

Masterarbeit zum Thema

---

Untersuchung der optischen Polarisierung und internen  
Quanteneffizienz von AlGaIn Quantenfilmen mittels  
temperatur- und leistungsabhängiger  
Photolumineszenzspektroskopie

---

Baran Avinc

Institut für Festkörperphysik





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Bandstruktur von Gruppe-III Nitriden . . . . .	9
2.2	Polarisationsfeld und QCSE in III/V Halbleitern . . . . .	10
2.3	Rekombinationsmechanismen . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Aufbau</b>	<b>13</b>
3.1	Photolumineszenzaufbau . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Aufbau: Erweiterung und Bestimmung der Degradation des UV Quarzglases</b>	<b>15</b>
4.1	Bestimmung der Degradation des UV Quarzglases . . . . .	15
<b>5</b>	<b>Aufbau: Erweiterung der Filterkombinationen</b>	<b>19</b>
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>21</b>
6.1	Untersuchung optisch gepumpter Laserstrukturen auf unterschiedlichen Templates . . . . .	21



# Kapitel 1

## Einleitung

In the spirit of Alfred Nobel the Prize rewards an invention of greatest benefit to mankind; using blue LEDs, white Light can be created in a new way.

Dieser Satz, den die Schwedische Akademie der Künste nach der Vergabe des Nobelpreises an die Entwicklung der blauen LED(kurz, light emitting diode) im Jahr 2014 an die Presse veröffentlichte, fasst treffend zusammen, wie hoch die Bedeutung der auf Halbleiterkristallen basierenden optischen Bauelemente ist. LEDs nehmen einen fundamentalen und immer bedeutender werdenden Teil unseres alltäglichen Lebens ein. Ausgezeichnet durch ihre hervorragende Effizienz, konkurrenzlosen Lebensdauer und geringen Dimension übernimmt sie durch eine immer höher werden den Lichtausbeute zusehends neue Anwendungsbereiche. Insbesondere auf Gallium Nitrid (GaN) basierende Halbleitermaterialien haben einen bahnbrechenden Weg hingelegt, der zur Entwicklung von hoch effizienten und leuchtstarken blauen LEDs führte und ebenfalls Grundlage für die Entwicklung in andere hochenergetische Wellenlängenbereiche darstellt [7]. So ebnet GaN auch den Weg für die Erzeugung von ultraviolett emittierenden Leuchtdioden. Der ultraviolette Spektralbereich, der sich unterteilt in den UV-A (400 nm bis 320 nm), UV-B (320 nm bis 280) und UV-C Bereich (280 nm bis 200 nm) ist bedeutend für eine sehr hohe Anzahl spezieller Anwendungsbereiche. Beispielsweise bieten sich UV-LEDs an die bisher für Wasseraufbereitung genutzten Quecksilberdampflampen zu ersetzen, für deren Betrieb Hochspannungsnetzteile verwendet werden, die einen mobilen Einsatz erheblich erschweren können. Hier könnten UV-LEDs Abhilfe verschaffen, die durch ihr kleines Format und durch die niedrigen Betriebsspannungen einen Mobileinsatz ermöglichen. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die industrielle Aushärtung/Aufbrechung von Lacken und die Gasdetektion.

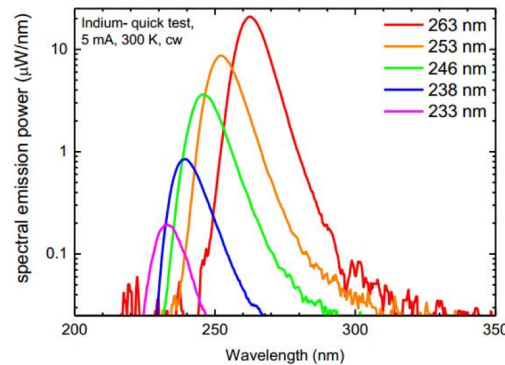


Abbildung 1.1: Spektrale Emissionsleistung für 5 verschiedene Wellenlängen von 263 nm bis 233 nm. Die Grafik zeigt, dass die spektrale Emissionsleistung mit sinkender Wellenlänge ebenfalls sinkt[6].

