

# Wachstum und Charakterisierung von nitrid-basierten Halbleiterstrukturen für optoelektronische Anwendungen: Nanosäulen, Bragg-Reflektoren und Laserdioden

Vom Fachbereich für Physik und Elektrotechnik  
der Universität Bremen

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Von  
Dipl.-Phys. Timo Aschenbrenner  
aus Bremen

|                             |                        |
|-----------------------------|------------------------|
| 1. Gutachter:               | Prof. Dr. D. Hommel    |
| 2. Gutachter:               | Prof. Dr. A. Rosenauer |
| Eingereicht am:             | 13. November 2010      |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 13. Dezember 2010      |



---

*„Das Schönste, was wir entdecken können, ist das Geheimnisvolle.“*

**Albert Einstein**

*„Die Technik von heute ist das Brot von morgen - die Wissenschaft von heute ist die Technik von morgen.“*

**Richard von Weizsäcker**

*„Bevor du urteilen willst über mich und mein Leben, ziehe meine Schuhe an und laufe meinen Weg, durchlaufe die Straßen, Berge und Täler, fühle die Tränen, erlebe den Schmerz und die Freude, durchlaufe die Jahre, die ich ging, stolpere über jeden Stein, über den ich gestolpert bin, stehe immer wieder auf und gehe genau die selbe Strecke weiter... genau wie ich es tat. Und erst DANN kannst du urteilen...“*

**Autor unbekannt**

---

## Abstract

Since S. Nakamura realized the blue laser diode in 1996 the GaN material system is in the spotlight of modern semiconductor industry and science. Solid state light sources are present in applications such as CD-, DVD- and Blu-ray-Players and they are used for communication via optical fiber networks. Further applications include backlighting of modern displays as well as water reconditioning if the emission wavelength is tuned into the UV-spectral region. Besides, due to the strong polarisation field in group-III-nitrides other technologies like transistors and sensors are widely studied. Nowadays, both transistors and LEDs are routinely used in the automobile industry.

Nevertheless, to achieve or to optimize these devices and to understand the physical properties of the group-III-nitride system, fundamental research as well as device-orientated investigations are necessary. The work presented in this thesis was developed in this context. Four different epitaxial growth topics were investigated. In all cases the final goal was to understand and to improve the growth mechanisms behind modern optical devices. These topics range from the growth in non-polar direction to the realisation of catalyst- and mask-free grown high quality nanorods. Besides, the work focuses on edge-emitting laser-structures, which were deposited on freestanding GaN-substrates and featured quantum dots (QDs) as active material. Finally, the growth of AlInN-layers for an application in distributed Bragg mirrors was investigated.

In this thesis a new nucleation sequence for the growth of non-polar *a*-plane GaN on *r*-plane sapphire is presented. During an intense nitridation the surface morphology of the sapphire is drastically changed, providing the necessary nucleation spots for the following GaN deposition. The influence of the temperature and the V/III-ratio on the surface characteristics, the crystalline quality of the layers and the indium incorporation into InGaN quantum wells as well as the n- and p-doping behavior of the structures was investigated.

Based on the same nitridation scheme, mask- and catalyst-free grown nanorods were realized by a novel combination of metal-organic vapour-phase and molecular beam epitaxy. The growth mechanism and the growth-parameters were studied in detail and the orientation of the nanorods as well as the crystalline relation between the nanorods and the surrounding compact *a*-plane layer was analysed by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. Furthermore, the high optical quality of the nanorods is demonstrated by a photoluminescence full width at half maximum of 1.2 meV for the D<sup>0</sup>X<sub>A</sub> emission.

The integration of InGaN QDs into a separate confinement heterostructure was another topic of this thesis. Two growth aspects were of main interest, a comparison between quantum well and QD based structures as well as the influence of the AlGaIn cladding thickness on the suppression of parasitic waveguiding in the GaN substrate.

The last chapter of this thesis concentrates on the growth of AlInN layers and the measurement of their optical properties such as the refractive index and the extinction coefficient. For AlInN-layers which are pseudomorphically grown with respect to GaN a bowing parameter of  $b = 7,6 \pm 0,1$  was determined. The application of these layers in distributed Bragg reflectors for surface emitting lasers or single photon sources was successfully demonstrated. Finally, QDs were incorporated into a cavity between to Bragg mirrors, leading to an enhancement of the photoluminescence emission.

---

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Einleitung</b>                                                    | <b>ix</b> |
| <b>1 Grundlagen</b>                                                  | <b>1</b>  |
| 1.1 Gruppe-III-Nitride . . . . .                                     | 1         |
| 1.1.1 Kristallstruktur . . . . .                                     | 2         |
| 1.1.2 Kristalldefekte . . . . .                                      | 7         |
| 1.1.3 Bandstruktur und ternäre Verbindungen . . . . .                | 9         |
| 1.2 Beugung . . . . .                                                | 18        |
| 1.2.1 Röntgenbeugung . . . . .                                       | 20        |
| 1.2.2 Elektronenbeugung . . . . .                                    | 22        |
| <b>2 Experimentelle Methoden</b>                                     | <b>27</b> |
| 2.1 Wachstumsmethoden . . . . .                                      | 27        |
| 2.1.1 Metallorganische Dampfphasenepitaxie . . . . .                 | 28        |
| 2.1.2 Molekularstrahlepitaxie . . . . .                              | 35        |
| 2.1.3 Hydridgasphasenepitaxie und ammonothermales Wachstum . . . . . | 37        |
| 2.2 Analyse- und Messverfahren . . . . .                             | 39        |
| 2.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .                   | 40        |
| 2.2.2 Zweistrahlssystem: SEM und FIB . . . . .                       | 45        |
| 2.2.3 Atomare Kraftmikroskopie . . . . .                             | 50        |
| 2.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .                  | 51        |
| 2.2.5 Hochauflösende Röntgenbeugung . . . . .                        | 52        |
| 2.2.6 Lumineszenz-Messungen . . . . .                                | 59        |
| 2.2.7 Spektroskopische Ellipsometrie . . . . .                       | 63        |
| <b>3 Nicht-polare Gruppe-III-Nitridschichten</b>                     | <b>67</b> |
| 3.1 Stand der Forschung . . . . .                                    | 68        |
| 3.1.1 Bauelemente . . . . .                                          | 70        |
| 3.2 Wachstum nicht-polarer GaN-Schichten . . . . .                   | 71        |
| 3.2.1 Nukleation in <i>c</i> - und <i>a</i> -Richtung . . . . .      | 72        |
| 3.2.2 Qualität der Schichten . . . . .                               | 76        |
| 3.2.3 SiN-Zwischenschichten . . . . .                                | 82        |
| 3.3 Wachstum von InGaN Quantenfilmen und Dotierung . . . . .         | 84        |

|          |                                                                       |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.1    | InGaN-Wachstum . . . . .                                              | 84         |
| 3.3.2    | Dotierung . . . . .                                                   | 91         |
| 3.4      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .                                | 92         |
| <b>4</b> | <b>Nanosäulen</b>                                                     | <b>95</b>  |
| 4.1      | Stand der Forschung . . . . .                                         | 96         |
| 4.2      | Wachstum . . . . .                                                    | 101        |
| 4.2.1    | Nitridierung . . . . .                                                | 103        |
| 4.2.2    | Nukleation . . . . .                                                  | 105        |
| 4.2.3    | Dichte . . . . .                                                      | 108        |
| 4.2.4    | Wachstumsraum . . . . .                                               | 110        |
| 4.3      | Orientierung der Nanosäulen . . . . .                                 | 112        |
| 4.3.1    | Polarität . . . . .                                                   | 115        |
| 4.4      | Strukturelle und optische Eigenschaften . . . . .                     | 117        |
| 4.5      | Wachstumsmodell . . . . .                                             | 120        |
| 4.6      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .                                | 123        |
| <b>5</b> | <b>Quantenpunkt-basierte Laserstrukturen</b>                          | <b>127</b> |
| 5.1      | Ratengleichungsmodell eines Halbleiterlasers . . . . .                | 127        |
| 5.2      | Stand der Forschung . . . . .                                         | 130        |
| 5.3      | Probenaufbau . . . . .                                                | 133        |
| 5.4      | Strukturelle Analyse . . . . .                                        | 140        |
| 5.5      | Elektro-optische Analyse . . . . .                                    | 143        |
| 5.6      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .                                | 150        |
| <b>6</b> | <b>Aluminium-Indium-Nitrid</b>                                        | <b>153</b> |
| 6.1      | Stand der Forschung . . . . .                                         | 155        |
| 6.2      | Aluminium-Indium-Nitrid-Einzelschichten . . . . .                     | 160        |
| 6.2.1    | Wachstum . . . . .                                                    | 160        |
| 6.2.2    | Strukturelle und optische Analyse von Einzelschichten . . . . .       | 165        |
| 6.3      | AlInN/GaN-DBR . . . . .                                               | 180        |
| 6.3.1    | Wachstum und Probenstruktur . . . . .                                 | 181        |
| 6.3.2    | Strukturelle Qualität . . . . .                                       | 182        |
| 6.3.3    | Optische Qualität . . . . .                                           | 186        |
| 6.4      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .                                | 190        |
| <b>7</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                                | <b>193</b> |
|          | <b>Anhang</b>                                                         | <b>199</b> |
| <b>A</b> |                                                                       | <b>199</b> |
| A.1      | Abkürzungsverzeichnis . . . . .                                       | 199        |
| A.2      | Nomenklatur für Punkte, Richtungen und Ebenen in Kristallen . . . . . | 201        |
| A.3      | Substrate . . . . .                                                   | 202        |

|                                                     |            |
|-----------------------------------------------------|------------|
| A.4 Linsenfehler in Elektronenmikroskopen . . . . . | 204        |
| A.5 TEM-Lamellen-Präparation mit der FIB . . . . .  | 205        |
| A.5.1 Anordnung der Manipulatornadel . . . . .      | 205        |
| A.5.2 Präparation einer TEM-Lamelle . . . . .       | 206        |
| A.6 Veröffentlichungen . . . . .                    | 211        |
| <b>Lebenslauf</b>                                   | <b>215</b> |
| <b>Danksagung</b>                                   | <b>217</b> |



---

# Einleitung

Seit S. Nakamura im Jahre 1990 erstmals eine Galliumnitrid-basierte Leuchtdiode (engl.: light emitting diode, kurz: LED) mit für den kommerziellen Gebrauch hinreichenden Betriebsparametern erreichte und er diese Leistung durch die Entwicklung der ersten elektrisch betriebenen blau-violetten InGaN/GaN-Laserdiode noch übertraf, ist das Interesse an den Gruppe-III-Nitriden für optoelektronische Bauelemente erheblich gestiegen. Heutzutage finden sich in nahezu jedem Haushalt der ersten Welt mindestens ein CD-, DVD- oder BluRay-Datenlese- und teilweise auch Datenschreibgerät. Auch in der Display-Technologie haben die Halbleiterleuchtdioden auf GaN-Basis Einzug gehalten. Die neue Generation von Monitoren nutzt LEDs für die Hintergrundbeleuchtung und zeichnet sich so durch hohen Kontrast, ausgezeichnete Farbwiedergabe und gleichmäßige Ausleuchtung aus. Ebenso wurde der umfangreiche Datenverkehr des Internets dank der Bereitstellung von kleinen und kompakten Lichtquellen (derzeit hauptsächlich auf den Gruppe-III-Arseniden basierend) ermöglicht, da der optische Datentransfer in Glasfasernetzwerken um ein Vielfaches schneller als die elektrische Übertragung durch Kupferdrähte ist. Insbesondere der Einsatz von grünen LEDs im Zusammenhang mit POF-Netzwerken (engl.: polymer optical fiber) ist ein zukünftiges Anwendungsgebiet der Nitride im Bereich der Datenübertragung. Doch nicht nur die relativ junge Unterhaltungsindustrie profitiert von der rasanten Entwicklung im Bereich der Halbleiterphysik. Weiße Leuchtdioden weisen einen sehr geringen Stromverbrauch bei gleichzeitig hoher Leuchtkraft auf und eignen sich daher als adäquater Ersatz für die Glühlampe in der Raumbeleuchtung. Nicht zuletzt finden die Leuchtdioden auch in der Wasserwiederaufbereitung mittels UV-Beleuchtung oder der Automobilindustrie für Anzeigen und Scheinwerfer Verwendung.

Ein weiteres ständig wachsendes Anwendungsgebiet für Halbleiterstrukturen und insbesondere für die Gruppe-III-Nitride bezieht sich auf elektrische Hochleistungsbauelemente wie Transistoren und Sensoren. Beide Bauelementtypen nutzen die starken elektrischen Felder aus, die aufgrund von spontaner oder spannungsinduzierter Polarisation entstehen. Insbesondere an Grenzflächen senkrecht zur polaren  $c$ -Achse der Gruppe-III-Nitride kommt es zur Ladungsträgeransammlung und damit Ausbildung elektrostatischer Felder. Während dieser Prozess für Transistoren gewünscht ist, können diese Felder die Effizienz von Leuchtdioden negativ beeinflussen.

Ein großer Teil der Leistungsdaten und der physikalischen Eigenschaften eines Bauelementes, sei es ein Transistor oder eine Leuchtdiode, wird bereits während der epitaktischen Abscheidung der Schichten maßgeblich festgelegt. So beeinflusst z.B. die Wachstumsrichtung, polar oder nicht-polar Achse, die Auswirkungen oben angesprochener elektrostatischer Felder auf die Bandstruktur der Proben. Andererseits spielen auch die gewählten Materialkombinationen und die Schichtfolgen eine wesentliche Rolle bei der Festlegung der Emissionswellenlänge oder der Führung und letztlich der Auskopplung des Lichtes aus der Struktur. Nicht zuletzt ist natürlich die kristalline Perfektion, also die Anzahl der Gitterfehler und die Güte der Übergänge zwischen den einzelnen Schichten ausschlaggebend für die Qualität eines Bauelementes. Trotz der weitläufigen Verwendung von GaN-basierten Leuchtdioden und Transistoren sind weiterhin viele elementare Fragen zum Wachstum der Strukturen ungeklärt und es werden stets neue Ansätze gesucht um die vorhandenen Probleme zu umgehen.

Die vorliegende Arbeit entstand im Hinblick auf diese Thematik und befasst sich mit vier verschiedenen Ansätzen zur epitaktischen Abscheidung des Galliumnitrid-Materialsystems. Diese werden entsprechend der folgenden Übersicht zur Gliederung der Arbeit abgehandelt. Da die einzelnen Themengebiete in sich abgeschlossen sind und nur indirekt mit den anderen Ergebnisteilen in Verbindung stehen, beginnt jedes der Kapitel 3-6 mit einem Stand der Forschung und endet mit einer ausführlichen Zusammenfassung und einem Ausblick. In der Zusammenfassung am Ende der Arbeit wird hingegen auf einen Ausblick verzichtet.

Für das Wachstum der Gruppe-III-Nitride und die anschließende Analyse der Proben bzgl. der strukturellen und optischen Qualität ist die Kenntnis der kristallographischen Zusammenhänge von elementarer Bedeutung. Das erste Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit den für das Verständnis der präsentierten Daten notwendigen Grundlagen. Auf der einen Seite müssen hierfür die Kristallstruktur und die Nomenklatur für Richtungen im Materialsystem sowie die grundlegenden, optischen Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride definiert werden. Auf der anderen Seite führt der zweite Abschnitt 1.2 maßgeblich in die Beugungstheorie ein, da eine Vielzahl der experimentellen Analysetechniken auf der Beugung von Elektronen oder Röntgenstrahlen beruhen. Einen geschlossenen Überblick über die verwendeten Wachstums- und Analysemethoden liefert das Kapitel 2. Das Hauptaugenmerk des entsprechenden Abschnittes liegt zum einen auf einer ausführlichen Beschreibung des metallorganischen Dampfphasenwachstums, welches die für diese Arbeit elementare Epitaxie-Methode darstellt und zum anderen auf der Elektronenmikroskopie, die in den verschiedenen Ausführungen zum Hauptwerkzeug der Analysen der Proben dieser Arbeit wurde.

Der erste untersuchte Ansatz zur Abscheidung von Galliumnitrid basiert auf der Verringerung des Einflusses der durch Polarisation induzierten elektrischen Felder durch das Wachstum entlang einer der nicht-polaren Achsen der Gruppe-III-Nitride und wird in Kapitel 3 dokumentiert. Grundsätzlich ist die Wachstumsrichtung durch die Wahl des Substrates gegeben, dabei handelt es sich im vorliegenden Fall um  $r$ -Ebenen Saphir. Die entstehenden

---

Galliumnitrid-Kristalle wachsen folglich entlang der sogenannten  $a$ -Richtung der hexagonalen Kristallstruktur. Der grundlegend neue Wachstumsmodus für diese Kristallrichtung sieht zunächst eine intensive Nitridierung der Saphiroberfläche vor, wodurch die Oberflächenmorphologie derart verändert wird, dass die für das Galliumnitrid-Wachstum notwendigen Nukleationskeime zur Verfügung stehen. Der Einfluss der Temperatur und des V/III-Verhältnisses auf die Oberflächencharakteristiken, die kristalline Qualität der Schichten und den Indiumeinbau in Quantenfilmlagen sowie das Dotierverhalten der Strukturen wird im Detail untersucht.

Aufbauend auf dem optimierten Nitridierungsmechanismus des  $r$ -Ebenen Saphir konnten Nanosäulen ohne Verwendung von Maskierungstechniken oder Katalysatoren realisiert werden. Die maßgebliche Idee basiert auf einer Kombination von zwei verschiedenen Wachstumsmethoden, der metallorganischen Dampfphasenepitaxie und der Molekularstrahlepitaxie. Der Wachstumsmechanismus und der gefundene Parameterraum werden im Detail vorgestellt. Die Orientierung der Nanosäulen sowie die kristallinen Zusammenhänge zwischen den Nanosäulen und der umgebenden  $a$ -Ebenenschicht werden mittels der Transmissionselektronenmikroskopie und der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie analysiert. Die herausragende optische und strukturelle Qualität der entwickelten Nanosäulen zeigt sich insbesondere in der geringen vollen Halbwertsbreite der exzitonischen Emissionen in den verschiedenen Mikrophotolumineszenzmessungen. Das Kapitel 4 gibt einen geschlossenen Überblick über diese außergewöhnliche Realisierung von Galliumnitridnanostrukturen.

Das Kapitel 5 dokumentiert die Weiterentwicklung eines Ansatzes zum Wachstum von Laserstrukturen auf freistehenden GaN-Substraten. Die Integration von Indium-Galliumnitrid Quantenpunkten in eine Struktur mit separatem Einschluss für die Ladungsträger und die Lichtwellen stellte ein weiteres Thema dieser Dissertation dar. Es wird insbesondere auf zwei Wachstumsaspekte eingegangen: Es sollen die Unterschiede zwischen Quantenpunkt- und Quantenfilm-basierten Bauelementen ermittelt werden und gleichzeitig der Einfluss einer dickeren Aluminium-Galliumnitrid Mantelschicht auf die Unterdrückung der parasitären Lichtwellenführung im Substrat bestimmt werden.

Das letzte Kapitel 6 dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem vierten und letzten Ansatz zum epitaktischen Wachstum der Gruppe-III-Nitride mit Hinblick auf eine Verbesserung der optischen Eigenschaften zukünftiger Bauelemente. Die Epitaxie einer bisher in der Arbeitsgruppe noch nicht untersuchten Materialkombination, dem Aluminium-Indiumnitrid, ist sehr vielversprechend für eine Anwendung in sogenannten wellenlängenabhängigen Braggspiegeln. Basierend auf diesen Strukturen sind oberflächenemittierende Laser und Einzelphotonenemitter denkbar. Die grundlegende Analyse des Wachstums derartiger Schichten ist Gegenstand der präsentierten Arbeiten. Ferner steht die Bestimmung der Dispersion der optischen Variablen, also des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten im Vordergrund. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf Aluminium-Indiumnitrid-Schichten gelegt, die gitterangepasst zum Galliumnitrid abgeschieden werden. Es soll insbe-

sondere der Verlauf der Bandlückenenergie bestimmt werden, was später eine genaue Einstellung der optischen Eigenschaften der Proben anhand dieser Daten ermöglicht. Schließlich beinhaltet dieses Kapitel auch eine erste Realisierung von Bauelementen. Die Implementation der Aluminium-Indiumnitrid-Schichten in die bereits angesprochenen Bragg-Reflektoren wird ebenso diskutiert, wie das Wachstum vollständiger Kavitätsstrukturen, die die Grundlage für oberflächenemittierende Laser oder Einzelphotonenemitter darstellen.

---

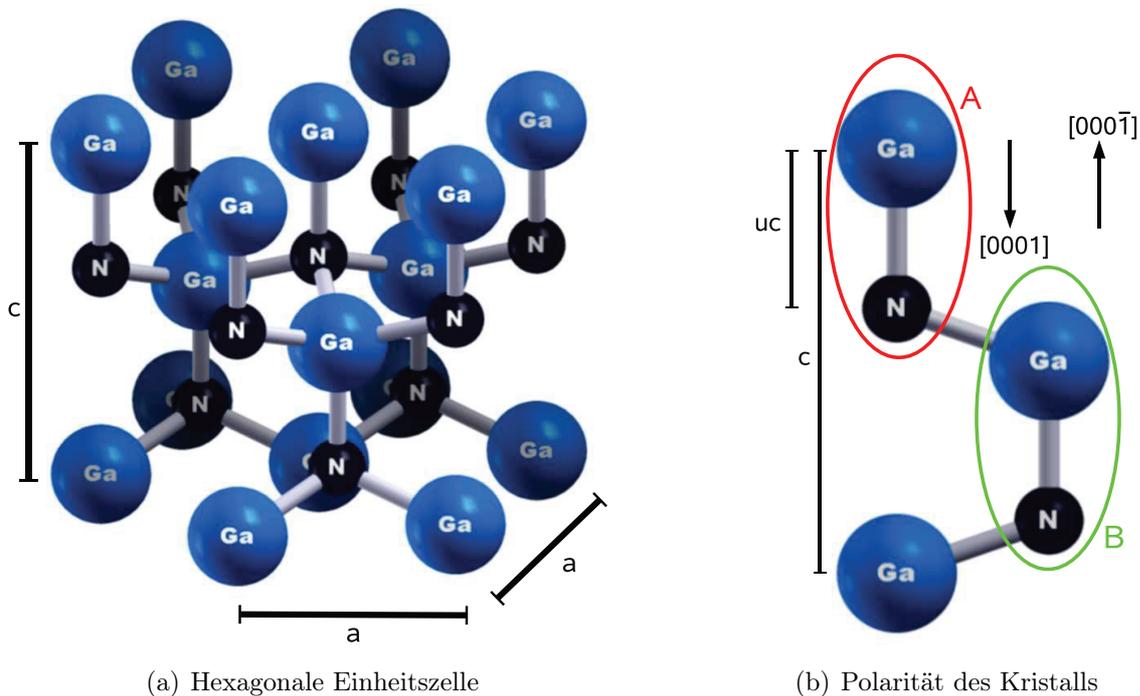
# **Kapitel 1**

## **Grundlagen**

Die wesentlichen Grundlagen für das Verständnis der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse sind Gegenstand dieses ersten Kapitels. Im folgenden Abschnitt wird auf das Materialsystem der Gruppe-III-Nitride eingegangen und die Struktur hexagonaler Kristalle vorgestellt. Ferner werden die Grundlagen für ternäre Verbindungen auf struktureller, energetischer und optischer Basis diskutiert, was insbesondere für die Kapitel 5 und 6 von Bedeutung ist. Im zweiten Abschnitt 1.2 dieses Kapitels werden die wesentlichen Aspekte der Beugung von Elektronen und Röntgenstrahlen an den untersuchten Proben beschrieben. Die Beugung ist grundlegend für das Verständnis der Transmissionselektronenmikroskopie (Abschnitt 2.2.2) und der hochauflösenden Röntgenbeugung (Abschnitt 2.2.5).

### **1.1 Gruppe-III-Nitride**

Zu den Gruppe-III-Nitriden zählen im Wesentlichen die binären Verbindungen Galliumnitrid (GaN), Aluminiumnitrid (AlN) und Indiumnitrid (InN) sowie die daraus zusammensetzbaren ternären und quaternären Strukturen. Diese Nitride zeichnen sich durch ihre im Verhältnis zu anderen Verbindungshalbleitern hohen Bindungsenergien von 8,92 eV/Atom für GaN, 11,52 eV/Atom für AlN und 7,72 eV/Atom für InN [1–3] aus, wogegen z.B. die Bindungsenergie von Galliumarsenid (GaAs) nur im Bereich von 6,5 eV/Atom [4] liegt. Die sich daraus ergebenden Vorteile dieses Materialsystems umfassen eine hohe mechanische sowie thermische Stabilität und Härte. Nachteilig erweist sich hingegen die Beständigkeit gegen nasschemisches Ätzen, was die Prozessierung von Bauelementen aufwändiger und schwieriger gestaltet [5]. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich nacheinander mit der Kristallstruktur, der Nomenklatur für Ebenen und Richtungen in hexagonalen Kristallen, der Bandstruktur der Gruppe-III-Nitride und anschließend mit den ternären Verbindungen Aluminium-Indiumnitrid (AlInN), Indium-Galliumnitrid (InGaN) und Aluminium-Galliumnitrid (AlGaN) (Abschnitte 1.1.1-1.1.3). Im Zusammenhang mit den ternären Kris-



(a) Hexagonale Einheitszelle

(b) Polarität des Kristalls

**Abbildung 1.1:** (a) Hexagonale Einheitszelle der wurtziten Kristallstruktur. Es sind die vertikale Gitterkonstante  $c$  und die in der Ebene liegende Gitterkonstante  $a$  eingezeichnet. (b) Ein Schnitt durch die primitive Einheitszelle des Wurtzitkristalls ist zusammen mit dem Gitterparameter  $c$  und dem dimensionslosen internen Parameter  $u$  gezeigt. Ferner sind die  $[0001]$  und die  $[000\bar{1}]$  Richtung eingezeichnet, woraus sich die Polarität des Kristalls ableiten lässt. Doppelschichten sind durch die Ellipsen gekennzeichnet und die Stapelfolge ... ABAB ... der Bilagen ist entsprechend angedeutet.

tallen wird der Einfluss des Quanteneinschluss-Stark-Effekts auf die optischen Eigenschaften dünner Schichten diskutiert. Abschließend werden die typischen Defekte im Kristall und die Dotierbarkeit der Strukturen theoretisch abgehandelt.

### 1.1.1 Kristallstruktur

Die Gruppe-III-Nitride mit Galliumnitrid als Basismaterial kristallisieren in drei unterschiedlichen Anordnungen, der Wurtzit-, der Zinkblende- oder der Kochsalzstruktur [6]. Welche Kristallstruktur sich ausprägt, hängt von den verwendeten Substraten und Herstellungsmethoden ab. Bei hohen Drücken im Bereich über 50 GPa wächst GaN in der Kochsalzstruktur [7–10], während sich die Gruppe-III-Nitride auf Substraten mit kubischer Kristallanordnung wie z.B. Magnesiumoxid oder GaAs in der metastabilen Zinkblendestruktur ausbilden [11]. Die unter den meisten Bedingungen entstehende und thermodynamisch stabilste Konfiguration der GaN-Schichten ist der wurtzite  $P6_3mc$ -Kristallaufbau [12] ( $C_{6v}^4$ , Nr.: 186, Pearsonsymbol: hP4, Strukturbericht Designation: B4 [13]), welche gleichzeitig

die einzige für diese Arbeit relevante Ausbildung der Struktur ist. Daher konzentriert sich die folgende Beschreibung auch nur auf die wurtzite Kristallstruktur.

In Abbildung 1.1(a) ist die hexagonale Einheitszelle der Wurtzitstruktur eines GaN-Kristalls dargestellt. Sie besteht aus jeweils sechs Gallium- und sechs Stickstoffatomen, wobei jedes Galliumatom tetraedrische Bindungen zu vier Stickstoffatomen und umgekehrt unterhält. Die Einheitszelle wird in der Basalebene von den zwei Vektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ , die einen Winkel von  $120^\circ$  einschließen ( $\sphericalangle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 120^\circ$ ) und dem zu dieser Ebene senkrechten Vektor  $\vec{c}$  ( $\sphericalangle(\vec{a}_1, \vec{c}) = \sphericalangle(\vec{a}_2, \vec{c}) = 90^\circ$ ) aufgespannt. Die Länge dieser Vektoren entspricht den charakteristischen Gitterkonstanten  $c = |\vec{c}|$  und  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ , die ebenfalls in Abbildung 1.1(a) dargestellt und deren Literaturwerte für die Systeme GaN, AlN und InN im Vergleich zu Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in Tabelle 1.1 zusammengefasst sind. Die beiden sich gegenseitig durchdringenden, hexagonal dichtest gepackten (engl.: **hexagonal closed packed**, kurz: **hcp**) Gruppe-III- bzw. Stickstoffuntergitter sind in einem idealen wurtziten Kristall entlang der Hauptachse um  $3/8$  der  $c$ -Gitterkonstante zueinander verschoben. In einer idealen hcp-Struktur sind folglich alle vier Anion-Kation-Bindungslängen des Bindungstetraeders gleich, während für einen realen Kristall ein asymmetrischer Aufbau entlang der  $c$ -Achse vorliegt. Diese Abweichung von der idealen Struktur wird über den dimensionslosen internen Parameter  $u$  (in Einheiten vom Gitterparameter  $c$ ) klassifiziert. Der Abstand zwischen dem Gruppe-III- und dem Stickstoffuntergitter ist entsprechend über  $u \cdot c$  gegeben, wie es in Abbildung 1.1(b) dargestellt ist und abhängig vom jeweils eingebauten Gruppe-III Element. Literaturwerte für  $u$  sind in der Tabelle 1.1 zu finden. Fasst man je ein Untergitter von jeder Sorte zu einer Bilage oder Doppelschicht zusammen, lässt sich die Stapelfolge ... ABABAB... in  $c$ -Richtung ablesen, wie es in der Abbildung 1.1(b) durch die beiden Ellipsen, die je eine Bilage umfassen, zu erkennen ist.

Aus den bisherigen Betrachtungen folgt, dass die wurtzite Kristallstruktur der Gruppe-III-Nitride zwar über eine dreifache Rotationssymmetrie in der Basalebene verfügt, jedoch keine Inversionssymmetrie entlang der  $c$ -Richtung ( $\langle 0001 \rangle$ -Richtung, siehe Abschnitt 1.1.1) aufweist. Die  $c$ -Richtung stellt die polare Achse des Kristalls dar. Folgt entlang der  $\langle 0001 \rangle$ -

| Kristall                | a (Å) | c (Å)  | $u$    | Quelle   |
|-------------------------|-------|--------|--------|----------|
| GaN                     | 3,18  | 5,16   |        | [6]      |
|                         | 3,189 | 5,185  | 0,3768 | [14, 15] |
|                         | 3,2   | 5,216  | 0,376  | [16, 17] |
| AlN                     | 3,104 | 4,966  |        | [6]      |
|                         | 3,112 | 4,982  | 0,3819 | [14]     |
|                         | 3,09  | 5,0058 | 0,378  | [16]     |
|                         | 3,11  | 4,982  |        | [18]     |
|                         | 3,11  | 4,979  | 0,38   | [17, 19] |
| InN                     | 3,544 | 5,718  | 0,379  | [14]     |
|                         | 3,55  | 5,7865 | 0,375  | [16]     |
|                         | 3,6   | 5,74   | 0,377  | [17, 20] |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 4,758 | 12,991 |        | [6]      |

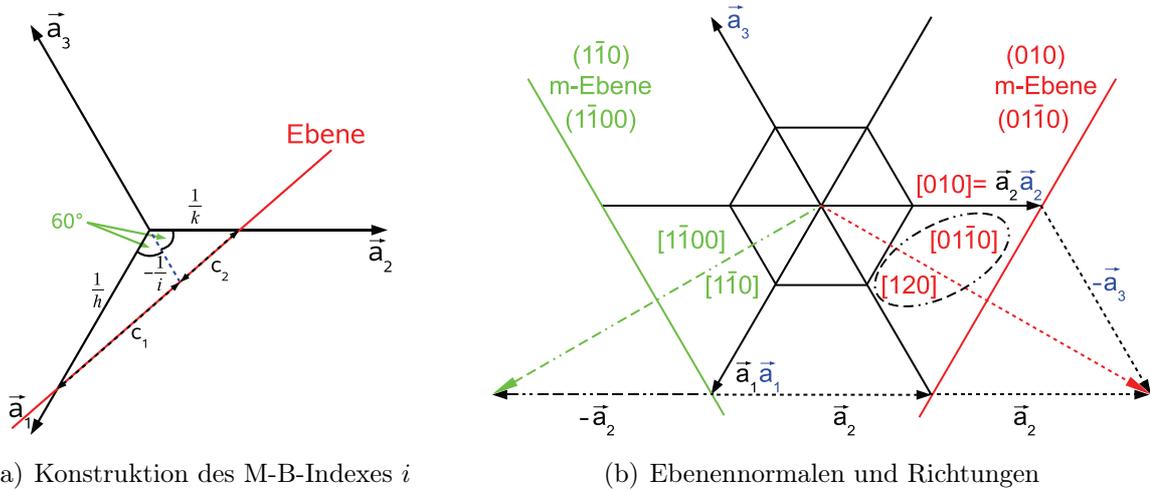
**Tabelle 1.1:** Gitterkonstanten von GaN, AlN und InN und Werte für den Anion-Kation-Bindungslängenparameter  $u$  in Einheiten von  $c$  aus verschiedenen Quellen. Eine recht umfassende Zusammenfassung zu den GaN-Gitterkonstanten kann außerdem in [21, 22] gefunden werden.

Richtung ein Stickstoff- auf ein Metallatom, zeigt der Verbindungsvektor zwischen diesen beiden in die positive  $c$ -Richtung, also in  $[0001]$ -Richtung. Eine Kristallebene mit einer  $[0001]$ -Oberflächennormale wird als Ga-polar bezeichnet. Ist die Reihenfolge umgekehrt, folgt also ein Metall- einem Stickstoffatom entlang der  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung, wird die Ebene N-polar und die Oberflächennormale  $[000\bar{1}]$  genannt. Die Oberfläche der in Abbildung 1.1(a) gezeigten hexagonalen Einheitszelle ist entsprechend dieser Nomenklatur N-polar. Beide  $c$ -Kristallrichtungen sind in Abbildung 1.1(b) eingezeichnet. Auf den ersten Blick mag diese Nomenklatur verwirren, jedoch bezieht sich die Polarität auf eine Oberfläche mit freien Bindungen. Für eine N-polare Probe sind die Galliumatome nur durch eine Einfachbindung an die unterliegende Schicht gekoppelt, während jedes Stickstoffatom drei Valenzen zum Gallium der unteren Schicht unterhält. Folglich wird sich eine in negative  $c$ -Wachstumsrichtung hergestellte Probe leichter vom Gallium trennen und ein Stickstoffatom auf der Oberfläche zurücklassen [23]. Es ist eingängig, dass diese verschiedenen Oberflächen zu unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften führen und sich im Wachstum in Abhängigkeit von Substrat und Methode ausbilden. Das Wachstum auf  $c$ -Flächen-Saphir führt im Falle einer MOVPE-Anlage in der Regel zu Ga-polaren Oberflächen [24], während unter Verwendung eines MBE-Reaktors in vielen Fällen N-polare Schichten gefunden werden [25]. Führt man das Wachstum auf einem Substrat mit gegebener Polarität fort, bleibt diese unverändert solange nicht durch z.B. sehr hohe Magnesiumdotierung ( $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) eine Inversion der Polarität erzwungen wird [26, 27].

### **Kristallflächen und Kristallrichtungen**

Zur Charakterisierung von Kristallen ist es abhängig von der Problemstellung erforderlich, über Kristallebenen oder Kristallrichtungen zu sprechen. In der geläufigen Nomenklatur werden Ebenen im Realraum durch runde Klammern dargestellt, also  $(\dots)$ . Eine Schar von äquivalenten Kristallebenen, eine sogenannte Familie wird mittels geschweifeter  $\{\dots\}$  Klammern symbolisiert. Entsprechend sieht die Nomenklatur für Richtungen eckige  $[\dots]$  Klammern und für Familien von Kristallrichtungen dreieckige  $\langle \dots \rangle$  Klammern vor. Im reziproken Raum verhält es sich umgekehrt, wie in Abschnitt 1.2 gezeigt wird. Eine Zusammenfassung über die Nomenklatur von Punkten, Richtungen und Ebenen im realen und reziproken Raum ist in der Tabelle A.1 im Anhang zu finden.

Für die Bezeichnung der Kristallrichtungen und -ebenen können im hexagonalen System zwei ineinander umrechenbare Indizierungen verwendet werden. Die in der Kristallographie gebräuchliche 3-gliedrige Darstellung nach Miller,  $(hkl)$  für Ebenen und  $[u'v'w']$  für Richtungen bzgl. der drei Basisvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{c}$ , hat im hexagonalen System den Nachteil, dass äquivalente Richtungen und Ebenen nicht durch einfache zyklische Vertauschung der Indexe beschrieben werden. Die Miller-Bravais-Indexe heben diese Unzulänglichkeit auf, wobei der Unterschied in der Einführung einer vierten Koordinate bzgl. des Basisvektors  $\vec{a}_3$  in der Basalebene besteht, also  $(hkil)$  für Ebenen und  $[uvtw]$  für Richtungen.



**Abbildung 1.2:** (a) Skizze zur Konstruktion und Berechnung des vierten Miller-Bravais-Index  $i$ . Mittels trigonometrischer Überlegungen (siehe Text) lässt sich daraus  $i = -(h + k)$  zeigen (siehe auch [28]). (b) Schematische Darstellung zweier kristallographisch äquivalenter  $m$ -Ebenen mit den zugehörigen Normalen in der Miller- und der Miller-Bravais-Darstellung. Man beachte, dass das Weglassen des vierten Index  $i$  nur für die Normalen der Ebenen in der Standardnomenklatur (linke (grüne) Ebene) richtig ist (siehe Text).

Für die Ebenen ist der Übergang von den Miller- zu den Miller-Bravais-Indizes vergleichbar einfach. Aufgrund der Wahl des vierten Basisvektors  $\vec{a}_3$  mit  $\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_3) = 120^\circ = \angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3)$  in der Basalebene ist der Index  $i$  direkt proportional zum reziproken Schnittpunkt der Ebene mit diesem Basisvektor. Betrachtet man die Skizze in Abbildung 1.2(a) und verwendet den Kosinussatz, um die Längen  $c_1, c_2$  und  $c = c_1 + c_2$  zu bestimmen, folgt schließlich  $i = -(h + k)$ . Umgekehrt gelangt man zur millerschen Darstellung für Ebenen zurück, indem man den Index  $i$  weglässt, was ebenfalls aufgrund der obigen Konstruktion klar ist. Ein Vorteil der Miller-Bravais- gegenüber der Millerschen Indizierung liegt in der Ableitung symmetrieäquivalenter Flächen aus der jeweiligen Ebenendarstellung durch zyklische Vertauschung der ersten drei Indizes, wie es in Abbildung 1.2(b) zu sehen ist.

Für Kristallrichtungen ist der Übergang von Miller-Bravais- zu den Miller-Indizes hingegen nur in sehr wenigen Fällen, wie am Ende dieses Abschnittes dargestellt ist, durch Weglassen der  $i$ -Komponente gegeben. Die allgemein gültige Transformation ergibt sich aus der gleichzeitigen Gültigkeit der beiden Darstellungen des Vektors  $\vec{t}$  bzgl. der Basissysteme. Es ist

$$\vec{t} = u'\vec{a}_1 + v'\vec{a}_2 + w'\vec{c} \quad (1.1)$$

im Drei-Achsen-Miller-System und

$$\vec{t} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + t\vec{a}_3 + w\vec{c} \quad (1.2)$$

in der Miller-Bravais-Beschreibung. Der Vektor  $\vec{t}$  wird als eine Summe von drei oder vier Vektoren ausgedrückt, womit unmittelbar klar ist, dass man in der Regel nicht einfach

| Miller          | Miller-Bravais       | Name            | Miller          | Miller-Bravais   |
|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| [100]           | $[2\bar{1}\bar{1}0]$ | <i>c</i> -Ebene | (001)           | (0001)           |
| [001]           | [0001]               |                 |                 |                  |
| [010]           | $[\bar{1}2\bar{1}0]$ | <i>a</i> -Ebene | (110)           | (11 $\bar{2}$ 0) |
| [110]           | $[11\bar{2}0]$       |                 |                 |                  |
| [101]           | $[2\bar{1}\bar{1}3]$ | <i>m</i> -Ebene | (1 $\bar{1}$ 0) | (1 $\bar{1}$ 00) |
| [1 $\bar{1}$ 0] | $[1\bar{1}00]$       |                 |                 |                  |
| [111]           | $[11\bar{2}3]$       | <i>r</i> -Ebene | (1 $\bar{1}$ 2) | (1 $\bar{1}$ 02) |
| [1 $\bar{1}$ 2] | $[1\bar{1}02]$       |                 |                 |                  |
| [112]           | $[11\bar{2}6]$       |                 |                 |                  |

**Tabelle 1.2:** Miller und Miller-Bravais Notation für äquivalente Richtungen und Ebenen im Realraum in hexagonalen Kristallen.

einen Index weglassen kann. Dies ist in Abbildung 1.2(b) auf der rechten Seite für die äquivalenten Richtungen  $[01\bar{1}0] = [120]$  dargestellt. Die Transformationsgleichungen vom Miller-Bravais- ins Miller-System lauten

$$u' = u - t = 2u + v \quad (1.3)$$

$$v' = 2v + u \quad (1.4)$$

$$w' = w, \quad (1.5)$$

beziehungsweise für die inverse Transformation gilt

$$u = \frac{1}{3}(2u' - v') \quad (1.6)$$

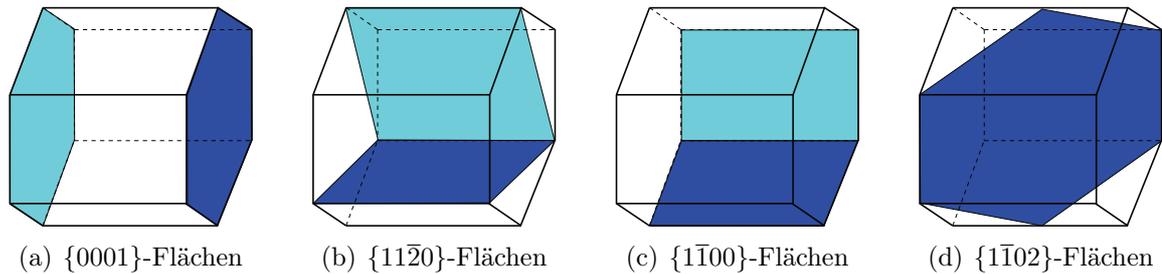
$$v = \frac{1}{3}(2v' - u') \quad (1.7)$$

$$t = -(u + v) = -\frac{1}{3}(u' + v') \quad (1.8)$$

$$w = w'. \quad (1.9)$$

Einige Beispiele für äquivalente Richtungen in der drei- und vier-gliedrigen Notation sind in Tabelle 1.2 gegeben.

Die vier in der Wissenschaft am intensivsten untersuchten Ebenen in hexagonalen GaN-Kristallen sind die Familien der polaren *c*-Flächen, der nicht-polaren *a*- und *m*-Flächen und der semipolaren *r*-Flächen, wie sie in den Abbildungen 1.3(a)-1.3(d) schematisch dargestellt sind. Ihre Standard-Indizierung bezüglich der beiden Basissysteme ist in der Tabelle 1.2 den Kristallrichtungen gegenübergestellt. Ein weiterer Vorteil der Miller-Bravais-Darstellung zeigt sich in der Indizierung der Ebenennormalen zu diesen vier Ebenenfamilien, wie es in Abbildung 1.2(b) für die  $\{1\bar{1}00\}$ -Ebenen exemplarisch gezeigt ist. Normale und Ebene besitzen den gleichen Satz Indizes, was in der Millerschen Darstellung aufgrund der oben



**Abbildung 1.3:** Die vier wichtigsten Kristallflächen in wurziten Strukturen sind die polare  $c$ -Fläche (a), die nichtpolaren  $a$ -Flächen (b) und  $m$ -Flächen (c) und die semipolare  $r$ -Fläche (d). (Darstellung nach R. Kröger et al.)

genannten Transformationsregeln für Richtungen im allgemeinen nicht der Fall ist. Der Vergleich zwischen der  $(1\bar{1}00)$ - und der kristallographisch äquivalenten, also durch zyklische Vertauschung der ersten drei Indizes erhaltenen  $(01\bar{1}0)$ -Ebene in Abbildung 1.2(b) zeigt dies eindeutig. Die Abbildung erklärt ferner zusammen mit den Angaben in Tabelle 1.2 die Wahl der Standard-Indizierung der  $c$ -,  $a$ -,  $m$ - und  $r$ -Ebenen. In dieser Darstellung liefert das Weglassen des dritten Miller-Bravais-Index für die Normalen äquivalente Richtungen im millerschen System. Die Länge der Vektoren in der drei- und vier-gliedrigen Notation ist unter Umständen unterschiedlich. Eine andere, durch zyklische Vertauschung erhaltene Darstellung der Ebenen und ihrer Normalen lässt diese Vereinfachung beim Übergang zwischen den beiden Systemen jedoch nicht zu. Ein ständiger Wechsel zwischen den beiden Notationen führt also im allgemeinen nur zu Verwirrungen und Unstimmigkeiten. Um dies zu vermeiden, wird aufgrund der oben genannten Vorteile in dieser Arbeit nur die Miller-Bravais-Nomenklatur verwendet.

### 1.1.2 Kristalldefekte

Anders als in einem idealen Kristall können in epitaktisch hergestellten Schichten eine Vielzahl verschiedener kristalliner Defekte auftreten. Dazu zählen die nulldimensionalen oder punktförmigen Defekte, wie Eigenfehl- oder Fremdstörstellen (auch Dotierung), die eindimensionale Fehlordnung in Form von Versetzungen und die zweidimensionalen Stapelfehler, Korngrenzen und Mikrozwillinge. Von dreidimensionaler Fehlordnung spricht man, wenn sich ganze Bereiche des Kristalls von der Umgebung unterscheiden, wie es z.B. bei Inversionsdomänen oder Nanoröhren [29] der Fall ist. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit Versetzungen und Stapelfehlern. Für alle anderen Typen von Defekten wird auf die Referenzen [6, 12, 28, 30] verwiesen, für einen Vergleich von Defekten in heteroepitaktisch und homoepitaktisch gewachsenen Schichten verschafft der Beitrag [31] einen guten Überblick.

Bei Stapelfehlern (engl.: stacking faults) handelt es sich um ausgedehnte Störungen der normalen Abfolge äquivalenter Schichten eines Kristalls. In Falle der hier betrachteten

Gruppe-III-Nitride bedeutet dies einen lokalen Übergang von der in Abschnitt 1.1.1 mit ...ABABAB... beschriebenen hexagonalen Stapelfolge zur kubischen Anordnung der Bilagen mit ...ABCABC... oder umgekehrt. Drei Typen von Stapelfehlern, zwei intrinsisch und einer extrinsisch, werden für wurtzite Kristalle unterschieden [32]. Wird in der wurtziten Stapelfolge eine Doppelschicht von der Position A auf die Position C, also ...AB(ABC)BC... (einfacher kubischer Einschluss), verschoben, spricht man von  $I_1$  intrinsischen Stapelfehlern. Die Schichtpaare der CB-Folge sind gegenüber den unteren der AB-Anordnung verschert. Entsprechend folgt für  $I_2$  eine Scherung gemäß ...ABABCACA... (intrinsisch). Für die mit  $E$  (extrinsisch) bezeichneten Stapelfehler ist lokal eine zusätzliche Bilage eingeschoben, die von identischen Abfolgen auf beiden Seiten ...ABABCABAB... eingeschlossen ist.

Liniendefekte oder Versetzungen werden durch den Burgersvektor  $\vec{b}$  und die Richtung der Versetzungslinie  $\vec{u}$  charakterisiert. Der Burgersvektor ergibt sich aus einem Vergleich zwischen gestörtem und ungestörtem Kristall, genauer aus der Übertragung der elementaren Schritte (von Gitterplatz zu Gitterplatz) eines geschlossenen Umlaufs um die Versetzung auf einem ungestörten Kristall. Der Burgersvektor stellt die notwendige Verbindungslinie dar, um auch hier einen vollen, geschlossenen Umlauf zu erhalten [33]. Während der Burgersvektor eine Erhaltungsgröße entlang der Versetzung darstellt, ist die Richtung der Versetzungslinie nicht exakt definiert, was zu einer Krümmung der Versetzungslinie führen kann. Je nach Ausrichtung von Burgersvektor zur Richtung der Versetzungslinie kann eine Einteilung in Versetzungen mit Stufen-, Schrauben- oder gemischtem Charakter vorgenommen werden, wie es im weiteren Verlauf dieses Abschnittes erarbeitet wird. Im allgemeinen nukleiert eine Versetzung an einer Grenzfläche und bewegt sich anschließend z.B. aufgrund von Verspannungen durch den Kristall. Hierbei sind zwei Bewegungsformen, das Gleiten und das Klettern, zu unterscheiden. Der Gleitprozess ist stets mit dem plastischen Abscheren der Kristalls verbunden und kann nur entlang der Kristallebene erfolgen, die den Burgersvektor und die Versetzungslinie enthält. Hingegen findet das Klettern der Versetzungen in einer Ebene statt, die die Versetzungslinie enthält aber senkrecht auf dem Burgersvektor steht. Dieser Prozess ist direkt mit einem Materialtransport verbunden [28, 34]. Häufig findet man in der Literatur auch eine andere Unterteilung, in Gitterfehlanpassungsversetzungen (engl.: misfit dislocations) und Fadenversetzungen (engl.: threading dislocations). Letztere propagieren in Wachstumsrichtung, während die Versetzungslinie ersterer senkrecht zur Wachstumsrichtung und damit parallel zur Ober- oder Grenzfläche verläuft. Natürlich ist auch hier ein Übergang von dem einen in den anderen Typ möglich.

Gitterfehlanpassungsversetzungen sind in Bereichen zwischen aufeinander folgenden Materialien unterschiedlicher Gitterkonstante, z.B. zwischen Substrat und Gruppe-III-Nitrid-Schicht lokalisiert. In der GaN Heteroepitaxie werden häufig gitterfehlangepasste Substrate wie Saphir verwendet<sup>1</sup>. Die abgeschiedenen Schichten nehmen zunächst die Gitterkonstante des Saphirs an, wodurch die Einheitszellen gedehnt werden. Die daraus resultierende

---

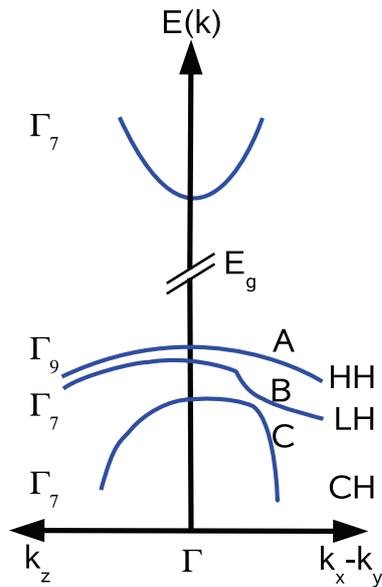
<sup>1</sup>Einige Eigenschaften der für diese Arbeit verwendeten Substrate sind im Anhang A.3 zusammengefasst und Unterschiede in der Nukleation auf diesen Substraten werden im Abschnitt 3 diskutiert.

Spannungsenergie steigt mit zunehmender Schichtdicke bis zu einem kritischen Wert an. Anschließend folgt eine Absenkung der Spannungsenergie und damit der Dehnung durch das Einbauen von Gitterfehlpassungsversetzungen nahe der Grenzschicht zwischen Substrat und Nitrid-Verbindung, da dies zu einem energetisch günstigeren Gesamtzustand des Kristalls führt. Die kritische Schichtdicke skaliert in grober Näherung umgekehrt proportional zum Maß der Gitterfehlpassung und ist im Falle von GaN auf in  $c$ -Richtung orientierten Saphir-Substraten kleiner als eine Monolage. In der Regel sind diese Gitterfehlpassungsversetzungen auf den Bereich der Grenzfläche beschränkt, starten und enden entsprechend an dieser. Sowohl der Burgersvektor als auch die Versetzungslinie liegen parallel zur Grenzfläche, sodass kein Gleiten in Wachstumsrichtung möglich ist. Es kann jedoch energetisch günstiger sein, dass diese Versetzungen z.B. durch einen Kletterprozess in sogenannte Fadenversetzungen übergehen.

Den zweiten Typ von Liniendefekten stellen die Fadenversetzungen dar, die in Wachstumsrichtung propagieren. Sie entstehen bei der Relaxation der nach Einbau der Gitterfehlpassungsversetzungen verbleibenden Restdehnung oder in Folge des Koaleszenzprozesses einzelner Kristallkeime leicht unterschiedlicher Orientierung. Die Dichte dieser Fadenversetzungen liegt für auf Saphir gewachsene Proben im Bereich von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  -  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , während für Galliumnitrid-Homosubstrate, die mittels Hydridgasphasenepitaxie (Abschnitt 2.1.3) abgeschieden wurden, Werte im Bereich von  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  -  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  [35] erreichbar sind. Für durch ammonothermales Wachstum (Abschnitt 2.1.3) hergestellte Schichten werden sogar Defektdichten von  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  -  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  angegeben [36]. Die Charakterisierung der Fadenversetzung durch den Burgersvektor führt zu einer weiteren Unterscheidung in Stufen- (engl.: edge-), Schrauben- (engl.: screw-dislocation) und gemischten Fadenversetzungen. Für Stufenversetzungen steht der Burgersvektor  $\vec{b}_e$  senkrecht auf der Versetzungslinie, es gilt  $\vec{b}_e \cdot \vec{u} = \vec{0} \Rightarrow \vec{b}_e \perp \vec{u}$ , hingegen sind Burgersvektor  $\vec{b}_s$  und Schraubenversetzungsrichtung parallel  $\vec{b}_s \parallel \vec{u}$  zueinander. Für gemischte Versetzungen liegt der Einschlusswinkel  $\sphericalangle(\vec{b}, \vec{u})$  im Bereich von  $0^\circ \dots 90^\circ$  und kann über die Länge der Versetzung variieren, da die Richtung der Versetzungslinie nicht fest ist. Stufenversetzungen können entsprechend in Schraubenversetzungen übergehen.

### **1.1.3 Bandstruktur und ternäre Verbindungen**

Neben den kristallinen spielen auch die elektronischen Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride eine wichtige Rolle. Die Gruppe-III-Nitride sind direkte Verbindungshalbleiter, d.h. das Leitungsbandminimum (LBM) und das Valenzbandmaximum (VBM) der fundamentalen Bandlücke (siehe Tabelle 1.3) liegen am selben, dem sogenannten  $\Gamma$ -Punkt ( $k = 0$ ) in der ersten Brillouin-Zone. Abbildung 1.4 zeigt den schematischen Bandverlauf für das Leitungsband (LB) und das dreifach aufgespaltene Valenzband (VB) für hexagonales GaN. Das LBM hat nahezu parabolische Form, da dieser Bereich vorwiegend aus den s-Zuständen von Stickstoff und Gallium hervorgeht. Diese Zustände werden in der Gruppentheorie mit



| Kristall A | $E_{AN}$ | $b_{AN,GaN}$ | $b_{AN,AlN}$ | Quelle   |
|------------|----------|--------------|--------------|----------|
| GaN        | 3,413    |              |              | [37]     |
|            | 3,42     |              |              | [38, 39] |
|            | 3,43     |              |              | [40]     |
|            | 3,48     |              |              | [41]     |
| AlN        | 6,2      | 0,62         |              | [37, 42] |
|            | 6,2      | 0,6          |              | [41]     |
|            | 6,2      | 0,53         |              | [40]     |
| InN        | 0,77     | 1,44         |              | [38]     |
|            | 0,77     | 1,43         |              | [43]     |
|            | 0,8      | 3,6          |              | [44]     |
|            | 0,8      | 2,65         |              | [39]     |
|            | 0,7      |              | 3            | [45–47]  |
|            | 1,89     |              | 1,2          | [48]     |

**Abbildung 1.4:** Schematische Darstellung der elektronischen Bandstruktur von GaN in wurtziter Kristallstruktur (nach [6]). Es ist der Bereich um das Zentrum der ersten Brillouin-Zone, also um den  $\Gamma$ -Punkt gezeigt. Das Valenzband zeigt eine Trennung ins LH, HH und CH durch die Spin-Bahn- und die Kristallfeld-Aufspaltung. Alternative Bezeichnungen sind ebenso angegeben.

**Tabelle 1.3:** Übersicht über die Bandlückenenergien der binären Materialien GaN, AlN und InN, sowie über die zugehörigen Werte für die nichtlineare Mischung (Biegeparameter) der ternären Kristalle. Die Energien und Biegeparameter sind in Elektronenvolt (eV) angegeben. Der letzte Eintrag für die Bandlückenenergie von InN korrespondiert zu dem vor 1999 lange Zeit anerkannten Wert. Eine recht umfassende Zusammenfassung zu den Gruppe-III-Nitriden ist in [49] zu finden. Stark abweichende Werte mit  $E_g(\text{InN})=1,92 \text{ eV}$  und  $b_{\text{InN,GaN}} = 5,9 \text{ eV}$  wurden von [50] berichtet.

$\Gamma_7$  bezeichnet. Die Valenzbandzustände bilden sich aus den Stickstoff 2s und 2p Orbitalen und den Gallium 4s und 4p Zuständen. Es kommt zur  $sp^3$ -Hybridisierung der s- und p-Orbitale und damit zur Bildung von  $\sigma$ -Bindungen. Das Maximum des Valenzbandes wird jedoch im Wesentlichen von N2p-Zuständen dominiert und spaltet in Wurtzit-Systemen mit fehlender Spiegelsymmetrie auch ohne die Spin-Bahn-Wechselwirkung bereits in einen nicht entarteten und einen zweifach entarteten Zustand (entsprechend des Bahndrehimpulses mit  $l = 0$  bzw.  $l = \pm 1$ ) auf. Der nicht entartete Zustand besitzt  $\Gamma_1$ -Symmetrie, während der zweifach entartete Zustand mit  $\Gamma_6$  bezeichnet wird. Die Größe der Aufspaltung und die energetische Reihenfolge der Zustände hängt vom Material, genauer gesagt vom internen Bindungslängenparameter  $u$  oder dem Verhältnis der Gitterkonstanten zueinander  $c/a$  ab. Für GaN liegen die  $\Gamma_6$ -Zustände energetisch über dem  $\Gamma_1$ -Zustand, für AlN genau umgekehrt. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung geht der nicht entartete  $\Gamma_1$ -Zustand in einen  $\Gamma_7$ -Zustand über und wird in der Regel mit CH, was für Kristallfeldabsplattung (engl.: crystal field split) steht, bezeichnet. Der zweifach entartete Zustand mit Bahndrehimpuls  $l = \pm 1$  spaltet unter der Spin-Bahn-Wechselwirkung weiter

auf, wobei diese Aufspaltung kleiner als die bzgl. des Kristallfeldes ist. Die Zustände werden mit Schwerloch (engl.: **heavy hole**, kurz: HH) bzw. Leichtloch (engl.: **light hole**, kurz: LH) bezeichnet und haben die Symmetrien  $\Gamma_9$  bzw.  $\Gamma_7$ . Diese Nomenklatur geht zurück auf die Abhängigkeit der Lochmasse vom Wellenvektor  $\vec{k}$ , bzw. genauer der Abhängigkeit in der  $k_x - k_y$ -Ebene. Die HH besitzen eine große Masse in allen Richtungen, während die LH nur in  $k_z$  (also c-Richtung) eine große Masse besitzen und in der  $k_x - k_y$ -Ebene leichter sind. Dies ist in Abbildung 1.4 durch die Absenkung der Energie zu erkennen. Eine weitere gängige Nomenklatur ist A für die Schwerlöcher, B für die Leichtlöcher und C für das Kristallabspaltungsband, wie es in Abbildung 1.4 zu sehen ist und im weiteren verwendet wird. Die Werte für die fundamentalen Bandlücken von hexagonalen GaN und AlN sind seit geraumer Zeit recht genau bekannt. Die Bandlücke von InN wurde hingegen aufgrund des Größenunterschiedes zwischen Kationen und Anionen und der damit verbundenen anspruchsvollen epitaktischen Herstellung bis zum Jahre 1999 mit 1,89 eV gegenüber den heute anerkannten Wert von 0,7 eV überschätzt. In Tabelle 1.3 sind die in der Literatur häufig zitierten Werte zusammengefasst. Für weitere Details der Bandstruktur können z.B. die Bücher von Morkoç [6] oder Gil [12] herangezogen werden.

Ein Übergang von den binären Materialien zu ternären Verbindungen hat sowohl Auswirkungen auf die Gitterkonstanten als auch die Bandlückenenergien. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  einer ternären Verbindung  $A_xB_{1-x}N$  können linear aus denen der binären Ausgangsstoffe AN und BN entsprechend der Vegard'schen Regel

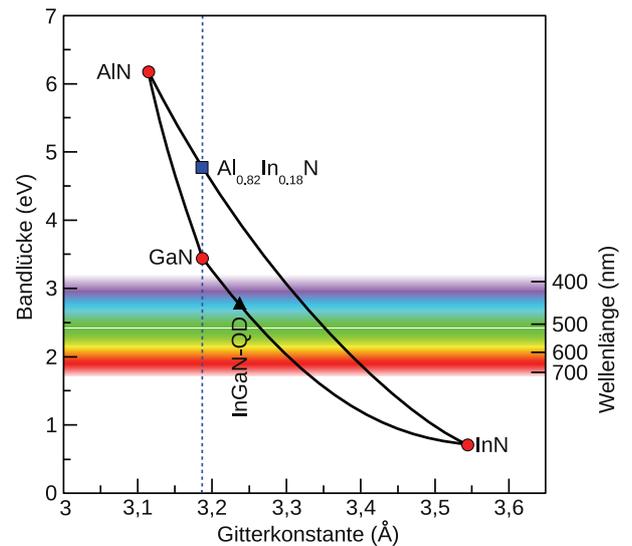
$$a_{A_xB_{1-x}N}(x) = xa_{AN} + (1-x)a_{BN} \quad (1.10)$$

und

$$c_{A_xB_{1-x}N}(x) = xc_{AN} + (1-x)c_{BN} \quad (1.11)$$

interpoliert werden. Dabei stehen A und B jeweils für Aluminium, Gallium oder Indium und  $x$  gibt den prozentualen Anteil von A gegenüber B in der Verbindung an. Für die Bandlückenenergien  $E_g^{A_xB_{1-x}N}(x)$  einer ternären Verbindung ist hingegen eine zusätzliche quadratische Korrektur notwendig, um den berechneten Verlauf an die experimentellen Daten anzupassen. Diese nicht-lineare Abhängigkeit wird über den Biegeparameter (engl.: bowing parameter)  $b_{AN,BN}$  in einer zur Vegard'schen Gleichung analogen Betrachtung [38] berücksichtigt. Mit  $E_g^{AN}$  bzw.  $E_g^{BN}$  als die Bandlückenenergie der jeweiligen binären Verbindung ergibt sich

$$E_g^{A_xB_{1-x}N}(x) = xE_g^{AN} + (1-x)E_g^{BN} - x(1-x)b_{AN,BN}. \quad (1.12)$$



**Abbildung 1.5:** Bandlückenenergien der ternären Verbindungen in Abhängigkeit von der  $a$ -Gitterkonstante. Die Werte der Bandlückenenergien und der Biegeparameter wurden den Quellen [38, 39, 41, 45, 46] entnommen.

In der Tabelle 1.3 sind die Biegeparameter  $b_{\text{AN,GaN}}$  bzw.  $b_{\text{AN,AlN}}$  für die ternären Verbindungen  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  bzw.  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  angegeben. Die Werte für  $b_{\text{InN,GaN}}$  und  $b_{\text{InN,AlN}}$  variieren in der Literatur um bis zu 50 % [44, 45, 50, 51], was wiederum an der lange Zeit schwierigen Epitaxie von InN liegt. Aus der in Abbildung 1.5 gezeigten Auftragung der Bandlückenenergie über die  $a$ -Gitterkonstante geht direkt ein Vorteil des Gruppe-III-Nitrid-Systems hervor. Der gesamte sichtbare Wellenlängenbereich von 400 nm - 700 nm kann theoretisch mittels  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  oder  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  Verbindungen abgedeckt werden. Ferner ist in der Abbildung 1.5 die für viele Anwendungen vielversprechende Verbindung AlInN mit ca. 18 % Indium für gitterangepasstes Wachstum markiert, welche in Vielschichtsystemen wie z.B. periodisch angeordneten Bragg-Spiegeln (engl.: **d**istributed **B**ragg **r**eflectors, kurz: DBR) oder bei Mantelschichten von Lasern eine wichtige Rolle spielt.

### Dotierung

In dem oben angesprochenen Fall der ternären Verbindungen liegt der Anteil  $x$  in der Regel im unteren bis mittleren Prozentbereich. Um die Zahl der freien Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit eines Halbleiters zu erhöhen, findet eine Dotierung der Kristalle mit Fremdatomen maximal im unteren Promillebereich statt. Da zudem bei der Dotierung Atome mit einer von den Gitterbausteinen abweichenden chemischen Wertigkeit verwendet werden, spricht man nicht mehr von ternären Materialien, sondern von Störstellen im Kristall. Die Wahl des Dotiermaterials hängt von der Elektronenkonfiguration der Wirtskristallatome und vom Typ der gewünschten freien Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) ab. Für n-leitendes Material mit einem Überschuss von freien Elektronen müssen beim Wachstum sogenannte Donatoren, die eine größere chemische Wertigkeit als die durch sie substituierten Kristallatome aufweisen, angeboten werden. Die zugehörigen Niveaus für die Elektronen sind leicht unterhalb der Leitungsbandunterkante in der Bandlücke zu finden, da das nach Abgabe eines Elektrons attraktive, ortsfeste Zentrum (positiv geladenes Ion) auf die freien Elektronen bindend wirkt, was zu einer Absenkung der Energie führt [33]. Für eine p-Dotierung, also die Bereitstellung von freien Löchern, finden Elemente mit einer niedrigeren chemischen Wertigkeit als die Atome des Wirtsgitters Verwendung. Da diese Atome Elektronen aufnehmen, werden sie als Akzeptoren bezeichnet. Die zugehörigen Niveaus sind leicht oberhalb der Valenzbandoberkante zu finden. Sowohl Akzeptor- als auch Donator-Niveaus sind in Abbildung 1.6 in einem Banddiagramm eingezeichnet.

Mittels metallorganischer Dampfphasenepitaxie gewachsenes Galliumnitrid ist aufgrund der Stickstofffehlstellen [52], Sauerstoff- und Siliziumverunreinigungen [53] oder an Stickstoff gebundenem Wasserstoff [54] intrinsisch n-leitend, wobei die Zahl der freien Elektronen ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  -  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) für Bauelemente jedoch noch zu gering ist. Um entsprechende freie Elektronenkonzentrationen im Bereich von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  -  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zu erreichen, wird heute in der Regel Silizium verwendet, da es sich leicht bis zu Konzentrationen von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in den Kristall einbauen lässt. Die p-Dotierung von GaN stellte lange Zeit ein Problem dar, insbesondere für das MOVPE-Wachstum. Der im Trägergas, in den Metallorganika und

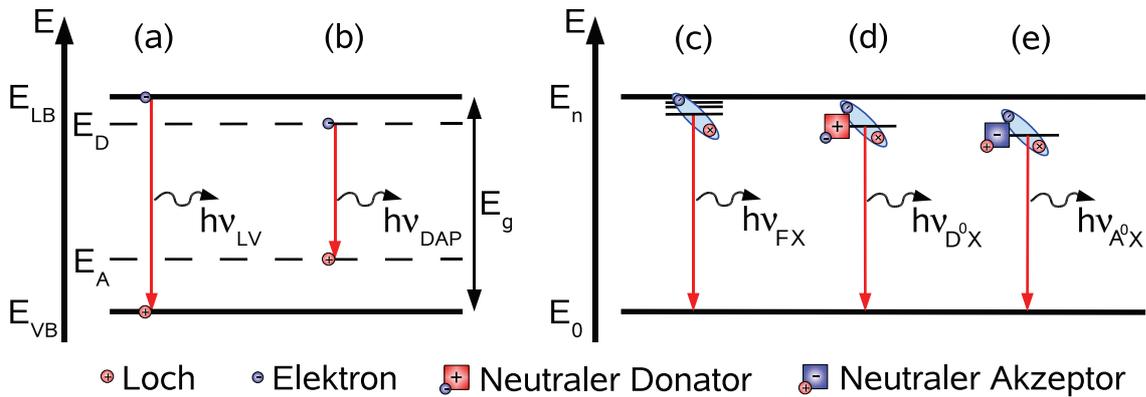
| Energie                                                  | Symbol                        | Nomenklatur                                 |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|
| 3,503 eV [58]                                            | LV ( $E_g$ )                  | Bandlückenenergie                           |
| 3,478 eV [59]                                            | FX <sub>A</sub>               | freie Exzitonen                             |
| 3,471 eV [59]                                            | D <sup>0</sup> X <sub>A</sub> | donatorgebundene Exzitonen                  |
| 3,466 eV [59]                                            | A <sup>0</sup> X <sub>A</sub> | akzeptorgebundene Exzitonen                 |
| 3,41 eV-3,42 eV [59, 60]<br>3,416 eV [61], 3,411 eV [62] | Y <sub>2</sub>                | exzitonische Rekombination an Stapelfehlern |
| 3,424 eV [62]                                            | Y <sub>2</sub>                | Stapelfehler - dünne Schichten              |
| 3,35 eV [59, 63]                                         | Y <sub>4</sub>                | exzitonische Rekombination an Punktdefekten |
| 3,216 eV-3,266 eV [64]<br>3,1 eV-3,26 eV [59]            | DAP                           | Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination         |

**Tabelle 1.4:** Übersicht über die häufigsten strahlenden Übergänge in GaN-Kristallen (bei 1,3 K-10 K siehe jeweilige Referenz). Neben der Benennung des Übergangs ist auch die gängige symbolische Abkürzung vorgestellt.

im Ammoniak enthaltene Wasserstoff führt durch Bildung eines Mg-H-Komplexes zu einer Passivierung der Magnesium-Akzeptorzentren [55]. Nakamura et al. [14] zeigte, dass der enthaltene Wasserstoff durch Ausbacken der Probe in einer Stickstoffatmosphäre entfernbar ist. Neben diesem MOVPE-spezifischen Problem ist der zweite Grund für die schwierige Mg-Dotierung in der im Vergleich zur n-Dotierung hohen Aktivierungsenergie von über 150 meV zu suchen [51]. Magnesium bildet ein nicht hinreichend flaches Niveau aus, so dass nur zirka ein Prozent der Magnesiumatome ionisiert sind und als Akzeptoren wirken. Um eine für Bauelemente hinreichende Lochkonzentration von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zu erreichen sind folglich Dotierkonzentrationen im Bereich von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  notwendig [6]. Der Anteil vom Magnesium im Wirtskristall liegt damit bei einigen Promille, was sich negativ auf die Kristallstruktur auswirkt. Die am häufigsten mit Magnesium assoziierten Kristallfehler sind pyramidale Defekte [56, 57] (siehe auch Abschnitt 1.1.2).

### Optische Eigenschaften

Ein Teil der optischen Eigenschaften von GaN und den zugehörigen ternären Verbindungen wurde bereits im Zusammenhang mit Gleichung (1.12) diskutiert, da die Bandlückenenergie im Wesentlichen die Emissionswellenlänge einer LED oder eines Laser bestimmt. Doch eine Analyse gemessener PL-Spektren gibt darüber hinaus Aufschluss über eine Vielzahl physikalischer Effekte oder kristalliner Eigenschaften der Proben. Der Einfluss der Temperatur oder der Verspannung auf die Bandstruktur und somit die Lage der exzitonischen Resonanzen kann ebenso bestimmt werden wie der Indiumgehalt in einem Quantentrog.

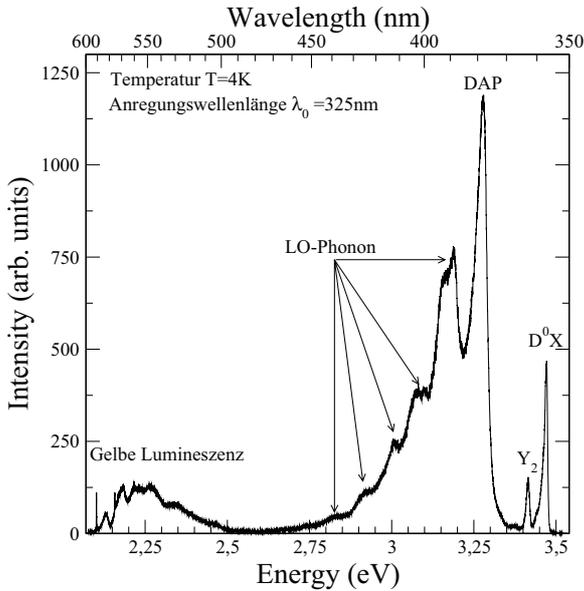


**Abbildung 1.6:** Schematische Darstellung verschiedener möglicher optischer Übergänge in der Nähe der Bandkante zur Verdeutlichung ihrer relativen spektralen Lage. (a) zeigt einen Band zu Band Übergang und (b) die Donator-Akzeptor-Paarrekombination im Einteilchenbandschema (bei  $\vec{k} = 0$ ) mit eingezeichneten Akzeptor- und Donatorniveaus. In (c) ist die Energiedispersion (bei  $\vec{k} = 0$ ) der freien Exzitonen im Zweiteilchenbild gezeigt. Das Exziton befindet sich vor der Rekombination im niedrigsten exzitonischen Zustand mit  $n = 1$ . Strahlende Rekombinationen von donator- oder akzeptorgebundenen Exzitonen sind in (d) bzw. (e) dargestellt (ähnlich [65]).

Auch eine Untersuchung der im Kristall vorliegenden Defekte oder auftretender Polarisationen (Quanten-Einschluss Stark Effekt) ist möglich. Tabelle 1.4 gibt eine Übersicht über einige der in Galliumnitridspektren gefundenen charakteristischen Linien. Es sind die Energien der Übergänge (bei 1,3 K - 10 K) und die typischen Bezeichnungen sowie Abkürzungen aufgelistet. Diese Literaturwerte dienen später zum Vergleich für die im Experiment gefundenen Daten. In der Abbildung 1.6 ist eine schematische Darstellung einiger strahlender Rekombinationsprozesse dargestellt.

Sowohl in der Tabelle als auch in der Abbildung steht  $E_g$  für die Bandlückenenergie, die auf ein emittiertes Photon bei einem Band zu Band Übergang eines Elektrons von der Leitungsbandunterkante  $E_{LB}$  zur Valenzbandoberkante  $E_{VB}$  übergeht. Dieser Wert markiert die niedrigste Energie der Kontinuumszustände im Spektrum. Der folgende, bandkanten-nahe Bereich wird durch die exzitonischen Resonanzen dominiert. Aufgrund der Coulomb-Anziehung können sich freie Elektronen und freie Löcher zu Elektron-Loch-Paaren, sogenannten Exzitonen aneinander binden und gemeinsam durch den Kristall propagieren. Bei ihrer Bildung wird die Bindungsenergie von 28 meV [58] frei, sodass das bei einer Zerstrahlung der freien Exzitonen entstehende Photon eine geringere Energie als die Bandlücke  $E_g$  aufweist. Die Anlagerung eines Exzitons an Fehl- und Störstellen des Kristall ist besonders bei tiefen Temperaturen ein häufig beobachteter Prozess. Er führt aufgrund der eingegangenen Bindung zwischen Störstelle und Quasi-Teilchen zu einer weiteren Absenkung der Energie des exzitonischen Zustandes. Insbesondere sind in Abb. 1.6(d) und (e) an neutralen Donatoren gebundene Exzitonen  $D^0X$  und an neutralen Akzeptoren gebundene Exzitonen

$A^0X$  vorgestellt. Eine Unterscheidung der Emission aus den unterschiedlichen Lochbändern (Leichtloch und Schwerloch) wird über die Indices A und B entsprechend  $D^0X_A$  oder  $D^0X_B$  vorgenommen. Eine Zerstrahlung von Exzitonen an Stapelfehlern ist in der schematischen Darstellung nicht diskutiert, jedoch sind typische Werte in der Tabelle 1.4 angegeben.



**Abbildung 1.7:** Beispiel-Spektrum für Galliumnitrid (gemessen von K. Sebold).

durchgeführt, wodurch das Spektrum von den gebundenen Zuständen geprägt ist. Auffällig sind die longitudinal-optischen (LO-)Phononrepliken auf der niederenergetischen Flanke der DAP. Sie haben einen energetischen Abstand von 91,2 meV bzw. 93 meV bei 4 K [66–70] und entsprechen Phonon assistierten Übergängen, wobei ein Teil der Bindungsenergie auf Gitterschwingungen übergeht. Im Bereich um 2,25 eV ist außerdem die von tiefen Störstellen stammende gelbe Lumineszenz zu erkennen.

Die spektrale Position und die Intensität der charakteristischen Linien im Spektrum variieren mit der Temperatur, bei der sie aufgenommen werden. Eine Erhöhung der Messtemperatur führt aufgrund der zugeführten Energie zum Lösen der Bindung zwischen den Stör- oder Fehlstellen und den Exzitonen. Daher dominieren in der Regel die gebundenen Exzitonen (bei undotiertem GaN insbesondere das donator-gebundene  $D^0X_A$ ) bei 4 K das Spektrum, während mit steigender Temperatur die freien Exzitonen im Vergleich stärker ausgeprägt sind. Neben den relativen Intensitäten der exzitonischen Linien hängt auch deren energetische Lage von der Temperatur ab, da diese direkt an die Bandlückenenergie gekoppelt ist. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke wurde im Detail von Y.P. Varshni und später auch K. O'Donnell [71, 72] untersucht und kann entsprechend

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.13)$$

genähert werden. Dabei ist  $E_0$  die Bandlückenenergie bei  $T = 0\text{ K}$  und  $\alpha$  und  $\beta$  sind vom Material abhängige Konstanten. Die Bandlückenenergie nimmt mit steigender Temperatur ab und die exzitonischen Resonanzen schieben zu niedrigeren Energien (Rotverschiebung).

Neben der Temperatur hat auch der Verspannungszustand der Schichten einen Einfluss auf die energetische Lage einiger Resonanzen [73, 74]. Häufig findet das Galliumnitridwachstum auf Fremdsubstraten statt und man spricht von der Heteroepitaxie. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter und den verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten werden in den Schichten Spannungen induziert. Im Allgemeinen geht mit einer kompressiven Verspannung in der Wachstumsebene eine Erhöhung der Bandlückenenergie (Blauverschiebung) einher, während für eine tensil verspannte Schicht eine Absenkung der Bandlückenenergie und damit eine Rotverschiebung zu beobachten ist.

Ferner muss insbesondere bei c-Flächen Strukturen der Quanten-Einschluss Stark Effekt (engl.: **q**uantum **c**onfinement **S**tark **e**ffect, kurz: QCSE) berücksichtigt werden. Er führt zu einer Rotverschiebung der Emissionswellenlänge von Quantenfilmen [75, 76].

### **Polarisation und Quanten-Einschluss Stark Effekt**

Ursächlich für das Auftreten des Quanten-Einschluss Stark Effektes sind die in den Gruppe-III-Nitriden auftretenden spontanen  $\vec{P}_{sp}$  und spannungsinduzierten piezoelektrischen Polarisationen  $\vec{P}_{pe}$ , die bei fehlenden äußeren Feldern die gesamte makroskopische Polarisation

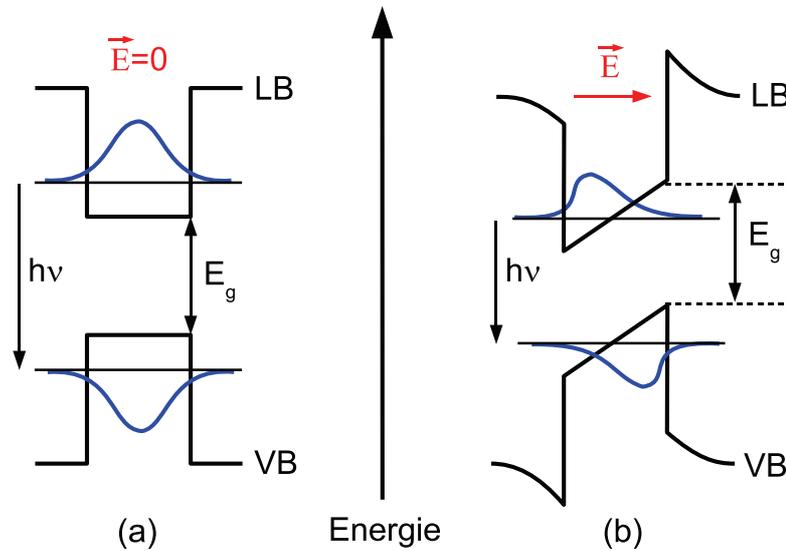
$$\vec{P} = \vec{P}_{sp} + \vec{P}_{pe} \quad (1.14)$$

ausmachen. Die Abweichung der nitridischen Kristallstruktur von einem idealen Kristall und der besonders stark ausgeprägte ionische Charakter der Bindungen führen selbst bei unverspannten Systemen zu der spontanen Polarisation, die im stationären Zustand durch Oberflächenladungen kompensiert wird.  $\vec{P}_{sp}$  ist äußerst sensitiv gegenüber den Strukturparametern und nimmt mit steigender Anion-Kation-Bindungslänge  $u$  entlang der c-Achse von GaN über InN zu AlN zu. Die spontane Polarisation ist negativ, also zum Substrat hin orientiert für Ga-polares GaN und positiv für N-polares Material [25].

Die durch Spannungen im Kristall induzierte piezoelektrische Polarisation lässt sich mittels des piezoelektrischen Tensors dritter Stufe  $e_{ijk}$  und dem Spannungstensor  $\epsilon_{jk}$  berechnen. Aufgrund der Symmetrie der Tensoren bzgl.  $j$  und  $k$  kann eine Neuindizierung vorgenommen werden und es ergibt sich in der Matrixschreibweise

$$P_{pe,i} = \sum_l e_{il} \epsilon_l \quad \text{mit} \quad i \in \{1, 2, 3\}, l \in \{1, \dots, 6\}, \quad (1.15)$$

wobei  $e_{il}$  eine  $3 \times 6$ -Matrix und  $\epsilon_l$  ein  $1 \times 6$ -Vektor ist. Von den 27 Komponenten des piezoelektrischen Tensor verbleiben 18 unabhängige [6, 77]. Für einen wurtziten Kristall sind von diesen Komponenten aufgrund der Inversionssymmetrie nur die drei Komponenten  $e_{13}, e_{33}$



**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung des Bandverlaufes eines Quantentroges (a) ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes und (b) unter Einfluss eines elektrischen Feldes, das senkrecht auf den Grenzflächen des Troges steht. Neben der Bandlücken- und Emissionsenergie sind ferner die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|\psi|^2$  dargestellt. Das elektrische Feld führt zu einer Rotverschiebung der Emissionswellenlänge aufgrund der Absenkung des energetischen Abstandes von Loch- zu Elektronenniveau. Ferner kommt es zur räumlichen Trennung der Ladungsträger.

und  $e_{15}$  unabhängig und ungleich Null, wobei die ersten beiden die Polarisation bedingt durch die Normaldehnung entlang der  $c$ -Richtung angeben und  $e_{15}$  mit der Scherdehnung in der (0001)-Fläche korreliert ist. Letztere wird im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Damit ergibt sich für biaxiale Verspannung in der Basalebene

$$P_{pe,3} = e_{33}\epsilon_3 + e_{31}(\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad (1.16)$$

$$= 2\frac{a - a_0}{a_0} \left( e_{31} - e_{33}\frac{C_{13}}{C_{33}} \right), \quad (1.17)$$

wobei  $a_0, c_0$  bzw.  $a, c$  die Gitterkonstanten im Gleichgewichts- bzw. verspannten Zustand und  $C_{13}$  und  $C_{33}$  elastische Konstanten sind [17, 25]. Der Ausdruck in der Klammer ist eine Materialkonstante und ist z.B. für AlGaN über den gesamten Zusammensetzungsbereich negativ. Die Richtung der Polarisation ist für ein bestimmtes Material durch die Differenz der  $a$ -Gitterkonstanten ( $a - a_0$ ) in der Basalebene gegeben. Für GaN ist bei tensiler Verspannung  $\vec{P}_{pe}$  negativ und damit für Ga-polares Material parallel zur spontanen Polarisation, für kompressive Verspannung entsprechend antiparallel.

Die durch Spannungen induzierte und die spontane Polarisation in der  $c$ -Richtung von Galliumnitrid-Kristallen führen zu elektrischen Felder. Entsprechend der Maxwell Gleichung

$$\epsilon_0 \operatorname{div} \vec{E} = \rho_{ges} = \rho_{ex} - \operatorname{div} \vec{P} \quad (1.18)$$

ist das elektrische Feld durch die Summe aus der externen  $\rho_{ex}$  und der polarisationsinduzierten elektrostatischen Ladungsträgerdichte  $\rho_{pol} = -\text{div}\vec{P}$  gegeben. In homogenen Schichten ist  $\vec{P}$  konstant, nur an den Grenzflächen zu Zwischenschichten wie Quantenfilmen werden die Felder nicht vollständig kompensiert, da dort  $\text{div}\vec{P} \neq 0$ . Das elektrische Feld im Quantenfilm führt zu einer räumlichen Trennung der Ladungsträger (sammeln sich an den zur  $c$ -Richtung senkrechten Grenzschichten) und damit zu einem verringerten Überlapp der Wellenfunktionen, was die Oszillatorstärke des Übergangs, also die Rekombinationswahrscheinlichkeit reduziert. Ferner führt das elektrische Feld zur Verbiegung der Bandstruktur (siehe Abbildung 1.8) und damit zur Verringerung des Abstandes zwischen den Energieniveaus der Elektronen und der Löcher und folglich zu der oben angesprochenen Rotverschiebung der Emissionwellenlänge, dem sogenannten Quanten-Einschluss Stark Effekt [78–80].

## 1.2 Beugung

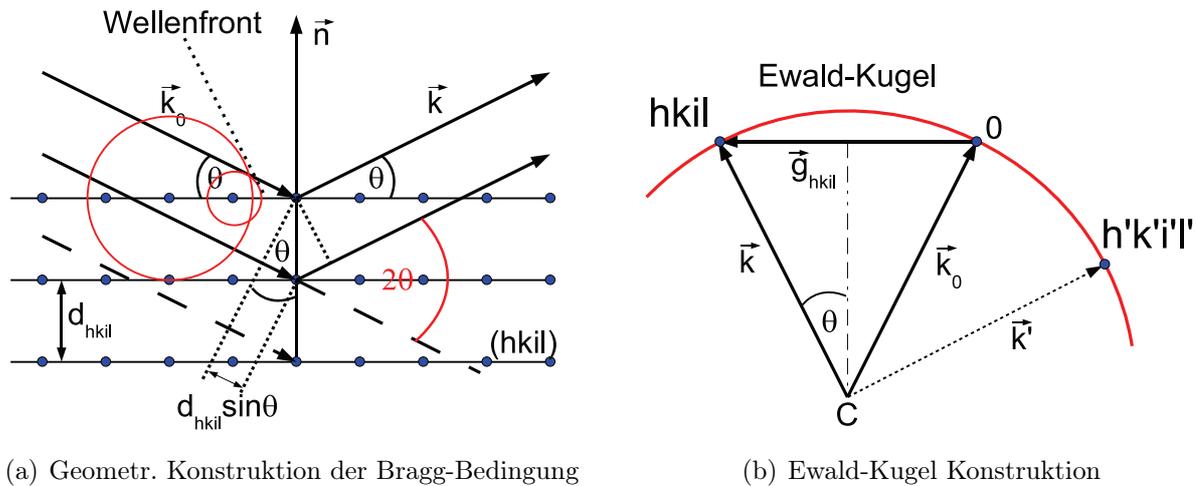
Einige der für diese Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden, z.B. die hochauflösende Röntgenbeugung (engl.: **high resolution X-ray diffraction**, kurz: HRXRD), Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexionsgeometrie (engl.: **reflection high energy electron diffraction**, kurz: RHEED) und die Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: **transmission electron microscopy**, kurz: TEM), basieren auf der Beugung von Strahlung oder Teilchen an der Kristallstruktur der gewachsenen Schichten. Je nach Anwendung ist eine Beschreibung der Prozesse mittels der kinematischen oder der dynamischen Beugungstheorie erforderlich. Im Rahmen der kinematischen Theorie beschränkt man sich auf elastische Prozesse und vernachlässigt z.B. die Vielfachstreuung von Elektronen. Dies hat zur Folge, dass sie ihre Gültigkeit bei dickeren Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie verliert und hier z.B. Reflexe vorhersagt, die jedoch in der Realität nicht zu beobachten sind [81]. Abhilfe schafft hier die dynamische Theorie, bei der Vielfachstreuung berücksichtigt wird und alle Strahlen als gleichwertig angenommen werden.

Ein möglicher Ansatz zur Beschreibung ist hierbei über die Blochwellendarstellung gegeben [28]. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit den für diese Arbeit relevanten Aspekten der Beugungstheorie, wobei jeweils die Besonderheiten der jeweiligen Methode hervorgehoben werden. Von einer detaillierten Darstellung der einzelnen Beugungstheorien wird hier abgesehen und stattdessen auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [28, 82–85]. Für den Großteil der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse genügt eine Beschreibung innerhalb der kinematischen Beugungstheorie.

Die Bragg Beugungs- oder Reflexionsbedingung für eine einfallende ebene Welle der Wellenlänge  $\lambda$  lautet im Realraum

$$2d_{hki} \sin \theta = n\lambda, \quad (1.19)$$

wobei  $d_{hki}$  der Ebenenabstand einer Netzebenenchar ( $hki$ ),  $\theta$  der Einfallswinkel und  $n$



**Abbildung 1.9:** (a) Konstruktion der Bragg'schen Beugungsbedingung an der Netzebenenschar  $\{hkil\}$  mit Netzebenenabstand  $d_{hkil}$  und unter dem Bragg-Winkel  $\theta$  im Realraum. Die Strahlen stellen die Bragg-Bedingung in der Reflexionsgeometrie dar, die roten Kreise und der zugehörige Winkel  $2\theta$  symbolisieren die Kugelwellen in der Beugungsgeometrie (siehe auch Text). (b) Konstruktion der Ewald-Kugel und damit Umsetzung der Bragg-Bedingung im reziproken Raum. Der Punkt 0 beschreibt den Ursprung des reziproken Gitter und der Punkt C ist das Zentrum der Ewald-Kugel. Der zweite gebeugte Strahl  $\vec{k}'$  erfüllt ebenfalls die Bragg-Bedingung für eine andere Ebenenschar ( $h'k'i'l'$ ) und einen anderen Bragg-Winkel.

eine natürliche Zahl ist. Eine geometrische Interpretation bzgl. der Interferenz der reflektierten Strahlen ist in Abbildung 1.9(a) gegeben. Ein einfallender Strahl wird an jeder Ebene entsprechend des Snellius Gesetzes teilweise transmittiert und reflektiert. Der Gangunterschied zweier an aufeinander folgenden Ebenen reflektierter Strahlen ergibt sich entsprechend der Abbildung zu  $2d_{hkil} \sin \theta$ . Konstruktive Interferenz ist in Abhängigkeit von der Wellenlänge gegeben, wenn Gleichung (1.19) erfüllt ist. Die Interpretation als Reflexionsbedingung wird in den Kapiteln 5 und 6 bei der Beschreibung von wellenlängenselektiven Braggspiegeln und Laserstrukturen benötigt.

Fasst man Gleichung (1.19) als Beugungsbedingung auf, beschreibt sie das Interferenzverhalten von Kugelwellen, die entsprechend des Huygenschen Prinzips an den Orten der Atome des Gitters ihren Ursprung haben. Die Wellenlänge der Kugelwellen entspricht der der einfallenden Strahlung und das Beugungsbild ergibt sich aus der Superposition der einzelnen Kugelwellen. Konstruktive Interferenz ist entsprechend (1.19) stets gegeben, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Für periodisch angeordnete Streuzentren ist dies genau dann der Fall, wenn die einfallende ebene Welle unter einem Winkel  $\theta$ , dem sogenannten Braggwinkel, auf die Netzebenen trifft. In Abbildung 1.9(a) ist die Ausbreitung der Kugelwellen nur für die erste Netzebene gezeigt.

Im reziproken Raum ist die Bragg-Bedingung eng mit der Konstruktion der Ewald-Kugel

verknüpft und ergibt sich zu

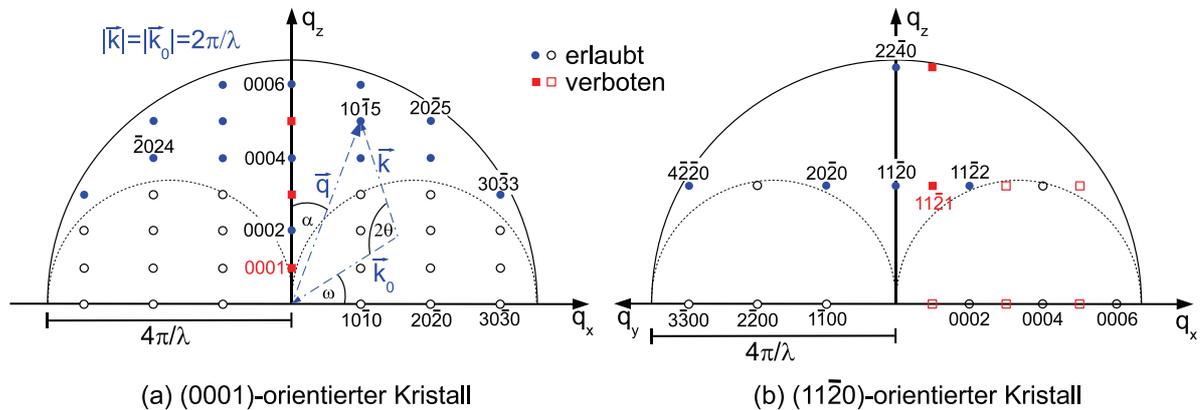
$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}_{hkl} = \vec{q}. \quad (1.20)$$

Die Wellenvektoren der einfallenden  $\vec{k}_0$  und der gebeugten Welle  $\vec{k}$  geben im reziproken Raum die Richtung und die Wellenlänge der ebenen Welle im Bezug auf den Kristall an, während der reziproke Gittervektor  $\vec{g}_{hkl}$  die Ebenenschar  $(hkl)$  repräsentiert. Ist die Beugungsbedingung erfüllt, entspricht der Streuvektor  $\vec{q}$  dem reziproken Gittervektor  $\vec{g}_{hkl}$ . Gleichung (1.19) geht aus Gleichung (1.20) durch skalare Multiplikation mit  $\vec{g}_{hkl}$  hervor. Es ist  $|\vec{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ ,  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$  und  $\vec{k} \cdot \vec{g}_{hkl} = |\vec{k}_0| |\vec{g}_{hkl}| \sin \theta$ . Abbildung 1.9(b) zeigt zum einen die vektorgeometrische Darstellung der Gleichung (1.20) und zum anderen geht aus ihr die Konstruktion der Ewald-Kugel hervor, die ein simpler geometrischer Ansatz ist, um die Richtung der gebeugten Welle zu bestimmen. Ausgehend vom reziproken Gitter mit Ursprung 0 wird zunächst der einfallende Wellenvektor  $\vec{k}_0$  so eingezeichnet, dass er am Punkt 0 endet. Der Anfangspunkt von  $\vec{k}_0$  bildet das Zentrum  $C$  der Ewald-Kugel mit Radius  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , da nur elastische Streuung (kinematische Theorie) berücksichtigt wird. Die Gitterebenscharen zu allen Punkten, die auf dieser Kugel liegen erfüllen die Bragg-Bedingung und definieren so über den Winkel  $\theta$  die Richtung der gebeugten Strahlung. Man beachte, dass für eine einfallende Welle mehrere Ebenen die Bragg-Bedingung erfüllen können, insbesondere dann, wenn der Radius (z.B. beim TEM) sehr groß und damit die Kugelausschnitte lokal sehr flach sind [28]. Die nächsten Abschnitte beschäftigen sich mit einigen Charakteristika der einzelnen Beugungsmethoden.

### 1.2.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung ist eine direkte Analyseverfahren, um die Struktur der Kristalle nach dem Wachstum z.B. bzgl. Konzentration der einzelnen Materialien oder dem Spannungszustand der einzelnen Schichten zu untersuchen. Auch können Versetzungsdichten aus der sogenannten Williamson-Hall-Auftragung der Halbwertsbreite der Rocking-Kurven gegen den Winkel  $2\theta$  gewonnen werden [73, 86]. Die großen Vorteile dieser Methode sind die zerstörungsfreie Untersuchung der Probe und der äußerst geringe Aufwand bei der Präparation. In Laborröntgengeräten wird häufig Kupfer  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet. Dies trifft auch auf das in Abschnitt 2.2.5 vorgestellte Modell zu. Die Wellenlänge dieser Strahlung beträgt 0,15406 nm (8,04779 keV), was in der Größenordnung der atomaren Abstände im Kristall ist. Trotz einer relativ hohen Eindringtiefe im Bereich von 5-10  $\mu\text{m}$  ist hier die kinematische Theorie hinreichend und man kann von elastischer Streuung ausgehen.

Die Abbildungen 1.10(a) und (b) zeigen einen Schnitt durch den reziproken Raum für einen Kristall der in  $(0001)$ - bzw.  $(11\bar{2}0)$  orientiert ist. Für einen unendlich ausgedehnten idealen Kristall wird jede Netzebenenschar durch einen punktförmigen Reflex im reziproken Raum dargestellt. Der Bereich der maximalen zugänglichen Reflexe wird durch die Ausbreitungskugel beschränkt, deren Radius mit der Wellenlänge der Strahlung entsprechend  $4\pi/\lambda = 2|\vec{k}_0| = 2|\vec{k}|$  skaliert und die alle von  $\vec{k}_0$  abhängigen Ewald-Kugeln vollständig



**Abbildung 1.10:** Beide Abbildungen zeigen einen Schnitt durch den reziproken Raum, die Abbildung (a) für einen (0001)-orientierten Kristall (nach [87]) und (b) für einen in *a*-Richtung orientierten Kristall. Der maximal zugängliche Bereich für Reflexe in normaler Reflexionsgeometrie ist in beiden Fällen durch die Ausbreitungskugel für  $\text{CuK}\alpha_1$  Röntgenstrahlung gegeben. Runde Symbole stellen erlaubte Reflexe und rechteckige Symbole aufgrund der Kristallsymmetrie verbotene Reflexe dar. Reflexe, die durch gefüllte Kreise symbolisiert werden sind in koplanarer Beugungsgeometrie erreichbar, für durch offene Kreise dargestellte Reflexe müßte z.B. in Durchstrahlungs- oder schiefwinkliger Geometrie gemessen werden. Für den (0001)-orientierten Kristall sind ferner die Wellenvektoren für den einfallenden  $\vec{k}_0$  und gebeugten Strahl  $\vec{k}$  und der Streuvektor  $\vec{q}$  eingezeichnet. Die Beugungswinkel im Realraum  $\omega$  und  $2\theta$  und der Netzebenenneigungswinkel  $\alpha$  sind ebenfalls gekennzeichnet. Für den (11 $\bar{2}$ 0)-orientierten Kristall ersetzt die  $q_y$ -Achse den negativen  $q_x$ -Abschnitt. Diese Erweiterung ist aufgrund der wenigen erreichbaren Reflexe für die *a*-orientierten Kristalle sinnvoll. Die Darstellung gilt unter Annahme von elastischer Streuung. Für die zugrundeliegenden Rechnungen wurde [88] herangezogen.

einschließt. Die  $q_z$ -Achsen der Schnitte durch den reziproken Raum in Abbildung 1.10 verlaufen stets parallel zur Oberflächennormalen des Kristalls, also gilt für (a)  $q_z \parallel [0001]$  und für (b)  $q_z \parallel [11\bar{2}0]$ . Die zweite Achse  $q_x$  ist in beiden Fällen parallel zur Kristalloberfläche. Für den *a*-orientierten Kristall wurde das Bild ferner um die  $q_y$ -Achse, die den negativen  $q_x$ -Abschnitt ersetzt, erweitert, da für diese Kristallrichtung nur wenige Reflexe in normaler Beugungsgeometrie erreichbar sind. Die erlaubten Reflexe zu den einzelnen Netzebenenscharen sind in den Abbildungen durch Kreise dargestellt. Die Quadrate stehen für Beugungsreflexe, die für perfekte Galliumnitridkristalle aufgrund der vorliegenden Symmetrie nicht auftreten, wie z.B. der 0001-, 0003- und 0005-Reflex für *c*-orientierte Schichten. Schließlich unterscheidet die Darstellung noch zwischen Beugungsreflexen, die in normaler Reflexions- (gefüllte Symbole) oder z.B. in Durchstrahlungsgeometrie oder schiefwinkliger Geometrie (offene Symbole) gemessen werden können. Der Informationsgehalt bzgl. der vertikalen und lateralen Kristallstruktur, der aus Reflexionsmessungen an einer Netzebenenschar gezogen werden kann, skaliert mit dem Netzebenenneigungswinkel  $\alpha$  bzgl. der Kristalloberfläche und damit in der Regel bzgl. der Wachstumsrichtung. Je größer  $\alpha$  ist, desto mehr Informationen über die laterale Gitterstruktur können aus der Position und

der Form des Reflexes gezogen werden, während der Informationsgehalt über die vertikale Struktur abnimmt. Ist der Netzebenenneigungswinkel hingegen Null, können ausschließlich Informationen über die vertikale Struktur gewonnen werden. Für die Beugungsgeometrie bedeutet dieser zusätzliche Winkel allgemein

$$\omega = \theta \pm \alpha, \quad (1.21)$$

wobei  $\omega$  der Einfallswinkel ist. Für  $\alpha = 0$  sind die Beugungsebenen parallel zur Kristalloberfläche und man spricht von symmetrischen Reflexen, der Einfallswinkel entspricht dem Ausfalls- und damit dem Braggwinkel. Die Ebenennormale ist parallel zur  $q_z$ -Achse, womit alle symmetrischen Reflexe auf dieser Achse zu finden sind. Für den (0001)-orientierten Kristall sind dies die 0002-, 0004- und 0006-Beugungsreflexe. Symmetrische Reflexe für den (11 $\bar{2}$ 0)-Kristall sind 11 $\bar{2}$ 0 und 22 $\bar{4}$ 0. Alle anderen Reflexe werden als asymmetrisch bezeichnet, da nun nicht mehr Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel gilt. Sie liegen in den Bereichen neben der  $q_z$ -Achse. Details zu den einzelnen Messverfahren innerhalb der Röntgenbeugung sind im Abschnitt 2.2.5 zu finden.

## 1.2.2 Elektronenbeugung

Zu den auf der Beugung von Elektronenstrahlen basierenden Methoden zählen RHEED und TEM, deren spezielle Charakteristika am Ende dieses Abschnittes zu finden sind. Die wesentlichen Unterschiede zur Röntgenbeugung liegen zum einen in der Wechselwirkung der verwendeten Strahlung mit dem Kristall und zum anderen in der Energie der Strahlung und damit der Auflösung. Die Elektronen erfahren aufgrund ihrer Ladung Streuung am elektrischen Potential  $\varphi(\vec{r})$  der Atome. Die Stärke dieser Streuung pro Einheitsvolumen  $v(\vec{r})$  ist damit proportional zu  $\varphi(\vec{r})dv(\vec{r})$ . Eine einlaufende Welle  $e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r})}$  wird die jeweiligen Orte  $\vec{r}$  phasenverschoben erreichen, womit auch die Sekundärwellen ihrerseits phasenverschoben sind, sodass die gesamte Verschiebung in Abhängigkeit von  $\vec{k}$  durch

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (1.22)$$

gegeben ist. Die gesamte Amplitude der Streuung ergibt sich hieraus schließlich durch Integration über das Gesamtvolumen  $V$  zu

$$f_0(q) = \frac{2\pi m_e e}{h^2} f(q) \quad (1.23)$$

mit

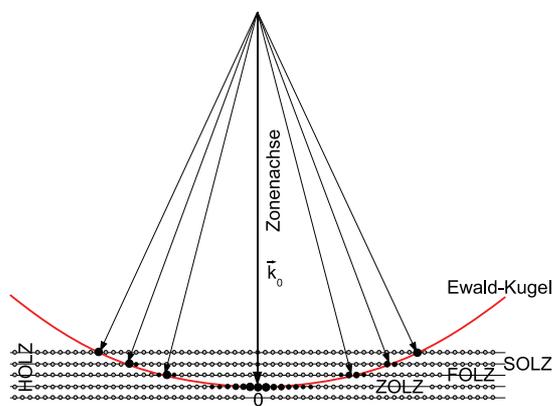
$$f(q) = \int \varphi(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV. \quad (1.24)$$

Man beachte, dass die Gleichung (1.24) mathematisch ein Fourierintegral darstellt und somit die gesamte Theorie der Streuung auf die Theorie der Fouriertransformation zurückgeführt werden kann [28, 84]. Insbesondere ist das Integral (1.24) invertierbar und es gilt

allgemein

$$F[\varphi(\vec{r})] = f(\vec{q}) \quad \text{bzw.} \quad F^{-1}[f(\vec{q})] = \varphi(\vec{r}), \quad (1.25)$$

wobei  $F$  die Fouriertransformation und  $F^{-1}$  ihre Inverse darstellt. Die Amplitudenverteilung von  $f(\vec{q})$  gibt ein Bild der Probe im reziproken Raum und sofern sie vollständig bekannt ist, kann durch Fouriertransformation von  $f(\vec{q})$  ein Abbild der Probe erstellt werden. In der Realität ist jedoch nur der Betrag  $|f(\vec{q})|$  messbar, d.h die Phaseninformation fehlt. Eine zweite Einschränkung folgt aus der kinematischen Beugungstheorie, da hier der Radius der Ausbreitungskugel gemäß  $|2k|$  gegeben ist. Das Abschneiden der großen Werte für  $|\vec{q}|$  führt zu einer weiteren Ungenauigkeit bei der Berechnung von  $\varphi(\vec{r})$ . Für eine ausführlichere Herleitung und insbesondere einer Darstellung des Fourier-Integrals bei der Beugung an einem drei-dimensionalen periodischen Kristall sei auf die Literatur [28, 84] verwiesen.



**Abbildung 1.11:** Konstruktion der Laue-Zonen höherer Ordnung (HOLZ) aus einem Ausschnitt des reziproken Raums und der Ewald-Kugel für gebeugte Elektronen.

Der zweite wesentliche Unterschied zur Beugung von hochenergetischer Röntgenstrahlung liegt im Wellenlängen- oder Energiebereich der Strahlung. Während die Röntgenstrahlen eine Wellenlänge von 0,1 nm - 0,2 nm aufweisen, ist die Wellenlänge der Elektronen um 2-3 Größenordnungen kleiner und damit die Ausbreitungskugel wesentlich größer. Als Konsequenz ist die Ewald-Kugel in reziproken Raum über einen großen Bereich als nahezu flach anzusehen und eine Vielzahl von Reflexen sind im Beugungsbild zu beobachten. Man betrachte hierzu die Abbildung 1.11, die einen 2-dimensionalen Schnitt durch den reziproken Raum und einen Ausschnitt der Ewald-Kugel zeigt. Die zu erwartende Intensität der Reflexe im Beugungsdiagramm ist abhängig vom Überlapp zwischen

Ewald-Kugel und reziproken Gitterpunkt und in der Abbildung durch unterschiedliche Radien der Punkte dargestellt. Ferner zeigt die Abbildung die Lauezonen. Um die Begrifflichkeiten hier klar darzulegen muss zunächst die Zonenachse definiert werden. Sie stellt die gemeinsame Gerade von zwei oder mehr Ebenen dar und häufig ist bei Elektronenbeugungsexperimenten der einfallende Strahl parallel oder nur leicht verkippt zu dieser Zonenachse. In diesem Zusammenhang definiert eine Zone alle Ebenen, die eine Richtung enthalten.

In einem Beugungsbild zu einer gewählten Zonenachse findet man ein Abbild eines Ausschnitts einer Ebene des reziproken Gitters. Die reziproken Gitterpunkte  $\vec{q}$ , die zu diesem Beugungsbild beitragen, genügen der sogenannten Zonengleichung [28, 89]

$$\vec{q} \cdot \vec{t} = hu + kv + it + lw = 0, \quad (1.26)$$

wobei  $\vec{t}$  der Zonenachsenvektor ist. Seine Länge entspricht dem Netzebenenabstand der zum Elektronenstrahl senkrechten Ebenenschar. Weitere zu dieser abgebildeten Ebene parallele Ebenen schneiden ebenfalls die für Elektronenbeugung sehr große Ewald-Kugel und die zugehörigen reziproken Gitterpunkte werden entsprechend im Beugungsbild zu finden sein. Sie genügen im allgemeinen der erweiterten Gleichung

$$\vec{q} \cdot \vec{t} = hu + kv + it + lw = N, \quad (1.27)$$

wobei  $N$  eine natürliche Zahl ungleich Null ist. Die im Beugungsdiagramm ringförmige Anordnung von Reflexen dieser reziproken Gittervektoren nennt man die Lauezonen höherer Ordnung (engl.: **higher order laue zones**, kurz: HOLZ). Die Nummerierung der Lauezonen beginnt bei der nullten Lauezone (engl. **zero order laue zone**, kurz: ZOLZ) und folgt weiter entsprechend  $N$ , z.B. FOLZ (SOLZ) für Lauezone erster (zweiter) Ordnung (engl.: **first (second) order laue zone**). Die inverse Länge des Zonenachsenvektors  $\vec{t}$  entspricht damit aufgrund der Dualität zwischen Realraum und reziproken Raum dem Abstand zwischen diesen einzelnen reziproken Gitterebenen, also z.B. der Distanz zwischen der ZOLZ und der FOLZ. Die HOLZ spielen insbesondere bei der Beugung mit konvergenten Elektronenstrahlen eine Rolle. Die Methode wird in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt und fand im Rahmen der Untersuchung der Nanosäulen (Kapitel 4) Verwendung.

## **RHEED**

Die Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexionsgeometrie stellt die weitverbreiteste *In-situ*-Untersuchungsmethode für die Molekularstrahlepitaxie (siehe Abschnitt 2.1.2) dar. Es werden Elektronen mit einer Energie zwischen 5 keV - 50 keV (Wellenlänge 17 pm - 5 pm) unter flachem Einfall  $1^\circ - 3^\circ$  auf die Probenoberfläche geleitet. Der flache Einfall auf die Probenoberfläche bedeutet im allgemeinen theoretisch eine geringe Eindringtiefe in das Material, womit die Amplitude der atomaren Streuung klein ist, der Energieverlust an Sekundärelektronen gegen Null geht und man hier in erster Näherung mit der kinematischen Beugungstheorie arbeiten kann. Es sei jedoch erwähnt, dass in der Realität [90, 91] die Elektronen häufig tiefer in das Material eindringen und man Vielfachstreuung berücksichtigen sollte. Diese hat im Wesentlichen Einfluss auf die Intensitätsverteilung über die einzelnen Punkte des Beugungsbildes, was für die Analyse in dieser Arbeit keine weitere Rolle spielt. Für eine grundlegende Betrachtung z.B. bzgl. der Periodizität der Abstände genügt eine kinematische Betrachtung. Insbesondere ist die Periodizität mit Hilfe der Bragg-Gleichung (1.19) aus dem Beugungsbild, das im Abstand  $L$  von der Probe aufgenommen wird, ableitbar. Mit  $D/2$  als Abstand zwischen dem Zentrum des Schirms und dem Reflex in der Abbildungsebene ergibt sich der Ebenenabstand zu

$$d_{hkl} = \frac{2\lambda L}{D}. \quad (1.28)$$

Eine Skizze hierzu kann in [84] gefunden werden.

