Design, Epitaxie und Charakterisierung AlGaN-basierter Leuchtdioden mit Emissionswellenlängen unterhalb von 250 nm

vorgelegt von

Diplom-Physiker Frank Mehnke

geb. in Berlin

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Michael Lehmann
Gutachter:	Prof. Dr. Michael Kneissl
	Prof. Dr. Michael Heuken
	Prof. Dr. Markus Weyers

Tag der wissenschaftlichen Aussprache:

09. Januar 2017

Berlin 2017

Design, Epitaxie und Charakterisierung AlGaN-basierter Leuchtdioden mit Emissionswellenlängen unterhalb von 250 nm

Diese Arbeit befasst sich mit der Realisierung von AlGaN-basierten ultravioletten Leuchtdioden (LEDs) mit Emissionswellenlängen unterhalb von 250 nm sowie der Analyse ihrer strukturellen und elektrooptischen Eigenschaften. Ziel war es, eine LED mit einer mit möglichst maximaler spektraler Leistungsdichte bei 226 nm zu realisieren, welche es ermöglicht, Absorptionsmessungen innerhalb eines Stickoxid-Gassensorik-Prototypen durchzuführen. Die LED-Heterostruktur wurde mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellt und die einzelnen Schichten auf ihren Einfluss auf die Effizienz der LEDs systematisch untersucht.

Als Basis für das Wachstum der LED-Heterostrukturen wurde epitaktisch lateral überwachsenes (ELO) AlN auf Saphir genutzt. Es zeigte sich, dass die Oberflächenmorphologie abhängig vom Saphir-Fehlschnitt ist und für Winkel von $\leq 0{,}12°$ zu wellenartigen Oberflächen führt, wohingegen Winkel $\geq 0{,}16°$ zu Makrostufen an der Oberfläche führen. Die Realisierung von leitfähigem $Al_xGa_{1-x}N$:Si mit Aluminiumgehalten $x > 0{,}8$, welches als Stromspreizungsschicht innerhalb der LED-Heterostrukturen verwendet wird, ist entscheidend für die Effizienz der LEDs. Es zeigte sich, dass mit steigendem Aluminiumgehalt die Aktivierungsenergie des Siliziumdonators, aufgrund des Übergangs des Siliziums vom flachen Donator in den DX-Zustand, ansteigt. Dies resultiert in einer abnehmenden freien Ladungsträgerdichte und folglich in einem ansteigenden Widerstand der Schichten. Es konnte gezeigt werden, dass der Widerstand über eine optimale Siliziumdotierung minimiert werden kann. Transparente und leitfähige $Al_xGa_{1-x}N$:Si Schichten mit einem Widerstand von $0{,}026\,\Omega$cm für $x = 0{,}8$ konnten gezeigt werden. Untersuchungen der Quantenfilm-Dicke und Barrierenzusammensetzung zeigten, dass beide einen wesentlichen Einfluss auf den Ladungsträgereinschluss innerhalb der Quantenfilme haben. Dabei ist die vom ELO AlN/Saphir vorgegebene Versetzungsdichte entscheidend für die nicht-strahlende Rekombinationsrate der Ladungsträger und somit für die interne Quanteneffizienz. Diese wurde mittels Photolumineszenzmessungen auf 27% abgeschätzt. Zur Steigerung der Effizienz als auch der spektralen Reinheit der LEDs ist es erforderlich, Elektronenleckströme in die p-Seite der LED zu verhindern sowie die Lochinjektion in die aktive Zone zu fördern. Es zeigte sich, dass eine undotierte AlN Elektronenblockierschicht mit einer Dicke von > 6 nm erforderlich ist um den Elektronenleckstrom zu minimieren und Magnesiumrückdiffusion in die aktive Zone zu unterdrücken. Zudem wurde die Lochinjektion durch Optimierung der Zusammensetzung und Magnesiumdotierung einer Lochinjektionsschicht und des AlGaN:Mg-Übergitters maximiert sowie parasitäre Rekombinationsmechanismen identifiziert. Weiterhin wurde der Einfluss der Emissionswellenlänge auf die Effizienz der LEDs untersucht. Dabei konnte eine Reduktion der Lichtextraktionseffizienz durch den Wechsel der optischen Polarisation sowie eine reduzierte Injektionseffizienz für kurze Wellenlängen festgestellt werden.

Abschließend konnten LEDs mit Hauptemission bei 232 nm und einer maximalen spektralen Leistungsdichte bei 226 nm von 218 nW/nm bei 20 mA realisiert werden. Die Detektion von Stickoxid bis zu einer Konzentration von 2 ppm wurde unter Verwendung der realisierten LEDs innerhalb eines Gassensorik-Prototypen demonstriert.

Design, Epitaxy, and Characterization of AlGaN-based light emitting diodes with emission wavelengths below 250 nm

In this work the realization of AlGaN-based ultraviolet light emitting diodes (LEDs) with emission wavelengths below 250 nm as well as the analysis of their structural and electrooptical properties is presented. The aim of this work was to achieve an LED with a maximum spectral power density at 226 nm, which allows the detection of nitrogen oxide within an optical gas sensing system. The layers of the LED heterostructure were grown by metalorganic vapor phase epitaxy and their influence on the efficiency of the LEDs was systematically studied.

The LED heterostructures have been realized on epitaxially laterally overgrown (ELO) AlN on sapphire. It was shown that the surface morphology is dependent on the sapphire miscut which leads to wavy surfaces for miscut angles $\leq 0.12°$, while miscut angles $\geq 0.16°$ lead to the formation of macrosteps on the surface. The realization of highly conductive $Al_xGa_{1-x}N$:Si with aluminum contents $x > 0.8$, used as current spreading layers within the LED heterostructures, is crucial for achieving highly efficient LEDs. It was found that with increasing aluminum content, the activation energy of the silicon donor increases due to the a transition of the silicon acting as a shallow donor to the DX-state. This results in a decreasing free charge carrier density and consequently in an increasing resistivity of the layers. It has been shown that the resistivity can be minimized by optimizing the silicon doping concentration, thus resulting in highly conductive and transparent $Al_xGa_{1-x}N$:Si layers with resistivities as low as $0.026\,\Omega$cm for $x = 0.8$. Investigations of the influence of the heterostructural design of the active region on the emission characteristics of the LEDs showed that both, the quantum well thickness and the barrier composition have a significant influence on the carrier confinement within the quantum wells. Additionally, it was found that the threading dislocation density, which is predetermined by the ELO AlN/sapphire template is crucial for the non-radiative recombination rate of the charge carriers within the quantum wells. The internal quantum efficiency was estimated by photoluminescence measurements to be 27%. In order to increase the efficiency as well as the spectral purity of the LEDs it is necessary to prevent electron leakage into the p-side of the LED and to support hole injection into the active region. It was shown that an undoped AlN electron blocking layer with a thickness of > 6 nm is required to minimize electron leakage and suppress magnesium back diffusion into the active region. In addition, by optimizing the composition and magnesium doping profile of a hole injection layer and the AlGaN:Mg superlattice an increased hole injection has been achieved and parasitic recombination processes within the p-side have been identified. Furthermore, the influence of the peak emission wavelength of the LEDs on their efficiency was investigated. It was found, that reducing the emission wavelength results in a reduced light extraction efficiency caused by the change of the optical polarization as well as a reduced injection efficiency.

Finally, LEDs with a main emission wavelength of 232 nm achieving a maximum spectral power density at 226 nm of 218 nW/nm at 20 mA have been realized. The detection of nitrogen oxide with concentrations down to 2 ppm was demonstrated within a gas sensing system utilizing these LEDs.

Veröffentlichungen

Fachzeitschriften

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Artikeln veröffentlicht:

- F. Mehnke, M. Guttmann, J. Enslin, C. Kuhn, C. Reich, J. Jordan, S. Kapanke, A. Knauer, M. Lapeyrade, U. Zeimer, H. Krüger, M. Rabe, S. Einfeldt, T. Wernicke, H. Ewald, M. Weyers, M. Kneissl, *Gas Sensing of Nitrogen Oxide Utilizing Spectrally Pure Deep UV LEDs*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **23**, 2000108 (2017).
- F. Mehnke, X. T. Trinh, H. Pingel, T. Wernicke, E. Janzén, N. T. Son, M. Kneissl, *Electronic properties of Si-doped $Al_xGa_{1-x}N$ with aluminum mole fractions above 80%*, Journal of Applied Physics **120**, 145702 (2016).
- F. Mehnke, C. Kuhn, J. Stellmach, T. Kolbe, N. Lobo-Ploch, J. Rass, M.-A. Rothe, C. Reich, N. Ledentsov Jr., M. Pristovsek, T. Wernicke, M. Kneissl, *Effect of heterostructure design on carrier injection and emission characteristics of 295 nm light emitting diodes*, Journal of Applied Physics **117**, 195704 (2015).
- F. Mehnke, C. Kuhn, M. Guttmann, C. Reich, T. Kolbe, V. Kueller, A. Knauer, M. Lapeyrade, S. Einfeldt, J. Rass, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Efficient charge carrier injection into sub-250 nm AlGaN multiple quantum well light emitting diodes*, Applied Physics Letters **105**, 051113 (2014).
- F. Mehnke, T. Wernicke, H. Pingel, C. Kuhn, C. Reich, V. Kueller, A. Knauer, M. Lapeyrade, M. Weyers, M. Kneissl, *Highly conductive n-$Al_xGa_{1-x}N$ layers with aluminum mole fractions above 80%*, Applied Physics Letters **103**, 212109 (2013).
- G. Kusch, F. Mehnke, J. Enslin, P. R. Edwards, T. Wernicke, M. Kneissl, R. W. Martin, *Analysis of doping concentration and composition in wide bandgap AlGaN:Si by wavelength dispersive X-ray spectroscopy*, Semiconductor Science and Technology **32**, 035020, (2017).
- T. Kolbe, J. Stellmach, F. Mehnke, M.-A. Rothe, V. Kueller, A. Knauer, S. Einfeldt, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Efficient carrier-injection and electron confinement in UV-B light-emitting diodes*, Physica Status Solidi (a) **213**, 210 (2016).
- C. Reich, M. Guttmann, M. Feneberg, T. Wernicke, F. Mehnke, C. Kuhn, J. Rass, M. Lapeyrade, S. Einfeldt, A. Knauer, V. Kueller, M. Weyers, R. Goldhahn, M. Kneissl, *Strongly transverse-electric-polarized emission from deep ultraviolet AlGaN quantum well light emitting diodes*, Applied Physics Letters **107**, 142101 (2015).

- J. Glaab, C. Ploch, R. Kelz, C. Stölmacker, M. Lapeyrade, N. Lobo-Ploch, J. Rass, T. Kolbe, S. Einfeldt, F. Mehnke, C. Kuhn, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Degradation of (InAlGa)N-based UV-B light emitting diodes stressed by current and temperature*, Journal of Applied Physics **118**, 094504 (2015).
- G. Kusch, M. Nouf-Allehiani, F. Mehnke, C. Kuhn, P. R. Edwards, T. Wernicke, A. Knauer, V. Kueller, G. Naresh-Kumar, M. Weyers, M. Kneissl, C. Trager-Cowan, R. W. Martin, *Spatial clustering of defect luminescence centers in Si-doped low resistivity $Al_{0.82}Ga_{0.18}N$*, Applied Physics Letters **107**, 072103 (2015).
- M. Lapeyrade, F. Eberspach, J. Glaab, N. Lobo-Ploch, C. Reich, C. Kuhn, M. Guttmann, T. Wernicke, F. Mehnke, S. Einfeldt, A. Knauer, M. Weyers, M. Kneissl, *Current spreading in UV-C LEDs emitting at 235 nm*, in SPIE Proceedings, Band **9363**, Seiten 93631P–1, (2015).
- J. Glaab, C. Ploch, R. Kelz, C. Stölmacker, M. Lapeyrade, N. Lobo-Ploch, J. Rass, T. Kolbe, S. Einfeldt, F. Mehnke, C. Kuhn, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Temperature induced degradation of InAlGaN multiple-quantum well UV-B LEDs*, in Materials Research Society Symposium, Band **1792**, Seite 2102646, (2015).
- M. Martens, F. Mehnke, C. Kuhn, C. Reich, V. Kueller, A. Knauer, C. Netzel, C. Hartmann, J. Wollweber, J. Rass, T. Wernicke, M. Bickermann, M. Weyers, M. Kneissl, *Performance Characteristics of UV-C AlGaN-Based Lasers Grown on Sapphire and Bulk AlN Substrates*, IEEE Photonics Technology Letters **26**, 342 (2014).
- T. Kolbe, F. Mehnke, M. Guttmann, C. Kuhn, J. Rass, T. Wernicke, M. Kneissl, *Improved injection efficiency in 290 nm light emitting diodes with Al(Ga)N electron blocking heterostructure*, Applied Physics Letters **103**, 031109 (2013).
- N. Lobo Ploch, H. Rodriguez, C. Stölmacker, M. Hoppe, M. Lapeyrade, J. Stellmach, F. Mehnke, T. Wernicke, A. Knauer, V. Kueller, M. Weyers, S. Einfeldt, M. Kneissl, *Effective Thermal Management in Ultraviolet Light-Emitting Diodes With Micro-LED Arrays*, IEEE Transactions on Electron Devices **60**, 782 (2013).

Teile dieser Arbeit sind zur Veröffentlichung eingereicht oder sollen demnächst veröffentlicht werden:

- J. Enslin, A. Knauer, A. Mogilatenko, F. Mehnke, K. Bellmann, M. Martens, C. Kuhn, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Determination and influence of sapphire offcut on the morphology and local defect dictribution in epitaxially lalateraly overgrown AlN*, unpublished.
- M. Nouf-Allehiani, G. Kusch, G. Naresh-Kumar, P. R. Edwards, E. Pascal, R. Johnston, S. Kraeusel, B. Hourahine, C. Trager-Cowan, R. W. Martin, F. Mehnke, T. Wernicke, C. Kuhn, J. Enslin, M. Kneissl, *Quantitative analysis of threading dislocation in $Al_{0.82}Ga_{0.18}N$:Si layers grown on lalateral overgrown AlN/sapphire template*, unpublished.
- M. Guttmann, C. Reich, F. Mehnke, C. Kuhn, T. Wernicke, J. Rass, M. Lapeyrade, M. Weyers, S. Einfeldt, M. Kneissl, *Influence of quantum well width on the electrooptical properties of AlGaN-based UV-C light emitting diodes*, unpublished.

Vorträge und Poster

Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Vorträgen und Postern präsentiert:

- F. Mehnke, M. Guttmann, J. Enslin, C. Kuhn, C. Reich, J. Jordan, S. Kapanke, A. Knauer, S. Hagedorn, M. Lapeyrade, H. Krüger, M. Rabe, S. Einfeldt, T. Wernicke, M. Weyers, and M. Kneissl, *Development of Deep UV LEDs for Nitrogen Oxide Sensing*, IWN 2016, 02.10. - 07.10.2016, Orlando, USA, Vortrag
- F. Mehnke, M. Guttmann, J. Enslin, S. Kapanke, C. Kuhn, H. Krüger, M. Rabe, M. Lapeyrade, U. Zeimer, S. Einfeldt, T. Wernicke, M. Weyers, and M. Kneissl, *Spectrally pure deep UV LEDs for gas sensing applications*, DPG Frühjahrstagung, 06.03. - 11.03.2016, Regensburg, Poster
- F. Mehnke, J. Enslin, C. Kuhn, S. Kapanke, M. Guttmann, C. Reich, U. Zeimer, A. Knauer, S. Hagedorn, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Efficient carrier injection into AlGaN-based UV-C LEDs emitting below 240 nm*, ICNS-11, 30.08. - 04.09.2015, Peking, China, Vortrag
- F. Mehnke, *Electronic properties of AlGaN:Si with high aluminum mole fraction*, Arbeitsgruppenseminar AG Kneissl, 17.06.2015, Technische Universität Berlin, Seminarvortrag
- F. Mehnke, *Highly conductive AlGaN:Si for deep UV LEDs*, School of Nanophotonics PhD Student Seminar, 22.05.2015, Technische Universität Berlin, Seminarvortrag
- F. Mehnke, *Highly conductive AlGaN:Si for deep UV LEDs*, Institutsseminar Department of Physics, Chemistry and Biology, 13.10.2014, Linköping University, Schweden, Seminarvortrag
- F. Mehnke, C. Reich, M. Guttmann, C. Kuhn, I. Koslow, U. Zeimer, V. Kueller, A. Knauer, T. Wernicke, J. Rass , M. Weyers, M. Kneissl, *Origin of parasitic luminescence from sub-250 nm LEDs with AlN/AlGaN electron blocking heterostructure*, IWN 2014, 24.08. - 29.08.2014, Wrocław, Polen, Poster
- F. Mehnke, T. Wernicke, M. Guttmann, C. Reich, C. Kuhn, A. Knauer, V. Kueller, J. Rass, M. Weyers, M. Kneissl, *Pushing the wavelength limit of AlGaN-based deep UV LEDs*, i-NoW 2014, 10.08. - 22.08.2014, Luga & St. Petersburg, Russland, Poster
- F. Mehnke, T. Wernicke, C. Kuhn, M. Guttmann, C. Reich, T. Kolbe, A. Knauer, V. Kueller, J. Rass, M. Weyers, M. Kneissl, *Enhanced charge carrier injection for UV LEDs emitting below 250 nm*, SPIE Photonics West 2014, 01.02. - 06.02.2014, San Francisco, USA, Vortrag
- F. Mehnke, T. Wernicke, H. Pingel, C. Kuhn, A. Knauer, V. Kueller, C. Reich, J. Stellmach, F. Brunner, M. Weyers, M. Kneissl, *Si-doping of AlGaN with high aluminum mole fractions*, 27th. International Workshop Heimbach, 16.09. - 20.09.2013, Windischleuba, Vortrag
- F. Mehnke, T. Wernicke, H. Pingel, C. Kuhn, C. Reich, J. Stellmach, F. Brunner, V. Kueller, A. Knauer, M. Weyers, M. Kneissl, *Low resistivity AlGaN:Si layers with*

aluminum mole fractions above 80%, ISCN-10, 25.08. - 30.08.2013, Washington D.C., USA, Vortrag

- F. Mehnke, T. Wernicke, C. Kuhn, C. Reich, J. Stellmach, H. Pingel, F. Brunner, V. Kueller, A. Knauer, M. Weyers, M. Kneissl, *Si-doping of AlGaN with high aluminum mole fractions by MOVPE*, DPG Frühjahrstagung, 10.03. - 15.03.2013, Regensburg, Vortrag
- F. Mehnke, J. Stellmach, C. Kuhn, T.Kolbe, M.-A. Rothe, C. Reich, N. Ledentsov Jr., M. Pristovsek, T. Wernicke, M. Kneissl, *Effect of heterostructural design on external quantum efficiencies of UV light emitting diodes*, IWN 2012, 14.10. - 19.10.2012, Sapporo, Japan, Vortrag
- F. Mehnke, *AlGaN templates for UV LEDs*, 26th. International Workshop Heimbach, 24.09. - 28.09.2012, Taltitz, Vortrag
- F. Mehnke, J. Stellmach, T. Kolbe, M.-A. Rothe, C. Reich, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Efficient current injection in 290 nm to 350 nm UV light emitting diodes*, ISGN-4, 16.07. - 19.07.2012, St. Petersburg, Russland, Vortrag
- F. Mehnke, J. Stellmach, T. Kolbe, M.-A. Rothe, C. Reich, T. Wernicke, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Active region design and MOVPE of UV-B light emitting diodes*, DPG Frühjahrstagung, 25.03. - 30.03.2012, Berlin, Vortrag

Inhaltsverzeichnis

1 Anwendungsgebiete von Leuchtdioden **1**

2 Heterostrukturdesign für effiziente UVC LEDs **5**
2.1 Erforderliche Randbedingungen der Heterostruktur 5
2.2 Einfluss der Schichtstruktur auf die Effizienz 6
2.2.1 Interne Quanteneffizienz 7
2.2.2 Injektionseffizienz 8
2.2.3 Extraktionseffizienz 11
2.3 Ausgangsheterostruktur 12

3 Experimentelle Methoden **15**
3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie 15
3.1.1 *In situ*-Charakterisierung 16
3.2 Strukturelle und elektrooptische Analysemethoden 17
3.2.1 Röntgendiffraktometrie 17
3.2.2 Transmissionsspektroskopie 19
3.2.3 Elektrolumineszenzspektroskopie 20
3.3 Elektrische Charakterisierungsmethoden 22
3.3.1 Kontaktlose Widerstandsmessungen 22
3.3.2 Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw 22
3.3.3 Hall-Effekt-Messungen 23
3.3.4 Elektronenspinresonanz 24

4 Einfluss des Substrat-Fehlschnitts auf die AlN Oberflächenmorphologie **29**

5 Silizium-dotiertes $Al_xGa_{1-x}N$ mit hohem Aluminiumgehalt **35**
5.1 Epitaxie und strukturelle Eigenschaften von $Al_xGa_{1-x}N$:Si 36
5.1.1 Bestimmung der Zusammensetzung der AlGaN-Schichten 37
5.1.2 Untersuchung des Siliziumeinbaus in AlGaN 38
5.1.3 Morphologie und Verspannung der AlGaN-Schichten 39
5.2 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von $Al_xGa_{1-x}N$:Si 43
5.2.1 Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw 44
5.2.2 Hall-Effekt-Messungen 45
5.2.3 Messungen der Elektronenspinresonanz 48
5.2.4 Bestimmung der Silizium-Donatorniveaus in AlGaN 55
5.2.5 Bestimmung der Donatorkonzentration der AlGaN-Schichten . . 58
5.2.6 Bestimmung der Aktivierungsenergie von AlGaN:Si 61
5.2.7 Vergleich der elektrischen Eigenschaften mit aktueller Literatur . 62
5.3 Zusammenfassung 64

6 Entwicklung einer AlGaN MQW aktiven Zone für UVC LEDs 67
6.1 Interne Quanteneffizienz von AlGaN MQWs 68
6.2 Einfluss der QW-Dicke der UVC LEDs 70
6.3 Einfluss der Barrierenzusammensetzung der UVC LEDs 71
6.4 Zusammenfassung 73

7 UVC LED-Heterostrukturen mit verbesserter Injektionseffizienz 75
7.1 Steigerung der Elektronenblockiereigenschaften 75
7.1.1 Einfluss der AlN:Mg EBL-Schichtdicke 75
7.1.2 Ursprung der parasitären Lumineszenz bei 280 nm 77
7.1.3 Einfluss der Mg-Dotierung des EBLs 81
7.1.4 Einfluss der AlN EBL-Schichtdicke 83
7.2 Verbesserte Lochinjektion in die aktive Zone 84
7.2.1 Einfluss der HIL Zusammensetzung 84
7.2.2 Einfluss der AlGaN:Mg-Übergitter Zusammensetzung 85
7.2.3 Ursprung der parasitären Lumineszenz im Emissionsspektrum . . 87
7.2.4 Einfluss der HIL und AlGaN:Mg-Übergitter Dotierung 91
7.2.5 Weitere Ansätze zur Steigerung der Injektionseffizienz 93
7.3 Zusammenfassung 95

8 Entwicklung von UVC LED-Bauelementen für die Gassensorik 97
8.1 Einfluss der Wellenlänge auf die spektrale Leistungsdichte 97
8.1.1 Optische Polarisation der UVC LEDs 100
8.1.2 Untersuchungen der Lichtextraktionseffizienz 101
8.1.3 Abstrahlcharakteristik der 232 nm LEDs 103
8.2 Einfluss der Kontaktgeometrie auf die spektrale Leistungsdichte 104
8.3 Stickoxid-Gasdetektion mit 232 nm LEDs 107
8.4 Zusammenfassung 109

9 Zusammenfassung 111

Literaturverzeichnis 115

Anhang XI
A: Abbildungsverzeichnis XI
B: Abkürzungsverzeichnis XIII
C: Probenverzeichnis XVII
D: Basis UVC LED-Heterostruktur XXI
E: Elektrische Eigenschaften der AlGaN:Si Proben XXIII
F: EPR Messparameter XXV

1 Anwendungsgebiete von Leuchtdioden

Leuchtdioden (LEDs von engl. *light emitting diode*) sind heutzutage weit verbreitet und werden, je nach Emissionswellenlänge, in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten eingesetzt. Beispielsweise sind rote und infrarote LEDs in einer Vielzahl von elektronischen Geräten zu finden. LEDs im sichtbaren Spektralbereich ($700\,\text{nm} > \lambda > 400\,\text{nm}$) werden in LED-TVs oder zu Beleuchtungszwecken eingesetzt [1]. Speziell für die Entwicklung von blauen LEDs sind die Fortschritte von Isamu Akasaki, Hiroshi Amano und Shuji Nakamura zu erwähnen, welche im Jahr 2014 für die *„Erfindung von effizienten blauen LEDs, welche helle und energiesparende Weißlichtquellen ermöglichen“* [2], mit dem Nobelpreis gewürdigt wurden. Für die Herstellung von blauen LEDs wird das Gruppe-III-Nitrid-Materialsystem (AlN, GaN, InN) verwendet, welches durch geeignete Mischung der Gruppe-III-Ausgangsstoffe eine Erweiterung des Spektralbereichs in Richtung des ultravioletten (UV) ermöglicht. Im UVA und UVB Spektralbereich ($400\,\text{nm} > \lambda > 280\,\text{nm}$) finden LEDs Anwendung in der Sicherheitstechnik oder bei der Härtung von Lacken [3]. Auch in der Biologie bei der Beleuchtung von Pflanzen zur Steigerung der Produktion von sekundären pflanzlichen Stoffwechselprodukten, welche mit einem reduziertem Krebsrisiko in Zusammenhang gebracht werden [4], oder in der Medizintechnik bei der Behandlung von Flechten [5] können UV LEDs eingesetzt werden. Im UVC Spektralbereich ($280\,\text{nm} > \lambda > 200\,\text{nm}$) ermöglichen LEDs Anwendungen wie bspw. die NLOS-Kommunikation (von engl. *non-line of sight*) [6], bei der die verstärkte Streuung von kurzwelligem Licht innerhalb der Atmosphäre genutzt wird. Zudem können UVC LEDs in wissenschaftlichen Messgeräten wie bspw. dem Gravitationswellendetektor der NASA/ESA zur Ladungskontrolle der PtAu-Referenzmassen des LISA (engl. *Laser Interferometer Space Antenna*) genutzt werden [7, 8]. Als eine der ökonomisch und kommerziell relevantesten Anwendung ist die Desinfektion von Wasser oder Oberflächen mit UV-Licht bei einer Wellenlänge von 265 nm - 280 nm zu nennen. Würtele *et al.* [9] konnte zeigen, dass mittels 269 nm LEDs mit einer Ausgangsleistung von 0,33 mW eine deutliche Inaktivierung von Bakterien (bacillus subtilis) in Wasser erreicht werden kann. Speziell im tiefen UVC ($\lambda < 250\,\text{nm}$) können LEDs in der Gassensorik eingesetzt werden, wobei die elektronischen Übergänge von Molekülen durch Lichtabsorption detektiert werden [10, 11]. Dies kann u.a. in der Abgasanalyse von Kraftfahrzeugen genutzt werden [12]. Eine Übersicht der verschiedensten Anwendungsgebiete für AlGaN-basierte UV LEDs ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

Diese Dissertation widmet sich der Realisierung von ultravioletten LEDs im UVC Spektralbereich mit Emissionswellenlänge unterhalb von 250 nm sowie der Analyse ihrer strukturellen und optischen Eigenschaften mit dem Ziel der Effizienzsteigerung. Speziell die Möglichkeit zur Nutzung von UVC LEDs für die Gasdetektion war dabei Motivation dieser Arbeit. Eine Absorptionslinie von Stickoxid (NO von engl. *nitrogen oxide*), welche zur Detektion genutzt werden kann, liegt bei 226 nm [13]. LEDs mit Emission nahe dieser Wellenlänge und mit einer maximalen spektralen Leistungsdichte bei 226 nm zu

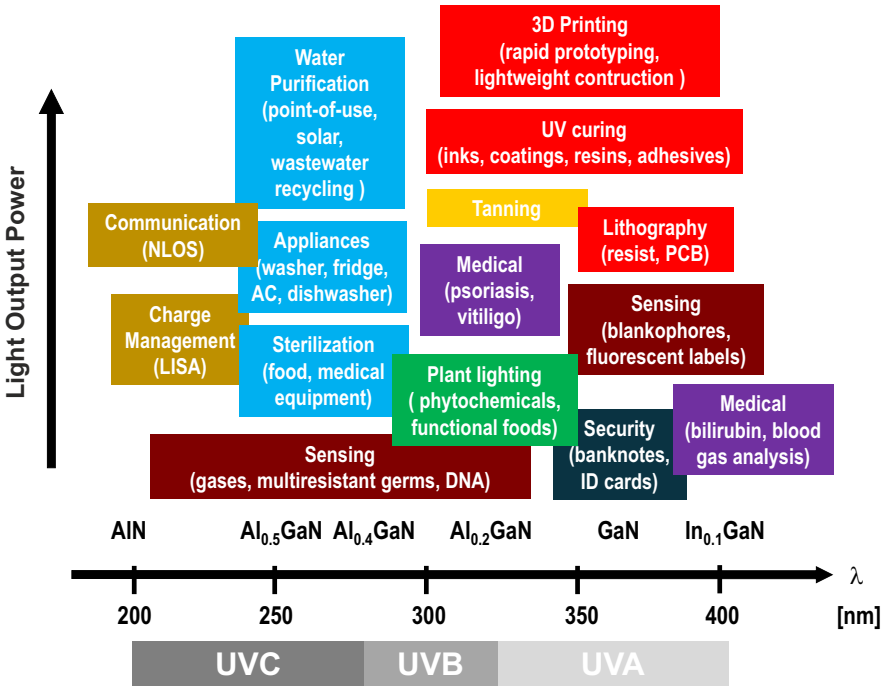


Abbildung 1.1: Anwendungsgebiete AlGaN-basierter UV LEDs [3]. (Reprinted from M. Kneissl, *III-Nitride Ultraviolet Emitters - Technology and Applications*, Springer Series in Material Science Band 227, Kapitel 1, Seite 4, with permission of Springer.)

realisieren, war daher Zielsetzung. Um dies zu erreichen, wurde das Gruppe-III-Nitrid-Materialsystem genutzt, welches über geeignete Wahl des Mischungsverhältnisses der Verbindungshalbleiter AlN und GaN einen Spektralbereich von 206 nm bis 361 nm [14] abdeckt. Die AlGaN-basierten Einzelschichten und Heterostrukturen wurden mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE von engl. *metalorganic vapor phase epitaxy*) gewachsen.

In den folgenden Kapiteln sollen die während dieser Arbeit untersuchten Schichten und Heterostrukturvariationen vorgestellt werden, welche der Realisierung einer möglichst effizienten UVC LED mit Emissionswellenlänge unterhalb von 250 nm zugrunde liegen. Dazu sollen in Kapitel 2 zunächst die erforderlichen Bedingungen an die LED-Heterostruktur geklärt werden, welche erforderlich sind, um Emission unterhalb von 250 nm zu ermöglichen und der Einfluss des Schichtstrukturdesigns auf die Effizienz der LEDs erläutert. In Kapitel 3 werden die experimentellen Grundlagen, welche zur Analyse der LED-Heterostrukturen und Einzelschichten verwendet worden sind, vorgestellt. Anschließend wird in Kapitel 4 der Fokus auf die erforderlichen Substraten bzw. Templates gelegt, bei denen der Fehlschnitt einen entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenmorphologie sowie die Versetzungsdichte und deren Verteilung hat. In Kapitel 5 wird die Realisierung von leitfähigem $Al_xGa_{1-x}N$:Si mit hohem Al-Gehalt sowie die Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften dieser Schichten erläutert. Dies beinhaltet die Bestimmung der Abhängigkeit der Lage der energetischen Niveaus des Si-Donators, der Donatordichte und der Aktivierungsenergie vom Al-Gehalt und der Si-Konzentration der Schichten. Im darauffolgenden Kapitel 6 wird die Realisierung einer

aktiven Zone mit Emissionswellenlänge unterhalb von 250 nm sowie die Untersuchungen des Einflusses des Designs der Mehrfach-Quantenfilm aktiven Zone auf die interne Quanteneffizienz der LED vorgestellt. In Kapitel 7 werden die Untersuchungen zur Steigerung der Injektionseffizienz der LEDs vorgestellt. Dies beinhaltet Untersuchungen zur Minimierung des Elektronenleckstroms in die p-Seite der LEDs durch Maximierung der Elektronenblockiereigenschaften der Elektronenblockierschicht sowie Untersuchungen zur Steigerung der Lochinjektion durch Verwendung einer geeigneten Lochinjektionsschicht und p-Seite innerhalb der LED-Heterostruktur. Im Speziellen wird dabei der Einfluss der Mg-Dotierung und Zusammensetzung der p-seitigen Schichten auf die Ladungsträgerinjektion und Emissionseigenschaften der LEDs dargestellt. Abschließend wird in Kapitel 8 der Einfluss der Emissionswellenlänge auf die Emissionscharakteristik sowie die Extraktionseffizienz der LEDs untersucht und die Verwendung der realisierten LED-Chips innerhalb eines Gassensorik-Prototypen zur Detektion von NO demonstriert.

2 Heterostrukturdesign für effiziente UVC LEDs

Die diskreten Absorptionslinien von NO im tiefen UVC Spektralbereich unterhalb von 250 nm ermöglichen Anwendungen zur Gasdetektion [12, 13]. Dabei ist eine ausreichend hohe Ausgangsleistung sowie eine hohe spektrale Reinheit erforderlich, um Querempfindlichkeiten zu vermeiden und eine Messauflösung bis in den ppm-Bereich zu ermöglichen.

Im folgenden Kapitel werden die erforderlichen Randbedingungen an die LED-Heterostruktur für Emission unterhalb von 250 nm beschrieben, welche für die Detektion von NO genutzt werden können und der Einfluss der verschiedenen Schichten auf die Effizienzanteile der LED erläutert. Abschließend wird die Ausgangsheterostruktur der LEDs vorgestellt, welche in dieser Arbeit untersucht wurden.

2.1 Erforderliche Randbedingungen der Heterostruktur

Mit der Absicht eine möglichst effiziente UVC LED-Heterostruktur zu entwerfen, soll zunächst die Funktionsweise der einzelnen Schichten beschrieben werden. Dabei gilt es, gewisse Randbedingungen zu erfüllen, welche erforderlich sind, um Emission im UVC Spektralbereich zu ermöglichen. Innerhalb dieser Randbedingungen kann das Design der Heterostruktur verändert werden, um die Effizienz der LEDs zu beeinflussen.

Um die Funktion einer LED zu ermöglichen, ist eine verhältnismäßig einfache Schichtstruktur ausreichend. Neben einem Substrat, welches als Wachstumsgrundlage benutzt wird, sind nur eine n-Seite, eine aktive Zone und eine p-Seite erforderlich. Diese müssen für Emission im UVC Spektralbereich gewissen Anforderungen genügen, welche im Folgenden beschrieben werden.

- Das Substrat wird für das homo- oder heteroepitaktische Wachstum als Träger verwendet. Als Substrat für das Wachstum von AlGaN-Schichten kann bspw. monokristallines AlN und GaN aber auch Saphir, SiC [15, 16] oder Si [17] verwendet werden. Es muss jedoch Absorption innerhalb des Substrats bei der angestrebten Wellenlänge berücksichtigt werden. Soll das Licht der LED durch die Substratrückseite ausgekoppelt werden, so muss dieses für die Emissionswellenlänge möglichst transparent sein.
- Die n-Seite stellt die zum elektrischen Betreiben der LED erforderlichen Elektronen bereit und muss möglichst leitfähig sein. Des Weiteren muss die n-Seite bei Rückseitenemittern transparent für die Zielwellenlänge sein und sollte die vom Substrat vorgegebene Versetzungsdichte (TDD von engl. *threading dislocation density*) beibehalten oder, bei ausreichend hoher Schichtdicke, weiter reduzieren

[18]. Die n-Seite muss zudem die Prozessierung von Kontakten mit geringem Kontaktwiderstand ermöglichen, um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen.

- Die aktive Zone, bestehend aus durch Barrieren getrennte Quantenfilme (QW von engl. *quantum well*), ist der Licht emittierende Teil der LED, in dem die in n- und p-Seite bereitgestellten Ladungsträger rekombinieren. Der Rekombinationsprozess kann dabei strahlend oder nicht-strahlend stattfinden, wobei eine geringe TDD innerhalb der aktiven Zone erforderlich ist, um nicht-strahlende Rekombinationprozesse zu minimieren [19]. Eine weitere wichtige Eigenschaft, welche u.a. durch den Verspannungsgrad und das Design der aktiven Zone beeinflusst werden kann, ist die optische Polarisation des Lichts [20], welche Einfluss auf die Effizienz der LEDs und deren Abstrahlcharakteristik hat.
- Die p-Seite einer LED stellt die erforderlichen Löcher bereit und muss, analog zur n-Seite, möglichst leitfähig sein. Je nach Emitterkonfiguration kann die p-Seite transparent gewählt werden, um das Licht zu extrahieren bzw. an geeigneten Kontakten zu reflektieren [21]. Die Elektronenblockierschicht (EBL von engl. *electron blocking layer*), als Teil der p-Seite, wird dazu genutzt Elektronenleckströme zu blockieren und innerhalb der aktiven Zone einzusperren, wobei die Injektion von Löchern nicht verhindert werden darf. Zusätzlich muss die p-Seite die Kontaktprozessierung, analog zur n-Seite, ermöglichen.

2.2 Einfluss der Schichtstruktur auf die Effizienz

Der Wirkungsgrad einer LED entspricht dem Verhältnis von gewonnener Lichtleistung zur zugeführten elektrischen Leistung. Vernachlässigt man dabei Leistungsverluste durch Kontakt- und Schichtwiderstände, kann man folgende Effizienzen definieren, welche zur Beschreibung der Umwandlung von elektrischem Strom in Licht notwendig sind.

- Die externe Quanteneffizienz (EQE) beschreibt das Verhältnis von emittierten Photonen zur zugeführten Anzahl der Ladungsträgerpaare (Elektronen und Löcher).
- Die Injektionseffizienz (CIE von engl. *carrier injection efficiency*) beschreibt das Verhältnis der Ladungsträger, welche innerhalb der aktive Zone rekombinieren zur Gesamtanzahl der zugeführten Ladungsträger.
- Die interne Quanteneffizienz (IQE) beschreibt das Verhältnis von strahlender Rekombination zur Gesamtanzahl der Rekombinationsprozesse der Ladungsträgerpaare innerhalb der aktiven Zone.
- Die Extraktionseffizienz (LEE von engl. *light extraction efficiency*) beschreibt das Verhältnis der Photonen, welche die Diode verlassen zur Gesamtanzahl der innerhalb der aktiven Zone erzeugten Photonen.

Die EQE einer LED ist folglich das Produkt der drei Teileffizienzen CIE, IQE und LEE. Durch systematische Strukturänderungen kann der Einfluss auf die einzelnen Teileffizienzen untersucht werden. Um die EQE einer LED mit Hilfe des Schichtstrukturdesigns zu beeinflussen, können verschiedene Ansätze verfolgt werden. Dabei ist es von Vorteil, nur kleine Änderungen an der Schichtstruktur iterativ durchzuführen und ihren Einfluss einer der Teileffizienzen zuzuordnen. Dadurch kann ein tiefes Verständnis

für den Einfluss der Schichten und deren Wechselwirkung untereinander gewonnen und das Potential für die verschiedenen Effizienzen ausgeschöpft werden.

Im Folgenden soll auf die einzelnen Teileffizienzen eingegangen werden und der grundsätzliche Einfluss der einzelnen Schichten auf diese beschrieben werden.

2.2.1 Interne Quanteneffizienz

Die IQE, welche die Effizienz der Umwandlung von Elektron-Loch-Paaren in Photonen im QW beschreibt, ist maßgeblich durch die strahlende und die nicht-strahlende Rekombinationsrate bestimmt. Um die IQE zu maximieren, muss der strahlende Anteil erhöht werden sowie der nicht-strahlende Anteil unterdrückt werden.

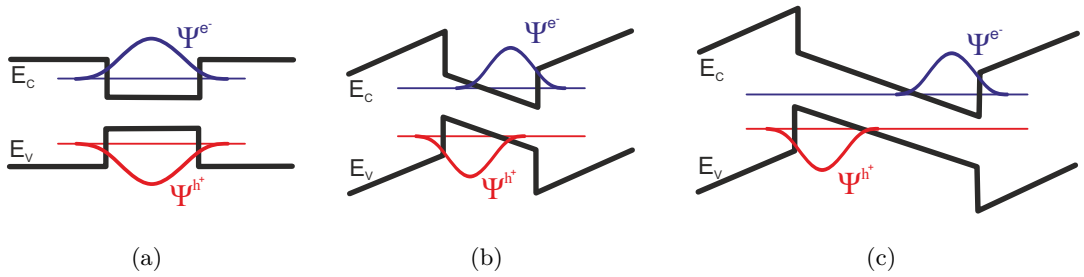


Abbildung 2.1: Schematisches Banddiagramm eines QWs mit endlichen Barrieren ohne Polarisationsfeld (a) und mit Polarisationsfeld für dünne (b) und dicke QWs (c).

Die strahlende Rekombination der Ladungsträger innerhalb der QWs kann durch das ABC-Modell beschrieben werden und ist im Wesentlichen vom Überlapp der Elektron- und Loch-Wellenfunktionen und dem Übergangsmatrixelement bestimmt [22]. Im AlGaN-Materialsystem, welches in Wurzit-Struktur kristallisiert, existieren aufgrund der Symmetrie spontane und piezoelektrische Polarisationsfelder [23, 24]. Durch die Änderung der Polarisationsfelder an Heteroübergängen, wie z.B. vom QW zur Barriere, kommt es zu Grenzflächenladungen, welche in einem elektrischen Feld resultieren. Dieses Feld hat zur Folge, dass sich die Bandstruktur verzerrt (siehe Abbildung 2.1 (a, b)). Das energetische Minimum des Leitungsbandes im QW liegt nicht mehr direkt oberhalb des energetischen Maximums des Valenzbandes. Die Elektron- und Loch-Wellenfunktionen sind folglich von einander separiert und haben einen geringeren Überlapp, wodurch die strahlende Rekombinationsrate reduziert ist. Zudem reduziert sich, aufgrund der Verzerrung der Bandstruktur, der energetische Abstand zwischen Elektron- und Loch-Grundzustand, was in einer Rotverschiebung des emittierten Lichts resultiert. Dieser Effekt wird „quantum-confined Stark effect“ (QCSE) genannt [25]. Grundsätzlich kann der QCSE durch das Heterostrukturdesign beeinflusst werden. Da die Stärke der Polarisationsfelder durch die Grenzflächenladungen beeinflusst ist, können diese durch eine Reduktion des Bandlückenunterschieds zwischen QW und Barriere an der Grenzfläche verringert werden. Die durch das elektrische Feld hervorgerufene Verkippung der Bandstruktur wird reduziert und resultiert in einem stärkeren Überlapp der Wellenfunktionen. Dabei beeinflusst der Bandlückenunterschied zwischen QW und Barriere ebenfalls den Ladungsträgereinschluss innerhalb der QWs. Die Stärke des QCSE kann ebenfalls durch die Dicke der QWs beeinflusst werden. Bei einem konstanten elektrischen Feld reduziert

sich der Überlapp der Elektron- und Loch-Wellenfunktionen mit steigender QW-Dicke, wodurch die strahlende Rekombinationsrate abnimmt und die Rotverschiebung zunimmt (siehe Abbildung 2.1 (c)).

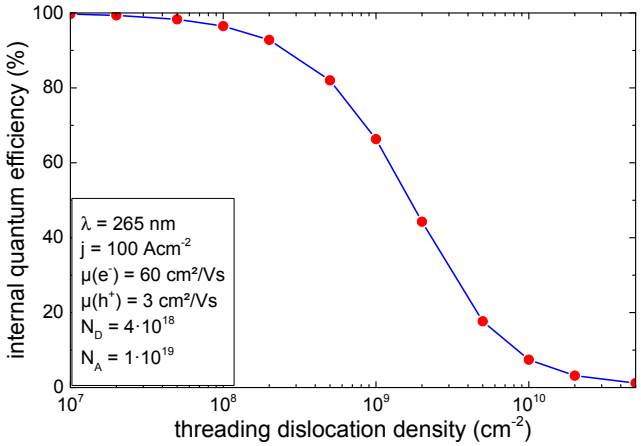


Abbildung 2.2: Simulierte interne Quanteneffizienz einer 265 nm LED aufgetragen über die Versetzungsdichte. (Simulation von M. Guttmann, TU Berlin.)

Nicht-strahlende Rekombinationen innerhalb der QWs sind maßgeblich durch die TDD der Schicht bestimmt [19]. Befinden sich Versetzungen (TD von engl. *threading dislocation*) innerhalb der QWs, so können die Ladungsträger über die innerhalb der Bandlücke existierenden Zustände, welche durch die TDs hervorgerufen werden, nicht-strahlend rekombinieren. Entscheidend für die nicht-strahlende Rekombinationsrate ist, neben der TDD, die Diffusionslänge der Ladungsträger, welche über ihre Diffusivität und ihre Lebensdauer definiert wird [26]. Ist die Diffusionslänge klein gegenüber dem Abstand der TDs, können die Ladungsträger die TDs nicht erreichen bevor sie rekombinieren. Steigt die TDD, erreicht eine größere Anzahl von Ladungsträgern die TDs, wodurch die nicht-strahlenden Rekombinationsrate ansteigt. Der Zusammenhang zwischen IQE und TDD ist in Abbildung 2.2 für QWs mit einer Emissionswellenlänge von 265 nm dargestellt, welcher mit dem Modell nach Karpov *et al.* [27] erstellt wurde. Ebenfalls zu berücksichtigen beim Einfluss der TDD auf die IQE der LED sowie der Diffusion der Ladungsträger in Richtung der TDs ist die Potentiallandschaft der QWs. Durch Fluktuationen in der Zusammensetzung und Schichtdicke kann es zu Lokalisationseffekten kommen [28, 29]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass V-förmige Defekte, welche sich um TDs ausbilden, eine energetische Barriere für die Ladungsträger erzeugen und somit die Diffusion der Ladungsträger in Richtung der TD behindern [30].

2.2.2 Injektionseffizienz

Die CIE ist die am stärksten durch das Heterostrukturdesign beeinflussbare Teileffizienz zur Steigerung der EQE. Sie beschreibt den Anteil der Ladungsträgerpaare, die innerhalb der QWs rekombinieren zur Gesamtanzahl der in die Struktur injizierten Ladungsträgerpaare.

Einer der wesentlichen Verlustmechanismen ist der Elektronenleckstrom in die p-Seite der LED. Um eine möglichst hohe CIE zu erzielen, muss das Design der Heterostuktur der p-Seite entsprechend angepasst werden, um dem Elektronenleckstrom entgegenzu-

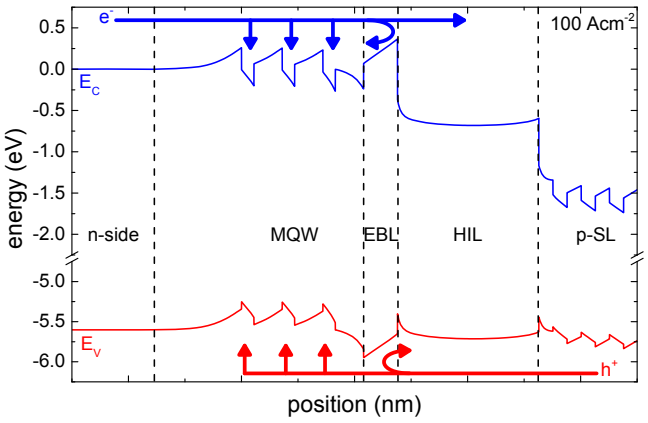


Abbildung 2.3: Bandstruktursimulation einer 235 nm LED-Heterostruktur in Vorwärtsspannung sowie schematisch dargestellter Elektronen- und Lochtransport. (Simulation von M. Guttmann, TU Berlin.)

wirken. Dazu wird zwischen aktiver Zone und p-Seite ein EBL mit größerer Bandlücke als die der Barrieren innerhalb der aktiven Zone eingefügt. In Abbildung 2.3 ist zur Veranschaulichung eine Bandstruktursimulation einer 235 nm LED-Heterostruktur in Vorwärtsspannung sowie schematisch der Elektronen- und Lochtransport dargestellt. Befindet sich innerhalb der LED Struktur kein EBL, können Elektronen, welche nicht von den QWs eingefangen werden, ungehindert in die p-Seite fließen und hier mit Löchern rekombinieren. Dies hat zur Folge, dass weniger Löcher die aktive Zone erreichen und die Anzahl der möglichen strahlenden Rekombinationen innerhalb der QWs abnimmt. Über das ABC-Model beeinflusst die CIE daher auch immer die IQE. Wird in die LED-Heterostruktur ein EBL eingefügt, befindet sich innerhalb des Leitungsbandes eine energetische Barriere, welche den Transport von Elektronen behindert. Diese können die aktive Zone nicht verlassen und müssen hier strahlend oder nicht-strahlend rekombinieren. Der Nachteil an der Nutzung eines EBLs mit großer Bandlücke ist, dass auch im Valenzband eine energetische Barriere für die Löcher entsteht. Will man diesen Effekt möglichst gering halten, muss der EBL p-dotiert werden. Die p-Dotierung innerhalb einer Schicht verschiebt dabei das Fermi-Niveau in Richtung Valenzbandkante [26]. Dies resultiert in einer kleineren energetischen Barriere für Löcher und einer größeren energetischen Barriere für Elektronen. Grundsätzlich bieten Rekombinationsmechanismen außerhalb der QWs, insofern sie strahlend stattfinden, die Möglichkeit, parasitäre Rekombinationsmechanismen anhand ihrer Wellenlänge zu identifizieren und gegebenenfalls Elektronenleckströme zu quantifizieren. Finden die Rekombinationsmechanismen jedoch nicht-strahlend statt, kann eine Änderung der CIE nicht oder schwer von einer Änderung der IQE oder LEE unterschieden werden.

Eine weitere interessante Möglichkeit zur Elektronenblockierung ist die Nutzung einer zusätzlichen Zwischenschicht (IL von engl. *interlayer*) mit großer Bandlücke [31, 32]. Diese hat grundsätzlich den gleichen Effekt wie der EBL, in der Literatur wird der IL jedoch sehr dünn gewachsen. Aufgrund des hohen Al-Gehalts des EBLs ist die Verwendung eines IL mit größerer Bandlücke, wie sie bspw. von Kolbe *et al.* für 290 nm LEDs bei Verwendung eines $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg EBL genutzt wird [33] nicht umsetztbar. Hirayama *et al.* konnte zeigen, dass ein EBL bestehend aus einem Übergitter (SL von engl. *superlattice*) eine erhöhte EQE der LEDs ermöglicht [34]. Des Weiteren kann ein

periodisch veränderliches SL effektiv den Elektronenleckstrom in die p-Seite verhindern, wenn die Struktur als Bragg-Reflektor wirkt, welcher auf die Wellenlänge der Elektronen abgestimmt ist [35, 36]. Ebenfalls kann in die p-Seite der LED-Heterostruktur eine Lochinjektionsschicht (HIL von engl. *hole injection layer*) integriert werden (siehe Abbildung 2.3) mit der Absicht, den energetischen Unterschied zwischen p-Seite und EBL stufenweise zu verringern und so die Lochinjektion zu steigern. Eine möglichst optimale p-Dotierung ist dabei in allen Schichten der p-Seite erforderlich, um das Fermi-Niveau möglichst nah an der Valenzbandkante zu fixieren.

Neben dem effektiven Blockieren von Elektronenleckströmen ist auch das Einfangen der Ladungsträger und der Ladungsträgereinschluss innerhalb der QWs von entscheidender Bedeutung zur Steigerung der CIE. Betrachtet man QWs, welche von Barrieren umgeben sind, so können die innerhalb der QWs eingeschlossenen Ladungsträger die QWs thermisch verlassen. Dieser Effekt ist vor allem vom energetischen Abstand zwischen dem Grundniveau der QWs und der Bandkante der Barrieren sowie der Ladungsträgerdichte innerhalb der aktiven Zone abhängig. Aufgrund der temperaturabhängigen Besetzung der Zustände innerhalb der QWs und Barrieren muss die Barrierenhöhe sehr viel größer als kT gewählt werden, um thermische Depopulation der QWs zu vermeiden [26]. Um den energetischen Abstand der QW-Grundniveaus zur Barrierenbandkante zu erhöhen, kann neben einer Änderung der Barrierenzusammensetzung [37] auch die QW-Dicke erhöht werden, wobei beachtet werden muss, dass dabei ebenfalls die Ladungsträgerdichte und somit die IQE beeinflusst wird.

Bei der Betrachtung der energetischen Höhen, sei es vom QW zur Barrieren, von der Barriere zum EBL oder vom EBL zum HIL, müssen Bandverbiegungen, die aufgrund der Polarisationsfeldänderung und Grenzflächenladungen an den Heteroübergängen entstehen, berücksichtigt werden. Jede Änderung der Zusammensetzung resultiert in einer Verbiegung der Bandstruktur. Betrachtet man bspw. in Abbildung 2.3 die Heteroübergänge von der letzten Barriere zum EBL sowie vom EBL zum HIL, so ist eine starke Verbiegung der Bandkanten zu beobachten. Zum einen entsteht beim Übergang von einer Schicht mit geringem Al-Gehalt zu einer Schicht mit hohem Al-Gehalt (letzte Barriere $\rightarrow$ EBL) ein Potentialminimum im Leitungsband, in welchem sich Elektronen ansammeln können. Bei umgekehrter Reihenfolge (EBL $\rightarrow$ HIL) bildet sich ein Potentialmaximum im Valenzband, in welchem sich Löcher ansammeln. In beiden Potentialvertiefungen gehen folglich Ladungsträger verloren, wodurch die CIE reduziert wird. Einen weiteren Einfluss auf die CIE können Tunneleffekte haben, welche für dünne Schichten bzw. Potentialspitzen berücksichtigt werden müssen. Es steht zur Vermutung, dass eine energetische Spitze im Leitungsband (z.B EBL in Abbildung 2.3) von wenigen Nanometern Dicke kein effektives Blockieren ermöglicht.

Neben dem effektiven Blockieren eines Elektronenleckstroms in die p-Seite der LED-Heterostruktur, muss zur Steigerung der CIE auch die möglichst effiziente Injektion von Löchern ermöglicht werden. Wie zuvor erwähnt, muss dazu die energetische Barriere des EBLs im Valenzband durch optimale Dotierung möglichst gering gehalten werden. Zudem muss eine möglichst große Anzahl an Löchern in der p-Seite bereitgestellt werden. Dies ist zum einen aufgrund der Bildung von Mg-H-Komplexen während des Wachstums und der daraus resultierenden Passivierung der Mg-Akzeptoren schwierig. Durch geeignete Wahl der Aktivierungsbedingungen können diese Mg-H-Komplexe jedoch aufgebrochen werden [38, 39]. Zum anderen steigt die Aktivierungsenergie der

Mg-Akzeptoren mit steigendem Al-Gehalt der Schichten von 125 meV - 200 meV für GaN auf ca. 500 meV für AlN an [40–47]. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die effektive Aktivierungsenergie der Mg-Akzeptoren in (Al)GaN:Mg/Al(Ga)N:Mg-SLs auf wenige 10 meV herabgesetzt werden kann [46–49].

2.2.3 Extraktionseffizienz

Um die Effizienz einer LED zu steigern, müssen nach Möglichkeit alle innerhalb der QWs erzeugten Photonen die Heterostruktur verlassen, d.h. alle Mechanismen, welche dies verhindern, müssen nach Möglichkeit vermieden werden, um die LEE zu maximieren.

Die LEE ist von der Abstrahlcharakteristik und damit der optischen Polarisation der emittierten Strahlung abhängig. Bei transversal magnetisch (TM) polarisiertem Licht liegt der E-Feld Vektor parallel zur c-Richtung, wodurch die Ausbreitung der emittierten Strahlung innerhalb der c-Ebene liegt. Bei transversal elektrisch (TE) polarisiertem Licht liegt der E-Feld Vektor senkrecht zur c-Richtung, wodurch die Ausbreitung senkrecht zur c-Ebene möglich ist [20]. In III-Nitriden gibt es aufgrund der Kristallfeldaufspaltung und Spin-Orbit-Wechselwirkung drei Valenzbänder unterschiedlicher Symmetrie, deren Reihenfolge aufgrund der unterschiedlichen Kristallfeldenergie von GaN = 12,3 meV [50] und AlN = -221 meV [51] von der Zusammensetzung abhängig ist. Die optische Polarisation des emittierten Lichts hängt vom Übergangsmatrixelement sowie den energetischen Abständen der einzelnen Valenzbänder ab, in welche die Ladungsträger vom Leitungsband rekombinieren. Primär ist jedoch das oberste Valenzband für die Rekombination bestimmend, welches für GaN Γ^9-Symmetrie, für AlN Γ^{7+}-Symmetrie aufweist. Zudem ist die Polarisation des Lichts und damit die LEE von der Verspannung der QWs sowie von der QW-Dicke und der Barrierenhöhe abhängig [20, 52].

Neben der Abstrahlcharakteristik sind Reflexion und Absorption innerhalb der LED-Heterostruktur bestimmend für die LEE. In Abhängigkeit von der Wellenlänge der emittierten Strahlung kann man einen Extraktionskegel definieren, bei dem die Photonen nicht der Totalreflektion innerhalb der Heterostruktur unterliegen. Der Öffnungswinkel dieses Extraktionskegels liegt bei etwa 21° (zur c-Achse), d.h. nur $\approx$6,6% des Lichts können durch die Oberseite und Substratrückseite ausgekoppelt werden[1]. Bei einer realistischen LED-Heterostruktur muss zusätzlich beachtet werden, dass sich oberhalb der emittierenden QWs die p-Schichten befinden sowie der p-Kontakt angebracht ist, welcher absorbierend sein kann (Reflektivität $Pd_{250\,nm} \approx 38\%$, Reflektivität $Ni/Au_{250\,nm} \approx 33\%$). Im Idealfall ist der p-Kontakt reflektierend (Reflektivität $Al_{250\,nm} \approx 88\%$)[2] und das zurückgeworfene Licht kann durch die Substratrückseite ausgekoppelt werden, wobei die Absorption innerhalb der QWs und der p-Schichten berücksichtigt werden muss. Aufgrund der geringen Dicke der QWs muss vor allem die Absorption innerhalb der p-Seite der LED berücksichtigt werden, welche aufgrund der limitierten Leitfähigkeit von AlGaN mit hohem Al-Gehalt oftmals eine Bandlücke besitzt, die kleiner ist als die Emissionsenergie der QWs. Zusätzlich muss Absorption an Punktdefekten, welche bspw. bei der Verwendung von monokristallinem AlN im Substrat vorkommen [53], in Betracht gezogen werden.

[1] Simulierte Werte der Lichtextraktion von M. Guttmann, TU Berlin.

[2] Messungen der Reflektivität von M. Guttmann und C. Kuhn, TU Berlin, an Kontakten auf doppelseitig poliertem Saphir.

Möglichkeiten zur Steigerung der LEE finden sich in der Nutzung von geneigten Seitenflächen [54, 55], wodurch auch Licht extrahiert werden kann, welches mit einem Winkel größer dem Totalreflektionswinkel emittiert wird. Weiterhin können strukturierte Substrate genutzt werden, was den Anteil der Photonen erhöht, die nicht in die Heterostruktur zurückreflektiert werden [21]. Zudem finden sich interessante Ansätze zur Steigerung der LEE in der Nutzung von Nano-Pixel-Kontakten [21, 56], welche bei Nutzung einer transparenten p-Seite die Fläche der absorbierenden p-Kontakte minimieren. Dies bietet die Möglichkeit, die Freiräume zwischen den absorbierenden p-Kontakten mit reflektierendem Material zu bedecken und eine gesteigerte Lichtextraktion durch die Substratrückseite zu erzielen.

2.3 Ausgangsheterostruktur

Ausgehend von den zuvor betrachteten Anforderungen an die Heterostruktur einer LED mit Emissionswellenlänge im UVC Spektralbereich und den beschriebenen Effekten von Strukturänderungen auf die Effizienz dieser LEDs soll, als Grundlage für die weiteren Untersuchungen zur Realisierung und Optimierung der LED-Heterostruktur, das in Abbildung 2.4 dargestellte Design genutzt werden. Ausgehend von einem Substrat, folgen eine AlN Pufferschicht, eine Gradientenschicht zum Al-Gehalt der n-Seite, eine n-seitige Si-dotierte AlGaN Stromspreizungsschicht, eine aktive Zone mit Mehrfach-Quantenfilm (MQW von engl. *multiple quantum well*) Struktur inkl. einer ersten dickeren Barriere, ein EBL mit hohem Al-Gehalt zur Reduktion von Elektronenleckströmen, ein HIL zur Optimierung der Lochinjektion, ein p-seitiges AlGaN:Mg/AlGaN:Mg-SL sowie eine p-dotierte GaN Kontaktschicht. Die genauen Zusammensetzungen und Schichtdicken sind in Anhang D aufgelistet.

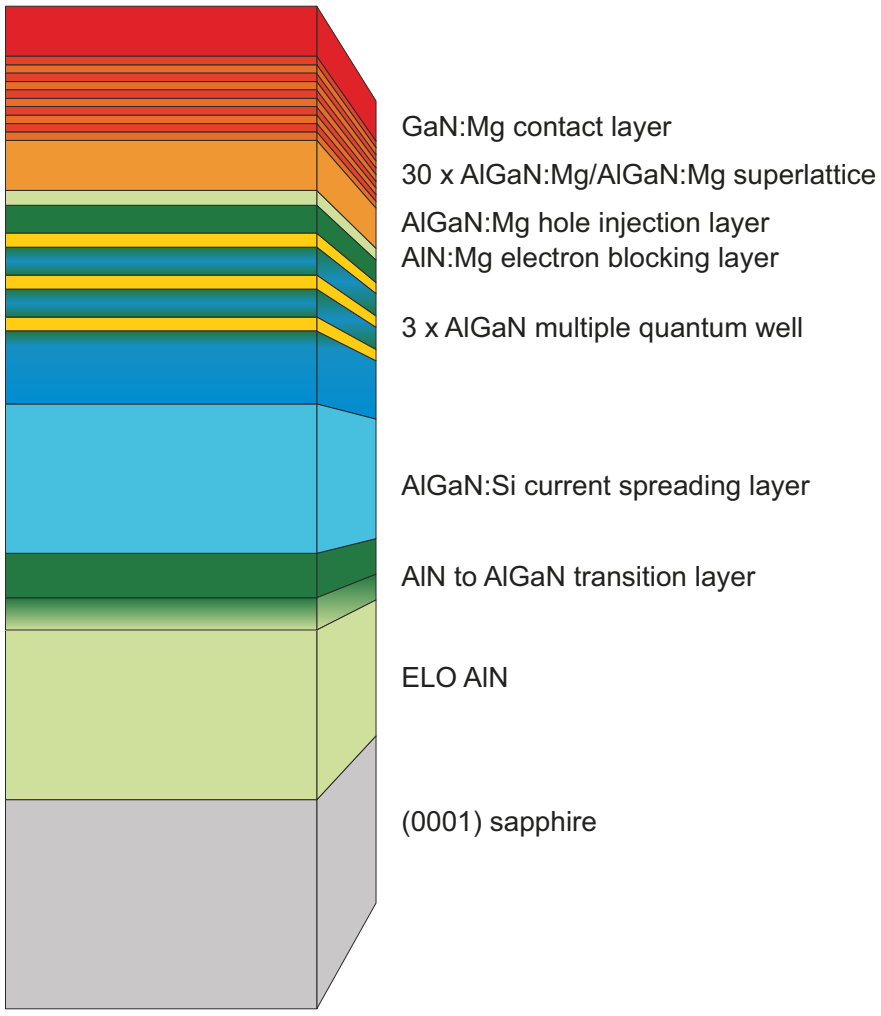


Abbildung 2.4: Schematische Heterostruktur der verwendeten LEDs.