Für all diese möglichen Applikation ist eine hohe Ausgangsleistung notwendig. Aber wie im Graph 1.1 zu sehen ist, sinkt die spektrale Emissionsleistung mit kleiner werdendem Wellenlängenbereich signifikant. Der Grund dafür ist, dass UV-LEDs an einer geringen Effizienz leiden, die quantitativ ausgedrückt wird als Externe Quanteneffizienz (EQE) und sich zusammensetzt aus dem Produkt der internen Quanteneffizienz (IQE), Extraktions Effizienz (EE) und Injektionseffizienz(INJ):

$$EQE = IQE \cdot EE \cdot INJ \quad (1.1)$$

Die Gründe für die geringe Effizienz sind vielfältig. LEDs bestehen aus einer Vielzahl an Schichten, die unterschiedlichen Funktionen dienen. Diese Schichten werden auf Substraten aufgewachsen. Daher ist eine hohe Substratqualität für die optischen Eigenschaften entscheidend. Eine geringe Defektdichte im Substrat geht einher mit einer ebenfalls geringen Defektdichte in den aufgewachsenen Schichten. Ein weiteres Problem im Zusammenhang mit den geringen Defektdichten, ist ein Mangel an geeigneten Substratmaterialien. So wird aufgrund des Mangels an AlN Substrate, beruhend auf den Schwierigkeiten bei der Herstellung, auf Saphir Substrate ausgewichen. Diese sind im fernen UV transparent und zusätzlich in großen Mengen in guter Qualität hergestellt. Problematisch jedoch ist die hohe Gitterfehl-anpassung durch die relativ großen Unterschiede zwischen den Gitterkonstanten von AlN/GaN und Saphir. Durch diese, sind AlN- und AlGaIn-Schichten nicht vollverspannt aufwachsbar. Das führt dazu, dass die Schichten relaxieren, weil die Elastizität der Schicht nicht groß genug im Vergleich zur Verspannungsenergie ist. Die Relaxation führt zur Entstehung von Versetzungen und Rissen. Diese agieren

im Kristall als sogenannte nicht-radiative Rekombinationszentren die die IQE verringern.

Die Hauptthematik dieser Arbeit liegt in der Bestimmung der IQE von AlGaN - Heterostrukturen mit Hilfe von temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen. So lässt sich, bei der Annahme, dass bei Tieftemperatur keine nicht-strahlende Rekombination stattfindet, die IQE als Quotient der Intensität der Photolumineszenz bei Tieftemperatur (5K) und Raumtemperatur (300K) beschreiben. Im Rahmen der Arbeit wird auch noch eine Methode analysiert, laut der es möglich ist, allein durch leistungsdichteabhängige Messungen bei Raumtemperatur die IQE zu bestimmen. Das ist in so fern ein Vorteil, dass ein aufwändiges Runterkühlen auf 5K nicht notwendig ist.





# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Bandstruktur von Gruppe-III Nitriden

Die wichtige Gruppe der III-Nitridhalbleiter setzt sich aus den Metallen der dritten Hauptgruppe Aluminium (Al), Gallium (Ga) und Indium (In) zusammen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem AlGa<sub>N</sub>-Materialsystem mit hohen Al-Konzentration. Das Mischverhältnis bestimmt hierbei die Bandlückenenergie des Verbindungshalbleiters. Durch die unterschiedlichen Bandlückenenergien von Aluminium mit 6.03 eV [3] und GaN mit 3.4 eV [4] eignet sich AlGa<sub>N</sub> besonders für die Emission im Wellenlängenbereich von UV-A bis UV-C. Die Bandlückenenergie von AlGa<sub>N</sub> lässt sich durch Interpolation der binären Energien von GaN und AlN in Abhängigkeit des Kompositionsverhältnisses  $x$  berechnen, wobei ein zusätzlicher Bowing-Parameter für die nichtlineare Abweichung hinzugefügt wird.

$$E_{Al_xGa_{1-x}N} = E_{AlN} \cdot x + E_{GaN} \cdot (1 - x) - b_{AlGaN} \cdot x \cdot (1 - x) \quad (2.1)$$

## 2.2 Polarisationsfeld und QCSE in III/V Halbleitern

Die Gruppe der III-Nitrid-Halbleiter kristallisiert in der Wurtzitstruktur. Anschaulich bedeutet dies, dass ausgehend von der hexagonal dichtesten Kugelpackung in Doppellagen, die Gruppe-III-Metallen und Stickstoff (N) sich entlang der c-Achse in der Abfolge A-B-A-B anordnen [2] wie in Abb. 2.1 dargestellt ist.