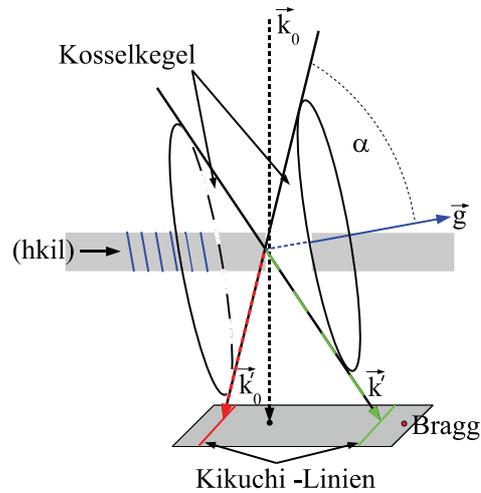
Das zu erwartende Beugungsbild ist stark von der Art der Wechselwirkung mit der Probe oder besser gesagt von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängig. Das Beugungsbild einer idealen, atomar glatten Oberfläche zeigt auf den Laue-Kreisen angeordnete Punkte. Für eine reale, schwach gestufte Oberfläche sind statt der Punkte leicht ausgedehnte Streifen zu erwarten, die aber weiterhin auf den Laue-Kreisen angeordnet sind. Bei einer rauen Oberfläche mit einer Vielzahl von Inseln oder anderen Oberflächencharakteristika kann nicht mehr von Reflexion im eigentlichen Sinne gesprochen werden. Die Inseln werden vielmehr durchstrahlt, sodass ein Transmissionsanteil (Volumenanteil) zum Beugungsbild hinzukommt. In der Regel sind solche Beugungsbilder fleckig und verlieren an Ordnung. Für einen Überblick über zu erwartende Beugungsmuster in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit ist die Fachliteratur [82–84, 92] heranzuziehen. Die Besonderheiten im Beugungsbild einer Oberfläche, die sowohl glatte Segmente als auch Nanosäulen aufweist, sind im Abschnitt 4 dargestellt.

## **TEM**

Die Transmissionselektronenmikroskopie kann in unterschiedlichen Modi betrieben werden, wie es im Abschnitt 2.2.1 vorgestellt wird. Die Energie der Elektronen ist hierbei nochmals deutlich höher als beim RHEED und liegt normalerweise im Bereich von 120 keV – 400 keV [28, 89]. Die Wellenlänge ist entsprechend im Bereich von 3,35 pm bis 1,64 pm, was aufgrund von  $|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$  zu einer sehr großen und am Ursprung des reziproken Raumes flachen Ewald-Kugel führt. Die gebeugten Strahlen sind unter diesen Bedingungen nahezu parallel zum einfallenden Strahl und es wird im Wesentlichen Vorwärtsstreuung beobachtet. Die Annahme von elastischer Einfachstreuung ist bei der Durchstrahlung von Objekten mit Elektronen aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Strahl und Probe nur bis zu einer gewissen Dicke realistisch. Mit zunehmend zu durchstrahlendem Material wird die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung und vor allem auch inelastische Streuprozesse größer. Im allgemeinen ist hier die Anwendung der dynamischen Beugungstheorie erforderlich. Hier soll jedoch nur ein Spezialfall der Mehrfachstreuung charakteristisch vorgestellt werden, die in Beugungsdiagrammen auftretenden Kikuchi-Linien.

Für das Auftreten dieser Kikuchi-Linien ist ein Zweifachstreuprozess verantwortlich, wobei eine elastische Braggstreuung auf einen inelastischen, durch einen geringen Energieverlust geprägten Streuprozess folgt. Die Bewegungsrichtung der inelastisch gestreuten Elektronen ist über den Wellenvektor  $\vec{k}_0'$  gegeben, dessen Länge sich aufgrund des geringen Energieverlustes und der damit verbundenen Zunahme der Wellenlänge nur unwesentlich gegenüber dem einfallenden Strahl  $\vec{k}_0$  ändert. Ein großer Anteil der inelastisch gestreuten Elektronen trägt normalerweise zum diffusen Hintergrund des Beugungsbildes bei. Liegt der Wellenvektor  $\vec{k}_0'$  eines inelastisch gestreuten Elektronenstrahls jedoch auf dem Mantel des sogenannten Kossel-Kegels, erfahren diese Elektronen elastische Braggstreuung an den gleichen Gitterebenen wie der einfallende Strahl  $\vec{k}_0$ . Der Kossel-Kegel ist durch den

**Abbildung 1.12:** Geometrie der Kossel Kegel. Die grüne Linie entspricht der Elektronenüberschuss-Kikuchi-Linie, die rote der Elektronenmangel-Kikuchi-Linie. Ein Teil der einfallenden Elektronen  $\vec{k}_0$  wird inelastisch gestreut, sodass neue einfallende Strahlen  $\vec{k}'_0$  entstehen. (nach [93])



reziproken Gittervektor  $\vec{g}$  der streuenden (hkil)-Ebenen als Kegelachse und den Öffnungswinkel  $\alpha = \pi/2 - \theta$  zwischen  $\vec{k}'_0$  und  $\vec{g}$  vollständig definiert (siehe Abbildung 1.12). Es ist  $\theta$  der Braggwinkel. Der Bragg reflektierte Strahl mit Wellenvektor  $\vec{k}'$  liegt ebenfalls auf einem analogen Kegel und verläuft in der durch den reziproken Gittervektor  $\vec{g}$  und den einfallenden Strahl  $\vec{k}'_0$  aufgespannten Ebene. Dies führt aufgrund einer Ansammlung von Elektronen in Richtung  $\vec{k}'$ , in der Beugungsebene zu einem gegenüber dem diffusen Hintergrund helleren Punkt, während in Transmission eine Verarmung auftritt, also ein dunklerer Punkt entsteht. Aufgrund der Rotationssymmetrie des Kegels und dem beliebig gewählten Strahl  $\vec{k}'_0$  muss vielmehr von einer hellen, hyperbelförmigen Linie mit Elektronenüberschuss (engl.: excess line, grüne Linie in Abbildung 1.12) und einer Linie mit Elektronenmangel (engl.: deficit line, rote Linie in Abbildung 1.12) gesprochen werden. Bedingt durch die hohen Beschleunigungsspannungen und damit den kleinen Braggwinkeln  $\theta$ , ist die Biegung dieser beiden sogenannten Kikuchi-Linien in Beugungsbild jedoch in der Regel verschwindend klein. Der Winkelabstand zwischen diesen beiden Linien beträgt  $2\theta$ . Die beiden Kegel werden entsprechend als Elektronen-Überschuss-(Kossel-)Kegel (engl.: excess cone) bzw. Elektronen-Mangel-Kegel (engl.: deficit cone) bezeichnet [28, 89, 93].

Die Kossel-Kegel stehen in fester Beziehung zum Kristall. Eine kleine Verkipfung des Kristalls im Bezug auf den einfallenden Strahl führt damit zum Wandern der Kikuchi-Linien in der Beugungsebene, wogegen die Positionen der Reflexe des Primärstrahls  $\vec{k}_0$  und des Bragg gebeugten Strahls  $\vec{k}$  unverändert bleiben. Bei optimaler Braggorientierung der Gitterebenen verläuft die hellere der Kikuchi-Linien durch den Braggreflex, die andere durch den Nullstrahlreflex. Die Kikuchi-Linien werden z.B. im Kapitel 4 eine Rolle spielen.

---

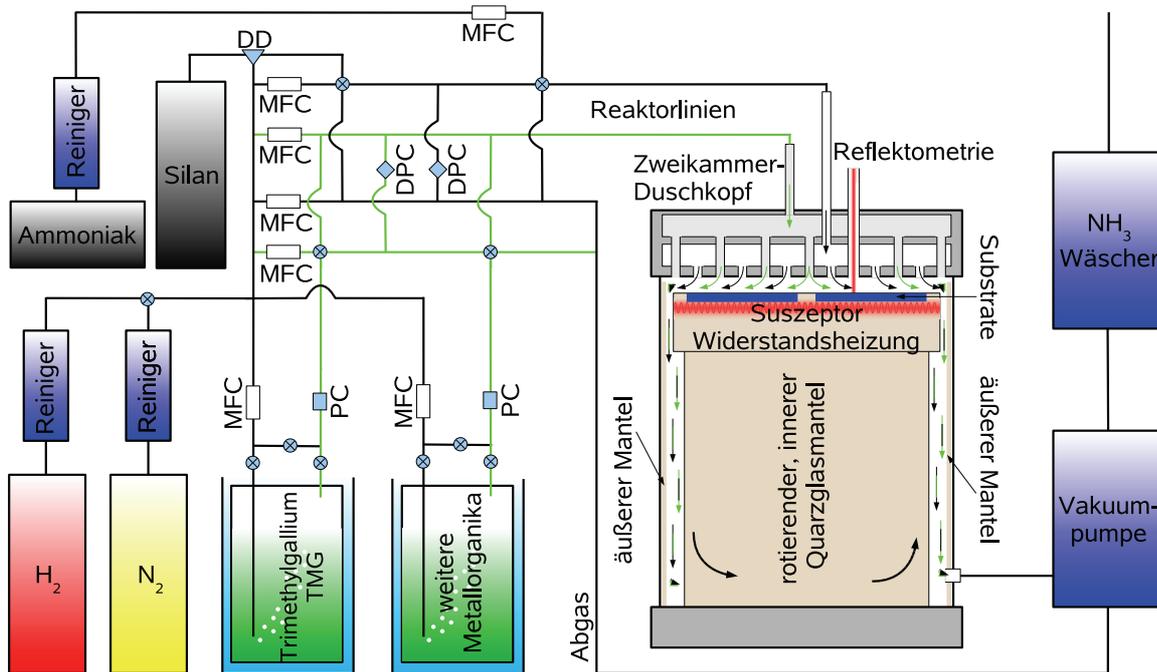
# **Kapitel 2**

## **Experimentelle Methoden**

Dieses Kapitel befasst sich mit den für diese Arbeit verwendeten Methoden und Verfahren, die zur Herstellung und Charakterisierung der unterschiedlichen Proben eingesetzt wurden. Im ersten Teil werden die für die Gruppe-III-Nitride relevanten epitaktischen Wachstumsmethoden vorgestellt, wobei auf die Funktionsweise, bzw. auf den Aufbau der Reaktoren eingegangen wird und Vor- und Nachteile der jeweiligen Methode hervorgehoben werden. Das zweite Unterkapitel 2.2 beschäftigt sich anschließend mit den wesentlichen, zur Charakterisierung verwendeten Analyse- und Messverfahren. Da es für eine Person unmöglich ist alle Analysemethoden selbst zu beherrschen, fanden einige Messungen in enger Kooperation mit Dritten statt. Die jeweiligen Personen und Arbeitsgruppen werden an gegebener Stelle erwähnt. Auf eine Darlegung der Technologie zur Prozessierung von Laserdioden wird hier verzichtet, eine sehr ausführliche Darstellung ist in der Dissertation von Jens Dennemarck [5] zu finden.

### **2.1 Wachstumsmethoden**

Für den größten Teil der für diese Arbeit hergestellten Proben fand die metallorganische Dampfphasenepitaxie (engl.: **metal-organic vapor-phase epitaxy**, kurz: MOVPE) Verwendung. Es liegt daher das Hauptaugenmerk des Abschnittes 2.1.1 auf einer ausführlichen und detaillierten Beschreibung dieser Methode. Ein wesentlicher neuer Ansatz, der sich durch die Kapitel 4 und 5 zieht, war der Versuch, verschiedene Wachstumsmethoden zu kombinieren. So konnten z.B. GaN Nanosäulen auf in der MOVPE nitridierten und mit GaN-Inseln versehenem *r*-plane Saphir Trägermaterial (im folgenden wird der aus dem Lateinischen stammende Begriff *Substrat*, was soviel wie "das darunter Gelegene" heißt, verwendet) mittels der Molekularstrahlepitaxie (engl.: **molecular beam epitaxy**, kurz: MBE) gewachsen werden. Eine Analyse dieser Strukturen ist in Kapitel 4 zu finden und die Grundlagen der MBE werden im Abschnitt 2.1.2 behandelt. Das homoepitaktische Wachstum von La-



**Abbildung 2.1:** Prinzipskizze einer metallorganischen Dampfphasenepitaxieanlage. Auf der linken Hälfte der Skizze sind das Gasleitungssystem mit den zugehörigen Quellen und insbesondere die Bubbler dargestellt. Die Abkürzungen MFC, PC und DPC stehen für Massenflussregler, Druckregler und Differenzdruckregler, während DD eine doppelte Verdünnungsstufe bezeichnet. Die rechte Hälfte der Skizze verdeutlicht den Gasfluss im Reaktor, vom Zweikammerduschkopf über die Probenoberfläche bis hin zum Ammoniak-Wäscher (Teile nach [94]).

serstrukturen auf mittels Hydridgasphasenepitaxie (engl.: **hydride vapour phase epitaxy**, kurz: HVPE) hergestellten GaN-Substraten stellt eine weitere, wenn auch geläufigere Variante dieses Ansatzes dar. Da diese Substrate kommerziell erworben wurden, soll auf die HVPE nur kurz für das grundlegende Verständnis in Abschnitt 2.1.3 eingegangen werden. Außerdem findet sich dort auch ein Vergleich zum ammonothermalen Wachstum, welches äußerst vielversprechend für die Herstellung von hochwertigen GaN-Substraten mit bisher unerreichter Qualität ist.

### 2.1.1 Metallorganische Dampfphasenepitaxie

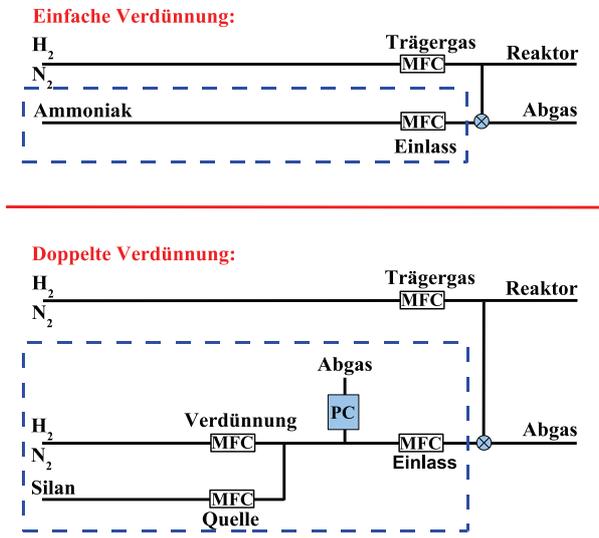
Die metallorganische Dampfphasenepitaxie (auch engl.: **metal-organic chemical vapor deposition**, kurz: MOCVD) wurde im Jahre 1968 von H. M. Manasevit und W. I. Simp-

son entwickelt [95]. Ihre erste Veröffentlichung zu diesem Thema im Jahre 1969 trug den Namen "The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials" [96]. Heute ist die MOVPE das Verfahren mit dem kommerziell Galliumnitrid-Strukturen, wie z.B. Laser, LEDs oder Transistoren und Sensoren hergestellt werden. Die Gründe liegen auf der einen Seite in den hohen erreichbaren Wachstumsraten von bis zu  $10 \mu\text{m}/\text{h}$ , was die MOVPE deutlich von der MBE unterscheidet. Zum anderen besteht die Möglichkeit, Schichtfolgen mit einer Genauigkeit von einer Monolage zu wachsen, was durch ein schnelles Umschalten zwischen den verschiedenen Ausgangsstoffen und einer Variation der Flussverhältnisse realisiert wird. Schließlich spielt sicherlich auch der moderate Wartungsaufwand, da auf ein Hochvakuum verzichtet werden kann, und die einfache Skalierbarkeit zwischen Forschungsreaktor und Großsystem eine Rolle für einen Einsatz dieser Methode in der Industrie. Einzig nachteilig sind die relativ hohen Kosten für die Verbrauchsmittel und Filter, da sämtliche Ausgangsstoffe, egal ob Hydrid, Metallorganika oder Trägergas (Wasserstoff  $\text{H}_2$  bzw. Stickstoff  $\text{N}_2$ ), ultrarein vorliegen müssen. Ferner liegt ein gewisses Gefahrenpotential aufgrund der verwendeten Chemikalien vor. Im Vergleich zum Arsenid-Wachstum bleiben die zu ergreifenden Sicherheitsmaßnahmen jedoch in einem überschaubaren Rahmen. Lediglich die leichte Entflammbarkeit bzw. die geringen unteren Explosionsgrenzen von z.B. Wasserstoff erfordern Sicherheitsmaßnahmen wie Detektoren und hinreichende Abluftmengen. Die giftigen Reaktionsstäube und der nicht verbrauchte Ammoniak müssen aus dem Abgas herausgefiltert werden.

### **Reaktor und Quellen**

Bei dem in Bremen verwendeten MOVPE-System der Firma Thomas Swan Scientific Equipment Limited (1999 von der Aixtron AG übernommen) handelt es sich um einen vertikal ausgerichteten, direktgekoppelten Zweikammer-Duschkopfreaktor in dem maximal drei 2" Substrate gleichzeitig homogen bewachsen werden können. Eine Prinzipskizze des Reaktors ist zusammen mit dem Gaszuführungs- und Abgassystem in Abbildung 2.1 dargestellt. Als Ausgangsstoffe (engl.: precursor) für das MOVPE-Wachstum der Gruppe-III-Nitride dienen Hydride und metallorganische Verbindungen. Zu den Hydriden zählt unter anderem der Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), der als Stickstofflieferant wirkt. Elementarer Stickstoff ist ein inertes Gas und kann somit nicht für das Wachstum verwendet werden. Der Ammoniak gelangt meist unverdünnt nach passieren eines Feuchtigkeitsminderers und gesteuert über einen Massenflussregler (engl.: mass flow controller, kurz: MFC) über eine einfache Verdünnungsstufe (siehe Abbildung 2.2 oben) in den Reaktor. Die dort herrschenden Wachstumstemperaturen im Bereich von 823 K bis 1373 K ( $550^\circ\text{C}$  -  $1100^\circ\text{C}$ ) liegen oberhalb der thermischen Zersetzungstemperatur von mindestens 723 K ( $450^\circ\text{C}$ ) für Ammoniak, so dass atomarer Stickstoff zur Verfügung steht [97]. Es sei angemerkt, dass gerade bei niedrigen Temperaturen nur ein sehr geringer Anteil des Ammoniaks dissoziiert, was die besonders hohen V/III-Verhältnisse in gängigen MOVPE Prozessen erklärt. Der prozentuale Anteil an zersetztem Ammoniak steigt mit der Temperatur und bei Anwesenheit von geeigneten

metallischen Katalysatoren an [98].



**Abbildung 2.2:** Prinzipskizze einer einfachen (oben) und einer doppelten (unten) Verdünnungsstufe in einem MOVPE-Reaktor am Beispiel von Ammoniak und Silan. Die Abkürzungen MFC und PC bezeichnen einen Massenfluss- bzw. einen Druckregler.

wird allerdings nach der ersten Mischung der Gase der Fluss zum Reaktor durch einen weiteren Massenflussregler eingestellt und das überflüssige Gas durch einen Druckregler (engl.: **p**ressure **c**ontroller, kurz: PC) in die Abgaslinie abgelassen. Der sich aus dieser Anordnung ergebende, effektive molare Fluss  $f_{dd}$  in den Reaktor lässt sich allgemein entsprechend

$$f_{dd} = \underbrace{\frac{F_{\text{quel}}}{F_{\text{quel}} + F_{\text{verd}}} \cdot F_{\text{einl}} \cdot C_{\text{quel}}}_{F_{\text{ges}}} \cdot 44,62 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (2.1)$$

berechnen. Dabei ist  $F_{\text{ges}}$  der gesamte Volumenfluss des jeweiligen Ausgangsstoffes am Reaktor und  $F_{\text{quel}}$ ,  $F_{\text{verd}}$  und  $F_{\text{einl}}$  die Volumenflüsse an den MFC von der Quelle, der Verdünnung und des Einlasses in die Reaktor- bzw. Abgasleitung und  $C_{\text{quel}}$  die Konzentration des Materials in der Quelleleitung. Der konstante Umrechnungsfaktor  $44,62 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3}$  gibt den Übergang vom Volumen- zum molaren Fluss wieder. Der molare Fluss von Ammoniak in der einfachen Verdünnungsleitung kann hingegen direkt über das molare Volumen eines idealen Gases berechnet werden. Das Prinzip der doppelten Verdünnung wird auch für andere Quellen wie z.B. Trimethylgallium verwendet.

Die zweite verwendete Hydridverbindung ist das Silan ( $\text{SiH}_4$ ), das zur n-Dotierung eingesetzt wird und in mit Wasserstoff zu 100 ppm (engl.: parts per million) verdünnter Form vorliegt, siehe entsprechend Tabelle 2.1. Da in der Regel zum Dotieren noch geringere Mengen notwendig sind, kann eine weitere Senkung der Konzentration durch erneutes Verdünnen mit Wasserstoff oder Stickstoff innerhalb des Gas-systems mit einer sogenannten doppelten Verdünnungsstufe (engl.: double dilution line) vorgenommen werden. Abbildung 2.2 zeigt einen Vergleich zwischen einer doppelten und einfachen Verdünnungsleitung, wobei die Unterschiede durch den gestrichelten Rahmen hervorgehoben werden. In einer einfachen Verdünnungslinie ändern sich die molaren Flüsse in den Reaktor nicht mit dem zugeführten Trägergas. Vielmehr dient hier das Trägergas dazu, einen höheren und konstanten Volumenfluss zu gewährleisten. In der doppelten Verdünnungs-

| Element    | Verbindung                                          | chem. Formel                                     | Aggregatzustand | Schmelzpunkt          | Dichte                              | Bubblersdruck        | Bubblertemp.      | Dampfdruck             |
|------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------|------------------------|
| Gallium    | Trimethylgallium (TMG)                              | Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | flüssig         | 288,95 K<br>-15,8 °C  | 1,1 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  | 200 kPa<br>1500 Torr | 273,15 K<br>0 °C  | 9,17 kPa<br>68,8 Torr  |
| Gallium    | Triethylgallium (TEG)                               | Ga(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>  | flüssig         | 191,85 K<br>-82,3 °C  | 1,06 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ | 200 kPa<br>1500 Torr | 273,15 K<br>0 °C  | 0,68 kPa<br>5,1 Torr   |
| Aluminium  | Trimethylaluminium (TMA)                            | Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | fest            | 288,45 K<br>15,3 °C   | 0,75 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ | 200 kPa<br>1500 Torr | 293,15 K<br>20 °C | 1,16 kPa<br>8,7 Torr   |
| Indium     | Trimethylindium (TMI)                               | In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | fest            | 361,15 K<br>88 °C     | 1,57 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ | 120 kPa<br>900 Torr  | 298,15 K<br>25 °C | 0,34 kPa<br>2,58 Torr  |
| Magnesium  | Bis-Cyclopentadienyl-Magnesium (Cp <sub>2</sub> Mg) | (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mg | fest            | 449,15 K<br>176 °C    | 1,1 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  | 120 kPa<br>900 Torr  | 298,15 K<br>25 °C | 0,009 kPa<br>0,07 Torr |
|            |                                                     |                                                  |                 | Siedepunkt            |                                     | Lösung               | Manteltemp.       |                        |
| Silizium   | Silan                                               | SiH <sub>4</sub>                                 | gasförmig       | 161,05 K<br>-112,1 °C | 1,35 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ | 10 ppm<br>100 ppm    |                   |                        |
| Stickstoff | Ammoniak                                            | NH <sub>3</sub>                                  | gasförmig       | 240,15 K<br>-33 °C    | 0,77 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ |                      | 293,15 K<br>20 °C | 857 kPa<br>6430 Torr   |

**Tabelle 2.1:** Ausgangsstoffe für das GaN-Wachstum an der MOVPE-Anlage in Bremen. Die wichtigsten Parameter für die Metallorganika sind im oberen Teil der Tabelle zusammengefasst. Neben der Bezeichnung der metallorganischen Verbindung und der zugehörigen chemischen Formel gibt die Tabelle die Aggregatzustände und Dichten bei 273,15 K (0 °C) und Atmosphärendruck, sowie die Schmelzpunkte wieder. Ferner sind die für die Bremer-MOVPE typischen Bublertemperaturen und -drücke der einzelnen Quellen aufgelistet. Der Dampfdruck wurde für jede Verbindung entsprechend der vorherrschenden Bublertemperatur berechnet. Man beachte, dass TMA bei den von uns verwendeten Temperaturen flüssig vorliegt. Die Hydride sind im unteren Teil der Tabelle zu finden, wobei der Schmelz- durch den Siedepunkte ersetzt ist und außerdem die Manteltemperatur für Ammoniak und der Grad der Verdünnung in Wasserstoff für Silan (Einheit: ppm, engl. part per million) aufgelistet sind. Die Angaben für die Metallorganika stammen aus [99, 100] und die für die Hydride wurden [97, 101] entnommen.

Zur Zeit sind am Bremer Reaktor die Metallorganika (MO) Trimethylgallium (TMG), Trimethylaluminium (TMA) und Trimethylindium (TMI) als Gruppe-III-Ausgangsstoffe und Bis-Cyclopentadienyl-Magnesium (Cp<sub>2</sub>Mg) für die p-Dotierung installiert. Insbesondere stehen zwei TMG und TMI Quellen zur Verfügung, während im Moment auf eine Triethylgallium (TEG) Quelle verzichtet wird. Die Metallorganika befinden sich in Metallzylindern, sogenannten Bubbler, die über ein Wasser- oder Alkoholbad auf die gewünschte Temperatur  $T$  im Bereich von 273 K - 313 K (0 °C - 40 °C) geheizt oder gekühlt werden. Der Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{MO}}$  der flüssigen Metallorganika hängt direkt von der Umgebungstemperatur ab und wird im Allgemeinen entsprechend

$$\log(p_{\text{MO}}) = a - \frac{b}{T} \quad (2.2)$$

berechnet [100]. Dabei sind  $a$  und  $b$  materialspezifische Dampfdruckkonstanten. Für die festen Quellmaterialien ist der treibende Prozess die Sublimation, die zum einen langsamer abläuft und der zum anderen eine kompliziertere Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes zu Grunde liegt. In einer ersten Näherung kann jedoch auch hier mit der Gleichung 2.2 gearbeitet werden. Jeder Bubbler verfügt über ein Handeinlass- und ein Handauslassventil. Auf der Eingangsseite stellt ein MFC den Fluss  $F_{\text{tg}}$  ein, mit dem das Trägergas (Wasserstoff H<sub>2</sub> oder Stickstoff N<sub>2</sub>) auf der Unterseite des Zylinders eintritt. Beim anschließenden Durchfließen löst das Trägergas entsprechend der Gleichgewichtsdampfdrücke die festen oder flüssigen Metallorganika (siehe Abb. 2.1). Auf der Ausgangsseite wird der Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$  im Bubbler über einen Druckregler derart geregelt, dass sich der molare Fluss  $f_{\text{bub}}$  aus dem Bubbler über

$$f_{\text{bub}} = \frac{p_{\text{MO}}}{p_{\text{ges}}} \cdot F_{\text{tg}} \cdot 44,62 \frac{\mu\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (2.3)$$

berechnet. Bei einem konstanten Druck und kontinuierlichen Fluss durch den Bubbler stellt sich so nach einer vom Material und im Besonderen dessen Aggregatzustand abhängiger Zeit ein stabiles dynamisches Gleichgewicht ein. Wird hingegen eine Quelle für den jeweiligen Wachstumslauf nicht benötigt, bleiben die Handventile geschlossen und das Trägergas fließt über eine Nebenleitung direkt in das Abgassystem. Die Aggregatzustände, typischen Bubbler-Drücke und -Temperaturen, Schmelzpunkte, Dichten und Dampfdrücke sowie die chemischen Formeln der Metallorganika können Tabelle 2.1 entnommen werden.

Das Bremer MOVPE-System verfügt über drei Reaktor- und Abgasleitungspaare, ein Paar für die Hydride und zwei Paare für die Metallorganika. Ein Differenzdruckregler (engl.: **differential pressure controller**, kurz: DPC) sorgt dafür, dass die zusammengehörenden Abgas- und Reaktorleitungen stets auf dem gleichen Druck liegen, wobei der Druckausgleich über eine automatische Variation des Trägergasflusses durch die Abgasleitung geregelt wird. Der Aufbau ist in Abb. 2.1 dargestellt und bietet mehrere Vorteile. Zum einen kann sich ein stabiles dynamisches Gleichgewicht in den Bubbler ausbilden, ohne dass Gasgemische unbekannter Konzentration in den Reaktor gelangen, da alle Gase zunächst in den Abgasleitungen fließen. Beim anschließenden Umschalten eines Ausgangsstoffes von der Abgas-

auf die Reaktorleitung (oder umgekehrt) treten keine Druckschwankungen auf. Und schließlich finden keine Vorreaktionen, wie z.B. Staubbildung in den Gasleitungen statt, da die im Trägergas gelösten metallorganischen Verbindungen und die Hydride in unterschiedlichen Leitungen in den Zweikammer-Duschkopf (siehe Abb. 2.1 rechter Teil) gelangen. Beide Kammern des Duschkopfes verfügen über eine Vielzahl von kleinen, gleichmäßig verteilten Einlassöffnungen, so dass die Gase homogen über den aus Graphit bestehenden und mit Siliziumcarbid bedeckten, drehbaren Probenhalter (engl.: susceptor) strömen. In dem kleinen Bereich zwischen Duschkopf und Probenoberfläche (Abstand kleiner einem Zentimeter) ereignet sich der erste Kontakt zwischen den Reagenzien, wobei die metallorganischen Moleküle und die Hydride thermisch entsprechend der Wachstumstemperatur dissoziieren. Die statische resistive Heizung befindet sich unterhalb des Probenhalters und wird separat mit Wasserstoff oder Stickstoff gespült. Durch aus Quarz bestehende Mäntel wird ein Kontakt von Ammoniak mit der Heizung oder den Edelstahlreaktorwänden verhindert um unerwünschte Reaktionen und eine Beschädigung des Systems zu vermeiden. Ferner werden sowohl die Reaktorwände, als auch der Duschkopf mit Wasser gekühlt, so dass die kompakte Form nur wenig Spielraum für in-situ Untersuchungen zulässt. Auf der anderen Seite können Methoden wie die Beugung hochenergetischer Elektronen an einem MOVPE-Reaktor nicht verwirklicht werden, da die freie Weglänge der Elektronen bei den vorherrschenden Drücken im Bereich von 6,6 kPa - 93 kPa kleiner einem Millimeter und damit zu gering ist. Daher steht mit der Reflektometrie nur eine einzige Untersuchungsmethode während des Wachstums am Bremer System zur Verfügung. Hier sind jedoch prinzipiell zwei unterschiedliche Ausführungen verwendbar. Zum einen kann das monochromatische Licht einer 670 nm Laserdiode zur Untersuchung der Probe herangezogen werden, was den Vorteil eines hohen Signal zu Rauschverhältnisses bietet. Die Limitierung auf eine einzige Wellenlänge ist jedoch besonders für das Wachstum von Mehrschichtsystemen eher nachteilig. Das EpiR-DA-TT-System der Laytec GmbH nutzt eine Weißlichtlampe, die den spektralen Bereich von 300 nm - 830 nm ( $\approx 1,5 \text{ eV} - 4,1 \text{ eV}$ ) abdeckt. Neben der spektral aufgelösten Reflektometrie verfügt dieses System über ein Emissivität korrigiertes Pyrometer.

Metallorganika, die über die Abgasleitung abfließen, werden in der sogenannten Pyrolyseheizzone aufgespalten. Dabei entstehen ungefährliche Kohlenwasserstoffe, die in die Abluft eingeleitet werden und Metallionen, die in entsprechenden Filtern aufgefangen werden. Der nicht verbrauchte Ammoniak wird im Nasswäscher (engl.: scrubber) in Verbindung mit Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat entsprechend



neutralisiert.

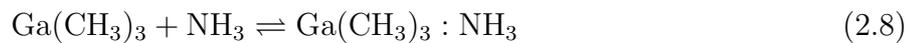
### **MOVPE Wachstum**

Der Wachstumsprozess in einer MOVPE Anlage ist hochgradig komplex, da eine Vielzahl unterschiedlicher physikalischer Mechanismen beteiligt sind. Die Thermodynamik stellt die

treibende Kraft der Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht dar und beschreibt das Zusammenspiel der verschiedenen Phasen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Die aus der physikalischen Chemie bekannte Kinetik oder besser Reaktionskinetik gibt Aufschluss über die Raten, mit denen die einzelnen Reaktionen zwischen den MO und den Hydriden vonstatten gehen. Ferner spielen die Hydrodynamik und der mit ihr gekoppelte Massentransport eine wichtige Rolle. In der Hydrodynamik wird der Flusstransport der Materialien aus den Quellen zum Substrat und insbesondere die Strömung der Gase im Reaktor behandelt. Aus ihr folgt schließlich, dass sich aufgrund des Gasflusses eine Grenzschicht oberhalb des Substrates ausbildet, über bzw. in der die ersten Dissoziationen der Ausgangsstoffe bedingt durch die hohe Temperatur des Substrates ablaufen. Die schrittweise, temperaturabhängige Dissoziation der Metallorganika ist in folgenden Gleichungen (2.5)-(2.7) für TMG dargestellt [100].



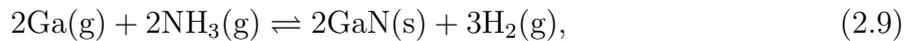
Es sei aber darauf hingewiesen, dass dies die einfachste Form der Dissoziation ist, während in einer mit Ammoniak angereicherten Atmosphäre zunächst größere Moleküle entsprechend



entstehen, die anschließend in der Nähe der Kristalloberfläche in mehreren Schritten zu gasförmigem Gallium zerfallen. Der Ammoniak dient hier also zunächst als Katalysator der Reaktion. Eine detaillierte Abhandlung zu den Reaktionen in der Gasphase kann in der Veröffentlichung von Harafuji et al. [102] gefunden werden. Der Massentransport der Ausgangsstoffe bzw. der teilweise dissoziierten Moleküle über und durch die Grenzschicht zur Kristalloberfläche geschieht mittels Diffusion und hängt damit von der Größe der Moleküle, der Temperatur, dem Druck, der Flussgeschwindigkeit und der Viskosität der Wachstumsumgebung ab.

Basierend auf den oben genannten Prozessen lässt sich das Wachstum und vor allem die Wachstumsgeschwindigkeit in der MOVPE in drei durch die Temperatur definierte Bereiche einteilen. Bei niedrigen Temperaturen ist das Wachstum durch die Reaktionskinetik begrenzt, die Raten der einzelnen Prozesse - vor allem der Dissoziation etc. - sind der limitierende Faktor beim Wachstum. Daher steigt in diesem Bereich die Wachstumsgeschwindigkeit mit der Temperatur an. Anders verhält es sich bei mittleren Temperaturen, für GaN im Bereich von ca. 1223,15 K bis 1373,15 K (950 °C - 1100 °C). Hier laufen alle beteiligten Prozesse hinreichend schnell ab und sind weitgehend von der Temperatur unabhängig. Hier begrenzt die Diffusion der Materialien durch die Grenzschicht die Geschwindigkeit der Kristallzüchtung. Im letzten, dem Hochtemperaturbereich nimmt die Wachstumsrate mit der Temperatur wieder ab, da nun die Desorption relevant wird. Insbesondere in einer Wasserstoffatmosphäre nimmt das thermische Ätzen mit der Temperatur immer weiter zu,

bis schließlich kein Wachstum mehr möglich ist. Die Standardtemperatur zum Wachstum von GaN liegt im Bereich von 1323,15 K (1050 °C), also im mittleren Temperaturbereich. Die fundamentale Reaktionsgleichung zur Entstehung von Galliumnitrid in einem Duschkopfreaktor lautet



wobei das gasförmige Gallium aus der Dissoziation von den Gleichungen (2.7) und (2.8) stammt [102].

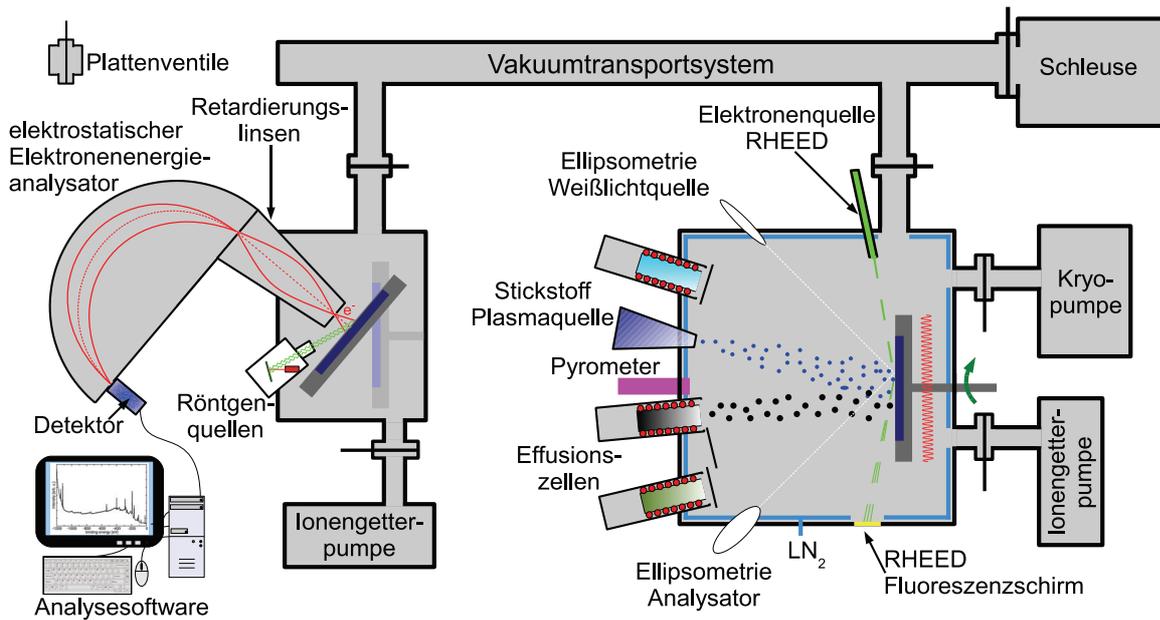
### **2.1.2 Molekularstrahlepitaxie**

Die Molekularstrahlepitaxie wurde 1958 von K.G. Günther [103] als "three temperature methode" entwickelt und zehn Jahre später erstmals von Davey und Pankey erfolgreich auf dünne GaAs-Schichten angewendet [104]. Bei der MBE findet das Kristallwachstum im Gegensatz zur MOVPE im Allgemeinen im Ultrahochvakuum statt. Der Basisdruck liegt im Ruhezustand in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{-8}$  Pa bis  $2 \cdot 10^{-8}$  Pa und wird mittels Turbomolekular- und Kryopumpen und unter Verwendung von Kühlschilden erzeugt. Während des nitridbasierten Wachstums steigt der Druck jedoch aufgrund des verwendeten Stickstoffplasmas auf ca.  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Pa an, so dass die Kristallzüchtung im Hoch- und nicht im Ultrahochvakuum vonstattengeht. Dennoch liegt bei Drücken dieser Größenordnung die freie Weglänge, also die Strecke die ein Teilchen ohne einen Zusammenstoß mit der Umwelt zurücklegen kann, bei ungefähr einem Meter und ist größer als der Kammerdurchmesser.

Für das GaN-Wachstum liegen die hochreinen Ausgangsstoffe in fester oder flüssiger Form vor und sind in Effusionszellen, sogenannten Knudsen-Zellen an die Kammer gekoppelt. Durch Heizwendel werden die Quellenmaterialien bei Temperaturen  $T_Q$  im Bereich von 773 K - 1473 K (500 °C - 1200 °C) zum Verdampfen gebracht, wobei der Teilchenfluss direkt durch die Temperatur eingestellt wird. Mittels beweglicher Bleche, den Shuttern, kann der jeweilige Molekularstrahl gezielt und schnell ( $\leq 100$  ms) unterbrochen werden, so dass eine Genauigkeit von unter einer Monolage beim Wachstum erreicht wird. Stickstoff wird wie bereits erwähnt über ein Plasma angeboten, wodurch sich der Begriff PAMBE (engl.: plasma assisted MBE) geprägt hat.

Die Probe ist drehbar gehalten und wird von der Rückseite über eine Wolfram Widerstandsheizung auf die Wachstumstemperatur  $T_W \leq 1123$  K (850 °C) gebracht, wobei kein direkter mechanischer Kontakt zwischen Probe und Heizung besteht, sondern die Energie über Wärmestrahlung eingekoppelt wird. Dies hat Konsequenzen für breitbandige Materialien wie z.B. Saphir, da sie für Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von  $1 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$  transparent sind. Um die Einkopplung der Wärmestrahlung dennoch zu gewährleisten, werden die Substrate rückseitig mit Titan beschichtet.

Aufgrund der drei in einem MBE-Reaktor vorliegenden Temperaturbereiche, der Effusionszellen, des kalten Vakuums und der geheizten Probenoberfläche kann sich kein isothermaler



**Abbildung 2.3:** Schematischer Aufbau einer Röntgenphotospektroskopie Analysekammer (links) und einer Molekularstrahlepitaxie Wachstumskammer (rechts) mit Vakuumtransportsystem. An der MBE-Kammer sind neben den Quellen auch die in-situ Untersuchungsmethoden dargestellt. (grundlegend nach [105])

Zustand und somit kein globales thermodynamisches Gleichgewicht ausbilden. Die Kristallzuchtung findet weit ab vom Gleichgewicht statt und wird im Wesentlichen durch kinetische Prozesse bestimmt, die durch die Temperaturen  $T_Q$  der Quellen und  $T_W$  der Probe kontrolliert werden. Dennoch wird die kristalline Qualität der gewachsenen Schichten stark von der Ausbildung eines partiellen oder lokalen thermodynamischen Gleichgewichts zwischen dem Substrat und dem wachsenden Film auf einer für das Wachstum relevanten Zeitskala abhängen [84]. Die wesentlichen am Wachstum beteiligten Prozesse sind die Adsorption der auftreffenden Teilchen, die Migration der Atome oder Moleküle über die Oberfläche, der Einbau der Atome in den Kristall und die thermische Desorption der nicht in den Kristall eingebauten Teilchen. Diese Prozesse finden direkt auf bzw. in einem sehr dünnen Film auf der Oberfläche statt, eine Wechselwirkung der Partikel im Vakuum kann aufgrund der großen freien Weglängen ausgeschlossen werden. Eine detaillierte Beschreibung der Prozesse während des Wachstums kann in Lehrbüchern nachgelesen werden [84, 106].

Das Bremer MBE System wurde von der EPI MBE Products Group (heute: Veeco Applied Epi Inc.) hergestellt und besteht aus zwei EPI 930 Wachstumskammern, jeweils eine für das II-VI- bzw. III-V-Materialsystem, und einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: **X**-ray **p**hotoelectron **s**pectroscopy, kurz: XPS) Analysekammer. Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, werden die Proben über ein Vakuumtransportsystem in die einzelnen, durch Plattenventile vom Transportsystem getrennten Kammern eingeschleust. Als Quellenmaterialien für die hier behandelten III-V-Halbleiter werden die Elemente Gallium, Aluminium,

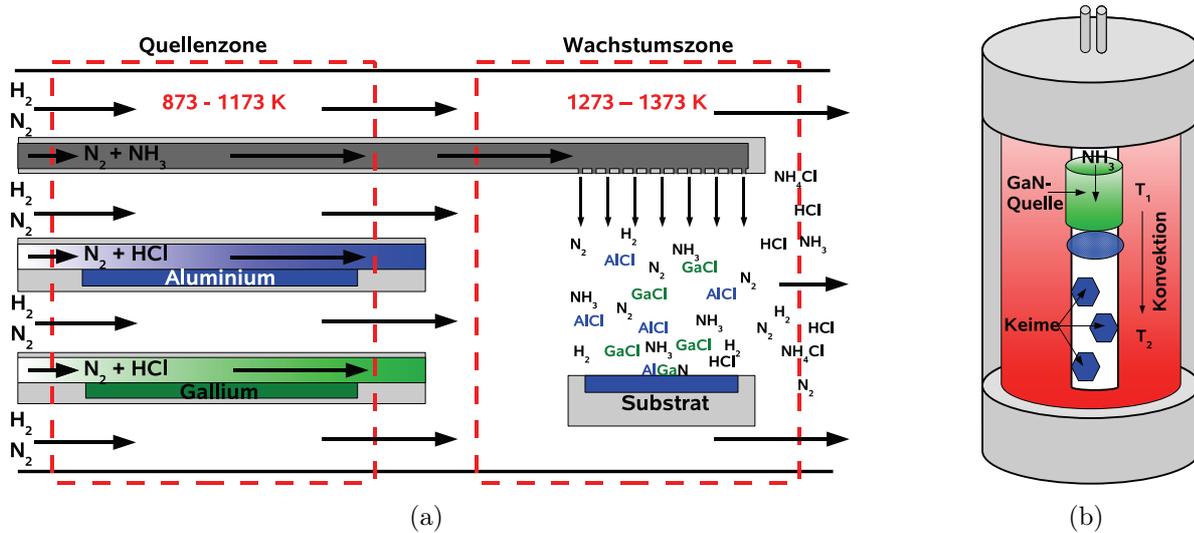
Indium (flüssig) und Magnesium und Silizium (fest) in Knudsen-Zellen bereitgestellt. Ferner verfügt das System über eine Arsen-Crackerzelle um die notwendigen Pufferschichten für die II-VI-Halbleiter zu wachsen [107]. Mittels einer UNI-Bulb Radiofrequenz (rf) Plasmaquelle der Firma Veeco wird molekularer Stickstoff  $N_2$  bei einer Plasmaleistung von typischerweise 300 W zu elementarem Stickstoff N dissoziiert und in die Kammer eingeleitet. Details zur hier nicht diskutierten II-VI-MBE können in den Diplomarbeiten bzw. Dissertationen der AG Hommel nachgelesen werden [105, 107].

Zur Untersuchung der Proben während des Wachstums kann auf eine Reihe von Analysemethoden, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist, zurückgegriffen werden. Die Wachstumstemperatur (bei über 770 K) und die laterale Wärmeverteilung auf der Probe können mittels der Pyrometrie berührungsfrei aus der emittierten, infraroten Wärmestrahlung ermittelt werden. Zur Bestimmung der Schichtdicke oder des Brechungsindex wird die Ellipsometrie verwendet, wobei die Änderung des Polarisationszustandes von einfallenden (linear oder zirkular polarisierten) Licht nach Reflexion an der Probenoberfläche gemessen wird. Schließlich wird die Oberflächenmorphologie der Probe durch Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexionsgeometrie (RHEED) charakterisiert. Das durch elastisch gestreute Elektronen erzeugte Beugungsbild wird auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet und kann mit einer Kamera aufgenommen werden. Parasitäre Reflexe aufgrund von Sekundärelektronen sind in dieser Anordnung nicht zu erwarten, womit auf einen Energiefilter verzichtet werden kann. Details zu den theoretischen Grundlagen und Erläuterungen zu den gängigen Beugungsbildern im RHEED finden sich im Abschnitt 1.2.2. Die in Abbildung 2.3 dargestellte Röntgenphotoelektronenspektroskopiekammer wird in Abschnitt 2.2.4 diskutiert.

### **2.1.3 Hydridgasphasenepitaxie und ammonothermales Wachstum**

Die für das Wachstum der Laserstrukturen (siehe Abschnitt 5) verwendeten, freistehenden GaN-Substrate stammen von der Firma Lumilog und wurden mittels der Hydridgasphasenepitaxie hergestellt. Ein grober Überblick über den Ablauf und die Vorteile dieser Methode sowie über die erzielten Kristallqualitäten ist daher im Folgenden zu finden. Die Ausführungen über das ammonothermale Wachstum vervollständigen diesen Abschnitt zu den geläufigen Epitaxiemethoden für die Gruppe-III-Nitride.

Die Herstellung von hochwertigen, freistehenden Galliumnitrid-Substraten stellte in den letzten 10-15 Jahren das Haupteinsatzgebiet der Hydridgasphasenepitaxie dar. Insbesondere galt die HVPE lange Zeit als die einzige Methode mit der kosteneffektiv hinreichend große Substrate in angemessener Zeit herstellbar waren. Das Wachstum ist mit  $50 \mu\text{m}/\text{h}$  -  $100 \mu\text{m}/\text{h}$  im Vergleich zur MOVPE um nahezu eine Größenordnung schneller, was sich im Wesentlichen durch die einfacheren und schnelleren Reaktionen erklären lässt. Es wird gasförmiger Chlorwasserstoff HCl (Salzsäure) zusammen mit dem Stickstoff-Trägergas bei 873 K bis 1173 K ( $600^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$ ) in der ersten, so genannten Quellenzone des Reaktors, [siehe Abb. 2.4(a)] über elementar vorliegendes, hochreines und flüssiges Gallium geleitet.

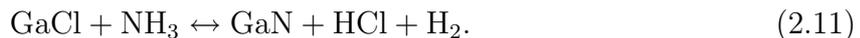


**Abbildung 2.4:** (a) Aufbau der Hydridgasphasenepitaxie. Es ist der Quellenbereich mit den atomaren Ausgangsstoffen, z.B. Gallium oder Aluminium und die Wachstumszone, wo der erste Kontakt zwischen Ammoniak und den beteiligten Metallkomponenten stattfindet, gezeigt. (b) Prinzipskizze einer Autoklave für das ammonothermale Wachstum nach [110].

Es entsteht entsprechend der Reaktionsgleichung



gasförmiges Galliumchlorid und Wasserstoff. In der zweiten, der Wachstumszone, fließt dieses Gasgemisch zusammen mit Ammoniak über das Substrat [Abb. 2.4(a)] und es wächst bei Temperaturen im Bereich von 1273 K bis 1373 K (1000 °C - 1100 °C) GaN, entsprechend



Für den Wachstumsstart finden häufig tensil verspannte, mittels MOVPE auf Saphir abgeschiedene GaN-Pufferschichten Verwendung. Andere Ansätze bedienen sich unterschiedlicher Nukleationstechniken [108] (z.B. AlN-Inseln), wobei auch direkt auf Saphir Schichten mit geringen Fadenversetzungsdichten und hoher kristalliner Qualität erreicht wurden [109]. Die heutzutage kommerziell erhältlichen GaN-Substrate weisen geringe Fadenversetzungsdichten im Bereich von  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  auf. Die Größe der Substrate hängt im Wesentlichen von der gewünschten Kristallrichtung ab. Polare Substrate sind z.B. in Form von 2"- oder 3"-Scheiben erhältlich, wogegen für nicht-polare Richtungen die Probenstücke deutlich kleiner ausfallen, da sie in der Regel aus in *c*-Richtung gewachsenen Zylindern geschnitten werden. Erstere 2"-Scheiben fanden auch in dieser Arbeit ihre Anwendung. Ein Überblick über die verwendeten Substrate ist in Anhang A.3 gegeben.

Der heutige Entwicklungsstand führt die HVPE langsam von einer reinen Substrat-Produktionsmethode fort, da mittlerweile Vielfachschichten mit scharfen Grenzschichten und

Dicken im Bereich von 2 nm realisierbar sind [109, 111]. Selbst Nanodrähte, wenn auch bisher noch nicht aus GaN sondern aus Galliumarsenid sind mit besonders großen Aspektverhältnissen in einer HVPE katalytisch erzeugt worden [112].

In den letzten Jahren findet auf dem Gebiet der Substrat-Herstellung die ammonothermale Methode mehr und mehr Interesse und gewinnt aufgrund der herausragenden Eigenschaften der hergestellten Substrate an Bedeutung. Das ammonothermale Wachstum findet in einer Hochdruckautoklave mit 2 Zonen statt, wie sie in Abbildung 2.4(b) dargestellt ist. Die Drücke sind mit 0,3 GPa - 0,5 GPa wesentlich höher als bei der HVPE, wogegen bei deutlich tieferen Temperaturen im Bereich von 673 K - 873 K (400 °C - 600 °C) gewachsen wird [110]. Galliumnitrid wird in der ersten Zone einer Hochdruckautoklave in Ammoniak gelöst, wobei die Löslichkeit durch einen Mineralisator, z.B.  $\text{NH}_2^-$ -Ionen oder  $\text{NH}_4^-$ -Ionen erhöht werden kann. Aufgrund eines negativen Temperaturgradienten gelangt das Material dann durch Konvektion in die zweite, heißere untere Zone, wo Galliumnitrid schließlich aufgrund von Übersättigung am Wachstumskeim kristallisiert. Da sich Verunreinigungen und parasitäre kristalline Phasen typischerweise in den kalten Bereichen einer Autoklave ablagern, ist die Anzahl der entsprechenden Defekte bei dieser Methode intrinsisch klein. Die bisher erreichte geringste Fadenversetzungsdichte liegt z.B. mit  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  drei Größenordnungen unterhalb der von mit HVPE gewachsenen Substraten [113]. Die volle Halbwertsbreite des 0002-Reflexes einer Röntgen  $\omega$ -Rockingkurve beträgt für diese Proben lediglich 10 arcsec und die erreichte Biegung der Probe beläuft sich auf bis zu 1000 m [114]. Es sind n- und p-dotierte Proben erhältlich, wobei Konzentrationen bis zu  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erreicht werden.

Wann diese Substrate in großer Menge auf dem Markt erhältlich sind ist jedoch noch nicht klar. Die beiden wesentlichen Faktoren, die bisher einen industriellen Einsatz dieser Methode limitiert haben sind die Verfügbarkeit von Keimen und die Skalierbarkeit der Substrate. Für eine hohe Qualität der fertigen Substrate müssen natürliche Keime, also hexagonales GaN, verwendet werden. Ein entsprechend großer Vorrat an Keimen ist für eine Massenproduktion elementar, ergibt sich jedoch aufgrund der eigeninitiierten Keim-Multiplikation mit der Zeit von selbst. Ferner sind derzeit die Substratgrößen noch auf 2"-Scheiben begrenzt, was nachteilig für eine industrielle Anwendung ist. Das aktuelle Sortiment von Ammono Sp. z.o.o. reicht von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  bis 2"-Scheiben für die polare  $c$ -Richtung und von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  bis  $10 \times 24 \text{ mm}^2$  für nicht-polare  $m$ -Ebenen Substrate. Weitere Details zum ammonothermalen Wachstum sind in der Literatur zu finden [36, 110].

## **2.2 Analyse- und Messverfahren**

Das Herstellen von epitaktischen Schichten ist zwar der elementare Bestandteil dieser Arbeit, wäre jedoch nahezu wertlos, wenn man nicht die Qualität, Zusammensetzung oder die elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten beurteilen kann. Ebenso wie das

Wachstum breit gefächert ist, spielen auch viele unterschiedliche Untersuchungsmethoden eine Rolle. Im Folgenden sollen die verwendeten Methoden vorgestellt werden. Die Untersuchungen lassen sich in zwei wesentliche Bereiche, in Beugungs- und Spektroskopiemethoden aufteilen. Zu den auf Beugung basierenden Methoden zählen die hochauflösende Röntgendiffraktometrie, die Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: **t**ransmission **e**lectron **m**icroscop, kurz: TEM) und die in den Abschnitten 1.2.2 und 2.1.2 vorgestellte Beugung hochenergetischer Elektronen in Beugungsgeometrie. Als Spektroskopiemethoden sind die Photo- und Elektrolumineszenzmessungen, die spektroskopische Ellipsometrie ebenso wie die chemische Oberflächenanalyse mittels Röntgenphotoelektronen zu nennen. Außerdem wurden die Proben noch mittels der Rasterelektronen- (kurz: REM) und der atomaren Kraftmikroskopie vermessen und elektro-optisch charakterisiert.

Bei der Charakterisierung von Mikro- und Nanostrukturen ist eine mikroskopische Analyse der Ober- und Grenzflächen der Proben von elementarer Bedeutung. Neben Photonen werden heutzutage insbesondere Elektronen für die Abbildung eines Objektes verwendet. Beschleunigte Elektronen (oder Ionen) können über eine Reihe von Reaktionen mit dem Probenmaterial wechselwirken. Neben den Beugungsprozessen, die in Abschnitt 1.2 behandelt wurden, können die Primärelektronen gestreut, dadurch gebremst und schließlich absorbiert, oder wenn die Schicht hinreichend dünn ist, transmittiert werden. Die bei der Wechselwirkung mit Materie entstehenden Sekundärteilchen (Photonen, Röntgenstrahlen oder Sekundärelektronen und bei Anregung mit Ionen auch noch Atome, positive und negative Ionen, sowie Cluster) können ebenso wie die zurückgestreuten oder transmittierten Elektronen zur Untersuchung genutzt werden und bieten Zugang zu unterschiedlichen Eigenschaften des Materials. Die bekanntesten und wichtigsten Untersuchungsmethoden sind die Transmissionselektronenmikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie, die Kathodolumineszenz (hier nicht verwendet) und die Elementanalyse mittels Röntgenstrahlen, z.B. die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl: **e**nergy **d**ispersive **X**-ray spectroscopy, kurz: EDX). Um eine hohe freie Weglänge der Teilchen zu gewährleisten, finden all diese Untersuchungen im Hochvakuum ( $10^{-4}$  Pa-  $10^{-6}$  Pa) statt. Die einzelnen Untersuchungsmethoden werden im Folgenden vorgestellt.

### **2.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie**

In der Arbeitsgruppe für Elektronenmikroskopie der Universität Bremen stehen zwei Transmissionselektronenmikroskopie zur Verfügung, ein Philips CM20 und ein FEI Titan 80-300 [115], wobei letzteres für den überwiegenden Teil der untersuchten Proben eingesetzt wurde. Das Titan arbeitet mit Beschleunigungsspannungen im Bereich von 80 keV-300 keV, verfügt über drei Kondensorlinsen und einen Korrektor der sphärische Aberration der Objektivlinse. Die Anordnung der Kondensorlinsen bietet die Möglichkeit, zwischen dem Standard-TEM-Betrieb und dem Raster-TEM-Modus (engl: **s**canning **t**ransmission **e**lectron **m**icroscopy, kurz: STEM) umzuschalten. Weitere am Titan integrierte Analyse-

und Bildgebungsmethoden sind unter anderem die energiedispersive Röntgenspektroskopie (kurz: EDX), die Beugung mit konvergenten Elektronenstrahlen (engl.: **convergent beam electron diffraction**, kurz: CBED) und die energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: **energy filtered TEM**, kurz: EFTEM) sowie die damit verbundene Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: **electron energy loss spectrosopy**, kurz: EELS). Auf die für diese Arbeit relevanten Methoden wird am Ende dieses Abschnittes eingegangen. Die Probenpräparation erfolgte mittels der Standardtechniken [116] oder unter Verwendung des Zweistrahlensystems<sup>1</sup>, wie es im Anhang A.5 dargestellt ist. Für TEM Untersuchungen an Nanosäulen sei z.B. auf die Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2 verwiesen, für Aufnahmen von Quantenschichtstrukturen in *a*-Flächen GaN auf den Abschnitt 3.3.

In Abbildung 2.5 ist eine vereinfachte Prinzipskizze eines modernen Transmissionselektronenmikroskopes, das sich für die parallele und die serielle Bilderzeugung eignet, dargestellt. Die rot dargestellten Bauteile spielen insbesondere im seriellen Modus (STEM, siehe unten) eine Rolle, in dem dafür die Objektivlinse in der Regel nicht benötigt wird. Im gesamten System von der Elektronenquelle ( $10^{-7}$  Pa) über die Säule und die Probenkammer bis hin zu den Detektoren herrscht ein Druck im Bereich von  $10^{-5}$  Pa -  $10^{-6}$  Pa, der im Wesentlichen über Ionengetterpumpen erzeugt wird. Um eine Kontamination der Probe mit Wasserdampf oder anderen Verunreinigungen zu verhindern, wird ferner der Probenraum gekühlt, was lokal zu einem gegenüber der restlichen Säule verbesserten Vakuum führt. Bei der Elektronenquelle handelt es sich um eine Feldemissionskanone (engl.: **field emission gun**, kurz: FEG), die aus einer Kathode mit einer sehr dünnen Metallspitze, einer Extraktionsanode (EA), einer elektrostatischen Linse (EL) und einer Beschleunigungsanode besteht (siehe Abbildung 2.5). Das starke elektrische Feld an der Kathodenspitze senkt die Austrittsarbeit effektiv ab und verringert die Dicke der Potentialbarriere zum Verlassen der Probe womit ein Tunnelprozess der Elektronen ermöglicht wird [89]. Das Ablenkspulenpaar unterhalb der Quelle dient zum Ausrichten des Elektronenstrahls in der Säule. Das anschließende Kondensorenlinse- und Blendensystem muss an die Anforderungen der jeweiligen Untersuchungsmethode angepasst werden.

Im Standard-TEM-Modus sind die Ströme an den Spulen der Kondensorenlinse  $C_1$  bis  $C_3$  so einzurichten, dass ein paralleler Elektronenstrahl mit einstellbarem Durchmesser auf die Probe trifft. Die Blende AB regelt die Intensität des einfallenden Strahls in Abhängigkeit von der verwendeten Apertur. Die Probe befindet sich auf einem Goniometertisch im Zentrum des Magnetfeldes der Objektiv-Immersionlinse, die aus der  $C_3$ -Spule und den Polschuhen (schraffiert in Abb. 2.5) besteht. Verkippungen um die beiden unabhängigen Achsen des Goniometers ermöglichen die Ausrichtung der Probe in Zonenachse. Die Detektion von Sekundärteilchen, wie Auger- und Sekundärelektronen, Photonen (Kathodolumineszenz [117]) oder Röntgenquanten (EDX) findet in der unmittelbaren Nähe der Probe statt. Letztere Methode eignet sich besonders zur Kompositionsanalyse einer Probe anhand der Auswertung des Spektrums der für jedes Element charakteristischen Röntgenstrahlung und gehört mittlerweile zur Standardausrüstung eines TEM. Näheres kann in

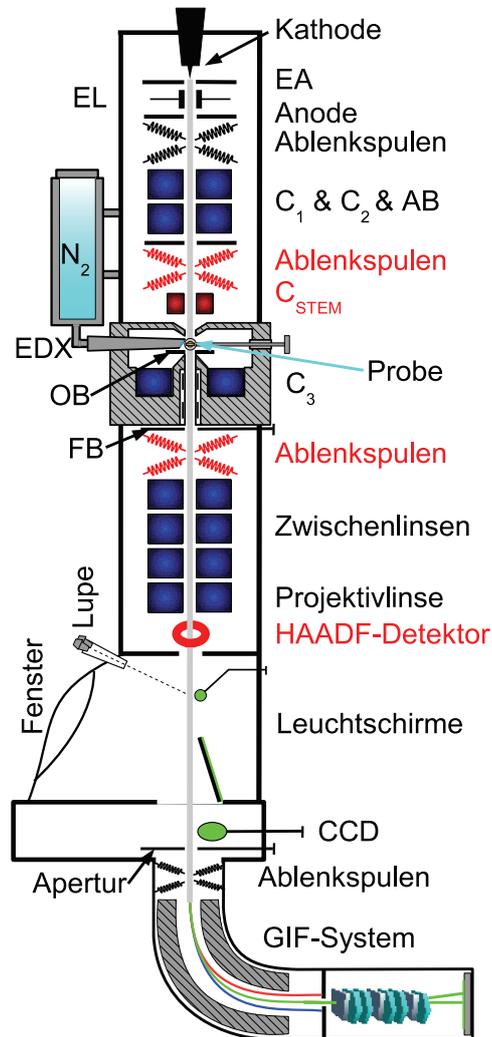
---

<sup>1</sup>Ein REM kombiniert mit einem fokussierten Ionenstrahlensystem, siehe Abschnitt 2.2.2

der Fachliteratur nachgelesen werden [118].

Unterhalb der Probe, in der Ebene des Beugungsmusters, befindet sich die Objektivblende (OB). Ihre Verwendung definiert zum einen die Öffnung des Objektivs und gestattet ferner die Einschränkung auf einen beliebigen Bereich des Beugungsmusters. Je nach Position der Blende tragen nur jene Elektronen zur Bilderzeugung bei, die eine Ablenkung in einen bestimmten Winkelbereich erfahren haben. Mathematisch bedeutet dies eine Beschränkung auf einen Teil des Fourierraumes. Die Feinbereichsblende (FB) folgt direkt auf die Objektivlinse und liegt in der Ebene des ersten Zwischenbildes. Im Gegensatz zur Objektivblende tragen hier alle Strahlen, die von einem kleinen Bereich auf der Probe stammen (unabhängig von ihrer Winkelverteilung) zur Bilderzeugung bei, da es sich hier um eine Einschränkung auf einen Teilbereich des Realraumes handelt. Diese Blende findet unter anderem bei Untersuchungen zu Beugungsbildern aus selektierten Bereichen (engl.: **selected area electron diffraction**, kurz: **SAD**) Anwendung (siehe z.B. Abschnitt 4.3).

Die eigentliche Vergrößerung gelingt mit Hilfe des Abbildungssystems, das je nach Hersteller aus 3-5 Linsen bzw. Linsengruppen besteht. Die Objektivlinse erzeugt die erste Vergrößerung und projiziert ein Zwischenbild in die Objektivenebene der ersten Zwischenlinse. Diese wiederum erzeugt ein vergrößertes Bild in der Objektivenebene der Folgelinse bis schließlich die Projektivlinse das Bild der Probe auf einen der Leuchtschirme oder den Detektor abbildet. Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, liegen die Leuchtschirme und die CCD in einem TEM relativ weit auseinander. Es ist dennoch möglich an allen Orten ein scharfes Bild der Probe zu erhalten ohne die Einstellungen an den Linsen zu ändern. Die Toleranz  $T \approx dM^2$  des Ortes des Bildempfängers hängt linear vom Auflösungsvermögen  $d$ ,



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung eines kombinierten TEM/STEM-Systems, bestehend aus der FEG, dem Kondensorlinsensystem, der Probenkammer, den Abbildungslinsen und verschiedenen Detektoren. Die Abkürzungen stehen für: Extraktionsanode (EA), elektrostatische Linse (EL), Kondensorlinsen ( $C_i$ ), Apertur- (AB), Objektiv- (OB), Feinbereichsblende (FB) und Gatan imaging filter (GIF).

aber quadratisch von der Vergrößerung  $M$  ab und ist somit bei  $M=10^4$  absolut unkritisch. Die Größe des Bildes ist allerdings vom Ort des Schirmes abhängig, wie schnell klar wird, wenn man die Position des großen und des kleinen Leuchtschirms betrachtet [89]. Die zur Toleranz komplementäre Größe ist die Schärfentiefe, die angibt, welche Dicke bzw. Tiefe der Probe gleichzeitig scharf dargestellt wird. Die Schärfentiefe nimmt im Allgemeinen mit abnehmender Apertur, welche beim TEM intrinsisch sehr klein ist, zu und liegt je nach Beschleunigungsspannung, Auflösungsvermögen und Vergrößerung im Bereich von 50 nm. Dies entspricht normalerweise der Dicke einer TEM-Lamelle.

Wichtige Aussagen, insbesondere über kristalline Proben, können aus dem Beugungsbild gewonnen werden. Die direkte Erzeugung des Beugungsbildes gelingt mittels einer der Zwischenlinsen, indem statt des Zwischenbildes die Brennebene des Objektivs mit dem Beugungsmuster in die Objektebene der Folgelinse abgebildet wird. Daher wird die entsprechende Zwischenlinse häufig auch Beugungslinse genannt.

Arbeitet das Gerät im Raster-TEM-Modus spielen die in Abbildung 2.5 rot dargestellten Bauteile eine besondere Rolle. Die Linsen  $C_1$  und  $C_2$  erzeugen nun zusammen mit der Hilfskondensorlinse  $C_{\text{STEM}}$  einen auf einen Punkt fokussierten und folglich konvergenten Elektronenstrahl (STEM,CBED). Die Ablenkspulenpaare vor und nach der Probe dienen zum Abfahren der Probe bzw. zum Rastern des Beugungs- bzw. Abbildes der Probe auf dem Detektor. Die im TEM-Betrieb notwendigen Abbildungslinsen spielen hier keine Rolle, was einen der wesentlichen Vorteile von STEM darstellt. Ähnlich wie im TEM-Modus, wo nur die Linsenfehler der Objektivlinse von Bedeutung sind, spielen im STEM-Betrieb nur die Fehler der Hilfslinse  $C_{\text{STEM}}$ -Linse eine Rolle. Die Fehler der anderen Linsen können in beiden Fällen in der Regel vernachlässigt werden. Bei der Bildgewinnung wird die gemessene Intensität gegen die Position des Strahls auf der Probe kartographiert. Das Auflösungsvermögen hängt folglich vom Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probe ab, während der Kontrast in den jeweiligen Abbildungen über den gebeugten Strahlstrom gegeben ist. Es ist im Wesentlichen zwischen der Hellfeld- (engl.: **b**right **f**ield, kurz: BF) und der Dunkelfeldabbildung (engl.: **d**ark **f**ield, kurz: DF) zu unterscheiden, die im STEM-Modus sogar gleichzeitig detektierbar sind. Insbesondere sei hier die  $Z$ -Kontrast-Abbildung genannt, die mittels des Großwinkel-Dunkelfelddetektors (engl.: **h**igh **a**nge **a**nnular **d**ark **f**ield, kurz: HAADF) aufgenommen wird. Elektronen, die den Kern eines Atoms besonders nah passieren, werden elastisch zu großen Winkeln gestreut. Der bestimmende Prozess ist hier nicht die Bragg-Beugung, sondern die durch die Schwingung der Atome aufgrund der endlichen Temperatur der Probe hervorgerufene thermisch diffuse Streuung TDS. Die starke Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  des Elementes lässt sich noch am ehesten über die Rutherford-Streuung einsehen. Bei dieser ergibt sich der Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{el}}$  zu

$$\sigma_{\text{el}} \approx Z^2. \quad (2.12)$$

Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass die Rutherford-Streuung nur eine unzureichende Beschreibung der beobachteten  $Z$ -Abhängigkeit liefert. Der HAADF-Detektor, ein konzentrisch zur Achse angeordneter Ring, erfasst je nach Wahl des inneren Radius

im Wesentlichen diese diffus gestreuten Elektronen, während die im Zentrum liegenden Bragg-Reflexe zur Bildgewinnung im BF-Modus genutzt werden können. Der große Vorteil der diffus gestreuten Elektronen ist ihr Verlust der Kohärenz. Dennoch spielen dynamische Effekte wie die periodische Abhängigkeit der Intensität von der Probendicke eine Rolle. Als Nachteil von  $Z$ -Kontrast STEM muss die im Vergleich zum konventionellen TEM sehr geringe Intensität gezählt werden, wodurch das Signal zu Rausch-Verhältnis und der Kontrast stark beeinflusst werden. Beides ist durch eine erhöhte Verweildauer des Strahls pro Punkt oder einen erhöhten Strahlstrom zu verbessern [28, 89].

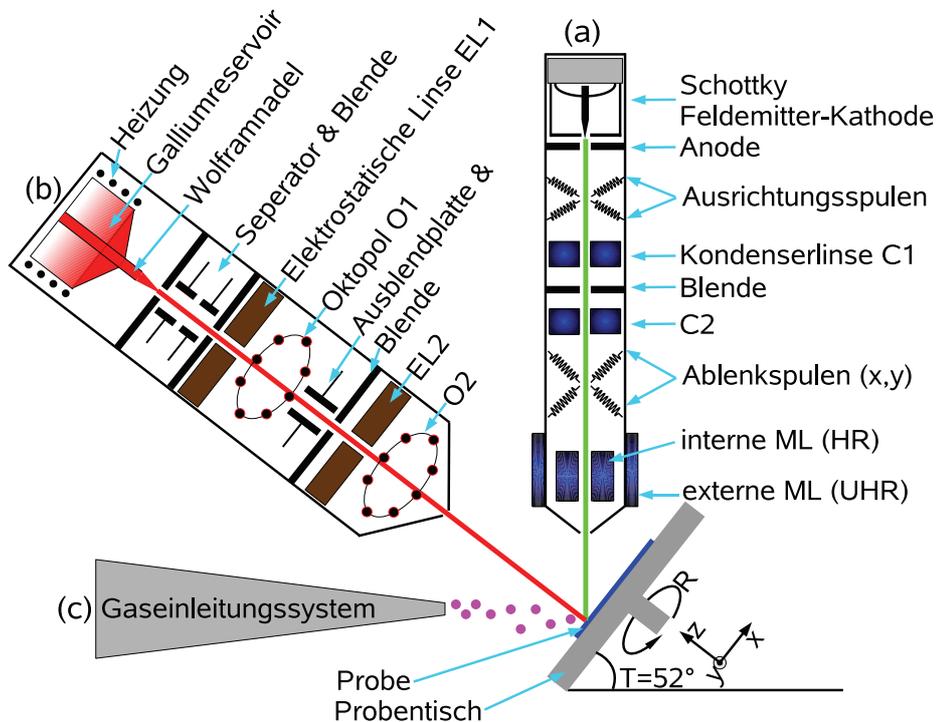
Eine weitere Methode, die mit fokussierten Strahlen arbeitet, ist die Beugung mit konvergenten Elektronenstrahlen (CBED). Der Vorteil gegenüber den konventionellen TEM-Untersuchungen, wo ebene Wellenfronten auf die Probe treffen, liegt in der simultanen Aufnahme der Beugungsmuster aus einem ganzen Bereich von unterschiedlichen Projektions- oder Strahlrichtungen. Im konventionellen TEM wären entsprechende Messungen nur durch konsekutive Messungen mit unterschiedlichen Kippungen der Probe möglich. Zu jeder Einstrahlrichtung erhält man ein vollständiges Beugungsmuster, das aus Zentralstrahl und Beugungspunkten höherer Ordnung besteht. Die gleichzeitige Aufnahme der Beugungsmuster zu verschiedenen Einstrahlrichtungen führt zu einer Überlagerung aller dieser Beugungsmuster. Betrachtet man z.B. die Zentralstrahlen, so erhält man im Beugungsbild eine Kreisscheibe. Gleiches gilt für die Reflexe höherer Ordnung. Die Intensitätsverteilung zwischen Zentralstrahl und höheren Beugungsordnungen ist nicht für alle Einstrahlrichtungen gleich, womit die einzelnen Beugungsscheiben nicht homogen ausgeleuchtet sind. So erscheinen einige Reflexe heller als andere und es kann so zusammen mit entsprechenden Simulationen aus den Intensitätsunterschieden zwischen den einzelnen Reflexen auf die Orientierung des Kristalls geschlossen werden. Dies wurde unter anderem in Abschnitt 4.3 an einer Nanorod-Probe durchgeführt. Das zur Orientierung notwendige Bild im Realraum kann durch defokussieren gewonnen werden, wobei eine Abbildung des Probenausschnittes in einem vergrößerten Beugungsreflex sichtbar wird. Als weitere Charakteristika, die innerhalb eines Reflexes auftreten können, seien eine Reihe dunkler Linien, die parallel zu den Kristallrichtungen verlaufen, die sogenannten HOLZ-Linien (siehe Abschnitt 1.2.2) erwähnt. Aus ihnen kann unter anderem die Dicke der Probe bestimmt werden, für eine detaillierte Beschreibung wird auf Fachliteratur verwiesen [28, 89]. Analog zum TEM-Betrieb, kann auch hier ein SAD-Beugungsbild gewonnen werden, indem man den Durchmesser des Elektronenstrahls vergrößert und stationär auf einen Bereich der Probe lenkt. Gewöhnlich ist der Strahldurchmesser bei CBED-Messungen im Bereich von 1 nm während bei SAD-Messungen 200 nm erreicht werden.

Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Proben kann mit unterschiedlichen Methoden vorgenommen werden. Neben EDX ist hier die Elektronenenergieverlustspektroskopie zusammen mit der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie zu nennen. Die auf die Probe einfallenden Elektronen verlieren bei einem inelastischen Stoß einen für den Stoßpartner charakteristischen Teil ihrer Energie. Aus einem Vergleich mit der energetischen Position der ungestreuten bzw. elastisch gestreuten (engl.: zero-loss) Elek-

tronen kann das entstehende Spektrum in Abhängigkeit von der Dicke der Probe analysiert werden. Insbesondere lassen sich die Schalenstruktur der Elemente und die damit verbundenen Absorptionskanten im Spektrum vom Hintergrund separieren. Sie dienen so als Ausgangspunkt für die Erstellung von energiegefilterten elementspezifischen Karten (engl.: elemental maps) eines Ausschnitts der Probe. In Abbildung 2.5 ist im unteren Teil ein Gatan Bildfiltersystem (engl.: Gatan image filter, kurz: GIF) schematisch dargestellt [119]. Die Elektronen werden zunächst über Ablenkspulen auf den Eingang des magnetischen Prismas (magnetisches  $90^\circ$  Sektorfeld) ausgerichtet. Die unterschiedlich inelastisch gestreuten Elektronen werden entsprechend ihrer Energie aufgrund der Lorentzkraft auf individuelle Kreisbahnen gezwungen. Bahnen schnellerer Elektronen haben einen größeren Radius als die langsameren, so dass die Position des folgenden Spaltes über den zu detektierenden Energiebereich entscheidet. Die folgende Anordnung von Quadru- und Sextupollinsen bildet entweder das Spektrum am Spalt auf die CCD ab (EELS) oder die Linsen formieren ein vergrößertes Bild der Probe unter Verwendung der in das Energiefenster gestreuten Elektronen (EFTEM). Da letztere Bilder jedoch in der Regel stark vom Hintergrund dominiert werden, verwendet man die 3-Energiebereich-Methode. Es werden zunächst zwei element-spezifische Karten in Energiefenstern vor der charakteristischen Kante aufgenommen. Der Hintergrund wird anhand dieser Daten extrapoliert und von einer Karte, die unmittelbar hinter der Kante aufgenommen wurde, subtrahiert. Das so gewonnene Abbild des Proben-teils zeigt im Hell-Dunkel-Kontrast die laterale Verteilung des gewählten Elements. Für weitere Details ist unter anderem auf [89, 118] verwiesen. EFTEM-Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit an a-plane QW-Proben (Abschnitt 3.3) und an Nanorod-Proben vorgenommen (Abschnitt 4.2.2).

## **2.2.2 Zweistrahlssystem: SEM und FIB**

Das Institut für Festkörperphysik der Universität Bremen nutzt ein FEI Nova Nanolab200 DualBeam-System, in dem die Sekundärelektronenmikroskopie (engl.: secondary electron microscopy, kurz: SEM) mit einem fokussierten Ionenstrahlschreibsystem vereint ist. Die Rasterelektronenmikroskopie ist zur Untersuchung einiger Proben intensiv eingesetzt worden. So wurden z.B. Untersuchungen zur Oberflächenmorphologie von epitaktischen Schichten (Abschnitt 3) vorgenommen oder die Ausrichtung und Form von Nanosäulen (Abschnitt 4) mikroskopiert. Weiterhin stand die Messung von Schichtdicken an zuvor mittels eines fokussierten Ionenstrahls (engl: focused ion beam, kurz: FIB) präparierten Proben im Mittelpunkt (Abschnitt 3 und 6). Die FIB fand ferner Anwendung in der Mikrostrukturierung von zum Beispiel TEM-Lamellen. Für Details zur Herstellung dieser Lamellen sei auf den Anhang A.5 verwiesen.



**Abbildung 2.6:** Skizze einer Zweistrahlanalysekammer, bestehend aus einem Rasterelektronenmikroskop (senkrechte Säule (a)) und einem Ionenstrahlschreibgerät (schiefe Säule (b)), sowie einem Gaseinleitungssystem (c) und einem dreh- und kippbaren Probentisch. Das ganze System befindet sich im Vakuum. Für das Elektronenmikroskop dienen Spulen, also magnetische Linsen zur Fokussierung und Ablenkung des Strahls, während die schweren Ionen mittels elektrostatischer Linsen (Kondensatoren) und Oktopollinsen beeinflusst werden. Die Elektronenquelle ist ein Schottky- oder thermischer Feldemitter, während Gallium-Ionen aus einer Flüssigmetallionenquelle zur Verfügung stehen. Mittels des Gaseinleitungssystem gelingt die gezielte Metall- und Isolatordeposition oder kann der Ätzvorgang chemisch unterstützt werden. Für weitere Details siehe Text.

### Sekundärelektronenmikroskopie

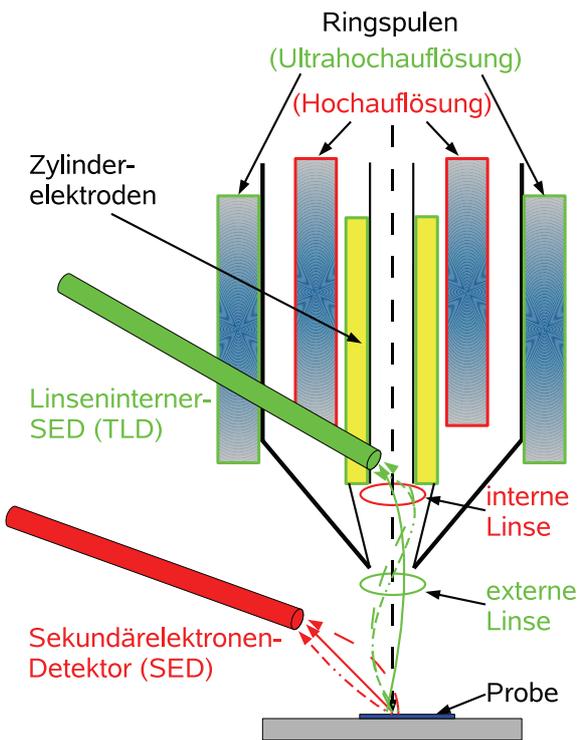
Der Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Quellen und Probenkammer befinden sich in durch Ventile separierten Vakuumbereichen, wodurch beim Ein- und Ausbau der Probe lediglich die Kammer belüftet wird, die innerhalb von wenigen Minuten wieder auf den erforderlichen Arbeitsdruck gebracht ist. Die Quellenbereiche werden durch die Probenkammer hindurch abgepumpt. Die Proben befinden sich auf einem max. 1,5'' großen Probentisch, der über fünf Bewegungsachsen unter den beiden Strahlensäulen ausrichtbar ist. Die Genauigkeit der Positionierung in x-, y- und z-Richtung ist auf den Submikrometerbereich beschränkt, eine akkuratere Ausrichtung gelingt über die

Strahlablenkung. Der vierte Freiheitsgrad entspricht einer Rotation der Probe um das Zentrum des Probenstisches. Alternativ kann auch softwaregesteuert - durch eine Kombination von Rotation und x-y-Verschiebung - um das aktuelle Sichtfeld rotiert werden. Schließlich besteht die Möglichkeit, den Probenstisch zu kippen, und so die Probenoberfläche senkrecht zur Elektronensäule oder Ionensäule auszurichten, oder Untersuchungen unter schiefem Winkel durchzuführen.

Die senkrecht montierte Elektronensäule [Abb. 2.6(a)] besteht aus einer Schottky-Feldemitter-Kathode und einem komplexen elektromagnetischen Linsensystem, teils zur Fokussierung und teils zur Ablenkung des Elektronenstrahls. Die Elektronen treten thermisch und durch ein elektrisches Feld unterstützt an der Wolframspitze der Kathode aus und werden durch eine Lochanode beschleunigt. Das elektromagnetische Feld der beiden folgenden Zylinderspulenpaare dient zur Ausrichtung (oder Ausblendung) des Strahls in der Säule. Eine erste Fokussierung erfährt der Elektronenstrahl durch eine Ringspule, die als magnetische Linse C1 arbeitet. Mittels der folgenden variablen Blende, auch Objektiv-Apertur genannt und der Linse C2 wird der effektive Strom eingestellt und die Divergenz des Strahls kontrolliert. Schließlich passiert der Elektronenstrahl die zylindrischen Ablenkspulen, die zum einen der Kontrolle des Astigmatismus dienen und zum anderen das Abrastern der Probenoberfläche ermöglichen. Abgeschlossen wird die Elektronensäule mit entweder der internen oder der externen magnetischen Objektivlinse, je nach dem welches der Spulenpaare eingeschaltet wird und in welchem Detektionsmodus [(Ultra-) Hochauflösung, engl.: (ultra-) high resolution, kurz: HR bzw. UHR] das System betrieben wird.

In Abbildung 2.7 ist der Bereich um die Spitze der Elektronensäule mit den beiden Objektivlinsen und den zugehörigen Detektoren vergrößert dargestellt. Die zur Nutzung des linsenexternen Sekundärelektronendetektors (kurz: SED) erforderlichen Komponenten sind rot gekennzeichnet. Mit dieser Konfiguration arbeitet das System im Hochauflösungsmodus mit  $d_{\min} \approx 20 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$ . Die internen Spulen erzeugen ein magnetisches Feld im Inneren der Säule, so dass von einer internen Objektivlinse gesprochen wird. Der Detektor liegt außerhalb der Elektronensäule und ist unabhängig von dieser. Die im Vergleich zum Primärstrahl sehr langsamen Sekundärelektronen lassen sich mittels eines positiv vorgespannten Gitters am Detektoreingang leicht ablenken und einsammeln. Nach Passieren des Gitters werden die Elektronen im Detektor beschleunigt und die von ihnen nach Einschlag in das Szintillatormaterial erzeugten Lichtquanten mittels eines Photomultipliers aufgenommen. Die Bildgewinnung gelingt durch Abrastern der Probe mit dem Primärstrahl bei gleichzeitiger Detektion der Sekundärelektronen. Die Intensität der einzelnen Bildpunkte wird entsprechend der Anzahl der Elektronen, die in einem kurzen Zeitfenster, nachdem der Strahl den zugehörigen Punkt auf der Probe passiert hat, in Graustufen dargestellt. Helle Punkte entsprechen vielen Elektronen, dunkle wenigen. Das aufgenommene Bild, bzw. der Kontrast hängt von der Zusammensetzung und der Morphologie der Probe und vom Neigungswinkel ab. Eine geänderte Zusammensetzung impliziert eine lokal geänderte Austrittsarbeit, so dass ein Kontrast zwischen unterschiedlichen Schichten, z.B. in einem DBR beobachtet werden kann. Ebenso ist die Emission an Ecken und Kanten erhöht. Da die

langsamen Sekundärelektronen durch positive Felder angezogen und durch negative abgestoßen werden, beeinträchtigt eine Aufladung der Probe die Bildgewinnung. So erschienen z.B. positiv aufgeladene Bereiche der Probe (z.B. nach  $\text{Ga}^+$ -Ionenbeschuss im FIB-Betrieb) dunkel. Lädt sich die Probe hingegen lokal negativ auf, kann es sowohl zur Überbelichtung als auch zur Abdunklung der Probenbereiche kommen.



**Abbildung 2.7:** Vergleich eines Standard-Sekundärelektronendetektor (SED) mit einem linseninternen Detektor (TLD) anhand einer Prinzipzeichnung. Der SED und die zugehörige elektromagnetische Linse sind rot gekennzeichnet. Der TLD wurde in grün gekennzeichnet (nach [120]).

realisiert und es empfiehlt sich bei der Kontrolle von FIB-Ätzprozessen mittels des SEM ebenfalls mit dem SED zu arbeiten, da das Umschalten der Spulen Zeit in Anspruch nimmt, den Ätzvorgang langfristig unterbricht, zum Drift des Ionenstrahls führt und eine Ultrahochauflösung während des Ionenschreibens zweckfrei ist. Der größte Teil der in dieser Arbeit präsentierten SEM-Aufnahmen wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und mit Strömen im Bereich von 98 pA bis 1,1 nA sowohl im HR- als auch UHR-Modus aufgenommen. Eine detailliertere Beschreibung kann der Fachliteratur [122, 123] oder den Herstellerhinweisen [120] entnommen werden.

Der zweite Detektor ist in die Elektronensäule integriert und ein Teil der abschließenden Objektivlinse. Er wird auch als linseninterner Detektor (engl.: **through the lens detector**, kurz: **TLD**) bezeichnet und basiert ebenfalls auf Sekundärelektronen. In Abbildung 2.7 sind die zugehörigen Komponenten grün gekennzeichnet. Die Fokussierspulen liegen für diese Anordnung außerhalb der Säule und erzeugen so ein elektromagnetisches Feld in der Probenkammer, außerhalb der Elektronensäule (externe Linse [120, 121]). Die Sekundärelektronen werden durch die externe Linse zurück in die Säule abgelenkt und dort detektiert. Zur Stabilisierung des Primärstrahls dienen zusätzlich zylindrische Elektroden, die gleichzeitig die langsameren Sekundärelektronen auf den Detektor richten. Die maximale erreichbare Vergrößerung liegt damit bei  $2,5 \cdot 10^6$  und entspricht einer vom Probenmaterial abhängigen maximalen Auflösung von  $d_{\min} = 1 \text{ nm}$ . Der TLD wird aufgrund des in der Probenkammer erzeugten elektromagnetischen Feldes nur zur Bildgewinnung mittels des Elektronenstrahls verwendet, da die Primärionen des FIB-Systems hierdurch abgelenkt werden. Eine Abbildung mittels des Ionenstrahls wird über den SED

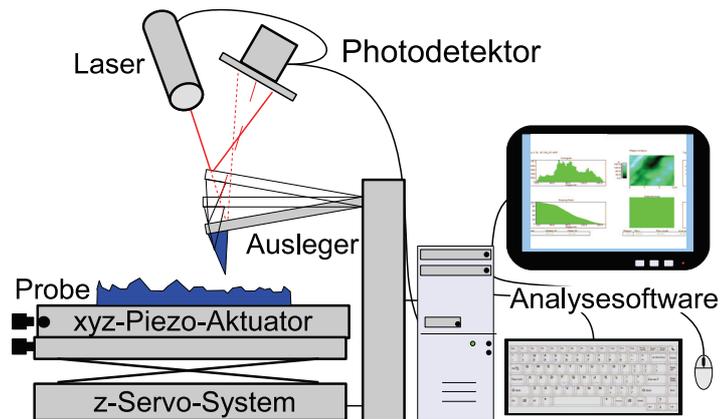
## Fokussierte Ionenstrahlen

In den meisten kommerziellen FIB-Systemen werden heutzutage Gallium-Ionen eingesetzt, da sich Gallium durch seinen besonders geringen Schmelzpunkt und eine mittlere Atommasse auszeichnet. Durch letzteres ist mit Ga-Ionen für viele gängige Halbleiterverbindungen, Metalle und organische Materialien eine gute Ätzrate gewährleistet, während gleichzeitig die Anforderungen an die Felder der Ablenk- und Fokussierelektroden im akzeptablen Bereich bleiben. Abbildung 2.6(b) zeigt einen prinzipiellen Aufbau einer Ionenstrahlsäule, beginnend mit der Flüssig-Metall-Ionenquelle (engl.: liquid metal ion source). Metallisches Gallium wird in einem Reservoir über eine resistive Heizung bei 53 °C geschmolzen und benetzt anschließend eine Wolframnadel. Durch Anlegen eines starken elektrostatischen Feldes kommt es zur Feld-Ionisation und Emission der Atome. Aufgrund der im Vergleich zu Elektronen viel größeren Masse sind Ga-Ionen bei gleicher Beschleunigungsspannung wesentlich langsamer und erfahren folglich in magnetischen Feldern eine geringere Lorentzkraft und damit eine schwächere Ablenkung [123, 124]. Daher werden Ionen mittels elektrostatischer Linsen fokussiert und insbesondere finden elektrostatische Oktopole Verwendung um den Strahl in der Säule auszurichten, auszublenden und über die Probe zu rastern, sowie um eine Korrektur des Astigmatismus vorzunehmen [125, 126]. Das Bremer System ist für Beschleunigungsspannungen von 30 kV ausgelegt. Die Ströme können von 1 pA bis 20 nA variiert werden, wobei die Ätzrate (bei fester Spannung) umgekehrt proportional zum Ionenstrom anwächst, während der Strahldurchmesser mit steigendem Strom aufgrund der Coulombabstoßung quadratisch zunimmt [124, 127, 128]. Letzteres impliziert, dass eine Änderung des Stromes eine Korrektur von Fokus und Astigmatismus erfordert. Die Eindringtiefe der Ionen in Galliumnitrid liegt bei lediglich 40 nm (30 kV), während Elektronen bei gleicher Beschleunigung ca. 1,8 µm eindringen. Die genannten Werte basieren auf Monte-Carlo-Simulationen, die mit den frei erhältlichen Programmen SRIM (stopping and range of ions in matter von J. Ziegler [129]) und CASINO (monte carlo simulation of electron trajectories in solids von D. Drouin [130]) berechnet wurden.

Neben der Bildgewinnung und dem fokussierten Ionenschreiben können mit dem FIB-System auch Schichten definiert auf der Probe deponiert werden. Das sogenannte Gaseinleitungssystem (engl.: gas injection system, kurz: GIS) umfasst derzeit drei Materialien: metallorganisches Platin (Trimethylplatin), TEOS (Tetraethylorthosilicat) zur Siliziumdioxid Abscheidung und IEE (Xenondifluorid) zum chemisch unterstützten Ätzen. Die Gasinjektion geschieht mittels Nadeln, die bis auf unter einem Millimeter an die Probe heranhelfen. Die ausströmenden Gasmoleküle werden von den Ionen (selten auch Elektronen) in flüchtige und nichtflüchtige Anteile aufgebrochen und auf die Oberfläche beschleunigt. Der Strom des Ionenstrahls muss so gewählt werden, dass die Deposition dem Ätzen überwiegt und ist im allgemeinen von der zu schreibenden Fläche abhängig. Für die Platindeposition eines Rechtecks mit Kantenlängen  $x$  und  $y$  gilt z.B.

$$I = x \times y \times 6 \frac{\text{pA}}{\mu\text{m}^2}. \quad (2.13)$$

**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskopes. Ausleger und Messspitze werden in Probennähe gebracht. Die Bewegung des Auslegers (hier im NC-Mode gezeigt) wird über die Reflexion eines Laserstrahls mit Hilfe eines Photodetektors überwacht. Die Position der Probe ist über ein Piezoelement variierbar. Eine Mess- und Analysesoftware steuert den gesamten Vorgang.



### 2.2.3 Atomare Kraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: **atomic force microscopy**, kurz: AFM) stellt eine weitere Mikroskopiemethode dar, deren Auflösung jedoch anders als bei optischen oder Elektronenbasierten Verfahren nicht von der Wellenlänge der Prüfteilchen sondern vom Krümmungsradius der Messspitze abhängt. Die Radien solcher Spitzen liegen im Bereich von 7 nm bis 20 nm und ermöglichen z-Auflösungen bis 0,027 nm und laterale Genauigkeiten im Bereich von 1 nm bis 10 nm. Das Hauptaugenmerk dieser Methode liegt auf der Topographie der Oberfläche und eignet sich hervorragend zur Bestimmung von Rauigkeiten. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Die Messspitze ist an einem Ausleger (engl.: cantilever) befestigt. Je nach Messmodus wird die harte Messspitze in direkten Kontakt zur Probe gebracht (engl.: contact mode) oder der Ausleger wird bis auf wenige Nanometer an die Probenoberfläche genähert und dort mit einer Frequenz im Bereich von 100 kHz - 400 kHz in Schwingungen versetzt (engl.: **non-contact mode**, kurz: NC). In beiden Fällen geschieht diese Annäherung oder später eine Verschiebung der Messposition durch eine Bewegung der Probe und nicht der Messspitze. Ein bis drei Piezoelemente sorgen für eine x-, y- und z-Translation. Eine Messung des Höhenprofils erfolgt indirekt aus einer Änderung der Auslegerposition, die mit einem Laserstrahl und einem Photodetektor überwacht wird. Eine computergesteuerte Rückkoppelung wandelt beim Rastern diese Auslenkung in ein elektrisches Signal zur Neupositionierung der z-Koordinate der Probe um. Während im Kontaktmodus der Grund der Auslenkung des Auflegers unmittelbar klar ist, führt beim NC-Modus eine Änderung der Resonanzfrequenz des Auslegers aufgrund der Van-der-Waals-Kräfte zu einer Variation der Schwingungsamplitude. Bei gleichbleibender Frequenz aber geringerem Abstand wird die Amplitude erhöht, sie skaliert mit dem Abstand (Probe-Spitze). Daraus resultiert das Nachregeln der z-Koordinate. Eine einfache Karte der Oberfläche erhält man durch eine Auftragung dieser relativen z-Werte über ein xy-Gitter. Die Rauigkeit ergibt sich aus der mittleren quadratischen Abweichung von der

mittleren Höhe  $\bar{z}$  (engl.: **r**oot **m**ean **s**quare, kurz: RMS) zu

$$RMS = \sqrt{\sum_{n=1}^N \frac{z_n - \bar{z}}{N}}. \quad (2.14)$$

Hierbei ist  $z_n$  die Höhe des  $n$ -ten von maximal  $N$  Datenpunkten. Für weitere Betriebsmodi eines AFMs oder eine tiefergehende Darstellung des Messprinzipes ist auf die Fachliteratur [131] verwiesen. Die hierzu sehr ähnliche Rastertunnelmikroskopie (engl.: **s**canning **t**unneling **m**icroscopy, kurz: STM) wird dort ebenfalls diskutiert. Die Methode wird stets im Vakuum durchgeführt und basiert auf der Messung eines Tunnelstromes zwischen Spitze und Probe.

Es wurden zwei Rasterkraftmikroskope verwendet. Das NC-AFM Autoprobe cp der Firma Park Scientific Instruments [132] der AG Hommel, das für die hier gezeigten Ergebnisse nur im NC-Modus arbeitete, wurde zur Analyse der  $a$ -Flächen Proben in Abschnitt 3 verwendet. Für die Analyse der AlInN-Schichten (Abschnitt 6.2.2) bestand eine Kooperation mit dem Institute of Physical Chemistry "Ilie Murgulescu" of the Romanian Academy unter der Leitung von M. Gartner. Das dort verwendete EasyScan2 AFM der Firma Nanosurf AG [133] arbeitete für unsere Untersuchungen vorwiegend im Kontaktmodus.

## 2.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Eine oberflächensensitive Analysemethode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe, aber nicht ihrer Morphologie, ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: **X**-ray **p**hotoelectron **s**pectroscopy, kurz: XPS oder **e**lectron **s**pectroscopy for **c**hemical **a**nalysis, kurz: ESCA). Die minimale Anregungsenergie um mit den Rumpfelektronen der Atome über den äußeren Photoeffekt wechselzuwirken liegt bei  $E_\nu \geq 100$  eV, womit als Photonenquellen nur Röntgen- oder Synchrotronstrahlen in Frage kommen. Die Informationstiefe dieser Methode ist aufgrund der sehr geringen freien Weglänge der Elektronen in typischen Festkörpern auf wenige Monolagen bis max. 10 nm begrenzt [92]. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  der emittierten Elektronen ist charakteristisch für jedes Element, genauer sogar für jedes Orbital eines Elementes. Letztere hängen wiederum von den direkten Bindungspartnern, also der Art der Bindung (bei ionischen Bindungen ist die Madelung<sup>2</sup> zu beachten) ab. Ferner spielt die Geschwindigkeit des Emissionsprozesses gegenüber der nichtstrahlenden Relaxation des Systems eine Rolle, da die zugehörige freiwerdende Energie dem Elektron übertragen werden kann [92]. Es ergibt sich für die messbare, kinetische Energie der Elektronen

$$E_{kin} = E_\nu - E_{B,eff} - \Phi, \quad (2.15)$$

<sup>2</sup>Die Madelung ist als das Verhältnis der durchschnittlichen Bindungsenergie pro Ion im Kristallgitter zur durchschnittlichen Bindungsenergie pro Ion eines einzelnen Ionenpaares definiert.

wobei  $E_{B,\text{eff}}$  die effektive, aus oben genannten Prozessen zusammengesetzte Bindungsenergie bzgl. des Fermi-niveaus ist und  $\Phi$  die Austrittsarbeit aus der Festkörperoberfläche darstellt. Unter Beachtung störender Prozesse, wie Sekundärelektronenemission, kann aus der kinetischen Energie, also der spektralen Position der charakteristischen Linien auf die Bindungsenergie und damit das jeweilige Element geschlossen werden.

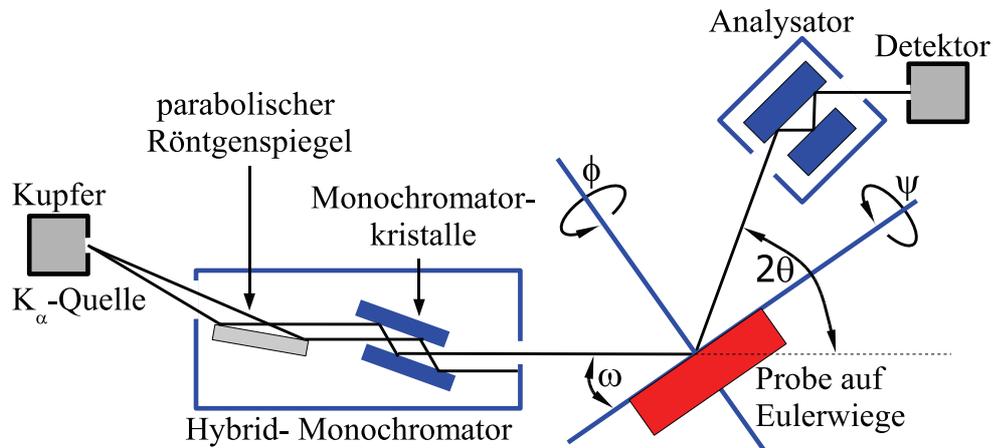
Eine Prinzipskizze der in der AG Hommel verwendeten XPS-Anlage ist in Abbildung 2.3 auf der linken Seite gezeigt. Die Analyse-kammer ist über das Vakuumtransportsystem an die beiden MBE-Reaktoren gekoppelt, wodurch für MBE-Proben eine Kontamination der Oberfläche durch Restgase weitgehend verhindert werden kann. Die Untersuchungen finden im Ultrahochvakuum statt, um die für die Messungen notwendige hohe freie Weglänge der Elektronen nach Austritt aus der Probenoberfläche zu gewährleisten. Die zur Anregung der Probe verwendete charakteristische Röntgenstrahlung, Aluminium  $K_\alpha$  mit  $E_{\nu,\text{Al}} = 1486$  eV oder Magnesium  $K_\alpha$  mit  $E_{\nu,\text{Mg}} = 1253$  eV, wird durch Elektronenbeschuss einer Anode des entsprechenden Materials erzeugt und unter variablem Winkel auf die Probe gerichtet. Die Probe befindet sich im Brennpunkt des hemisphärischen Energieanalysators, der aus einem Retardierungslinsensystem, zwei konzentrischen negativ geladenen Halbkugelkondensatorplatten zur Einstellung des elektrostatischen Zentralfeldes (Analysator) und dem Detektor besteht [134] (siehe Abb. 2.3). Das Zentralfeld zwingt die Elektronen auf Keplerbahnen um das Zentrum der Halbkugeln, so dass über die Wahl der angelegten Potentialdifferenz  $U$  zwischen den metallischen Oberflächen jeweils eine Trajektorienschär selektiert wird, die den hemisphärischen Analysator vollständig vom Eintrittsspalt bis zum Detektor passiert. Die zu den Trajektorien gehörigen Elektronenenergien spannen den simultan messbaren Energiebereich auf. Die Energie der Elektronen der zentralen Trajektorie wird als Passenergie  $E_P$  bezeichnet [135] und lässt sich für senkrecht einfallende Elektronen nach

$$E_P = \frac{eU}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}} \quad (2.16)$$

berechnen. Dabei sind  $R_1$  und  $R_2$  der Außen- bzw. Innenradius der beiden Halbkugeln und  $e$  die Ladung eines Elektrons. Das Linsensystem besteht aus zylindrischen und konischen Elektroden, die die Elektronen entsprechend der Passenergie vorbeschleunigen oder retardieren und sie zusätzlich innerhalb des Akzeptanzwinkels des Eintrittspaltes auf die Linsenachse fokussieren. Durch eine Verringerung des Akzeptanzwinkels, also der Öffnung des Eintrittspaltes, kann die Auflösung auf Kosten der Intensität erhöht werden. Als Detektor wird ein Vielkanal-Elektronenvervielfacher verwendet. Ein kleiner Nachteil dieser Methode ist die geringe laterale Auflösung von ungefähr  $1 \text{ mm}^2$  auf der Probe, womit aus dem Spektrum nur der Mittelwert der chemischen Zusammensetzung abzuleiten ist.

## 2.2.5 Hochauflösende Röntgenbeugung

Die hochauflösende Röntgenbeugung (engl.: **high resolution X-ray diffraction**, kurz: HR-XRD) ist von großer Bedeutung, um Rückschlüsse auf die strukturelle Qualität, die Zusam-



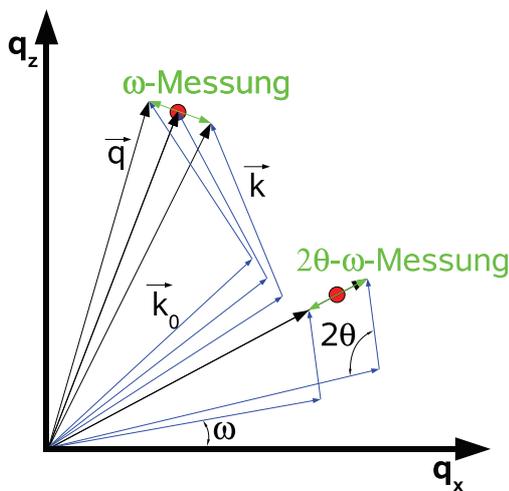
**Abbildung 2.9:** Prinzipische Skizze des Strahlenverlaufs für die hochauflösende Röntgenstrahlung in der Dreiachsengeometrie. Es sind der Monochromator, der Analysator und alle Winkel der Eulerwiege und des Detektorarms gezeigt (nach [137]).

mensetzung gemeinsam mit dem Spannungszustand der Schichten, oder die Orientierungen der Kristalle zu bestimmen. Um die jeweils zugehörigen Messungen zu verstehen, sollen an dieser Stelle zum einen der benutzte Röntgenmessplatz vorgestellt werden und zum anderen klargestellt werden, welche Winkel für die jeweilige Messung durchzufahren sind, wie sich die zugehörige Bewegung im reziproken Raum darstellt und wenn erforderlich, in welcher Form die Messdaten aufgetragen werden.

In der Arbeitsgruppe Hommel findet ein X'Pert Diffraktometer der Firma Philips MRD (Materials Research Diffractometer), heute Panalytical, Verwendung. Die Positionen des Probenstisches und des Detektorarms lassen sich unabhängig voneinander einstellen, während die Kupfer  $K_{\alpha}$  Strahlungsquelle unbeweglich montiert ist. Die Wellenlänge bzw. Energie beträgt  $1,540553 \text{ \AA}$  bzw.  $8047,8 \text{ eV}$  und ist damit in der Größenordnung der Atomabstände der hier untersuchten Kristallstrukturen. Eine Skizze des Strahlenverlaufs in der Dreiachsengeometrie (engl.: triple axis) ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Die einfallende Röntgenstrahlung passiert vor der Probe einen Hybrid-Monochromator, der die Winkel- und die Energiedivergenz minimiert. Der Monochromator besteht aus einem parabolischen Röntgenspiegel und zwei perfekten, grabenförmig geschnittenen  $[110]$ -orientierten Germanium (Ge-) Einkristallen, die so angeordnet sind, dass über den 220 Reflex kollimiert wird. Die resultierende Strahldivergenz beträgt in diesem Fall  $19 \text{ arcsec}$  [136].

Die Ausrichtung der zu untersuchenden Probe in dem Strahlengang wird über eine Eulerwiege realisiert. Neben einer Positionierung der Probe im Strahlengang über eine einfache Variation der  $x, y, z$ -Koordinaten kann der Probenstisch drei Drehbewegungen vollführen. Der  $\omega$ -Winkel beschreibt die Drehung um die Goniometerachse, also den Winkel unter dem die einfallende Strahlung auf die Kristalloberfläche trifft. Der Winkel  $\phi$  entspricht einer

Drehung um die Oberflächennormale der Probe und  $\psi$  gibt die Verkipfung der Probenoberfläche gegen die Streuebene an (siehe Abb. 2.9). Statt der im Normalbetrieb verwendeten Eulerwiege lassen sich auch eine Hochtemperaturkammer und ein Röntgenkryostat am Diffraktometer installieren, so dass sich temperaturabhängige Messungen im Bereich von 10 K bis 1025 K realisieren lassen. Details zu temperaturabhängigen Messungen an GaN und AlN lassen sich in einigen Diplomarbeiten oder Dissertationen der AG Hommel nachlesen [73, 137, 138].



**Abbildung 2.10:** Der Graph zeigt die Änderungen des Beugungsvektors im reziproken Raum bei einer  $\omega$ -Messung (Variation von  $\omega$  unter festem  $2\theta$  Winkel) und einer  $2\theta/\omega$ -Messung (gleichzeitige Variation von  $\omega$  und  $2\theta$ ) (nach [73]).

gen abgerastert. Es wurden  $\omega$ - und  $2\theta/\omega$ -Messungen durchgeführt und reziproke Gitterkarten (engl.: reciprocal space map, kurz: RSM) sowie Polfiguren aufgenommen.

Für eine  $\omega$ -Messung wird einzig der Einfallswinkel variiert, während insbesondere der Detektorwinkel  $2\theta$  konstant bleibt. Aus der Konstruktion des Beugungs- oder Streuvektors  $\vec{q}$  aus Abschnitt 1.2 folgt damit, dass einer  $\omega$ -Messung eine zum Vektor  $\vec{q}$  senkrechte Bewegung im reziproken Raum zugrunde liegt, da sich die Richtung, aber nicht der Betrag des Streuvektors ändert. Dies ist in Abbildung 2.10 für einen asymmetrischen Reflex gezeigt. Die zugehörige Messkurve, Intensität über Winkel  $\omega$  wird auch als Rocking-Kurve bezeichnet. Aus ihrer Halbwertsbreite können dann schließlich Rückschlüsse auf die kristalline Qualität gezogen werden, wie z.B. die vertikale und laterale Kohärenzlänge oder die Verkipfung und Verdrehung der einzelnen Kristallite zueinander. Näheres hierzu kann unter dem Begriff des Mosaikblockmodells in der Literatur - zum Beispiel in den Referenzen [73, 87, 140] - gefunden werden. Insbesondere spielen  $\omega$ -Messungen bei der Qualitätsanalyse

Die Intensität der gebeugten Strahlung wird schließlich vom im Winkel  $2\theta$  zur einfallenden Strahlung befindlichen Detektor gezählt. Je nach Anforderung an die Messung können zwei Geometrien vor dem Detektor verwendet werden. Im sogenannten *open-detector* Modus befindet sich vor dem Detektor lediglich eine Schlitzblende, womit sich hohe Intensitäten, aber schlechte Auflösungen für die Messung ergeben, da über einen relativ großen Winkelbereich  $\Delta 2\theta$  integriert wird. In der zweiten Konfiguration gelangen nur die Teile des gebeugten Strahls zum Detektor, die innerhalb des Reflexionsprofils des vorgestellten Analysators liegen. Es steigt also die Winkelauflösung an, aber die Intensität nimmt ab. Der Analysator besteht dabei ähnlich wie der Monochromator aus perfekten Ge-Einkristallen, die in einer festen Anordnung zum Detektor stehen [139]. Für diese Arbeit wurde der reziproke Raum im Wesentlichen mittels vier verschiedener Messbewegungen

mittels der sogenannten Williamson-Hall-Auftragung eine wesentliche Rolle. Eine wichtige Größe zur Einschätzung der kristallinen Qualität einer Schicht ist die Dichte der Fadenversetzungen, welche entsprechend Abschnitt 1.1.2 in Stufen- und Schraubenversetzungen unterteilt werden. Die Dichte der Schraubenversetzungen  $N_{\text{Sch}}$  ist direkt mit dem Neigungswinkel  $\alpha_{\text{tilt}}$  der Mosaikstücke zueinander gekoppelt. Es gilt in einer ersten Näherung

$$N_{\text{Sch}} = \frac{\alpha_{\text{tilt}}^2}{4,35\vec{b}_s^2}, \quad (2.17)$$

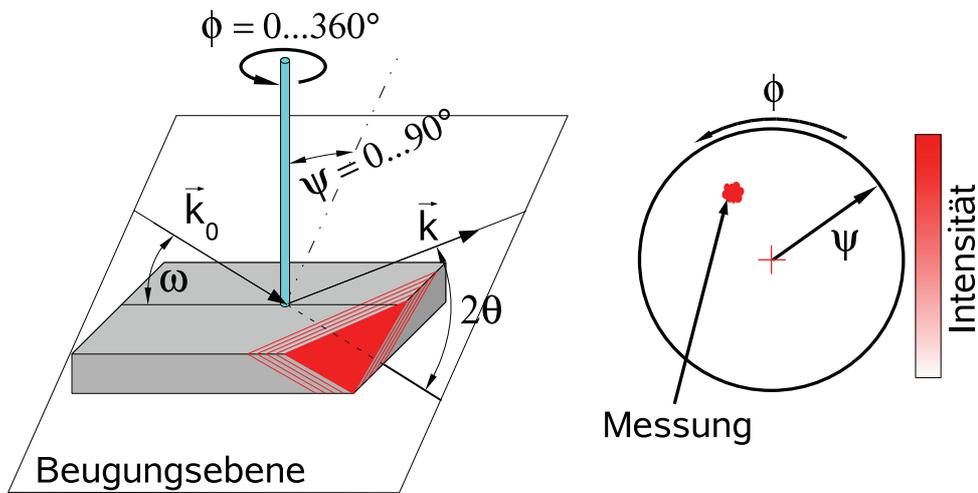
wobei  $\vec{b}_s$  der Burgersvektor der Versetzung ist [141–143]. Die empirische Konstante stammt aus einer Veröffentlichung von C.G. Dunn und E.F. Kogh aus dem Jahre 1957 [144]. Der Burgersvektor einer Schraubenversetzung in  $c$ -orientierten Schichten entspricht der  $c$ -Gitterkonstante dieser Schicht und kann entsprechend Gleichung (1.11) für GaN-, Al-GaN oder AlInN-Schichten berechnet werden. Der Neigungswinkel  $\alpha_{\text{tilt}}$  ergibt sich indirekt aus der Verbreiterung der Rocking-Kurve der symmetrischen Reflexe 0002, 0004 und 0006 für  $c$ -orientierte Proben bzw. 11 $\bar{2}$ 0 und 22 $\bar{4}$ 0 für  $a$ -orientierte Proben. Eine Auftragung der Halbwertsbreite (kurz: HWB) gegen die Ordnung des Reflexes, im allgemeinen Williamson-Hall-Auftragung genannt, ergibt in der Regel einen proportionalen Zusammenhang. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich der Winkel  $\alpha_{\text{tilt}}$ . Beispiele sind unter anderem in den Abschnitten 3.2.2 und 6.2.2 dargestellt.