3 Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel wird auf die Grundlagen der metallorganischen Gasphasenepitaxie eingegangen, welche zur Herstellung der Gruppe-III-Nitrid-basierten Einzelschichten und Heterostrukturen verwendet worden ist. Des Weiteren werden die wichtigsten experimentellen Charakterisierungsmethoden vorgestellt, die zur Analyse der strukturellen, elektrischen und elektrooptischen Eigenschaften verwendet wurden.

3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die in dieser Arbeit untersuchten Gruppe-III-Nitrid-basierten Einzelschichten und Heterostrukturen wurden mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie gewachsen. Dazu wurde ein Aixtron 3×2 " CCS (engl. *close-coupled showerhead*) Reaktor genutzt [57]. Die für das Wachstum der AlGaN-Schichten genutzten Gruppe-III-Ausgangsstoffe sind Trimethylaluminium (TMAl), Trimethylgallium (TMGa) und Triethylgallium (TEGa), als Gruppe-V-Ausgangsstoff wurde Ammoniak (NH_3) genutzt. Zudem wurden Silan (SiH_4) als Ausgangsstoff für die Siliziumdotierung und Cyclopentadienylmagnesium (Cp_2Mg) als Ausgangsstoff für die Magnesiumdotierung genutzt. Die verwendeten Ausgangsstoffe werden mit Hilfe eines Trägergases (Stickstoff (N_2) oder Wasserstoff (H_2)) zum Reaktor geleitet, wobei Gruppe-III und Gruppe-V Ausgangstoffe getrennt geführt werden, um Vorreaktionen zu vermeiden. Im Reaktor treffen die Ausgangsstoffe bei typischen Temperaturen zwischen 900°C und 1100°C und einem Reaktordruck zwischen 200 mbar und 600 mbar aufeinander. Dort werden die Ausgangsstoffe pyrolytisch über mehrere komplexe Zwischenprodukte zerlegt [58] und die elementaren Bestandteile (Al, Ga, N, Si, Mg) auf einem Substrat abgeschieden. Als Nebenprodukt der Aufspaltung der Ausgangsstoffe bleibt unter anderem Methan (CH_4) übrig, welches über das Abgassystem aus dem Reaktor abgeführt wird. Eine vereinfachte Reaktionsgleichung für das Wachstum von bspw. AlN lautet dabei: $Al(CH_3)_3 + NH_3 \rightarrow AlN + 3CH_4$. Die auf dem Substrat adsorbierten elementaren Bestandteile können auf der Oberfläche diffundieren bis sie entweder eingebaut werden oder desorbieren. Eine detaillierte Beschreibung der Oberflächenprozesse der Ausgangsstoffe ist von U. W. Pohl [59] dargestellt.

Ein wichtiger Parameter beim Wachstum der kristallinen Schichten ist die Wachstumsrate (GR von engl. *growth rate*). Für die Realisierung von sehr dünnen Schichten im Bereich von einigen Nanometern, wie bspw. die QWs der LEDs, ist es essentiell wichtig, die GR genau zu kennen. Dabei ist die GR der kristallinen Schicht bei kleinen Temperaturen kinetisch limitiert, was bedeutet, dass die Ausgangsstoffe nur teilweise zerlegt werden und damit nicht eingebaut werden können. Werden die Ausgangsstoffe bei ausreichend hohen Temperaturen vollständig zerlegt, ist die GR vor allem über die Menge der angebotenen Ausgangstoffe transportlimitiert. Bei höheren Temperaturen wird die GR thermisch limitiert, da mit steigender Temperatur des Substrats die Desorptionsrate der

Ausgangsstoffe zunimmt [60, 61]. Des Weiteren beeinflussen Gasphasenvorreaktionen der Ausgangsstoffe oberhalb des Suszeptors die GR der Schichten. Durch die Reaktion der Ausgangsstoffe innerhalb der Gasphase können sich AlN Partikel bilden, welche nicht mehr in die Schichten eingebaut werden [58]. Zudem haben solche Produkte die Eigenschaft, ihrerseits weitere Ausgangsstoffe an sich zu binden [62], wodurch der Partialdruck der III-Ausgangsstoffe an der Oberfläche abnimmt. Um solche Reaktion zu vermeiden, können die Wachstumsbedingungen variiert werden, wobei die Flussgeschwindigkeit der Gase erhöht und damit die Aufenthaltsdauer oberhalb des Substrats reduziert werden kann, um Vorreaktionen zu unterbinden. Neben einem geringen Abstand zwischen Gaseinlass und Substrat führen vor allem hohe Gesamtflussmengen des Trägergases sowie ein geringer Druck im Reaktor zu einer kurzen Aufenthaltsdauer. Zudem kann die Konzentration der Ausgangsstoffe durch eine Reduktion der Partialdrücke reduziert werden, um Vorreaktionen zu vermeiden [62]. Die realisierten Schichten wurden stickstoffreich mit Gruppe-V zu Gruppe-III (V/III) Partialdruckverhältnissen zwischen 20 und 5000 gewachsen. Die Ermittlung der GR kann dabei entweder *in situ* mit Hilfe eines Reflektometers (siehe Abschnitt 3.1.1) oder *ex situ* mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie (siehe Abschnitt 3.2.1) geschehen.

Ein weiterer wichtiger Parameter der kristallinen Schichten ist die Zusammensetzung, welche durch die Temperatur, das Gruppe-III-Angebot und durch Gasphasenvorreaktionen beeinflusst wird. Zudem wird die resultierende Verteilung der Gruppe-III Elemente (Al, Ga) durch die Diffusionslängen und Desorptionsraten der Ausgangsstoffe an der Oberfläche bestimmt. Grundsätzlich besitzen Al-Adatome auf (0001) AlN eine geringere Diffusionslänge und geringere Desorptionsrate im Vergleich zu Ga-Adatomen [63], was in einer verstärkten Einbauwahrscheinlichkeit der Ga-Adatome an Makrostufen [64] und damit zu galliumreichen Gebieten führt. Diese Inhomogenitäten gilt es zu vermeiden, um homogene Schichten zu realisieren. Die Bestimmung der Zusammensetzung kann *ex situ* mittels hochauflösender Rötgendiffraktometrie (siehe Abschnitt 3.2.1) oder Transmissionsspektroskopie (siehe Abschnitt 3.2.2) durchgeführt werden.

3.1.1 *In situ*-Charakterisierung

Während des Wachstums der kristallinen Schichten wird die GR mit Hilfe eines *in situ* Reflektometers (951 nm, 633 nm und 406 nm) bestimmt. Durch konstruktive Interferenz an den Grenzflächen kann die Schichtdicke d mit Hilfe von $2nd = m\lambda$ ermittelt werden, wobei n der wellenlängenabhängige Brechungsindex, m ein ganzzahliges Vielfaches und λ die genutzte Wellenlänge ist. Anhand der Schichtdicke und der Wachstumszeit kann die GR ermittelt werden. Zudem liefert die *in situ* Reflektometrie Informationen über die Homogenität der Schichten und die Oberflächenrauhigkeit. Ist die Amplitude der Schichtdickenoszillationen sowie die mittlere Reflektivität zeitlich konstant, kann darauf geschlossen werden, dass die Schicht homogen wächst und nicht aufraut. Nimmt die mittlere Reflektivität bei konstanter Amplitude ab, findet eine Aufrauung der Oberfläche statt. Bei konstanter mittlerer Intensität und zeitlich reduzierter Amplitude kann auf eine inhomogene Schichtdicke oder lokal unterschiedliche Brechungsindizes geschlossen werden, welche durch Zusammensetzungsinhomogenitäten hervorgerufen werden [65]. Zudem kann die emissivitätskorrigierte Oberflächentemperatur des Suszeptors mit einem Pyrometer und die Waferkrümmung mit einem Krümmungssensor (Epi-Curve-TT

[65]) gemessen werden. Zur Bestimmung der Suszeptoroberflächentemperatur wird die emittierte Wärmestrahlung bei 951 nm gemessen. Mit Hilfe der Reflektionsmessungen kann die Emissivität und daher die akkurate Suszeptortemperatur bestimmt werden [65]. Für die Messung der Waferkrümmung wird ein Epi-Curve-TT Krümmungssensor verwendet. Dabei werden zwei parallele Laserstrahlen auf die Probenoberfläche gelenkt und der Abstand der beiden reflektierten Strahlen gemessen. Verkrümmt sich der Wafer konkav, rücken die beiden Reflektionen am Detektor weiter zusammen, verkrümmt er sich konvex, rücken die Reflektionen weiter auseinander.

3.2 Strukturelle und elektrooptische Analysemethoden

Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Methoden vorgestellt, welche zur Analyse der strukturellen und elektrooptischen Eigenschaften der realisierten kristallinen Schichten und Heterostrukturen genutzt wurden.

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Hochauflösende Röntgendiffraktometrie (HRXRD von engl. *high resolution X-ray diffractometry*) wird zur Analyse der Gitterkonstanten von Einzelschichten und Heterostrukturen genutzt. Aus den Gitterkonstanten kann zudem der Verspannungszustand der Schichten sowie die Zusammensetzung ermittelt werden. Des Weiteren kann mittels HRXRD die TDD abgeschätzt und die Schichtdicke bestimmt werden. Dazu wurde ein Phillips X-Pert Pro 3040/60 Röntgendiffraktometer genutzt, welches die Cu-k_{α_1}-Linie mit $\lambda = 0{,}15406\,\text{nm}$ nutzt. Zur Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung wurde ein offener Detektor sowie ein Detektor mit einem Analysatorkristall verwendet.

Ein vereinfachter Ansatz zur Bestimmung der Zusammensetzung wurde mit einer symmetrischen ω-2θ-Messung des (0002) Reflexes durchgeführt. Dabei wird unter der Annahme einer linearen Änderung des Netzebenenabstandes mit der Zusammensetzung (Vegard´sches Gesetz) die Zusammensetzung der Schichten bestimmt. Zur Auswertung wurde die Software „X-Pert Epitaxy“ genutzt [66]. Dabei wird eine Simulation des Röntgendiffraktogramms für eine gegebene Schichtstruktur iterativ verändert bis diese dem gemessenen Röntgendiffraktogramm gleicht. Zur Ermittlung der Zusammensetzung muss dabei der Verspannungszustand der Schicht bekannt sein bzw. angenommen werden.

Ist die Verspannung der Schichten unbekannt, müssen die a- und c-Gitterkonstanten vermessen werden. Dazu wurden reziproke Gitterkarten (RSM von engl. *reciprocal space map*) nahe des AlN ($10\bar{1}5$) Reflexes aufgenommen. Der Netzebenenabstand d_{hkl} eines hexagonalen Gitters ist durch Gleichung (3.1) gegeben [67], wobei hkl die Miller´schen Indizes sind.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{3.1}$$

Durch Nutzung der Laue-Bedingung $q = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ ergeben sich aus den reziproken Gittervektoren q_x und q_z die a- und c-Gitterkonstanten zu:

$$a = \frac{4\pi \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{q_x \cdot \sqrt{3}}$$
$$c = \frac{2\pi l}{q_z}$$

Unter der Annahme von biaxial verspannten Schichten gilt der in Gleichung (3.2) gegebene Zusammenhang der zusammensetzungsabhängigen Verzerrung $\epsilon_{xx}(x)$ senkrecht zu [0001] und $\epsilon_{zz}(x)$ parallel zu [0001].

$$\begin{aligned} \epsilon_{zz}(x) &= -\frac{C_{13}(x)}{C_{33}(x)}\epsilon_{xx}(x) \\ \epsilon_{xx}(x) = \epsilon_{yy}(x) &= \frac{a - a_0(x)}{a_0(x)} \\ \epsilon_{zz}(x) &= \frac{c - c_0(x)}{c_0(x)} \end{aligned} \tag{3.2}$$

Die analytische Lösung von Gleichung (3.2) liefert, nach Anwendung des Vagard´schen Gesetzes auf die Referenz-Gitterkonstanten $a_0(x)$ und $c_0(x)$ sowie die Elastizitätsmodule $C_{13}(x)$ und $C_{33}(x)$, die Zusammensetzung x [68]. Das Einsetzen der ermittelten Zusammensetzung x in die Verzerrungstensoren $\epsilon_{xx}(x)$ und $\epsilon_{zz}(x)$ liefert den Verspannungsgrad. In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Literaturwerte aufgelistet.

Tabelle 3.1: Literaturwerte der verwendeten Parameter für AlN und GaN [14, 69, 70].

	AlN	GaN
a_0 (Å)	$3{,}112 \pm 0{,}0005$	$3{,}189 \pm 0{,}0005$
c_0 (Å)	$4{,}982 \pm 0{,}0005$	$5{,}185 \pm 0{,}0005$
C_{13} (GPa)	$98{,}9 \pm 3{,}5$	106 ± 20
C_{33} (GPa)	$388{,}5 \pm 10$	398 ± 20

Um die TDD der Schichten mittels HRXRD zu bestimmen, kann basierend auf dem Mosaikblockmodell [71] der Anteil der Schraubenversetzungen (SD von engl. *screw-type dislocation*) und Stufenversetzungen (ED von engl. *edge-type dislocation*) über die ω-Halbwertsbreite (FWHM von engl. *full width at half maximum*) α eines symmetrischen (0002) Röntgenreflexes und β eines asymmetrischen ($30\bar{3}2$) Röntgenreflexes in schiefsymmetrischer Messgeometrie mit Hilfe der Gleichungen (3.3) (Schraubenversetzungsdichte N_{SD}) [72] und (3.4) (Stufenversetzungsdichte N_{ED}) [73] ermittelt werden. Dazu wurde jeweils der Burgersverktor $\vec{b}_s = [0001]$ bzw. $\vec{b}_e = <11\bar{2}0>$ von GaN verwendet. Grundsätzlich müsste je nach Zusammensetzung der Schicht der Burgersvektor über das Vegard´sche Gesetz angepasst werden. Die Abweichung der lateralen und vertikalen Gitterkonstanten von GaN und AlN ergeben jedoch nur geringe Fehler der ermittelten TDD von $\leq 5\%$.

$$\begin{aligned} N_{\mathrm{SD}} =& \frac{\alpha^2_{(0002)}}{4,35 \cdot b_s^2} = \alpha^2_{(0002)} \cdot 8,55 \cdot 10^{13}\mathrm{cm}^{-2} \\ b_s^2 =& 5,185\,\text{Å} \end{aligned} \tag{3.3}$$

$$\begin{aligned} N_{\mathrm{ED}} =& \frac{\beta^2_{(30\bar{3}2)}}{4,35 \cdot b_e^2} = \beta^2_{(30\bar{3}2)} \cdot 2,26 \cdot 10^{14}\mathrm{cm}^{-2} \\ b_e^2 =& 3,189\,\text{Å} \end{aligned} \tag{3.4}$$

Die Bestimmung der Schichtdicke d kann mittels HRXRD durch symmetrische ω-2θ-Messungen nahe des AlN (0002) Reflexes durchgeführt werden. Aus dem Abstand der Schichtdickenoszillationen („Fringes“) kann über Gleichung (3.5) die Schichtdicke bestimmt werden, wobei ω_1 und ω_2 die Winkelpositionen zweier Fringes n_1 und n_2 und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist [74]. Dies ist jedoch nur für Schichtdicken $\leq 150\,\mathrm{nm}$ gut möglich, da die Fringes ansonsten sehr eng zusammen liegen und nicht mehr separiert werden können.

$$d = \frac{(\mathrm{n}_1 - \mathrm{n}_2)\lambda}{2(\sin\omega_1 - \sin\omega_2)} \tag{3.5}$$

3.2.2 Transmissionsspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit die Zusammensetzung der kristallinen Schichten zu bestimmen, ist die Vermessung der Absorptionskante des Materials. Dazu wurde ein Shimadzu UV-260 Transmissionsspektrometer genutzt [75], welches über eine Deuterium- und eine Halogenlampe verfügt. Das monochromatisierte Licht durchläuft eine Probe, wird von einem Photomultiplier detektiert und die Intensität zu einem Referenzstrahlengang ohne Probe verglichen. Die Absorptionskante des Materials wurde in dieser Arbeit über das Auftragen von $\alpha d = -\ln T = -\ln(I/I_0)$ über die Photonenenergie E und Bestimmen des Schnittpunktes der linearen Extrapolation von αd mit dem Untergrundniveau (E_{AlGaN}) ermittelt. Die Zusammensetzung ergibt sich aus Gleichung (3.6).

$$E_{\mathrm{AlGaN}} = x \cdot E_{\mathrm{AlN}} + (1-x) \cdot E_{\mathrm{GaN}} - x \cdot (1-x) \cdot b \tag{3.6}$$

Da die Absorptionskante von der Verspannung der Schichten abhängt, wurden für vollverspannte Proben mit einem hohen Al-Gehalt von $x \geq 0{,}6$ Kalibrierungen anhand von HRXRD-Messungen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die grün gekennzeichneten Kreise wurden dabei nicht zum Annähern der Daten verwendet, da diese Proben deutliche Zeichen von Relaxation aufwiesen. Es ergeben sich die Absorptionsenergien $E_{\mathrm{AlN}} = 6{,}021\,\mathrm{eV}$ und $E_{\mathrm{GaN}} = 3{,}826\,\mathrm{eV}$ bei einem Bowingparameter von $b = 1{,}224\,\mathrm{eV}$. Es ist jedoch auch gut zu erkennen, dass im Bereich zwischen $x = 0{,}6$ und $x = 1$ alle Annäherungen mit Gleichung (3.6) gleichermaßen gut mit den Messwerten übereinstimmen.

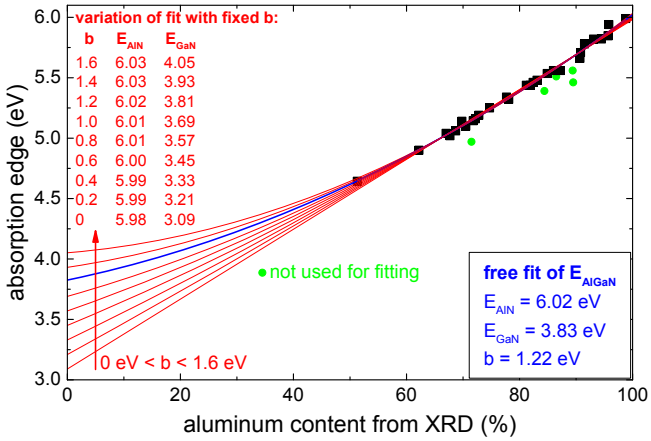


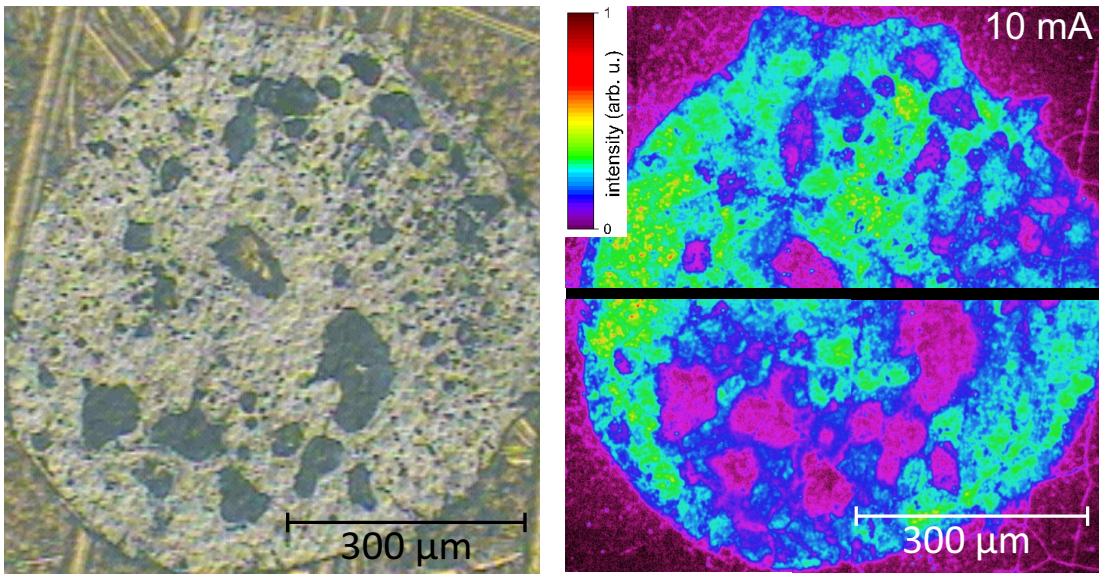
Abbildung 3.1: Absorptionskante aus Transmissionsmessungen aufgetragen über den mittels HRXRD bestimmten Al-Gehalt.

3.2.3 Elektrolumineszenzspektroskopie

Eine der wichtigsten Analysemethoden zur Charakterisierung der LED-Heterostrukturen ist die Elektrolumineszenzspektroskopie (EL). Dabei werden an n-Seite und p-Seite elektrische Kontakte angebracht, über welche die Ladungsträger in die Heterostruktur injiziert werden. Das Licht, welches die Heterostruktur verlässt, wird mit Hilfe einer Glasfaser zu einem Spektrometer geleitet und spektral analysiert oder von einer großflächigen Si-Photodiode detektiert. Dabei sind sowohl die Photodiode als auch das Spektrometer kalibriert. Um die spektrale Leistungsdichte der LEDs bei verschiedenen Wellenlängen korrekt zu bestimmen, wird der mittels Photodiode gemessene Photostrom entsprechend der Kalibrierungen auf das Spektrum verteilt und in spektrale Leistungsdichte umgerechnet. Die Integration der spektralen Leistungsdichte ergibt die Gesamtleistung der LED. Des Weiteren ist es möglich die Leistung verschiedener spektraler Anteile zu separieren. Dazu werden die Spektren mit mehreren Gauß-Funktionen angenähert und diejenigen spektralen Anteile, welche von Interesse sind, integriert.

Um nach der Epitaxie ein möglichst schnelles Ergebnis zu erhalten, werden Indium-Punkt-Schnelltests durchgeführt. Dabei werden kleine In-Punkte (ca. 500 µm im Durchmesser) auf die Epitaxieoberfläche als p-Kontakt gedrückt. Damit die Oberfläche für spätere Prozessierbarkeit nicht bzw. nur minimal beschädigt wird, wird die Oberfläche am Rand des Wafers leicht eingeritzt und der n-Kontakt aufgedrückt, um somit den Kontakt zur freiliegenden n-Seite zu realisieren. Diese Methode bietet schnelle Resultate bei der Bestimmung der spektralen Verteilung sowie der Ausgangsleistung. Aussagen über die Betriebsspannung können jedoch nicht getroffen werden, da die Kontakte sehr hohe Widerstände mit deutlichem Schottky-Verhalten aufweisen. Aufgrund des hohen p-Schichtwiderstands fließt der Strom lateral durch die n-Seite bis zur Position des p-Kontakts und anschließend über den pn-Übergang zum p-Kontakt.

In Abbildung 3.2 sind eine Lichtmikroskopieaufnahme (a) sowie die Lumineszenzverteilung (b) eines In-Punktes einer 305 nm LED bei 10 mA gezeigt, die durch die polierte Rückseite des Saphir-Substrats aufgenommen wurden. Es ist ersichtlich, dass der In-Punkt den Halbleiter nicht flächig kontaktiert und Lufteinschlüsse aufweist. An diesen Stellen ist keine Lumineszenz zu beobachten. Zudem leuchten einige Stellen der kontak-



(a) (b)

Abbildung 3.2: Lichtmikroskopieaufnahme (a) und Lumineszenzverteilung bei 10 mA (b) eines In-Punkt-Schnelltests einer 305 nm LED. (Mikroskopie- und EL-Aufnahmen von J. Glaab, FBH Berlin. Wachstum der LED von J. Enslin, TU Berlin.)

tierten Fläche wesentlich stärker (gelb-rote Stellen am linken Rand), was auf einen guten elektrischen Kontakt und damit verbunden eine höhere Stromdichte hinweist. Trotz des nicht-idealen Verhaltens konnte festgestellt werden, dass die spektrale Verteilung der LED-Heterostrukturen sowie die Ausgangsleistung mit später durchgeführten Messungen an prozessierten LEDs in guter Übereinstimmung sind und der In-Punkt-Schnelltest für die Charakterisierung geeignet ist.

Ein Teil der LED-Heterostrukturen wurde prozessiert, um eine homogene Emissionsverteilung und Stromdichte zu erzielen sowie Aussagen über die Betriebsspannungen zu erhalten. Dazu wurden V-basierte n-Kontakte [76] und Pd-basierte p-Kontakte photolithographisch aufgebracht. Die erreichten Kontaktwiderstände liegen dabei im Bereich von $1 \times 10^{-2}\,\Omega\mathrm{cm}^2$ für n-Kontakte und $1 \times 10^{-1}\,\Omega\mathrm{cm}^2$ für p-Kontakte [37]. Im Vergleich zu Kontaktwiderständen auf GaN sind die erreichten Werte um ca. drei Größenordnungen höher ($1 \times 10^{-5}\,\Omega\mathrm{cm}^2$ auf n-GaN [77], $1 \times 10^{-4}\,\Omega\mathrm{cm}^2$ auf p-GaN [78]), was im hohen Al-Gehalt der Proben von $\geq 80\%$ und der damit verbundenen großen Bandlücke begründet liegt [37]. Nach der Prozessierung der n- und p-Kontakte wurde teilweise eine Vereinzelung der LEDs mittels Laser-scribing von der Rückseite und anschließendem Brechen vorgenommen. Die vereinzelten LED-Chips wurden mit SnAu in Flip-Chip Montage auf keramische AlN Submounts aufgebracht und in TO-Gehäuse (von engl. *transistor outline*) verdrahtet [37]. Dies bietet eine verbesserte Wärmeabfuhr im Vergleich zu Messungen ohne Vereinzelung und Montage. Zudem kann über eine geeignete Geometrie und Materialwahl des TO-Gehäuses sowie durch Verkapselung mit UV transparentem Silikon [79] die Lichtextraktion gesteigert werden.

In den folgenden Kapiteln werden die unterschiedlichen Stadien der LEDs in den EL-Messungen als „on-wafer, In-dot“, „on-wafer“ und „flip-chip“ gekennzeichtet.

3.3 Elektrische Charakterisierungsmethoden

Die elektrischen Eigenschaften eines Materials lassen sich durch den spezifischen Widerstand ρ bzw. die Leitfähigkeit σ, die Ladungsträgerdichte im Leitungsband n (bzw. p im Valenzband für p-dotiertes Material), die Elementarladung e und die Ladungsträgerbeweglichkeit μ beschreiben. Im Folgenden wird ausschließlich n-dotiertes Material betrachtet. Es gilt der in Gleichung (3.7) gegebene Zusammenhang der Materialparameter [80].

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{en\mu} \tag{3.7}$$

Der spezifische Widerstand hängt bei den vorliegenden Proben stark von der Ladungsträgerdichte n ab, welche durch die Dichte und die Besetzung der elektronischen Niveaus der Probe bestimmt ist. Die Bestimmung der Ladungsträgerdichte und der Besetzung der elektronischen Niveaus wird in Abschnitt 3.3.3 und 3.3.4 beschrieben.

Zur Analyse der elektrischen Eigenschaften wurden kontaktlose Widerstandsmessungen (CRM von engl. *contactless resistivity measurements*), Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw, Hall-Effekt-Messungen sowie Messungen der Elektronenspinresonanz durchgeführt.

3.3.1 Kontaktlose Widerstandsmessungen

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ einer Schicht wurde CRM bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurde ein M-RES 2000 verwendet [81], welches Widerstände bis $100000\,\Omega/\square$ vermessen kann. Dabei werden durch einen Hochfrequenz-Generator Wirbelströme innerhalb der leitfähigen Schichten der Probe induziert und der Leistungsverlust am Hochfrequenz-Generator detektiert. Dieser Leistungsverlust ist dabei proportional zur Leitfähigkeit der Schicht. Details zum Funktionsprinzip sind in [82] und [83] nachzulesen. Aus dem ermittelten Flächenwiderstand $\mathrm{R}_\square = \rho/d$ kann mit Hilfe der Schichtdicke der spezifische Widerstand bestimmt werden.

3.3.2 Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw

Eine weitere Methode zur Bestimmung des spezifischen Widerstands ist die Methode nach Van-der-Pauw [84]. Dabei wird bei einer beliebig geformten Probe ohne Löcher und mit vier Kontakten an den Rändern der Spannungsabfall zwischen zwei benachbarten Kontakten gemessen, welcher bei Stromfluss an den gegenüberliegenden anderen beiden Kontakten auftritt. Dabei gilt nach Van-der-Pauw für den spezifischen Widerstand ρ Gleichung (3.8), wobei für R_{vertikal} und $R_{\mathrm{horizontal}}$ die gemittelten Widerstände der möglichen Iterationen verwendet werden. Um Gleichung (3.8) zu lösen, wird ein iteratives Verfahren genutzt.

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{\mathrm{vertikal}}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{\mathrm{horizontal}}\right) = 1 \tag{3.8}$$

Die Proben wurden mittels Photolithographie mit V-basierten n-Kontakten [76], vergleichbar mit den n-Kontakten der LEDs, versehen und in 5,8 mm × 5,8 mm große Teilstücke zerlegt. Dabei befinden sich die 0,4 mm × 0,4 mm großen Kontakte 0,3 mm vom Rand der Probe entfernt. Zusätzlich wurden auf die V-basierten Kontakte In-Punkte gedrückt. Die temperaturabhängigen Messungen des Widerstands wurden in einem Temperaturbereich zwischen 300 K und 720 K innerhalb eines Helium-gespülten Hitzeschildes durchgeführt. Anhand des temperaturabhängigen Verlaufs des spezifischen Widerstands kann nach Nakarmi *et al.* [85] die Aktivierungsenergie der Störstellen mit Hilfe von Gleichung (3.9) bestimmt werden. Diese berücksichtigt jedoch weder die Änderung der Mobilität der Ladungsträger für verschiedene Temperaturen noch die Fermi-Statistik der Elektronen. Sie lässt jedoch eine Abschätzung der Aktivierungsenergie zu, selbst wenn Hall-Effekt-Messungen nicht möglich sind. Die Erfahrung zeigt, dass die ermittelten Aktivierungsenergien vergleichbare Ergebnisse zu Hall-Effekt-Messungen liefern und Trends wiedergeben.

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + C \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{k_B \cdot T}\right)} \tag{3.9}$$

3.3.3 Hall-Effekt-Messungen

Hall-Effekt-Messungen werden verwendet, um die Ladungsträgerdichte n in AlGaN:Si zu bestimmen. Die Grundlagen des Hall-Effekts sowie des temperaturabhängigen Verhaltens der Ladungsträgerdichte sind in H. Ibach und H. Lüth [80] beschrieben. Ausgehend von Ladungsträgerneutralität $n = N_{\mathrm{D}^+} - N_{\mathrm{A}^-}$ für einen teilweise kompensierten Halbleiter sowie unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen effektiven Zustandsdichte N_{C} (Gleichung (3.10)) ist nach Schubert [86] die Ladungsträgerdichte im Leitungsband gegeben durch Gleichung (3.11). Die effektive Masse m^* in N_{C} wurde je nach Zusammensetzung zwischen der effektiven Masse von GaN $m^*_{\mathrm{GaN}} = 0{,}2\, m_0$ [87] und AlN $m^*_{\mathrm{AlN}} = 0{,}4\, m_0$ [88] linear interpoliert.

$$N_{\mathrm{C}} = 2\left(\frac{2\pi m^* k_{\mathrm{B}} T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.10}$$

$$\begin{aligned} n = &-\frac{1}{2}\left(N_{\mathrm{A}} + \frac{N_{\mathrm{C}}}{2} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\mathrm{d}}}{k_{\mathrm{B}} T}\right)\right) \\ &+ \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\left(N_{\mathrm{A}} + \frac{N_{\mathrm{C}}}{2} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\mathrm{d}}}{k_{\mathrm{B}} T}\right)\right)^2 + 2N_{\mathrm{C}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\mathrm{d}}}{k_{\mathrm{B}} T}\right)(N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}})} \end{aligned} \tag{3.11}$$

Zur Bestimmung der Donatordichte N_{D}, der Akzeptordichte N_{A} und der Aktivierungsenergie E_{d} wurde die Ladungsträgerdichte n in einem Temperaturbereich zwischen 300 K und 720 K gemessen. Die Probengeometrie ist dieselbe, welche für die Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw verwendet wurde. Zwei Magnetfeldspulen, die ein magnetisches Feld von 1 T erzeugen sowie Messströme zwischen 10 µA und 100 µA wurden verwendet. Die temperaturabhängige Ladungsträgerdichte wurde mit Gleichung (3.11) mit der Methode der kleinsten Quadrate angenähert. Dabei muss beachtet

werden, dass sich die Parameter N_D, N_A und E_d gegenseitig beeinflussen, wodurch die ermittelten Werte einer gewissen Ungenauigkeit unterliegen. Der Fehler beim Bestimmen dieser Werte ist in der Auswertung der Daten angegeben.

3.3.4 Elektronenspinresonanz

Eine weitere Möglichkeit elektrische Eigenschaften eines Halbleiters, im Speziellen die energetische Lage des Donators sowie die Aktivierungsenergie, zu bestimmen, sind Messungen der Elektronenspinresonanz (EPR von engl. *electron paramagnetic resonance*).

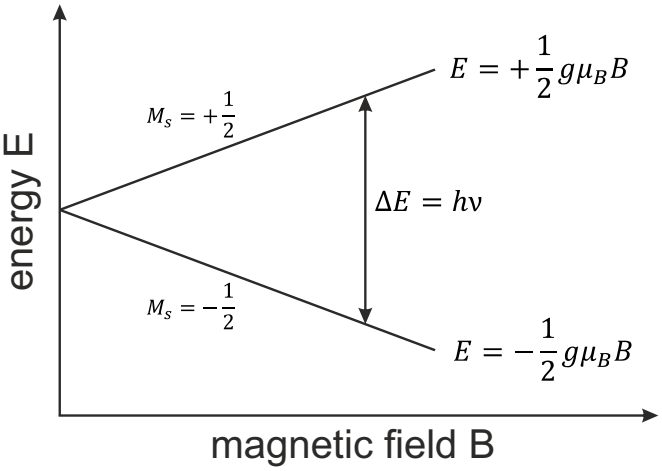


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Aufspaltung eines elektronischen Zustands im Magnetfeld. (Skizze in Anlehnung an J. A. Weil und J. R. Bolton [89].)

Aufgrund des Zeeman-Effektes [90] spalten sich Energieniveaus eines elektronischen Zustands mit einem magnetischen Moment M, welches durch den Bahndrehimpuls M_L und den Spin M_S der Elektronen hervorgerufen wird, in einem Magnetfeld auf. In vielen Fällen ist dabei der Bahndrehimpuls unterdrückt, wodurch das gesamte magnetische Moment aus dem Spin resultiert [91]. Die Aufspaltung eines Energieniveaus ΔE in Abhängigkeit vom Magnetfeld B ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt und durch Gleichung (3.12) gegeben [89], wobei g der Landé-Faktor (≈ 2) und $\mu_\mathrm{B} = \frac{e}{2m_\mathrm{e}}\hbar$ das Bohr´sche Magneton ist.

$$E = g\mu_B B M_\mathrm{S} \tag{3.12}$$

Ist der elektronische Zustand durch ein ungepaartes Elektron besetzt ($M_\mathrm{S} = \pm\frac{1}{2}$), kann ein Photon mit der Energie $\Delta E = \mathrm{h}\nu = \mathrm{g}\mu_\mathrm{B} B$ einen Übergang zwischen beiden Niveaus induzieren. Die theoretischen Grundlagen von EPR sind in [89] beschrieben.

Für die untersuchten $\mathrm{Al}_x\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{N}$:Si Proben werden vier elektronische Konfigurationen des Si-Donators berücksichtigt, welche bereits in der Literatur beobachtet wurden [91]. Dabei kann es, je nach elektronischem Zustand, zu einer Verschiebung der Gitterpositionen der Atome kommen, wie in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt ist. Der neutrale Ladungszustand d^0 (Abb. 3.4 (b)) des Si-Atoms besitzt ein schwach gebundenes Elektron. Dieser Zustand ist mittels EPR detektierbar, da im Magnetfeld genau ein Elektron durch Absorption eines Photons vom energetisch niedrigeren Zustand auf den energetisch höheren Zustand wechseln kann. Wird das schwach gebundene Elektron des Donators thermisch ionisiert, wandelt sich der neutrale Ladungszustand d^0 in einen ionisierten

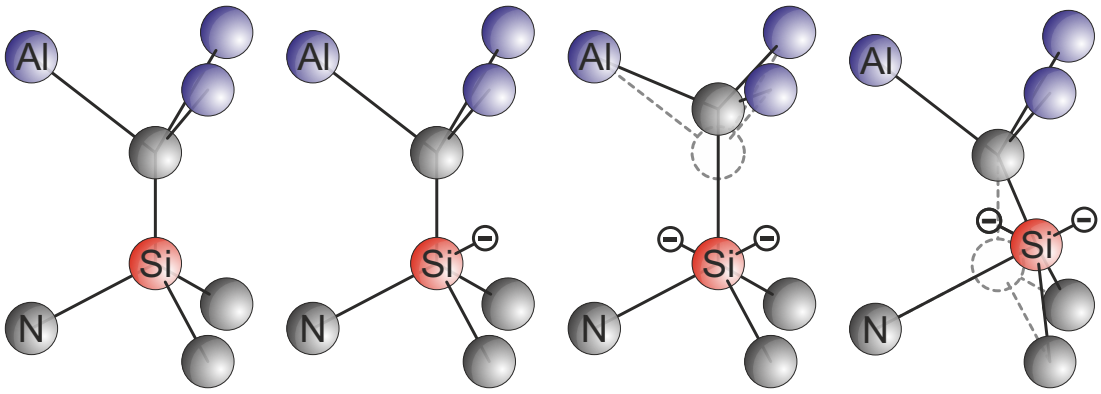


Abbildung 3.4: Schematische Gitterposition sowie Anzahl der schwach gebundenen Elektronen von Silizium in AlGaN für verschiedene elektronische Konfigurationen. Ionisierter Donator d^+ (a), neutraler Ladungszustand d^0 (b), stabiles DX-Zentrum DX^- (c) und metastabiles DX-Zentrum $DX(2)^-$ (d). (Skizze in Anlehnung an Silvestri et al. [92].)

Donator d^+ um (Abb. 3.4 (a)). Des Weiteren werden DX-Zentren berücksichtigt. Ein DX-Zentrum entsteht, wenn ein Si-Atom durch den Einfang eines zweiten Elektrons sowie durch eine Gitterverschiebung mehr Energie gewinnen kann als durch die Coulombabstoßung der beiden Elektronen aufgebaut wird (Abb. 3.4 (c)). Dabei wandeln sich zwei Donatoren im neutralen Ladungszustand d^0 in ein DX-Zentrum DX^- und einen ionisierten Donator d^+ um. Es gilt: $2\,d^0 \rightarrow d^+ + DX^-$. Zudem konnte Trinh *et al.* [93] zeigen, dass der Si-Donator in AlGaN einen weiteren DX-Zustand $DX(2)^-$ besitzt, welcher von Silvestri *et al.* theoretisch vorhergesagt wurde [92]. Dieser wird durch eine abweichende Gitterverschiebung hervorgerufen (Abb. 3.4 (d)) und ist ebenfalls mit zwei Elektronen besetzt. Dieser Zustand ist energetisch metastabil, das heißt, er kann nur unterhalb einer kritischen Temperatur aufrecht gehalten werden. Weder der stabile und metastabile DX-Zustand noch der ionisierte Donator sind mittels EPR messbar, da das magnetische Moment $M_S = 0$ ist.

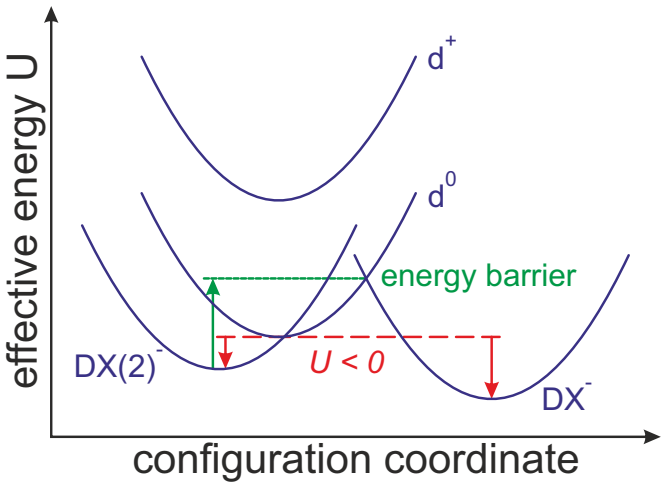


Abbildung 3.5: Schematisches Konfigurationskoordinatendiagramm von Silizium in AlGaN als ionisierter Donator d^+, neutraler Ladungszustand d^0, stabiles DX-Zentrum DX^- und metastabiles DX-Zentrum $DX(2)^-$.

In Abbildung 3.5 ist schematisch das Konfigurationskoordinatendiagramm der vier betrachteten elektronischen Konfigurationen des Siliziums dargestellt. Die effektive Energie U der beiden möglichen DX-Zentren ist nach Einfangen eines zweiten Elektrons negativ [94]. Zudem muss berücksichtigt werden, dass es in Abhängigkeit der Konfigurationskoordinate zur Ausbildung einer energetischen Barriere zwischen den Zuständen kommen kann. Diese Energiebarriere verhindert unterhalb einer kritischen Temperatur einen Wechsel zwischen den verschiedenen elektronischen Konfigurationen ($d^0 \rightarrow DX^-$ und $DX(2)^- \rightarrow DX^-$) trotz einer energetisch günstigeren Lage des DX^--Zustands. Für die Gesamtheit der Donatoren folgt aus der Ladungsträgerneutralität Gleichung (3.13).

$$N_\mathrm{D} = n_{\mathrm{d}^+} + n_{\mathrm{d}^0} + n_{\mathrm{DX}^-} (+n_{\mathrm{DX(2)}^-}) \tag{3.13}$$

Die Besetzung des neutralen Ladungszustands n_{d^0} durch Elektronen ist abhängig von der energetischen Lage des neutralen Ladungszustands E_D, des DX-Zentrums E_DX, des Leitungsbandes E_C und der Fermi-Energie E_F. Unter der Annahme, dass sich die Fermi-Energie in der Mitte zwischen E_D und E_DX befindet [95] und unter Berücksichtigung eines angeregten Zustands $E_{2\mathrm{p}}$ [96], kann n_{d^0} durch Gleichung (3.14) dargestellt werden [93], wobei der C-Faktor die thermische Anregung vom ersten angeregten Zustand zu höherliegenden angeregten Zuständen beinhaltet. Zudem gelten nach Trinh *et al.* [93] die in Gleichung (3.15) dargestellten Zusammenhänge.

$$n_{\mathrm{d}^0} = a + \frac{N_\mathrm{D}}{1 + \exp\left(\frac{E_\mathrm{D} - E_\mathrm{F}}{k_\mathrm{B} T}\right) + C \cdot \exp\left(\frac{E_{2\mathrm{p}} - E_\mathrm{D}}{k_\mathrm{B} T}\right)} \tag{3.14}$$

$$\begin{aligned} E_\mathrm{D} - E_\mathrm{F} &= \frac{1}{2} (E_\mathrm{D} - E_\mathrm{DX}) \\ E_{2\mathrm{p}} - E_\mathrm{D} &= \frac{3}{4} (E_\mathrm{C} - E_\mathrm{D}) \\ E_\mathrm{C} - E_\mathrm{DX} &= \frac{4}{3} (E_{2\mathrm{p}} - E_\mathrm{D}) + 2 (E_\mathrm{D} - E_\mathrm{F}) = E_\mathrm{d} \end{aligned} \tag{3.15}$$

Der Übergang des Si-Donators in den metastabilen $DX(2)^-$-Zustand kann erreicht werden, wenn bei tiefen Temperaturen die Probe beleuchtet wird. Durch Absorption der Photonen mit ausreichend hoher Energie, werden Elektronen aus dem stabilen DX-Zentrum angeregt und relaxieren teilweise in den metastabilen $DX(2)^-$-Zustand. Von diesem metastabilen Zustand können die Elektronen thermisch in den neutralen Ladungszustand angeregt werden. Steigt die Temperatur über einen kritischen Wert, kann der $DX(2)^-$-Zustand nicht aufrecht gehalten werden und die Si-Donatoren gehen in den energetisch günstigeren stabilen DX^--Zustand über. Dieser Übergang ist zum einen zeitabhängig und wird aufgrund der erhöhten Temperatur von der thermischen Besetzung des d^0, DX^-, des angeregten Zustands und des Leitungsbands überlagert. Die Besetzung des neutralen Ladungszustands d^0 vom $DX(2)^-$-Zustand bei kleinen Temperaturen ist durch Gleichung (3.16) gegeben.

$$n_{\mathrm{d}^0} = a + \frac{N_\mathrm{D}}{1 + \exp\left(\frac{E_\mathrm{D} - E_\mathrm{F}}{k_\mathrm{B} T}\right)} \tag{3.16}$$

Die EPR-Messungen wurden in einem X-Band E500 Bruker Spektrometer bei Temperaturen zwischen 5 K und 290 K durchgeführt. Zur Kühlung wurde flüssiges Helium verwendet. Das magnetische Feld wurde zwischen 330,8 mT und 3428 mT variiert. Eine Mikrowellenquelle mit $\approx 9{,}4$ GHz wurde verwendet, um die elektronischen Übergänge zu induzieren. Dazu wurde die Leistung der Mikrowellenquelle zwischen 0,01 mW und 10 mW variiert. Die Bestimmung der Spins (Elektronen) im neutralen Ladungszustand, erfolgte durch eine kalibrierte Bruker-Software. Für Messungen der Spinkonzentration nach Beleuchtung wurde eine 200 W Halogenlampe verwendet. Das Probenvolumen betrug je nach Signalintensität zwischen 0,022 mm^3 und 0,115 mm^3. Die Gesamtheit der Messparameter ist in Anhang F aufgelistet.

4 Einfluss des Substrat-Fehlschnitts auf die AlN Oberflächenmorphologie

Für die Realisierung von UVC LEDs mit Emissionswellenlänge unterhalb von 250 nm muss ein geeignetes Substrat verwendet werden, welches transparent ist, um Lichtextraktion durch die Rückseite zu ermöglichen. Zusätzlich sollte das Substrat eine möglichst geringe TDD aufweisen und das Wachstum von AlGaN-Schichten mit hohem Al-Gehalt ermöglichen. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, kommen für das Wachstum von AlGaN mehrere Substrate wie monokristallines AlN und GaN, Si, SiC oder Saphir in Frage. Aufgrund der nicht gegebenen Transparenz von Si ($E_g = 1{,}13\,\text{eV}$ [97]), SiC ($E_g = 3{,}0\,\text{eV}$ [98]) und GaN ($E_g = 3{,}51\,\text{eV}$ [99]) müssen diese als Substrat für das Wachstum von LEDs mit Lichtextraktion durch die Substratrückseitenemitter ausgeschlossen werden. Da monokristallines AlN zur Zeit kaum kommerziell verfügbar ist und zudem bei Wellenlängen kleiner 300 nm aufgrund von Punktdefekten wie Aluminiumvakanzen, Sauerstoff auf Stickstoffgitterplätzen und Sauerstoff-Vakanz-Komplexen stark absorbierend sein kann [53], soll es hier nicht weiter betrachtet werden. Folglich verbleibt als nutzbares Substrat Saphir.

Das Wachstum von AlGaN-Einzelschichten und LED-Heterostrukturen erfolgte während dieser Arbeit auf AlN/Saphir-Vorlagen (engl. *Templates*)[3]. Dabei kamen zwei verschiedenen Templates zum Einsatz: a) planares AlN/Saphir, und b) lateral überwachsenes (ELO von engl. *epitaxial lateral overgrowth*) AlN/Saphir. Details zum Wachstum von planarem AlN/Saphir und ELO AlN/Saphir sind in Reentilä *et al.* [100] und Küller *et al.* [101] dargestellt. Beide Templates sind dabei transparent für Emissionswellenlängen $> 200\,\text{nm}$, wobei ELO AlN/Saphir den Vorteil einer reduzierten TDD im Vergleich zu planarem AlN/Saphir aufweist [102].

Für das Wachstum der LED-Heterostrukturen ist die Oberflächenmorphologie des Substrats bzw. der (ELO) AlN/Saphir-Templates von entscheidender Rolle, wobei diese wiederum vom Fehlschnitt des zugrundeliegenden Saphirs abhängt. Typischerweise weisen die verwendeten ELO AlN/Saphir-Templates an der Oberfläche Makrostufen auf, welche für das Wachstum der aktiven Zone störend sind, da sich an Stufenkanten verstärkt Ga einbaut und somit die Zusammensetzung der Schicht inhomogen wird [64, 103]. Eine Möglichkeit dies zu verhindern besteht darin, die Makrostufen zu planarisieren, d.h. über geeignete Wachstumsbedingungen die Stufenhöhe auf monoatomare Stufen zu reduzieren. Um diesen Schritt zu vermeiden, wurde die Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie, im Speziellen das Auftreten von Makrostufen, vom Fehlschnitt des Saphirs mit einer Kombination aus HRXRD und optischer Justage untersucht. Der Fehlschnitt α bezeichnet dabei die Abweichung der Oberflächennormale von der c-Richtung des Saphirs. Zur Bestimmung der c-Richtung des Saphirs werden dabei ω-ϕ RSMs aufge-

[3] Das Wachstum von AlN auf Saphir sowie Strukturierung und laterales Überwachsen wurde von V. Küller, A. Knauer und S. Hagedorn, FBH Berlin, durchgeführt und zur Verfügung gestellt.

nommen [104]. In Kombination mit optischer Justage der Oberflächennormale kann die Substratverkippung im XRD-Probenhalter ausgeschlossen werden.

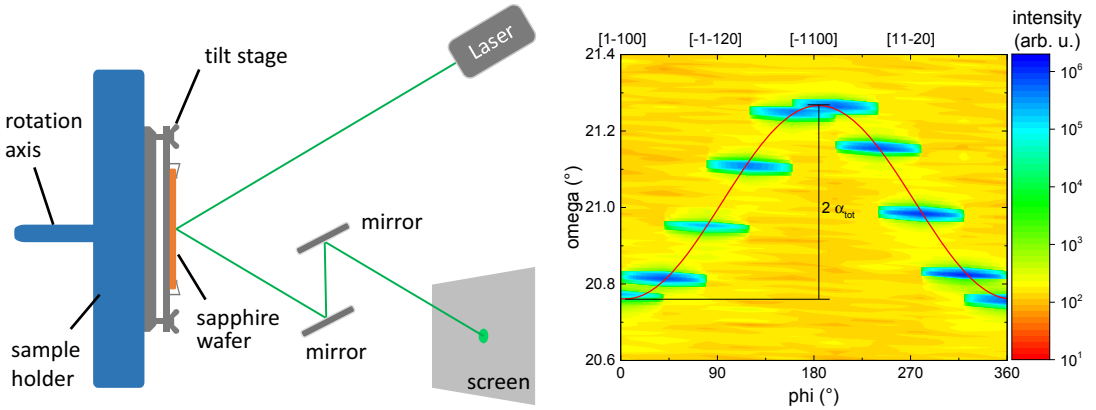


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des XRD-Probenhalters zum Ausrichten der Oberflächennormale parallel zur Rotationsachse (a) und ω-ϕ RSM inkl. Sinus-Fit der Beugungsmaxima zur Bestimmung des Fehlschnitts (b). (Skizze und HRXRD-Messung von J. Enslin, TU Berlin.)

In Abbildung 4.1 (a) ist der schematische Aufbau des XRD-Probenhalters zur optischen Ausrichtung der Oberflächennormale des Wafers zu sehen. Ein kollimierter Laserstrahl wird auf die Rotationsachse ϕ des Goniometers ausgerichtet. Die Reflektion wird anschließend über zwei Spiegel auf einen 15 m weit entfernten Schirm geworfen. Rotiert man den Probenhalter inkl. der Probe um die Rotationsachse, so präzessiert der Laserpunkt auf dem Schirm, solange sich die Oberflächennormale nicht parallel zur Rotationsachse befindet. Über zwei Stellschrauben am Probenhalter kann die Probe ausgerichtet werden und Oberflächennormale und Rotationsachse parallelisiert werden. Ist dies der Fall, werden ω-ϕ RSMs (bspw. (0006) Saphir) aufgenommen und die Maxima mit einem Sinus angefittet (siehe Abbildung 4.1 (b)). Der Fehlschnitt des Substrats α_{tot} ist dabei als halber Wert der maximalen ω-Änderung bestimmt. Der Fehler γ ergibt sich dabei mit Gleichung (4.1) aus dem minimal erreichten Präzessionsradius d_{min} (inkl. Laserpunktdurchmesser) des Laserstrahls sowie der Wegstrecke L vom Wafer zum Schirm. Zudem ist es möglich, durch Messung der Saphir-Orientierung in der Ebene die verschiedenen Anteile des Fehlschnittes in $[11\bar{2}0]$ und $[\bar{1}100]$-Richtung zu ermitteln.

$$\gamma = \arctan\left(\frac{d_{\mathrm{min}}}{L}\right) \tag{4.1}$$

Saphir-Substrate mit zwei verschiedenen kommerziell verfügbaren Fehlschnitten von $\alpha = 0{,}1°$ und $\alpha = 0{,}2°$ in $[\bar{1}100]$-Richtung wurden auf ihren tatsächlichen Fehlschnitt untersucht. Es zeigte sich, dass der tatsächlich ermittelte Fehlschnitt für alle Substrate innerhalb der vom Hersteller spezifizierten Fehlertoleranz von $\pm 0{,}1°$ lag. Für den nominellen Fehlschnitt von 0,1° schwankte der ermittelte Fehlschnitt zwischen 0,08° $\pm$ 0,008° und 0,13° $\pm$ 0,008°. Bei den Wafern mit nominellem 0,2° Fehlschnitt wurden Werte zwischen 0,15° $\pm$ 0,008° und 0,23° $\pm$ 0,008° ermittelt. Es zeigte sich zudem, dass der ermittelte Fehlschnitt innerhalb eines geschätzten Einlege- und Ausrichtefehlers

der Saphir [11$\bar{2}$0]-Richtung (Indizierung [11$\bar{2}$0] Saphir durch Flat des Herstellers $\pm 0{,}3°$, Einlegegenauigkeit $\approx \pm 2°$) ausschließlich in die Saphir [$\bar{1}$100]-Richtung verläuft.

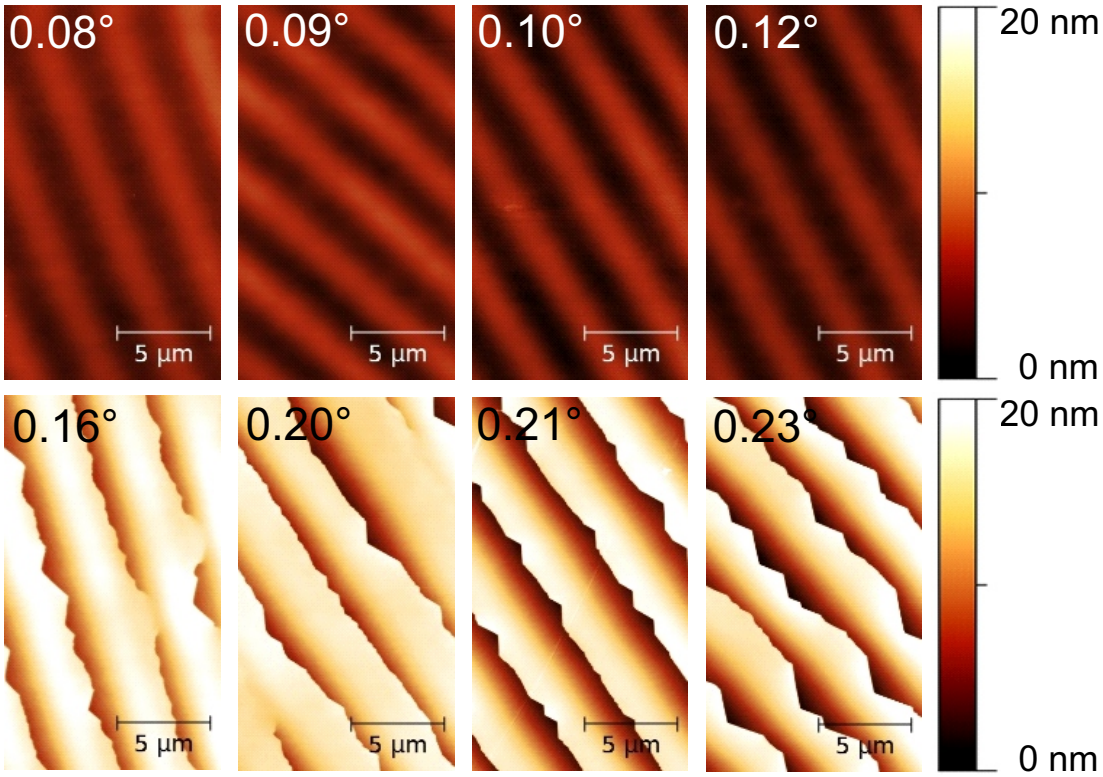


Abbildung 4.2: Übersicht der Oberflächenmorphologien des ELO AlN/Saphirs für verschiedene Fehlschnitte zwischen 0.08° und 0.23°. (Wachstum des ELO AlN/Saphir von A. Knauer, FBH Berlin. AFM-Aufnahmen von J. Enslin, TU Berlin.)

Nachdem die Saphir-Substrate mit AlN am FBH überwachsen worden sind und den ELO-Prozess durchlaufen haben, wurden von der Oberfläche Rasterkraftmikroskopiebilder[4] (AFM von engl. *atomic force microscopy*) aufgenommen. Eine Übersicht der Oberflächenmorphologien ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Es zeigt sich, dass sich die Oberflächenmorphologie mit zunehmendem Fehlschnitt von wellenartig ($\alpha \leq 0.12°$) nach stufig ($\alpha \geq 0.16°$) ändert. Die Höhenvariation der wellenartigen Oberfläche beträgt dabei $\approx 4\,\text{nm}$, die Stufenhöhe für $\alpha \geq 0.16°$ steigt mit zunehmendem Fehlschnitt von 12 nm auf 20 nm.

Zwei AlN/Saphir-Templates mit einem Fehlschnitt von 0,12° (Abbildung 4.3 (a, c, e)) und 0,16° (Abbildung 4.3 (b, d, f)), welche den Übergang von wellenartiger Morphologie zu stufenförmiger Morphologie markieren, sollen im Folgenden genauer untersucht werden.

In Abbildung 4.3 (a, b) sind AFM-Aufnahmen der beiden Oberflächen dargestellt. Der dominante Wachstumsmodus für Proben mit geringem Fehlschnitt ist Stufenfluss entlang der Saphir [$\bar{1}$100]-Richtung. Für Proben mit großem Fehlschnitt ist der dominante Wachstumsmodus Stufenbündelung entlang der Saphir [$\bar{1}$100]-Richtung (AlN-Richtungen sind 30° dazu verdreht). Betrachtet man in Abbildung 4.3 (b) eine einzelne Terrasse im

[4] AFM-Aufnahmen mit Bruker Nanoscope III im contact-mode.

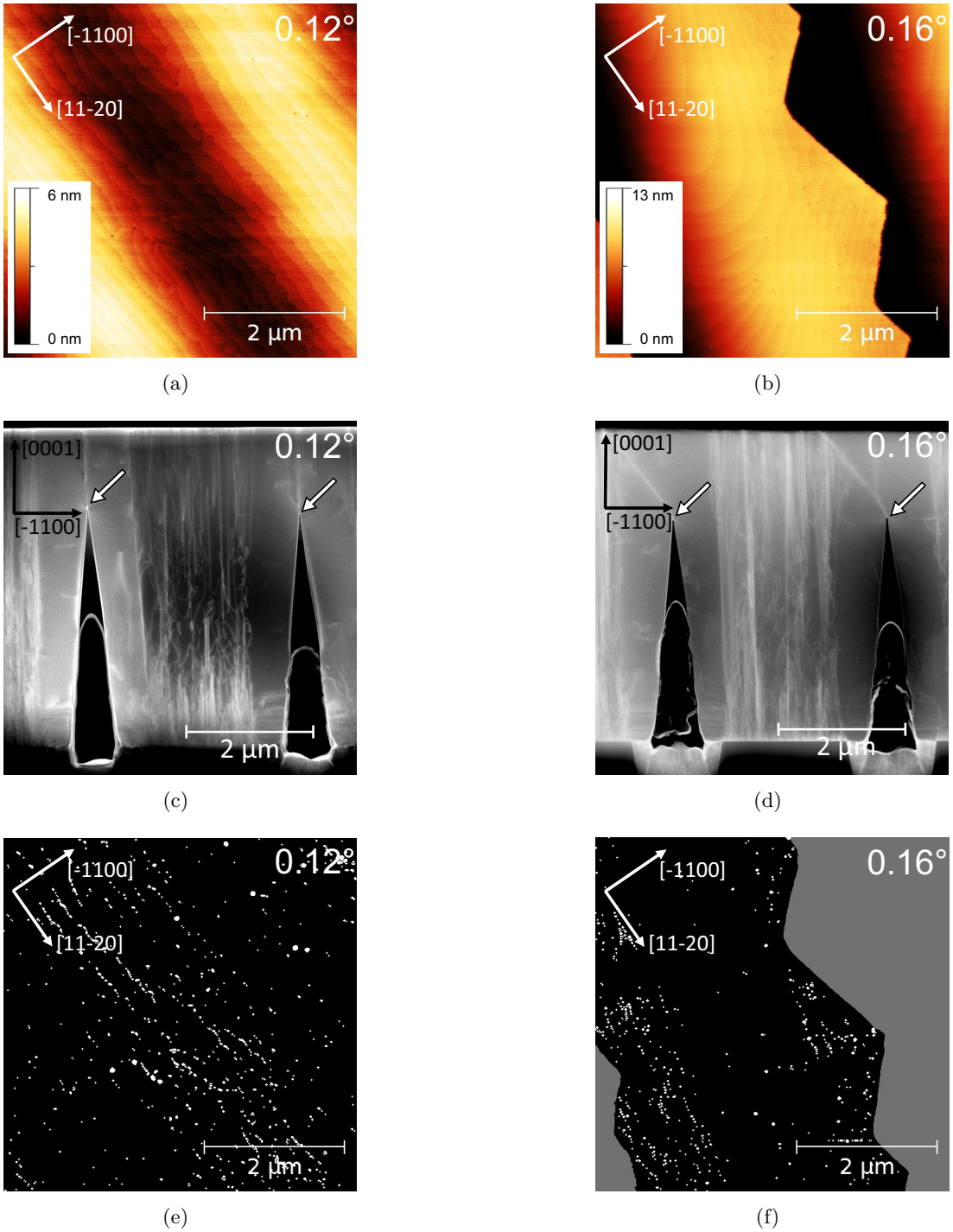


Abbildung 4.3: AFM- und TEM-Untersuchungen an AlN/Saphir mit einem Fehlschnitt von 0,12° (a, c, e) und 0,16° (b, d, f). AFM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Stufenflussrichtung (a, b) [105]. Querschnitts-TEM-Aufnahmen mit sichtbaren SDs (c, d). Maskierung der Positionen mit großer Steigung innerhalb der AFM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Pitverteilung (e, f). Alle Richtungen entsprechen den Saphir-Richtungen, AlN-Richtungen sind 30° dazu verdreht. (Wachstum des ELO AlN/Saphir von A. Knauer, FBH Berlin. AFM-Aufnahmen von J. Enslin, TU Berlin. TEM-Aufnahmen von A. Mogilatenko, FBH Berlin. Figure (a) and (b) reprinted from A. Knauer *et al.*, Physica Status Solidi (b) **253**, 1228, (2016), © 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Detail, so sind gebogene Stufenkanten zu erkennen. Diese resultieren aus einem geringen Anteil des Fehlschnitts in die Saphir [11$\bar{2}$0]-Richtung. Die Oberflächenmorphologie der Proben mit großem Fehlschnitt ist demnach durch zwei Wachstumsmodi bestimmt: Stufenbündelung entlang der Saphir [$\bar{1}$100]-Richtung (Hauptanteil des Fehlschnittes) sowie Stufenfluss auf den einzelnen Terrassen entlang der Saphir [11$\bar{2}$2]-Richtung.