Aufgrund der fehlenden Inversionssymmetrie und stark unterschiedlichen Elektronegativitäten des Stickstoffs und der entsprechenden Gruppe III-Metalle bilden sich Polarisationsfelder aus, die entlang der auf der Basalebende stehenden c-Achse verlaufen. Hier unterscheidet man zwischen zwei Arten von Polarisationsfeldern, die spontane Polarisation  $\vec{P}^{sp}$  und die piezoelektrische Polarisation  $\vec{P}^{pz}$ .

Die spontante Polarisation entsteht durch Dipolmomente im Kristall die sich aufgrund von ungleichen Bindungslängen nicht komplett aufheben. Ursprung der Dipolmomente im AlGaN sind die unterschiedlichen Elektronegativitäten zwischen den III-V Elementen und bedingt durch die angestrebte Minimierung der Gesamtenergie, kommt es zur Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  [1]. Die Ursache für die piezoelektrische Polarisation sind die

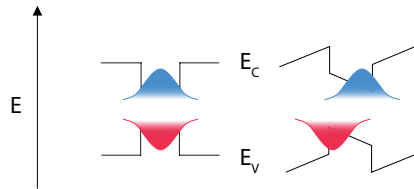


Abbildung 2.1: PL-Spektren der Proben ohne Übergitter

Verspannungen zwischen den in (0001)-Richtung gewachsenen Schichten welche durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Gitterfehlانpassung entstehen. Sie wird berechnet nach:

$$\vec{P}^{pz} = e \cdot \epsilon \quad (2.2)$$

## 2.3 Rekombinationsmechanismen

In der Photolumineszenzspektroskopie wird Licht als Anregungsquelle für die Anregung von Halbleitermaterialien für die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars. Dazu wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben und dabei ein Loch zurückgelassen. Die Elektronen relaxieren anschliessend sehr schnell in das Minimum des Leitungsbandes. Dieser befindet sich im Fall von AlGaN im reziproken Raum am gleichen  $\vec{k}$  Vektor, dem  $\tau$ -Punkt. Das macht das Materialsystem AlGaN zu einem direkten Halbleiter, was von besonderem Vorteil ist. Denn ein direkter Bandübergang, ist Grundlage für eine Effizienz



# Kapitel 3

## Aufbau

### 3.1 Photolumineszenzaufbau

Für die experimentelle Untersuchung der UV-Photolumineszenz wurde der PL-Aufbau der AG-Kneissl verwendet, den Christoph Reich in der Zeit seiner Masterarbeit aufgebaut und während seiner Promotion erweitert hat [5]. Als Anregungsquelle für die Photolumineszenz dient ein ArF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von  $193\text{ nm}$  ( $6,4\text{ eV}$ ). Mit dieser Wellenlänge ist er bestens geeignet für die Überbandanregung von Nitridhalbleitern. Des Weiteren bietet der Aufbau die Möglichkeit von temperaturabhängigen Untersuchungen von  $5\text{ K}$  bis  $300\text{ K}$ . Dies ist auch die Grundlage für die Bestimmung der Internen Quanteneffizienz (kurz IQE), die den Großteil der Thematik dieser Arbeit ausmachen wird.

Der Laser mit dem Modellnamen "Xantos" von der Firma Coherent bietet eine maximale Emissionsenergie von  $5\text{ mJ}$  und die Frequenz ist bis zu  $500\text{ Hz}$  einstellbar bei einer Pulsdauer von  $5\text{ ns}$ . Durch interne Rückkopplung ist eine Energiestabilisierung möglich, die die Schwankung der Anregungsleistung auf 3 Prozent minimiert. Die Ansteuerung des kompletten Messvorgangs erfolgt durch die Messsoftware von Christoph Reich, entwickelt in der grafischen Programmiersprache "LabView" von Texas Instruments. Mit dieser ist es möglich alle nötigen Einstellungen an Pumpen, Heizern, Laser, Filtern und Spektrometer vorzunehmen, um einen komplett automatisierten Messvorgang zu starten, der nur noch aus Sicherheitsbedingungen überwacht werden muss. Spektren können so mit verschiedenen Parametern wie Position, Anregungsleistungsdichte, Temperatur, Energiebereich und Integrationszeit aufgenommen werden und auch ein Gaswechsel ist möglich.

