

**Polaritäts- und ortskontrollierte
Nitrid-Epitaxie von Nanodrähten zur
technologischen Herstellung
von Lichtemittern auf Si-Substraten**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Christian Blumberg

aus

Wipperfürth

Gutachter: Prof. Dr. Franz-Josef Tegude
Gutachter: Prof. Dr. Gerd Bacher
Tag der mündlichen Prüfung: 09.09.2022

Kurzfassung

Der Bedarf an schneller Datenkommunikation wächst in unserer Gesellschaft mit jedem Tag. „Visible Light Communication“ über den Freiraum oder über Polymer-Optische-Fasern ist ein innovativer Ansatz zur Deckung des Bedarfs, benötigt jedoch kostengünstige und schnell schaltbare Lichtemitter, wie Nitrid-basierte Leuchtdioden (LEDs). Die minimal erreichbare Schaltzeit handelsüblicher LEDs ist allerdings begrenzt, da interne elektrische Felder innerhalb der Kristallschichten der LED die Licht-Abschaltung verzögern. Kern-Hülle Nanodraht-LEDs (ND-LEDs) unterliegen dieser zeitlichen Limitierung nicht und sind daher höchst attraktiv. Bis dato konnten sie sich jedoch nicht durchsetzen, da die technologische Kontaktierung der dreidimensionalen ND-Struktur komplex und die industrielle Skalierbarkeit der verwendeten Herstellungsmethoden nicht gegeben sind. Daher ist das Ziel dieser Arbeit hochfrequenztaugliche Kristallstrukturen mittels eines industriell-relevanten Epitaxie-Prozesses herzustellen, welche zur einfachen technologischen Herstellung von ND-LEDs genutzt werden können. Dieses gelang zum einem, indem die Kristallstrukturen auf leitfähigem Si-Substraten mittels MOVPE gewachsen wurden, wodurch eine einfache Rückseitenkontaktierung möglich ist. Zum anderem konnte das sonst übliche räumlich-zufällige Wachstum der Nitride auf Si durch ein periodisch-angeordnetes Wachstum von ND-LED-Kristallstrukturen ersetzt werden. Hierzu wurde eine ganze neue Methode der räumlich-selektiven Epitaxie (SAE) entwickelt, welche auf der Kontrolle der lokalen Polarität der Nitridkristalle auf der Si-Oberfläche beruht. Das erreichte polaritäts- und ortsgesteuerte Wachstum ermöglichte die Herstellung von bis zu 5 μm -hohen Nanodrähten mit koaxialen LED-Hüllen, welche den Draht gezielt nur lokal im oberen Teil einhüllten. Die gewonnene dreidimensionale Epitaxiekontrolle wurde dabei stets über detaillierte kristallfacetten -und parameterabhängige Wachstumsmodelle erläutert. Anhand der erreichten Kristallstruktur konnte eine einfache Kontaktierungstechnologie entwickelt werden, welche ohne elektrische Isolationsschichten auskommt, womit die Herstellung von ND-LED-Prototypen in nur wenigen Prozessschritten gelang.

Durch zusätzliche elektro-optische Charakterisierungen der Prototypen und Nachmodellierung der gemessenen Daten, konnten weitere Erkenntnisse zur Optimierung des entwickelten Konzepts gewonnen werden und das Vorliegen des Quanten-Confined-Stark-Effekt ausgeschlossen werden (strahlende Lebensdauer ≈ 500 ps). Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Kern-Hülle Nitridhalbleiterstrukturen auf Si zur relativ simplen Bauelementherstellung von ND-LEDs für zukünftige Datenkommunikations-Anwendungen eignen.