Neben der Oberflächenmorphologie hat die TDD sowie die Verteilung der TDs Einfluss auf die Emissionseigenschaften der kompletten LED-Heterostruktur. Zur Bestimmung der TDD und TD-Verteilung wurde Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an den beiden ELO AlN/Saphir-Templates mit unterschiedlichem Fehlschnitt durchgeführt. Die Querschnitts-TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.3 (c, d) dargestellt. In beiden Fällen befinden sich, vergleichbar zu Kueller *et al.* [106] und Mogilatenko *et al.* [103], die versetzungsreichen Gebiete oberhalb der Stege sowie die versetzungsarmen Gebiete oberhalb der geätzten Gräben. Zudem kann bei beiden Proben an der Koaleszenzgrenze die Entstehung von neuen TDs beobachtet werden (siehe Pfeile in Abbildung 4.3 (c, d)). Für die Probe mit dem geringen Fehlschnitt von 0,12° verlaufen diese Versetzungen senkrecht zur Oberfläche. Für die Probe mit großem Fehlschnitt von 0,16° verlaufen diese Versetzungen diagonal. Es konnte bereits von V. Küller gezeigt werden, dass es sich bei diesen diagonal verlaufenden Versetzungen um Koaleszenzkorngrenzen handelt [102], welche an der Oberfläche in einer Makrostufe resultieren. Die Makrostufen können zu einer Reduktion der TDD beitragen, sobald sie den versetzungsreichen Bereich kreuzen, wobei es zu einer Bündelung und teilweisen Annihilation der TDs kommt. Bei genügend hoher Schichtdicke ($\approx 10\,\mu m$) kreuzen die diagonal verlaufenden Makrostufen die versetzungsreichen Gebiete ausreichend oft, um diese fast vollständig zu annihilieren [103]. Dieser Effekt kann bei den Proben mit geringem Fehlschnitt aufgrund der nicht vorhandenen Makrostufe nicht erwartet werden. Ausschließlich eine Reduktion über die Gesamtschichtdicke, wie sie für GaN von Mathis *et al.* gezeigt wurde [18], kann erzielt werden.

In Abbildung 4.3 (e, f) sind die Bereiche mit großer Steigung aus den AFM-Bildern (Abbildung 4.3 (a, b)) maskiert, um versetzungsinduzierte Löcher (engl. *Pits*) in der Oberfläche aufzuzeigen. Es ist zu erkennen, dass die Pitverteilung die Verteilung der TDs aus Abbildung 4.3 (c, d) widerspiegelt. Für AlN/Saphir mit kleinem Fehlschnitt von 0,12° ist ein $\approx 2\,\mu m$ breiter Bereich mit hoher TDD ($1 \times 10^{10}\,cm^{-2}$) zu erkennen, welcher von Bereichen mit reduzierter TDD ($1{,}6 \times 10^{9}\,cm^{-2}$) flankiert wird. Für AlN/Saphir mit großem Fehlschnitt von 0,16° ist eine vergleichbare Verteilung zu erkennen, wobei die Bereiche mit hoher TDD ($9{,}8 \times 10^{9}\,cm^{-2}$) an den Stufenkanten angrenzen, welche in ihrer Position durch die diagonal verlaufenden Koaleszenzkorngrenzen bestimmt sind. Zentral auf den Terrassen sind Bereiche mit geringer TDD ($1 \times 10^{9}\,cm^{-2}$) erkennbar. Diese befinden sich oberhalb der geätzten Gräben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Fehlschnitt der Saphir-Substrate entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenmorphologie des AlN hat. Für Fehlschnittwinkel $\alpha < 0{,}12°$ ist eine wellenartige Oberflächenmorphologie mit Stufenfluss entlang der Saphir [$\bar{1}$100]-Richtung erkennbar, wohingegen für Fehlschnittwinkel $\alpha > 0{,}16°$ Makrostufen entlang der Saphir [$\bar{1}$100]-Richtung auftreten. Bei der untersuchten Schichtdicke konnte kein bzw. ein vernachlässigbarer Einfluss auf die TDD festgestellt werden. Sollen Saphir-Substrate mit großem Fehlschnitt genutzt werden, so muss in den darauf folgenden Schichten eine Planarisierung der Stufenbündel geschehen, um möglichst ebene

aktive Zonen zu realisieren. Sie eröffnen jedoch zugleich die Möglichkeit einer weiteren Defektreduktion bei ausreichend großer Schichtdicke.

5 Silizium-dotiertes $Al_xGa_{1-x}N$ mit hohem Aluminiumgehalt

Die untersuchten UV LEDs sollen eine Auskopplung des Lichts durch die Substratrückseite ermöglichen. Daher müssen alle Schichten unterhalb der aktiven Zone transparent sein. Des Weiteren müssen die Schichten leitfähig sein und einen möglichst geringen Widerstand besitzen. Zudem muss Relaxation der Schichten vermieden werden, um keine neuen Versetzungen zu generieren und es sollte eine möglichst glatte Oberflächenmorphologie angestrebt werden, um Zusammensetzungsinhomogenitäten, welche durch verstärkten Ga-Einbau an Stufenkanten hervorgerufen werden, zu vermeiden [64].

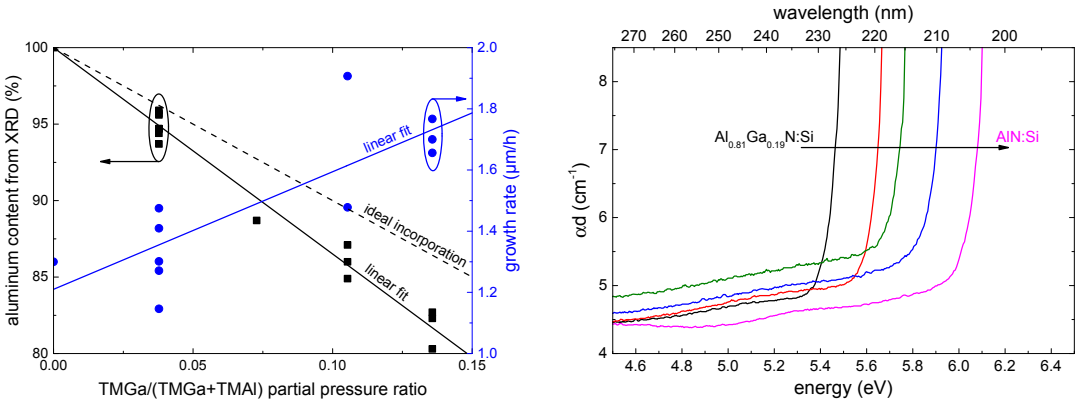
Die Schwierigkeit bei der Realisierung von AlGaN:Si mit hohem Al-Gehalt von $x > 0{,}8$, welches als Stromspreizungsschicht für UV LEDs verwendet wird, liegt im oftmals beobachteten Anstieg des spezifischen Widerstands mit steigendem Al-Gehalt der Schichten von $\approx 10^{-3}\,\Omega$cm für $x = 0$ über $\approx 10^{-2}\,\Omega$cm für $x = 0{,}7$ auf $\approx 10^{2}\,\Omega$cm für $x = 1$ [85, 107–112]. Beispielsweise zeigte Collazo *et al.* [112], dass AlGaN:Si mit $0{,}7 < x < 1$ auf monokristallinem AlN einen geringeren spezifischen Widerstand und höhere freie Ladungsträgerdichten im Vergleich zu Wachstum auf AlN/Saphir ermöglicht, was auf eine gesteigerte Materialqualität zurückgeführt wurde. Zudem konnte der Anstieg des spezifischen Widerstands mit steigendem Al-Gehalt auf Kompensationseffekte zurückgeführt werden, welche bei Wachstum auf AlN/Saphir, aufgrund einer höheren TDD, bei geringeren Al-Gehalten auftreten. Nakarmi *et al.* [85] konnte für AlGaN:Si mit $0{,}7 < x < 1$ auf AlN/Saphir zeigen, dass die Bildung von kompensierenden Akzeptoren (V_{Al}) durch die Kontrolle des Sauerstoffeinbaus vermieden werden kann, um einen niedrigen spezifischen Widerstand und hohe freie Ladungsträgerdichten zu erreichen. Neben Kompensations- und Selbstkompensationseffekten ist für AlGaN:Si Schichten mit $x > 0{,}8$ zudem entscheidend, dass die Aktivierungsenergie, aufgrund eines Übergangs des Siliziums vom flachen Donator zum DX-Zustand, ansteigt [93, 108]. Weniger untersucht ist die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von AlGaN:Si von der Si-Dotierung. Beispielsweise konnte Taniyasu *et al.* [113] für AlGaN:Si mit $0{,}49 < x < 1$ auf 4H-SiC zeigen, dass die Si-Konzentration einen wesentlichen Einfluss auf die Ladungsträgerdichte und damit die Leitfähigkeit der Schichten hat, da es bei überdotierten Schichten zu Selbstkompensationseffekten kommt.

Im folgenden Kapitel soll die Realisierung von Si-dotiertem $Al_xGa_{1-x}N$ erläutert werden, welches als Stromspreizungsschicht für UV LEDs mit Emissionswellenlänge unterhalb von 250 nm verwendet werden kann. Es sollen dabei die Wachstumsgrundlagen sowie morphologische, optische und elektrische Eigenschaften untersucht werden. Alle Schichten wurden auf ELO AlN/Saphir-Templates mit einer TDD von $\approx 1 \times 10^{9}\,\mathrm{cm}^{-2}$ bei einem Reaktordruck von 200 mbar, einem V/III-Partialdruckverhältnis von ≈ 700 und einer Oberflächentemperatur von 1070°C gewachsen. Als Ausgangsstoffe wurden TMGa, TMAl, SiH_4 und NH_3 verwendet, als Trägergas wurde H_2 genutzt [107]. Die

Schichtstruktur der untersuchten Proben besteht aus einer 400 nm dicken AlN Pufferschicht, einer ≈ 25 nm Gradientenschicht, bei welcher die Zusammensetzung von AlN auf $Al_xGa_{1-x}N$ verändert wurde, einer 100 nm undotierten $Al_xGa_{1-x}N$ Schicht, sowie der Si-dotierten $Al_xGa_{1-x}N$ Schicht. Die Schichtdicke des Si-dotierten $Al_xGa_{1-x}N$ variierte dabei zwischen 1 µm und 1,6 µm, der Al-Gehalt x wurde zwischen 0,8 und 1 variiert und das SiH_4 zu Gruppe-III (SiH_4/III) Partialdruckverhältnis während des Wachstums wurde zwischen 8×10^{-6} und 2×10^{-4} verändert.

5.1 Epitaxie und strukturelle Eigenschaften von $Al_xGa_{1-x}N$:Si

Um transparente, leitfähige Schichten zu realisieren, sollen zunächst die Wachstumsbedingungen untersucht werden, welche erforderlich sind, um die gewünschten Al-Gehalte zu realisieren. Dazu wurde das TMGa/(TMGa + TMAl)-Partialdruckverhältnis in der Gasphase zwischen 0 und 0,137 über den TMGa-Partialdruck variiert.



(a) (b)

Abbildung 5.1: Al-Gehalt und Wachstumsrate der AlGaN:Si-Schichten über das TMGa/(TMGa + TMAl)-Partialdruckverhältnis während des Wachstums (a) sowie ausgewählte Absorptionsspektren (b).

In Abbildung 5.1 (a) sind die mittels HRXRD ermittelten Zusammensetzungen sowie die *in situ* bestimmten GR über das TMGa/(TMGa + TMAl)-Partialdruckverhältnis (a) dargestellt. Der Al-Gehalt wurde dabei mittels RSMs nahe des AlN $(10\bar{1}5)$ Reflexes mit Hilfe der Gleichungen (3.1) und (3.2) (siehe Kapitel 3.2) bestimmt. Mit steigendem TMGa-Partialdruck nimmt die GR der AlGaN-Schichten von ≈ 1,2 µm/h für $P_{TMGa}/(P_{TMGa} + P_{TMAl}) = 0$ auf 1,8 µm/h für $P_{TMGa}/(P_{TMGa} + P_{TMAl}) = 0{,}136$ aufgrund des steigenden Ausgangsstoffangebots zu. Gleichzeitig sinkt die resultierende Aluminiumkonzentration innerhalb der Schichten von 100% auf 80%, wobei zu beobachten ist, dass sich die Aluminiumkonzentration im Festkörper unterhalb der Aluminiumkonzentration in der Gasphase befindet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass während des Wachstums Vorreaktionen zwischen den Ausgangsstoffen stattfinden. Es ist davon auszugehen, dass TMAl in der Gasphase mit NH_3 reagiert und Al-Partikel bildet, wodurch effektiv weniger Al zum Einbau zur Verfügung steht [58, 62]. Des Weiteren kann aufgrund der relativ hohen Temperaturen von einer starken Ga-Desorption ausgegangen

werden. Der beobachtete Verlauf der Zusammensetzung der Schichten in Abhängigkeit des Gasphasenangebots lässt den Schluss zu, dass der Verlust des Al aufgrund der Gasphasenvorreaktionen stärker ausgeprägt ist als der Verlust von Ga aufgrund von Desorption. In den Absorptionsspektren in Abbildung 5.1 (b) ist zu erkennen, dass für alle Proben eine steile Absorptionskante vorliegt, welche sich mit steigendem Al-Gehalt x zu größeren Energien bzw. kürzeren Wellenlängen verschiebt. Für die realisierten Zusammensetzungen, welche mittels HRXRD bestimmt worden sind, verschiebt sich die Absorptionskante von 230 nm für $x = 0{,}81$ nach 205 nm für $x = 1$. Die Steilheit der Absorptionskante spricht hierbei für eine homogene Zusammensetzung innerhalb der Schichten.

5.1.1 Bestimmung der Zusammensetzung der AlGaN-Schichten

Zur Überprüfung der Zusammensetzung wurde wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX von engl. *wavelength dispersive X-ray spectroscopy*) sowie Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS von engl. *secondary ion mass spectroscopy*) an einer Auswahl der Proben durchgeführt. Details zu diesen Messungen sind in Kusch *et al.* [114, 115] ausgeführt.

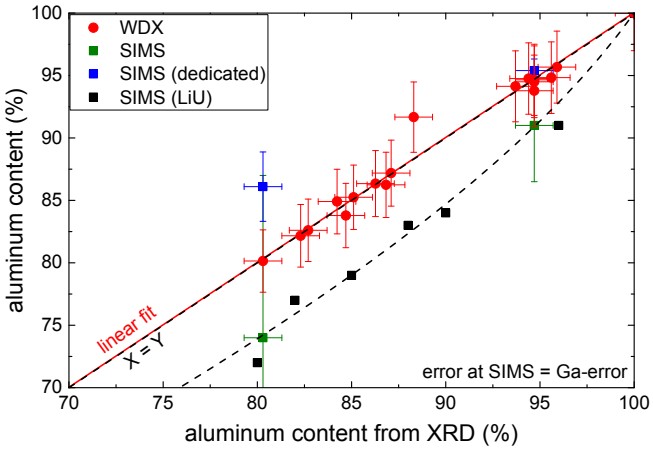


Abbildung 5.2: Mittels WDX und SIMS bestimmter Al-Gehalt der AlGaN-Schichten aufgetragen über den aus HRXRD RSM bestimmten Al-Gehalt (Daten teilweise enthalten in [114, 115]). (WDX-Messungen von G. Kusch und R. W. Martin, Strathclyde University. SIMS-Messungen von Evans Analytical Group [116]. SIMS-Vergleichsdaten von D. Nilsson und A. Kakanakova-Georgieva, Linköping University.)

In Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse dieser beiden Methoden über den Al-Gehalt der Schichten, wie er mittels HRXRD bestimmt wurde, aufgetragen. Die aus WDX-Messungen ermittelten Zusammensetzungen sind, bis auf einen Ausreißer bei $x = 0{,}88$ ($y = 0{,}92$), mit den Werten aus HRXRD in guter Übereinstimmung und liegen deutlich innerhalb des Fehlers. Der angegebene Fehler der WDX-Messungen stammt dabei primär aus einem abgeschätzten systematischen Fehler von 3%. Dies spricht für die Verlässlichkeit der ermittelten Al-Konzentrationen der Proben. Die SIMS-Messungen müssen etwas differenzierter betrachtet werden. Bei Standardmessungen[5] wurde festgestellt, dass der bestimmte Al-Gehalt systematisch unterhalb der mittels HRXRD und WDX bestimmten Konzentrationen liegt. Dabei ist die Abweichung für eine $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si Probe ($x = 0{,}74 \pm 0{,}13$) größer als bei einer $Al_{0,95}Ga_{0,05}N$:Si Probe ($x = 0{,}91 \pm 0{,}045$). Der Fehler bezieht sich dabei auf die Standardabweichung der detektierten Ga-Konzentratio-

[5] Standard Messung: Messgenauigkeit: $\pm 50\%$

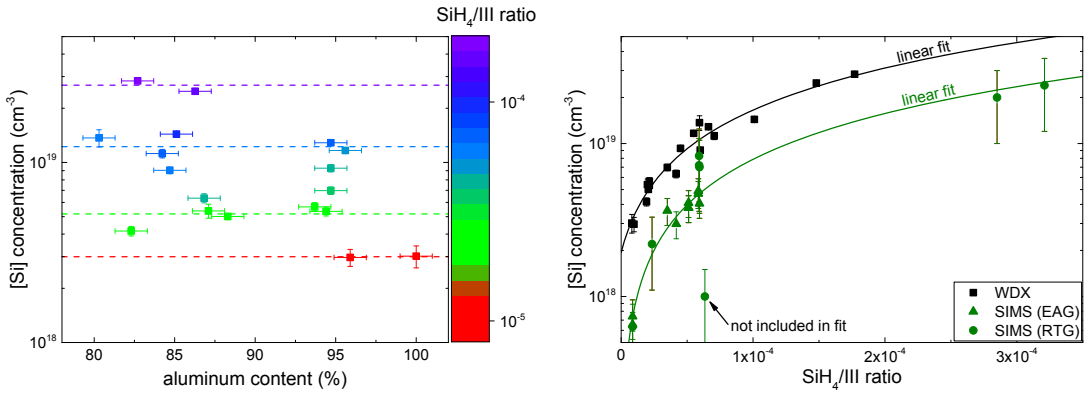
nen. Da eine ähnliche Abweichung bei der Bestimmung der Zusammensetzung mittels HRXRD und SIMS von $\Delta x \approx 0{,}05$ für $x < 0{,}95$ von D. Nilsson und A. Kakanakova-Georgieva (Linköping University, Bestimmung des Al-Gehalts mittels SIMS ebenfalls bei Evans Analytical Group.) beobachtet worden ist, wurden in Absprache mit der Evans Analytical Group [116] SIMS-Messungen mit spezieller Genauigkeit zur Bestimmung der Zusammensetzung durchgeführt[6]. Die in Abbildung 5.2 gezeigten Werte dieser SIMS-Messungen zeigen dabei für die $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si Probe eine Zusammensetzung von $x = 0{,}86 \pm 0{,}028$ sowie für die $Al_{0,95}Ga_{0,05}N$:Si Probe eine Zusammensetzung von $x = 0{,}95 \pm 0{,}01$. Bei den speziellen SIMS-Messungen liegen die bestimmten Al-Konzentrationen oberhalb der mittels HRXRD und WDX bestimmten Werte und die Abweichung wird größer für geringere Al-Gehalte. Die Ursache für diese Verhalten wird darin vermutet, dass SIMS als Analysemethode grundsätzlich für die Detektion von Verunreinigungen und Dotierungen ausgelegt ist. Des Weiteren, müssen für WDX- und SIMS-Messungen Matrixeffekte und Aufladungseffekte der Probe berücksichtigt werden. Bei den HRXRD-Messungen können Fehler durch falsch angenommene Literaturwerte der AlN- und GaN-Gittekonstanten bzw. Elasitizitätsmodule oder über eine Abweichung von Vegard´schen Gesetz hervorgerufen werden. Der Fehler wird dabei jedoch auf $< 1\%$ des Al-Gehalts geschätzt [114]. Im Rahmen der jeweiligen Fehler stimmen die mittels HRXRD, WDX und SIMS bestimmten Al-Gehalte der Proben überein. Da im Gegensatz zu WDX und SIMS bei HRXRD keine Standards verwendet werden müssen sowie aufgrund des geringsten Fehlers, werden im Folgenden die mittels HRXRD bestimmten Werte für die Zusammensetzung der Proben verwendet.

5.1.2 Untersuchung des Siliziumeinbaus in AlGaN

Neben der Zusammensetzung ist die Si-Konzentration der Schichten von Interesse. Zur Bestimmung wurden SIMS-Messungen sowie WDX-Messungen genutzt [114]. Für die WDX-Messungen wurde ausgehend vom ermittelten Si-Anteil (in Atom-%) die Konzentration berechnet. Dazu wurde eine lineare Interpolation der Anzahl der Atome von $8{,}76 \times 10^{22}\,\mathrm{cm}^3$ für GaN zu $9{,}58 \times 10^{22}\,\mathrm{cm}^3$ für AlN, aufgrund des sich ändernden Volumens der Einheitszellen, berücksichtigt.

In Abbildung 5.3 (a) ist die mittels WDX bestimmte Si-Konzentration über den Al-Gehalt der Proben dargestellt und mit dem SiH_4/III-Verhältnis farbkodiert. Es zeigt sich, dass für ein konstantes SiH_4/III-Verhältnis die Si-Konzentration unabhängig vom Al-Gehalt der Proben ist. In Abbildung 5.3 (b) ist die mittels WDX und SIMS bestimmte Si-Konzentration für alle Proben aus Abbildung 5.3 (a) über das SiH_4/III-Verhältnis während des Wachstums aufgetragen. Es zeigt sich, dass die mit beiden Methoden bestimmte Si-Konzentration linear mit dem Angebot in der Gasphase ansteigt, wobei der mittels SIMS bestimmte Anstieg um einen Faktor von ≈ 2 geringer ist. Die Ursache für den Unterschied in der Si-Konzentrationsbestimmung konnte nicht abschließend geklärt werden. Mögliche Ursachen sind Aufladungseffekte und Matrixeffekte, welche bei beiden Methoden auftreten können. Details sind in Kusch *et al.* [114] dargestellt. Im Folgenden stammen die angegebenen Si-Konzentrationen aus den WDX-Messungen, da hier für jede Probe eine Messung vorliegt. Zusätzlich zur Si-Konzentration wurde bei den SIMS-Messungen Kohlenstoff und Sauerstoff gemessen. Die detektierte Kohlenstoffkon-

[6] Spezielle Messung: Messgenauigkeit: $\pm 20\%$



(a) (b)

Abbildung 5.3: Mittels WDX bestimmte Si-Konzentration der $Al_xGa_{1-x}N$:Si Proben aufgetragen über den Al-Gehalt und farbkodiert mit dem SiH_4/III-Verhältnis (a) sowie mittels WDX und SIMS bestimmte Si-Konzentration aufgetragen über das SiH_4/III-Partialdruckverhältnis (b)[114, 115]. (WDX-Messungen von G. Kusch und R. W. Martin, Strathclyde University. SIMS-Messungen von Evans Analytical Group [116] und RTG Mikroanalyse GmbH [117].)

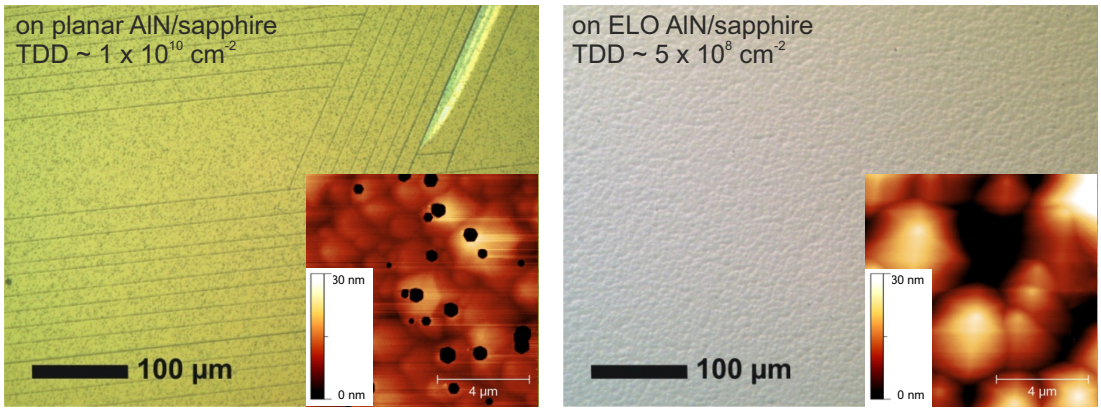
zentration ist mit $1 \times 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ am Detektionslimit der SIMS-Messung, Sauerstoff konnte in Konzentrationen zwischen $1 \times 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und $1 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ nachgewiesen werden [7]. Da die Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentration im Vergleich zur Si-Konzentration gering ist, wird von einem vernachlässigbaren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften ausgegangen.

5.1.3 Morphologie und Verspannung der AlGaN-Schichten

Die $Al_xGa_{1-x}N$:Si Schichten sollen als Stromspreizungsschicht für die UV LEDs dienen. Um das Wachstum der darauffolgenden MQW aktiven Zone mit möglichst geringen Zusammensetzungsinhomogenitäten, welche an Stufenkanten auftreten [64] sowie ohne Relaxation und der damit einhergehenden Generation von Versetzungen zu gewährleisten, ist neben der Zusammensetzung und der Si-Konzentration innerhalb der Schichten auch die Oberflächenmorphologie und der Verspannungsgrad der Schichten von Interesse. Um den Einfluss der TDD auf die Oberflächenmorphologie und Verspannung der Schichten zu überprüfen, wurde $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si mit einer Schichtdicke von 1,2 µm auf planarem AlN/Saphir sowie ELO AlN/Saphir abgeschieden.

Vergleicht man die resultierenden Oberflächenmorphologien, so ist in Abbildung 5.4 deutlich zu erkennen, dass das AlGaN:Si auf planarem AlN/Saphir (a) eine Vielzahl von Rissen und kleinen Pits aufweist. Beim AlGaN:Si auf ELO AlN/Saphir (b) treten diese nicht auf. Die Oberfläche bei Wachstum auf ELO AlN/Saphir ist von 1 µm - 4 µm großen und $\approx$30 nm hohen Hügeln dominiert. Untersuchungen des Fehlschnitts der Probe auf ELO AlN/Saphirs ergaben einen Fehlschnittwinkel von $\alpha = 0{,}23°$, welcher, wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, zur Ausbildung von Makrostufen führt. Diese sind nach dem Wachstum von 1,2 µm $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si jedoch nicht mehr vorhanden. Bei einem Fehlschnittwinkel von 0,30° sind neben den Hügeln noch Reste von Makrostufen sichtbar

[7] Die Sauerstoffkonzentration der Proben wurde durch ein Leck innerhalb der Glovebox hervorgerufen.



(a) (b)

Abbildung 5.4: Lichtmikroskopieaufnahmen von $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si auf planarem AlN/Saphir (a) und ELO AlN/Saphir (b). AFM-Aufnahmen der Oberflächen sind in den Insets von (a) und (b) dargestellt. (AFM-Aufnahme in (a) von P. Röder, TU Berlin.)

[118]. Es ist demnach möglich, Makrostufen mit 1,2 µm $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si zu überwachsen, wenn der Fehlschnittwinkel des Substrats ausreichend klein ist.

Einer der entscheidendsten Unterschiede dieser beiden Templates ist die TDD. Diese wurde mittels HRXRD des (0002) und ($30\bar{3}2$) Reflexes auf $3{,}7 \times 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ für Wachstum auf planarem AlN/Saphir sowie $2{,}3 \times 10^{9}\,\mathrm{cm}^{-2}$ für Wachstum auf ELO AlN/Saphir abgeschätzt. Mittels ECCI (engl. *electron channeling contrast imaging*) konnte die TDD der AlGaN:Si-Schicht auf ELO AlN/Saphir auf $(1{,}2 \pm 0{,}2) \times 10^{9}\,\mathrm{cm}^{-2}$, in guter Übereinstimmung zur TDD des ELO AlN/Saphir-Templates aus HRXRD, bestimmt werden[8]. Dabei ist der Anteil der EDs auf $97\% \pm 1\%$ bestimmt worden. In Abbildung 5.5 ist die ECCI-Messung dargestellt, wobei in der unteren Hälfte die identifizierten EDs in Gelb und die SDs in Magenta dargestellt sind. Zudem konnte Kusch *et al.* mittels Kathodolumineszenzspektroskopie (CL von engl. *cathodoluminescence spectroscopy*) feststellen, dass die SDs an den Spitzen der Hügel lokalisiert sind [118]. Dies folgt aus einer lokal erhöhten GR an Stufenkanten, welche SDs an der Oberfläche anbieten [119] und dadurch zum Zentrum eines spiralförmigen Hügels werden.

Die TDD hat einen wesentlichen Einfluss auf die Verspannung der Schichten sowie die Rissbildung. Versuche von Brunner *et al.* [120] haben für GaN:Si gezeigt, dass die Krümmung des Wafers, für Schichten mit hoher TDD von $\approx 2 \times 10^{9}\,\mathrm{cm}^{-2}$, abhängig von der Si-Dotierung ist. Dabei nimmt mit steigender Schichtdicke des GaN:Si, bei konstanter Dotierung, die konkave Krümmung zu, wodurch es beim Überschreiten einer kritischen Schichtdicke zur Bildung von Rissen kommt. Für GaN:Si Schichten gleicher Dotierung auf einem GaN-Substrat mit geringer TDD von $< 5 \times 10^{7}\,\mathrm{cm}^{-2}$ konnte dabei keine Änderung der Krümmung festgestellt werden. Forghani *et al.* [121] konnte mittels µ-Photolumineszenz-Messungen an (Al)GaN:Si zeigen, dass dieses Verhalten durch den Einbau der Si-Atome in der Nähe von durchstoßenden EDs zu erklären ist. Dabei weisen EDs einen Verspannungsdipol, also einen kompressiven Anteil sowie einen tensilen Anteil

[8] ECCI-Messung, Bestimmung der TDD und Versetzungstyp-Identifizierung von M. Nouf-Allehiani, Strathclyde University.

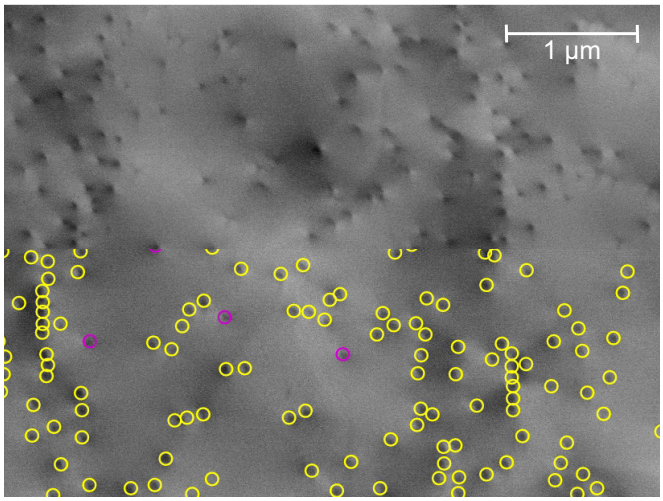


Abbildung 5.5: ECCI von $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si auf ELO AlN/Saphir. Im unteren Teil sind EDs in Gelb sowie SDs in Magenta gekennzeichnet. (ECCI-Messung und Versetzungstyp-Identifizierung von M. Nouf-Allehiani, Strathclyde University.)

auf. Der Einbau der Si-Atome in der Nähe der Versetzungen und die Wechselwirkung mit deren Verspannungsdipolen führt zum Klettern der Versetzungen sowie zur Kompensation des kompressiven Anteils. Es verbleibt ein effektiver tensiler Anteil, welcher bei ausreichend hoher TDD und Schichtdicke zu Relaxation und Rissbildung führt.

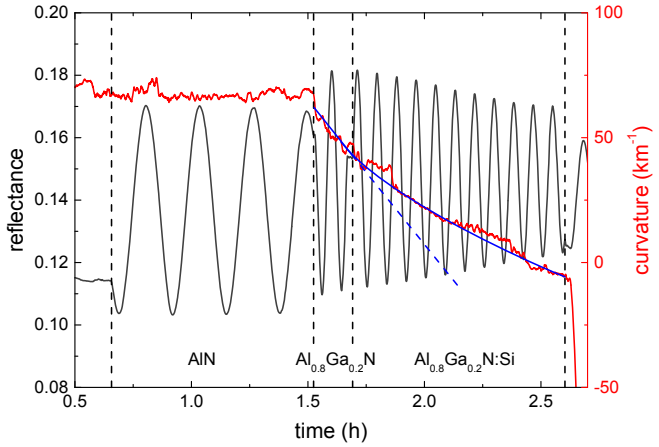


Abbildung 5.6: Reflexionsmessung (schwarz) und Krümmungsradius (rot) einer $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si-Schicht auf ELO AlN/Saphir.

Dies zeigt in Abbildung 5.6 die Krümmungsmessung während des Wachstums einer $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si Schicht auf ELO AlN/Saphir. Während des Wachstums der AlN Pufferschicht bleibt die Krümmung des Wafers konstant bei $\approx 70\,\mathrm{km}^{-1}$, da diese unverspannt aufwächst. Beim Wechsel zu undotiertem $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ reduziert sich die Krümmung linear, da das AlGaN aufgrund seiner größeren Gitterkonstante kompressiv wächst und somit die konkave Krümmung reduziert. Wird anschließend $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si gewachsen, ändert sich die Linearität der Krümmung. Dies resultiert aus der Kompensation der kompressiven Verspannungsanteile der Versetzungen durch den Einbau von Si. Mit steigender Schichtdicke nimmt die durch den Einbau von Gallium induzierte kompressive Verspannung stetig ab und kann bei ausreichend hoher Schichtdicke zu tensilem Wachstum führen. Bei der realisierten Schichtdicke von 1,2 µm ist das Wachstum von

$Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si kompressiv, wodurch es zu keiner Rissbildung kommen kann, wie sie für Wachstum auf planarem AlN/Saphir beobachtet wurde.

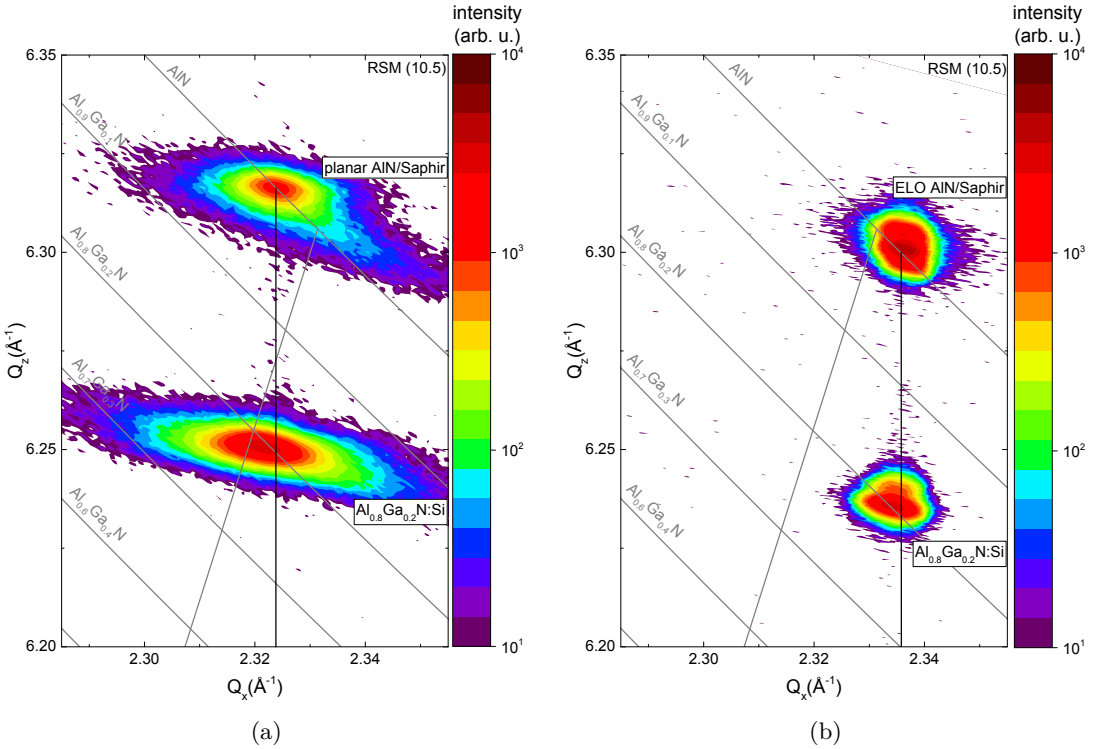


Abbildung 5.7: Reziproke Gitterkarten des AlN und $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ ($10\bar{1}5$) Reflexes auf planarem AlN/Saphir (a) und ELO AlN/Saphir (b). (Messung der HRXRD RSMs von J. Enslin, TU Berlin.)

Um die Qualität der $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si Schichten auf planarem AlN/Saphir und ELO AlN/Saphir zu vergleichen sowie den Verspannungszustand der Schichten zu ermitteln, wurden RSMs nahe des ($10\bar{1}5$) Reflexes aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Neben den ($10\bar{1}5$) Reflexen von AlN und $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si sind in diesen RSMs die Verläufe für konstante Al-Gehalte bei variabler Verspannung sowie die Referenzlinie für unverspanntes Material zwischen AlN und GaN eingezeichnet. Zum einen ist erkennbar, dass die AlN- und AlGaN-Reflexe auf planarem AlN/Saphir (a) im Vergleich zu Wachstum auf ELO AlN/Saphir (b) eine deutlich größere Verbreiterung aufweisen. Diese spiegelt sich jedoch nur unwesentlich in der FWHM der Reflexe wider, sondern ist maßgeblich im Untergrund zu erkennen, welcher durch diffuse Streuung an Versetzungen hervorgerufen wird. Weiterhin ist erkennbar, dass das vorliegende planare AlN tensil verspannt ist ($\epsilon_{xx}(\mathrm{AlN}) = 0{,}32\%$), wohingegen ELO AlN kompressiv verspannt ist ($\epsilon_{xx}(\mathrm{AlN}) = -0{,}2\%$). Die AlGaN-Reflexe weisen für beide Templates nahezu den gleichen Q_x-Wert wie die dazugehörigen AlN-Reflexe auf. Der Verspannungsgrad unterscheidet sich jedoch aufgrund der underschiedlichen AlN-Vorverspannung. $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si auf planarem AlN/Saphir ist teilrelaxiert mit einem geringen kompressiven Anteil von $\epsilon_{xx}(\mathrm{AlGaN}) = -0{,}08\%$. Das $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si auf ELO AlN/Saphir ist wesentlich stärker kompressiv verspannt mit $\epsilon_{xx}(\mathrm{AlGaN}) = -0{,}6\%$. Die Relaxationsgrade, welche aus der Differenz des verwendeten AlN zur theoretischen unverspannten Position resultieren,

ergeben sich zu 57% für Wachstum auf planarem AlN/Saphir sowie 12% für Wachstum auf ELO AlN/Saphir. Aufgrund der hohen kompressiven Verspannung des AlGaN:Si auf ELO AlN/Saphir kann Rissbildung vermieden werden.

Es bleibt festzuhalten, dass Si-dotierte $Al_xGa_{1-x}N$-Schichten mit $0{,}8 < x < 1$ realisiert wurden, welche für Emissionswellenlängen $< 250\,\text{nm}$ geeignet sind. Der Al-Gehalt der Schichten konnte mit HRXRD und WDX in guter Übereinstimmung bestimmt werden. Der Si-Einbau verhält sich dabei linear mit dem Gasphasenangebot und ist unabhängig vom Al-Gehalt. Aufgrund der hohen TDD und der damit einhergehenden Si-induzierten tensilen Verspannung eignet sich planares AlN/Saphir nicht für das Wachstum von Si-dotiertem AlGaN bei einer erforderlichen Schichtdicke von $> 1\,\mu\text{m}$. $Al_xGa_{1-x}N$-Schichten auf ELO AlN/Saphir können mit ausreichend hoher Schichtdicke rissfrei kompressiv gewachsen werden und weisen eine hügelige Oberfläche auf.

5.2 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von $Al_xGa_{1-x}N$:Si

Um zu verifizieren, ob die vorliegenden $Al_xGa_{1-x}N$:Si-Schichten für die LED-Heterostrukturen geeignet sind, sind vor allem die elektrischen Eigenschaften von entscheidender Rolle. Dabei ist der spezifische Widerstand ρ der Schichten von Interesse. Mittels CRM (siehe Kapitel 3.3) wurde der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur bestimmt.

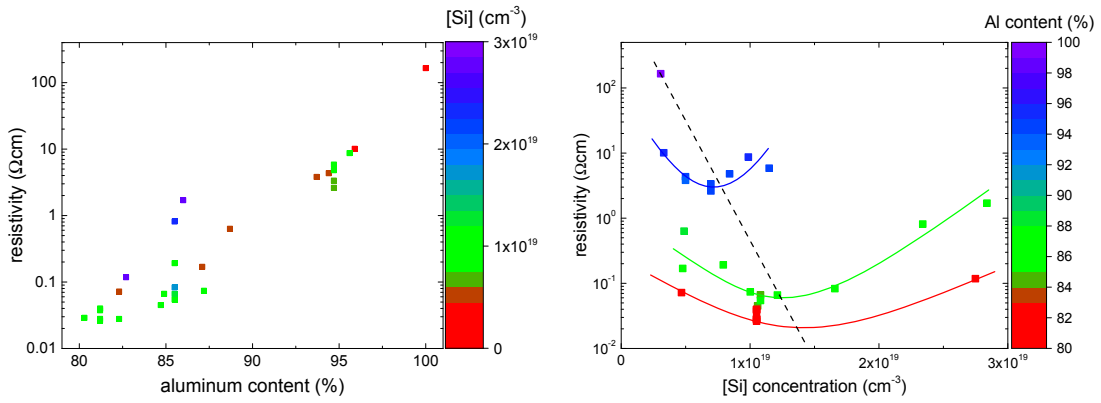


Abbildung 5.8: Mittels CRM gemessene spezifische Widerstände der n-AlGaN-Schichten aufgetragen über den Al-Gehalt (a) sowie über die mittels WDX bestimmte Si-Konzentration[107, 108]. (CRM-Messungen von A. Knauer, FBH Berlin.)

In Abbildung 5.8 (a) ist der spezifische Widerstand über den Al-Gehalt der Schichten aufgetragen und mit der Si-Konzentration farbkodiert. In Abbildung 5.8 (b) ist der spezifische Widerstand über die Si-Konzentration aufgetragen. Die farbliche Kodierung entspricht dabei dem Al-Gehalt. Es ist zu erkennen, dass:

(i) der spezifische Widerstand bei konstanter Si-Konzentration mit steigendem Al-Gehalt exponentiell ansteigt.

(ii) der spezifische Widerstand bei konstantem Al-Gehalt mit steigender Si-Konzentration zunächst abnimmt und nach Durchlaufen eines Minimums wieder ansteigt.

(iii) das Minimum des spezifischen Widerstands mit steigendem Al-Gehalt zu kleineren Si-Konzentrationen verschoben ist.

(iv) der Bereich der optimalen Dotierung mit steigendem Al-Gehalt schmaler wird.

Der exponentielle Anstieg des spezifischen Widerstands mit steigendem Al-Gehalt ist in der Literatur vielseitig beobachtet und ausgiebig diskutiert [85, 107, 112, 113]. Weniger diskutiert ist das Verhalten des spezifischen Widerstands bei Variation der Si-Konzentration. Taniyasu *et al.* [113] konnte zeigen, dass bei Überschreiten eines kritischen SiH_4/III-Verhältnisses bzw. einer kritischen Si-Konzentration die Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur einbricht. Dieses Verhalten wird mit Selbstkompensationseffekten assoziiert.

Das Verhalten des spezifischen Widerstands der AlGaN:Si-Schichten ist von der Beweglichkeit μ und der Ladungsträgerdichte n abhängig (Gleichung (3.7)), wobei die Ladungsträgerdichte von der Donatordichte N_D, der Akzeptordichte N_A und der Aktivierungsenergie E_d beeinflusst wird (Gleichung (3.11)). Des Weiteren kann die Aktivierungsenergie des flachen Donators durch den Übergang in einen DX-Zustand stark beeinflusst sein. Um das Verhalten des spezifischen Widerstands genauer zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw, Hall-Effekt-Messungen sowie EPR-Messungen durchgeführt. In den folgenden Abschnitten sollen zunächst die Ergebnisse der einzelnen Messmethoden vorgestellt werden. Anschließend werden die temperaturabhängigen Verläufe anhand der entsprechenden Gleichungen (3.9), (3.11), (3.14), (3.15) und (3.16) angenähert, um die energetischen Niveaus des Si-Donators, die Donator- und Akzeptordichte und die Aktivierungsenergie zu bestimmen und es wird ein Vergleich der verschiedenen Messmethoden dargestellt werden. Teile der folgenden Betrachtungen sind in [107] und [108] dargestellt.

5.2.1 Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw

Für die Bestimmung des temperaturabhängigen Widerstands mittels Van-der-Pauw Methode wurden zwei Probenserien evaluiert.

(A) Variation des Al-Gehalts zwischen $0{,}85 < x < 0{,}96$ bei konstanter Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ($\mathrm{SiH_4/III} = 5{,}7 \times 10^{-5}$).

(B) Variation der Si-Konzentration zwischen $3{,}3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3} < [\mathrm{Si}] < 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ($9{,}7 \times 10^{-6} < \mathrm{SiH_4/III} < 6{,}6 \times 10^{-5}$) bei konstantem Al-Gehalt von $x = 0{,}95$.

In Abbildung 5.9 sind die temperaturabhängigen Widerstände der beiden Probenserien A (a) und B (b) zwischen 300 K und 720 K aufgetragen. Mit steigendem Al-Gehalt der Proben (siehe (a)) steigt der spezifische Widerstand bei 300 K, vergleichbar zu CRM, von 0,04 Ωcm für $x = 0{,}85$ auf 5 Ωcm für $x = 0{,}96$ exponentiell an. Mit steigender Temperatur nimmt dieser für alle Proben ab. Dabei ist auffällig, dass die Abnahme des spezifischen Widerstands für die Probe mit einem Al-Gehalt von $x = 0{,}95$ wesentlich stärker ausfällt als für die Proben mit geringerem Al-Gehalt. Für hohe Temperaturen von 720 K liegt der spezifische Widerstand für alle Proben in der selben Größenordnung von $\approx 0{,}03\,\Omega$cm. Für die Proben mit konstantem Al-Gehalt von $x = 0{,}95$ (siehe

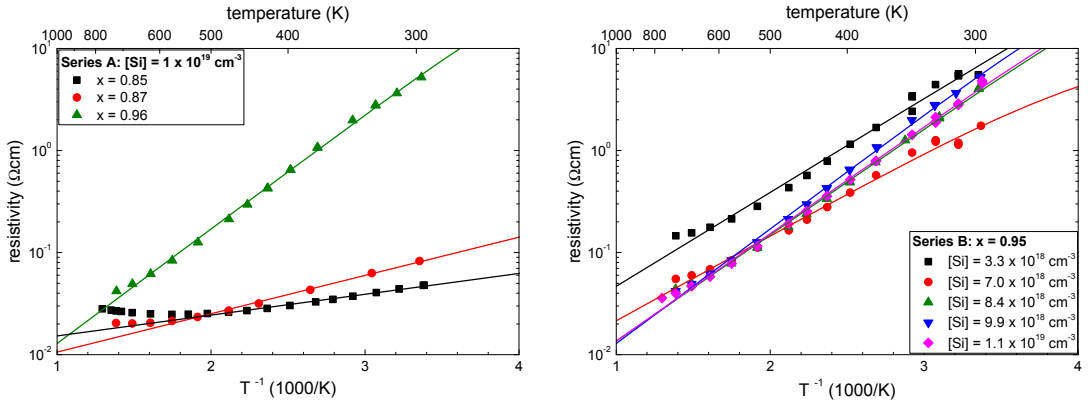
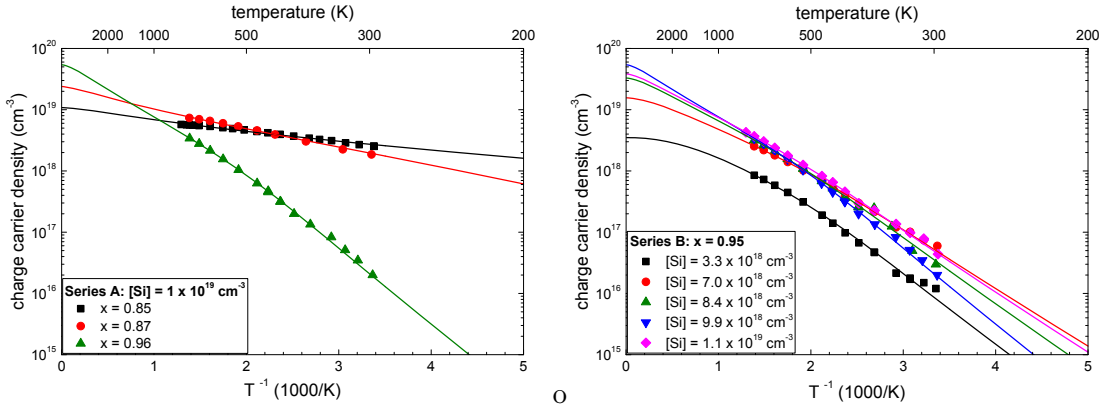


Abbildung 5.9: Temperaturabhängiger spezifischer Widerstand für $Al_xGa_{1-x}N$:Si Proben bei Variation des Al-Gehalts (a) und Variation der Si-Konzentration (b)[108]. (Widerstandsmessungen von H. Pingel, TU Berlin.)

Abbildung 5.9 (b)), nimmt der spezifische Widerstand bei 300 K mit steigender Si-Konzentration zunächst ab, anschließend wieder zu und für die höchste Si-Konzentration erneut leicht ab. Dieses Verhalten ist ebenfalls bei CRM beobachtet worden. Bei 720 K fällt der spezifische Widerstand jedoch mit steigender Si-Konzentration von 0,15 Ωcm für $[\mathrm{Si}] = 3{,}3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf 0,04 Ωcm für $[\mathrm{Si}] = 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Die Ursache dieses Verhaltens muss im temperaturabhängigen Verhalten der Ladungsträgerdichte n oder Mobilität μ der Ladungsträger gesucht werden (vgl. Gleichung (3.7)). Grundsätzlich konnte festgestellt werden, dass die bestimmten Widerstände mittels Van-der-Pauw Methode bei 300 K einen Faktor 1.5 - 2 unterhalb der Werte mittels CRM liegen. Diese Abweichung tritt für alle Proben gleichermaßen auf und könnte unter Umständen darauf zurückzuführen sein, dass der Messkopf des kontaktlosen Verfahrens etwas zu groß für die verwendeten Probenstückchen war, welche zudem asymmetrisch vorlagen ($1/4 \times 2$ "). Denkbar wäre zudem eine Erwärmung der Probe durch den angelegten Strom, welcher jedoch nur 10 µA bis 100 µA betrug. Die temperaturabhängigen Widerstandskurven wurden mit einem Arrheniusverhalten angenähert (Gleichung (3.9)), um die Aktivierungsenergie zu bestimmen. Diese wird, zusammen mit den ermittelten Aktivierungsenergien aus Hall-Effekt und EPR-Messungen, in Abschnitt 5.2.6 diskutiert.

5.2.2 Hall-Effekt-Messungen

Um das temperaturabhängige Verhalten des spezifischen Widerstands erklären zu können, wurden Hall-Effekt-Messungen an den Probenserien A und B im gleichen Temperaturbereich von 300 K bis 720 K durchgeführt. Wie in Abschnitt 3.3 erläutert wurde, können daraus das temperaturabhängige Verhalten der Ladungsträgerdichte n sowie, mit den ermittelten spezifischen Widerständen, das temperaturabhängige Verhalten der Mobilität μ bestimmt werden. Zudem ergibt sich die Möglichkeit nach Gleichung (3.11), die Aktivierungsenergie E_d zu bestimmen.



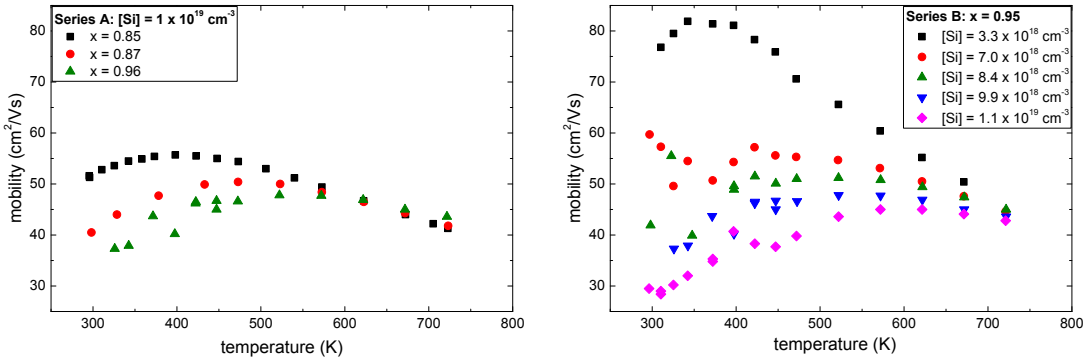
(a) (b)

Abbildung 5.10: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte für $Al_xGa_{1-x}N$:Si Proben bei Variation des Al-Gehalts (a) und Variation des SiH_4/III-Verhältnisses (b)[108]. (Hall-Effekt-Messungen von H. Pingel, TU Berlin.)

In Abbildung 5.10 sind die temperaturabhängigen Ladungsträgerdichten der Probenserie A mit Variation des Al-Gehalts bei konstanter Si-Konzentration (a) und der Probenserie B mit Variation der Si-Konzentration bei konstantem Al-Gehalt (b) zwischen 300 K und 720 K dargestellt. Mit steigendem Al-Gehalt sinkt die Ladungsträgerdichte bei 300 K deutlich von $4 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ für $x = 0{,}85$ über $3 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ für $x = 0{,}87$ auf $2 \times 10^{16}\,cm^{-3}$ für $x = 0{,}96$. Betrachtet man die temperaturabhängige Ladungsträgerdichte der Proben in Abhängigkeit vom Al-Gehalt, so ist ersichtlich, dass die Ladungsträgerdichte für die Probe mit $x = 0{,}96$ wesentlich stärker ansteigt als für die Proben mit geringerem Al-Gehalt und alle Proben bei 720 K eine Ladungsträgerdichte von $6 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ - $1 \times 10^{19}\,cm^{-3}$ aufweisen. Aufgrund einer ähnlichen Mobilität (siehe unten) können die vergleichbaren Ladungsträgerdichten bei hohen Temperaturen die vergleichbaren Widerstände aus den Messungen nach Van-der-Pauw erklären. Die vergleichbare Ladungsträgerdichte bei hohen Temperaturen lässt zudem vermuten, dass die Donatorkonzentration in allen Proben ähnlich ist. Die Abnahme der Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur mit steigendem Al-Gehalt der Proben ist demnach nicht durch eine Abnahme der Donatordichte bedingt. Aufgrund der Besetzung des Leitungsbandes in Abhängigkeit von der Fermi-Verteilung muss diese Abnahme aus einer tieferliegenden Fermi-Energie, welche durch Kompensation über Akzeptoren oder tiefe Störstellen hervorgerufen wird, oder einem tieferliegenden Donatorniveau resultieren, wodurch die Aktivierungsenergie steigt. Die Auswertung der Aktivierungsenergie und der energetischen Niveaus wird in Abschnitt 5.2.4 und 5.2.6 genauer diskutiert. Betrachtet man das temperaturabhängige Verhalten der Ladungsträgerdichte der Proben mit ansteigender Si-Konzentration bei konstantem Al-Gehalt von $x = 0{,}95$ (siehe Abbildung 5.10 (b)), so nimmt diese bei 300 K zunächst von $1{,}2 \times 10^{16}\,cm^{-3}$ auf $6 \times 10^{16}\,cm^{-3}$ zu, fällt anschließend auf $2 \times 10^{16}\,cm^{-3}$ ab und steigt für die Probe mit der höchsten Si-Konzentration erneut auf $4{,}4 \times 10^{16}\,cm^{-3}$ an. Dieses Verhalten ist indirekt proportional zum Verhalten des spezifischen Widerstands und, vergleichbar zu den Proben mit variiertem Al-Gehalt, die maßgebliche Ursache für den beobachteten Verlauf des Widerstands. Bei 720 K erkennt man, dass die Ladungsträgerdichte stetig mit steigender Si-Konzentration von

$8 \times 10^{17}\,cm^{-3}$ auf $4 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ ansteigt. Aufgrund des linearen Anstiegs der Si-Konzentration mit dem SiH_4/III-Verhältnis (siehe Abbildung 5.3) kann von einem Anstieg der Donatordichte ausgegangen werden. Da der Anstieg der Ladungsträgerdichte mit steigendem SiH_4/III nur bei hohen Temperaturen beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass sich die energetischen Niveaus der Donatoren und der Fermi-Energie mit steigendem SiH_4/III-Verhältnis tiefer in die Bandlücke schieben. Eine ausführliche Diskussion der Lage der energetische Niveaus erfolgt in Abschnitt 5.2.4.

Um den Einfluss der Beweglichkeit der Ladungsträger auf den spezifischen Widerstand zu ermitteln, wurde dieser aus den temperaturabhängigen Hall-Effekt-Messungen und Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw nach Gleichung (3.7) ermittelt.



(a) (b)

Abbildung 5.11: Temperaturabhängige Beweglichkeiten für $Al_xGa_{1-x}N$:Si Proben bei Variation des Al-Gehalts (a) und Variation des SiH_4/III-Verhältnisses (b). (Widerstands- und Hall-Effekt-Messungen zur Bestimmung der Beweglichkeiten von H. Pingel, TU Berlin.)

In Abbildung 5.11 sind die temperaturabhängigen Beweglichkeiten der Probenserie A und B zwischen 300 K und 720 K dargestellt. Für Probenserie A mit variablem Al-Gehalt bei konstanter Si-Konzentration (a) fällt die Beweglichkeit der Ladungsträger bei 300 K mit steigendem Al-Gehalt von $51\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ für $x = 0{,}85$ auf $\approx 36\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ für $x = 0{,}96$ ab. Da dieser Bereich der Beweglichkeit durch Streumechanismen an ionisierten Störstellen dominiert wird, kann vermutet werden, dass mit steigendem Al-Gehalt die Dichte der ionisierten Störstellen zunimmt. Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger zu, was durch einen geringeren Einfluss der Streuung an ionisierten Störstellen hervorgerufen wird. Nach Erreichen eines Maximums nehmen die Beweglichkeiten wieder ab. Die Reduktion der Beweglichkeit mit steigender Temperatur, welche durch Phononenstreuung verursacht wird, ist für alle Proben vergleichbar. Bei 720 K liegt die Beweglichkeit für alle Proben bei $\approx 42\,cm^2V^{-1}s^{-1}$. Aus der Überlagerung der Streumechanismen an ionisierten Störstellen und Phononen ergibt sich eine Verschiebung der maximalen Beweglichkeit zu kleineren Absolutwerten bei höheren Temperaturen mit steigendem Al-Gehalt. Das temperaturabhängige Verhalten der Beweglichkeit der Proben mit variabler Si-Konzentration bei konstantem Al-Gehalt von $x = 0{,}95$ in Abbildung 5.11 (b) zeigt eine Reduktion der Beweglichkeit bei 300 K mit steigender Si-Konzentration von $76\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ für $[Si] = 3{,}3 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ auf $29\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ für $[Si] = 1{,}1 \times 10^{19}\,cm^{-3}$. Im Gegensatz zu den Widerstandsmessungen

ist keine Ausbildung eines Maximums oder Minimums zu beobachten. Da dieser Bereich der Beweglichkeit durch Streuung an ionisierten Störstellen dominiert wird, kann davon ausgegangen werden, dass mit steigender Si-Konzentration die Dichte der ionisierten Störstellen im Material zunimmt. Betrachtet man die Beweglichkeiten bei 720 K, so liegt diese für alle Proben bei $\approx 50\,\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$. Der Einfluss der Phononenstreuung ist demnach für alle Proben gleich. Aufgrund der Überlagerung der beiden Streumechanismen flachen die temperaturabhängigen Verläufe der Beweglichkeit mit steigender Si-Konzentration ab und das Maximum der Beweglichkeit verschiebt sich zu höheren Temperaturen.

Für beide Probenserien kann festgestellt werden, dass sich die temperaturabhängigen Beweglichkeiten um einen Faktor < 2 ändern. Die Änderung der Beweglichkeit in Abhängigkeit vom Al-Gehalt oder der Si-Konzentration liegt innerhalb eines Faktors < 3. Es kann festgehalten werden, dass die Änderung des spezifischen Widerstands bei 300 K mit steigendem Al-Gehalt (Faktor 100) maßgeblich auf die Änderung der Ladungsträgerdichte zurückgeführt werden kann. Die Änderung des spezifischen Widerstands mit steigender Si-Konzentration ($\approx$ Faktor 8) ist in etwa gleich verteilt auf eine Änderung der Ladungsträgerdichte wie auch auf eine Änderung der Beweglichkeit zurückzuführen, wobei nur die Ladungsträgerdichte ein Maximum bei 300 K aufweist. Um die temperaturabhängigen Verläufe der Ladungsträgerdichte zu erklären, sollen im Folgenden die energetischen Niveaus des Si-Donators mittels Elektronenspinresonanzmessungen untersucht werden.

5.2.3 Messungen der Elektronenspinresonanz

Wie in Kapitel 3.3 gezeigt wurde, ist die Ladungsträgerdichte im Leitungsband von der Donatordichte N_D sowie von den energetischen Positionen der Donatorzustände und des Fermi-Niveaus abhängig. Um die temperaturabhängige Besetzung des neutralen Ladungszustands zu bestimmen, wurden Elektronenspinresonanzmessungen durchgeführt[9]. Dabei wurde die Besetzung des neutralen Ladungszustands in Dunkelheit, nach Beleuchtung mit einer 200 W Halogenlampe für kurze Zeit (<1 min.) bei 5 K und mit kontinuierlicher Beleuchtung bestimmt.

In Abbildung 5.12 ist beispielhaft die temperaturabhängige Spinkonzentration einer $Al_xGa_{1-x}N$:Si Probe mit $x = 0{,}87$ und $[\mathrm{Si}] = 7{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm^{-3}}$ in Dunkelheit (schwarze Quadrate), nach Beleuchtung (rote Kreise) und während Beleuchtung (grüne Dreiecke) dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind die Annäherung dieser Messdaten nach Gleichung (3.14) und (3.16). Der temperaturabhängige Verlauf der Spinkonzentration in Dunkelheit beschreibt eine Anregung der Ladungsträger vom DX-Zustand ($S = 1$, EPR-inaktiv) in den neutralen Ladungszustand ($S = 1/2$, EPR-aktiv) sowie der thermischen Depopulation in den ersten angeregten Zustand bzw. das Leitungsband. Die Spinkonzentration nach Beleuchtung ist bei gleicher Temperatur unterhalb von 50 K höher als die in Dunkelheit gemessene. Ab einer Temperatur von ≈ 50 K sättigt die Spinkonzentration und fällt ab ≈ 75 K auf die Messwerte in Dunkelheit, deren Verlauf sie bei höheren Temperaturen folgt. Die höhere Spinkonzentration bei Messungen nach Beleuchtung ist damit zu erklären, dass durch das Einstrahlen von Licht bei tiefen Temperaturen die Ladungsträger in den metastabilen DX(2)-Zustand übergehen (siehe

[9] EPR-Messungen unter Anleitung von N. T. Son und X. T. Trinh (Linköping University).