Beginnend vom Laser wird im ersten Schritt der Laserstrahl durch ein Linsensystem bestehend aus einer Zerstreuungs- und Sammellinse aufgeweitet. Dieser Schritt ermöglicht es, die Anregungsleistungsdichte zu verringern, um die am Aufbau beteiligten Gerätschaften nicht mit zu hohen Leistungen zu beschädigen. Damit sind

---

insbesondere die Filterräder gemeint. Mit Hilfe der Filterräder ist es möglich, die Anregungsleistungsdichte 61 stufig zu variieren und somit leistungsdichteabhängige IQE Messungen zu machen. Als nächstes passiert der Strahl ein Linsensystem aus zwei Sammellinsen für eine Strahlverkleinerung. Vor dem Auftreffen des Strahles am Probenhalter im Kryostaten passiert der Strahl noch eine Lochblende. Sie dient der Entfernung achsennaher Strahlen und um bei Bedarf den Strahl Durchmesser noch weiter zu verringern. Um den Strahl in Richtung des Probenhalters durch das Fenster im Kryostaten zu lenken, wird ein Spiegel mit einer dielektrischen Beschichtung benutzt. Der Laserstrahl durchdringt die Fenster des Kryostaten, diese sind speziell für eine hohe Transmission in diesem Wellenlängenbereich ausgelegt. Der Kryostat selbst ist horizontal und vertikal verfahrbar um die Messung mehrerer Proben im Probenhalter in einem Vorgang zu ermöglichen. Die Proben werden mit einem Kleber auf dem Probenhalter selbst befestigt, bevor dieser in den Kryostat geschoben wird. Die Anregung der Proben mit dem Laserstrahl führt zur Proben spezifischen Emission von Licht. Diese wird von einer Linse im Strahlengang vor dem Detektor eingefangen und von einer zweiten Linse eingefangen die auf den Monochromatorsplatt fokussiert ist.

## Kapitel 4

# Aufbau: Erweiterung und Bestimmung der Degradation des UV Quarzglas

### 4.1 Bestimmung der Degradation des UV Quarzglas

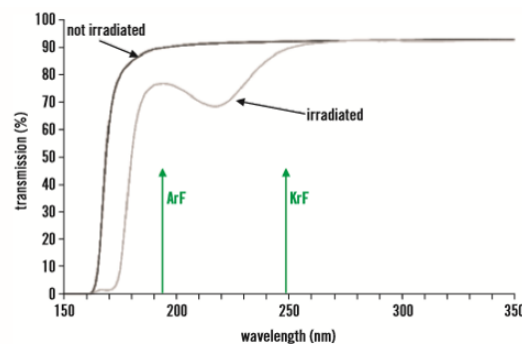


Abbildung 4.1: Vom Hersteller angegebene wellenlängenabhängige Transmission vor und nach Degradation durch Bestrahlung.

Da die Messung der Anregungsleistungsdichte erfolgt, bevor das Laserlicht die Probe durch das UV-Quarzglas im Kryostaten trifft, ist es wichtig den Transmissionsverlust zu bestimmen, um die realen Werte für die Anregungsleistungsdichte zu kennen (Die Anregungsleistungsdichte die bei der Probe ankommt). Der Kryostat besitzt vier Fenster, bestehend aus UV-Quarzglas, das besonders transparent

---

im UV-Wellenlängen bereich ist. Durch diese Fenster dringt das Laserlicht in den Probenhalter ein. Von diesen Fenstern war und ist eines in dauerhaftem Gebrauch. Wie in Abb. 4.1 zu sehen ist, weisen die Fenster aber mit der fortlaufender Bestrahlung Degradation auf, so nimmt laut Hersteller durch Degradation die Transmission von 90 Prozent bis auf ca. 75 Prozent ab für eine Wellenlänge von 193 nm. Um nun den Transmissionsgrad zu bestimmen, wurde der Probenhalter aus dem Kryostat entfernt, damit das Laserlicht ungehindert durch zwei parallel liegende Fenster durchdringen kann, um so auch die Anregungsleistungsdichte des Laserlichtes nach durchdringen des letzten Fenster messen zu können. So konnte die Anregungsleistungsdichte vor dem Eintreten und nach dem Austreten in den Kryostaten bestimmt werden. Dies wurde einmal bei den parallel liegenden unbenutzten Fenstern gemacht. Davon ausgehend, dass beide Fenster, da unbenutzt, den gleichen Transmissionsgrad haben, kann darauf zurückgeschlossen werden, dass ein unbenutztes Fenster einen Transmissionsgrad von 59 Prozent aufweist, was um ca. 10 Prozent von der Herstellerangabe abweicht, die aber nicht die Reflektion im Kryostaten mitberechnet. Um den Transmissionsgrad des benutzten Fensters zu