Die Bestimmung der Stufenversetzungsdichte  $N_{\text{St}}$  koppelt direkt an die die Versetzung erzeugende Verdrehung der Mosaikstücke zueinander. Diese Verdrehung liegt in der Wachstumsebene, so dass ihr Einfluss auf die Halbwertsbreite einer Rocking-Kurve nur für Reflexe mit  $h \neq 0$  oder  $k \neq 0$  zu suchen ist. In der Regel wird für  $c$ -orientierte Proben der 30 $\bar{3}$ 2-Reflex verwendet und die Stufenversetzungsdichte ergibt sich entsprechend [142] zu

$$N_{\text{St}} = \frac{1,14}{2,1 \cdot b_e d_0} \sqrt{\text{HWB}_{30\bar{3}2}^2 - \left(\frac{0,9 \cdot \lambda}{d_0 \cos \theta}\right)^2}. \quad (2.18)$$

Es ist  $b_e$  der Betrag des Burgersvektors der Versetzung,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\theta$  der Braggwinkel des Reflexes und  $d_0$  der Korndurchmesser. Letzterer wird in der Regel an Vergleichsproben mittels AFM bestimmt. Ein Probenpaar wird hierfür unter identischen Nukleationsbedingungen abgeschieden, wobei das Wachstum für die Vergleichsprobe nach der Rekristallisation (siehe Abschnitt 3.2) abgebrochen wird.

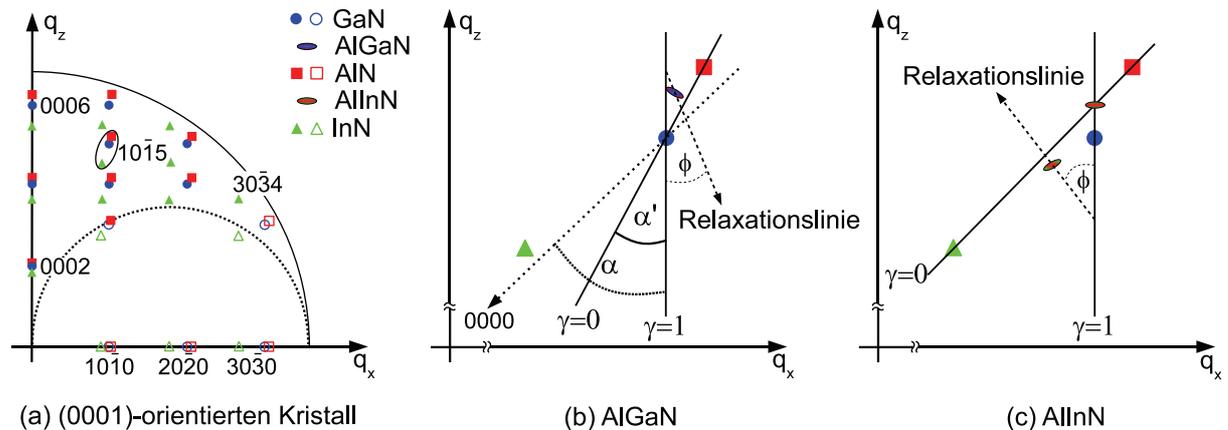
Bei einer  $2\theta/\omega$ -Messung werden, wie sie in Abbildung 2.10 ebenfalls dargestellt ist, beide Winkel simultan mit  $\Delta\theta : \Delta\omega = 2 : 1$  geändert. Damit ändert sich die Richtung des Streuvektors nicht, wohl aber sein Betrag. Die Änderung des Betrages ist gleichbedeutend mit einer Änderung des Netzebenenabstandes. Aus der Messung des symmetrischen 0002 Reflexes für  $c$ -Flächen GaN können somit bei bekanntem Spannungszustand die Schichtdicken und Zusammensetzungen von Schichtfolgen (siehe Abschnitte 5 und 6) mittels einer auf den Elastizitätsmodulen und Gitterkonstanten der reinen Kristalle basierenden Simulation



**Abbildung 2.11:** Messprinzip für eine Polfigur. Bei fest eingestellten Reflex werden  $\phi$  von  $0 \dots 360^\circ$  und  $\psi$  von  $0 \dots 90^\circ$  variiert (links). Im rechten Teil des Bildes ist die zugehörige gängige Auftragung in Polarkoordinaten dargestellt.

bestimmt werden. Die Güte einer solchen Simulation ist von dem verwendeten Parametersatz abhängig. Der oben angesprochene Spannungszustand der Schichten kann mittels einer reziproken Gitterkarte bestimmt werden. Eine RSM-Messung tastet durch eine Kombination von  $\omega$ - und  $2\theta/\omega$ -Bewegungen eine zweidimensionale Fläche im reziproken Raum ab. Zu jedem  $\omega$ -Winkel nimmt das Diffraktometer die Intensitäten der zugehörigen  $2\theta/\omega$ -Bewegung auf und reiht diese Messungen aneinander. Ein Beispiel für eine RSM kann in den Abschnitten 5 und 6 gefunden werden. Die Bestimmung des Spannungszustandes einer Schicht gegenüber der darunter liegenden Schicht hängt vom Kristalltyp ab und wird im folgenden Unterabschnitt auf Seite 57 näher behandelt.

Die letzte für diese Arbeit verwendete Messkonfiguration sind die sogenannten Polfiguren. Eine solche Messung ist von besonderem Interesse, wenn eine Probe aus verschiedenen Kristallsegmenten des selben Materials zusammengesetzt ist, die unterschiedliche Orientierungen zueinander haben, wie es z.B. in der Pulverdiffraktometrie häufig der Fall ist. Für eine Polfigur wird das Diffraktometer auf einen Reflex einjustiert, anschließend werden weder  $\omega$  noch  $2\theta$  variiert, sie bleiben über die gesamte Messung fest. Stattdessen wird die Probe in  $\psi$ -Richtung von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  verkippt und zu jedem eingestellten Winkel  $\psi$  wird eine  $360^\circ$   $\phi$ -Messung durchgeführt. Der Nullpunkt der Messung bezieht hierbei auf den Probenhalter oder wenn vorhanden auf die zweidimensionale Schicht parallel zum Probenhalter. Der entsprechende Messaufbau ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Auf der rechten Seite dieser Abbildung ist die entsprechende graphische Darstellung der Messergebnisse in Polarkoordinaten präsentiert, wobei die Reflexe von der Kugeloberfläche über eine stereographische Projektion in die Ebene transferiert werden. Der Vorteil dieser Projektion liegt in der Erhaltung der Winkel. Es nimmt  $\psi$  die Rolle der Radialkomponente ein, während  $\phi$  die Azimutkomponente ist. Beugungsreflexe, die von einer Schar von Ebenen einer kristal-



**Abbildung 2.12:** Alle Abbildungen zeigen einen Schnitt durch den reziproken Raum. In Teilbild (a) sind die Positionen einiger der Reflexe für AlN, GaN und InN für einen (0001)-orientierten Kristall dargestellt. Erlaubte Reflexe sind durch gefüllte Symbole dargestellt, verbotene durch offene (Berechnung mittels [88]). Abbildung (b) definiert die Konstruktion der Relaxationslinie für AlGaIn auf GaN und zeigt die Unterschiede zu kubischen Materialien auf. In (c) ist eine entsprechende Situation für AlInN auf GaN dargestellt.

linien Phase oder einer Schicht (z.B. die um  $60^\circ$  gekippten  $a$ - oder  $m$ -Ebenen) stammen, liegen bei dieser Projektion auf einem Teilkreis der an genau gegenüberliegenden Punkten auf der projizierten Hemisphäre endet. Diese Darstellung ist aus der Pulverdiffraktometrie auch als Wulff-Netz bekannt [145]. Die Intensität der Maxima wird hierbei farbkodiert. Um den im Diagramm eingezeichneten Reflex zu erhalten muss die Probe entsprechend um  $100^\circ$  in  $\phi$ -Richtung gedreht und ca.  $60^\circ$  in  $\psi$  Richtung gekippt werden. Diese Methode wurde insbesondere bei der Analyse der GaN-Nanosäulen in Kapitel 4 verwendet.

### Relaxationslinie für Gruppe-III-Nitride

Die Bestimmung des Relaxationsgrades einer auf einem Fremdsubstrat gewachsenen Schicht aus der reziproken Gitterkarte um einen asymmetrischen Reflex ist für kubische Systeme in der Literatur [146, 147] und einer Dissertation der AG Hommel [148] weitreichend diskutiert. Eine Anwendung auf hexagonale Systeme wie AlInN auf GaN bedarf jedoch einer leichten Abwandlung des Prinzips, um den deutlich unterschiedlichen Gitterkonstanten der Basalebene und der  $c$ -Richtung gerecht zu werden. Die Abbildung 2.12(a) zeigt einen Ausschnitt des reziproken Raumes für einen in  $c$ -Richtung orientierten Kristall. Die (10 $\bar{1}$ 0) und die (0001)-Richtung entsprechen in der Darstellung der  $q_x$ - bzw.  $q_z$ -Komponente des Streuvektors. Die Reflexe für AlN (Quadrat), GaN (Kreis) und InN (Dreieck) sind durch gefüllte Symbole gekennzeichnet wenn der Reflex in normaler Beugungsgeometrie erreichbar ist, sonst werden offene Symbole verwendet. Der Bereich unterhalb der Ewald-Kugel wurde weitgehend vernachlässigt, da er für die folgenden Betrachtungen keine Rolle spielt.

Auffallend ist, dass der  $30\bar{3}4$ -Reflex des InN aufgrund der größeren Gitterkonstanten noch innerhalb der Ausbreitungskugel liegt, während die Reflexe für AlN und GaN für  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung nicht mehr erreichbar sind.

In Abbildung 2.12(b) ist die Umgebung um den  $10\bar{1}5$ -Reflex für  $c$ -orientiertes Galliumnitrid schematisch dargestellt. Diese Abbildung soll die wesentlichen Begrifflichkeiten einführen und vergleichend die Situation für ein kubisches und hexagonales System wiedergeben. Für die Ermittlung des Relaxationsgrades sind drei Geraden von Bedeutung. Die  $\gamma_1$ -Linie ( $\gamma = 1$ , wobei  $\gamma$  den Spannungszustand beschreibt.) ist für alle Materialsysteme stets parallel zur Wachstumsrichtung und verläuft durch den Reflex des Substrates. Reflexe, die auf dieser Linie liegen gehören zu Schichten, welche die gleiche laterale Gitterkonstante aufweisen wie das Substrat. Entspricht dies nicht ihrer natürlichen Gitterkonstante, so ist die Rede von einer vollverspannten oder pseudomorph gewachsenen Schicht, was stets im Bezug auf das Substrat zu verstehen ist. Die Unterschiede in der Bestimmung der Relaxationslinie zwischen kubischen und hexagonalen Systemen ist im Verlauf der  $\gamma_0$ -Linie ( $\gamma = 0$ ) und der Relaxationslinie selbst zu sehen. Die  $\gamma_0$ -Linie entspricht einer vollkommenen Relaxation der Schicht zu ihrer intrinsischen lateralen Gitterkonstante. Im Falle kubischer Kristalle liegen sämtliche ternären Verbindungen auf einer Ursprungsgeraden durch den Reflex des (kubischen) Substrates. Der Winkel  $\alpha$  in Abbildung 2.12(b) entspricht dem Ebenenneigungswinkel (siehe auch Abschnitt 1.2.1) und geht für kubische Kristalle direkt in die Bestimmung der Relaxationslinie ein. Letztere gibt die vom biaxialen Verspannungsgrad der Schicht abhängigen möglichen Positionen der Reflexe im reziproken Raum an. Die Relaxationsgerade (oder -linie) ist über den Winkel  $\phi$  zur  $\gamma_1$ -Linie definiert, der entsprechend

$$\phi = \arctan \left( -\frac{C_{33}}{2C_{13}} \cdot \tan(\alpha) \right) = \arctan \left( -\frac{C_{33}}{2C_{13}} \cdot \frac{q_x}{q_z} \right) \quad (2.19)$$

an die Elastizitätskonstanten  $C_{13}$  und  $C_{33}$  und über  $q_x/q_z$  an den gewählten Bragg-Reflex des Substrates gekoppelt ist [146, 148]. Bei bekannter Relaxationsgeraden sind aus der reziproken Gitterkarte direkt die Gitterkonstante und insbesondere der Grad der Relaxation abzulesen, wobei die Randwerte der pseudomorphen bzw. vollrelaxierten Schicht durch die Schnittpunkte mit der  $\gamma_1$ -Linie bzw.  $\gamma_0$ -Linie gegeben sind. Es muss jedoch bemerkt werden, dass diese beiden Schnittpunkte nicht die strikten Grenzwerte der Spannung darstellen. Es können thermisch bedingt auch Werte außerhalb dieses Bereiches, aber stets auf der Relaxationsgeraden gefunden werden. Eine detaillierte Herleitung der Gleichung (2.19) kann in der Dissertation von V. Großmann [148] gefunden werden und basiert auf der linearen makroskopischen Elastizitätstheorie und dem verallgemeinerten Hookeschen Gesetz. Es wird dabei angenommen, dass die  $z$ -Komponente  $\sigma_z$  des Spannungstensors  $\sigma$  identisch Null ist, da die Oberfläche der abgeschiedenen Schicht mit Luft begrenzt wird. Experimentell erhält man die Relaxationslinie aus dem zu vermessenden Punkt der Epitaxieschicht und dem Winkel  $\phi$ .

Für hexagonale Kristalle hingegen variiert der Ebenenneigungswinkel  $\alpha$  (bzgl. eines festen Bragg-Reflexes) für zwei binäre Verbindungen AN und BN aufgrund der starken Aniso-

tropie in den Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ . Entsprechend ist die  $\gamma_0$ -Linie in der Regel keine Ursprungsgerade mehr. Vielmehr sind die Reflexe der ternären Kristalle ABN auf der Verbindungslinie zwischen den Reflexen für AN und BN zu finden. Folglich gehen in die Bestimmung der Relaxationsgerade nicht nur die  $q_x$ - und  $q_z$ -Komponenten des Substrates ein, sondern die Differenzen der  $z$ - und  $x$ -Bragg-Reflexkomponenten der beteiligten binären Kristalle

$$\phi = \arctan \left( -\frac{C_{33}}{2C_{13}} \cdot \tan(\alpha') \right) = \arctan \left( -\frac{C_{33}}{2C_{13}} \cdot \frac{q_x^{AN} - q_x^{BN}}{q_z^{AN} - q_z^{BN}} \right). \quad (2.20)$$

Anschaulich ist dies in den Abbildungen 2.12(b) und (c) für AlGaIn-Schichten auf GaN-Substraten und AlInN-Schichten auf GaN-Substraten gezeigt. Die Besonderheit letzterer Materialkombination liegt im Schnittpunkt der  $\gamma_0$ - und  $\gamma_1$ -Linie. Für AlInN-Schichten kann es kompositionsabhängig zu tensiler oder kompressiver Verspannung kommen. Insbesondere wachsen  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$ -Schichten intrinsisch mit der gleichen Gitterkonstante wie GaN, womit in diesem Fall die Sprechweisen vollrelaxiert und pseudomorph die gleiche Bedeutung tragen.

## 2.2.6 Lumineszenz-Messungen

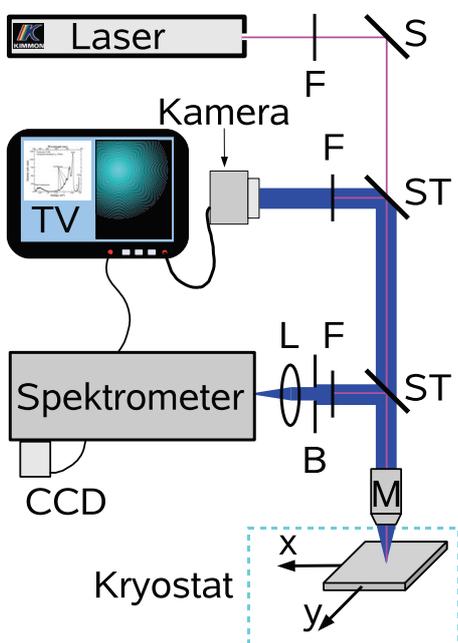
Die Lumineszenzspektroskopie beschreibt die optische, wellenlängenabhängige Antwort des zu untersuchenden Systems auf eine Anregung der Ladungsträger aus dem Grundzustand in die energetisch höher gelegenen Niveaus. Die Art der Stimulation bestimmt letztlich die Anforderungen an den Messaufbau und kann optisch mit Hilfe eines Lasers geeigneter Wellenlänge, elektrisch über Metallkontakte oder mittels eines fokussierten Elektronenstrahls (Kathodolumineszenz) in einer Vakuumkammer realisiert werden. Im Falle der optischen Anregung spricht man allgemein von Photolumineszenz (PL), während beim elektrischen Einbringen der Ladungsträger in die Struktur von Elektrolumineszenz (EL) die Rede ist. Beide Techniken sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

### Photolumineszenz

Die an die Photolumineszenz-Messaufbauten gestellten Anforderungen variieren mit den unterschiedlichen für diese Arbeit untersuchten Proben. Für den Großteil dieser war eine Untersuchung mittels der Standard-Photolumineszenz mit einem Laserstrahldurchmesser von ca. 2 mm vollkommen hinreichend. Für die im Abschnitt 4 diskutierten Nanosäulen fand jedoch die Mikro-Photolumineszenz ( $\mu$ -PL) Verwendung. Aufgrund eines Strahldurchmessers kleiner als 2  $\mu\text{m}$  konnten einzelne Nanosäulen im Vergleich zum Ensemble spektroskopiert werden.

Der Lumineszenz-Messstand der AG Hommel verfügt unter anderem über einen HeCd-Laser der Firma Kimmon Koha Co., Ltd. [149], der mit 80 mW bei einer Wellenlänge von

325 nm emittiert. Das Licht wird über ein Linsen- und Spiegelsystem auf die in einem Kryostaten befindliche Probe gelenkt. Der Kryostat bietet zusammen mit dem Temperaturkontroller (Modell 331) der Firma Lake Shore Cryotronics, Inc. [150] die Möglichkeit Messungen im Bereich von 4 K bis 400 K durchzuführen. Die Lumineszenz wird mittels Linsen auf den Eingangsspalt eines Monochromators, ausgestattet mit zwei Einfachgittern und einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera, fokussiert. Die Monochromatorlänge beträgt 25 cm und es kann zwischen einem 1200 Strich/mm und einem 2400 Strich/mm Gitter gewechselt werden, woraus eine maximale Auflösung von 0,2 meV resultiert. Weitere Details zur Photolumineszenz können unter anderem der Dissertation von A. Gust entnommen werden [151].



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung eines Mikro-PL-Aufbaus. Es ist: Filter (F), Blende (B), Spiegel (S), Linse (L), Strahlteiler (ST) und Mikroskopobjektiv (M).

Eine Skizze eines  $\mu$ -PL-Aufbaus ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die  $\mu$ -PL-Messungen wurden von der AG Gutowski durchgeführt. Die wesentlichen Unterschiede zur Standard-PL liegen in der Verwendung eines Mikroskopobjektives zur Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe, sowie in der deutlich genaueren Positionierung der Probe im Kryostaten. Eine grobe Ausrichtung der Probe geschieht mechanisch mittels DC-Motoren, wohingegen für die Feinjustage mit einer Genauigkeit von 50 nm Piezoversteller eingesetzt werden. Die Lumineszenz der Probe wird über das selbe Mikroskopobjektiv gesammelt und nach einem 95 %R/ 5 %T Strahlteiler und einem Filter zur Eliminierung des anregenden Laserlichts in einen 1-m-Einfach-Monochromator mit einer Auflösung von 170  $\mu$ eV (bei 2,75 eV) eingekoppelt. Die Anregungswellenlänge und der Temperaturbereich der Messung unterscheiden sich hingegen nicht von der Standard-PL. Details zum  $\mu$ -PL-Aufbau sind zusammen mit schematischen Zeichnungen in den Dissertationen von K. Sebald und H. Lohmeyer zu finden [128, 152].

### Elektrolumineszenz und elektro-optische Messungen

Es spielen für eine Laserdiode die Qualität des p-n-Übergangs und der Ladungsträgertransport zur aktiven Zone eine ebenso wichtige Rolle wie die strahlenden Rekombinationsprozesse und die Wellenführung. Zur Charakterisierung einer Leucht- oder Laserdiode sind daher elektrische und elektro-optische Messungen unabdingbar. Die für diese Messungen notwendige Prozessierung der Strukturen, also das Aufbringen der Metallkontakte

und die damit verbundenen Trockenätzschritte wurden von unserem Techniker Torben Rohbeck oder dem Diplomanden Jakob Ebeling durchgeführt. Die zugrundeliegenden Verfahren und Parameter sind der Dissertation von Jens Dennemarck [5] bzw. der Diplomarbeit von Jakob Ebeling [153] zu entnehmen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten elektrischen und elektro-optischen Methoden beinhalten die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien, Messungen der Lichtleistung in Abhängigkeit vom angelegten Strom und die Elektrolumineszenzspektroskopie. Weitere Methoden, wie Hall- oder C-V-Messungen zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentrationen in dotierten Schichten waren mit den gegebenen Mitteln nicht durchführbar. Daher dient in dieser Arbeit der differentielle Widerstand der Gesamtstruktur, also der epitaktischen Schicht und der Metallkontakte, unter anderem auch als ein Maß für die Dotierung der Proben. Er ergibt sich aus der Steigung der Strom-Spannungskennlinien. Für die vom Strom abhängigen Lichtleistungs-Messungen wurden die Bauelemente sowohl unter einem bestimmten Tastverhältnis  $\mu$  gepulst als auch bei konstanten Strömen (engl.: **d**irect **c**urrent, kurz: DC) betrieben. Ein Vergleich zwischen den Lichtleistungen im gepulsten  $P_{\text{puls}}$  und im Dauerbetrieb  $P_{\text{DC}}$  ist nach Umrechnung gemäß

$$P_{\text{DC}} = \frac{P_{\text{puls}}}{\mu} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{t}{T} \quad (2.21)$$

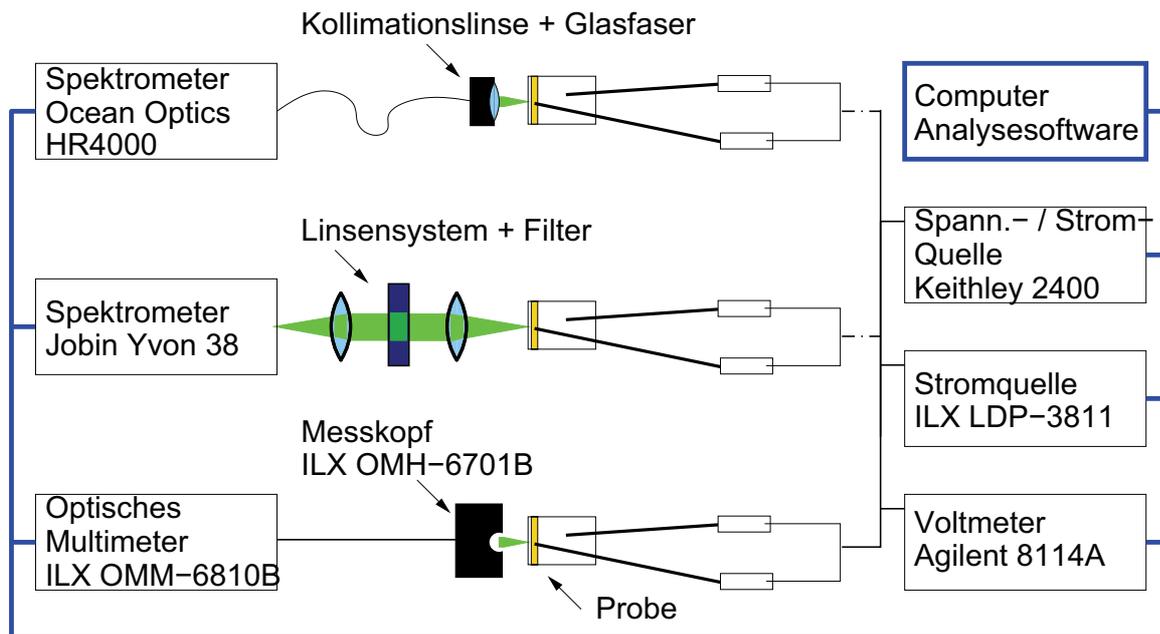
möglich. Dabei ist  $t$  die Pulslänge, also der Zeitraum der Periodendauer  $T$  eines Rechteckpulses in der Strom in das Bauelement fließt, während sonst stets  $I = 0$  gilt.

Charakteristika wie der Schwellstrom und die Einschaltspannung sowie die externe  $\eta_{\text{ext}}$  und interne Quanteneffizienz  $\eta_{\text{int}}$  einer Laserdiode können aus den Lichtleistungs-Strom-Messkurven bestimmt werden. Die differentielle externe Quanteneffizienz gibt die Rate an, mit der Elektronen in emittierte Photonen umgesetzt werden. Mit anderen Worten entspricht sie also der differentiellen Änderung der Lichtleistung  $\Delta P_{\text{ext}}$  (in Einheiten der Energie eines Photons  $\frac{hc}{\lambda}$ ) in Abhängigkeit vom angelegten Strom (in Einheiten der Elementarladung  $e$ ). Es ist

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\# \text{Photonen}/s}{\# \text{Elektronen}/s} = \frac{\Delta P_{\text{ext}} \lambda / hc}{\Delta I / e} \Rightarrow 2 \cdot \frac{e \lambda}{hc} \frac{\Delta P_{\text{ext}}}{\Delta I}. \quad (2.22)$$

Die Steigung der Lichtleistungs-Strom-Messkurve im Bereich der stimulierten Emission, also jenseits der Schwelle, gibt direkt die differentielle externe Quantenausbeute an. Es ist lediglich der Faktor Zwei von Hand einzufügen, um bei Annahme gleicher Reflektionskoeffizienten der Auskopplung des Lichtes an beiden Spiegelfacetten Beachtung zu schenken [6, 154]. Die externe Quanteneffizienz hängt im allgemeinen über  $\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \frac{P_{\text{ext}}}{P_{\text{tot}}}$  von der internen Quanteneffizienz ab, wobei sich die totale Lichtleistung  $P_{\text{tot}} = P_{\text{ext}} + P_{\text{abs}}$  aus der extern gemessenen  $P_{\text{ext}}$  und der intern absorbierten Leistung  $P_{\text{abs}}$  zusammensetzt. Die extern gemessene Lichtleistung entspricht genau den Austrittsverlusten einer Laserdiode und die absorbierte Leistung kann über die internen Verluste  $\alpha$  dargestellt werden. Es folgt

$$\frac{1}{\eta_{\text{ext}}} = \frac{1}{\eta_{\text{int}}} (1 - \alpha_i 2L \ln(R_1 R_2)), \quad (2.23)$$



**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung des Messplatzes für elektro-optische Messungen. Ganz oben ist eine Messung mit dem neuen Spektrometer (Ocean Optics HR4000), in der Mitte mit dem alten Spektrometer (Jobin Yvon 38) und unten eine Messung mit dem Lichtleistungsmesskopf dargestellt (nach [105]).

was einer Geradengleichung mit  $x = L$  und  $y = \frac{1}{\eta_{\text{ext}}}$  entspricht [6, 155]. Aus einer Auftragung der inversen externen Quantenausbeute gegen die für verschiedene Bauelemente variierende Resonatorlänge  $L$  folgt die interne Quanteneffizienz aus dem y-Achsenabschnitt der Geraden (2.23).

Ebenso wie die maximale Lichtausbeute sind die spektrale Lage und Linienbreite der Emission von Laser- (LD) und Leuchtdioden (engl.: light emitting diode, kurz: LED) von Bedeutung. So ist z.B. eine möglichst geringe Verschiebung der maximalen Emissionswellenlänge mit steigendem Strom, also steigender Wärmeentwicklung, in der Diode wünschenswert um das jeweilige Bauelement für den industriellen Einsatz interessant zu machen.

Alle oben beschriebenen elektro-optischen Untersuchungen lassen sich mit einem einzigen Grundaufbau realisieren, eine Anpassung an die jeweilige Messung geschieht durch Austauschen einzelner Komponenten (Abb. 2.14). Die Quellen und Messgeräte sind über Computer steuerbar, so dass lediglich die Proben- und Linsenpositionierung von Hand vorgenommen werden muss. Mit diesem Aufbau können sowohl auf Saphir gewachsene LEDs als auch auf freistehenden GaN gewachsene, kantenemittierende LDs vermessen werden, wobei lediglich der Einbau der Probe variiert. Laserdioden, die auf GaN-Substraten basieren, besitzen einen rückseitigen n-Kontakt und können daher zur besseren Wärmeabfuhr auf einem Kupferblock mittels Silberleitlack geklebt werden. Ferner wird ein Peltier-Element für den Wärmeaustausch verwendet. Für eine LED wird die Lichtleistung gewöhnlich durch den

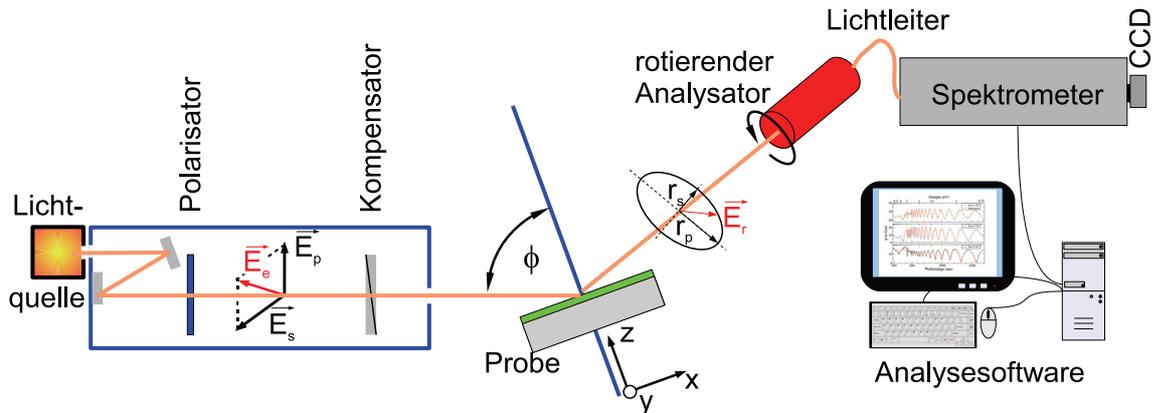
Saphir gemessen, wodurch ein Aufkleben der Probe nicht möglich ist. Die Stromzufuhr ist über Kontaktnadeln der Firma Süss MicroTec [156] realisiert. Sie haben an der Spitze einen minimalen Durchmesser von 25  $\mu\text{m}$  oder 50  $\mu\text{m}$ . Die Positionierung der Nadeln in x-, y- und z-Richtung ist über einen Sondenhalter PH100 (ebenfalls von der Firma Süss MicroTec) möglich. Als Quellen wurden das Keithley 2400 Sourcemeter [157] für den DC-Betrieb (Gleichspannungs-Stromquelle) und die Pulsgeneratoren, Agilent 8114A [158] und ILX Lightwave LDP-3811 [159] eingesetzt. Das ILX ist auf Ströme bis maximal 500 mA begrenzt, zeichnet sich jedoch im Vergleich zum Agilent durch regelmäßigeren Pulse bei besonders kleinen Tastverhältnissen aus. Das Agilent hingegen kann keine Pulse unterhalb von 40 mA liefern, dafür sind maximal 2 A einstellbar. Die Messung der Lichtleistung geschieht mittels einer Siliziumdiode und eines optischen Multimeters (OMM-6810B) der Firma ILX Lightwave [160]. Für LEDs wird die Messdiode direkt unterhalb des Bauelements und eines mit einem Glasfenster versehenen Kupferblocks positioniert. Für Messungen an Kantenemittern kann die Diode direkt vor der emittierenden Facette angebracht werden.

Zur Aufnahme der Spektren stehen zwei Spektrometer zur Verfügung, das Jobin Yvon 38 [161] und das neue, transportable HR4000 der Firma Ocean Optics [162]. Das Jobin Yvon hat eine maximale Auflösung von ca. 0,007 nm und verwendet ein Gitter mit 2400 Strichen/mm und eine CCD Kamera. Der maximale, gleichzeitig messbare Wellenlängenbereich beträgt nur 7,5 nm und es sind nur Messungen im Bereich von 350 bis 600 nm möglich. Die Aufnahme eines kompletten Spektrums ist damit sehr zeitaufwändig, da für jede Position des Gitters die volle Integrationszeit benötigt wird. Das Licht muss über ein Linsensystem auf den Eingangsspalt fokussiert werden. Beim HR4000 wird das Licht über eine Glasfaser und eine Linse, die direkt vor die Facette montiert werden kann, eingekoppelt. Ferner zeichnet sich das HR4000 durch den großen, zeitgleich abdeckbaren Wellenlängenbereich von 200-1100 nm aus, wobei allerdings eine geringere Auflösung von ca. 0,49 nm zugrunde liegt. Es wird ebenfalls ein CCD-Detektor eingesetzt, der hier aus 3648 Zeilen besteht. Die Aufnahme der Spektren erfolgt softwaregesteuert über das Programm SpectraSuite von Ocean Optics und bietet unter anderem die Möglichkeit, Serien von Spektren zu messen.

## **2.2.7 Spektroskopische Ellipsometrie**

Die Ellipsometrie ist ein hervorragendes Instrument zur Bestimmung von Filmdicken, optischen Konstanten und Oberflächenrauigkeiten. In Kombination mit anderen Methoden kann sie darüber hinaus auch zur Bestimmung der Zusammensetzung oder Dotierung einer Probe herangezogen werden und ist dabei nicht nur auf die Halbleiterphysik begrenzt, sondern findet auch bei Metallen, organischen Materialien, Dielektrika und biologischen Beschichtungen Verwendung.

Bei dem für diese Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um ein spektroskopisches Ellipsometer der Firma J.A. Woollam Co., Inc. vom Typ VASE (engl.: variable-angle spectroscopic ellipsometry) [163]. Eine schematische Darstellung der Messapparatur ist



**Abbildung 2.15:** Schematischer Aufbau eines Ellipsometrie-Messplatzes. Das Licht wird zunächst polarisiert (Polarisator), anschließend eine der orthogonalen Komponenten verzögert (Kompensator) und auf eine Probe geleitet. Der Einfallswinkel ist variabel einstellbar. Das reflektierte Licht wird mittels eines rotierenden Analysator eingesammelt und analysiert. Die Skizze deutet die Änderung der Polarisation an.

in Abbildung 2.15 gezeigt. Licht im Wellenlängenbereich von 205 nm bis 1,7 µm wird zunächst linear, mit definierten p- und s-Komponenten polarisiert. Mittels eines sogenannten Kompensators (optisch anisotropes Material) wird eine dieser beiden orthogonalen Komponenten des linear polarisierten Lichtes verzögert, was einer Änderung der Phase entspricht. Anschließend gelangt das Licht unter dem Winkel  $\phi$  auf die Probe, wo es teilweise reflektiert und teilweise transmittiert wird. Aufgrund der multiplen probeninternen Reflexionen, der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit im Material und dem damit verbundenen Wegunterschied ist das superponierte, reflektierte Licht in der Regel elliptisch polarisiert. Der rotierende Analysator gibt die durchkommene Lichtmenge in Abhängigkeit von seiner Drehposition und der Ausgangspolarisation auf den Detektor weiter. Das im Photovervielfacher erzeugte elektrische Signal wird protokolliert.

Das Messprinzip [164–166] beruht folglich im Wesentlichen auf der Änderung der Polarisation  $\rho$ , die auf der einen Seite über die ellipsometrischen Parameter, nämlich das Amplitudenverhältnis  $\psi(\lambda)$  und die Phasendifferenz  $\Delta(\lambda)$  entsprechend

$$\rho(\psi, \Delta) = \tan(\psi(\lambda))e^{i\Delta(\lambda)} \quad (2.24)$$

mit experimentell zugänglichen Größen gekoppelt ist. Andererseits geht eine Polarisationsänderung direkt in die komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon(\rho)$  ein und ist damit entsprechend

$$\epsilon(\rho) = \tilde{n}^2(\lambda) \quad \text{mit} \quad \tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i\kappa(\lambda) \quad (2.25)$$

an die optischen Konstanten gekoppelt. Der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}(\lambda)$  setzt sich aus dem realen Brechungsindex  $n(\lambda)$  und dem Extinktionskoeffizienten  $\kappa(\lambda)$  zusammen.

Die beste Übereinstimmung experimenteller (e) Daten für  $\psi$  und  $\Delta$  mit den Simulationen, die auf einem Modell (m) basieren in dem die optischen Konstanten und die Dicke der

Schicht (aufgrund der Weglänge des Lichtes in der Schicht) als freie Parameter eingehen, wird mittels der Methode der kleinsten Quadrate (engl.: **l**east **s**quare **r**egression or **a**nalysis, kurz: LSR or LSA) gefunden. Die Qualität der Regression ergibt sich aus der mittleren quadratischen Abweichung [167] (engl.: **m**ean **s**quared **e**rror, kurz: MSE)

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\psi_i^m - \psi_i^e}{\sigma_{\psi,i}^e} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^m - \Delta_i^e}{\sigma_{\Delta,i}^e} \right)^2 \right]}, \quad (2.26)$$

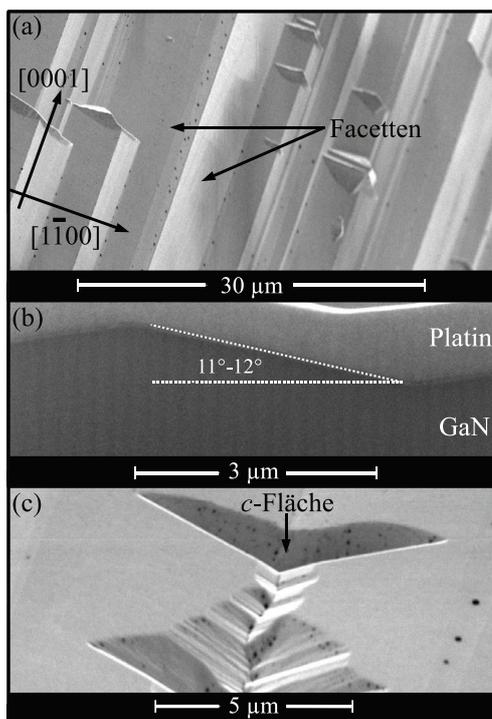
wobei  $N$  der Anzahl der Paare  $(\psi, \Delta)$ ,  $M$  der Anzahl der freien Parameter im Modell und  $\sigma^e$  der Standardabweichung der Messpunkte entspricht. Repräsentative Spektren der ellipsometrischen Parameter und Simulationen sind in der Abbildung 6.13 zu finden. Die Modellierungssoftware zum Anpassen der Daten basiert auf dem Cauchy Dispersions Gesetz kombiniert mit Gauss und Tauc-Lorentz Oszillatoren [168]. Die Software stammt von J.A. Woollam Co., Inc..



---

## Kapitel 3

# Nicht-polare Gruppe-III-Nitridschichten



**Abbildung 3.1:** SEM-Aufnahmen von  $a$ -Flächen GaN. (a) zeigt eine um  $52^\circ$  geneigte Sicht auf eine facettierte Oberfläche und (b) den zugehörigen Querschnitt. In (c) sind V-förmige Löcher zu sehen ( $52^\circ$ ).

nicht-polare Quantenfilme analysiert und erste Untersuchungen zur Dotierbarkeit der nicht-polaren Schichten durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.3).

Das Wachstum der Gruppe-III-Nitride in nicht-polare Richtungen wird als vielversprechend für die Realisierung leistungsstarker, optoelektronischer Bauelemente angesehen. Die optischen und elektrischen Eigenschaften von Strukturen entlang der polaren  $c$ -Richtung sind durch die spontan- und spannungsinduzierten Polarisationsfelder signifikant beeinträchtigt, da der Überlapp der Elektron- und Lochwellenfunktion und damit die Quanteneffizienz stark reduziert ist (siehe Seite 9). Wählt man hingegen z.B.  $[11\bar{2}0]$  als Wachstumsrichtung, ist entlang dieser Achse das spontan induzierte Polarisationsfeld gleich Null. Die Polarisationssebene liegt orthogonal zu allen Grenz- oder Oberflächen, womit ihr Einfluss auf die elektrischen Zustände vernachlässigbar ist. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Abscheidung von  $a$ -Flächen Gruppe-III-Nitriden mittels MOVPE auf  $r$ -Flächen Saphir, also den  $(1\bar{1}02)$ -Ebenen dieses relativ günstig erhältlichen Substratmaterials. Zielsetzung ist zum einen die Realisierung von GaN-Pufferschichten (im folgenden mit Templates bezeichnet) mit flachen, glatten und defektfreien Oberflächen bei moderaten Versetzungsdichten (siehe Abschnitt 3.2). Zum anderen sollen der Einbau von Indium in ternäre,

Das Wachstum entlang der nicht-polaren  $[1\bar{1}\bar{2}0]$ -Achse bringt gegenüber der bekannten Abscheidung auf der isotropen  $c$ -Fläche einige neue Probleme mit sich. Beispiele hierfür sind in Abbildung 3.1 in Form von SEM-Aufnahmen von Proben, die aus fehlgeschlagenen Wachstumsversuchen stammen, gezeigt. Die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten und Migrationslängen entlang der  $[1\bar{1}00]$ - und der  $[0001]$ -Richtung können leicht zu einer Facettierung der Oberfläche führen, wie exemplarisch an Hand der vogelperspektivischen SEM-Aufnahme in Abbildung 3.1(a) zu erkennen ist. Die Facetten verlaufen in  $c$ -Richtung und erzeugen so ein Wellenmuster entlang der  $m$ -Richtung (siehe auch z.B. die Veröffentlichung von X. Ni et al. [169]). Ein Schnitt parallel zur  $[1\bar{1}00]$ -Richtung macht dies in Abbildung 3.1(b) deutlich. Ferner sind die Oberflächen von  $a$ -Ebenen GaN-Proben häufig von V-förmigen (pyramidalen) Löchern [siehe Abbildung 3.1(c)] durchbrochen. Sie bestehen aus verkippten  $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten und einer vertikalen  $(000\bar{1})$ -Facette [170]. Beides, die Facettierung der Oberfläche und das Auftreten der Löcher in der Oberfläche, ist im Wesentlichen unabhängig von der Wahl der Substrate.

### 3.1 Stand der Forschung

Der erste Bericht über das GaN-Wachstum auf  $r$ -Flächen Saphir datiert auf das Jahr 1987. T. Sasaki und S. Zembutsu untersuchten den Einfluss der Saphir-Substratorientierung auf die Qualität von mit MOVPE gewachsenen GaN-Einzelkristallen [171]. Die auf  $(0001)$ -Saphir abgeschiedenen Strukturen zeichneten sich in dieser frühen Studie durch eine deutlich bessere Kristallinität gegenüber den Proben auf  $(1\bar{1}02)$ -Saphir aus. Auch in den Abhandlungen von T. Lei et al. (MOVPE) und T. D. Moustakas et al. (MBE) aus dem Jahre 1993 waren die in nicht-polare Richtungen gewachsenen Schichten unabhängig von der verwendeten Methode im Vergleich zu  $(0001)$ -orientierten Proben von geringerer Qualität [172, 173]. In den folgenden Jahren wurde sich maßgeblich auf das Wachstum entlang der polaren  $[0001]$ -Achse konzentriert und das Interesse an den nicht-polaren Orientierungen der Gruppe-III-Nitride nahm erst nach der Jahrtausendwende mit Hinblick auf die Vermeidung des QCSE wieder zu. Verschiedene Ansätze für einen verbesserten Nukleationsprozess wurden verfolgt. Für K. Kusakabi et al. und D. S. Li et al. stand unabhängig von einander hierbei zunächst die Übertragung der für  $c$ -Flächen optimierten MOVPE-Wachstumssequenz basierend auf einer Tieftemperatur(TT)-GaN-Pufferschicht gefolgt vom Überwachsen bei typischerweise 1323 K (1050 °C) im Vordergrund. Neben einer Variation der TT-Pufferschichtdicke sorgten vor allem deutlich höhere Temperaturen um 1473 K (1200 °C) für glattere und geschlossene Oberflächen [174–176].

Eine weitere für das Wachstum in  $c$ -Richtung wohl etablierte Methode zur Optimierung der GaN-Kristallqualität sieht die Verwendung von AlN-Pufferschichten vor [177]. T. S. Ko et al. transferierten diesen Ansatz erfolgreich auf die  $a$ -Flächen GaN-Abscheidung mittels MOVPE auf  $r$ -Flächen Saphir. Auch hier waren höhere Temperaturen im Bereich von

1400 K (ca. 1120 °C) zusammen mit geringen Reaktordrücken um 13 kPa erforderlich um glatte Oberflächen und geringe Halbwertsbreiten für die XRD- $\omega$ -Kurven zu erreichen [178]. Einen ähnlichen Ansatz verfolgten auch T. Paskova et al., wobei hier jedoch der  $\alpha$ -AlN-Puffer vor dem Überwachsen mittels HVPE in einer Magnetronsputteranlage aufgebracht wurde [179]. Der Einsatz der AlN-Schicht führte zu einer deutlichen Verbesserung der Oberflächenmorphologie, jedoch schwankten die gemessenen Versetzungsdichten stark im Bereich von  $2,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  bis  $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Die Nutzung von AlN ist insbesondere für das MBE-Wachstum der Gruppe-III-Nitride bekannt. Entsprechend setzte H. M. Ng eine 30 nm dicke AlN-Pufferschicht ein, um darauffolgend ca. 500 nm (11 $\bar{2}$ 0)-GaN abzuschneiden. Er konzentrierte sich jedoch weniger auf die kristalline Qualität dieser Schicht, sondern studierte das Wachstum von multiplen GaN/AlGaIn Quantenfilmen auf diesen Templates [180].

Neben den etablierten Wachstumstechniken und Anlagen wurde auch die Brauchbarkeit neuer Methoden, wie das Wachstum aus einer Lösung bei niedrigen Drücken (engl.: **low pressure solution growth**, kurz: LPSG) für die Abscheidung von nicht-polaren (11 $\bar{2}$ 0)-GaN-Schicht untersucht. S. Hussy et al. zeigten in einer ersten Untersuchung, dass es mit dieser Methode möglich ist, bis zu 12  $\mu\text{m}$  dicke Schichten herzustellen [181]. Allerdings sind die Oberflächen dieser Proben stets sehr stark facettiert, was zu hohen Rauigkeiten führte. Mit einem ganz anderen Ansatz versuchen X. Shengrui et al. den Nukleationsprozess zu optimieren. Wie viele andere Gruppen auch verwenden sie eine MOVPE, allerdings setzen sie auf eine ganze Serie unterschiedlicher Pufferschichten. Die Sequenz beginnt mit einer 25 nm AlN-TT-Schicht, gefolgt von jeweils 50 nm gepulst gewachsenen AlN und kontinuierlich abgeschiedenen AlGaIn. Erst im Anschluss folgen die GaN-Lagen. Die Autoren verweisen auf eine Verbesserung der Qualität aufgrund der modulierten Gitteranpassung, geben jedoch nur die HWB der XRD- $\omega$ -Kurven für eine, wahrscheinlich die  $c$ -Richtung an [182]. Die gefundene pyramidale Lochdichte ist vergleichbar mit anderen Methoden.

Die bisherigen Ausführungen zeigen zwar, dass es heute möglich ist, mit den drei gängigen Wachstumstechniken (MBE, MOVPE und HVPE) nicht-polare GaN-Kristalle z.B. in  $a$ -Richtung zu wachsen, jedoch ist die kristalline Qualität bei der Nukleation auf Fremdsubstraten ohne weitere Prozessierungsschritte noch weit von der in  $c$ -Richtung erreichbaren entfernt. Typische Werte für Versetzungsdichten in  $a$ -Flächen GaN auf  $r$ -Ebenen Saphir liegen heute immer noch im Bereich von  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  -  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  [183]. Eine bedeutende Verbesserung der Qualität kann jedoch mit der Technik des lateralen epitaktischen Überwachsens (engl.: **lateral epitaxial overgrowth**, kurz: LEO) erzielt werden. Bei dieser Technik wird ein GaN-Template mit lithographischen Techniken strukturiert und z.B. trockenchemisch geätzt, sodass sich parallel versetzte Gräben mit Stegen aus Material abwechseln. Durch Überwachsen dieser Strukturen mit einer primären Nukleation an den Seitenwänden der Stege, gefolgt vom Wachstum in die [11 $\bar{2}$ 0]-Richtung konnten B. M. Imer et al. die Versetzungsdichte um fast drei Größenordnungen senken [184]. Für die im folgenden Unterabschnitt diskutierten optoelektronischen Bauelemente werden dennoch hochwertigere Substrate benötigt. Die bisher beste Qualität von  $a$ -Ebenen GaN-Schichten wird erreicht,

indem in  $c$ -Richtung, z.B. mit HVPE oder der ammonothermalen Methode gewachsene, freistehende GaN-Kristalle parallel zu den  $(11\bar{2}0)$ -Ebenen geschnitten werden [185]. Leider ist die Größe dieser Substrate noch begrenzt und die Preise sind für Universitäten in der Regel nicht erschwinglich.

Der in dieser Arbeit gewählte Ansatz verzichtet vollkommen auf Pufferschichten, sondern nutzt stattdessen die während der Nitridierung der  $r$ -Flächen Saphirkristalle geänderte Morphologie als Nukleationskeime. Das größte Problem bei diesem Projekt bestand in der Limitierung der in Bremen zur Verfügung stehenden MOVPE auf Temperaturen bis ca. 1363 K (1090 °C), wohingegen bei allen zuvor diskutierten (MOVPE-) Ansätzen höhere Werte um 1423 K - 1473 K (1150 °C - 1200 °C) die besten Ergebnisse lieferten. Eine selbstorganisierte Nukleation auf dem Saphir kann dennoch vorteilhaft sein. Vergleichbare Studien wurden von B. A. Haskell et al. von der UCSB (University of California, Santa Barbara) durchgeführt, wobei ein HVPE-Reaktor zum Einsatz kam [186]. Auch M. Araki et al. verzichteten auf jegliche Art von Pufferschicht, verwendeten allerdings ebenfalls höhere (MOVPE-) Temperaturen um 1423 K (1150 °C) als im Bremer Reaktor realisierbar waren [187]. Das Hauptaugenmerk der hier präsentierten Untersuchungen lag daher mehr auf einer Variation des V/III-Verhältnisses und dem Einfluss einer SiN-Zwischenschicht, um die Versetzungsdichte im weiteren Verlauf des Wachstums zu senken. Die Charakterisierung bezieht sich dabei stets zum einen auf die Oberflächenbeschaffenheit der Probe und zum anderen auf die mittels HRXRD bestimmten Versetzungsdichten bzw. Halbwertsbreiten der  $\omega$ -Kurven symmetrischer Reflexe.

### 3.1.1 Bauelemente

Es gibt nur wenige Berichte über Leuchtdioden, die direkt auf  $r$ -Flächen Saphir aufgetragene  $a$ -Ebenen GaN-Pufferschichten hergestellt wurden. Im Jahre 2004 präsentierten A. Chitnis et al. eine erste blau-violette  $a$ -Flächen LED. Es wurden damals keine Werte bzgl. der Lichtleistung der Proben angegeben. Vielmehr sollte die Studie die Machbarkeit einer  $a$ -Flächen LED demonstrieren und die Abwesenheit des piezoelektrischen Polarisationfeldes zeigen [188].

Wie auch für die polare  $c$ -Richtung versuchen viele Gruppen statt auf Saphir entweder auf freistehenden  $(11\bar{2}0)$ -GaN-Substraten zu wachsen, oder die Defektdichte vor dem Abscheiden der aktiven Schichten deutlich zu reduzieren. A. Chakraborty et al. nutzten lange Zeit die oben erwähnte LEO-Technik zur Defektreduktion und verwendeten die so entstandenen Templates als Ausgangspunkt für das Wachstum von InGaN/GaN multiplen Quantenfilmen. Als alternative Templates dienten direkt auf Saphir abgeschiedene MOVPE-Schichten mit um 3 Größenordnungen höheren Versetzungsdichten. Die  $\mu$ -PL-Intensität der auf LEO-GaN gewachsenen Quantenfilme war um einen Faktor 10 höher [189]. Basierend auf hierzu vergleichbaren Proben präsentierte die UCSB kurze Zeit später den Betrieb einer bei 415 nm emittierenden Leuchtdiode mit einer maximal erreichbaren Lichtleistung von 1,5 mW bei

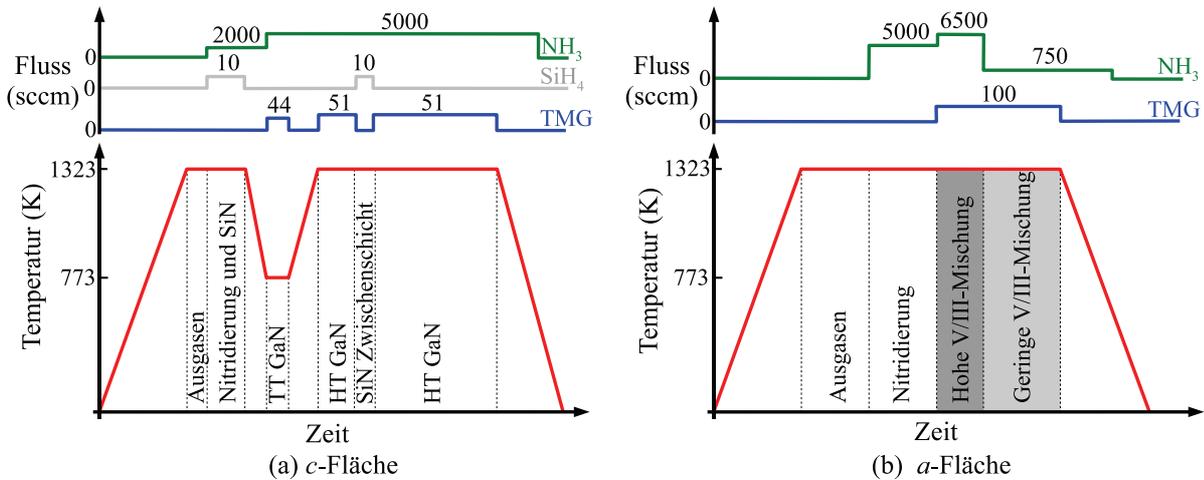
einer 250 mA hohen Anregung [190]. In einer wesentlich jüngeren Abhandlung beschrieben S.-M. Hwang et al. eine auf optimierten *a*-Ebenen GaN basierende LED, die bei 100 mA und 4,62 V eine Lichtleistung von 2,84 mW erreicht [191]. Der Erfolg wird maßgeblich der durch verschiedene Pufferschichten und SiN-Zwischenlagen optimierten Substratqualität (HWB um 400 arcsec in [0001]-Richtung) zugeschrieben und für eine Verbesserung werden dort optimierte QW-Schichten und bessere Kontakteigenschaften genannt.

Das wahre Potential der nicht-polaren LEDs wird erst unter Verwendung der freistehenden Substrate deutlich. H. Yamada et al. verglichen 2008 die Eigenschaften von auf *a*- und *m*-Flächen GaN-Substraten gewachsenen Leuchtdioden. Beide Bauteile emittierten bei ca. 390 nm und zeigten Lichtleistungen von 4 mW (bzw. sogar 16 mW auf *m*-Ebenen GaN) bei 30 mA [192]. Im gleichen Jahr berichteten T. Detchprohm et al. von der ersten im grünen Wellenlängenbereich zwischen 520 nm und 540 nm emittierenden LED auf freistehenden *a*-Flächen GaN und auf *r*-Flächen Saphir [193]. Die homoepitaktisch gewachsene LED zeichnete sich durch eine um einen Faktor drei höhere Lichtleistung aus, wogegen die Proben auf Saphir um ca. 20 nm ins Rote verschoben leuchteten. Darüber hinaus stellten sie fest, dass für eine Wellenlänge von 525 nm auf nicht-polaren Flächen ungefähr der doppelte Indiumgehalt in den Quantenfilmen benötigt wird als auf polaren (0001)-Ebenen, was eindeutig dem fehlenden QCSE zuzuschreiben ist. Weitere Berichte über nicht-polare und semi-polare LEDs sind z.B. in [194–197] zu finden oder in einem Überblick in [198] zusammengefasst. Der Fortschritt im Bereich der nicht-polaren Laserdioden wird im Zusammenhang mit den homoepitaktisch gewachsenen Laserdioden auf Seite 130 vorgestellt.

Obwohl das nicht-polare Wachstum ein noch relativ junges Arbeitsgebiet ist, konnten bereits wesentliche Erfolge im Bereich der Leuchtdioden erreicht werden. Maßgeblich für diesen Erfolg verantwortlich ist die Verfügbarkeit der freistehenden Substrate, womit universitäre Institutionen im Konkurrenzkampf um die hellsten und effizientesten Leuchtdioden von vornherein im Nachteil sind. Universitäten bleibt nur die Lücken zu schließen, die bei dieser rasanten Entwicklung offen bleiben, und einige grundlegende Aspekte genauer zu betrachten. In eben diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse dieses Kapitels zu sehen. Die vorgestellten Serien zum Indiumeinbau konzentrieren sich auf die Abhängigkeiten von den wesentlichen Parametern wie Temperatur und V/III-Verhältnis und ziehen Vergleiche zum Wachstum in der polaren Richtung. Letztlich sind die Ergebnisse als Vorbereitung für einen späteren Transfer der Wachstumssequenz auf freistehende Substrate zu sehen, womit anschließend die Realisierung einer LED möglich sein sollte.

### **3.2 Wachstum nicht-polarer GaN-Schichten**

Beim Wachstum auf Fremdsubstraten spielen die unterschiedlichen Gitterparameter und thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Schicht eine wesentliche Rol-



**Abbildung 3.2:** Dargestellt sind typische Wachstumssequenzen für (a) einen Standard Template-Lauf von *c*-Flächen-GaN und (b) den entwickelten, 3-stufigen Ablauf bei der Herstellung einer *a*-Ebenen-GaN-Pufferschicht. Es sind neben dem Temperatur-Zeit-Verlauf auch die wesentlichen Flussverhältnisse skizziert.

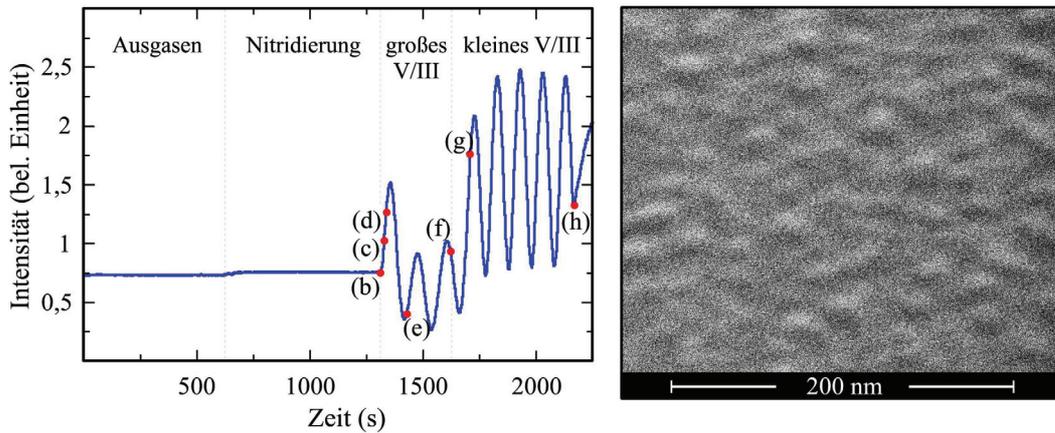
le bei der Defektbildung. Im Gegensatz zur GaN-Epitaxie auf (0001)-Saphir ist die Gitterfehlpassung in der Wachstumsebene für *a*-Ebenen GaN auf *r*-Flächen Saphir nicht isotrop. Sie hängt von der Kristallrichtung und den entsprechenden Gitterebenenabständen ab. Basierend auf den Gitterkonstanten aus den Quellen [6, 14, 15] (siehe Tabelle 1.1) ergibt sich eine Fehlanpassung von 16,1 % in  $[1\bar{1}00]$ -Richtung, wogegen entlang der  $[0001]$ -Achse der Unterschied nur 1,1 % beträgt. Die fehlende Isotropie in der Wachstumsebene wird Einfluss auf den Koaleszenzprozess haben, womit Unterschiede zum bekannten polaren Wachstum zu erwarten sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum auf *r*-Flächen Substraten untersucht, wobei zwei unterschiedliche Typen zur Verfügung standen. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Substrattypen liegt in dem maximalen Fehlschnitt von 2° für Typ I bzw. 0,25° für Typ II, wie es im Anhang A.3 dargestellt ist. Die im Folgenden beschriebene Referenzprobe A [siehe Abbildung 3.3(h)] wurde auf einem Substrat vom Typ I abgeschieden. Es muss an dieser Stelle vorweggenommen werden, dass der Substrattyp einen wesentlichen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der Proben hat (siehe ab Seite 79). Eine entsprechende Wirkung auf die Versetzungsdichten konnte innerhalb der durchgeführten Messungen jedoch nicht nachgewiesen werden.

### 3.2.1 Nukleation in *c*- und *a*-Richtung

In Abbildung 3.2(a) und (b) sind typische MOVPE-Wachstumssequenzen für die Abscheidung von GaN auf *c*- und *r*-Flächen Saphir gezeigt. Es ist jeweils im unteren Teil der Abbildung die Temperatur gegen die Wachstumszeit aufgetragen, wogegen im oberen Teil

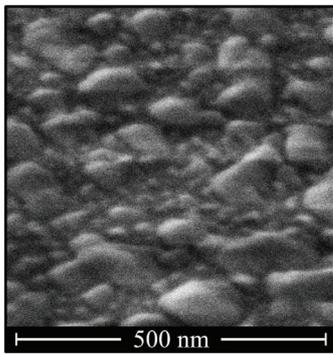
die Flüsse der beteiligten Ausgangsstoffe skizziert sind. Die Skalierung der Achsen und insbesondere die Länge der einzelnen Zeitintervalle entspricht nicht den realen Verhältnissen. Die verwendeten Zeiten können der Abbildung 3.3(a) für das nicht-polare und den Veröffentlichungen [94, 199] für das polare Wachstum entnommen werden. Die Graphiken dienen dem Vergleich des neu entwickelten *a*-Flächen Prozesses mit dem Standardvorgehen für polares Wachstum entlang der *c*-Achse. In beiden Fällen werden die Proben zunächst bei 1323 K (1050 °C) in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeheizt um Feuchtigkeit und Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Damit enden bereits die Gemeinsamkeiten der Sequenzen. Zwar sehen beide Prozesse nun eine Nitridierung der Oberfläche vor, jedoch weichen sowohl die Parametersätze als auch der Grad der Nitridierung deutlich von einander ab. Auch bzgl. der folgenden Nukleation und dem Wachstum der eigentlichen GaN-Schicht unterscheiden sich insbesondere die Flüsse und das Temperaturprofil. Daher wird zunächst kurz der Standardprozess der AG Hommel für die Epitaxie polarer GaN-Kristalle zusammengefasst, wobei AFM-Aufnahmen der beschriebenen Strukturen stets in [137, 199] zu finden sind. Anschließend wird die Wachstumssequenz für das *a*-Ebenen Wachstum vergleichend vorgestellt.

Der (0001)-Ebenen Saphir wird für 500 s bei unveränderter Temperatur einer gemischten Ammoniak-Silan-Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt. Die sich dabei bildenden SiN-Inseln [200] dienen als Nukleationskeime für die folgende TT-GaN-Schicht, die bei 773 K (500 °C) und 13,3 kPa unter einem V/III-Verhältnis von 2400:1 abgeschieden wird und eine mittlere Dicke von ungefähr 25 nm hat. Zu diesem Zeitpunkt ist die Oberfläche von V-förmigen Strukturen mit einem ungefähren Durchmesser von 30 nm bedeckt. Während des folgenden Temperaturanstieges auf 1323 K (1050 °C) dampft ein Teil der Schicht wieder ab, wogegen das auf der Oberfläche verbleibende Material rekristallisiert. Es bilden sich hexagonale Inseln, die als Keime für das folgende Hochtemperatur(HT)-Schichtwachstum dienen. Die Qualität der letztlich entstehenden Schicht hängt primär von der Dichte dieser Inseln und damit der Dicke der TT-GaN-Schicht ab [137]. Während der HT-GaN Abscheidung breiten sich diese Inseln zunächst lateral und vertikal ungestört von einander aus bis schließlich Koaleszenz eintritt. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Orientierung der einzelnen Inseln zueinander (engl.: Twist) und einer leichten Verkipfung einzelner Bereiche (engl.: Tilt) kommt es an den Berührungsflächen zur Bildung von Schrauben- und Stufenversetzungen, die durch den entstehenden Kristall propagieren. Eine geringere Anzahl von Keimen (TT-GaN) senkt die Zahl der Berührungspunkte und somit die Dichte der Versetzungen. Nachdem die Schicht eine Dicke von ca. 500 nm erreicht hat, ist eine weitere Reduktion der Versetzungsdichte durch das Einführen einer partiellen SiN-Zwischenschicht erreichbar [201]. Ein Teil der Versetzungen endet bei dieser Technik direkt an der SiN-Teillage. Andere gleiten aufgrund des lokal geänderten Spannungszustandes nach dem Passieren der SiN-Schicht in lateraler Richtung ab und vereinen sich zu sogenannten Versetzungsschleifen, wie z.B. in [137, 202] nachgelesen werden kann. Die abschließende ungefähr einen Mikrometer dicke GaN-Schicht wird in der Regel mit Silizium n-dotiert. Die Wachstumsgeschwindigkeit liegt bei ungefähr 0,5 nm/s (1,8 µm/h). Eine detaillierte Darstellung zum Templatewachstum auf (0001)-Saphir kann in [94, 137, 199] nachgelesen werden.

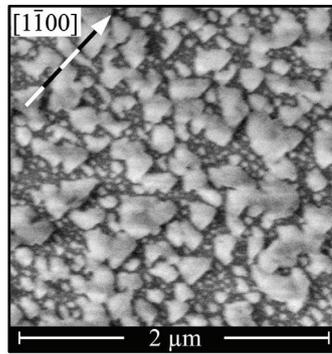


(a) In-situ Reflektometrie

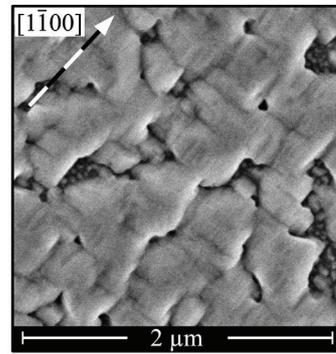
(b) nach der Nitridierung



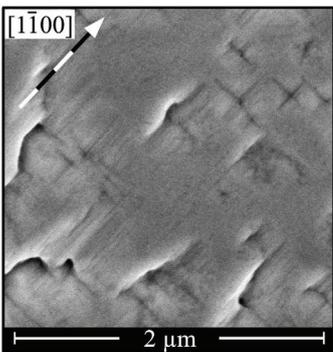
(c) nach 10s GaN



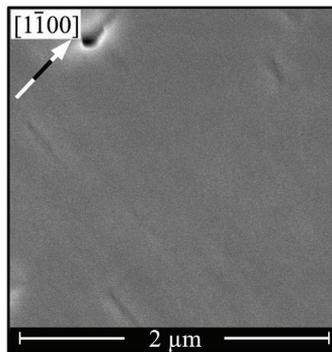
(d) nach 20s GaN



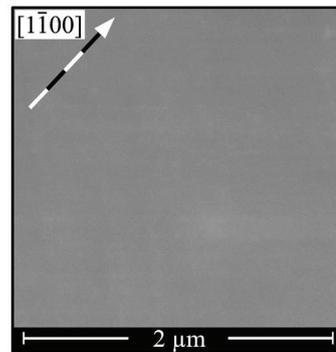
(e) nach 100s GaN



(f) nach 300s GaN



(g) nach 450s GaN



(h) nach 900s GaN

**Abbildung 3.3:** Verlauf des 3-stufigen *a*-Flächen-Wachstum-Mechanismus. Im Teilbild (a) ist das in-situ Reflektometriesignal (mit dem 670 nm-Laser eingestrahlt) für einen vollständigen Wachstumslauf dargestellt. Die Punkte (b)-(h) markieren die jeweiligen Positionen einer Wachstumsunterbrechung. Die zugehörigen SEM-Aufnahmen der Probenoberfläche sind entsprechend bezeichnet. Die Teilbilder (b) und (c) sind vogelperspektivische Ansichten, (d)-(h) hingegen Draufsichten. Bild (b) wurde direkt nach der Nitridierung aufgenommen, die Bilder (c)-(f) innerhalb bzw. nach der Hoch-V/III-Phase und (g) zu Beginn der Niedrig-V/III-Phase. Bild (h) entspricht der Oberfläche eines abgeschlossenen Templates (Referenzprobe A).

Die Wachstumssequenz (siehe Abbildung 3.2(b)) für  $a$ -Ebenen GaN wirkt im Vergleich zu obigen gradlinig und elementar, da auf Temperaturwechsel verzichtet werden kann und SiN bei der Nukleation keine Rolle spielt. Es handelt sich um einen 3-Stufen-Prozess:

1. Nitridierung der  $(1\bar{1}02)$ -Saphirsubstratoberfläche.
2. Abscheidung von GaN bei einem hohen V/III-Verhältnis von 1350:1.
3. Schichtwachstum von GaN bei einem niedrigen V/III-Verhältnis von 150:1.

Ein Transfer dieses neuen Ansatzes auf  $c$ -Ebenen Proben wurde bisher noch nicht im Detail untersucht.

Die Nitridierung wird bei 1323 K (1050 °C) und 13,3 kPa für 10 min. unter einem Ammoniakfluss, der mit 5000 sccm um einen Faktor 2,5 größer gegenüber dem  $c$ -Flächenprozess ist, durchgeführt. Im Gegensatz zum obigen Ansatz handelt es sich bei dieser Nitridierung des  $r$ -Flächen Saphirs nicht nur um einen Austausch von Sauerstoff mit Stickstoff, sondern es wird zusätzlich die Morphologie der Oberfläche geändert. Abbildung 3.3(b) zeigt eine SEM-Aufnahme der Saphir-Oberfläche nach der Nitridierung. Es sind kleine Inseln mit einem Durchmesser von max. 20 nm und wenigen Nanometern Höhe zu sehen. Sie bestehen aus AlN (siehe Kapitel 4) und sind maßgeblich für die erfolgreiche Nukleation von GaN auf dieser Oberfläche verantwortlich. Die weiteren Schritte können an der Wachstumssequenz in Abbildung 3.2(b) oder dem in-situ Reflektometriesignalverlauf in Abbildung 3.3(a) verfolgt werden. Insbesondere sind im letzteren die Zeitpunkte markiert, an denen das Wachstum für die jeweilige Probe der Serie abgebrochen wurde, um die Morphologie der Oberfläche mittels SEM zu untersuchen. Zu jedem Punkt (jeder Probe) kann die zugehörige SEM-Aufnahme entsprechend der Bezeichnung in den Teilbildern (b) bis (h) gefunden werden.

Die ersten ungefähr 300 nm werden bei einem hohen V/III-Verhältnis von 1350:1 mit Wasserstoff als Trägergas und bei einem Reaktordruck von 13,3 kPa abgeschieden. Nach 10 s ist die Oberfläche mit Inseln unterschiedlicher Form und variierenden Durchmessern teilweise bedeckt [Abb. 3.3(c)]. Zu diesem Zeitpunkt ist keine Vorzugsrichtung der Inseln auszumachen, was einem drei-dimensionalen Wachstum entspricht. Mit steigender Schichtdicke kann der einsetzende Koaleszenzprozess beobachtet werden. In den Abbildungen 3.3(d) und (e) sind die Oberflächen nach 20 s (25 nm) bzw. 100 s (125 nm) gezeigt. Die Inseln breiten sich primär entlang der  $[1\bar{1}00]$ -Richtung aus, sodass die Oberfläche in Teilbild (e) entlang dieser Richtung bereits weitgehend geschlossen ist. Die dort sichtbaren Risse verlaufen entsprechend der HRXRD-Analyse ebenfalls in  $m$ -Richtung und separieren somit die Schicht entlang der  $c$ -Achse. Betrachtet man das Verhältnis der Seitenlängen dieser durch Risse teilweise separierten Flächen kann eine um ungefähr einen Faktor 3 größere Wachstumsgeschwindigkeit entlang der  $m$ -Richtung gegenüber der  $c$ -Richtung abgeschätzt werden. Teilbild (f) zeigt den Zustand der Oberfläche am Umschaltzeitpunkt (300 s) vom hohen zum niedrigen V/III-Verhältnis. Die Oberfläche ist weitgehend koalesziert und die Riss-

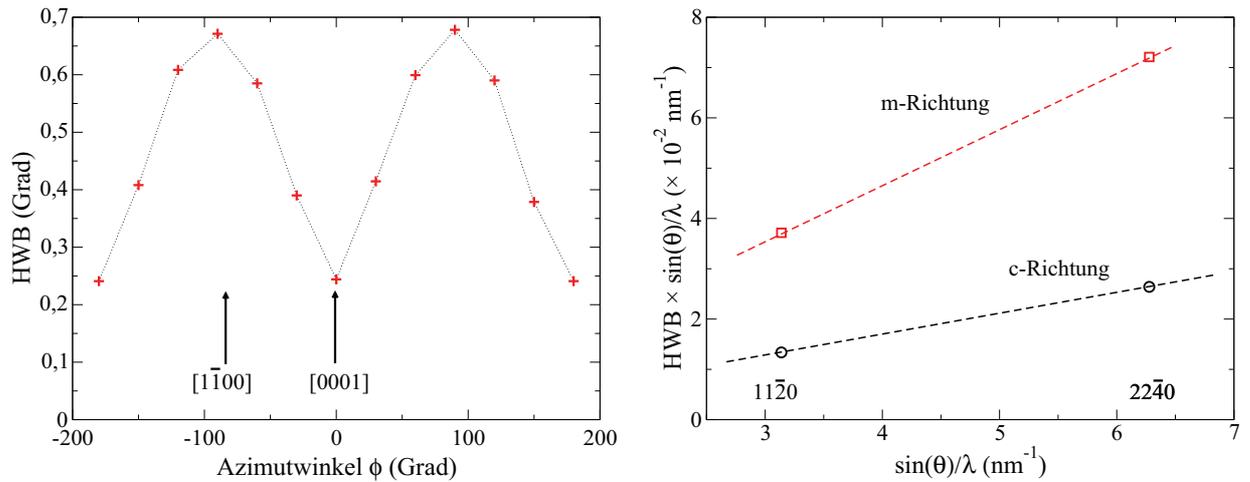
oder Lochdichte beträgt  $2,5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Die Risse bzw. Löcher haben eine Länge zwischen 100 nm und 500 nm. Der Wechsel zu dem niedrigeren V/III-Verhältnis von 150:1 führt zu einem definierteren zwei-dimensionalen Wachstum. Nach bereits weiteren 100 s (170 nm) ist die Oberfläche weitgehend glatt und flach, wird allerdings von einigen invers pyramidalen (V-förmigen) Löchern durchsetzt. Die Dichte dieser Löcher beträgt ca.  $2,5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  und ihr durchschnittlicher Durchmesser liegt bei ca. 150 nm. Nach weiteren 400 s endet das Wachstum bei einer gesamten Schichtdicke von ca.  $1,2 \mu\text{m}$ . Die Oberfläche der Probe ist vollkommen geschlossen, keinerlei Löcher oder Facetten sind auszumachen. Insbesondere das Fehlen von Facetten deutet auf eine weitgehend isotrope Abscheidung mit vergleichbaren Wachstumsgeschwindigkeiten in  $m$ - und  $c$ -Richtung hin. STM-Messungen der Oberflächenrauigkeit ergeben Werte um 1 nm-1,5 nm für eine unbehandelte Oberfläche. Nach einigen Reinigungsschritten, die ausführlich in [203] beschrieben sind, konnte die Rauigkeit der Oberfläche auf 0,1 nm-0,2 nm reduziert werden. Da einer der Reinigungsschritte ein Angebot von Gallium vorsieht, könnte diese Absenkung jedoch auf einer Kombination aus Reinigung und Änderung der Morphologie beruhen. Eine weitere Analyse der strukturellen Eigenschaften im Bezug auf den Einfluss verschiedener Wachstumsparameter folgt in den nächsten Abschnitten. Hier sei noch erwähnt, dass die Wachstumsraten mit 1 nm/s ( $3,6 \mu\text{m/h}$ ) für die Hoch-V/III-Phase und 1,4 nm/s ( $5 \mu\text{m/h}$ ) für die Niedrig-V/III-Phase deutlich über dem Wert für das Wachstum entlang der polaren  $c$ -Achse liegen.

### 3.2.2 Qualität der Schichten

Erste Rückschlüsse auf die kristalline Qualität einer Probe können direkt aus der durch ausgedehnte Defekte verursachten Verbreiterung der HRXRD- $\omega$ -Kurven (Rocking-Kurven) gezogen werden. Insbesondere wird die HWB der symmetrischen  $11\bar{2}0$ - und  $22\bar{4}0$ -Reflexe im Wesentlichen durch Schraubenversetzungen mit Burgersvektor  $\vec{b}_s = 1/3[11\bar{2}0]$  beeinflusst<sup>1</sup>. Der Einfluss von perfekten, gemischten Versetzungen vom Typ  $\vec{b}_s = 1/3[11\bar{2}3]$  wird im Folgenden vernachlässigt. Ferner sind entsprechend der TEM-Untersuchungen an HVPE- $a$ -Ebenen-Proben von R. Kröger et al. die am häufigsten gefundenen Versetzungen vom Frank-Shockley-Typ, also partielle Versetzungen mit Burgersvektor  $\vec{b}_{fs} = 1/6[2\bar{2}03]$ , die an Stapelfehlern enden. Diese sind jedoch aufgrund von  $\vec{b} \cdot \vec{g} = 0$  für symmetrische Reflexe nicht zu beobachten. Abbildung 3.4(a) zeigt eine Auftragung der Halbwertsbreiten der  $\omega$ -Kurven des symmetrischen  $11\bar{2}0$ -Reflexes gegen den Azimutwinkel  $\phi$ . Die Werte für den Azimutwinkel sind so gewählt dass für  $\phi = 0^\circ$  die Projektion des einfallenden Röntgenstrahls in die Beugungsebene parallel zur  $c$ -Richtung verläuft. Die weiteren Punkte ergeben sich nach einer Drehung um jeweils  $30^\circ$ . Entsprechend ist die Projektion des einfallenden Strahls für  $\phi = 90^\circ$  parallel zur  $[1\bar{1}00]$ -Richtung der Schicht. Es ist deutlich die Anisotropie der kristallinen Qualität zu erkennen, was auf eine unterschiedliche laterale Mosaizität

---

<sup>1</sup>Man beachte, dass dies in genauen Gegensatz zu den Bedingungen für  $c$ -Flächen Proben steht, wo Schraubenversetzungen vom Typ  $\vec{b}_s = [0001]$  und Stufenversetzungen vom Typ  $\vec{b}_e = 1/3[11\bar{2}0]$  sind [142, 183].



**Abbildung 3.4:** (a) Auftragung der HWB der  $\omega$ -Messungen um den  $11\bar{2}0$ -Reflex für verschiedene Azimutwinkel  $\phi$  (der Referenzprobe A). Die Beugungsebene enthält die  $[0001]$ -Richtung für  $\pm 90^\circ$  und die  $[1\bar{1}00]$ -Richtung für  $0^\circ$  und  $180^\circ$ . Die aus den in Teilbild (b) dargestellten Williamson-Hall-Auftragungen resultierenden Steigungen sind mit einem relativ großen Fehler behaftet, da nur zwei symmetrische Reflexe für Kupfer  $K_\alpha$  Strahlung innerhalb der Ausbreitungskugel liegen. Dennoch geben sie eine erste Abschätzung für die Schraubenversetzungsdichte in  $c$ - und  $m$ -Richtung.

schließen lässt. Letztere ist im Wesentlichen durch die heterogenen Wachstumsgeschwindigkeiten bedingt. Ein Minimum in der HWB liegt mit  $HWB_{[0001]} = 0,24^\circ$  vor, wenn die  $[0001]$ -Achse in der Beugungsebene liegt, was die bessere kristalline Qualität entlang dieser Richtung zeigt. In der dazu orthogonalen  $m$ -Richtung wird ein wesentlich größerer Wert von  $HWB_{[1\bar{1}00]} = 0,67^\circ$  gemessen. Dieses M-förmige Profil der HWB-Verteilung über den Azimutwinkel ist in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von H. Wang et al., T. Paskova et al. und C. Roder et al. [62, 179, 204]. Jedoch ist ein direkter Vergleich der kristallinen Qualität basierend auf einer Gegenüberstellung dieser Halbwertsbreiten schwierig. Die Dicke der Schichten variiert zwischen den einzelnen Veröffentlichungen im Bereich von  $1 \mu\text{m}$  bis  $100 \mu\text{m}$ . C. Roder et al. haben gezeigt, dass auch eine zunehmende, durch Spannungen erzeugte Probenbiegung die Breite der Rocking-Kurven beeinflusst. Aufgrund der Anisotropie der lateralen Gitterkonstanten wirkt sich diese Verbreiterung unterschiedlich auf eine Messung parallel zur  $m$ - bzw. parallel zur  $c$ -Richtung aus. Hierbei können sich die Beiträge der Versetzungsdichte und der Probenbiegung auf die HWB kompensieren. Die oben beschriebene M-förmige Verteilung über den Azimutwinkel kann somit aufgehoben oder in ein W-Profil umgewandelt werden. Dies zeigten C. Roder et al. bei einer Analyse von Proben mit Dicken im Bereich von  $6,7 \mu\text{m}$  bis  $65 \mu\text{m}$ , wobei der Einfluss der Probenbiegung erst oberhalb von ca.  $20 \mu\text{m}$  dominiert [62]. Es kann folglich für die hier untersuchten Proben davon ausgegangen werden, dass die Verbreiterung allein durch eine erhöhte Versetzungsdichte gegeben ist.

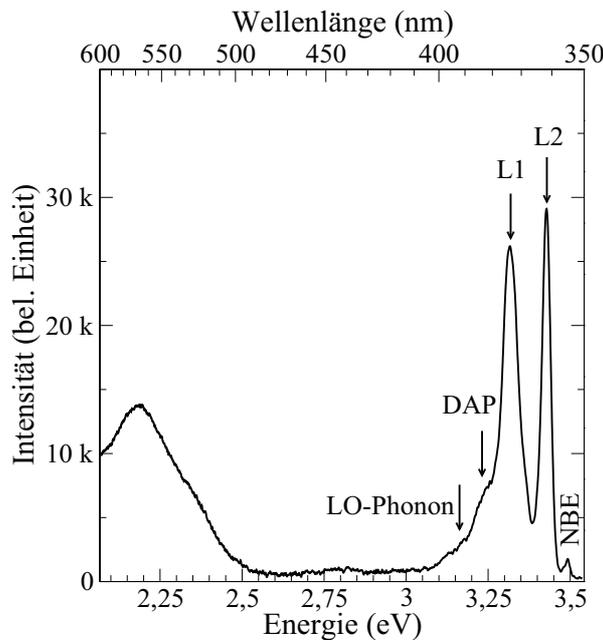
Für  $c$ -orientierte Proben ist die in Abschnitt 2.2.5 eingeführte Williamson-Hall-Auftragung

eine Standardmethode zur Bestimmung der Schraubenversetzungsdichte aus den Halbwertsbreiten der drei symmetrischen Reflexe 0002, 0004 und 0006. Eine Übertragung dieser Methode auf  $a$ -Ebenen-Proben ist nur eingeschränkt möglich, da aufgrund der Wellenlänge der  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  Röntgenstrahlung von 0,15406 nm nur zwei symmetrische Reflexe ( $11\bar{2}0$  und  $22\bar{4}0$ ) innerhalb der Ausbreitungskugel liegen (siehe Abschnitt 1.2.1). Folglich basiert die zur Bestimmung der Versetzungsdichte notwendige lineare Regression auf lediglich zwei Punkten, durch die stets eine Gerade gelegt werden kann. Die gefundenen Werte werden entsprechend mit einem relativ großen Fehler behaftet sein und sind daher nur als Richtgröße zu sehen und nicht als absolute Werte für die Versetzungsdichte. Sie dienen vielmehr einem Vergleich der Proben innerhalb dieser Arbeit. Abbildung 3.4(b) zeigt eine solche Williamson-Hall-Auftragung für die Referenzprobe A. Die untere, schwarze Gerade folgt aus einer Auswertung der Halbwertsbreiten für eine Orientierung der Probe in  $c$ -Richtung (relativ zum Strahl), die obere rote Gerade für eine Ausrichtung in  $m$ -Richtung. Aus der Steigung der beiden Geraden und dem Burgersvektor  $\vec{b}_s = 1/3[11\bar{2}0]$  ergeben sich die Schraubenversetzungsdichten zu:  $5,8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  für die  $c$ -Richtung und  $4,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für die  $m$ -Richtung. Diese Werte liegen in der Größenordnung der erwarteten Versetzungsdichte für auf Fremdsubstraten abgeschiedene  $a$ -Schichten [179, 183, 204, 205]. Ferner passen die unterschiedlichen Schraubenversetzungsdichten für die  $c$ - und  $m$ -Richtung zu den Beobachtungen zum Koaleszenzprozess, wie er in den Abbildungen 3.3(c)-(f) gezeigt ist. Aus einer Vielzahl kleiner Inseln entstehen zunächst in  $m$ -Richtung ausgedehnte, längliche Objekte. Diese schnelle Koaleszenz führt zu zahlreichen Verbindungsstellen zwischen den einzelnen Inseln und damit zu einer hohen Anzahl von Fadenversetzungen. Entlang der  $c$ -Richtung ist der Koaleszenzprozess hingegen wesentlich langsamer. Beim Aufeinandertreffen großer Objekte mit, gegenüber einzelnen Inseln, relativ gleichmäßigen Seitenflächen ist die Anzahl der zueinander fehlausgerichteten Berührungspunkte geringer als bei unkorrelierten Inseln. Der Einfluss der Verdrehung bzw. Verkipppung der einzelnen Mosaikstücke zueinander ist entsprechend in  $[1\bar{1}00]$ -Richtung größer, was die erhöhte Versetzungsdichte in dieser Richtung erklärt.

### Optische Eigenschaften

Neben dieser ersten Abschätzung der strukturellen Qualität bzgl. der Versetzungsdichten können mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen weitere Defekte in den GaN-Schichten anhand der einzelnen Emissionslinien qualitativ bestimmt werden. Eine Aussage über die Dichte dieser Defekte ist auf dieser Basis jedoch nicht möglich. Abbildung 3.5 zeigt das bei ca. 8 K aufgenommene PL-Spektrum der Referenzprobe A. Die Probe zeigt nur eine schwache Emission des donatorgebundenen Exzitons  $\text{D}^0\text{X}$  bei 3,47 eV, wogegen die von tiefen Störstellen herrührende gelbe Lumineszenz mit Zentrum bei 2,2 eV deutlicher ausgeprägt ist. Die beiden das Spektrum dominierenden, relativ scharfen Linien L1 und L2 liegen bei 3,324 eV und 3,437 eV. Die Linie L1 muss aufgrund ihrer Breite zwei Defekten zugeordnet werden, die beide in  $a$ -Flächen GaN häufig beobachtet werden. Zum einen tragen prismatische  $a$ -Ebenen Stapelfehler mit typischen Emissionsenergien von 3,29 eV zu dieser Linie bei [206, 207]. Zum anderen werden insbesondere in  $a$ -Flächen GaN-Kristallen

vermehrt partielle Versetzungen beobachtet, die an Defekten in der Basalebene enden. Die zugehörige Emissionsenergie liegt bei 3,33 eV [206]. Die niederenergetische Schulter der Linie L1 bei 3,245 eV ist mit der Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination gekoppelt. Die zugehörige LO-Phonon-Replik ist bei 3,155 eV ebenfalls zu erkennen.



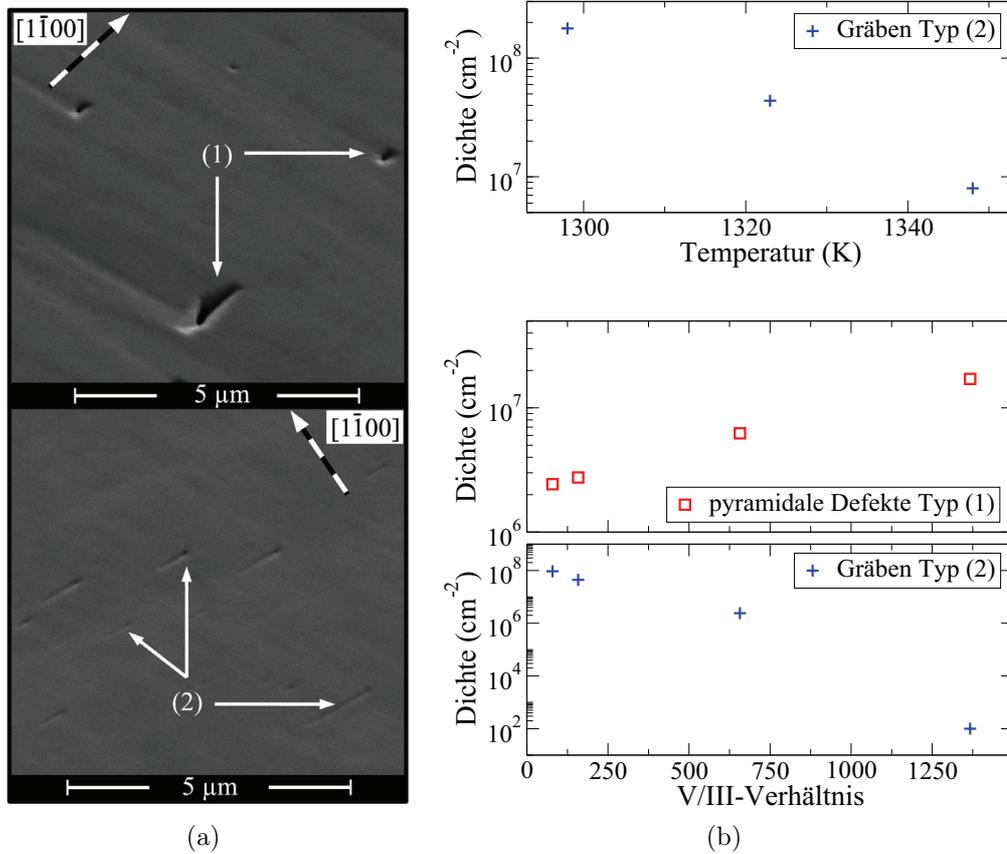
**Abbildung 3.5:** Tieftemperatur-Photolumineszenzspektrum (ca. 8 K) der GaN-Schichten (Probe A). Es steht NBE für die bandkanten nahe Emission.

weisen, untersucht [60]. Die Autoren verweisen darauf, dass eine solche Ansammlung von Stapelfehlern als ein Art multiple QW-Struktur angesehen werden kann. Eine Variation der Gesamtdicke oder der Barrieren zwischen den einzelnen BSF kann die Emissionsenergie stark beeinflussen. Das Auftreten beider Linien L1 und L2 ist in guter Übereinstimmung mit TEM Untersuchungen an verschiedenen  $a$ -Ebenen Strukturen, bei denen stets eine hohe Zahl von basalen Stapelfehlern gefunden wurde und zu dem insbesondere die partiellen Versetzungen eine wesentliche Rolle spielen [183].

### Oberflächenmorphologie

Der letzte Punkt zur Einschätzung der Qualität der Proben bezieht sich auf die Oberflächenbeschaffenheit. Es konnten, wie eingangs erwähnt (Seite 72), nicht alle Proben auf dem gleichen Substrattyp (siehe Anhang A.3) hergestellt werden. Insbesondere stammen die zuvor diskutierte Referenzprobe A und die in diesem Abschnitt vorgestellten Proben aus unterschiedlichen Wachstumsserien. Der Substrattyp I (Referenzprobe A) war für die hier

Eine Zuordnung der Linie L2 ist schwierig, da es keine Berichte über eine Emission bei 3,437 eV gibt. Andererseits liegt die Emission von an in der Basalebene liegenden Stapelfehlern (engl.: basal stacking fault, kurz: BSF) gebundenen Exzitonen mit 3,41 eV - 3,42 eV nicht so weit von der L2 Linie entfernt. Da die hier untersuchten Schichten mit 1,2  $\mu\text{m}$  noch relativ dünn sind, könnte die Emission spannungsbedingt zu größeren Energien verschoben sein. Einen ähnlichen Effekt haben C. Roder et al. an einer Serie von mittels HVPE gewachsener Schichten unterschiedlicher Dicke gesehen. Die BSF-Emission schiebt mit von 60  $\mu\text{m}$  auf 6  $\mu\text{m}$  abnehmender Dicke von 3,411 eV zu 3,424 eV [62]. Eine weitere mögliche Erklärung beruht auf einer Ansammlung von basalen Stapelfehlern. T. Paskova et al. haben  $a$ -Flächen GaN-Proben, die ebenfalls mit einer MOVPE gewachsen wurden und mit den hier präsentierten Daten vergleichbare Dicken aufweisen, untersucht [60].

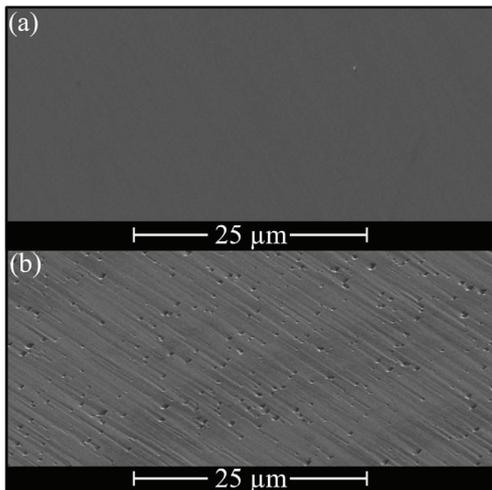


**Abbildung 3.6:** Im Teilbild (a) sind SEM-Bilder der charakteristischen Oberflächendefekte dargestellt. Die Probenoberfläche ist um einen Winkel von 52° zur Quelle getiltet. Die V-förmigen (pyramidalen) Defekte [Typ (1)] im oberen Photo treten mit unterschiedlichen Durchmesser im Bereich von 50 nm bis 500 nm auf. Die kleineren, durch einen Punkt terminierten Gräben [Typ (2)] im unteren Bild variieren in der Länge, jedoch nur schwach in der Breite. Im Teilbild (b) ist die Entwicklung der Dichte beider Defekttypen in Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis (unten) dargestellt. Der obere Graph gibt zusätzlich die Änderung der Dichte der Typ (2)-Defekte mit der Temperatur an.

präsentierten Untersuchungen zur Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie vom V/III-Verhältnis bzw. von der Temperatur nicht mehr verfügbar.

Die einleitend zu diesem Kapitel erwähnte Facettierung der Oberfläche wurde für sämtliche Proben mit Dicken größer drei Mikrometern beobachtet. Da das Wachstum entlang der *m*-Ebenen am langsamsten ist (siehe nächste Kapitel 4 und die Veröffentlichung [208]), bilden sich bevorzugt diese Flächen als Facetten auf der Oberfläche aus. Um dies in einem MOVPE-Reaktor zu unterdrücken sind wahrscheinlich deutlich höhere Temperaturen im Bereich von 1400 K notwendig, wie ein Vergleich mit der Literatur zu Beginn dieses Kapitels zeigte.

Ebenso wie die Facettierung der Oberfläche ist auch die Dichte der auf der Oberfläche auftretenden Defekttypen mit der Wachstumstemperatur gekoppelt. Es können im Wesentlichen zwei Strukturen unterschieden werden, wie es in den SEM-Aufnahmen in der Abbildung 3.6(a) dargestellt ist. Beim Typ (1) handelt es sich um die V-förmigen Löcher, die ebenfalls bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel vorgestellt wurden und die aus verkippten  $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten und einer vertikalen  $(000\bar{1})$ -Facette  $[170]$  bestehen. Für die gewachsenen Proben wurden für diesen Defekttyp Durchmesser zwischen 50 nm und 500 nm gemessen. Oberflächendefekte vom Typ (2) sind im unteren Teil der gleichen Abbildung gezeigt. Hierbei handelt es sich um flache Gräben, die auf einer Seite durch einen kleinen runden Kopf begrenzt sind. Für diese Art von Defekten wurde in der Literatur keine Entsprechung gefunden. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um überwachsene V-förmige Löcher handelt, wobei der eigentliche Defekt in dem Punkt förmigen Kopf angesiedelt ist. Diese Vermutung basiert im Wesentlichen auf den Beobachtungen zu den SEM-Aufnahmen, da die V-förmigen Aussparungen ebenfalls häufig mit kleinen Gräben entlang der  $[0001]$ -Richtung gekoppelt sind (siehe obere SEM-Aufnahme). Die Dichte beider Typen von Oberflächendefekten ist mit der Wachstumstemperatur der Probe gekoppelt, wie exemplarisch im oberen Graphen der Abbildung 3.6(b) für den Typ (2) dargelegt ist. Diese Proben waren frei von Defekten des Typs (1), jedoch zeigte sich bereits bei einer Dicke von nur  $1,2\ \mu\text{m}$  im SEM eine leichte Facettierung. Dies kann gegenüber den anderen untersuchten Proben und insbesondere im Vergleich zur Referenzprobe A durch einen anderen Substrattyp erklärt werden.



**Abbildung 3.7:** Einfluss des Substratfehlschnittes auf das Wachstum. Vogelperspektive SEM-Aufnahme der GaN-Oberflächen, gewachsen auf (a) vom Typ I ( $2^\circ$ ) und (b) vom Typ II ( $0,25^\circ$ ).

Erhöhung der Temperatur auf den für die Bremer MOVPE damals höchstmöglichen Wert

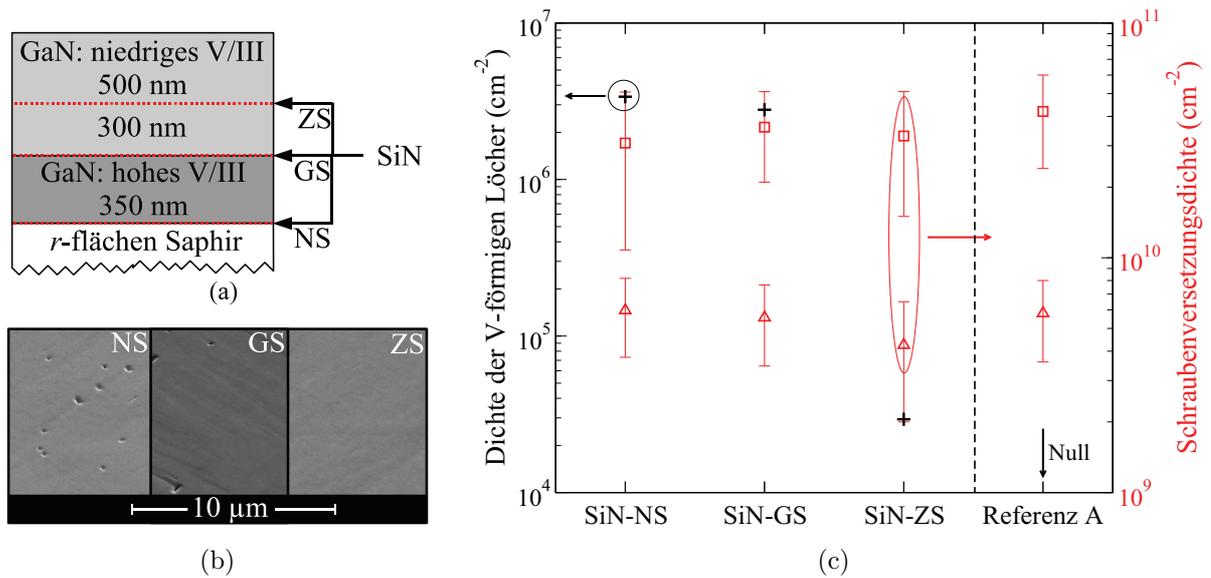
Abbildung 3.7 zeigt vergleichend zwei SEM-Aufnahmen von zwei Proben, die in einem Wachstumslauf auf zwei unterschiedlichen Substraten abgeschieden wurden. Die Probe zu Teilbild (a) ist bzgl. sämtlicher hier präsentierter Eigenschaften sehr gut mit der Referenzprobe A vergleichbar und wurde ebenso wie diese auf einem  $r$ -Ebenen-Substrat mit einem maximalen Fehlschnitt von  $2^\circ$  (Typ I) abgeschieden (siehe Anhang A.3). Die parallel hergestellte Probe zu Teilbild (b) entstand hingegen auf einem Substrat mit einem Fehlschnitt von nur  $0,25^\circ$  (Typ II). Die anderen Eckdaten der Substrate sind entsprechend der Herstellerangaben identisch. Eine starke Facettierung der Oberfläche ist deutlich zu erkennen, ebenso das Auftreten einiger V-förmiger Defekte. Ein vollständiges Ausheilen dieser Defekte auf dem neuen Substrattyp (Typ II, unteres Bild) durch eine Variation der Temperatur und des V/III-Verhältnisses war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Zwar gelang es die Facettierung durch

von knapp 1373 K weitgehend zu reduzieren, jedoch waren stets entweder V-förmige Defekte oder Gräben auf der Oberfläche zu finden. Eine weitere Temperaturerhöhung könnte dieses Problem jedoch lösen, wie die zuvor angesprochene Auftragung der Grabendichte [Defekttyp (2)] gegen die Temperatur im oberen Teil von Abbildung 3.6(b) vermuten lässt. Eine entsprechende Auftragung für die V-förmigen Defekte vom Typ (1) kann hier leider nicht präsentiert werden, da dies durch keine systematische Probenserie belegt ist. Allerdings deuten Vergleiche von Proben aus verschiedenen Serien auf einen vergleichbaren Trend hin.

Neben des Einflusses der Temperatur auf die Oberflächenbeschaffenheit wurde auch die Wirkung eines variierten V/III-Verhältnisses untersucht. Für die entsprechende Serie wurde lediglich die V/III-Mischung der dritten Stufe des Wachstums, also der Niedrig-V/III-Phase, variiert. Die entsprechenden Daten sind in den unteren beiden Graphen der Abbildung 3.6(b) dargestellt. Das V/III-Verhältnis wurde von 80:1 bis auf 1350:1 modifiziert, wobei letzteres dem Mischungsverhältnis der Hoch-V/III-Phase (Schritt 2 der Sequenz) entspricht. Für die entsprechende Probe fand entsprechend kein Umschalten der Gasflüsse nach der ersten Nukleation statt. Die Dichte der V-förmigen Defekte nimmt mit steigendem V/III-Verhältnis über mehr als eine Größenordnung zu, wogegen die Dichte der Defekte vom Typ (2) über mehrere Größenordnungen abnimmt. Allerdings ist gerade die Bestimmung der Dichte der kleineren grabenartigen Defekte schwierig wenn die Dichte und vor allem auch die Größe der V-förmigen Defekte von Typ (1) drastisch zunimmt. Eine Änderung der Versetzungsdichte konnte im Rahmen der oben eingeführten Röntgenanalyse nicht festgestellt werden.

### 3.2.3 SiN-Zwischenschichten

Die sehr hohe Versetzungsdichte der bisher untersuchten Proben macht eine erfolgreiche Umsetzung einer LED auf diesen Templates relativ unwahrscheinlich. Zur Verbesserung der kristallinen Qualität wurde das vom *c*-Flächen Wachstum bekannte Prinzip der SiN-Zwischenschichten adaptiert. Die Skizze in Abbildung 3.8(a) macht die verschiedenen Positionen deutlich an denen für die jeweilige Probe eine SiN-Teillage eingefügt wurde. Diese Positionen sind mit NS, GS und ZS bezeichnet und entsprechen: einer Nukleationsschicht, die unmittelbar nach der Nitridierung abgeschieden wurde; einer Grenzschicht, die direkt nach der Hoch-V/III-GaN-Schicht gewachsen wurde und einer Zwischenschicht, die innerhalb der Niedrig-V/III-Schicht eingebettet ist. Das Wachstum dieser Proben fand analog zum vorherigen Abschnitt auf Substraten vom Typ II statt, weshalb neben der Versetzungsdichte auch die Oberflächenbeschaffenheit von Interesse ist. Für alle SiN-Lagen wurde die Temperatur im Reaktor auf 873 K (600 °C) gesenkt und anschließend für 120 Sekunden 5 slm Ammoniak und 10 sccm Silan angeboten, bevor das eigentliche Wachstum entsprechend oben beschriebener Sequenz fortgesetzt wurde. SEM-Aufnahmen der Probenoberflächen sind im Teilbild (b) dargestellt.



**Abbildung 3.8:** Einfluss einer SiN-Lage auf die Qualität der *a*-Flächentemplates. Entsprechend Abbildung (a) wurden die SiN-Lagen als Nukleationsschicht (NS) direkt auf das nitridierte Saphir, als Grenzschicht (GS) zwischen die Hoch- und Niedrig-V/III-Phase oder als Zwischenschicht (ZS) innerhalb der Niedrig-V/III-Phase eingebracht. Teilbild (b) zeigt SEM-Aufnahmen der Oberflächen und (c) fasst die Auswertung bzgl. der Schraubenversetzungs- (Dreieck - *c*-Richtung, Quadrat - *m*-Richtung) und der Oberflächendefektdichte (Kreuze) zusammen.

Der Graph in Abbildung 3.8(c) vergleicht die drei Proben bzgl. der im SEM gefundenen Dichte der V-förmigen Löcher (Kreuze) und der aus den XRD-Messungen bestimmten Schraubenversetzungsdichten (Dreiecke und Quadrate). Die Auftragung zeigt deutlich, dass durch das Einschleiben einer SiN-Schicht an den Positionen NS und GS die Dichte der V-förmigen Löcher gegenüber dem Wert der Standardproben des vorherigen Abschnittes nahezu unverändert bleibt. Lediglich für eine SiN-Lage an ZS-Position ist die Dichte gegenüber den zuvor diskutierten Proben um eine Größenordnung geringer (siehe Abbildungen 3.6 und 3.8). Ein Einfluss auf die Versetzungsdichte konnte für diese Serie innerhalb der Fehler nicht belegt werden. Auch die Probe mit der SiN-ZS zeigt nur eine minimale Verbesserung im Vergleich zu Standardproben. Insbesondere konnte im Rahmen dieser Untersuchungen kein merklicher Unterschied bzgl. der Versetzungsdichten für Proben basierend auf den verschiedenen Substrattypen I und II festgestellt werden. Dies wird anhand der rechten Spalte in Abbildung 3.8(c) deutlich.

Damit sich eine bessere Schichtqualität auch in den Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe niederschlägt hätten die GaN-Schicht oberhalb z.B. der SiN-ZS deutlich dicker als die hier verwendeten 500 nm sein müssen [209], da es sich beim Röntgen um eine integrale Methode handelt. Ferner ist anhand der bisherigen Untersuchungen keine Aussage über die Form der SiN-Lagen möglich. Es ist nicht einmal sichergestellt, dass nach dem Hochheizen

weiterhin SiN auf der Oberfläche verblieben ist. Eine weitere Probe, bei der die SiN-ZS bei hohen Temperaturen abgeschieden wurde, liefert nahezu identische Versetzungsdichten. Eine Untersuchung mittels TEM ist unerlässlich, um dies genauer zu analysieren.

### **3.3 Wachstum von InGaN Quantenfilmen und Dotierung**

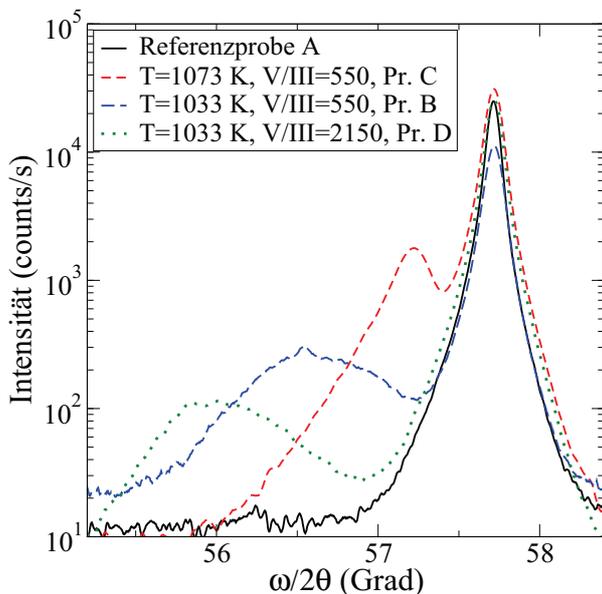
Primäres Ziel dieses Abschnittes ist es Parameter für den Indiumeinbau in *a*-Flächen InGaN-Lagen zu finden und die Schichten entsprechend ihrer optischen und strukturellen Eigenschaften zu charakterisieren. Dagegen wird die Dotierung der Schichten nur rudimentär behandelt. Die hier dargestellten Ergebnisse sind vorbereitend für eine Anwendung der Schichten in späteren *a*-Ebenen LED zu sehen. Alle im folgenden Abschnitt vorgestellten Proben basieren auf dem Substrattyp I und sind daher direkt mit der Referenzprobe A vergleichbar.

#### **3.3.1 InGaN-Wachstum**

Das gängige Vorgehen zur Optimierung einzelner Schichten sieht die Verwendung von separat gewachsenen Templates, also GaN-Pufferschichten auf Saphir als Ausgangspunkt vor. Hierfür werden in der Regel 2" Saphir-Substrate mit GaN bewachsen, abgekühlt und anschließend unter Reinraumbedingungen gespalten. Aufgrund der im vorherigen Abschnitt gefundenen hohen Wachstumsgeschwindigkeit für *a*-Flächen GaN wird hier von diesem Vorgehen abgesehen. Stattdessen werden die Pufferschichten im gleichen Wachstumslauf wie die InGaN-Lagen abgeschieden, was bedingt durch die stark abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Saphir und GaN von Vorteil sein kann. Für alle hier betrachteten Proben begann das Wachstum auf Vierteln von 2" Substraten mit der im vorherigen Abschnitt vorgestellten 3-stufigen Wachstumssequenz (Dicke ca. 1,2  $\mu\text{m}$ ). Die Indium-haltigen Schichten entstanden stets in einer gemischten Stickstoff-Ammoniak-Atmosphäre bei einem Reaktordruck von 13,3 kPa. Der prozentuale Anteil von Indium in der Gasphase betrug für alle Proben  $\text{TMI}/(\text{TMI}+\text{TMG})=0,85$ , wogegen die Temperatur zwischen 993 K (720 °C) und 1073 K (800 °C) variierte. Als ein weiterer für den Indiumeinbau wesentlicher Parameter hat sich das V/III-Verhältnis herausgestellt. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die hier diskutierten Proben, wobei die variierten Wachstumsparameter zusammen mit der InGaN-Schichtdicke und dem Indiumgehalt in der Festphase angegeben sind.

In Abbildung 3.9 sind  $\omega/2\theta$ -Messungen um den symmetrischen  $11\bar{2}0$ -Reflex für die drei Proben B-D zusammen mit der Referenzprobe A gezeigt. Alle Proben zeigen deutlich das

vom GaN stammende Maximum bei  $57,7^\circ$ . Bei kleineren Winkeln tritt entsprechend des Indiumgehaltes in der InGaN-Schicht ein zusätzlicher Reflex auf. Die Proben B und C unterscheiden sich nur bzgl. der Wachstumstemperatur, die für Probe C um 40 K niedriger angesetzt war. Es ist deutlich zu erkennen dass der zugehörige Reflex zu kleineren Winkeln verschoben ist, was auf einen höheren Indiumgehalt in dieser Schicht hindeutet. Reziproke Gitterkarten um den  $11\bar{2}2$ -Reflex zeigen, dass beide Proben teilweise relaxiert sind. Simulationen, die auf der kinematischen Beugungstheorie beruhen und direkt mit der Analysesoftware von Panalytical durchgeführt werden können, ergeben unter Beachtung des Relaxationszustandes für die Proben B und C einen Indiumanteil von 4,8 % bzw. 11,2 %. Die deutliche Verbreiterung des Reflexes der Probe C deutet entweder auf eine erhöhte Defektdichte oder die Anwesenheit mehrerer Phasen mit leicht unterschiedlichen Indiumgehalt hin.