Abstract

The demand for high-speed data communication is growing with each passing day in our modern society. "Visible Light Communication" via free space or by polymer optical fibers is an innovative approach to meet the demand but requires low-cost and fast light on/off-switching light emitters, such as nitride-based light emitting diodes (LEDs). However, the switching time of commercially available LEDs is limited due to the presence of internal electric fields in the crystal layers of the LED. These fields cause the LED to emit light for periods longer than desired, preventing fast switching. Core-shell nanowire LEDs (NW-LEDs) are not subject to this time limitation. Therefore NW-LEDs are highly attractive, but they have not been able to gain acceptance because the technological contacting of the three-dimensional structure is complex and the industrial scalability of the production methods used is not given. Therefore, the aim of this work is to fabricate crystal structures by an industry-relevant epitaxial process, which offer the possibility of high-speed light switching and can be used relatively easy for the technological fabrication of NW-LEDs. This was achieved on the one hand by growing the crystal structures on conductive Si substrates using MOVPE, which enables simple backside contacting. On the other hand, the otherwise usual spatially random growth of nitrides on Si could be replaced by a periodically ordered growth of NW-LED crystal structures. For this purpose, a whole new method of Selective Area Epitaxy (SAE) was developed, which is based on the spatial control of the nitride crystal polarity on the Si surface. The achieved polarity- and site-controlled growth enabled the fabrication of up to 5 μm -high nanowires with coaxial LED shells, which selectively enveloped the nanowire locally in the upper part. The obtained three-dimensional epitaxial control has been explained by detailed crystal facet and parameter dependent growth models. Based on the achieved crystal structure, a relatively simple contacting technology was developed, which does not require additive electrical isolation layers, thus enabling the fabrication of NW-LED prototypes in a few technological process steps, only.

Additional electro-optical characterization of the prototypes and electrical post-modelling of the measured data provided further insights into the optimizations of the developed concept and ruled out the presence of the Quantum-Confined Stark effect (radiative lifetime ≈ 500 ps). The results show that the nitride semiconductor crystal structures on Si are suitable for relatively simple device fabrication of NW-LEDs for future high-speed data communication applications.

Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Duisburg-Essen im Fachgebiet „Halbleitertechnologie/Halbleitertechnik“, welches im Verlauf meiner Promotion zu „Bauelemente der Höchsthfrequenzelektronik“ umbenannt wurde. An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich mich gerne herzlichst bei Herr Prof. Dr. Tegude und Herr Prof. Dr. Weimann für die Möglichkeit der Promotion bedanken. Ihr jeweiliges Interesse an meinem Thema motivierte mich immer wieder, wofür ich sehr dankbar bin. Die stets gute, hilfreiche, konstruktive und nette Kommunikation mit Beiden und der damit verbundene Erkenntnisgewinn half mir sehr. Es ist eine schöne Ausnahme die Sichtweise zweier Professoren während seiner Promotion zu erfahren, hierdurch eröffneten sich auch mir neue Perspektiven auf mein Thema, welches ich als Glück empfinde. Danken möchte ich auch den beiden Herren Professoren für die nicht selbstverständliche langjährige Unterstützung über die Dienstzeit hinaus bzw. ab dem ersten Tag!

Herrn Prof. Bacher danke ich herzlich für die freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats und den damit verbundenen Mühen, aber auch für die intensive Zusammenarbeit mit ihm und seinem Lehrstuhl, der Werkstoffe der Elektrotechnik. Ohne die sehr intensive und gute Kooperation der Lehrstühle, wäre es mir nicht möglich gewesen, die ND-LEDs so ausführlich zu charakterisieren. Dafür und für die stets gute zwischenmenschliche Kommunikation bedanke ich mich sehr, besonders auch bei Frau Meier und Herr Dr. Quitsch.

Auch Frau Prof. Schmid und Herr Prof. Farle möchte ich für die stets hilfsbereiten Kooperationen danken. Gerade bei der Probencharakterisierung hat mir Herr Dr. Spoddig am REM bzw. Herr Pärschke mit den ITO-Abscheidungen sehr geholfen.

Herrn Dr. Prost danke ich vielmals für seine Führung als Leiter der Epitaxie, für seine engagierte Co-Autorenschaft und als geschätztem Kollegen, dem ein gutes Arbeitsklima und gerechte Lastenverteilung wichtig sind. Daher war es mir immer eine Freude mit ihm über wissenschaftliche und private Themen zu diskutieren und Verschiedenstes zu organisieren.