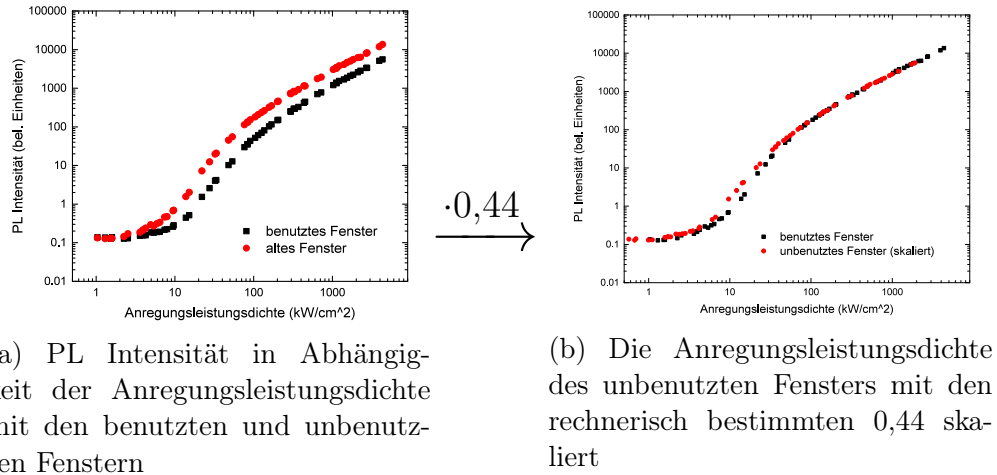


Abbildung 4.2

bestimmen, wurde die Transmission durch das benutzte Fenster und dem parallel liegenden unbenutzten Fenster gemessen. Mit dem Wissen, dass der Transmissionsgrad durch das unbenutzte Fensters bei 59 Prozent ( $T_{unb} = 0,59$ ), kann die Transmission durch das benutzte Fenster auf 26 Prozent ( $T_{ben} = 0,26$ ) runtergerechnet werden. Davon ausgehend, dass die Transmission bei höheren Wellenlängen 90 Prozent beträgt und bei beiden Fenstern ähnlich ist,