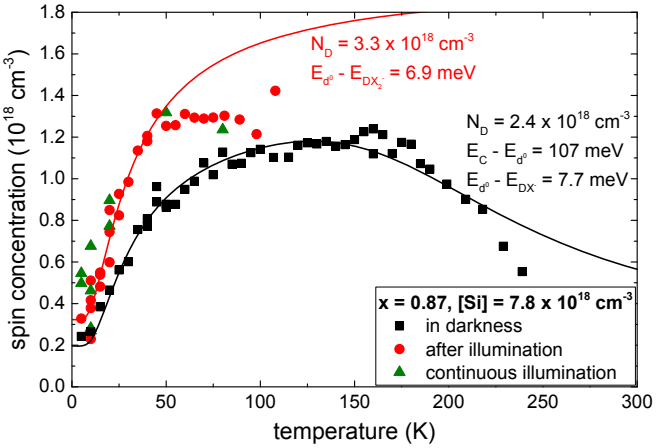


Abbildung 5.12: Temperaturabhängige Spinkonzentration einer $Al_{0,87}Ga_{0,13}N$:Si Probe mit einer Si-Konzentration von $[Si] = 7{,}8 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ in Dunkelheit (schwarze Vierecke), nach Beleuchtung (rote Kreise) und während Beleuchtung (grüne Dreiecke).

Abschnitt 3.3.4). Durch die geringe energetische Separation dieses DX(2)-Zentrums zum neutralen Ladungszustand werden bereits bei tieferen Temperaturen Ladungsträger in den neutralen Ladungszustand angehoben, wo sie mittels EPR detektiert werden können, aber nicht in den stabilen DX-Zustand relaxieren können. Ab einer kritischen Temperatur von $\approx 50\,K$ wird die energetische Barriere zwischen dem neutralen Ladungszustand und dem stabilen DX-Zentrum überwunden, sodass die Ladungsträger in diesen Zustand übergehen.

Um die Existenz dieser energetischen Barriere zwischen dem neutralen Ladungszustand und dem stabilen DX-Zentrum zu überprüfen, wurden EPR-Messungen während Beleuchtung durchgeführt (siehe Abbildung 5.12 (grüne Dreiecke)). Hierbei werden die Ladungsträger kontinuierlich in das Leitungsband angeregt und können in den neutralen Ladungszustand, das stabile DX-Zentrum und das metastabile DX(2)-Zentrum relaxieren. Die ermittelte Spinkonzentration während Beleuchtung ist in guter Übereinstimmung mit der Spinkonzentration nach Beleuchtung, was dafür spricht, dass die Ladungsträger unterhalb einer kritischen Temperatur das DX(2)-Zentrum bzw. den neutralen Ladungszustand auch ohne konstante Beleuchtung nicht verlassen. Zudem zeigte sich, dass unterhalb der kritischen Temperatur ($\approx 50\,K$) die Besetzung des neutralen Ladungszustands auch für lange Zeit ($> 15\,min.$) konstant bleibt und die ermittelte Spinkonzentration keine Hysterese bei Variation der Temperatur zeigt. Der neutrale Ladungszustand und das DX(2)-Zentrum sind folglich für $T < 50\,K$ im thermischen Gleichgewicht. Bei Überschreiten der kritischen Temperatur ist eine zeitliche Änderung der Spinkonzentration beobachtbar, bei der die Si-Atome in den stabilen DX-Zustand übergehen. Sobald die Energiebarriere zwischen dem neutralen Ladungszustand und dem stabilen DX-Zentrum überwunden ist, befinden sich alle Zustände des Si-Donators (d^0, DX^-, $DX(2)^-$) im thermischen Gleichgewicht. Der energetische Abstand des metastabilen DX(2)-Zustands zum neutralen Ladungszustand ist mit 8 meV - 11 meV relativ gering [93] (siehe auch Abschnitt 5.2.4). Zudem ist die Existenz eines metastabilen DX(2)-Zentrums bei der Bestimmung der Donatorkonzentration mittels Gleichung (3.14) nicht berücksichtigt. Für die Beispielprobe in Abbildung 5.12 wurde die Donatorkonzentration für die Messungen nach Beleuchtung auf $N_D = 3{,}3 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ bestimmt. Aus Messungen in Dunkelheit wurde die Donatorkonzentration auf $N_D = 2{,}4 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ bestimmt. Dieser

Wert müsste aufgrund der Besetzung des metastabilen DX(2)-Zentrums mindestens auf die ermittelte Donatorkonzentration nach Beleuchtung korrigiert werden. Ohne Wissen über die Besetzung des stabilen DX-Zentrums bei Messungen nach Beleuchtung kann der Korrekturfaktor jedoch nicht quantifiziert werden. Es soll daher festgehalten werden, dass die mittels EPR in Dunkelheit bestimmten Donatorkonzentrationen unterschätzt werden.

Zur Bestimmung der energetischen Lage des neutralen Ladungszustands, des DX-Zentrums und des metastabilen DX(2)-Zentrums in Abhängigkeit vom Al-Gehalt und der Si-Konzentration wurden Elektronenspinresonanzmessungen an vier Probenserien durchgeführt. Diese sind teilweise in Mehnke *et al.* [108] dargestellt.

(B) Variation der Si-Konzentration zwischen $3{,}3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3} < [\mathrm{Si}] < 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ($9{,}7 \times 10^{-6} < \mathrm{SiH_4/III} < 6{,}6 \times 10^{-5}$) bei konstantem Al-Gehalt von $x = 0{,}95$.

(C) Variation des Al-Gehalts zwischen $0{,}82 < x < 0{,}89$ bei konstanter Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 4{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ($\mathrm{SiH_4/III} = 2 \times 10^{-5}$).

(D) Variation der Si-Konzentration zwischen $4{,}6 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3} < [\mathrm{Si}] < 2{,}8 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ($1{,}9 \times 10^{-5} < \mathrm{SiH_4/III} < 1{,}8 \times 10^{-4}$) bei konstantem Al-Gehalt von $x = 0{,}82$.

(E) Variation der Si-Konzentration zwischen $7{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3} < [\mathrm{Si}] < 2{,}4 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ($4{,}1 \times 10^{-5} < \mathrm{SiH_4/III} < 1{,}4 \times 10^{-4}$) bei konstantem Al-Gehalt von $x = 0{,}86$.

EPR-Messungen an Probenserie C (Variation Al-Gehalt)

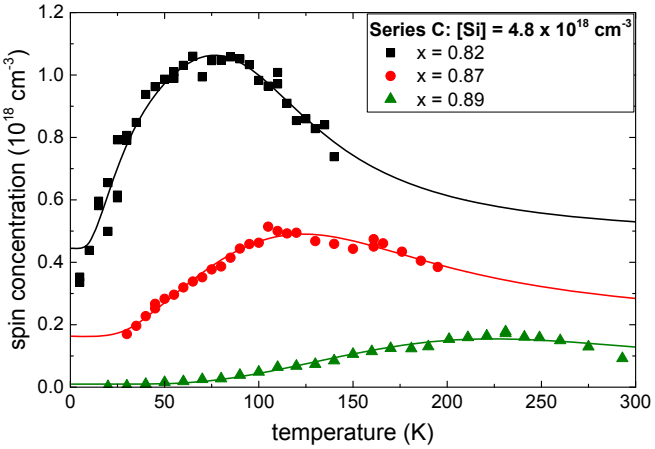


Abbildung 5.13: Temperaturabhängige Spinkonzentration der $Al_xGa_{1-x}N$:Si Proben mit $0{,}82 < x < 0{,}89$ bei konstanter Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 4{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ (Probenserie C) [108].

In Abbildung 5.13 sind die korrigierten gemessenen Spinkonzentrationen n_{d^0} (Anzahl der Donatoratome im neutralen Ladungszustand) von Probenserie C über die Temperatur aufgetragen. Mit steigender Temperatur nimmt die Spinkonzentration der Proben zunächst zu, erreicht ein Maximum und nimmt danach wieder ab. Dieses Verhalten entspricht, wie in Kapitel 3.3 beschrieben wurde, einer Anregung des Si-Atoms aus dem negativ geladenen DX-Zustand in den neutralen Ladungszustand und einem anschließenden Übergang der Elektronen in den angeregten Zustand bzw. ins Leitungsband. Mit steigendem Al-Gehalt nimmt die maximale Spinkonzentration von $n_{\mathrm{d}^0} = 1{,}05 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $x = 0{,}82$ auf $n_{\mathrm{d}^0} = 2 \times 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $x = 0{,}89$ ab, was mit einer reduzierten Dona-

torkonzentration sowie einem größeren energetischen Abstand zwischen DX-Zentrum und neutralem Ladungszustand assoziiert werden kann. Betrachtet man die Tieftemperaturflanke der Spinkonzentration, so erkennt man, dass diese mit steigendem Al-Gehalt flacher und zu höheren Temperaturen verschoben ansteigt. Dies kann damit assoziiert werden, dass die energetische Position des DX-Zentrums tiefer unter dem Donatorniveau liegt und somit mehr Energie benötigt wird, um das Si-Atom in den neutralen Ladungszustand zu bringen. Zudem verschiebt sich die Position der maximalen Spinkonzentration zu höheren Temperaturen mit steigendem Al-Gehalt der Proben. Dieses Verhalten kann mit einem tiefer liegenden Donatorniveau assoziiert werden, da die Elektronen mehr Energie benötigen, um in den angeregten Zustand bzw. das Leitungsband überzugehen.

Um die Donatorkonzentration sowie die Lage der energetischen Niveaus des neutralen Ladungszustands und des DX-Zustands der Si-Donatoren zu bestimmen, wird der temperaturabhängige Verlauf mit Gleichung (3.14) angenähert (durchgezogene Linien). Eine quantitative Auswertung der bestimmten Parameter wird in Abschnitt 5.2.4 und 5.2.5 erläutert.

EPR-Messungen an Probenserie D (Variation Si-Konzentration, x = 0,82)

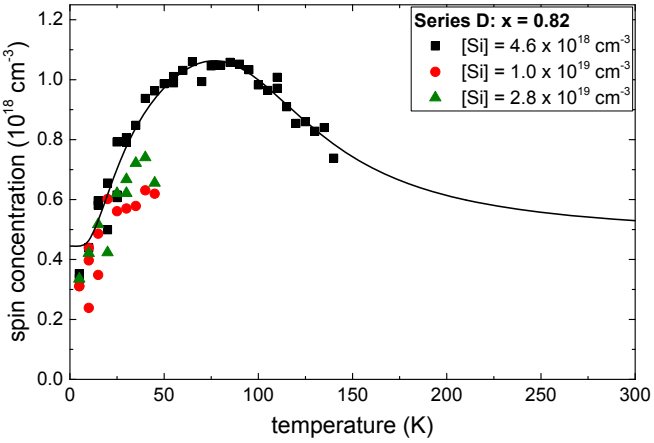


Abbildung 5.14: Temperaturabhängige Spinkonzentration der $Al_{0,82}Ga_{0,18}N$:Si Proben bei Variation der Si-Konzentration zwischen $4{,}6 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und $2{,}8 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ (Probenserie D).

In Abbildung 5.14 sind die temperaturabhängigen korrigierten Spinkonzentrationen der Probenserie B aufgetragen. Es zeigt sich, dass nur die $Al_{0,82}Ga_{0,18}N$ Probe mit der kleinsten Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 4{,}6 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ bis zu höheren Temperaturen ($> 50\,\mathrm{K}$) vermessen werden konnte. Bei den beiden Proben mit höherer Si-Konzentration waren der Q-Faktor (Maß für die Güte des Mikrowellenresonators) zu gering, was auf Wirbelströme innerhalb der Probe zurückzuführen ist. Bei einer Reduktion des Probenvolumens konnte der Q-Faktor erhöht werden, was jedoch die Intensität der Absorptionsspektren reduzierte. Es konnten folglich nur Spektren bis 50 K aufgenommen und ausgewertet werden. Vergleicht man die Tieftemperaturflanken der Spinkonzentrationen, so ist der Anstieg zwischen 5 K und 30 K für alle drei Proben annähernd gleich. Dies lässt auf eine vergleichbare energetische Position des DX-Zentrums unterhalb des Donatorniveaus schließen. Oberhalb von 30 K weichen die Kurven voneinander ab, es

ist jedoch nicht eindeutig bestimmbar, ob dieser Effekt aus einem geringen Q-Faktor resultiert oder von einer geringeren Donatorkonzentration oder einem flacheren Donatorniveau hervorgerufen wird. Diese Probenserie wird daher in der Auswertung der elektrischen Eigenschaften nicht weiter betrachtet. Die Probe mit der geringsten Si-Konzentration ist ebenfalls in Probenserie C enthalten.

EPR-Messungen an Probenserie E (Variation Si-Konzentration, x = 0,86)

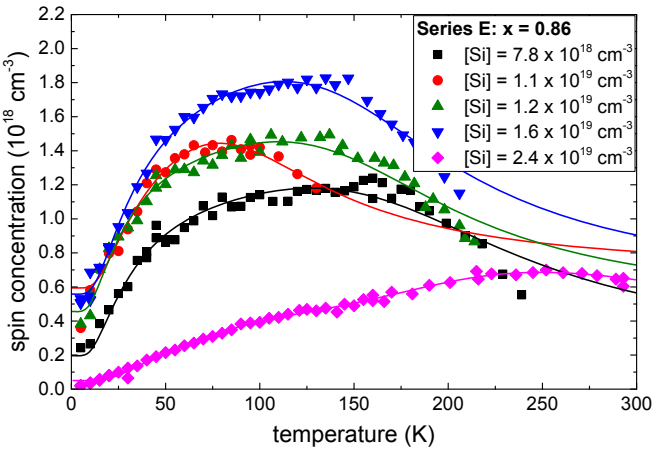


Abbildung 5.15: Temperaturabhängige Spinkonzentration der $Al_{0,86}Ga_{0,14}N$:Si Proben mit Variation der Si-Konzentration zwischen $7{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und $2{,}4 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ (Probenserie E) [108].

In Abbildung 5.15 ist die temperaturabhängige Spinkonzentration von Probenserie E dargestellt. Die Probe mit der höchsten Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 2{,}4 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ wird zunächst aus der Betrachtung herausgenommen. Mit steigender Si-Konzentration nimmt die maximale Spinkonzentration von $n_{\mathrm{d}^0} = 1{,}2 \times 10^{18}$ für $[\mathrm{Si}] = 7{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf $n_{\mathrm{d}^0} = 1{,}8 \times 10^{18}$ für $[\mathrm{Si}] = 1{,}6 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ zu. Dieses Verhalten kann auf eine steigende Donatorkonzentration zurückgeführt werden. Betrachtet man die Tieftemperaturflanke der Spinkonzentration, ist zu erkennen, dass der Anstieg der Spins für alle Proben vergleichbar ist, was mit einem vergleichbaren energetischen Abstand des DX-Zentrums unterhalb des Donatorniveaus korreliert. Betrachtet man die Hochtemperaturflanke, so ist auch hier der Abfall der Spinkonzentration, mit Ausnahme der Probe mit einer Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$, vergleichbar. Dies korreliert mit einem vergleichbaren energetischen Abstand des Donatorniveaus unterhalb des Leitungsbandes. Bei der Probe mit einer Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ist die Reduktion der Spinkonzentrationen zu kleineren Temperaturen verschoben. Dies deutet darauf hin, dass das Donatorniveau dieser Probe flacher unterhalb des Leitungsbandes liegt. Die Ursache für dieses Verhalten konnte nicht bestimmt werden. Ein deutlich geringerer Al-Gehalt dieser Probe konnte als Ursache mittels WDX- und HRXRD-Messungen ausgeschlossen werden. Ein anderer Erklärungsansatz wäre ein energetisch höherliegendes Fermi-Niveau und die daraus resultierende erhöhte Besetzungswahrscheinlichkeit des Leitungsbands. Ursache hierfür könnte eine reduzierte Anzahl von kompensierenden Akzeptoren sein, was mittels SIMS-Messungen bestätigt werden müsste. Es soll festgehalten werden, dass quantitative Abweichungen der energetischen Niveaus und der Donatorkonzentration in Abschnitt 5.2.4 und 5.2.5 auf dieses Verhalten zurückzuführen sind.

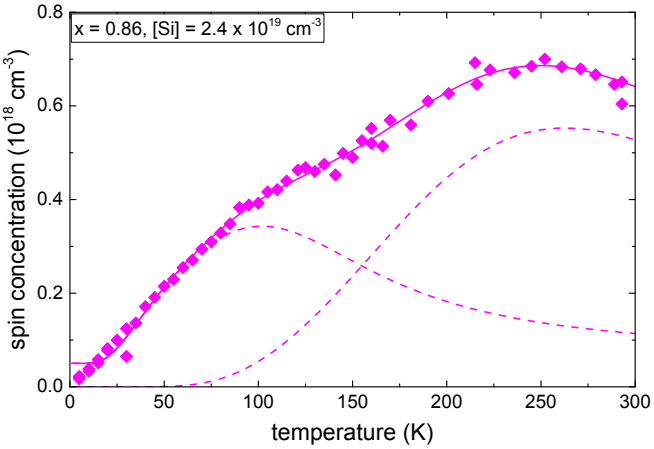


Abbildung 5.16: Temperaturabhängige Spinkonzentration der $Al_{0,86}Ga_{0,14}N$:Si Probe mit der höchsten Si-Konzentration von $[Si] = 2{,}4 \times 10^{19}\,cm^{-3}$.

Ein deutlich abweichendes temperaturabhängiges Verhalten der Spinkonzentration zeigt die Probe mit der höchsten Si-Konzentration von $[Si] = 2{,}4 \times 10^{19}\,cm^{-3}$, welches in Abbildung 5.16 dargestellt ist. Mit steigender Temperatur steigt die Spinkonzentration langsamer an als die Vergleichsproben aus Probenserie E. Bei $\approx 100\,K$ scheint die Spinkonzentration zu sättigen, steigt jedoch bei $\approx 150\,K$ erneut an. Das Maximum der Spinkonzentration wird erst bei 250 K erreicht, liegt jedoch mit $n_{d^0} = 7 \times 10^{17}$ deutlich unterhalb der maximalen Spinkonzentrationen der Vergleichsproben. Dieses Verhalten (doppelter Anstieg der Spinkonzentration) kann nicht durch Gleichung (3.14) beschrieben werden.

Die Ursache des zweiten Anstiegs der Spinkonzentration konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Um den temperaturabhängigen Verlauf zu erklären, muss ein EPR-inaktives energetisches Niveau existieren, welches die thermische Anregung in einen EPR-aktiven Zustand ermöglicht. Mögliche Kandidaten für eine tiefliegende Störstelle mit Donatorcharakter wären Sauerstoff oder Stickstoffvakanzenzen (V_N) [122, 123]. Dabei ist die Formierungsenergie der V_N im Vergleich zur Formierungsenergie eines Sauerstoff- und Si-Donators relativ groß, grundsätzlich kann ihr Auftreten jedoch nicht ausgeschlossen werden. Für $Al_{0,82}Ga_{0,18}N$:Si Proben mit variierter Si-Konzentration konnte mittels CL-Messungen das Auftreten ausgeprägter Defektlumineszenz gezeigt werden [118]. Für Proben mit niedriger und mittlerer Dotierkonzentration wurden diese Defektlumineszenzen Vakanzkomplexen (V_{III} - V_N und V_{III} - O_N) zugeordnet, welche jedoch Akzeptorcharakter aufweisen [124, 125] und somit das beobachtete Verhalten nicht erklären können. Für $Al_{0,82}Ga_{0,18}N$:Si mit hoher Dotierung konnte deutliche Defektlumineszenz bei 3 eV gezeigt werden, welche Übergängen vom Si-Donator zu V_N^{3-} zugeordnet wurde [126]. Zudem findet ein Umladungsprozess der V_N von einfach auf dreifach positiv geladen in Abhängigkeit von der Fermi-Energie statt [127]. Ob ein temperaturabhängiger Umladungsprozess der V_N stattfindet und ob diese Zustände EPR-aktiv sind und insbesondere einen Wechsel der EPR-Aktivität ermöglichen, kann hier nicht beantwortet werden. Für donatorartigen Sauerstoff konnte ein Übergang in den DX-Zustand für Al-Gehalte $x > 0{,}27$ festgestellt werden [128] und könnte das beobachtete Verhalten erklären.

Um das temperaturabhängige Verhalten der Spinkonzentration anzunähern und die Donatorkonzentration und die energetischen Niveaus zu bestimmen, wurde davon ausgegangen, dass das temperaturabhängige Verhalten dieser Probe von zwei verschiedenen Donatoren bestimmt wird, deren Überlagerung zur Gesamt-Spinkonzentration beiträgt. Gleichung (3.14) wurde entsprechend modifiziert, um die Überlagerung von zwei Donatoren und DX-Zentren zu berücksichtigen. Die Temperaturverläufe der beiden angenommenen Donatoren sind in Abbildung 5.16 gestrichelt dargestellt. Dabei wird das Maximum der Spinkonzentration des flacheren Donators bei $T \approx 100\,K$ erreicht. Dies ist vergleichbar zu den Proben mit geringerer Dotierung und vermutlich dem Si-Donator zuzuschreiben. Der zweite Anstieg wird einem tieferliegenden zweiten Donator zugeschrieben. Es soll in Abschnitt 5.2.4 und 5.2.5 jedoch beachtet werden, dass dieses Verhalten deutlich von den Vergleichsproben abweicht und keinerlei Interaktion der beiden Donatoren in der modifizierten Gleichung berücksichtigt werden.

EPR-Messungen an Probenserie B (Variation Si-Konzentration, x = 0,95)

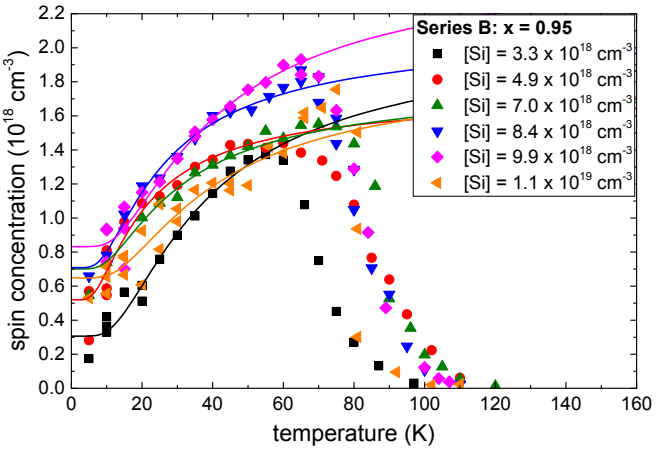


Abbildung 5.17: Nach Beleuchtung ermittelte Spinkonzentration der $Al_{0,95}Ga_{0,05}N$:Si Proben mit Variation der Si-Konzentration zwischen $3{,}3 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ und $1{,}1 \times 10^{19}\,cm^{-3}$ (Probenserie B).

Bei den EPR-Messungen von Probenserie C (siehe Abbildung 5.13) ist ersichtlich, dass die maximale Spinkonzentration mit steigendem Al-Gehalt deutlich abnimmt. Dieses Verhalten kann durch eine geringere Donatorkonzentration oder durch einen größeren energetischem Abstand zwischen DX-Zentrum und neutralen Ladungszustand hervorgerufen werden. Aufgrund der in beiden Fällen resultierenden geringeren Besetzung des neutralen Ladungszustands und damit einhergehenden geringeren Intensität der Absorptionsspektren konnten für Proben mit einem Al-Gehalt $x > 0{,}9$ keine EPR-Spektren in Dunkelheit aufgenommen werden.

Um Informationen über die energetische Lage des metastabilen DX(2)-Zentrums sowie die Donatorkonzentration zu erhalten, wurden EPR-Messungen nach Beleuchtung durchgeführt. In Abbildung 5.17 sind die korrigierten gemessenen Spinkonzentrationen der Probenserie B über die Temperatur aufgetragen. Bei 5 K befinden sich die Si-Atome durch die Beleuchtung im metastabilen DX(2)-Zustand ($S = 1$, EPR-inaktiv). Mit steigender Temperatur steigt die Spinkonzentration für alle Proben vergleichbar an und beschreibt den Übergang in den neutralen Ladungszustand ($S = 1/2$, EPR-aktiv).

Die ermittelten Spinkonzentrationen wurden mittels Gleichung (3.16) bis 45 K angenähert (durchgezogene Linien). Die quantitative Auswertung der Donatordichte und energetischen Position des metastabilen DX(2)-Zentrum findet in Kapitel 5.2.4 und 5.2.5 statt. Oberhalb der kritischen Temperatur (≈ 50 K) ist die energetische Barriere vom neutralen Ladungszustand zum stabilen DX-Zentrum überwunden und die messbare Spinkonzentration nimmt ab. Dieser Prozess ist zeitabhängig und nicht quantitativ auswertbar. Vergleicht man die gemessenen Spinkonzentrationen der Proben bei einer Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur (z.B. 45 K), so steigt die Spinkonzentration von $n_{\mathrm{d}^0} = 1{,}3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $[\mathrm{Si}] = 3{,}3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf $n_{\mathrm{d}^0} = 1{,}7 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $[\mathrm{Si}] = 9{,}9 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ an. Für die höchste Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ nimmt die Spinkonzentration bei 45 K auf $n_{\mathrm{d}^0} = 1{,}2 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ab. Die Ursache für die ansteigende Spinkonzentration könnte in einer ansteigenden Donatorkonzentration oder in einem kleineren energetischen Abstand zwischen dem metastabilen DX(2)-Zustand und dem neutralen Ladungszustand liegen. Die Abnahme der Spinkonzentration für die höchste Si-Konzentration könnte in einer geringeren Donatorkonzentration oder einem größeren Abstand zwischen metastabilen DX(2)-Zentrum und neutralen Ladungszustand begründet liegen.

5.2.4 Bestimmung der Silizium-Donatorniveaus in AlGaN

Die temperaturabhängigen Spinkonzentrationen aus den EPR-Messungen in Dunkelheit von Probenserie C und E lassen sich mit Gleichung (3.14) annähern, um mit den Zusammenhängen aus (3.15) die energetischen Abstände zwischen Leitungsband und Donatorniveau ($E_{\mathrm{C}} - E_{\mathrm{d}^0}$) und zwischen Donatorniveau und stabilem DX-Zentrum ($E_{\mathrm{d}^0} - E_{\mathrm{DX}^-}$) bzw. zwischen Leitungsband und stabilem DX-Zentrum ($E_{\mathrm{C}} - E_{\mathrm{DX}^-}$) zu bestimmen.

In Abbildung 5.18 sind der energetische Abstand vom Leitungsband zum Donatorniveau (a, b), vom Donatorniveau zum stabilen DX-Zentrum (c, d) und vom Leitungsband zum stabilen DX-Zentrum (e, f) über den Al-Gehalt (a, c, e) und die Si-Konzentration (b, d, f) dargestellt. Für Probenserie C sind zudem Vergleichswerte von Trinh *et al.* [93] dargestellt, welche mit einer Si-Konzentration von $\approx 2 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ eine vergleichsweise geringe Dotierung zu den hier analysierten Proben aufweisen.

Bei Variation des Al-Gehalts (Probenserie C, Abbildung 5.18 (a)) steigt der energetische Abstand vom Leitungsband zum neutralen Ladungszustand ($E_{\mathrm{C}} - E_{\mathrm{d}^0}$) von 56 meV für $x = 0{,}82$ auf 106 meV für $x = 0{,}89$ mit steigendem Al-Gehalt der Proben an. Dabei ist der Fehler für die Probe mit dem höchsten Al-Gehalt verhältnismäßig groß, da die Abnahme der Spinkonzentration erst bei sehr hohen Temperaturen einsetzt und nur wenige Datenpunkte zum Annähern zur Verfügung stehen (vgl. Abbildung 5.13). Der energetische Abstand vom Leitungsband zum neutralen Ladungszustand ist in guter Übereinstimmung zu Daten von Trinh *et al.*, welche ihrerseits in guter Übereinstimmung zu theoretischen Berechnungen der Ionisierungsenergie sind [93, 129]. Der energetische Abstand vom neutralen Ladungszustand zum stabilen DX-Zentrum ($E_{\mathrm{d}^0} - E_{\mathrm{DX}^-}$) steigt von 8 meV für $x = 0{,}82$ auf 58 meV für $x = 0{,}89$ an (Abbildung 5.18 (c)). Einen deutlichen Anstieg der energetischen Position des stabilen DX-Zentrums unterhalb des neutralen Ladungszustands ab einem Al-Gehalt von $x = 0{,}83$ wurde ebenfalls von Trinh *et al.* beobachtet [93]. Dabei ist der Anstieg der energetischen Position des DX-Zentrums unterhalb

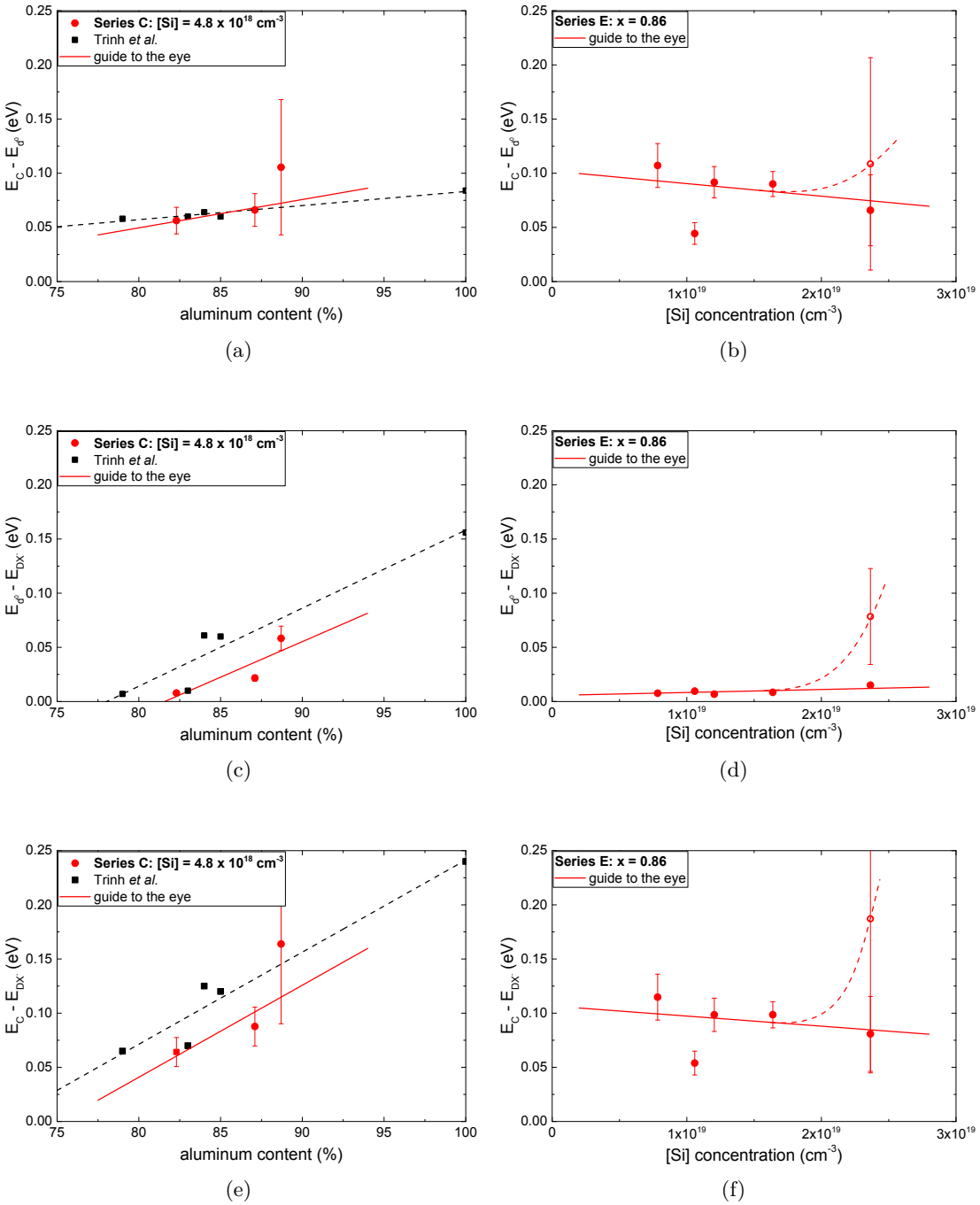


Abbildung 5.18: Energetischer Abstand vom Leitungsband zum Donatorniveau (a, b), vom Donatorniveau zum DX-Zentrum (c, d) und vom Leitungsband zum DX-Zentrum (e, f) aufgetragen über den Al-Gehalt (a, c, e) und die Si-Konzentration (b, d, f) [108]. In (a, c, e) sind zudem Vergleichswerte von Trinh *et al.* dargestellt [93].

des neutralen Ladungszustands mit steigendem Al-Gehalt vergleichbar. Die absoluten Werte unterscheiden sich um $\approx 30\,\text{meV}$, wobei diese Diskrepanz auf die unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung des Al-Gehalts zurückgeführt werden kann. Eine Anpassung des Al-Gehalts der Vergleichsdaten von Trinh *et al.* um $\Delta x \approx 0{,}05$ (für $x < 0{,}9$), was der Diskrepanz in der Bestimmung des Al-Gehalts mittels SIMS und HRXRD entspricht (TU Berlin: HRXRD, Trinh *et al.*: SIMS, vgl. Abbildung 5.2 in Abschnitt 5.1), bringt die Daten in sehr gute Übereinstimmung. Für die elektrische Leitfähigkeit ist vor allem der Abstand des energetisch tiefstliegensten Zustands zum Leitungsband entscheidend. Dazu wurden die ermittelten Energieabstände vom Leitungsband zum neutralen Ladungszustand und vom neutralen Ladungszustand zum stabilen DX-Zentrum addiert. Der Abstand vom Leitungsband zum stabilen DX-Zentrum (E_C - E_{DX^-}) von Probenserie C ist in Abbildung 5.18 (e) über den Al-Gehalt dargestellt und entspricht der Aktivierungsenergie der Elektronen ins Leitungsband. Der energetische Abstand vom Leitungsband zum stabilen DX-Zentrums nimmt von 64 meV für $x = 0{,}82$ auf 164 meV für $x = 0{,}89$ zu. Der Anstieg ist dabei vergleichbar zu den bestimmten Werten von Trinh *et al.*, welche von 65 meV für $x = 0{,}79$ auf 240 meV für $x = 1$ ansteigen. Erneut bringt eine Korrektur des Al-Gehalts von $\Delta x \approx 0{,}05$ (für $x < 0{,}9$) die Absolutwerte in gute Übereinstimmung.

Bei Variation der Si-Konzentration (Probenserie E, Abbildung 5.18 (b)) erkennt man eine leichte Abnahme des energetischen Abstands zwischen Leitungsband und neutralem Ladungszustand (E_C - E_{d^0}) mit steigender Si-Konzentration von 107 meV für $[Si] = 7{,}8 \times 10^{18}\,\text{cm}^{-3}$ auf 66 meV für $[Si] = 2{,}4 \times 10^{19}\,\text{cm}^{-3}$. Der energetische Abstand zwischen Leitungsband und neutralen Ladungszustand bei einer Si-Konzentration von $[Si] = 1{,}1 \times 10^{19}\,\text{cm}^{-3}$ ist mit 44 meV deutlich geringer, da bei dieser Probe die Abnahme der Spinkonzentration, vermutlich aufgrund einer geringeren Akzeptorkonzentration, bei einer vergleichsweise geringen Temperatur eingesetzt hat (vgl. Abbildung 5.15). Für die Probe mit der höchsten Si-Konzentration von $[Si] = 2{,}4 \times 10^{19}\,\text{cm}^{-3}$ wurde ein doppelter Anstieg der Spinkonzentration beobachtet, welcher vermutlich auf den Einbau eines zweiten Donators zurückzuführen ist. Der energetische Abstand des neutralen Ladungszustands dieses zweiten Donators (offener Kreis in Abbildung 5.18 (b)) ist mit 109 meV relativ groß. Die Bestimmung der energetischen Position des neutralen Ladungszustands beider vermuteter Donatoren ist aufgrund einer kaum detektierbaren Abnahme der Spinkonzentration (vgl. Abbildung 5.16) mit einem großen Fehler behaftet. In Anbetracht der Fehler bei der Bestimmung der energetischen Position des neutralen Ladungszustands kann keine Abhängigkeit von der Si-Konzentration nachgewiesen werden. Betrachtet man in Abbildung 5.18 (d) den Abstand zwischen dem neutralen Ladungszustand und dem stabilen DX-Zentrum (E_{d^0} - E_{DX^-}), ist keine signifikante Änderung in Abhängigkeit von der Si-Konzentration erkennbar. Das stabile DX-Zentrum liegt $8\,\text{meV} \pm 2\,\text{meV}$ unterhalb des neutralen Ladungszustands. Der energetische Abstand der DX-Zentren unterhalb der zugehörigen neutralen Ladungszustände für die Probe mit der höchsten Si-Konzentration von $[Si] = 2{,}4 \times 10^{19}\,\text{cm}^{-3}$ und dem doppelten beobachteten Anstieg der Spinkonzentration liegt bei 15 meV und 78 meV. Dabei ist besonders die Bestimmung der energetischen Position des tiefliegenden DX-Zentrums mit einem großen Fehler behaftet, da der Anstieg der Spinkonzentration vom flachen Donator überlagert ist (siehe Abbildung 5.16). Der energetische Abstand des tiefstliegensten Energieniveaus zum Leitungsband (E_C - E_{DX^-}), welcher entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit ist, ist in Abbildung 5.18 (f) über die Si-Konzentration aufgetragen. Mit steigender Si-

Konzentration nimmt der energetische Abstand zwischen Leitungsband und stabilen DX-Zentrum von 115 meV für $[Si] = 7{,}8 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ auf 81 meV für $[Si] = 2{,}4 \times 10^{19}\,cm^{-3}$ ab, wobei der Datenpunkt bei einer Si-Konzentration von $[Si] = 1{,}1 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ mit 54 meV deutlich tiefer liegt. Grundsätzlich ist der Abstand E_C - E_{DX^-} vom Abstand des neutralen Ladungszustands unterhalb des Leitungsbandes dominiert und unter Berücksichtigung des Fehlers kann keine eindeutige Abhängigkeit von der Si-Konzentration festgestellt werden. Für den vermuteten zweiten Donator bei der Probe mit der höchsten Si-Konzentration von $[Si] = 2{,}4 \times 10^{19}\,cm^{-3}$ steigt der energetische Abstand vom Leitungsband zum stabilen DX-Zentrum deutlich auf 187 meV an, wobei dieser Wert mit einem großen Fehler behaftet ist.

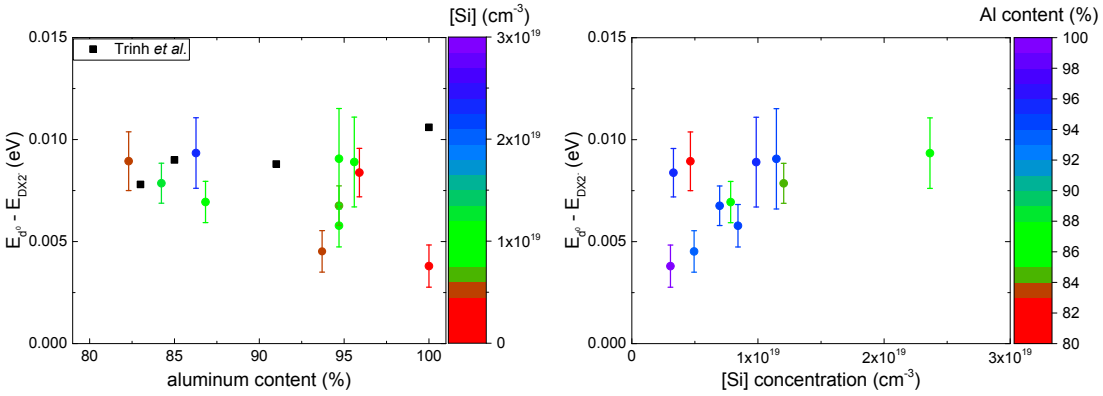


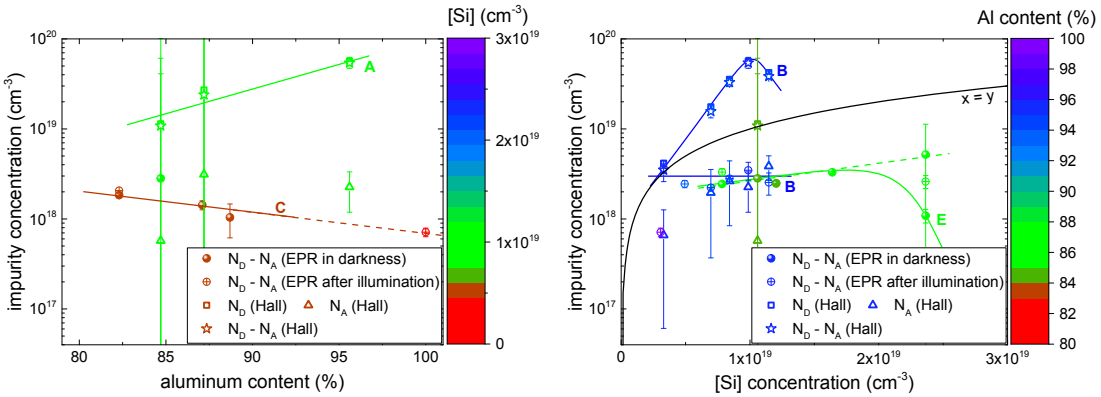
Abbildung 5.19: Energetischer Abstand des metastabilen DX(2)-Zentrums zum Donatorniveau aufgetragen über den Al-Gehalt (a) und das SiH_4/III-Verhältnis (b). In (a) sind zudem Vergleichsdaten von Trinh *et al.* dargestellt [93].

Die energetische Position des metastabilen DX(2)-Zentrums unterhalb des neutralen Ladungszustands (E_{d^0} - $E_{DX(2)^-}$) wurde für Probenserie B (Variation der Si-Konzentration, $x = 0{,}95$), eine Probe aus Probenserie C ($x = 0{,}82$, $[Si] = 4{,}6 \times 10^{18}\,cm^{-3}$), drei Proben aus Probenserie E (Variation der Si-Konzentration, $x = 0{,}86$) sowie eine AlN:Si Probe mit $[Si] = 3{,}1 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ mittels Gleichung (3.16) anhand der temperaturabhängigen Verläufe der Spinkonzentration nach Beleuchtung bestimmt. Dieser ist in Abbildung 5.19 über den Al-Gehalt (a) und die Si-Konzentration (b) dargestellt. Zudem sind in (a) Vergleichsdaten von Trinh *et al.* [93] dargestellt, deren Si-Konzentration bei $[Si] = 2 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ liegt. Es zeigt sich, dass der energetische Abstand zwischen dem neutralen Ladungszustand und dem DX(2)-Zentrum für alle Proben, unabhängig vom Al-Gehalt oder der Si-Konzentration, bei 7 meV ± 3 meV liegt und in guter Übereinstimmung zu den Werten von Trinh et al. [93] ist.

5.2.5 Bestimmung der Donatorkonzentration der AlGaN-Schichten

Die Netto-Donatorkonzentration wurde durch Annähern der temperaturabhängigen Verläufe der Spinkonzentration im neutralen Ladungszustand in Dunkelheit mit Gleichung (3.14) und nach Beleuchtung durch Gleichung (3.16) bestimmt. In Dunkelheit wird dabei die Existenz des metastabilen DX(2)-Zentrums vernachlässigt, wodurch die Dona-

torkonzentration unterschätzt wird. Nach Beleuchtung befinden sich das metastabile DX(2)-Zentrum und der neutrale Ladungszustand im thermischen Gleichgewicht, jedoch kann eine Besetzung des stabilen DX-Zentrums nicht ausgeschlossen werden, wodurch die bestimmten Donatorkonzentrationen unter Umständen ebenfalls unterschätzt werden (vgl. Abschnitt 5.2.3). Die Donator-, Akzeptor- und Netto-Donatorkonzentrationen aus den Hall-Effekt-Messungen wurden durch Annähern der temperaturabhängigen Verläufe der Ladungsträgerdichte mit Gleichung (3.11) bestimmt.



(a) (b)

Abbildung 5.20: Ermittelte Donator-, Akzeptor- und Netto-Donatorkonzentrationen aus EPR- und Hall-Effekt-Messungen aufgetragen über den Al-Gehalt (a) und die mittels WDX bestimmte Si-Konzentration der Proben (b).

In Abbildung 5.20 sind die ermittelten Donator-, Akzeptor- und Netto-Donatorkonzentrationen über den Al-Gehalt (a) und die Si-Konzentration (b) der Proben aufgetragen. Die zusammenhängenden Probenserien A, B, C und E sind gekennzeichnet. Zudem ist eine AlN:Si Probe mit einer Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 3{,}1 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ in die Abbildung mit aufgenommen. Die mittels EPR bestimmte Netto-Donatorkonzentration der Probenserie C (Variation des Al-Gehalts, Abbildung 5.20 (a)) nimmt mit steigendem Al-Gehalt geringfügig von $N_\mathrm{D}\text{-}N_\mathrm{A} = 1{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $x = 0{,}82$ auf $N_\mathrm{D}\text{-}N_\mathrm{A} = 1 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $x = 0{,}89$ ab. Dabei ist für die Probe mit $x = 0{,}82$ die bestimmte Netto-Donatorkonzentration in Dunkelheit und nach Beleuchtung in guter Übereinstimmung. Da die Si-Konzentration laut WDX (vgl. Abschnitt 5.1) unabhängig vom Al-Gehalt ist, indiziert dies, dass mit steigendem Al-Gehalt die Dichte von kompensierenden Akzeptoren ansteigt. Eine quantitative Aussage über die kompensierenden Akzeptoren kann jedoch nicht getroffen werden, da diese in den zugrunde liegenden Gleichungen nicht berücksichtigt werden. Die Netto-Donatorkonzentration der AlN:Si Probe liegt bei $N_\mathrm{D}\text{-}N_\mathrm{A} = 7{,}1 \times 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und passt trotz etwas geringerer Si-Konzentration gut in den Verlauf. Vergleicht man dazu die mittels Hall-Effekt ermittelte Netto-Donatorkonzentration der Probenserie A, so zeigt sich ein gegenläufiges Verhalten. Mit steigendem Al-Gehalt nimmt die Netto-Donatorkonzentration von $N_\mathrm{D}\text{-}N_\mathrm{A} = 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $x = 0{,}85$ auf $N_\mathrm{D}\text{-}N_\mathrm{A} = 5{,}4 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $x = 0{,}96$ zu und liegt oberhalb der ermittelten Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Die mittels EPR bestimmte Netto-Donatorkonzentration der Probe mit einem Al-Gehalt von $x = 0{,}85$ beträgt $N_\mathrm{D}\text{-}N_\mathrm{A} = 2{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und liegt somit ca. einen Faktor vier

unterhalb des mittels Hall-Effekt bestimmten Wertes. Unter Berücksichtigung des ermittelten Fehlers bei der Bestimmung der Donator- und Akzeptorkonzentrationen aus den Hall-Effekt-Messungen kann keine Aussage über den Verlauf mit Änderung des Al-Gehalts getroffen werden. Die Ursache für eine Netto-Donatorkonzentration oberhalb der bestimmten Si-Konzentration, speziell für die Probe mit einem Al-Gehalt von $x = 0{,}96$, könnte unter Umständen durch den Einbau eines zweiten Donators erklärt werden. Mögliche Kandidaten für Störstellen mit Donatorcharakter wären Sauerstoff auf einem Stickstoffgitterplatz (O_N) oder Stickstoffvakanzen (V_N) [108, 122, 123]. Da die Sauerstoffkonzentration der mit SIMS gemessenen Proben jedoch mit $1 \times 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ bis $1 \times 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ verhältnismäßig gering ist (vgl. Abschnitt 5.1.2), könnten V_N Ursache der hohen ermittelten Donatorkonzentration sein. Zur Verifizierung müssten jedoch weitere Messungen durchgeführt werden.

Betrachtet man in Abbildung 5.20 (b) die Netto-Donatorkonzentration der Probenserie E (Variation der Si-Konzentration, $x = 0{,}86$), welche mittels EPR bestimmt wurde, so nimmt diese mit steigender Si-Konzentration leicht von N_D - $N_A = 2{,}4 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $[\mathrm{Si}] = 7{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf N_D - $N_A = 3{,}3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $[\mathrm{Si}] = 1{,}6 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ zu. Bei der Probe mit der höchsten Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 2{,}4 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ wurden zwei verschiedene Anregungsmechanismen beobachtet, welche zwei verschiedenen Donatoren zugeordnet wurden (siehe Abbildung 5.16). Während der Übergang vom DX-Zentrum in den neutralen Ladungszustand des Siliziums eine Abnahme der Netto-Donatorkonzentration auf N_D - $N_A = 1 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ zeigt, ist die ermittelte Konzentration des vermuteten zweiten Donators mit N_D - $N_A\,(2) = 5{,}4 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ höher als die aller anderen Proben. Die bestimmten Netto-Donatorkonzentrationen aus den EPR-Messungen nach Beleuchtung sind in guter Übereinstimmung mit denen in Dunkelheit. Die bestimmte Netto-Donatorkonzentration nach Beleuchtung für die Probe mit der höchsten Si-Konzentration liegt zwischen den Netto-Donatorkonzentrationen der beiden Donatoren. Die Netto-Donatorkonzentration einer Probe aus Probenserie E mit einer Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ wurde ebenfalls mittels Hall-Effekt bestimmt. Sie ist in guter Übereinstimmung mit der ermittelten Si-Konzentration aus WDX-Messungen, wobei der Fehler relativ groß ist. Betrachtet man die aus EPR-Messungen nach Beleuchtung ermittelte Netto-Donatorkonzentration von Probenserie B (Variation der Si-Konzentration, $x = 0{,}95$), kann kein eindeutiger Verlauf festgestellt werden. Die Netto-Donatorkonzentration nimmt von N_D - $N_A = 3{,}7 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $[\mathrm{Si}] = 3{,}3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf N_D - $N_A = 2{,}2 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $[\mathrm{Si}] = 7 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ab und steigt anschließend auf N_D - $N_A = 3{,}5 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $[\mathrm{Si}] = 9{,}9 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ an. Für die höchste Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ nimmt die ermittelte Donatorkonzentration auf N_D - $N_A = 2{,}5 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ab. Die Netto-Donatorkonzentration von Probenserie B wurde ebenfalls mittels Hall-Effekt bestimmt. Diese nimmt mit steigender Si-Konzentration von N_D - $N_A = 3{,}5 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $[\mathrm{Si}] = 3{,}3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf N_D - $N_A = 5{,}4 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ für $[\mathrm{Si}] = 9{,}9 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ exponentiell zu. Für die höchste Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ nimmt die Netto-Donatorkonzentration auf N_D - $N_A = 3{,}8 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ab. Alle ermittelten Netto-Donatorkonzentrationen liegen oberhalb der mittels WDX bestimmten Si-Konzentrationen.

Vergleicht man die mittels EPR bestimmten Netto-Donatorkonzentrationen von Probenserie B und E mit den Si-Konzentrationen aus WDX-Messungen (x = y Linie in Abbildung 5.20 (b)), so sind diese um einen Faktor 2 - 5 geringer. Dies kann in der

Unterschätzung der Netto-Donatorkonzentration, aufgrund der vernachlässigten metastabilen DX(2)-Zentren in Gleichung (3.14) für Messungen in Dunkelheit bzw. die nicht-berücksichtigte Besetzung des stabilen DX-Zentrums in Gleichung (3.16), begründet liegen. Des Weiteren müssen Kompensations- und Selbstkompensationseffekte in Betracht gezogen werden, bei denen der Einbau von Akzeptorzuständen die Netto-Donatordichte, speziell für hohe Si-Konzentrationen, reduziert. Taniyasu *et al.* konnte durch Hall-Effekt-Messungen an $Al_{0,49}Ga_{0,51}N$:Si und AlN:Si feststellen, dass die Ladungsträgerdichte bei 300 K ab einer Si-Konzentration von $\approx 1 \times 10^{19}\,cm^{-3}$ einbricht und assoziierte dieses Verhalten mit dem Einbau von Gruppe-III-Vakanzen (V_{III}) [127] oder Silizium auf einer Stickstoff-Gitterposition Si_N [113]. Der verstärkte Einbau von V_{III} konnte ebenfalls von Kusch *et al.* an vergleichbaren $Al_{0,82}Ga_{0,18}N$:Si Proben mit hoher Si-Konzentration gezeigt werden [118].

Dieser Ansatz kann jedoch nicht das beobachtete Verhalten der Spinkonzentration für die $Al_{0,86}Ga_{0,14}N$:Si mit hoher Si-Konzentration erklären, welche einen Donatorzustand erfordert. Des Weiteren weisen die Hall-Effekt-Messungen der Probenserie B (Variation der Si-Konzentration, $x = 0{,}96$) auf einen zweiten Donator hin, da die ermittelten Netto-Donatorkonzentrationen exponentiell ansteigen und deutlich oberhalb der mittels WDX bestimmten Si-Konzentration liegen. Hier war zudem für die temperaturabhängigen Verläufe der Ladungsträgerdichte (siehe Abbildung 5.10) zu erkennen, dass sich bei 300 K ein Maximum für mittlere Si-Konzentrationen ausbildet, wohingegen bei 720 K ein stetiger Anstieg der Ladungsträgerdichte mit steigender Si-Konzentration zu erkennen war. Dies indiziert die thermische Anregung ins Leitungsband aus einem tiefliegenden Donatorniveau bei hohen Temperaturen, welche bei Raumtemperatur nicht stattfindet. Die Berücksichtigung eines DX-Zustands dieses tiefliegenden Donators könnte das kompensierende Verhalten bei Raumtemperatur unter Umständen erklären. Zur Verifizierung eines zweiten Donatorniveaus müssten jedoch weitere Messungen durchgeführt werden.

5.2.6 Bestimmung der Aktivierungsenergie von AlGaN:Si

Aus den temperaturabhängigen Verläufen der aus Hall-Effekt-Messungen bestimmten Ladungsträgerdichte und der mittels Van-der-Pauw-Methode bestimmten Widerstände kann mit den Gleichungen (3.9) und (3.11) die Aktivierungsenergie der Donatoren bestimmt werden. Diese Aktivierungsenergie entspricht dem energetischen Abstand vom Leitungsband zum stabilen DX-Zentrum, welcher aus den temperaturabhängigen Verläufen der Spinkonzentration in den EPR-Messungen mit Hilfe der Gleichungen (3.14) und (3.15) ermittelt wurde.

In Abbildung 5.21 sind die mittels Hall-Effekt, Van-der-Pauw und EPR bestimmten Aktivierungsenergien der Probenserien A, B, C und E über den Al-Gehalt (a) und die Si-Konzentration (b) aufgetragen. Mit steigendem Al-Gehalt von $x = 0{,}85$ auf $x = 0{,}96$ (Probenserie A, Abbildung 5.21 (a)) kann aus Hall-Effekt-Messungen eine steigende Aktivierungsenergie von 24 meV auf 210 meV festgestellt werden, wobei der Fehler mit $> \pm 200$ meV für $x < 0{,}9$ sehr groß ist. Die Aktivierungsenergie, welche aus den temperaturabhängigen Verläufen des Widerstands nach Van-der-Pauw ermittelt wurde, zeigt einen vergleichbaren Anstieg von 41 meV für $x = 0{,}85$ auf 223 meV für $x = 0{,}96$. Ein Anstieg der Aktivierungsenergie (E_C - E_{DX^-}, vgl. Abbildung 5.18 (e)) mit steigendem Al-Gehalt wird ebenfalls mittels EPR-Messungen festgestellt (Probenserie C), wobei

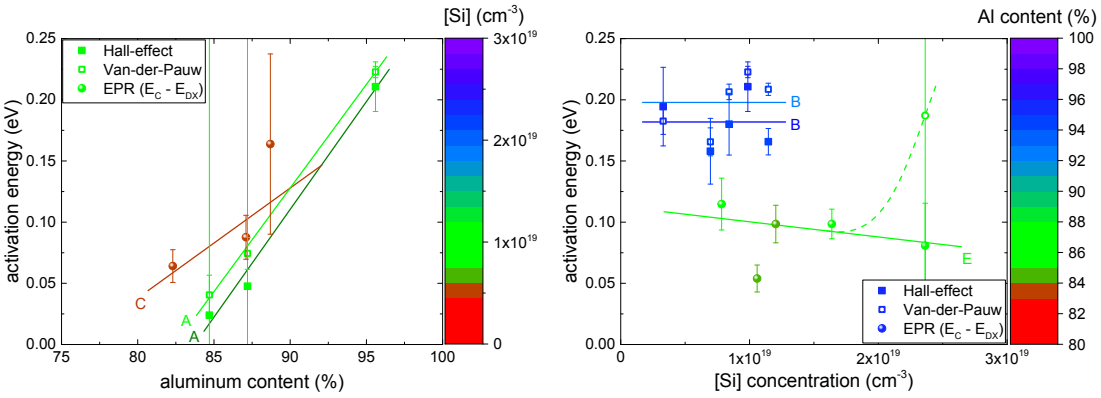


Abbildung 5.21: Aktivierungsenergie von Silizium in $Al_xGa_{1-x}N$:Si, ermittelt aus Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw, Hall-Effekt- und EPR-Messungen, aufgetragen über den Al-Gehalt (a) und die Si-Konzentration (b) [108].

der Anstieg von 64 meV für $x = 0{,}82$ auf 164 meV für $x = 0{,}89$ etwas geringer ausfällt. Betrachtet man das Verhalten der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Si-Konzentration in Abbildung 5.21 (b), kann aus Hall-Effekt-Messungen an Probenserie B im Rahmen des Fehlers keine Tendenz festgestellt werden. Mit steigender Dotierung nimmt die Aktivierungsenergie zunächst von 194 meV für $[\mathrm{Si}] = 3{,}3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf 158 meV für $[\mathrm{Si}] = 7 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ab, anschließend wieder auf 211 meV für $[\mathrm{Si}] = 9{,}9 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ zu und für die höchste Si-Konzentration von $[\mathrm{Si}] = 1{,}1 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ wieder auf 166 meV ab. Dieses Verhalten korreliert dabei mit den gemessenen Ladungsträgerdichten und Schichtwiderständen bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 5.9 (b) und 5.10 (b)). Die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus den Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw liefert vergleichbare Ergebnisse, wobei die Aktivierungsenergie aus Hall-Effekt-Messungen mit ≈ 180 meV etwas geringer ausfällt als die aus den Widerstandmessungen nach Van-der-Pauw mit ≈ 200 meV. Die Aktivierungsenergie von Probenserie E aus EPR-Messungen (E_C - E_{DX^-}, vgl. Abbildung 5.18 (f)) zeigt eine leichte Abnahme von 115 meV für $[\mathrm{Si}] = 7{,}8 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf 81 meV für $[\mathrm{Si}] = 2{,}4 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Für die Probe mit der höchsten Si-Konzentration konnte anhand des Verhaltens der Spinkonzentration auf ein zweites Donatorniveau geschlossen werden. Dieses zweite Donatorniveau besitzt ein sehr tief liegendes DX-Zentrum, wodurch die Aktivierungsenergie dieser Probe auf 187 meV ansteigt. Beim Bestimmen dieses Wertes muss jedoch ein verhältnismäßig großer Fehler von ± 140 meV berücksichtigt werden.

5.2.7 Vergleich der elektrischen Eigenschaften mit aktueller Literatur

In Abbildung 5.22 sind alle ermittelten Aktivierungsenergien aus den Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw, Hall-Effekt- und EPR-Messungen über den Al-Gehalt der Proben aufgetragen und mit der Si-Konzentration farbkodiert. Zudem sind Literaturwerte der Aktivierungsenergie von Trinh *et al.* (EPR) [93], Taniyasu *et al.* (Hall-Effekt) [109, 110], Collazo *et al.* (Hall-Effekt) [112] und Nakarmi *et al.* (Van-der-Pauw) [85] dargestellt.

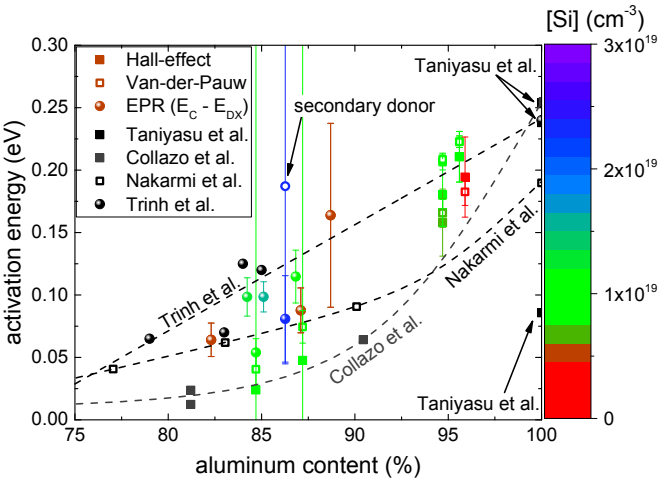


Abbildung 5.22: Aktivierungsenergie von Silizium in $Al_xGa_{1-x}N$:Si aufgetragen über den Al-Gehalt[108] sowie Vergleichsdaten aktueller Literatur [85, 93, 107, 109, 110, 112].

Es zeigt sich, dass für alle Messmethoden eine steigende Aktivierungsenergie mit steigendem Al-Gehalt von $\approx 50\,\text{meV}$ für $x = 0{,}85$ auf $\approx 200\,\text{meV}$ für $x = 0{,}95$ festzustellen ist. Grundsätzlich kann dabei eine gute Übereinstimmung mit aktueller Literatur festgehalten werden. Ursache für die ansteigende Aktivierungsenergie ist zum einen das Absinken des Donatorniveaus unterhalb der Leitungsbandkante, zum anderen die Ausbildung eines DX-Zentrums, welches mit steigendem Al-Gehalt tiefer unterhalb des Donatorniveaus liegt. Eine Korrelation mit der Si-Konzentration konnte im Rahmen des Fehlers nicht festgestellt werden. Die annähernd lineare Zunahme der Aktivierungsenergie ist dabei Ursache für den exponentiellen Anstieg des Widerstands.

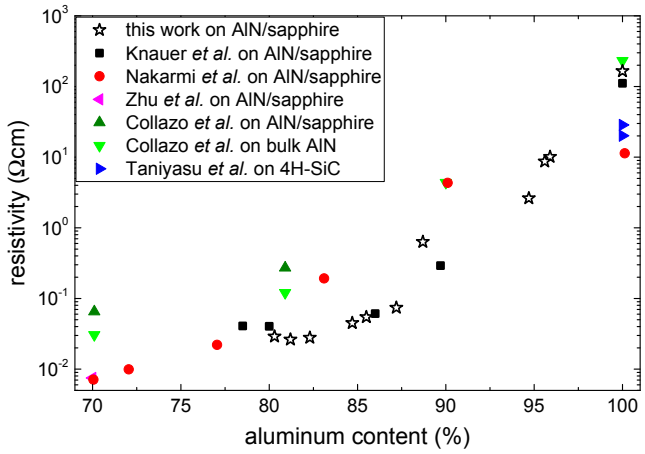


Abbildung 5.23: Mit CRM bei Raumtemperatur bestimmter spezifischer Widerstand der AlGaN:Si-Proben mit optimaler Dotierung aufgetragen über den Al-Gehalt der Proben sowie Vergleichsdaten aktueller Literatur [85, 107, 109–112] und Daten von A. Knauer, FBH Berlin. (CRM-Messungen von A. Knauer, FBH Berlin.)

Vergleicht man die aus CRM bei Raumtemperatur ermittelten Widerstände der Proben mit optimaler Dotierung mit aktueller Literatur [85, 107, 109–112] sowie mit Daten von A. Knauer (FBH Berlin) in Abbildung 5.23, so ist der exponentielle Anstieg mit steigendem Al-Gehalt ersichtlich. Die erreichten Werte liegen dabei mit $0{,}026\,\Omega\text{cm}$ für $x = 0{,}82$, $0{,}074\,\Omega\text{cm}$ für $x = 0{,}87$ und $2{,}6\,\Omega\text{cm}$ für $x = 0{,}95$ ca. eine Größenordnung unterhalb der veröffentlichten Vergleichswerte [107]. Die realisierten Schichten eignen sich damit für die Nutzung innerhalb der UVC LEDs als Stromspreizungsschicht. Alle

ermittelten elektrischen Parameter der Probenserien A - E sind tabellarisch in Anhang E dargestellt.