Egal ob es um berufliche oder persönliche Hilfe ging, auf Herrn Dr. Brockerhoff war stets Verlass. Sei es die Planung von beruflichen Workshops oder Konferenzbesuchen, als auch bei

der Organisation von Anlässen zur Steigerung der Moral des Betriebes, mit Herrn Dr. Brockerhoff an der Seite gelang alles wohl durchdacht, reibungslos und zuverlässig. Ihm war und ist ein faires Arbeitsklima und ein kollegialer Austausch sehr wichtig, was ich sehr schätzte. Zusammen mit Frau Birke verkörpern Herr Brockerhoff und Herr Prost die gute und fürsorgliche Seele der damaligen HLT, welches ein gutes Betriebsklima schuf indem ich mich sehr wohl fühlte.

Sowohl meine Doktoranden-Kollegen Frau Liborius und Herr Dr. Arzi als auch meinen Bürokollegen Dr. Poloczek und Herr Häuser möchte ich ganz herzlich dafür danken, dass sie stets da waren, um das Schiff gemeinsam - auch bei wenig Wind - nach vorn zu steuern. Die gegenseitige Unterstützung und die intensiven Diskussionen (auch mal nach Feierabend) zu den verschiedensten Themen haben mich stets motiviert und angespornt mein Bestes zu geben.

Allen hier nicht namentlich genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachgebietes möchte ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit der letzten Jahre danken. Besonders die Crew aus dem Reinraum und so manchen technischen Kollegen werde ich vermissen und danke sehr für die langjährige intensive Unterstützung! Es war mir immer eine Freude, Probleme mit euch, sei es fachgebietsinterner Natur oder darüber hinaus, zu besprechen und die besten Lösungen gemeinsam zu finden.

Diese Dissertation wäre nicht möglich gewesen ohne die vielen großartigen Projekt- und Abschlussarbeiter(innen), die ich betreuen durfte. Sie haben stets vollsten Einsatz gezeigt und immer wieder kreative Ideen und außergewöhnlich gute Erklärungen für die wissenschaftlichen Ergebnisse entwickelt. Daraus resultierten viele gute Abschlussarbeiten und alle meine Publikationen, also 1000-Dank an: Maximilian Schrader, Patrick Häuser, Joman Barakeh, Kübra Kaya, Karsten Knop, Tobias Schuldt, Fabian Heyer, Simon Grosse, Dennis Jansen, Verena Katte, Michael Luther, Sven Stolte, Erik Sachse, Sebastian Matthis, Laura Kühnel, Fabian Wefers, Frederik Winkelmann, Julia Ackermann und Julia Kölbl.

Final will ich meinen Freunden aus Duisburg und Umgebung danken und meiner Familie, die nicht nur das Leben in Duisburg sehr angenehm gestaltet, sondern mich auch immer motiviert und mir großen Rückhalt gegeben haben. Meiner Frau Jana bin ich unendlich dankbar, dass sie, neben der Fürsorge und Liebe für unsere Tochter und ihrem Beruf noch Zeit hatte mir immer wieder Mut zu machen, mir Zeit zum Schreiben und Knobeln geschenkt und meine Launen ausgehalten hat, auch wenn es mal nicht so lief wie ich mir erhofft hatte! Du bist unglaublich stark, fürsorglich, und ohne dich wäre das alles niemals möglich gewesen. Ganz herzlichen Dank!

Veröffentlichungen des Autors

Im Folgenden werden meine Veröffentlichungen aufgeführt, an denen ich mitgewirkt habe. Zunächst werden die Verlagsartikel aufgeführt, gefolgt von Konferenzbeiträgen, jeweils unterteilt in zur Dissertation zugehörige weitere Beiträge.

Die folgenden Teile dieser Dissertation wurden bereits in wissenschaftlich begutachteten internationalen Fachzeitschriften publiziert (meine spezifischen Leistungen an der jeweiligen Arbeit werden ebenfalls angegeben):

- O. Benner, C. Blumberg, K. Arzi, A. Poloczek, W. Prost und F.-J. Tegude
Electrical characterization and transport model of n-gallium nitride nanowires
Appl. Phys. Lett., **2015**, 107, 082103

Ich habe die n-dotierten Galliumnitrid Drähte hergestellt, half bei der Auswertung der elektrischen Messdaten, der Modellbildung und schrieb einen Teil der Veröffentlichung zur Nanodraht-Herstellung.

- C. Blumberg, S. Grosse, N. Weimann, F.-J. Tegude, und W. Prost
Polarity- and Site-Controlled Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of 3D-GaN on Si(111)
Phys. Status Solidi B, **2018**, 255, 1700485.