$$F_{skal} = \frac{T_{ben}}{T_{unb}} = 0,44 \quad (4.1)$$



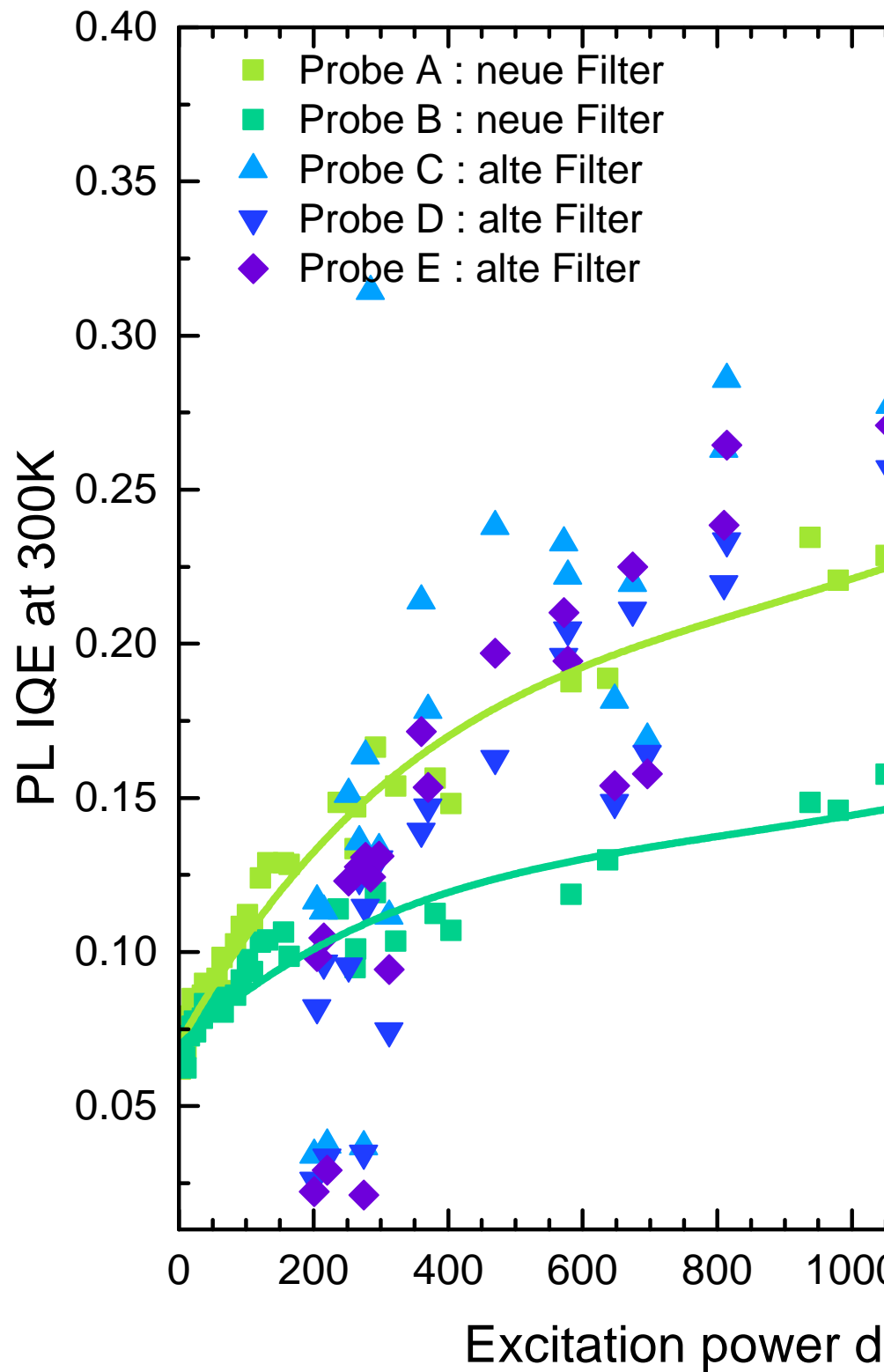
kann der Skalierungsfaktor mit für die Anregungsleistungsdichte auf 0,44 bestimmt werden. Was bedeutet, dass durch Degradation die Transmission auf 44 Prozent der ursprünglichen Transmission gesunken ist. Dies bestätigt sich auch durch die Gegenüberstellung in Abb. 4.2.



## Kapitel 5

# Aufbau: Erweiterung der Filterkombinationen

Im Zuge dieser Arbeit wurden für eine Erhöhung der Messpunkte und Verringerung von Rauschen bei der leistungsdichteabhängigen Messung der IQE die Anzahl der Filterkombination erhöht. Dafür wurden die alten zwei Filterräder durch drei neue ersetzt. Durch die erhöhte Anzahl möglicher Filterkombinationen ist es mit diesen möglich, statt nur 27 verschiedenen Messpunkte 61 zu nehmen. Speziell der Bereich der geringen Anregungsleistungsdichten kann so besser aufgelöst werden und das Rauschen wurde im Allgemeinen stark verringert. Wie in Abb 5.1 zu sehen ist, haben wir durch die Erhöhung der Filterkombinationen speziell im Bereich geringerer Anregungsleistungsdichten weniger Rauschen. Nun ist es möglich, mit der Anregungsleistungsdichte deutlich tiefer zu gehen. Zusätzlich wird die Anregungsleistungsdichte nun auch während des Experiments vermessen, um den Einfluss der Laserschwankung zu verringern, die abhängig ist von der Dauer des Betriebs, der Gasbefüllung und Umgebungstemperatur des Lasers.



H

Abbildung 5.1: Vergleich der Messung von insgesamt 5 ähnlicher Proben. 3 Proben (grün) wurden mit dem alten Setup gemessen. 2 Proben (blau, durchgezogene Linie) wurden mit dem neuen Setup gemessen. Die Präzision in tieferen Anregungsleistungsdichtenbereichen ist für das neue Setup deutlich erhöht. Das Rauschen fällt ebenfalls deutlich ge-