5.3 Zusammenfassung

Für die Realisierung von UV LEDs mit einer Emissionswellenlänge unterhalb von 250 nm sind leitfähige, transparente AlGaN:Si-Schichten erforderlich. Aufgrund der Bandlücke und der damit einhergehenden Absorption des Lichts sind Schichten mit einem Al-Gehalt von $\geq 80\%$ erforderlich. Es konnte gezeigt werden, dass das Wachstum solcher Schichten durch die hohe TDD und die damit einhergehende Rissbildung nicht auf planarem AlN/Saphir umgesetzt werden kann. Für das Wachstum auf ELO AlN/Saphir wurden rissfreie Schichten von bis zu 1,5 µm Schichtdicke realisiert. Diese Schichten sind dabei nahezu vollverspannt. Es konnte zudem gezeigt werden, dass der Siliziumeinbau linear mit dem Gasphasenangebot von $[Si] = 3 \times 10^{18}\,cm^{-3}$ für $SiH_4/III = 8{,}1 \times 10^{-6}$ auf $[Si] = 2{,}8 \times 10^{19}\,cm^{-3}$ für $SiH_4/III = 1{,}8 \times 10^{-4}$ ansteigt und unabhängig vom Al-Gehalt der Proben ist. Leitfähige AlGaN:Si-Schichten mit einem Al-Gehalt zwischen 80% und 100% wurden realisiert.

Mittels CRM konnte eine Abhängigkeit des Widerstands vom Al-Gehalt und der Si-Konzentration der Proben festgestellt werden. Dieser nimmt mit steigendem Al-Gehalt exponentiell zu. Mit steigender Si-Konzentration bildet sich ein Minimum aus, welches wiederum mit steigendem Al-Gehalt der Proben schmaler wird und sich zu kleineren Si-Konzentrationen verschiebt. Zur Untersuchung der Ursache dieses Verhaltens wurden die elektrischen Eigenschaften der realisierten Schichten mit temperaturabhängigen Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw, Hall-Effekt-Messungen und Elektronenspinresonanzmessungen untersucht. Es bleibt Folgendes festzuhalten:

(i) EPR-Messungen ermöglichen die Bestimmung der energetischen Lage sowie die Besetzung des neutralen Ladungszustands. Der neutrale Ladungszustand verschiebt sich dabei mit steigendem Al-Gehalt tiefer in die Bandlücke hinein. Es konnte keine eindeutige Abhängigkeit von der Si-Konzentration festgestellt werden.

(ii) EPR-Messungen für Proben bis zu einem Al-Gehalt von $x = 0{,}9$ zeigen das Vorhandensein eines stabilen DX-Zentrums, welches sich mit steigendem Al-Gehalt energetisch tiefer unterhalb des neutralen Ladungszustands befindet. Dieses stabile DX-Zentrum zeigt dabei keine Abhängigkeit von der Si-Konzentration. Für eine überdotierte Probe konnte ein zweiter Donator mit sehr tief liegendem DX-Zentrum festgestellt werden.

(iii) EPR-Messungen nach Beleuchtung zeigen für Proben bis zu einem Al-Gehalt von $x = 0{,}95$ das Vorhandensein eines metastabilen DX(2)-Zentrums. Dieses DX-Zentrum liegt mit $7\,meV \pm 3\,meV$ flach unterhalb des neutralen Ladungszustands unabhängig vom Al-Gehalt oder der Si-Konzentration der Proben.

(iv) Mittels Hall-Effekt- und EPR-Messungen wurde die Donatorkonzentration der Proben bestimmt. Diese liegt bei den Hall-Effekt-Messungen oberhalb der ermittelten Si-Konzentration und nimmt mit steigender Si-Konzentration exponentiell zu. Eine mögliche Begründung hierfür könnte ein verstärkter Einbau von Störstellen mit Donatorcharakter sein. Die mittels EPR-Messungen ermittelte Donatorkon-

zentration ist einen Faktor 2-5 geringer als die ermittelte Si-Konzentration und nimmt mit steigender Si-Konzentration leicht zu. CL-Messungen weisen darauf hin, dass die Ursache für die Diskrepanz zwischen Donatorkonzentration und Si-Konzentration, speziell für hochdotierte Proben, im Einbau von V_{III} liegt.

(v) Mittels Hall-Effekt-Messungen, Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw und EPR-Messungen konnte die Aktivierungsenergie des Si-Donators bestimmt werden. Diese entspricht bei den EPR-Messungen dem energetischen Abstand zwischen Leitungsband und dem stabilen DX-Zentrum. Für Hall-Effekt-Messungen wurde diese aus dem Ansteig der Ladungsträgerkonzentration mit Hilfe der Ladungsträgerneutralitätsgleichung ermittelt, welche eine temperaturabhängige Fermi-Energie berücksichtigt. Für die Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw wurde eine empirische Gleichung genutzt, um die Aktivierungsenergie aus dem temperaturabhängigen Widerstand zu ermitteln. Es zeigte sich für alle Messmethoden, dass mit steigendem Al-Gehalt der Proben die Aktivierungsenergie von $\approx 50\,\text{meV}$ für $x = 0{,}85$ auf $\approx 200\,\text{meV}$ für $x = 0{,}95$ ansteigt. Die Ursache für dieses Verhalten ist im Wesentlichen durch die Ausbildung des DX-Zentrums zu begründen. Für steigende Si-Konzentration konnte keine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie beobachtet werden. Für eine überdotierte Probe mit hoher Si-Konzentration ist das Auftreten eines zweiten Donatorzustands mit sehr tief liegendem DX-Zentrum beobachtet worden. Die Aktivierungsenergie dieses zweiten Donators ist, verglichen mit dem flachen Si-Donator, sehr groß.

Die Ursache für den exponentiellen Anstieg des Widerstands mit steigendem Al-Gehalt kann zusammenfassend auf eine Änderung der Aktivierungsenergie zurückgeführt werden. Diese ist im Wesentlichen von der energetischen Lage des neutralen Ladungszustands und des stabilen DX-Zentrums bestimmt. Da das Auftreten des DX-Zentrums physikalisch bedingt nicht beeinflusst werden kann, ist es erforderlich, kompensierende Akzeptoren beim Wachstum zu vermeiden, um die freie Ladungsträgerdichte möglichst hoch zu halten. Eine Möglichkeit dazu ist die Kontrolle der Fermi-Energie während des Wachstums durch Beleuchtung mit UV Licht. Bryan *et al.* konnte zeigen [130], dass während UV Beleuchtung gewachsene $Al_{0,65}Ga_{0,35}N$:Si Schichten deutlich gesteigerte freie Ladungsträgerdichten aufweisen und ordneten dies einer gesteigerten Formierungsenergie und damit einhergehenden reduzierten Einbauwahrscheinlichkeit von kompensierenden Punktdefekten zu. Mit Änderung der Si-Konzentration konnte eine Korrelation der Aktivierungsenergie mit dem Widerstand und der Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur festgestellt werden. Im Rahmen des Fehlers kann jedoch keine eindeutige Abhängigkeit nachgewiesen werden. Für eine überdotierte Probe konnte ein zweiter Donator mit großer Aktivierungsenergie beobachtet werden, was unter Umständen den Anstieg des Widerstands für hohe Si-Konzentrationen erklären kann.

6 Entwicklung einer AlGaN MQW aktiven Zone für UVC LEDs

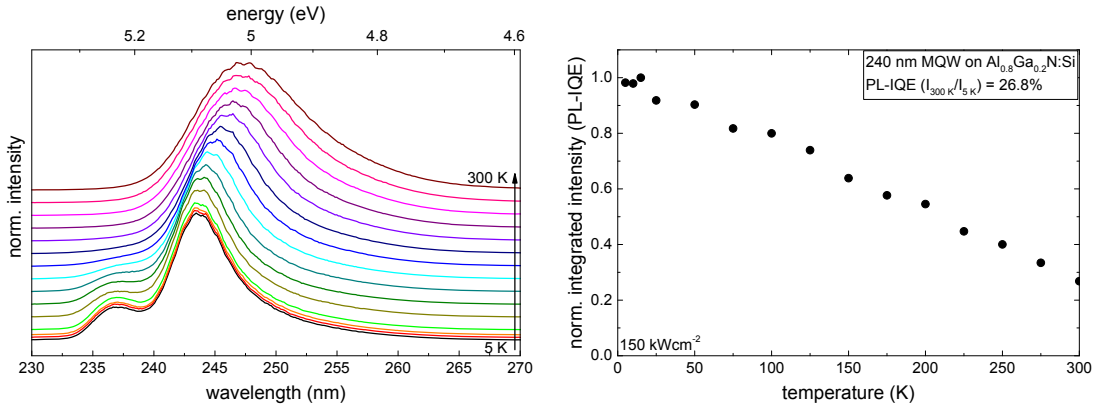
Ausgehend von den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Wachstumsgrundlagen und den Untersuchungen der AlN Pufferschichten sowie der Realisierung von leitfähigem AlGaN:Si wird im folgenden Kapitel die Realisierung von LED-Heterostrukturen mit Emissionswellenlänge unterhalb von 250 nm vorgestellt. Die zur Motivation dienende Anwendung solcher LEDs in der Gassensorik erfordert LEDs mit einer Emissionswellenlänge von 226 nm. Während dieser Dissertation wurde der Fokus jedoch zunächst auf die Entwicklung von vergleichsweise langwelligen LEDs mit einer Emissionswellenlänge von 245 nm gelegt und das grundsätzliche Design der LEDs auf mögliche Ansätze zur Steigerung der Effizienz getestet. Die Untersuchungen zur Steigerung der internen Quanteneffizienz als auch der Injektionseffizienz konnten dabei aufgrund einer höheren Emissionsleistung und damit besseren Messbarkeit schneller vorangetrieben werden. Anschließend wurde die Wellenlänge schrittweise in Richtung der für die Gassensorik erforderlichen Wellenlänge von 226 nm verschoben, wobei die bei längeren Wellenlängen gewonnenen Erkenntnisse zur idealen Schichtstruktur auf ihre Gültigkeit bei kürzeren Wellenlängen verifiziert worden sind. In den folgenden Kapiteln sollen, für die bessere Übersicht, die Untersuchungen zum Einfluss der verschiedenen Schichten auf die Effizienz der LEDs mit einer Emissionswellenlänge zwischen 245 nm und 235 nm thematisch sortiert vorgestellt werden. Dabei widmet sich dieses Kapitel den Untersuchungen des Designs der AlGaN/AlGaN MQW aktiven Zone zur Steigerung der internen Quanteneffizienz. Anschließend werden in Kapitel 7 die Untersuchungen des Design der LEDs zur Steigerung der Injektionseffizienz vorgestellt. In Kapitel 8 wird die Verschiebung der Emissionswellenlänge in Richtung der anwendungsrelevanten Wellenlänge von 226 nm gezeigt.

Im Folgenden soll die Entwicklung einer AlGaN/AlGaN MQW aktiven Zone mit möglichst maximaler IQE vorgestellt werden. Dabei haben die QW-Dicke und die Barrierenzusammensetzung einen wesentlichen Einfluss auf den Ladungsträgereinschluss innerhalb der QWs sowie den QCSE (siehe Abschnitt 2.2.1). Des Weiteren wird nach dem ABC-Modell die strahlende Rekombinationsrate und folglich die IQE von der Ladungsträgerdichte innerhalb der QWs bestimmt, welche ihrerseits durch die QW-Anzahl sowie die Stromdichte beeinflusst werden kann. Beispielsweise konnte Nishida *et al.* [131] für 341 nm LEDs zeigen, dass ein einzelner Quantenfilm (SQW von engl. *single quantum well*) eine gesteigerte Emissionsleistung im Vergleich zu MQW aktiven Zonen aufweist und begründete dies durch die gesteigerte Ladungsträgerdichte und strahlende Rekombinationsrate. Dem entgegen stehen Untersuchungen von Kolbe *et al.* [132], welcher für 316 nm LEDs zeigen konnte, dass aufgrund von Elektronen- und Lochleckströmen für SQW LEDs die Emissionsleistung vergleichbar zu MQW-Strukturen ist. Die spektrale Reinheit für SQW LEDs reduzierte sich jedoch aufgrund von Lochleckströmen. Aufgrund einer

asymmetrischen Ladungsträgerkonzentration von Elektronen und Löchern wurde die Verwendung von MQW-Strukturen mit mehr als drei QWs nicht empfohlen. Vergleichbar zu Kolbe *et al.* [132] zeigte eine Überprüfung dieses Verhaltens für 235 nm LEDs keine signifikante Änderung der Emissionsleistung für QW-Anzahlen zwischen 1 und 7, sodass im Folgenden alle LED-Heterostrukturen einen dreifach MQW in der aktiven Zone besitzen. In den folgenden Abschnitten sollen die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses der QW-Dicke und Barrierenzusammensetzung auf das Emissionsverhalten von 245 nm und 235 nm LEDs gezeigt werden. Alle LED-Heterostrukturen wurden dabei auf $Al_xGa_{1-x}N$:Si mit $0.8 < x < 0.9$ auf ELO AlN/Saphir realisiert, wobei der Al-Gehalt so gewählt wurde, dass die n-seitigen Schichten transparent für die Emissionswellenlänge sind. Die aktive Zone besteht aus drei $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ QWs. Auf die aktive Zone folgen ein AlN(:Mg) EBL, ein AlGaN:Mg HIL, eine Al(Ga)N:Mg p-Seite[10] sowie eine GaN:Mg Kontaktschicht.

6.1 Interne Quanteneffizienz von AlGaN MQWs

Um die Emissionswellenlänge der späteren LED-Heterostrukturen zu bestimmen, wurden AlGaN/AlGaN MQWs auf $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si-Pufferschichten abgeschieden und mit 20 nm AlN überwachsen. Diese wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie (PL) charakterisiert[11].



(a) (b)

Abbildung 6.1: PL-Spektren von 245 nm MQW aktiven Zonen zwischen 5 K und 300 K (a) sowie die normierte integrierte Intensität (PL-IQE) aufgetragen über die Temperatur (b). (PL-Messungen von C. Reich, TU Berlin.)

[10] Die p-Seite der LEDs wurde als $Al_xGa_{1-x}N$:Mg/$Al_yGa_{1-y}N$:Mg-SL mit $x = 0{,}42$ und $y = 0{,}32$ konzipiert. Aufgrund eines über längere Zeit nicht aufgefallenen Fehlers in der Programmierung der Wachstumsrezepte, bei denen kein TMGa in den Reaktor eingeleitet worden ist, besteht die p-Seite für einen gewissen Teil der Strukturen aus AlN:Mg. Da diese LEDs dennoch emittierten und eine Überprüfung des Emissionsverhaltens mit LEDs mit AlGaN:Mg-SLs keine signifikante Änderung zeigten, sollen diese LEDs hier dennoch präsentiert werden. Innerhalb der einzelnen Versuchsreihen wird jeweils gekennzeichnet, welche p-Seite vorliegt und Abweichungen mit „AlN p-Seite“ bzw. „AlGaN:Mg-SL p-Seite“ innerhalb der Abbildungen markiert.

[11] PL-Messung mit ArF-Excimer Laser, $\lambda = 193$ nm, $j = 150\,\mathrm{kWcm^{-2}}$.

Es zeigt sich, dass $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ MQWs mit 2,2 nm dicken QWs mit $x = 0{,}72$, welche von 5 nm dicken Barrieren mit $y = 0{,}88$ umgeben sind, eine Emissionswellenlänge von 245 nm aufweisen (siehe Abbildung 6.1 (a)). Temperaturabhängige PL-Messungen zeigten, dass das Intensitätsverhältnis der QW-Emission zwischen 300 K und 5 K ca. 27% beträgt, was unter der Annahme, dass bei 5 K alle Rekombinationsprozesse strahlend stattfinden [133], die PL-IQE dieser aktiven Zonen abschätzen lässt (siehe Abbildung 6.1 (b)). Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich das Emissionsverhalten, d.h. die spektrale Verteilung der Emission zwischen Tieftemperatur und Raumtemperatur, ändert. Durch die nicht-resonante Anregung sowie den Ladungsträgereinschluss in Potentialminima der Barrieren, welche durch Zusammensetzungsinhomogenitäten hervorgerufen werden, emittieren bei Tieftemperatur auch die Barrieren. Bei Raumtemperatur können die Ladungsträger zunächst in die energetisch niedriger liegenden QWs diffundieren und dort strahlend oder nicht-strahlend rekombinieren. Ein vergleichbares Verhalten konnte von Martens *et al.* [134] für 272 nm Laserstrukturen gezeigt werden, welche eine PL-IQE zwischen 20% und 30% für Wachstum auf ELO AlN/Saphir zeigen.

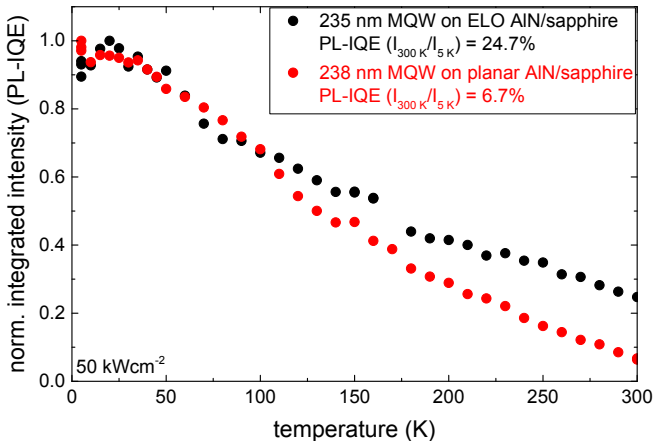


Abbildung 6.2: Temperaturabhängige normierte integrierte Intensität (PL-IQE) von 235 nm - 238 nm $Al_{0,85}Ga_{0,15}N/Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ MQW aktive Zonen auf ELO AlN/Saphir (schwarz) und planarem AlN/Saphir (rot). (Wachstum von V. Hoffmann, FBH Berlin. PL-Messungen von C. Reich und C. Schäfer, TU Berlin.)

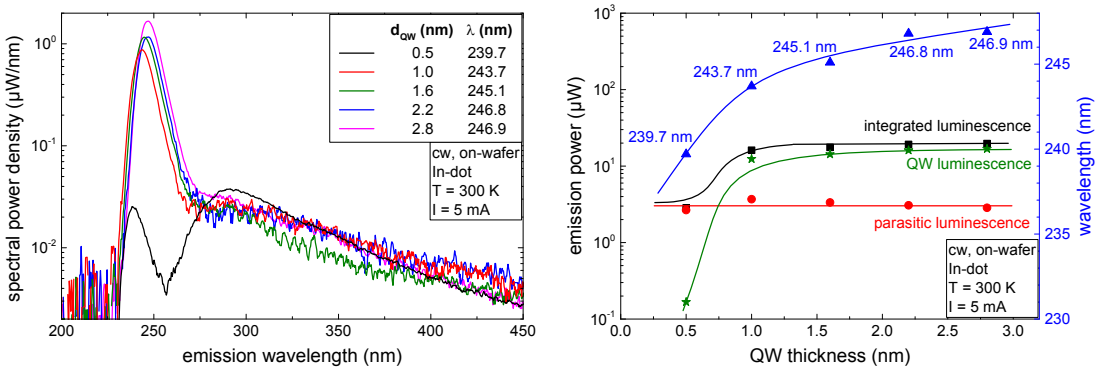
Um die Abhängigkeit der IQE von der TDD zu überprüfen, wurden MQW aktive Zonen ($Al_{0,85}Ga_{0,15}N/Al_{0,8}Ga_{0,2}N$) mit Emissionswellenlänge bei 235 nm - 238 nm auf ELO AlN/Saphir sowie planarem AlN/Saphir realisiert. In Abbildung 6.2 sind die temperaturabhängigen Verläufe der integrierten MQW-Intensität (PL-IQE) der beiden Proben dargestellt. Es zeigt sich, dass die PL-IQE von aktiven Zonen auf defektreduziertem ELO ALN/Saphir mit 24,7% deutlich gesteigert ist zur IQE von 6,7%, welche auf planarem AlN/Saphir erzielt wird. Dies ist in guter Übereinstimmung zu Simulationen der IQE in Abhängigkeit von der TDD für MQW-Strukturen mit Emissionwellenlänge von 265 nm [3] und 280 nm [19].

Neben der in Kapitel 5 festgestellten Notwendigkeit der Nutzung von ELO AlN/Saphir aufgrund der reduzierten tensilen Verspannung, liefert die gesteigerte IQE einen weiteren Vorteil für die Nutzung von defektreduziertem ELO AlN/Saphir.

6.2 Einfluss der QW-Dicke der UVC LEDs

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, verschiebt sich der Grundzustand der Ladungsträger für dünne QWs zu höheren Energien. Zusätzlich resultiert dies in einem geringeren energetischen Abstand zur Bandkante der Barrieren, wodurch Ladungsträger unter Umständen den QW thermisch verlassen können. Weiterhin nimmt der Wellenfunktionsüberlapp der Ladungsträger mit kleiner werdender QW-Dicke zu, wodurch eine gesteigerte strahlende Rekombinationsrate zu erwarten ist.

Um dieses Verhalten zu testen, wurden 245 nm LED-Heterostrukturen mit MQW aktiven Zonen ($Al_{0,72}Ga_{0,28}N/Al_{0,82}Ga_{0,18}N$) gewachsen und mittels EL-Messungen charakterisiert. Die QW-Dicke wurde dabei zwischen 0,5 nm und 2,8 nm variiert. Alle LEDs wurden dabei auf eine $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si Stromspreizungsschicht gewachsen und haben einen AlN EBL sowie einen gestuften $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Mg/$Al_{0,6}Ga_{0,4}N$:Mg HIL. Die p-Seite dieser LEDs bestand aus AlN:Mg.



(a) (b)

Abbildung 6.3: Spektren (a) sowie integrierte Emissionsleistung, Leistung der QWs und der parasitären Lumineszenz und Emissionswellenlänge über die QW-Dicke (b). (EL-Messungen teilweise von M. Guttmann, TU Berlin.)

In Abbildung 6.3 (a) sind die Spektren der LEDs sowie die integrierte Leistung, die QW-Leistung, die Leistung der parasitären Lumineszenz und die Emissionswellenlänge über die QW-Dicke (b) dargestellt. In den Spektren erkennt man, dass alle LEDs, mit Ausnahme der LED mit 0,5 nm dicken QWs, dominante QW-Lumineszenz aufweisen. Zudem ist parasitäre Lumineszenz zwischen 280 nm und 450 nm in den Spektren zu erkennen. Die Ursachen dieser parasitären Lumineszenz werden in Kapitel 7.1 erläutert. Die maximale spektrale Leistungsdichte ist mit $\approx 1\,\mu W/nm$ für alle LEDs, mit Ausnahme der LED mit 0,5 nm QW-Dicke (0,025 µW/nm), vergleichbar. Zudem erkennt man, dass die Wellenlänge mit abnehmender QW-Dicke von 246,9 nm für 2,8 nm dicke QWs auf 239,7 nm für 0,5 nm dicke QWs abnimmt. Simulationen der Emissionswellenlänge haben gezeigt, dass sich die Grundzustandsenergie mit kleiner werdender QW-Dicke in Richtung der Barrierenbandkante verschiebt und in einer Verschiebung der Emissionswellenlänge von 242 nm für QW-Dicken von 2,8 nm nach 229 nm für QW-Dicke von 0,5 nm resultiert. Die Diskrepanz der simulierten Emissionswellenlänge zur experimentell beobachteten Wellenlänge kann dabei unter Umständen auf Lokalisationseffekte der

Ladungsträger in Ga-reichen Gebieten zurückgeführt werden, wie sie auch für In in InAlGaN QWs beobachtet wurde [135]. Die Diskrepanz der relativen Änderung der Emissionswellenlänge (experimentell 8 nm, simuliert 12 nm) kann durch eine abweichende Polarisationsfeldstärke bei den Simulationen erklärt werden [23, 136]. Betrachtet man die integralen Leistungen vom QW und der parasitären Lumineszenz (6.3 (b)), so ist zwischen 0,9 nm und 2,8 nm dicken QWs keine wesentliche Änderung zu beobachten. Für die LED mit dem dünnsten QW von 0,5 nm Dicke bricht die QW-Leistung erheblich ein, während die Leistung der parasitären Lumineszenz konstant bleibt.

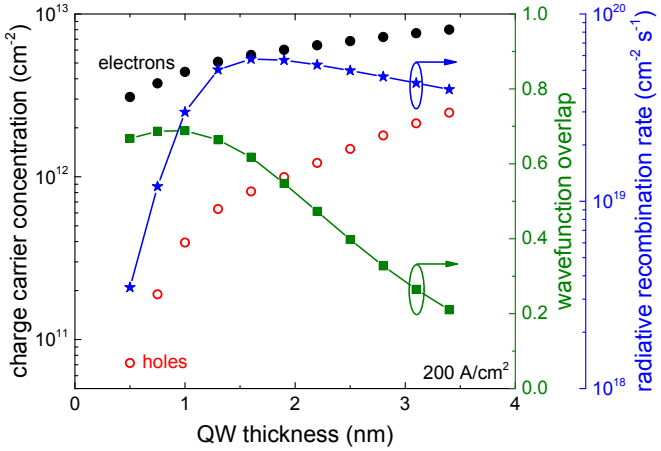


Abbildung 6.4: Simulation der Ladungsträgerdichte, des Wellenfunktionsüberlapps und der strahlenden Rekombinationsrate in Abhängigkeit von der QW-Dicke. (Simulation von M. Guttmann, TU Berlin.)

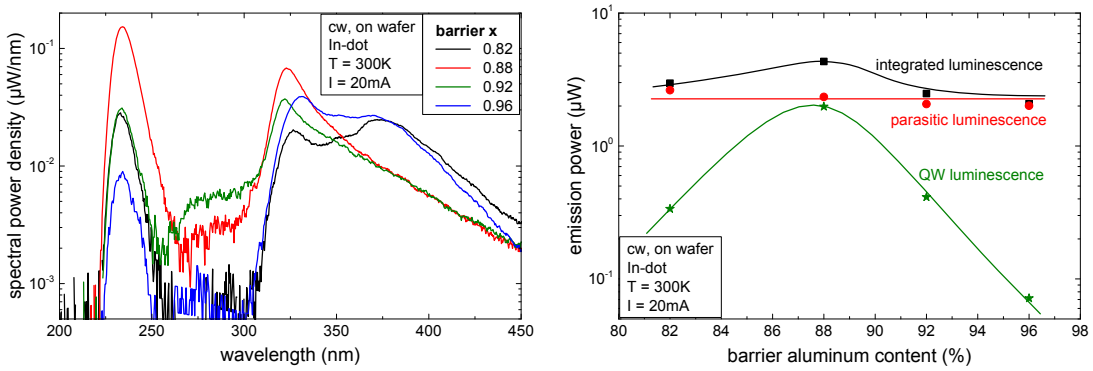
In Abbildung 6.4 sind Simulationen der integrierten Ladungsträgerdichte innerhalb der QWs gezeigt, welche für Elektronen als auch für Löcher mit steigender QW-Dicke zunimmt. Gleichzeitig bildet der Wellenfunktionsüberlapp bei ≈ 1 nm ein Maximum aus. Für kleinere QW-Dicken delokalisiert die Elektronenwellenfunktion, für größere QW-Dicken gewinnt der QCSE an Einfluss und reduziert den Wellenfunktionsüberlapp. In Kombination mit der steigenden Ladungsträgerkonzentration bildet sich ein Maximum der simulierten strahlenden Rekombinationsrate bei $\approx 1{,}7$ nm aus. Die im Experiment beobachtete Reduktion der integralen Emissionleistung für QW-Dicken von 0,5 nm kann daher auf eine reduzierte Ladungsträgerkonzentration sowie die Delokalisierung der Elektronenwellenfunktion zurückgeführt werden. Das Ausbleiben der Reduktion der Emissionsleistung für QW-Dicke $> 1{,}7$ nm kann dabei unter Umständen in einer zu groß angenommenen Polarisationsfeldstärke begründet liegen, wodurch der Wellenfunktionsüberlapp und folglich die strahlende Rekombinationsrate in den Simulationen als zu klein eingeschätzt wird [23, 136]. Da die integrale Leistung der QW-Lumineszenz über einen weiten Bereich nicht von der QW-Dicke abhängig ist, werden die zum Zeitpunkt der Untersuchung standardmäßig verwendeten QW-Dicken von 2,2 nm innerhalb der LED-Heterostrukturen weiter verwendet.

6.3 Einfluss der Barrierenzusammensetzung der UVC LEDs

Einen weiteren maßgeblichen Einfluss auf das Emissionsverhalten der LED-Heterostrukturen hat die Barrierenzusammensetzung. Diese beeinflusst zum einen den Ladungsträgereinschluss über den energetischen Unterschied zwischen dem QW-Grund-

niveau und den Barrierenbandkanten, zum anderen aber auch die Stärke des QCSE aufgrund der Polarisationsladungen an den Grenzflächen. Des Weiteren beeinflusst die Barrierenzusammensetzung den Elektronenleckstrom in die p-Seite der LEDs über den energetischen Unterschied zwischen Barrierenbandkante und EBL-Bandkante sowie die optische Polarisation des emittierten Lichts [20].

Um den Einfluss der Barrierenzusammensetzung auf die Emissionseigenschaften von 234 nm LED-Heterostrukturen zu testen, wurden, bei konstantem Al-Gehalt der 2,2 nm dicken $Al_{0,77}Ga_{0,23}N$ QWs, $Al_yGa_{1-y}N$ Barrieren mit $0{,}82 < y < 0{,}96$ gewachsen. Alle LEDs wurden dabei auf eine $Al_{0,9}Ga_{0,1}N$:Si Stromspreizungsschicht gewachsen und haben einen AlN EBL sowie einen $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL. Die p-Seite dieser LEDs bestand aus einem AlGaN:Mg-SL sowie einer GaN:Mg Kontaktschicht.



(a) (b)

Abbildung 6.5: Spektren (a) sowie integrierte Leistung der QWs und der parasitären Lumineszenz (b) für LEDs mit unterschiedlicher Barrierenzusammensetzung. (EL-Messungen von M. Guttmann, TU Berlin.)

In Abbildung 6.5 sind die spektrale Leistungsdichte (a) sowie die integrierte Leistung, die Leistung der QW-Lumineszenz und die Leistung der parasitären Lumineszenz (b) für verschiedene Barrierenzusammensetzungen aufgetragen. Die Wellenlänge der QW-Lumineszenz aller LEDs ist konstant bei 234 nm. Zudem zeigen alle LEDs parasitäre Lumineszenz zwischen 280 nm und 450 nm mit einer barrierenunabhängigen Leistung von $\approx 2\,\mu W$. Die Ursache dieser parasitären Lumineszenz wird in Kapitel 7.1 und 7.2 diskutiert. Betrachtet man die spektrale Leistungsdichte der QW-Lumineszenz (a) bzw. die integrierte Leistung der QW-Lumineszenz (b), ist zu erkennen, dass diese mit steigendem Al-Gehalt der Barrieren zunächst zunimmt, bei $y = 0{,}88$ ihr Maximum erreicht und anschließend wieder abnimmt. Dieses Verhalten lässt sich durch die Überlagerung der verschiedenen Einflüsse von CIE, IQE und LEE erklären. Mit steigendem Al-Gehalt der Barrieren nimmt der energetische Unterschied zwischen den QW-Grundniveaus und der Barrierenbandkante zu. Dies führt dazu, dass weniger Ladungsträger die QWs thermisch verlassen können, wodurch die CIE ansteigt. Gleichzeitig wird der energetische Unterschied von Barrierenbandkante zur Bandkante des AlN EBL reduziert, was zu einem steigenden Elektronenleckstrom in die p-Seite der LEDs und somit die Ausbildung einer maximalen Emissionsleistung führt. Dabei ist jedoch kein Anstieg der parasitären Lumineszenz zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass für alle

Barrierenzusammensetzungen ein erheblicher Teil der Elektronen in die p-Seite gelangt, welche hier primär nicht-strahlend rekombinieren. Des Weiteren führt der QCSE zu einer Separation der Elektronen- und Lochwellenfunktionen und damit zu einer reduzierten Rekombinationsrate, was zu einer Reduktion der QW-Lumineszenz mit steigendem Al-Gehalt der Barrieren führt. Ebenfalls muss beachtet werden, dass mit steigendem Al-Gehalt der Barrieren die optische Polarisation des emittierten Lichts, aufgrund der Änderung der Quantisierung der verschiedenen Valenzbänder, von TM nach TE wechseln kann [20], wodurch die LEE steigt. Eine detaillierte Betrachtung der optischen Polarisation ist in Kapitel 8.1 dargestellt. Die Überlagerung all dieser Effekte führt dabei zur Ausbildung der maximalen QW-Emissionsleistung, bei der Verwendung von 2,2 nm dicken $Al_{0,77}Ga_{0,23}N$ QWs, von 2 µW bei 20 mA bei der Verwendung von $Al_{0,88}Ga_{0,12}N$ Barrieren.

6.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Design der aktiven Zone einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionscharakteristik der LEDs hat. Es wurden $Al_{0,72}Ga_{0,28}N/Al_{0,88}Ga_{0,12}N$ MQW aktive Zonen mit Emissionswellenlänge von 245 nm realisiert, welche eine PL-IQE von ca. 27% aufweisen. Die Variation der QW-Dicke sowie Barrierenzusammensetzung zeigte, dass die QW-Dicke vor allem einen Einfluss auf die Wellenlänge der LEDs hat. Mit kleiner werdender QW-Dicke wird die Emission durch die steigende QW-Grundniveauenergie kurzwelliger. Die Emissionsleistung der LEDs bleibt dabei konstant, da mit dünner werdenden QWs der steigende Wellenfunktionsüberlapp durch geringere Ladungsträgerkonzentrationen innerhalb der QWs kompensiert wird. Im Extremfall von 0,5 nm dünnen QWs kommt es zudem zu einer Delokalisierung der Elektronenwellenfunktion. Ein Einfluss auf die parasitäre Lumineszenz und damit Elektronenleckströme konnte nicht festgestellt werden. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Barrierenzusammensetzung bei 234 nm LED-Heterostrukturen die QW-Leistung entscheidend beeinflusst. Eine Überlagerung von veränderlicher CIE, IQE und LEE führt zur Ausbildung einer maximalen QW-Emissionsleistung für Barrierenzusammensetzungen von $y = 0{,}88$ bei der Verwendung von 2,2 nm dicken $Al_{0,77}Ga_{0,23}N$ QWs.

7 UVC LED-Heterostrukturen mit verbesserter Injektionseffizienz

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits ersichtlich wurde, muss neben einer möglichst maximalen IQE die Ladungsträgerinjektion in die aktive Zone maximiert werden, da dies einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionscharakteristik der LED-Heterostrukturen hat. Dabei ist vor allem die Vermeidung von Elektronenleckströmen in die p-Seite der LED aber auch die Lochinjektion von entscheidender Rolle. In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zum Design des EBL, des HILs sowie der p-Seite der LED mit dem Ziel einer maximalen CIE und spektralen Reinheit vorgestellt. Die Untersuchungen zur Steigerung der Injektionseffizienz wurden dabei zunächst an 245 nm LEDs durchgeführt und nach Prüfung der Gültigkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf LED-Heterostrukturen mit kürzerer Wellenlänge übertragen (vgl. Kapitel 6). Hier sollen die Ergebnisse zur besseren Übersicht thematisch sortiert vorgestellt werden. Teile der folgenden Betrachtungen sind in [137] dargestellt.

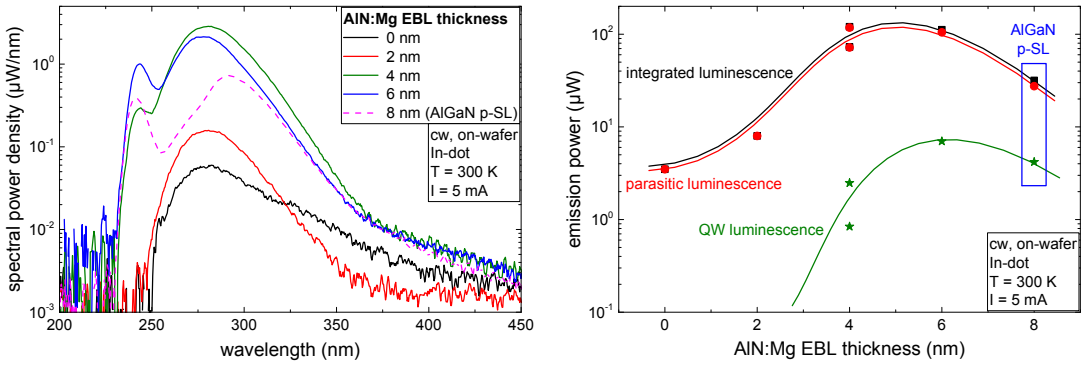
7.1 Steigerung der Elektronenblockiereigenschaften

In der Literatur wurden bereits einige Konzepte untersucht, um den Elektronenleckstrom zu minimieren. Dazu gehören unter anderem die Implementierung von mehrfach-EBL Strukturen [34] oder die Nutzung von dünnen Zwischenschichten [31]. Es konnte ebenfalls bereits gezeigt werden, dass die Nutzung einer AlN/AlGaN Elektronenblockier-Heterostruktur (EBH), bestehend aus einer dünnen Mg-dotierten Schicht mit hohen Al-Gehalt und einer dicken Mg-dotierten Schicht mit geringerem Al-Gehalt, für 290 nm LED-Heterostrukturen effizientes Elektronenblockieren ermöglicht [33].

7.1.1 Einfluss der AlN:Mg EBL-Schichtdicke

Um den Einfluss der AlN:Mg EBL-Schichtdicke auf die Emissionseigenschaften von 245 nm LEDs zu untersuchen, wurde die Schichtdicke des EBLs zwischen 0 nm und 8 nm variiert. Alle LED-Heterostrukturen bestehen aus einer Si-dotierten $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$ n-Seite sowie einer dreifach $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ MQW aktiven Zone mit 2,2 nm dicken QWs. Der AlN:Mg EBL befindet sich p-seitig der aktiven Zone und wird von einem $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL gefolgt. Die untersuchten LED-Heterostrukturen besitzen eine AlN:Mg p-Seite bzw. (siehe Kennzeichnung) ein $Al_xGa_{1-x}N$:Mg/$Al_yGa_{1-y}N$:Mg-SL ($x = 0{,}42$, $y = 0{,}32$) sowie eine 20 nm dicke GaN:Mg Kontaktschicht. Kolbe *et al.* [33] konnte für LEDs mit Emissionswellenlänge von 290 nm zeigen, dass die Verwendung eines AlN(:Mg)/$Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg EBH im Vergleich zu LED-Heterostrukturen mit einem konventionellen $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg EBL eine Leistungssteigerung um den Faktor 8,5 ermöglicht. Im Fall der hier vorliegenden LED-Heterostrukturen kann die dem

AlN:Mg folgende $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg Schicht aufgrund der geringen Bandlücke kein Elektronenblockierverhalten aufweisen und dient daher der Lochinjektion (siehe Kapitel 7.2) [137].



(a) (b)

Abbildung 7.1: Spektren (a) sowie integrierte Leistung, Leistung der QWs und der parasitären Lumineszenz (b) für LEDs mit variierter AlN:Mg EBL-Dicke [137]. (EL-Messungen teilweise von M. Guttmann, TU Berlin.)

Betrachtet man die in Abbildung 7.1 dargestellten Spektren (a) sowie die integrierten Leistungen, die Leistung der QW-Lumineszenz und der parasitären Lumineszenz (b) von LEDs mit AlN:Mg EBL-Schichtdicken zwischen 0 nm und 8 nm, kann für AlN:Mg EBL-Dicken größer 4 nm QW-Lumineszenz bei 245 nm festgestellt werden. Zudem ist für alle LEDs parasitäre Lumineszenz bei 280 nm sichtbar. Für dünne EBLs < 2 nm ist keine QW-Leistung messbar. Mit steigender EBL-Dicke nimmt sowohl die Leistung der QW-Lumineszenz als auch die Leistung der parasitären Lumineszenz zu und erreicht bei einer EBL-Dicke von ≈ 6 nm ihr Maximum von 7 µW für die QW-Leistung und 105 µW für die Leistung der parasitären Lumineszenz. Für dickere EBLs nehmen beide Leistungen wieder ab.

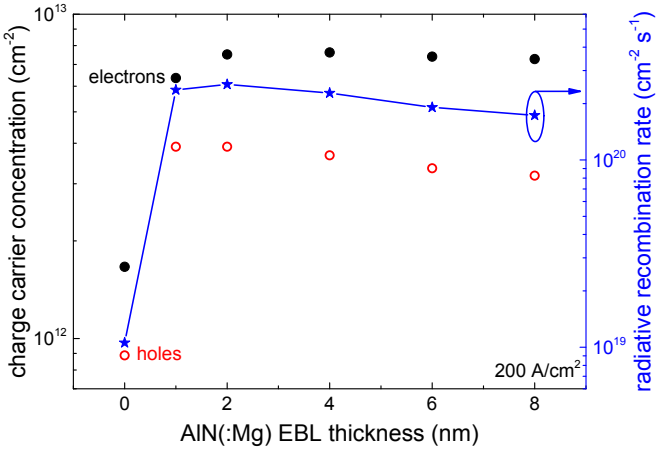


Abbildung 7.2: Simulation der Ladungsträgerdichte und der strahlenden Rekombinationsrate in Abhängigkeit von der EBL-Dicke. (Simulation von M. Guttmann, TU Berlin.)

Simulationen der Ladungsträgerdichte innerhalb der QWs sowie der strahlenden Rekombinationsrate in Abhängigkeit von der EBL-Dicke sind in Abbildung 7.2 dargestellt und lassen die Ursache für die Leistungssteigerung der QW-Lumineszenz in einer gesteigerten CIE finden. Mit zunehmender EBL-Dicke werden Elektronen besser blockiert und können die aktive Zone nicht mehr verlassen. Dies resultiert in einer gesteigerten Elektronendichte innerhalb der QWs und somit in einer gesteigerten Rekombinationsrate. Für zu dicke EBLs (>6 nm im Experiment, >1-2 nm in der Simulation) wird die Lochinjektion unterdrückt, wodurch die Rekombinationsrate wieder abnimmt. Die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation kann dabei unter Umständen in einer falsch angenommenen Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen gefunden werden. Durch eine höhere Tunnelwahrscheinlichkeit würden, besonders für kleine EBL-Dicken, mehr Elektronen in die p-Seite der LED gelangen, wo sie mit den Löchern rekombinieren können. Dadurch verschiebt sich die maximale Elektronen- und Lochdichte und folglich die maximale strahlende Rekombinationsrate zu größeren EBL-Dicken. Das Verhalten der parasitären Lumineszenz ist jedoch nicht mit einer gesteigerten Elektronenblockierung in Einklang zu bringen, da für gewöhnlich ein reduzierter Elektronenleckstrom in die p-Seite der LEDs in einer reduzierten strahlenden Rekombinationsrate auf der p-Seite resultiert. Der Ursprung der parasitären Lumineszenz bei 280 nm soll daher zunächst ergründet werden.

7.1.2 Ursprung der parasitären Lumineszenz bei 280 nm

Um den Ursprung der parasitären Lumineszenz zu ergründen, müssen die Heterostruktur der LEDs genau betrachtet und mögliche Quellen identifiziert bzw. ausgeschlossen werden. Folgende Schichten und Ursachen wurden in Betracht gezogen und weitergehend untersucht.

(i) n-Seite: Band-zu-Band Rekombination oder Rekombination über tiefe Störstellen im AlGaN:Si.

(ii) p-Seite: Rekombination über tiefe Störstellen innerhalb der AlN:Mg p-Seite oder Band-zu-Band Rekombination im AlGaN:Mg-SL bzw. Rekombination über tiefe Störstellen.

(iii) EBL: Rekombination über tiefe Störstellen im AlN:Mg EBL.

(iv) HIL: Band-zu-Band Rekombinationen oder Übergänge über tiefe Störstellen im $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL.

(v) Aktive Zone: Band-zu-Band Rekombination innerhalb der aktiven Zone aufgrund von Inhomogenitäten der Zusammensetzung oder Rekombination über tiefe Störstellen innerhalb der QWs oder Barrieren.

(vi) Band-zu-Band Rekombinationen oder Übergänge über tiefe Störstellen an Grenzflächen und Bandverzerrungen.

Defektlumineszenz aus AlGaN:Si

Das $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si der n-Seite kann als Ursprung der 280 nm parasitären Lumineszenz in Betracht gezogen werden. Dies könnte durch einen Leckstrom der Löcher hervor-

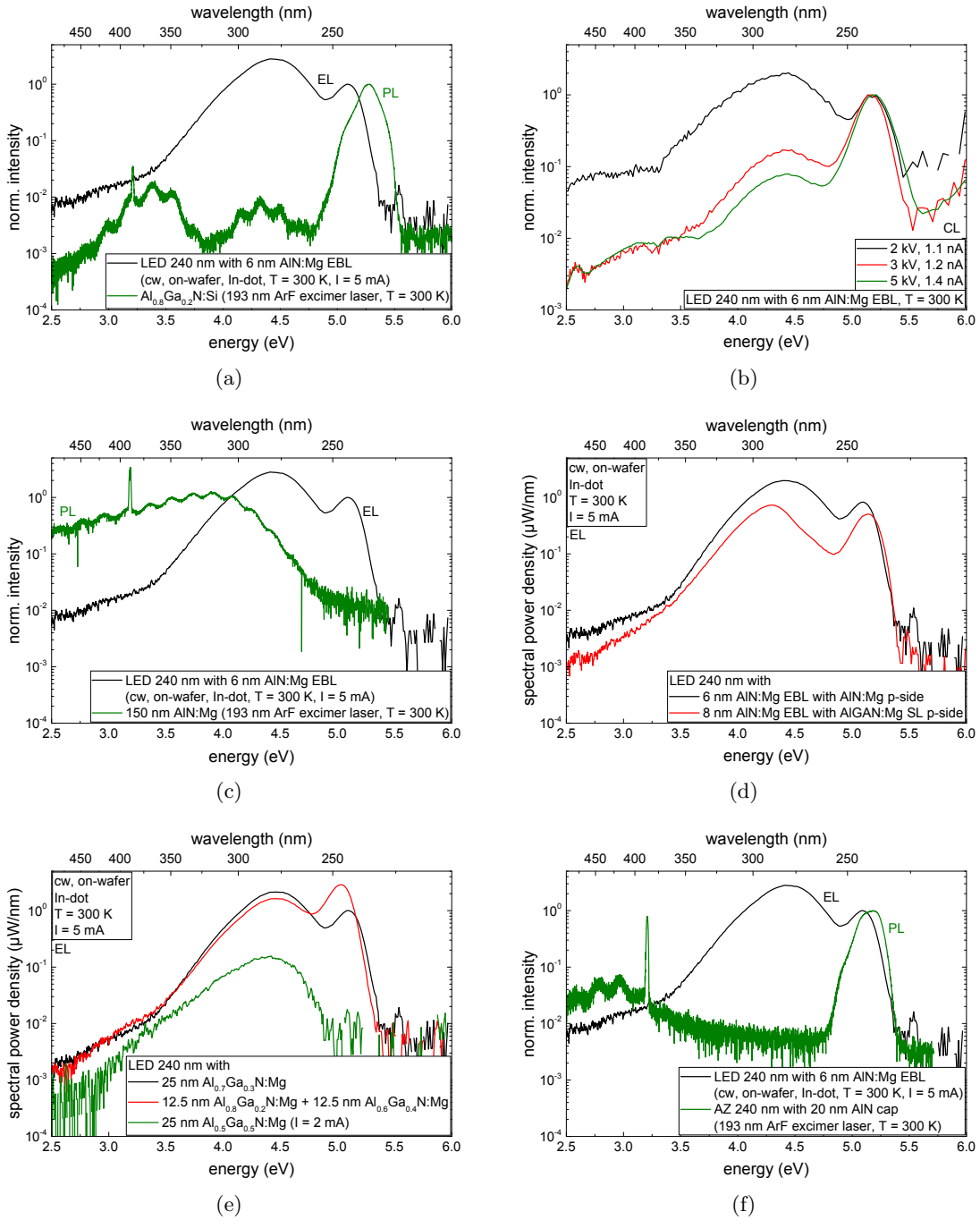


Abbildung 7.3: Untersuchungen zur Bestimmung des Ursprungs der parasitären Lumineszenz bei 280 nm. Vergleich eines EL-Spektrums einer LED mit 6 nm AlN:Mg EBL und einem PL-Spektrum einer $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si Probe (a). CL-Spektren einer LED mit 6 nm AlN:Mg EBL bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen (b). Vergleich eines EL-Spektrums einer LED mit 6 nm AlN:Mg EBL und AlN:Mg p-Seite mit einem PL-Spektrum einer 150 nm dicken einzelnen AlN:Mg Schicht (c). Vergleich von EL-Spektren von LEDs mit AlN:Mg p-Seite und AlGaN:Mg-SL (d) und EL-Spektren von LEDs mit variiertem Al-Gehalt des HILs (e). Vergleich eines EL-Spektrums einer LED mit 6 nm AlN:Mg EBL mit einem PL-Spektrum einer MQW-Struktur ohne p-Seite (f). (EL-Messung von M. Guttmann, TU Berlin. PL-Messungen von C. Reich, TU Berlin. CL-Messungen von U. Zeimer, FBH Berlin.)

gerufen werden, welche strahlend mit den Elektronen innerhalb des $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si rekombinieren. In Abbildung 7.3 (a) sind ein PL-Spektrum einer $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si Probe und EL-Spektrum einer LED mit 6 nm AlN:Mg EBL verglichen. Das EL-Spektrum weist 245 nm QW-Emission sowie die parasitäre Lumineszenz bei 280 nm auf. Im PL-Spektrum ist zu erkennen, dass neben der bandkantennahen Lumineszenz (NBE von engl. *near bandedge emission*) bei 235 nm (5,2 eV) zwei weitere Lumineszenzen auftreten. Zum einen erkennt man bei 280 nm (4,4 eV) Lumineszenz, zum anderen bei 365 nm (3,4 eV) Lumineszenz. Diese beiden Lumineszenzanteile sind auch in CL-Messungen [118] sichtbar, wobei für die Erklärung der 280 nm Lumineszenz nur der Übergang bei 4,4 eV betrachtet werden soll. Kusch *et al.* [118] ordnete die 4,4 eV Lumineszenz Donator-Akzeptor-Paar-Übergängen (DAP) vom Si-Donator zu einem einfach geladenen Akzeptor zu, welcher unter Umständen ein Vakanz-Sauerstoff-Komplex $(V_{III}\text{-}2O_N)^-$ [138] oder Sauerstoff auf einem Zwischengitterplatz O_i^- [126] ist. Betrachtet man in Abbildung 7.3 (b) zudem die CL-Spektren einer 240 nm LED-Heterostruktur bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen, so erkennt man, dass mit steigender Beschleunigungsspannung von 2 kV auf 5 kV die parasitäre Lumineszenz bei 280 nm an Intensität verliert. Da sich mit steigender Beschleunigungsspannung das Anregungsvolumen zu tieferliegenden Schichten verschiebt, sollte der Lumineszenzbeitrag bei 280 nm zunehmen, wenn ihr Ursprung in der n-Seite liegt. Trotz der energetischen Übereinstimmung der Lumineszenz von PL, CL und EL, muss anhand der tiefenabhängigen CL-Spektren der Ursprung in den obersten Schichten der LED-Heterostruktur liegen.

p-Seite und AlN:Mg EBL

Obwohl anhand des Verhaltens der QW-Lumineszenz für verschiedene AlN:Mg EBL-Dicken die Ursache der 280 nm parasitären Lumineszenz nicht im Elektronenleckstrom zu vermuten ist, weisen die CL-Messungen darauf hin, dass der Ursprung in den oberen Schichten der LED-Heterostruktur liegt. Eine der möglichen Schichten ist dabei die AlN:Mg p-Seite bzw. das $Al_{0,42}Ga_{0,58}N$:Mg/$Al_{0,32}Ga_{0,68}N$:Mg-SL, wobei Band-zu-Band Rekombination im AlN:Mg aufgrund der großen Bandlücke ausgeschlossen werden kann. Eine mögliche Ursache könnten DAP-Übergange im AlN:Mg sein. In Abbildung 7.3 (c) ist das EL-Spektrum einer LED mit 6 nm AlN:Mg EBL und AlN:Mg p-Seite mit dem PL-Spektrum einer 150 nm dicken AlN:Mg Schicht verglichen. Es ist ersichtlich, dass das AlN:Mg eine breite Defektbande aufweist, welche von Energien $< 2{,}5$ eV bis 4 eV reicht und dann exponentiell abnimmt. Die parasitäre Lumineszenz bei 280 nm der LED ist jedoch nicht ersichtlich. Dies lässt darauf schließen, dass die in den LEDs beobachtete parasitäre Lumineszenz nicht von Rekombinationen über tiefe Störstellen innerhalb der AlN:Mg p-Seite noch innerhalb des AlN:Mg EBLs hervorgerufen wird. Vergleicht man die EL-Spektren von einer LED mit AlN:Mg p-Seite mit einer LED mit AlGaN:Mg-SL in Abbildung 7.3 (d) ist zudem zu erkennen, dass sich die parasitäre Lumineszenz nur geringfügig von 280 nm auf 288 nm verschiebt. Unter der Annahme, dass der Ursprung dieser Lumineszenz unabhängig von der Zusammensetzung der p-Seite gleich bleibt (DAP-Übergänge im AlN:Mg und AlGaN:Mg), müsste sich die Emissionswellenlänge weiter ins Langwellige verschieben und unterhalb der NBE-Energie des AlGaN:Mg-SL liegen (NBE $(Al_{0,32}Ga_{0,68}N) \approx 305$ nm). Die p-Seite der LEDs (DAP im AlN:Mg und NBE im AlGaN:Mg-SL) kann demnach als Ursache für die parasitäre Lumineszenz bei 280 nm ausgeschlossen werden.

HIL

Ein weiterer möglicher Ursprung der parasitären Lumineszenz könnten Rekombinationen (Band-zu-Band oder DAP-Übergänge) im HIL sein. Um diese Schicht als Ursache zu untersuchen, wurden LEDs mit HILs verschiedenem Al-Gehalt gewachsen. Neben dem ursprünglichen HIL mit $x = 0{,}7$ (25 nm) wurde eine LED mit $x = 0{,}5$ (25 nm) sowie eine LED mit einem gestuften HIL mit je 12,5 nm $x = 0{,}8$ und $x = 0{,}6$ realisiert. In Abbildung 7.3 (e) sind die Spektren der LEDs mit den verschiedenen HILs dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle LEDs parasitäre Lumineszenz bei 280 nm aufweisen. Dies spricht dafür, dass die 280 nm Lumineszenz nicht aus dem HIL stammt, da sonst eine Verschiebung der Emissionswellenlänge zu erwarten wäre. Der Einfluss des HILs auf die Emissionseigenschaften der LEDs wird in Abschnitt 7.2 genauer erläutert.

Nebenlumineszenz aus der aktive Zone

Um nachzuvollziehen, ob die 280 nm parasitäre Lumineszenz gegebenenfalls in der aktiven Zone, z.B. in tiefen Störstellen, ihren Ursprung hat, wurde eine Vergleichsstruktur ohne p-Seite gewachsen und mittels PL untersucht. In Abbildung 7.3 (f) ist ein EL-Spektrum einer LED mit 6 nm dickem AlN:Mg EBL sowie ein PL-Spektrum einer MQW-Vergleichsstruktur mit 20 nm undotiertem AlN als Deckschicht dargestellt. Beide Spektren weisen dabei MQW-Emission bei 245 nm (5,2 eV) auf. Für das EL-Spektrum ist die parasitäre Lumineszenz bei 280 nm (4,4 eV) zu erkennen, welche im PL-Spektrum nicht vorhanden ist. Dieses Fehlen der Lumineszenz bei 280 nm spricht dafür, dass die Ursache der 280 nm Lumineszenz nicht innerhalb der aktiven Zone, wie bspw. durch Inhomogenitäten der Zusammensetzung oder Rekombiantionsmechanismen über tiefe Störstellen, zu suchen ist.

Ladungsträgerrekombination an Grenzflächen durch Bandverzerrungen

Neben Rekombinationen (Band-zu-Band oder über tiefe Störstellen) in den Einzelschichten der LED-Heterostruktur muss berücksichtigt werden, dass es beim Betreiben der LEDs bei EL-Messungen zu einer Verzerrung der Bandstruktur kommt, welche bei PL- und CL-Messungen nicht auftritt. Zudem muss Rückdiffusion der Mg-Atome entgegen der Wachstumsrichtung in die aktive Zone in Betracht gezogen werden [139]. Nakarmi *et al.* [40] konnte mittels Tieftemperatur-PL-Messungen zeigen, dass $Al_xGa_{1-x}N$:Mg Defektlumineszenzen besitzt, welche durch Übergänge von dreifach geladenen Stickstoffvakanzen ($V_N{}^{3+}$) und neutralen Mg Akzeptoren (Mg^0) hervorgerufen werden. Vergleicht man dabei die Emissionsenergien dieser Übergänge in Abhängigkeit vom Al-Gehalt, so stellt man fest, dass 280 nm (4,4 eV) Emission bei einem Al-Gehalt von $\approx 80\%$ erzielt wird. Dieser Al-Gehalt wird in den verwendeten LED-Heterostrukturen in den Barrieren verwendet, welche nominell undotiert sind. Auch der in Abbildung 7.3 (f) gezeigte Vergleich der EL-Spektren mit einem PL-Spektrum einer MQW aktiven Zone kann Mg-Rückdiffusion nicht widerspiegeln, da hier keine p-Seite vorhanden ist.

Um den Verlauf der parasitären Lumineszenz in Abhängigkeit von der AlN:Mg EBL-Schichtdicke zu erklären, wurden Bandstruktursimulationen für verschiedene AlN:Mg

EBL-Schichtdicken mit der kommerziellen Software „SiLENSe“ [140] erstellt. Diese sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

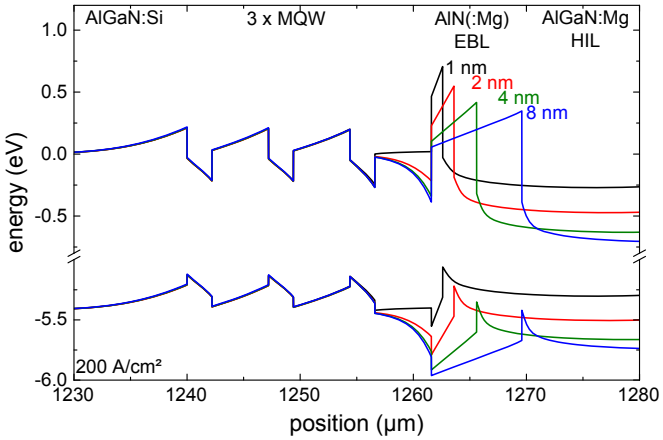


Abbildung 7.4: Simulierte Bandstrukturen für LEDs mit verschiedenen AlN:Mg EBL-Dicken [137]. (Simulation von C. Reich, TU Berlin. Reprinted from F. Mehnke *et al.*, Applied Physics Letters **105**, 051113 (2014), with the permission of AIP Publishing.)

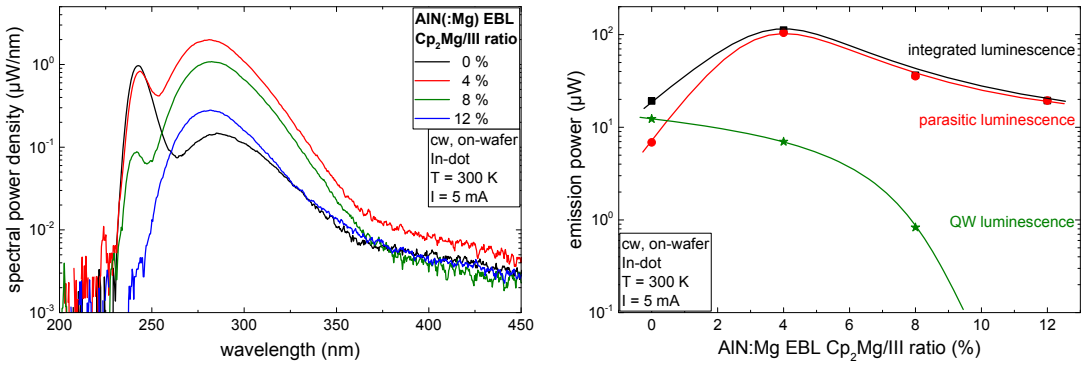
Mit steigender EBL-Dicke von 1 nm auf 8 nm bildet sich eine Banddiskontinuität an der Grenzfläche von der letzten Barriere zum AlN:Mg EBL in Form einer energetischen Vertiefung im Leitungsband aus, welche mit steigender EBL-Dicke zunimmt und bei 8 nm sättigt. Diese Vertiefung kann Elektronen akkumulieren. Diese Vertiefung mit steigender Schichtdicke und Sättigung bei 8 nm korreliert qualitativ gut mit dem Verhalten der parasitären Lumineszenz aus Abbildung 7.1.

Das Verhalten der Leistung der parasitären Lumineszenz bei 280 nm resultiert folglich aus dem Zusammenspiel von Ladungsträgerakkumulation an der Grenzfläche von letzter Barriere und EBL und der Mg-Rückdiffusion in die aktive Zone. Mit steigender EBL-Dicke nimmt die Leistung der parasitären Lumineszenz daher zuerst zu, da eine steigende Anzahl von Elektronen in der Leitungsbandvertiefung eingefangen werden kann und sättigt ab einer bestimmten AlN:Mg Schichtdicke, wie es auch in der Vertiefung an der Heterostrukturgrenzfläche zu beobachten ist. Die Abnahme der Leistung der parasitären Lumineszenz für Schichtdicken >8 nm resultiert, vergleichbar mit der Abnahme der QW-Lumineszenz, aus einer reduzierten Lochinjektion.

7.1.3 Einfluss der Mg-Dotierung des EBLs

Die Dotierung des EBLs kann einen wesentlichen Einfluss auf die Emissionscharakteristik der LED-Heterostrukturen haben. Für UVB LEDs mit Emissionswellenlänge von 295 nm und 320 nm konnte gezeigt werden, dass bei einer zu großen Anzahl von Mg-Atomen innerhalb des EBLs (Überdotierung), parasitäre Lumineszenz im Spektrum auftritt [141, 142]. Dabei führte die Überdotierung zum einen zu Selbstkompensationseffekten der Mg-Akzeptoren [143], wodurch sich die Lochinjektionseffizienz in die aktive Zone reduziert und somit Elektronenleckströme als auch die parasitäre Lumineszenz ansteigen lässt. Zum anderen kann eine zu große Anzahl von Mg-Atomen zu strukturellen Defekten wie bspw. pyramidialen Inversionsdomänen führen [144], welche ihrerseits zu einer erhöhten strahlenden Rekombinationsrate innerhalb der p-Seite der LEDs führen können.

Um den Einfluss der Dotierung des EBLs auf die Emissionscharakteristik der UVC LEDs und im Speziellen das Auftreten der parasitären Lumineszenz zu überprüfen, wurden LEDs gewachsen, welche eine unterschiedliche Mg-Dotierung innerhalb des EBLs aufweisen. Dazu wurde das Cp_2Mg zu Gruppe-III (Cp_2Mg/III) Verhältnis im AlN(:Mg) EBL mit 6 nm Dicke zwischen 0% und 12% variiert. Alle dargestellten LEDs besitzen eine AlN:Mg p-Seite.



(a) (b)

Abbildung 7.5: EL-Spektren (a) sowie integrierte Leistung, QW-Leistung und Leistung der parasitären Lumineszenz von LEDs mit variiertem Cp_2Mg/III-Verhältnis des AlN(:Mg) EBLs. (EL-Messungen teilweise von M. Guttmann, TU Berlin.)