**Abbildung 3.9:** HRXRD  $\omega/2\theta$ -Messungen des symmetrischen  $11\bar{2}2$ -Reflexes der Proben B bis D. Die Proben unterscheiden sich bzgl. der Temperatur oder des V/III-Verhältnisses. Zusätzlich ist eine Messung an der Referenzprobe A eingezeichnet.

in der Gasphase reduziert den Wettbewerb zwischen den stets schwächer an die Schicht gebundenen Indiumatomen und den dominanten Galliumatomen aufgrund einer partiellen Abschirmung beider Spezies von einander. Der Stickstoff passiviert die auf der Oberfläche haftenden Indiumatome durch eine schnelle Sättigung der freien Orbitale. Ist ein Indiumatom unter einer Monolage Stickstoff stabilisiert, kann dieses nicht direkt durch ein

Für die dritte in Abbildung 3.9 gezeigte Probe D kann eine weitere Verschiebung des Maximums zu kleineren Winkeln beobachtet werden, was einen Indiumgehalt von ungefähr 16,5 % entspricht. Die Probe ist direkt mit Probe C vergleichbar, da Temperatur und TMI zu TMG Verhältnis für beide Proben übereinstimmen. Hingegen wurde das V/III-Verhältnis von 550:1 auf ungefähr 2200:1 erhöht, was dem  $c$ -Ebenen Standard der AG Hommel entspricht. Ein derartiger Einfluss vom V/III-Verhältnis auf den Indiumeinbau ist zunächst überraschend, allerdings konnte der Trend bei QW-Proben einer späteren Serie bestätigt werden (siehe Seite 90). Indium und Gallium stehen beim Wachstum in Konkurrenz um die gleichen Gitterplätze, womit eine Abhängigkeit des Indiumeinbaus vom TMI/TMG-Verhältnis unmittelbar klar ist. Der Wettbewerb beider Spezies um einen Gitterplatz wird jedoch darüber hinaus von der gesamten Menge an Gruppe-V- und Gruppe-III-Atomen nahe der Oberfläche beeinflusst. Ein höherer Anteil von Stickstoff

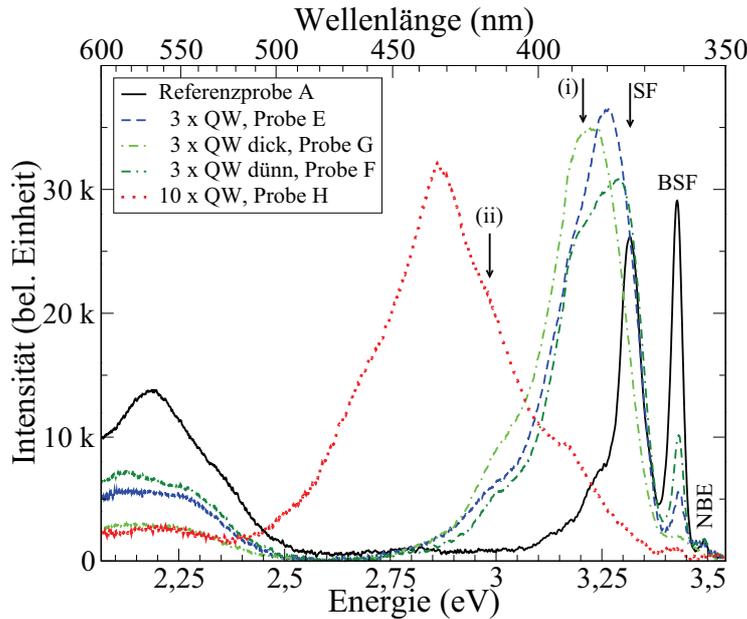
**Tabelle 3.1:** Übersicht der diskutierten Proben. Es sind die wesentlichen Wachstumsparameter zusammen mit der Dicke und dem Festphasen-Indiumgehalt der Schichten angegeben. Im oberen Teil der Tabelle ist der Indiumgehalt entsprechend der Methode, mit der er bestimmt wurde, aufgelistet. Im unteren Teil ist der Indiumgehalt gemäß der Maxima der drei Gausskurven, mit denen die QW-Emission angepasst werden kann, dargestellt (siehe hierfür auch Seite 90).

| Probe<br>(# QWs) | Temp.<br>(K) | V/III | Dicke<br>(nm) | Indiumgeh. (%) |      |      |
|------------------|--------------|-------|---------------|----------------|------|------|
|                  |              |       |               | XRD            | PL   | TEM  |
| B                | 1033         | 550   | 200           | 11,2           |      |      |
| C                | 1073         | 550   | 350           | 4,8            | -    | -    |
| D                | 1033         | 2200  | 200           | 16,5           | -    | -    |
| E (3)            | 1043         | 550   | 2             | -              | 6    | -    |
| F (3)            | 1043         | 550   | 1,3           | -              | 5,5  | -    |
| G (3)            | 1043         | 550   | 2,7           | -              | 5,8  | -    |
| H (10)           | 1043         | 550   | 2             | 10             | 11,2 | 5-8  |
|                  |              |       |               | QW1            | QW2  | QW3  |
| I                | 993          | 550   | 5             | 13,4           | 17,2 | 20,5 |
| J                | 1013         | 550   | 5             | 7,6            | 10,7 | 13,2 |
| K                | 1033         | 550   | 5             | 6,5            | 7,5  | 9    |
| L                | 993          | 2200  | 5             | 16,2           | 21,5 | -    |
| M                | 1013         | 2200  | 5             | 12,4           | 15,3 | 20,4 |
| N                | 1033         | 2200  | 5             | 9,8            | 13   | 16,3 |

Galliumatom ersetzt werden. Insgesamt stehen mehr freie Plätze für eine Anlagerung an Stickstoff zur Verfügung. Ein höheres Ammoniakangebot und damit ein deutlich höheres V/III-Verhältnis hat insbesondere bei Änderungen in der hier vorgestellten Größenordnung einen starken Einfluss auf den Indiumeinbau. Eine ähnliche Abhängigkeit der Indiuminkorporation vom Ammoniakfluss beim Wachstum von Quantenfilmen auf (0001)-orientiertem Saphir fanden z.B. J. C. Harris [210].

### Optische Eigenschaften von InGaN-Quantenfilmen

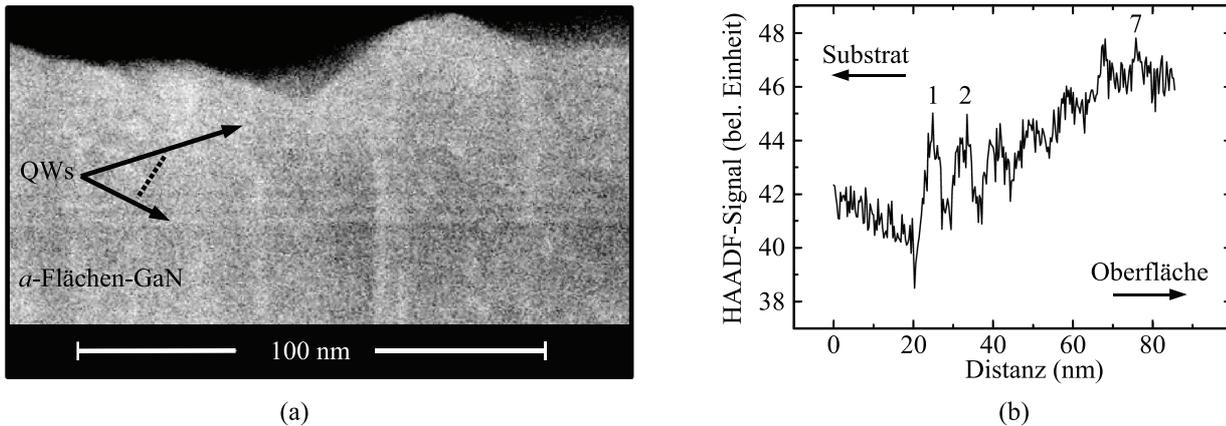
Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften von Quantenfilmen, die sich in ihrer Dicke oder Komposition unterscheiden, untersucht, und die Ergebnisse im Bezug auf die Wachstumsparameter interpretiert. In Abbildung 3.10 sind die TT-PL-Spektren (ca. 8 K) der Proben E-H zusammen mit der GaN-Referenz A dargestellt. Alle vier Proben wurden unter identischen Bedingungen gewachsen, allerdings wurde die Quantenfilmdicke und die Anzahl der Stapel variiert. Die Quantenfilmdicke der Proben E und H beträgt entsprechend einer STEM-Analyse ungefähr 2 nm. Die Dicken der Proben F (1,3 nm) und G (2,7 nm) wurden an Hand dieses Wertes und der unterschiedlichen Wachstumszeiten abgeschätzt. Die Anzahl der Quantenfilme beschränkt sich für die Proben E-G auf drei, wogegen in Probe H 10 QW integriert sind. Die notwendigen GaN-Zwischenschichten wurden ebenfalls bei tiefen Temperaturen um 1043 K und geringen TMG-Flüssen von 4,5 sccm gewachsen. Das Spektrum der Referenzprobe wurde bereits auf Seite 79 diskutiert. In den Spektren der 3-fach-QW-Proben sind die D<sup>0</sup>X-, BSF-Emission und die gelbe Lumineszenz ebenfalls zu erkennen. Die InGaN-Lumineszenz ist im Bereich von 2,85 eV bis 3,3 eV angesiedelt,



**Abbildung 3.10:** Photolumineszenzspektren der Vielfachquantenfilmproben E-H, die sich bzgl. der Stapelanzahl oder der Dicke der Quantenfilme unterscheiden. Zusätzlich ist zum Vergleich das Spektrum der reinen GaN-Probe A als Referenz eingezeichnet.

wobei alle drei Proben E-G ein erstes Maximum um 3,25 eV und eine deutliche Schulter bei 2,95 eV aufweisen. Aufgrund der relativ großen Halbwertsbreite der QW-Emission von 0,223 eV ist die mit Stapelfehlern assoziierte Emission L1 nicht separat auszumachen, sondern überlagert mit der QW-Lumineszenz. Ferner ist mit zunehmender Filmdicke eine leichte Rotverschiebung der maximalen Emission von 3,289 eV (F,  $d = 1,3$  nm) über 3,269 eV (E,  $d = 2$  nm) nach 3,225 eV (G,  $d = 2,7$  nm) festzustellen. Diese relativ geringe Änderung der Emissionwellenlänge mit der Dicke des Quantentroges deutet auf den fehlenden Einfluss des QCS-Effektes hin, wie es für Kristalle entlang der nicht-polaren Achsen vorhergesagt wird. Aus der energetischen Lage der Maxima kann unter Vernachlässigung der Elektron- und Lochbindungsenergie an den Quantenfilm die ungefähre Indiumkonzentration in der Schicht abgeleitet werden. Für die Berechnung wurden die Bandlücke der InGaN-Schichten bei Hochtemperatur entsprechend der Varshni-Formel 1.13 berechnet. Die Parameter  $\alpha(\text{GaN}) = 7,7 \times 10^{-4}$  und  $\beta(\text{GaN}) = 600$  [211] für GaN wurden verwendet, da nur ein geringer Indiumgehalt zu erwarten ist. Anschließend kann aus Gleichung (1.12) mit den Werten für  $E_g^{\text{GaN}}$ ,  $E_g^{\text{InN}}$  und  $b_{\text{InN,GaN}}$  aus Tabelle 1.3 die Indiumkonzentration bestimmt werden. Mit einem Biegeparameter von  $b_{\text{InN,GaN}} = 3,6$  eV [44] ist die beste Übereinstimmung mit den Röntgenergebnissen an den Proben B bis D gewährleistet. Dennoch muss aufgrund der sehr stark schwankenden Literaturwerte für den Biegeparameter die Angabe des Indiumgehaltes kritisch betrachtet werden. Ein absoluter Fehler von  $\pm 2\%$  ist realistisch. Die Präsenz der niederenergetischen Schulter deutet auf ein inhomogenes Dickenprofil oder eine Variation des Indiumgehaltes zwischen den einzelnen Quantenfilmen einer Probe hin. Dieser Effekt wird an den Proben I-N und der 10-fach QW Probe H im Detail untersucht.

Das Spektrum der 10-fach Quantenfilmprobe H zeigt nahezu keine mit Stapelfehlern ver-



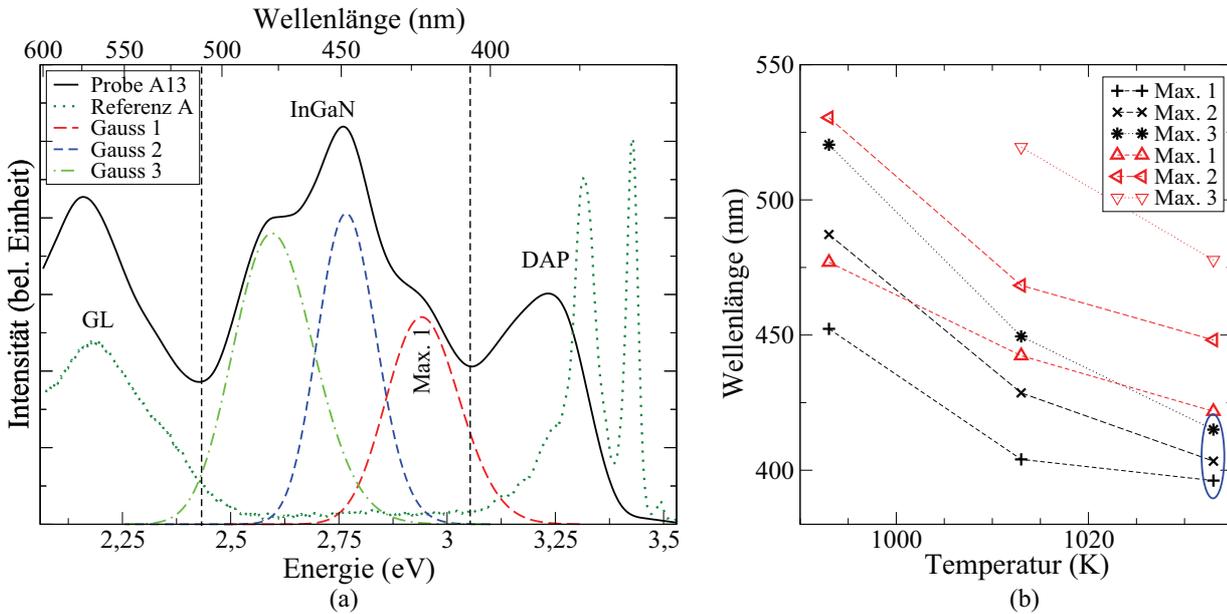
**Abbildung 3.11:** (a) STEM-Aufnahme der 10-fach Quantenfilmprobe H. (b) HAADF-Signal eines Linienscans entlang der Wachstumsrichtung. Die Maxima geben die einzelnen Quantenfilme an. (Messung: M. Schowalter)

bundene Emission und die gelbe Lumineszenz ist nur schwach ausgebildet. Abbildung 3.10 (rote, gepunktete Linie) zeigt, dass eine intensive und breite Emission um 2,871 eV das Spektrum dominiert. Entsprechend der Wachstumsparameter sollten die QWs jedoch die gleiche Dicke und Indiumkonzentration aufweisen wie für die Probe E und damit im Wesentlichen um 3,2 eV emittieren. Tatsächlich sind auf der hochenergetischen Flanke des Maximums zwei Schultern, eine bei 2,95 eV und die zweite bei 3,175 eV, auszumachen. Letztere deckt sich in guter Näherung mit der Hauptemission der Dreifach-QW-Proben, wogegen die Schulter bei 2,95 eV mit den niederenergetischen Ausläufern der Dreifach-Proben korreliert. Andererseits kommt auch die konstruktive Überlagerung der Emission aus den verschiedenen Quantenfilmen für das Auftreten der Schulter in Frage. Die gefundene Rotverschiebung (gegenüber den 3-fach-Filmproben) könnte mit einer inhomogenen Indium-Verteilung in den einzelnen Quantenfilmen zusammenhängen. Der Effekt eines Konzentrationsgradienten (engl.: compositional pulling effect) ist primär innerhalb einer einzelnen, dickeren Schicht bekannt [212, 213]. Dennoch können geänderte Oberflächenmorphologien oder Spannungszustände auch zu Zusammensetzungsvariationen zwischen einzelnen Quantenfilmen führen [214]. Entsprechend der Position der maximalen Emission ist ein Indiumgehalt von ca. 11 % zu erwarten, was deutlich über dem Wert der Dreifach-QW-Proben liegt. Dieser Wert ist innerhalb der Fehler in Übereinstimmung mit einer XRD-Analyse der Struktur, die einen Indiumgehalt von 10 % und eine Quantenfilm- sowie Abstandsschichtdicke von ca. 1,9 nm liefert. Die Abbildung 3.11(a) zeigt eine STEM Z-Kontrast DF Aufnahme der Quantenfilmregion dieser Probe H. Es sind glatte, gerade Filme mit konstanten Abständen zwischen den einzelnen Filmen zu erkennen. Aufgrund der stark aufgerauten Probenoberfläche und des geringen Kontrasts zwischen InGaN- und GaN-Lage ist eine genaue Analyse der Dicken nicht möglich. Insbesondere im oberen Teil der Probe können die Quantenfilme nicht mehr aufgelöst werden, sodass nur 7 der 10 Lagen sichtbar sind. Entsprechendes ist auch

in der HAADF Linienmessung entlang der Wachstumsrichtung in Abbildung 3.11(b) zu sehen. Während die ersten beiden Maxima noch deutlich ausgeprägt sind, verschwimmen die folgenden zunehmend mit dem ansteigenden Hintergrundsignal. Eine grobe Abschätzung liefert eine Dicke von ungefähr zwei Nanometern für die untersten beiden Quantenfilme und einen maximalen Indiumgehalt von 8%. Die erwartete Ansammlung von Indium in den höher gelegenen Quantenfilmen kann nicht bestätigt werden, vielmehr scheint das Gegenteil das Fall zu sein. In einer HAADF  $Z$ -Kontrast Aufnahme ist die Intensität für einen Bereich mit einer hohen mittleren Kernladungszahl größer als für solche mit kleineren mittleren Werten. Da Indium gegenüber Gallium die größere Kernladungszahl hat erscheinen die Quantenfilme heller als die GaN-Schichten. Unter diesem Gesichtspunkt ist z.B. der helle Bereich oberhalb der beiden Pfeile von besonderem Interesse, da dies auf eine erhöhte Indiumkonzentration hindeuten könnte. Ein genauerer Blick zeigt jedoch deutlich, dass Versetzungen durch diesem Bereich verlaufen. Versetzungen erzeugen aufgrund der lokalen Deformation des Kristalls Verspannungen, welche in der STEM-Aufnahme hell erscheinen. Weitere Details zum Versetzungs-kontrast können in der Dissertation [34] gefunden werden.

Der Grund für die starke Aufrauung der Probenoberfläche ist derzeit noch ungeklärt. Die STEM-Aufnahme zeigt jedoch deutlich, dass die GaN-Pufferschicht durchgehend glatt und geradlinig aufwächst. Gleiches gilt auch für die Quantenfilme in den ungestörten Bereichen. Die Aufrauung kann mit einem Entmischungsprozess, der mit dem Abdampfen der metallreichen Phasen während des Abkühlprozesses gekoppelt ist, zusammenhängen. Das zugrunde liegende Prinzip der spinodalen Entmischung wird zu Beginn des Kapitel 5 vorgestellt. Die bisherigen Untersuchungen können die Rotverschiebung der Emission nicht eindeutig erklären. Als letzte Möglichkeit muss daher auch in Betracht gezogen werden, dass die Emission nicht nur von den InGaN-Lagen stammt. M. A. Reshchikov und H. Morkoç haben die PL-Charakteristiken von chemisch geätzten und oxidierten Oberflächen untersucht und dabei ein breites Lumineszenzband im blauen Spektralbereich zwischen 2,7 eV und 2,8 eV gefunden [59]. Sie geben modifizierte Oberflächenzustände als Quelle der Emission an. Bedenkt man die starke Oberflächenrauigkeit der hier betrachteten Probe könnte dies auf den ersten Blick als eine Erklärung der gefundenen Lumineszenzbande dienen. Allerdings zeigen SEM-Aufnahmen der Dreifach-QW-Proben ebenfalls eine raue Oberfläche, wogegen im Spektrum kein Anzeichen der blauen Lumineszenz zu erkennen ist.

Die Probenserien I-K und L-N bestätigen zwei der zuvor gefundenen Tendenzen, nämlich die Abhängigkeit des Indiumgehaltes in der Festphase vom V/III-Verhältnis und die Kompositionsfluktuationen in den einzelnen Quantenfilmen. Für beide Serien wurden Dreifach-QW-Proben bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen (993 K, 1013 K und 1033 K) hergestellt, wobei die Quantenfilme ungefähr 5 nm dick sind. Für die Serie 1 mit den Proben I-K wurde ein V/III-Verhältnis von 550:1 eingestellt, wogegen die Proben der Serie 2 (L-N) bei einer Mischung von 2200:1 gewachsen wurden. Die Abbildung 3.12(a) zeigt exemplarisch das Spektrum der Probe N zusammen mit der Referenzprobe A. Die mit den Stapelfehler assoziierte Lumineszenz ist bei keiner der Proben sichtbar, wogegen die gelbe Lumines-



**Abbildung 3.12:** (a) Es sind die TT-PL-Spektren der Probe N und der Referenz A gezeigt. Die von den InGaN-Schichten stammende Lumineszenz kann mittels der drei Gausskurven angepasst werden. (b) Analyse der Spektren der Proben I-K (schwarze Symbole) und L bis N (rote Dreiecke). Jedes Spektrum dieser Proben ist entsprechend Teilbild (a) durch drei Gausskurven anpassbar, wobei jeweils die hochenergetischste Gausskurve als Max. 1 bezeichnet wird. Die Verschiebung der einzelnen Maxima in Abhängigkeit von der Temperatur ist in diesen sechs Messreihen dargestellt. Die Wellenlängen der drei Maxima einer Probe entsprechen jeweils den drei Symbolen einer Farbe (eines Typs - Dreieck oder Kreuz) bei einer festen Temperatur. (Für Details siehe Text.)

zenz und die DAP in allen Spektren deutlich definiert ist. Für die Probe N ist der Bereich zwischen ca. 410 nm und 510 nm der InGaN-Emission zuzuordnen. Wie bei allen anderen Proben ist ein Hauptmaximum mit einer hoch- und einer niederenergetischen Schulter zu erkennen. (Die Probe L bildet hier eine Ausnahme, da die gelbe Lumineszenz mit der QW-Emission überlagert. Bei Probe L sind nur zwei Maxima klar definiert.) Eine Anpassung an das PL-Signal kann mittels dreier gaussförmiger Kurven vorgenommen werden, wie es in der Abbildung gezeigt ist. Die Maxima der Gausskurven werden entsprechend ihrer energetischen Lage durchnummeriert, beginnend mit Max. 1 für die kleinste Wellenlänge. Es liegt nahe, die einzelnen gaussförmigen Anteile im Spektrum mit jeweils einem der drei Quantenfilme zu assoziieren, jedoch ist diese Vermutung bisher noch nicht durch z.B. TEM-Analysen gestärkt.

In Abbildung 3.12(b) ist die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Maxima für beide Probenreihen dargestellt. Die Proben der Serie 1 (I-K) werden durch schwarze Kreuze symbolisiert, die Proben der Serie 2 (L-N) durch rote Dreiecke. Die Wellenlängen des zentralen Maximums und der beiden Schultern einer Probe können jeweils anhand der drei Symbole einer

Farbe (siehe als Beispiel die Ellipse) bei einer festen Temperatur abgelesen werden. Für beide Serien schieben die Positionen der drei Maxima mit abnehmender Wachstumstemperatur zu größeren Wellenlängen, womit mehr Indium in den jeweiligen Schichten enthalten ist (siehe für die Konzentrationen Tabelle 3.1). Ferner nimmt der Abstand zwischen dem Hauptmaximum und den Schultern für die Proben der Serie 1 (niedriges V/III-Verhältnis) mit sinkender Temperatur zu. Interpretiert man jedes Maximum als einen Quantenfilm, so beeinflusst der Gehalt des untersten Quantenfilms den der folgenden beiden. Ein durch die relativ hohen Indiumanteile im untersten Film spannungsinduzierter Prozess ist denkbar. Die hier verwendeten relativ metallreichen Parameter machen andererseits ein Aufschwimmen von Indium auf der Oberfläche wahrscheinlich, was eine graduelle Zu- oder Abnahme der Indiumkonzentration in die Schichten bewirken kann. Ein Aufschwimmen vom Metall auf der Oberfläche könnte auch die bei der Probe H beobachtete starke Aufrauung erklären. Für die Serie 2 kann keine klare Aussage bzgl. des relativen Abstandes der Maxima einer Probe gemacht werden. Jedoch macht ein Vergleich der beiden Serien untereinander den Einfluss des V/III-Verhältnisses auf die Indiumkonzentration in der Festphase deutlich. Bei höheren Ammoniakflüssen wird zwischen 4% und 7% mehr Indium in die Schichten eingebaut.

### 3.3.2 Dotierung

Die Dotierung der Schichten mit Donatoren und Akzeptoren stellt einen weiteren Schritt in Richtung LED dar. Als Ausgangspunkt der Untersuchungen dienten auf der einen Seite die für das Wachstum entlang der  $c$ -Richtung etablierten Mischungsverhältnisse zwischen Silan und TMG bzw.  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  und TMG. Andererseits sollten die für das  $a$ -Flächen-Wachstum gefundenen V/III-Verhältnisse mit den hohen TMG-Flüssen beibehalten werden, um die kristalline Qualität und Oberflächenmorphologie zu erhalten. Für die  $n$ -Dotierung stellen beide Anforderungen kein Problem dar, da der Anteil vom Silan mittels der doppelten Verdünnungsstufe problemlos über einen weiten Bereich regelbar ist. Für die Mg-Dotierung wird bei  $c$ -Ebenen-Wachstum ein molares Mischungsverhältnis von ca. 1,6% angestrebt. Vergleichbare Werte bei einem TMG-Fluss von 100 sccm zu erreichen erfordert deutlich höhere Temperaturen des  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ -Bubblers. Für die hier untersuchten Proben wurde entsprechend die Temperatur vom Standardwert (296 K) um bis zu 17 K angehoben. Tabelle 3.2 fasst die verwendeten Mischungsverhältnisse zusammen und stellt die spezifischen Widerstände  $\rho = R \frac{A}{l}$ , mit  $A$  als Querschnittsfläche und  $l$  als Abstand zwischen den Kontakten für beide Wachstumsrichtungen gegenüber. Für die Bestimmung des spezifischen Wider-

|            | $c$ -Fläche             | $a$ -Fläche             |
|------------|-------------------------|-------------------------|
| Si/(Ga+Si) | 41 ppm                  | 42 ppm                  |
| $\rho$     | 0,008 $\Omega\text{cm}$ | 0,012 $\Omega\text{cm}$ |
| Mg/(Ga+Mg) | 1,58 %                  | 1,84 %                  |
| $\rho$     | 1,66 $\Omega\text{cm}$  | 0,15 $\Omega\text{cm}$  |

**Tabelle 3.2:** Vergleich der spezifischen Widerstände  $\rho$  für die  $n$ - und  $p$ -Dotierung in  $c$ - und  $a$ -Richtung.

standes aus I-V-Messungen fanden Standardkontaktgeometrien Verwendung. Da die Proben zunächst für andere Messungen vorgesehen waren, wurde auf das Ätzen eines Steges, der den Querschnitt definiert, verzichtet. Bei den hier präsentierten Messungen muss daher das Aufweiten des Strompfades bei der Bestimmung der Querschnittsfläche  $A$  berücksichtigt werden. Diese Aufweitung kann in einer ersten Näherung durch ein Halbkreisprofil beschrieben werden, sodass sich

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln \frac{l}{2r}} \quad (3.1)$$

ergibt, wobei  $r$  der Radius der Kontaktfläche und  $d$  die Dicke der Schicht ist. Die gefundenen Werte des spezifischen Widerstandes für n-dotierte Schichten liegen beide im Bereich von  $0,01 \Omega\text{cm}$ , was dem Standardwert für  $c$ -Schichten entspricht [215]. Für p-dotierte Schichten werden nach der thermischen Aktivierung spezifische Widerstände um  $\rho = 1 \Omega\text{cm}$  erwartet. Für die (0001)-orientierte Probe konnte dieser Werte im Rahmen der hier genäherten Strompfadaufweitung bestätigt werden. Für die  $a$ -Flächenprobe ist der spezifische Widerstand um eine Größenordnung kleiner. Dies ist im Einklang mit den Abhandlungen von S.-N. Lee et al. und R. Armitage et al., die im Vergleich zum Wachstum auf polaren Proben eine deutlich höhere Lochkonzentration in den  $a$ -Ebenen-Schichten gefunden haben [216, 217]. Mögliche Erklärungen für diesen gefundenen Trend könnten auf den stark unterschiedlichen Wachstumsbedingungen und im hier vorgestellten Fall insbesondere auf dem niedrigen V/III-Verhältnis beruhen. Allgemein kann angenommen werden, dass entweder der Haftungskoeffizient für Magnesium auf den  $\{11\bar{2}0\}$ -Ebenen im Vergleich zu  $c$ -Flächen größer ist oder eine geringere Aktivierungsenergie für diese Orientierung vorliegt. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass sich die Oberflächenmorphologie der Probe gegenüber einer undotierten Probe nicht verändert hat. Eine weitere Analyse dieses Trends sowie des Einflusses der Dotierung auf die Schichtqualität, stehen noch aus.

### **3.4 Zusammenfassung und Ausblick**

Das Wachstum von Schichten entlang der nicht-polaren  $[11\bar{2}0]$ -Richtung stand im Mittelpunkt dieses Kapitels. Ein grundlegend neuer Ansatz zur Nukleation von  $a$ -Flächen GaN auf  $r$ -Ebenen Saphir wurde vorgestellt. Die verwendete drei-stufige Sequenz unterscheidet sich deutlich vom Standardvorgehen für das Template-Wachstum auf  $c$ -Flächen Saphir. Der elementare Nukleationsschritt basiert auf der Nitridierung der Saphiroberfläche bei  $1323 \text{ K}$  und einem Ammoniakfluss von  $5 \text{ slm}$ . Die hierbei hervorgerufene Änderung der Oberflächenmorphologie liefert in Form von AlN-Inseln die notwendigen Keime, an die sich das GaN anlagern kann. Die Erzeugung glatter und geschlossener Oberflächen gelingt für Proben die auf einem Substrat mit einem Fehlschnitt von  $2^\circ$  (Typ I) gewachsen wurden, durch einen Wechsel von Ammoniak-reichen zu Ammoniak-armen Bedingungen im Zeitpunkt der nahezu vollständigen Koaleszenz.

Die Proben wurden hinsichtlich ihrer strukturellen und optischen Eigenschaften untersucht. Die im Röntgen gefundenen Halbwertsbreiten des symmetrischen  $11\bar{2}0$ -Reflexes und

das M-förmige Profil der Auftragung dieser Halbwertsbreiten gegen den Azimutwinkel sind charakteristisch für *a*-Ebenen GaN-Schichten. Die aus den Röntgendaten bestimmten Versetzungsdichten liegen mit  $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für die *m*-Richtung und  $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  für die *c*-Richtung in der erwarteten Größenordnung für eine Abscheidung auf *r*-Saphir. Eine Analyse des Wachstumsraumes bzgl. Temperatur und V/III-Verhältnis macht deutlich, dass für eine Verbesserung der Qualität der Schichten höhere Temperaturen notwendig sind. Entsprechend den Angaben in der Literatur ist mit einem  $\Delta T > 100 \text{ K}$  zu rechnen, womit die Prozesstemperatur auf 1423 K - 1473 K anwachsen müsste. Dies war bisher mit dem in Bremen verwendeten Reaktor nicht zu realisieren, sollte jedoch nach dem Ausbau des Systems überprüft werden. Ferner sollten sich die höheren Temperaturen positiv auf die Unterdrückung der Facettierung der Oberfläche auswirken, wodurch dickere Schichten realisierbar sind. Schließlich sollten die Bemühungen hinsichtlich der SiN-Zwischenschichten zur Defektreduktion weiter verfolgt werden. Erst kürzlich wurde auf der IWN2010 ein Ansatz zur Versetzungsreduktion in *c*-Flächen GaN präsentiert, der auf dem Überwachsen von InN-Teillagen basiert. Egal welchen der beiden Ansätze man verfolgt, damit die Resultate im Röntgen sichtbar werden, müssen die folgenden Schichten eine größere Dicke als 500 nm aufweisen. Anderenfalls wird nur eine TEM-Analyse weitere Erkenntnisse liefern können. Ferner sollte auch die Methode des lateralen Überwachsens nicht außer Acht gelassen werden, um die Versetzungsdichte relevant zu reduzieren. Schließlich hängt die Realisierung einer LED auf *a*-Ebenen GaN primär von der Qualität des Templates ab.

Die anderen Voraussetzungen für eine LED sind in der n- und p-Dotierung der Schichten und dem Wachstum von geeigneten aktiven Schichten, wie z.B. InGaN-Quantenfilmen zu sehen. Beides wurde grundlegend in diesem Kapitel untersucht. So wurden z.B. spezifische Widerstände von  $0,01 \Omega \text{ cm}$  für die n-dotierten Schichten und von  $0,15 \Omega \text{ cm}$  für die p-dotierten Schichten gefunden. Während die Werte der n-Dotierung mit denen für *c*-Schichten korrespondieren, scheint die p-Dotierung für nicht polare Schichten leichter zu bewerkstelligen zu sein.

Die Abscheidung von InGaN-Schichten machte schnell deutlich, dass für die gleiche Emissionswellenlänge eines Bauelementes auf nicht-polaren gegenüber polaren Flächen größere Indiumanteile notwendig sind, da die Wellenlänge nicht durch den Quanteneinschluss-Stark-Effekt ins Grüne verschoben wird. Ferner zeigten die untersuchten, auf 3-fach-Quantenfilmen basierten Proben ein sehr breites Emissionsspektrum, das stets ein Hauptmaximum und zwei Schultern aufweist. Eine variierende Indiumkonzentration in oder zwischen den einzelnen Filmen wurde hierfür verantwortlich gemacht. Ferner konnte gezeigt werden, dass neben den zu erwartenden Einflüssen des TMI/TMG-Verhältnisses und der Temperatur auf den Indiumeinbau auch eine große Abhängigkeit von der V/III-Mischung besteht. Dies spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn man in einen für das MOVPE-Wachstum relativ untypischen Bereich bei verhältnismäßig geringen Ammoniakflüssen arbeitet.

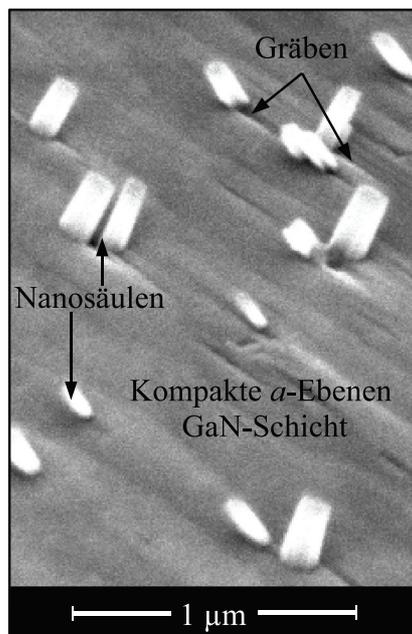
Die ersten Versuche, die gesamten in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse in einer LED zu vereinen, führten zu einer mit dem bloßen Auge gerade noch zu erkennenden weißlich-

bläulichen Emission, die erst bei hohen Strömen einsetzte. Die Bauelemente waren sehr instabil, weshalb entsprechende Daten hier nicht präsentiert werden konnten. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der wesentliche Grund für diesen missglückten ersten Versuch in der schlechten Templatequalität zu suchen ist, was bei den angegebenen Versetzungsdichten unmittelbar klar wird. Ferner muss die Homogenität der Quantenfilme optimiert werden. Dies kann unter anderem durch breitere Abstandsschichten oder Zwischenheizschritte realisiert werden.

---

## Kapitel 4

### Nanosäulen



**Abbildung 4.1:** SEM-Aufnahme (Probenneigung  $52^\circ$ ) der ersten Nanosäulenprobe.

Forschungsdrang und Spieltrieb sind zwei der stärksten Eigenschaften eines Physikers. Kommt dazu noch ein Quäntchen Glück und das richtige Gespür, können faszinierende, neue Strukturen realisiert werden. Auf genau diesem Hintergrund entstand die erste GaN-Nanosäulenprobe der AG Hommel, deren Oberfläche in der SEM-Aufnahme in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Die Probe war Bestandteil einer Versuchsreihe zur Untersuchung des Wachstums von  $a$ -Ebenen GaN-Schichten in der MBE. Die zugrunde liegende Idee beruhte auf einer Kombination der beiden Wachstumsanlagen der AG Hommel, also der MOVPE und der MBE, um qualitativ hochwertige  $(11\bar{2}0)$ -GaN-Schichten zu erstellen. Dieses ursprüngliche Ziel geriet angesichts der kleinen Kristallstümpfe schnell ins Hintertreffen, da die Möglichkeit Nanostäbe ohne Katalysator oder Masken auf  $r$ -Ebenen Saphir herzustellen zu dem Zeitpunkt einzigartig war. Diese erste Probe zeigte bereits die symmetrische Ausrichtung und die hexagonale äußere Form der Nanostäbe sowie die kleinen Gräben im  $a$ -Ebenen GaN, das die Nanosäulenwurzel umgibt. Die Entdeckung der Nanosäulen und das große Potential solcher Strukturen erforderte ein geziel-

tes Arbeiten um den Rückstand zu anderen Arbeitsgruppen in der Welt schnell aufzuholen, sodass eine Vielzahl von Kollegen in dieses Projekt mit eingebunden waren. Der Großteil des MBE-Wachstums wurde von den Kollegen C. Kruse und G. Kunert und dem damaligen Diplomaten W. Freund durchgeführt. Für die optischen Untersuchungen und die Analysen mittels der Elektronenmikroskopie stellten sich die Kollegen J. Kalden und K. Sebald der AG Gutowski bzw. M. Schowalter und K. Müller der AG Rosenauer zur Verfügung.

Schließlich rundete S. Figge das Team ab, indem er mich maßgeblich bei den Röntgenuntersuchungen unterstützte. Dieses Kapitel beschäftigt sich auf der einen Seite ausführlich mit dem Nukleations- (Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2) und Wachstumsprozess (Abschnitte 4.2.3, 4.2.4 und 4.5) der Nanosäulen und dokumentiert auf der anderen Seite die kristallographischen Zusammenhänge zwischen den Nanostäben und der kompakten  $a$ -GaN-Schicht (Abschnitt 4.3). Die optische und strukturelle Qualität der Nanosäulen wird schließlich in Unterkapitel 4.4 diskutiert. Doch zu Beginn dieses Kapitels soll der Stand der Forschung einen Überblick über andere Ansätze zum Wachstum von Nanosäulen und deren mögliche Anwendungen geben.

### **4.1 Stand der Forschung**

Das besondere Interesse an Halbleiter-Nanosäulen und Nanodrähten beruht auf ihren lateralen Abmessungen im unteren Mikro- bis Nanometerbereich zusammen mit den hohen erreichbaren Aspektverhältnissen in der Größenordnung von 1:100. Sie eignen sich damit z.B. hervorragend zur Führung von Lichtwellen [218], wie E. Mazur et al. anhand von Siliziumdrähten im Jahre 2005 beeindruckend demonstrierten. Darüber hinaus wachsen Nanosäulen in der Regel weitgehend frei von tensiler oder kompressiver Verspannung auf dem Substrat auf, da sie lateral voneinander separiert sind und das Material in dieser Richtung relaxieren kann. Das große Aspektverhältnis und die vergleichbar große freie Oberfläche reduzieren die elastische Spannungsenergie und verringern so die Wahrscheinlichkeit der Defektbildung [219–221]. Versetzungen, die sich während des Nukleationsprozesses bilden oder vom Substrat weitergeführt werden, gleiten in Richtung der freien Oberflächen (oder des Zentrums der Nanosäule) und verschwinden (vereinen sich) in der Regel innerhalb der ersten hundert Nanometer der Säulen [222, 223]. Die damit zu erwartende hohe kristalline Qualität qualifiziert sie als vielversprechende Kandidaten für optoelektronische oder sensorische Bauelemente. Aufmerksamkeit erweckten derartige Nanostrukturen erstmals vor fast zwei Jahrzehnten mit der Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhrchen [224], welche noch bis heute intensiv z.B. im Hinblick auf Kern-Mantel-Strukturen (engl.: core-shell oder multi-wall) untersucht werden [225]. Der damals verwendete Dampf-Flüssigkeit-Feststoff-Modus (engl.: vapour liquid solid, kurz: VLS) [226] stellt seither eine der gängigsten und kostengünstigsten Methoden zur Herstellung von Nanosäulen aus verschiedenen Materialien wie Germanium, Zinkoxid oder Galliumarsenid dar [227–229]. Dessen ungeachtet konnten auch mit anderen Methoden große Erfolge bei der Herstellung von Nanosäulen und -drähten erzielt werden. Neben der MOVPE [230–232] und der MBE [221, 233, 234] wurden hierfür auch neuartigere Methoden wie die gepulste Laser-Deposition [235] oder die HVPE [112, 236] verwendet.

## **GaN-Nanosäulen**

In vielen Fällen basiert das Wachstum von GaN-Nanosäulen (oder allgemeiner Gruppe-III-Nitrid-Nanosäulen) entweder auf der Verwendung von Katalysatoren oder auf einer Vorstrukturierung der Probe mit Masken. Die Gruppe um H.-J. Lee et al. untersuchte den Einfluss verschiedener Katalysatoren, wie Eisen, Nickel und Gold auf das MOVPE-Wachstum von Galliumnitrid Nanodrähten mittels der VLS-Methode [230]. Unabhängig vom Katalysator wachsen die Nanodrähte scheinbar ohne jegliche Korrelation in jede beliebige Richtung, sind jedoch stets einkristallin und haben eine dreieckige Form. Auch G. T. Wang et al. nutzen Nickel als Katalysator. Es wird in Form von Nickelnitrat-hexahydrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) gelöst in Ethanol mit einer Pipette tröpfchenweise auf die Oberfläche der *r*-Ebenen Saphirsubstrate aufgetragen. Die Proben werden anschließend in einem MOVPE-Reaktor bei 5800 sccm Ammoniak und 50 sccm TMG für lediglich 180 s bewachsen, wobei Nanodrähte mit einer Länge von mehreren Mikrometern entstehen [237]. Die Spitzen der Nanodrähte haben minimale Durchmesser im Bereich von wenigen Nanometern und der Großteil der Drähte ist senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet. Das Spektrum des Nanodrahtensembles wird durch gelbe Lumineszenz dominiert [237]. Diese wird in der Regel mit tiefen Störstellen korreliert, die z.B. durch Kohlenstoffeinschlüsse (von den MOVPE-Quellmaterialien) verursacht werden können [238]. Eine entsprechende Verunreinigung ist beim Wachstum in einer MBE nicht zu erwarten. L. Geelhaar et al. untersuchten den Einfluss des Ga/N-Verhältnisses auf das mittels Nickel eingeleitete Wachstum von Nanosäulen in der MBE. Nanosäulen konnten nur unter stickstoffreichen Bedingungen realisiert werden, wobei ihre Länge bei maximal 7,5  $\mu\text{m}$  sättigt. Fortgeführtes Wachstum hat im Wesentlichen nur noch Einfluss auf die Dicke der Nanosäulen, was auf eine Limitierung durch die Diffusionslänge von Gallium hindeutet [239].

Der zweite weit verbreitete Ansatz zur Nanosäulenerzeugung beruht auf der Vorstrukturierung der Substratoberfläche und führt in der Regel zu hochgradig in Form von zweidimensionalen Gittern angeordneten Nanostäben. Die Vorgehensweisen der einzelnen Gruppen unterscheiden sich im Wesentlichen bzgl. der verwendeten Depositionstechniken und Maskenmaterialien. S. Guha et al. nutzten z.B. Si(111) Substrate, die zunächst mit GaN bewachsen und anschließend mit einer  $\text{SiO}_2$ -Maske partiell abgedeckt wurden. Die derart präparierten Substrate wurden mittels metallorganischer MBE (MOMBE) überwachsen, sodass Mikrokone und Nanosäulen entstanden. Ähnlich zu den Resultaten von G. T. Wang et al. wird auch hier das Kathodolumineszenzspektrum durch eine breite gelbe Bande dominiert [240], was vermutlich mit den metallorganischen Kohlenstoffanteilen in Verbindung steht. K. Kishino et al. nutzen hingegen eine rf-MBE zusammen mit Titan-Masken (auf (0001)-GaN) für die Herstellung von nahezu perfekt ausgerichteten und identischen Nanosäulen [241, 242]. Der Durchmesser der Nanostäbe ist durch die Größe der mittels FIB geschnittenen Löcher in der Ti-Maske einstellbar, wobei die Nukleation auf dem Titan durch hohe Temperaturen im Bereich von 1173 K zu unterdrücken ist. Schließlich demonstrierten S. D. Hersee et al. das MOVPE-Wachstum von angeordneten GaN-Nanosäulen-Gittern auf vorstrukturierten GaN-Templates. Eine ca. 30 nm dicke SiN-Schicht wurde mittels inter-

ferometrischer Lithographie und Trockenätztechniken mit einem hexagonalen Muster aus 220 nm großen Löcher versehen. Die Nanosäulendurchmesser wurden nach den Austreten des Materials aus der SiN-Maske durch gepulstes Wachstum stabilisiert [243].

Die bisher vorgestellten Methoden sind aufgrund der zahlreichen erforderlichen Prozessschritte relativ zeitaufwändig. Ferner könnte die Qualität der Nanosäulen durch den Einbau von Fremdatomen, die von den Katalysatoren oder Maskenmaterialien stammen, verschlechtert werden. Entsprechend besteht ein großes Interesse an selbst-organisiert gewachsenen oder mittels in-situ Strukturierung hergestellten Nanosäulen. In den letzten Jahren dokumentierten verschiedenen Gruppen das katalysator- und maskenfreie PAMBE-Wachstum von GaN-Nanosäulen auf Silizium-(111) Substraten [234, 244–248]. In allen Fällen waren stickstoffreiche Bedingungen entscheidend für den Übergang vom zweidimensionalen Schichtwachstum zur vorwiegend eindimensionalen Nanosäulen Abscheidung. Ähnliches wurde auch für das Wachstum von InN-Nanosäulen auf verschiedenen Substraten berichtet [249–251]. Andere Gruppen konnten zeigen, dass GaN und AlGaN Nanostäbe auf Si(111) und *c*-Ebenen Saphir unter Verwendung von in-situ abgeschiedenen AlN-Pufferschichten entstehen [219, 252, 253]. Auch hier waren stickstoffreiche Bedingungen erforderlich, aber die Größe und Dichte der AlN Inseln hatte den dominierenden Einfluss auf die Dichte und die Form der Nanostäbe.

### **Heterostrukturen und Bauelemente**

GaN-Nanosäulen sind aufgrund ihrer hohen kristallinen Qualität attraktiv für eine Reihe von Anwendungen. Z. Bougrioua et al. nutzen z.B. Nanosäulen als Ausgangspunkt für die Erstellung von freistehendem GaN-Volumenmaterial. Während die Nanostäbe in einer MBE auf Si(111) abgeschieden werden, erfolgt das laterale Überwachsen der Strukturen zunächst in einer MOVPE, um eine geschlossene Schicht zu erzeugen. Ein weiterer Wechsel der Wachstumsmethode (HVPE) ist schließlich erforderlich, um die Dicke der GaN-Schichten auf mehrere 100  $\mu\text{m}$  zu erhöhen. Ein Vorteil dieses neuartigen LEO-Prozesses basiert auf der spontanen, spannungsinduzierten Separation der dicken GaN-Schicht vom Siliziumsubstrat während der letzten HVPE Abscheidung [254]. Andere Arbeitsgruppen nutzen hingegen die mit der kristallinen Qualität einhergehenden hervorragenden optischen Eigenschaften der Nanostäbe aus. Zum Beispiel liegt die volle Halbwertsbreite der Emission von an Donatoren gebundenen Exzitonen  $D^0X_A$  für GaN-Nanosäulen im Bereich von 1,27 meV bis 5 meV [219, 244, 255] und ist damit vergleichbar mit dem bis vor einem Jahr gültigen Rekordwerte von 1 meV für die Emission von unverspanntem und undotiertem GaN-Volumenmaterial [256]. Neueste Werte für mittels der ammonothermalen Methode hergestellte Volumenschichten weisen jedoch HWB von 0,3 eV auf [257]. A. Kikuchi et al. berichteten sogar von stimulierter Emission aus GaN-Nanosäulen unter Anregung mit einem 325 nm He-Cd-Laser bei Raumtemperatur [258]. Die Autoren fanden eine Verschiebung der Emissionswellenlänge von 363,2 nm zu 370 nm bei steigender Anregungsdichte bis 198 kW/cm<sup>2</sup>. Zusätzlich nimmt die Linienbreite der Emission deutlich

ab. Die Position des breiten Maximums bei geringen Anregungsdichten stimmt mit der zu erwartenden Emission der freien Exzitonen bei Raumtemperatur unter Berücksichtigung eines vom Volumenmaterial abweichenden Spannungszustandes überein.

Da die Leistungsdaten von herkömmlichen, großflächigen optoelektronischen Bauelementen in der Regel durch die vergleichsweise schlechte kristalline und optische Qualität der Schichten negativ beeinflusst werden, liegt eine logische Konsequenz in der Entwicklung von LEDs oder Bragg-Spiegeln auf Nanosäulenbasis. In beiden Fällen sind Heterostrukturen in entweder axialer Richtung, was einem herkömmlichen Quantenfilm entspricht, oder in radialer Richtung, also der oben bereits erwähnten Kern-Mantelstruktur, notwendig. Theoretische Vorhersagen zu GaN-Nanosäulen Lasern unter Verwendung von axialen DBR-Strukturen wurden von L. Chen [259] vorgestellt und eine erste experimentelle Umsetzung dieses Ansatzes von J. Ristic et al. in Form von AlN/GaN Bragg-Spiegelpaaren, die in AlGaN Nanosäulen integriert sind, dokumentiert [260]. Die besondere Herausforderung beim Wachstum dieser Spiegel liegt in der Unterdrückung der lateralen Verbreiterung der Strukturen, die im Extremfall zur Koaleszenz führen kann. In der vorliegenden Veröffentlichung trifft dies insbesondere auf die AlN-Schichten zu. Der Ansatz über die Kern-Mantelstrukturen wurde für das Gruppe-III-Nitridsystem erstmals im Jahre 2008 erfolgreich von F. Qian et al. umgesetzt, die Vielfach-InGaN/GaN-Quantenfilme als Mäntel auf die drei Seitenflächen der dreieckigen, einkristallinen GaN-Nanodrähte abgeschieden haben [261]. Die Quantenfilme emittierten in Abhängigkeit vom Indiumgehalt im Bereich von 383 nm bis 478 nm und die Autoren konnten insbesondere bei Anregungsdichten um  $700 \text{ kW/cm}^2$  fürs Lasing charakteristische scharfe Linien im Spektrum demonstrieren.

Die Realisierung von elektrisch betreibbaren Leuchtdioden auf Basis von Nanosäulen birgt insbesondere neue technologische Fragestellungen, da die Kontaktierung sowohl des Ensembles als auch einzelner Nanosäulen problematisch ist. Viele Ansätze basieren auf transparenten Elektroden, wie z.B. H.-M. Kim et al. bereits im Jahre 2004 dokumentierten [262]. Die InGaN/GaN-Quantenfilme dieser Nanosäulen-LEDs wurden auf intrinsisch n-dotierten GaN-Nanostäben abgeschieden und mit p-dotierten GaN-Spitzen abgedeckt. Auffällig ist das Verjüngen der Nanosäulen in Wachstumsrichtung während der Magnesium-Dotierung, was die Länge dieses Bereiches auf maximal 400 nm limitiert. Die Emissionswellenlänge der LEDs ist um 470 nm zentriert und ihre Lichtleistung ist um einen Faktor 4,3 größer als die einer konventionellen großflächigen LED. Eine andere Möglichkeit der Kontaktierung des gesamten Nanosäulenensembles besteht in einem kontrollierten Koaleszenzprozess bei gleichzeitiger p-Dotierung, wie unter anderem H. Sekiguchi et al. [263] im Jahre 2008 demonstrieren. Eine weitere Realisierungen von Leuchtdioden auf Nanosäulenbasis beruht auf dem Auffüllen der Zwischenräume mit Isolatoren, wobei die Spitzen der Nanosäulen unbedeckt bleiben und anschließend großflächig kontaktiert werden können [264].

Die in Bremen hergestellten Nanosäulen unterscheiden sich im Wesentlichen aufgrund ihrer besonderen Ausrichtung von allen bisher vorgestellten Nanostäben, die stets entweder senkrecht zur Substratoberfläche oder vollkommen unkontrolliert in alle Richtungen wachsen.

**Abbildung 4.2:** Im Hintergrund ist eine SEM-Aufnahme der Nanosäulen bei einem Winkel von  $10^\circ$  zwischen Elektronenstrahl und Probe gezeigt. Die Grundseite dieser SEM-Aufnahme hat eine Länge von ungefähr  $2,4\ \mu\text{m}$ . Das darübergelegte  $\mu$ -PL-Spektrum zeigt die exzitonischen Resonanzen bei 25 K.

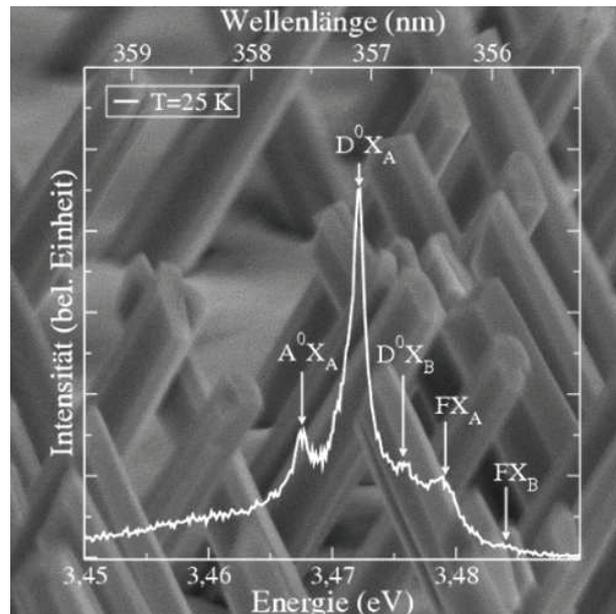
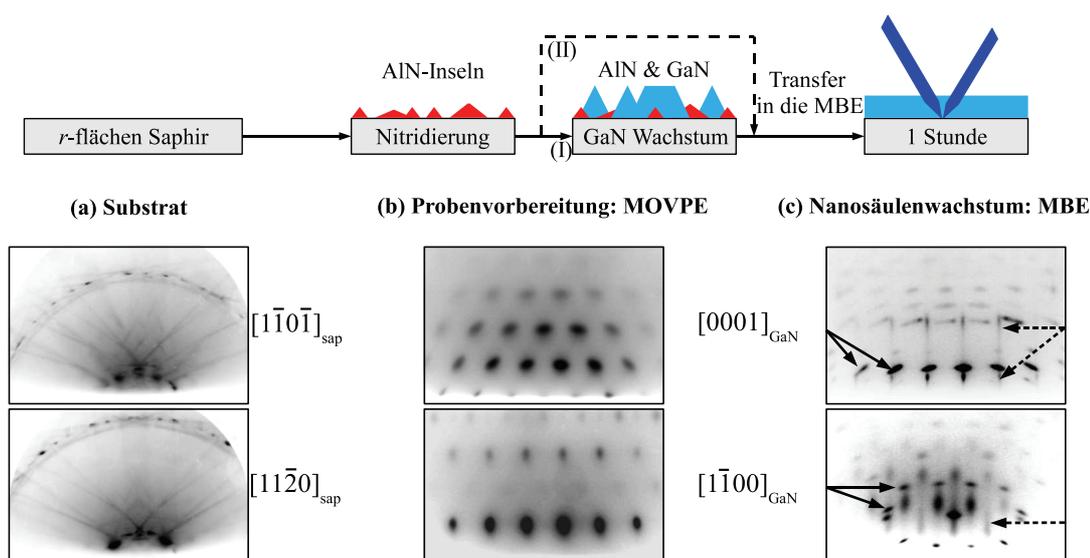


Abbildung 4.2 zeigt deutlich die hochgradige Ausrichtung der Säulen bei gleichmäßiger, aber spiegelsymmetrischer Neigung aller Nanostäbe um  $62^\circ$  (Mittelwert der SEM-Analyse) zur Oberfläche<sup>1</sup>. Die Nanostäbe haben ein Aspektverhältnis von 10:1 bei einer Länge um zwei Mikrometern nach einem fünfstündigen Wachstum. Sie zeigen eine hexagonale äußere Struktur, wobei eine Kante und nicht eine Fläche des Hexagons nach oben weist. Diese äußere Form lässt ein Wachstum entlang der polaren  $c$ -Richtung vermuten. Der Bereich zwischen den Nanosäulen in Abbildung 4.2 wird durch eine kompakte GaN-Schicht bedeckt.

Die hervorragende optische und strukturelle Qualität der Nanosäulen wird unter anderem durch  $\mu$ -PL-Messungen bestätigt. Das Spektrum im Vordergrund der Abbildung 4.2 zeigt die bandkantennahe Emission der Nanosäulen bei 25 K. Es sind deutlich die gebundenen und freien exzitonischen Resonanzen zu erkennen, wobei der  $D^0X_A$ -Reflex bei einer Messung bei 4 K lediglich eine Halbwertsbreite von 1,21 meV aufweist. Bei der in der Abbildung dargestellten Probe handelt es sich um die Referenz dieses Kapitel an der 80 % aller Messungen vorgenommen wurden. Analog zu anderen Verfahren spielen auch bei der Nukleation dieser Nanosäulen AlN-Inseln eine wesentliche Rolle. Entgegen der Vorgehensweisen in den zuvor diskutierten Veröffentlichungen werden sie jedoch nicht auf dem Substrat abgeschieden, sondern entstehen während der Nitridierung, wie im Folgenden diskutiert wird.

<sup>1</sup>Eine ähnliche Orientierung wurde für ZnO-Nanosäulen bei einer Abscheidung auf  $m$ -Ebenen Saphir gefunden [265].

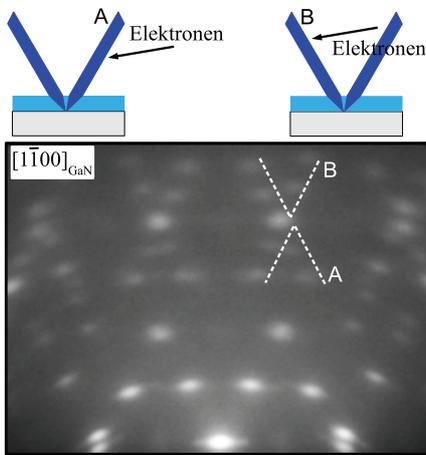


**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung der zweistufigen Nanosäulen-Wachstumssequenz. Es sind zu jedem Schritt repräsentative RHEED-Muster (mit inverser Intensitätsverteilung) dargestellt, die entlang der  $[1\bar{1}0\bar{1}]_{\text{Sap}}$ - und  $[11\bar{2}0]_{\text{Sap}}$ -Zonenachsen für Saphir oder der  $[0001]_{\text{GaN}}$ - und  $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ -Zonenachsen für die kompakte GaN-Schicht aufgenommen wurden. (a) Den Ausgangspunkt bilden  $r$ -Flächen Saphirsubstrate. Für glatte und ebene Oberflächen sind die RHEED-Muster im Wesentlichen durch Lauekreise (ZOLZ und FOLZ) und Kikuchi-Linien charakterisiert. (b) Die Wachstumssequenz beginnt in der MOVPE. Die Nitridierung führt zu einer Aufrauung der Oberfläche (bzw. zur Bildung von AlN-Inseln (siehe Abschnitt 4.2.1), was deutlich anhand des punktförmigen RHEED-Musters zu erkennen ist. Auf einem Teil der Proben wurde nach der Nitridierung eine zusätzlich GaN-Lage abgeschieden, wie entsprechend der beiden Pfade (I) und (II) zu erkennen ist. (c) Nach dem Transfer der Proben in die MBE beginnt das eigentliche Nanosäulenwachstum. RHEED-Aufnahmen nach einstündigem Wachstum zeigen Beiträge von den Nanosäulen (horizontale Scheiben/ Linien) und von der kompakten  $a$ -GaN-Schicht (vertikale Striche).

## 4.2 Wachstum

Der hier vorgestellte Prozess zur Herstellung von Nanosäulen verzichtet zwar auf jegliche Art von Katalysatoren oder Lithographie-Masken, erfordert jedoch die Verwendung zweier Wachstumsanlagen. Die Sequenz basiert auf einer aufeinanderfolgenden Nutzung des MOVPE-Reaktors und der Plasma unterstützten MBE, wie es schematisch in der oberen Hälfte der Abbildungen 4.3(a)-(c) dargestellt ist. Den ersten Schritt der Wachstumssequenz bildet die Nitridierung der  $r$ -Flächen Saphirsubstrate in der MOVPE, wie sie bereits für das  $a$ -Flächen Wachstum in Abschnitt 3 vorgestellt wurde und ab Seite 103 detailliert analysiert wird. Bei 1323 K wird in einer 1:1 gemischten Ammoniak/Wasserstoff-Umgebung nicht nur die oberste Lage Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt sondern zusätzlich die Morphologie der Oberfläche derart geändert, dass kleine Inseln mit max. 20 nm Durchmesser und einer Höhe von 3-5 nm entstehen (siehe SEM-Aufnahme in Abbildung 3.3(b)). Ein

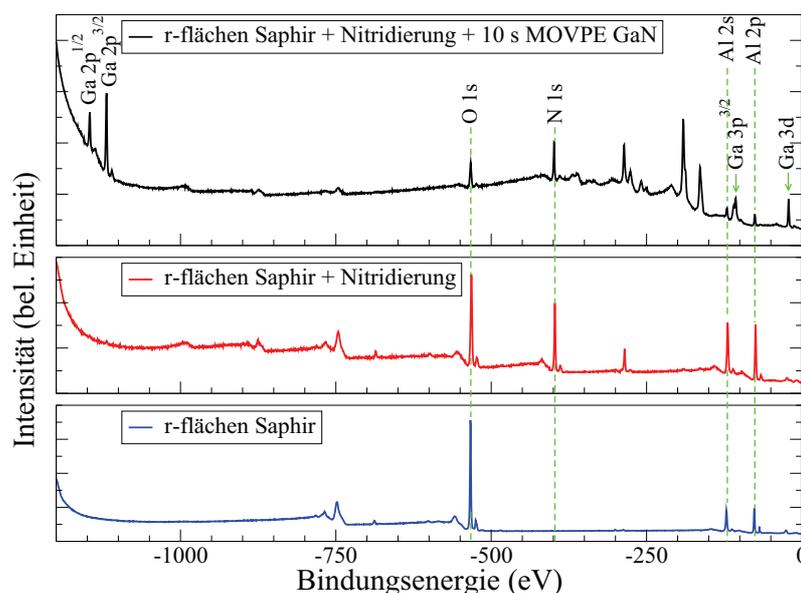
Vergleich der RHEED-Muster des unbehandelten Saphirs und der nitridierten Oberfläche macht diese Änderung deutlich (Abbildung 4.3(a) und (b) unten). Die Beugung der unter flachem Winkel einfallenden Elektronen an der glatten und ebenen Oberfläche des unbehandelten  $r$ -Flächen Saphirsubstrates liefert ein Muster, das nur durch die Lauekreise nullter und erster Ordnung und Kikuchi-Linien geprägt ist. Hingegen ist keine Feinstruktur im RHEED-Muster der nitridierten Probe zu erkennen. Es ist entlang der  $[0001]_{\text{GaN}}$  und  $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$  Zonenachsen durch Punktmuster gegeben, die charakteristisch für eine dreidimensionale, aus sehr kleinen Inseln bestehende Oberfläche sind. Diese Inseln können vollständig von den Elektronen durchdrungen werden, sodass das RHEED-Muster annähernd der für das Volumenmaterial zu erwartenden Intensitätsverteilung im reziproken Raum entspricht.



**Abbildung 4.4:** Oben: Die Skizze zeigt die einfallenden Elektronen relativ zu den Nanosäulen (Pfeile). Unten: RHEED-Aufnahme entlang der  $m$ -ZA der kompakten Schicht nach fünfständigem MBE-Wachstum.

Ohne diese Nitridierung der Oberfläche konnte bisher kein Wachstum der eingangs beschriebenen Nanostäbe gezeigt werden. Daher ist anzunehmen, dass die kleinen Inseln als Nukleationspunkte für die Nanosäulen dienen und entsprechend eine Abhängigkeit der Nanosäulendichte von der Verfügbarkeit der Nukleationskeime besteht. Der Einfluss einer zusätzlichen partiellen Bedeckung der Oberfläche mit GaN in der MOVPE wird daher im Abschnitt 4.2.3 detailliert untersucht. Beide Template-Typen, nur nitridiert oder nitridiert und zusätzlich mit GaN bewachsen (siehe Pfad (I) und (II) in Abbildung 4.3(b)) werden nach dem Abkühlen in die MBE transferiert, wobei die Proben stets in Kontakt mit Raumluft kommen. Das eigentliche Nanosäulenwachstum findet unter stickstoffreichen Bedingungen bei Temperaturen um 1108 K und einem Kammerdruck von ungefähr  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa statt. Bei einem Strahläquivalenzdruck der Ga-Zelle von  $\text{BEP}_{\text{Ga}} = 6 \times 10^{-5}$  Pa (engl.: **beam equivalent pressure**) beträgt die durchschnittliche Wachstumsrate der Nanostäbe 400 nm/h, wogegen für die kompakte  $a$ -Ebenen GaN-Schicht ein gemittelter Wert von 90 nm/h gegeben ist. Beide kristallinen Phasen (Nanosäule bzw. kompakte GaN-Schicht) sind in einem RHEED-Muster, das nach einer Wachstumszeit von einer Stunde aufgenommen wurde, deutlich zu erkennen. Die vertikalen Linien, die in Abbildung 4.3(c) durch gestrichelte Pfeile angezeigt werden, stammen von der koaleszierten kompakten GaN-Schicht auf die sich die Bezeichnung der  $m$ - und  $c$ -Zonenachse bezieht. Die Reflexe der Nanosäulen liegen für beide Orientierungen der Probe auf verzogenen Halbkreisen und sind entlang der Horizontalen gedehnt aber in vertikaler Richtung scharf (durchgezogene Pfeile).

Nach einer Gesamtwachstumsdauer von fünf Stunden besitzen die Nanostäbe eine Länge von ca.  $2 \mu\text{m}$  bei einem mittleren Aspektverhältnis von 10:1. In den zugehörigen RHEED-



**Abbildung 4.5:** Es sind die XPS-Spektren eines unbehandelten *r*-Flächen Saphirsubstrates (unten), einer nitridierten Oberfläche (Mitte) und einer nitridierten und mit GaN (10s) bedeckten Probe (oben) gezeigt. (Messung erstellt von C. Kruse)

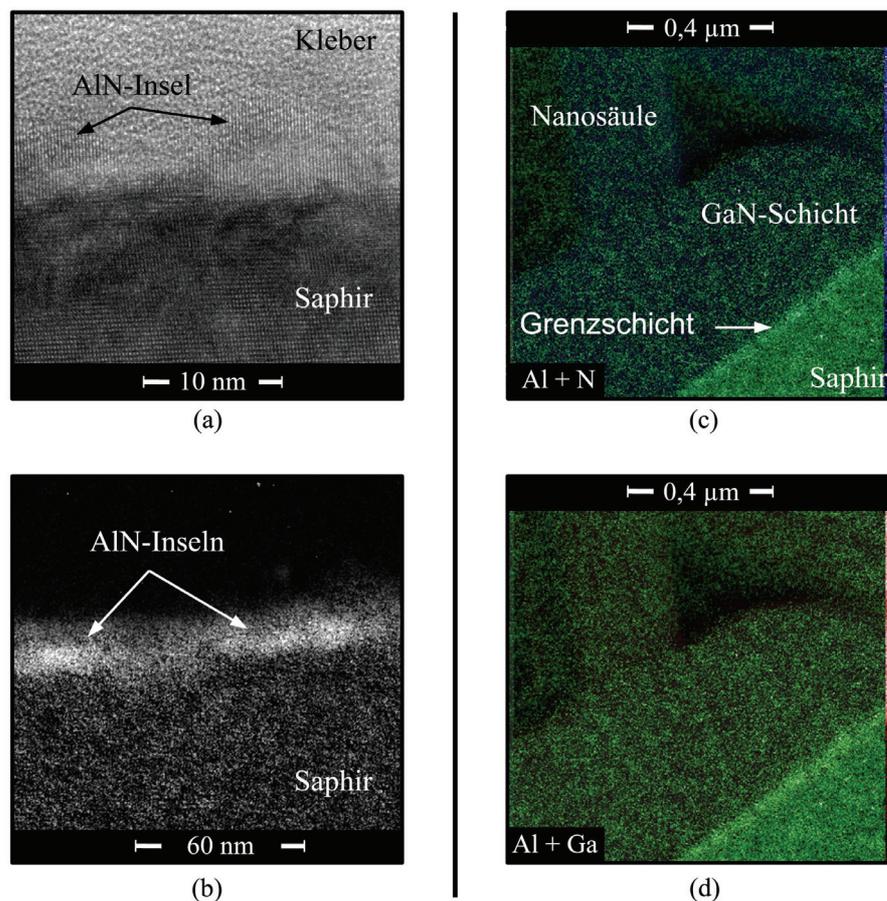
Mustern sind bei einer hohen Nanosäulendichte die Reflexe der kompakten GaN-Schicht nicht mehr auszumachen, da die Nanosäulen diese Schicht nun flächendeckend abschirmen. Abbildung 4.4 zeigt eine entsprechende Aufnahme entlang der *m*-Richtung der kompakten Schicht. Die Reflexe der Nanosäulen sind bzgl. eines kreuzartigen Musters angeordnet, was die symmetrische Ausrichtung der Nanostäbe widerspiegelt. Die Nanosäulen sind für eine Durchstrahlung mit Elektronen zu dick, wodurch die äußeren Facetten maßgeblich für das Beugungsbild verantwortlich sind. Das untere „V“ entsteht wahrscheinlich durch die Beugung an den äußeren Facetten [*m*-Ebenen, wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wird, siehe auch Abbildung 4.12(d)] der in Strahlrichtung geneigten Nanosäulen A. Die vertikale Symmetrie der V-Struktur ist im Einklang mit der im SEM gefundenen Ausrichtung der äußeren hexagonalen Struktur der Nanostäbe. Eine Kante des Hexagons weist nach oben, so dass zwei kristallographisch identische aber zu einander geneigte Ebenenscharen für diese Ablenkung verantwortlich sind. Das obere „V“ stammt entsprechend von den in Elektronenstrahlrichtung geneigten Nanosäulen B. Aufgrund des unterschiedlichen aber gespiegelten Einfallswinkels der Elektronen auf die beugenden Gitterebenen der Nanostäbe werden die Elektronen im einen Fall bzgl. der RHEED-Bildebene noch oben abgelenkt (B), im anderen Fall nach unten (A). Aus diesem Beugungsbild und der Orientierung der Probe relativ zum Strahl kann die *c*-Richtung der kompakten GaN-Schicht als die Spiegelachse der Nanostäbe bestimmt werden. Eine detaillierte Analyse der Orientierung der einzelnen Phasen zueinander ist im Abschnitt 4.3 dargestellt.

### 4.2.1 Nitridierung

Die Nitridierung der Saphir-Oberfläche in der MOVPE ist die entscheidende Voraussetzung bei der Herstellung der hier vorgestellten Nanostäbe und soll im Folgenden weiter analy-

siert werden. Aus der SEM- und RHEED-Auswertung geht eine Aufrauung der Oberfläche bzw. eine Inselbildung hervor. Um die Zusammensetzung der Oberfläche zu bestimmen, wurden XPS-Spektren aufgenommen. Im unteren Graphen der Abbildung 4.5 ist das XPS-Spektrum einer unbehandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Scheibe gezeigt. Es wird durch die vom Aluminium stammenden Maxima der  $2s$ - und  $2p$ -Orbitale zusammen mit dem  $\text{O}1s$ -Peak des Sauerstoffs geprägt. Während der Nitridierung wird der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt, wie anhand des zusätzlichen und klar definierten  $\text{N}1s$  Peaks mit einer Bindungsenergie von  $-398$  eV [135] im mittleren Bild zu erkennen ist. Die Abnahme der  $\text{O}1s$ -Intensität relativ zu den vom Aluminium stammenden Emissionen gibt beim Vergleich von unbehandelter zu nitridierter Probe einen ersten Anhaltspunkt für die Bedeckung der Oberfläche mit  $\text{AlN}$ . Unter Vernachlässigung der Auslösewahrscheinlichkeiten der Elektronen aus den einzelnen Orbitalen und der Reabsorption ergibt sich in erster Näherung eine Bedeckung von ca. 50 %.

Diese Beobachtungen werden mittels TEM-Untersuchungen bestätigt. Die Abbildungen 4.6(a) und (b) zeigen hochaufgelöste bzw. energiegefilterte TEM-Aufnahmen der Oberfläche eines nitridierten Saphirsubstrats. Der hochaufgelöste Bereich schließt zwei Inseln ein, die sich deutlich vom unterliegenden Saphir abheben und eine Höhe von ungefähr 5 nm aufweisen. Die Erhöhungen besitzen eine hexagonale Gitterstruktur (gegenüber der trigonalen Struktur des Saphirs), wobei die  $[11\bar{2}0]_{\text{Insel}}$ -Richtung der Inseln senkrecht zur Substratoberfläche verläuft. Die  $[0001]_{\text{Insel}}$ -Richtung liegt hingegen parallel zur Probenoberfläche. Mittels der 3-Energiebereich-Methode (siehe Abschnitt 2.2.1) wurden Elementanalysen bzgl. der  $K$ -Kanten von Aluminium, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff für diesen Probenausschnitt vorgenommen. In Abbildung 4.6(b) ist die zugehörige Karte für Stickstoff exemplarisch dargestellt. Im Bereich der Inseln ist eine deutlich höhere Intensität für das Stickstoffsignal festzustellen, wogegen die Zwischenräume stickstoffarm erscheinen. Der dünne Film, der oberhalb dieser Inseln zu erkennen ist, weist ein erhöhtes Kohlenstoffsignal auf und ist dem Klebstoff der Probenpräparation zuzuordnen. Die Nitridierung führt entsprechend aller bisher präsentierten Ergebnisse zur Bildung von  $\text{AlN}$ -Inseln mit wurtziter Kristallstruktur. Eine derartige Änderung der Oberflächenmorphologie und Kristallstruktur konnte für  $c$ -Flächen Saphir nicht beobachtet werden (hier nicht gezeigt). Die XPS-Analyse der Oberfläche zeigt zwar deutlich ein  $\text{N}1s$ -Maximum, allerdings ist das RHEED-Muster charakteristisch für eine flache und glatte  $\text{AlN}$ -Lage anstatt für eine inselartige Oberfläche. Die SEM-Aufnahmen erwecken den Eindruck einer minimalen Strukturierung der Oberfläche, besitzen jedoch auf Grund des relativ geringen Kontrastes und der starken Aufladung der Probe nicht hinreichende Aussagekraft. Das Wachstum von Nanosäulen auf diesen  $c$ -Flächen Substraten konnte bisher nicht eindeutig gezeigt werden. Die geringere Aufrauung ist wahrscheinlich mit einer höheren Bindungsenergie der Atome auf der  $c$ -Saphirfläche und damit einer größeren Stabilität der Oberfläche verbunden.

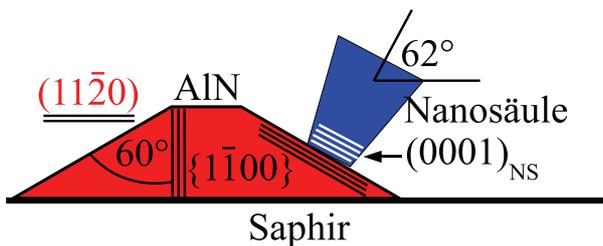


**Abbildung 4.6:** TEM-Analyse von Oberflächen und Grenzschichten. (a) HRTEM-Aufnahme einer nitrierten Saphiroberfläche. Die Aufnahme zeigt zwei AlN-Inseln mit einer Höhe von ungefähr 5 nm. (b) EFTEM-Aufnahme einer nitrierten Saphiroberfläche. Für die Aufnahme wurde die K-Kante von Stickstoff verwendet. Helle Bereiche stellen eine erhöhte Stickstoffkonzentration dar. (c) und (d) zeigen ebenfalls EFTEM-Materialkarten, diese jedoch für eine vollständig gewachsene Nanosäulenprobe. Es sind Superpositionen der Aluminium- und Stickstoffkarten in (c) und der Aluminium- und Galliumkarten in (d) dargestellt. (Messung: M. Schowalter)

## 4.2.2 Nukleation

Das Verständnis des Nukleationsprozesses ist von entscheidender Bedeutung, um das Wachstum der Nanosäulen z.B. bezüglich ihrer Dichte kontrollieren zu können. Entsprechend der bisherigen Ergebnisse scheinen die AlN-Inseln als Nukleationspunkte für die Nanostäbe zu fungieren. Bedenkt man die hexagonale äußere Form der Nanostäbe kommt eine Nukleation und ein Wachstum über  $c$ -Ebenen in Betracht. Die AlN-Inseln weisen Wurtzit-Struktur auf, wobei  $(1\bar{1}00)$ -Ebenen senkrecht zur Saphiroberfläche und um  $60^\circ$  zu dieser verkippt liegen. Zusammen mit dem Neigungswinkel der Nanosäulen von  $62^\circ$  zur Probenoberfläche kann eine Nukleation der Nanosäulen- $c$ -Ebenen auf diesen  $m$ -Facetten des AlN-Inseln er-

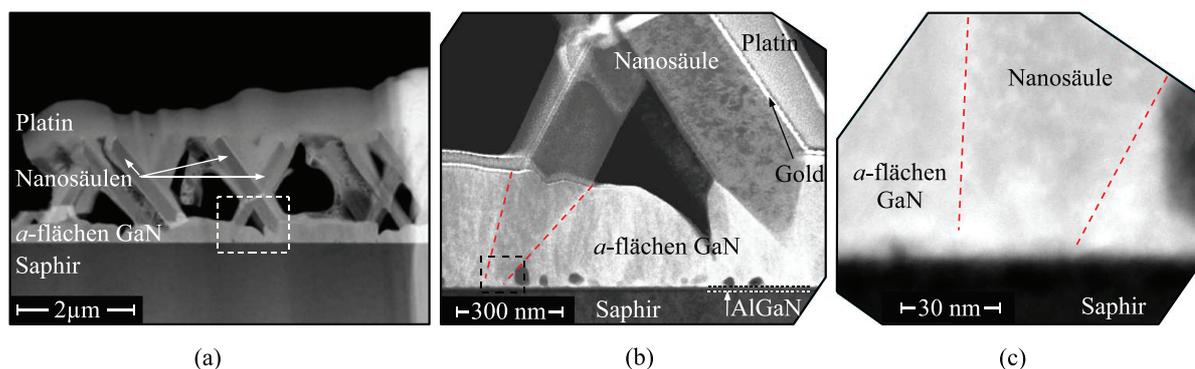
wogen werden (siehe Abbildung 4.7). Die laterale Gitterfehlanpassung für AlN-( $1\bar{1}00$ )- und GaN-(0001)-Ebenen ist anisotrop und mit ca. 9% maximal entlang der  $[0001]_{\text{AlN}}$ -Richtung. Dieser recht hohe Wert ist jedoch klein gegenüber der bekannten Gitterfehlanpassung von 16% für GaN auf  $c$ -Flächen Saphir und somit kein Ausschlusskriterium. Die leichte Abweichung bzgl. des Neigungswinkels der Nanosäulen von der  $m$ -Richtung der AlN-Inseln kann in diesem Zusammenhang mit einem Abbau der Spannungsenergie assoziiert werden. Ein Skizze der beiden Gitterebenen kann in der Veröffentlichung [266] gefunden werden. Die Orientierung der einzelnen kristallinen Phasen, also der Nanosäulen und der kompakten GaN-Schicht zueinander, wird in Abschnitt 4.3 diskutiert.



**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung der beteiligten Ebenen an der Nukleation.

Um obige Theorie weiter zu untersuchen, wurden EFTEM Elementkarten um den Bereich der Grenzschicht zwischen Saphir und GaN von der für fünf Stunden gewachsenen Referenzprobe aufgenommen. Für die Stickstoff- und Aluminiumkarte wurde jeweils die  $K$ -Kante, für Gallium hingegen die  $L$ -Kante zur Bildgeneration verwendet. Die Abbildungen 4.6(c) und (d) zeigen jeweils eine Superposition der Aluminiumkarte mit der Stickstoff- bzw. der Galliumkarte für den gleichen Probenausschnitt. Die Grenzschicht zwischen Saphir und dem kompakten  $a$ -Ebenen GaN erscheint in beiden Abbildungen hell, was auf eine erhöhte Konzentration von Aluminium, Gallium und Stickstoff hindeutet. Eine Vergleichskarte bzgl. der  $K$ -Kante des Sauerstoffs ist in diesem Bereich hingegen dunkel und eine HRTEM-Aufnahme lässt eindeutig die wurtzite Kristallstruktur erkennen. Folglich scheint die Grenzschicht aus wurtziten AlGa<sub>3</sub>N und nicht wie angenommen aus AlN zu bestehen. Berücksichtigt man jedoch, dass die Bedeckung der nitridierten Saphiroberfläche mit AlN-Inseln nur ca. 50% beträgt und die Probe in diesem Bereich eine Dicke von über 100 nm besitzt, kann dieses Ergebnis durch eine Mittelung über AlN-Inseln und GaN-Auffüllung erklärt werden. Andererseits kommt auch ein Auflösen der AlN-Inseln während des Überwachsens als Erklärung in Frage.

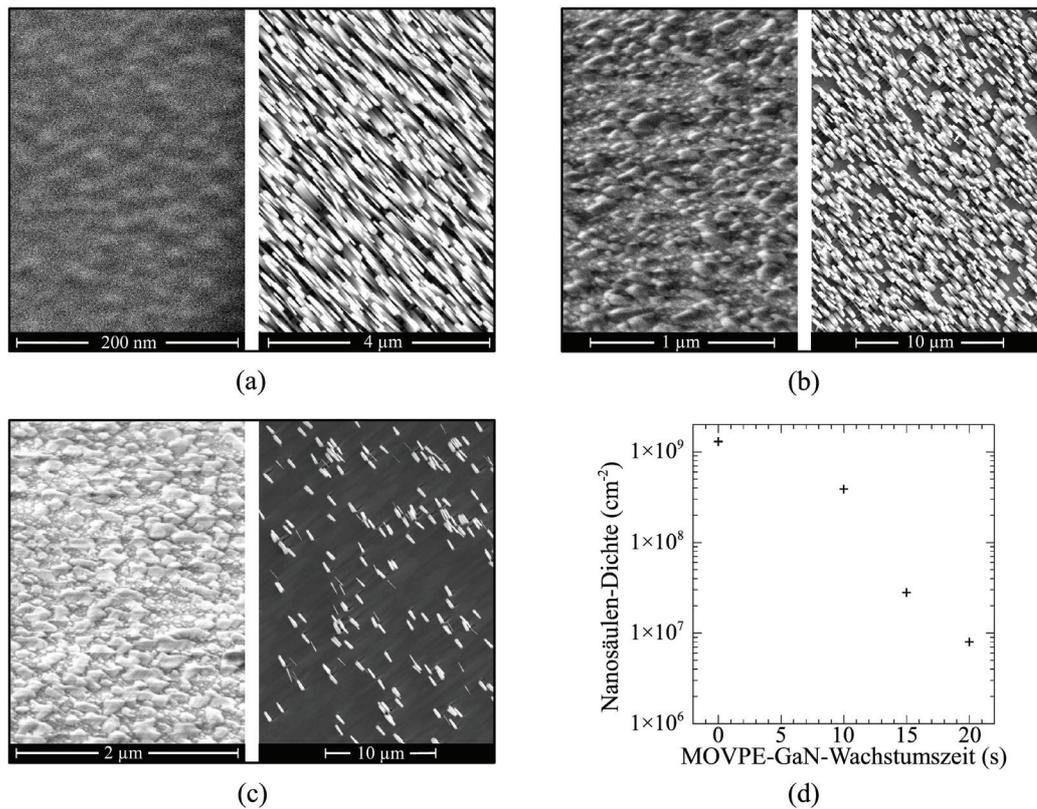
In Abbildung 4.8(a)-(c) sind STEM  $Z$ -Kontrastaufnahmen der Referenzprobe bei unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt, wobei Teilbild (a) einen Überblick über die mittels FIB präparierte Probe gibt (siehe Anhang A.5). Das Rechteck markiert den in (b) vergrößert dargestellten Bereich um die untere Hälfte zweier entgegengesetzt orientierter Nanostäbe, wogegen Teilbild (c) schließlich auf das Gebiet um die Wurzel der linken Nanosäule fokussiert. In allen Bildern sind die Nanosäulen, die kompakte  $a$ -Flächen GaN-Schicht und der Saphir gemäß des Kontrastes klar unterscheidbar. Ferner kann insbesondere in den Teilbildern (b) und (c) eine dünne Grenzschicht zwischen dem GaN und dem Saphir ausgemacht werden. Die gepunktete weiße Linie (Abbildung 4.8(b)) dient als Markierung und liegt unmittelbar unterhalb dieser Schicht. Entsprechend der vorhergehenden



**Abbildung 4.8:** Teilbild (a) zeigt eine STEM Z-Kontrast Übersichtsaufnahme einer mittels FIB-geschnittenen TEM-Lamelle. In (b) ist ein vergrößerter Ausschnitt um den unteren Bereich zweier Nanosäulen dargestellt, die in die kompakte  $\alpha$ -Flächen Schicht eingebettet sind. Die Nanostäbe und die  $\alpha$ -Flächen GaN-Schicht können deutlich voneinander und vom Saphir unterschieden werden. Die Nanosäulen laufen konisch in Richtung Grenzschicht zusammen, jedoch ist ihr Ursprung nicht direkt zu erkennen. (c) STEM Z-Kontrastaufnahme des Gebietes direkt unterhalb des sichtbaren Endes des linken Nanostabs. (Aufnahme erstellt von M. Schowalter).

EFTEM-Analyse handelt es sich hierbei um die AlGaN-Schicht, die eine geringere mittlere Kernladungszahl im Vergleich zum GaN und zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweist und daher im HAADF-Z-Kontrast Bild dunkler erscheint. Bei den dunklen Bereichen in der kompakten  $\alpha$ -Flächen GaN-Lage direkt oberhalb der Grenzfläche handelt es sich um Hohlräume, wie sich anhand einer Schichtdickenanalyse herausstellte. Da diese vermehrt unterhalb eines Nanostabes lokalisiert sind, kann dies auf eine Abschirmung der Bereiche durch die Nanosäulen während des Wachstums hindeuten. Die Materialanlagerung ist in diesen Bereichen unterdrückt.

Abbildung 4.8(b) zeigt darüber hinaus ein konisches Verjüngen der Nanostäbe in Richtung der AlGaN-Zwischenschicht, wobei die Nanosäule in diesem Bereich vollständig in die GaN-Schicht eingebettet ist. Die roten, gestrichelten Linien markieren den Verlauf der Nanosäulenspitze in der Nähe der Grenzfläche, da der Kontrastunterschied in diesem Bereich gering ist. Die TEM-Untersuchungen vermögen nicht den Ursprung der Nanostäbe genau zu spezifizieren. Auf den ersten Blick scheinen sie mitten innerhalb der  $\alpha$ -Ebenen GaN-Schicht zu nukleieren, jedoch könnte die Wurzel auch direkt an der Grenzschicht lokalisiert sein, da die unteren Teile der analysierten Nanosäulen während der Lamellenpräparation abgeschnitten wurden. In der Tat ist es bei einer Größe von 20 nm sehr unwahrscheinlich, dass man den Ursprung eines Nanostabs innerhalb einer TEM-Lamelle vorfindet. Ferner deutet die beinahe sofortige Änderung des RHEED-Musters und die Kontrollierbarkeit der Nanosäulendichte (siehe nächsten Abschnitt 4.2.3) mittels teilweiser Bedeckung der AlN-Inseln auf einen direkten Wachstumsstart an der Grenzschicht hin. STEM Tomographie Analysen an einer Probe, deren Wachstum unmittelbar nach der Nukleation in der MBE unterbrochen wurde, bestätigen diese Annahme [267, 268]. Die vermessenen Objekte dieser Tomographie-Untersuchung waren lediglich über kleine Inseln mit dem Substrat verbunden. Eine Elementanalyse war bei diesen Messungen leider nicht möglich, sodass auch hier



**Abbildung 4.9:** Die Nanosäulendichte hängt im Wesentlichen von der GaN-Bedeckung (mittels MOVPE) der Oberfläche vor dem Überwachsen mit MBE ab. Die linken SEM-Aufnahmen der Teilbilder (a)-(c) zeigen die Oberflächen der unterschiedlich behandelten Substrate aus der Vogelperspektive (Probentischneigung 52°). Der Saphir wurde (a) nur nitridiert, (b) nitridiert und zusätzlich für 10 s mit GaN bewachsen und (c) nitridiert und mit 20 s GaN bedeckt. Auf der rechten Seite ist jeweils eine SEM-Draufsicht der mit Nanosäulen überwachsenen Probe dargestellt. Teilbild (d) fasst die Abnahme der Nanosäulendichte mit steigender MOVPE-GaN-Bedeckung zusammen. (Proben gewachsen von G. Kunert und C. Kruse)

der endgültige und eindeutige Beweis ausbleibt. Dennoch, basierend auf der Summe der Indizien scheint die obige Annahme der Nukleation auf den AlN-Inseln gerechtfertigt.

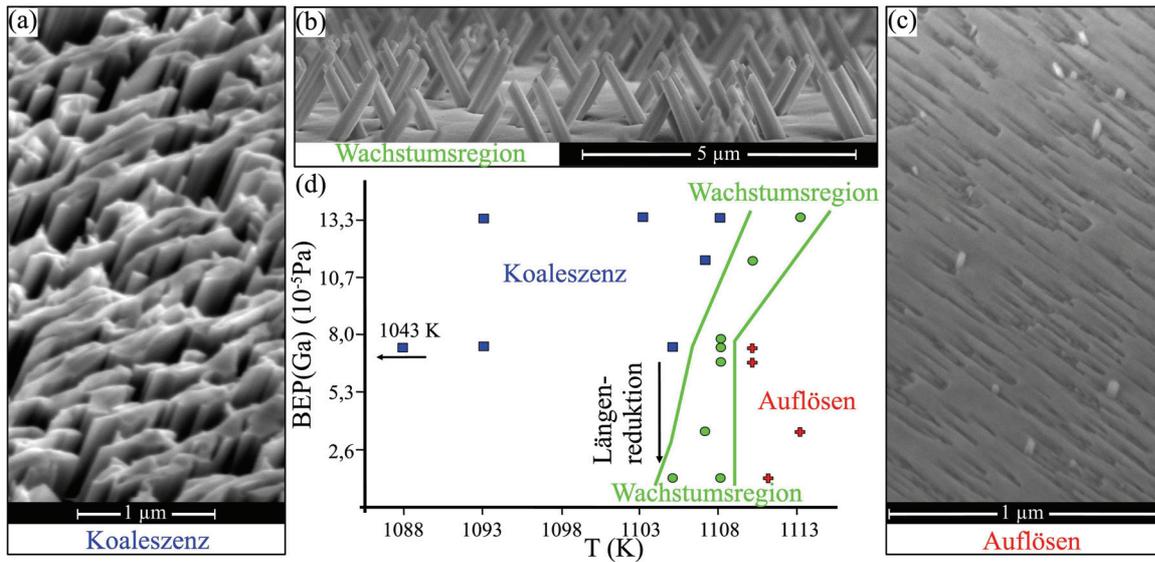
### 4.2.3 Dichte

Im Einklang mit obigen Untersuchungen zur Nukleation auf den AlN-Inseln steht die Kontrolle der Nanosäulendichte über eine Abdeckung der Nukleationskeime mit Galliumnitrid aus der MOVPE vor dem MBE-Nanosäulen-Wachstum (siehe Pfad I in Abbildung 4.3). Für diese MOVPE-GaN-Abscheidung fanden die Parameter aus Abschnitt 3 Verwendung. Bei einem V/III-Verhältnis von 1360 : 1 und 1323 K wurde dort die Nukleation für das Wachstum von *a*-Ebenen GaN eingeleitet, wobei es ausschließlich zum Inselwachstum kommt und

sich keine Nanosäulenkeime bilden. Eine XPS-Analyse eines Saphirsubstrates, das nitridiert und anschließend für 10 s mit GaN bewachsen wurde, ist im oberen Graphen von Abbildung 4.5 gezeigt. Das Spektrum weist neben den mit Gallium ( $\text{Ga}2p_{1/2}$ ,  $\text{Ga}2p_{3/2}$ ,  $\text{Ga}3p_{3/2}$ , und  $\text{Ga}2d$ ) und Stickstoff ( $\text{N}1s$ ) verbundenen Maxima weiterhin Reflexe vom Sauerstoff ( $\text{O}1s$ ) und vom Aluminium ( $\text{Al}2s$  und  $\text{Al}2p$ ) auf. Dies deutet auf frei zugängliche Oberflächenbereiche bestehend aus entweder Saphir oder AlN hin. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Proben von der MOVPE zum XPS durch die Raumluft transportiert wurden und somit eine Oxidation der Oberfläche nicht auszuschließen ist. Der  $\text{O}1s$ -Peak stammt folglich nicht allein vom Saphir. Wichtiger für diese Untersuchung sind jedoch die Maxima  $\text{Al}2s$  und  $\text{Al}2p$ , da diese die Präsenz von Al auf der Oberfläche anzeigen. Die zusätzlichen Reflexe im Bereich von  $-150$  eV bis  $-400$  eV und um  $-750$  eV können Auger-Elektronen zugeordnet werden [135].

Um den Einfluss dieser zusätzlichen GaN-Abscheidung auf die Nanosäulendichte zu untersuchen, wurde eine Serie von Proben mit von 0 s bis 20 s variiertem MOVPE-GaN-Wachstumszeit hergestellt. Alle anderen Parameter blieben im Rahmen der Fehler unverändert, allerdings war es aufgrund der verfügbaren MBE-Probenhalter nicht möglich alle Substrate gleichzeitig zu überwachen. In den Abbildungen 4.9(a)-(c) ist jeweils links die Oberfläche des Substrates nach der MOVPE-Behandlung und rechts nach dem Überwachen in der MBE gezeigt. Die Aufnahmen wurden mit dem SEM unter einer Probenkipplung von  $52^\circ$  für die Substrate und als Draufsicht für die fertige Nanosäulenprobe aufgenommen. In allen Fällen ist die Substratoberfläche durch Inseln geprägt, deren Durchmesser und Höhe mit steigender GaN-Depositionszeit anwächst (man beachte die unterschiedlichen Skalen). Die Inseln auf der Probe mit 10 s GaN haben z.B. einen maximalen Durchmesser von ungefähr  $d = 100$  nm bei einer Bedeckung der Oberfläche mit Strukturen größer als  $d = 25$  nm (was oberhalb der durchschnittlichen Abmessungen der AlN-Inseln liegt) von knapp 50%. Zusammen mit obigen XPS-Analysen kann weiterhin von frei zugänglichen AlN-Nukleationskeimen ausgegangen werden. Für das Wachstum von  $a$ -Flächen GaN in der MOVPE beginnt der Koaleszenzprozess nach ungefähr 50 s-100 s, wie im vorherigen Kapitel 3 gezeigt wurde. Auf einer koaleszierten Oberfläche ereignet sich kein Nanosäulenwachstum.

Die SEM-Aufnahmen (4.9(a)-(c) rechts) der Oberflächen der mit MBE für fünf Stunden überwachten Proben dokumentieren eine deutliche Abnahme der Nanosäulendichte. Das Teilbild (d) fasst dieses Ergebnis in einer Auftragung der Dichte gegen die MOVPE-GaN-Wachstumszeit zusammen. Die Dichte kann über mehr als zwei Größenordnungen von  $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  bis  $1,5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  eingestellt werden. Dies macht die Nanosäulen für verschiedene Anwendungen wie Leuchtdioden mit einer hohen Nanosäulendichte oder Einzelphotonemitter mit einzelnen, separierten Stäben interessant.



**Abbildung 4.10:** Der Graph in Teilbild (d) beschreibt den Einfluss der Temperatur und des Galliumflusses  $BEP_{Ga}$  auf das Wachstum der Nanosäulen. Proben, die unter optimalen Bedingungen gewachsen wurden, sind durch grüne Kreise dargestellt und liegen in einem schmalen Temperaturbereich von ca. 5 K. Eine SEM-Aufnahme einer solchen Probe unter einem Einfallswinkel der Elektronen von  $10^\circ$  zur Probenoberfläche ist in Teilbild (b) gezeigt. (a) Für niedrigere Wachstumstemperaturen (blaue Rechtecke) koaleszieren die Nanosäulen entlang der  $m$ -Richtung der unterliegenden GaN-Schicht (SEM-Probenneigung  $52^\circ$ ). (c) Hingegen führen höhere Temperaturen (rote Kreuze) zum Auflösen der Strukturen. (MBE-Wachstum: C. Kruse, G. Kunert)

#### 4.2.4 Wachstumsraum

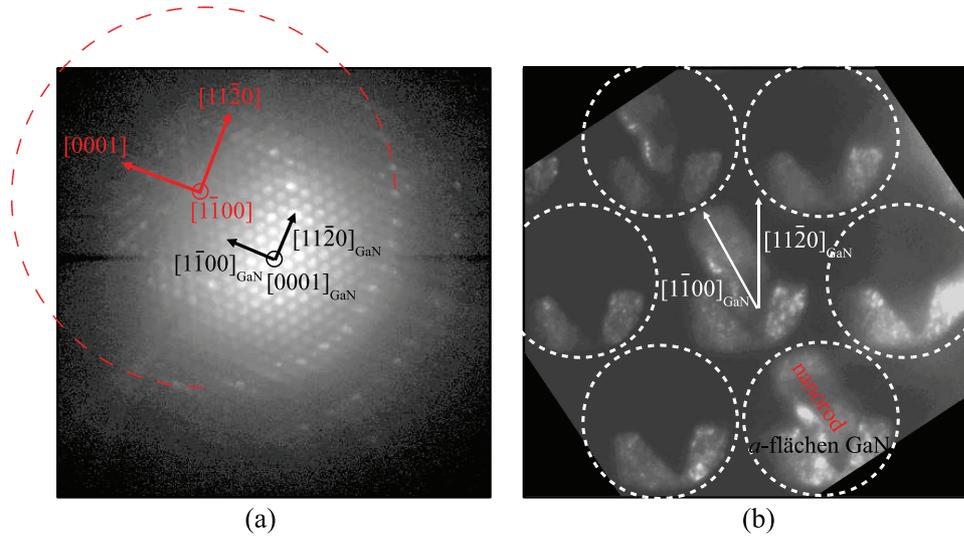
Neben der Vorbereitung der Substrate in der MOVPE haben die Temperatur und der Galliumfluss in der MBE den größten Einfluss auf das Wachstum der Nanosäulen. Abbildung 4.10(d) dokumentiert dies in einer Auftragung des  $BEP_{Ga}$  gegen die Wachstumstemperatur. Jeder Kreis, jedes Rechteck und jedes Kreuz stehen hierbei für eine Probe, die unter Verwendung der entsprechenden Parameterkombination hergestellt wurde. Der Parameterraum ist in drei Bereiche eingeteilt. In einem schmalen Temperaturfenster um 1108 K ( $835^\circ\text{C}$ ) liegen die optimalen Wachstumsbedingungen. Alle Proben, deren Parameterkombination durch einen grünen Kreis angegeben wird, sind durch sauber definierte und separierte Nanosäulen gekennzeichnet, wie es anhand der SEM-Aufnahme im Teilbild (b) exemplarisch dargestellt ist. Ein Absenken des Galliumflusses führt in diesem Temperaturbereich lediglich zu einer Längenreduktion der Nanostäbe. Für große BEP schiebt das Wachstumsfenster leicht zu höheren Temperaturen. Eine Anheben oder Absenken der Temperatur um mehr als 5 K führt direkt zum Auflösen oder zur Koaleszenz der Strukturen. Insgesamt deutet diese gravierende Temperaturabhängigkeit auf ein durch Diffusion und Massentransport entlang der Seitenwände dominiertes Wachstum hin, wobei die Adhäsion der Atome auf der Topfacette der Stäbe aufgrund der geringen Fläche nur einen geringeren Beitrag leistet. Die roten Kreuze markieren den Bereich der Dekomposition der Nanosäulen und der

kompakten  $a$ -Flächen-GaN-Schicht. Die Wachstumsrate ist für hohe Temperaturen durch das thermische Ätzen stark reduziert bis schließlich ein Abscheiden von Material nicht mehr möglich ist. Eine SEM-Aufnahme einer entsprechenden Oberfläche ist im Teilbild 4.10(c) wiedergegeben. Zu geringe Temperaturen verhindern hingegen einen hinreichenden Materialtransport zur Nanosäulenspitze und führen folglich zur Koaleszenz der Nanostäbe. Entsprechende Proben sind im Graphen durch die blauen Quadrate repräsentiert und eine charakteristische SEM-Aufnahme ist in Abbildung 4.10(a) gezeigt. Der Koaleszenzprozess ist stark anisotrop und verläuft wesentlich schneller entlang der  $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ -Richtung der unterliegenden GaN-Schicht. Entsprechend bilden sich dünne Wände entlang dieser Richtung aus, wogegen in  $[0001]_{\text{GaN}}$ -Richtung weiterhin große Lücken zu erkennen sind. Dies ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen bzgl. der Diffusionsgeschwindigkeit [208] und experimentellen Daten anderer Gruppen [204]. Bevor in Abschnitt 4.5 ein Wachstumsmodell vorgestellt werden kann, muss im folgenden Abschnitt zunächst die Orientierung der Nanosäulen im Detail untersucht werden.

### 4.3 Orientierung der Nanosäulen

Die epitaktische oder kristalline Beziehung zwischen dem Saphir, der kompakten  $a$ -Ebenen GaN-Schicht und den Nanosäulen wurde mittels SEM, SAD, CBED und HRXRD untersucht. Die Ergebnisse der SEM-Untersuchung wurden bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel diskutiert, wobei ein Nanosäulenneigungswinkel von  $62^\circ$  zur Probenoberfläche festgestellt wurde. Die hier präsentierten SAD-Messungen stammen von der gleichen mittels FIB prozessierten Lamelle wie die EFTEM- und STEM-Analysen aus den vorherigen Abschnitten. Die Probe wurde entlang der  $[0001]$ -Zonenachse der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht ausgerichtet und der untersuchte Bereich enthielt Beiträge von beiden kristallinen Phasen. Das Beugungsbild in Abbildung 4.11(a) stellt entsprechend eine Superposition der Beiträge von der kompakten Schicht und den Nanosäulen dar, wobei erstere mit den hellen Reflexen im Zentrum der Abbildung korreliert ist. Eine Zuordnung der Reflexe zu den Nanosäulen gelingt mit Hilfe der Kikuchibänder und des Lauekreises, dessen Verlauf durch den rot gestrichelt gezeichneten Teilkreis verdeutlicht wird. Die Kikuchibänder sind nur sehr schwach in der Abbildung zu erkennen, da ihre Intensität nur geringfügig vom Hintergrund abweicht. Für die vorliegende Abbildung ist es nicht möglich, gleichzeitig sauber separierte Beugungsreflexe und intensive Kikuchiliniën zu realisieren. Aus der Anordnung der Reflexe beider Phasen geht hervor, dass die  $[11\bar{2}0]$ -Richtungen beider Kristalle nahezu parallel zueinander sind. Ferner sind einige der Nanosäulen- $(1\bar{1}00)$ -Ebenen senkrecht zur  $[0001]_{\text{GaN}}$ -Achse der kompakten GaN-Schicht ausgerichtet und die  $\pm[0001]$ -Nanosäulen Wachstumsrichtung ist nahezu parallel zur  $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ -Richtung der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht. Letzteres wird insbesondere anhand der Schattenabbildungen in den defokussierten CBED-Beugungspunkten in Abbildung 4.11(b) klar. Die Probe ist entlang der  $[0001]_{\text{GaN}}$ -Zonenachse ausgerichtet und die gestrichelten Kreise umfassen jeweils einen Beugungsreflex. Aus der hexagonalen Anordnung der Reflexe kann die  $[11\bar{2}0]_{\text{GaN}}$ - und die  $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ -Richtung bestimmt und mit der Abbildung der Nanosäule innerhalb der Reflexe verglichen werden. Die Variation der Nanosäulenintensität zwischen den einzelnen Reflexen koppelt direkt an die Ordnung bzw. die Bragg-Bedingung des Reflexes und die Dicke des Probenstückes. Die geringfügige Abweichung von ca.  $2^\circ$  zwischen Nanosäulenwachstums- und  $[1\bar{1}00]_{\text{GaN}}$ -Schichtrichtungen ist in guter Übereinstimmung mit der im SEM gefundenen Nanosäulenneigung von  $62^\circ$  anstatt  $60^\circ$ .

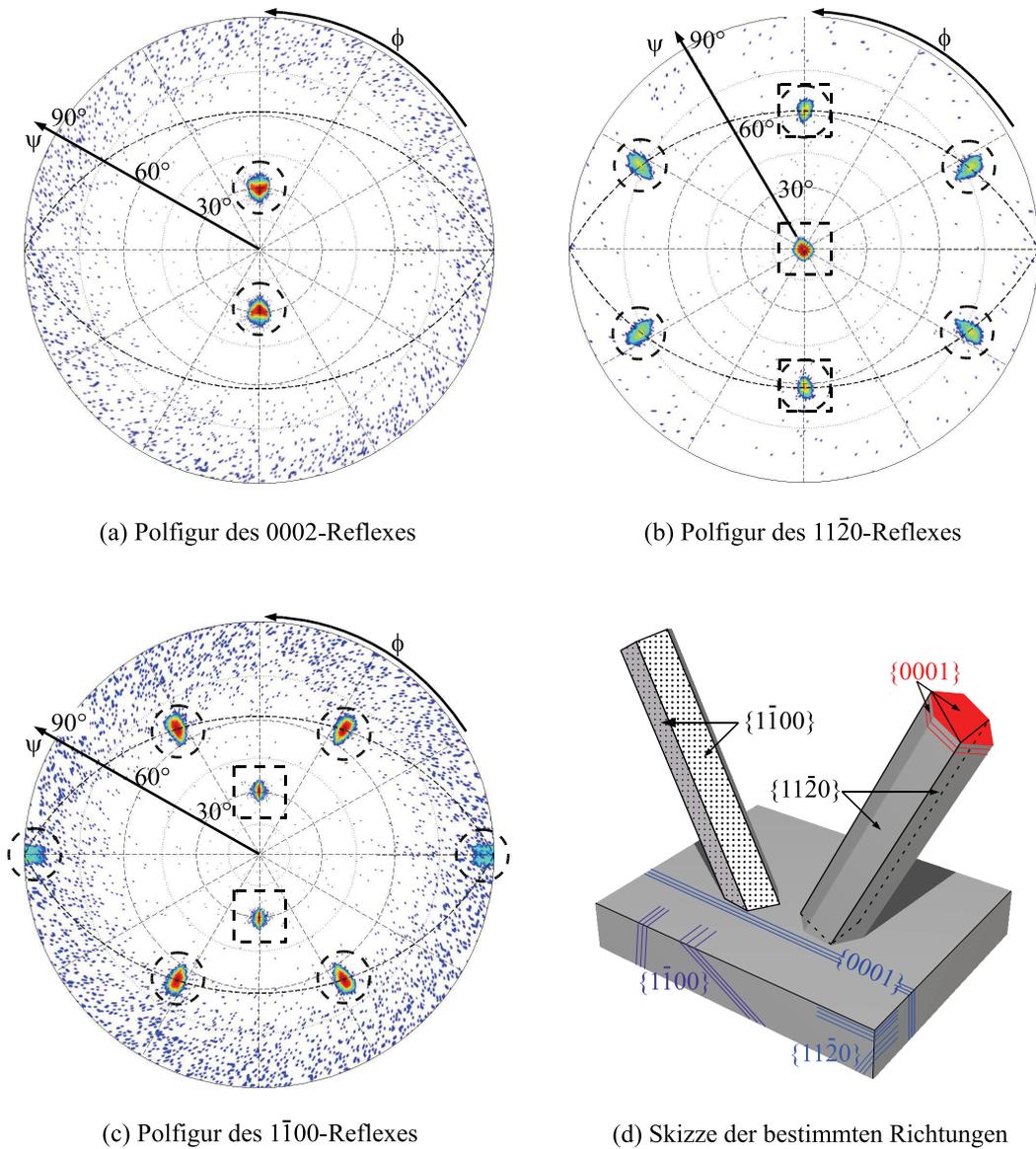
Parallel zu diesen TEM-Analysen wurden die Proben mittels HRXRD Polfigur-Messungen untersucht. Die Methode ist grundlegend in Abschnitt 2.2.5 beschrieben und in den Abbildungen 4.12(a) bis (c) sind die Polfiguren zu den 0002-,  $11\bar{2}0$ - und  $1\bar{1}00$ -Reflexen dargestellt. Die Intensität ist farbkodiert, wobei rote Bereiche einer hohen Anzahl von Ereignissen pro Sekunde entspricht. In allen drei Abbildungen sind Maxima, die von den Nanosäulen stammen, durch Kreise markiert, wogegen für die kompakte  $a$ -Flächen Schicht Quadrate verwendet wurden. Die Polfigur für den 0002-Reflex ist erwartungsgemäß übersichtlich. Die  $c$ -Flächen der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht liegen senkrecht zur Oberfläche und können somit nur für streifenden Einfall mit  $\Psi = 90^\circ$  ein Signal liefern. Dieses ist jedoch



**Abbildung 4.11:** SAD und CBED Bilder der Nanosäulen und der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht. (a) Das SAD Muster stammt aus einem Bereich zu dem sowohl die Nanosäulen als auch die kompakte  $a$ -Flächen GaN-Schicht beitragen und ist damit eine Superposition beider Beugungsbilder. Die hellen Punkte im Zentrum des Bildes sind mit der kompakten Schicht korreliert, wogegen die Reflexe der Nanosäulen anhand der Kikuchi Bänder (bei Überbelichtung der Reflexe der kompakten Schicht besser zu erkennen) und der Lauekreise identifiziert werden. Der Lauekreis nullter Ordnung wird durch den rot gestrichelten Teilkreis markiert. Die Kristallrichtungen der kompakten Schicht werden durch die schwarzen Pfeile angegeben, die der Nanosäulen durch die Roten. Teilbild (b) zeigt ein defokussiertes Beugungsbild, das entlang der  $[0001]$  Zonenachse der kompakten  $a$ -Ebenen Schicht aufgenommen wurde. In jedem Beugungsreflex ist ein Abbild der Nanosäulen und der kompakten Schicht zu erkennen, wobei die Intensität der Nanosäulen stark zwischen den einzelnen Beugungsreflexen variiert. Die weißen Kreise begrenzen die jeweiligen Reflexe.

zu gering und kann in Abbildung 4.12(a) nicht von Hintergrund separiert werden. Entsprechend vorhergehender Untersuchungen wachsen die Nanosäulen in  $\pm[0001]$ -Richtung, womit ihre Orientierung zur Oberfläche direkt aus der Polfigur des 0002-Reflexes ablesbar ist. Die beiden Maxima sind symmetrisch zur Oberflächennormalen angeordnet und schließen mit dieser jeweils im Mittel einen Winkel von  $28^\circ$  ein. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Daten aus den SEM und SAD-Analysen.