# Kapitel 6

## Ergebnisse

### 6.1 Untersuchung optisch gepumpter Laserstrukturen auf unterschiedlichen Templates

Dieses Kapitel widmet sich der Untersuchung zweier Probenreihen von optisch gepumpten Laserstrukturen, die aus Rezepten aus zwei unterschiedlichen Serien stammen. Die beiden Serien unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, dass sie mit(Serie 2) und ohne Übergitter(Serie 1) gewachsen wurden. Die beiden Serien zeichnen sich durch eine dreifach Heterostruktur aus. Diese setzt sich zusammen aus zwei 5nm dicken und siliziumdotierten  $Al_{0.8}Ga_{0.3}N$ -Barrieren und drei 2.2nm dicken  $Al_{0.56}Ga_{0.44}N$  QWs zusammen. Die Proben weisen noch Unterschiede in ihren Substraten auf, so sind zwei Proben der Serie 1 auf AlN-Bulk zweier unterschiedlicher Hersteller (HexaTech, IKZ) gewachsen und alle anderen Proben auf ELO AlN/Sapphire mit jeweils 3 unterschiedlichen OffcutWinkeln. Tabellarisch sieht die Zusammenstellung wie folgt aus:

Serie 1			Serie 2		
Name	offcut	Template	Name	offcut	Template
A	0.1°m	Bulk(IKZ)	A	0.2°m	ELO
B	0.1°m	ELO	B	0.1°m	ELO
C	0.1°m*	ELO	C	0.1°m*	ELO
D	0.2°m	ELO			
E	0.1°m	Bulk(Hexatech)			

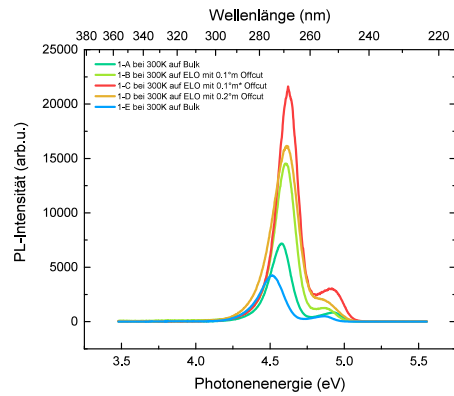


Abbildung 6.1: PL-Spektren der Proben ohne Übergitter

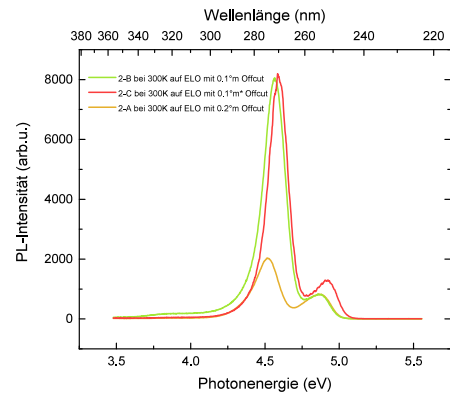


Abbildung 6.2: PL-Spektren der Proben mit Übergitter

Anhand der unterschiedlichen Intensitäten der Proben bei Raumtemperatur sind keine Rückschlüsse zur Effizienz möglich. Das liegt zum einen daran, dass die Proben nicht alle auf einen Schlag bei gleichen Bedingungen untersucht wurden und an der Art des Messaufbaus an sich.

# Literaturverzeichnis

- [1] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, M. H. A. Link, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. B. Matthias, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, and L. Eastmann. Pyroelectric properties of al(in)gan/gan hetero- and quantum well structures. *Journal of Physics: Condensed Mater*, 82:075208(14:3399), 2002.
- [2] C. Buchheim. *Dielektrische Funktion und elektrooptische Eigenschaften von (Al,Ga)N/GaN - Heterostrukturen*. PhD thesis, Technische Universität Ilmenau, 2010.
- [3] M. Feneberg, R. A. R. Leute, B. Neuschl, K. Thonke, and M. Bickermann. High-excitation and high-resolution photoluminescence spectra of bulk aln. *Phys. Rev. B*, 82:075208(2), 2000.
- [4] J. Piprek. *Nitride semiconductor devices: principles and simulation*. John Wiley & Sons, 2007.
- [5] C. Reich. *Photolumineszenzspektroskopie an (In)AlGaIn-Heterostrukturen für UV-Emitter*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2011.
- [6] C. Reich. Iqe quantification of nitride semiconductors:influence of the qw thickness on the optical properties of deep uv light emitters. Seminar, 2017.
- [7] W. Risk, T. Gosnell, and A. Nurmikko. *Compact Blue-Green Lasers*. Cambridge studies in modern optics. Cambridge University Press, 2003.