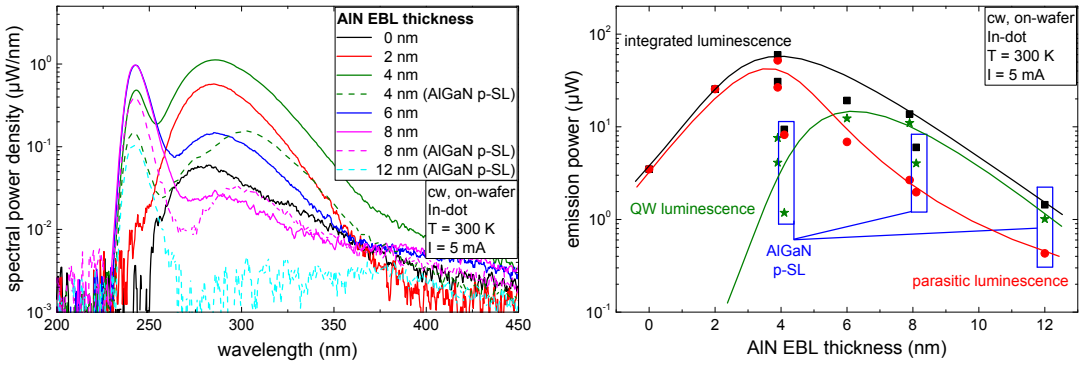
In Abbildung 7.5 sind die EL-Spektren (a) sowie die integrierte Leistung, die QW-Leistung und die Leistung der parasitären Lumineszenz (b) der LEDs mit variiertem Cp_2Mg/III-Verhältnis innerhalb des AlN(:Mg) EBLs dargestellt. Ein Cp_2Mg/III-Verhältnis von 4% entspricht dabei den zuvor betrachteten LEDs. Alle LEDs mit einem Cp_2Mg/III-Verhältnis zwischen 0% und 8% zeigen QW-Lumineszenz bei 245 nm und parasitäre Lumineszenz bei 280 nm, welche ihren Ursprung an der Grenzfläche zwischen der letzten Barriere und dem EBL hat. Für die LED mit einem Cp_2Mg/III-Verhältnis von 12% ist keine QW-Lumineszenz zu beobachten. Die Leistung der QW-Lumineszenz fällt mit steigendem Cp_2Mg/III-Verhältnis von 12 µW für einen undotierten EBL auf 1 µW für einen EBL mit einem Cp_2Mg/III-Verhältnis von 8% ab. Die Leistung der parasitären Lumineszenz ist maximal für Cp_2Mg/III-Verhältnisse von 4% und fällt zwischen 4% und 12% mit steigendem Cp_2Mg/III-Verhältnis von 105 µW auf 20 µW ab. Für den undotierten AlN EBL ist ebenfalls eine Abnahme der Leistung der parasitären Lumineszenz auf ≈ 7 µW festzustellen, wodurch die QW-Lumineszenz dominant wird und mehr Leistung als die parasitäre Lumineszenz aufweist.

Da die parasitären Lumineszenz ihren Ursprung an der Grenzfläche von letzter Barriere und EBL hat und durch Ladungsträgerakkumulation sowie Mg-Rückdiffusion in die letzte Barriere hervorgerufen wird (siehe Abschnitt 7.1.2), kann geschlussfolgert werden, dass für einen undotierten AlN EBL die Mg-Rückdiffusion in die letzte Barriere stark unterdrückt ist. Die QW-Leistung ist folglich maximal und DAP-Übergänge von V_N^{3+} nach Mg^0 treten weniger häufig auf, was sich in einer reduzierten Leistung der parasitären Lumineszenz widerspiegelt. Für ein Cp_2Mg/III-Verhältnis von 4% steigt die Leistung der parasitären Lumineszenz aufgrund der möglichen DAP-Übergänge von V_N^{3+} nach

Mg^0 stark an und die QW-Leistung nimmt ab. Es kann vermutet werden, dass für weiter steigendes Cp_2Mg/III-Verhältnis $> 4\%$ Selbstkompensationseffekte [145] innerhalb des AlN:Mg EBLs auftreten. Diese führen zu einer reduzierten Akzeptordichte, wodurch sich die Fermi-Energie innerhalb des AlN:Mg EBL tiefer in die Bandlücke verschiebt. Der beobachtete Verlauf der QW-Lumineszenz als auch der parasitären Lumineszenz lassen auf einen gesteigerten Elektronenleckstrom sowie eine reduzierte Lochinjektion schließen.

7.1.4 Einfluss der AlN EBL-Schichtdicke

Das Wachstum eines undotierten EBLs verhindert die Rückdiffusion der Mg-Atome in die aktive Zone und unterdrückt damit strahlende Rekombinationen von V_N^{3+} nach Mg^0 an der Grenzfläche der letzten Barriere zum EBL. Um den Einfluss der Schichtdicke eines undotierten EBL auf die Mg-Rückdiffusion und damit das Emissionsverhalten der LEDs zu untersuchen, wurden LEDs mit undotierten AlN EBLs verschiedener Dicke vergleichbar zu denen mit dotiertem AlN:Mg EBL gewachsen. Die untersuchten LED-Heterostrukturen besitzen eine AlN:Mg p-Seite bzw. teilweise (siehe Kennzeichnung) ein $Al_xGa_{1-x}N$:Mg/$Al_yGa_{1-y}N$:Mg-SL ($x = 0{,}42$, $y = 0{,}32$).



(a) (b)

Abbildung 7.6: Spektren (a) sowie integrierte Leistung der QWs und der parasitären Lumineszenz (b) für LEDs mit unterschiedlicher AlN EBL-Dicke [137]. (EL-Messungen teilweise von M. Guttmann, C. Kuhn und J. Enslin, TU Berlin.)

In Abbildung 7.6 sind die Spektren (a) sowie die integrierte Leistung, die Leistung der QWs-Lumineszenz und der parasitären Lumineszenz (b) für verschiedene AlN EBL-Dicken gezeigt. Alle LEDs ab einer EBL-Dicke von 4 nm zeigen QW-Lumineszenz bei 245 nm, welche mit steigender AlN EBL-Dicke zunächst zunimmt, bei 6 nm ihr Maximum erreicht und anschließend wieder abnimmt. Dieses Verhalten ist identisch zu den LEDs mit dotiertem AlN:Mg EBL verschiedener Dicke (vgl. Abbildung 7.1). Die CIE steigt, da ein dickerer EBL ein besseres Blockierverhalten für Elektronen aufweist und nimmt anschließend wieder ab, da der AlN EBL bei zu großer Dicke ein Lochblockierverhalten ausbildet. Die Leistung der QW-Lumineszenz ist im Vergleich zu den LEDs mit AlN:Mg EBL leicht gesteigert, da (auch für dünne EBLs) die Rückdiffusion der Mg-Atome in die letzte Barriere unterdrückt ist und somit Rekombinationen von V_N^{3+} nach Mg^0 innerhalb

der letzten Barriere vermieden werden. Die Leistung der parasitären Lumineszenz verhält sich für dünne AlN EBLs ebenfalls identisch zu den LEDs mit dotierten AlN:Mg EBLs (leicht reduzierte parasitäre Lumineszenz, da Rückdiffusion in die letzte Barriere reduziert ist), verändert jedoch das Verhalten ab einer AlN EBL-Dicke von 4 nm. Ab dieser Dicke bricht die Leistung der parasitären Lumineszenz ein und ist für AlN EBL-Dicken > 6 nm geringer als die QW-Leistung. Dies kann damit erklärt werden, dass für dünne undotierte EBLs die Diffusionslänge des Mg noch groß genug ist, um die 80%-igen Barrieren zu erreichen und hier tiefe Störstellen als Rekombinationszentren zu bilden. Mit steigender Dicke der undotierten AlN EBLs erreicht immer weniger Mg die Barrieren und die Leistung der parasitären Lumineszenz bricht ein. Für maximales Elektronenblockierverhalten bei gleichzeitiger möglichst maximaler Lochinjektion sowie der Unterdrückung von Mg-Rückdiffusion ist ein undotierter AlN EBL mit einer Dicke zwischen 6 nm und 8 nm am vorteilhaftesten.

7.2 Verbesserte Lochinjektion in die aktive Zone

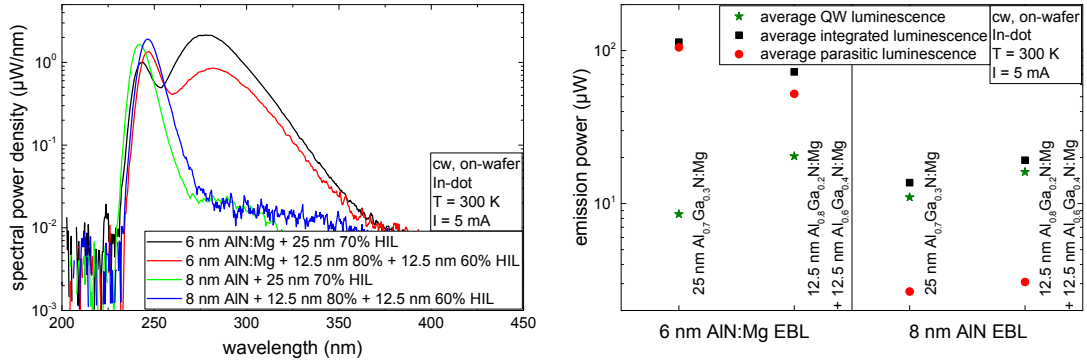
Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten ersichtlich wurde, ist für eine Steigerung der CIE der LEDs nicht nur die Reduzierung des Elektronenleckstroms durch die Nutzung eines EBLs von entscheidender Bedeutung, sondern auch die Fähigkeit, Löcher in die aktive Zone zu injizieren. Da der EBL auf maximale Elektronenblockierfähigkeit optimiert wurde, sollen zur effektiven Lochinjektion die darauffolgenden Schichten im Heterostrukturdesign entsprechend angepasst werden. Dabei sind die Zusammensetzung des HILs als auch des AlGaN:Mg-SLs sowie die Dotierung dieser Schichten entscheidend. In den folgenden Abschnitten soll deren Einfluss auf die Emissionseigenschaften der LEDs überprüft werden.

7.2.1 Einfluss der HIL Zusammensetzung

Bei den Untersuchungen zur Bestimmung des Ursprungs der parasitären Lumineszenz wurde bereits beobachtet, dass die Zusammensetzung des HILs die Emissionscharakteristik der LEDs beeinflusst. Dabei war bereits ersichtlich, dass bei einem Al-Gehalt von 50% des HILs keine QW-Lumineszenz zu beobachten ist. Für LEDs mit 6 nm dotiertem AlN:Mg EBL und 70% Al im 25 nm dicken HIL sowie mit einem gestuften HIL mit je 12,5 nm 80% und 60% konnte QW-Lumineszenz beobachtet werden (vgl. Abbildung 7.3 (e)). Im Folgenden sollen die Emissionseigenschaften dieser LED-Heterostrukturen mit vergleichbaren LEDs mit einem 8 nm dicken undotierten AlN EBL verglichen werden. Alle LEDs besitzen dabei eine AlN:Mg p-Seite.

In Abbildung 7.7 sind die Spektren (a) sowie die integrierte Leistung, die Leistung der QW-Lumineszenz und der parasitären Lumineszenz (b) der LEDs mit verschiedenen Kombinationen aus EBL und HIL dargestellt. Für alle LEDs ist QW-Lumineszenz bei 245 nm zu beobachten. Die LEDs mit 6 nm dotiertem AlN:Mg EBL weisen zudem parasitäre Lumineszenz bei 280 nm auf, welche durch die Nutzung des 8 nm undotierten AlN EBLs stark unterdrückt ist.

Die Änderung der Leistung der QW-Emission lässt sich durch eine Änderung der CIE erklären. Wird der HIL von 70% Al auf einen gestuften HIL mit 80%/60% geändert,



(a) (b)

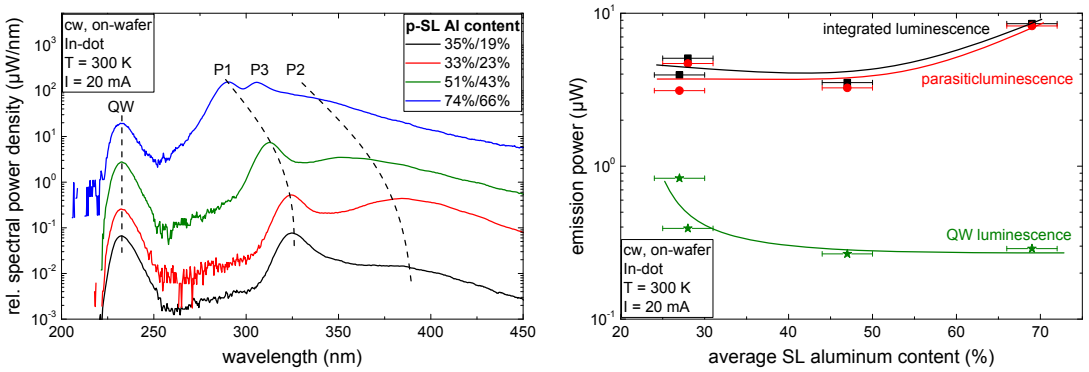
Abbildung 7.7: Spektren (a) sowie integrierte Leistung, die Leistung der QWs und der parasitären Lumineszenz (b) für LEDs mit unterschiedlicher HIL Zusammensetzung bei Verwendung eines 6 nm dicken dotierten AlN:Mg EBLs und 8 nm dicken undotierten AlN EBLs. (EL-Messungen teilweise von M. Guttmann und C. Kuhn, TU Berlin.)

müssen die Löcher im Valenzband kleinere energetische Barrieren zum AlN:Mg EBL überwinden, um in die aktive Zone injiziert zu werden. Dies resultiert in einer gesteigerten QW-Lumineszenz. Vergleicht man das Emissionsverhalten der LEDs mit 70% HIL und 80%/60% gestuften HIL bei Nutzung eines undotierten AlN EBLs, kann festgestellt werden, dass die Leistung der QW-Lumineszenz (im Rahmen der Reproduzierbarkeit) konstant bleibt. Die parasitäre Lumineszenz ist für beide HIL Strukturen unterdrückt, da die Dichte der tiefen Störstellen an der Barrieren-EBL-Grenzfläche reduziert ist. Vergleichbar zur Nutzung des dotierten AlN:Mg EBLs ist eine leichte Steigerung der QW-Lumineszenz bei Nutzung des 80%/60% gestuften HILs zu beobachten, welche auf eine gesteigerte CIE, aufgrund reduzierter Energiebarrieren im Valenzband, zurückzuführen ist.

7.2.2 Einfluss der AlGaN:Mg-Übergitter Zusammensetzung

Wie in Kapitel 6 erwähnt, hatte ein Großteil der bisher gezeigten LEDs eine AlN:Mg p-Seite, welche nach einem $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL gewachsen wurde (siehe Fußnote 10, Seite 68). Diese wurde im Verlauf dieser Dissertation durch ein AlGaN:Mg/AlGaN:Mg SL ersetzt, wobei die zuvor erzielten Ergebnisse zur Steigerung der Elektronenblockiereigenschaften des EBLs auf ihre Gültigkeit überprüft worden sind. Die Aktivierungsenergie der Mg-Akzeptoren nimmt in AlGaN:Mg Einzelschichten mit steigendem Aluminiumgehalt von 125 meV - 200 meV für GaN:Mg auf ca. 500 meV für AlN:Mg zu [40–47]. Zudem konnte gezeigt werden, dass die effektive Aktivierungsenergie der Mg-Akzeptoren in (Al)GaN:Mg/Al(Ga)N:Mg-SLs gleicher mittlerer Zusammensetzung auf wenige 10 meV abnimmt [46–49]. Durch die Verwendung von AlGaN:Mg/AlGaN:Mg SLs kann folglich die Lochkonzentration innerhalb der p-Seite der LEDs im Vergleich zur Verwendung von AlGaN:Mg Einzelschichten gesteigert werden. Gleichzeitig beeinflusst die mittlere Zusammensetzung des SLs die Lochinjektion in die aktive Zone der LEDs (siehe Abschnitt 2.2.2).

Um den Einfluss der $Al_xGa_{1-x}N$:Mg/$Al_yGa_{1-y}N$:Mg-SL Zusammensetzung auf das Emissionsverhalten der LED-Heterostrukturen zu untersuchen, wurden vier SLs mit $x/y = 0{,}42/0{,}25$, $x/y = 0{,}42/0{,}32$, $x/y = 0{,}58/0{,}5$ und $x/y = 0{,}77/0{,}7$ realisiert. Dabei wurde das Cp_2/Mg-Verhältnis bei 3%/2% konstant gehalten. Alle LEDs wurden auf eine $Al_{0,9}Ga_{0,1}N$:Si Stromspreizungsschicht gewachsen und besitzen eine dreifach MQW aktive Zone mit Emissionswellenlänge bei 233 nm, einen 6 nm dicken undotierten AlN EBL sowie einen 25 nm dicken $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL und werden von einer 20 nm dicken GaN:Mg Kontaktschicht abgeschlossen[12]. Mittels asymmetrischer RSMs nahe des AlN $(10\bar{1}5)$ Reflexes wurde die Zusammensetzung der SLs überprüft. Dabei wurde festgestellt, dass der mittlere Al-Gehalt der SLs geringer ist als von der nominellen Zusammensetzung der Einzelschicht-Kalibrierproben zu erwarten wäre. Dies konnte auf eine Änderung der Wachstumsbedingungen zurückgeführt werden, wobei sich unter anderem die Temperatur des Suszeptors durch Wechsel und Vorbelegung ändert. Unter der Annahme, dass sich die Zusammensetzung der QWs und Barrieren im AlGaN:Mg-SL gleichwertig zu den Kalibrierproben verschiebt, ergibt sich die Zusammensetzung der SLs zu $x/y = 0{,}35/0{,}19$, $x/y = 0{,}33/0{,}23$, $x/y = 0{,}51/0{,}43$ und $x/y = 0{,}74/0{,}66$, wobei der Fehler beim Bestimmen der Zusammensetzung aus den RSMs auf $\pm 3\%$ des absoluten Al-Gehalts geschätzt wurde.



(a) (b)

Abbildung 7.8: EL-Spektren (a) sowie integrierte Leistung, QW-Leistung und Leistung der parasitären Lumineszenz (b) für LEDs mit verschiedenen AlGaN:Mg-SL Zusammensetzungen $x/y = 0{,}74/0{,}66$, $x/y = 0{,}51/0{,}43$, $x/y = 0{,}33/0{,}23$ und $x/y = 0{,}35/0{,}19$. In (a) ist die spektrale Leistungsdichte mit steigender Zusammensetzung um je eine Größenordnung für bessere Sichtbarkeit verschoben. (EL-Messungen von M. Guttmann und S. Kapanke, TU Berlin.)

In Abbildung 7.8 (a) sind die EL-Spektren der LEDs mit variierter AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung dargestellt. Es ist für alle LED Strukturen QW-Lumineszenz bei 233 nm zu erkennen sowie verschieden ausgeprägte parasitäre Lumineszenz. Für alle LEDs existiert eine schmale kurzwellige parasitäre Lumineszenz P1 (325 nm für $x/y = 0{,}35/0{,}19$, 290 nm für $x/y = 0{,}74/0{,}66$ SL), sowie eine breite langwellige parasitäre Lumineszenz P2 (≈ 385 nm für $x/y = 0{,}35/0{,}19$, ≈ 335 nm für $x/y = 0{,}74/0{,}66$). Beide parasitären

[12] Die Emissionscharakteristik der im Folgenden gezeigten LED-Heterostrukturen kann nicht direkt mit denen der zuvor gezeigten LEDs verglichen werden. Ursache dafür war ein Umbau der MOVPE-Anlage, im Speziellen der Austausch des Heizers und des Suszeptors, was zu einer veränderten Temperaturverteilung sowie einer geänderten Einbaueffizienz der Ausgangstoffe führt.

Lumineszenzen schieben mit steigendem mittleren Al-Gehalt des AlGaN:Mg-SL zu kürzeren Wellenlängen. Für das AlGaN:Mg-SL mit dem höchsten mittleren Al-Gehalt ($x/y = 0{,}74/0{,}66$) ist zudem das Auftreten einer weiteren parasitären Lumineszenz P3 bei 305 nm zu erkennen. Die Leistung der parasitären Lumineszenz ist für die drei LED- Heterostrukuren mit den kleineren mittleren Al-Gehalten ($x/y = 0{,}35/0{,}19$, $x/y = 0{,}33/0{,}23$ und $x/y = 0{,}51/0{,}43$) vergleichbar bei 3,1 µW - 4,7 µW und steigt für die LED mit dem höchsten mittleren Al-Gehalt des AlGaN:Mg-SL von $x/y = 0{,}74/0{,}66$ auf 8,3 µW an. Dieser Anstieg resultiert dabei aus dem Auftreten des zusätzlichen Lumineszenzanteils P3. Betrachtet man die Leistung der QW-Lumineszenz, so ist diese für das AlGaN:Mg-SL mit der Zusammensetzung von $x/y = 0{,}35/0{,}19$ mit 0,8 µW am stärksten ausgeprägt, für die AlGaN:Mg-SL mit höherem mittleren Al-Gehalt vergleichbar bei 0,27 µW - 0,4 µW. Da alle AlGaN:Mg-SLs für die Emissionswellenlänge von 233 nm absorbierend sind, muss die gesteigerte QW-Lumineszenz aus einer gesteigerten CIE resultieren. Mit steigendem Al-Gehalt der AlGaN:Mg-SLs nimmt die Lochkonzentration aufgrund der steigenden Aktivierungsenergie der Mg-Akzeptoren ab [40–47]. Gleichzeitig wird der energetische Unterschied im Valenzband zwischen dem AlGaN:Mg-SL und HIL kleiner, wodurch die Löcher besser in Richtung der aktiven Zone transportiert werden können. Die Überlagerung dieser beiden Effekte resultiert dabei in der konstanten QW-Lumineszenz für hohe mittlere Al-Gehalte des AlGaN:Mg-SL. Um das Auftreten der parasitären Lumineszenz sowie deren Verlauf zu erklären, soll zunächst der Ursprung der verschiedenen Lumineszenzanteile geklärt werden.

7.2.3 Ursprung der parasitären Lumineszenz im Emissionsspektrum

Zur detaillierten Untersuchung des Emissionsverhaltens und der Identifikation der Lumineszenzanteile wurden alle LED-Heterostrukturen sowohl mit EL, als auch mittels PL und CL untersucht. Dabei wurde immer durch die Oberfläche der Strukturen angeregt. Bei den CL-Messungen wurde zudem die Beschleunigungsspannung zwischen 3 kV und 10 kV variiert, wodurch die Anregungstiefe von ≈ 40 nm auf ≈ 200 nm[13] ansteigt. Bei den PL-Messungen wurde ein ArF-Excimer Laser mit einer Wellenlänge von 193 nm verwendet. Die Anregungstiefe kann dabei für die vorliegenden mittleren Al-Gehalte der SLs unter Verwendung eines Absorptionskoeffizienten von $> 1 \times 10^5\,\mathrm{cm}^{-1}$ [146] mit Hilfe des Lambert-Beer´schen Gesetzes auf ca. 100 nm abgeschätzt werden[14]. Damit können bei CL-Messungen mit ausreichend hoher Beschleunigungsspannung Ladungsträger innerhalb der n-Seite der LEDs angeregt werden, wohingegen bei PL-Messungen Ladungsträger nur innerhalb der p-seitigen Schichten angeregt werden können.

In Abbildung 7.9 sind die EL-, PL- und CL-Spektren der LEDs mit unterschiedlichen AlGaN:Mg-SL Zusammensetzungen dargestellt. Die in den EL-Spektren erkennbaren Lumineszenzanteile (QW, P1, P2, P3) sind in den PL- und CL-Spektren teilweise ebenfalls zu erkennen, teilweise kommen weitere Emissionsanteile hinzu. In allen PL-Spektren ist erkennbar, dass die QW-Lumineszenz bei 233 nm aufgrund der geringen Anregungstiefe nicht detektiert wurde. Alle Emissionsanteile müssen folglich aus den p-seitigen Schichten der LED stammen. In allen PL-Spektren sind für die verschiedenen AlGaN:Mg-SL Zusammensetzungen drei Emissionsanteile enthalten. Eine Emission (P1), welche die

[13] Angabe der Anregungstiefe für verschiedene Beschleunigungsspannungen von U. Zeimer, FBH Berlin.
[14] Abschätzung der Anregungstiefe von C. Reich, TU Berlin.

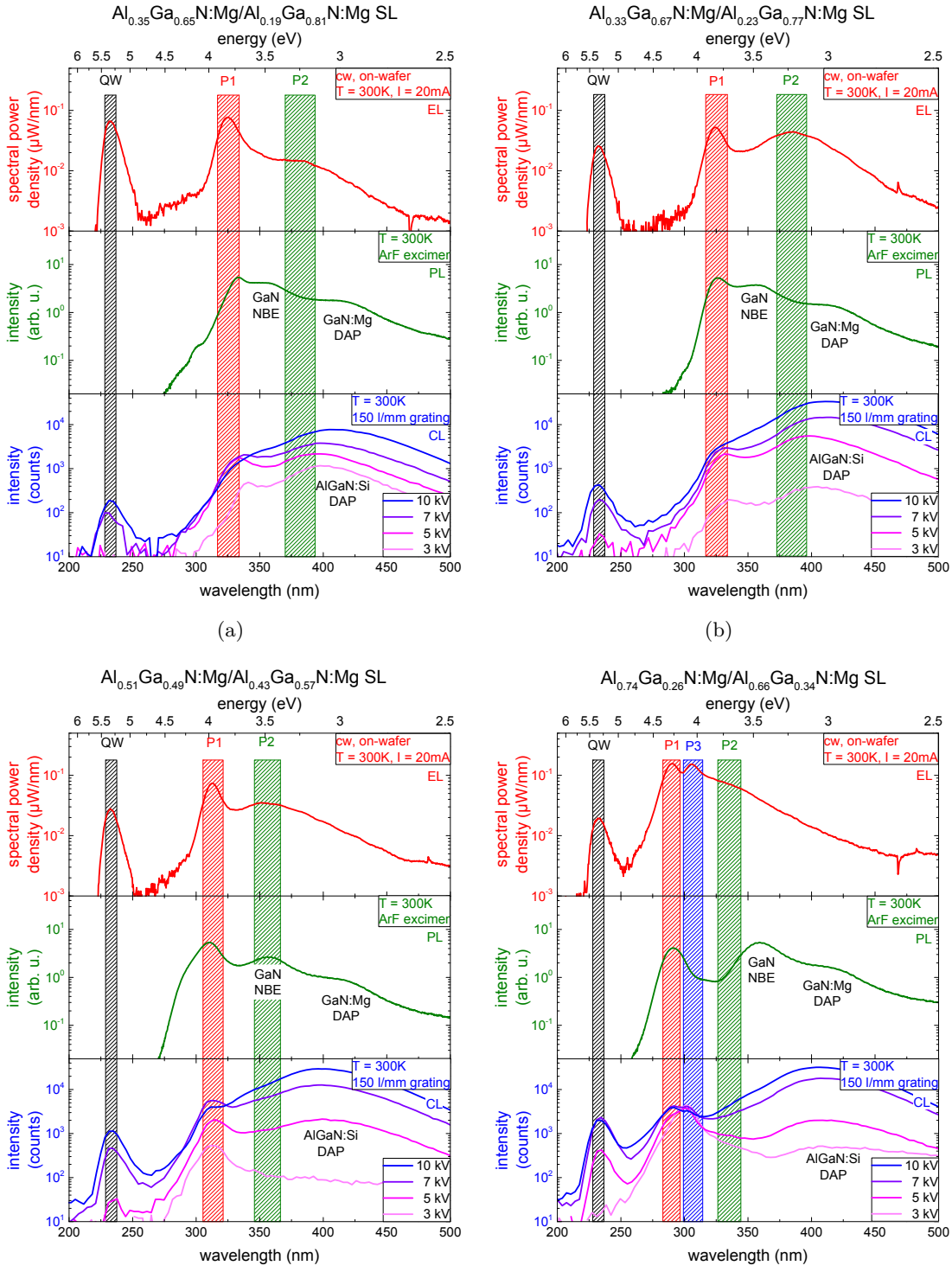


Abbildung 7.9: EL-, PL- und CL-Spektren von LEDs mit AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung von $x/y = 0{,}35/0{,}19$ (a), $x/y = 0{,}33/0{,}23$ (b), $x/y = 0{,}51/0{,}43$ (c) und $x/y = 0{,}74/0{,}66$ (d). (EL-Messungen von M. Guttmann und S. Kapanke, TU Berlin. PL-Messungen von C. Reich, TU Berlin. CL-Messungen von U. Zeimer, FBH Berlin.)

gleiche Wellenlänge besitzt wie die schmale parasitäre Emission in den EL-Spektren und ebenfalls ihre Wellenlänge mit der AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung ändert sowie zwei weitere Emissionen bei 360 nm und 420 nm, welche für alle AlGaN:Mg-SL Zusammensetzungen die gleiche Wellenlänge beibehält. Die 360 nm Emission kann dabei der GaN NBE zugeordnet werden, die 420 nm Lumineszenz ist DAP-Übergängen im GaN:Mg zugeordnet [147]. Diese Lumineszenzen stammen dabei aus der GaN:Mg Kontaktschicht der LEDs. Die Lumineszenz P1, welche mit dem Al-Gehalt der AlGaN:Mg-SLs schiebt und die gleiche Wellenlänge wie die parasitäre Lumineszenz in den EL-Spektren hat, kann in ihrem Ursprung demnach auf das AlGaN:Mg-SL begrenzt werden. Der zweite, breite langwellige Emissionsanteil (P2) in den EL-Spektren kann in den PL-Messungen nicht beobachtet werden oder ist von den anderen Emissionen überlagert. Für das AlGaN:Mg-SL mit dem höchsten mittleren Al-Gehalt von $x/y = 0{,}74/0{,}66$ kann in den PL-Spektren das Auftreten eines weiteren Emissionsanteils bei 310 nm (P3), wie es in den EL-Spektren sichtbar ist, nicht eindeutig beobachtet werden.

Betrachtet man die CL-Spektren für verschiedene Beschleunigungsspannungen zwischen 3 kV und 10 kV, können bis zu vier Emissionsanteile beobachtet werden. In allen CL-Spektren kann bei 233 nm QW-Lumineszenz ab einer Beschleunigungsspannung von 3 kV - 5 kV beobachtet werden. Demnach ist für kleinere Beschleunigungsspannungen die Anregung ausschließlich in den p-seitigen Schichten der LED, für größere Beschleunigungsspannungen ebenfalls in den n-seitigen Schichten der LED. Die parasitäre Lumineszenz (P1), welche auch in EL- und PL-Spektren sichtbar ist, kann auch in den CL-Spektren beobachtet werden und verschiebt sich mit steigendem Al-Gehalt der AlGaN:Mg-SL zu kürzeren Wellenlängen. Da diese Emission auch bei kleinen Beschleunigungsspannungen von 3 kV sichtbar ist, muss sie aus oberflächennahen Schichten stammen. Für die LED mit dem höchsten mittleren Al-Gehalt des AlGaN:Mg-SLs von $x/y = 0{,}74/0{,}66$ ist ebenfalls die Ausbildung des zusätzlichen Emissionsanteils (P3) zu erkennen. Dieses AlGaN:Mg-SL besitzt die Besonderheit, dass die Barrieren des AlGaN:Mg-SLs einen größeren Al-Gehalt haben als der HIL. Dies kann zum Einschluss von Elektronen im HIL sowie strahlender Rekombination führen. Weiterhin ist in den CL-Spektren für große Beschleunigungsspannungen eine breite Lumineszenz zwischen 350 nm und 500 nm zu erkennen. Das Maximum dieser Lumineszenz liegt bei 400 nm und scheint sich nicht mit dem Al-Gehalt der AlGaN:Mg-SL zu verschieben, nimmt aber mit steigender Beschleunigungsspannung stark an Intensität zu. Dies spricht dafür, dass diese Lumineszenz aus den n-seitigen Schichten der LED Struktur stammt. Bei Untersuchungen des Lumineszenzverhaltens von $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si Schichten mittels CL konnte ebenfalls Emission bei 400 nm festgestellt werden. Diese wurde Übergängen von Si zu dreifach negativ geladenen Gruppe-III-Vakanzen (V_{III}^{3-}) zugeordnet [118, 148]. Die breite langwellige Lumineszenz (P2) aus den EL-Spektren kann in den CL-Spektren nicht eindeutig identifiziert werden. Für die LEDs mit der geringeren AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung (35%/19%, 33%/23%) ist dieser Lumineszenzanteil vermutlich von der breiten Lumineszenz aus den Si-dotierten Schichten überlagert. Es ist nur eine geringfügige Verschiebung des Emissionsmaximums mit steigender Beschleunigungsspannung ins Langwellige zu beobachten. Für AlGaN:Mg-SL mit höherer Zusammensetzung (51%/43%, 74%/66%) und damit einer stärkeren Wellenlängenseparation der Si-V_{III}^{3-} Übergänge und der P2 Lumineszenz ist eine leichte Schulter bei 350 nm bzw. 340 nm zu erkennen, welche unter Umständen dem Emissionsanteil P2 zugeordnet werden kann.

Es bleibt festzuhalten, dass:

(i) die QW-Lumineszenz aufgrund der geringen Anregungstiefe von $< 100\,\text{nm}$ nicht in PL-Spektren sichtbar ist. Alle Lumineszenzanteile in den PL-Spektren stammen aus den p-seitigen Schichten der LED-Heterostruktur.

(ii) die QW-Lumineszenz in den CL-Spektren nur für Beschleunigungsspannungen $> 5\,\text{kV}$ sichtbar ist. Lumineszenzanteile bei kleineren Beschleunigungsspannungen stammen folglich aus den p-seitigen Schichten der LED-Heterostruktur.

(iii) die parasitären Lumineszenzen P1 in PL- und CL-Spektren beobachtet werden können und sich analog zu den EL-Spektren mit steigenden AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung verschieben. Sie müssen aus den p-seitigen Schichten der LED-Heterostruktur stammen.

(iv) der parasitäre Lumineszenzanteil P3 ausschließlich für hohe AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung von 74%/66% beobachtbar ist. Aufgrund der energetisch höheren Barrieren des AlGaN:Mg-SL im Vergleich zum HIL und damit möglichem Elektroneneinschluss stammt diese Lumineszenz vermutlich aus dem HIL.

(v) die parasitäre Lumineszenz P2 in PL- und CL- Spektren nicht oder nicht eindeutig sichtbar ist. Eine Möglichkeit dafür könnte die Überlagerung mit anderen Lumineszenzanteilen sein. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Lumineszenz P2 in den EL-Spektren nur aufgrund von spannungsinduzierten Bandverzerrungen sichtbar ist, welche in den PL- und CL-Messungen nicht vorkommen.

(vi) die zusätzlichen Lumineszenzanteile in den PL- und CL-Spektren anderen Schichten zugeordnet werden können, welche in EL-Messungen nicht angeregt sind. In den PL-Spektren konnten Band-zu-Band Rekombinationen in GaN bei 360 nm beobachtet werden sowie DAP-Übergänge des GaN:Mg. Zudem konnte in den CL-Spektren bei hohen Beschleunigungsspannungen breite Lumineszenz bei 350 nm - 500 nm der DAP-Rekombination von Si nach V_{III}^{3-} zugeordnet werden.

Die Untersuchungen der LED-Heterostrukturen mittels PL und CL weisen darauf hin, dass die parasitären Lumineszenzen aus dem AlGaN:Mg-SL bzw. dem HIL stammen. Vergleichbar zu den Untersuchungen in Kapitel 7.1 zur 280 nm Lumineszenz kommen DAP-Übergänge von V_N^{3+} nach Mg^0 oder vom Leitungsband zu Mg^0 in Frage, welche von Nakarmi *et al.* [40] und Imura *et al.* [149] beobachtet worden sind. Es ist davon auszugehen, dass strahlende Rekombinationen im AlGaN:Mg-SL aus den Quantenfilmen stammen, da die Ladungsträger hier eingeschlossen werden.

In Abbildung 7.10 sind die Emissionsenergien der parasitären Lumineszenzen P1, P2 und P3 aus den EL-Messungen über den Al-Gehalt der AlGaN:Mg-SL Quantenfilme bzw. des HILs sowie beobachtete Übergangsenergien von E_C nach Mg^0 und V_N^{3+} nach Mg^0 [40, 149] aufgetragen. Des Weiteren ist die NBE-Übergangsenergie vom Leitungsband ins Valenzband dargestellt, welche von Nakarmi *et al.* [40] übernommen wurde. Dabei wurden für die Bandlücken $E_{GaN} = 3{,}5\,\text{eV}$ und $E_{AlN} = 6{,}11\text{eV}$ sowie ein Bowing-Parameter $b = 1\,\text{eV}$ angenommen. Die Emissionsenergien von Nakarmi *et al.* wurden mittels PL bei 10 K aufgenommen, die Emissionsenergien von Imura *et al.* wurden mittels CL bei Raumtemperatur aufgenommen. Da sich die Daten von Nakarmi *et al.* und Imura *et al.* in ihrer Emissionsenergie nicht wesentlich unterscheiden, wird

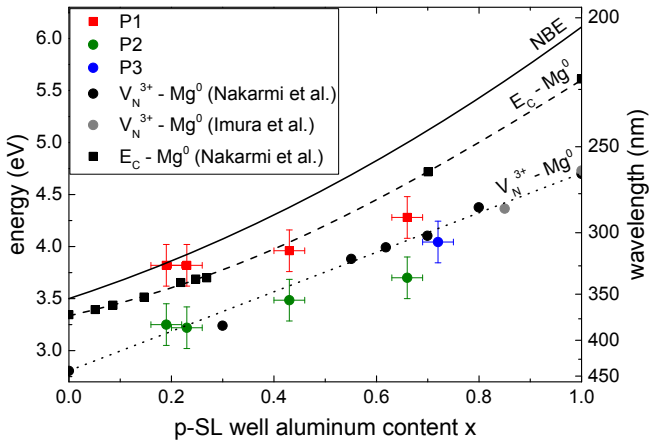


Abbildung 7.10: Emissionsenergien der parasitären Lumineszenzen P1, P2 und P3 über den Al-Gehalt der AlGaN:Mg-SL Quantenfilme bzw. des HILs sowie die Übergangsenergien von E_C nach Mg^0 und von V_N^{3+} nach Mg^0 [40, 149].

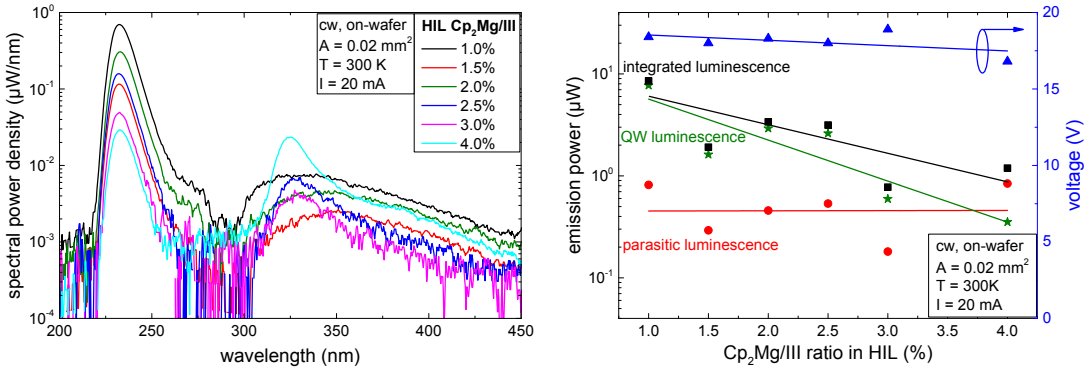
davon ausgegangen, dass EL-Messungen bei Raumtemperatur vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Emissionsenergie liefern. Ein Unterschied zwischen den EL- und PL- bzw. CL-Daten kann jedoch durch die angelegte Spannung bei den EL-Messungen entstehen. Zudem sind die untersuchten Schichten bei Nakarmi *et al.* und Imura *et al.* vergleichsweise dicke Einzelschichten.

Betrachtet man die ermittelten Emissionsenergien, kann beobachtet werden, dass P1 mit steigender AlGaN:Mg-SL Quantenfilmzusammensetzung zunächst mit NBE übereinstimmt, die E_C nach Mg^0 Übergangsenergie kreuzt und sich der $V_N{}^{3+}$ nach Mg^0 Übergangsenergie annähert. P2 ist in guter Übereinstimmung mit der Übergangsenergie von $V_N{}^{3+}$ nach Mg^0 für kleine AlGaN:Mg-SL Quantenfilmzusammensetzungen, ist jedoch für hohe Zusammensetzungen zu langwellig. Grundsätzlich ist festzustellen, dass der energetische Abstand von P1 und P2 in guter Übereinstimmung zu den Übergangsenergien von $V_N{}^{3+}$ nach Mg^0 bzw. E_C nach Mg^0 ist und dieselbe Tendenz aufweist. Die Abweichung zur Literatur könnte in der Übergitterstruktur liegen, da es aufgrund der Polaristionsfelder zu einer Verzerrung der Bandstruktur kommt. Über eine Verschiebung der energetischen Niveaus, welche die parasitäre Lumineszenz hervorrufen, kann jedoch nur spekuliert werden. Für die parasitäre Lumineszenz P3, welche nur in den LED-Heterostrukturen mit der höchsten AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung beobachtbar ist, kann festgestellt werden, dass die Emissionsenergie unter der Annahme von Emission innerhalb des HILs in guter Übereinstimmung zur Übergangsenergie von $V_N{}^{3+}$ nach Mg^0 ist. Wegen der vergleichsweise großen Dicke des HILs (25 nm) zu den AlGaN:Mg-SL Quantenfilmen (2,5 nm) kann eine Verschiebung der energetischen Niveaus aufgrund von Polarisationsfeldern, vergleichbar zu den Untersuchungen der 280 nm parsitären Lumineszenz in Abschnitt 7.1, ausgeschlossen werden.

7.2.4 Einfluss der HIL und AlGaN:Mg-Übergitter Dotierung

Wie bereits in Abschnitt 7.1 festgestellt wurde, hat die Dotierung einer Schicht einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionscharakteristik und die CIE der LEDs. Um den Einfluss der HIL und AlGaN:Mg-SL Dotierung zu testen, wurde das Cp_2Mg/III-Verhältnis während des Wachstums zwischen 1% und 4% im HIL (0,75%/0,5% bis 3%/2%

im AlGaN:Mg-SL) variiert. Alle LED-Heterostrukturen beinhalten eine dreifach MQW aktive Zone mit Emissionswellenlänge von 233 nm und wurden auf einer $Al_{0,9}Ga_{0,1}N$:Si Stromspreizungsschicht gewachsen. Ein undotierter 6 nm dicker AlN EBL genutzt. Der HIL war in allen LEDs 25 nm dick und hatte einen Al-Gehalt von 70%, das AlGaN:Mg-SL hatte eine Zusammensetzung von 35%/19%. Alle LEDs wurden mittels photolithographischer Methoden prozessiert [76, 150] und ohne Vereinzelung der Chips charakterisiert. Der p-Kontakt hatte eine fingerartige Fläche von 0,02 mm^2. Es wurde bei der Charakterisierung dieser LEDs festgestellt, dass es für kleine Cp_2Mg-Verhältnisse innerhalb des AlGaN:Mg-SL zu einem Einbrennverhalten, d.h. einer Steigerung der QW-Leistung mit zunehmender Betriebszeit, kommt. Dieses Einbrennverhalten ist zudem vom angelegten Strom und von der Temperatur abhängig. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass alle gezeigten Spektren und Leistungen nach Sättigung der Leistung aufgenommen sind.



(a) (b)

Abbildung 7.11: Spektren (a) sowie integrierte Leistung der QWs und der parasitären Lumineszenz (b) für LEDs mit unterschiedlicher HIL und AlGaN:Mg-SL Dotierung. (EL-Messungen von M. Guttmann und J. Jordan, TU Berlin.)

In Abbildung 7.11 sind die Spektren (a) und die integrierte Leistung, die Leistung der QWs und der parasitären Lumineszenz (b) von prozessierten LEDs mit variabler Dotierung des HILs und des AlGaN:Mg-SL dargestellt. Zudem sind in Abbildung 7.11 (b) die Betriebsspannungen dargestellt. Alle LEDs zeigen 233 nm QW-Lumineszenz. Des Weiteren sind drei verschiedene spektrale Anteile zu erkennen, welche nicht aus den QWs stammen: erstens, ein relativ geringer Anteil bei 275 nm, zweitens, deutliche parasitäre Lumineszenz mit geringer spektraler Verbreiterung bei 325 nm und drittens, breite parasitäre Lumineszenz zwischen 350 nm und 450 nm, welche auf der kurzwelligen Seite mit der 325 nm Lumineszenz überlagert. Die 275 nm Lumineszenz stammt hierbei aus Übergängen von $V_N{}^{3+}$ nach Mg^0 an der Grenzfläche von der letzten Barriere zum AlN EBL, wie sie bei den Untersuchungen zur Steigerung der Elektronenblockiereigenschaften des EBLs identifiziert worden ist (siehe Abschnitt 7.1). In den hier untersuchten LEDs ist diese Lumineszenz nur schwach ausgeprägt, da aufgrund des verwendeten undotierten EBLs nur eine geringe Anzahl von Mg-Atomen bis zu dieser Schicht diffundieren kann. Der Ursprung der parasitären Lumineszenz bei 325 nm wurde im vorherigen Abschnitt

auf Übergänge von E_C nach Mg^0, die 350 nm - 450 nm auf Übergänge von V_N^{3+} nach Mg^0 zurückgeführt.

Betrachtet man den Verlauf der QW-Leistung, kann festgestellt werden, dass diese mit steigender Mg-Dotierung des HILs und AlGaN:Mg-SLs abnimmt. Dabei bleibt die QW-Emission bis zu einem Cp_2Mg/III-Verhältnis von 3% dominant, darüber hinaus stammt der größte Teil der integrierten Leistung aus den parasitären Lumineszenzanteilen. Dieses Verhalten muss aus einer reduzierten CIE, im Speziellen einer reduzierten Lochinjektion, resultieren. Mögliche Ursachen können dabei Kompensations- und Selbstkompensationseffekte des Mg [145] sein. Diese resultieren in einer geringeren Anzahl vom Akzeptoren, einer ansteigenden Fermi-Energie und einer geringeren freien Ladungsträgerkonzentration. Die Betriebsspannung der LEDs bei 20 mA ist für alle Cp_2Mg/III-Verhältnisse konstant zwischen 17 V und 19 V. Es ist daher zu vermuten, dass aufgrund des gleichen Energieeintrags die Erwärmung innerhalb der LEDs gleich ist.

Es ist davon auszugehen, dass die reduzierte QW-Leistung mit steigendem Cp_2Mg/III-Verhältnis durch einen Anstieg des Elektronenleckstroms und damit einhergehend einer geringeren Lochinjektion hervorgerufen wird. Unterstützt wird diese Annahme durch die beobachtete Abnahme der parasitäre Lumineszenz bei 275 nm mit steigendem Cp_2Mg/III-Verhältnis. Die abnehmende CIE resultiert in einer geringeren Lochdichte innerhalb der aktiven Zone, also auch an der Grenzfläche von der letzten Barriere zum EBL und damit in einer reduzierten strahlenden Rekombinationsrate, der hier vorhandenen DAP-Übergänge. Es ist jedoch keine signifikante Änderung der Leistung der parasitären Lumineszenz bei 325 nm und zwischen 350 nm und 450 nm, welche aus dem AlGaN:Mg-SL stammen, mit dem Cp_2Mg Verhältnis zu beobachten. Eine mögliche Erklärung dafür könnte im Verhältnis der strahlenden und nicht-strahlenden Rekombinationsrate innerhalb des AlGaN:Mg-SL gefunden werden. Unter der Annahme, dass unabhängig von der HIL und AlGaN:Mg-SL Dotierung ein sehr großer Prozentsatz der Elektronen in die p-Seite gelangt, wobei davon erneut ein großer Prozentsatz nicht-strahlend im AlGaN:Mg-SL rekombiniert, kann vermutet werden, dass eine kleine Änderung der Lochinjektion durch Reduktion des Cp_2Mg Verhältnisses sich maßgeblich in einer Änderung der QW-Leistung manifestiert, jedoch einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Leistung der parasitären Lumineszenz hat.

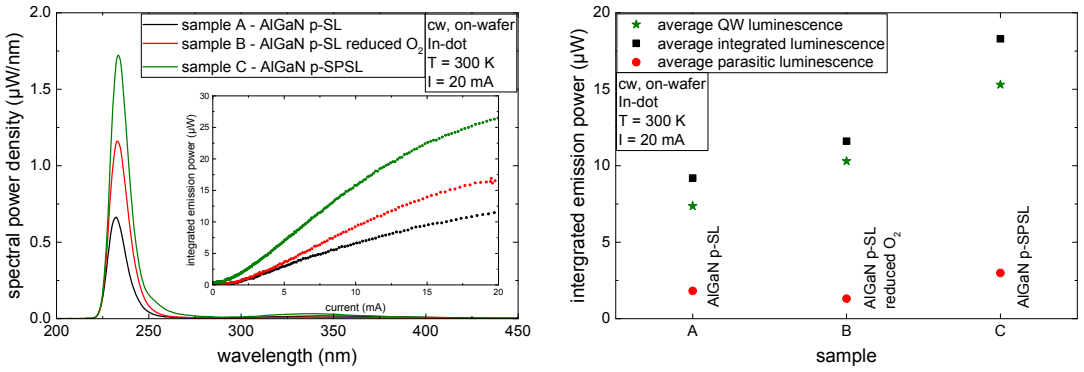
Eine nennenswerte Beobachtung in der spektralen Verteilung der parasitären Lumineszenz ist, dass für kleine Cp_2Mg-Verhältnisse zwischen 1% und 3% ein breites Maximum zwischen 300 nm und 450 nm zu erkennen ist, welches aus einer Überlagerung der E_C nach Mg^0 und V_N^{3+} nach Mg^0 Übergänge stammt. Für große Cp_2Mg-Verhältnisse über 2,5% bildet sich ein scharfes Maximum der 325 nm Lumineszenz aus, welches aus den E_C nach Mg^0 Übergängen resultiert. Über die Ursache dieser Verschiebung der spektralen Anteile kann zur Zeit nur spekuliert werden. Es steht zur Vermutung, dass die Verschiebung aus einem Zusammenspiel der Dichte der V_N^{3+} und Mg^0 Zustände sowie einer Verschiebung der Fermi-Energie in Abhängigkeit der Akzeptordichte unter Berücksichtigung von Mg-Selbstkompensationseffekten resultiert.

7.2.5 Weitere Ansätze zur Steigerung der Injektionseffizienz

Im Verlauf der Forschungsarbeiten zur Steigerung der CIE wurden weitere Ergebnisse erzielt, jedoch nicht weiter verfolgt. Dies ist Aufgabe künftiger Forschung. Zum einen

wurde festgestellt, dass Sauerstoff in der Glovebox, also außerhalb des Reaktors und nur in Kontakt mit dem Reaktorinneren während des Einlegens der Substrate, für einen unbestimmten Zeitraum der Forschungsarbeiten vorhanden war. Ein Abdichten der Glovebox und folglich einer Reduktion des Sauerstoffs führte zu einer Steigerung der QW-Lumineszenz. Zum anderen konnten Forschungsarbeiten an 265 nm Laserdioden erhebliche Fortschritte bei der Ladungsträgerinjektion durch die Verwendung von kurzperiodigen Übergittern (SPSL von engl. *short period superlattice*) [49, 151] erzielen. Die Ergebnisse sollen hier mit der zuvor gezeigten LED-Heterostruktur verglichen werden.

Alle LEDs besitzen dabei eine $Al_{0,9}Ga_{0,1}N$:Si Stromspreizungsschicht, eine dreifach AlGaN MQW aktive Zone und einen 6 nm undotierten AlN EBL. Proben A und B besitzen einen 25 nm dicken $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL, ein $Al_xGa_{1-x}N$:Mg/$Al_yGa_{1-y}N$:Mg-SL ($x = 0{,}35$, $y = 0{,}19$) mit je 2,5 nm Schichtdicke bei 30 Perioden sowie eine 20 nm GaN:Mg Kontaktschicht. Probe C besitzt keinen HIL. Auf den AlN EBL folgt direkt ein $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Mg/$Al_{0,6}Ga_{0,4}N$:Mg-SPSL mit je 0,9 nm Schichtdicke bei 55 Perioden sowie eine 20 nm dicke GaN:Mg Kontaktschicht. Probe B und C wurden dabei nach Behebung des O_2-Lecks innerhalb der Glovebox gewachsen.



(a) (b)

Abbildung 7.12: Spektren (a) sowie integrierte Leistung, QW-Leistung und Leistung der parasitären Lumineszenz (b) für LEDs AlGaN:Mg-SL (A), AlGaN:Mg-SL bei reduziertem O_2 innerhalb der Glovebox (B) und AlGaN:Mg-SPSL (C). (EL-Messungen von M. Guttmann und S. Kapanke, TU Berlin.)

In Abbildung 7.12 sind die Spektren (a) sowie die integrierte Leistung, die Leistung der QWs und der parasitäre Lumineszenz (b) dargestellt. Das Inset von (a) zeigt zudem die Strom-Leistungskennlinie der LEDs. Alle LEDs zeigen QW-Lumineszenz bei 233 nm sowie schwach ausgeprägte parasitäre Lumineszenz zwischen 300 nm und 450 nm (1,3 µW - 3 µW), welche durch die in den Abschnitten 7.1 und 7.2 gezeigten Optimierungen deutlich unterdrückt ist. Vergleicht man Probe A mit Probe B, so ist ersichtlich, dass die durchschnittliche QW-Leistung von 7,4 µW auf 10,3 µW ansteigt. Da beide Proben nominell identisch sind, wurde die Leistungssteigerung von $\approx 40\%$ auf die Reduktion des O_2 innerhalb der Glovebox zurückgeführt. Zudem konnten SIMS-Messungen [116] eine Sauerstoffkonzentration in Probe A innerhalb der n-Seite von $\approx 3 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ detektieren, wohingegen Vergleichsproben nach Behebung des O_2-Lecks Sauerstoffkonzentrationen von $< 5 \times 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ aufwiesen. Dabei kann Sauerstoff innerhalb der n-Seite der LEDs auf Zwischengitterplätzen (O_i^-) oder in Form von (V_{III}-$2O_N$)$^-$- oder (V_{III}-O_N)$^{2-}$-

Komplexen Akzeptorzustände bilden [126, 138, 148, 152], welche die n-Leitfähigkeit herabsetzen und somit die CIE beeinträchtigen. Des Weiteren ist denkbar, dass O_2 als Punktdefekt innerhalb der aktiven Zone die nicht-strahlende Rekombinationsrate erhöht und somit die IQE reduziert. Da alle zuvor gezeigten LED-Heterostrukturen eine erhöhte Sauerstoffkonzentration aufweisen, welche durch den Anlagendefekt hervorgerufen wurde, ist davon auszugehen, dass die beobachteten Zusammenhänge ihre Gültigkeit behalten.

Vergleicht man Probe B und C, ist eine weitere Steigerung der durchschnittlichen QW-Leistung von 10,3 µW auf 15,3 µW ($\approx 48\%$) zu erkennen. Diese Leistungssteigerung kann ebenfalls auf eine gesteigerte CIE zurückgeführt werden. Zum einen konnte für $Al_{0,6}Ga_{0,4}N$:Mg-SPSL gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit aufgrund einer reduzierten effektiven Aktivierungsenergie der Mg-Akzeptoren im Vergleich zu dicken Schichten gesteigert wird [49]. Der Verzicht auf einen 25 nm dicken AlGaN-HIL könnte daher ebenfalls zu einer gesteigerten CIE führen. Zum anderen ist durch die Nutzung einer einzelnen Schicht ($Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Mg/$Al_{0,6}Ga_{0,4}N$:Mg-SPSL anstatt $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL und $Al_{0,35}Ga_{0,65}N$:Mg/$Al_{0,19}Ga_{0,81}$-SL) die Anzahl der Valenzbanddiskontinuitäten reduziert, wodurch Ladungsträgerakkumulation an diesen Grenzflächen verhindert wird.

Die Reduktion des Sauerstoffs innerhalb der Glovebox und folglich die Reduktion von Punktdefekten innerhalb der LED-Heterostruktur sowie die Verwendung von hochaluminiumhaltigen AlGaN:Mg-SPSLs zur Steigerung der CIE sind vielversprechende Ansätze zur weiteren Steigerung der Emissionsleitung der LEDs.

7.3 Zusammenfassung

Zur Steigerung der CIE von UVC LEDs mit Emissionswellenlänge < 250 nm wurden zwei wesentlich Aspekte untersucht. Zum einen der Einfluss der Elektronensperrschicht auf das Elektronenblockierverhalten, zum anderen der Einfluss der Lochinjektionsschicht und des AlGaN:Mg-SL zur effektiven Lochinjektion.

Durch gezielte Variation der LED-Heterostruktur zur Untersuchung des Verhaltens der Emissionscharakteristik in Abhängigkeit von der EBL-Dicke und Dotierung, HIL Zusammensetzung, AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung und HIL und AlGaN:Mg-SL Dotierung konnte herausgefunden werden, dass:

(i) die Schichtdicke eines AlN(:Mg) EBL entscheidend für die Blockierung der Elektronen ist. Zu kleine EBL-Dicken führen zu Elektronenleckströmen, welche in der p-Seite mit Löchern rekombinieren und damit nicht mehr innerhalb der aktiven Zone zur Verfügung stehen. Dies führt zu geringer QW-Leistung. Für zu große EBL-Schichtdicken wirkt der EBL als Lochblockierschicht. Eine EBL-Dicke von 6 nm - 8 nm wurde bei der Verwendung von $Al_{0,72}Ga_{0,28}N/Al_{0,82}Ga_{0,18}N$ MQWs, eines $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL und eines $Al_{0,33}Ga_{0,67}N$:Mg/$Al_{0,23}Ga_{0,77}N$:Mg p-SLs bzw. einer AlN:Mg p-Seite als am wirksamsten gefunden.

(ii) die EBL-Dotierung einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionscharakteristik der LEDs hat. Durch Dotierung des EBLs kommt es, in Abhängigkeit von der EBL-Dicke, zu Rückdiffusion der Mg-Atome in die letzte Barriere. Aufgrund der starken Bandverbiegung an der Heterogrenzfläche von der letzten Barriere zum

EBL kommt es zur Ladungsträgerakkumulation, welche über Mg-induzierte DAP-Übergänge rekombinieren. Die Nutzung eines undotierten AlN EBL mit einer Schichtdicke von $> 6\,\mathrm{nm}$ ist erforderlich, um die Rückdiffusion des Mg in die letzte Barriere und damit die parasitäre Lumineszenz bei 280 nm zu unterdrücken.

(iii) die HIL Zusammensetzung entscheidend für die Lochinjektion ist. Ein zu großer energetischer Unterschied im Valenzband vom HIL zum EBL bewirkt Lochblockierung und damit eine Reduktion der CIE. Bei Nutzung eines AlN(:Mg) EBLs wurde ein 70%-iger HIL als wirksam befunden, wobei eine geringe Leistungssteigerung der QW-Lumineszenz durch Nutzung eines gestuften 80%/60% HILs erzielt werden konnte.

(iv) durch geeignete Wahl der Zusammensetzung des AlGaN:Mg-SL die Lochinjektion deutlich gesteigert werden kann. Bei Nutzung eines AlN(:Mg) EBLs und eines 70%-igen HILs wurde ein 35%/19% AlGaN:Mg-SL als am wirksamsten befunden. Ansätze der Verwendung von hoch-aluminiumhaltigen AlGaN:Mg-SPSLs zeigen deutliches Potential zur weiteren Steigerung der QW-Emissionsleistung.

(v) die Dotierung des HILs und des AlGaN:Mg-SLs entscheidenden Einfluss auf die Emissionscharakteristik und die CIE der LEDs hat. Mit steigender Dotierung der beiden Schichten nimmt die QW-Lumineszenz ab, was durch Kompensationseffekte der Mg-Akzeptoren hervorgerufen wird und in einer reduzierten CIE resultiert. Durch den Vergleich von EL-, PL- und CL-Spektren mit der Literatur war es möglich, den Ursprung der parasitären Lumineszenz auf Übergänge vom Leitungsband und von Gruppe-III-Vakanzen zum Mg-Akzeptor zu ermitteln.

8 Entwicklung von UVC LED-Bauelementen für die Gassensorik

Gasdetektion von NO kann mittels Absorption von Licht bei 226 nm realisiert werden. Im folgenden Kapitel wird das Funktionsprinzip eines Prototypen zur Detektion von NO mit den realisierten LEDs gezeigt. Dabei werden die spektrale Leistungsdichte bei 226 nm in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge der LEDs sowie die Emissionseigenschaften in Abhängigkeit vom LED-Chipdesign untersucht, mit dem Ziel, maximale Lichtleistung bei 226 nm zu realisieren. Teile der folgenden Betrachtungen sind in [37] dargestellt.

8.1 Einfluss der Wellenlänge auf die spektrale Leistungsdichte

Um den Einfluss der Emissionwellenlänge der LEDs auf die spektrale Leistungsdichte bei 226 nm zu untersuchen, wurde die $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ MQW aktive Zone in ihrer Zusammensetzung variiert ($0{,}71 < x < 0{,}89$, $0{,}78 < y < 0{,}95$). Dabei wurde sowohl der Al-Gehalt der QWs als auch der Barrieren verändert, um vergleichbaren Ladungsträgereinschluss zu gewährleisten[15]. Es wurden für LEDs mit Emissionswellenlänge oberhalb von 245 nm $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si Stromspreizungsschichten genutzt, für Emissionswellenlängen unterhalb von 245 nm wurde $Al_{0,9}Ga_{0,1}N$:Si als Stromspreizungsschicht verwendet, um Transparenz für das emittierte Licht zu erhalten. Auf die aktive Zone folgt, entsprechend den Optimierungen aus Kapitel 7.1 und 7.2, ein 6 nm undotierter AlN EBL und ein 25 nm dicker $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL. Die p-Seite der LEDs bestand teilweise aus AlN:Mg (siehe Kapitel 6, Fußnote 10, Seite 68). Für zwei LEDs, welche nach den in Kapitel 7.2 beschriebenen Optimierungen zur Steigerung der CIE realisiert wurden, bestand die p-Seite aus einem $Al_xGa_{1-x}N$:Mg/$Al_yGa_{1-y}N$:Mg-SL ($x = 0{,}35$, $y = 0{,}19$) sowie der GaN:Mg Kontaktschicht. LEDs mit Emissionswellenlänge zwischen 229 nm und 263 nm wurden realisiert.

In Abbildung 8.1 sind die Spektren der realisierten LEDs mit Emissionswellenlänge zwischen 229 nm und 263 nm dargestellt. Das Rauschniveau bei Wellenlängen unterhalb der QW-Emission ist dabei, aufgrund der Umrechnung der integralen Leistung auf das

[15] Die aktive Zone der beiden kurzwelligen LED-Heterostrukturen mit $\lambda = 229$ nm und $\lambda = 232$ nm ist aufgrund eines Reaktorumbaus nicht direkt mit den anderen Proben vergleichbar. Zum einen wurde festgestellt, dass die Zusammensetzung bei gleichem Gasphasenangebot teilweise erheblich abweicht ($\Delta x \approx 0{,}1$), was unter Umständen auf eine Änderung der Temperatur zurückgeführt werden kann. Zum anderen wurde eine Verschiebung der Emissionswellenlänge bei gleicher Zusammensetzung beobachtet, was möglicherweise in Lokalisationseffekten, aufgrund von Zusammensetzungsinhomogenitäten, begründet liegt. Die nominelle Dicke der QWs und Barrieren, welche anhand von Kalibrierproben bestimmt wurde, ist für die LEDs mit $\lambda = 229$ nm und $\lambda = 232$ nm $d_{QW} = 2{,}2$ nm, $d_{Barr.} = 5$ nm und für die LEDs mit $235\,\text{nm} < \lambda < 263\,\text{nm}$ $d_{QW} = 1{,}6$ nm, $d_{Barr.} = 5{,}5$ nm. Speziell für die langwelligen LEDs mit $\lambda > 235$ nm, bei denen die Lokalisationeffekte vermutet werden, kann die Zusammensetzung und Schichtdicke der aktiven Zone unter Umständen stark abweichen.