Abbildung 4.12(b) zeigt die Polfigur der  $11\bar{2}0$ -Reflektion, in deren Zentrum ein intensiver Peak von der kompakten  $a$ -Ebenen GaN-Schicht zu erkennen ist. Da die wurzite Kristallstruktur eine  $60^\circ$  Rotationssymmetrie um die  $c$ -Achse aufweist (siehe Abbildung 1.3), sind die Maxima auf der  $60^\circ$ -Linie ober- und unterhalb des zentralen Peaks ebenfalls mit der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht zu assoziieren. Die Deformation dieser Peaks in Richtung größerer Neigung  $\psi$  kann durch eine kompressive Verspannung der kompakten GaN-Schicht erklärt werden [62, 73]. Andererseits zeigte die SAD-Analyse die Parallelität der  $[11\bar{2}0]$ -Richtungen beider kristalliner Phasen (Schicht und Nanosäulen), womit die



**Abbildung 4.12:** HRXRD-Polfigur des (a) 0001-, (b)  $11\bar{2}0$ - und (c)  $1\bar{1}00$ -Reflexes. Maxima, die durch Kreise markiert sind, stammen von den Nanosäulen. Rechtecke umfassen hingegen Maxima der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht. Die Intensität ist farbkodiert dargestellt, rote Bereiche entsprechen einer hohen Anzahl von Ereignissen, blaue (weiße) Bereiche zeigen nur eine niedrige Intensität. (d) Schematische Darstellung der mittels SAD, CBED und HRXRD gefundenen Orientierungen der beiden kristallinen Phasen.

Deformation wahrscheinlich auf einer Superposition der Nanosäulen- und Schichtreflexe beruht. Bedenkt man insbesondere die im SAD gefundene Abweichung von  $2^\circ$  und den aus der 0002-Polfigur erhaltenen Säulenneigungswinkel von  $62^\circ$  ist der Ausläufer oberhalb der  $60^\circ$ -Linie den Nanosäulen zuzuordnen. Jeweils zwei der verbleibenden vier Reflexe liegen gemeinsam mit diesem Ausläufer auf einem Teilkreis und stammen daher von einer

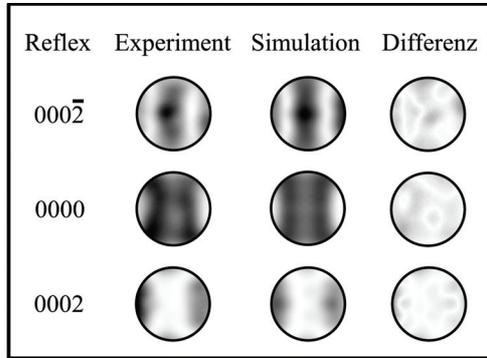
Schar von  $\{11\bar{2}0\}$ -Ebenen (siehe Abschnitt 2.2.5), die untereinander entsprechend der 6-fach Symmetrie korreliert sind. Da die Nanosäulen symmetrisch zur Oberflächennormalen geneigt sind, existieren zwei solche  $\{11\bar{2}0\}$ -Ebenenscharen, deren Zonenachsen gespiegelt zur Oberflächennormalen liegen. Die drei Reflexe in der oberen Hälfte der Polfigur stammen entsprechend von allen in eine Richtung geneigten Nanosäulen, die Maxima auf dem unteren Teilkreis hingegen von den spiegelbildlich ausgerichteten Säulen.

Ein ähnliches Muster ergibt sich auch für die Polfigur des  $m$ -Flächen Reflexes in Abbildung 4.12(c). Wie nach Vorherigem zu erwarten ist, liegen zwei Maxima der kompakten Schicht symmetrisch zur Oberfläche auf der  $30^\circ$ -Linie. Sie sind leicht in Richtung höherer  $\psi$ -Winkel verzogen, was in diesem Fall einzig über eine orthorhombische Störung der Gitters aufgrund von kompressiver Verspannung zu erklären ist [62, 73]. Entsprechend der Beobachtungen zur 0002-Polfigur können auch hier die Beiträge der zur Probenoberfläche senkrecht liegenden  $m$ -Ebenen der kompakten Schicht nicht vom Hintergrundrauschen separiert werden. Die Intensitätsmaxima, die den Nanosäulen- $m$ -Ebenen zuzuordnen sind, liegen auf den gleichen tautozonalen Linien wie die  $a$ -Ebenenreflexe im Teilbild (b). Auch hier steht jeweils ein Teilkreis mit der Ebenenschar für eine Nanosäulenrichtung in Wechselbeziehung. Auffällig sind die beiden schwachen aber klar definierten Maxima an den Konvergenzpunkten der beiden Teilkreise. Sie resultieren von zur Probenoberfläche senkrechten Facetten der Nanosäulen. Diese werden anders als entsprechende Ebenen der kompakten Schicht durchstrahlt und können so einen Beitrag zur Polfigur liefern. In der Tat sind diese Peaks beiden Ausrichtungen der Nanosäulen zuzuordnen. Zusammen mit den SEM-Aufnahmen in Abbildung 4.2 und 4.10 können die äußeren Seitenfacetten der Nanosäulen hiernach als  $m$ -Ebenen identifiziert werden. Die beiden anderen Reflexe bei ungefähr  $\psi = 65^\circ$  stammen entsprechend von den beiden oberen (unteren) Außenseiten der Nanosäulen. In Abbildung 4.12(d) ist eine schematische Skizze dargestellt, die die gefundenen kristallographischen Zusammenhänge zwischen Schicht und Nanosäulen zusammenfasst. Die Identifizierung der äußeren Nanosäulenfacetten als  $m$ -Ebenen ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen und experimentellen Beobachtungen anderer Gruppen [204, 208]. In der Literatur wird diesen Flächen die geringste Wachstumsrate zugeschrieben, wodurch sie am längsten nach außen erhalten bleiben. Die Skizze dokumentiert ferner das Wachstum der Nanosäulen in  $\pm[0001]$ -Richtung, gibt jedoch noch keinen Aufschluss über ihre Polarität.

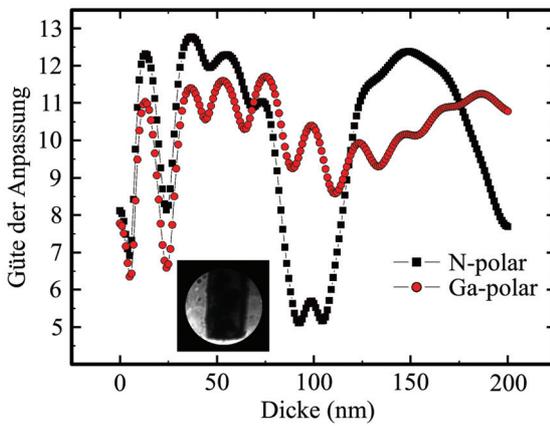
### **4.3.1 Polarität**

Die Polarität der Nanosäulen kann aus CBED-Beugungsmustern, die z.B. entlang der  $[1\bar{1}00]$ -Zonenachse der Nanosäulen aufgenommen wurden, ermittelt werden. Aufgrund des konvergenten Elektronenstrahls (Konvergenzwinkel  $3,3$  mrad) treffen Elektronen unter verschiedenen Winkeln auf die beugenden Ebenen. Die Superposition der Beiträge aller Elektronenstrahlen, die innerhalb eines  $10$  eV breiten Fensters um die Nullverlustsenergie liegen, führt zu einer Feinstruktur innerhalb eines jeden Beugungsreflexes. Diese Intensitätsverteilung je Reflex ist von der Dicke und der Polarität der Probe abhängig, so dass man mittels

eines Vergleiches von Simulation und Experiment Zugang zu beiden Größen erhält.



(a)

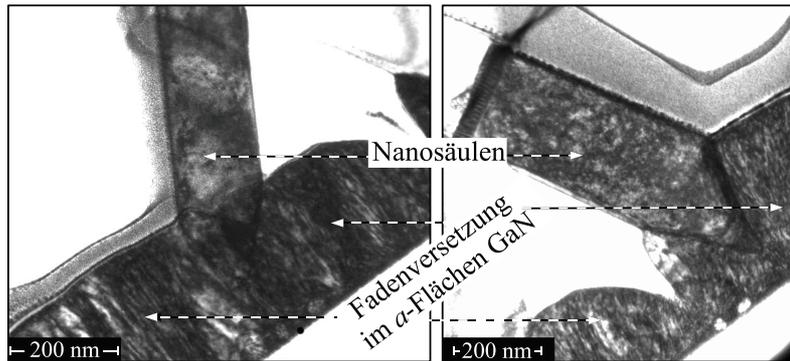


(b)

**Abbildung 4.13:** CBED-Untersuchungen zur Bestimmung der Polarität der Nanosäulen. (a) zeigt exemplarisch das gemessene Intensitätsmuster in den 0002-, 0000- und 000 $\bar{2}$ -Beugungsreflexen im Vergleich zu den für eine Dicke von 109 nm simulierten Daten. Die rechte Spalte entspricht der Differenz beider Intensitätsmuster. (b) Es ist die Güte der Anpassung als eine Funktion der Probendicke für N-polare und Ga-polare Schichten dargestellt. Der Einschub zeigt die Nanosäule als Schattenbild im Zentralstrahl. (Messung und Simulation: M. Schowalter und K. Müller)

genommen wurde, dass die Anordnung der Beugungsreflexe im reziproken Raum (im Vergleich mit dem Realraumbild) einer Stickstoff- oder eine Gallumpolarisation entspricht. Aus einem Vergleich der experimentellen Daten und der simulierten Muster kann die Güte der Anpassung, also der Grad der Übereinstimmung von gemessener und simulierter

Für die hier durchgeführte Analyse wurden die Intensitätsmuster von neun CBED Scheiben einschließlich des zentralen Strahls mit Simulationen verglichen. In der linken Spalte der Abbildung 4.13(a) sind jedoch nur die Verteilungen innerhalb der 0002-, 0000- und 000 $\bar{2}$ -Beugungsreflexe exemplarisch dargestellt. Die Verbindung zwischen der Anordnung der Beugungsreflexe in reziproken Raum und der Ausrichtung der Probe im Realraum gelingt über das Defokussieren des CBED-Strahls, so dass ein Schattenabbild der Nanosäule innerhalb des zentralen Beugungsreflexes entsteht. Dies wurde bereits im Zusammenhang mit Abbildung 4.11 diskutiert, jedoch muss an dieser Stelle darauf geachtet werden, in welche Richtung defokussiert wird. Schiebt man den Kreuzungspunkt (Fokuspunkt) des konvergenten Strahls in negative Strahlrichtung, so erscheint das Schattenbild entsprechend der realen Ausrichtung, defokussiert man hingegen in positiver Strahlrichtung entsteht ein um 180° gespiegeltes Abbild. Für das Schattenbild im Einschub von Abbildung 4.13(b) wurde der Fokuspunkt um 40  $\mu\text{m}$  in negative Strahlrichtung verschoben. Der dunkle Bereich im Zentrum entspricht der Nanosäulenspitze. Der Einschub ist passend zu der Anordnung der Reflexe in Teilbild (a) ausgerichtet. Sowohl die Auswertung der Intensitätsverteilung jedes gemessenen Reflexes als auch die auf Blochwellen basierenden Simulationen wurden mittels des MBFIT-Programms von K. Tsuda und M. Tanaka vorgenommen [269]. Es wurden zwei Dickenreihen berechnet, wobei jeweils einmal ange-



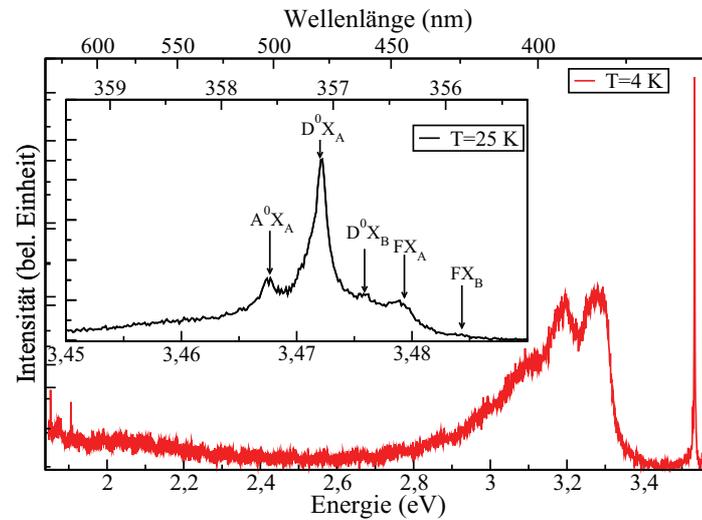
**Abbildung 4.14:** TEM Hellfeld-Aufnahmen entlang der [0001]-ZA der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht. Es sind zwei unterschiedliche Nanosäulen gezeigt. Die amorphe Schicht auf den Nanosäulen besteht aus einer dünnen Lage Gold, gefolgt von einer dicken Platin Schutzschicht. (TEM: M. Schowalter)

Feinstruktur bestimmt werden. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 4.13(b)) gegen die gewählte Probendicke aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die geringste Abweichung zwischen Experiment und Simulation für Nanosäulen, die in  $[000\bar{1}]$ -Richtung wachsen, gegeben ist. Die zu diesem Minimum gehörende Dicke von ca. 100 nm entspricht der erwarteten TEM-Lamellendicke und liegt insbesondere unterhalb des mittels TEM bestimmten Nanosäulendurchmessers von  $112 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ . Eine detailliertere Bestimmung der Dicke ist unter Berücksichtigung der Ladungsträgerverteilung entsprechend der gefundenen Orientierung und damit Bindungsverteilung möglich [270, 271]. Das Teilbild (a) zeigt zusätzlich zu der Messung die simulierten Intensitätsverteilungen nach dieser letzten Verfeinerung und in der rechten Spalte das zugehörige Differenzmuster. Die Abweichungen sind minimal, die Nanosäulen sind N-polar.

## 4.4 Strukturelle und optische Eigenschaften

Die vorgehenden Abschnitte beschäftigten sich ausschließlich mit den kristallographischen Zusammenhängen zwischen den einzelnen Phasen oder dem Nukleations- und Wachstumsprozess. Die kristalline und optische Qualität dieser Strukturen soll hingegen im Folgenden näher untersucht werden. Die hohe strukturelle Güte wurde unter anderem mittels einer Serie von TEM Dunkel- und Hellfeld-Aufnahmen dokumentiert. Der Hellfeld-Mikrograph in Abbildung 4.14 zeigt deutlich eine Vielzahl von Fadenversetzungen in der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht, jedoch keine innerhalb der Nanosäulen. Lediglich in einem von zehn Nanostäben wurde im äußeren Drittel der Säule eine Versetzung, die entlang der [0001]-Achse der Nanosäule propagiert, gefunden. Die Versetzung ist deutlich sichtbar in einer Dunkelfeld-Aufnahme mittels des 0002-Reflexes, verschwindet jedoch in einer DF-Aufnahme, die aus Beiträgen des  $11\bar{2}0$ -Reflexes der Nanostäbe gewonnen wird (hier nicht gezeigt). Der Kontrast der Versetzung verschwindet entsprechend der Beugungsbedingung  $\vec{b} \cdot \vec{g} = 0$ , da eine Versetzung nur dann einen Einfluss auf das Bild hat, wenn sie die beugenden Ebenen stört. Entsprechend handelt es sich hier um eine Schraubenversetzung, da Burgersvektor und Ausbreitungsrichtung parallel verlaufen. Dennoch scheint die Defektdichte innerhalb der Nanosäulen äußerst gering zu sein. Sie sind - soweit bekannt -

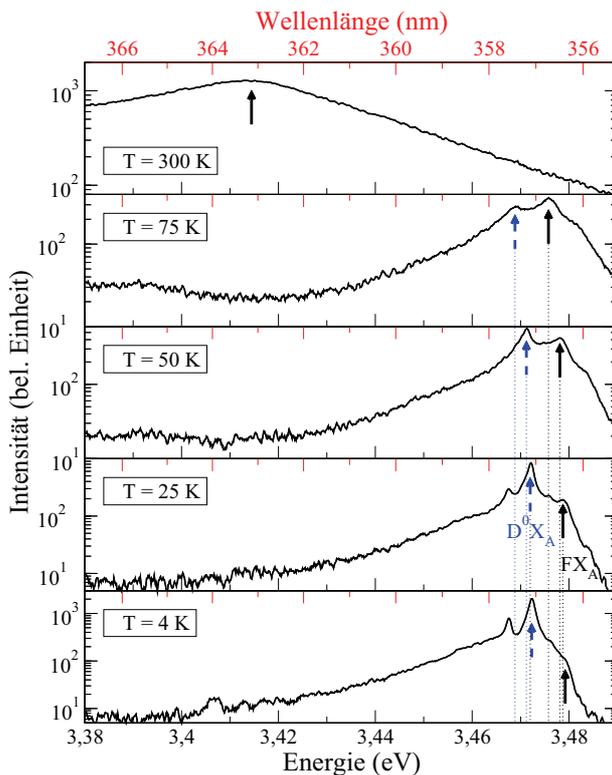
**Abbildung 4.15:**  $\mu$ -PL Analyse. Es ist das Spektrum einer einzelnen freistehenden Nanosäule bei 4 K Umgebungstemperatur dargestellt. Der Einschub zeigt den bandkantennahen Bereich um die exzitonischen Resonanzen des gleichen Nanostabes bei 25 K. (Messung von K. Sebold)



frei von V-Defekten und Inversionsdomänen, allerdings steht eine Analyse bezüglich Stapelfehlern und Punktdefekten noch aus. Ferner müsste für eine zuverlässigere Aussage bzgl. der Defektdichte die Anzahl der untersuchten Nanosäulen deutlich erhöht werden, was allerdings nicht innerhalb eines vertretbaren zeitlichen Rahmens realisierbar ist. Die Abbildung 4.14 zeigt außerdem erneut das konische Zusammenlaufen der Nanostäbe. Die Fadenversetzungen der kompakten GaN-Schicht enden an dieser Grenzschicht zwischen den beiden kristallinen Phasen. HRTEM-Aufnahmen zeigen einen scharfen, aber sehr defektreichen Übergang zwischen den beiden kristallinen Phasen. Dies ist im Einklang mit Kathodolumineszenz-Untersuchungen, die hier nicht weiter diskutiert wird.

Die hohe kristalline Qualität wird auch in  $\mu$ -PL-Messungen am Nanosäulenensemble und an einzelnen freistehenden Nanostäben bestätigt. Abbildung 4.15 zeigt ein Tieftemperatur (4 K) Spektrum einer einzelnen Nanosäule für den energetischen Bereich von 2 eV - 3,5 eV. Entgegen Berichten von Nanosäulen, die mittels Katalysatoren oder Masken gewachsen wurden, ist keine mit tiefen Störstellen korrelierte gelbe Lumineszenz oder mit Stapelfehler zusammenhängende Emission im Spektrum präsent [219, 272]. Stattdessen ist das Spektrum durch die bandkantennahe Emission des donatorgebundenen Exzitons  $D^0X_A$  bei 3,472 eV dominiert. Die Halbwertsbreite dieses Maximums beträgt sowohl für einzelne Nanosäulen als auch für das Ensemble lediglich 1,2 meV und ist damit nahe dem Wert von 1 meV für freistehendes, spannungsfreies GaN-Volumenmaterial [59, 256]. Jüngste Untersuchungen an Proben, die mittels der ammonothermalen Methode gewachsen wurden, zeigen volle HWB von 0,3 meV [257]. Im Vergleich zu Nanosäulen, die mit anderen Techniken auf Si(111) [244] oder (0001)-Saphir [233] hergestellt wurden, ist die hier gefundene Halbwertsbreite um bis zu einem Faktor von vier bis fünf geringer. Ferner sind neben dem  $D^0X_A$  auch die Resonanzen des  $D^0X_B$  [273] und des  $A^0X_A$  [59] in 4 K-Spektrum eines einzelnen Nanostabes sichtbar, wie in der Veröffentlichung [274] in einer auf die bandkantennahe Lumineszenz begrenzten Auftragung dokumentiert ist. Der spektrale Bereich zwischen 2,8 eV

und 3,3 eV ist durch die Emission der Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination (DAP) bei 3,27 eV zusammen mit den zugehörigen LO-Phonon-Repliken dominiert. Die Intensität dieser Bande ist jedoch gering im Vergleich zur  $D^0X_A$ -Emission. Dennoch deutet dies auf die Anwesenheit von Punktdefekten hin, die maßgeblich für die p-Dotierung verantwortlich sind.



**Abbildung 4.16:** Temperaturabhängigkeit der bandkantennahen Emission. Es sind  $\mu$ -PL-Spektren des Nanosäulenensembles für Temperaturen im Bereich von 4 K bis 300 K gezeigt. Man beachte die logarithmische Skala. (Messung von K. Sebold)

temperatur schieben die Emissionslinien der freien und gebundenen Exzitonen zu niedrigeren Energien, da ihre energetische Lage direkt an die temperaturabhängige Bandlückenenergie gekoppelt ist. Ferner nimmt die Linienbreite deutlich zu. Während bei tiefen Temperaturen bis 50 K das Spektrum durch die Emission der gebundenen Exzitonen dominiert wird und die freien Exzitonen zunächst nur als Schulter an deren Maxima auftauchen, sind bei 75 K die Rekombinationen der freien Exzitonen gegenüber der  $D^0X_A$ -Emission stärker ausgeprägt. Dies hängt mit der thermischen Ionisation der schwach an die Donatoren gebundenen Exzitonen zusammen. Aus dem gleichen Grund sind die Emissionsmaxima der  $D^0X_B$  und  $A^0X_A$  bei dieser Temperatur nicht mehr zu beobachten. Die Emission des Nanosäu-

Der Einschub in Abbildung 4.15 zeigt ein Spektrum, das bei 25 K aufgenommen wurde. Es ist auf den Bereich der exzitonen Resonanzen beschränkt, wodurch die  $D^0X_A$ -Emission gegenüber der 4 K-Messung leicht zu niedrigeren Energien verschoben ist. Zusätzlich sind vier weitere Maxima bei 3,467 eV, 3,475 eV, 3,478 eV und 3,483 eV zu erkennen. Sie stammen von der Zerstrahlung der gebundenen Exzitonen  $A^0X_A$  und  $D^0X_B$ , sowie von der Emission der freien Exzitonen  $FX_A$  und  $FX_B$ . Eine detailliertere Untersuchung der  $\mu$ -PL Charakteristiken z.B. von vom Substrat gelösten Nanosäulen kann in der Veröffentlichung von K. Sebold [275] gefunden werden.

Die Temperaturabhängigkeit der bandkantennahen Emission wurde im Bereich von 4 K bis 300 K untersucht. In Abbildung 4.16 sind die Spektren für 4 K, 25 K, 50 K, 75 K und 300 K im Bereich von 3,38 eV - 3,49 eV dargestellt. Für die Ordinatenachse wurde eine logarithmische Skalierung gewählt. Der gestrichelte blaue Pfeil gibt jeweils die Position der  $D^0X_A$ -Emission an, der durchgezogene Pfeil hingegen die Position der freien Exziton-Resonanz. Mit steigender Temperatur

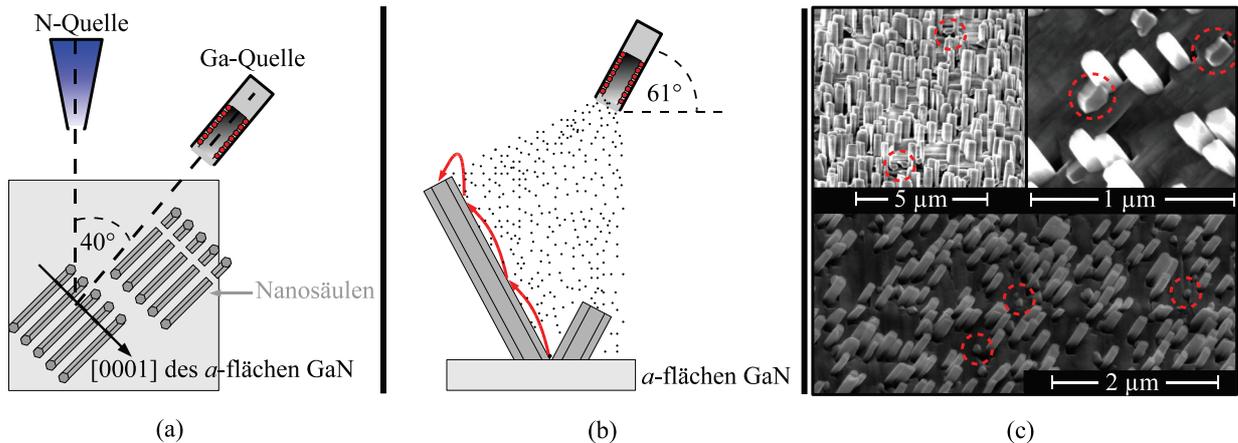
lenensembles, genauer die  $FX_A$  Emission, kann bis Raumtemperatur verfolgt werden. Sie ist bei 300 K um 3,414 eV zentriert und drastisch verbreitert, wie das obere Spektrum der Abbildung 4.16 zeigt. Gleichwohl, die Nanosäulen sind auch bei Raumtemperatur optisch aktiv und die Lumineszenz wird nicht durch Störstellen absorbiert, was ein abschließender Hinweis auf die gute kristalline und optische Qualität der Nanostäbe ist.

## 4.5 Wachstumsmodell

Gute strukturelle und optische Qualität ist stets eine Voraussetzung für die Anwendung von Halbleiterkristallen in optoelektronischen oder sensorischen Bauelementen. Im vorliegenden Fall könnte die symmetrische Neigung der Nanosäulen jedoch im Vergleich zu herkömmlich ausgerichteten Nanostäben nachteilig sein. Ist es jedoch möglich, die Symmetrie zu brechen und eine der beiden Richtungen zu unterdrücken, könnte ihnen ihre Neigung sogar zum Vorteil gereichen. An die frei zugänglichen Seitenflächen könnten Lichtwellen oder Biomoleküle problemlos ankoppeln, wodurch effektive Solarzellen oder Sensoren realisierbar wären. Das grundlegende Verständnis des Wachstumsmechanismus ist daher essentiell um die Nanosäulen bzgl. ihrer Form, ihrer Ausrichtung oder Größe zu manipulieren. Entsprechend der in den Abschnitten 4.2.1 bis 4.2.4 vorgestellten Ergebnisse basiert das Wachstum im Wesentlichen auf einem Diffusionsprozess und nicht nur einer einfachen Adhäsion auf der Oberfläche. Um diesen Prozess präziser beschreiben zu können, wurde eine Reihe von Proben ohne Substratrotation hergestellt. Von besonderem Interesse war hierbei die Ausrichtung der Probe zu den Quellen.

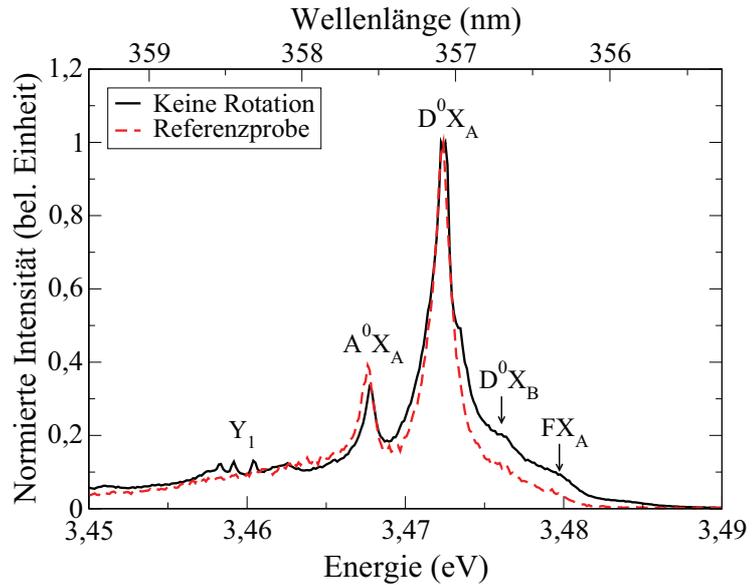
Aufgrund der festen kristallographischen Relation zwischen den Nanosäulen und der kompakten  $a$ -Ebenen GaN-Schicht auf der einen Seite und der der  $a$ -Ebenen Schicht und dem  $r$ -Flächen Saphir auf der anderen kann die Probe bereits vor dem Wachstum exakt in der Probenkammer ausgerichtet werden. Unter stickstoffreichen Bedingungen ist ein größerer Einfluss der Galliumquelle auf das Wachstum zu erwarten, weshalb die Proben für diese Serie stets entsprechend der schematische Skizzen in den Abbildungen 4.17(a) und (b) ausgerichtet wurden. Der Drehwinkel zwischen der Gallium- und der Stickstoffquelle beträgt in dem hier verwendeten Epi930 MBE System ca.  $40^\circ$ , wobei beide Quellen um ca.  $61^\circ$  gegen den Probenhalter verkippt sind. Die Ausrichtung der Substrate geschah derart, dass die  $[0001]$ -Richtung der später gewachsenen kompakten  $(11\bar{2}0)$ -GaN-Schicht senkrecht zu der Projektion des Gallium-Molekularstrahls auf die Substratoberfläche verläuft (siehe Abbildung 4.17(a)). Unter diesen Bedingungen zeigt eine der im Normalfall symmetrisch entstehenden Nanosäulen in Richtung der Galliumzelle, wogegen für die andere die wesentliche Deposition des Materials auf den Seitenflächen zu erwarten ist (siehe Abbildung 4.17(b)).

Die SEM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.17(c) zeigen die Ergebnisse dieser Serie. In allen Fällen dominiert nur eine der beiden Nanosäulenrichtungen die Oberfläche der Probe.



**Abbildung 4.17:** Unterdrückung einer Nanosäulenrichtung. In den Abbildungen (a) und (b) sind schematische Darstellungen der Ausrichtung von der Probe zu den Quellen dargestellt. Es zeigt (a) eine Draufsicht und (b) eine Seitenansicht. In (c) sind SEM Aufnahmen von Proben, die ohne Substratdrehung, aber entsprechend der Anordnung in (a) und (b) gewachsen wurden, abgebildet. Die Symmetrie des Nanosäulenwachstums ist unterbrochen. Die Kreise deuten Nanosäulenstümpfe an. (Wachstum der Proben von G. Kunert)

Die Symmetrie des Wachstums ist bzgl. der Dichte und Länge der beiden Ausrichtungen gebrochen. In der Tat lassen sich nur wenige Nanosäulenstümpfe, die in den SEM-Aufnahmen durch die Kreise markiert sind, auf der Oberfläche ausmachen. Entsprechend der Anordnung von Probe und Galliumquelle werden die Nanosäulen die in Richtung der Quelle deuten unterdrückt, wie es auch schematisch im Teilbild (b) dokumentiert ist. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass die Diffusion entlang der Seitenwände der dominierende Mechanismus beim Wachstum der Nanostäbe ist und die Adhäsion nur eine untergeordnete Rolle spielt. Da neben der Länge auch die Dichte der Nanosäulen und der Nanosäulenstümpfe stark voneinander abweicht, kann auch die Diffusion über die kompakte GaN-Schicht nicht vernachlässigt werden. Als weiterer Hinweis auf den Transport von Material über die kompakte Schicht sind die zu Beginn des Kapitels beschriebenen Gräben, die stets an den Nanosäulen enden, zu sehen. Als eine Folge des begünstigten Transports entlang der Seitenflächen kommt es in den säulennahen Bereichen zu einer Materialverarmung. Aufgrund der stickstoffreichen Atmosphäre kontrolliert folglich die Diffusionslänge der Gallium-Adatome das Wachstum, was in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen von Lymperakis et al. [208] ist. Die Berechnungen sagen eine erhöhte Diffusionslänge für Gallium auf der  $a$ -Fläche parallel zur  $[0001]$ -Richtung hervor. Für  $m$ -Oberflächen hingegen konnte eine gegenteilige Anisotropie gezeigt werden. Hier werden signifikant kleinere Barrieren für eine Diffusion senkrecht zur  $[0001]$ -Richtung prognostiziert. Entsprechend der Analysen in Abschnitt 4.3 sind die Seitenflächen der Nanostäbe kristallographische  $\{1\bar{1}00\}$ -Ebenen und die Kanten des Hexagons verlaufen parallel zu den  $a$ -Flächen der Säulen. Zusammengefasst deutet dies darauf hin, dass der wesentliche Transport entlang der Nanosäulenkanten erfolgt. Dies ist auch im Einklang mit dem Verlauf der Gräben entlang der  $[0001]$ -Richtung



**Abbildung 4.18:**  $\mu$ -PL Spektrum (4 K) der rotierten Referenzprobe (gestrichelte, rote Linie) und eines nicht rotiert gewachsenen Nanosäulenensembles (durchgehend, schwarz).

der kompakten  $(11\bar{2}0)$ -GaN-Schicht, da der wesentliche Materialfluss von der Schicht zu den Säulen in dieser Richtung zu erwarten ist. Ferner geht aus der theoretischen Betrachtung ein wesentlich größerer Haftungskoeffizient für die  $c$ -Facetten gegenüber  $m$ -orientierten Oberflächen hervor. Dies erklärt die Dominanz der  $c$ -Wachstumsrate und die Neigung der Nanosäulenoberfläche. Das Material kann nicht die gesamte  $c$ -Ebene passieren ehe es fest in den Kristall integriert wird. Die Koaleszenz der Nanostäbe bei zu niedriger Temperatur (siehe Abschnitt 4.2.4) passt sich hervorragend in dieses Modell ein. Die Diffusionslänge auf den  $m$ -Seitenflächen ist hinreichend groß um die kurze Distanz über eine Facette zur Kante zu überbrücken, jedoch nehmen die Barrieren entlang der  $[11\bar{2}0]$ -Richtung mit sinkender Temperatur so stark zu, dass ein Transport bis zur Nanosäulenspitze nicht mehr möglich ist. Andererseits sind die Distanzen zwischen den einzelnen Stäben entlang der  $m$ -Richtung der kompakten Schicht ebenfalls zu groß, sodass die in Abbildung 4.10(a) gezeigten Nanowände entstehen.

Ein Vergleich der optischen Eigenschaften einer nicht rotierten Probe mit der Referenz ist in Abbildung 4.18 dokumentiert. Die  $\mu$ -PL Spektren, die schwarze, durchgezogene Kurve repräsentiert die nicht rotierte Probe, die rote, gestrichelte die Referenz (siehe Abschnitt 4.4), wurden bei tiefen Temperaturen um 4 K aufgenommen. Die Linien des  $D^0X_A$  und  $A^0X_A$  sind für beide Proben deutlich ausgeprägt und die HWB des  $D^0X_A$  der nicht rotierten Probe liegt mit 1,9 meV im Bereich des Wertes der Referenzprobe, was auf eine Erhaltung der guten kristallinen Qualität hindeutet. Das  $D^0X_B$  und das  $FX_A$  sind ebenfalls in beiden Spektren zu erkennen, allerdings ist die Ausprägung für die nicht rotierte Probe stärker. Der elementare Unterschied beider Spektren manifestiert sich im Spektrum der nicht rotierten Probe in einer Serie von Linien zwischen 3,455 eV und 3,465 eV. Diese Bande wird häufig für nicht-polare Proben ( $a$ - oder  $m$ -Ebenen GaN-Schichten) gefunden und ist im Allgemeinen mit einer Rekombination von Exzitonen, die an Inversionsdomänen

gebunden sind, gekoppelt [59]. Die Qualität des Volumenmaterials nimmt ohne eine Substratrotation bekanntlich stark ab, daher kann diese Emission statt den Nanosäulen auch der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht zugeordnet werden. Für eine endgültige Klärung des Ursprungs der Linienserie müsste z.B. eine ortsaufgelöste Kathodolumineszenzanalyse durchgeführt werden.

## 4.6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde eine detaillierte Analyse des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Nanosäulenwachstums dokumentiert. Die beschriebene Wachstumssequenz sieht eine Kombination zweier Wachstumsanlagen vor, wobei eine erste Nitridierung der  $r$ -Ebenen Saphirsubstrate in einem MOVPE-Reaktor vorgenommen wird. Verschiedene Untersuchungen zur Oberflächenzusammensetzung (XPS und EFTEM) und Oberflächenmorphologie [SEM und (S)TEM] dieser Substrate machen deutlich, dass die hohen Temperaturen und Ammoniakflüsse zur Entstehung von AlN-Inseln mit Durchmessern im Bereich von 20 nm bei einer Höhe von 3 nm - 5 nm führen. Die Annahme, dass diese Inseln als Nukleationskeime für das Nanosäulenwachstum dienen, konnte bisher noch nicht eindeutig mittels TEM nachgewiesen werden, jedoch deuten alle aufgenommenen Datensätze bisher darauf hin. Neben dem im TEM beobachteten konischen Zusammenlaufen der Nanosäulen in Richtung der Substrat-GaN-Grenzfläche legen insbesondere die Untersuchungen zur Absenkung der Nanosäulendichte durch eine partielle Abdeckung dieser AlN-Inseln mit GaN aus der MOVPE diese Vermutung nahe. Eine effektive Dichtereduktion um mehr als zwei Größenordnungen ist realisierbar und erweitert damit das Feld der möglichen Anwendungen für derartige Strukturen. Ein letzter eindeutiger Hinweis auf die Korrelation zwischen Nanosäulen und den AlN-Inseln folgt direkt aus der Notwendigkeit der Nitridierung. Ohne eine entsprechende Behandlung in der MOVPE war bisher kein Nanosäulenwachstum zu beobachten.

Die Analyse der eigentlichen Abscheidung in der MBE machte schnell den starken Einfluss der Temperatur auf die Entstehung und Form der Nanosäulen klar. Lediglich in einem kleinen Bereich von 5 K um 1108 K entstehen eindeutig separierte, gut ausgerichtete, hexagonale Nanosäulen. Sie sind in der Regel symmetrisch um einen Winkel von  $62^\circ$  zur Probenoberfläche geneigt, wobei die  $c$ -Richtung der kompakten GaN-Schicht als Spiegelachse dient. Das Brechen dieser Symmetrie ist durch ein gezieltes Aussetzen der Substratrotation weitgehend möglich. Das Zusammenspiel aller durchgeführten Untersuchungen macht klar, dass das Wachstum im Wesentlichen durch Diffusionsprozesse entlang der Nanosäulenkanten bestimmt ist, wobei die Diffusionslänge des Galliums begrenzend auf das Wachstum wirkt. Der Einfluss des Stickstoffflusses wurde bisher noch nicht im Detail analysiert. Entsprechend der in der Literatur dokumentierten Untersuchungen zur Herstellung von Nanosäulen mittels MBE fanden auch hier sehr stickstoffreiche Bedingungen Anwendung. Es ist anzunehmen, dass eine deutliche Reduktion des V/III-Verhältnisses einen Übergang zum

zwei-dimensionalen Wachstum induziert.

Die Orientierung der einzelnen kristallinen Phasen, also der Nanosäulen und der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht zueinander, konnte innerhalb der Untersuchungen vollständig geklärt werden. Die hierzu durchgeführten HRXRD- und CBED- bzw. SAD-Analysen stimmen hervorragend überein, bzw. ergänzen sich an den gegebenen Stellen.  $\{11\bar{2}0\}$ -Ebenen beider kristalliner Phasen liegen nahezu parallel zueinander und die  $[1\bar{1}00]$ -Richtung der Nanosäulen ist parallel zur  $[0001]_{\text{GaN}}$ -Richtung der kompakten  $a$ -Ebenen GaN-Schicht ausgerichtet. Die äußeren Seitenfacetten der Nanosäulen werden durch langsam wachsende  $(1\bar{1}00)$ -Ebenen terminiert und die Nanosäulen wachsen in negative  $c$ -Richtung, sind also entsprechend N-polar. Dieses Ergebnis machte sie bis Mitte dieses Jahres weltweit einzigartig [276].

Die Nanosäulen weisen eine hohe strukturelle und optische Qualität auf, wie eine Serie von TEM Dunkel- und Hellfeld-Aufnahmen sowie temperaturabhängige  $\mu$ -PL-Messungen gezeigt haben. Die Nanosäulen sind im Wesentlichen frei von ausgedehnten Defekten, wogegen in der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht eine Vielzahl von Versetzungen sichtbar ist. Da die PL-Spektren der Nanosäulen jedoch eine deutliche Signatur der  $D^0X_A$ - und  $A^0X_A$ -Emission zeigen müssen Punktdefekte im Material vorhanden sein, die eine entsprechende Dotierung hervorrufen. Die bereits erwähnte HWB der  $D^0X_A$ -Emission von 1,2 meV bei 4 K liegt im Bereich der Werte für GaN-Volumenkristalle. Schließlich ist auch das Fehlen der gelben und der mit Stapelfehlern korrelierten Lumineszenz zusammen mit der Verfolgbarkeit der freien Exzitonen  $FX_A$  bis Raumtemperatur ein Zeichen der guten Qualität der gewachsenen Strukturen.

Alle bisher aufgeführten Punkte prädestinieren diese Nanosäulen für den Einsatz in optoelektronischen oder sensorischen Bauelementen. Im letzten Jahr wurden bereits einige Untersuchungen diesbezüglich durchgeführt, die jedoch den Rahmen dieser Arbeit überschreiten. So konnte z.B. die n-Dotierung der Nanosäulen problemlos umgesetzt werden. Für die p-Dotierung waren akzeptable Strom-Spannungsverläufe realisierbar [268, 277]. Dennoch muss gerade für die p-Dotierung noch eine detaillierte Studie des Wachstums durchgeführt werden, da neben der bisher mäßigen elektrischen Eigenschaften auch die Form der Nanosäulen negativ beeinträchtigt wird. Sie wachsen verstärkt lateral.

Weiterhin muss sich intensiv mit der Herstellung von Heterostrukturen beschäftigt werden. Erste Versuche zum Einbau von InGaN-Quantenfilmen in diese Strukturen wurden in Rahmen einer Diplomarbeit [278] bereits vorgenommen. Auch in diesem Fall ist nicht unter allen Bedingungen die Erhaltung der äußeren Nanosäulenform gegeben. Ein beginnender Koaleszenzprozess konnte ebenso wie die Entstehung kleinerer Nanostäbe auf den Rumpfen der Standardsäulen beobachtet werden. Hierbei spielt insbesondere die Änderung der Temperatur eine entscheidende Rolle. Das Zusammenführen der Erkenntnisse aus den verschiedenen Serien zur Dotierung und den InGaN-Quantenfilmen führte zur Erstellung einer ersten auf Nanosäulen basierenden LED. Die aufwendige Prozessierung der Proben beruht auf dem Auffüllen der Zwischenräume mit Polyesterin, wobei die Spitzen der Nanosäulen

unbedeckt bleiben und anschließend großflächig kontaktiert werden können.

Zukünftige Projekte auf diesem Gebiet sollten sich über das Genannte hinaus mit der Realisierung von Al(Ga,IN)N/GaN-DBR-Strukturen auf diesen Nanosäulen beschäftigen. Die Physik von Nanokavitäten ist derzeit eines der am intensivsten untersuchten Teilgebiete der Halbleiterphysik, wobei überwiegend mittels fokussierter Ionenstrahlen geätzte Mikrokavitäten im Mittelpunkt stehen. In diesem Zusammenhang ist möglicherweise eine Ausdehnung der gefundenen Wachstumssequenz auf AlGaIn oder AlN oder InN Nanosäulen sinnvoll. Insbesondere AlGaIn-Nanosäulen könnten sich als vorteilhafte Substrate im Bezug auf AlN/GaN-DBR-Strukturen erweisen.

Ein letzter Punkt, der den grundlegenden Gedanken der vorgestellten Wachstumssequenz aufgreift, ist die Kombination der verschiedenen Wachstumstechniken. Hierbei sind verschiedene Ansätze denkbar. Der naheliegendste ist sicherlich der Rücktransfer der Proben in die MOVPE um entweder bekannte und optimierte Rezepte wie die QD-Abscheidung (siehe Abschnitt 5) auf die Nanosäulen anzuwenden oder um das Wachstum der Nanosäulen fortzusetzen. Sollte es möglich sein, ihre Länge zu verzehnfachen (entsprechende Dichte vorausgesetzt), wäre es denkbar, einzelne Nanosäulen vom Substrat zu separieren und sie anschließend in Nanobaulementen als aktive Bereiche oder Leiterbahnen zu integrieren. Alternativ zur MOVPE-Nutzung könnten auch Kern-Mantelstrukturen durch die Abscheidung von z.B. Kohlenstoffverbindungen oder Isolatoren realisiert werden. Der Einfluss einer derartigen Oberflächenpassivierung auf die optischen Eigenschaften und gegebenenfalls die Wellenführung solcher Strukturen stellt bereits für andere Materialsysteme ein interessantes Forschungsfeld dar.



---

# **Kapitel 5**

## **Quantenpunktbasierte Laserstrukturen**

Das Wachstum und die Prozessierung von Laserdioden ist seit Beginn ein Schwerpunkt in der AG Hommel und ist geprägt von zahlreichen Erfolgen sowohl im Bereich der II-VI- als auch der III-V-Halbleiter. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Fortführung dieser Aufgabenstellung. Aufbauend auf das bekannte Prinzip einer kantenemittierenden Laserstruktur soll ein im blau-grünen Wellenlängenbereich emittierendes Bauelement hergestellt werden. Die Erweiterungen konzentrieren sich dabei auf die Nutzung von InGaN-Quantenpunkten als aktive Zone und die Optimierung der AlGaN-Mantelschichten für das Wachstum auf freistehenden GaN-Substraten. Der erste Abschnitt 5.1 gibt eine kurze Zusammenfassung der physikalischen Prozesse des Lasings, definiert die wesentlichen Begrifflichkeiten und legt die Anforderungen an das System fest. Anschließend folgt in Kapitel 5.2 die Einordnung des hier vorgestellten Ansatzes in die umfangreiche Anzahl der Veröffentlichungen der führenden Firmen und Universitäten auf dem Gebiet der Halbleiter-Leucht- und Laserdioden.

Der Ergebnisteil dieses Kapitels beginnt mit einer Betrachtung des Wachstums der Proben. Neben einer Skizze des Probenaufbaus wird speziell auf die aktiven Schichten und die Unterdrückung der parasitären Wellenführung eingegangen. Ebenso findet sich in Abschnitt 5.3 die Probenübersicht für dieses Kapitel. Die strukturelle Qualität der Schichten wurde mittels Röntgen- und SEM-Untersuchungen analysiert und die Daten sind in Abschnitt 5.4 zusammengefasst. Abschließend werden in Abschnitt 5.5 die elektro-optischen Eigenschaften der vollständig prozessierten Bauelemente diskutiert. Ein Vergleich der Ergebnisse für Strukturen mit unterschiedlichen Kombinationen von Mantelschicht und aktiver Zone ergibt einen klaren Trend, der für zukünftige Untersuchungen zu berücksichtigen ist.

### **5.1 Ratengleichungsmodell eines Halbleiterlasers**

Ein Laser besteht aus zwei essentiellen Komponenten. Ein gewinnbringendes Medium, das die elektromagnetische Strahlung bei jedem Durchgang verstärkt, muss in einem optischen Resonator liegen, der die Energie dieser Strahlung in Form einer stehenden Welle in der

Struktur speichert. Für die hier diskutierten kantenemittierenden Strukturen [5, 14, 279] genügt häufig ein Fabry-Perot-Resonator, der aus den beiden als Spiegel wirkenden, möglichst planparallelen Bruchkanten des Bauelementes besteht. Die reflektierende Wirkung wird hierbei aufgrund eines Sprunges im Brechungsindex von Halbleiter zur Luft gewonnen. In Kapitel 6 ist mit den Braggspiegeln ein weiterer Ansatz für einen Resonator vorgestellt. Als gewinnbringendes Medium sollen in dieser Arbeit aus InGaN bestehende Quantentröge oder Quantenfilme (engl.: **quantum well**, kurz: QW) mit Quantenpunkten (engl.: **quantum dot**, kurz: QD) verglichen werden.

Die physikalischen Prozesse in einem Laser lassen sich gut mittels eines Ratengleichungsmodells beschreiben, das die zeitlichen Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten (im Weiteren auch nur Besetzung genannt) der einzelnen elektronischen Zustände und die Änderung der Photonenzahlen in einer Mode enthält. Als Modellsystem sollen hier Quantenpunkte dienen, die auf einer Benetzungsschicht (engl.: **wetting layer**, kurz: WL) liegen und mit einem optischen Feld wechselwirken. Im folgenden steht der Index  $\mathbf{k}$  für einen der kontinuierlichen Benetzungsschichtzustände, wogegen durch  $\nu$  die diskreten QD-Zustände indiziert werden. Der vollständige Satz von Ratengleichungen für dieses System besteht aus jeweils einer Gleichung für jeden Loch- und jeden Elektronenzustand im Elektron-Lochbild und je einer Gleichung pro Mode  $\mathbf{q}$  des optischen Feldes. In einer kompakten Darstellung kann ein solches gekoppeltes System jedoch auf drei Gleichungstypen, je einen für die Änderungen bzgl. des WL, der QD und des optischen Feldes, reduziert werden. Durch eine Gleichung vom Typ

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^{e,h} &= S_{\mathbf{k}}^{e,h,\text{sp}} + S_{\mathbf{k}}^{e,h,\text{rel}} + S_{\mathbf{k}}^{e,h,\text{dep}} + S_{\mathbf{k}}^{e,h,\text{pump}} \\ &= -\frac{f_{\mathbf{k}}^e f_{\mathbf{k}}^h}{\tau_{\text{sp}}^{\text{WL}}} - \frac{f_{\mathbf{k}}^{e,h} - F_{\mathbf{k}}^{e,h,\text{WL}}}{\tau_{\text{rel}}^{e,\text{WL}}} + \sum_{\nu} \frac{f_{\nu}^{e,h} - F_{\nu}^{e,h}}{\tau_{\text{dep}}^e} f_{\mathbf{k}}^{e,h} + S_{\mathbf{k}}^{e,h,\text{pump}} \end{aligned} \quad (5.1)$$

wird die zeitliche Änderung der Besetzung  $f_{\mathbf{k}}^{e,h}$  eines beliebigen WL-Zustandes  $\mathbf{k}$  beschrieben. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass der elektromagnetische Impuls  $\hbar \mathbf{q}_{\parallel}$  gegenüber dem mechanischen Impuls  $\hbar \mathbf{k}$  der Ladungsträger vernachlässigbar klein ist und nur Rekombinationen zwischen Elektronen  $e$  und Löchern  $h$  mit gleichen Wellenvektoren stattfinden. Vier Prozesse der Form  $S_{\text{Zustand}}^{e,h,\text{Prozess}}$  tragen maßgeblich zu einer zeitlichen Änderung der Besetzung  $f_{\mathbf{k}}^{e,h}$  der kontinuierlichen WL-Zustände bei, nämlich die spontane Emission, die Relaxation der Ladungsträger innerhalb des Bandes und das Streuen der Ladungsträger aus bzw. in die Quantenpunkte sowie ein externer optischer oder elektrischer Pumpprozess. Auf eine Beschreibung des Letzteren wird hier verzichtet.

Die spontane Emission findet zufällig und ohne äußere Einflüsse statt und senkt die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand  $\mathbf{k}$ . Sie hängt von der Besetzung der beiden beteiligten Loch- und Elektronenzustände mit dem jeweiligen Ladungsträger ab. Mit anderen Worten muss ein Elektron im angeregten Zustand vorhanden sein, aber im zugehörigen Valenzbandzustand darf sich kein Elektron befinden, anderenfalls gilt  $f_{\mathbf{k}}^h = 0$  und die spon-

tane Emission ist verboten<sup>1</sup>. Die mittlere Rate dieses Prozesses ist über die Zeitkonstante  $\tau_{\text{sp}}^{\text{WL}}$  gegeben. Die Relaxation ist dagegen ein Prozess, der unabhängig für die Elektronen im Leitungs- und die Löcher im Valenzband stattfindet. Neben der Besetzungswahrscheinlichkeit geht hier die Fermi-Verteilung  $F_{\mathbf{k}}^{e,h,\text{WL}}$  für die Benetzungsschicht ein, da die Abweichung der Ladungsträgerverteilung vom Gleichgewichtszustand bei einem Relaxationsprozess essentiell ist. Angeregte Ladungsträger werden in Richtung der Bandkanten mit der Zeitkonstante  $\tau_{\text{rel}}^{e,\text{WL}}$  relaxieren. Der dritte Term in Gleichung (5.1) beschreibt die Wechselwirkung zwischen WL- und QD-Zuständen und stellt eine Ladungsträgerverarmung ( $f_{\mathbf{k}}^{e,h}$ ) (engl.: depletion, kurz: dep) des WL-Zustandes  $\mathbf{k}$  dar, wenn die Differenzen  $f_{\nu}^{e,h} - F_{\nu}^{e,h}$  negativ sind. Dies ist genau dann der Fall, wenn eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht innerhalb des Quantenpunktes vorliegt, dort also ein Elektronen- bzw. Löchermangel im  $\nu$ -ten Zustand herrscht. Ist hingegen die aktuelle Besetzung im Zustand  $\nu$  größer als die Gleichgewichtsverteilung, so wird mit großer Wahrscheinlichkeit ein Ladungsträger mit der Rate  $\tau_{\text{dep}}^e$  in die Benetzungsschicht abgegeben.

Die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_{\nu}^{e,h} &= S_{\nu}^{e,h,\text{sp}} + S_{\nu}^{e,h,\text{st}} + S_{\nu}^{e,h,\text{rel}} + S_{\nu}^{e,h,\text{cap}} \\ &= -\frac{f_{\nu}^e f_{\nu}^h}{\tau_{\text{sp}}^{\text{QD}}(\nu)} + (1 - f_{\nu}^h - f_{\nu}^e) \sum_{\mathbf{q}} \frac{N_{\mathbf{q}}}{\tau_{\mathbf{q}}^{\text{QD}}(\nu)} + S_{\nu}^{e,h,\text{rel}} + S_{\nu}^{e,h,\text{cap}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

gibt entsprechende Terme für die zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit eines der diskreten Quantenpunktzustände  $\nu$ . Die beiden letzten Beiträge entsprechen der Relaxation innerhalb des Quantenpunktes bzw. dem Ladungsträgereinfang in den Quantenpunkt und sind somit analog zu vorherigen Termen für die Benetzungsschicht. Ebenso verhält es sich bzgl. der spontanen Emission, einzig müssen hier nun unterschiedliche Zeitkonstanten für die einzelnen Schalen des Quantenpunktes berücksichtigt werden. Wie oben bereits erwähnt ist die spontane Emission ein inkohärenter Prozess, wogegen die Absorption und die stimulierte Emission kohärent an das Lichtfeld und damit die Anzahl der Photonen in der Mode  $\mathbf{q}$  gekoppelt sind. Beide Prozesse werden durch den zweiten Term in Gleichung (5.2) beschrieben. Die Kopplung an das optische Feld ist über die Summe der Photonenzahlen in den Moden  $\mathbf{q}$  jeweils geteilt durch die Zeitkonstante  $\tau_{\mathbf{q}}^{\text{QD}}$  gegeben. Der Vorfaktor  $(1 - f_{\nu}^h - f_{\nu}^e)$  entscheidet zwischen Absorption und stimulierter Emission. Gilt  $f_{\nu}^h + f_{\nu}^e < 1$ , so führt dieser Term zu einer Erhöhung der Besetzung im  $\nu$ -ten Niveau. Dies entspricht der Absorption eines Photons unter Anregung eines Elektrons. Ist hingegen eine Ladungsträgerinversion erreicht, sind also mehr angeregte Zustände besetzt ( $f_{\nu}^h + f_{\nu}^e > 1$ ), ist stimulierte Emission der dominierende Prozess und die Besetzungswahrscheinlichkeit für das entsprechende Niveau sinkt.

Nachdem die beiden ersten Gleichungen (5.1) und (5.2) die Besetzungsvariationen bzgl.

<sup>1</sup>Dies ist der große Unterschied zu atomaren Systemen, da dort die Nichtbesetzung trivial erfüllt ist.

der Halbleiterzustände repräsentieren, beschreibt die letzte Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} N_{\mathbf{q}} = \left( G_{\mathbf{q}} - \frac{1}{\tau_{\text{loss},\mathbf{q}}} \right) N_{\mathbf{q}} + R_{\mathbf{q}}, \quad (5.3)$$

die zeitliche Änderung der Photonenzahl  $N_{\mathbf{q}}$  in der  $\mathbf{q}$ -ten Mode des optischen Feldes. Drei Prozesse spielen hierbei eine Rolle. Die Rate der spontanen Emission  $R_{\mathbf{q}}$  ist wie bereits beschrieben unabhängig von der Photonenzahl und die Richtung der Emission ist willkürlich. Sowohl der Gewinn

$$G_{\mathbf{q}} = - \sum_{\nu} \left[ (1 - f_{\nu}^e - f_{\nu}^h) \frac{2\pi}{\hbar} |g_{\mathbf{q},\nu}^{\text{QD}}|^2 \delta_{\gamma}(\epsilon_{\nu}^e + \epsilon_{\nu}^h - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \right] \quad (5.4)$$

also auch die Resonatorverluste  $\frac{1}{\tau_{\text{loss}}}$  sind hingegen an die Mode gekoppelt, wobei  $g_{\mathbf{q},\nu}^{\text{QD}}$  der Dipolkopplungskoeffizient ist [280]. Die Interpretation zur Gleichung (5.4) ist analog zu den Überlegungen zum Term der stimulierten Emission im vorherigen Absatz. Jedes stimulierte emittierte Photon wird die gleiche Richtung und Energie der einfallenden Mode haben. Die Resonatorverluste beziehen sich zum einen auf die gewollte Abstrahlung an den Spiegeln und zum anderen auf Verluste wie die parasitäre Wellenführung im Substrat oder die seitliche Auskopplung aus dem Bauelement.

Die drei Gleichungen (5.1), (5.2) und (5.3) bilden das oben eingeführte Ratengleichungssystem. Es beschreibt in einer vereinfachten Form die Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und optischem Feld. Eine detaillierte Herleitung der Gleichungen kann in der Diplomarbeit [280] nachgelesen werden. Darüber hinaus ist dort die quantenmechanische Behandlung der Lumineszenzgleichungen präsentiert, aus denen diese Gleichungen extrahiert wurden. Aus den obigen Ausführungen ergeben sich die beiden eingangs erwähnten essentiellen Anforderungen an einen Laser, nämlich ein gewinnbringendes Medium in Kombination mit einem Resonator mit geringen Verlusten. Aus den Gleichungen geht jedoch nicht direkt eine Abschätzung der Zeitkonstanten hervor. Die Relaxation und der Ladungsträgereinfang müssen auf im Vergleich zur spontanen Emission aus dem WL kurzen Zeitskalen stattfinden, damit die Ladungsträger ins unterste Quantenpunktniveau (Laserniveau) gelangen können, bevor sie strahlend rekombinieren. Ferner muss eine Ladungsträgerinversion erzeugt werden und die sich in der Struktur ausbildenden Moden müssen mit der Übergangsenergie der Quantenpunkte im Einklang sein. Die stimulierte Emission wächst dann linear mit der Anzahl der Photonen, aber abhängig von der Ladungsträgerverteilung an.

## 5.2 Stand der Forschung

Spätestens seit S. Nakamura im Jahre 1990 erstmals für den kommerziellen Gebrauch hinreichende Betriebsparameter einer GaN-basierten LED erreichte und er diese Leistung durch die Entwicklung der ersten elektrisch betriebenen blau-violetten InGaN/GaN-Laserdiode noch übertraf [14, 281], ist das Interesse an den Gruppe-III-Nitriden für optoelektronische Bauelemente erheblich gestiegen. *Raumbeleuchtung mit weißen LEDs* und

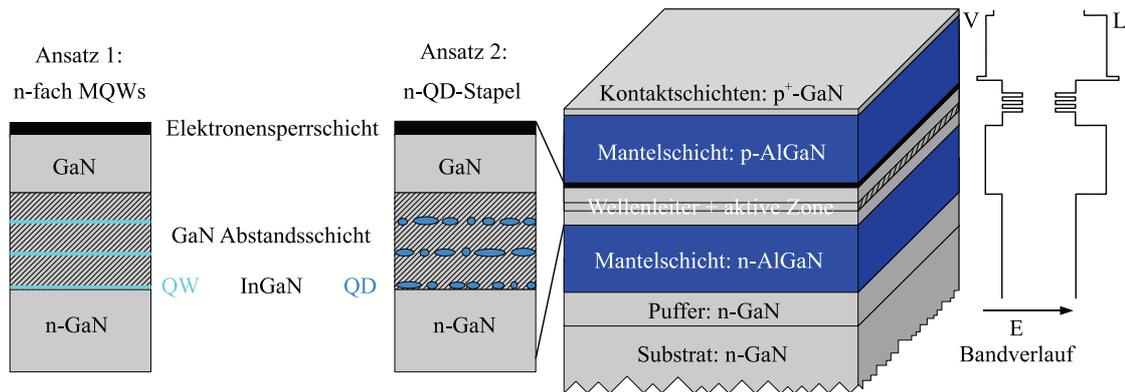
*grüne Laserdioden* gehören zu den wichtigsten Themenbereichen der kommerziellen und universitären Gruppe-III-Nitridforschung. Die weißen LEDs sollen in naher Zukunft die klassische Glühlampe, deren Vertrieb in der EU schrittweise verboten wird, und auch die Energiesparlampen ersetzen. Energiesparen hat eine hohe politische Priorität und kann zum Teil durch die Verwendung von LEDs, die zusätzlich eine wesentlich längere Lebensdauer als die Glühlampe besitzen, umgesetzt werden. Dennoch findet die LED nur sehr langsam ihren Weg in die Wohn- und Arbeitszimmer der Europäer, da ihr Licht im Vergleich zur klassischen Glühlampe für die menschliche Wahrnehmung ungewohnt sauber wirkt. Das Wohlfühl eines Menschen ist geprägt durch seine Gewohnheiten und sein bekanntes Umfeld. Die erste Generation der weißen LED, bestehend aus einer blauen Leuchtdiode und einer gelb emittierenden Phosphorkappe, kann dieses bekannte Umfeld nur unzureichend reproduzieren, da der rote, als warm empfundene Anteil im Licht fehlt. Das Licht einer solchen LED wird häufig als kühl oder unangenehm wahrgenommen. Mittlerweile haben weiße LEDs einen festen Platz in der Produktpalette der großen Firmen wie Osram oder Nichia, wobei die verfügbaren Typen von Kalt- bis Warmweiß [282] reichen. Ein möglicher Ansatz, um den „Wärmegrad“ des Lichtes gezielt einzustellen, basiert auf einer Kombination aus getrennt steuerbaren blauen, grünen und roten Dioden. Das wesentliche Problem bestand hierbei lange Zeit in der Verfügbarkeit von grünen Leuchtdioden mit hinreichenden Betriebsparametern und insbesondere Lebensdauern. Für die Gruppe-II-Selenide konnte bereits im Jahr 2001 der Laserbetrieb eines auf CdSe-Quantenpunkten basierenden elektrischen Bauelementes gezeigt werden [283]. Dennoch brachte es dieses Material niemals bis zur kommerziellen Reife. In den letzten Jahren ist ein Wettlauf um die Herstellung einer grünen Leucht- und vor allem Laserdiode auf GaN-Basis entbrannt. Ein erster Vorstoß wurde 2008 vom CANtech (Center for Advanced Nitride Technology) der Tohoku Universität in Japan berichtet, die optischen Gewinn an einer bei 426 nm emittierenden *m*-plane Laserdiode demonstrieren konnten [284]. Während die Entwicklung von Laserdioden in diesem Jahr nur langsam voranschritt, wurden jedoch verschiedene Realisierungen von verbesserten grünen LEDs veröffentlicht. Ein besonders interessanter Ansatz basierte auf einer Hybridstruktur, zusammengesetzt aus einer n-ZnO Schicht, gefolgt von InGaN-Vielfachquantenfilmen (engl.: **m**ulty **q**uantum **w**ells, kurz: MQWs) und einer p-dotierten GaN-Lage [285]. Die Emissionswellenlänge betrug 510 nm bei einer Einschaltspannung von lediglich 2,5 V. Osram Opto-Semiconductors reichten im selben Jahr ebenfalls eine Veröffentlichung ein, in der sie die Leistungsdaten von grünen MQW-LEDs mit Emissionswellenlängen um 530 nm diskutierten [286]. Die interne Quanteneffizienz betrug nur 70 %, wogegen für blaue LEDs Werte um 100 % erreicht sind. Der direkte Auger-Effekt [287] wird als primärer Verlustmechanismus [288] diskutiert.

Im Jahr 2009 gelang den großen Firmen, wie Sumitomo Electric Industries und Osram Opto-Semiconductors der Durchbruch auf dem Gebiet der grünen Laserdioden. Innerhalb von nur sechs Monaten erschienen vier Publikationen zu grünen Laserdioden im Wellenlängenbereich von 500 nm - 531 nm. Bereits im Februar 2009 demonstrierten Osram Opto-Semiconductors eine auf kommerziell erhältlichen *c*-orientierten GaN-Substraten abgeschiedene Laserdiode. In einem MOVPE System wurden AlGaN-Mantelschichten gewachsen,

die den GaN-Wellenleiter umschließen [289]. Die aktive Region besteht aus einer Vielzahl von InGaN-Schichten mit jeweils unterschiedlichem Indiumgehalt. Elektrisch gepumpt, mit einer Schwellstromdichte von  $8,2 \text{ kA/cm}^2$ , emittierten diese Proben bei 500 nm einen cyan-grünen Farbton. Nahezu zeitgleich zeigten auch ROHM Co. eine bei 499,8 nm arbeitende Laserdiode, in diesem Fall jedoch auf *m*-orientierten Substraten [290]. Nur wenige Monate später berichtete Nichia Corp. vom Dauerstrichbetrieb einer ebenfalls auf *c*-orientiertem GaN gewachsenen Laserdiode, die bei 510 nm - 515 nm strahlt [291]. Dennoch wurde die bisher längste Wellenlängen auf nicht-polaren beziehungsweise semipolaren GaN-Substraten erzielt. Sumitomo Electric Industries präsentierten im Juli 2009 eine bei 531 nm grün leuchtende Laserdiode, die auf  $\{20\bar{2}1\}$  freistehendem GaN abgeschieden wurde [292]. Dies stellt bis heute höchste Laserwellenlänge für das Gruppe-III-Nitrid Materialsystem dar.

Gegen die personellen Kapazitäten und vor allem die finanzielle Ausstattung großer Firmen kann die Universitätsforschung nur schwer konkurrieren. Selbst das Schwerpunktszentrum der UCSB (University of California, Santa Barbara) um S. Nakamura konnte diesen Entwicklungen bisher nicht folgen. Deren längste Lasingwellenlänge beträgt derzeit 481 nm [293]. Die Proben entstanden auf *m*-Flächen-GaN mit einem Fehlschnitt von einem Grad.

Zwei Tatsachen werden aus den obigen Ausführungen unmittelbar deutlich. Erstens führt kein Weg an der Verwendung der teuren freistehenden GaN-Substrate vorbei. Ob polare oder nicht-polare Orientierungen, der wesentliche Vorteil liegt in beiden Fällen in der deutlich verringerten Fadenversetzungsdichte und somit der erhöhten Lebensdauer der Bauelemente [284, 294, 295]. Zweitens bleibt den Universitäten nur wenig Raum, um sich von den Ergebnissen der Firmen abzugrenzen. Eine Möglichkeit, dies zu tun, ist die Verwendung von Quantenpunkten als aktives Material. Für das Indiumarsenid/Galliumarsenid-System ist bekannt, dass QD-Strukturen zu einer signifikanten Reduktion des Schwellstromes führen [296]. Ferner wird allgemein ein geringerer Einfluss des QCS-Effektes auf die Emissionseigenschaften von Quantenpunkten erwartet. Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen zielen entsprechend auf den Einbau von temperaturstabilen InGaN-Quantenpunkten in eine vollständig dotierte, doppelte Heterostruktur ab, welche den separaten Einschluss von Ladungsträgern und Lichtwelle gewährleistet. Die Voraussetzungen für einen derartigen Ansatz sind in der AG Hommel gegeben. Die Kenntnisse im Bereich des Wachstums von Laserdioden liegen nicht nur auf dem Gebiet der Gruppe-III-Nitride, sondern haben zusätzlich ihre Wurzeln im Bereich der Selenide [283, 297, 298]. Die erfolgreiche Umsetzung einer Laserstruktur auf freistehenden *c*-orientierten GaN-Substrat mit der dazugehörigen Technologie führte zum Dauerstrichbetrieb einer bei 390 nm emittierenden Quantenfilmlaserdiode [299]. Auch im Bereich der InGaN-Quantenpunkte ist die AG Hommel gut aufgestellt. T. Yamaguchi entwickelte die Grundlagen des im folgenden Abschnitt kurz angerissenen Modells zum Wachstum der Quantenpunkte und konnte sie in Leuchtdioden einbringen, die im Bereich von 520 nm bis 600 nm arbeiten [300]. Die reduzierte Effizienz der Bauelemente kann auf die bei niedrigen Temperaturen gewachsene *p*-dotierte Kontaktschicht zurückgeführt werden. Dies ist einer der Punkte, der bei den vorliegenden Proben verstärkt untersucht wurde.



**Abbildung 5.1:** Aufbau der Bremer Laserdioden. In der rechten Hälfte der Abbildung ist die grundlegende Schichtfolge zusammen mit dem schematischen Verlauf des Leitungs- und Valenzbandes dieser Struktur dargestellt. Die linke Hälfte zeigt die beiden verfolgten Ansätze für die aktive Region, bestehend aus Quantenfilmen oder Quantenpunkten. Für weitere Details siehe Text.

### 5.3 Probenaufbau

Bei den in diesem Kapitel diskutierten Lasern handelt es sich ausschließlich um Kantenemitter, die auf freistehenden  $c$ -orientierten Substraten der Firma Lumilog abgeschieden wurden. Die relevanten Kenndaten dieser Substrate, die in zwei Qualitätsgraden zur Verfügung stehen, sind im Anhang A.3 zusammengefasst. Der grundlegende epitaktische Aufbau der Bremer Laserdioden ist in Abbildung 5.1 dargestellt und geht im Wesentlichen auf frühere Arbeiten der AG Hommel zurück [5, 94, 137]. Um eine saubere Oberfläche zu gewährleisten werden die Substrate in der MOVPE zunächst in einer gemischten Ammoniak-Wasserstoff-Umgebung bei 1323 K (1050 °C) thermisch gereinigt und mit einer Silizium dotierten GaN-Pufferschicht bedeckt. Die nun folgende untere,  $n$ -dotierte  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ -Mantelschicht besaß bei den früheren Standardproben ebenso wie die obere,  $p$ -dotierte  $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ -Lage eine Dicke von ca. 500 nm. Im Rahmen der Untersuchungen wurde jedoch mit asymmetrischen Mantelschichten experimentiert um die parasitäre Wellenführung im Substrat zu unterdrücken (siehe Seite 136). Zwischen diesen Mänteln liegt der Kern des Wellenleiters, in dem die aktiven Schichten symmetrisch um sein Zentrum eingebettet sind. Bis zur untersten InGaN-Lage ist der Wellenleiter  $n$ -dotiert, wohingegen sämtliche Zwischenschichten und der obere GaN-Abschluss des Wellenleiterkernes undotiert bleiben. Die intrinsische, freie Ladungsträgerkonzentration in diesen Schichten liegt im Bereich von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Die gesamte Dicke  $d_{\text{Kern}}$  des Wellenleiterkerns mit Brechungsindex  $n_{\text{Kern}}$  wird gemäß der angestrebten Emissionwellenlänge  $\lambda$  gewählt. Es sollte stets  $d_{\text{Kern}} > \lambda/n_{\text{Kern}}$  gelten [301], da sonst die aktive Region kleiner als die Wellenlänge ist und damit der Einschlussfaktor  $\Gamma$  der fundamentalen Mode abnimmt. Der Einschlussfaktor entspricht folglich dem Anteil der propagierenden Mode in der aktiven Schicht. In unserem Fall mit  $n_{\text{GaN}}(480 \text{ nm}) = 2,43$  und der angestrebten Wellenlänge  $\lambda = 480 \text{ nm}$  sollte der Wellenleiterkern mindestens 200 nm dick sein. Für alle Proben wurde eine Gesamtdicke

$d_{\text{Kern}} \approx 250$  nm eingestellt. Als aktive Schichten (siehe Seite 134) fanden entweder eine Serie von Quantenfilmen oder einige Quantenpunktstapel Verwendung, wie es in der linken Hälfte der Abbildung 5.1 skizziert ist. Die dort ebenfalls angedeutete Elektronensperrschicht soll ein Eindringen der Elektronen in den p-dotierten oberen Mantel unterdrücken. Sie ist ca. 20 nm dick, besteht aus  $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$  und gewährleistet so eine hinreichend hohe Potentialstufe zum GaN. Die gesamte Struktur wird mit einer sehr hoch Magnesium-dotierten GaN-Kontaktschicht oberhalb des p-Mantels abgeschlossen. Die Löcherkonzentration ist entsprechend im kontaktnahen Bereich derartig angehoben, dass Metallkontakte mit niedrigem Kontaktwiderstand deponiert werden können (siehe [5]). Am rechten Rand der Abbildung ist schematisch der energetische Verlauf der Valenz- und Leitungsbandkanten passend zur skizzierten Struktur dargestellt.

Die aufwendige Prozessierung dieser Strukturen als Rippenwellenleiter mit allen notwendigen lithographischen Schritten und einer Erklärung des Trockenätzverfahrens wurde bereits an anderer Stelle [5, 153] hinreichend diskutiert. Ein wesentlicher Vorteil eines Rippenwellenleiterdesigns liegt im definierten Strompfad zur aktiven Zone, der mittels eines  $2\ \mu\text{m}$  bis  $10\ \mu\text{m}$  breiten Injektionsstreifens gegeben ist. Da dieser Injektionsstreifen von einem Isolator ( $\text{AlO}_x$ ), also einem Material mit einem kleineren Brechungsindex als GaN umgeben ist, führt diese Struktur zudem die optische Welle und sorgt für einen besseren lateralen Einschluss. Eine derartige Prozessierung mit einem Injektionsstreifen, der durch die aktive Schicht geätzt wurde (engl.: deep-ridge) führte bei den bereits erwähnten 390 nm Laserdioden zum Dauerstrichbetrieb [302]. Für die hier gezeigten Ergebnisse war eine derartige Prozessierung mit Stegbreiten unter  $6\ \mu\text{m}$  bedingt durch Umbauten und erforderliche Neujustierungen einiger Anlagen bisher noch nicht möglich. Die meisten hier präsentierten Resultate beziehen sich so weit nicht anders berichtet auf Proben mit  $10\ \mu\text{m}$ -Stegen.

### **Aktive Schichten**

Das aktive Material sollte stets die kleinste energetische Lücke im Schichtsystem aufweisen um einen effektiven Ladungsträgereinfang gefolgt von der gewünschten Emission zu gewährleisten. Dies ist für das oben vorgestellte Probendesign z.B. für InGaN gegeben, wobei hier eine Emissionswellenlänge von 480 nm angestrebt wird. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag auf der Integration von Quantenpunktstapeln in monolithisch gewachsene Kantenemitterstrukturen.

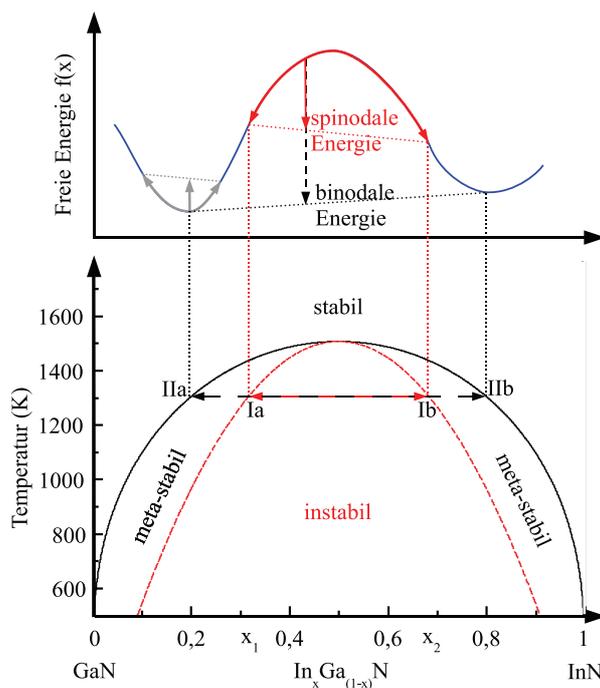
Der bekannteste QD-Wachstumsmechanismus für die Gruppe-III-Nitride basiert auf der durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten induzierte Spannungsenergie. Im Falle der InGaN-Abscheidung auf GaN-Pufferschichten baut sich mit steigender Schichtdicke stets eine kompressive Verspannung auf. Bei einer vom Indiumgehalt  $x$  abhängigen kritischen Dicke dieser sogenannten Benetzungsschicht findet ein Übergang vom schichtweisen zum dreidimensionalen Insel-Wachstum statt. Mit diesem als Stranski-Krastanov bekannten Wachstumsmechanismus [303] kann die Entstehung der Bremer Quantenpunkte jedoch nicht oder nicht ausschließlich erklärt werden, da die Quantenpunktbildung bereits unter-

halb der kritischen Schichtdicke eintritt [304]. Die Daten deuten vielmehr auf einen diffusionsgesteuerten Gleichgewichtsprozess, der sogenannten spinodalen Entmischung [305] hin. Letztere ist direkt mit der Minimierung der freien Gibbs Energie

$$F(x) = H(x) - S(x)T \quad (5.5)$$

verbunden. Dabei ist  $H$  die Enthalpie,  $S$  die Entropie und  $T$  die Temperatur. Ausgehend von einer homogenen Anfangsmischung können infinitesimale Fluktuationen  $\Delta x$  das System bereits beeinflussen. Die entsprechenden Gradienten der freien Energie sind in diesem Fall ebenfalls infinitesimal und für das Weitere genügt eine Entwicklung der lokalen freien Energie  $f(x)$  um die mittlere Zusammensetzung  $x_0$  bis zur zweiten Ordnung.

$$f(x) \approx f(x_0) + (x - x_0) \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x=x_0} + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} \quad (5.6)$$



**Abbildung 5.2:** Prinzipskizze der freien Energie bei einer festen Temperatur (oben) und die zugehörige binodale und spinodale Kurve für unverspanntes InGaN auf einem GaN-Puffer (unten). Die Berechnung der Kurven geht auf Springfellow [100] und Karpov [306] zurück.

Für kleine Temperaturen und mittlere Mischungsverhältnisse  $x$  einer ternären Verbindung (allgemein einer Legierung) ist aufgrund von Mikrospannungen ein Maximum der freien Energie zu erwarten, wie es in Abbildung 5.2 oben schematisch dargestellt ist. Da jede Fluktuation im Bereich um dieses Maximum zu einer Absenkung der freien Energie führt, sind diese Mischungsverhältnisse instabil und es kommt zur Separation in zwei Phasen mit unterschiedlichem Indiumgehalt  $x_1$  und  $x_2$ , wie es durch die Pfeile in der Abbildung angedeutet ist. Man spricht in diesem Bereich auch von der Mischungslücke für diese Verbindung. Hingegen sind Kompositionen um ein Minimum stets stabil, da die Bildung zweier Phasen die freie Energie erhöhen würde. Der instabile Bereich ist durch die Wendepunkte der freien Energie, also einem Vorzeichenwechsel im Gradienten, entsprechend der Voraussetzung  $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 0$  begrenzt. Eine Analyse für verschiedene Temperaturen liefert letztlich die in Abbildung 5.2 unten dargestellten spinodalen und binodalen Kurven für unverspannte InGaN-Schichten auf

Galliumnitrid. Mischungen im Bereich unterhalb der spinodalen Kurve sind instabil, jene zwischen der spinodalen und der binodalen werden als metastabil bezeichnet. Für höhere

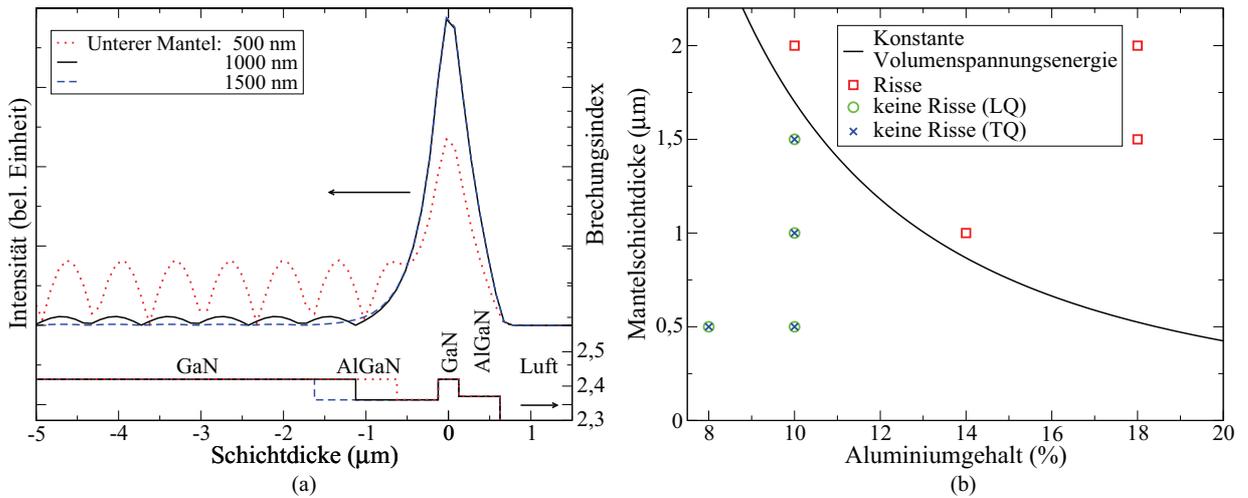
Temperaturen überwiegt die Entropie der Enthalpie, was das Mischen unterstützt. In den Bereichen außerhalb der binodalen Kurve sind die ternären Verbindungen stabil, insbesondere kann oberhalb von ihr theoretisch jedes Verhältnis eingestellt werden. Berechnungen der spinodalen Entmischung für InGaN können den Veröffentlichungen [100, 306] und für verspannte Schichten [304] entnommen werden.

Die Bremer InGaN-Quantenpunkte werden in zwei Schritten gewachsen. Die erste sogenannte Nukleationsschicht (NS) mit einer Dicke von ungefähr 1,5 nm entsteht bei Temperaturen im Bereich von 873 K – 973 K (600 °C - 700 °C) bei einem Indium Gasphasenanteil zwischen 80 %-90 %. Für verspannte Schichten liegt dies unterhalb der spinodalen Kurve, sodass eine Phasenseparation zu erwarten ist. Die Entmischung wird mindestens bis zur spinodalen Kurve (siehe Punkte Ia und Ib in Abbildung 5.2 unten) stattfinden und kann unter Umständen zusätzlich den metastabilen Bereich durchlaufen und entsprechend auf der binodalen Kurven (IIa und IIb) enden. Es wird vermutet, dass diese Entmischung vor der Abscheidung der um 50 K – 150 K heißer gewachsenen Formationsschicht (FS, ca. 5,5 nm) stattfindet, wobei für letztere ein Indiumgehalt zwischen 0 %-20 % in der Gasphase zu verwenden ist [304, 307]. Die Phase hoher Indiumkonzentration nahe 100 % wird sich beim anschließenden Abdecken der Schicht mit GaN (Deckschicht (DS), ca. 13 nm) bei erneut höheren Temperaturen thermisch zersetzen, wogegen die Phase geringen Indiumanteils die Quantenpunkte bildet. Die Indiumkonzentration in den Quantenpunkten in der Festphase beträgt ungefähr 17,5 %. Zur Bestimmung wurde die Peak-Position in Photolumineszenzmessungen entsprechend Gleichung (1.12) ausgewertet. Aus  $\mu$ -PL Messungen konnte eine QD-Dichte im Bereich von  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  bis  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt werden. Eine wesentlich ausführlichere Beschreibung des Quantenpunktwachstums auch unter Berücksichtigung des Spannungszustandes und eine Analyse des Parameterraumes sind der in Kürze erscheinenden Dissertation von C. Tessarek [308] zu entnehmen.

Um die hier untersuchte Serie zu vervollständigen wurden zusätzlich Referenzproben mit Quantenfilmen als aktives Material hergestellt. Das Wachstum letzterer fand in allen Fällen im Bereich zwischen 1073 K – 1093 K (800 °C - 820 °C) in einer gemischten Stickstoff/-Ammoniakatmosphäre von 0,6 bei einem Reaktordruck von 93 kPa (700 Torr) statt. Die Gasphasenmischung der Gruppe-III-Ausgangsstoff wurde auf TMI/TMG=5,3 fest eingestellt, wobei die Indiumkonzentrationen in der Festphase über die Temperatur regelbar ist. Die Schichten weisen eine Dicke zwischen zwei und fünf Nanometern auf und die notwendige GaN-Zwischenschicht wird bei der gleichen Temperatur gewachsen.

### **Mantelschichten und dielektrische Spiegel**

Der elektrische Einschluss ist durch die Einbettung der InGaN Quantenfilme oder Quantenpunkte in Galliumnitrid bereits erfüllt. Für die Führung der elektromagnetischen Welle dienen die AlGaIn-Mantelschichten und die Spaltkanten oder gegebenenfalls die dielektrischen Spiegel. Bei einem Kantenemitter muss die Lichtpropagation in der Ebene, also senk-



**Abbildung 5.3:** (a) zeigt die Intensitätsverteilung einer Lasermode (bei einer Wellenlänge von 500 nm) über die einzelnen Schichten in Abhängigkeit von der Dicke der unteren Mantelschicht. Der Verlauf des Brechungsindex ist im unteren Bereich der Abbildung für alle drei Dicken schematisch dargestellt. Die Rechnungen basieren auf der vektoriellen Lösung der Maxwell-Gleichungen mittels der Ausbreitung der Eigenmoden in jeder Schicht und wurden in der Python-Programmiersprache [311] mit Hilfe des CAMFR-Paketes [312] durchgeführt. Für weitere Details siehe Text. In Teilbild (b) ist die Manteldicke gegen den Aluminiumgehalt aufgetragen. Die roten Vierecke repräsentieren Proben mit starker Rissbildung, Kreise und Kreuze stehen für Proben auf freistehendem GaN, die keine Rissbildung zeigten. Die Linie der konstanten Volumenspannung [313] dient der Führung des Auges für den zu erwartenden Verlauf.

recht zur Wachstumsrichtung erfolgen. Der Einschluss in  $c$ -Richtung basiert in einem sehr vereinfachten Modell auf der Totalreflexion des einfallenden Lichtes bei der Brechung an der Grenzfläche von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium. Mit  $n_{\text{GaN}} = 2,41$  [309, 310] und  $n_{\text{AlGaN}}(x = 0,08) = 2,37$  bzw.  $n_{\text{AlGaN}}(x = 0,1) = 2,36$  [310] bei einer Wellenlänge von 500 nm ergibt sich entsprechend aus dem Snell'schen Brechungsgesetz für den charakteristischen Grenzwinkel  $\alpha_g$  (zur Normalen)

$$\sin(\alpha_g) = \frac{n_{\text{AlGaN}}}{n_{\text{GaN}}} \Rightarrow \alpha_g = 78,3^\circ. \quad (5.7)$$

Damit erfahren nur die Lichtstrahlen totale Reflexion, die unter einem Winkel kleiner  $12^\circ$  zur Oberfläche einfallen, was im Wesentlichen durch den geringen Sprung im Brechungsindex zu erklären ist.

Um die Führung des Lichtes sorgfältiger zu behandeln muss seine Wellennatur berücksichtigt werden, und eine vektorielle Lösung der Maxwell-Gleichungen ist erforderlich um den Intensitätsverlauf der Moden im Material vorherzusagen. Der hier gewählte Ansatz basiert auf dem Modell der Eigenmodenausbreitung. Hierzu wird die Struktur entlang der Wachstumsrichtung in Schichten unterteilt, in denen sich der Brechungsindex nicht ändert. Für jede dieser Schichten kann das elektrische  $\vec{E}$  und magnetische Feld  $\vec{H}$  als eine

Summe der Eigenmoden  $\vec{E}_i, \vec{H}_i$  dargestellt werden [314]. Eine schnelle Umsetzung dieses Ansatzes gelingt mit der Programmiersprache Python [311] unter Verwendung des Paketes CAMFR (*CA*vity *MO*delling *FR*amework) [312]. In Abbildung 5.3(a) ist der Absolutbetrag des Realteils des elektrischen Feldes entlang der z-Richtung einer Laserstruktur für verschiedene Dicken des unteren Mantels aufgetragen. Die Abbildung beschränkt sich auf den wesentlichen Bereich um den Wellenleiter und vernachlässigt einen großen Teil des Substrates. Der Nullpunkt der Schichtdicke wurde zwecks besserer Übersicht ins Zentrum des Wellenleiterkernes gelegt. Der im unteren Teil der Abbildung skizzierte Verlauf des Brechungsindex für  $\lambda = 500$  nm soll die in den Simulationen verwendete Schichtfolge verdeutlichen. Zur Vereinfachung wurde auf dünne Schichten wie die Elektronensperrschicht und die QD-Lagen verzichtet, da sie nicht wesentlich zur Wellenführung beitragen. Den Abschluss der Struktur bildet auf beiden Seiten eine Luftschicht. Wie entsprechend der obigen Überlegungen zur Totalreflexion zu erwarten war, dringt das Feld der Lasermode(n) in die Mantelschichten hinein. Für die p-dotierten oberen Schichten stellt dies für reale Proben aufgrund der Übergänge zum Kontaktmetall und schließlich zur Luft mit den zugehörigen Sprüngen im Brechungsindex kein Problem dar. Auf der n-Seite wird in den Standardstrukturen der AG Hommel die Welle lediglich durch die 500 nm dicke  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ -Schicht geführt, danach folgen 330  $\mu\text{m}$  GaN bis der n-Metallkontakt und schließlich Luft die Schichten begrenzen. Wellenleiterkern und Substrat weisen folglich den gleichen Brechungsindex auf. Dies ist problematisch, da zum einen die geführten Moden ins Substrat hineinreichen und dort periodische Nebenmaxima ausbilden, wie es in Abbildung 5.3(a) exemplarisch an Hand der roten, gepunkteten Linie deutlich zu erkennen ist. Dies führt zu einer drastischen Absenkung des Einschlussfaktors  $\Gamma$  und kann unter Umständen den Laserbetrieb verhindern. Zum anderen kann sich eine Vielzahl von zusätzlichen Moden in dem großen Substratvolumen ausbilden. Letztere können wiederum teilweise in den Kern des Wellenleiters reichen und dort mit den Ladungsträgern oder den anderen Moden wechselwirken. Die Simulationen zeigen, dass die Nebenmaxima der Lasermode(n) mit der Schichtdicke der unteren Mantelschicht abnehmen. Ab einer Manteldicke von 1  $\mu\text{m}$  ist eine deutliche Reduktion der Wellenführung im Substrat festzustellen, ab 1,5  $\mu\text{m}$  bildet sich keine Intensität der Lasermode im Substrat aus. Natürlich annulliert eine dickere Mantelschicht nicht die anderen Moden im Substrat, wohl aber den Überlapp mit dem aktiven Bereich und die Einkopplung von Photonen in diese Moden.

Für die hier untersuchten Proben wurde daher die Dicke der unteren Mantelschichten vom Standardwert 500 nm [315] auf einen Mikrometer erhöht. Zusätzlich wurde eine Vergleichsprobe mit einer nochmals um 0,5  $\mu\text{m}$  erhöhten n-AlGaIn-Schicht hergestellt (siehe Tabelle 5.1). Eine Rissbildung in den Schichten wird entsprechend vorhergehender Erfahrungen, wie es in Abbildung 5.3(b) dargestellt ist, nicht erwartet. Es ist die Manteldicke gegen den Aluminiumgehalt aufgetragen, wobei die roten Vierecke Proben repräsentieren, die eine starke Rissbildung zeigen. Kreise und Kreuze stehen für Proben, die auf freistehenden GaN-Substraten unterschiedlicher Qualität gewachsen wurden. Beide zeigten keine Rissbildung. Die Linie der konstanten Volumenspannung dient der Kennzeichnung für den zu erwartenden Verlauf. Die kritische Schichtdicke für eine Rissbildung aufgrund von tensiler

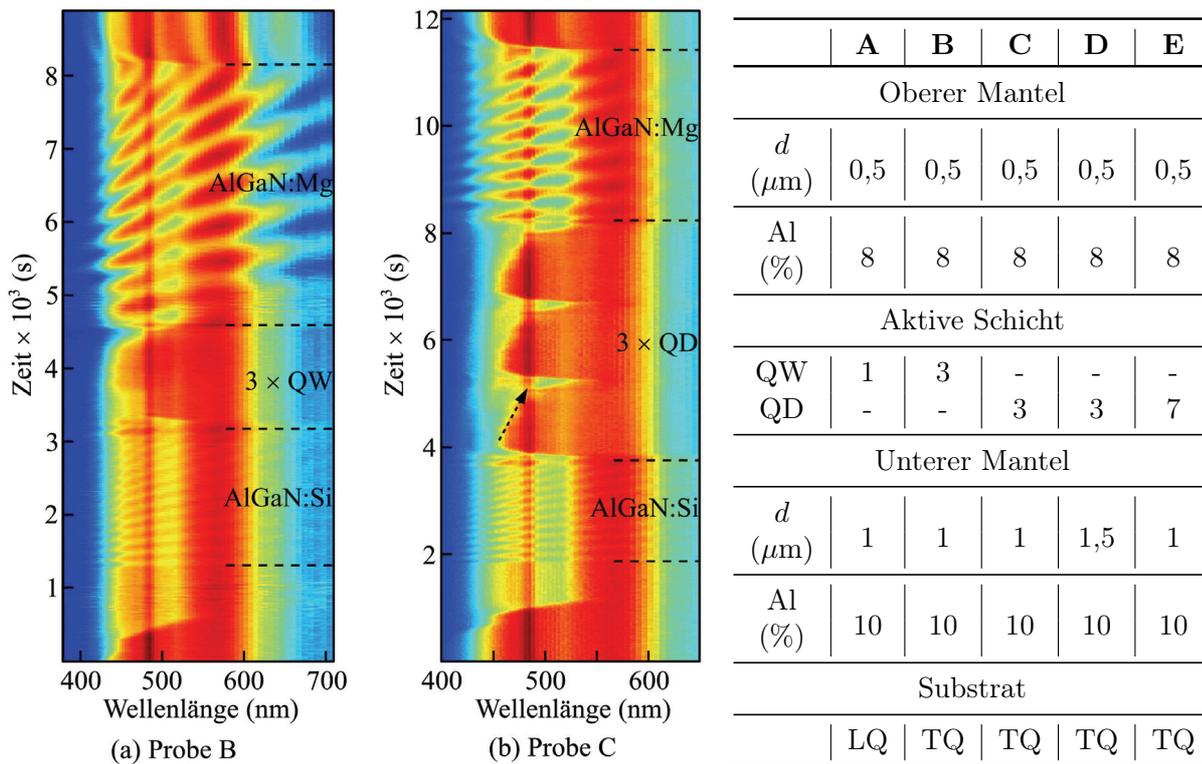
Verspannung liegt im Bereich um  $1,7 \mu\text{m}$  für 10 % Aluminium. Lediglich bei Probe D könnte dies aufgrund einer Gesamtdicke der beiden AlGaN-Schichten von  $2 \mu\text{m}$  zu Problemen führen.

Die Rückkopplung des Lichtes in die Struktur kann im einfachsten Fall über die Spaltflächen aufgrund des Brechungsindexsprunges von GaN zu Luft realisiert werden. Die damit erzielte Reflexion liegt im Bereich von 20 %-30 %. Eine Verbesserung auf 95 % auf der Rückseite und über 60 % auf der Vorderseite des Bauelementes wird in der AG Hommel über dielektrische Spiegel aus alternierenden  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  erreicht. Entsprechende Spektren der Spiegel können in den Arbeiten der AG Hommel [153, 316] eingesehen werden.

### **Probenübersicht**

Tabelle 5.1 fasst die wesentlichen Merkmale der untersuchten Proben zusammen. Die Serie ist so aufgebaut, dass sich jeweils zwei Proben in maximal einer Kenngröße unterscheiden. Das Hauptaugenmerk wurde auf einen Vergleich der aktiven Schichten gelegt. Die Abbildungen 5.4(a) und (b) zeigen jeweils die in-situ Reflektometrie für eine auf Quantenfilmen (B) und eine auf Quantenpunkten basierte Probe (C). Die Intensität ist farbkodiert über die gesamte Wachstumszeit und gegen die Wellenlänge aufgetragen. Rote Bereiche bedeuten eine hohe Intensität, blaue stehen für niedrige Werte. Die Proben unterscheiden sich nur in der aktiven Schicht, wohingegen der obere und untere Mantel für beide Proben identisch ist, was bedingt durch die unterschiedlichen Zeitskalen nicht sofort ersichtlich ist. In beiden Fällen wurde das gezeigte Reflektometriespektrum auf einem ebenfalls im Reaktor befindlichen, auf Saphir fundierten GaN-Template aufgenommen, da das Reflektometriesignal auf freistehenden Substraten aufgrund des schwachen Indexkontrastes stets gering ausgeprägt ist. Die Dickenoszillationen der schnell wachsenden AlGaN-Schichten sind für beide Proben deutlich zu erkennen, wobei der n-dotierte Mantel um einen Faktor 2,5 schneller aufgebracht werden kann. Die geringe Rate ist auf die schwierige p-Dotierung zurückzuführen, wobei die Parameter auf einen Kompromiss zwischen Schichtqualität und Dotierniveau basieren.

Ein Vergleich der aktiven Zonen macht den weit aufwändigeren QD-Wachstumsprozess deutlich. Die Abscheidung der einzelnen QW-Schichten ist in der Reflektometrie nur schwer zu verfolgen. Alle drei Quantenfilme sind inklusive der Zwischenschichten in ungefähr der Zeit eines einzelnen QD-Stapels aufgebracht. Für die Quantenpunkte sind die drei Zyklen deutlich separiert. Da das Maximum des Reflektometriesignals aufgrund einer Änderung des Brechungsindex mit steigender Temperatur zu höheren Wellenlängen schiebt, kann insbesondere das langsame Wachstum der GaN-Deckschicht (siehe Pfeil in Abbildung 5.4(b)) beobachtet werden. Sie wird während einer Temperaturrampe von 1093 K auf 1323 K ( $820^\circ\text{C}$  auf  $1050^\circ\text{C}$ ) abgeschieden und ist essentiell um die Quantenpunkte in der Struktur zu konservieren. Der folgende Einbruch im Reflektometriesignal ist mit dem erneuten Abkühlen auf 873 K zu erklären.



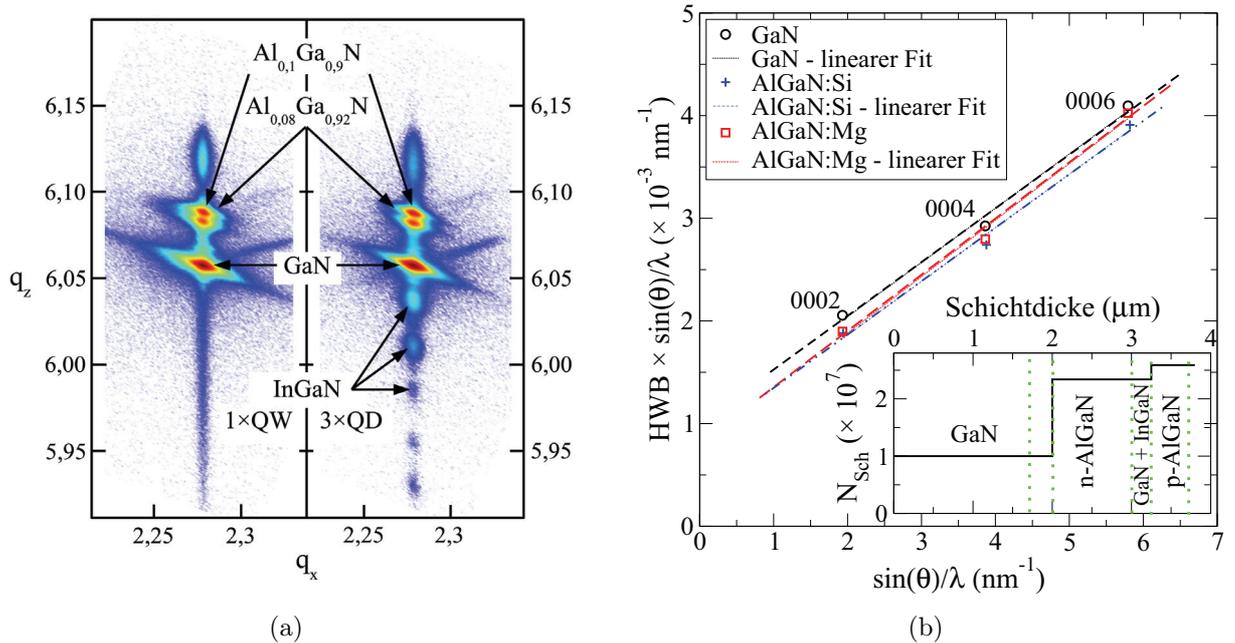
**Abbildung 5.4:** In den Abbildungen (a) und (b) sind jeweils die In-situ Reflektometrie-Signale farbkodiert (Rot bedeutet hohe Intensität, Blau niedrige) über die Wellenlänge für die gesamte Zeit des Wachstums aufgetragen. Die Abbildung (a) repräsentiert eine typische Quantenfilmstruktur, (b) ein Quantenpunktwachstum.

**Tabelle 5.1:** Probenübersicht. Es sind nur die wesentlichen Merkmale zusammengefasst, die allgemeine Probenstruktur ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Abkürzungen TQ und LQ geben die Substratqualität an und stehen für Transistorqualität bzw. Leuchtdiodenqualität. Im Anhang A.3 sind die Eigenschaften die freistehenden GaN-Substrate dokumentiert.

## 5.4 Strukturelle Analyse

Für eine strukturelle Analyse der Strukturen sind drei Faktoren von wesentlichem Interesse. Neben dem Spannungszustand der Struktur spielen die Kontrolle der Fadenversetzungsdichte in den AlGaIn-Schichten und die Qualität der prozessierten Kontakte eine Rolle. Die ersten beiden Punkte können mittels Röntgenuntersuchungen geklärt werden, für die Kontaktqualität wird ein Querschnitt durch eine prozessierte Probe mit dem SEM analysiert.

Abbildung 5.5(a) zeigt reziproke Gitterkarten um den  $10\bar{1}5$ -Reflex der Proben A (links) und C (rechts). Das hellste Maximum um  $q_z \approx 6,06$  ist dem freistehenden GaN-Substrat zuzuschreiben, welches mit dem Wellenleiterkern und der hochdotierten GaN-Kontaktschicht



**Abbildung 5.5:** (a) Es sind vergleichend zwei reziproke Gitterkarten um den  $10\bar{1}5$ -Reflex gezeigt. Die linke Karte entstammt einer Messung an der Einfachquantenfilmprobe A, hingegen wurde die rechte Karte an Probe C (drei Quantenpunktstapel) aufgenommen. Die Intensität ist farbko-diert dargestellt, Rot bedeutet eine hohe Zählrate, Blau (bzw. weiß) eine niedrige. (b) Williamson-Hall-Auftragungen für die Schichten der Probe C. Dazu wurden  $\omega$ -Kurven zu ausgewählten 000l-Reflexen aufgenommen und die HWB entsprechend gegen die Reflexnummer aufgetragen. Die Linien entsprechen den Ausgleichgeraden.

überlagert ist. Die Reflexe der beiden AlGaN-Schichten mit 8% und 10% Aluminium sind deutlich separiert zwischen  $q_z = 6,08$  und  $q_z = 6,09$  zu erkennen. Sie liegen auf der  $\gamma_1$ -Linie (siehe Abschnitt 2.2.5) und sind daher pseudomorph zum GaN-Substrat gewachsen. Dies steht im Einklang mit der sehr geringen Anzahl von Rissen, die unter dem optischen Mikroskop zu erkennen sind und entspricht den Erwartungen. Für die Probe D ist der Reflex der dickeren unteren Mantelschicht leicht in Richtung größerer  $q_x$ -Werte verzerrt (hier nicht dargestellt), was auf eine beginnende Relaxation der Schicht hindeutet. Mit bloßem Auge sind weiterhin keine Risse auf der Probe erkennbar, im optischen Mikroskop sind hingegen einige kleinere Risse auszumachen. Aus struktureller Sicht ist somit eine Schichtdicke von einem Mikrometer anzustreben.

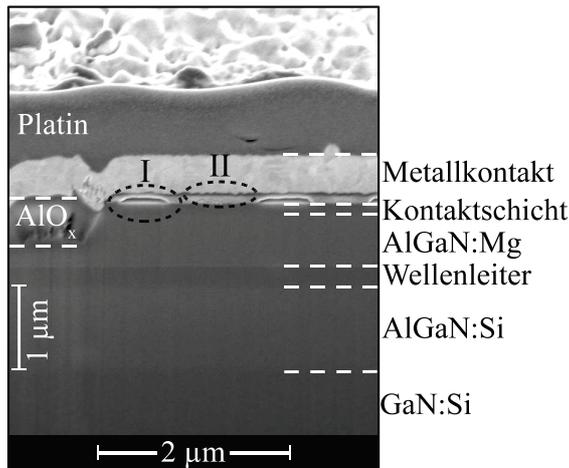
Neben der möglichen Rissbildung spielt die Dichte der Schraubenversetzungen eine wichtige Rolle. Beim Wachstum (auf freistehenden Substraten) sollte stets die Erhaltung der guten Kristallqualität im Vordergrund stehen. Die Abbildung 5.5(b) zeigt vergleichend Williamson-Hall-Auftragungen für das Substrat und die beiden AlGaN-Mantelschichten. Die eingezeichneten Punkte resultieren aus den Halbwertsbreiten der HRXRD  $\omega$ -Kurven (engl.: rocking curve) um die 0002-, 0004- und 0006-Reflexe der jeweiligen Schicht. Die

Ausgleichsgeraden ergeben sich aus einer linearen Anpassung an diese Werte (siehe Abschnitt 2.2.5). Die Schraubenversetzungsdichte eines Substrates der TQ-Güte wird vom Hersteller mit  $1 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$  beziffert. Die hier bestimmten Werte für das Substrat sind mit  $N_{\text{Sch}}^{\text{GaN}} = (2,39 \pm 0,05) \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$  unwesentlich größer. Als Grund für diesen leichten Anstieg kann eine Verbreiterung der  $\omega$ -Kurven durch die Beiträge des Wellenleiterkernes und der abdeckenden hochdotierten GaN-Kontaktschicht ausgemacht werden<sup>2</sup>. Die Verschlechterung der Qualität dieser beiden Schichten ist direkt an die Qualität der unterliegenden AlGaN-Lagen gekoppelt. Für die untere, einen Mikrometer dicke n-dotierte  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ -Mantelschicht wurden mit  $N_{\text{Sch}}^{\text{n-AlGaN}} = (2,34 \pm 0,05) \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$  nur leicht kleinere Werte gemessen. In diesem Zusammenhang von einer Erhöhung der Schraubenversetzungsdichte mit Bezug auf perfekte Schraubenversetzungen zu sprechen, ist nicht ganz korrekt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sich in der AlGaN-Schicht z.B. aufgrund von Verspannungen Gitterfehlpassungsversetzungen bilden und diese anschließend in Fadenversetzungen entlang der Wachstumsrichtung übergehen. Die so entstehenden geschwungenen Versetzungen (z.B. Frank-Teilversetzungen mit Burgersvektor  $\frac{1}{2}[0001]$  die an Stapelfehlern nukleieren [34, 183]) oder Versetzungsschleifen [317] (mit Burgersvektor  $[0001]$ ) besitzen ein Gitterfehlpassungssegment (engl.: misfit segment), das in der Wachstumsebene liegt, und ein Fadensegment (engl.: threading segment), das in Wachstumsrichtung verläuft. Ferner haben auch andere Teilversetzungen, z.B. Frank-Versetzungen mit Burgersvektor  $\frac{1}{6}[20\bar{2}3]$  [34, 183] einen Einfluss auf die Linienbreite der symmetrischen Reflexe. Allgemein können alle (Teil-)Versetzungen, die die  $\{0001\}$ -Ebenen stören, die Linienbreiten der Röntgenreflexe beeinflussen. Da anhand der vorliegenden Röntgendaten eine Unterscheidung der Versetzungstypen nicht möglich ist, findet an dieser Stelle der Terminus der Schraubenversetzungsdichte verallgemeinert Verwendung. In diesem Zusammenhang führt die Magnesium-Dotierung des oberen Mantels ebenfalls zur Bildung weiterer Schraubenversetzungen. Aus den Reflexen (Rechtecke, rote gestrichelte Linie) der  $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ -Lagen folgt eine Dichte von  $N_{\text{Sch}}^{\text{p-AlGaN}} = (2,59 \pm 0,05) \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$ . Der Inset in Abbildung 5.5(b) gibt den Verlauf der Kristallqualität entlang der Wachstumsrichtung an, wobei für das Substrat der Herstellerwert angenommen wurde. Insgesamt sind die beobachteten Änderungen gering, sodass die Kristallqualität in erster Näherung beim Wachstum erhalten bleibt. Im Vergleich zu heteroepitaktisch gewachsenen Proben auf Saphir sind die gefundenen Werte fast zwei Größenordnungen besser.

Die Bereiche unterhalb der ausgeprägten GaN-Reflexe in Abbildung 5.5(a) werden durch die aktiven InGaN-Schichten dominiert. Der Einfach-Quantenfilm ist in dieser Auftragung nicht klar zu erkennen, wogegen das schwache Maximum bei  $q_z = 6,035$  und die zugehörigen Satelliten dem Dreifach-QD-Stapel zugeordnet werden kann. Letztere sind im Einklang mit der Periode der Quantenpunktstapel von 20 nm (NS+FS+DS). Auf die weiteren strukturellen Eigenschaften der Quantenpunkte wird im Zusammenhang mit den Elektrolumineszenzmessungen (Abschnitt 5.5) kurz eingegangen. Eine detaillierte Analyse kann in

---

<sup>2</sup>Eine Messung an einem unbewachsenen Substrat wurde nicht vorgenommen. Eine unnötige Kontamination der Oberfläche dieser teuren Substrate sollte vermieden werden.



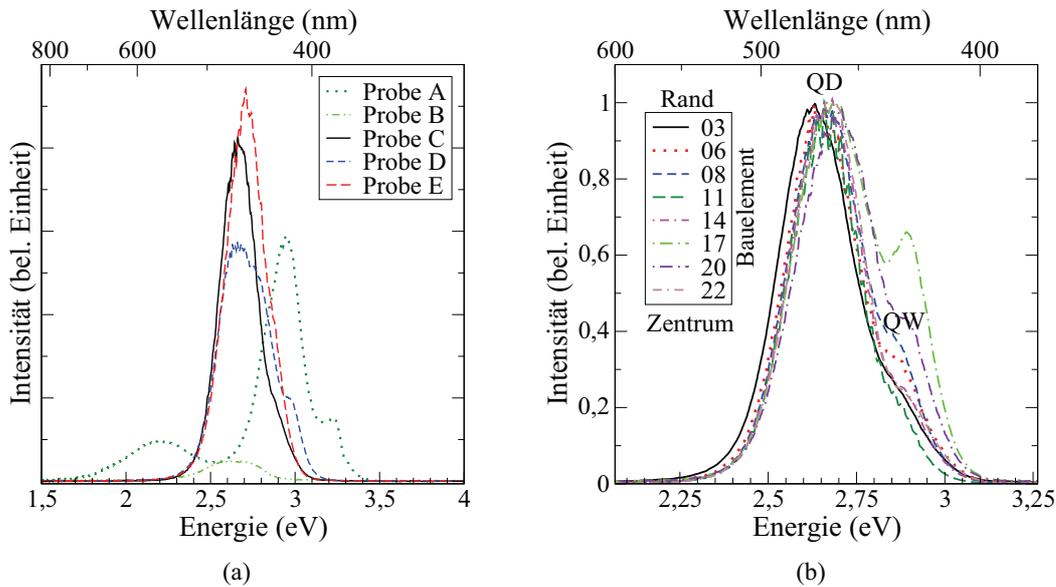
**Abbildung 5.6:** Es ist ein Querschnitt durch den Steg einer vollständig prozessierten Probe gezeigt (Aufnahme: J. Ebeling). An Hand des Kontrastes der SEM-Aufnahme sind die einzelnen Schichten entsprechend der Beschriftung zuzuordnen. Der Steg selbst wird auf der linken Seite durch  $\text{AlO}_x$  begrenzt. Die Ellipsen I und II markieren zwei Problembereiche in der Prozessierung (siehe Text).

den Artikeln [307, 318] und weiteren Arbeiten der AG Hommel [308] gefunden werden.

Neben der Qualität der Epitaxie-Schichten spielt die Prozessierung der Proben eine ebenso wichtige Rolle. Die Abbildung 5.6 zeigt einen mittels der FIB erstellten Querschnitt durch ein vollständig prozessiertes Bauteil. Die oben beschriebene Schichtfolge ist an Hand der Intensitätskontraste gut nachvollziehbar. Die abdeckende Platinlage wird zum Zwecke einer glatten Schnittkante vor dem Ionenstrahlschneiden deponiert. Ferner wird dadurch eine klare Begrenzung für die oberste Probenschicht geschaffen, welche sonst aufgrund von Abrundung und Redeposition schwer auszumachen ist. Drei Probleme lassen sich identifizieren: Die Aluminiumoxid-Schicht ( $\text{AlO}_x$ ) ist im unteren Bereich von kleinen Poren oder Lufteinschlüssen durchsetzt. Dies kann zu einer verminderten Haftung führen oder es besteht bei unzureichender Schichtdicke keine vollständige elektrische Isolierung und es kann zu Leckströmen kommen. Die beiden Ellipsen I und II markieren die Problembereiche bei der Metallauftragung. Im Bereich I ist ein Loch in der ersten Nickel-Gold-Schicht zu erkennen, zwei weitere befinden sich im Bereich der gestrichelten weißen Linien. Für diesen Ausschnitt decken sie fast 50 % des Steges ab. Hinzu kommt die durchgehende breite Lücke (Ellipse II) zwischen der ersten ca. 80 nm dicken Goldschicht des Steges und der ca. 500 nm dicken Goldlage des großflächigen Kontaktes. Idealerweise sollte sich hier eine durchgängige Legierung ohne Einschlüsse oder Grenzflächen bilden. Ob dies mit einer Verschmutzung der Tiegel in der Aufdampfanlage oder einem Heizschritt für die Legierung zusammenhängt, bleibt noch zu untersuchen. Alle aufgeführten Probleme sind mögliche Ursachen für die relativ hohe Ausfallsquote der Bauelemente.

## 5.5 Elektro-optische Analyse

Die Erhaltung der Quantenpunkte innerhalb der Laserstruktur ist neben den eigentlichen optischen Eigenschaften eine der wesentlichen Herausforderungen. Zwar fehlt ein direkter



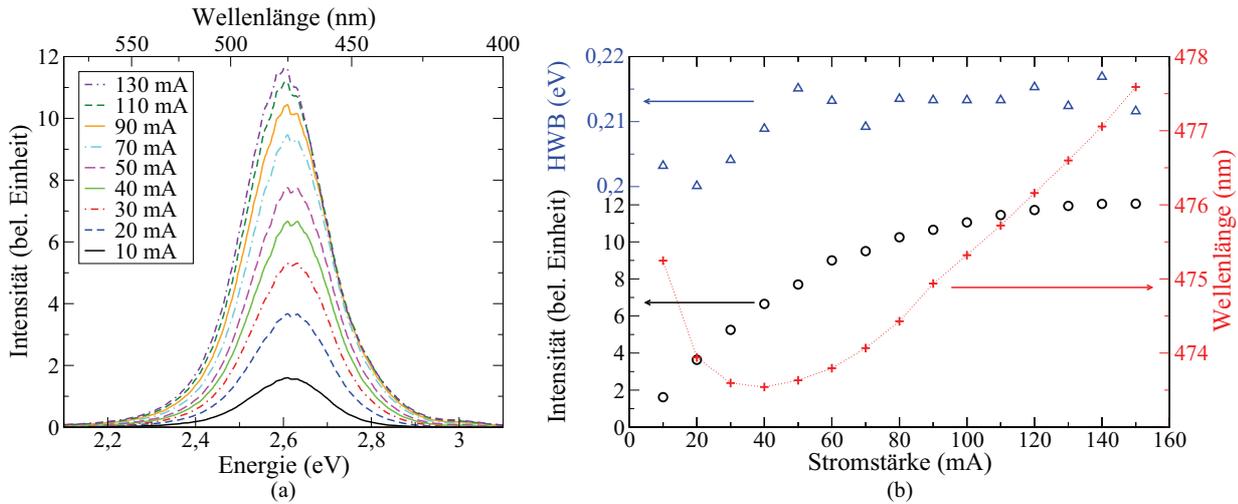
**Abbildung 5.7:** Teilbild (a) zeigt die EL-Spektren der Proben A bis E unter vergleichbaren Betriebsparametern ( $1,2 \text{ kAcm}^{-2} - 1,8 \text{ kAcm}^{-2}$ ) und bei Raumtemperatur. (b) zeigt normierte Spektren unterschiedlicher Bauelemente der Probe C.

Nachweis für die Quantenpunkte in den Laserstrukturen, jedoch stimmt die Emissionwellenlänge der Bauelemente sowohl in der Photo- als auch der Elektrolumineszenz mit Vergleichsproben überein. Für letztere wurden die Quantenpunkte auf GaN-Templates, also GaN-Pufferschichten auf Saphir, abgeschieden und anschließend ebenfalls langsam während einer Temperaturrampe mit einer GaN-Deckschicht überwachsen. Der essentielle Wachstumsschritt zur Konservierung der Quantenpunkte in der Struktur ist identisch zu den hier vorgestellten Proben. Für diese Vergleichsproben konnten in der PL scharfe Einzellinien [300, 319] beobachtet und die Quantenpunkte im TEM [318] nachgewiesen werden. Das PL-Spektrum der Laserdioden (hier nicht präsentiert) zeigt ebenfalls die dort gefundene charakteristische Quantenpunktbande zwischen 470 nm und 485 nm. Diese ist aufgrund der dicken oberen Mantelschicht nur schwach ausgeprägt, wogegen das Spektrum durch die DAP-Emission (oder Magnesium-korrelierte Emission) um 3,2 eV dominiert wird. Zugehörige EL-Spektren sind in Abbildung 5.7(a) im Vergleich mit den QW-Proben gezeigt. Sie wurden bei vergleichbaren Anregungsdichten im Bereich von  $1,2 \text{ kAcm}^{-2} - 1,8 \text{ kAcm}^{-2}$  und im gleichen Messablauf aufgenommen, womit die Intensitäten zumindestens qualitativ vergleichbar sind. Die Emission aller QD-Proben (C-E) ist ebenso wie die der 3-fach QW Probe B um 485 nm zentriert. Lediglich Probe A (einfacher Quantenfilm) emittiert bei kürzeren Wellenlängen um 430 nm. Die höherenergetische Schulter dieses Peaks liegt im Bereich der DAP Rekombination oder thermisch angeregter Magnesiumzustände, die auch in anderen p-dotierten Schichten bereits in EL-Messungen beobachtet wurde [320, 321]. Die grün-gelbe Emission dieser Probe A um 580 nm wird entsprechend ebenfalls der Magnesium Dotierung zugeschrieben. Eine Phasenseparation wird aufgrund der hohen Temperaturen ausgeschlossen.

Ein Vergleich der drei QD-Proben mit der Probe B zeigt eine höhere Lumineszenzausbeute der Quantenpunkte bei Raumtemperatur (RT). Da die Anregungsstromdichten nicht übereinstimmen ist diese Aussage allein anhand dieses Graphen heikel, jedoch war die Probe B bei allen Messungen wesentlich dunkler und instabiler als die Quantenpunktproben. Im Zusammenhang mit den Lichtleistungsmessungen auf Seite 148 wird dieser hier an Einzelproben gefundene Trend bestätigt. Aus PL-Messungen ist bekannt, dass für Quantenfilme die Lichtausbeute bei Raumtemperatur drastisch gegenüber der Lumineszenz bei tiefen Temperaturen (TT) abfällt. Hingegen weisen Quantenpunkte aufgrund des besseren Einschlusses deutlich höhere RT/TT-Verhältnisse auf [307]. Untersuchungen von Osram Opto-Semiconductors zeigen ebenfalls, dass eine hohe interne Quanteneffizienz für Quantenfilme bei Wellenlängen um 500 nm auf *c*-orientierten Substraten nur schwer zu erreichen ist [286]. Alle Quantenpunktproben waren hingegen bei diesen Parametern stabil. Ein Vergleich der Intensitäten untereinander ist an dieser Stelle noch schwierig, da es sich um Einzelmessungen handelt.

Die Abbildung 5.7(b) vergleicht einige charakteristische, normierte Spektren unterschiedlicher Bauelemente der Quantenpunktprobe C. Alle Spektren stammen vom gleichen Barren, wobei mit steigender Nummer der Abstand vom Probenrand zunimmt. Neben einem leichten Schieben der maximalen Emissionwellenlänge sind die Peaks durch eine unterschiedlich stark ausgebildete, höherenergetische Schulter bei 430 nm geprägt. Diese kann aufgrund der energetischen Position nicht mit Defekten korreliert werden und ist daher ebenfalls einer InGaN Emission zuzuweisen. In der Tat haben TEM Untersuchungen an Proben, die mit vergleichbaren Temperaturrampen hergestellt wurden, gezeigt, dass sich oberhalb der Quantenpunktschicht im Abstand von 3 nm – 6 nm ein Quantenfilm ausbildet [307]. Dies deutet daraufhin, dass sich die hochindiumhaltigen Inseln, die auf den Oberflächen von unbedeckten Quantenpunktproben im AFM und SEM sichtbar sind [307] während der Abscheidung der temperaturgerampten GaN-Deckschicht auflösen. Die so freigegebenen Indiumatome können lateral und vertical nahe der Wachstumsfront diffundieren, bis sie endgültig in Abhängigkeit von der Temperatur in den Kristall eingebaut werden oder desorbieren. Am Abstand zwischen QD- und QW-Schicht kann eine Temperatur um 1073 K – 1093 K (800 °C – 820 °C) abgeschätzt werden. Dies entspricht ungefähr der Temperatur für die hier diskutierten Quantenfilm-basierten Laserdioden. Die Anwesenheit zusätzlicher Quantenfilme würde sich doppelt negativ auf die Leistungsdaten der Laserdioden auswirken, da sie in Konkurrenz zu den Quantenpunkten bzgl. des Ladungsträgereinfanges stehen und räumlich von diesen getrennt sind. Ferner emittieren sie bei einer durch den Wellenleiter suboptimal unterstützten Wellenlänge (siehe Seite 133). Die Elektrolumineszenzresultate deuten allerdings darauf hin, dass die Ausbildung des zusätzlichen Quantenfilms über die Probe hinweg variiert bzw. der Indiumgehalt fluktuiert. Es ist möglich Bauelemente ohne bzw. mit einer sehr schwachen Schulter im EL-Spektrum zu finden. Auf diese Bauelemente wird sich im Folgenden konzentriert.

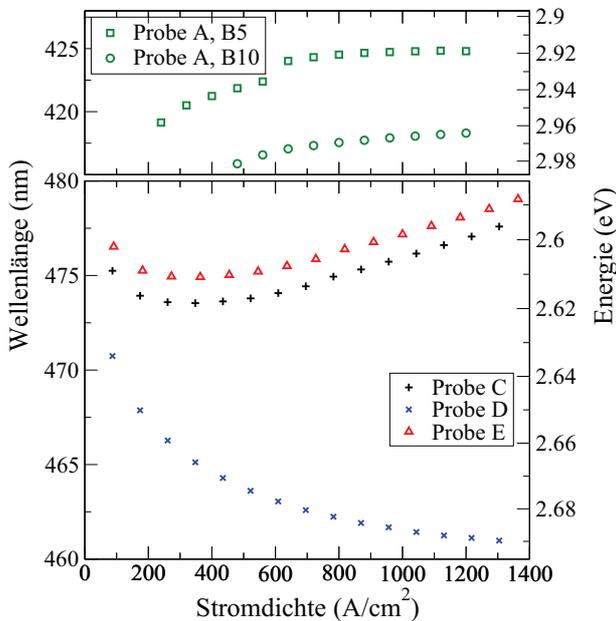
Das Emissionsverhalten der Laserdioden mit steigender Stromdichte gibt wesentliche Informationen über die Güte der Kontakte und der Epitaxieschichten. In Abbildung 5.8(a) sind



**Abbildung 5.8:** (a) Elektrolumineszenzspektren eines Bauelementes mit einem  $10\ \mu\text{m}$  Injektionsstreifen der Probe E bei unterschiedlichen Anregungsströmen (DC). Im Teilbild (b) ist die Auswertung der Spektren aus (a) bzgl. der Halbwertsbreite, der Lichtausbeute und der Position des maximalen Wellenlänge dargestellt.

exemplarisch Spektren eines Bauelementes der Probe E für verschiedene Anregungsströme (DC) im Bereich von  $10 - 150\ \text{mA}$  dargestellt. Der Injektionsstreifen des Probenstückes weist eine Breite von  $10\ \mu\text{m}$  auf und die Spektren wurden innerhalb kurzer Zeit (ca. 1-2 Minuten) nacheinander ohne Pause mittels des Ocean Optics HR4000 Spektrometers aufgenommen. Für die Analyse der Spektren wurden Gaußsche Anpassungskurven an die Hauptmaxima gelegt. Die integrierte Intensität steigt zunächst linear mit dem Anregungsstrom an, knickt bei ca.  $60\ \text{mA}$  ab und läuft anschließend langsam in die Sättigung. Dieser Trend ist in der Auftragung der Intensität (offene Kreise) gegen die Stromstärke in der Abbildung 5.8(b) gut zu erkennen. Die Halbwertsbreite (Dreiecke) ist mit  $0,215\ \text{eV}$  über einen weiten Bereich der Anregung konstant und zeigt nur für kleine Stromstärken bis ca.  $40\ \text{mA}$  um bis zu  $15\ \text{meV}$  geringere Werte. Diese Marke von  $40\ \text{mA}$  ist gleichzeitig der Wendepunkt im Verlauf der maximalen Emissionswellenlänge (Kreuze in Abb. 5.8(b)). Unterhalb dieses Wertes ist eine Blauverschiebung um  $2\ \text{nm}$  festzustellen, was in guter Übereinstimmung mit einer Veröffentlichung über in LEDs integrierte Quantenpunkte [322] steht. Ein möglicher Grund für die Blauverschiebung könnte eine zunehmende Besetzung (band-filling) der lokalisierten Quantenzustände mit Ladungsträgern sein. Oberhalb des Wendepunktes schiebt das Emissionsmaximum von  $473,5\ \text{nm}$  nach  $477,5\ \text{nm}$  über einen Bereich von  $100\ \text{mA}$ . Diese Rotverschiebung kann mit einer Erwärmung des Bauelementes erklärt werden, wonach die Bandlücke zu geringeren Energien schiebt (siehe Varshni Formel (1.13)). Die Erwärmung der Probe kann gleichzeitig für den beobachteten Sprung in der Halbwertsbreite verantwortlich sein, da die Spektren bei höherer Anregungsdichte eine ganz leichte Schulter auf der hochenergetischen Seite aufweisen. Diese liegt zwar unterhalb der halben maximalen Intensität, sorgt jedoch grundlegend für eine leichte Deformation. Die Unterschiede in der Halbwertsbreite zwischen einer einfachen und einer auf zwei Gausskurven

basierenden Anpassung liegen im Bereich von knapp 10 meV und sind damit sehr gering. Dennoch könnte die Schulter auf die Aktivierung der Quantenfilme hindeuten.



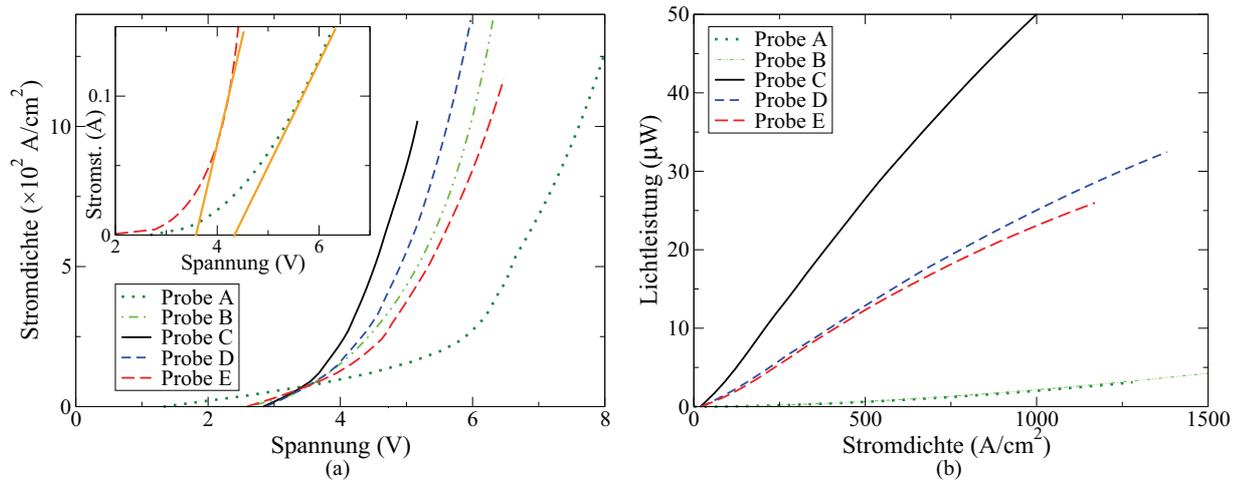
**Abbildung 5.9:** Analyse der Spektren der Proben A und C-E bzgl. des Schiebens der maximalen Wellenlänge mit steigender Stromdichte.

durch eine gute Kontaktcharakteristik als auch durch Leckströme erklärt werden.

Ein qualitativer Vergleich der Abhängigkeit des Emissionsmaximums von der Anregungsdichte für die Proben A und C-E ist in Abbildung 5.9 gezeigt. (Die Bauelemente der Probe B erwiesen sich als sehr instabil, womit eine vergleichbare Auswertung schwierig ist.) Der charakteristische Verlauf zwischen Quantenpunkten und dem Quantenfilm ist grundlegend verschieden. Der Quantenfilm schiebt über den gesamten Bereich ins Rote, was sowohl mit der Temperatur als auch mit dem QCSE korreliert werden kann. Sämtliche Quantenpunktproben zeigen hingegen zunächst eine Blauverschiebung, die mit steigender Stromdichte und damit Bauteiltemperatur durch eine Rotverschiebung überlagert wird. Insbesondere die Probe D zeigt im betrachteten Bereich nur eine Abnahme der Wellenlänge mit steigendem Strom, was auf eine geringere Erwärmung hindeutet. Dies kann sowohl

### L-I- und I-V-Charakteristiken

Anhand der Strom-Spannungskennlinien können erste Aussagen über die Qualität der Dotierung und den Übergang vom Halbleiter zum Metall gemacht werden. Abbildung 5.10(a) zeigt entsprechende I-V-Kennlinien für die Proben A-E bei Stegbreiten von  $10 \mu\text{m}$ . Jede der Kurven repräsentiert den geglätteten Durchschnitt der Messungen im Dauerbetrieb an 9 Bauelementen, wobei jede Messung drei Mal wiederholt wurde. Defekte und instabile Bauelemente wurden nicht berücksichtigt. Die Proben B-E zeigen vergleichbare Strom-Spannungscharakteristiken, wobei berücksichtigt werden muss, dass für die Quantenfilm-basierte Probe B die Anzahl der defekten Bauelemente um einen Faktor 3-4 höher ist. Im Mittel zeigen diese Proben Einschaltspannungen um 4 V. Die besten erzielten Werte stammen von den QD-Proben und liegen im Bereich von ca.  $3,5 \text{ V} - 4 \text{ V}$ , wie anhand des Schnittpunktes der Sekanten mit der Abszisse im Inset der Abbildung 5.10(a) zu erkennen ist. Dort sind die Charakteristiken der jeweils besten Bauelemente der Proben A und E aufgetragen. Die QW-Probe A beginnt hingegen erst bei einer Spannung von  $4,5 \text{ V}$ , im Mittel sogar erst oberhalb von  $6 \text{ V}$ , zu leuchten. Die Unterschiede im differentiellen Widerstand



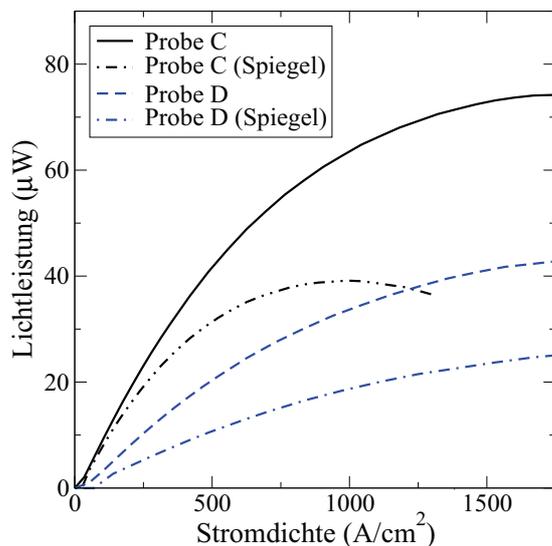
**Abbildung 5.10:** (a) Es sind Strom-Spannungs-Kennlinien der Proben A-E mit Stegbreiten von  $10 \mu\text{m}$  für den Dauerbetrieb (DC) gezeigt. Das Inset zeigt Messungen an einzelnen Proben. Teilbild (b) zeigt Lichtleistung-Strom Charakteristiken der Proben, jeweils mit  $10 \mu\text{m}$  Stegbreite. (Messung J. Ebeling)

sind mit  $7,5 \Omega$  für Probe C bzw. E und ca.  $20 \Omega$  für Probe A entsprechend deutlich. Mögliche Erklärungen dieser Trends (schlechtere Einschaltspannung und hohe Ausfallquote) sind entweder die geringerwertige Qualität des Substrates für Probe A oder die allgemein bessere Epitaxie der QD-basierten aktiven Region für um  $500 \text{ nm}$  emittierende Bauelemente.

Die Lichtleistungs-Stromdichte-Charakteristiken in Abbildung 5.10(b) bestätigen diesen Qualitätsunterschied deutlich. Es sind geglättete Mittelwerte von Messungen an verschiedenen Barren und Bauelementen der Proben A-E gezeigt. Der Lichtleistungsmesskopf wurde stets unmittelbar vor einer der Laserfacetten positioniert, sodass die angegebenen Werte nur maximal 50% der Gesamtleistung darstellen. Die Verluste an den Seitenwänden sind dabei noch nicht berücksichtigt. Die Abbildung zeigt deutlich, dass die QW-Proben bzgl. der Lichtausbeute nicht konkurrenzfähig sind. Zwar steigt die Lichtleistung über den gesamten gemessenen Bereich ohne ein Anzeichen von Sättigung an, jedoch ist sie um fast eine Größenordnung geringer im Vergleich zu den Quantenpunktproben. Berücksichtigt man ferner die im Vergleich zum Gruppe-III-Arsenid-System ( $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [323]) geringe Quantenpunktdichte im Bereich von  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  bis  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , wird dieser Unterschied noch deutlicher. Beim Vergleich der beiden QW-Proben untereinander ist kein Einfluss der Quantenfilmanzahl auf die Lichtausbeute im LED-Betrieb bei einer Vernachlässigung der unterschiedlichen Emissionswellenlängen feststellbar.

Die mit Abstand größte Lichtleistung und den steilsten Anstieg der Kurve zeigt die Probe C mit 3 Quantenpunktschichten. Die beiden anderen QD-Proben D und E erreichen z.B. bei einer Anregungsstromdichte von  $1 \text{ kA/cm}^2$  nur knapp die Hälfte der Ausgangsleistung der Probe C. Dies kann im Falle der Probe D mit der dickeren unteren Mantelschicht erklärt werden, die entsprechend der Röntgenresultate leicht relaxiert ist und unter dem Mikro-

skop betrachtet eine deutliche Rissbildung zeigt (siehe Abschnitt 5.4). Risse die senkrecht zur Oberfläche verlaufen reduzieren den lateralen Stromfluss und wirken sich negativ auf den Ladungsträgertransport aus. Ferner können Ladungsträger an den Rissen nichtstrahlend rekombinieren und die Qualität der aktiven Regionen wird aufgrund der vertikalen Ausdehnung der Risse negativ beeinflusst. Im Falle der Probe E liegt die Erklärung in der hohen Anzahl der aktiven Schichten. Es muss davon ausgegangen werden, dass die trägen Löcher nicht sämtliche QD-Lagen erreichen. Eine nicht vollständige Ladungsträgerinversion einzelner QD-Stapel senkt die Lichtausbeute aufgrund der Absorption der Photonen im Wellenleiter. Bei den Proben D und E ist folglich nicht mit stimulierter Emission zu rechnen. Für die Probe C hingegen steigt die Lichtleistung für den Großteil der Bauelemente kontinuierlich an und das Einsetzen der Sättigung ist noch nicht zu erkennen (siehe Abbildung 5.10(b)). Der Betrieb der Proben bei höheren Stromdichten führte jedoch in der Regel zum Verlust der Bauelemente. Auch die Verwendung von dielektrischen Spiegeln brachte nicht den gewünschten Erfolg.



**Abbildung 5.11:** Einfluss der dielektrischen Spiegel auf die Lichtausbeute der Laserstrukturen. Hier nur für die Proben C und D dargestellt.

In Abbildung 5.11 ist ein Vergleich der Lichtleistung an einem Bauelement vor und nach der Verspiegelung (siehe Seite 139) für die Proben C und D dargestellt. Das hier ausgewählte Bauelement der Probe C zeigt zwar entgegen der vorherigen Proben auch ohne Spiegel eine erste Sättigung, ließ sich jedoch bei deutlich höheren Stromdichten betreiben. Ferner ist der gesamte Verlauf der L-I-Kurve vor dem Abscheiden der dielektrischen Spiegel vergleichbar zu älteren QW-basierten Proben, die in verspiegelter Form anschließend Lasing zeigten [94, 137]. Bei kleinen Stromdichten entspricht der Vergleich zwischen verspiegelter und unverspiegelter Probe den Erwartungen. Solange sich die Proben im Bereich der spontanen Emission befinden, muss die Lichtleistung im verspiegelten Fall geringer ausfallen, da ein Großteil des elektromagnetischen Feldes in die Struktur zurück reflektiert wird. Nach Erreichen der stimulierten Emission sollte dann jedoch die Lichtleistung deutlich ansteigen. Dies konnte leider nicht beobachtet werden. Vielmehr sättigen die Strukturen früh ab und die Intensität sinkt teilweise wieder. Ein Grund hierfür könnte die problematische Deposition der SiO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Schichten sein. Eine gezielte Deposition auf die Bruchkanten ist mit dem derzeitigen Aufbau nahezu unmöglich. Häufig werden auch die Ober- und Unterseite der Probe mit diesen Isolatoren bedampft, was die elektrischen Eigenschaften der Bauelemente negativ beeinträchtigt und zusätzliche thermische Probleme zur Folge hat.

Wie bereits auf Seite 134 dargelegt war eine Reduktion der Stegbreite im Rahmen dieser Arbeit nur begrenzt möglich. Stegbreiten unter  $6\ \mu\text{m}$  konnten nicht realisiert werden. Die Bauelemente der ersten Versuchsreihe mit  $6\ \mu\text{m}$  Stegen sind größtenteils instabil und leiden stark unter Leckströmen. Eine zweite und dritte Versuchsreihe zeigte bereits einige kleine Verbesserungen, die in der Diplomarbeit [153] dargestellt sind. Neben den hier präsentierten Messungen wurden ferner zahlreiche Proben unter gepulster Anregung betrieben. Wesentliche neue Erkenntnisse konnten dabei nicht erzielt werden.

## 5.6 Zusammenfassung und Ausblick

Das grundlegende Konzept der Integration der temperatursensiblen Quantenpunkte in eine Laserstruktur mit doppeltem Einschluss konnte demonstriert werden. Die Konservierung des Quantenpunktensembles gelingt mittels einer GaN-Abscheidung während der notwendigen Temperaturerhöhung von  $1093\ \text{K}$  ( $820\ ^\circ\text{C}$ ) auf  $1323\ \text{K}$  ( $1050\ ^\circ\text{C}$ ). Nach der Epitaxie dieser Schicht bleiben die Quantenpunkte auch während des Wachstums der oberen Mantelschicht stabil. Der direkte Beweis für Quantenpunkte in diesen Laserstrukturen mittels TEM etc. steht noch aus, allerdings gibt der Vergleich der Photolumineszenzspektren zusammen mit den TEM-Kenntnissen an einer mit einer dünnen Hochtemperatur-Deckschicht abgeschlossenen Probe ein konsistentes Bild. Die Elektrolumineszenz der Proben tritt im gleichen blau-grünen Wellenlängenbereich ( $470\ \text{nm} - 485\ \text{nm}$ ) wie die PL auf und ist stabil unter üblichen LED-Betriebsparametern. Die Wellenlänge der Emission schiebt mit steigender Anregungsdichte zunächst zu höheren und bei Erwärmung des Bauelementes anschließend zu niedrigeren Energien. Dies steht im Gegensatz zur untersuchten Quantenfilmprobe, die durchgehend eine Rotverschiebung zeigte. Insgesamt sind die QD-basierten Proben wesentlich stabiler und weisen gegenüber den Quantenfilmproben deutlich höhere Lichtleistungen bei vergleichbaren Stromdichten auf.

Auch innerhalb der Quantenpunktproben kann ein deutlicher Trend gesehen werden. Das Optimum dieser Untersuchung stellt die Probe C mit dem 3-fach Quantenpunktstapel und der einen Mikrometer dicken unteren Mantelschicht dar. Eine Erhöhung des Füllfaktors durch das Einbringen weiterer Quantenpunktstapel senkte im Regime der spontanen Emission die erreichte Lichtausbeute, was durch die Reabsorption der Photonen durch nicht angeregte Quantenpunkte erklärt werden kann. Ebenso führt eine weitere Erhöhung der unteren Mantelschichtdicke nicht zu verbesserten Emissionseigenschaften, sondern senkt die kristalline Qualität durch die Entstehung erster spannungsbedingter Risse in der Epischicht. Die nur minimale, theoretisch erwartete Verbesserung bzgl. der parasitären Wellenführung kann dies also nicht kompensieren. Möglicherweise ist das Optimum bei einem mittleren Wert von ca.  $1,2\ \mu\text{m}$  zu finden, was einer Gesamtdicke der AlGaIn-Schichten von  $1,7\ \mu\text{m}$  entspricht. In Hinblick auf die Qualität und Dotierung der Mantelschichten scheinen die Proben nahe am Optimum zu liegen, da z.B. für Probe C Einschaltspannungen im Bereich von  $3,5\ \text{V} - 4\ \text{V}$  bei differentiellen Widerständen von  $7,5\ \Omega$  gefunden wurden.

Damit sind die Verluste an den Metall-Halbleiterkontakten und in der Epischicht minimal und der wesentliche Spannungsabfall findet in der aktiven Zone statt.

Aufbauend auf den hier präsentierten Ergebnissen sind wahrscheinlich nur wenige Verbesserungen erforderlich um an derartigen Strukturen optischen Gewinn und schließlich Lasing zu erzielen. Die hierfür notwendigen Arbeiten verteilen sich gleichmäßig auf die Epitaxie und die Prozessierung der Bauelemente. Die Vermeidung der Quantenfilmschicht, die beim Überwachsen der Quantenpunkte bei höheren Temperaturen auftritt, ist ein essentieller Punkt. Möglicherweise bietet es sich hier an vor dem Überwachsen der Nukleations- und Formationsschicht die Probe für kurze Zeit in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre bei ca. 1023 K – 1073 K (750 °C – 800 °C) thermisch zu ätzen. Indiumhaltige Oberflächenbereiche sollten dabei schnell desorbieren. Eine schonendere Methode wäre eine einfache Wachstumsunterbrechung in einer gemischten Stickstoff-Ammoniak-Umgebung. Ein weiterer wichtiger Punkt für reproduzierbare Ergebnisse ist eine ständige Überwachung der Standardparameter, z.B. für die Magnesiumdotierung. Aus Sicht der Prozessierung müssen die alten Standardwerte der AG Hommel wieder erreicht werden. Neben der verbesserten Reproduzierbarkeit sind insbesondere die Stegbreiten wieder bis auf zwei Mikrometer zu reduzieren. Der für den violetten Laser sehr erfolgreiche Ansatz der tiefen Stegstrukturen, wobei bis in die n-Schicht geätzt wird und der eine zusätzliche Führung der optischen Welle verspricht, sollte ebenfalls weiter verfolgt werden. Die meisten genannten Probleme sind auf einen schwierigen Lift-off-Prozess zurückzuführen. Hier könnte der sogenannte „Image-Reversal“ Ansatz den gewünschten Erfolg bringen [153, 324]. Eine Reinigung der Quellmaterialien der Aufdampfanlage und Optimierung der Legierungstemperatur für die oberen Metallkontakte vervollständigen diese Liste.



---

# Kapitel 6

## Aluminium-Indium-Nitrid

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit einer in der Arbeitsgruppe Hommel bisher kaum untersuchten Materialkombination im Bereich der Nitride, dem Aluminium-Indium-Nitrid (AlInN). Die Möglichkeit AlInN gitterangepasst auf GaN zu wachsen und gleichzeitig einen hohen Sprung im Brechungsindex  $n(\lambda)$  zu erhalten, macht diese ternäre Verbindung sehr attraktiv für wellenlängenabhängige Bragg-Spiegel (engl.: **d**istributed **B**ragg **r**eflector, kurz: DBR). Unter einer derartiger Struktur versteht man eine alternierende Folge von Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex  $n_h$  und  $n_n$ , im Folgenden auch als Hochindexmaterial und Nieder- oder Tiefindexschicht bezeichnet. In den meisten auf Bragg-Spiegeln basierenden Bauelementen, wie z.B. einem oberflächen-emittierenden Laser (engl.: **v**ertical **c**avity **s**urface **e**mitting **l**aser, kurz: VCSEL) kann man vom senkrechten Einfall des Lichtes auf die Schichten ausgehen. Eine ebene Welle mit linearer Polarisation erfährt an jeder Grenzschicht zwischen dem Hoch- und Niederindexmaterial teilweise Reflexion und Transmission. Die beiden entstandenen Teilwellen propagieren in entgegengesetzte Richtungen, wobei jede jeweils an den nächsten Grenzschichten erneut partiell reflektiert und transmittiert wird. Es entstehen folglich zwei Bündel aus Teilwellen, das eine bewegt sich in Einfallrichtung, das andere entgegengesetzt. Aufgrund der Phasendifferenz, die die Teilstrahlen beim Durchlaufen der Einzelschichten gegeneinander erfahren und dem Phasensprung, der stets bei der Reflexion an der Grenzschicht zum optisch dichteren Medium auftritt, kommt es bei geeigneter Wahl der Schichtdicken zur konstruktiven Vielstrahlinterferenz des auslaufenden, reflektierten Bündels. Dies ist gleichbedeutend mit der Gesamtrefektivität  $R$ , wobei stets effektive Werte oberhalb von 99 % für den longitudinalen Einschluss im Resonator (siehe Abschnitt 5.1) angestrebt werden. Das Maximum in der Reflektivität erreicht man für optische Schichtdicken

$$d_{\text{opt}} = (1 + 2m) \frac{\lambda_B}{4}, \quad (6.1)$$

wobei  $m$  eine positive ganze Zahl ist und  $\lambda_B$  der Bragg-Wellenlänge entspricht [325, 326]. Die reale Dicke  $d$  folgt aus Gleichung (6.1) mittels  $d_{\text{opt}} = d \cdot n(\lambda)$  und ist bei der Epitaxie

der Schichten einzustellen. Für eine präzise Epitaxie ist folglich eine genaue Kenntnis der Dispersion des Brechungsindex erforderlich (siehe Abschnitt 6.2.2).

Um die Qualität der gewachsenen Bragg-Spiegel zu bewerten ist ein Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Reflektivitäten unablässig. Die Transfer-Matrix Methode ist in diesem Zusammenhang zu einem Standardwerkzeug geworden und ermöglicht die Berechnung der Feldverteilung sowie der Reflexion und der Transmission. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Methode sei auf die Fachliteratur [327] verwiesen, eine kompakte kurze Darstellung kann in der Diplomarbeit [326] gefunden werden. In der Regel ist diese Methode für die numerische Simulation am Computer vorgesehen, jedoch lässt sich für senkrechten Einfall des Lichtes auf einen Bragg-Spiegel mit  $N$  Perioden die maximale Reflektivität

$$R(\lambda_B) = \left[ \frac{n_L n_h^{2N} - n_S n_n^{2N}}{n_L n_h^{2N} + n_S n_n^{2N}} \right]^2 \quad (6.2)$$

geschlossen darstellen. Setzt man weiterhin die Brechungsindizes für Luft  $n_L$  und Substrat  $n_S$  vereinfachend auf eins, so folgt

$$R(\lambda_B) = \left[ \frac{1 - (n_n/n_h)^{2N}}{1 + (n_n/n_h)^{2N}} \right]^2. \quad (6.3)$$

Es ist unmittelbar klar, dass die maximale Reflektivität mit zunehmender Spiegelpaaranzahl anwächst und mit dem sogenannten Indexkontrast  $\Delta n = n_h - n_n$  entsprechend des Verhältnisses  $n_n/n_h$  steigt. Zusätzlich nimmt mit dem Indexkontrast die Breite  $\Delta\lambda$  des Stopbandes, also der Bereich um die Bragg-Wellenlänge, in dem ein DBR ebenfalls sehr hohe Reflektivität zeigt, zu. Die Absorption der Strahlung im Material kann entsprechend Gleichung (2.25) über den Extinktionskoeffizienten  $\kappa(\lambda)$  berücksichtigt werden. Sie führt generell zu einer Abnahme der maximal erreichbaren Reflektivität und kann über den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und die Energieeindringtiefe  $l_E$  entsprechend

$$R_\alpha \approx R e^{-2\alpha l_E} \quad (6.4)$$

dargestellt werden [327].

Nach dieser kurzen Zusammenfassung des notwendigen Grundwissens zu DBR-Strukturen wird im Abschnitt 6.1 auf die Vorteile der AlInN-Verbindung im Detail und auf den aktuellen Stand der Forschung eingegangen. Der Abschnitt 6.2 befasst sich mit den grundlegenden Wachstumsparametern und Wachstumsfenstern für die Herstellung von an GaN gitterangepasste AlInN-Schichten. Um den Indium-Einbau in die Schichten und die strukturellen Eigenschaften besser untersuchen zu können, wurden hierfür Einzelschichten gewachsen und mittels HRXRD, SEM und AFM vermessen. Ferner stehen die optischen Eigenschaften im Brennpunkt des Interesses, so dass spektroskopische Ellipsometriemessungen zur Bestimmung der Dispersion des Brechungsindex  $n(\lambda)$  vorgenommen wurden, woraus eine Berechnung der Bandlückenenergie folgt.

Der letzte Abschnitt 6.3 dieses Kapitels beschäftigt sich mit einer Anwendung dieser AlInN-Schichten in DBR-Strukturen. Es wird eine ausführliche Analyse der Struktur mittels HRXRD- und TEM-Untersuchungen vorgestellt und ferner die Reflektometrie sowohl in-situ und beim Abkühlen als auch ex-situ diskutiert. Zum Abschluss dieses Kapitel wird die erfolgreiche Integration von Quantenpunkten in eine zwischen zwei solchen DBR-Strukturen gelegene Kavität diskutiert.

## 6.1 *Stand der Forschung*

Im Bereich der Gruppe-III-Nitride nimmt die ternäre Verbindung  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  eine einzigartige Position ein. Die Bandlücke derartiger Schichten liegt zwischen denen der binären Materialien InN und AlN und deckt damit je nach Indium- bzw. Aluminium-Gehalt den gesamten energetischen Bereich zwischen 0,7 eV bis 6,2 eV ab, wie es in der Abbildung 1.5 graphisch dargestellt ist. Ein weiterer Vorteil geht ebenfalls aus der Abbildung hervor. Für in *c*-Richtung gewachsene Kristalle stimmen die lateralen Gitterkonstanten von GaN und Aluminium-Indium-Nitridschichten, die ca. 18 % Indium ( $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$ ) enthalten, überein, während die Energielücke und damit der Brechungsindex deutlich voneinander abweichen. Dies führt zu einer Vielzahl von möglichen Anwendungen in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen, wie Transistoren oder Lasern, aber eröffnet auch neue Wege in der Technologie und Prozessierung.

K. Bejtka et al. [328] untersuchten den Einfluss von gitterangepassten  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$ -Zwischenschichten auf die Qualität von GaN-Filmen, die auf freistehenden GaN-(0001)-Substraten in einem MOVPE-Reaktor abgeschieden wurden. Die Schichtung begann mit 500 nm GaN, gefolgt von 70 nm  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$  und abschließend 500 nm GaN. Die guten strukturellen und optischen Eigenschaften des Substrates blieben in den oberen GaN-Schichten erhalten. Das Einbringen solcher  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$ -Zwischenschichten wirkt sich vorteilhaft auf einige technologische Anwendungen aus. So genügt aufgrund des hohen Brechungsindexsprunges zwischen GaN und  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$  eine dünne Schicht, um die Standard in-situ Reflektometrie zur Schichtdickenkontrolle beim epitaktischen Wachstum auch auf freistehenden GaN-Substraten anwenden zu können [329]. Ähnlich verwenden F. Rizzi et al. [330–332]  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$  lediglich als Opfer-Detektionschicht. In ihren Untersuchungen dienen die AlInN-Schichten einzig der zuverlässigen Endpunktdetektion beim reaktiven Ionenätzen (engl.: reactive ion etching, kurz: RIE). Hingegen erstellten D. Sineonov et al. [333, 334] Mikrodisk, indem sie die selektive Oxidation [335] einer AlInN-Schicht in einer GaN-Matrix für einen ersten Ätzschritt ausnutzten.

Obwohl die AlInN-Schichten immer intensiver in der Technologie und in Bauelementen (siehe Seite 156 FF) zum Einsatz kommen, sind ihre physikalischen Eigenschaften noch lange nicht vollkommen bestimmt. Zwar demonstrierten C. Hums et al. [336] das MOVPE-Wachstum von AlInN für den gesamten Kompositionsbereich, diskutierten jedoch im we-

sentlichen nur die strukturelle Qualität und Zusammensetzung ihrer Schichten. Doch gerade die optischen Eigenschaften und der Bandlückenverlauf in Abhängigkeit vom Indiumgehalt sind in der Literatur noch nicht hinreichend dokumentiert. Eine Vielzahl der Veröffentlichungen, wie z.B. die theoretische Untersuchung von A. F. Wright et al. [337] basieren noch auf einem falschen Wert für die Bandlückenenergie von InN (siehe Abschnitt 1.1.3). Ferner zeigen die präsentierten Daten für die  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Bandlückenenergien eine starke Streuung in Abhängigkeit von der verwendeten Herstellungsmethode. So arbeiteten T. Peng et al. [338] und Q. Guo et al. [339] mit Sputtertechniken, während M. J. Lukitsch et al. [340] (MBE), S. Yamaguchi [341] (MOVPE) und K.S. Kim [342] (MOVPE) sich auf die beiden bekanntesten epitaktischen Wachstumsmethoden konzentrierten. Zur Dispersion des Brechungsindex  $n$  in Abhängigkeit vom Indiumgehalt sind bisher nur diese wenigen Untersuchungen vorgenommen worden und die Ergebnisse streuen recht weit, wie in Abschnitt 6.2.2 gezeigt wird. Zielsetzung dieser Arbeit war daher, dies für einen Kompositionsbereich von  $x = 0$  bis  $x = 0,25$  systematisch zu untersuchen. Es ist zu erwähnen, dass nur die epitaktische Abscheidung und strukturelle Untersuchung in Bremen stattfanden, aber die Messungen mittels spektroskopischer Ellipsometrie von M. Stoica und M. Gartner vom Institute of Physical Chemistry "Ilie Murgulescu" of the Romanian Academy durchgeführt wurden. Aus epitaktischer Sicht sollten die Schichten insbesondere fürs gitterangepasste Wachstum auf GaN optimiert werden, was für Bauelemente wie Einzelphotonemitter basierend auf den im Abschnitt 5.3 vorgestellten Quantenpunkten oder Laserstrukturen von elementarer Bedeutung ist.

### **Bauelemente**

Der Einsatz von AlInN-Schichten in GaN basierten Feldeffekt-Transistoren (engl.: field-effect transistor, kurz: FET) wurde bereits 2001 von S. Yamaguchi et al. [343] vorgeschlagen. Zu den großen Vorteilen der AlInN/GaN FET Strukturen gegenüber der gebräuchlicheren AlGaIn/GaN-Kombination zählt das gitterangepasste Wachstum bei gleichzeitig hohen, durch spontane Polarisation induzierten Ladungsträgerdichten im Bereich von  $2,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  an der Heterogrenzschicht. Außerdem zeichnet sich AlInN gegenüber AlGaIn-Schichten durch einen größeren erreichbaren Bandversatz (engl.: band offset) zum GaN aus, da für AlGaIn die erreichbare Schichtdicke bei vergleichbaren Werten durch die Verspannung limitiert ist. Eine erfolgreiche Umsetzung eines AlInN/GaN Feldeffekt-Transistors wurde 2004 von A. Dadgar et al. [344] demonstriert, wobei  $1,33 \text{ A/mm}$  an einem FET mit einer Gatelänge von  $1 \mu\text{m}$  gemessen wurden.

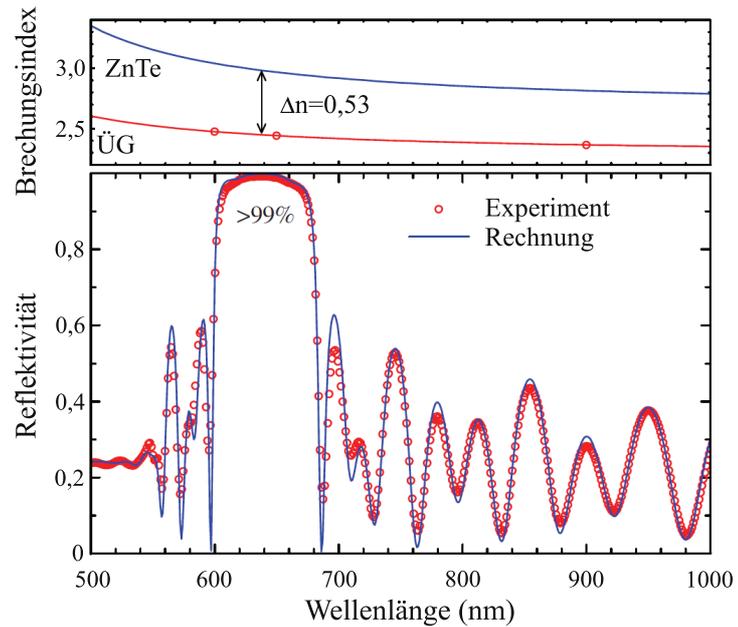
Im Bereich der Laser- und Leuchtdioden nahm der Einsatz von AlInN-Schichten weitaus langsamer zu. Erst im Jahre 2008 wurde der Einbau von AlInN-Mantelschichten in Laserstrukturen von H. P. D. Schenk et al. [345] demonstriert. Dort wurden jedoch lediglich die strukturellen Eigenschaften mittels HRXRD und TEM untersucht. Ein Jahr später konnte schließlich optischer Gewinn in derartigen Strukturen gezeigt werden [346], wobei auch hier die Anregung optisch mittels eines frequenzverdoppelten Argonionenlasers bei  $244 \text{ nm}$

stattfind. Elektrischer Betrieb einer Struktur mit AlInN als Mantelschicht konnte bisher noch nicht gezeigt werden. Eines der größten Probleme ist hier in der Dotierung bzw. einem gleichmäßigen, durchgehenden oder homogenen Dotierprofil zu suchen. Meist werden die Strukturen auf freistehenden oder Saphir-basierten GaN-Substraten abgeschieden. Der Bandlückenunterschied zwischen GaN und  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$  ist mit fast 2 eV so groß, dass eine Dotierung mit Fremdatomen nicht sonderlich vielversprechend erscheint und stets eine hohe Barriere an diesen Grenzschichten zu erwarten ist.

Der Einsatz von AlInN-Schichten im Bereich der aktiven Zone, sei es als aktives Material oder als Barrierenschicht, wurde in den letzten Jahren ebenfalls intensiv studiert. W.-S. Tan et al. nutzten z.B. eine an GaN gitterangepasste AlInN-Schicht für den eingeschränkten Ladungsträgerfluss in einer blau-violett emittierenden Laserdiode. Das vorgestellte Design der Laserdiode basierte auf einer internen Streifengeometrie im Gegensatz zum herkömmlichen Ansatz über das nachträgliche Ätzen eines Steges [347]. Auf einem ganz anderen Gebiet arbeiten G. Cywiński et al., die mit GaInN/AlInN Vielfachquantenfilmen eine intensive Intersubbandabsorption bei  $1,55\ \mu\text{m}$  zeigen konnten. Dieser Ansatz ist besonders interessant für Telekommunikationstechnologien bzgl. ultraschneller Datenübertragung [348]. Die für in *c*-Richtung gewachsene Schichten zu erwartenden intrinsischen elektrischen Felder haben einen wesentlichen Einfluss auf das Emissionsverhalten der Bauelemente und können zu einigen Problemen führen. L. T. Tan et al. [349] untersuchten die PL-Spektren von einzelnen GaN Quantenfilmen, die von AlInN Barrierenschichten umgeben sind und setzten ihr Augenmerk auf die Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Dicke der Quantenfilme. Für Proben, die auf freistehenden GaN-Substraten (bzw. GaN-Templates) gewachsen wurden, führt eine Erhöhung der Schichtdicke von 2,5 nm auf 4 nm (1,5 nm auf 4 nm) zu einer Abnahme der Emissionsenergie um fast 0,2 eV (0,65 eV). Die Autoren begründen diese Abnahme über Polarisationsfelder an den Grenzschichten, berücksichtigen jedoch auch den Effekt des stärkeren Einschlusses bei dünneren Trögen. Der Unterschied zwischen den auf freistehenden GaN gewachsenen Schichten zu denen auf GaN-Templates wird über die spannungsinduzierte Komponente des Polarisationsfeldes erklärt. C. Hums et al. [350] untersuchten hingegen die strukturellen und optischen Eigenschaften von AlInN-Vielfach-Quantentrögen. Anders als L.T. Tan et al. variierten sie jedoch den Indiumgehalt in den Quantenfilmschichten. Es zeigte sich, dass die Lumineszenzwellenlänge mit dem Indiumgehalt ansteigt. Ferner konnten auch sie eine deutliche Stokes-Verschiebung zwischen der Bandlückenenergie und der Emissionswellenlänge feststellen.

## **DBR**

Neben den oben beschriebenen Einsatzgebieten drängt sich ihre Verwendung in DBRs aus optischer Sicht geradezu auf, obwohl bzgl. ihrer Dotierbarkeit, insbesondere bzgl. der p-Dotierung Bedenken bestehen. Ein Schwerpunkt der AG Hommel liegt seit langem auf dem Wachstum von DBR-Strukturen, wobei die größten Erfolge bisher auf dem II-VI Materialsystem gefeiert wurden. Bragg-Spiegel, bestehend aus  $\text{ZnS}_{0,06}\text{Se}_{0,94}$  als Hochindexmaterial



**Abbildung 6.1:** Oben: Dispersion des Brechungsindexes für ZnTe und das Übergitter, das aus den binären Materialien MgSe, MgTe und ZnTe besteht. Unten: Reflektivität eines 15-fach DBRs. Abbildung entnommen aus [351].

und einem Übergitter (kurz: ÜG) aus MgS/Zn(Cd)Se als Niederindexmaterial zeigten eine optische Qualität  $Q \approx 3500$  für eine planare Struktur und einen Purcellfaktor größer 10 [352]. Auch hier wurde die Dotierbarkeit der Schichten als ein Problem angesehen, es konnte aber schließlich der elektrische Betrieb einer RC-LED (engl.: resonant cavity) demonstriert werden [316, 353]. Die jüngste untersuchte Materialkombination basiert auf ZnTe als Hochindexmaterial und verwendet als Niederindex-Schicht ein Übergitter aus drei binären Materialien MgSe, MgTe und ZnTe. Abbildung 6.1 zeigt, dass eine maximale Reflektivität von über 99% mit lediglich 15 Spiegelpaaren erzielt wurde, was an dem hohen Indexkontrast von  $\Delta n = 0,5$  liegt [351].

Für die Gruppe-III-Nitride wurden im wesentlichen drei unterschiedliche Materialkombinationen in der AG Hommel untersucht, GaN/ÜG(AlN/InGaN), GaN/AlGaN und GaN/AlInN. Eine vielversprechende Kombination nutzt als Tiefindexmaterial ein Übergitter aus AlN und  $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$ , das in der MBE wechselweise mit GaN-Schichten abgeschieden wurde. Die Struktur zeigte Qualitätswerte im Bereich von  $Q = 240$  sowohl für die planare Struktur als auch für Mikrosäulen mit einem Durchmesser von  $1 \mu\text{m}$  [354]. Die Kombination aus  $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{N}$ -Schichten als Niederindexmaterial und GaN als Hochindexmaterial auf einer Pufferschicht bestehend aus  $1,8 \mu\text{m}$   $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$  wurde in unterschiedlichen Ausführungen, als Standard-DBR, ebenfalls mit einem Übergitteransatz und als sogenannter RUGATE-Spiegel (engl.: corRUGATED, deut.: gewellt) untersucht. Bei letzteren liegt im Gegensatz zu einem DBR kein Bandversatz vor, es wird ein kontinuierliches, sinusförmiges Bandprofil angestrebt. In allen Fällen stellte sich heraus, dass vermutlich die im Vergleich zu GaN-Pufferschichten hohe Versetzungsdichte im  $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ -Template die Schuld an der gegenüber der theoretischen Vorhersage verminderten maximalen Reflektivität der Strukturen trägt [355].

Aufgrund des oben beschriebenen Bandprofils ist die elektrische n-Leitfähigkeit der RUGATE-Spiegel höher im Vergleich zu Standard DBR-Strukturen, was sich als deutlicher Vorteil dieses Ansatzes erweist [356]. Ein ähnliches Konzentrationsprofil ist bei einem AlInN/GaN System nur sehr schwer zu kontrollieren, da in diesem Fall unterschiedliche Wachstumstemperaturen erforderlich sind. Das Problem der geringen Leitfähigkeit der Bragg-Spiegelpaare kann allerdings auch mit Hilfe von Intra-Kavitätskontakten umgangen werden. Weder für einen VCSEL noch für Einzelphotonenemitter ist es zwingend erforderlich, dass der Strom durch die Spiegelstruktur fließt. Hingegen kann das Zentrum des Resonators (die Kavität), in dem die aktiven Schichten eingebettet sind z.B. im unteren Teil n- und im oberen p-dotiert werden. Arbeiten auf diesem Gebiet beziehen sich z.B. auf eine gezielte Oxidation einer AlInN-Schicht um den Ladungsträgerfluss ins Zentrum der Kavität zu leiten oder auf eine Mikroprozessierung mittels fokussierter Ionenstrahlen und der Abscheidung von Ringkontakten [324, 357, 358]. Diese Bemühungen sind hinsichtlich der für die Gruppe-III-Nitride bisher besten optischen Eigenschaften der AlInN/GaN-DBR gerechtfertigt. Insbesondere die Gruppe um N. Grandjean ist derzeit führend auf dem Gebiet der AlInN/GaN Mikrokavitäten [359, 360] und war unter anderem in der Lage eine monolithische Mikrokavität zu wachsen, die 35 AlInN/GaN Spiegelpaare unterhalb der Kavität und 28 oberhalb aufweist [361].

In den letzten Jahren erschienen einige interessante Veröffentlichungen über die Nutzung von AlInN/GaN-DBR-Strukturen in verschiedenen Bauelementen. Die Gruppe um T.-C. Lu et al. demonstrierte z.B. den Dauerstrichbetrieb einer VCSEL-Struktur, die als Hybridkavität realisiert wurde. Auf einem epitaktisch gewachsenen AlInN/GaN DBR folgt eine  $5\lambda$ -GaN-Kavität, in der 10 InGaN/GaN Quantenfilme eingebettet sind. Den oberen Abschluss dieser Struktur bildet ein dielektrischer Spiegel aus  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  [362]. Eine andere Anwendung dieser DBR-Strukturen liegt auf dem Gebiet der Bose-Einstein Kondensation und damit verbunden im Bereich des sogenannten Polariton-Lasing. Die Licht-Materiewechselwirkung in solchen Mikrokavitäten kann zur starken Kopplung zwischen Photonen und Exzitonen führen, wodurch ein neues Quasiteilchen mit bosonischen Charakter, das Polariton, entsteht. Erste Untersuchungen in diesem Bereich wurden 1992 von Weisbuch et al. vorgenommen, die eine Aufspaltung von gekoppelten Exziton-Photon Moden beobachteten und grundlegend mit dem Vakuum-Rabi-Splitting verglichen [363]. Die stark nichtlinearen Streuquerschnitte der Polaritonen können zusammen mit ihrer Bosonenstatistik zur Kondensation aller Teilchen im niedrigsten Energiezustand führen. Die spontane Emission kohärenter Strahlung aus diesem Kondensat wird im allgemeinen als Polaritonlasing bezeichnet. Insbesondere in den letzten Jahren wurde die starke Kopplung zwischen Licht und Materie [364] und die kohärente Polariton-Emission immer intensiver untersucht, wobei insbesondere bereits Polariton Lasing bei Raumtemperatur dokumentiert wurde [365–367].

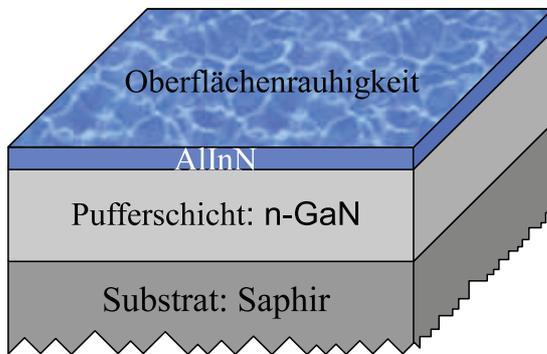
## 6.2 Aluminium-Indium-Nitrid-Einzelschichten

Das (MOVPE-) Wachstum von AlInN-Schichten stellt ein neues Arbeitsfeld der Bremer Epitaxiegruppe dar. Das essentielle Ziel war die Entwicklung von qualitativ hochwertigen, zum GaN gitterangepassten  $\text{Al}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{N}$ -Schichten, die in DBR-Strukturen oder kantenemittierenden, quantenpunkt-basierten Lasern integriert werden sollten. Da zu Beginn der Arbeiten noch keine Erfahrungswerte mit diesem Material vorlagen, war eine systematische Wachstumsanalyse bezüglich der Abhängigkeit des Indiumeinbaus von der Temperatur und dem TMI/TMA-Verhältnis notwendig. Aus Sicht der beiden angestrebten Endstrukturen (DBR und Laser) ist die Temperatur hierbei der wichtigere Parameter. Für QD-basierte Strukturen wie den Kantenemittern des vorherigen Kapitels 5 sind niedrige Temperaturen zwischen  $600\text{ }^\circ\text{C}$  und  $700\text{ }^\circ\text{C}$  von Vorteil, da hierdurch der Erhalt der temperatursensiblen Quantenpunkte gewährleistet ist. Andererseits sind für AlInN/GaN-DBR-Strukturen möglichst hohe Temperaturen anzustreben, da GaN in der Regel bei  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden wird. Temperaturvariationen über einen größeren Bereich während einer Wachstumssequenz sind auf der einen Seite stets zeitintensiv und können darüber hinaus die Qualität der Schichten negativ beeinflussen. Dies kann sich z.B. im Aufrauen der jeweiligen Oberfläche oder dem Abdampfen nur eines Elementes einer Schicht (meist Indium) äußern. Entsprechend der theoretischen Analysen von Koukitu et al. aus dem Jahre 2000 [368] liegt die maximale Wachstumstemperatur für AlInN in der MOVPE bei  $1063\text{ K}$  ( $790\text{ }^\circ\text{C}$ ). Für höhere Temperaturen dominiert das thermische Ätzen schließlich die Abscheidung von Material. Ferner sagen die Autoren einen linearen Zusammenhang zwischen dem Gasphasenverhältnis der Metallorganika und der in der Probe zu erwartenden Festphasenmischung bei einer Wachstumstemperatur von  $873\text{ K}$  ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) voraus. Diese beiden Temperaturen definierten daher im wesentlichen die Eckpunkte des im folgenden Unterkapitel 6.2.1 bestimmten Parameterraumes. Der zweite Abschnitt 6.2.2 beschäftigt sich anschließend mit den optischen und strukturellen Eigenschaften von Schichten, die am oberen Ende des Temperaturbereiches abgeschieden wurden. Diese dünnen Einzelschichten dienen direkt der Vorbereitung für die in Abschnitt 6.3 diskutierten DBR-Strukturen.

### 6.2.1 Wachstum

Abbildung 6.2 zeigt den Aufbau der Proben. In allen Fällen wurde auf *c*-orientierten  $2''$  Saphir-Substraten zunächst eine GaN-Pufferschicht (siehe Abschnitt 3.2) mit einer Dicke zwischen  $1,8\text{ }\mu\text{m}$  und  $2\text{ }\mu\text{m}$  aufgebracht. Diese Templates wurden in Sechstel gespalten, in einem Ultraschallbad gereinigt, mit Stickstoff getrocknet und anschließend erneut in den MOVPE Reaktor eingeschleust. Nach einem Ausheizschritt folgt eine dünne GaN-Pufferschicht und schließlich das Wachstum der AlInN-Lagen. Die erstellten Proben lassen sich entsprechend ihrer AlInN-Schichtdicke in zwei Gruppen einteilen, jene mit einer Dicke unter  $100\text{ nm}$ , die vorbereitend für das DBR-Wachstum zu sehen sind und jene mit einer Dicke oberhalb von  $100\text{ nm}$ . Letztere dienen als Voruntersuchungen für eine Anwendung

der Schichten in Laserstrukturen, weshalb sich hier überwiegend auf geringe Wachstumstemperaturen konzentriert wurde.

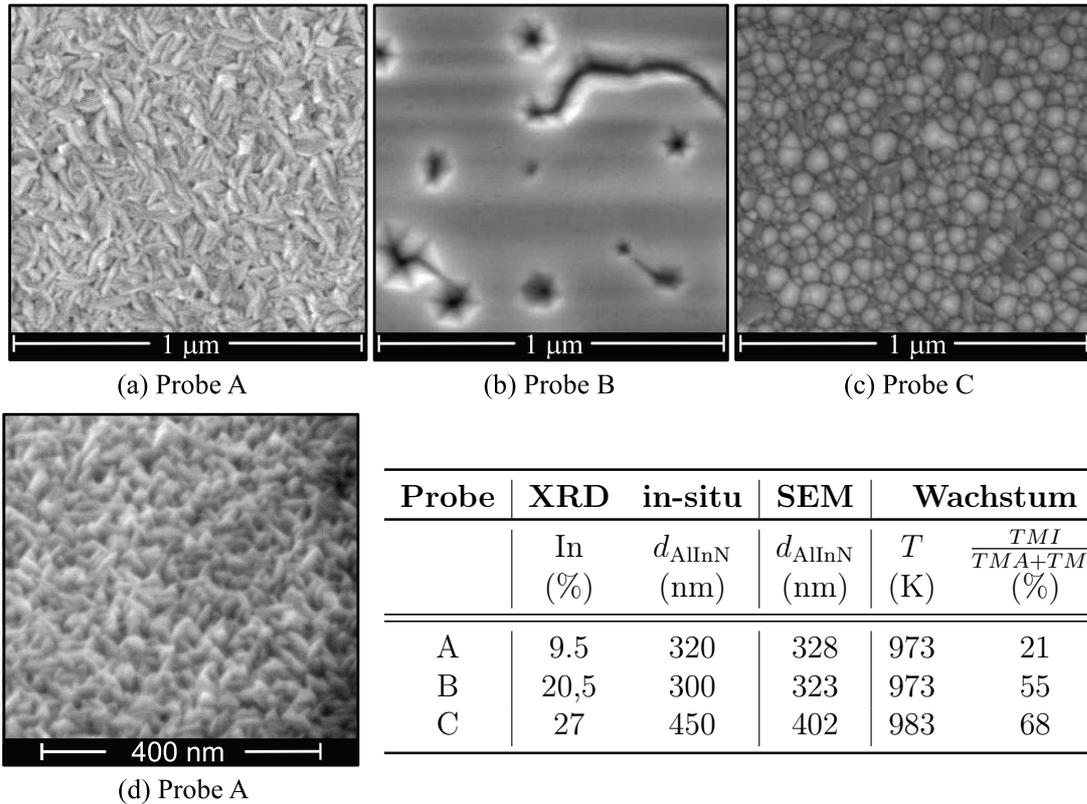


**Abbildung 6.2:** Aufbau der Proben zur Untersuchung von Einzelschichten. Die Dicke der AlInN-Schicht variiert zwischen den einzelnen Serien, ebenso die Oberflächenrauigkeit.

Eine systematischere Analyse steht noch aus, allerdings kann bereits jetzt für Proben mit einem Indiumgehalt zwischen 10 % und 25 % eine kritische Schichtdicke für das Aufrauen der Oberfläche von ca. 100 nm geschätzt werden. Abbildung 6.3(a) erweckt den Eindruck von übereinander geworfenen Reiskörnern und lässt vermuten, dass keine kompakte Schicht zugrunde liegt. Eine Aufnahme der gleichen Oberfläche unter einem Winkel von  $52^\circ$  (Abbildung 6.3(d)) und ein Querschnitt durch die Schichten (hier nicht gezeigt) machen jedoch deutlich, dass es sich stattdessen um eine kompakte Schicht mit einer stark ausgeprägten Oberflächenrauigkeit handelt. Bei einer SEM-Draufsicht verliert man die nötige Tiefeninformation. Eine derart dichte Anordnung von relativ spitzen und hohen Hügeln führt zu einer Abschattung der tiefliegenden Probenbereiche, d.h. die Elektronen gelangen von dort nicht zum Detektor sondern werden von der Struktur absorbiert. Dies erzeugt die dunklen Linien am Rande der Maxima und so den Eindruck von Körnern.

Die Oberflächen der Proben B und C in den Abbildungen 6.3(b) und (c) weichen von diesem allgemeinen Trend deutlich ab. Für die Probe B wurde unter anderem der Druck im Reaktor auf 2,6 kPa (sonst 6,6 kPa) gesenkt. Ferner wurde die Probe kurz vor einem defektbedingtem Heizungswechsel der MOVPE gewachsen, womit Abweichungen in der angestrebten Temperatur möglich, wenn auch nicht beobachtet sind. Die Oberfläche weist eine Vielzahl von hexagonalen Löchern und einige Gräben auf, die eine ansonsten glatte Oberfläche durchsetzen. Dieser Trend bzgl. der Aufrauung der Oberfläche mit steigendem Druck ist in Übereinstimmung mit der Literatur [345]. H. P. D. Schenk et al. nutzten jedoch im Vergleich zu hier präsentierten Daten höhere Temperaturen und entsprechend abweichende TMI/(TMA+TMI)-Verhältnisse. Die dort beschriebenen Schichten fanden als untere Mantelschicht in einem Kantenemitter Verwendung, wobei alle ca. 80 nm eine dünne,

Ein wesentliches Problem beim Wachstum von dickeren Schichten ist die wachsende Oberflächenrauigkeit. Die SEM-Bilder in den Abbildungen 6.3(a)-(c) stellen einige Beispiele für die gefundenen Oberflächen dar. Ein direkter Vergleich anhand des Indiumgehaltes ist bei diesen Bildern nicht möglich, da die Änderungen in den Wachstumsparametern (siehe Tabelle 6.1) teilweise zu gravierend sind. Die Oberfläche der Probe A in Abbildung 6.3(a) stellt die Referenz dar. Dieser Morphologietyp wurde bei 90 % aller dicken Schichten beobachtet. Die Größe der Körner scheint mit dem Indiumgehalt leicht anzusteigen (hier nicht gezeigt), ist allerdings bei verschiedenen Wachstumstemperaturen im Bereich von 973 K bis 1093 K beobachtet worden.

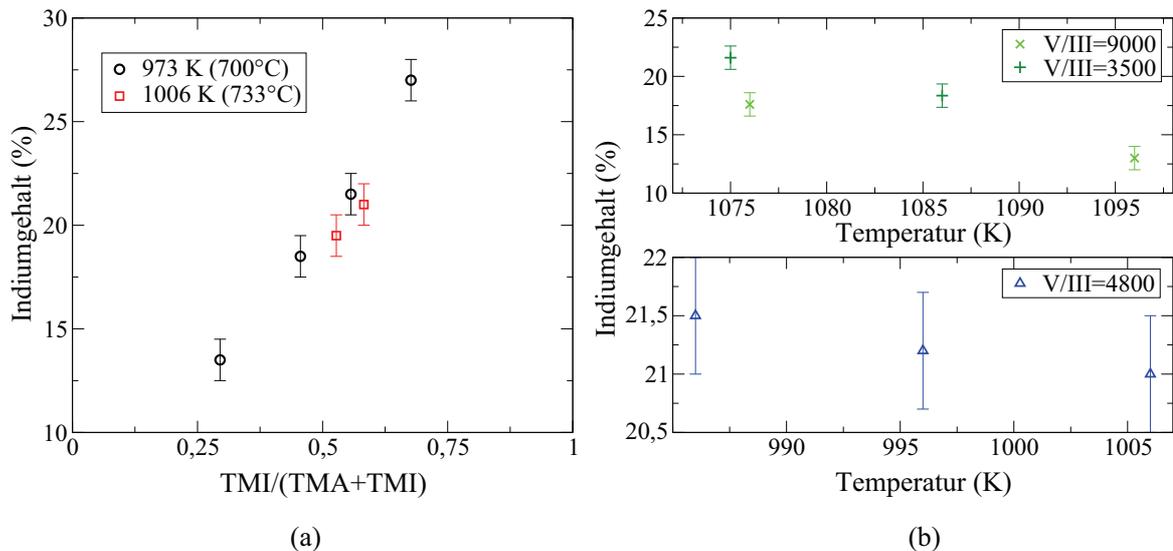


| Probe | XRD<br>In<br>(%) | in-situ<br>$d_{\text{AlInN}}$<br>(nm) | SEM<br>$d_{\text{AlInN}}$<br>(nm) | Wachstum   |                                                   |
|-------|------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|------------|---------------------------------------------------|
|       |                  |                                       |                                   | $T$<br>(K) | $\frac{\text{TMI}}{\text{TMA}+\text{TMI}}$<br>(%) |
| A     | 9.5              | 320                                   | 328                               | 973        | 21                                                |
| B     | 20,5             | 300                                   | 323                               | 973        | 55                                                |
| C     | 27               | 450                                   | 402                               | 983        | 68                                                |

**Abbildung 6.3:** In den Teilbildern (a)-(c) sind SEM-Aufnahmen (Draufsicht) der Oberflächen verschiedener Proben mit einer Dicke von über 300 nm gezeigt. Die Abbildungen (a) und (d) (letzteres unter 52° Neigung) zeigen eine Referenzoberfläche einer dicken AlInN-Schicht. Die SEM-Bilder (b) und (c) stellen Ausnahmen dieses Trends dar.

**Tabelle 6.1:** Übersicht über die diskutierten Proben. Es sind der Indiumgehalt und die Schichtdicken angegeben, sowie die Methoden mit denen sie untersucht wurden. Ferner sind die zwei wesentlichen Parameter des Wachstums, die Temperatur und das TMI/(TMA+TMI)-Verhältnis notiert. Die Probe B wurde abweichend von allen anderen bei nur 2,6 kPa gewachsen (siehe Text).

ca. 7,5 nm dicke GaN-Zwischenschicht zur Stabilisierung der AlInN-Schichten eingesetzt ist. Die zweite von allgemeinen Trend abweichende Probe C wurde bei niedrigen Temperaturen (973 K) und gleichzeitig hohen TMI/(TMA+TMI)-Verhältnissen gewachsen. Die Probe hat mit 27% den höchsten Indiumgehalt der hier untersuchten Serien und zeigte mit bloßem Auge eine leichte Gelbverfärbung. Die mikroskopische Oberfläche ist von eng aneinander liegenden Tropfen oder Kugeln dominiert. Dieser strukturelle Wechsel wird dem erhöhten Indiumgehalt und der geringen Mobilität der Atome auf der Oberfläche bei niedrigen Temperaturen zugeschrieben.



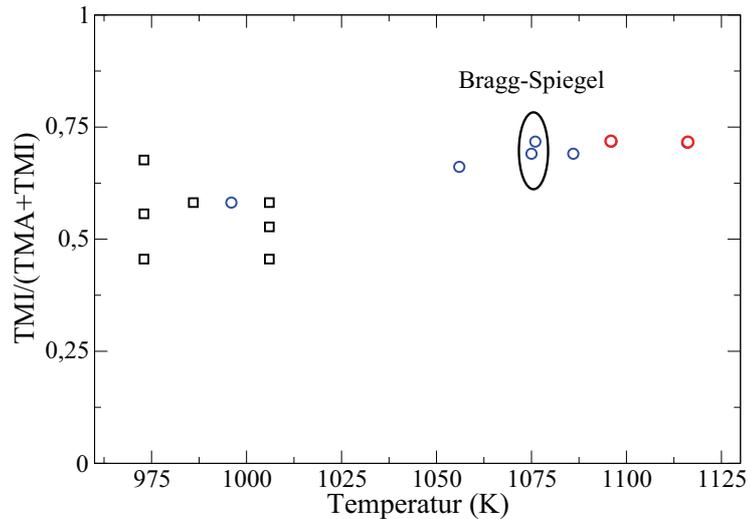
**Abbildung 6.4:** Teilbild (a) zeigt die Abhängigkeit des Indiumgehaltes in der AlInN-Schicht von dem TMI/(TMA+TMI)-Gasphasen-Verhältnis. Die beiden Graphen zu Teilbild (b) zeigen die Abhängigkeit der Indiumkonzentration von der Temperatur in zwei um 100 K getrennten Bereichen.

### Wachstumsfenster

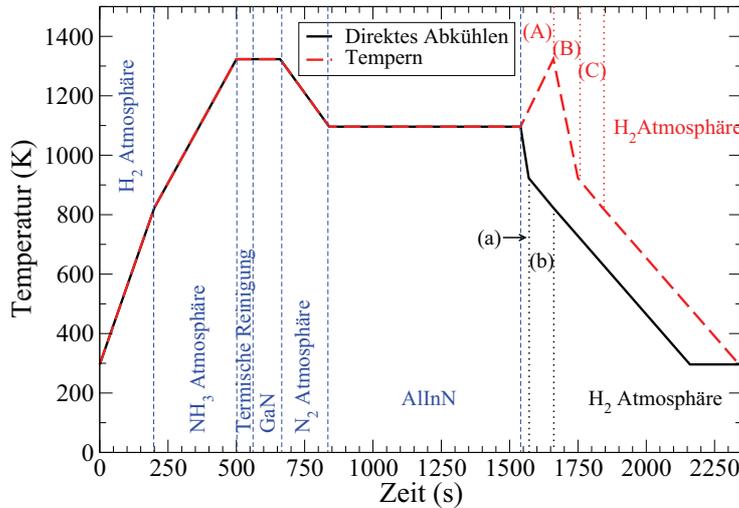
Die beiden wesentlichen, hier verwendeten Parameter zum Einstellen des Indiumgehaltes in einer Schicht sind die Temperatur und das TMI/(TMA+TMI)-Verhältnis. Der Einfluss des V/III-Verhältnisses spielt ähnlich wie in Abschnitt 3 für den Indiumeinbau in InGaN-Schichten gezeigt erst dann eine Rolle, wenn entweder sehr große oder sehr kleine Mischungen für das Wachstum eingestellt werden. Bewegt man sich im Bereich um  $\text{NH}_3$ /Gruppe-III 3500:1 ( $\pm 1000$ ) sind keine signifikanten Änderungen bzgl. des Indiumeinbaus feststellbar. Dieser Wert ist aufgrund der geringeren Dissoziation vom Ammoniak bei niedrigen Temperaturen (1023 K) mit dem Standardwert des GaN-Wachstums bei 1323 K von 2000:1 bzgl. des effektiven Stickstoff zu Gruppe-III-Verhältnisses vergleichbar. Ein deutlicher Einbruch bzgl. des Indiumeinbaus ist ab einer Verdopplung dieses Wertes bemerkbar. Dies ist z.B. in Abbildung 6.4(b) oben dargestellt. Kleinere Werte als 2000:1 wurden hingegen nicht getestet, jedoch ist hier ähnlich zu den Ergebnissen aus Kapitel 3 ebenfalls eine Zunahme der Indiumkonzentration zu erwarten.

In Abbildung 6.4(a) ist der Indiumgehalt in der Festphase gegen das TMI/(TMA+TMI)-Gasphasen-Verhältnis für zwei Serien bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Für den Bereich bis 21 % kann ein einfach proportionaler Zusammenhang angenommen werden. Die Abhängigkeit des Indiumeinbaus von der Temperatur ist im Teilbild (b) dargestellt. Da die Proben über einen Temperaturbereich von über 100 K gewachsen wurden ist der Trend in zwei getrennten Auftragungen dargestellt. Ein Vergleich beider Graphen macht deutlich, dass eine leichte Änderung der Wachstumstemperatur um 10 K bei hohen Temperaturen

**Abbildung 6.5:** Es ist eine Auftragung des  $TMI/(TMA+TMI)$ -Verhältnisses gegen die Temperatur gezeigt. Rechtecke stellen Proben mit einer Dicke über 100 nm dar, wogegen die Kreise Proben mit einer  $AlInN$ -Schichtdicke unter 100 nm repräsentieren. Der Indiumgehalt der dargestellten Proben variiert zwischen 17 und 21,5 Prozent. Die beiden rot eingezeichneten Punkte um 1100 K, bilden mit nur 13,5 % eine Ausnahme.



um 1083 K einen wesentlich größeren Einfluss hat als bei niedrigeren im Bereich um 995 K. Die stabileren Bedingungen bei niedrigen Temperaturen scheinen zunächst aufgrund der leichteren Reproduzierbarkeit von Vorteil für eine Anwendung dieser Schichten in optoelektronischen Bauelementen. Allerdings spielt neben der Reproduzierbarkeit die Qualität und die Wachstumszeit eine wesentliche Rolle. Ein weiterer wichtiger Punkt liegt in der Vermeidung zu großer Temperaturrampen, da sie zeitaufwendig sind und die Niedrigtemperaturschichten beim Hochheizen in der Regel besonders stabilisiert werden müssen um einen Materialverlust oder eine Änderung im Mischungsverhältnis zu unterbinden. Die Abbildung 6.5 soll einen Überblick über den untersuchten Wachstumsraum geben. Es ist das  $TMI/(TMA+TMI)$ -Verhältnis gegen die Wachstumstemperatur aufgetragen. Jeder Punkt entspricht einer Probe mit einem Indiumgehalt im Bereich von 17 % bis 21,5 %, die beiden rot eingezeichneten Punkte am oberen Ende der Temperaturskala bilden eine Ausnahme mit nur etwa 13,5 %. Um bei diesen Temperaturen an GaN gitterangepasste Strukturen zu erreichen, müsste das  $TMI/(TMA+TMI)$ -Verhältnis weiter erhöht werden. Der allgemeine Trend, dass für gitterangepasstes Wachstum mit steigender Temperatur auch das  $TMI/(TMA+TMI)$ -Verhältnis zunimmt, ist deutlich zu erkennen. Eine Extrapolation dieser Daten liefert eine Temperatur im Bereich von 720 K – 750 K, bei der das Gasphasenverhältnis genau der Festphasenmischung der Schicht entspricht. Dies liegt über 100 K unter den zu Anfang dieses Abschnittes zitierten theoretischen Vorhersagen [368]. Auf der anderen Seite weicht auch die maximale verwendete Temperatur vom theoretischen Wert um 1063 K (790 °C, wo thermisches Ätzen dem Wachstum überwiegen soll) ab, liegt jedoch im Bereich der experimentellen Daten anderer Gruppen [346, 369]. Insgesamt werden für glatte  $AlInN$ -Schichten langsame Wachstumsraten bei relativ hohen Wachstumstemperaturen um 1115 K vorhergesagt [370]. Für die in den folgenden Abschnitten untersuchten dünnen Schichten und den daraus hervorgegangenen Bragg-Spiegeln ist der gewählte Parametersatz in der Abbildung markiert. Die Wahl der Parameter beruhte zunächst auf der Wachstumszeit und der geringen Temperaturrampe. Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich diese Wahl als sinnvoll heraus, da die Qualität der Schichten im Vergleich zum



**Abbildung 6.6:** Zeit-Temperaturprofil der Standardprozesse zur Abscheidung der AlInN-Schichten. Die durchgezogene Linie stellt einen Lauf mit direktem Abkühlen nach dem AlInN-Wachstum dar. Im Bereich (a) herrscht im Reaktor eine gemischte  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  Atmosphäre, während ab 900 K (b) auf  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  umgeschaltet wurde. Die Proben, auf die sich die gestrichelte Kurve bezieht, wurden während der Schritte (A)-(C) mit einer  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  Atmosphäre stabilisiert.

Template nahezu unverändert ist. Dennoch sollten die hier nicht weiter charakterisierten Parameterbereiche in Zukunft noch weiter analysiert werden.

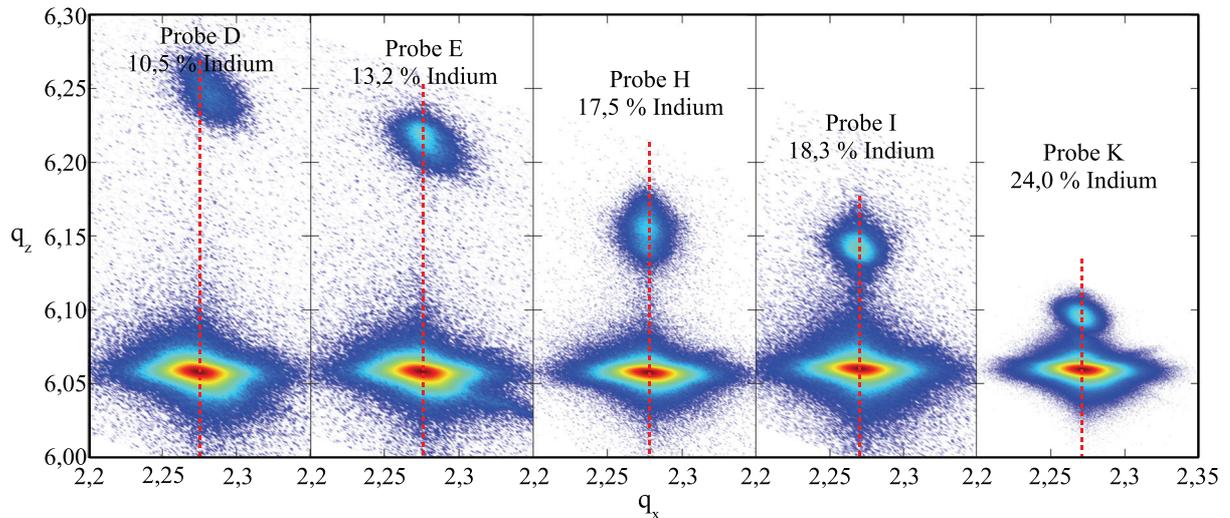
## 6.2.2 Strukturelle und optische Analyse von Einzelschichten

Die in dem vorherigen Abschnitt gefundenen Ergebnisse dienen als Ausgangspunkt für die Untersuchungen zu den dünnen Schichten. Hierbei stand eine systematische Analyse der optischen und strukturellen Eigenschaften von Schichten mit einem Indiumgehalt zwischen 10 % und 24 %, also zentriert um den Bereich des zu GaN gitterangepassten Wachstums, im Vordergrund. Die Resultate dieses Abschnittes dienen der direkten Vorbereitung für das Wachstum von auf GaN basierenden DBR-Strukturen. Die für eine DBR-Struktur notwendige Temperatursteigerung von der AlInN- ( $T_g(\text{AlInN}) = 1073 \text{ K} \approx 800^\circ\text{C}$ ) auf die GaN-Wachstumstemperatur ( $T_g(\text{GaN}) = 1323 \text{ K} \approx 1050^\circ\text{C}$ ) kann einen wesentlichen Einfluss auf die Ober- oder Grenzflächenmorphologie haben. Ebenso kann während der Temperaturrampe Indium aus den oberen Schichten einer AlInN-Lage desorbieren. Beides soll daher im Folgenden diskutiert werden. Um eine möglichst große Vergleichbarkeit zu erzielen, wurden für alle Proben die gleichen Wachstumsparameter verwendet und lediglich kleine Änderungen in der Temperatur, Wachstumszeit oder dem TMI/TMA-Verhältnis vorgenommen um den Indiumgehalt oder die Dicke der Probe zu variieren. Letztere lag in allen Fällen im Bereich zwischen 40 nm und 80 nm und wurde mittels HRXRD und SEM bestimmt. Abbildung 6.6 zeigt die Zeit-Temperaturprofile für die Abscheidung der AlInN-Schichten. Die verwendeten GaN-Templates wurden zunächst thermisch für 60 s in einer  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  Atmosphäre bei 6,66 kPa und  $T_g(\text{GaN}) = 1323 \text{ K}$  gereinigt, wobei insbesondere Sauerstoff- und Kohlenstoffverbindungen entfernt wurden. Das Abscheiden einer dünnen GaN-Pufferschicht dient zur Bereitstellung einer sauberen und glatten Oberfläche und wurde unter identischen Bedingungen durchgeführt. Es erfolgt das Abkühlen und anschließend das Aufbringen der AlInN-Lagen bei einer Temperatur  $T_g(\text{AlInN}) = 1073 \text{ K}$  in

| Probe   | In-situ | HRXRD                    |           | SEM                        | Ellipsometrie              |                          |                            |               |       | HS                 |
|---------|---------|--------------------------|-----------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------|-------|--------------------|
|         |         | $d_{\text{GaN}}$<br>(nm) | In<br>(%) | $d_{\text{AlInN}}$<br>(nm) | $d_{\text{AlInN}}$<br>(nm) | $d_{\text{GaN}}$<br>(nm) | $d_{\text{AlInN}}$<br>(nm) | $d_r$<br>(nm) | MSE   | $n$<br>$\lambda^*$ |
| D       | 1800    | 10,5                     | 38        | 40                         | 1858                       | 45,9                     | 0,0                        | 2,242         | 2,135 | +                  |
| E       | "       | 13,2                     | 55        | 63                         | 1849                       | 73,7                     | 3,4                        | 2,730         | 2,166 | +                  |
| F       | "       | 14,5                     | 60        | 67                         | 1830                       | 63,1                     | 4,7                        | 2,971         | 2,177 | +                  |
| G       | "       | 15,3                     | 80        | 69                         | 1826                       | 84,3                     | 6,6                        | 2,583         | 2,178 | +                  |
| H       | "       | 17,5                     | 75        | 75                         | 1853                       | 79,4                     | 10,0                       | 3,064         | 2,200 | +                  |
| I       | "       | 18,3                     | 56        | 60                         | 1884                       | 53,1                     | 3,4                        | 2,951         | 2,211 | -                  |
| J       | "       | 21,6                     | 59        | 61                         | 1905                       | 58,9                     | 4,4                        | 3,512         | 2,239 | -                  |
| K       | 1800    | 24,0                     | 55        | 58                         | 1804                       | 62,7                     | 7,5                        | 3,268         | 2,393 | +                  |
| R (GaN) | 1800    | -                        | -         | -                          | 1815                       | -                        | 2,4                        | 0,671         | 2,38  |                    |

**Tabelle 6.1:** Übersicht der diskutierten Proben. Es sind der Indiumgehalt und die Schichtdicken in Abhängigkeit der Messmethode (HRXRD, SEM und Ellipsometrie) angegeben. Insbesondere gibt  $d_r$  die aus den Simulationen der SE-Daten (siehe Seite 175) erhaltene Dicke der Rauigkeitsschicht an (siehe Abb. 6.2 für die angenommene Probenstruktur und Text zu Abb. 6.12 für weitere Details). Ferner steht MSE für den mittleren quadratischen Fehler (engl.: mean squared error) und der Brechungsindex  $n$  wurde für  $\lambda^* = 500 \text{ nm}$  bestimmt. Die letzte Spalte gibt Auskunft über die Behandlung der Probe nach dem Abscheiden der AlInN-Schicht. Es steht HS für Heizschritt und gibt an, ob die Probe auf die GaN-Wachstumstemperatur  $T_{\text{GaN}}$  erwärmt oder direkt abgekühlt wurde. Die Referenz (R) stellt ein unbehandeltes GaN-Template dar, welches für die Ellipsometriemessungen zur Kalibrierung benötigt wird.

einer gemischten Ammoniak/Stickstoff Umgebung. Ein Teil der Proben wurde direkt nach dem AlInN Wachstum auf Raumtemperatur abgekühlt, wie es in Abbildung 6.6 durch den Verlauf der durchgezogenen, schwarzen Linie dargestellt ist. Hierbei wurde die Ammoniak/Stickstoff Umgebung bis ca. 900 K aufrechterhalten und anschließend zunächst auf Ammoniak/Wasserstoff und dann bei 800 K auf reinen Wasserstoff umgeschaltet. Eine zweite Serie von Proben erfuhr nach dem Abscheiden des Aluminiumindiumnitrids eine zusätzliche Temperaturbehandlung in Form einer Rampe auf  $T_g(\text{GaN}) = 1323 \text{ K}$ . In einem DBR würde nach dieser Rampe direkt das Wachstum der GaN-Schicht erfolgen, in diesem Fall wurde jedoch instantan heruntergekühlt um einen Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit zu bekommen. Die gesamte Ausheizprozedur in den Schritten (A)-(C) in Abbildung 6.6 (gestrichelte, rote Kurve) fand in einer  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  Atmosphäre statt. Anschließend wurde wie bei der ersten Serie unter Wasserstoff auf Raumtemperatur gekühlt. Der Probenaufbau ist in Abbildung 6.2 zu finden, wobei die später bei der Ellipsometrie wichtige Oberflächenrauigkeit ebenfalls angedeutet ist. Die Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Proben. Unter anderem sind die Dicke der Probe, der Indiumgehalt und der Brechungsindex bei  $\lambda^* = 500 \text{ nm}$  angegeben. Ferner kann der letzten Spalte entnommen werden ob die Probe einer Temperaturbehandlung unterzogen wurde.

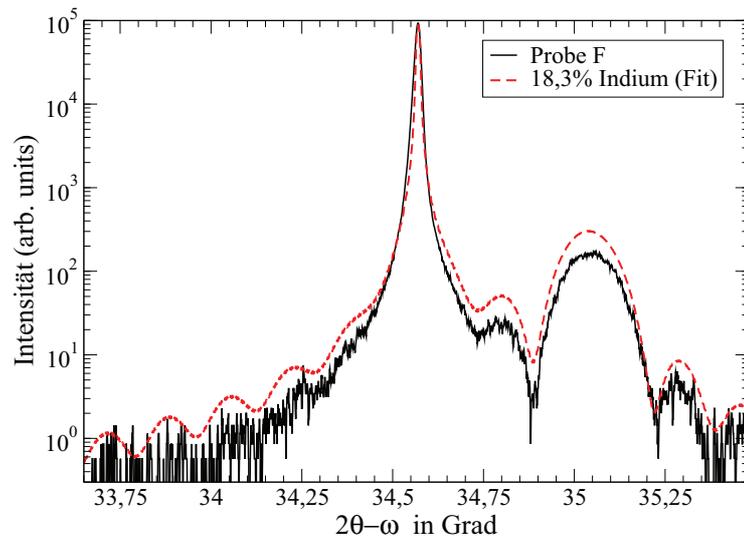


**Abbildung 6.7:** Die Abbildung zeigt reziproke Gitterkarten von HRXRD Messungen um die  $10\bar{1}5$ -Reflexe der AlInN-Proben. Der Indiumgehalt in den Schichten nimmt von links nach rechts im Bereich von 10,5 % bis 24 % zu. Der intensive Reflex im unteren Bereich jeder Gitterkarte stammt von der GaN-Pufferschicht, während die schwächeren Reflexe dem AlInN zugeordnet werden. Die roten, gestrichelten Linien dienen als Führung für das Auge um den Spannungszustand der Schichten zu verdeutlichen ( $\gamma_1$ -Linie).

### Strukturelle Untersuchungen

In der Heteroepitaxie ist der Spannungszustand in den Schichten stets ein wesentlicher Faktor bei der Bewertung der strukturellen Qualität. Abbildung 6.7 zeigt reziproke Gitterkarten um die  $10\bar{1}5$  Reflexe der Proben D, E, H, I und K aus Tabelle 6.1, wobei der Indiumgehalt in den Schichten entsprechend 10,5 %, 13,2 %, 17,5 %, 18,3 % und 24 % beträgt. Die Proben D, E, H und K durchliefen das Aufheizprofil (rot gestrichelt in Abb. 6.6), während Probe I unbehandelt blieb. Für alle Proben repräsentiert der intensive Reflex im unteren Bereich der Gitterkarte die GaN-Pufferschicht. Die laterale Verbreiterung dieses Reflexes ist in der großen Anzahl der Versetzungen im unteren Teil der Pufferschicht zu suchen. Die Versetzungsdichte wird beim Standard-Template-Wachstum erst nach ca. 500 nm durch SiN-Teillagen reduziert (siehe Abschnitt 3). Die Position des schwächeren AlInN-Reflexes im Bezug auf den der Pufferschicht kann sehr gut verfolgt werden. Mit zunehmendem Indiumgehalt wandert der AlInN-Reflex in Richtung kleinerer  $q_z$ -Werte und würde entsprechend theoretischer Berechnungen für ca. 28 % Indium mit dem GaN-Maximum superpositionieren. Die gestrichelten, roten Linien in Abbildung 6.7 entsprechen der  $\gamma_0$ -Kurve für vollverspannte Schichten, wie sie in Abschnitt 2.2.5 eingeführt wurden. Die Maxima der  $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ -Reflexe der Proben E bis K (gilt auch für die nicht gezeigten Proben) liegen auf dieser Linie, was auf pseudomorphes Wachstum hindeutet. Die kritische Schichtdicke, bis zu der die AlInN-Lagen noch mit der Gitterkonstante des Substrates (GaN) aufwachsen, ist noch nicht erreicht. Ein direkter Vergleich mit der Literatur bzgl.

**Abbildung 6.8:** HRXRD  $2\theta - \omega$ -Messung durch den 0002-Reflex der Probe I. Die rote gestrichelte Linie zeigt die auf der kinematischen Beugungstheorie basierende Simulation der Daten, aus der die Schichtdicke und der Indiumgehalt der Probe bestimmt wurde.



der kritischen Schichtdicken ist schwierig, jedoch kann eine Abschätzung auf Basis einer Veröffentlichung von Holec et al. [371] getroffen werden, die ein Modell und Messungen zu AlGa<sub>N</sub>-Schichten auf GaN diskutieren. Demzufolge ist eine starke Abnahme der kritischen Schichtdicke mit zunehmendem kompositionellen Abstand  $\Delta x$  vom unverspannten Zustand (hier bei  $x = 0,18$ ) zu erwarten. Für kleine Werte im Bereich von  $\Delta x < 0,04$  sind kritische Werte um 100 nm durchaus realistisch, insbesondere wenn man die Ergebnisse zu den AlGa<sub>N</sub>-Mantelschichten der Kantenemitter in Abschnitt 5.4 zum Vergleich heranzieht. In Falle der Proben H und I muss aufgrund der lateralen Gitteranpassung der Al<sub>0,82</sub>In<sub>0,18</sub>N-Schichten an das GaN-Template mit wesentlich größeren kritischen Schichtdicken gerechnet werden. Die reziproke Gitterkarte der Schichten in Probe D zeigt hingegen eine leichte Entspannung der AlInN-Schicht, obwohl hier mit nur ungefähr 40 nm die geringste Schichtdicke der Serie vorliegt. Für Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N-Schichten mit  $x < 0,18$  sind im unverspannten Fall kleinere laterale Gitterkonstanten im Vergleich zum GaN zu erwarten, was mit der beobachteten Verschiebung des Reflexes zu höheren  $q_x$  im Einklang ist.

Die Bestimmung der Indiumkonzentration basiert auf der Auswertung der obigen reziproken Gitterkarten bzgl. des Spannungszustandes der jeweiligen Schicht. Dieser geht direkt in die auf der kinematischen Beugungstheorie beruhenden Simulationen der Intensitätsverteilung einer  $2\theta - \omega$  Messung ein. Abgesehen von Probe D konnte hierfür stets  $\gamma = 1$ , also vollverspanntes Wachstum angenommen werden. Aus den Parametern der Simulation ergibt sich der Indiumgehalt sowie die Schichtdicke. Erstere ist direkt mit der Position des AlInN-Reflexes korreliert, während eine Änderung der Schichtdicke lediglich Einfluss auf die Position und Periode der Satelliten hat. Der absolute Fehler kann auf 0,1 % für den Indiumgehalt geschätzt werden. Für die Schichtdicken müssen hingegen relative Abweichungen im Bereich von 5 % angenommen werden, da nicht für jede Probe die Oszillationen deutlich ausgeprägt sind. In Abbildung 6.8 ist exemplarisch eine Messung der Probe F zusammen mit der Simulation gezeigt.

## Defektdichten

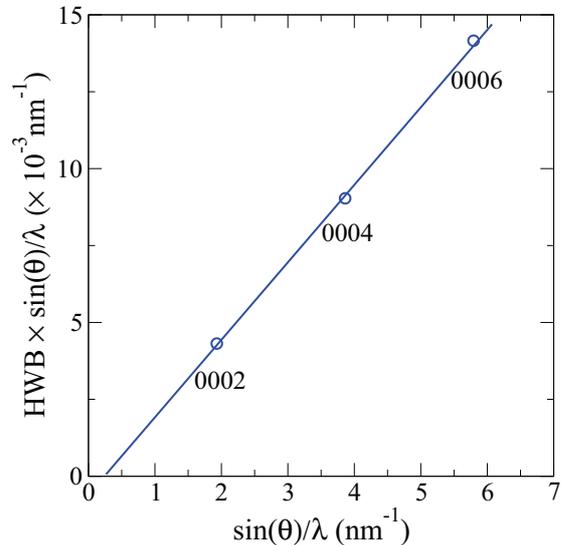
Eine wichtige Größe zur Einschätzung der kristallinen Qualität einer Schicht ist die Dichte der Fadenversetzungen, welche entsprechend Abschnitt 1.1.2 in Stufen- und Schraubenversetzungen unterteilt werden. Die Dichte der Schraubenversetzungen  $N_{\text{Sch}}$  ist direkt mit dem Neigungswinkel  $\alpha_{\text{tilt}}$  der Mosaikstücke zueinander gekoppelt. In Abschnitt 2.2.5 wurde die Williamson-Hall-Auftragung vorgestellt und in Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse für die hier untersuchten AlInN-Schichten dokumentiert. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich ein Neigungswinkel von  $\alpha_{\text{tilt}} = 0,0025$  rad und entsprechend der Gleichung (2.17) kann eine Schraubenversetzungsdichte von  $N_{\text{Sch}} = 5,55 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  bestimmt werden. Sie ist nur unwesentlich gegenüber dem Wert des GaN-Templates erhöht.

Die Bestimmung der Stufenversetzungsdichte  $N_{\text{St}}$  erfolgt entsprechend Gleichung (2.18) aus der vollen HBW der  $30\bar{3}2$ -Reflektion. Mit  $\vec{b}_e = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$  ergibt sich für die hier vermessene Probe eine Stufenversetzungsdichte von  $N_{\text{St}} = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Sie ist unverändert gegenüber dem gemessenen Wert der GaN-Pufferschicht.

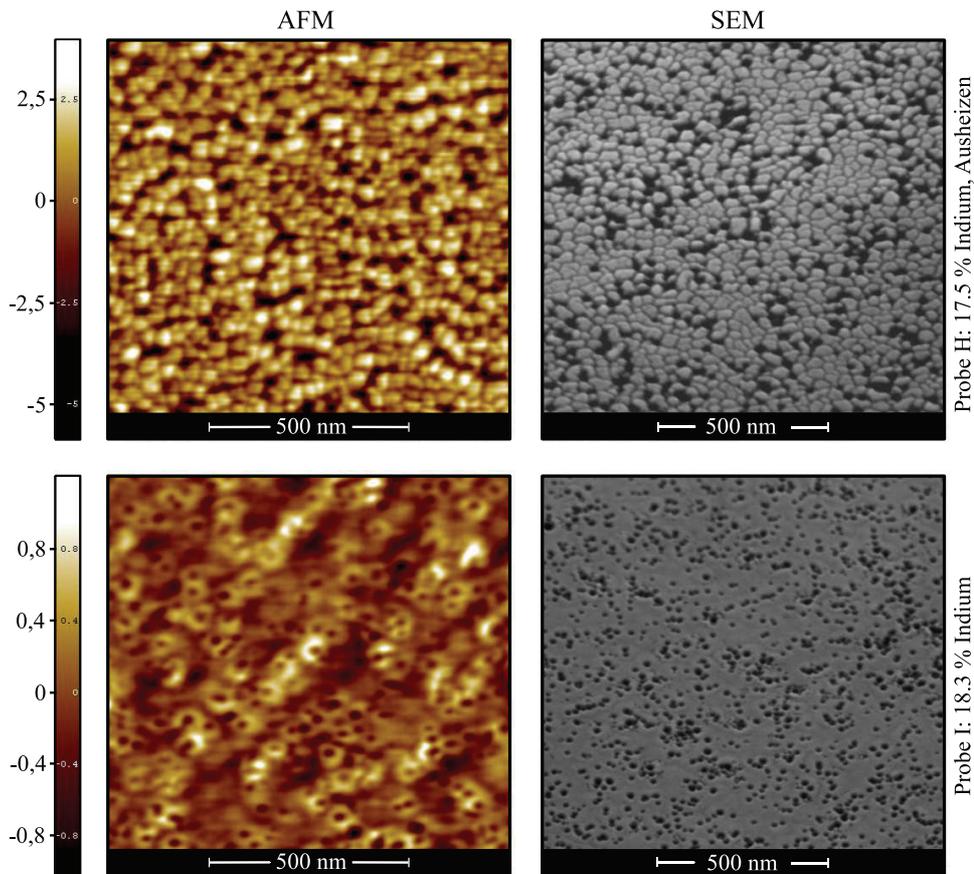
## Oberflächenbeschaffenheit

Die bisherigen Untersuchungen geben Auskunft über die strukturellen Merkmale der Proben ohne jedoch die Beschaffenheit der Oberfläche zu berücksichtigen. Mittels AFM- und SEM-Aufnahmen soll dies im Folgenden nachgeholt werden. Die AFM-Messungen dienen hier in ersten Linie zu Bestimmung der quadratischen mittleren Oberflächenrauigkeiten (engl.: **r**oot **m**ean **s**quare roughness, kurz: RMS roughness), während die SEM-Aufnahmen häufig ein detaillierteres und besser aufgelöstes Bild der Probe abgeben. Das Hauptaugenmerk liegt zum einen auf der Variation in der Oberflächenmorphologie mit steigenden Indiumgehalt und zum anderen beschäftigt sich dieser Abschnitt mit dem Einfluss des im DBR notwendigen Temperaturanstiegs auf die Oberfläche der AlInN-Schichten direkt vor der Galliumnitrid Abscheidung.

**Der Einfluss eines Temper- oder Heizschrittes** auf die Oberfläche einer Schicht kann in unserem MOVPE-Reaktor in-situ nicht untersucht werden. Die in der Reflektometrie beobachtete Änderung des Signals ist in erster Linie durch die Temperaturabhängigkeit



**Abbildung 6.9:** Williamson-Hall Auftragung für AlInN-Schichten auf einer 1,8 µm dicken GaN-Pufferschicht.



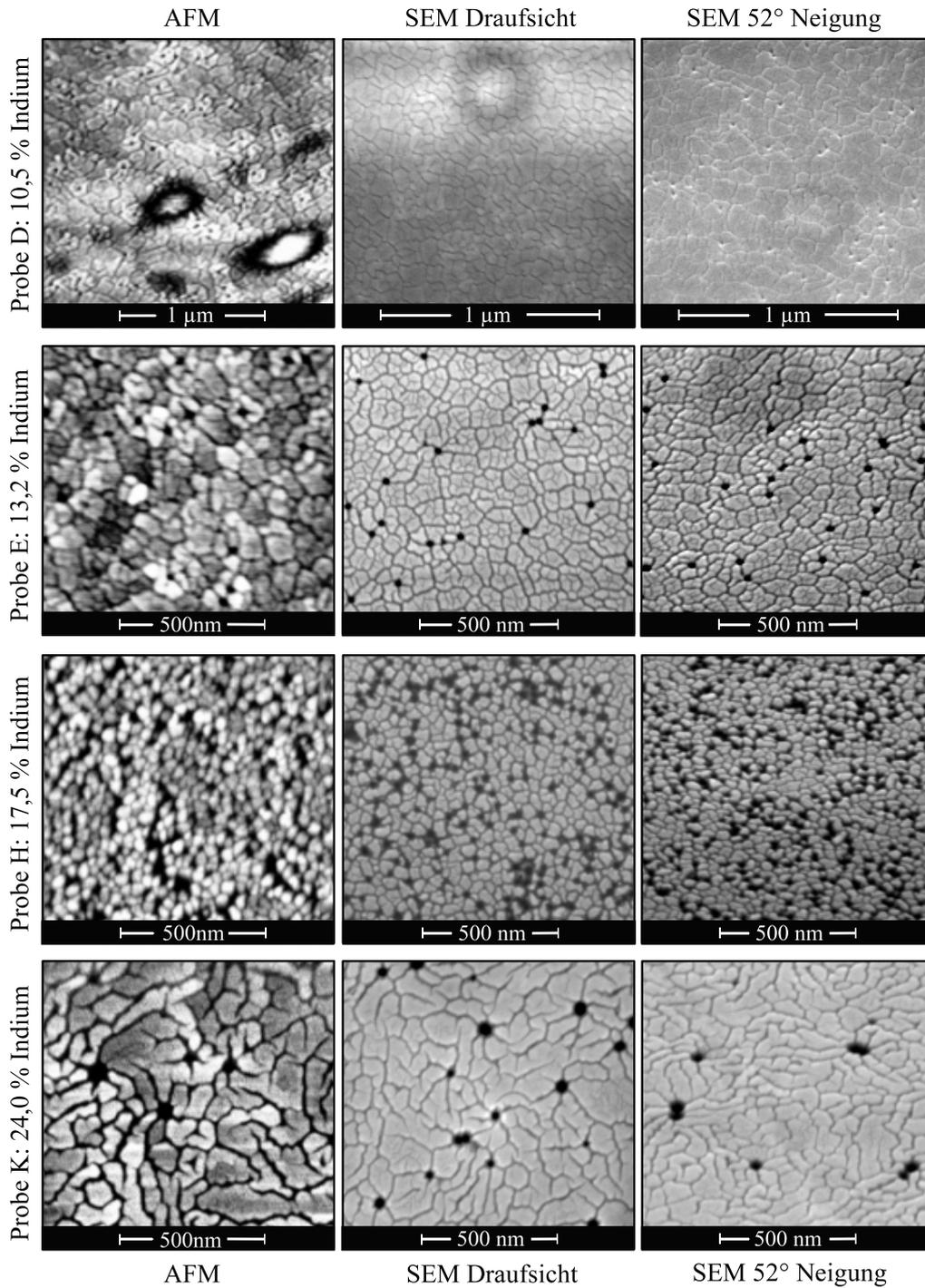
**Abbildung 6.10:** Oberflächenanalyse der Proben H (temperaturbehandelt, obere Zeile) und I (wie gewachsen, untere Zeile). Die linke Spalte zeigt AFM-Messungen (durchgeführt von M. Anastasescu und M. Stoica) und die rechte Spalte die zugehörigen SEM-Untersuchungen, wobei hier die Probe um  $52^\circ$  gekippt war (Vogelperspektive). Die Zahlen an der Farbskala der AFM-Messung sind in Nanometern zu verstehen.

der Bandlücke (siehe Varshni-Gleichung (1.13)) und damit des Brechungsindex gegeben. Eine Raumtemperatur ex-situ Analyse von Proben vor und nach einem Heizschritt spiegelt nicht direkt die Oberfläche beim Wachstum wieder, gibt aber dennoch gute Anhaltspunkte inwieweit die Erwärmung eine Änderung der Morphologie hervorruft. In Abbildung 6.10 sind AFM- und SEM-Aufnahmen der Proben H und I gegenübergestellt. Der Indiumgehalt beider Proben liegt im Bereich von 18% (siehe Tabelle 6.1). Probe H erfuhr eine Temperaturbehandlung direkt im Anschluss an das AlInN-Wachstum, Probe I wurde hingegen sofort abgekühlt. Die Oberflächenmorphologie ändert sich drastisch, wie der Vergleich deutlich zeigt. Die SEM-Aufnahme in Abbildung 6.10 (links unten) der nichtbehandelten Probe I zeigt eine glatte und ebene, von vielen flachen Löchern durchsetzte Oberfläche. Im AFM wird eher der Eindruck eines dicht gepackten Ring-Loch-Musters erweckt. Das Höhenprofil variiert von  $-1\text{ nm}$  bis zu  $1\text{ nm}$  und die RMS-Rauigkeit beläuft sich auf  $0,35\text{ nm}$  für ein  $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$  und  $0,72\text{ nm}$  für ein  $4 \times 4\ \mu\text{m}^2$  großes Beobachtungsfenster. Die Löcher haben

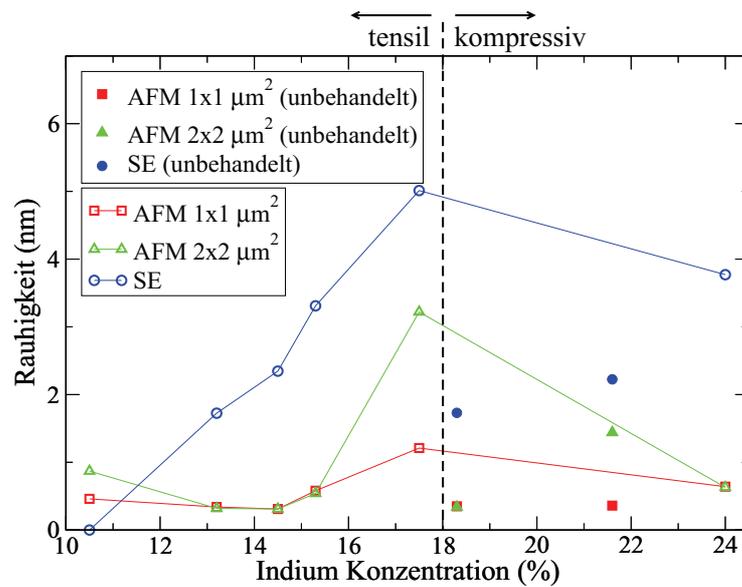
einen Durchmesser im Bereich von 10 nm bis 30 nm, wobei zumindestens bei den größeren eine hexagonale Struktur erkennbar ist. Diese grundlegenden Eigenschaften wurden auch bei Proben mit variiertem Indiumgehalt festgestellt.

Die AFM- und SEM-Aufnahmen der getemperten Probe H zeigen eine vollkommen veränderte Oberfläche. Sie scheint aus dicht gepackten, ovalen Körnern oder Tropfen zu bestehen. Insbesondere in der vogelperspektivischen SEM Abbildung 6.10 (oben rechts) sind zusätzlich Löcher und dünne, flache Gräben zwischen den Tropfen erkennbar. Das Höhenprofil variiert mit Werten von -6 nm bis 3 nm wesentlich stärker als im unbehandelten Fall, was sich auch in den RMS-Rauigkeiten zeigt. Für ein  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  Fenster wurden 1,21 nm gemessen, für das  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  große Feld sogar 8,92 nm. Die Tropfen haben einen ungefähren Durchmesser von 50 nm, wobei ihre Höhe nicht genau bestimmt werden konnte. Die flachen Gräben zwischen den Tropfen waren in FIB-Querschnitten nicht bestimmbar. Es konnte jedoch die Tiefe der Löcher auf 5 nm bis 10 nm abgeschätzt werden. Letzteres ist im Einklang mit dem AFM Höhenprofil. Da diese Schichten direkte Anwendung in DBR-Strukturen fanden, wird im Abschnitt 6.3.2 hierauf erneut eingegangen.