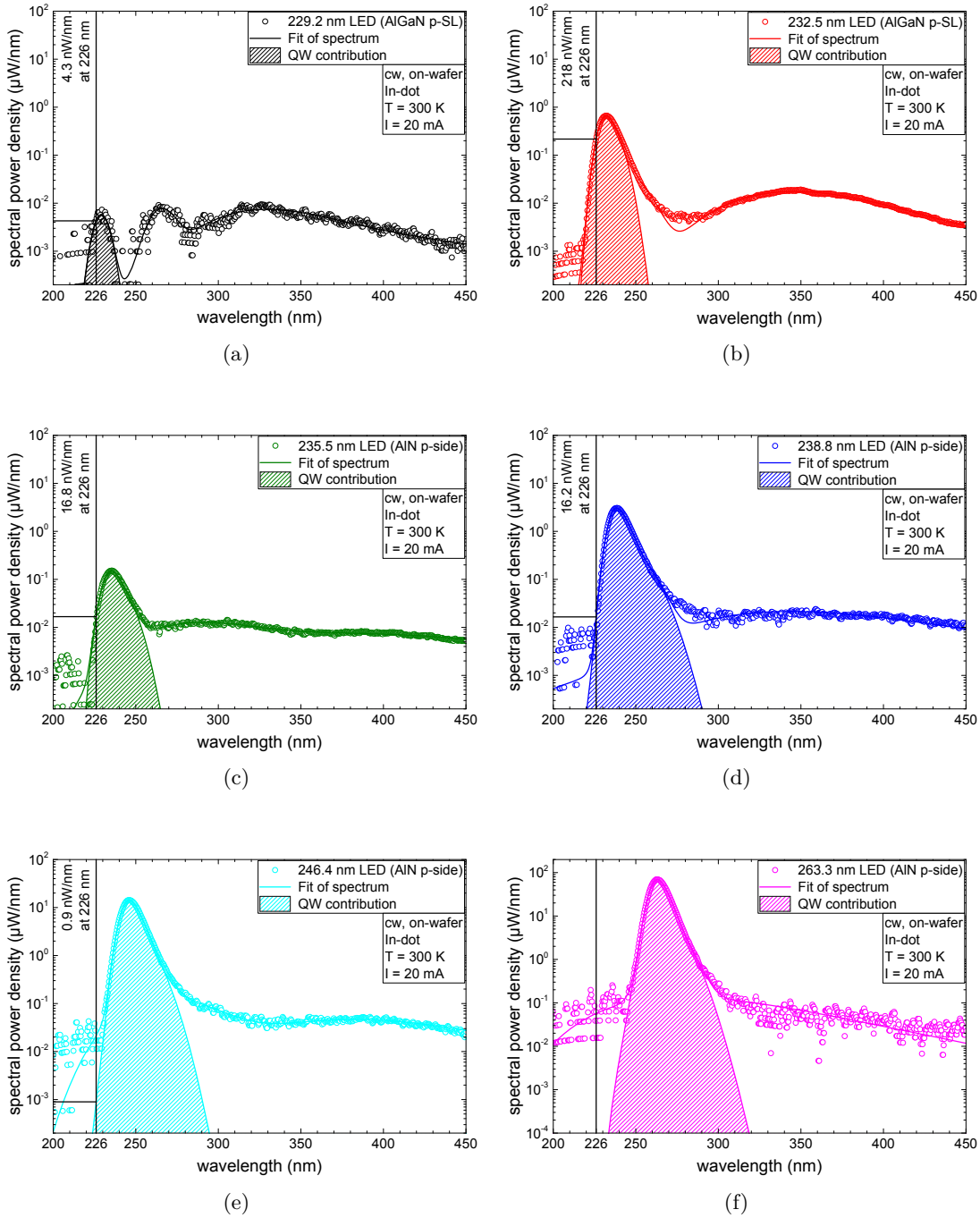
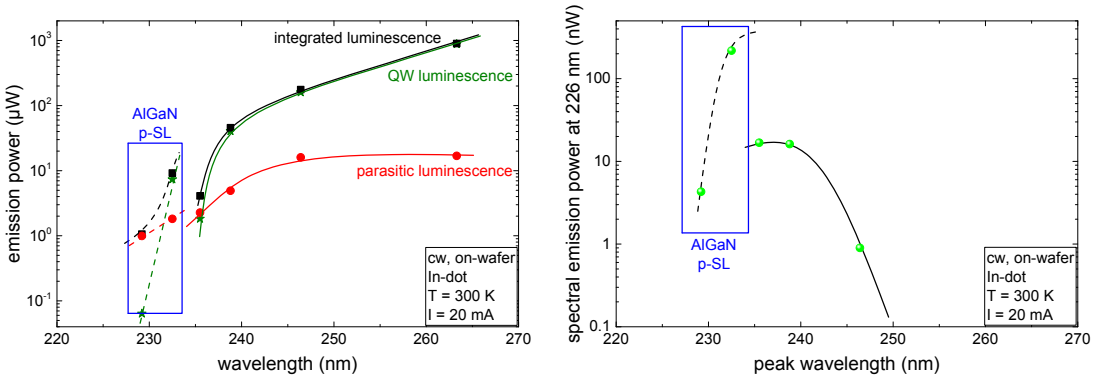


Abbildung 8.1: EL-Spektren von LEDs mit Emissionswellenlänge zwischen 229,2 nm und 263 nm. Um die spektrale Leistungsdichte bei 226 nm zu bestimmen, wurden die Messwerte mit Mehrfach-Gauß-Funktionen angenähert. Die QW-Anteile sind schraffiert dargestellt. LEDs besitzen entweder eine AlGaN:Mg-SL (a, b) oder eine AlN:Mg p-Seite (c - f). (EL-Messungen von M. Guttmann, C. Reich und S. Kapanke, TU Berlin.)

Spektrum, unterschiedlich stark ausgeprägt. Für die Bestimmung der spektralen Leistungsdichte bei 226 nm wurden die Spektren mit Mehrfach-Gauß-Funktionen angenähert und die Leistung des QW-Anteils (schraffiert dargestellt) entnommen.



(a) (b)

Abbildung 8.2: Integrierte Leistung, QW-Leistung und Leistung der parasitären Lumineszenz (a) sowie spektrale Leistungsdichte bei 226 nm (b) der LEDs mit variierter Emissionswellenlänge. (EL-Messungen von M. Guttmann, C. Reich und S. Kapanke, TU Berlin.)

In Abbildung 8.2 ist die integrale Leistung, die Leistung der QW-Lumineszenz und die Leistung der parasitären Lumineszenz (a) sowie die spektrale Leistungsdichte bei 226 nm (b) über die Emissionswellenlänge der LEDs dargestellt. Man erkennt in Abbildung 8.2 (a) sowie den Spektren in Abbildung 8.1 (c - f) für die LEDs mit AlN p-Seite, dass die durchschnittliche Leistung der parasitären Lumineszenz zwischen 2 µW und 16 µW gering ist. Die durchschnittliche Leistung der QW-Lumineszenz ist oberhalb von 238 nm dominant und nimmt exponentiell von 881 µW bei 263,3 nm auf 41 µW bei 238,8 nm ab.

Im Vergleich zu diesem wellenlängenabhängigen Leistungsverlust fällt für die LED mit Emissionswellenlänge von 235,5 nm die QW-Leistung übermäßig stark auf 1,8 µW ab. Dieses Verhalten ist ebenfalls für die LEDs mit AlGaN:Mg-SL zu erkennen (vgl. Abbildung 8.1 (a, b)). Durch die Optimierungen der CIE ist bei 232,5 nm dominante QW-Lumineszenz mit 7,4 µW zu erkennen, bei einer Reduktion der Wellenlänge auf 229,2 nm fällt die QW-Leistung auf 0,064 µW ab. Die Leistung der parasitären Lumineszenz dieser LEDs liegt zwischen 1 µW und 2 µW. Betrachtet man die spektrale Leistungsdichte dieser LEDs bei 226 nm in Abbildung 8.2 (b), ist für die LEDs mit AlN p-Seite zu erkennen, dass mit abnehmender Wellenlänge von 246,4 nm nach 238,8 nm der spektrale Anteil bei 226 nm zunächst von 0,9 nW/nm auf 16,2 nW/nm aufgrund der Verschiebung der Hauptemission zu kürzeren Wellenlängen zunimmt. Die LED mit Emissionswellenlänge von 263,3 nm zeigt keine spektrale Leistung bei 226 nm. Es ist anzumerken, dass bei den beiden LEDs mit Emissionswellenlänge $\lambda > 245$ nm Absorption des Lichts innerhalb des $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si und damit einer Unterschätzung der spektralen Leistung bei 226 nm möglich ist. Eine Verschiebung der Wellenlänge nach 235,5 nm resultiert in einem geringen Zuwachs der spektralen Leistungsdichte auf 16,8 nW/nm. Dieses Verhalten ist im Wesentlichen durch die starke Abnahme der QW-Leistung zu kleinen Wellenlängen verursacht und auch bei den LEDs mit AlGaN:Mg-SL sichtbar. Die LED mit Emissionswellenlänge bei 232,5 nm besitzt eine spektrale Leistungsdichte

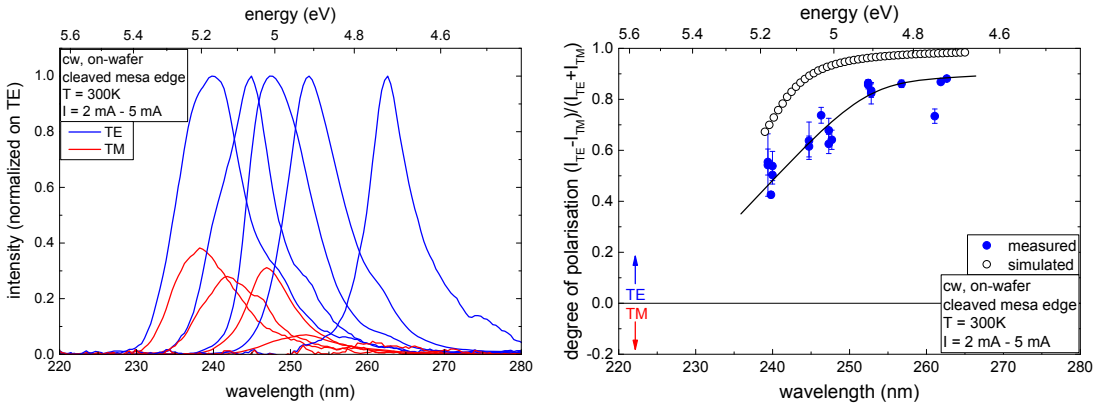
bei 226 nm von 218,2 nW/nm, welche auf 4,3 nW/nm für Hauptemission bei 229,2 nm abfällt.

Die starke Abnahme der spektralen Leistungsdichte bei 226 nm scheint durch die überproportionale Abnahme der QW-Emissionsleistung bei kürzeren Wellenlängen hervorgerufen zu sein. Die Ursache für diesen Leistungsverlust kann aus einer Reduktion der CIE, IQE und LEE folgen, welche im Folgenden untersucht werden sollen.

8.1.1 Optische Polarisation der UVC LEDs

Die LEE ist u.a. durch die optische Polarisation des emittierten Lichts beeinflusst (vgl. Kapitel 2.2). In der Literatur wurde für (In)AlGaN MQW-Strukturen unterschiedlichster Wellenlänge auf Saphir-Substraten ein Wechsel der optischen Polarisation von primär TE nach primär TM bei ≈ 310 nm gezeigt [153]. Zudem konnte gezeigt werden, dass der Polarisationsgrad von 253 nm MQW-Strukturen von TM nach TE verändert werden kann, wenn anstatt eines Saphir-Substrats ein monokristallines AlN-Substrat verwendet wird. Dieser Wechsel liegt in einer Änderung des Verspannungszustands der MQW aktiven Zone begründet.

Um den Einfluss der Zusammensetzung und damit des Verspannungsgrads innerhalb der MQW aktiven Zone auf die optische Polarisation zu untersuchen, wurden die LEDs mit variabler Emissionswellenlänge zwischen 263 nm und 239 nm mittels polarisationsabhängiger EL untersucht. (Alle LEDs dieser Serie haben eine AlN p-Seite.) Dazu wurden die Spektren aus den Seitenfacetten der LED-Mesakante parallel und senkrecht zur c-Achse gemessen. Der Polarisationsgrad P des emittierten Lichts wurde anschließend aus dem integrierten Verhältnis der Intensitäten mit $P = (I_{\mathrm{TE}} - I_{\mathrm{TM}})/(I_{\mathrm{TE}} + I_{\mathrm{TM}})$ bestimmt [20].



(a) (b)

Abbildung 8.3: EL-Spektren von LEDs mit Emissionswellenlänge zwischen 263 nm und 239 nm und nach TM- und TE-Anteil separiert (a) sowie der ermittelte und simulierte Polarisationsgrad über die Wellenlänge (b) [20]. (EL-Messungen von M. Guttmann, TU Berlin. Simulation von C. Reich, TU Berlin.)

In Abbildung 8.3 (a) sind die TE- und TM-polarisierten Spektren der LEDs mit Emissionswellenlänge zwischen 263 nm und 239 nm (normiert auf die TE-Intensität) dargestellt.

In (b) ist der ermittelte Polarisationsgrad dieser LEDs über die Emissionswellenlänge gezeigt sowie mit Simulationen der optischen Polarisation verglichen [20]. Es ist zu erkennen, dass mit kleiner werdender Wellenlänge der Polarisationsgrad zwischen 263 nm und 253 nm bei $P \approx 0{,}8$ konstant bleibt und anschließend auf $P \approx 0{,}5$ für 239 nm absinkt. Dieses Verhalten ist dabei in guter Übereinstimmung mit Simulationen des Polarisationsgrads von pseudomorphen QWs auf ELO AlN/Saphir-Substrat.

Betrachtet man in Abbildung 8.2 die LED mit AlGaN:Mg-SL mit einer Emissionswellenlänge von 232 nm, kann eine gesteigerte QW-Emissionsleistung sowie eine erhöhte spektrale Leistungsdichte bei 226 nm im Vergleich zur 235 nm LED mit AlN p-Seite festgestellt werden. Polarisationsabhängige EL-Messungen haben für diese LED einen Polarisationsgrad von $P = $-0,5 (siehe Abbildung 8.4) ergeben. Die starke Änderung der optischen Polarisation von $P = 0{,}5$ für $\lambda = 239$ nm auf $P = $-0,5 für $\lambda = 232$ nm ist dabei unter Umständen auch durch eine Änderung der QW-Dicke hervorgerufen, wobei die langwelligen LEDs mit $\lambda > 239$ nm ca. 0,6 nm dünnere QWs ausweisen und somit TE-Polarisation begünstigen wird [20].

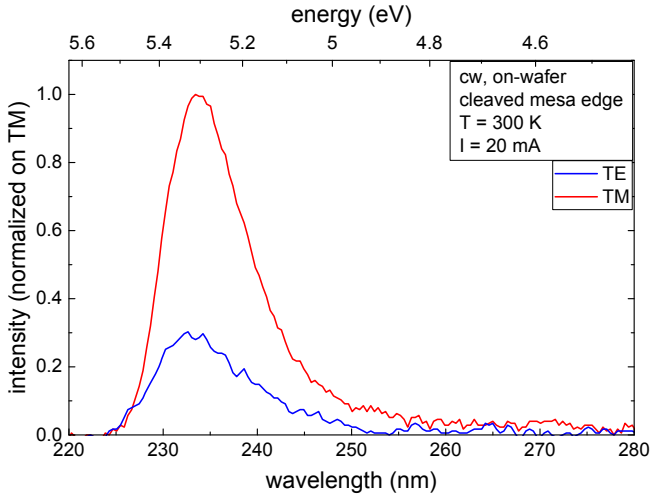


Abbildung 8.4: Polarisationsabhängige Spektren einer 232 nm LED mit AlGaN:Mg-SL [37]. (EL-Messung von M. Guttmann, TU Berlin.)

8.1.2 Untersuchungen der Lichtextraktionseffizienz

Um die Ursache für die Abnahme der QW-Emission hin zu kürzeren Wellenlängen (vgl. Abbildung 8.2 (a)) zu klären, wurden mit der kommerziellen „ray-tracing“-Software „RATRO“ [140] Simulationen der LEE für drei LEDs mit Emissionswellenlänge von $\lambda = 263$ nm, $\lambda = 239$ nm und $\lambda = 232$ nm durchgeführt[16]. Dazu wurde ein Polarisationsgrad, wie er in Abschnitt 8.1.1 bestimmt wurde, von $P = 0{,}8$ für $\lambda = 263$ nm, $P = 0{,}5$ für $\lambda = 239$ nm und $P = $-0,5 für $\lambda = 232$ nm angenommen. Zudem wurde für die Simulationen Absorption innerhalb der p-Seite der LEDs berücksichtigt. Für die LEDs mit AlN p-Seite kann der 25 nm dicke $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL ein Teil des Lichts absorbieren. Transmissionsmessungen an diesen LEDs mit einer Integrationskugel[17] zeigten, dass Licht mit 263 nm zu $\approx 67\%$ die LED-Heterostruktur transmittiert, wohingegen Licht mit 239 nm nur zu $\approx 50\%$ transmittiert. Für die 232 nm LED mit AlGaN:Mg-SL

[16] Simulation der Lichtextraktionseffizienz von M. Guttmann, TU Berlin.
[17] Transmissionsmessung von M. Guttmann, TU Berlin.

kann aufgrund der hohen Schichtdicke des SLs von 150 nm davon ausgegangen werden, dass das gesamte Licht innerhalb der p-Seite absorbiert wird. Für die LEDs mit AlN p-Seite wurde bei den Simulationen zudem die Reflexion des emittierten Lichts am In-p-Kontakt berücksichtigt. Die Reflektivität R ist wellenlängenabhängig und wurde an 500 nm dicken In-Kontakten auf doppelseitig polierten Saphir zu $R(\mathrm{In})_{263\,\mathrm{nm}}$ =0,84, $R(\mathrm{In})_{239\,\mathrm{nm}}$ =0,74 bestimmt[18]. Weiterhin wurden für die Simulationen der LEE eine raue Saphir-Rückseite (Simulation durch hexagonal angeordnete Kugelsegmente mit 2 µm Durchmesser und 0,8 µm Höhe) sowie Brechung an der periodischen ELO AlN/Saphir Grenzfläche berücksichtigt und Extraktion durch die Seitenfacetten vernachlässigt, um die „on-wafer"-Messungen der Emissionsleistung einzubeziehen.

Für die betrachteten LEDs kann mit den zuvor genannten Annahmen eine LEE durch die Saphir Rückseite von 15% für die 263 nm LED, 12,1% für die 239 nm LED und 6,4% für die 232 nm LED abgeschätzt werden. Die Abnahme der LEE kann den beobachteten Leistungsverlust der LEDs zu kürzeren Wellenlängen nicht vollständig erklären. Die Berücksichtigung der simulierten Werte der LEE ergeben einen Erwartungswert für die QW-Emissionsleistung der 239 nm LED von 81% der bei 263 nm emittierten QW-Leistung (gemessen: 4,6%). Für die 232 nm LED ergibt sich ein Erwartungswert von 43% der bei 263 nm emittierten QW-Leistung (gemessen: 0,8%). Die Diskrepanz zwischen dem Erwartungswert und der gemessenen QW-Emissionsleistung muss auf eine Änderung der IQE und CIE zurückgeführt werden.

Die IQE wurde für MQW-Heterostrukturen mit Emissionswellenlänge bei 235 nm und 245 nm, welche vergleichbar zu den hier betrachteten LED-Heterostrukturen sind, auf ca. 25% und ca. 27% anhand von temperaturabhängigen PL-Messungen abgeschätzt (vgl. Kapitel 6.1). Für MQW-Strukturen mit Emissionswellenlänge von 272 nm konnte eine vergleichbare PL-IQE von 20% - 30% festgestellt werden [134]. Es ist daher davon auszugehen, dass sich die IQE nicht wesentlich über den untersuchten Wellenlängenbereich verändert. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass für die LEDs mit Emissionswellenlänge unterhalb von 245 nm die Leitfähigkeit des $Al_xGa_{1-x}N$:Si aufgrund des höheren Al-Gehalts von $x = 0{,}9$ reduziert ist (vgl. Kapitel 5.2). Dadurch werden tendenziell höhere Spannungen zum Betreiben der LEDs erforderlich, wodurch es zu einer Erwärmung der aktiven Zone und damit einer reduzierten IQE kommen kann. Aufgrund der verwendeten In-p-Kontakte kann dieser Effekt nicht quantifiziert werden.

Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass mit abnehmender Wellenlänge der energetische Abstand zwischen den Barrieren der aktiven Zone und dem AlN EBL geringer wird. Es kann dadurch zu einem steigenden Leckstrom in die p-Seite kommen, was in einer reduzierten CIE resultiert. Da sich die Leistung der parasitären Lumineszenz jedoch nur geringfügig ändert, muss davon ausgegangen werden, dass diese Ladungsträger primär nicht-strahlend rekombinieren. Eine stark reduzierte CIE wird als primäre Ursache für den Leistungsverlust mit abnehmender Wellenlänge angenommen.

[18] Prozessierung der In-Kontakte von L. Sulmoni, TU Berlin. Messungen der Reflektivität von M. Guttmann und C. Kuhn, TU Berlin.

8.1.3 Abstrahlcharakteristik der 232 nm LEDs

Aufgrund der starken TM-Polarisation des Lichts ist für eine spätere Anwendung die Abstrahlcharakteristik der LEDs von Interesse. Um diese zu bestimmen wurde das Fernfeld der LED parallel zu den ELO-Streifen des AlN/Saphirs vermessen. Das gemessene Fernfeld (schwarze Linie) sowie Simulationen des Fernfeldes sind in Abbildung 8.5 dargestellt. Die LED zeigt die Abstrahlungcharakteristik eines Lambert-Strahlers mit der maximalen Intensität senkrecht zur Substratrückseite (0°) und keiner Intensität parallel zur Oberfläche ($\pm 90°$). Um dieses Verhalten zu erklären, wurden Simulationen des Fernfeldes mittels der kommerziellen „ray-tracing"-Software „RATRO" [140] erstellt. Unter Berücksichtigung der optischen Polarisation von $P = $-0,5, einer rauen Saphir-Rückseite und einer absorbierenden p-Seite sowie unter Annahme von transparenten Seitenfacetten des Chips tritt die maximale Intensität des Fernfeldes bei 50° - 60° auf (Abbildung 8.5 (rote Linie)). Die beiden Flügel sind dabei primär durch die Extraktion des Lichts durch die Seitenfacetten bestimmt. Während der Untersuchungen zur Bestimmung der Abstrahlcharakteristik der LED-Chips wurde beobachtet, dass an den Seitenfacetten der Chips teilweise Ablagerungen vorhanden sind. Diese entstehen durch den Laser-Ritzprozess während der Vereinzelung, sodass es sich um eine chemische Verbindung aus Aluminium, Sauerstoff und dem verfügbaren Stickstoff aus der Umgebungsluft handeln könnte. Die genaue Zusammensetzung und Struktur ist jedoch unbekannt und kann zudem Punktdefekte enthalten. Weiterhin zeigten LED-Chips, welche diese Ablagerungen nicht an allen Seitenfacetten aufwiesen, eine gesteigerte Intensität aus Seitenfacetten ohne Ablagerung. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese Ablagerungen UV-Licht absorbieren. Eine Simulation mit absorbierenden Seitenflächen (grüne Linie), wie sie für den Chip aufgrund des Laser-Ritzprozesses vorliegen, zeigt eine deutliche Reduktion dieser beiden Fernfeldanteile, in guter Übereinstimmung zum gemessenen Fernfeld. Die berechnete LEE für diese Struktur beträgt LEE = 6% ($\text{LEE}_{TE} = 8{,}5\%$, $\text{LEE}_{TM} = 4{,}3\%$), wobei alle Raumwinkel sowie Brechung an den ELO-Strukturen berücksichtigt wurden. Die Simulationen der Struktur ohne absorbierende Seitenfacetten zeigen Potential zur Steigerung der LEE auf 15,7% ($\text{LEE}_{TE} = 17{,}7\%$, $\text{LEE}_{TM} = 14{,}9\%$) [37].

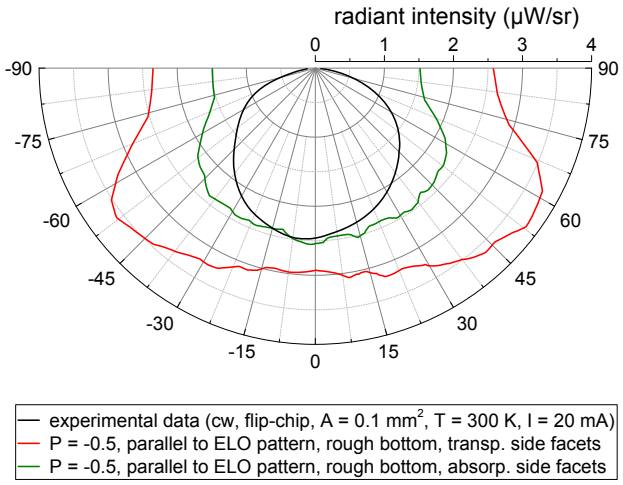


Abbildung 8.5: Winkelaufgelöstes Fernfeld einer 232 nm LED mit AlGaN:Mg-SL und Simulationen des Fernfeldes unter Berücksichtigung von transparenten und absorbierenden Seitenfacetten [37]. (EL-Messung und Simulation des Fernfeldes von M. Guttmann, TU Berlin.)

Es bleibt festzuhalten, dass LED-Heterostrukturen mit Emissionswellenlänge zwischen 263 nm und 229 nm eine deutliche Abnahme der QW-Emissionsleistung zu kürzeren

Wellenlängen aufweisen. Dieser Leistungsverlust konnte teilweise auf eine Änderung der LEE zurückgeführt werden, welche durch Absorptionsmechanismen und die Änderung der optischen Polarisation beeinflusst ist. Ein wesentlicher Teil der Änderung der QW-Emissionsleistung liegt jedoch in einer Reduktion der CIE begründet, welche durch die reduzierte Barrierenhöhe des EBLs verursacht wird. Eine maximale spektrale Leistungsdichte bei 226 nm von 218 nW/nm bei 20 mA konnte für eine LED mit Hauptemission bei 232 nm erzielt werden. Das Fernfeld dieser LEDs ist aufgrund der absorbierenden Seitenfacetten das eines Lambert-Strahlers mit maximaler Intensität senkrecht zur Oberfläche.

8.2 Einfluss der Kontaktgeometrie auf die spektrale Leistungsdichte

Die Kontaktgeometrie als auch die Kontaktfläche können einen wesentlichen Einfluss auf die Lichtleistung der LEDs haben [56, 150]. Dabei kann über die Kontaktfläche im Wesentlichen die Stromdichte beeinflusst werden, es muss jedoch durch geeignete Wahl der Kontaktgeometrie darauf geachtet werden, dass eine möglichst hohe Homogenität der Stromverteilung erreicht wird.

Um den Einfluss der Kontaktgröße und Kontaktgeometrie auf die Emissionsleistung der LEDs zu überprüfen, wurden drei verschiedene Kontaktedesigns mittels standardphotolithographischer Methoden auf einen 234 nm LED-Wafer prozessiert[19]. Folgende Kontaktgeometrien sollen verglichen werden:

- quadratischer Kontakt mit 0,02 mm^2 Fläche
- Finger-Kontakt mit 0,038 mm^2 Fläche
- Finger-Kontakt mit 0,11 mm^2 Fläche

Die LED-Heterostruktur wurde auf einer $Al_{0,9}Ga_{0,1}N$:Si Stromspreizungsschicht gewachsen und beinhaltet eine AlGaN/AlGaN MQW aktive Zone, einen 6 nm undotierten AlN EBL, einen 25 nm dicken $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg HIL, ein AlGaN:Mg-SL ($x = 0{,}35$, $y = 0{,}19$) sowie 20 nm GaN:Mg als Kontaktschicht.

In Abbildung 8.6 sind die spektralen Leistungsdichten der 234 nm LED mit einem quadratischen Kontakt mit einer Größe von 0,02 mm^2 (a) und zwei Fingerkontakte mit 0,038 mm^2 (b) und 0,11 mm^2 (c) p-Kontaktfläche für verschiedene Ströme dargestellt. Vergleicht man die spektrale Leistungsdichte bei der für die Gasdetektion relevanten Wellenlänge von 226 nm, erkennt man, dass diese mit steigender Kontaktgröße, bei einem vergleichbaren Strom von 20 mA, von 166 nW/nm für den quadratischen Kontakt auf 206 nW/nm für den großen Fingerkontakt mit 0,11 mm^2 Kontaktfläche zunimmt. Dabei nimmt die Stromdichte, bei gleichem Strom von 20 mA, von 100 Acm^{-2} für den quadratischen Kontakt auf 18 Acm^{-2} für den großen Fingerkontakt ab, sodass von einer stärkeren Erwärmung der LED mit dem quadratischen Kontakt ausgegangen werden kann. Da die LEDs „on-wafer“ gemessen wurden, kann die entstehende Wärme nicht bzw. nur geringfügig abgeführt werden, wodurch von einer reduzierten IQE aufgrund einer reduzierten strahlenden Rekombinationsrate für kleinere Kontakte ausgegangen

[19] Kontaktprozessierung von M. Lapeyrade, FBH Berlin.

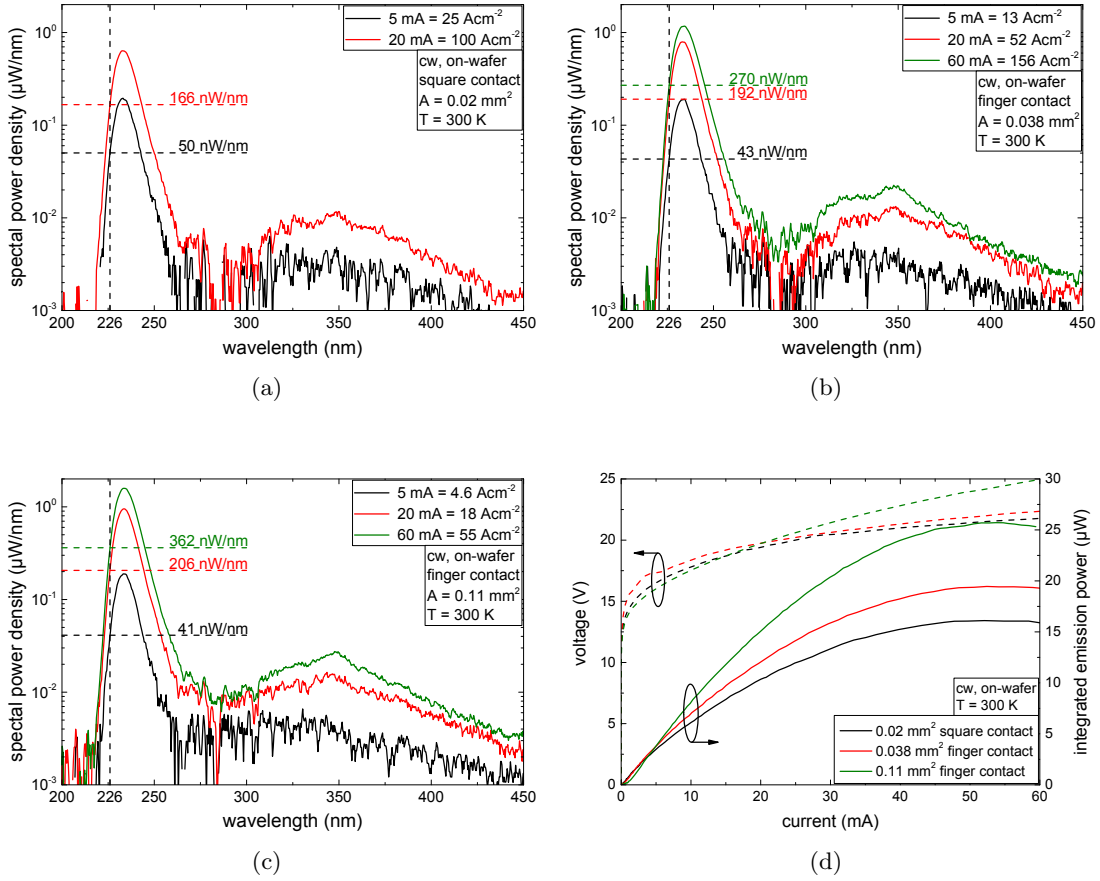
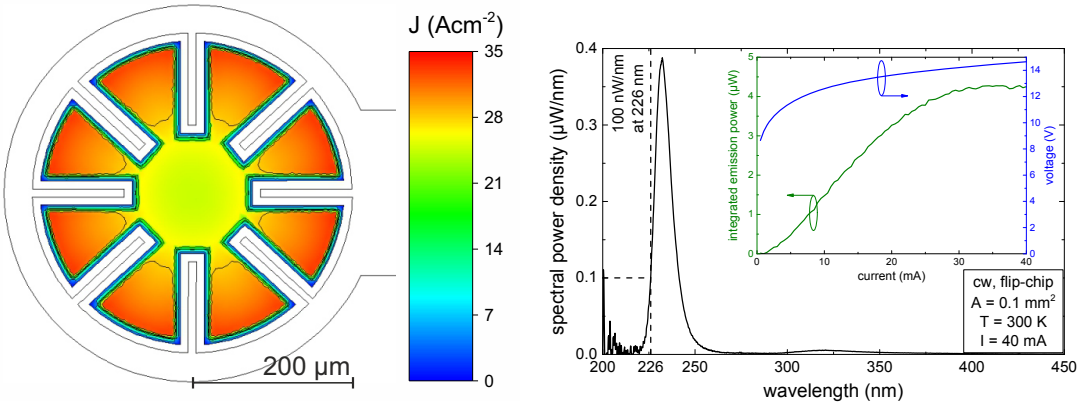


Abbildung 8.6: Spektrale Leistungsdichte einer 234 nm LED bei Nutzung eines quadratischen p-Kontakts mit 0,02 mm^2 (a), und Fingerkontakten mit Flächen von 0,038 mm^2 (b) und 0,11 mm^2 (c), sowie die Leistung-Strom-Spannungskennlinien der verschiedenen Kontaktgrößen. (EL-Messungen von M. Guttmann, TU Berlin.)

werden muss. Gleichzeitig kann eine hohe Temperatur innerhalb der aktiven Zone dazu führen, dass der Ladungsträgereinschluss geringer wird, wodurch mehr Elektronen die QW verlassen können, was die CIE reduziert. In Abbildung 8.6 (d) sind die Leistungs-Strom-Spannungs-Kennlinien dargestellt. Man erkennt, dass die „turn-on“-Spannung aller LEDs bei ≈ 13 V liegt, wobei in etwa 5,3 V am p-n-Übergang abfallen. Ein großer Teil der restlichen erforderlichen Spannung ist am p-Kontakt zu erwarten. Für den n-Kontakt wird nur ein geringer Spannungsabfall erwartet, was auch durch Lapeyrade *et al.* [150] für V-basierte Kontakte auf $Al_{0,85}Ga_{0,15}N$:Si gezeigt werden konnte. Bei 20 mA liegt die Betriebsspannung aller LEDs bei 19,5 V, wobei der stromabhängige Anstieg der Betriebsspannung bei der LED mit dem 0,11 mm^2 großen Fingerkontakt etwas größer ist als bei den LEDs mit den beiden anderen Kontakten. Betrachtet man die Leistungskurve der LED mit dem 0,11 mm^2 großen Fingerkontakt in Abhängigkeit vom Strom, erkennt man für $I < 2$ mA ein leichtes Durchhängen, was unter Umständen durch Elektronenleckströme hervorgerufen wird. Sind diese Leckstrompfade jedoch abgesättigt, steigt die Leistung der LED linear bis zu einem Strom von 30 mA an. Die

integrale Leistung bei 20 mA steigt von 10 µW für den quadratischen Kontakt auf 15 µW für den großen Fingerkontakt mit 0,11 mm^2 Fläche. Aufgrund der nicht gegebenen Wärmeableitung rollen alle Leistungs-Strom-Kennlinien zwischen 20 mA und 30 mA über, wobei die maximale integrale Leistung für alle Kontakte bei ≈ 50 mA erreicht wird.

Um die entstehende Wärme effektiv aus der LED-Heterostruktur zu extrahieren, ist ein Chipprozess inkl. einer Vereinzelung und Montage auf eine Wärmesenke erforderlich. Lobo-Ploch *et al.* [21] konnte für UVA LEDs mit Emissionswellenlänge von 380 nm zeigen, dass die Verwendung von Fingerkontakten im Vergleich zu quadratischen Kontakten gleicher Fläche in einer deutlich reduzierten Erwärmung der Heterostruktur bei gleichzeitig homogener Stromdichteverteilung resultiert. Dabei sind sowohl eine möglichst geringe Temperatur als auch eine homogene Stromdichteverteilung wichtig, um die Degradation der LED zu minimieren [154, 155] und eine gleichmäßige Emissionsverteilung zu erzielen. Eine weitere potentielle Möglichkeit die Erwärmung der LEDs zu reduzieren, liegt in der Verwendung von „Micro-LED arrays“, wie sie für UVA LEDs mit einer Emissionswellenlänge von 327 nm demonstriert werden konnte [56]. Dies ist jedoch nur mit der Einschränkung eines relativ großen Chips realisierbar, da die einzelnen p-Kontakte weit auseinander liegen.



(a) (b)

Abbildung 8.7: Simulierte Stromdichteverteilung des kleeblattförmigen p-Kontakts bei 20 mA (a) sowie spektrale Leistungsdichte des realisierten 232 nm LED-Chips bei 40 mA (b). Das Inset von (b) zeigt die Leistung-Strom-Spannungscharakteristik [37]. (Simulation und EL-Messung von M. Lapeyrade, FBH Berlin.) © 2016 IEEE

Um eine mögliche Umsetzung der Gasdetektion mittels Glasfasern bei minimalen Einkoppelverlusten zu ermöglichen, wurden kreisförmige p-Kontaktflächen entworfen. Simulationen der Stromdichteverteilung mittels der kommerziellen Software „SpeCLED“ [140] ergaben eine homogene Stromdichteverteilung für kleeblattförmige p-Kontakte mit umlaufenden und einschneidenden n-Kontakten. Ein p-Kontakt-Radius von 200 µm resultiert dabei in einer p-Kontaktfläche von 0,1 mm^2 mit Stromdichten von 28 Acm^{-2} im Zentrum und 32 Acm^{-2} am Rand bei 20 mA (siehe Abbildung 8.7 (a)) [37]. Nach Vereinzelung und Montage des LED-Chips mit Emissionswellenlänge von 232 nm konnte eine spektrale Leistungsdichte bei 226 nm von 100 nW/nm bei 40 mA erreicht werden

(siehe Abbildung 8.7 (b)). Die integrierte Leistung erreicht 4,2 µW bei 40 mA und einer Betriebspannung von 14,5 V (siehe Inset von Abbildung 8.7 (b)).

8.3 Stickoxid-Gasdetektion mit 232 nm LEDs

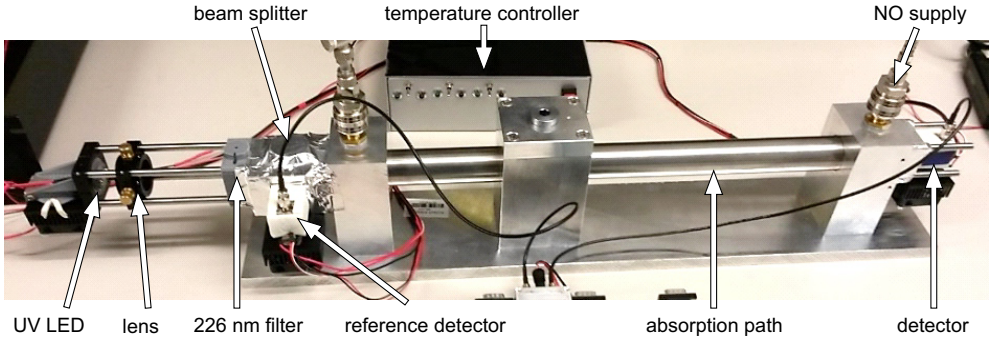
Um die realisierten LEDs für Gasdetektion von NO zu nutzen, muss die Einkopplung des Lichts in die Messzelle sowie die Detektion durch einen Fotodetektor realisiert werden[20]. Dabei ist es möglich, das Licht der LEDs in eine Glasfaser einzukoppeln und zur Messzelle zu führen. Dies bietet den Vorteil, die LED-Chips verhältnismäßig weit von der Messzelle zu installieren, um damit den Einfluss möglicher Störquellen, wie bspw. hohen Temperaturen, zu minimieren. Durch das Einkoppeln in die Glasfaser geht jedoch ein Teil der Lichtleistung verloren, daher wurde entschieden, die Absorptionsmessungen in einer Freistrahlgeometrie durchzuführen.

In Abbildung 8.8 (a) ist ein Foto der NO-Messzelle gezeigt, in Abbildung 8.8 (b) ist dieser Aufbau schematisch dargestellt. Das Licht der LED wird dabei zuerst von einer Linse gebündelt und anschließend durch einen Strahlteiler gelenkt. Ein Teil des Lichts wird durch die Messzelle geleitet und anschließend vom Detektor aufgenommen, der zweite Teil des Lichts wird vom Referenzdetektor aufgenommen. Aus dem Verhältnis der beiden Signale kann anschließend die Absorption durch das NO bestimmt werden. Um eine genauere Bestimmung der NO-Konzentration zu ermöglichen, wird zudem das Spektrum der 232 nm LED mit einem 226 nm Bandpassfilter mit einer FWHM von 2 nm beschnitten. Dies reduziert die Intensität der Wellenlängen oberhalb von 227 nm erheblich, wodurch die Signaländerung, welche durch die NO-Absorption hervorgerufen wird, maximiert wird. Aufgrund des temperaturabhängigen Verhaltens des LED-Chips sowie der Photodetektoren sind die Bauteile mittels Peltier-Elementen auf 20°C temperaturstabilisiert. Details sind in Mehnke *et al.* [37] dargestellt. In Abbildung 8.8 (c) ist das Spektrum eines 232 nm LED-Chips (schwarz), das Transmissionsspektrum des 226 nm Bandpassfilters (rot), das Spektrum der 232 nm LED nach Durchlaufen des 226 nm Bandpassfilters (grün) sowie das Absorptionsspektrum von NO (blau) dargestellt. Der Bandpassfilter besitzt eine maximale Transmission von 8,7% bei 226 nm mit einer FWHM von 2 nm sowie drei weitere Transmissionsbanden bei 250 nm, 280 nm und 320 nm. Nach Durchlaufen des Bandpassfilters ist deutlich zu erkennen, dass spektrale Emissionsanteile oberhalb von 230 nm deutlich unterdrückt sind und ein schmales Spektrum passend zur NO-Absorptionslinie bei 226 nm zur Verfügung steht. Ein geringer Teil der Emission bei 250 nm wird durch das erste Nebenmaxima des Bandpassfilters ebenfalls transmittiert.

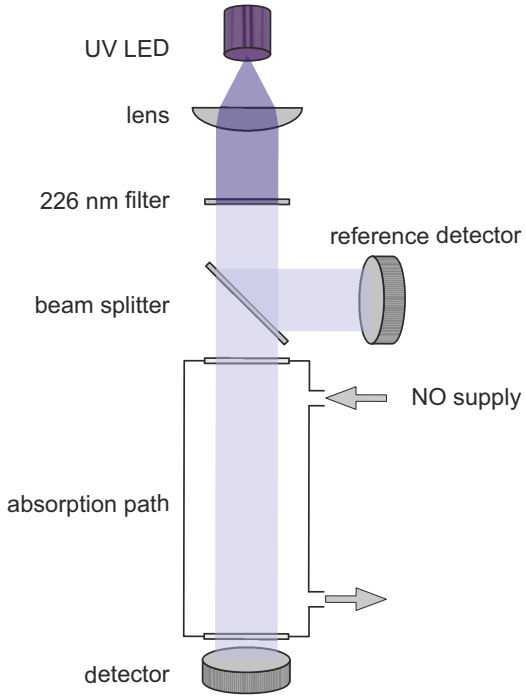
Zur Messung der NO-Konzentration wird die Transmission T des Lichts durch die Absorptionsstrecke aus dem Verhältnis der Photoströme des Detektors ($I_{\text{Mess.}}$) und Referenzdetektors ($I_{\text{Ref.}}$) unter Berücksichtigung der Dunkelströme ($I^0_{\text{Mess.}}$, $I^0_{\text{Ref.}}$) mittels Gleichung (8.1) bestimmt.

$$T = \frac{(I_{\text{Mess.}} - I^0_{\text{Mess.}})}{(I_{\text{Ref.}} - I^0_{\text{Ref.}})} \tag{8.1}$$

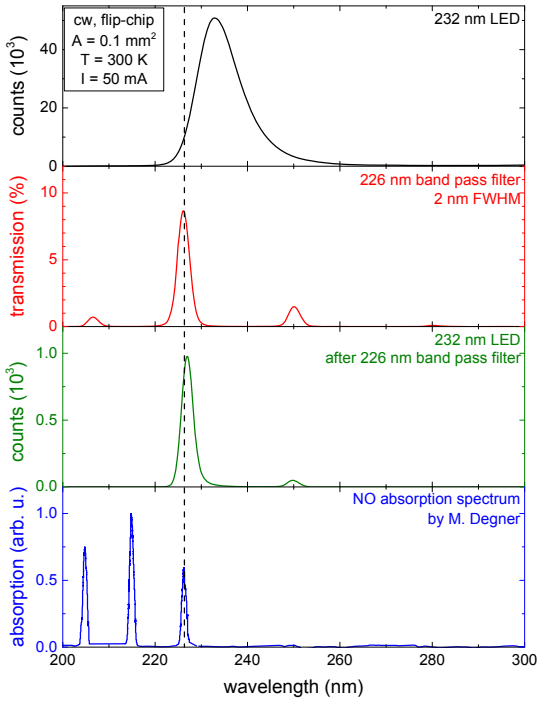
[20] Erarbeitung und Umsetzung des Messaufbaus und der Steuerungselektronik durch H. Krüger, M. Rabe, E. Ebert und H. Ewald, Universität Rostock.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 8.8: Foto (a) und schematischer Aufbau der NO-Messzelle (b). In (c) sind das Spektrum eines 232 nm LED-Chips (schwarz), das Transmissionsspektrum des 226 nm Bandpassfilters (rot), das Spektrum des 232 nm LED-Chips nach Durchlaufen des 226 nm Bandpassfilter (grün) sowie das Absorptionsspektrum von NO (blau) dargestellt [37]. (Foto der NO-Messzelle und Messung des LED-Spektrums von H. Krüger, Universität Rostock. Messung des Transmissionsspektrums von M. Guttmann, TU Berlin. Absorptionsspektrum von M. Degner, Universität Rostock.) © 2016 IEEE

Aus der Transmission T kann mit dem Lambert-Beer´schem Gesetz (Gleichung (8.2)) die NO-Konzentration errechnet werden, wobei l die Länge der Absorptionsstrecke und ϵ_λ der Absorptionskoeffizient sind.

$$\log(T) = -\epsilon_\lambda \cdot c \cdot l \tag{8.2}$$

Da ϵ_λ unbekannt ist und um mögliche spektrale Anteile, welche nicht von der NO-Absorption beeinflusst werden (z.B. spektrale Anteile außerhalb der Absorptionslinie bei 226 nm oder Reflektion und Absorption an den Fenstern der Absorptionsstrecke), zu berücksichtigen, wird eine Drei-Punkt-Kalibrierung mit Hilfe eines chemischen Detektors (CLD von engl. *chemiluminescence detector*) bei verschiedenen NO-Konzentrationen (0 ppm, 100 ppm, 200 ppm) durchgeführt [37]. Zur Verifizierung der Funktionsfähigkeit des LED basierten NO-Gasdetektors wurde die NO-Konzentration in einem Testzyklus von 0 ppm bis 200 ppm variiert. Die Absorbtionsstrecke betrug dabei $l = 500$ mm.

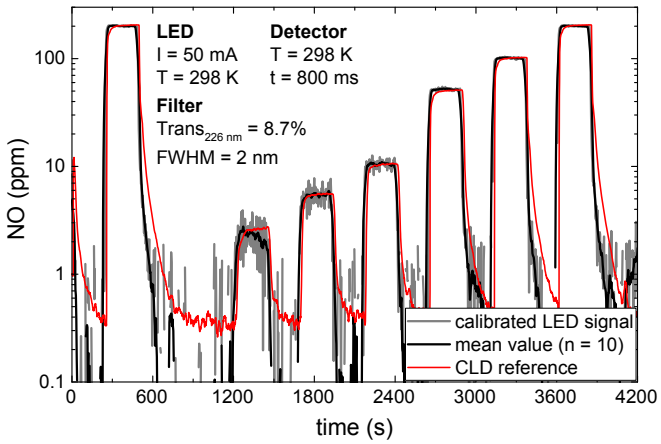


Abbildung 8.9: NO-Konzentration innerhalb der Absorptionsstrecke ermittelt aus dem LED-Signal (grau), dem gleitenden Durchschnitt des LED-Signals mit n = 10 (schwarz) und dem chemischen Referenzdetektor (rot) [37]. (NO-Konzentrationsmessung von H. Krüger, Universität Rostock.) © 2016 IEEE

In Abbildung 8.9 ist die mittels kalibrierter Transmission des LED-Signals bestimmte NO-Konzentration (grau), der gleitende Durchschnitt der mittels LED-Signal bestimmten NO-Konzentration mit n = 10 Messpunkten (schwarz), sowie die NO-Konzentration, welche durch den CLD bestimmt worden ist (rot), dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die bestimmten Konzentrationen von LED und CLD in guter Übereinstimmung sind und eine NO-Konzentration von 2 ppm deutlich detektierbar ist. Eine NO-Konzentration von < 2 ppm konnte dabei aufgrund einer Limitierung des Gasmischsystems nicht realisiert werden. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Ermittlung der NO-Konzentration über eine Mittlung von 10 Messpunkten eine deutliche Reduktion des Rauschens des LED-Signals ermöglicht. Nach Mittlung von n = 10 Messpunkten ergibt sich eine Zeitauflösung von 30 s.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des realisierten NO-Gasdetektors ist die Verbesserung der Langzeitstabilität, welche u.a. durch eine Temperaturveränderung hervorgerufen werden kann und sich in einer Verschiebung des Untergrundniveaus bemerkbar macht. Dies könnte durch die Verwendung einer zweiten Referenzwellenlänge, welche nicht durch das NO absorbiert wird, umgesetzt werden [156].

8.4 Zusammenfassung

Bei der Realisierung von LEDs mit anwendungsrelevanter Wellenlänge wurde, ausgehend von den vorangegangenen Untersuchungen und den optimierten Heterostrukturen für maximal IQE und CIE, die Wellenlänge von 229 nm bis 265 nm variiert und der Einfluss

auf die spektrale Leistungsdichte bei 226 nm, die optische Polarisation und die LEE untersucht. Des Weiteren wurde der Einfluss der p-Kontaktgröße und des Kontaktdesigns auf die Emissionsleistung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass:

(i) die Verschiebung der Wellenlänge zu kleineren Werten mit einem deutlichen Leistungseinbruch einhergeht. Abschätzungen der Änderung der Emissionsleistung aufgrund einer Änderung der optischen Polarisation sowie einer Änderung der LEE ergaben, dass ein wesentlicher Anteil des Leistungsverlustes aus einer reduzierten CIE resultiert. LEDs mit einer Emissionswellenlänge von 232 nm zeigen eine maximale spektrale Leistungsdichte bei 226 nm von 218 nW/nm bei 20 mA und sind für den Einsatz in der Gassensorik am geeignetsten.

(ii) die optische Polarisation von LEDs mit Emissionwellenlänge zwischen 263 nm und 239 nm von P = 0,8 auf P = 0,5 abnimmt. Eine 232 nm LED zeigte einen Polarisationsgrad von P = -0,5 mit einer zirkularen Abstrahlcharakteristik mit maximaler Intensität senkrecht zur Substratrückseite. Die LEE dieser LED wurde auf 6% bestimmt, wobei eine Steigerung der LEE bei transparenten Seitenfacetten auf 15,7% möglich ist.

(iii) die Verwendung von großflächigen p-Kontakten eine Steigerung der integralen Leistung sowie der spektralen Leistungsdichte bei 226 nm ermöglicht. Eine 232 nm LED mit einem kleeblattförmigen 0,1 mm^2 großen p-Kontakt, welcher in Simulationen eine homogene Stromdichteverteilung aufweist, konnte eine spektrale Leistungsdichte bei 226 nm von 100 nW/nm bei 40 mA erreichen.

(iv) die Implementierung der realisierten LEDs in einen Gassensorik-Prototypen für NO die Detektion von 2 ppm NO ermöglicht. Dabei wurde ein 226 nm Bandpassfilter, welcher die spektrale Breite auf 2 nm reduziert, und eine 500 mm lange Freistrahlmesszelle verwendet. Die detektierten NO-Konzentrationen sind dabei in guter Übereinstimmung zu einem CLD-Referenzdetektor.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden UVC LEDs mit Emissionswellenlänge unterhalb von 250 nm entwickelt und deren elektrooptische Eigenschaften untersucht. Dabei war es Zielsetzung, LEDs mit QW-Emission mit möglichst maximaler spektraler Leistungsdichte bei 226 nm sowie möglichst geringer Nebenlumineszenz zu realisieren, welche zur Detektion von Stickoxid genutzt werden können. Dazu wurden AlGaN-basierte Einzelschichten und Heterostrukturen mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellt und der Einfluss des Heterostrukturdesigns auf die Effizienzanteile der LEDs untersucht.

Als Grundlage für das Wachstum der LED-Heterostrukturen wurde ELO AlN/Saphir genutzt, welches eine reduzierte Defektdichte im Vergleich zu planarem AlN/Saphir aufweist und eine gesteigerte IQE ermöglicht. Durch das laterale Überwachsen können, in Abhängigkeit vom Fehlschnitt des Saphir-Substrats, an den Koaleszenzgrenzen Makrostufen auftreten. Mit Hilfe von Röntgenmessungen in Kombination mit optischer Justage konnte der Fehlschnitt des Substrats mit einer Genauigkeit von 0,008° bestimmt werden und dessen Einfluss auf die Ausbildung von Makrostufen untersucht werden. Es zeigte sich, dass für Fehlschnittwinkel $\leq 0{,}12°$ eine wellenartige Oberflächenmorphologie auftritt, welche sich für Fehlschnittwinkel $\geq 0{,}16°$ zu Makrostufen ändert. Rasterkraft- sowie Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen zeigten, dass die Versetzungsdichte bei einer Koaleszenzschichtdicke von 1,5 µm unabhängig vom Auftreten der Makrostufen ist. Für große Fehlschnittwinkel $\geq 0{,}16°$ reduzieren diagonal verlaufende Koaleszenzkorngrenzen die Versetzungsdichte bei ausreichend großer Schichtdicke, mit dem Nachteil, dass an den vorhandenen Makrostufen beim Überwachsen mit AlGaN Zusammensetzungsinhomogenitäten entstehen.

Innerhalb der LED-Heterostrukturen wurde $Al_xGa_{1-x}N$:Si mit $0{,}8 < x < 1$ als Stromspreizungsschicht genutzt. Um Emission durch die Substratrückseite zu ermöglichen, muss der Al-Gehalt dieser Schicht ausreichend hoch sein ($x > 0{,}9$ für $\lambda = 226$ nm). Wachstumsuntersuchungen dieser Schichten zeigten, dass aufgrund der hohen Versetzungsdichte planares AlN/Saphir nicht als Grundlage genutzt werden kann. Das Wachstum von $Al_xGa_{1-x}N$:Si auf ELO AlN/Saphir ist für Schichtdicken bis 1,5 µm rissfrei möglich. Es wurde der Einfluss der Gasphasenzusammensetzung auf den Einbau von Gallium und Silizium untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit steigendem TMGa-Partialdruck der Ga-Gehalt der Schichten linear zunimmt. Des Weiteren wurde der Einbau von Silizium mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie und Sekundärionenmassenspektroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass der Si-Einbau unabhängig vom Al-Gehalt ist und mit steigendem Gasphasenanteil linear in die Schichten eingebaut wird. Allerdings ist die Bestimmung der absoluten Si-Konzentration problematisch, da Matrix- und Aufladungseffekte eine Diskrepanz von einem Faktor zwei zwischen den beiden Methoden hervorrufen.

Die elektrischen Eigenschaften der $Al_xGa_{1-x}N$:Si Schichten mit $0{,}8 < x < 1$ wurden mittels kontaktloser Widerstandsmessung, Widerstandsmessungen nach Van-der-Pauw, Hall-Effekt-Messungen und Messungen der Elektronenspinresonanz untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass der spezifische Widerstand der Schichten mit steigendem Al-Gehalt exponentiell zunimmt. Bei einer Variation der Si-Konzentration bildet sich ein minimaler spezifischer Widerstand für mittlere Si-Konzentrationen aus. Die Lage dieses Minimums verschiebt sich mit steigendem Al-Gehalt zu kleineren Si-Konzentrationen.

Um die Ursache für das Verhalten des Widerstands mit dem Al-Gehalt und der Si-Konzentration zu ermitteln, wurden Messungen der Elektronenspinresonanz durchgeführt. Dies ermöglicht die Bestimmung der energetischen Lage des neutralen Ladungszustands, des stabilen DX-Zentrums und metastabilen DX(2)-Zentrums von Silizium. Es konnte festgestellt werden, dass sich der neutrale Ladungszustand und der stabile DX-Zustand mit steigendem Al-Gehalt tiefer in die Bandlücke verschieben und keine Abhängigkeit von der Si-Konzentration zeigen. Es konnte keine Abhängigkeit der energetischen Lage des metastabilen DX(2)-Zustands vom Al-Gehalt oder der Si-Konzentration festgestellt werden. Eine Probe mit hoher Si-Konzentration zeigte Anzeichen für einen zweiten tiefliegenden Donator. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie mit steigendem Al-Gehalt linear ansteigt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den bestimmten Werten aus den Hall-Effekt-Messungen sowie aktueller Literatur. Die mittels Hall-Effekt bestimmte Aktivierungsenergie korreliert mit der Ladungsträgerdichte und dem Widerstand bei Raumtemperatur. Im Rahmen des Fehlers konnte jedoch keine Abhängigkeit von der Si-Konzentration festgestellt werden. Die Veränderung der Aktivierungsenergie des Si-Donators konnte als Hauptursache für die Änderung des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit vom Al-Gehalt identifiziert werden.

Mittels Hall-Effekt- und Elektronenspinresonanzmessungen konnte die Donatorkonzentration bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die Donatorkonzentration mit steigender Si-Konzentration ansteigt, wobei bei den Hallmessungen der Anstieg exponentiell verläuft und oberhalb der Si-Konzentration liegt. Dies lässt unter Umständen auf den Einbau eines zweiten Donators schließen. Messungen der Elektronenspinresonanz zeigen einen leichten Anstieg der Donatorkonzentration mit steigender Si-Konzentration und weisen für hohe Si-Konzentrationen ebenfalls auf den Einbau eines zusätzlichen Donators hin.

Über die gezielte Variation der Si-Konzentration sowie des Al-Gehalts der Schichten konnten $Al_xGa_{1-x}N$:Si mit $0{,}8 < x < 1$ mit minimalen spezifischen Widerständen von bis zu $0{,}026\,\Omega$cm für $x = 0{,}8$ erzielt werden. Die erreichten Werte sind um eine Größenordnung geringer als Widerstände aktueller Literatur und können als Stromspreizungschicht innerhalb der LED-Heterostrukturen eingesetzt werden.

Bei Untersuchungen zum Design der aktiven Zone konnte mittels temperaturabhängiger Photolumineszenzmessungen an dreifach $Al_{0,72}Ga_{0,28}N/Al_{0,88}Ga_{0,12}N$ MQWs mit einer Emissionswellenlänge von 245 nm, welche auf ELO AlN/Saphir realisiert wurden, ein Tief- zu Hochtemperatur-Intensitätsverhältnis von 27% ermittelt werden, wodurch die interne Quanteneffizienz dieser Strukturen abgeschätzt werden kann. Innerhalb von LED-Heterostrukturen zeigte eine Variation der QW-Dicke eine konstante Emissionsleistung für QW-Dicken zwischen 1,0 nm und 2,8 nm und einen deutlichen Einbruch der Emissionsleistung für eine QW-Dicke von 0,5 nm. Dieses Verhalten wurde anhand von Simulationen

auf die Überlagerung von steigendem Ladungsträgereinfang und der damit einhergehenden steigenden Ladungsträgerdichte sowie einem reduzierten Überlapp der Elektron- und Lochwellenfunktionen zurückgeführt. Des Weiteren konnte eine Verschiebung der Emissionswellenlänge zu kleineren Werten mit abnehmender QW-Dicke festgestellt werden, was durch die Verschiebung der Ladungsträgergrundniveaus hervorgerufen wird. Weiterhin wurde der Einfluss der Zusammensetzung der Barrieren auf das Emissionsverhalten der LEDs untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Barrierenzusammensetzung Einfluss auf die interne Quanteneffizienz, die Injektionseffizienz sowie die Extraktionseffizienz hat. Mit steigender Barrierenzusammensetzung nimmt die Injektionseffizienz der LEDs aufgrund des gesteigerten Ladungsträgereinschlusses zu, wird jedoch für zu hohe Barrieren, aufgrund der Abnahme der energetischen Höhe der Elektronenblockierschicht und dem damit ansteigenden Elektronenleckstrom wieder reduziert. Zudem gewinnt der QCSE mit steigender Barrierenzusammensetzung an Einfluss, wodurch die interne Quanteneffizienz aufgrund des reduzierten Überlapps der Elektron- und Lochwellenfunktionen abnimmt. Zudem muss die Extraktionseffizienz der LEDs berücksichtigt werden, da sich die optische Polarisation mit der Barrierenzusammensetzung ändern kann. Eine maximale Emissionsleistung bei einer Emissionswellenlänge von 234 nm konnte für 2,2 nm dicke $Al_{0,77}Ga_{0,23}N$ QWs bei der Verwendung von $Al_{0,88}Ga_{0,12}N$ Barrieren erzielt werden.

Zur Steigerung der Injektionseffizienz wurde der Einfluss des Heterostrukturdesigns der p-Seite, insbesondere der Dicke und Dotierung einer AlN(:Mg) Elektronensperrschicht sowie der Einfluss der Zusammensetzung und Dotierung einer $Al_xGa_{1-x}N$ Lochinjektionsschicht und eines $Al_xGa_{1-x}N/Al_yGa_{1-y}N$ p-Übergitters auf das Emissionsverhalten der LEDs untersucht.

Es konnte festgestellt werden, dass die Dicke der Elektronensperrschicht entscheidenden Einfluss auf die QW-Emissionsleitung hat. Ist die Elektronensperrschicht zu dünn, können Elektronen in die p-Seite der LED diffundieren, wodurch die Injektionseffizienz abnimmt. Bei zu großen EBL-Schichtdicken kommt es jedoch zu einer Blockierung der Lochinjektion, wodurch ebenfalls die Injektionseffizienz abnimmt. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Emissionscharakteristik der LED-Heterostrukturen von der Dotierung der Elektronensperrschicht abhängt. Mg-Rückdiffusion in die letzte Barriere führt zu Rekombinationsmechanismen zwischen Gruppe-III-Vakanzen und neutralen Mg-Akzeptoren, welche durch parasitäre Lumineszenz im Spektrum sichtbar sind. Wird die Elektronensperrschicht undotiert gewachsen, kann die Rückdiffusion der Mg-Atome unterdrückt und eine Dotierung der letzten Barriere sowie das Auftreten der parasitären Lumineszenz vermieden werden. Eine maximale dominante QW-Emissionsleistung konnte für eine undotierte 6 nm - 8 nm dicke AlN Elektronensperrschicht festgestellt werden. Mit größerer Schichtdicke kann die Mg-Rückdiffusion und damit das Auftreten der parasitären Lumineszenz weiter unterdrückt werden, jedoch nimmt auch die QW-Emissionsleistung aufgrund von abnehmender Lochinjektion ab.