**Der Indiumgehalt** wirkt sich ebenso wie das Tempern auf die Oberflächenbeschaffenheit aus. AFM-Messungen und SEM-Aufnahmen unter verschiedenen Detektionswinkeln (Draufsicht und Vogelperspektive) sind in Abbildung 6.11 für die getemperten Proben D (10,5 % Indium), E (13,2 % Indium), H(17,5 % Indium) und K (24 % Indium) gezeigt. Die Oberfläche der Probe D ist auf großer Skala betrachtet (hier nicht gezeigt) reich an Rissen, was in guter Übereinstimmung mit der in den Röntgenuntersuchungen gefundenen Relaxation ist. Auf kleineren Skalen ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  und  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) zeigen sich deutliche Gräben oder Fugen, die kleine, ebene Inseln separieren. Am Kreuzungspunkt solcher Gräben treten vereinzelt (Dichte  $1,6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) kleine Löcher mit einem Durchmesser von ca. 30 nm auf, wie es am besten bei geneigter Probe in Abb. 6.11 zu sehen ist. Auf diesen kleinen Skalen ist die RMS-Rauigkeit mit denen der nicht getemperten Proben vergleichbar, für große Skalen zeigt sich allerdings eine deutliche Zunahme der Rauigkeit aufgrund der Risse. Die Probe E zeigt ähnliche Charakteristika, wobei hier die Größe der flachen, von Fugen umgebenen Inseln abnimmt und dafür ihre Dichte ansteigt. Eine etwas genauere Betrachtung (vor allem in der SEM Draufsicht) zeigt allerdings zwei unterschiedliche Typen von Gräben, wie am Kontrast und der Dicke der Linien klar wird. Dies suggeriert eine weitere Vernetzung auf der Oberfläche, was allerdings basierend auf den Röntgendaten zu keiner Entspannung der AlInN-Schicht führt und daher im wesentlichen auf die oberen Lagen beschränkt ist. Da diese Vernetzung stets im Zusammenhang mit dem Tempern der Probe beobachtet wird, liegt nahe, auch nach einer Änderung der Komposition dieser oberen Schichten zu suchen, wodurch sich die Spannungszustände in den Oberflächenschichten drastisch ändern können. Dies wird in Abschnitt 6.3.2 diskutiert. Die Löcher in der Oberfläche sind bei dieser Probe deutlicher ausgeprägt und scheinen aufgrund des Kontrastes etwas tiefer in die Schicht zu reichen als bei Probe D, wobei die Durchmesser vergleichbar sind. Die Dichte ist ebenfalls leicht angestiegen und beträgt nun  $2,2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Wie bei Probe D treten die Löcher nur an den Kreuzungspunkten der Gräben, bzw. an den lateralen Spitzen der Inseln auf aber



**Abbildung 6.11:** Vergleich der Oberflächenmorphologie der Proben D, E, H und K. Jede Probe wurde direkt nach dem epitaktischen Abscheiden der Aluminium-Indiumnitrid-Schicht getempert. Die linke Spalte zeigt AFM-Aufnahmen (durchgeführt von M. Anastasescu und M. Stoica). In der mittleren und rechten sind hingegen SEM-Draufsichten und vogelperspektivische Aufnahmen (Probenhalter Neigung 52°) dargestellt.



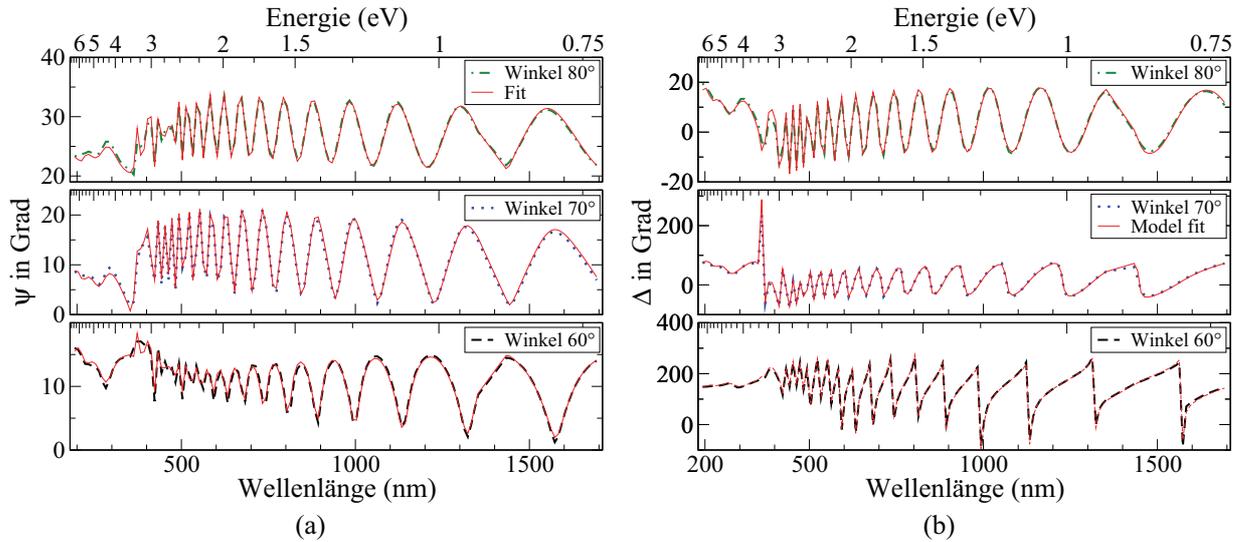
**Abbildung 6.12:** Rauigkeitsanalyse für die Proben D-K. Es sind die AFM-RMS-Werte für unterschiedliche Vergrößerungen mit den Rauigkeiten aus dem im nächsten Abschnitt folgenden SE-Analysen verglichen. Die getemperten Proben sind durch offene Symbole, die unbehandelten durch gefüllte dargestellt. Bei den Linien zur Führung des Auges wurden die unbehandelten Proben vernachlässigt.

niemals an einer Seitenwand. Die Rauigkeit ist mit der von Probe D vergleichbar. Die Oberflächen der Proben F (14,5 % Indium) und G (15,3 % Indium) folgen dem bisherigen Trend. Mit steigendem Indiumgehalt nimmt die Größe der Inseln ab, die Vernetzung durch Gräben zu und die Dichte der Löcher wächst weiter an. Die Probe H, dargestellt in der dritten Reihe der Abbildung 6.11, stellt in diesem Zusammenhang das Maximum der Serie dar. Sie wurde bereits im Bezug auf den Tempereffekt in der Abbildung 6.10 ausführlich diskutiert. Die Dichte der Löcher beträgt hier ca.  $1,28 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Die letzte Probe K weist einen Indiumgehalt von 24 % auf und die Oberflächenbeschaffenheit ist am ehesten mit der von Probe D zu vergleichen. Allerdings sind die Durchmesser der Löcher deutlich auf bis zu 60 nm angestiegen, während ihre Dichte auf  $1,1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  abgenommen hat. Dies ist direkt korreliert mit der geringeren Anzahl der Gräben und damit auch Kreuzungspunkte dieser Fugen. Es scheint vielmehr so, als ob die Löcher der Ausgangspunkt der Gräben wären, da diese nun auch mitten in den flachen Bereichen enden.

Der oben beschriebene Trend lässt sich auch in den Simulationen der SE-Daten wiederfinden, wobei Abstriche bei den absoluten Werten gemacht werden müssen. Die Rauigkeit einer Oberfläche ist eine von der Messfeldgröße abhängige Eigenschaft, was bei einem Vergleich der AFM-RMS-Werte mit den Ergebnissen der spektroskopischen Ellipsometrie Messungen des folgenden Abschnittes zu berücksichtigen ist. Man beachte, dass der Durchmesser des Lichtpunktes bei SE-Messungen ca. 2 mm beträgt, wohingegen beim AFM die maximale Scanfeldgröße auf  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  limitiert ist. Dies führt nicht nur zu einer großen Diskrepanz in der Größe des untersuchten Bereiches sondern auch zu Abweichungen in den erhaltenen Daten. Für die SE-Analysen wurde die Rauigkeit über die effektive Medium Näherung (engl.: **e**ffective **m**edium **a**pproximation, kurz: EMA) in die Simulationen eingebracht [372, 373]. Allgemein führt das Modell eine zusätzliche Schicht ein, deren makroskopischen Eigenschaften (z.B. der Brechungsindex) sich entsprechend der Anteile und

Eigenschaften ihrer angenommenen Bestandteile zusammensetzt. Für die Oberflächenrauigkeit bedeutet dies eine Schicht der Dicke  $d_r$ , die teilweise aus AlInN und teilweise aus Luft besteht (siehe auch Abbildung 6.2 und Tabelle 6.1). Für die Simulationen im folgenden Abschnitt entspricht das Mischungsverhältnis 50 %. Die Gruppe um D. E. Aspnes et al. hat gezeigt, dass diese EMA-Werte an die geometrischen Resultate der AFM-Messungen angepasst werden können [374]. Eines der einfachsten vorstellbaren EMA-Modelle für eine 50 % Bedeckung sieht ein periodisches Dreieckmuster vor. Darauf basierend können die RMS-Werte für die SE-Messungen durch Division der simulierten EMA-Resultate mit einem minimalen Korrekturfaktor von zwei genähert werden. In Abbildung 6.12 sind die RMS-Rauigkeiten aller Proben als Funktion des Indiumgehaltes aufgetragen. Die getemperten Proben D-H und K werden durch offene Symbole und eine Linie zur Führung des Auges dargestellt. Für die unbehandelten Proben I und J fanden ausgefüllte Zeichen Verwendung. Auf einer kleinen Skala ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) bewegen sich die RMS-Rauigkeiten aller Proben im Bereich unter 0,75 nm. Lediglich die Probe H zeigt aufgrund der ausgeprägten Porosität leicht höhere Werte. Die Temperaturbehandlung führt auf allen Skalen zu einer Erhöhung der Rauigkeit um einen Faktor zwei bis drei, wie anhand der Proben E (17,5 % Indium) und F (18,3 % Indium) zu erkennen ist. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass neben der Temperatur zwei weitere Unterschiede zum Tragen kommen, da Probe H zum einen dicker ist als Probe I und zum anderen der Spannungszustand von leicht tensil auf leicht kompressiv wechselt. Betrachtet man jedoch den allgemeinen Trend, erscheint der Temperatureffekt zu überwiegen. Eine partielle Phasenseparation [375] in den oberflächennahen Lagen gefolgt von der Desorption der indiumreichen Gebiete während des Temperprozesses könnte eine derart erhöhte Rauigkeit erklären. Die Wahrscheinlichkeit für eine Phasenseparation steigt mit zunehmenden Indiumgehalt, fällt jedoch mit steigender (kompressiver) Verspannung, wie am Indiumgalliumnitridsystem theoretisch gezeigt wurde [307].

Für die getemperten Proben wächst die Rauigkeit mit fallendem Spannungszustand und zunächst auch zunehmendem Indiumgehalt an. Ein Maximum ist für nahezu an GaN gitterangepasste Schichten erreicht. Für diesen beobachteten Trend können erneut Spannungszustand und Phasenseparation verantwortlich sein. Für große Abweichungen  $\Delta x$  (Probe D) ist die kritische Schichtdicke vergleichsweise klein. Relaxations- und Koaleszenzprozesse finden im frühen Stadium des Wachstums statt, was zu einer glatteren Oberfläche führt. Auf der anderen Seite ist für Probe H  $\Delta x$  klein. Es liegt nur eine geringe tensile Verspannung vor und die kritische Schichtdicke ist entsprechend der reziproken Röntgenkarten noch nicht erreicht. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichten kann eine Wärmezufuhr die Relaxation der oberflächennahen Schichten induzieren indem sich Tröpfchen oder Körner bilden und so die Oberfläche vergrößern (siehe Abb. 6.11). Wie oben bereits beschrieben kann eine Phasenseparation oder eine Kombination aus beiden Prozessen ebenfalls die beobachteten Resultate erklären (siehe auch Abschnitt 6.3.2).

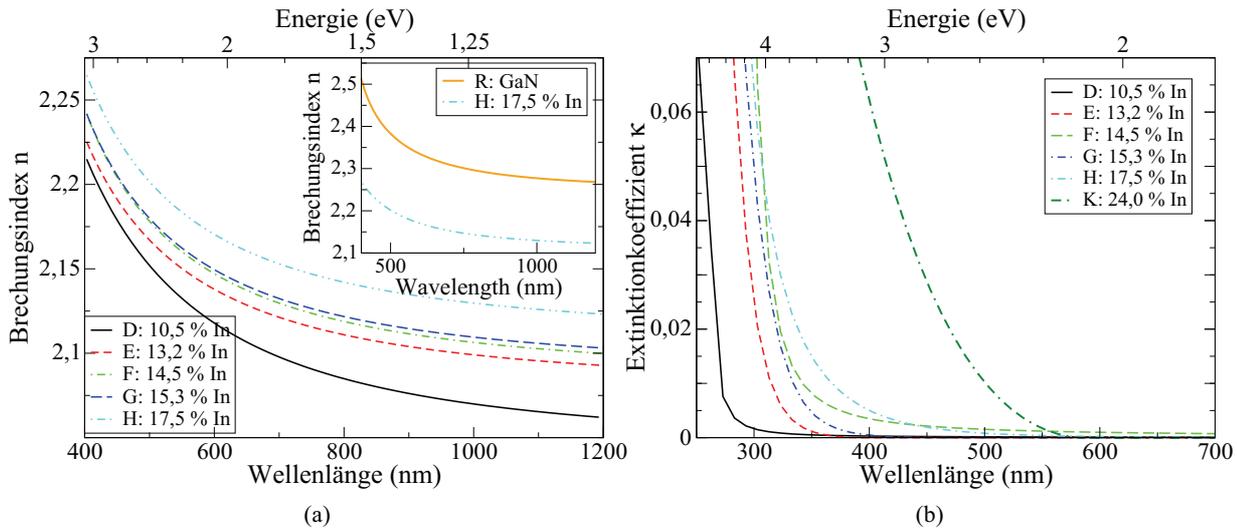


**Abbildung 6.13:** Ellipsometriespektren der Probe E (13,2% Indium). Es ist (a) das Amplitudenverhältnis  $\psi$  als Funktion der Wellenlänge und der Energie für 3 unterschiedliche Einfallswinkel ( $60^\circ$ ,  $70^\circ$  and  $80^\circ$ ) dargestellt. Das Teilbild (b) zeigt die entsprechenden Phasenunterschiede  $\Delta$  im gleichen spektralen Bereich (durchgeführt von M. Gartner et al.).

### Optische Untersuchung

Die Bestimmung der optischen Konstanten und damit indirekt der Bandlückenenergie ist von essentieller Bedeutung. Die experimentellen Grundlagen zur Bestimmung der optischen Konstanten aus den ellipsometrischen Parametern  $\psi$  und  $\Delta$  wurden in Abschnitt 2.2.7 im Zusammenhang mit den Gleichungen (2.24)-(2.26) gegeben. Die Abbildungen 6.13(a) und (b) zeigen repräsentative Spektren (hier für Probe E) für  $\psi(\lambda)$  und  $\Delta(\lambda)$  zusammen mit den auf einem allgemeinen Oszillatormodell basierenden Regressionen (rote Linien). Alle Spektren zeigen unabhängig vom Einfallswinkel ( $60^\circ$ ,  $70^\circ$  and  $80^\circ$ ) starke Interferenzoszillationen unterhalb der optischen Bandkante, welche aufgrund der multiplen internen Reflexionen zwischen der AlInN-Schicht und dem Template entstehen. Die für die Simulation notwendigen optischen Konstanten vom Saphir und dem GaN-Template wurden an Referenzproben gemessen. Die Dicke der Proben wurde darüber hinaus mit SEM Querschnittsaufnahmen und aus den Simulationen der HRXRD-Messungen bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 6.1 zu finden. Die Güte der Anpassung wird entsprechend Gleichung (2.26) durch die kleinen MSE-Werte bestätigt, die ebenfalls in der Tabelle aufgelistet sind. Die beste Übereinstimmung zwischen Daten und Regression konnte mit einer Kombination aus Tauc-Lorentz-Oszillator [168] und einem Gauss-Oszillator erzielt werden.

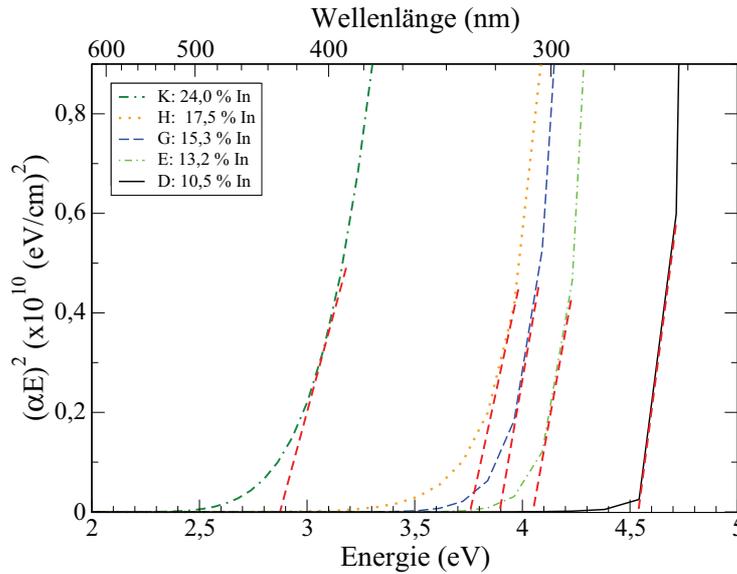
Basierend auf der obigen Modellierung der experimentellen Daten folgt die Bestimmung der optischen Konstanten, die entsprechend der Gleichung (2.25) mit  $\psi$  und  $\Delta$  gekoppelt sind. Abbildung 6.14(a) zeigt die Dispersionen des Brechungsindex  $n(\lambda)$  im für die meisten DBR-Anwendungen relevanten Bereich von 400 nm bis zu  $1,2 \mu\text{m}$ . Es sind nur



**Abbildung 6.14:** Darstellung der optischen Konstanten als Funktion der Wellenlänge und der Energie. Die Dispersionen korrespondieren zu Raumtemperaturmessungen. Es sind nur getemperte Proben gezeigt. In Teilbild (a) ist der Brechungsindex  $n(\lambda)$  aufgetragen, in (b) der Extinktionskoeffizient  $\kappa(\lambda)$ . (Messung von M. Gartner et al.)

getemperte Proben dargestellt. Der Brechungsindex wächst mit steigendem Indiumgehalt über das gesamte Spektrum. Der Einschub in Abbildung 6.14(a) dient der Verdeutlichung des zu erwartenden Brechungsindexsprunges zwischen einer GaN-Schicht (Referenzprobe) und gitterangepassten AlInN-Schichten (Probe H). Der Unterschied im Brechungsindex liegt im gesamten untersuchten spektralen Bereich nahe bei  $\Delta n = 0,2$ . Dies ist sehr vielversprechend für den Einbau von AlInN-Schichten in GaN basierten DBR-Strukturen, wie in der Einleitung zu diesem Kapitel motiviert wurde und im folgenden Abschnitt 6.3 experimentell bestätigt wird.

Die Dispersionsrelationen des Extinktionskoeffizienten der getemperten Proben sind in Abbildung 6.14(b) zusammengefasst. Die meisten Proben zeigen einen steilen Abfall im Bereich von 250 nm bis 350 nm und nähern sich anschließend schnell Werten nahe der Null an. Die Reihenfolge der Kurven mit steigendem Indiumgehalt wird durch die Probe F (14,5 % Indium) leicht gestört, wobei der Grund hierfür bisher unklar ist. Weiterhin ist die Probe K (24 % Indium) auffällig, die einen deutlich flacheren Abfall im Bereich zwischen 400 nm und 550 nm zeigt. Für 500 nm ist der Extinktionskoeffizient noch im Bereich von  $\kappa = 0,1$ , was auf eine merkbare Absorption im sichtbaren spektralen Bereich hindeutet. Im Einklang hiermit ist die gräuliche Verfärbung der Probe, die unter normaler Raumbelichtung mit bloßem Auge sichtbar ist. Als mögliche Erklärung kommen absorbierende Metalleinschlüsse, Kluster oder eine partielle Phasenseparation in der AlInN-Schicht in Frage. Auf eine genaue Analyse mittels TEM wurde jedoch verzichtet um sich im Folgenden vermehrt auf Proben mit einem Indiumgehalt um 18 % zu konzentrieren.



**Abbildung 6.15:** Es sind typische Absorptionskurven der getemperten AlInN-Schichten im gesamten Kompositionsbereich dargestellt. Auf die Probe F wurde zwecks einer besseren Übersicht verzichtet. Die roten gestrichelten Linien zeigen die Steigungen an, welche für die Bestimmung der Bandlückenenergien verwendet wurden.

## Bandlücke

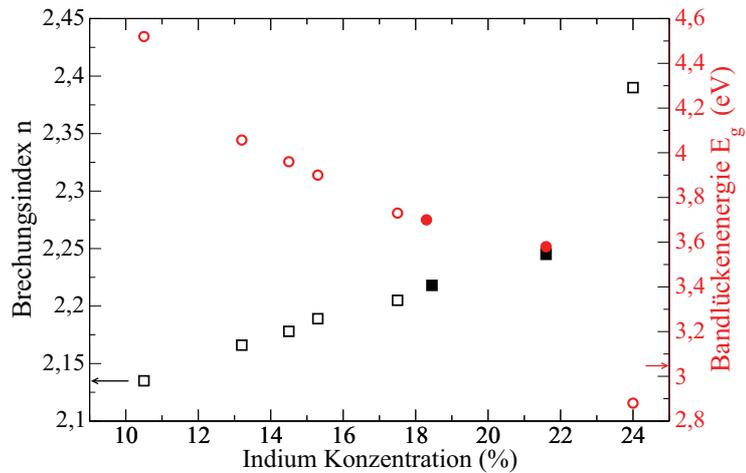
Der Bandlückenenergieverlauf für AlInN-Schichten in Abhängigkeit vom Indiumgehalt ist ein nur mäßig in der Literatur diskutiertes Thema, obwohl es von sehr großem Interesse ist. Das hauptsächliche Problem liegt in der schwierigen Herstellung von hoch indiumhaltigen AlInN-Schichten. Eine konsistente Darstellung für den gesamten kompositionellen Bereich ist nicht zu finden und die vorhandenen Daten streuen sehr stark und sind teilweise abhängig von der Abscheidungsmethode. Mit den hier präsentierten Untersuchungen wird ein besonders interessanter Bereich bzgl. der Indiumkonzentration abgedeckt. Es wird eine systematische Untersuchung präsentiert, die sich auf vollverspannte Schichten konzentriert.

Ausgehend von der Dispersion des Extinktionskoeffizienten  $\kappa(\lambda)$  in Abbildung 6.14 lässt sich die Bandlückenenergie mit Hilfe der erweiterten Tauc-Formel

$$(\alpha E)^r \approx (E - E_g) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (6.5)$$

bestimmen. Für amorphe Strukturen und indirekte Halbleiter ergibt sich der Exponent  $r = 1/2$  [376], was der klassischen Tauc-Formel entspricht. Für direkte Halbleiter ist ein quadratischer Verlauf  $r = 2$  der Absorption zu erwarten, da die Zustandsdichte in erster Näherung einen wurzelförmigen Verlauf zeigt und die Absorption invers mit den Zuständen zunimmt [165, 377]. Die entsprechenden Absorptionskurven  $(\alpha E)^2$  einiger Proben sind in Abbildung 6.15 gegen die Energie aufgetragen. Die Bandlücke  $E_g(x)$  ergibt sich aus dem Schnitt der Tangente an diese Absorptionskurve mit der Energieachse. Die roten gestrichelten Linien stellen diese Tangenten dar. Der Burstein-Moss-Effekt muss bei dieser Analyse nicht berücksichtigt werden, da die Schichten nicht dotiert wurden und somit eine Ladungsträgerkonzentration im Bereich von  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis max.  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aufweisen [360]. Der Burstein-Moss-Effekt gewinnt erst für Ladungsträgerdichten deutlich über  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$

**Abbildung 6.16:** Brechungsindex  $n(\lambda)$  und Bandlückenenergie  $E_g$  als Funktion des Indiumgehaltes. Der Brechungsindex wurde stets für  $\lambda = 500\text{ nm}$  und bei Raumtemperatur bestimmt. Die thermisch unbehandelten Proben sind durch gefüllte Symbole dargestellt, die getemperten durch offene.

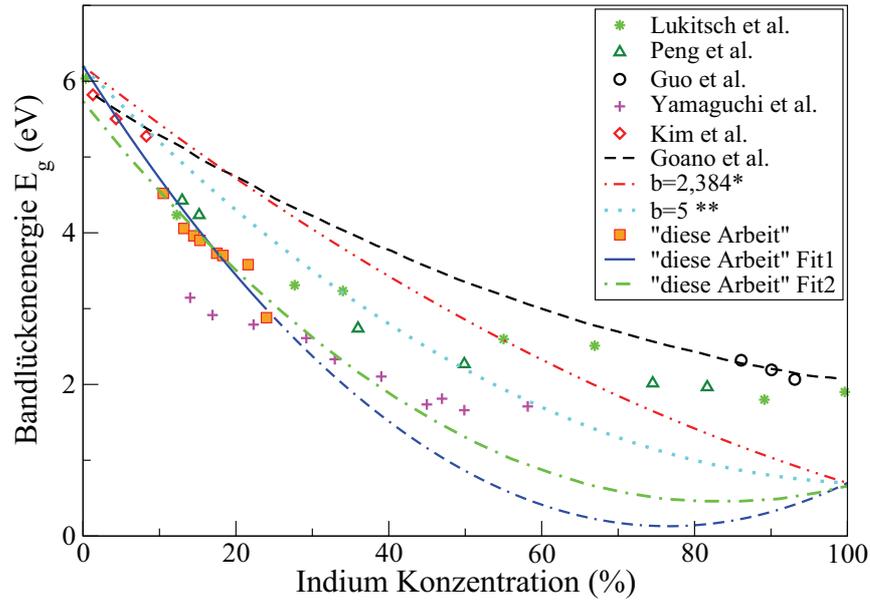


Bedeutung [378].

Abbildung 6.16 fasst die gefundenen Werte für die Bandlücke in einer Auftragung gegen den Indiumgehalt zusammen (runde Symbole). Wie erwartet sinkt die Bandlückenenergie mit steigendem Indiumgehalt. In der Auftragung sind die getemperten Proben (offene Symbole) gemeinsam mit den unbehandelten (gefüllte Symbole) dargestellt. Beide Proben scheinen leicht vom allgemeinen Trend abzuweichen. Dies könnte mit der veränderten Oberflächenmorphologie zusammenhängen, da die Rauigkeit in Form einer zusätzlichen Schicht direkt in die Auswertung der SE-Daten eingeht. Ein ähnlicher Effekt wurde auch von Losurdo et al. beobachtet, die das Auftreten von Oberflächenrauigkeiten bei hydrogenierten InN-Schichten mittels spektroskopischer Ellipsometrie [379] analysiert haben. Sie kamen zu dem Schluss, dass die Aufrauung mit einer Anreicherung der Oberfläche mit Indium, z.B. durch Clusterbildung einhergeht. Im vorliegenden Fall ist diese Erklärung jedoch höchst unwahrscheinlich, da bei einem Ausheizschritt vielmehr zu erwarten ist, dass der Indiumgehalt in den oberen Lagen abnimmt, da Indium mit steigender Temperatur mit größeren Raten desorbiert als Aluminium.

Neben dem Verlauf der Bandlücke ist in Abbildung 6.16 auch der Brechungsindex als Funktion des Indiumgehaltes aufgetragen. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurde die Auftragung von  $n(\lambda)$  auf nur eine Wellenlänge beschränkt. Im Hinblick auf mögliche Anwendungsgebiete und im Zusammenhang mit dem folgenden Abschnitt 6.3 ist  $\lambda = 500\text{ nm}$  ein guter Wert. Die beiden unbehandelten Proben fügen sich in den linear ansteigenden Verlauf des Brechungsindex hervorragend ein. Auffällig ist hingegen die Probe K, die mit 24% Indium den oberen Rand des untersuchten Bereiches bildet. Diese Probe zeigte bei 500 nm noch eine vergleichbar hohe Absorption, was diesen Ausreißer bzgl. des Brechungsindex erklärt. Berücksichtigt man dies auch bzgl. der Bandlücken und vernachlässigt entsprechend Probe K, fügen sich die ungeheizten Proben auch hier in den allgemeinen Trend ein.

Die bisher veröffentlichten Bandlückenenergien streuen sehr stark von Publikation zu Pu-



**Abbildung 6.17:** Es ist die Bandlückenenergie über den Indiumgehalt aufgetragen. Neben den hier bestimmten Werten ist ein ausführlicher Vergleich mit der Literatur präsentiert. Es ist: Lukitsch et al. [340], Peng et al. [338], Guo et al. [339], S. Yamaguchi et al. [341], Kim et al. [342], \*Goano et al. [380], \*\*Wu et al. [381]. Der bestimmte Biegeparameter  $b = 10,4$  (bzw.  $b = 7,6$  für Fit2, siehe Text) ist nur für pseudomorph gewachsene Schichten gültig. Die Anpassungen basieren auf Gleichung (1.12) und den Werten  $E_g(\text{AlN})=6,2 \text{ eV}$  [37] ( $E_g^{\text{ten}}(\text{AlN})=5,736 \text{ eV}$  für Fit2) und  $E_g(\text{InN})=0,7 \text{ eV}$  [45] ( $E_g^{\text{kom}}(\text{InN})=0,658 \text{ eV}$  für Fit2). Die Extrapolation über 24 % hinaus (Doppel-Strich-Punkt-Linie für Fit1) ist nicht durch gemessene Daten gestützt.

blikation und hängen massgeblich von der Herstellungsmethode ab. Die hier gefundenen Werte ordnen sich im mittleren Bereich ein, womit systematische Fehler auszuschließen sind. Die Abbildung 6.17 gibt einen umfassenden Überblick, wobei die beste Übereinstimmung mit den Daten von Lukitsch et al. [340] und Peng et al. [338] zu sehen ist, obwohl keiner von beiden ein MOVPE System verwendete. Lukitsch et al. erstellten ihre Proben mit einer MBE, während Peng et al. und auch Guo et al. [339] eine Sputtertechnik benutzten. Die von Hums et al. [336], Yamaguchi et al. [341] und Kim et al. [342] vorgestellten Daten basieren zwar ebenfalls auf mit MOVPE hergestellten Proben, variieren jedoch stark im Vergleich zu denen in dieser Arbeit. Theoretische Vorhersagen wurden von Wright und Nelson [337] sowie von Goano et al. [380] in den Jahren 1995 bzw. 2000 gemacht. Da zu dieser Zeit jedoch noch mit dem falschen Wert für die Bandlücke von Indiumnitrid (2 eV) gearbeitet wurde, unterscheidet sich der vorhergesagte Trend deutlich von dem in dieser Arbeit. Die rote (Doppelpunkt-Strich) Linie in Abbildung 6.17 basiert den von Goano gefundenen Biegeparameter von  $b = 2,384$ , wurde jedoch entsprechend der Gleichung (1.12) mit den heute akzeptierten Werten von  $E_g(\text{AlN})=6,2 \text{ eV}$  und  $E_g(\text{InN})=0,7 \text{ eV}$  neu berechnet (siehe Tabelle 1.3). In einem Übersichtsmanuskript veröffentlichten Wu et al. im Jahr 2009 einen deutlich größeren Wert für den Biegeparameter von  $b = 5,0 \pm 0,5$ . Ein

**Tabelle 6.2:** Zusammenfassung der Deformationspotentiale für AlN und InN nach [383]. Die Werte sind in eV angegeben. Die elastischen Konstanten  $C_{13}$  und  $C_{33}$  sind in GPa angegeben [384].

|     | $D_1$ | $D_2$  | $D_3$ | $D_4$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ |
|-----|-------|--------|-------|-------|----------|----------|
| AlN | -4,31 | -12,11 | 9,12  | -3,23 | 99       | 389      |
| InN | -3,62 | -4,6   | 2,68  | -1,74 | 121      | 182      |

entsprechend berechneter Verlauf ist ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Die theoretischen Betrachtungen von Chen et al. [382] sind hingegen nicht dargestellt, da dort mit  $E_g(\text{InN})=0,0$  eV und  $E_g(\text{AlN})=4,85$  eV die Bandlücken der binären Halbleiter deutlich unterschätzt sind. Die in dieser Arbeit gefundenen Daten sind in der Abbildung durch die gefüllten Rechtecke dargestellt. Der auf diesem Datensatz basierende Biegeparameter von  $b = 10,3 \pm 0,1$  entstammt einem Fit unter Verwendung der Gleichung (1.12) und aller pseudomorph gewachsenen Proben B-H. Es muss deutlich gesagt werden, dass dies nur einer ersten Näherung entspricht. Insbesondere ist die Extrapolation der Daten (Doppel-Strich-Punkt-Linie) nicht durch experimentelle Daten gestützt und dient vielmehr zur Führung des Auges. Die Verwendung der Bandlückenenergien von AlN und InN ist im Hinblick auf pseudomorph zum GaN gewachsenen Schichten bedenklich, da die Literaturwerte auf unverspannte Schichten zurückgehen. Eine theoretische Berechnung der Bandlückenenergie für verspannte AlN- und InN-Schichten kann mittels der von C. Van de Walle et al. [383] veröffentlichten Formeln und Deformationspotentialen vorgenommen werden. Für tensil verspannte Schichten gilt

$$E_g^{\text{ten}} = E_g(0) + D_1\epsilon_{zz} + D_2\epsilon_{\perp} - D_3\epsilon_{zz} + D_4\epsilon_{\perp} \quad (6.6)$$

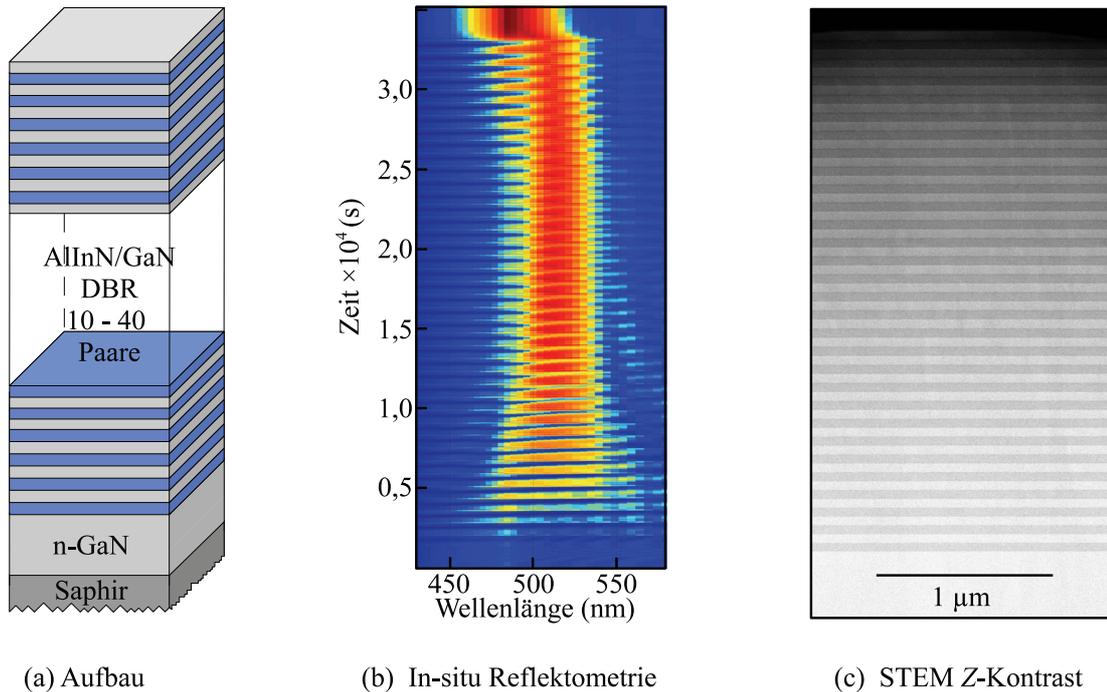
und für kompressiv verspannte Schichten

$$E_g^{\text{kom}} = E_g(0) + D_1\epsilon_{zz} + D_2\epsilon_{\perp}. \quad (6.7)$$

Dabei sind  $D_1 \dots D_4$  die Deformationspotentiale,  $E_g(0)$  die Bandlücke der unverspannten Schicht und  $\epsilon_{\perp}$  bzw.  $\epsilon_{zz}$  die Spannungstensorcomponenten senkrecht zur bzw. in der  $c$ -Ebene. Für den hier vorliegenden Fall ergibt sich unter Verwendung der Deformationspotentiale und elastischen Konstanten aus Tabelle 6.2 für die Bandlücken von pseudomorph auf GaN gewachsene AlN- und InN-Schichten:  $E_g^{\text{ten}}(\text{AlN})=5,74$  eV und  $E_g^{\text{kom}}(\text{InN})=0,66$  eV. Der daraus folgende Biegeparameter beträgt  $b = 7,6 \pm 0,1$ . Der entsprechende theoretische Verlauf ist in Abbildung 6.17 durch die Kurve Fit2 dargestellt.

### 6.3 AlInN/GaN-DBR

Die in den vorherigen Abschnitten an AlInN-Einzelschichten erlangten Ergebnisse bildeten die Grundlage für die Realisierung von Bragg-Spiegeln mit AlInN als Niederindexmaterial. Der im Zusammenhang mit Abbildung 6.14 bestimmte Unterschied im Brechungsindex zwischen GaN und dazu gitterangepassten AlInN-Schichten von  $\Delta n = 0,2$  sollte zu einem für



**Abbildung 6.18:** (a) Probenaufbau eines Bragg-Spiegels. Die blauen (dunklen) Schichten stellen AlInN dar, die hellen, grauen Schichten stehen für GaN. (b) zeigt eine in-situ Reflektometrie-Messung. Die reflektierte Intensität ist farbkodiert (Rot bedeutet hohe Intensität, Blau niedrige) im Bereich von 430 nm bis 580 nm für die gesamte Wachstumszeit dargestellt. Die Messung beginnt mit dem Ausheizen der Probe und schließt den vollständigen Abkühlprozess auf Raumtemperatur mit ein. Abbildung (c) zeigt eine STEM Z-Kontrast Aufnahme des unteren Teils eines DBRs mit 30 Spiegelpaaren (Aufnahme von A. Pretorius).

viele Anwendungen erwünschten, breiten Stopband führen. Ein Vergleich mit der Literatur [385] lässt für eine maximale Reflektivität im Bereich von 99 % (dort bei ca. 400 nm) jedoch 40 Spiegelpaare erwarten, was einer minimalen Epitaxiedauer von 9,5 Stunden entspricht.

### 6.3.1 Wachstum und Probenstruktur

Die grundsätzlichen Eigenschaften eines Bragg-Spiegels wurden auf den Seiten 153-154 vorgestellt. Ein entsprechender Probenaufbau ist in Abbildung 6.18(a) dargestellt. Die optisch dünneren AlInN-Schichten sind durch die blauen Lagen dargestellt, GaN-Schichten durch die grauen. Die Anzahl der Spiegelpaare der hier vorgestellten Proben variiert zwischen 10 und 40. Wie in der Skizze gezeigt, erfolgt der Abschluss des Bragg-Spiegels mit einer Hochindexschicht um ein Antireflexionsverhalten des ersten Schichtpaares zu unterbinden [326]. Der Großteil der hier untersuchten Proben basiert sofern nicht anders gekennzeichnet auf den Wachstumsparametern der Proben H oder I des vorherigen Abschnittes. Eine

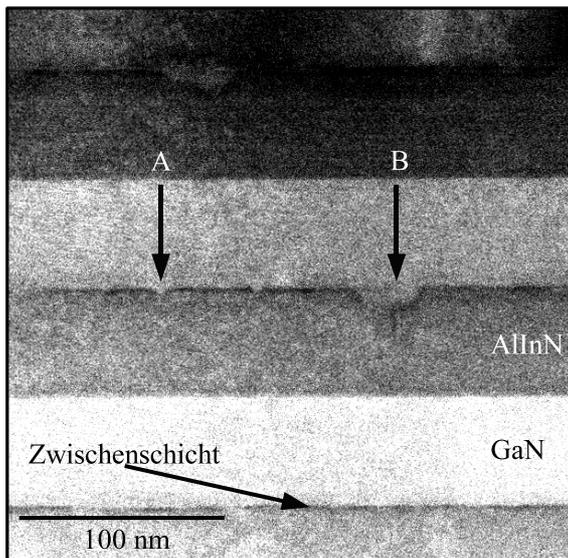
Auflistung einiger Eigenschaften der Proben ist in Tabelle 6.3 zu finden. Insbesondere steht die Probe M, ein DBR mit 30 Paaren als Referenz im Zentrum der Betrachtungen. Für den Wechsel von den AlInN-Bedingungen (1023 K) zu den GaN-Parametern (1323 K) fand eine zu den Einzelschichtuntersuchungen analoge Temperaturrampe Verwendung.

Die Atmosphäre während der Abscheidung der indiumhaltigen Schichten bestand stets aus einem Ammoniak/Stickstoff-Gemisch, hingegen wurden die GaN-Schichten entsprechend der Template-Standardbedingungen (siehe Abschnitt 3.2) in gemischter Ammoniak/Wasserstoffumgebung gewachsen. Ein repräsentatives in-situ Spektrum eines Bragg-Spiegels mit 40 Paaren ist in Abbildung 6.18(b) dargestellt. Die reflektierte Intensität ist farbkodiert im Bereich von 430 nm bis 580 nm für die gesamte Wachstumszeit dargestellt. Im unteren Bereich bis ca.  $2,5 \cdot 10^3$  s ist lediglich das Ausheizen der Probe, gefolgt vom Abscheiden einer 300 nm GaN-Pufferschicht zu sehen. Anschließend kann die Entwicklung des Stopbandes mit einem Maximum bei ca. 510 nm-515 nm (2,407 eV – 2,431 eV) verfolgt werden. Seine Halbwertsbreite nimmt mit steigender Spiegelpaaranzahl deutlich ab, die reflektierte Intensität hingegen zu. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke und damit des Brechungsindex schiebt das Stopband während des Abkühlvorganges zu geringeren Wellenlängen und bleibt schließlich bei 485 nm stehen. Dieses Schieben des Stopbandes mit der Temperatur ist auch an den oszillierenden Fransen im Spektrum insbesondere für die letzten Spiegelpaare zu erkennen. Bei einer bekannten Schichtdicke von 55 nm entspricht dieser Versatz des Stopbandes einem  $\Delta n = 0,13$ , wobei der absolute Wert für den Brechungsindex  $n = 2,21$  bei Raumtemperatur mit dem im vorherigen Abschnitt mittels Ellipsometrie bestimmten Wert im Einklang ist.

### 6.3.2 Strukturelle Qualität

Einen guten visuellen Eindruck eines solchen Bragg-Spiegels gibt die HAADF STEM  $Z$ -Kontrast Aufnahme in Abbildung 6.18(c). Bei der gezeigten Probe handelt es sich um einen DBR mit 30 Spiegelpaaren, der hier repräsentativ verwendet wird. Für andere DBRs weichen die absoluten Dicken der Schichten von diesen hier ab, jedoch sind der Trend und die gefundenen Kenndaten probenübergreifend zu sehen. Die Intensität jeder Schicht hängt von der mittleren Kernladungszahl  $Z$  entlang der Durchstrahlrichtung, also des Pfades der ungestörten Elektronen ab. Der Kontrast wird folglich sowohl von der Zusammensetzung als auch von der Dicke der Probe bestimmt. Die mittlere Kernladungszahl von Galliumnitrid ( $\bar{Z} = 19$ ) ist größer als jene einer  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$ -Schicht ( $\bar{Z} = 13,24$ ). Bei gleicher Probendicke erscheinen die GaN-Schichten daher heller in einer HAADF-Abbildung, da mehr Elektronen auf den Ringdetektor gestreut werden. Die Einschränkung der gleichen Dicke ist nur für benachbarte Schichten gewährleistet. Die überlagerte Abnahme der Intensität vom Substrat zur Probenoberfläche basiert auf einem präparationsbedingten Dickengradienten. Bei einer Dunkelfeldabbildung erscheinen Vakuumbereiche schwarz, da nur abgebeugte Elektronen zur Bildgewinnung beitragen. Ungebeugte Elektronen werden nicht detektiert. Für eine Analyse des Schichtdickenprofils wurden die Intensitäten über einen lateralen Bereich

von einigen hundert Nanometern gemittelt und bzgl. der Probendicke korrigiert. Als Grenze zwischen einer AlInN- und einer GaN-Schicht definiert man die Hälfte der Intensitätsdifferenz zwischen der dunklen und der hellen Schicht. Je nach Rauigkeit der Grenzschicht ist dieser Übergang im Intensitätsprofil steiler oder flacher. Die durchschnittliche Schichtdicke für AlInN beträgt entsprechend dieser Analyse  $d_{\text{AlInN}}^{\text{TEM}} = 52,4 \text{ nm} \pm 1,1 \text{ nm}$ , die für GaN  $d_{\text{GaN}}^{\text{TEM}} = 49,6 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$ . Für letztere ist dieser Wert in sehr guter Übereinstimmung mit der angestrebten Dicke von 50 nm und bleibt über die gesamte Probe konstant innerhalb der Fehler. Hingegen war für die AlInN-Schichten eine Dicke von 57 nm angestrebt. Diese Diskrepanz kann mit einem thermisch bedingten Materialabtrag während der Temperaturrampe erklärt werden und muss für folgende Untersuchungen berücksichtigt werden. Ferner nimmt die Schichtdicke in Wachstumsrichtung von 51 nm auf 54 nm zu. Die Flüsse während des Wachstums waren stabil. Eine eindeutige Begründung für diesen Trend kann daher nicht gefunden werden. Betrachtet man die mehr als zehnstündige Wachstumszeit sind mögliche Erklärungen in einem leicht abweichenden Temperaturprofil, durch kleine Spannungen bedingte wachsende Einbauraten oder einen variierenden Indiumgehalt in der Gasphase (da TMI als Feststoff vorliegt) zu finden. Eine detaillierte Beschreibung dieser von A. Pretorius durchgeführten Analyse inklusive der entsprechenden Graphen kann in [386] nachgelesen werden.



**Abbildung 6.19:** HAADF STEM Z-Kontrast Aufnahme einiger AlInN/GaN Bragg-Spiegelpaare der Probe M. (Aufnahme von A. Pretorius)

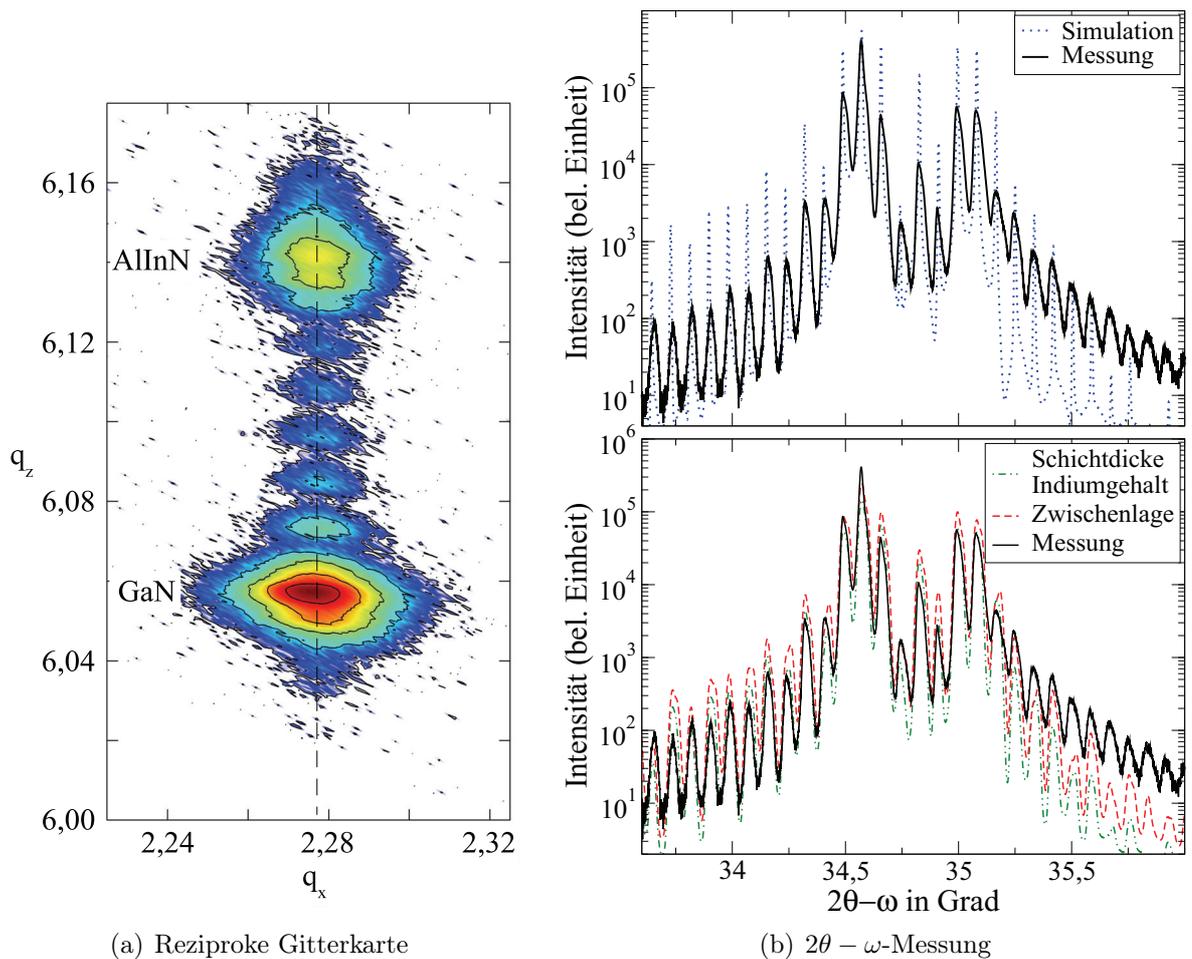
Der hier diskutierte DBR basiert direkt auf den Proben H und I des vorherigen Abschnittes. Die AFM- und SEM-Aufnahmen der getemperten Probe H zeigten eine erhöhte Oberflächenrauigkeit im Vergleich zur direkt abgekühlten Probe I, wie in Abbildung 6.10 zu erkennen ist. Daher bestand ein besonderes Interesse an den Grenzschichten oder Übergängen vom AlInN zum GaN für DBR-Strukturen, die identische Temperaturrampen durchlaufen haben. STEM-Aufnahmen des obigen Bragg-Spiegels legen eine vergleichbare Rauigkeit offen. Abbildung 6.19 zeigt eine HAADF STEM Z-Kontrast Aufnahme einiger Grenzschichten. Der Übergang vom GaN zum AlInN ist vollkommen glatt. Hingegen ist die obere Kante jeder AlInN-Schicht durch drei Charakteristika geprägt. Ähnlich wie in den SEM-Aufnahmen zu den Einzelschichten sind größere Löcher (B in

Abbildung 6.19) mit einem mittleren Durchmesser von 25 nm auszumachen. Der im Vergleich kleinere Durchmesser ist mit der Probenpräparation gekoppelt, da die Wahrscheinlichkeit ein solches Loch genau in der Mitte zu treffen sehr gering ist. Die darüber hinaus

erkennbaren kleinen Löcher (A in Abbildung 6.19) mit einem Radius von 1 nm – 2 nm entsprechen den kleinen, die Tropfen umgebenden Gräben aus Abbildung 6.10 oben. Beide Typen von Löchern sind entsprechend des Kontrastes vollständig mit GaN gefüllt und haben scheinbar keinerlei Einfluss auf die Qualität der folgenden Schichten und Grenzflächen. Die Mehrzahl dieser Löcher ist nicht mit Fadenversetzungen verbunden, obwohl wenige am Kreuzungspunkt zwischen Grenzfläche und Fadenversetzung auftreten (hier nicht gezeigt). H. Schenk et al. [345] haben ähnliche Löcher jedoch mit einem Durchmesser von ca. 50 nm im oberen Bereich ihrer Mantelschichten eines Kantenemitters beobachtet. Ihre Schichtdicken sind ebenfalls im Bereich unter 100 nm. Um eine für den optischen Einschluss hinreichende Mantelschicht zu erreichen wurden 10 nm dicke GaN-Zwischenschichten eingebaut. Dieser Ausheilschritt ist vergleichbar mit dem hier gefundenen Trend.

Das dritte Charakteristikum der Übergänge vom AlInN zum GaN stellt eine Zwischenschicht mit einer Dicke von ca. 4,5 nm dar, die in Abbildung 6.19 auf beiden AlInN-Schichten als dunklere Linie deutlich zu erkennen ist. Da es sich auch hier um eine HAADF  $Z$ -Kontrast Aufnahme handelt, muss die mittlere Kernladungszahl in diesem Bereich kleiner sein als in der darunterliegenden AlInN-Schicht mit 18 % Indium. Der obere Bereich einer AlInN-Spiegelschicht enthält folglich weniger Indium als für die gesamte Schicht angestrebt. Die Desorptionsrate von Indium ist bei Temperaturen im Bereich von 1323 K deutlich höher als die vom Aluminium. Eine mögliche Erklärung für diese Grenzschicht könnte im Aufbrechen der Indium-Stickstoffverbindungen während des Temperaturanstieges von  $T_g(\text{AlInN})$  auf  $T_g(\text{GaN})$  mit anschließendem Abdampfen des Indiums liegen. Andererseits kommt auch eine partielle Phasenseparation [336] in Frage um diese Zwischenschicht zu erklären. Unter der Annahme einer Phasenseparation könnten die Löcher aus Gebieten erhöhter Indiumkonzentration hervorgehen und entstehen aufgrund der vollständigen Desorption des Materials in diesen Gebieten. Löcher und gering indiumhaltige Schicht wären in diesem Fall miteinander gekoppelt. Neben diesen besonderen Charakteristika an den Grenzflächen konnten weder Stapelfehler noch Inversionsdomänen in den Strukturen gefunden werden. Die Fadenversetzungsdichte beläuft sich auf  $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , was die Ergebnisse der Williamson-Hall Messungen an den Einzelschichten bestätigt und keinen Anstieg gegenüber der Dichte des Templates darstellt.

Die hervorragende strukturelle Qualität zeigt sich auch in Röntgen- und optischen Untersuchungen. Abbildung 6.20(a) zeigt einen Ausschnitt einer reziproken Gitterkarte um den  $10\bar{1}5$ -Reflex eines 30-Paar-Bragg-Spiegels (Probe M). Das Hauptintensitätsmaximum bei  $q_z = 6,06$  stammt vom GaN-Template überlagert mit dem Reflex der GaN-Bragg-Schichten. Der Reflex des  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$  ist im oberen Bereich der Abbildung bei  $q_z = 6,14$  deutlich ausgebildet, wobei die Position sehr gut mit der der Einzelschichten H und I übereinstimmt. Die ausgeprägten Übergitterreflexe zwischen den beiden Hauptmaxima stammen von der Vielschichtstruktur und repräsentieren ein eindimensionales reziprokes Gitter mit der Periode der Spiegelpaare. Die gestrichelt eingezeichnete  $\gamma_1$ -Linie zeigt deutlich das pseudomorphe und in diesem Fall gitterangepasste Wachstum der einzelnen Schichten im Bezug auf das GaN-Template. Für die Simulationen zu den  $\omega - 2\theta$ -Messungen des



(a) Reziproke Gitterkarte

(b)  $2\theta - \omega$ -Messung

**Abbildung 6.20:** (a) Eine HRXRD reziproke Gitterkarte um den  $10\bar{1}5$ -Reflex einer AlInN/GaN DBR-Struktur mit 30 Paaren (Probe M) ist gezeigt. Der intensive Reflex im unteren Bereich der Karte stammt von GaN-Template, der schwächere Reflex bei  $q_z = 6,14$  ist den AlInN-Schichten zuzuschreiben. Die Satelliten zwischen diesen beiden Hauptmaximas werden als Übergitterreflexe bezeichnet. Die gestrichelte Linie entspricht der  $\gamma_1$ -Linie aus Abschnitt 2.2.5 und zeigt deutlich das pseudomorphe Wachstum der gesamten Struktur. (b) Es ist eine HRXRD  $\omega - 2\theta$ -Messung des symmetrischen 0002-Reflexes der Probe M gezeigt. Für die Simulationen wurden die Erkenntnisse aus den TEM Aufnahmen (Abbildungen 6.18(c) und 6.19) und der reziproken Gitterkarte verwendet. Bei der mit „Zwischenlage“ benannten Simulation wurde oberhalb jeder AlInN-Lage eine 1 nm dicke AlInN-Schicht mit 17,3 % Indium angenommen. Eine Einteilung der Gesamtstruktur in zwei ungleiche Teil-DBRs, die sich im Indiumgehalt und der Schichtdicke unterscheiden, liefert die mit „Schichtdicke/Indiumgehalt“ bezeichnete Simulation. Näheres siehe Text.

0002-Reflexes muss folglich ein Relaxationsgrad von Null angenommen werden. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 6.20(b) zusammengefasst. Eine erste Übereinstimmung der Simulationen (gepunktete Linie im oberen Graph) mit den gemessenen Daten ist für einen Indiumgehalt von  $18,2\% \pm 0,2\%$  bei Schichtdicken von  $d_{\text{GaN}}^{\text{XRD}} = 51,5 \text{ nm}$  und

$d_{\text{AlInN}}^{\text{XRD}} = 58 \text{ nm}$  erreicht worden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den angestrebten Werten, allerdings weichen sie deutlich von den im TEM gefundenen mittleren Daten ab. Diese Abweichung könnte mit unterschiedlichen Messpunkten auf der Probe und einem temperaturabhängigen Dickengradienten auf der Probe zusammenhängen.

Eine genauere Studie der  $\omega - 2\theta$ -Kurve zeigt, dass jedem Peak eine leichte Schulter anhaftet. Die Ursache dieser Schulter könnte in der im STEM gefundenen in Wachstumsrichtung zunehmenden Dicke der AlInN-Lagen liegen. Andererseits kommt auch die Zwischenschicht für dieses Phänomen in Frage. Von der Zwischenschicht ist bekannt, dass sie einen geringeren Indiumgehalt gegenüber der restlichen AlInN-Lage aufweist. Der genaue Gehalt ist jedoch nicht bekannt. Alle Versuche die HRXRD-Daten mit den im TEM gefundenen Dicken zu simulieren, führten zu keiner hundertprozentigen Übereinstimmung. Die gestrichelte Linie in Abbildung 6.20(b) unten repräsentiert eine solche Simulation. Es wurde eine einen Nanometer dicke AlInN-Zwischenschicht oberhalb jeder AlInN-DBR-Lage eingefügt. Die Dicke der AlInN-DBR-Schicht nahm entsprechend um einen Nanometer ab, wogegen ihr Indiumgehalt gegenüber obiger Simulation unverändert blieb. Die geringste Abweichung der Simulation von der Messung konnte bei diesem Schichtprofil bei einem Indiumgehalt 17,3% in der Zwischenlage dokumentiert werden. Die Simulation zeigt ähnlich wie die Messung bei jedem Peak eine leichte Schulter und die Übereinstimmung bzgl. der Position der Maxima ist hinreichend gut. Allerdings zeigen sich leichte Abweichungen in der Intensitätsverteilung für weiter entfernte Oszillationen. Ferner paßt dieser geringe Unterschied bzgl. der Indiumkonzentration zwischen der AlInN-Zwischenschicht und der eigentlichen Spiegelschicht von nur knapp einem Prozent nicht zum starken Kontrast im STEM.

Die beste Anpassung an die Daten konnte unter Teilung der Gesamtstruktur in zwei Bragg-Spiegel erzielt werden [Punkt-Strich-Linie in Abbildung 6.20(b) unten], wobei sowohl der Indiumgehalt als auch die Dicke zwischen beiden Teil-DBRs leicht variiert. Der Indiumgehalt der unteren 13 Paare wurde auf 18,05% geschätzt, der der oberen 17 Paare auf 18,5%. Die Dicke steigt ebenfalls leicht um 0,5 nm vom unteren zum oberen Teil-DBR an. Mit diesem asymmetrischen Profil konnte keine direkte Übereinstimmung mit den TEM-Ergebnissen erzielt werden. Dies war allerdings bereits auf Grund der abweichenden Gesamtspiegelpaardicke nicht zu erwarten. Dennoch berücksichtigt dieses Profil sowohl die im TEM gefundenen Abweichungen in der Schichtdicke, als auch im Indiumgehalt.

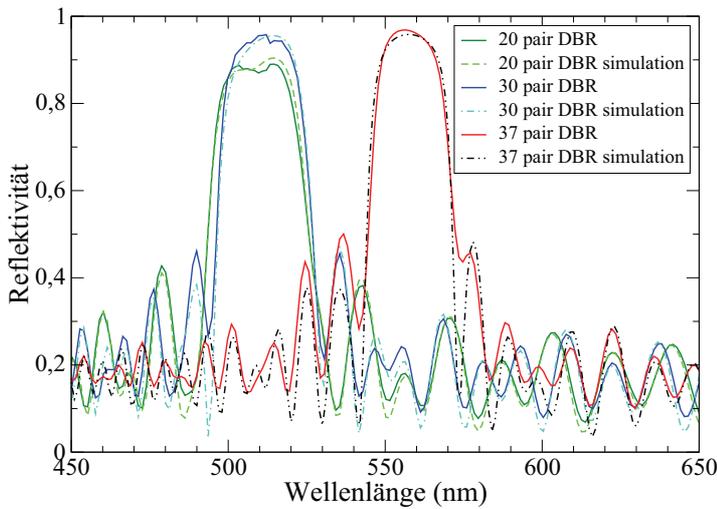
### 6.3.3 Optische Qualität

Die spektral aufgelöste Reflektometrie und hierbei insbesondere die Breite des Stopbandes und die erzielte maximale Reflektivität sind die entscheidenden Kenngrößen eines Bragg-Spiegels. Abbildung 6.21 zeigt normalisierte, bei Raumtemperatur aufgenommene Spektren für einen 20-fach (Probe L), einen 30-fach (Probe M, siehe Röntgen und TEM) und einen 37-fach (Probe N) Bragg-Spiegel. Das Zentrum des Stopbandes der ersten beiden

Strukturen liegt bei 510 nm, hingegen das der Probe N bei 555 nm. In allen Fällen wurden die Viertelwellenlängendicken nicht optimal getroffen. Die maximale Reflektivität der Referenzprobe M liegt dennoch bei makroskopischer Untersuchung im Bereich von 96 %, mikroskopisch sogar nahe an 98 %. Die Probe N mit 37 Paaren zeigt bereits in der makroskopischen Untersuchung entsprechende Werte von 97 % jedoch ist das Stopband leicht asymmetrisch. Dies liegt an den starken Abweichungen von der optimalen Schichtdicke, insbesondere für die AlInN-Lagen. Die theoretischen Berechnungen (gestrichelte Linien) basieren auf den Dispersionen der Einzelschichtuntersuchung. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst und mit den Messergebnissen der TEM und HRXRD Auswertungen verglichen. Die Übereinstimmung mit den Daten ist sowohl im Bereich des Stopbandes als auch bzgl. der Randszillationen hervorragend. Die Differenzen gegenüber den Simulationen belaufen sich auf maximal ein Prozent. Die gute optische Qualität der Schichten wird ferner anhand des Plateaus der Probe L bestätigt. Der Einbruch der maximalen Reflektivität dieser Probe mit 20 Spiegelpaaren ist durch eine Superposition mit dem Spektrum des GaN-Substrates zu erklären. Die gefundenen Daten sind in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage. Dies deutet auf die gute Transparenz der Schichten hin. Basierend auf der Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung kann darauf geschlossen werden, dass die im vorherigen Abschnitt diskutierten Löcher in den Grenzschichten nur einen geringen Einfluss auf die optische Qualität haben. Der asymmetrische Aufbau der Schichtfolge bedingt durch den dünnen Film geringeren Indiumgehaltes oberhalb jeder AlInN-Lage wird maßgeblich für die geringen beobachteten Einbußen verantwortlich gemacht.

### **Alternative Wachstumsparameter**

Die bisher diskutierten Bragg-Spiegel wurden alle bei Temperaturen im Bereich von 1086 K (813 °C), einem TMI/TMA-Verhältnis von ungefähr 2,23 bei einer III/V-Mischung von ca. 3500 gewachsen. Es soll an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen werden, dass im Rahmen dieser Arbeit auch die Anwendbarkeit der anderen in Abschnitt 6.2.1 vorgestellten Parameterkombinationen für  $\text{Al}_{0,82}\text{In}_{0,18}\text{N}$  an Hand von 10-fach DBR-Strukturen getestet wurden. Auf eine Präsentation der zugehörigen Reflektometriespektren wird an dieser Stelle verzichtet, da die Stopbänder stets durch die Superposition mit dem GaN-Template verformt sind und ihre Position über 100 nm streut. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass alle Proben unter diesen Einschränkungen eine vergleichbare maximale Reflektivität von über 70 Prozent aufwiesen. Der wesentliche Grund für die Wahl der hier genauer untersuchten Parameter liegt in der Wachstumszeit. Alle anderen Proben weisen entweder eine geringere Wachstumsrate vom AlInN auf oder die Temperaturrampen sind aufgrund der größeren Unterschiede zeitaufwendiger. Im Hinblick auf das Wachstum einer vollständigen VCSEL-Struktur mit 40 Spiegelpaaren unterhalb und mindestens 20 oberhalb der Kavität spielt die Wachstumszeit insbesondere bei einer Anlage wie der MOVPE, die eine durchgängige Überwachung erfordert, eine wesentliche Rolle. Eine genauere Analyse der Strukturen mit-



| Probe                            | L    | M    | N    | O     |
|----------------------------------|------|------|------|-------|
| Paare                            | 20   | 30   | 37   | 40/10 |
| $d_{\text{buffer}}$              | 1921 | 1904 | 1685 | 1914  |
| $d_{\text{GaN}}^{\text{TEM}}$    | -    | 49,6 | -    | 42,1  |
| $d_{\text{GaN}}^{\text{XRD}}$    | 50,3 | 51,5 | 52,8 | 43    |
| $d_{\text{GaN}}^{\text{Simu}}$   | 49,8 | 53,2 | 51   | 43,2  |
| $d_{\text{AlInN}}^{\text{TEM}}$  | -    | 52,4 | -    | 64,7  |
| $d_{\text{AlInN}}^{\text{XRD}}$  | 60,3 | 58   | 68,5 | 65    |
| $d_{\text{AlInN}}^{\text{Simu}}$ | 58,6 | 61,9 | 71   | 66,4  |
| $x$                              | 17,5 | 17,4 | 18,4 | 18,2  |

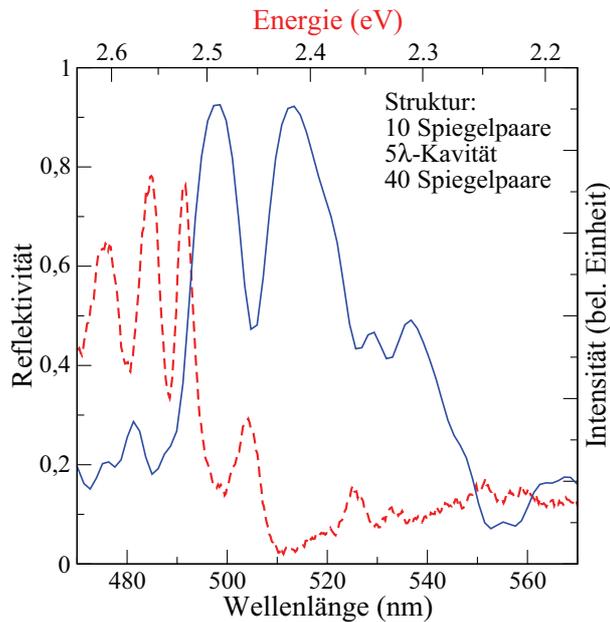
**Abbildung 6.21:** Es sind normalisierte ex-situ Reflektometriespektren für Bragg-Spiegel mit 20, 30 und 37 Paaren gezeigt. Die Messungen (durchgezogene Linien) wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die gestrichelten Kurven entsprechen den theoretischen Berechnungen, welche auf den optischen Parametern der Einzelschichtuntersuchungen basieren. (Rechnungen durchgeführt von H. Dartsch.)

**Tabelle 6.3:** Ein Vergleich der Anpassungsparameter für die Berechnungen der Reflektometriespektren mit den Messergebnissen der TEM und HRXRD Auswertungen ist aufgelistet. Bei der Probe O handelt es sich um eine vollständige Kavität, die im Zusammenhang mit Abbildung 6.22 besprochen wird. Die Dicken sind in Nanometern angegeben, der Indiumgehalt  $x$  in Prozent.

tels TEM war leider bisher nicht möglich. Gerade in Hinblick auf die in der Grenzschicht befindlichen Löcher der Standardproben sollten die Parametersätze aus Abbildung 6.5 in Zukunft nochmals in Betracht gezogen werden.

### Kavität

Der letzte Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit der logische Zusammenführung der in Kapitel 5 vorgestellten Quantenpunkte und den hier entwickelten DBR-Strukturen. Eine monolithische Mikrokavitätsstruktur bestehend aus einem unteren 40-fach Bragg-Spiegel, einer  $n\lambda$ -Kavität und abschließend weiteren 20 (bzw. 10) Spiegelpaaren wurde in zwei Schritten abgeschieden. Zunächst erfolgte die Epitaxie des unteren DBRs auf einem 2" GaN-Template. Nach dem Spalten der Probe wurde in einem zweiten Lauf die Kavität mit einer einfachen Quantenpunktlage an der Position der maximalen Amplitude der optisches Feldes gewachsen. Der epitaktische Abschluss der Struktur ist durch einen weiteren DBR gegeben und konnte ohne weitere Unterbrechungen erreicht werden. Die Dicken der Schichten dieser Probe O sind Tabelle 6.3 zu entnehmen. Die ex-situ Reflektivität in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in Abbildung 6.22 zusammen mit einer makroskopischen



**Abbildung 6.22:** Es ist ein ex-situ-Reflektometrie-Spektrum einer Probe bestehend aus einem 40-fach unterem Bragg-Spiegel, einer  $\lambda$ -Kavität mit einer Quantenpunktschicht im Maximum des elektrischen Feldes und einem oberen Bragg-Spiegel mit 10 Paaren gezeigt. Zusätzlich wurde das Photolumineszenzspektrum dieser Probe geplottet (gemessen von H. Dartsch).

Photolumineszenz-Messung gezeigt. Das Stopband erreicht eine maximale Reflektivität von 94 % bei Raumtemperatur und verfügt über einen deutlichen Einbruch, der sogenannten Kavitätsresonanz, bei 504 nm (2,45 eV). Das PL-Spektrum entspricht dem niederenergetischen Ausläufer der Standardemission von Quantenpunkten (siehe Abschnitt 5). Am Orte der Kavitätsresonanz ist eine Erhöhung der Intensität erkennbar, was auf eine Verstärkung durch die Mode hindeutet. Sowohl die tieferegehende strukturelle als auch die optische und elektrische Charakterisierung solcher Strukturen ist noch nicht abgeschlossen und liegt leider nicht mehr in der Hand des Autors. Zwei besondere Erkenntnisse seien hier dennoch kurz dargestellt. K. Sebald konnte für eine mittels FIB geschnittene Nanosäule einen Qualitätsfaktor von 280 (für eine Struktur mit 40 unteren und 20 oberen Spiegelpaaren), entsprechend der Formel  $Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{E}{\Delta E}$  demonstrieren [387]. Ferner sind einzelne Emissionslinien der Quantenpunkte in dieser Struktur bis 120 K zu verfolgen und die effektive Verstärkung durch eine Überlagerung von Kavitätsmode mit einzelnen QD-Linien wurde vorgestellt.

Die erfolgreiche Verwendung dieser Strukturen in opto-elektronischen Bauelementen wurde ferner im Rahmen einer zu betreuenden Diplomarbeit realisiert [324]. In einem aufwendigen Präparationsprozess werden zunächst mit der FIB Mikrosäulen geschnitten und anschließend Mikrokontakte bestehend aus Platin mit Hilfe des GIS (siehe Abschnitt 2.2.2) verlegt. Die so erstellten Intrakavitätskontakte an einer  $5\lambda$ -Kavität zeigen andeutungsweise eine Diodencharakteristik. Dies ist bereits vielversprechend, jedoch steht der Nachweis von Elektrolumineszenz derzeit noch aus.

## 6.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde eine systematische Studie zum Wachstum und der Charakterisierung von AlInN-Schichten dargestellt. Die ersten Probenserien entstanden mit Hinblick auf eine möglichst weitläufige Abrasterung des Parameterraumes, wobei sich die Temperatur und das TMI/TMA-Verhältnis als die maßgeblichen Größen zur Kontrolle des Indiumgehaltes herausstellten. An Galliumnitrid gitterangepasstes Wachstum ist über einen weiten Temperaturbereich möglich, wenn das TMI/TMA-Verhältnis entsprechend eingestellt wird. Für eine detailliertere Studie der Eigenschaften der Schichten musste sich auf einen Parametersatz beschränkt werden. In Hinblick auf eine mögliche Anwendung der Schichten in einem GaN/AlInN-DBR und der damit verbundenen erforderlichen Temperaturrampe zwischen den beiden Materialien konzentrierten sich die vorgestellten Abschnitte auf die Optimierung und Charakterisierung von Schichten, die nahe der oberen Grenze des gefundenen Temperaturintervall anzusiedeln sind. Es muss an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass eine intensive Untersuchung der hier nicht berücksichtigten Parameter ebenfalls als sehr vielversprechend angesehen wird. Insbesondere könnten AlInN-Mantelschichten bei moderaten Temperaturen hergestellt werden, was bezüglich InGaN Quantenpunkt basierten optoelektronischen Bauelementen einen wesentlichen Durchbruch bedeuten kann. Um die hier gefundenen Parameter bei 973 K (700 °C) weiter zu optimieren wird eine Absenkung des Prozessdruckes auf 2,6 kPa und das Einfügen von GaN-Zwischenschichten vorgeschlagen. Ferner sollte bei weiteren Studien eine erneute Absenkung der Wachstumstemperatur um 100 K bei gleichzeitigem Mindern des TMI/TMA-Verhältnis in Betracht gezogen werden. Unter diesen Umständen sollte sich das Gasphasenverhältnis direkt auf die Festphasenmischung übertragen. In diesem Falle wäre ein gepulster Wachstumsprozess zu bevorzugen.

Die hier charakterisierten Hochtemperaturschichten zeigten eine hervorragende Qualität. Weder die Stufen- noch die Schraubenversetzungsdichte zeigt einen relevanten Anstieg gegenüber den Werten der GaN-Pufferschicht und in den Proben wurden weder Inversionsdomänen noch Stapelfehler entdeckt. Die Bestimmung der Dispersion des Brechungsindex von pseudomorph gewachsenen AlInN-Schichten für verschiedene Anteile Indium (10 % bis 24 %) ist von großer Bedeutung und schließt eine Lücke der in der Literatur erhältlichen Daten. Insbesondere konnten diese Werte in Simulationen verwendet werden um die experimentell gefundenen Reflektivitäten von DBR-Strukturen mit theoretischen Erwartungen abzugleichen. In diesem Zuge wurde aus einer kombinierten TEM und optischen Charakterisierung schnell klar, dass die geringe gefundene Aufrauung der AlInN-GaN-Übergänge in Form von kleinen Löchern keinen so großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben sollte. Vielmehr scheint die während der Temperaturrampe von  $T_g(\text{AlInN})$  auf  $T_g(\text{GaN})$  entstehende Zwischenschicht, die einen geringeren Indiumanteil aufweist, zu leichten Verlusten in der maximal erreichbaren Reflektivität zu führen. Die Abscheidung von GaN während der Temperaturrampe, wie sie in unserer Arbeitsgruppe im Zusammenhang mit dem Quantenpunktwachstum entwickelt wurde, könnte dieses Problem bereits beheben.

Der gefundene Biegeparameter für AlInN von  $b = 7,6 \pm 0,1$  erscheint im Vergleich mit der Literatur etwas hoch, jedoch behält er seine Gültigkeit unter der Einschränkung auf pseudomorphes Wachstum. Dies ist in der Regel für hoch indiumhaltige Schichten nicht mehr gegeben, wodurch der reale Verlauf in diesem Bereich sicherlich abweichen wird. Den positiven Abschluss der Bemühungen zu dem Wachstum der AlInN-Schichten bilden eine Reihe von monolithisch gewachsene Kavitätsproben, die stets aus einem unteren 40-Paar-DBR bestehen und verschiedene  $n\lambda$ -Kavitäten mit einer Quantenpunktlage einschließen. Die Anzahl der oberen Spiegelpaare variierte ebenso wie die Kavitätslänge. Eine detaillierte Analyse dieser Strukturen übersteigt den Rahmen dieser Arbeit, jedoch konnte bereits erfolgreich der elektrische Betrieb solcher Strukturen gezeigt und ein guter Überlapp von Kavitätsmode und Quantenpunktensemble demonstriert werden.



---

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde sich intensiv mit dem epitaktischen Wachstum und der Charakterisierung der Gruppe-III-Nitride bzgl. verschiedener kristallographischer Richtungen und kompositioneller Zusammensetzungen sowie äußeren Geometrien (planare Strukturen und Nanosäulen) beschäftigt. In vier Kapiteln wurde ein weiter Kreis geschlagen, der das nicht-polare Wachstum von GaN auf  $r$ -Ebenen Saphir, die erfolgreiche Realisierung von katalysatorfrei hergestellten Nanosäulen und die Epitaxie auf freistehenden GaN-Substraten für Laserstrukturen sowie die Analyse von AlInN-Schichten bzgl. der optischen Variablen und der Bandlücke einschließt.

### Wachstum entlang der nicht-polaren $a$ -Achse

Das Wachstum von GaN- und InGaN-Schichten entlang der nicht-polaren  $[11\bar{2}0]$ -Achse stand im Mittelpunkt des Kapitels 3. Die Entwicklung eines neuen Ansatzes zur Nukleation von  $a$ -Flächen GaN auf  $r$ -Ebenen Saphir stellt das Kernelement der Bemühungen dar. Das wesentliche Problem bestand in der Limitierung der Substrattemperatur des Bremer MOVPE-Reaktors auf knapp 1373 K, wogegen entsprechend nahezu einstimmiger Literaturangaben Temperaturen um 1473 K für glatte und defektfreie Oberflächen erforderlich sind. Die letztlich verwendete dreistufige Sequenz unterscheidet sich deutlich vom Standardvorgehen für das Template-Wachstum auf  $c$ -Flächen Saphir. Die Nitridierung der Saphiroberfläche bei 1323 K und einem Ammoniakfluss von 5 slm stellt den elementaren Schritt dieser Sequenz dar und ermöglicht den Wachstumsstart ohne die Abscheidung einer SiN-, AlN- oder Tieftemperatur-GaN-Schicht. Die hierbei hervorgerufene Änderung der Oberflächenmorphologie liefert in Form von AlN-Inseln die notwendigen Keime für die kristalline Anlagerung von GaN auf der Oberfläche. Die Erzeugung glatter und geschlossener Oberflächen gelingt durch einen Wechsel von ammoniakreichen zu ammoniakarmen Bedingungen im Zeitpunkt der nahezu vollständigen Koaleszenz.

Die Charakterisierung der Proben hinsichtlich ihrer strukturellen und optischen Eigenschaften beruht auf HRXRD-, SEM- und PL-Messungen. Die Anisotropie der Schichten konnte

durch eine Auftragung der Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven des symmetrischen  $11\bar{2}0$ -Reflexes gegen den Azimutwinkel  $\phi$  gezeigt werden. Der Graph zeigt ein M-förmiges Profil mit Minima für eine Ausrichtung der  $c$ -Achse der Probe parallel zur Projektion des einfallenden Röntgenstrahls in die Probenebene. Dies ist im Einklang mit dem mittels SEM untersuchten Koaleszenzprozess: Die GaN-Inseln vereinen sich zunächst entlang der  $m$ -Achse um anschließend mit einer gemeinsamen, aber leicht rauen Front in  $c$ -Richtung zu koaleszieren. Entsprechend ist die induzierte Schraubenversetzungsdichte mit  $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für die  $m$ -Richtung größer als die entlang der  $c$ -Richtung ( $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). Beide Werte liegen in der erwarteten Größenordnung für eine Abscheidung auf  $r$ -Saphir, wenn keine defekt-reduzierenden Massnahmen wie das laterale epitaktische Überwachsen Anwendung finden. Erste Versuche in diese Richtung wurden mittels SiN-Schichten unternommen, die an verschiedenen Positionen innerhalb der Template-Struktur eingebracht wurden. Eine Analyse des Wachstumsraumes bzgl. Temperatur und V/III-Verhältnis macht deutlich, dass für eine weitere Verbesserung der Qualität der Schichten höhere Temperaturen notwendig sind. Alternativ könnte eine Optimierung der Qualität auch durch ein gepulstes Wachstum erlangt werden.

Die Abscheidung von InGaN-Schichten auf nicht-polaren GaN-Substraten stellte in den letzten Jahren ein intensiv und kontrovers, auf Konferenzen und in der Literatur, diskutiertes Thema dar. Der mittlerweile akzeptierte Trend, dass für die gleiche Emissionswellenlänge eines Bauelementes auf nicht-polaren gegenüber polaren Flächen ein größeres Indiumangebot (ein größerer Indiumgehalt in den Schichten) notwendig ist, konnte auch im Rahmen dieser Arbeit für das Wachstum auf  $a$ -Flächen-GaN-Templates bestätigt werden. Ferner zeigten die untersuchten 3-fach-Quantenfilm Proben ein sehr breites Emissionsspektrum, das ein Hauptmaximum und zwei Schultern aufweist. Eine variierende Indiumkonzentration in oder zwischen den einzelnen Filmen kann hierfür verantwortlich gemacht werden. Es konnte gezeigt werden, dass neben den zu erwartenden Einflüssen des TMI/TMG-Verhältnisses und der Temperatur auf den Indiumeinbau auch eine große Abhängigkeit von der V/III-Mischung besteht. Dies spielt insbesondere bei den für das MOVPE-Wachstum geringen Ammoniakflüssen eine Rolle.

Schließlich sind die erzielten spezifischen Widerstände mit  $0,01 \Omega\text{cm}$  für  $n$ -dotierte Schichten und von  $0,15 \Omega\text{cm}$  für die  $p$ -dotierte Lagen bereits sehr vielversprechend für eine kommende Übertragung der gesammelten Erkenntnisse auf eine nicht-polare Leuchtdiode.

### Nanosäulen

Der große Themenblock in Kapitel 4 beschäftigt sich mit einer detaillierten Analyse des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und betreuten Nanosäulenwachstums. Die beschriebene Wachstumssequenz verwendet eine Kombination zweier Wachstumsanlagen, der MOVPE und der MBE. Eine erste Nitridierung der  $r$ -Ebenen Saphirsubstrate wird in einem MOVPE-Reaktor vorgenommen. Verschiedene Untersuchungen zur Oberflächensammensetzung (XPS und EFTEM) und Oberflächenmorphologie (SEM und (S)TEM) dieser Substrate machen deutlich, dass die hohen Temperaturen und Ammoniakflüsse zur

---

Entstehung von AlN-Inseln mit Durchmessern im Bereich von 20 nm bei einer Höhe von 3 nm – 5 nm führen. Die Annahme, dass diese Inseln als Nukleationskeime für das Nanosäulenwachstum dienen, konnte bisher noch nicht eindeutig mittels TEM nachgewiesen werden, jedoch deuten alle aufgenommenen Datensätze bisher darauf hin. Neben dem im TEM beobachteten konischen Zusammenlaufen der Nanosäulen in Richtung der Substrat-GaN-Grenzfläche legen insbesondere die Untersuchungen zur Absenkung der Nanosäulendichte durch eine partielle Abdeckung dieser AlN-Inseln mit GaN aus der MOVPE diese Vermutung nahe. Eine effektive Dichtereduktion um mehr als zwei Größenordnungen ist realisierbar und erweitert damit das Feld der möglichen Anwendungen für derartige Strukturen. Ein letzter eindeutiger Hinweis auf die Korrelation zwischen Nanosäulen und den AlN-Inseln folgt direkt aus der Notwendigkeit der Nitridierung. Ohne eine entsprechende Behandlung in der MOVPE war bisher kein Nanosäulenwachstum zu beobachten.

Die Analyse der eigentlichen Abscheidung in der MBE machte schnell den starken Einfluss der Temperatur auf die Entstehung und Form der Nanosäulen klar. Lediglich in einem kleinen Bereich von 5 K um 1108 K entstehen eindeutig separierte, gut ausgerichtete, hexagonale Nanosäulen. Sie sind in der Regel symmetrisch um einen Winkel von  $62^\circ$  zur Probenoberfläche geneigt, wobei die  $c$ -Richtung der kompakten GaN-Schicht als Spiegelachse dient. Das Brechen dieser Symmetrie ist durch ein gezieltes Aussetzen der Substratrotation weitgehend möglich. Das Zusammenspiel aller durchgeführten Untersuchungen macht klar, dass das Wachstum im Wesentlichen durch Diffusionsprozesse entlang der Nanosäulenkannten bestimmt ist, wobei die Diffusionslänge des Galliums begrenzend auf das Wachstum wirkt.

Die Orientierung der einzelnen kristallinen Phasen, also der Nanosäulen und der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht zueinander, konnte innerhalb der Untersuchungen vollständig geklärt werden. Die hierzu durchgeführten HRXRD- und CBED- bzw. SAD-Analysen zeigen überzeugende Übereinstimmung bzw. ergänzen sich an den gegebenen Stellen.  $(11\bar{2}0)$ -Ebenen beider kristalliner Phasen liegen nahezu parallel zueinander und die  $[1\bar{1}00]$ -Richtung der Nanosäulen ist parallel zur  $[0001]_{\text{GaN}}$ -Richtung der kompakten  $a$ -Ebenen GaN-Schicht ausgerichtet. Die äußeren Seitenfacetten der Nanosäulen werden durch langsam wachsende  $(1\bar{1}00)$ -Ebenen terminiert und die Nanosäulen wachsen in negative  $c$ -Richtung, sind demnach also N-polar.

Die Nanosäulen weisen eine hohe strukturelle und optische Qualität auf, wie eine Serie von TEM Dunkel- und Hellfeld-Aufnahmen sowie temperaturabhängige  $\mu$ -PL-Messungen gezeigt haben. Die Nanosäulen sind im Wesentlichen frei von ausgedehnten Defekten, wogegen in der kompakten  $a$ -Flächen GaN-Schicht eine Vielzahl von Versetzungen sichtbar ist. Da die PL-Spektren der Nanosäulen jedoch eine deutliche Signatur der  $D^0X_A$ - und  $A^0X_A$ -Emission zeigen müssen Punktdefekte im Material vorhanden sein, die eine entsprechende Dotierung hervorrufen. Die bereits erwähnte HWB der  $D^0X_A$ -Emission von 1,2 meV bei 4 K liegt im Bereich der Werte für GaN-Volumenkristalle. Schließlich ist auch das Fehlen der gelben und der mit Stapelfehlern korrelierten Lumineszenz zusammen mit der Ver-

folgbarkeit der freien Exzitonen  $FX_A$  bis Raumtemperatur ein Zeichen der hervorragenden Qualität der gewachsenen Strukturen.

### Quantenpunkt-basierte Laserstrukturen

Das Kapitel 5 dieser Dissertation beschäftigte sich mit der Epitaxie von kantenemittierenden Laserstrukturen auf freistehenden GaN-Substraten. Die angestrebte Emissionswellenlänge liegt im Bereich von 480 nm. Die Untersuchungen konzentrierten sich zum einen auf einen Vergleich von Quantenpunkt- und Quantenfilm-basierten Strukturen und zum anderen wurde der Einfluss der unteren AlGaN-Mantelschichtdicke auf die parasitäre Wellenführung im GaN-Substrat analysiert. Die Integration temperaturempfindlicher Quantenpunkte in eine Heterostruktur mit separatem Einschluss für die Ladungsträger und das optische Feld wurde demonstriert. Die Erhaltung der Quantenpunkt in der aktiven Zone trotz der hohen Wachstumstemperaturen für die obere Mantelschicht gelang mittels einer GaN-Abscheidung während der notwendigen Temperaturerhöhung von 1093 K (820 °C) auf 1323 K (1050 °C). Der direkte Beweis für Quantenpunkte in diesen Laserstrukturen mittels TEM etc. steht noch aus, jedoch konnten entsprechende Messungen an einer mit einer dünnen Hochtemperatur-Deckschicht abgeschlossenen Probe deutliche Kompositionsfluktuationen in der InGaN-Lage dokumentieren.

Die Elektrolumineszenz der Proben tritt im gleichen blau-grünen Wellenlängenbereich (470 nm – 485 nm) wie die Photolumineszenz auf und ist stabil unter üblichen LED-Betriebsparametern. Die Wellenlänge der Emission schiebt mit steigender Anregungsdichte zunächst zu höheren und bei Erwärmung des Bauelementes anschließend zu niedrigeren Energien. Dies steht im Gegensatz zu den untersuchten Quantenfilmproben, die durchgehend eine Rotverschiebung zeigten. Insgesamt sind die QD-basierten Proben wesentlich stabiler und weisen gegenüber den Quantenfilmproben deutlich höhere Lichtleistungen bei vergleichbaren Stromdichten auf.

Neben diesem allgemeinen Trend ergaben sich auch Unterschiede in den Leistungsdaten zwischen den einzelnen QD-basierten Proben. Das Optimum stellt die Referenzprobe mit einem 3-fach Quantenpunktstapel und der einen Mikrometer dicken unteren Mantelschicht dar. Eine Erhöhung des Füllfaktors durch das Einbringen weiterer, bis maximal sieben Quantenpunktstapel senkte im Regime der spontanen Emission die erreichte Lichtausbeute. Dies kann durch die Reabsorption der Photonen durch nicht angeregte Quantenpunkte erklärt werden. Ebenso führte eine weitere Erhöhung der unteren Mantelschichtdicke um 500 nm wie erwartet nicht zu verbesserten Emissionseigenschaften, sondern senkte die kristalline Qualität durch die Entstehung erster spannungsbedingter Risse in der Epischicht. Die allerdings minimale, theoretisch erwartete Verbesserung bzgl. der parasitären Wellenführung kann dies nicht kompensieren. Möglicherweise liegt die optimale Schichtdicke bei einem mittleren Wert von ca. 1,2  $\mu\text{m}$ , was einer Gesamtdicke der AlGaN-Schichten in der Laserstruktur von 1,7  $\mu\text{m}$  entspricht. In Hinblick auf die Qualität und Dotierung der Mantelschichten scheinen die Proben nahe am Optimum zu liegen, da z.B. für Referenzproben

---

Einschaltspannungen im Bereich von  $3,5\text{ V} - 4\text{ V}$  bei differentiellen Widerständen von  $7,5\ \Omega$  gefunden wurden. Damit sind die Verluste an den Metall-Halbleiterkontakten und in der Epischicht minimal und der wesentliche Spannungsabfall findet in der aktiven Zone statt.

Aufbauend auf den hier präsentierten Ergebnissen sind wahrscheinlich nur wenige Verbesserungen erforderlich um an derartigen Strukturen optischen Gewinn und schließlich Lasing zu erzielen. Die hierfür notwendigen Arbeiten verteilen sich gleichmäßig auf die Epitaxie und die Prozessierung der Bauelemente. Die Vermeidung der parasitären Quantenfilmschicht, die beim Überwachsen der Quantenpunkte bei höheren Temperaturen auftritt, ist ein essentieller Punkt. Aus Sicht der Prozessierung müssen die alten Standardwerte der AG Hommel wieder erreicht werden. Neben der verbesserten Reproduzierbarkeit sind insbesondere die Stegbreiten wieder bis auf zwei Mikrometer zu reduzieren.

### **Aluminium-Indium-Nitrid**

Im letzten Kapitel 6 wurde eine systematische Studie bzgl. des Wachstums und der Charakterisierung von AlInN-Schichten dargestellt. Die ersten Probenserien entstanden mit Hinblick auf eine möglichst weitläufige Abrasterung des Parameterraumes, wobei sich die Temperatur und das TMI/TMA-Verhältnis als die maßgeblichen Größen zur Kontrolle des Indiumgehaltes herausstellten. An Galliumnitrid gitterangepasstes Wachstum ist über einen weiten Temperaturbereich möglich, wenn das TMI/TMA-Verhältnis entsprechend nachge-regelt wird. Für eine detailliertere Studie der optischen und strukturellen Eigenschaften der Schichten mußte sich auf einen Parametersatz beschränkt werden. In Hinblick auf eine mögliche Anwendung der Schichten in einem GaN/AlInN-DBR und der damit verbundenen erforderlichen Temperaturrampe zwischen den beiden Materialien konzentrierte sich die Arbeit auf die Optimierung und Charakterisierung von Schichten, die nahe der oberen Grenze des gefundenen Temperaturintervalls anzusiedeln sind.

Die charakterisierten Hochtemperatur-AlInN-Schichten zeigten eine hervorragende Qualität. Weder die Stufen- noch die Schraubenversetzungsdichte stieg gegenüber den Werten der GaN-Pufferschicht an und in den Proben wurden weder Inversionsdomänen noch Stapelfehler entdeckt. Die Bestimmung der Dispersion des Brechungsindex von pseudomorph gewachsenen AlInN-Schichten für verschiedene Anteile Indium (10 % bis 24 %) ist von großer Bedeutung und schließt eine Lücke der in der Literatur erhältlichen Daten. Insbesondere konnten diese Werte in Simulationen verwendet werden um die experimentell gefundenen Reflektivitäten von DBR-Strukturen mit theoretischen Erwartungen abzugleichen. In diesem Zuge wurde aus einer kombinierten TEM und optischen Charakterisierung schnell klar, dass die geringe gefundene Aufrauung der AlInN-GaN-Grenzschicht in Form von kleinen Löchern keinen so großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben sollte. Vielmehr scheint die während der Temperaturrampe von  $T_g(\text{AlInN})$  auf  $T_g(\text{GaN})$  entstehende Zwischenschicht, die einen geringeren Indiumanteil aufweist, zu leichten Verlusten in der maximal erreichbaren Reflektivität zu führen.

Der gefundene Biegeparameter für AlInN von  $b = 7,6 \pm 0,1$  erscheint im Vergleich mit

der Literatur etwas hoch, jedoch behält er seine Gültigkeit unter der Einschränkung auf pseudomorphes Wachstum. Dies ist in der Regel für hoch indiumhaltige Schichten nicht mehr gegeben, wodurch der reale Verlauf in diesem Bereich sicherlich abweichen wird. Den positiven Abschluss der Bemühungen zu dem Wachstum der AlInN-Schichten bilden eine Reihe von monolithisch gewachsene Kavitätsproben, die stets aus einem unteren 40-Paar-DBR bestehen und verschiedene  $n\lambda$ -Kavitäten mit einer Quantenpunktlage einschließen. Die Anzahl der oberen Spiegelpaare variierte ebenso wie die Kavitätslänge. Eine detaillierte Analyse dieser Strukturen übersteigt den Rahmen dieser Arbeit, jedoch konnte bereits erfolgreich der elektrische Betrieb solcher Strukturen gezeigt und ein guter Überlapp von Kavitätsmode und Quantenpunktensemble demonstriert werden.

---

# Anhang A

## A.1 Abkürzungsverzeichnis

|                  |                                                                     |
|------------------|---------------------------------------------------------------------|
| AFM              | atomic force <b>m</b> icroscopy                                     |
| AlGaN            | aluminum gallium <b>n</b> itrid                                     |
| AlInN            | aluminum indium <b>n</b> itrid                                      |
| AlN              | aluminum <b>n</b> itrid                                             |
| A <sup>0</sup> X | akzeptorgebundene Exzitonen                                         |
| BF               | <b>b</b> right <b>f</b> ield                                        |
| BSF              | basal stacking <b>f</b> ault                                        |
| CBED             | convergent <b>b</b> eam <b>e</b> lectron <b>d</b> iffraction        |
| DAP              | <b>d</b> onator <b>a</b> ceptor <b>p</b> air                        |
| DBR              | <b>d</b> istributed <b>B</b> ragg <b>r</b> eflector                 |
| DC               | <b>d</b> irect <b>c</b> urrent                                      |
| DF               | <b>d</b> ark <b>f</b> ield                                          |
| DPC              | <b>d</b> ifferential <b>p</b> ressure <b>c</b> ontroller            |
| D <sup>0</sup> X | donatorgebundene Exzitonen                                          |
| EDX              | energy <b>d</b> ispersive <b>X</b> -ray spectroscopy                |
| EELS             | electron <b>e</b> nergy <b>l</b> oss <b>s</b> pectroscopy           |
| EFTEM            | energy <b>f</b> iltered TEM                                         |
| EMA              | effective <b>m</b> edium <b>a</b> pproximation                      |
| ESCA             | electron <b>s</b> pectroscopy for <b>c</b> hemical <b>a</b> nalysis |
| FEG              | field <b>e</b> mission <b>g</b> un                                  |
| FET              | field-effect <b>t</b> ransistor                                     |
| FIB              | <b>f</b> ocused <b>i</b> on <b>b</b> eam                            |
| FOLZ             | first <b>o</b> rders <b>l</b> aué <b>z</b> one                      |
| FX               | freie Exzitonen                                                     |
| GaN              | <b>g</b> allium <b>n</b> itrid                                      |
| GIF              | <b>G</b> atan <b>i</b> mage <b>f</b> ilter                          |
| GIS              | <b>g</b> as <b>i</b> njection <b>s</b> ystem                        |

---

|       |                                             |
|-------|---------------------------------------------|
| HAADF | high angle annular dark field               |
| hcp   | hexagonal closed packed                     |
| HH    | heavy hole                                  |
| HOLZ  | higher order laue zones                     |
| HRXRD | high resolution X-ray diffraction           |
| HVPE  | hydride vapour phase epitaxy                |
| HWB   | Halbwertsbreite                             |
| InGaN | indium gallium nitrid                       |
| LB    | Leitungsband                                |
| InN   | indium nitrid                               |
| LEO   | lateral epitaxial overgrowth                |
| LED   | light emitting diode                        |
| LH    | light hole                                  |
| LSR   | least square regression or analysis         |
| MBE   | molecular beam epitaxy                      |
| MFC   | mass flow controller                        |
| MOCVD | metal-organic chemical vapor deposition     |
| MOVPE | metal-organic vapor-phase epitaxy           |
| MQWs  | multy quantum wells                         |
| MSE   | mean squared error                          |
| PC    | pressure controller                         |
| REM   | Rasterelektronenmikroskopie                 |
| RHEED | reflection high energy electron diffraction |
| RIE   | reactive ion etching                        |
| RMS   | root mean square                            |
| RSM   | reciprocal space map                        |
| SAD   | selected area electron diffraction          |
| SED   | secondary electron detector                 |
| SEM   | secondary electron microscopy               |
| STEM  | scanning transmission electron microscopy   |
| STM   | scanning tunneling microscopy               |
| TEM   | transmission electron microscopy            |
| TLD   | through the lens detector                   |
| QCSE  | quatum confinement Stark effect             |
| QD    | quantum dot                                 |
| QW    | quantum well                                |
| UHR   | ultra-) high resolution                     |
| VB    | Valenzband                                  |
| VCSEL | vertical cavity surface emitting laser      |
| VLS   | vapour liquid solid                         |
| WL    | wetting layer                               |
| XPS   | X-ray photoelectron spectroscopy            |
| ZOLZ  | zero order laue zone                        |

---

## A.2 Nomenklatur für Punkte, Richtungen und Ebenen in Kristallen

| Realraum               | reziproker Raum        | Nomenklatur |
|------------------------|------------------------|-------------|
| Brechende Ebene        | Reflex                 | ...         |
| Richtung               | Ebene                  | [...]       |
| Familie von Richtungen | Familie von Ebenen     | ⟨...⟩       |
| Ebene                  | Richtung               | (...)       |
| Familie von Ebenen     | Familie von Richtungen | {...}       |

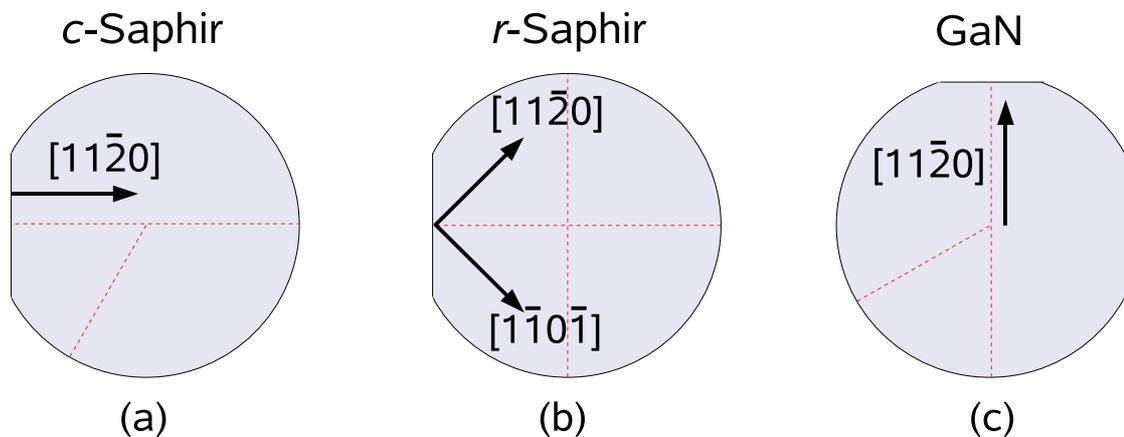
**Tabelle A.1:** Notation für Punkte (Reflexe), Richtungen und Ebenen in Kristallen. Unter Familien von Richtungen oder Ebenen ist eine Schar von äquivalenten Kristallrichtungen oder Kristallebenen zu verstehen. [388]

---

## A.3 Substrate

Für die verschiedenen Wachstumsuntersuchungen war eine Reihe unterschiedlicher Substrattypen notwendig. Die wesentlichen Eigenschaften dieser Substrate, vor allem im Bezug auf das Wachstum von Gruppe-III-Nitriden und einige Hinweise zum geschickten Umgang mit diesen, sollen hier vorgestellt werden.

- ***c*-plane Saphir** ist eines der Standardsubstrate für das Wachstum von *c*-orientiertem Galliumnitrid. Die Substrate sind einseitig bis zu einer max. Rauigkeit von  $\pm 3,5 \text{ \AA}$  poliert und haben einen Durchmesser von 2" bei einer Dicke von  $330 \mu\text{m}$ . Die zur kristallinen Orientierung der Substrate dienende Kante oder Aussparung ist senkrecht zu einer  $\langle 11\text{-}20 \rangle$ -Achse des Saphirs ausgerichtet, wie es in Abb. A.1(a) dargestellt ist [389]. Kristallographische Spaltrichtungen sind senkrecht zu dieser Aussparung und dann stets  $60^\circ$  zur Bruchkante, sodass die kleinsten zum Wachstum verwendeten Stücke  $\frac{1}{6} 2''$  groß sind. Trotz der relativ großen lateralen Gitterfehlانpassung von 33% zwischen Saphir und Gallium ist hier das Wachstum von GaN-Schichten aufgrund der Verdrehung der Gitterzellen um  $30^\circ$  zueinander möglich. Die effektive Gitterfehlانpassung beträgt 16,1%. Die in der Arbeitsgruppe Hommel auf *c*-Saphir abgeschiedene Standardpufferschicht hat eine Dicke von ungefähr  $1,8 \mu\text{m}$  und weist eine Fadenversetzungsdichte (Defektdichte) im Bereich von  $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} - 1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  auf. Diese Standardpufferschichten werden in dieser Arbeit auch mit Template bezeichnet.
- ***r*-plane Saphir (Typ I)** ist eines der möglichen Substrate um nichtpolares Galliumnitrid mit *a*-Flächen Orientierung abzuscheiden. Die Genauigkeit der Oberflächenorientierung lag bei diesem ersten Substrattyp im Bereich von  $2^\circ$  [389]. Die Substrate hatten einen Durchmesser von 2" bei einer Dicke von  $330 \mu\text{m}$ . Die zur Orientierung des Substrates dienende Aussparung ist um  $45^\circ \pm 2^\circ$  zur Projektion der *c*-Achse auf die *r*-Ebene gedreht, siehe auch Skizze A.1(b). Kristallographische Spaltrichtungen sind senkrecht zu dieser Aussparung und dann stets  $90^\circ$  zur Bruchkante, sodass die kleinsten zum Wachstum verwendeten Stücke  $\frac{1}{4}$  einer 2" Scheibe sind.
- ***r*-plane Saphir (Typ II)** stammt zwar vom gleichen Hersteller, aber aus einer späteren Produktionsserie. Der Unterschied zu Typ I besteht in der kleineren, garantierten Fehlorientierung der Fläche von lediglich  $0,25^\circ$ .
- **Galliumnitrid in LED-Qualität (LQ)** wurde von der Firma Lumilog hergestellt. Es handelt sich um freistehendes Galliumnitrid, das mit einer HVPE gewachsen wurde. Die Substrate sind von beiden Seiten poliert, haben ebenfalls einen Durchmesser von 2" bei einer Dicke von  $300 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ . Die Defektdichte in diesem Material liegt im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  und  $4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  [35]. Die Substrate sind mit Silizium n-dotiert und der zugehörige spezifische Widerstand wird mit  $\leq 30 \text{ m}\Omega\text{cm}$  bei



**Abbildung A.1:** Skizze der verschiedenen Substrate mit den Orientierungskanten und den kristallographischen Richtungen. Gepunktet sind die kristallographischen Spaltrichtungen eingezeichnet. (a) c-Flächen Saphir. (b) r-Flächen Saphir. (c) c-Flächen GaN

300 K angegeben. Die Substrate werden mit zwei Aussparungen, einer Kleinen und einer Großen, die zur Orientierung des Kristalls dienen, geliefert (Abb. A.1(c)). Die kleine Kante ist senkrecht zur  $a$ -Achse, die Große parallel dazu. Die erste Bruchkante sollte senkrecht zur kleinen Aussparung und damit parallel zu einer (1-100)-Ebene verlaufen.

- **Galliumnitrid in Transistor-Qualität (TQ)** zeichnet sich gegenüber dem Material mit LED-Qualität durch die noch geringe Defektdichte von kleiner  $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  aus.

---

## A.4 Linsenfehler in Elektronenmikroskopen

Analog zu optischen Abbildungen können auch in der Elektronenmikroskopie Linsenfehler zu falschen Interpretationen der Daten führen. Es ist daher erforderlich diese Fehler bei der Bildgewinnung zu minimieren. Zu den Linsenfehlern zählen die chromatische und sphärische Aberration und der axiale Astigmatismus, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Für detailliertere Informationen auch zu den hier nicht diskutierten Fehlern, Koma (Asymmetriefehler), Verzeichnung und Bildwölbung sei auf Fachliteratur der Optik und Elektronenmikroskopie [122, 279] verwiesen.

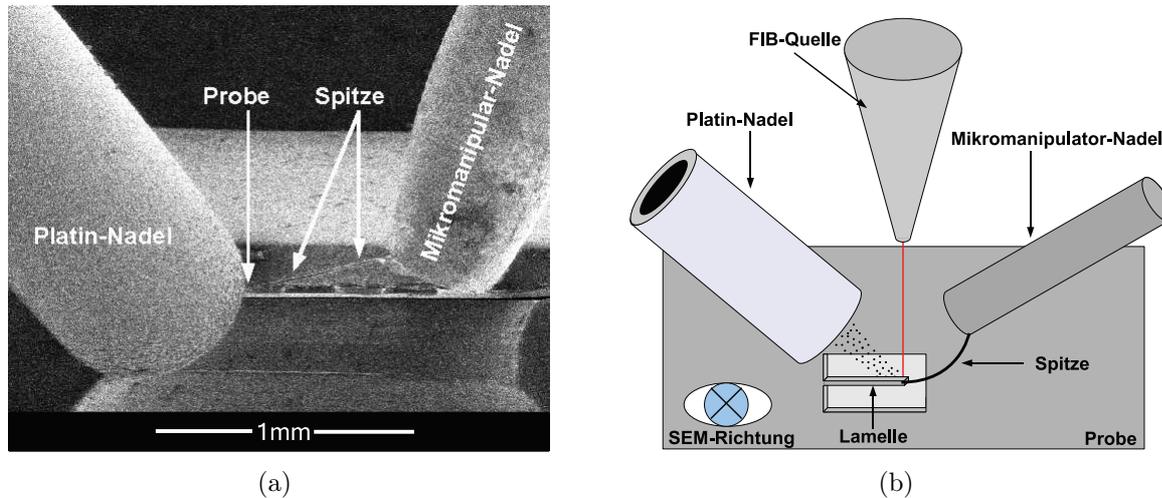
- **Chromatische Aberration:** Bei der Fokussierung und Ablenkung der Elektronen durch elektromagnetische Linsen spielt die Geschwindigkeit der Teilchen aufgrund der Wechselwirkung mit dem Feld über die Lorentz-Kraft die entscheidende Rolle. Schnellere Elektronen erfahren eine größere Kraft und werden später fokussiert, da der Radius ihrer Spiralbahn größer ist. Die kinetische Energie  $E$  der Elektronen variiert in der Regel bei thermisch- und feldemittierten Elektronen um einen mittleren Wert  $\Delta E$ . Daraus folgt die Analogie zur wellenlängenabhängigen Fokussierung von optischen Linsen.
- **Sphärische Aberration:** Die Radialkomponente des magnetischen Feldes einer Linse nimmt mit dem Radius  $r$  zu. Je weiter Elektronen von der optischen Achse entfernt sind, desto näher werden sie an die Linse fokussiert. Dieser Effekt ist in den in einem SEM verwendeten schwachen Linsen stärker ausgeprägt ( $C_s=10-20$  mm), als bei den im TEM verwendeten starken Linsen  $C_s=1-2$  mm [122].
- **Axialer Astigmatismus:** Asymmetrische Fokuslinsen führen zum Astigmatismus, lassen z.B. runde Objekte in der Abbildung elliptisch erscheinen. Bei elektromagnetischen Linsen kann die Asymmetrie durch unterschiedlich starke Felder, bedingt durch ungleiche Ströme auf den beiden Polpaaren oder Aufladung der Apertur und der Innenwand hervorgerufen werden. Der Fokus für die Meridional- und die Sagittalebene liegt für derart elliptische Linsen an verschiedenen Punkten auf der optischen Achse. Befindet sich die Bildebene in dem einen der beiden Fokuspunkte, so wird ein Objektpunkt als ein Strich abgebildet. Wechselt man zum anderen Fokuspunkt, ergibt sich ein um  $90^\circ$  gedrehter Strich. Dieser Linsenfehler wird beim SEM stets im gleichen Zuge mit der Fokussierung korrigiert. Ist der Fehler noch nicht behoben, so sieht man beim Durchfahren des Fokus ein Umklappen der Vorzugsrichtung der Elemente auf der Oberfläche der Probe.

## **A.5 TEM-Lamellen-Präparation mit der FIB**

Einige der für diese Arbeit gewachsenen Proben wurden bzgl. ihrer kristallinen Qualität, Zusammensetzung oder Orientierung intensiv im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Für die meisten Proben konnten die Standardmethoden der TEM-Präparation genutzt werden, also die Klebetechnik (Sandwichtechnik) oder die H-Bar-Methode in der FIB. Bei der Klebetechnik wird die Probe zwischen z.B. zwei Siliziumstücke geklebt. Die folgenden Schritte umfassen das Sägen einer Scheibe in der gewünschten Richtung, das mechanische Ausdünnen (Schleifen) dieser Scheibe und abschließend das Nachdünnen mittels präzisen Ionenpolierens (engl.: **P**recision **i**on **p**olishing **s**ystem, kurz: PIPS) [116]. Für die H-Bar-Methode wird die Probe ebenfalls mechanisch bis auf ca. 20-50  $\mu\text{m}$  geschliffen. Das Schneiden der eigentlichen TEM-Lamelle geschieht anschließend in der FIB. Es bot sich jedoch insbesondere für die Nanosäulen eine direktere, schnellere und schonendere Methode an, da die Nanosäulen beim Polieren leicht abbrechen könnten. Im Gegensatz zur H-Bar-Methode bleibt die Lamelle bei dieser Methode nicht mit dem umgebenden Probenmaterial im Kontakt, sondern wird mittels eines Mikromanipulators von der Probe zu einem geeigneten TEM-Halter transportiert. Da diese Methode im Institute für Festkörperphysik noch nicht hinreichend dokumentiert war, wurde sie in Zusammenarbeit mit Katharina Gries neuentwickelt. Es konnten einige Schwierigkeiten und kleinere Probleme überwunden werden, während an ein paar Stellen noch Platz für Verbesserungen ist. Dieser Abschnitt soll einen Überblick über die Methode geben, damit bereits gelöste Probleme in Zukunft nicht wieder zu werden und die wirklich wichtigen Fragen direkt angegangen werden können.

### **A.5.1 Anordnung der Manipulatornadel**

Die Positionierung der Platin-Depositionsnadel und der Mikromanipulatornadel zueinander stellte anfangs das größte Problem dieser Methode dar. Zu Beginn der Untersuchungen war das System so eingestellt, dass beide Nadeln von der gleichen Seite an die Probe heranfahren. In dieser Konfiguration wurde der Manipulatorarm meist von der starren Platinnadel weg geschoben oder angestoßen, was zur Folge hatte, dass die Lamelle nicht mehr erreichbar oder sogar abgebrochen war. In Abbildung A.2(a) ist eine SEM-Aufnahme der neu eingeführten Anordnung der Nadeln zusehen. Insbesondere zeigt die Abbildung auch die fadenartige Spitze der Manipulatornadel, die einen minimalen Durchmesser von ca. 2  $\mu\text{m}$  aufweist. Die schematische Darstellung in Abbildung A.2(b) soll einen besseren Eindruck der Situation gewährleisten. Es sei darauf hingewiesen, dass die Abstände, Größen und Winkel der einzelnen Bauteile zueinander nicht den wirklichen Begebenheiten entsprechen. Der Abstand der Ionenquelle zur Probenoberfläche beträgt z.B. 12 mm und ist in einem Winkel von 38° zur Elektronenquelle montiert. Die Platinnadel fährt bis auf einen 1 mm an die Probe heran. Trotz der erheblich verbesserten Erfolgsquote dieser Anordnung bleibt ein fundamentales Problem weiterhin bestehen. Die wesentliche system-



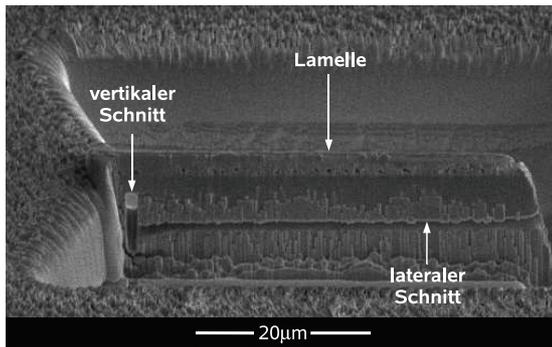
**Abbildung A.2:** (a) SEM-Aufnahme während der Befestigung der Lamelle an dem Probenhalter. Es sei insbesondere auf die Spitze des Mikromanipulators hingewiesen, die unter der Platinnadel dem Sichtfeld entwindet. (b) Prinzipskizze der Anordnung der Nadeln, der Quellen und der freigelegten Lamelle vor dem Herausheben mit dem Mikromanipulator. Die SEM-Quelle schaut von oben auf die Anordnung.

immanente Schwierigkeit liegt in der Vorbereitung der Mikromanipulatornadeln. Für alle bisher verwendeten Konfigurationen muss die Nadel von Hand in den Manipulatorarm eingesetzt werden. Der für die Nadel zur Verfügung stehende Platz ist durch die Probe, den Ionen- und den Elektronenstrahl begrenzt, sodass die Nadel bei schlechter Ausrichtung der Spitze (siehe Abbildung A.2(b)) zum System z.B. die Ionenquelle abschattet und somit das Strukturieren unmöglich macht.

## A.5.2 Präparation einer TEM-Lamelle

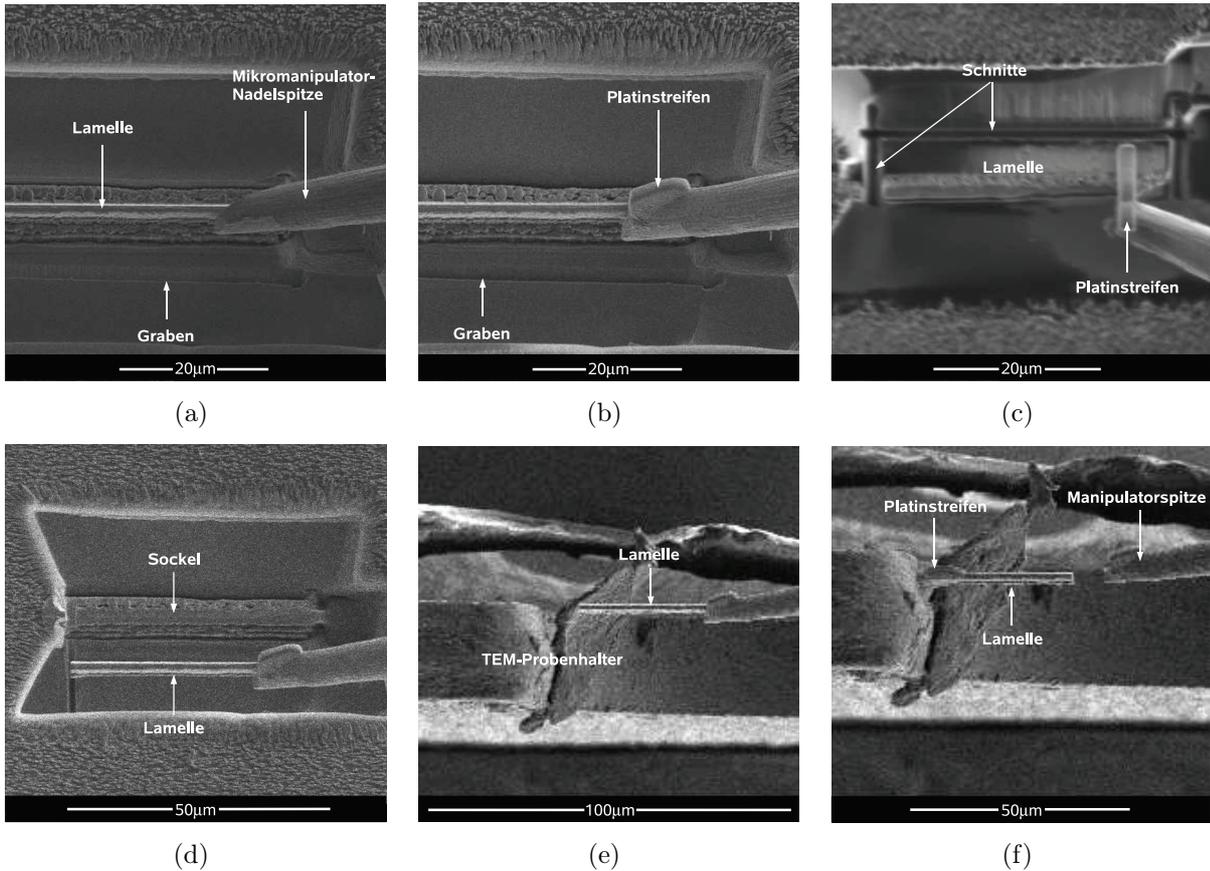
Die in diesem Abschnitt vorgestellten Schritte zur TEM-Lamellen-Präparation beziehen sich auf auf einem Saphirsubstrat aufgebraute GaN-Schichten oder Strukturen. Die Werte für Ströme oder Dicken der Lamelle können zwischen unterschiedlichen Materialsystemen stark variieren.

- **Gold Deposition:** Zu Beginn der Präparation ist es besonders bei nicht dotierten Proben sinnvoll die Oberfläche mit einer wenige Nanometer dünnen Schicht Gold zu bedampfen. Dies verhindert das lokale Aufladen der Probe und minimiert folglich den durch elektrostatische Felder induzierten Drift des Strahls während des Ionenschreibens. Die Deposition lässt sich innerhalb von fünf Minuten in der Gold-Sputter-Anlage des IMSAS (Institut für Mikrosensoren, -aktoren und -systeme) ausführen, die speziell für derart dünne Schichten ausgelegt ist.



**Abbildung A.3:** SEM-Aufnahme einer TEM-Lamelle. Die Lamelle ist rechts und unten bereits vollkommen von der Probe separiert. Auf der linken Seite besteht die letzte Verbindung zum umgebenden Probenmaterial in einem kleinen ca.  $3\ \mu\text{m} - 5\ \mu\text{m}$  hohen Steg.

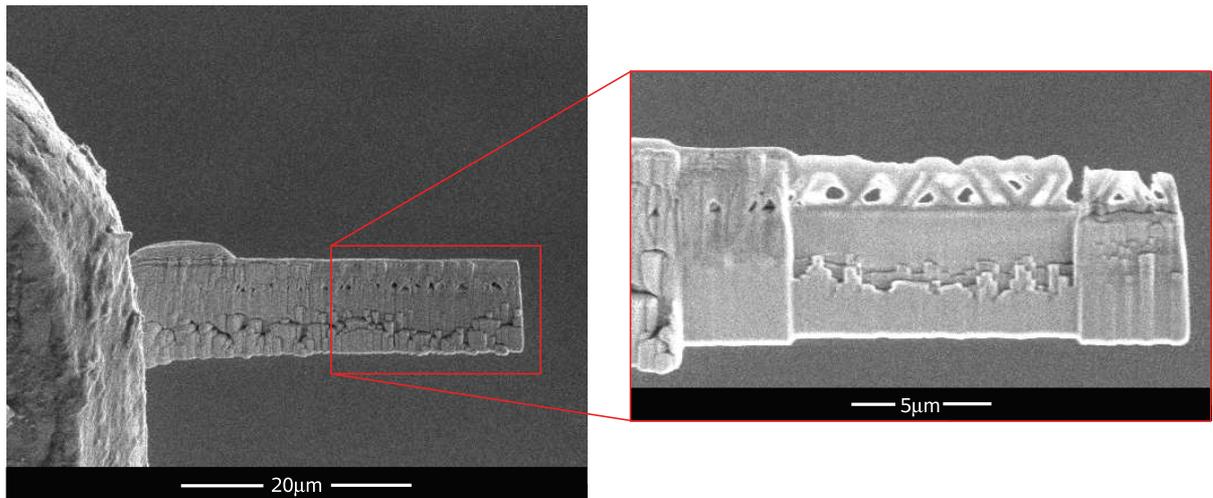
- Platinschutzschicht:** Als Schutz der eigentlichen Struktur und für ein besseres Profil an der Schnittkante dient eine in der FIB aufgebrachte lokal begrenzte Platinschicht. Diese wird mit dem Ionenstrahl und dem GIS mittels einer Rechtecksmaske entsprechend Gleichung (2.13) abgeschrieben. Die Abmessungen dieses Platinstreifens definieren im wesentlichen die Größe der später geschnittenen Lamelle. Sie betragen  $2\ \mu\text{m}$  in der Breite,  $50\ \mu\text{m}$  in der Länge und  $500\ \text{nm}$  in der Höhe. Der Probenstisch ist während des Abscheidens auf  $52^\circ$  getiltet.
- Freilegen der Lamelle:** Das Schneiden der Lamelle findet in mehreren Schritten statt. Zunächst wird der Bereich unter dem Platinstreifen auf drei Seiten freigelegt, wie es in der Skizze A.2(b) angedeutet ist. Hierfür wird die Figure *Polygon* aus der Maskenliste ausgewählt, der Probenstisch auf  $52^\circ$  getiltet und Ionenströme im Bereich zwischen  $7\ \text{nA} - 20\ \text{nA}$  angelegt. Um eine Schädigung der Lamelle durch die Seitenwandstreuung bei hohen Ionengeschwindigkeiten zu minimieren und um gegebenenfalls auf ein Driften der Strahls reagieren zu können sind die Gräben in einem Abstand von ungefähr  $2\ \mu\text{m}$  von dem Platinstreifen zu platzieren. Die Breite des oberen und unteren Grabens (aus der SEM-Ansicht) sollte ca.  $15\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$  betragen, bei einer Tiefe von ca.  $8\ \mu\text{m} - 10\ \mu\text{m}$  für die obere und  $13\ \mu\text{m} - 15\ \mu\text{m}$  für die untere Mulde. Die unterschiedlichen Tiefen ergeben sich aufgrund der Neigung des Ionenstrahls zur Probenoberfläche (Probenstichneigung  $0^\circ$ ) während der lateralen Separation der Lamelle (siehe nächsten Punkt). Der dritte Graben stellt sicher, dass die Lamelle auf der Manipulatornadelseite vollkommen freigeätzt ist und die Nadel nicht auf dem umgebenden Material aufsetzt. Abschließend wird die Lamelle von beiden Seiten bis an den Platinstreifen heran ausgedünnt, wobei sich die *cross-section*-Methode und Ionenströme im Bereich von  $1\ \text{nA} - 3\ \text{nA}$  empfehlen. Insbesondere für Schichten auf Saphirsubstrat sollte die Lamellendicke nicht unter  $2\ \mu\text{m}$  (am Fuß der Lamelle) betragen, da sich zu dünne Streifen erfahrungsgemäß aufgrund von Spannungen aufrollen.
- Separation der Lamelle:** Das Trennen des Streifens vom Probenmaterial geschieht durch einen lateralen Schnitt am Fuß und einem vertikalen auf der linken Seite der Lamelle (Abbildung A.3). Die Schnitte werden bei einer Probenstichneigung von  $0^\circ$  vorgenommen, sodass der Ionenstrahl unter einem Winkel von  $52^\circ$  auf die Probe trifft.



**Abbildung A.4:** Ablauf des TEM-Lamellentransfers von der Probe zum Probenhalter in einem FIB-System anhand von SEM-Aufnahmen in den einzelnen Stadien. (a) Heranfahren der Manipulatornadel. (b) Befestigen der Lamelle am Probenhalter mittels eines Platinstreifen und Trennen der Verbindung zur Probe aus Sicht der Elektronenquelle, (c) aus der Sicht der Ionenquelle. Bewegen der Lamelle von der Probe (d) zum Probenhalter (e) und schließlich Befestigen der Probe am Halter und Trennen der Verbindung zur Manipulatornadel (f).

Der Prozess wird mit dem Elektronenstrahl, der senkrecht auf die Probenoberfläche gerichtet ist, überwacht. Um ohne ein Verstellen des Probentisches sicherzustellen, dass die Separation vollständig abgelaufen ist, kann der Boden des unteren Grabens beobachtet werden. Ist dort, wie in Abbildung A.4(a) oder (b), ein schmaler, durchgehender Grad zu erkennen, ist der Schnitt abgeschlossen. Der vertikale Schnitt wird nur zu 2/3 vollführt. Beim Heranfahren der Nadel ist so am leichten Wackeln der Probe der Kontaktpunkt sehr gut zu erkennen. Die zum Separieren verwendeten Ionenströme liegen im Bereich von 1 nA - 3 nA.

- **Transport der Lamelle:** Die Bewegungen des Mikromanipulators können entweder über ein Gamepad eines bekannten Spielekonsolen-Herstellers gesteuert werden oder mittels eines über Drehschalter geregelten Steuerwürfels. Im Rahmen der bisherigen



**Abbildung A.5:** Eine am TEM-Probenhalter befestigte Lamelle ist vor (links) und nach (rechts) dem finalen Ausdünnprozess gezeigt.

Untersuchungen wurde nur mit dem Kubus gearbeitet. Je ein Rad steuert die Bewegungen in x-, y- und z-Richtung im Bezugssystem des Elektronenstrahls und es sind verschiedene Geschwindigkeiten einstellbar. Die einfachste Probenstischposition ist daher  $0^\circ$ , aber bis zu  $25^\circ$  kann gearbeitet werden. Letztlich wird der Winkel durch die Platindeposition limitiert, die die Lamelle mit der Probe verbindet. Sicheres und stabiles Ankleben der Lamelle ist am Besten auf der Seitenfläche gewährleistet. Der verwendete Ionenstrom berechnet sich nach Formel (2.13) entsprechend des Platinkeblestreifens. In den Teilbildern A.4 (a) und (b) sind SEM-Aufnahmen der Nadel und der Lamelle vor und nach der Platindeposition gezeigt. Abbildung A.4(c) zeigt die Situation nach dem Befestigen an der Platinnadel und der vollständigen Separation von der Probe aus der Sicht des Ionenstrahls. Die beiden Teilbilder A.4(d) und (e) zeigen die Situation zu Beginn des Transports von der Probe zum Halter und am Ende kurz vor dem Befestigen der Lamelle. Es bietet sich an, gerade in der Endphase die Bewegung sowohl mit dem Elektronenstrahl als auch dem Ionenstrahl (bei kleinsten Strömen und nur nahe der Klebestelle) zu beobachten, um die Probe an die geeignete Stelle zu fahren.

- **Befestigung am Probenhalter:** Die Probe sollte an der Spitze eines Probenhalterzahns angebracht werden, da sonst der Halter den Trimethylplatinstrahl teilweise abdeckt und eine Deposition somit nicht möglich ist. Ist die Probe hinreichend befestigt, kann die Lamelle von der Nadel abgeschnitten werden und der Manipulatorarm vom Probenstisch entfernt werden. Abbildung A.4(f) zeigt eine entsprechende SEM-Aufnahme.
- **Nachdünnen der Lamelle:** Im letzten Schritt der Prozessierung wird die Lamelle im oberen, zu untersuchenden Bereich auf unter 50 nm ausgedünnt. Der Probenstischwinkel beträgt  $52^\circ$  und der Ionenstrom wird von Zyklus zu Zyklus weiter von

---

einem Nanoampere bis auf wenige Pikoampere runtergeregelt. Es werden das *cross-section* und das *cleaning cross-section*-Raster verwendet. Eine aus einer Nanosäulen-Probe geschnittene Lamelle ist in Abbildung A.5 zeigt, auf der linken Seite vor dem Nachdünnen und auf der rechten Seite vergrößert der letztlich im TEM untersuchte Bereich.

---

## A.6 Veröffentlichungen

### Erstautor

1. T. Aschenbrenner, H. Dartsch, C. Kruse, M. Anastasescu, M. Stoica, M. Gartner, A. Pretorius, A. Rosenauer, T. Wagner und D. Hommel, *Optical and structural characterization of AlInN layers for optoelectronic applications*, J. Appl. Phys. **108** (6), 063533 (2010)
2. T. Aschenbrenner, G. Kunert, W. Freund, C. Kruse, S. Figge, M. Schowalter, C. Vogt, J. Kalden, K. Sebald, A. Rosenauer, J. Gutowski, and D. Hommel, *Catalyst free self-organized grown high-quality GaN nanorods*, Phys. Stat. Sol. (b), Sonderheft (Forschergruppe FOR506), submitted (2010)
3. T. Aschenbrenner, C. Kruse, G. Kunert, S. Figge, K. Sebald, J. Kalden, T. Voss, J. Gutowski and D. Hommel, *Highly ordered catalyst-free and mask-free GaN nanorods on r-plane sapphire*, Nanotechnology **20** (7), 075604 (2009)
4. T. Aschenbrenner, C. Tessarek, S. Figge und D. Hommel *Incorporation of QD ensembles in separate confinement heterostructures for long wavelength emission*, Phys. Stat. Sol. (c) **6** (S2), S921 (2009)
5. T. Aschenbrenner, S. Figge, M. Schowalter, A. Rosenauer und D. Hommel, *Photoluminescence and structural analysis of a-plane InGaN layers*, J. Cryst. Growth **310** (23), 4992 (2008)
6. T. Aschenbrenner, K. Göpel, C. Kruse, S. Figge und D. Hommel, *Direct MOVPE- and MBE-growth of a-plane GaN on r-plane sapphire*, Phys. Stat. Sol. (c) **5** (6), 1836 (2008)

### Koautor

1. K. Sebald, M. Seyfried, J. Kalden, J. Gutowski, H. Dartsch, C. Tessarek, T. Aschenbrenner, S. Figge, C. Kruse, D. Hommel, M. Florian und F. Jahnke, *Optical properties of InGaN quantum dots in monolithic pillar microcavities*, Appl. Phys. Lett. **96** (25), 251906 (2010)
2. J. Kalden, K. Sebald, G. Kunert, T. Aschenbrenner, C. Kruse, D. Hommel and J. Gutowski, *Influence of doping on optical properties of catalyst- and mask-free grown gallium nitride nanorods*, Phys. Stat. Sol. (c) **7** (7-8), 2240 (2010)
3. M. Schowalter , T. Aschenbrenner, C. Kruse, D. Hommel und A. Rosenauer, *TEM characterization of catalyst- and mask-free grown GaN nanorods*, Journal of Physics: Conference Series **209**, 012020 (2010)

- 
4. H. Dartsch, Ch. Tessarek, M. Fandrich, T. Aschenbrenner, S. Figge, C. Kruse, D. Hommel, M. Schowalter und A. Rosenauer, *Electroluminescence from InGaN quantum dots in a monolithically grown GaN/AlInN cavity*, Proceedings of ICMOVPE XV, submitted
  5. Ch. Schulz, S. Kuhr, H. Geffers, T. Aschenbrenner, Th. Schmidt, J. I. Flege, D. Hommel und J. Falta, *Cleaning of GaN ( $\bar{2}110$ ) surfaces*, J. Vac. Sci. Technol., submitted (2010)
  6. C. Kruse, H. Dartsch, T. Aschenbrenner, S. Figge and D. Hommel, *Growth and characterization of nitride-based distributed Bragg reflectors*, Phys. Stat. Sol. (b), Sonderheft (Forschergruppe FOR506), submitted (2010)
  7. S. Figge, C. Tessarek, T. Aschenbrenner and D. Hommel, *InGaN quantum dot growth in the limits of Stranski-Krastanov and spinodal decomposition*, Phys. Stat. Sol. (b), Sonderheft (Forschergruppe FOR506), submitted (2010)
  8. A. Pretorius, T. Schmidt, T. Aschenbrenner, T. Yamaguchi, C. Kuebel, K. Mueller, H. Dartsch, D. Hommel, J. Falta and A. Rosenauer, *Microstructural and compositional analyses of GaN based nanostructures*, Phys. Stat. Sol. (b), Sonderheft (Forschergruppe FOR506), submitted (2010)
  9. S. Figge, T. Aschenbrenner, C. Kruse, G. Kunert, K. Müller, M. Schowalter, A. Rosenauer und D. Hommel, *Structural investigation of highly ordered catalyst-free mask-free GaN nanorods*, Nanotechnology, submitted (2010)
  10. C. Tessarek, T. Aschenbrenner, S. Figge, S. Bley, K. Frank, R. Imlau, M. Schowalter, A. Rosenauer, M. Seyfried, J. Kalden, K. Sebald, J. Gutowski und D. Hommel, *Strong phase separation of strained InGaN due to spinodal and binodal decomposition and the formation of quantum dots*, Phys. Rev. B, submitted
  11. K. Sebald, J. Kalden, T. Voss, J. Gutowski, T. Aschenbrenner, G. Kunert, C. Kruse, S. Figge und D. Hommel, *Optical properties of GaN nanorods grown catalyst-free on r-plane sapphire*, Phys. Stat. Sol. (c) **6** (S2), 578 (2009)
  12. J. Kalden, K. Sebald, J. Gutowski, C. Tessarek, T. Aschenbrenner, S. Figge und D. Hommel, *Optical properties and modal gain of InGaN quantum dot stacks*, Phys. Stat. Sol. (c) **6** (S2), 590 (2009)
  13. A. Pretorius, T. Aschenbrenner, H. Dartsch, S. Figge, D. Hommel und A. Rosenauer, *Transmission electron microscopical investigation of AlGaIn/GaN distributed Bragg reflectors*, Phys. Stat. Sol. (c) **6** (S2), S680 (2009)
  14. H. Dartsch, S. Figge, T. Aschenbrenner, A. Pretorius, A. Rosenauer und D. Hommel, *Strain compensated AlGaIn/GaN-Bragg-reflectors with high Al content grown by MOVPE*, J. Crys. Growth **310** (23), 4923 (2008)

15. S. Figge, H. Dartsch, T. Aschenbrenner, C. Kruse und D. Hommel, *Distributed Bragg reflectors in comparison to RUGATE and nested super lattices - growth, reflectivity, and conductivity*, Phys. Stat. Sol. (c) **5** (6), 1839 (2008)
16. A. Pretorius, A. Rosenauer, T. Aschenbrenner, H. Dartsch, S. Figge und D. Hommel, *TEM analyses of microstructure and composition of  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  distributed Bragg reflectors*, EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1–5 September 2008, Aachen, Germany, Volume 2: Materials Science

### Internationale Präsentationen

1. T. Aschenbrenner, H. Dartsch, C. Kruse, M. Anastasescu, M. Stoica, M. Gartner, A. Pretorius, A. Rosenauer, T. Wagner und D. Hommel, *AlInN layers for surface emitting optoelectronic devices employing QD as active material and intra-cavity contacts*, International Workshop on Nitride Semiconductors, Tampa, USA (2010)
2. T. Aschenbrenner, K. Kunert, W. Freund, S. Figge, C. Kruse, M. Schowalter, C. Vogt, A. Rosenauer, J. Kalden, K. Sebald, J. Gutowski und D. Hommel, *High-quality GaN nanorods: From catalyst free growth to an LED* (Vortrag), Chinesisch-Deutsches Symposium, Berlin, Deutschland (2010)
3. T. Aschenbrenner, J. Ebeling, C. Tessarek, S. Figge, J. Dennemarck, J. Kalden, K. Sebald, J. Gutowski und D. Hommel, *Comparison of the emission properties of QD- and QW-based separate confinement heterostructure laser devices* (Poster), 8th International Conference of Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea (2009)
4. T. Aschenbrenner, G. Kunert, C. Kruse, S. Figge, J. Kalden, K. Sebald, J. Gutowski, M. Schowalter, K. Müller, A. Rosenauer und D. Hommel, *Analysis of highly ordered catalyst- and mask-free grown GaN nanorods* (Poster), 8th International Conference of Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea (2009)
5. T. Aschenbrenner, G. Kunert, W. Freund, C. Kruse, S. Figge, D. Hommel, J. Kalden, K. Sebald, T. Voss, J. Gutowski, M. Schowalter und A. Rosenauer, *Catalyst- and mask-free grown GaN nanocolumns* (Eingeladener Vortrag), E-MRS Fall Meeting 2009, Warschau, Polen (2009)
6. T. Aschenbrenner, C. Tessarek, S. Figge, J. Dennemarck, D. Hommel, J. Kalden, K. Sebald und J. Gutowski, *Incorporation of QDs in separate confinement heterostructures for long wavelength laser emission* (Poster), International Workshop on Nitride Semiconductors, Montreux, Schweiz (2008)
7. T. Aschenbrenner, S. Figge, M. Schowalter, A. Rosenauer und D. Hommel, *MOVPE-growth of a-plane InGaN quantum wells on GaN buffer layers on r-plane sapphire substrates* (Poster), 14th International Conference of Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (IC-MOVPE XIV), Metz, France (2008)

- 
8. T. Aschenbrenner, K. Göpel, S. Figge, C. Kruse, und D. Hommel, *Optimization of the growth of nonpolar GaN with MOVPE and MBE for optoelectronic devices* (Poster), 7th International Conference of Nitride Semiconductors (ICNS-7), Las Vegas, USA (2007)
  9. T. Aschenbrenner, S. Figge, K. Sebald, J. Gutowski und D. Hommel, *Microphotoluminescence investigations of InGaN-QW-structures processed by FIB* (Poster), The 2nd ASPECT Workshop on ADVANCED SPECTROSCOPY (2005)

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

**Name:** Aschenbrenner  
**Vorname:** Timo  
**Wohnhaft in:** Bollener Weg 12, 28279 Bremen  
**Geboren:** 13.10.1976 in Bremen (Deutschland)  
**E-Mail:** aschenbr@uni-bremen.de

## Schulbildung

08.1983-07.1987 **Grundschule** Habenhausen  
08.1987-07.1989 **Orientierungsstufe** Habenhausen  
08.1989-06.1996 **Gymnasium**, Habenhausen/ Huckelriede  
Abitur, Leistungskurse: Physik, Mathematik

## Zivildienst

08.1996-09.1997 **Ersatzdienst**, Johanniter Unfallhilfe Bremen

## Studium

10.1997-10.1999 **Grundstudium der Physik**, Universität Bremen  
10.1999-03.2002 **Grundstudium der Mathematik**, Universität Bremen  
10.1999-07.2004 **Hauptstudium der Physik**, Universität Bremen  
Diplomarbeitsthema: Lumineszenz- und Ladungsträgerdynamik in Halbleiter-Quantenfilmen und -Quantenpunkten

## Arbeitserfahrung

01.2005-11.2010 **Promotion, Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Universität Bremen  
Institute für Festkörperphysik, Prof. Dr. D. Hommel,  
06.2006-04.2007 **Secretary** der DGK/DGKK-Konferenz in Bremen  
03.2008- **Wissenschaftlicher Leiter** des VI-PINCH-Photonics Projektes  
(Virtual Institute for Process Integrated Non-destructive Characterisation of **photonic** devices)  
**Partners:** University of Ulm, University of Karlsruhe, Research Center Karlsruhe, Unipress Warsaw, University of Bremen

17. Dezember 2010



---

# Danksagung

„Danke“: Ein Wort, das viele Menschen viel zu selten benutzen. Daher möchte ich allen, die zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben, aus tiefstem Herzen danken. Für jeden die richtigen Worte zu finden, ist nicht immer leicht und mag für Außenstehende seltsam klingen. Doch wer mich kennt, wird selbst an frechen Worten den wahren Kern erkennen.

Zuvorderst schulde ich *Prof. Dr. D. Hommel* Dank für seine Unterstützung, seine Betreuung und natürlich die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Doch das wahre Dankeschön geht über diese grundlegenden Dinge weit hinaus. Ich danke *Prof. D. Hommel* für sein Vertrauen in mich, für die Chancen, mich auch außerhalb der Physik z.B. bei der Organisation einer Tagung oder eines großen Projektes zu beweisen. Schließlich richtet sich mein Dank auch an die Persönlichkeit, die hinter dem „Professortitel“ steht. Danke, dass sie stets ein offenes Ohr für mich hatten, mich in schwierigen Zeiten unterstützten und mir selbst einen kleinen Fauxpas vergeben haben.

Herrn *Prof. Dr. A. Rosenauer* gilt mein Dank nicht nur für die Erstellung des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit, sondern auch für die TEM-Analysen durch seine Arbeitsgruppe. Ich bedanke mich für die hilfreichen, fachlichen Diskussionen und die Unterstützung bei Bewerbungsverfahren. Nicht zuletzt seien die lustigen Konversationen zwischen Tür-und-Angel erwähnt oder der Leitfaden durch die eher fachfremde Literatur.

Den weiteren Mitgliedern meiner Prüfungskommission *Prof. Dr. F. Jahnke* und *Prof. Dr. M. Fritz* sowie *M. Fandrich* und *T. Klein* möchte ich ebenfalls herzlich danken. Ebenso geht mein Dankeschön an all die Leute, die meine Arbeit Korrektur gelesen haben, also an *Dr. C. Kruse*, *Dr. S. Figge*, *Dr. M. Schowalter*, *G. Kunert*, *H. Dartsch*, *H. Kröncke* und *J. Ebeling*.

Ein ganz besonderes Dankeschön geht an die beiden Post-Docs der Arbeitsgruppe: *Dr. S. Figge* und *Dr. C. Kruse*. Ohne die Gespräche mit Euch und Eure Ratschläge wären einige Resultate dieser Arbeit in dieser Form wahrscheinlich nicht möglich gewesen. Ihr seid ein tolles Team und super Kollegen. Ich habe sehr viel von Euch gelernt. Danke!

Ferner möchte ich mich bei *Dr. A. Pretorius* und *Dr. M. Schowalter* ganz herzlich für die

---

TEM-Analysen an meinen Proben, die anschließenden Diskussionen und die Erklärungen am TEM bedanken. Eure Geduld mit mir am TEM angesichts all meiner Sonderwünsche war wunderbar. Ebenso schulde ich *Dr. K. Sebald* und *Dr. J. Kalden* der AG Gutowski Dank für die optische Untersuchung meiner Proben und für das ein oder andere lustige Tagungserlebnis. Und schließlich möchte ich mich auch bei *Dr. M. Gartner*, *Dr. M. Anastasescu* und *M. Stoica* für die Ellipsometrie-Messungen bedanken.

Ein ganz herzliches Dankeschön geht auch an die TechnikerIn *S. Hesselmann*, *K.-H. Vennendamm* und *T. Rohbeck* der Arbeitsgruppe Hommel sowie an die ehemalige Mitarbeiterin *D. Loske*. Ganz ehrlich: Ohne Euch würde manchmal gar nichts laufen. Danke fürs Reparieren, Instandhalten, Bestellen und Prozessieren. Mein ausdrücklicher Dank geht hierbei an *T. Rohbeck* mit dem ich viele Stunden mit der Reparatur und Wartung der FIB, des RTA oder der CAIBE verbracht habe. Hat Spaß gemacht, besonders wenn dir das Wasser in den Ärmel läuft.

Ein riesiges Dankeschön gilt *G. Schüttrup*, ohne ihre Hilfe wäre ich an Flugbuchungen und Krankenschreibungen oder anderen Formularen verzweifelt. Auch die Unterstützung in kulinarischen Fragen möchte ich an dieser Stelle dankend erwähnen.

Ferner möchte ich allen Kollegen der AG Hommel für die Unterstützung bei der Ausführung der Experimente danken. Insbesondere seien hier *T. Yamaguchi*, *C. Tessarek*, *H. Dartsch*, *G. Kunert* und *H. Kröncke* erwähnt, deren Hilfe und Einsatz mir viel Zeit und Aufregung erspart hat. Ferner möchte ich *J. Dennemarck* und *A. Gust* für das richtige Einnorden in die Arbeitsgruppe, die sprachliche Verschnarzung und die gedankliche Verschmelzung danken. Ich habe hier zwei echte Freunde kennengelernt.

Auch die wechselnde Belegschaft „meines Büros“ soll an dieser Stelle dankend erwähnt werden, da wären *C. Roder*, *A. Gust*, *W. Pacuski* und *M. Fandrich*, die stets ein angenehmes Klima schafften und mich nicht nur in Diskussionen über die Physik, sondern auch über die wichtigen Dinge des Alltags einbezogen.

Ein Dank geht auch an die anderen Arbeitsgruppen des IFP und des ITP und an jene, die es verdient hätten, genannt zu werden, die ich jedoch leider vergessen habe. Es war und ist schön mit Euch zusammenzuarbeiten.

Eine solche Arbeit entsteht nicht nur durch die professionelle Unterstützung der Kollegen und Vorgesetzten, sondern auch durch ein angenehmes privates Umfeld, das einen unterstützt, die schlechte Laune verzeiht und es einem nicht Übel nimmt, wenn man mal keine Zeit oder Lust für Spaß, Spiel und Party hat. Ich danke meinen Freunden für ihr Verständnis.

Mein ausdrücklicher Dank geht auch an *M. Schau*, der sich durch die für ihn wahrscheinlich todlangweiligen 200 Seiten gekämpft hat, um mein Schriftstück bzgl. Rechtschreibung, Grammatik und Kommasetzung auf Vordermann zu bringen.

Nicht zu vergessen ist meine Familie, die stets ein Halt für mich war und ist. Ich danke meiner Schwester *Nicole*, ihrem Mann *Nils* und ihren Kindern *Antonia* und *Noah* für alle die Liebe und Unterstützung und die Berücksichtigung meiner beruflichen Termine bei der Planung Ihrer privaten Feiern.

Doch der allergrößte Dank gebührt meinen Eltern *Norma* und *Ernst*, ohne die nichts von alledem, was ich bisher in meinem Leben erreicht habe, möglich gewesen wäre. Nicht nur Eure finanzielle Unterstützung, sondern insbesondere Euer Rat und Eure Liebe haben mich zu dem gemacht, was ich heute bin. Ihr wart und seid stets der wichtigste Haltepunkt meines Lebens. Ich danke Euch!



---

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Pearton, C. Abernathy, and F. Ren, *Gallium Nitride - Processing for Electronics, Sensors and Spintronics* (Springer, Berlin, 2006).
- [2] W. A. Harrison, *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, 1999).
- [3] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover Publications, 1989).
- [4] P. Capper, *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials* (John Wiley and Sons, 2005).
- [5] J. Dennemarck, *Technologie und Charakterisierung von GaN-Laserdioden*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2008.
- [6] H. Morkoç, *Nitride Semiconductors and Devices* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999).
- [7] J. H. Edgar, *Properties of Group III Nitrides* (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, Stevenage, UK, 1999).
- [8] P. Perlin, I. Gorczyca, H. Teisseyre, T. Suski, E. Litwinstaszewska, S. Porowski, I. Grzegory, and N. Christensen, *III-V Semiconducting Nitrides Energy-Gap under Pressure*, Acta Phys. Pol. A **82** (1992).
- [9] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN*, Phys. Rev. B **49**, 14 (1994).
- [10] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory, and A. Polian, *Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure*, Phys. Rev. B **45**, 83 (1992).
- [11] M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and T. Kawamura, *Low Temperature Growth of GaN and AlN on GaAs Utilizing Metalorganics and Hydrazine*, Jpn. Jour. Appl. Phys. **25**, L945 (1986).
- [12] B. Gil, *Group III Nitride semiconductor compounds* (Oxford University Press, 1998).
- [13] U.S. Naval Research Laboratory, <http://www.nrl.navy.mil/>, 2009.
- [14] S. Nakamura, *Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [15] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN*, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [16] M. B. Nardelli, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Strain effects on the interface properties of nitride semiconductors*, Phys. Rev. B **55**, R7323 (1997).
- [17] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and pie-*

- zoelectric constants of III-V nitrides*, Phys. Rev. B **56**, R10024 (1997).
- [18] S. Iwama, K. Hayakawa, and T. Arizumi, *Ultrafine powders of TiN and AlN produced by a reactive gas evaporation technique with electron beam heating*, J. Cryst. Growth **56**, 265 (1982).
- [19] T. Goto, J. Tsuneyoshi, K. Kaya, and T. Hirai, *Preferred orientation of AlN plates prepared by chemical vapour deposition of AlCl<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub> system*, Jour. Mat. Sci. **27**, 247 (1992).
- [20] S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi, and H. Morkoç, *Structural properties of InN films grown on GaAs substrates: observation of the zincblende polytype*, J. Cryst. Growth **127**, 204 (1993).
- [21] O. Lagerstedt and B. Monemar, *Variation of lattice parameters in GaN with stoichiometry and doping*, Phys. Rev. B **19**, 3064 (1979).
- [22] H. Landolt and R. Börnstein, *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik: Gruppe 3: Kristall- und Festkörperphysik, Bd. 22: Halbleiter: Ergänzungen und Erweiterungen zu Band 3/17, Teilbd. a: Intrinsische Eigenschaften von Elementen der IV. Gruppe und von III-V-, II-VI- und I-VII-Verbindungen* (Springer, Berlin, 1987).
- [23] Z. Liliental-Weber, T. Tomaszewicz, D. Zakharov, and M. O'Keefe, *Defects in p-doped bulk GaN crystals grown with Ga polarity*, J. Cryst. Growth **281**, 125 (2005).
- [24] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders, and J. W. Steeds, *Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers*, Appl. Phys. Lett. **69**, 337 (1996).
- [25] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, *Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures*, J. Appl. Phys. **85**, 3222 (1999).
- [26] S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, and J. Massies, *Polarity inversion of GaN(0 0 0 1) by a high Mg doping*, J. Cryst. Growth **269**, 249 (2004).
- [27] M. H. Wong, F. Wu, T. E. Mates, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Polarity inversion of N-face GaN by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **104**, 093710 (2008).
- [28] M. de Graef, *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy* (Cambridge University Press, 2003).
- [29] Z. Liliental-Weber, S. Ruvimov, W. S. Y. Chen, and J. Washburn, *Nano-Tubes in GaN*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **449**, 417 (1997).
- [30] Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, and J. Washburn, *Formation Mechanism of Nanotubes in GaN*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2835 (1997).
- [31] Z. Lilienthal-Weber *et al.*, *Structural defects in heteroepitaxial and homoepitaxial GaN*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 351 (1996).
- [32] A. F. Wright, *Theoretical investigation of extended defects in group-III nitrides*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **482**, 795 (1998).
- [33] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Festkörperphysik* (Oldenbourg Wissensverlag

- GmbH, 2005).
- [34] S. Kaiser, *TEM-Untersuchungen von heteroepitaktischen Gruppe III-Nitriden*, Doktorarbeit, University of Regensburg, 2000.
- [35] Lumilog, <http://www.lumilog.com>, 2009.
- [36] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, A. Puchalski, M. Rudziński, and M. Zajac, *Growth of GaN crystals by ammonothermal method*, International Workshop on Nitride semiconductors (IWN), 2008, 2008.
- [37] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, and R. M. Biefeld, *The band-gap bowing of  $Al_xGa_{1-x}N$  alloys*, Appl. Phys. Lett. **74**, 3344 (1999).
- [38] C. Caetano, L. K. Teles, M. Marques, J. A. Dal Pino, and L. G. Ferreira, *Phase stability, chemical bonds, and gap bowing of  $In_xGa_{1-x}N$  alloys: Comparison between cubic and wurtzite structures*, Phys. Rev. B **74**, 045215 (2006).
- [39] H. P. D. Schenk, P. de Mierry, M. Laügt, F. Omnès, M. Leroux, B. Beaumont, and P. Gibart, *Indium incorporation above 800°C during metalorganic vapor phase epitaxy of InGaN*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2587 (1999).
- [40] H. Jiang, G. Y. Zhao, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Jimbo, and M. Umeno, *Determination of exciton transition energy and bowing parameter of AlGaN alloys in AlGaN/GaN heterostructure by means of reflectance measurement*, J. Appl. Phys. **89**, 1046 (2001).
- [41] G. Steude, B. K. Meyer, A. Göldner, A. Hoffmann, F. Bertram, J. Christen, H. Amano, and I. Akasaki, *Optical investigations of AlGaN on GaN epitaxial films*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2456 (1999).
- [42] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, and S. L. Gilbert, *Epitaxially grown AlN and its optical band gap*, J. Appl. Phys. **44**, 292 (1973).
- [43] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. AgerIII, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, *Small band gap bowing in  $In_{1-x}Ga_xN$  alloys*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4741 (2002).
- [44] A. Yildiz, F. Dagdelen, S. Acar, S. Lisesivdin, M. Kasap, Y. Aydogdu, and M. Bosi, *Stokes Shift and Band Gap Bowing in  $In_xGa_{1-x}N$  ( $0.060 \leq x \leq 0.105$ ) Grown by Metalorganic Vapour Phase Epitaxy*, Acta Phys. Pol. A **113**, 731 (2008).
- [45] J. Wu, W. Walukiewicz, K. Yu, J. AgerIII, S. Li, E. Haller, H. Lu, and W. Schaff, *Universal bandgap bowing in group-III nitride alloys*, Sol. St. Comm. **127**, 411 (2003).
- [46] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. AgerIII, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, *Unusual properties of the fundamental band gap of InN*, Appl. Phys. Lett. **80**, 3967 (2002).
- [47] V. Davydov, A. Klochikhin, V. Emtsev, S. Ivanov, V. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmueller, H. Harima, A. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Aderhold, J. Graul, and E. Haller, *Band Gap of InN and In-Rich  $In_xGa_{1-x}N$  alloys ( $0.36 < x < 1$ )*, Phys. Stat. Sol. **230**, R4 (2002).
- [48] K. Kubota, Y. Kobayashi, and K. Fujimoto, *Preparation and properties of III-V nitride thin films*, J. Appl. Phys. **66**, 2984 (1989).
- [49] N. E. Christensen and I. Gorczyca, *Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure*, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).

- [50] K. O'Donnell, Mater. Res. Soc. Symp. **595**, W11.26.1 (2000).
- [51] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. V. Overstraeten, *III-nitrides: Growth, characterization, and properties*, J. Appl. Phys. **87**, 965 (2000).
- [52] G. Y. Zhang, Y. Z. Tong, Z. J. Yang, S. X. Jin, J. Li, and Z. Z. Gan, *Relationship of background carrier concentration and defects in GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **71**, 3376 (1997).
- [53] C. Wetzel, A. L. Chen, T. Suski, J. W. A. III, and W. Walukiewicz, *Si in GaN - On the Nature of the Background Donor*, phys. stat. sol. (b) **198**, 243 (2006).
- [54] J.-P. Zhang, D.-Z. Sun, X.-L. Wang, M.-Y. Kong, Y.-P. Zeng, J.-M. Li, and L.-Y. Lin, *Hydrogen contaminant and its correlation with background electrons in GaN*, Semiconductor Science and Technology **14**, 403 (1999).
- [55] O. Ambacher, H. Angerer, R. Dimitrov, W. Rieger, M. Stutzmann, G. Dollinger, and A. Bergmaier, *Hydrogen in Gallium Nitride Grown by MOCVD*, phys. stat. sol. (a) **159**, 105 (1997).
- [56] Z. Liliental-Weber, M. Benamara, W. Swider, J. Washburn, I. Grzegory, S. Porowski, D. J. H. Lambert, C. J. Eiting, and R. D. Dupuis, *Mg-doped GaN: Similar defects in bulk crystals and layers grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by metal-organic chemical-vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **75**, 4159 (1999).
- [57] P. Vennéguès, M. Benaissa, B. Beaumont, E. Feltin, P. D. Mierry, S. Dalmaso, M. Leroux, and P. Gibart, *Pyramidal defects in metalorganic vapor phase epitaxial Mg doped GaN*, Appl. Phys. Lett. **77**, 880 (2000).
- [58] B. Monemar, *Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra*, Phys. Rev. B **10**, 676 (1974).
- [59] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, *Luminescence properties of defects in GaN*, J. Appl. Phys. **97**, 061301 (2005).
- [60] P. P. Paskov, R. Schifano, B. Monemar, T. Paskova, S. Figge, and D. Hommel, *Emission properties of a-plane GaN grown by metal-organic chemical-vapor deposition*, J. Appl. Phys. **98**, 093519 (2005).
- [61] M. Albrecht, S. Christiansen, G. Salviati, C. Zanotti, Y. Rebane, Y. Shreter, M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K. Ebeling, M. Bremser, R. Davis, and H. Strunk, *Gallium nitride and related materials II: Luminescence related to stacking faults in heteroepitaxially grown wurtzite GaN*, Materials Research Society Symposium proceedings **468**, 293 (1997).
- [62] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, T. Paskova, D. Hommel, P. P. Paskov, B. Monemar, U. Behn, B. A. Haskell, P. T. Fini, and S. Nakamura, *Stress and wafer bending of a-plane GaN layers on r-plane sapphire substrates*, J. Appl. Phys. **100**, 103511 (2006).
- [63] M. Reshchikov and H. Morkoç, *Luminescence from defects in GaN*, Physica B: Condensed Matter **376-377**, 428 (2006).
- [64] M. Ilegems and R. Dingle, *Luminescence of Be- and Mg-doped GaN*, J. Appl. Phys. **44**, 4234 (1973).
- [65] H. Priller, *Lumineszenzdynamik und Hochanregungsspektroskopie an Zinkoxid*, Doktorarbeit, University of Karlsruhe, 2005.

- 
- [66] M. Ilegems, R. Dingle, and R. A. Logan, *Luminescence of Zn- and Cd-doped GaN*, J. Appl. Phys. **43**, 3797 (1972).
- [67] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, and S. Nakamura, *Polarized Raman spectra in GaN*, Journal of Physics: Condensed Matter **7**, L129 (1995).
- [68] A. K. Viswanath, J. I. Lee, D. Kim, C. R. Lee, and J. Y. Leem, *Exciton-phonon interactions, exciton binding energy, and their importance in the realization of room-temperature semiconductor lasers based on GaN*, Phys. Rev. B **58**, 16333 (1998).
- [69] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (Wiley-IEEE, 2001).
- [70] D. Chen, Y. Luo, L. Wang, H. Li, G. Xi, Y. Jiang, Z. Hao, C. Sun, and Y. Han, *Enhancement of electron-longitudinal optical phonon coupling in highly strained In-GaN/GaN quantum well structures*, J. Appl. Phys. **101**, 053712 (2007).
- [71] Y. P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica **34**, 149 (1967).
- [72] K. O'Donnell and X. Chen, *Temperature dependence of semiconductor band gaps*, Appl. Phys. Lett. **58**, 2924 (1990).
- [73] C. Roder, *Analyse struktureller Eigenschaften von GaN mittels hochauflösender Röntgenbeugung bei variabler Meßtemperatur*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2007.
- [74] B. Gil, P. Lefebvre, and H. Morkoç, *Strain effects in GaN epilayers*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics **1**, 51 (2000).
- [75] R. Cingolani, A. Botchkarev, H. Tang, H. Morkoç, G. Traetta, G. Coli, M. Lomascolo, A. Di Carlo, F. Della Sala, and P. Lugli, *Spontaneous polarization and piezoelectric field in GaN/Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N quantum wells: Impact on the optical spectra*, Phys. Rev. B **61**, 2711 (2000).
- [76] E. E. Mendez, G. Bastard, L. L. Chang, L. Esaki, H. Morkoc, and R. Fischer, *Effect of an electric field on the luminescence of GaAs quantum wells*, Phys. Rev. B **26**, 7101 (1982).
- [77] E. Yu and M. Manasreh, *III-V Nitride Semiconductors: Applications and Devices* (Taylor and Francis; Auflage: illustrated edition, 2002).
- [78] T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, Y. Kaneko, S. Nakagawa, Y. Yamaoka, and N. Yamada, *Determination of piezoelectric fields in strained GaInN quantum wells using the quantum-confined Stark effect*, Appl. Phys. Lett. **73**, 1691 (1998).
- [79] R. Langer, J. Simon, V. Ortiz, N. T. Pelekanos, A. Barski, R. André, and M. Godlewski, *Giant electric fields in unstrained GaN single quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **74**, 3827 (1999).
- [80] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, *Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect*, Phys. Rev. Lett. **53**, 2173 (1984).
- [81] A. Pretorius, *Transmission electron microscopy of GaN based, doped semiconductor heterostructures*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2006.
- [82] A. Ichimiya and P. I. Cohen, *Reflection high-energy electron diffraction* (Cambridge
-

- Univ. Press, 2004).
- [83] W. Braun, *Applied RHEED : reflection high-energy electron diffraction during crystal growth* (Springer Berlin, 1999).
- [84] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy - Band 7* (Springer Series in Materials Science, 1996).
- [85] V. Holy, U. Pietsch, and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers* (Springer-Verlag Telos, 1999).
- [86] E. Mittemeijer and P. Scardi, *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials* (Springer Series in Materials Science, Vol. 68, 2004).
- [87] V. Kirchner, *Strukturelle Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenbeugung*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2000.
- [88] U.S. Department of Energy, Argonne National Laboratory, <http://sergey.gmca.aps.anl.gov/>, 2009.
- [89] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie* (Teubner Studienbücher, 1997).
- [90] P. Larsen, P. Dobson, J. Neave, B. Joyce, B. Bölger, and J. Zhang, *Dynamic effects in RHEED from MBE grown GaAs(001) surfaces*, Surface Science **169**, 176 (1985).
- [91] B. Joyce, P. Dobson, J. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. Larsen, and B. Bölger, *RHEED studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth — from multiple scattering to band offsets*, Surface Science **168**, 423 (1985).
- [92] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner Studienbücher, Physik, 1994).
- [93] L. Rainer, *Transmission Electron Microscopy* (Springer Series, 1989).
- [94] S. Figge, *GaN-basierte Laserdioden - Epitaxie und Simulation*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2003.
- [95] H. M. Manasevit, *Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates*, Appl. Phys. Lett. **12**, 156 (1968).
- [96] H. M. Manasevit and W. I. Simpson, *The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials*, Journal of The Electrochemical Society **116**, 1725 (1969).
- [97] EG Sicherheitsdatenblatt, *Ammoniak, gemäß 91/155/EWG /TRGS 220*, 2006.
- [98] G. Xing and Y. Z. Zhen, *Selection of precursors and their influences on III-nitrides grown by MOCVD*, Journal of Microwaves and Optoelectronics **2** (2002).
- [99] Morton Performance Chemicals, *Morton Performance Chemicals Revision No.4*, 1982.
- [100] G. B. Stringfellow, *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice* (Academic Press, Inc, London, 1989).
- [101] EG Sicherheitsdatenblatt, *Silan, gemäß TRGS 220*, 2005.
- [102] K. Harafuji, Y. Hasegawa, A. Ishibashi, A. Tsujimura, I. Kidoguchi, Y. Ban, and K. Ohnaka, *Complex Flow and Gas-Phase Reactions in a Horizontal Reactor for GaN Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, Jpn. Jour. Appl. Phys. **39**, 6180 (2000).
- [103] K. Günther, *Three-temperature method*, Zeitschrift für Naturforschung **13A**, 1081 (1958).
- [104] J. E. Davey and T. Pankey, *Epitaxial GaAs Films Deposited by Vacuum Evaporation*,

- J. Appl. Phys. **39**, 1941 (1968).
- [105] A. Gust, *Herstellung und Prozessierung von II-VI-Laserdioden*, Diplomarbeit, University of Bremen, 2003.
- [106] J. Tsao, *Materials fundamentals of molecular beam epitaxy* (Academic Press, Inc, San Diego, USA, 1992).
- [107] M. Klude, *ZnSe-based laser diodes with quaternary CdZnSse quantum wells as active region: - Chances and limitations -*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2002.
- [108] T. Paskova, E. Valcheva, V. Darakchieva, P. Paskov, B. Arnaudov, B. Monemar, J. Birch, M. Heuken, R. Davis, and P. Gibart, *Growth, separation and properties of HVPE grown GaN by using different nucleation schemes.*, IPAP Conf. Series **4** (2004).
- [109] Oxford Instruments Plasma Technology Ltd, *Technologies and Devices International (TDI), Ref.:OIPT/TDI/2008/01*, 2008.
- [110] B. Wang and M. J. Callahan, *Ammonothermal Synthesis of III-Nitride Crystals*, Crystal Growth and Design **6**, 1227 (2006).
- [111] M. Mastro, D. Tsvetkov, A. Pechnikov, V. Soukhoveev, G. Gainer, A. Usikov, V. Dmitriev, B. Luo, F. Ren, K. Baik, and S. Pearton, *AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> structures grown by HVPE: growth and characterization*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **764**, C2.2.1 (2003).
- [112] M. R. Ramdani, E. Gil, C. Leroux, Y. Andre´, A. Trassoudaine, D. Castelluci, L. Bideux, G. Monier, C. Robert-Goumet, and R. Kupka, *Fast Growth Synthesis of GaAs Nanowires with Exceptional Length*, Nano Letters **10**, 1836 (2010).
- [113] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, R. Kucharski, M. Rudzinski, M. Zajac, and R. Kudrawiec, *Properties of truly bulk GaN monocrystals grown by ammonothermal method*, phys. stat. sol. (c) **6**, 1610 (2009).
- [114] Ammono Sp. z.o.o., <http://www.ammono.com>, 2010.
- [115] FEI Datenblatt: Titan 80-300, <http://www.fei.com/>, August 2010.
- [116] E. Müller and D. Abou-Ras, *Preparation of cross-section samples for transmission electron microscopy (TEM)*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (2004).
- [117] R. Ozawa, *Cathodoluminescence: theory and applications* (Kodansha, Tokyo, 1990).
- [118] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy (IV): (Spectrometry)* (Plenum Press, New York, 1996).
- [119] Gatan, [http://www.gatan.com/files/PDF/products/GIF\\_Tridiem.pdf](http://www.gatan.com/files/PDF/products/GIF_Tridiem.pdf), 2009.
- [120] FEI, S. Reyntjens, R. Geurts, *Nova Nanolab, Training Course*, 2004.
- [121] FEI, S. Reyntjens, R. Geurts, *Nova Nanolab, Training Course PART II*, 2004.
- [122] L. Reimer, *Optical Sciences: Scanning Electron Microscopy* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1985).
- [123] D. Widmann, H. Mader, and H. Friedrich, *Technologie hochintegrierter Schaltungen* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1996).
- [124] FEI Datenblatt: Focused ion beam technology, capabilities and applications, <http://www.fei.com/uploadedFiles/Documents/Content/2006-06-FIBCapabilities-td.pdf>, 2006.
- [125] S. Yavor, T. Fishkova, E. Shpak, and L. Baranova, *Quadrupole-octopole lenses*, Nuclear Instruments and Methods **76**, 181 (1969).

- [126] Jack Simons, <http://www.hec.utah.edu/anions/>, 2009.
- [127] F. Stevie and L. Giannuzzi, *Introduction to Focused Ion Beams, Instrumentation, Theory, Techniques and Practice* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2005).
- [128] H. Lohmeyer, *Optischer Einschluss, Lasing und Purcell-Effekt in Mikrosäulenkavitäten auf Basis breitlückiger Halbleiter*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2007.
- [129] J. F. Ziegler, <http://www.srim.org/>, 2009.
- [130] D. Drouin, <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/contactus.html>, 2009.
- [131] S. N. Magonov and M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis* (Wiley-VCH, 1996).
- [132] Park Systems Inc., <http://www.parkafm.com/>, 2010.
- [133] Nanosurf AG, Switzerland, *EasyScan2*, <http://www.nanosurf.com>, 2010.
- [134] *XPS-Handbuch zur Anlage* .
- [135] M. Seah and D. Briggs, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley and Sons, Chichester, UK, 1992).
- [136] W. J. Bartels, *Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer*, Journal of Vacuum Science and Technology B **2**, 338 (1983).
- [137] T. Böttcher, *Heteroepitaxy of group-III-nitrides for the application in laser diodes*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2002.
- [138] H. Kröncke, *Bestimmung der temperaturabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von AlN*, Diplomarbeit, University of Bremen, 2008.
- [139] P. F. Fewster, *A high-resolution multiple-crystal multiple-reflection diffractometer*, Journal of Applied Crystallography **22**, 64 (1989).
- [140] J. Kubecaronnal, *Coherence of the mosaic blocks in X-ray diffractography*, Czechoslovak Journal of Physics **20**, 106 (1970).
- [141] T. Metzger, R. Höppler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, and H. P. Strunk, *Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry*, Philosophical Magazine A **77**, 0141 (1998).
- [142] R. Chierchia, T. Böttcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, and D. Hommel, *Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by x-ray diffraction*, J. Appl. Phys. **93**, 8918 (2003).
- [143] V. Srikant, J. S. Speck, and D. R. Clarke, *Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch*, J. Appl. Phys. **82**, 4286 (1997).
- [144] C. Dunn and E. Kogh, *Comparison of dislocation densities of primary and secondary recrystallization grains of Si-Fe*, Acta Metallurgica **5**, 548 (1957).
- [145] E. Michalski and A. Majchrowski, *Analytical use of the stereographic Wulff net for single-crystal orientation for 1-, 2- and 3-rotated cuts*, Journal of Applied Crystallography **36**, 255 (2003).
- [146] H. Heinke, M. O. Möller, D. Hommel, and G. Landwehr, *Relaxation and mosaicity profiles in epitaxial layers studied by high resolution X-ray diffraction*, J. Cryst. Growth **135**, 41 (1994).
- [147] H. Heinke, S. Einfeldt, B. Kuhn-Heinrich, G. Plahl, M. O. Moller, and G. Land-

- wehr, *Application of the model of the relaxation line in reciprocal space to II-VI heterostructures*, Journal of Physics D: Applied Physics **28**, A104 (1995).
- [148] V. Großmann, *Anwendung der Röntgenbeugung zur Analyse der strukturellen Eigenschaften von homo- und heteroepitaktischen Halbleiterschichten auf ZnSe Basis*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2000.
- [149] Kimmon Koha Co., Ltd., <http://www.kimmon.com/lasers/index.html>, 2009.
- [150] Lake Shore Cryotronics, Inc., <http://www.lakeshore.com/>, 2009.
- [151] A. Gust, *Einzelphotonenquelle auf Basis von II-VI Halbleiter Quantenpunkten*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2011.
- [152] K. Sebald, *Optische Verstärkung und Einzelphotonenemission von CdSe/Zn(S,Se)-Quantenpunkten*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2003.
- [153] J. Ebeling, *Prozessierung von nitrid-basierten Laserdioden*, Diplomarbeit, University of Bremen, 2010.
- [154] H.-G. Wagemann and A. Schmidt, *Grundlagen der optoelektronischen Halbleiterbauelemente* (Teubner Studienbücher, 1998).
- [155] J. Gutowski, D. Hommel, P. Rider, S. Einfeldt, and J. Falta, *Höhere Festkörperphysik Skript Version 1.3* (Uni-Bremen, 2007).
- [156] Süss MicroTec, [http://www.suss.com/products/test\\_systems/further\\_accessories/probe\\_heads/](http://www.suss.com/products/test_systems/further_accessories/probe_heads/), 2009.
- [157] Keithley Instruments, <http://www.keithley.com>, 2009.
- [158] Agilent Technologies, <http://www.home.agilent.com/agilent/product.jsp?nid=-536902258.536881953.00&cc=DE&lc=ger>, 2009.
- [159] ILX Lightwave, LDP-3811, [http://www.ilxlightwave.com/propgs/laser\\_diode\\_current\\_source\\_3811.html](http://www.ilxlightwave.com/propgs/laser_diode_current_source_3811.html), 2009.
- [160] ILX Lightwave, OMM-6810B, <http://www.ilxlightwave.com/manuals/70034102%20OMM-6810B.pdf>, 2009.
- [161] Jobin Yvon, <http://www.horiba.com/scientific>, 2009.
- [162] Ocean Optics, <http://www.oceanoptics.com>, 2009.
- [163] J.A. Woollam Co., Inc., <http://www.jawoollam.com/pdf/VASEBrochure2007.pdf>, 2010.
- [164] R. M. A. AzzamLi and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North Holland, 1988).
- [165] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (Wiley (Hannover), 1988).
- [166] H. G. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry* (Academic Press, 1992).
- [167] G. E. Jellison and Jr., *Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities*, Thin Solid Films **313-314**, 33 (1998).
- [168] J. G. E. Jellison and F. A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).
- [169] X. Ni, Y. Fu, Y. Moon, N. Biyikli, and H. Morkoç, *Optimization of a-plane GaN growth by MOCVD on r-plane sapphire*, J. Cryst. Growth **290**, 166 (2006).
- [170] F. Wu, M. D. Craven, S.-H. Lim, and J. S. Speck, *Polarity determination of a-plane GaN on r-plane sapphire and its effects on lateral overgrowth and heteroepitaxy*, J.

- Appl. Phys. **94**, 942 (2003).
- [171] T. Sasaki and S. Zembutsu, *Substrate-orientation dependence of GaN single-crystal films grown by metalorganic vapor-phase epitaxy*, J. Appl. Phys. **61**, 2533 (1987).
- [172] T. Lei, J. K. F. Ludwig, and T. D. Moustakas, *Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates*, J. Appl. Phys. **74**, 4430 (1993).
- [173] T. Moustakas, T. Lei, and R. Molnar, *Growth of GaN by ECR-assisted MBE*, Physica B: Condensed Matter **185**, 36 (1993).
- [174] K. Kusakabe and K. Ohkawa, *Morphological Characteristics of a-Plane GaN Grown on r-Plane Sapphire by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy*, Jpn. Jour. Appl. Phys. **44**, 7931 (2005).
- [175] L. Dong-Sheng, C. Hong, Y. Hong-Bo, Z. Xin-He, H. Qi, and Z. Jun-Ming, *Growth of a-Plane GaN Films on r-Plane Sapphire Substrates by Metalorganic Chemical Vapour Deposition*, Chinese Physics Letters **21**, 970 (2004).
- [176] D. Li, H. Chen, H. Yu, X. Zheng, Q. Huang, and J. Zhou, *Anisotropy of a-plane GaN grown on r-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition*, J. Cryst. Growth **265**, 107 (2004).
- [177] M. Tsuda, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, Amano, and I. Akasaki, *Impact of H<sub>2</sub>-preannealing of the Sapphire Substrate on the Crystallization of Low-Temperature-Deposited AlN Buffer Layer*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **831**, E8.30.1 (2005).
- [178] T. Ko, T. Wang, R. Gao, H. Chen, G. Huang, T. Lu, H. Kuo, and S. Wang, *Study on optimal growth conditions of a-plane GaN grown on r-plane sapphire by metal-organic chemical vapor deposition*, J. Cryst. Growth **300**, 308 (2007).
- [179] T. Paskova, V. Darakchieva, P. Paskov, J. Birch, E. Valcheva, P. Persson, B. Arnau-dov, S. Tungasmitta, and B. Monemar, *Properties of nonpolar a-plane GaN films grown by HVPE with AlN buffers*, J. Cryst. Growth **281**, 55 (2005).
- [180] H. M. Ng, *Molecular-beam epitaxy of GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N multiple quantum wells on R-plane (101 $\bar{2}$ ) sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4369 (2002).
- [181] S. Hussy, E. Meissner, B. Birkmann, I. Brauer, J. Off, F. Scholz, H. P. Strunk, and G. Müller, *Morphology and microstructure of a-plane GaN layers grown by MOVPE and by low pressure solution growth (LPSG)*, phys. stat. sol. (a) **203**, 1676 (2006).
- [182] X. Shengrui, H. Yue, D. Huantao, Z. Jincheng, Z. Jinfeng, Z. Xiaowei, L. Zhiming, and N. Jinyu, *Surface morphology of [11-20] a-plane GaN growth by MOCVD on [1-10 $\bar{2}$ ] r-plane sapphire*, Journal of Semiconductors **30**, 043003 (2009).
- [183] R. Kröger, *Defects and Interfacial Structure of a-plane GaN on r-plane Sapphire in Nitrides with Nonpolar Surfaces: Growth, Properties, and Devices* (ed. T. Paskova) (Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008).
- [184] B. M. Imer, F. Wu, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Improved quality (11 $\bar{2}0$ ) a-plane GaN with sidewall lateral epitaxial overgrowth*, Appl. Phys. Lett. **88**, 061908 (2006).
- [185] T. Paskova, R. Kroeger, S. Figge, D. Hommel, V. Darakchieva, B. Monemar, E. Preble, A. Hanser, N. M. Williams, and M. Tutor, *High-quality bulk a-plane GaN sliced from boules in comparison to heteroepitaxially grown thick films on r-plane*

- sapphire*, Appl. Phys. Lett. **89**, 051914 (2006).
- [186] B. A. Haskell, F. Wu, S. Matsuda, M. D. Craven, P. T. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Structural and morphological characteristics of planar (11 $\bar{2}$ 0) a-plane gallium nitride grown by hydride vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1554 (2003).
- [187] M. Araki, N. Mochimizo, K. Hoshino, and K. Tadatomo, *Direct Growth of a-Plane GaN on r-Plane Sapphire Substrate by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 555 (2007).
- [188] A. Chitnis, C. Chen, V. Adivarahan, M. Shatalov, E. Kuokstis, V. Mandavilli, J. Yang, and M. A. Khan, *Visible light-emitting diodes using a-plane GaN-InGaN multiple quantum wells over r-plane sapphire*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3663 (2004).
- [189] A. Chakraborty, S. Keller, C. Meier, B. A. Haskell, S. Keller, P. Waltereit, S. P. DenBaars, S. Nakamura, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Properties of nonpolar a-plane InGaN/GaN multiple quantum wells grown on lateral epitaxially overgrown a-plane GaN*, Appl. Phys. Lett. **86**, 031901 (2005).
- [190] A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and U. K. Mishra, *Nonpolar InGaN/GaN emitters on reduced-defect lateral epitaxially overgrown a-plane GaN with drive-current-independent electroluminescence emission peak*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5143 (2004).
- [191] S.-M. Hwang, Y. G. Seo, K. H. Baik, I.-S. Cho, J. H. Baek, S. Jung, T. G. Kim, and M. Cho, *Demonstration of nonpolar a-plane InGaN/GaN light emitting diode on r-plane sapphire substrate*, Appl. Phys. Lett. **95**, 071101 (2009).
- [192] H. Yamada, K. Iso, M. Saito, H. Hirasawa, N. Fellows, H. Masui, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Comparison of InGaN/GaN light emitting diodes grown on m-plane and a-plane bulk GaN substrates*, phys. stat. sol. (RRL) – Rapid Research Letters **2**, 89 (2008).
- [193] T. Detchprohm, M. Zhu, Y. Li, Y. Xia, C. Wetzel, E. A. Preble, L. Liu, T. Paskova, and D. Hanser, *Green light emitting diodes on a-plane GaN bulk substrates*, Appl. Phys. Lett. **92**, 241109 (2008).
- [194] T. Detchprohm, M. Zhu, Y. Li, Y. Xia, L. Liu, D. Hanser, and C. Wetzel, *Growth and characterization of green GaInN-based light emitting diodes on free-standing nonpolar GaN templates*, J. Cryst. Growth **311**, 2937 (2009).
- [195] Y.-D. Lin, A. Chakraborty, S. Brinkley, H. C. Kuo, T. Melo, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Characterization of blue-green m-plane InGaN light emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **94**, 261108 (2009).
- [196] H. Yamada, K. Iso, H. Masui, M. Saito, K. Fujito, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Effects of off-axis GaN substrates on optical properties of m-plane InGaN/GaN light-emitting diodes*, J. Cryst. Growth **310**, 4968 (2008).
- [197] C. A. Schaake, N. A. Fichtenbaum, C. J. Neufeld, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *M-plane InGaN/GaN light emitting diodes fabricated by MOCVD regrowth on c-plane patterned templates*, phys. stat. sol. (c) **5**, 2963 (2008).
- [198] D. F. Feezell, S. P. DenBaars, J. Speck, and S. Nakamura, *Recent Performance of Nonpolar and Semipolar GaN-Based Light Emitting Diodes and Laser Diodes*, IEEE

- Explore , 1 (2007).
- [199] S. Figge, T. Böttcher, S. Einfeldt, and D. Hommel, *In situ and ex situ evaluation of the film coalescence for GaN growth on GaN nucleation layers*, J. Cryst. Growth **221**, 262 (2000).
- [200] S. Haffouz, H. Lahrèche, P. Vennéguès, P. de Mierry, B. Beaumont, F. Omnès, and P. Gibart, *The effect of the Si/N treatment of a nitridated sapphire surface on the growth mode of GaN in low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **73**, 1278 (1998).
- [201] H. Amano, M. Iwaya, T. Kashima, M. Katsuragawa, I. Akasaki, J. Han, S. Hearne, J. A. Floro, E. Chason, and J. Figiel, *Stress and Defect Control in GaN Using Low Temperature Interlayers*, Jpn. Jour. Appl. Phys. **37**, L1540 (1998).
- [202] J. Dennemarck, *Defektreduktion in der Heteroepitaxie von GaN*, Diplomarbeit, University of Bremen, 2003.
- [203] C. Schulz, S. Kuhr, H. Geffers, T. Aschenbrenner, T. Schmidt, J. I. Flege, D. Hommel, and J. Falta, *Cleaning of GaN( $\bar{2}110$ ) surfaces*, Journal of Vacuum Science **submitted** (2010).
- [204] H. Wang, C. Chen, Z. Gong, J. Zhang, M. Gaevski, M. Su, J. Yang, and M. A. Khan, *Anisotropic structural characteristics of ( $1\bar{1}\bar{2}0$ ) GaN templates and coalesced epitaxial lateral overgrown films deposited on ( $10\bar{1}2$ ) sapphire*, Appl. Phys. Lett. **84**, 499 (2004).
- [205] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Structural characterization of nonpolar ( $1\bar{1}\bar{2}0$ ) a-plane GaN thin films grown on ( $\bar{1}\bar{1}02$ ) r-plane sapphire*, Appl. Phys. Lett. **81**, 469 (2002).
- [206] R. Liu, A. Bell, F. A. Ponce, C. Q. Chen, J. W. Yang, and M. A. Khan, *Luminescence from stacking faults in gallium nitride*, Appl. Phys. Lett. **86**, 021908 (2005).
- [207] S. Fischer, G. Steude, D. M. Hofmann, F. Kurth, F. Anders, M. Topf, B. K. Meyer, F. Bertram, M. Schmidt, J. Christen, L. Eckey, J. Holst, A. Hoffmann, B. Mensching, and B. Rauschenbach, *On the nature of the 3.41 eV luminescence in hexagonal GaN*, J. Cryst. Growth **189-190**, 556 (1998).
- [208] L. Lymperakis and J. Neugebauer, *Large anisotropic adatom kinetics on nonpolar GaN surfaces: Consequences for surface morphologies and nanowire growth*, Phys. Rev. B **79**, 241308 (2009).
- [209] A. Chakraborty, K. C. Kim, F. Wu, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Defect reduction in nonpolar a-plane GaN films using in situ SiN<sub>x</sub> nanomask*, Appl. Phys. Lett. **89**, 041903 (2006).
- [210] J. C. Harris, H. Brisset, T. Someya, and Y. Arakawa, *Growth Condition Dependence of the Photoluminescence Properties of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N Multiple Quantum Wells Grown by MOCVD*, Jpn. Jour. Appl. Phys. **38**, 2613 (1999).
- [211] B. V., L. M.E., R. S.L., and Z. A., *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 2001).
- [212] K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, R. F. Davis, H. Tsuda, W. Taki, N. Kuwano, and K. Oki, *The Composition Pulling Effect in MOVPE Grown InGaN on GaN and AlGaIn and its TEM Characterization*, MRS Internet

- Journal of Nitride Semiconductor Research **1** (1996).
- [213] M. Hao, H. Ishikawa, T. Egawa, C. L. Shao, and T. Jimbo, *Anomalous compositional pulling effect in InGaN/GaN multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4702 (2003).
- [214] Y.-S. Lin, K.-J. Ma, C. Hsu, S.-W. Feng, Y.-C. Cheng, C.-C. Liao, C. C. Yang, C.-C. Chou, C.-M. Lee, and J.-I. Chyi, *Dependence of composition fluctuation on indium content in InGaN/GaN multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2988 (2000).
- [215] B. Kuhn, *AlGaIn/GaN-Heterostrukturen: Epitaxie und elektrische Eigenschaften*, Doktorarbeit, University of Stuttgart, 2001.
- [216] S.-N. Lee, H. Paek, J. Son, T. Sakong, O. Nam, and Y. Park, *Characteristics of Si and Mg doping in a-plane GaN grown on r-plane sapphire*, J. Cryst. Growth **307**, 358 (2007).
- [217] R. Armitage, Q. Yang, and E. R. Weber, *P- and N-type Doping of Non-Polar A-plane GaN Grown by Molecular-Beam Epitaxy on R-plane Sapphire*, MRS, The Martial Gateway .
- [218] L. Tong, J. Lou, R. R. Gattass, S. He, X. Chen, Liu, and E. Mazur, *Assembly of Silica Nanowires on Silica Aerogels for Microphotonic Devices*, Nano Letters **5**, 259 (2005).
- [219] E. Calleja, M. A. Sánchez-García, F. J. Sánchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. M. noz, U. Jahn, and K. Ploog, *Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy*, Phys. Rev. B **62**, 16826 (2000).
- [220] T. Aichele, A. Tribu, C. Bougerol, K. Kheng, R. André, and S. Tatarenko, *Defect-free ZnSe nanowire and nanoneedle nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **93**, 143106 (2008).
- [221] K. Bertness, A. Roshko, N. Sanford, J. Barker, and A. Davydov, *Spontaneously grown GaN and AlGaIn nanowires*, J. Cryst. Growth **287**, 522 (2006).
- [222] C. H. Chiu, H. H. Yen, C. L. Chao, Z. Y. Li, P. Yu, H. C. Kuo, T. C. Lu, S. C. Wang, K. M. Lau, and S. J. Cheng, *Nanoscale epitaxial lateral overgrowth of GaN-based light-emitting diodes on a SiO<sub>2</sub> nanorod-array patterned sapphire template*, Appl. Phys. Lett. **93**, 081108 (2008).
- [223] Y.-S. Chen, W.-Y. Shiao, T.-Y. Tang, W.-M. Chang, C.-H. Liao, C.-H. Lin, K.-C. Shen, C. C. Yang, M.-C. Hsu, J.-H. Yeh, and T.-C. Hsu, *Threading dislocation evolution in patterned GaN nanocolumn growth and coalescence overgrowth*, J. Appl. Phys. **106**, 023521 (2009).
- [224] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56 (1991).
- [225] J. Y. Huang, F. Ding, and B. I. Yakobson, *Dislocation Dynamics in Multiwalled Carbon Nanotubes at High Temperatures*, Phys. Rev. Lett. **100**, 035503 (2008).
- [226] E. Givargizov, *Fundamental aspects of VLS growth*, J. Cryst. Growth **31**, 20 (1975).
- [227] J. L. Taraci, M. J. Hytch, T. Clement, P. Peralta, M. R. McCartney, J. Drucker, and S. T. Picraux, *Strain mapping in nanowires*, Nanotechnology **16**, 2365 (2005).
- [228] M. Schirra, A. Reiser, G. M. Prinz, A. Ladenburger, K. Thonke, and R. Sauer, *Cathodoluminescence study of single zinc oxide nanopillars with high spatial and spectral resolution*, J. Appl. Phys. **101**, 113509 (2007).
- [229] R. Banerjee, A. Bhattacharya, A. Genc, and B. M. Arora, *Structure of twins in GaAs*

- nanowires grown by the vapour-liquid-solid process*, Philosophical Magazine Letters **86**, 807 (2006).
- [230] S.-K. Lee, H.-J. Choi, P. Pauzauskie, P. Yang, N.-K. Cho, H.-D. Park, E.-K. Suh, K.-Y. Lim, and H.-J. Lee, *Gallium nitride nanowires with a metal initiated metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) approach*, phys. stat. sol. (b) **241**, 2775 (2004).
- [231] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and G.-C. Yi, *Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4232 (2002).
- [232] M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, and K. Hiruma, *Semiconductor nanowhiskers*, Adv. Mater. **5**, 577 (1993).
- [233] Y. S. Park, J. C. Lee, and T. W. Kang, *The Growth and Optical Properties of GaN Nanorods Grown on Si (111) Substrate by Molecular-Beam Epitaxy*, J. Korean Phys. Soc. **49**, 2010 (2006).
- [234] R. Meijers, T. Richter, R. Calarco, T. Stoica, H.-P. Boehm, M. Marso, and H. Lüth, *GaN-nanowhiskers: MBE-growth conditions and optical properties*, J. Cryst. Growth **289**, 381 (2006).
- [235] Y. Zhang, R. E. Russo, and S. S. Mao, *Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires*, Appl. Phys. Lett. **87**, 133115 (2005).
- [236] G. Seryogin, I. Shalish, W. Moberlychan, and V. Narayanamurti, *Catalytic hydride vapour phase epitaxy growth of GaN nanowires*, Nanotechnology **16**, 2342 (2005).
- [237] G. T. Wang, A. A. Talin, D. J. Werder, J. R. Creighton, E. Lai, R. J. Anderson, and I. Arslan, *Highly aligned, template-free growth and characterization of vertical GaN nanowires on sapphire by metal-organic chemical vapour deposition*, Nanotechnology **17**, 5773 (2006).
- [238] A. A. Talin, G. T. Wang, E. Lai, and R. J. Anderson, *Correlation of growth temperature, photoluminescence, and resistivity in GaN nanowires*, Appl. Phys. Lett. **92**, 093105 (2008).
- [239] L. Geelhaar, C. Chèze, W. M. Weber, R. Averbeck, H. Riechert, T. Kehagias, P. Kominou, G. P. Dimitrakopoulos, and T. Karakostas, *Axial and radial growth of Ni-induced GaN nanowires*, Appl. Phys. Lett. **91**, 093113 (2007).
- [240] S. Guha, N. A. Bojarczuk, M. A. L. Johnson, and J. F. Schetzina, *Selective area metalorganic molecular-beam epitaxy of GaN and the growth of luminescent micro-columns on Si/SiO<sub>2</sub>*, Appl. Phys. Lett. **75**, 463 (1999).
- [241] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, *Ti-mask Selective-Area Growth of GaN by RF-Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy for Fabricating Regularly Arranged InGaN/GaN Nanocolumns*, Applied Physics Express **1**, 124002 (2008).
- [242] K. Kishino, H. Sekiguchi, and A. Kikuchi, *Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays*, J. Cryst. Growth **311**, 2063 (2009).
- [243] S. D. Hersee, X. Sun, and X. Wang, *The Controlled Growth of GaN Nanowires*, Nano Letters **6**, 1808 (2006).
- [244] H.-Y. Chen, H.-W. Lin, C.-H. Shen, and S. Gwo, *Structure and photoluminescence properties of epitaxially oriented GaN nanorods grown on Si(111) by plasma-assisted*

- 
- molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **89**, 243105 (2006).
- [245] L. W. Tu, C. L. Hsiao, T. W. Chi, I. Lo, and K. Y. Hsieh, *Self-assembled vertical GaN nanorods grown by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **82**, 1601 (2003).
- [246] O. Landre, C. Bougerol, H. Renevier, and B. Daudin, *Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy*, Nanotechnology **20**, 415602 (2009).
- [247] N. Thillosen, K. Sebald, H. Hardtdegen, R. Meijers, R. Calarco, S. Montanari, N. Kaluza, J. Gutowski, and H. Lüth, *The State of Strain in Single GaN Nanocolumns As Derived from Micro-Photoluminescence Measurements*, Nano Letters **6**, 704 (2006).
- [248] E. Calleja, J. Ristic, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, M. A. Sánchez-García, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sánchez, A. Griol, and B. Sánchez, *Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks*, phys. stat. sol. (b) **244**, 2816 (2007).
- [249] T. Stoica, R. J. Meijers, R. Calarco, T. Richter, E. Sutter, and H. Lüth, *Photoluminescence and Intrinsic Properties of MBE-Grown InN Nanowires*, Nano Letters **6**, 1541 (2006).
- [250] T. Richter, C. Blömers, H. Lüth, R. Calarco, M. Indlekofer, M. Marso, and T. Schäpers, *Flux Quantization Effects in InN Nanowires*, Nano Letters **8**, 2834 (2008).
- [251] J. Grandal, M. A. Sánchez-García, E. Calleja, E. Gallardo, J. M. Calleja, E. Luna, A. Trampert, and A. Jahn, *InN nanocolumns grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on A-plane GaN templates*, Appl. Phys. Lett. **94**, 221908 (2009).
- [252] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J.-C. Harmand, L. S. Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou, and F. Julien, *Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy: structural and optical characterization*, Nanotechnology **18**, 385306 (2007).
- [253] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, N. Fujita, K. Kushi, H. Sasamoto, and K. Kishino, *Self-organization of GaN/Al<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>N multi-layer nano-columns on (0 0 0 1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by RF molecular beam epitaxy for fabricating GaN quantum disks*, J. Cryst. Growth **189-190**, 138 (1998).
- [254] Z. Bougrioua, P. Gibart, E. Calleja, U. Jahn, A. Trampert, J. Ristic, M. Utrera, and G. Nataf, *Growth of freestanding GaN using pillar-epitaxial lateral overgrowth from GaN nanocolumns*, J. Cryst. Growth **309**, 113 (2007).
- [255] J. B. Schlager, K. A. Bertness, P. T. Blanchard, L. H. Robins, A. Roshko, and N. A. Sanford, *Steady-state and time-resolved photoluminescence from relaxed and strained GaN nanowires grown by catalyst-free molecular-beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **103**, 124309 (2008).
- [256] P. P. Paskov, T. Paskova, P. O. Holtz, and B. Monemar, *Polarized photoluminescence study of free and bound excitons in free-standing GaN*, Phys. Rev. B **70**, 035210 (2004).
- [257] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, M. Zajac, and M. Rudzinski, *Homoepitaxy on bulk ammonothermal GaN*, J. Cryst. Growth **311**, 3058 (2009), Proceedings of the "2nd International Symposium on Growth of III Nitrides".
-

- [258] A. Kikuchi, K. Yamano, M. Tada, and K. Kishino, *Stimulated emission from GaN nanocolumns*, phys. stat. sol. (b) **241**, 2754 (2004).
- [259] L. Chen and E. Towe, *Nanowire lasers with distributed-Bragg-reflector mirrors*, Appl. Phys. Lett. **89**, 053125 (2006).
- [260] J. Ristic, E. Calleja, S. Fernández-Garrido, A. Trampert, U. Jahn, K. H. Ploog, M. Povoloskyi, and A. D. Carlo, *GaN/AlGaN nanocavities with AlN/GaN Bragg reflectors grown in AlGaN nanocolumns by plasma assisted MBE*, phys. stat. sol. (a) **202**, 367 (2005).
- [261] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, H. Park, Y. Dong, Y. Ding, Z. L. Wang, and C. M. Lieber, *Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers*, Nat. Mater. **7**, 701 (2005).
- [262] H.-M. Kim, Y.-H. Cho, H. Lee, S. Kim, S. Ryu, D. Kim, T. Kang, and K. Chung, *High-Brightness Light Emitting Diodes Using Dislocation-Free Indium Gallium Nitride/Gallium Nitride Multiquantum-Well Nanorod Arrays*, Nano Letters **4**, 1059 (2004).
- [263] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, *GaN/AlGaN nanocolumn ultraviolet light-emitting diodes grown on n-(111) Si by RF-plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Electronics Letters **44**, 151 (2008).
- [264] C.-H. Lee, J. Yoo, Y. J. Hong, J. Cho, Y.-J. Kim, S.-R. Jeon, J. H. Baek, and G.-C. Yi, *GaN/In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N/GaN/ZnO nanoarchitecture light emitting diode microarrays*, Appl. Phys. Lett. **94**, 213101 (2009).
- [265] J. Zúniga-Pérez, A. Rahm, C. Czekalla, J. Lenzner, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Ordered growth of tilted ZnO nanowires: morphological, structural and optical characterization*, Nanotechnology **18**, 195303 (7pp) (2007).
- [266] S. Figge, T. Aschenbrenner, C. Kruse, G. Kunert, K. Mueller, M. Schowalter, A. Rosenauer, and D. Hommel, *Structural investigation of highly ordered catalyst- and mask-free GaN nanorods*, Nanotechnology (2010 submitted).
- [267] C. Vogt, *Untersuchung von GaN-Nanorods mittels Tomographie*, Bachelorarbeit, University of Bremen, 2009.
- [268] T. Aschenbrenner, G. Kunert, W. Freund, C. Kruse, S. Figge, M. Schowalter, C. Vogt, J. Kalden, K. Sebald, A. Rosenauer, J. Gutowski, and D. Hommel, *Catalyst free self-organized grown high-quality GaN nanorods*, phys. stat. sol. (b) (2010 submitted).
- [269] K. Tsuda and M. Tanaka, *Refinement of crystal structural parameters using two-dimensional energy-filtered CBED patterns*, Acta Cryst. A **55**, 939 (1999).
- [270] M. Schowalter, T. Aschenbrenner, C. Kruse, D. Hommel, and A. Rosenauer, *TEM characterization of catalyst- and mask-free grown GaN nanorods*, 16th International Conference on Microscopy of Semiconducting Materials: Journal of Physics: Conference Series 209 (2010).
- [271] A. Rosenauer, M. Schowalter, F. Glas, and D. Lamoen, Phys. Rev. B **72**, 085326 (2005).
- [272] L. H. Robins, K. A. Bertness, J. M. Barker, N. A. Sanford, and J. B. Schlager, *Optical and structural study of GaN nanowires grown by catalyst-free molecular beam epitaxy. I. Near-band-edge luminescence and strain effects*, J. Appl. Phys. **101**, 113505 (2007).

- 
- [273] J. B. Schlager, N. A. Sanford, K. A. Bertness, J. M. Barker, A. Roshko, and P. T. Blanchard, *Polarization-resolved photoluminescence study of individual GaN nanowires grown by catalyst-free molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **88**, 213106 (2006).
- [274] T. Aschenbrenner, C. Kruse, G. Kunert, S. Figge, K. Sebald, J. Kalden, T. Voss, J. Gutowski, and D. Hommel, *Highly ordered catalyst-free and mask-free GaN nanorods on r-plane sapphire*, Nanotechnology **20**, 075604 (5pp) (2009).
- [275] K. Sebald, J. Kalden, T. Voss, T. Aschenbrenner, C. Kruse, G. Kunert, S. Figge, D. Hommel, and J. Gutowski, *Optical properties of GaN nanorods grown catalyst-free on r-plane sapphire*, phys. stat. sol. (c) **6**, S578 (2009).
- [276] W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kölper, N. Linder, C. Roder, J. Lähnemann, A. Trampert, S. Fündling, S. F. Li, H.-H. Wehmann, and A. Waag, *Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaN quantum wells*, Nanotechnology **21**, 305201 (2010).
- [277] J. Kalden, K. Sebald, G. Kunert, T. Aschenbrenner, C. Kruse, D. Hommel, and J. Gutowski, *Influence of doping on optical properties of catalyst- and mask-free grown gallium nitride nanorods*, phys. stat. sol. (c) **7**, 2240 (2010).
- [278] W. Freund, *Wachstum und Charakterisierung von Heterostrukturen in Galliumnitrid-Nanosäulen*, Diplomarbeit, University of Bremen, 2010.
- [279] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser* (Teubner B.G. GmbH, 2005).
- [280] T. Aschenbrenner, *Lumineszenz- und Ladungsträgerdynamik in Halbleiter-Quantenfilmen und Halbleiter-Quantenpunkten*, Diplomarbeit, University of Bremen, 2004.
- [281] S. Nakamura, *InGaN-based blue/green LEDs and laser diodes*, Advanced Materials **8**, 689 (1996).
- [282] Osram Deutschland, <http://www.osram.de>, 2010.
- [283] M. Klude, T. Passow, R. Kröger, and D. Hommel, *Electrically pumped lasing from CdSe quantum dots*, Electronic Letters **37**, 1119 (2001).
- [284] T. Onuma, K. Okamoto, H. Ohta, and S. F. Chichibu, *Anisotropic optical gain in m-plane  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  multiple quantum well laser diode wafers fabricated on the low defect density freestanding GaN substrates*, Appl. Phys. Lett. **93**, 091112 (2008).
- [285] C. Bayram, F. H. Teherani, D. J. Rogers, and M. Razeghi, *A hybrid green light-emitting diode comprised of n-ZnO/(InGaN/GaN) multi-quantum-wells/p-GaN*, Appl. Phys. Lett. **93**, 081111 (2008).
- [286] M. Peter, A. Laubsch, W. Bergbauer, T. Meyer, M. Sabathil, J. Baur, and B. Hahn, *New developments in green LEDs*, phys. stat. sol. (a) **206**, 1125 (2009).
- [287] J. Hader, J. V. Moloney, B. Pasenow, S. W. Koch, M. Sabathil, N. Linder, and S. Lutgen, *On the importance of radiative and Auger losses in GaN-based quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **92**, 261103 (2008).
- [288] H.-Y. Ryu, H.-S. Kim, and J.-I. Shim, *Rate equation analysis of efficiency droop in InGaN light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **95**, 081114 (2009).
- [289] D. Queren, A. Avramescu, G. Brüderl, A. Breidenassel, M. Schillgalies, S. Lutgen, and U. Strauß, *500 nm electrically driven InGaN based laser diodes*, Appl. Phys.
-

- Lett. **94**, 081119 (2009).
- [290] K. Okamoto, J. Kashiwagi, T. Tanaka, and M. Kubota, *Nonpolar m-plane InGaN multiple quantum well laser diodes with a lasing wavelength of 499.8 nm*, Appl. Phys. Lett. **94**, 071105 (2009).
- [291] T. Miyoshi, S. Masui, T. Okada, T. Yanamoto, T. Kozaki, S. ichi Nagahama, and T. Mukai, *510-515 nm InGaN-Based Green Laser Diodes on c-Plane GaN Substrate*, Applied Physics Express **2**, 062201 (2009).
- [292] Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami, K. Katayama, and T. Nakamura, *531 nm Green Lasing of InGaN Based Laser Diodes on Semi-Polar  $2\bar{0}\bar{2}1$  Free-Standing GaN Substrates*, Appl. Phys. Express **2**, 082101 (2009).
- [293] Y.-D. Lin, M. T. Hardy, P. S. Hsu, K. M. Kelchner, C.-Y. Huang, D. A. Haeger, R. M. Farrell, K. Fujito, A. Chakraborty, H. Ohta, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Blue-Green InGaN/GaN Laser Diodes on Miscut m-Plane GaN Substrate*, Applied Physics Express **2**, 082102 (2009).
- [294] S.-N. Lee, J. K. Son, H. S. Paek, Y. J. Sung, K. S. Kim, H. K. Kim, H. Kim, T. Sakong, Y. Park, K. H. Ha, and O. H. Nam, *High-power AlInGaN-based violet laser diodes with InGaN optical confinement layers*, Appl. Phys. Lett. **93**, 091109 (2008).
- [295] K. Okamoto, T. Tanaka, and M. Kubota, *High-Efficiency Continuous-Wave Operation of Blue-Green Laser Diodes Based on Nonpolar m-Plane Gallium Nitride*, Appl. Phys. Express **1** (2008).
- [296] H. Y. Liu, S. L. Liew, T. Badcock, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, S. K. Ray, T. L. Choi, K. M. Groom, B. Stevens, F. Hasbullah, C. Y. Jin, M. Hopkinson, and R. A. Hogg, *p-doped  $1.3\mu\text{m}$  InAs/GaAs quantum-dot laser with a low threshold current density and high differential efficiency*, Appl. Phys. Lett. **89**, 073113 (2006).
- [297] P. Michler, M. Vehse, J. Gutowski, M. Behringer, D. Hommel, M. F. Pereira, and K. Henneberger, *Influence of Coulomb correlations on gain and stimulated emission in  $(\text{Zn,Cd})\text{Se}/\text{Zn}(\text{S,Se})/(\text{Zn,Mg})(\text{S,Se})$  quantum-well lasers*, Phys. Rev. B **58**, 2055 (1998).
- [298] O. Homburg, P. Michler, R. Heinecke, J. Gutowski, H. Wensch, M. Behringer, and D. Hommel, *Biexcitonic gain characteristics in ZnSe-based lasers with binary wells*, Phys. Rev. B **60**, 5743 (1999).
- [299] S. Figge, J. Dennemarck, and D. Hommel, *Homoepitaxial laser diodes emitting at 390 nm and the influence of substrate quality*, phys. stat. sol. (c) **4**, 74 (2007).
- [300] T. Yamaguchi, J. Dennemarck, C. Tessarek, K. Sebald, S. Gangopadhyay, J. Falta, J. Gutowski, S. Figge, and D. Hommel, *Two-step growth of InGaN quantum dots and application to light emitters*, phys. stat. sol. (c) **4**, 2407 (2007).
- [301] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley-VCH, 1981).
- [302] J. Dennemarck, C. Tessarek, S. Figge, and D. Hommel, *Deep ridge GaN cw-laser diodes*, phys. stat. sol. (c) **4**, 78 (2007).
- [303] I. Stranski and L. Krastanow, *Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse* (Akademie der Wissenschaften und der Literatur in Mainz, 1939).
- [304] S. Figge, C. Tessarek, T. Aschenbrenner, and D. Hommel, *InGaN quantum dot growth*

- in the limits of Stranski-Krastanov and spinodal decomposition*, phys. stat. sol. (b) (2010 submitted).
- [305] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy*, The Journal of Chemical Physics **28**, 258 (1958).
- [306] S. Y. Karpov, *Suppression of phase separation in InGaN due to elastic strain*, Internet Journal of Nitride Semiconductor Research **3**, 16 (1998).
- [307] C. Tessarek, T. Aschenbrenner, S. Figge, S. Bley, K. Frank, R. Imlau, M. Schowalter, A. Rosenauer, M. Seyfried, J. Kalden, K. Sebald, J. Gutowski, and D. Hommel, Phys. Rev. B (2010 submitted).
- [308] C. Tessarek, *noch in Bearbeitung*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2010.
- [309] Ümit Özgür, G. Webb-Wood, H. O. Everitt, F. Yun, and H. Morkoç, *Systematic measurement of  $Al_xGa_{1-x}N$  refractive indices*, Appl. Phys. Lett. **79**, 4103 (2001).
- [310] Luxpop, <http://www.luxpop.com/>, 2010.
- [311] Python Software Foundation, *Python Programming Language – Official Website*, 2010.
- [312] Department of Information Technology at the Ghent University, *CAMFR (CAvity Modelling FRamework)*, 2010.
- [313] S. Einfeldt, V. Kirchner, H. Heinke, M. Diesselberg, S. Figge, K. Vogeler, and D. Hommel, *Strain relaxation in AlGaIn under tensile plane stress*, J. Appl. Phys. **88**, 7029 (2000).
- [314] P. Bienstman, *Rigorous and efficient modelling of wavelength scale photonic components*, Doktorarbeit, University of Ghent, 2001.
- [315] T. Aschenbrenner, C. Tessarek, S. Figge, and D. Hommel, *Incorporation of QD ensembles in separate confinement heterostructures for long wavelength emission*, phys. stat. sol. (c) **6**, S921 (2008).
- [316] K. Otte, *Elektrisch betriebene oberflächen-emittierende Bauelemente auf Basis von II-VI-Halbleitern*, Doktorarbeit, University of Bremen, 2009.
- [317] X. Ning, F. R. Chien, P. Pirouz, J. Yang, and M. A. Khan, *Growth defects in GaN films on sapphire: The probable origin of threading dislocations*, J. Mater. Res. **11**, 580 (1996).
- [318] A. Rosenauer, *Composition mapping in InGaIn by STEM*, Ultramicroscopy (2010 submitted).
- [319] T. Yamaguchi, K. Sebald, H. Lohmeyer, S. Gangopadhyay, J. Falta, J. Gutowski, and D. H. S. Figge, *A novel approach for the growth of InGaIn quantum dots*, phys. stat. sol. (c) **3**, 3955 (2006).
- [320] N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, and P. Lorenzini, *Ultraviolet GaIn light-emitting diodes grown by molecular beam epitaxy using  $NH_3$* , Appl. Phys. Lett. **72**, 82 (1998).
- [321] H. E. Ghazi, A. Jorio, I. Zorkani, and M. Ouazzani-Jamil, *Optical characterization of InGaIn/AlGaIn/GaIn diode grown on silicon carbide*, Optics Communications **281**, 3314 (2008).
- [322] Y. K. Su, S. J. Chang, L. W. Ji, C. S. Changand, L. W. Wu, W. C. Lai, T. H. Fang, and K. T. Lam, *InGaIn/GaIn blue light-emitting diodes with self-assembled quantum dots*, Semicond. Sci. Technol. **19**, 389 (2004).

- [323] K. Akahane, N. Yamamoto, and M. Tsuchiya, *Highly stacked quantum-dot laser fabricated using a strain compensation technique*, Applied Physics Letters **93**, 041121 (2008).
- [324] M. Fahndrich, *Prozessierung von nitrid-basierten Oberflächenemittern*, Diplomarbeit, University of Bremen, 2010.
- [325] P. Yeh, *Optical waves in layered Media* (Wiley, 2005).
- [326] H. Dartsch, *Herstellung von AlGaN/GaN-Bragg-Reflektoren mittels MOVPE*, Diplomarbeit, University of Bremen, 2007.
- [327] H. E. Li and K. Iga, *Vertical-cavity surface-emitting laser devices* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003).
- [328] K. Bejtka, R. W. Martin, I. M. Watson, S. Ndiaye, and M. Leroux, *Growth and optical and structural characterizations of GaN on freestanding GaN substrates with an (Al,In)N insertion layer*, Appl. Phys. Lett. **89**, 191912 (2006).
- [329] I. M. Watson, C. Liu, E. Gu, M. D. Dawson, P. R. Edwards, and R. W. Martin, *Use of AlInN layers in optical monitoring of growth of GaN-based structures on freestanding GaN substrates*, Appl. Phys. Lett. **87**, 151901 (2005).
- [330] F. Rizzi, E. Gu, M. D. Dawson, I. M. Watson, R. W. Martin, X. N. Kang, and G. Y. Zhang, *Thinning of N-face GaN (000 $\bar{1}$ ) samples by inductively coupled plasma etching and chemomechanical polishing*, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **25**, 252 (2007).
- [331] F. Rizzi, K. Bejtka, F. Semond, E. Gu, M. D. Dawson, I. M. Watson, and R. W. Martin, *Dry etching of N-face GaN using two high-density plasma etch techniques*, phys. stat. sol. (c) **4**, 200 (2007).
- [332] F. Rizzi, P. Edwards, I. Watson, and R. Martin, *Wavelength dispersive X-ray analysis and cathodoluminescence techniques for monitoring the chemical removal of AlInN on an N-face GaN surface*, Superlattices and Microstructures **40**, 369 (2006).
- [333] D. Simeonov, E. Feltn, H.-J. Bühlmann, T. Zhu, A. Castiglia, M. Mosca, J.-F. Carlin, R. Butté, and N. Grandjean, *Blue lasing at room temperature in high quality factor GaN/AlInN microdisks with InGaN quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **90**, 061106 (2007).
- [334] D. Simeonov, E. Feltn, A. Altoukhov, A. Castiglia, J.-F. Carlin, R. Butté, and N. Grandjean, *High quality nitride based microdisks obtained via selective wet etching of AlInN sacrificial layers*, Appl. Phys. Lett. **92**, 171102 (2008).
- [335] J. Dorsaz, H.-J. Bühlmann, J.-F. Carlin, N. Grandjean, and M. Illegems, *Selective oxidation of AlInN layers for current confinement in III-nitride devices*, Appl. Phys. Lett. **87**, 072102 (2005).
- [336] C. Hums, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Diez, T. Hempel, J. Christen, A. Krost, K. Lorenz, and E. Alves, *Metal-organic vapor phase epitaxy and properties of AlInN in the whole compositional range*, Appl. Phys. Lett. **90**, 022105 (2007).
- [337] A. F. Wright and J. S. Nelson, *First-principles calculations for zinc-blende AlInN alloys*, Appl. Phys. Lett. **66**, 3465 (1995).
- [338] T. Peng, J. Piprek, G. Qiu, J. O. Olowolafe, K. M. Unruh, C. P. Swann, and E. F. Schubert, *Band gap bowing and refractive index spectra of polycrystalline Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N*

- films deposited by sputtering*, Appl. Phys. Lett. **71**, 2439 (1997).
- [339] Q. Guo, K. Yahata, T. Tanaka, M. Nishio, and H. Ogawa, *Growth and characterization of reactive sputtered AlInN films*, phys. stat. sol. (c) **0**, 2533 (2003).
- [340] M. J. Lukitsch, Y. V. Danylyuk, V. M. Naik, C. Huang, G. W. Auner, L. Rimai, and R. Naik, *Optical and electrical properties of Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N films grown by plasma source molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **79**, 632 (2001).
- [341] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, T. Takeuchi, C. Wetzel, H. Amano, and I. Akasaki, *Observation of photoluminescence from Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N heteroepitaxial films grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **73**, 830 (1998).
- [342] K. S. Kim, A. Saxler, P. Kung, M. Razeghi, and K. Y. Lim, *Determination of the band-gap energy of Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N grown by metal-organic chemical-vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **71**, 800 (1997).
- [343] S. Yamaguchi, M. Kosaki, Y. Watanabe, S. Mochizuki, T. Nakamura, Y. Yukawa, S. Nitta, H. Amano, and I. Akasaki, *Crystal Growth of High-Quality AlInN/GaN Superlattices and of Crack-Free AlN on GaN: Their Possibility of High Electron Mobility Transistor*, phys. stat. sol. (a) **188**, 895 (2001).
- [344] A. Dadgar, F. Schulze, J. Bläsing, A. Diez, A. Krost, M. Neuburger, E. Kohn, I. Dammiller, and M. Kunze, *High-sheet-charge-carrier-density AlInN/GaN field-effect transistors on Si(111)*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5400 (2004).
- [345] H. P. D. Schenk, M. Nemoz, M. Korytov, P. Vennéguès, A. D. Dräger, and A. Hangleiter, *Indium incorporation dynamics into AlInN ternary alloys for laser structures lattice matched to GaN*, Appl. Phys. Lett. **93**, 081116 (2008).
- [346] H. P. D. Schenk, M. Nemoz, M. Korytov, P. Vennéguès, P. Demolon, A. D. Dräger, A. Hangleiter, R. Charash, P. P. Maaskant, B. Corbett, and J. Y. Duboz, *AlInN optical confinement layers for edge emitting group III-nitride laser structures*, phys. stat. sol. (c) **6**, s897 (2009).
- [347] W.-S. Tan, K. Takahashi, V. Bousquet, A. Ariyoshi, Y. Tsuda, M. Ohta, and M. Kauer, *Blue-Violet Inner Stripe Laser Diodes Using Lattice Matched AlInN as Current Confinement Layer for High Power Operation*, Applied Physics Express **2**, 112101 (2009).
- [348] G. Cywinski, C. Skierbiszewski, A. Feduniewicz-Zmuda, M. Siekacz, L. Nevou, L. Doyennette, F. Julien, P. Prystawko, M. Krysko, S. Grzanka, I. Grzegorya, and S. Porowskia, *Crack Free GaInN/AlInN Multiple Quantum Wells Grown on GaN with Strong Intersubband Absorption at 1.55 μm*, Acta Phys. Pol. A **110** (2006).
- [349] L. T. Tan, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, I. M. Watson, Z. H. Wu, and F. A. Ponce, *Photoluminescence of near-lattice-matched GaN/AlInN quantum wells grown on free-standing GaN and on sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. **92**, 031907 (2008).
- [350] C. Hums, A. Gadanecz, A. Dadgar, J. Bläsing, P. Lorenz, S. Krischok, F. Bertram, A. Franke, J. A. Schaefer, J. Christen, and A. Krost, *AlInN/GaN based multi quantum well structures - growth and optical properties*, phys. stat. sol. (c) **6**, S451 (2009).
- [351] W. Pacuski, C. Kruse, S. Figge, and D. Hommel, *High-reflectivity broadband distributed Bragg reflector lattice matched to ZnTe*, Appl. Phys. Lett. **94**, 191108 (2009).
- [352] H. Lohmeyer, K. Sebald, C. Kruse, R. Kröger, J. Gutowski, D. Hommel, J. Wiersig,

- N. Baer, and F. Jahnke, *Confined optical modes in monolithic II-VI pillar microcavities*, Appl. Phys. Lett. **88**, 051101 (2006).
- [353] A. Gust, C. Kruse, K. Otte, J. Kalden, T. Meeser, K. Sebald, J. Gutowski, and D. Hommel, *A CdSe quantum dot based resonant cavity light-emitting diode showing single line emission up to 90 K*, Nanotechnology **20**, 015401 (2009).
- [354] H. Lohmeyer, K. Sebald, J. Gutowski, R. Kröger, C. Kruse, D. Hommel, J. Wiersig, and F. Jahnke, *Resonant modes in monolithic nitride pillar microcavities*, Eur. Phys. J. B **48**, 291 (2005).
- [355] H. Dartsch, S. Figge, T. Aschenbrenner, A. Pretorius, A. Rosenauer, and D. Hommel, *Strain compensated AlGaIn/GaN-Bragg-reflectors with high Al content grown by MOVPE*, J. Cryst. Growth **310**, 4923 (2008).
- [356] S. Figge, H. Dartsch, T. Aschenbrenner, C. Kruse, and D. Hommel, *Distributed Bragg reflectors in comparison to RUGATE and nested super lattices - growth, reflectivity, and conductivity*, phys. stat. sol. (c) **5**, 1839 (2008).
- [357] A. Castiglia, D. Simeonov, H. J. Buehlmann, J.-F. Carlin, E. Feltin, J. Dorsaz, R. Butté, and N. Grandjean, *Efficient current injection scheme for nitride vertical cavity surface emitting lasers*, Appl. Phys. Lett. **90**, 033514 (2007).
- [358] D. F. Feezell, R. M. Farrell, M. C. Schmidt, H. Yamada, M. Ishida, S. P. DenBaars, D. A. Cohen, and S. Nakamura, *Thin metal intracavity contact and lateral current-distribution scheme for GaN-based vertical-cavity lasers*, Appl. Phys. Lett. **90**, 181128 (2007).
- [359] R. Butté, E. Feltin, J. Dorsaz, G. Christmann, J.-F. Carlin, N. Grandjean, and M. Ilegems, *Recent Progress in the Growth of Highly Reflective Nitride-Based Distributed Bragg Reflectors and Their Use in Microcavities*, Jpn. Jour. Appl. Phys. **44**, 7207 (2005).
- [360] R. Butté *et al.*, *Current status of AlInN layers lattice-matched to GaN for photonics and electronics*, Journal of Physics D: Applied Physics **40**, 6328 (2007).
- [361] J.-F. Carlin, J. Dorsaz, E. Feltin, R. Butté, N. Grandjean, M. Ilegems, and M. Lüigt, *Crack-free fully epitaxial nitride microcavity using highly reflective AlInN/GaN Bragg mirrors*, Appl. Phys. Lett. **86**, 031107 (2005).
- [362] T.-C. Lu, C.-C. Kao, H.-C. Kuo, G.-S. Huang, and S.-C. Wang, *CW lasing of current injection blue GaN-based vertical cavity surface emitting laser*, Appl. Phys. Lett. **92**, 141102 (2008).
- [363] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*, Phys. Rev. Lett. **69**, 3314 (1992).
- [364] I. R. Sellers, F. Semon, M. Zamfirescu, F. Stokker-Cheregi, P. Disseix, M. Leroux, J. Leymarie, M. Gurioli, A. Vinattieri, F. Réveret, G. Malpuech, A. Vasson, and J. Massies, *From evidence of strong light-matter coupling to polariton emission in GaN microcavities*, phys. stat. sol. (b) **244**, 1882 (2007).
- [365] S. Christopoulos, G. B. H. von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean, *Room-Temperature Polariton Lasing in Semiconductor Microcavities*,

- Phys. Rev. Lett. **98**, 126405 (2007).
- [366] G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean, *Room temperature polariton lasing in a GaN/AlGaN multiple quantum well microcavity*, Appl. Phys. Lett. **93**, 051102 (2008).
- [367] J. J. Baumberg, A. V. Kavokin, S. Christopoulos, A. J. D. Grundy, R. Butté, G. Christmann, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, G. Baldassarri Höger von Högersthal, E. Feltin, J.-F. Carlin, and N. Grandjean, *Spontaneous Polarization Buildup in a Room-Temperature Polariton Laser*, Phys. Rev. Lett. **101**, 136409 (2008).
- [368] A. Koukitu, Y. Kumagai, and H. Seki, *Thermodynamic Analysis of the MOVPE Growth of InAlN*, phys. stat. sol. (a) **180**, 115 (2000).
- [369] J.-F. Carlin and M. Ilegems, *High-quality AlInN for high index contrast Bragg mirrors lattice matched to GaN*, Appl. Phys. Lett. **83**, 668 (2003).
- [370] J. Levrat, R. Butte, T. Christian, M. Glauser, E. Feltin, J.-F. Carlin, N. Grandjean, and D. Read, *Pinning and Depinning of the Polarization of Exciton-polariton Condensates at Room Temperature*, Vortrag, International Workshop on Nitride semiconductors (IWN), 2010.
- [371] D. Holec, Y. Zhang, D. V. S. Rao, M. J. Kappers, C. McAleese, and C. J. Humphreys, *Equilibrium critical thickness for misfit dislocations in III-nitrides*, J. Appl. Phys. **104**, 123514 (2008).
- [372] D. Franta and I. Ohlidal, *Comparison of effective medium approximation and Rayleigh-Rice theory concerning ellipsometric characterization of rough surfaces*, Optics Communications **248**, 459 (2005).
- [373] H. Fujiwara, J. Koh, P. I. Rovira, and R. W. Collins, *Assessment of effective-medium theories in the analysis of nucleation and microscopic surface roughness evolution for semiconductor thin films*, Phys. Rev. B **61**, 10832 (2000).
- [374] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, and F. Hottier, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*, Phys. Rev. B **20**, 3292 (1979).
- [375] A. Redondo-Cubero, K. Lorenz, R. Gago, N. Franco, M.-A. di Forte Poisson, E. Alves, and E. Muñoz, *Depth-resolved analysis of spontaneous phase separation in the growth of lattice-matched AlInN*, Journal of Physics D: Applied Physics **43**, 055406 (2010).
- [376] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, phys. stat. sol. (b) **15**, 627 (1966).
- [377] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publ Inc, 1975).
- [378] E. Iliopoulos, D. Doppalapudi, H. M. Ng, and T. D. Moustakas, *Broadening of near-band-gap photoluminescence in n-GaN films*, Appl. Phys. Lett. **73**, 375 (1998).
- [379] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, G. Bruno, T.-H. Kim, S. Choi, A. S. Brown, G. Petinari, M. Capizzi, and A. Polimeni, *Behavior of hydrogen in InN investigated in real time exploiting spectroscopic ellipsometry*, Appl. Phys. Lett. **91**, 081917 (2007).
- [380] M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, C. Garetto, G. Ghione, and K. F. Brennan, *Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part II. Ternary alloys  $Al_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xGa_{1-x}N$ , and  $In_xAl_{1-x}N$* , J. Appl. Phys. **88**, 6476 (2000).

- [381] J. Wu, *When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives*, J. Appl. Phys. **106**, 011101 (2009).
- [382] Q. Chen, M. Xu, H. Zhou, M. Duan, W. Zhu, and H. He, *First-principles calculation of electronic structures and optical properties of wurtzite  $In_xAl_{1-x}N$  alloys*, Physica B: Condensed Matter **403**, 1666 (2008).
- [383] Q. Yan, P. Rinke, M. Scheffler, and C. G. V. de Walle, *Strain effects in group-III nitrides: Deformation potentials for AlN, GaN, and InN*, Appl. Phys. Lett. **95**, 121111 (2009).
- [384] A. F. Wright, *Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN*, J. Appl. Phys. **82**, 2833 (1997).
- [385] J.-F. Carlin, C. Zellweger, J. Dorsaz, S. Nicolay, G. Christmann, E. Feltin, R. Butté, and N. Grandjean, *Progresses in III-nitride distributed Bragg reflectors and microcavities using AlInN/GaN materials*, phys. stat. sol. (b) **242**, 2326 (2005).
- [386] A. Pretorius, T. Schmidt, T. Aschenbrenner, T. Yamaguchi, C. Kuebel, K. Mueller, H. Dartsch, D. Hommel, J. Falta, and A. Rosenauer, *Microstructural and compositional analyses of GaN based nanostructures*, Phys. Stat. sol. b, submitted (2010).
- [387] K. Sebald, M. Seyfried, J. Kalden, J. Gutowski, H. Dartsch, C. Tessarek, T. Aschenbrenner, S. Figge, C. Kruse, D. Hommel, M. Florian, and F. Jahnke, *Optical properties of InGaN quantum dots in monolithic pillar microcavities*, Appl. Phys. Lett. **96**, 251906 (2010).
- [388] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy (II): (Diffraction)* (Plenum Press, New York, 1996).
- [389] Saint Gobain Crystals, <http://www.photonic.saint-gobain.com>, 2009.