Zudem konnte festgestellt werden, dass zur Steigerung der Lochinjektion die energetischen Barrieren im Valanzband zwischen AlGaN:Mg-Übergitter und Lochinjektionsschicht sowie zwischen Lochinjektionsschicht und Elektronensperrschicht nicht zu groß werden dürfen, um den Lochtransport nicht zu behindern. Die Verwendung einer gestuften $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Mg/$Al_{0,6}Ga_{0,4}N$:Mg Lochinjektionsschicht mit je 12,5 nm Dicke zeigte eine leichte Leistungssteigerung im Vergleich zur Verwendung einer $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg Lo-

chinjektionsschicht mit 25 nm Dicke. Eine Variation der p-Übergitter-Zusammensetzung ermöglichte die Identifikation von parasitären Rekombinationsmechanismen innerhalb des p-Übergitters. Durch eine Kombination aus Elektrolumineszenz-, Photolumineszenz- und Kathodolumineszenzmessungen wurden diese anhand ihrer energetischen Position auf Übergänge vom Leitungsband und von Gruppe-III-Vakanzen zum neutralen Mg-Akzeptor zurückgeführt. Durch eine Reduktion der Mg-Dotierung auf einen Gasphasenanteil $Cp_2Mg/III < 2{,}5\%$ innerhalb der Lochinjektionsschicht sowie des AlGaN:Mg-Übergitters konnte die QW-Emissionsleistung gesteigerten werden. Dieser Effekt wurde auf Selbstkompensationeffekte der Mg-Akzeptoren und damit geringere Lochinjektion bei gleichzeitig gesteigertem Elektronenleckstrom für hohe Mg-Konzentrationen zurückgeführt. Für die Verwendung einer $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$:Mg Lochinjektionsschicht in Kombination mit einem $Al_xGa_{1-x}N$:Mg/$Al_yGa_{1-y}N$:Mg Übergitter ($x = 0{,}35$, $y = 0{,}19$) mit je 2,5 nm Schichtdicke bei 30 Perioden konnte eine maximale QW-Emissionsleistung von 7,4 µW bei 20 mA ($Cp_2Mg/III = 2\%$) erzielt werden. Zudem wurden Ansätze zur weiteren Steigerung der Injektionseffizienz vorgestellt. Es zeigte sich, dass Sauerstoff innerhalb des Epitaxieprozesses zwingend vermieden werden muss, um hohe QW-Emissionsleistungen zu erzielen. Des Weiteren zeigte die Verwendung eines kurzperiodischen $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Mg/$Al_{0,6}Ga_{0,4}N$:Mg Übergitters mit je 0,9 nm Schichtdicke einen deutlichen Einfluss auf die QW-Emissionsleistung aufgrund gesteigerter Injektionseffizienz. Eine maximale QW-Emissionsleistung einer 233 nm LED von 15,3 µW bei 20 mA konnte erreicht werden.

Für die Verwendung von UV LEDs innerhalb eines Gasdetektions-Prototypen ist es erforderlich, Emission mit einer Wellenlänge von 226 nm mit möglichst maximaler Leistung zu erzeugen. Dazu wurde der Einfluss der Emissionswellenlänge auf den spektralen Anteil bei 226 nm untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass eine Verschiebung der Emissionswellenlänge zu Werten unterhalb von 232 nm in einem deutlichen Einbruch der spektralen Leistungsdichte bei 226 nm resultiert. Die Ursache für dieses Verhalten konnte teilweise in einer Änderung der optischen Polarisation des Lichts sowie in Absorptionsprozessen innerhalb der LED-Heterostruktur identifiziert werden, wodurch die Extraktionseffizienz der LEDs reduziert wird. Ein großer Teil des Leistungsverlustes liegt jedoch in einer reduzierten Injektionseffizienz für kürzere Wellenlänge begründet. Eine maximale spektrale Leistungsdichte bei 226 nm von 218 nW/nm bei 20 mA konnte für LEDs mit einer Emissionswellenlänge von 232 nm erzielt werden. Untersuchungen der Kontaktgröße zeigten maximale Emissionsleistungen für 0,1 mm^2 große p-Kontakte. Die Implementierung dieser LEDs innerhalb eines Gasdetekions-Protypen in Freistrahlgeometrie unter Verwendung eines 226 nm Bandpassfilters mit 2 nm Halbwertsbreite wurde umgesetzt und das Funktionsprinzip in einem Testzyklus mit Stickoxidkonzentrationen zwischen 200 ppm und 2 ppm demonstriert.

Literaturverzeichnis

[1] H. Amano, *III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices*, Band 18 von *Series on Semiconductor Science and Technology*, Kapitel 1, B. Gil, Editor, Oxford University Press, (2013).

[2] Pressemitteilung der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/press.html, (07.10.2014).

[3] M. Kneissl, *III-Nitride Ultraviolet Emitters - Technology and Applications*, Band 227 von *Springer Series in Material Science*, Kapitel 1, M. Kneissl, J. Rass, Editoren, Springer International Publishing, (2016).

[4] M. Schreiner, J. Martínez-Abaigar, J. Glaab, M. Jansen, *UV-B Induced Secondary Plant Metabolites*, Optik & Photonik **9**, 34 (2014).

[5] S. R. Feldman, B. G. Mellen, T. S. Housman, R. E. Fitzpatrick, R. G. Geronemus, P. M. Friedman, D. B. Vasily, W. L. Morison, *Efficacy of the 308-nm excimer laser for treatment of psoriasis: Results of a multicenter study*, Journal of the American Academy of Dermatology **46**, 900 (2002).

[6] Z. Xu, B. M. Sadler, *Ultraviolet Communications: Potential and State-Of-The-Art*, IEEE Communications Magazine **46**, 67 (2008).

[7] K.-X. Sun, B. Allard, S. Buchman, S. Williams, R. L. Byer, *LED deep UV source for charge management of gravitational reference sensors*, Classical and Quantum Gravity **23**, 141 (2006).

[8] J. Camp, J. Conklin, J. Livas, W. Klipstein, K. McKenzie, G. Mueller, J. Mueller, J. Thorpe, *A Technology Developement Roadmap for a Future Gravitational-Wave Mission*, NASA Technology Developement Roadmap , 440 (2013).

[9] M. A. Würtele, T. Kolbe, A. Külberg, M. Lipsz, M. Weyers, M. Kneissl, M. Jekel, *Application of GaN-based ultraviolet-C light emitting diodese - UV LEDs - for water disinfection*, Water Research **45**, 1481 (2011).

[10] J. Hodgkinson, R. P. Tatam, *Optical gas sensing: a review*, Measurement Science and Technology **24**, 012004 (2013).

[11] M. Degner, H. Ewald, *III-Nitride Ultraviolet Emitters - Technology and Applications*, Band 227 von *Springer Series in Material Science*, Kapitel 12, M. Kneissl, J. Rass, Editoren, Springer International Publishing Switzerland, (2016).

[12] G. Dooly, C. Fitzpatrick, E. Lewis, *Deep UV based DOAS system for the monitoring of nitric oxide using ratiometric separation techniques*, Sensors and Actuators B: Chemical **134**, 317 (2008).

[13] J. Mellqvist, H. Axelsson, A. Rosén, *DOAS for flue gas monitoring - III. In-situ monitoring of sulfur dioxide, nitrogen monoxide and ammonia*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **56**, 225 (1996).

[14] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation*, Kapitel 2, J. Piprek, Editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2007).

[15] A. Kakanakova-Georgieva, D. Nilsson, E. Janzén, *High-quality AlN layers grown by hot-wall MOCVD at reduced temperatures*, Journal of Crystal Growth **338**, 52 (2012).

[16] Z. Chen, S. Newman, D. Brown, R. Chung, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars, S. Nakamura, *High quality AlN grown on SiC by metal organic chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **93**, 191906 (2008).

[17] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, O. Contreras, F. Bertram, T. Riemann, A. Reiher, M. Kunze, I. Daumiller, A. Krtschil, A. Diez, A. Kaluza, A. Modlich, M. Kamp, J. Christen, F. A. Ponce, E. Kohn, A. Krost, *MOVPE growth of GaN on Si(111) substrates*, Journal of Crystal Growth **248**, 556 (2003), Proceedings of the eleventh international conference on Metalorga nic Vapor Phase Epitaxy.

[18] S. K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pompe, J. S. Speck, *Modeling of Threading Dislocation Reduction in Growing GaN Layers*, Physica Status Solidi (a) **179**, 125 (2000).

[19] M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N. M. Johnson, M. Weyers, *Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology*, Semiconductor Science and Technology **26**, 014036 (2011).

[20] C. Reich, M. Guttmann, M. Feneberg, T. Wernicke, F. Mehnke, C. Kuhn, J. Rass, M. Lapeyrade, S. Einfeldt, A. Knauer, V. Kueller, M. Weyers, R. Goldhahn, M. Kneissl, *Strongly transverse-electric-polarized emission from deep ultraviolet AlGaN quantum well light emitting diodes*, Applied Physics Letters **107**, 142101 (2015).

[21] N. Lobo Ploch, *Chip design for high efficiency III-nitride based ultraviolet light emitting diodes with enhanced light extraction*, Dissertation, Technische Universität Berlin, (2015).

[22] S. L. Chuang, C. S. Chang, $k \cdot p$ *method for strained wurtzite semiconductors*, Physical Review B **54**, 2491 (1996).

[23] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, Physical Review B **56**, R10024 (1997).

[24] O. Ambacher, R. Dimitrov, M. Stutzmann, B.E. Foutz, M.J. Murphy, J.A. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Chumbes, B. Green, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, L.F. Eastman, *Role of Spontaneous and Piezoelectric Polarization Induced Effects in Group-III Nitride Based Heterostructures and Devices*, Physica Status Solidi (b) **216**, 381 (1999).

[25] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, C. A. Burrus, *Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect*, Physical Review Letters **53**, 2173 (1984).

[26] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, Kapitel 4, Cambridge University Press, 2 Auflage, (2006).

[27] S. Y. Karpov, Y. N. Makarov, *Dislocation effect on light emission efficiency in gallium nitride*, Applied Physics Letters **81**, 4721 (2002).

[28] C. Netzel, *Strahlende und nichtstrahlende Rekombination in GaInN/GaN Quantenfilmen*, Dissertation, Technische Universität Carolo Wilhelmina zu Braunschweig, (2007).

[29] Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, S. Nakamura, *Recombination dynamics of localized excitons in $In_{0.20}Ga_{0.80}N$-$In_{0.05}Ga_{0.95}N$ multiple quantum wells*, Physical Review B **55**, R1938 (1997).

[30] A. Hangleiter, F. Hitzel, C. Netzel, D. Fuhrmann, U. Rossow, G. Ade, P. Hinze, *Suppression of Nonradiative Recombination by V-Shaped Pits in GaInN/GaN Quantum Wells Produces a Large Increase in the Light Emission Efficiency*, Physical Review Letters **95**, 127402 (2005).

[31] S. Sumiya, Y. Zhu, J. Zhang, K. Kosaka, M. Miyoshi, T. Shibata, M. Tanaka, T. Egawa, *AlGaN-Based Deep Ultraviolet Light-Emitting Diodes Grown on Epitaxial AlN/Sapphire Templates*, Japanese Journal of Applied Physics **47**, 43 (2008).

[32] J. C. Zhang, Y. H. Zhu, T. Egawa, S. Sumiya, M. Miyoshi, M. Tanaka, *Suppression of the subband parasitic peak by 1nm i-AlN interlayer in AlGaN deep ultraviolet light-emitting diodes*, Applied Physics Letters **93**, 131117 (2008).

[33] T. Kolbe, F. Mehnke, M. Guttmann, C. Kuhn, J. Rass, T. Wernicke, M. Kneissl, *Improved injection efficiency in 290 nm light emitting diodes with Al(Ga)N electron blocking heterostructure*, Applied Physics Letters **103**, 031109 (2013).

[34] H. Hirayama, Y. Tsukada, M. Maeda, N. Kamata, *Marked Enhancement in the Efficiency of Deep-Ultraviolet AlGaN Light-Emitting Diodes by Using a Multiquantum-Barrier Electron Blocking Layer*, Applied Physics Express **3**, 031002 (2010).

[35] J. Piprek, Z. M. Simon Li, *Origin of InGaN light-emitting diode efficiency improvements using chirped AlGaN multi-quantum barriers*, Applied Physics Letters **102**, 023510 (2013).

[36] T.-H. Wang, J.-L. Xu, X.-D. Wang, *Efficiency improvement of light-emitting diodes with a developed electron blocking layer structure and its optimization*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **47**, 51 (2013).

[37] F. Mehnke, M. Guttmann, J. Enslin, C. Kuhn, C. Reich, J. Jordan, S. Kapanke, A. Knauer, M. Lapeyrade, U. Zeimer, H. Krüger, M. Rabe, S. Einfeldt, T. Wernicke, H. Ewald, M. Weyers, M. Kneissl, *Gas Sensing of Nitrogen Oxide Utilizing Spectrally Pure Deep UV LEDs*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **23**, 2000108 (2017).

[38] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, *Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films*, Japanese Journal of Applied Physics **31**, 1258 (1992).

[39] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, *Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films*, Japanese Journal of Applied Physics **31**, L139 (1992).

[40] M. L. Nakarmi, N. Nepal, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Photoluminescence studies of impurity transitions in Mg-doped AlGaN alloys*, Applied Physics Letters **94**, 091903 (2009).

[41] T. Tanaka, A. Watanabe, H. Amano, Y. Kobayashi, I. Akasaki, S. Yamazaki, M. Koike, *p-type conduction in Mg-doped GaN and $Al_{0.08}Ga_{0.92}N$ grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Applied Physics Letters **65**, 593 (1994).

[42] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, R. A. Street, *Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **68**, 667 (1996).

[43] K.-B. Nam, M.-L. Nakarmi, J. Li, J.-Y. Lin, H.-X. Jiang, *Mg acceptor level in AlN probed by deep ultraviolet photoluminescence*, Applied Physics Letters **83**, 878 (2003).

[44] J. Li, T.-N. Oder, M.-L. Nakarmi, J.-Y. Lin, H.-X. Jiang, *Optical and electrical properties of Mg-doped p-type $Al_xGa_{1-x}N$*, Applied Physics Letters **80**, 1210 (2002).

[45] M.-L. Nakarmi, K.-H. Kim, M. Khizar, Z.-Y. Fan, J.-Y. Lin, H.-X. Jiang, *Electrical and optical properties of Mg-doped $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ alloys*, Applied Physics Letters **86**, 092108 (2005).

[46] I.-D. Goepfert, E. F. Schubert, A. Osinsky, P.-E. Norris, *Demonstration of efficient p-type doping in $Al_xGa_{1-x}N$/GaN superlattice structures*, Electronics Letters **35**, 1109 (1999).

[47] P. Kozodoy, M. Hansen, S.-P. DenBaars, U.-K. Mishra, *Enhanced Mg doping efficiency in $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$/GaN superlattices*, Applied Physics Letters **74**, 3681 (1999).

[48] A.-A. Allerman, M.-H. Crawford, M--A. Miller, S.-R. Lee, *Growth and characterization of Mg-doped AlGaN-AlN short-period superlattices for deep-UV optoelectronic devices*, Journal of Crystal Growth **312**, 756 (2010).

[49] B. Cheng, S. Choi, J. E. Northrup, Z. Yang, C. Knollenberg, M. Teepe, T. Wunderer, C. L. Chua, N. M. Johnson, *Enhanced vertical and lateral hole transport in high aluminum-containing AlGaN for deep ultraviolet light emitters*, Applied Physics Letters **102**, 231106 (2013).

[50] R. Ishii, A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, A. A. Yamaguchi, *All deformation potentials in GaN determined by reflectance spectroscopy under uniaxial stress: Definite breakdown of the quasicubic approximation*, Physical Review B **81**, 155202 (2010).

[51] M. Feneberg, M. F. Romero, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, B. Neuschl, K. Thonke, M. Bickermann, R. Goldhahn, *Anisotropic absorption and emission of bulk* $(1\bar{1}00)$ *AlN*, Physical Review B **87**, 235209 (2013).

[52] R. G. Banal, M. Funato, Y. Kawakami, *Optical anisotropy in [0001]-oriented* $Al_xGa_{1-x}N/AlN$ *quantum wells* ($x > 0.69$), Physical Review B **79**, 121308R (2009).

[53] M. Bickermann, B. M. Epelbaum, O. Filip, P. Heimann, S. Nagata, A. Winnacker, *UV transparent single-crystalline bulk AlN substrates*, Physica Status Solidi (c) **7**, 21 (2010).

[54] M. R. Krames, M. Ochiai-Holcomb, G. E. Höfler, C. Carter-Coman, E. I. Chen, I.-H. Tan, P. Grillot, N. F. Gardner, H. C. Chui, J.-W. Huang, S. A. Stockman, F. A. Kish, M. G. Craford, T. S. Tan, C. P. Kocot, M. Hueschen, J. Posselt, B. Loh, G. Sasser, D. Collins, *High-power truncated-inverted-pyramid* $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P/GaP$ *light-emitting diodes exhibiting* $> 50\%$ *external quantum efficiency*, Applied Physics Letters **75**, 2365 (1999).

[55] A. I. Zhmakin, *Enhancement of light extraction from light emitting diodes*, Physics Reports **498**, 189 (2011).

[56] N. Lobo Ploch, H. Rodriguez, C. Stölmacker, M. Hoppe, M. Lapeyrade, J. Stellmach, F. Mehnke, T. Wernicke, A. Knauer, V. Kueller, M. Weyers, S. Einfeldt, M. Kneissl, *Effective Thermal Management in Ultraviolet Light-Emitting Diodes With Micro-LED Arrays*, IEEE Transactions on Electron Devices **60**, 782 (2013).

[57] T. Webb, *3×2FT system Manual*, Thomas Swan Scientific Equipment Ltd., Anderson Road, Buckingway Buisness Park, Swavesey, Cambridge, CB4 5FQ, United Kingdom, Auflage 01/2007 rev 1.3, (2007).

[58] J. R. Creighton, G. T. Wang, W. G. Breiland, M. E. Coltrin, *Nature of the parasitic chemistry during AlGaInN OMVPE*, Journal of Crystal Growth **261**, 204 (2004).

[59] U. W. Pohl, *Epitaxy of Semiconductors*, Kapitel 5, Graduate Texts in Physics, Springer-Verlag, (2013).

[60] N. Grandjean, J. Massies, F. Semond, S. Y. Karpov, R. A. Talalaev, *GaN evaporation in molecular-beam epitaxy environment*, Applied Physics Letters **74**, 1854 (1999).

[61] K. Bellmann, F. Tabataba-Vakili, T. Wernicke, A. Strittmatter, G. Callsen, A. Hoffmann, M. Kneissl, *Desorption induced GaN quantum dots on (0001) AlN by MOVPE*, Physica Status Solidi (RRL) **9**, 526 (2015).

[62] J. Stellmach, M. Pristovsek, Ö. Savaş, J. Schlegel, E. V. Yakovlev, M. Kneissl, *High aluminum content and high growth rates of AlGaN in a close-coupled showerhead MOVPE reactor*, Journal of Crystal Growth **315**, 229 (2011).

[63] V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik, *Density functional theoretical study of surface structure and adatom kinetics for wurtzite AlN*, Journal of Applied Physics **105**, 084902 (2009).

[64] U. Zeimer, V. Kueller, A. Knauer, M. Weyers, M. Kneissl, *High quality AlGaN grown on ELO AlN/sapphire templates*, Journal of Crystal Growth **377**, 32 (2013).

[65] LayTec GmbH, Helmholzstraße 13-14, 10587 Berlin, Germany, *EpiCurve TT for Aixtron Close Coupled Showerhead MOCVD systems Manual*, (2006).

[66] PANalytical B.V., Lelyweg 1, 7602 EA Almelo, The Netherlands, www. panalytical.com.

[67] M. De Graef, M. E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry*, Kapitel 6, Cambridge University Press, (2007).

[68] M. Schuster, P. O. Gervais, B. Jobst, W. Hösler, R. Averbeck, H. Riechert, A. Iberl, R. Stömmer, *Determination of the chemical composition of distorted InGaN/GaN heterostructures from x-ray diffraction data*, Journal of Physics D: Applied Physics **32**, A56 (1999).

[69] A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, *Elastic constants of gallium nitride*, Journal of Applied Physics **79**, 3343 (1996).

[70] L. E. McNeil, M. Grimsditch, R. H. French, *Vibrational Spectroscopy of Aluminum Nitride*, Journal of the American Ceramic Society **76**, 1132 (1993).

[71] M. von Laue, *Röntgenstrahl-Interferenzen*, Kapitel 4, Akademische Verlagsgesellschaften m.b.H., 3 Auflage, (1960).

[72] T. Böttcher, *Heteroepitaxy of Group-III NNitride for the Application in Laser Diodes*, Dissertation, Universität Bremen, (2002).

[73] C. G. Dunn, E. F. Koch, *Comparison of dislocation densities of primary and secondary recrystallization grains of Si-Fe**, Acta Metallurgica **5**, 548 (1957).

[74] P. Kidd, *XRD of gallium nitride and related compounds: strain, composition and layer thickness*, PANalytical.

[75] Shimadzu Corporation, 1, Nishinokyo-Kuwabaracho, Nakagyo-ku, Kyoto 604, Japan, *Shimadzu Recording Spectrophotometer UV-260 Manual*.

[76] M. Lapeyrade, A. Muhin, S. Einfeldt, U. Zeimer, A. Mogilatenko, M. Weyers, M. Kneissl, *Electrical properties and microstructure of vanadium-based contacts on ICP plasma etched n-type AlGaN:Si and GaN:Si surfaces*, Semiconductor Science and Technology **28**, 125015 (2013).

[77] Q. Z. Liu, L. L. Lau, *A review of the metal-GaN contact technology*, Solid-State Electronics **42**, 677 (1998).

[78] J. O. Song, J.-S. Ha, T.-Y. Seong, *Ohmi-contact technology for GaN-based light emitting diodes: role of p-type contact*, IEEE Transactions on Electron Devices **57**, 42 (2010).

[79] *SCHOTT Deep UV-200 Silicone Adhesive*, Schott North America, Inc., http://www.us.schott.com/english/download/, 2013.

[80] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, Kapitel 12, Springer-Verlag, 7 Auflage, (2009).

[81] KITEC microelectronic technologie GmbH, Erdinger Straße 15a, 85457 Woerth-Hoerlkofen, Germany, www.kitec.de, *M-RES 2000 Non Destructive - Non Contact Resistivity Measurement.*

[82] J. Krupka, *Contactless methods of conductivity and sheet resistance measurement for semiconductors, conductors and superconductors*, Measurement Science and Technology **24**, 062001 (2013).

[83] G. L. Miller, D. A. H. Robinson, J. D. Wiley, *Contactless measurement of semiconductor conductivity by radio frequency free carrier power absorption*, Review of Scientific Instruments **47**, 799 (1976).

[84] L. J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Research Reports **13**, 1 (1958).

[85] M. L. Nakarmi, K. H. Kim, K. Zhu, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Transport properties of highly conductive n-type Al-rich $Al_xGa_{1-x}N$ ($x \geq 0.7$)*, Applied Physics Letters **85**, 3769 (2004).

[86] E. F. Schubert, *Physical Foundations of Solid-State Devices*, Kapitel 14, Rensselaer Polytechnic Institute, (2009).

[87] V. Bougrov, M. Levinshtein, S. Rumyantsev, A. Zubrilov, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, Kapitel 1, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur, Editoren, John Wiley and Sons, Inc., (2001).

[88] Y.-N. Xu, W. Y. Ching, *Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals*, Physical Review B **48**, 4335 (1993).

[89] J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Kapitel 1, John Wiley and Sons, Inc., 2 Auflage, (2007).

[90] P. Zeeman, *The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance*, Nature **55**, 347 (1897).

[91] X. T. Trinh, *Electron Paramagnetic Resonance Studies of Point Defects in AlGaN and SiC*, Dissertation, Linköpings Universitet, (2015).

[92] L. Silvestri, K. Dunn, S. Prawer, F. Ladouceur, *Hybrid functional study of Si and O donors in wurtzite AlN*, Applied Physics Letters **99**, 122109 (2011).

[93] X. T. Trinh, D. Nilsson, I. G. Ivanov, E. Janzén, A. Kakanakova-Georgieva, N. T. Son, *Stable and metastable Si negative-U centers in AlGaN and AlN*, Applied Physics Letters **105**, 162106 (2014).

[94] P. W. Anderson, *Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors*, Physical Review Letters **34**, 953 (1975).

[95] D. Adler, E. J. Yoffa, *Electronic Structure of Amorphous Semiconductors*, Physical Review Letters **36**, 1197 (1976).

[96] D. C. Look, *Statistics of multicharge centers in semiconductors: Applications*, Physical Review B **24**, 5852 (1981).

[97] W. A. Harrison, *Elementary Electronic Structure*, Kapitel 6, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (1999).

[98] Y. Goldberg, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, Kapitel 5, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur, Editoren, John Wiley and Sons, Inc., (2001).

[99] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, Journal of Applied Physics **94**, 3675 (2003).

[100] O. Reentilä, F. Brunner, A. Knauer, A. Mogilatenko, W. Neumann, H. Protzmann, M. Heuken, M. Kneissl, M. Weyers, G. Tränkle, *Effect of AlN nucleation layer growth on AlN material quality*, Journal of Crystal Growth **310**, 4932 (2008).

[101] V. Kueller, A. Knauer, F. Brunner, U. Zeimer, H. Rodriguez, M. Kneissl, M. Weyers, *Growth of AlGaN and AlN on patterned AlN/sapphire templates*, Journal of Crystal Growth **315**, 200 (2011).

[102] V. Küller, *Versetzungsreduzierte AlN- und AlGaN-Schichten als Basis für UV LEDs*, Dissertation, Technische Universität Berlin, (2014).

[103] A. Mogilatenko, V. Kueller, A. Knauer, J. Jeschke, U. Zeimer, M. Weyers, G. Tränkle, *Defect analysis in AlGaN layers on AlN templates obtained by epitaxial lateral overgrowth*, Journal of Crystal Growth **402**, 222 (2014).

[104] M. A. G. Halliwell, S. J. Chua, *Determining substrate orientation using a high-resolution diffractometer*, Journal of Crystal Growth **192**, 456 (1998).

[105] A. Knauer, A. Mogilatenko, S. Hagedorn, J. Enslin, T. Wernicke, M. Kneissl, M. Weyers, *Correlation of sapphire off-cut and reduction of defect density in MOVPE grown AlN*, Physica Status Solidi (b) **253**, 1228 (2016).

[106] V. Kueller, A. Knauer, U. Zeimer, H. Rodriguez, A. Mogilatenko, M. Kneissl, M. Weyers, *(Al,Ga)N overgrowth over AlN ridges oriented in [11$\bar{2}$0] and [1$\bar{1}$00] direction*, Physica Status Solidi (c) **8**, 2022 (2011).

[107] F. Mehnke, T. Wernicke, H. Pingel, C. Kuhn, C. Reich, V. Kueller, A. Knauer, M. Lapeyrade, M. Weyers, M. Kneissl, *Highly conductive n-$Al_xGa_{1-x}N$ layers with aluminum mole fractions above 80%*, Applied Physics Letters **103**, 212109 (2013).

[108] F. Mehnke, X. T. Trinh, H. Pingel, T. Wernicke, E Janzén, N. T. Son, M. Kneissl, *Electronic properties of Si-doped $Al_xGa_{1-x}N$ with aluminum mole fractions above 80%*, Journal of Applied Physics **120**, 145702 (2016).

[109] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *An aluminum nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nm*, Nature **441**, 325 (2006).

[110] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *Electrical conduction properties of n-type Si-doped AlN with high electron mobility ($>100\,cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}$*, Applied Physics Letters **85**, 4672 (2004).

[111] K. Zhu, M. L. Nakarmi, K. H. Kim, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Silicon doping dependence of highly conductive n-type $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$*, Applied Physics Letters **85**, 4669 (2004).

[112] R. Collazo, S. Mita, J. Xie, A. Rice, J. Tweedie, R. Dalmau, Z. Sitar, *Progress on n-type doping of AlGaN alloys on AlN single crystal substrates for UV optoelectronic applications*, Physica Status Solidi (c) **8**, 2031 (2011).

[113] Y. Taniyasu, M. Kasu, N. Kobayashi, *Intentional control of n-type conduction for Si-doped AlN and $Al_xGa_{1-x}N$ ($0.42 \leq x < 1$)*, Applied Physics Letters **81**, 1255 (2002).

[114] G. Kusch, F. Mehnke, J. Enslin, P. R. Edwards, T. Wernicke, M. Kneissl, R. W. Martin, *Analysis of doping concentration and composition in wide bandgap AlGaN:Si by wavelength dispersive X-ray spectroscopy*, Semiconductor Science and Technology **32**, 035020 (2017).

[115] G. Kusch, *Characterization of low conductivity wide band gap semiconductors*, Dissertation, University of Strathclyde, (2016).

[116] Evans Analytical Group, 4747 Executive Drive, Suite 700 San Diego, CA 92121, United States of America, www.eag.com.

[117] RTG Mikroanalyse GmbH Berlin, Schwarzschildstr. 1, 12489 Berlin, Germany, www.rtg-berlin.de.

[118] G. Kusch, M. Nouf-Allehiani, F. Mehnke, C. Kuhn, P. R. Edwards, T. Wernicke, A. Knauer, V. Kueller, G. Naresh-Kumar, M. Weyers, M. Kneissl, C. Trager-Cowan, R. W. Martin, *Spatial clustering of defect luminescence centers in Si-doped low resistivity $Al_{0.82}Ga_{0.18}N$*, Applied Physics Letters **107**, 072103 (2015).

[119] I. Bryan, Z. Bryan, S. Mita, A. Rice, J. Tweedie, R. Collazo, Z. Sitar, *Surface kinetics in AlN growth: A universal model for the control of surface morphology in III-nitrides*, Journal of Crystal Growth **438**, 81 (2016).

[120] F. Brunner, A. Mogilatenko, A. Knauer, M. Weyers, J.-T. Zettler, *Analysis of doping induced wafer bow during GaN:Si growth on sapphire*, Journal of Applied Physics **112**, 033503 (2012).

[121] K. Forghani, L. Schade, U. T. Schwarz, F. Lipski, O. Klein, U. Kaiser, F. Scholz, *Strain and defects in Si-doped (Al)GaN epitaxial layers*, Journal of Applied Physics **112**, 093102 (2012).

[122] C. G. Van de Walle, C. Stampfl, J. Neugebauer, M. D. McCluskey, N. M. Johnson, *Doping of AlGaN alloys*, in *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, Band 4S1, Seite G10.4, (1999).

[123] B. E. Gaddy, Z. Bryan, I. Bryan, R. Kirste, J. Xie, R. Dalmau, B. Moody, Y. Kumagai, T. Nagashima, Y. Kubota, T. Kinoshita, A. Koukitu, Z. Sitar, R. Collazo, D. L. Irving, *Vacancy compensation and related donor-acceptor pair recombination in bulk AlN*, Applied Physics Letters **103**, 161901 (2013).

[124] T. Mattila, R. M. Nieminen, *Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN*, Physical Review B **55**, 9571 (1997).

[125] J. Oila, J. Kivioja, V. Ranki, K. Saarinen, D. C. Look, R. J. Molnar, S. S. Park, S. K. Lee, J. Y. Han, *Ga vacancies as dominant intrinsic acceptors in GaN grown by hydride vapor phase epitaxy*, Applied Physics Letters **82**, 3433 (2003).

[126] D. F. Hevia, C. Stampfl, F. Viñes, F. Illas, *Microscopic origin of n-type behavior in Si-doped AlN*, Physical Review B **88**, 085202 (2013).

[127] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, *Doping of $Al_xGa_{1-x}N$*, Applied Physics Letters **72**, 459 (1998).

[128] M. D. McCluskey, N. M. Johnson, C. G. Van de Walle, D. P. Bour, M. Kneissl, W. Walukiewicz, *Metastability of oxygen donors in AlGaN*, Physical Review Letters **80**, 4008 (1998).

[129] X. T. Trinh, D. Nilsson, I. G. Ivanov, E. Janzén, A. Kakanakova-Georgieva, N. T. Son, *Negative-U behavior of the Si donor in $Al_{0.77}Ga_{0.23}N$*, Applied Physics Letters **103**, 042101 (2013).

[130] Z. Bryan, I. Bryan, B. E. Gaddy, P. Reddy, L. Hussey, M. Bobea, W. Guo, M. Hoffmann, R. Kirste, J. Tweedie, M. Gerhold, D. L. Irving, Z. Sitar, R. Collazo, *Fermi level control of compensating point defects during metalorganic chemical vapor deposition growth of Si-doped AlGaN*, Applied Physics Letters **105**, 222101 (2014).

[131] T. Nishida, H. Saito, N. Kobayashi, *Milliwatt operation of AlGaN-based single-quantum-well light emitting diode in the ultraviolet region*, Applied Physics Letters **78**, 3927 (2001).

[132] T. Kolbe, *Einfluss des Heterostrukturdesigns auf die Effzienz und die optische Polarisation von (In)AlGaN-basierten Leuchtdioden im ultravioletten Spektralbereich*, Dissertation, Technische Universität Berlin, (2012).

[133] S. Lahmann, F. Hitzel, U. Rossow, A. Hangleiter, *Analysis of quantum efficiency of high brightness GaInN/GaN quantum wells*, Physica Status Solidi (c) **0**, 2202 (2003).

[134] M. Martens, F. Mehnke, C. Kuhn, C. Reich, V. Kueller, A. Knauer, C. Netzel, C. Hartmann, J. Wollweber, J. Rass, T. Wernicke, M. Bickermann, M. Weyers, M. Kneissl, *Performance Characteristics of UV-C AlGaN-Based Lasers Grown on Sapphire and Bulk AlN Substrates*, IEEE Photonics Technology Letters **26**, 342 (2014).

[135] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, S. Nakamura, *Luminescences from localized states in InGaN epilayers*, Applied Physics Letters **70**, 2822 (1997).

[136] S. H. Park, S. L. Chuang, *Spontaneous polarization eeffect in wurtzite GaN/AlGaN quantum wells and comparison with experiment*, Applied Physics Letters **76**, 1981 (2000).

[137] F. Mehnke, C. Kuhn, M. Guttmann, C. Reich, T. Kolbe, V. Kueller, A. Knauer, M. Lapeyrade, S. Einfeldt, J. Rass, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Efficient charge carrier injection into sub-250 nm AlGaN multiple quantum well light emitting diodes*, Applied Physics Letters **105**, 051113 (2014).

[138] N. Nepal, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Photoluminescence studies of impurity transitions in AlGaN alloys*, Applied Physics Letters **89**, 092107 (2006).

[139] R. Gutt, K. Köhler, J. Wiegert, L. Kirste, T. Passow, J. Wagner, *Controlling the Mg doping profile in MOVPE-grown GaN/$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ light-emitting diodes*, Physica Status Solidi (c) **8**, 2072 (2011).

[140] STR Group, Inc., Engels av. 27, 194156, St.-Petersburg, Russia, www.str-soft.com.

[141] F. Mehnke, C. Kuhn, J. Stellmach, T. Kolbe, N. Lobo-Ploch, J. Rass, M.-A. Rothe, C. Reich, N. Ledentsov Jr., M. Pristovsek, T. Wernicke, M. Kneissl, *Effect of heterostructure design on carrier injection and emission characteristics of 295 nm light emitting diodes*, Journal of Applied Physics **117**, 195704 (2015).

[142] T. Kolbe, J. Stellmach, F. Mehnke, M.-A. Rothe, V. Kueller, A. Knauer, S. Einfeldt, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Efficient carrier-injection and electron-confinement in UV-B light-emitting diodes*, Physica Status Solidi (a) **213**, 210 (2016).

[143] M. Leroux, P. Vennéguès, S. Dalmasso, M. Benaissa, E. Feltin, P. de Mierry, B. Beaumont, B. Damilano, N. Grandjean, P. Gibart, *Structural Defects and*

Relation with Optoelectronic Properties in Highly Mg-Doped GaN, Physica Status Solidi (a) **192**, 394 (2002).

[144] P. Vennéguès, M. Leroux, S. Dalmasso, M. Benaissa, P. De Mierry, P. Lorenzini, B. Damilano, B. Beaumont, J. Massies, P. Gibart, *Atomic structure of pyramidal defects in Mg-doped GaN*, Physical Review B **68**, 235214 (2003).

[145] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, M. Maier, *Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN:Mg layers*, Physical Review B **62**, 10867 (2000).

[146] J. F. Muth, J. D. Brown, M. A. L. Johnson, Z. Yu, R. M. Kolbas, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, *Absorption coefficient and refractive index of GaN, AlN and AlGaN alloys*, in *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, Band 4S1, Seite G5.2, (1999).

[147] M. A. Reshchikov, H. Morkoç, *Luminescence properties of defects in GaN*, Journal of Applied Physics **97**, 061301 (2005).

[148] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Deep impurity transitions involving cation vacancies and complexes in AlGaN alloys*, Applied Physics Letters **86**, 222108 (2005).

[149] M. Imura, N. Kato, N. Okada, K. Balakrishnen, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Takagi, A. Bandoh, *Mg-doped high-quality $Al_xGa_{1-x}N$ (x=0-1) grown by high-temperature metal-organic vapor phase epitaxy*, Physica Status Solidi (c) **4**, 2502 (2007).

[150] M. Lapeyrade, F. Eberspach, J. Glaab, N. Lobo-Ploch, C. Reich, C. Kuhn, M. Guttmann, T. Wernicke, F. Mehnke, S. Einfeldt, A. Knauer, M. Weyers, M. Kneissl, *Current spreading in UV-C LEDs emitting at 235 nm*, in *SPIE Proceedings*, Band 9363, Seiten 93631P–1, (2015).

[151] M. Martens, C. Kuhn, E. Ziffer, T. Simoneit, V. Kueller, A. Knauer, J. Rass, T. Wernicke, E. Einfeldt, M. Weyers, M. Kneissl, *Low absorption loss p-AlGaN superlattice cladding layer for current-injection deep ultraviolet laser diodes*, Applied Physics Letters **108**, 151108 (2016).

[152] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, C. G. Van de Walle, *Origins of optical absorption and emission lines in AlN*, Applied Physics Letters **105**, 111104 (2014).

[153] J. E. Northrup, C. L. Chua, Z. Yang, T. Wunderer, M. Kneissl, N. M. Johnson, T. Kolbe, *Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGaN/AlN quantum wells*, Applied Physics Letters **100**, 021101 (2012).

[154] J. Glaab, C. Ploch, R. Kelz, C. Stölmacker, M. Lapeyrade, N. Lobo-Ploch, J. Rass, T. Kolbe, S. Einfeldt, F. Mehnke, C. Kuhn, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Temperature induced degradation of InAlGaN multiple-quantum well UV-B LEDs*, in *MRS Symposium*, Band 1792, Seite 2102646, (2015).

[155] J. Glaab, C. Ploch, R. Kelz, C. Stölmacker, M. Lapeyrade, N. Lobo-Ploch, J. Rass, T. Kolbe, S. Einfeldt, F. Mehnke, C. Kuhn, T. Wernicke, M. Weyers, M. Kneissl, *Degradation of (InAlGa)N-based UV-B light emitting diodes stressed by current and temperature*, Journal of Applied Physics **118**, 094504 (2015).

[156] M. Degner, N. Damaschke, H. Ewald, E. Lewis, *High Resolution LED-Spectroscopy for Sensor Application in Harsch Environment*, in *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)*, Seite 1382, (2010).

Anhang A: Abbildungsverzeichnis

1.1 Anwendungsgebiete AlGaN-basierter UV LEDs 2

2.1 Banddiagramm mit und ohne QCSE für verschiedene QW-Dicken 7
2.2 IQE in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte 8
2.3 Bandstruktursimulation einer 235 nm LED 9
2.4 Schematische Heterostruktur einer UVC LED 13

3.1 Kalibrierung der Absorptionskante 20
3.2 Emissionsverteilung eines In-Punktes 21
3.3 Aufspaltung eines elektronischen Zustands im Magnetfeld 24
3.4 Gitterkonfiguration von Silizium in AlGaN 25
3.5 Konfigurationskoordinatendiagramm von Silizium in AlGaN 25

4.1 XRD-Probenhalter zur Fehlschnittbestimmung 30
4.2 AFM - Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit vom Fehlschnitt 31
4.3 AFM-Stufenflussrichtung, TEM-Versetzungsverteilung und Pitdichte in Abhängigkeit vom Substrat-Fehlschnitt 32

5.1 Al-Gehalt, Wachstumsrate und Absorption von $Al_xGa_{1-x}N$:Si 36
5.2 Bestimmung des Al-Gehalts mittels HRXRD, WDX, SIMS 37
5.3 Bestimmung der Si-Konzentration mittels WDX und SIMS 39
5.4 Lichtmikroskopie von $Al_xGa_{1-x}N$:Si auf planarem und ELO AlN/Saphir 40
5.5 ECCI von $Al_{0,8}Ga_{0,2}N$:Si auf ELO AlN/Saphir 41
5.6 Krümmung von $Al_xGa_{1-x}N$:Si auf planarem und ELO AlN/Saphir . . . 41
5.7 HRXRD RSM von $Al_xGa_{1-x}N$:Si auf planarem und ELO AlN/Saphir . 42
5.8 CRM-Widerstände von $Al_xGa_{1-x}N$:Si 43
5.9 Temperaturabhängiger spezifischer Widerstand von $Al_xGa_{1-x}N$:Si . . . 45
5.10 Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte von $Al_xGa_{1-x}N$:Si 46
5.11 Temperaturabhängige Beweglichkeit von $Al_xGa_{1-x}N$:Si 47
5.12 Temperaturabhängige Spinkonzentration in Dunkelheit, nach Beleuchtung und während Beleuchtung 49
5.13 Temperaturabhängige Spinkonzentration Probenserie C 50
5.14 Temperaturabhängige Spinkonzentration Probenserie D 51
5.15 Temperaturabhängige Spinkonzentration Probenserie E 52
5.16 Temperaturabhängige Spinkonzentration bei hoher Dotierung 53
5.17 Temperaturabhängige Spinkonzentration Probenserie B 54
5.18 Donatorniveau und DX-Zentrum in AlGaN:Si 56
5.19 Metastabiles DX(2)-Zentrum in AlGaN:Si 58

5.20 Donator- und Akzeptorkonzentration in AlGaN:Si 59
5.21 Aktivierungsenergie von Silizium in $Al_xGa_{1-x}N$ 62
5.22 Literaturvergleich der Aktivierungsenergien von Silizium in $Al_xGa_{1-x}N$ 63
5.23 Literaturvergleich des spezifischen Widerstands von $Al_xGa_{1-x}N$:Si . . . 63

6.1 Temperaturabhängige PL-Spektren einer 245 nm MQW aktiven Zone . . 68
6.2 IQE von 235 nm MQWs in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte . . . 69
6.3 LED-Spektren und Leistung bei Variation der QW-Dicke 70
6.4 Simulation der Ladungsträgerdichte, des Wellenfunktionsüberlapps und der strahlenden Rekombinationsrate in Abhängigkeit von der QW-Dicke 71
6.5 LED-Spektren und Leistung bei Variation der Barrierenzusammensetzung 72

7.1 LED-Spektren und Leistung bei Variation der AlN:Mg EBL-Dicke . . . 76
7.2 Simulation der Ladungsträgerdichte und der strahlenden Rekombinationsrate in Abhängigkeit von der EBL-Dicke 76
7.3 Untersuchungen des Ursprungs der parasitären Lumineszenz bei 280 nm 78
7.4 Bandstruktursimulationen bei Variation der EBL-Dicke 81
7.5 LED-Spektren und Leistung bei Variation der EBL-Dotierung 82
7.6 LED-Spektren und Leistung bei Variation der AlN EBL-Dicke 83
7.7 LED-Spektren und Leistung bei Variation der HIL Zusammensetzung . 85
7.8 LED-Spektren und Leistung bei bei Variation der AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung 86
7.9 EL-, PL- und CL-Spektren bei variierter AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung 88
7.10 Literaturvergleich der Emissionsenergien der parasitären Lumineszanteile 91
7.11 LED-Spektren und Leistung bei Variation der HIL und AlGaN:Mg-SL Dotierung 92
7.12 LED-Spektren und Leistung bei Variation der AlGaN:Mg-SL Zusammensetzung 94

8.1 LED-Spektren bei Variation der Wellenlänge 98
8.2 LED-Leistung und spektrale Leistungsdichte bei 226 nm bei Variation der Wellenlänge 99
8.3 Polarisationsabhängige LED-Spektren bei Variation der Wellenlänge . . 100
8.4 Polarisationsabhängige Spektren einer 232 nm LED 101
8.5 Fernfeld einer 232 nm LED 103
8.6 LED-Spektren und PUI-Kennlinien bei Variation der p-Kontaktgröße . . 105
8.7 Kontaktdesign und PUI-Kennlininen eines 232 nm LED-Chips 106
8.8 NO-Messzelle und spektrale Anpassung an die NO-Absorptionslinie . . . 108
8.9 NO-Konzentrationsmessung 109

Anhang B: Abkürzungsverzeichnis

µm	Mikrometer
Å	Angström
°C	Grad Celsius
A	Ampere
AFM	Rasterkraftmikroskopie *(atomic force microscopy)*
Al	Aluminium
AlGaN	Aluminiumgalliumnitrid
AlN	Aluminiumnitrid
Au	Gold
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
CCS	*close-coupled showerhead*
CH_4	Methan
CIE	Injektionseffizienz *(carrier injection efficiency)*
CL	Kathodolumineszenzspektroskopie *(cathodoluminescence spectroscopy)*
CLD	*chemiluminescence detector*
cm	Centimeter
CP_2Mg	Cyclopentadienylmagnesium
Cp_2Mg/III	Cyclopentadienylmagnesium zu Gruppe-III
CRM	kontaktlose Widerstandsmessung *(contactless resistivity measurement)*
d.h.	das heißt
DAP	Donator-Akzeptor-Paar
EBH	Elektronenblockier-Heterostruktur
EBL	Elektronenblockierschicht *(electron blocking layer)*
ECCI	*electron channeling contrast imaging*
ED	Stufenversetzung *(edge-type dislocation)*
EL	Elektrolumineszenzspektroskopie
ELO	epitaktisch lateral überwachsen *(epitaxial lateral overgrowth)*
EPR	Elektronenspinresonanz *(electron paramagnetic resonance)*

EQE	externe Quanteneffizienz
ESA	Europäische Weltraumorganisation *(European Space Agency)*
FBH	Ferdinand-Braun-Institut
FWHM	Halbwertsbreite *(full width at half maximum)*
Ga	Gallium
GaN	Galliumnitrid
GR	Wachstumsrate *(growth rate)*
H_2	Wasserstoff
HIL	Lochinjektionsschicht *(hole injection layer)*
HRXRD	hochauflösende Röntgendiffraktometrie *(high resolution X-ray diffractometry)*
Hz	Hertz
IL	Zwischenschicht *(interlayer)*
inkl.	inklusive
IQE	interne Quanteneffizienz
K	Kelvin
LED	Leuchtdiode *(light emitting diode)*
LEE	Extraktionseffizienz *(light extraction efficiency)*
LISA	*Light Interferometer Space Antenna*
Mg	Magnesium
mm	Milimeter
MOVPE	Metalorganische Gasphasenepitaxie *(metalorganic vapor phase epitaxy)*
MQW	Mehrfach-Quantenfilm *(multiple quantum well)*
N_2	Stickstoff
NASA	*(National Aeronautics and Space Administration)*
NBE	bandkantennahe Lumineszenz *(near bandedge emission)*
NH_3	Ammoniak
NLOS	*non-line of sight*
nm	Nanometer
NO	Stickoxid *(nitrogen oxide)*
O	Sauerstoff
Pa	Pascal
Pd	Paladium
PL	Photolumineszenzspektroskopie
ppm	Teilchen pro Million *(parts per million)*

QCSE	*quantum-confined Stark effect*
QW	Quantenfilm *(quantum well)*
RSM	reziproke Gitterkarte *(reciprocal space map)*
s	Sekunde
SD	Schraubenversetzung *(screw-type dislocation)*
Si	Silizium
SiH_4	Silan
SiH_4/III	Silan zu Gruppe-III
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie *(secondary ion mass spectroscopy)*
SL	Übergitter *(superlattice)*
Sn	Zinn
SPSL	kurzperiodisches Übergitter *(short period superlattice)*
SQW	Einzel-Quantenfilm *(single quantum well)*
T	Tesla
TD	Versetzung *(threading dislocation)*
TDD	Versetzungsdichte *(threading dislocation density)*
TE	transversal elektrisch
TEGa	Triethylgallium
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TM	transversal magnetisch
TMAl	Trimethylaluminium
TMGa	Trimethylgallium
TO	*transistor outline*
UV	ultraviolett
V_{III}	Gruppe-III-Vakanz
V_N	Stickstoffvakanz
V/III	Gruppe-V zu Gruppe-III
vgl.	vergleiche
W	Watt
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie *(wavelength dispersive X-ray spectroscopy)*

Anhang C: Probenverzeichnis

Abb. 3.1	TS1850, TS1860, TS1861, TS1862, TS1864, TS1865, TS1887, TS1894, TS1895, TS2077, TS2080, TS2081, TS2088, TS2091, TS2093, TS2097, TS2098, TS2101, TS2103, TS2107, TS2108, TS2109, TS2111, TS2115, TS2116, TS2117, TS2118, TS2119, TS2120, TS2121, TS2122, TS2123
Abb. 3.2	TS3607
Abb. 4.2	E4667-1, E4667-2, E4667-3, E4667-5, E4667-7, E4667-8, E4667-9, E4667-10
Abb. 4.3	E4667-2, E4667-5
Abb. 5.1 (a)	TS1850, TS1860, TS1861, TS1862, TS1864, TS1865, TS1887, TS1894, TS1895, TS1992, TS1993, TS1996, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041, TS2500
Abb. 5.1 (b)	TS1860, TS1862, TS1864, TS1865, TS1895
Abb. 5.2	TS1850, TS1860, TS1861, TS1862, TS1864, TS1865, TS1992, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041, TS2185, TS2389, TS2391, TS2392, TS2393, TS2500
Abb. 5.3 (a)	TS1850, TS1860, TS1861, TS1862, TS1864, TS1865, TS1992, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041, TS2185, TS2389, TS2391, TS2392, TS2393, TS2500
Abb. 5.3 (b)	TS0423, TS1850, TS1860, TS1861, TS1862, TS1864, TS1865, TS1992, TS1993, TS1895, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041, TS2185, TS2204, TS2279, TS2389, TS2391, TS2392, TS2393, TS2500, TS2598, TS2740, TS3307, TS3320, TS3485, TS3527, TS3541
Abb. 5.4	TS1850-2, TS1850-3
Abb. 5.5	TS1860
Abb. 5.6	TS1867
Abb. 5.7	TS1850-2, TS1860
Abb. 5.8	TS1850, TS1860, TS1861, TS1862, TS1864, TS1865, TS1867, TS1887, TS1894, TS1953, TS1992, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041, TS2181, TS2185, TS2284, TS2387, TS2388, TS2389, TS2391, TS2392, TS2393, TS2500
Abb. 5.9 (a)	TS1953, TS2041, TS2185
Abb. 5.9 (b)	TS1992, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041
Abb. 5.10 (a)	TS1953, TS2041, TS2185
Abb. 5.10 (b)	TS1992, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041

Abb. 5.11 (a)	TS1953, TS2041, TS2185
Abb. 5.11 (b)	TS1992, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041
Abb. 5.12	TS2389
Abb. 5.13	TS1850, TS1862, TS1865
Abb. 5.14	TS1850, TS1860, TS1861
Abb. 5.15	TS2185, TS2398, TS2391, TS2392, TS2393
Abb. 5.16	TS2393
Abb. 5.17	TS1992, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041
Abb. 5.18 (a)	TS1850, TS1862, TS1865
Abb. 5.18 (b)	TS2185, TS2398, TS2391, TS2392, TS2393
Abb. 5.18 (c)	TS1850, TS1862, TS1865
Abb. 5.18 (d)	TS2185, TS2398, TS2391, TS2392, TS2393
Abb. 5.18 (e)	TS1850, TS1862, TS1865
Abb. 5.18 (f)	TS2185, TS2398, TS2391, TS2392, TS2393
Abb. 5.19	TS1850, TS1953, TS1992, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041, TS2389, TS2391, TS2393
Abb. 5.20 (a)	TS1850, TS1862, TS1865, TS1953, TS2041, TS2185
Abb. 5.20 (b)	TS1992, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041, TS2185, TS2398, TS2391, TS2392, TS2393
Abb. 5.21 (a)	TS1850, TS1862, TS1865, TS1953, TS2041, TS2185
Abb. 5.21 (b)	TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041, TS2185, TS2398, TS2391, TS2392, TS2393
Abb. 5.22	TS1850, TS1862, TS1865, TS1953, TS1993, TS1997, TS2039, TS2040, TS2041, TS2185, TS2389, TS2391, TS2392, TS2393
Abb. 5.23	TS1860, TS1862, TS1867, TS1953, TS1997, TS2041, TS2181, TS2185, TS2387, TS2388, TS2500
Abb. 6.1	TS2804
Abb. 6.2	E4178-4, E4178-8
Abb. 6.3	TS2287, TS2299, TS2302, TS2306, TS2318
Abb. 6.5	TS3226, TS3230, TS3231, TS3236
Abb. 7.1	TS2153, TS2159, TS2182, TS2236, TS2268, TS2598
Abb. 7.3 (a)	TS1860, TS2159
Abb. 7.3 (b)	TS2204
Abb. 7.3 (c)	TS2159, TS2598
Abb. 7.3 (d)	TS2159, TS2172, TS2262
Abb. 7.3 (e)	TS2159, TS2269
Abb. 7.3 (f)	TS2148, TS2159
Abb. 7.5	TS2159, TS2208, TS2211, TS2266
Abb. 7.6	TS2266, TS2268, TS2275, TS2279, TS2295, TS2591, TS2601, TS2605
Abb. 7.7	TS2159, TS2172, TS2279, TS2287
Abb. 7.8	TS3261, TS3272, TS3277, TS3283
Abb. 7.9	TS3261, TS3272, TS3277, TS3283
Abb. 7.10	TS3261, TS3272, TS3277, TS3283

Abb. 7.11	TS3261, TS3285, TS3288, TS3291, TS3295, TS3297
Abb. 7.12	TS3307, TS3469, TS3541
Abb. 8.1	TS2343, TS2346, TS2350, TS2354, TS3292, TS3307
Abb. 8.2	TS2343, TS2346, TS2350, TS2354, TS3292, TS3307
Abb. 8.3	TS2302, TS2306, TS2339, TS2343, TS2350
Abb. 8.4	TS3307
Abb. 8.5	TS3307
Abb. 8.6	TS2695
Abb. 8.7	TS3307
Abb. 8.8	TS3307

Anhang D:
Basis UVC LED-Heterostruktur

	Schicht	**Zusammensetzung**	x	**Schichtdicke (nm)**
	Kontaktschicht	GaN:Mg	0	20
30 ×	p-Übergitter	$Al_xGa_{1-x}N$:Mg	0,3	2,5
		$Al_xGa_{1-x}N$:Mg	0,4	2,5
				150
	HIL	$Al_xGa_{1-x}N$:Mg	0,7	25
	EBL	AlN	1	6
3 ×	Barriere	$Al_xGa_{1-x}N$:Si	0,8	5
	QW	$Al_xGa_{1-x}N$	0,7	2,2
				21,6
	Erste Barriere	$Al_xGa_{1-x}N$:Si	0,8	40
	Stromspreizungsschicht	$Al_xGa_{1-x}N$:Si	0,8	1200
	Pufferschicht	$Al_xGa_{1-x}N$	0,8	500
	Gradient	AlN → $Al_xGa_{1-x}N$	1 → 0,8	25
	Pufferschicht	AlN	1	200
	ELO	AlN	1	7000
	Planar	AlN	1	500
	Substrat	(0001) Saphir		430000

Anhang E:
Elektrische Eigenschaften von AlGaN:Si

Serie A:	**TS2185**	**TS1953**	**TS2041**		
XRD Al-Gehalt x (%)	84,7	87,2	95,6		
SiH_4/III Verhältnis (10^{-5})	6,0	5,6	5,5		
WDX Si-Konzentration ($10^{18}\,cm^{-3}$)	10,6	10	9,9		
CRM Widerstand (Ωcm)	0,045	-	8,688		
Van-der-Pauw E_A (meV)	41	74	223		
Hall E_A (meV)	24	48	211		
Hall N_D ($10^{18}\,cm^{-3}$)	11,4	27	56,4		
Hall N_A ($10^{18}\,cm^{-3}$)	0,6	3,1	2,3		
Serie B:	**TS1997**	**TS2039**	**TS2040**	**TS2041**	**TS1993**
XRD Al-Gehalt x (%)	95,9	94,7	94,7	95,6	94,7
SiH_4/III Verhältnis (10^{-5})	0,97	3,5	4,5	5,5	6,6
WDX Si-Konzentration ($10^{18}\,cm^{-3}$)	3,3	7	8,4	9,9	11,5
CRM Widerstand (Ωcm)	10,09	3,35	4,8	8,688	5,851
Van-der-Pauw E_A (meV)	183	166	206	223	209
Hall E_A (meV)	194	158	180	211	166
Hall N_D ($10^{18}\,cm^{-3}$)	4,2	17,6	35,5	56,4	42,2
Hall N_A ($10^{18}\,cm^{-3}$)	0,7	2	2,6	2,3	3,9
EPR E_{d^0} - $E_{DX(2)}$ (meV)	8,38	6,76	5,78	8,9	9,06
EPR N_D - N_A ($10^{18}\,cm^{-3}$)	3,7	2,2	2,8	3,5	2,5
Serie C:	**TS1850**	**TS1865**	**TS1862**		
XRD Al-Gehalt x (%)	82,3	87,1	88,7		
SiH_4/III Verhältnis (10^{-5})	1,9	2	2,1		
WDX Si-Konzentration ($10^{18}\,cm^{-3}$)	4,6	4,8	4,9		
CRM Widerstand (Ωcm)	0,072	0,169	0,632		
Van-der-Pauw E_A (meV)	21,9	77,1	122		
EPR E_C - E_{d^0} (meV)	56	66	106		
EPR E_{d^0} - E_{DX} (meV)	7,8	22	58		
EPR E_A (meV)	64	88	164		
EPR N_D - N_A ($10^{18}\,cm^{-3}$)	1,8	1,4	1		

Serie D:	**TS1850**	**TS1860**	**TS1861**		
XRD Al-Gehalt x (%)	82,3	80,3	82,7		
SiH_4/III Verhältnis (10^{-5})	1,9	5,9	18		
WDX Si-Konzentration ($10^{18}\,cm^{-3}$)	4,6	10	28		
CRM Widerstand (Ωcm)	0,072	0,029	0,118		
Van-der-Pauw E_A (meV)	21,9	17,6	37,7		
EPR E_C - E_{d^0} (meV)	56	-	-		
EPR E_{d^0} - E_{DX} (meV)	7,8	2,64	7		
EPR E_A (meV)	64	-	-		
EPR N_D - N_A ($10^{18}\,cm^{-3}$)	1,8	1,2	1,1		
Serie E: (*Werte des zweiten Donators)	**TS2389**	**TS2185**	**TS2391**	**TS2392**	**TS2393**
XRD Al-Gehalt x (%)	86,8	84,7	84,2	85,1	86,3
SiH_4/III Verhältnis (10^{-5})	4,1	6	7	10	15
WDX Si-Konzentration ($10^{18}\,cm^{-3}$)	7,8	10,6	12	16,4	23,6
CRM Widerstand (Ωcm)	0,192	0,045	0,066	0,083	0,812
EPR E_C - E_{d^0} (meV)	106	61	94	91	67 (*109)
EPR E_{d^0} - E_{DX} (meV)	8	7	6	8	14 (*77)
EPR E_A (meV)	114	68	100	99	81 (*186)
EPR N_D - N_A ($10^{18}\,cm^{-3}$)	2,4	2,7	2,6	3,3	1,1 (*5,2)
AlN:Si	**TS2500**				
XRD Al-Gehalt x (%)	100				
SiH_4/III Verhältnis (10^{-5})	0,81				
WDX Si-Konzentration ($10^{18}\,cm^{-3}$)	3,1				
CRM Widerstand (Ωcm)	165				
EPR E_{d^0} - $E_{DX(2)}$ (meV)	3,8				
EPR N_D - N_A ($10^{18}\,cm^{-3}$)	0,71				

Anhang F:
EPR Messparameter

Probengröße	3 mm x 6 mm x 1,2 μm - 1,6 μm (1-4 Stücke)
Probenorientierung	c || B
Modulationsfrequenz	100 kHz
Modulationsamplitude	0,08 mT
Receiver-Verstärkung	60 dB
Zeitkonstante	40,96 ms
Umwandlungszeit	80 ms
Durchfahrzeit	164 s
Zentrales Magnetfeld	336,8 mT
Magnetfeldvariation	12 mT
Anzahl der Datenpunkte	2048
Kavitätsstrom	200 μA
Mikrowellen-Frequenz	9,4 GHz
Mikrowellen-Leistung	43 dB - 13 dB (0,01 mW - 10 mW)
Lichtquelle	200 W halogen lamp

Dank

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die durch ihre fachlich und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Zuallererst danke ich Michael Kneissl, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit unter seiner Betreuung anzufertigen. Weiterhin danke ich Michael Heuken und Markus Weyers für die Übernahme der Gutachten. Mein besonderer Dank gilt Tim Wernicke für die endlosen Diskussionen, Erklärungen und tausende von Hieroglyphen. Für eine Vielzahl von Messungen und anregende Diskussionen danke ich meinen ehemaligen Studenten und späteren Kollegen, Johannes Enslin und Christian Kuhn. Weiterhin sei Harald Pingel, Lucas Bremer, Wolf Bauer und Stefan Kammer für ihre Mitarbeit gedankt. Für unzählige Elektrolumineszenzmessungen danke ich Martin Guttmann. Mein Dank gilt auch Christoph Reich, der mit seinen Photolumineszenzmessungen und Simulationen ein tieferes Verständnis ermöglichte. Selbstredend danke ich der gesamten Arbeitsgruppe für ein angenehmes Arbeitsklima und gute Zusammenarbeit. Für zahlreiche Diskussionen, Anregungen und vielerlei Einblicke, das Wachstum und Bereitstellen der AlN Templates sowie zahlreiche und schnelle Messungen - *„lange Rede, kurzer Sinn“* - an dieser Stelle sei Arne Knauer gedankt. Auch Viola Küller, Sylvia Hagedorn, Ute Zeimer, Johannes Glaab, Anna Mogilatenko, Mickael Lapeyrade, Tim Kolbe, Neysha Lobo-Ploch, Jens Raß, Sven Einfeldt, Eberhard Richter und Markus Weyers danke ich für ihre vielfältigen Zuarbeiten und den fachlichen Austausch. Einige Proben sind sogar bis nach Schottland gereist und wurden schnell und zuverlässig charakterisiert. Hier gilt mein Dank M. Nouf-Allehiani, Carol Trager-Cowan und Robert Martin. Besonders Gunnar Kusch möchte ich für die Diskussionen und Anregungen, auch zu später Stunde, danken. Einen Teil der Proben konnte ich nach Schweden begleiten, wobei ich Nguyen Tien Son und Xuan Thang Trinh für die Betreuung , Erklärung der Elektronenspinresonanz und tiefgehende Diskussionen danken möchte. Ebenfalls gilt mein Dank Daniel Nilsson und Anelia Kakanakova-Georgieva für die freundschaftliche Aufnahme und zahlreiche Besprechungen. Zu guter Letzt danke ich meiner Freundin Vivien, meiner Familie und meine Freunden, die mir während dieser Zeit zur Seite standen, mich aufgebaut haben und unterstützten.