Ich plante die Experimente, führte diese mit Unterstützung von Herr Grosse aus und wir ermittelten die Ergebnisse aus. Anschließend interpretierte ich diese anhand eines selbst entwickelten Modells und schrieb die Veröffentlichung.

- C. Blumberg, F. Wefers, F.-J. Tegude, N. Weimann, und W. Prost
Mask-less MOVPE of arrayed n-GaN nanowires on site- and polarity-controlled AlN/Si templates
CrystEngComm, **2019**, 101, 2211.

Ich plante die Experimente, führte diese zusammen mit Herr Wefers aus, und wir ermittelten die Ergebnisse. Anschließend entwickelte ich ein qualitatives Model zum Ga-polaren Nanodraht-Wachstum und schrieb die Veröffentlichung.

- C. Blumberg, P. Häuser, F. Wefers, D. Jansen, F.-J. Tegude, N. Weimann und W. Prost
A systematic study of Ga- and N-polar GaN nanowire-shell growth by metal organic vapor phase epitaxy
CrystEngComm, **2020**, 22, 5522 - 5532

Ich plante die Experimente, führte diese mit Herr Häuser und Herr Jansen aus und wir erzielten die Ergebnisse. Anschließend entwickelte ich ein qualitatives vergleichendes Model zum polaritäts-abhängigem GaN-Hüllenwachstum und schrieb die Veröffentlichung.

Weitere Publikationen in wissenschaftlich begutachteten internationalen Verlagen:

An den folgenden chronologisch aufgelisteten Publikationen habe ich mitgewirkt, jedoch sind diese nicht Teil dieser Dissertation, um das Thema dieser Dissertation auf Nitride-basierte Nanodraht-LEDs zu beschränken oder diese entstanden parallel zur Anfertigung dieser Arbeit.

- H. Yacoub, D. Fahle, M. Finken, H. Hahn, C. Blumberg, W. Prost, H. Kalisch, M. Heuken und A. Vescan
The effect of the inversion channel at the AlN/Si interface on the vertical breakdown characteristics of GaN-based devices
Semicond. Sci. Technol., **2014**, 29, 115012
- A. Nägelein, L. Liborius, M. Steidl, C. Blumberg, P. Kleinschmidt, A. Poloczek und T. Hannappel
Comparative analysis on resistance profiling along tapered semiconductor nanowires: multi-tip technique versus transmission line method
J. Phys.: Condens. Matter, **2017**, 29 394007
- C. Blumberg, L. Liborius, J. Ackermann, F.-J. Tegude, A. Poloczek, W. Prost und N. Weimann
Spatially controlled VLS epitaxy of gallium arsenide nanowires on gallium nitride layers
CrystEngComm, **2020**, 22, 1239-1250
- P. Häuser, C. Blumberg, L. Liborius, W. Prost und N. Weimann
Polarity-controlled AlN/Si templates by in situ oxide desorption for variably arrayed MOVPE-GaN nanowires
J. Cryst. Growth, **2021**, 566-567, 126162

Inhalte dieser Dissertation wurden auf den folgenden Konferenzen präsentiert:

- C. Blumberg, R. Köster, D. Sager, W.-A. Quitsch, L. Kühnel, I. Lübke, J. Meier, A. Poloczek, G. Keller, W. Prost, F.-J. Tegude und G. Bacher
Characterization of High-Speed GaN/GaInN nanowire LEDs on Silicon
Deutsche Gesellschaft für Kristallzüchtung und Kristallwachstum (DGKK) - Workshop on Epitaxy of III-V Compounds, **2014**, Magdeburg
- O. Benner, A. Poloczek, C. Blumberg, R. Köster, G. Keller, F.-J. Tegude, W. Prost, D. Sager, W.-A. Quitsch, O. Pfingsten und G. Bacher
I-V Characteristics of High-Speed GaN/GaInN nanowire LED
Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics (TWHM), **2015**, Takayama, Japan

- C. Blumberg, D. Jansen, W. Prost und F.-J. Tegude
Morphology control of self-catalyzed GaN-microrods on silicon grown by MOVPE
DGKK - Workshop on Epitaxy of III-V Compounds, **2015**, Göttingen
- C. Blumberg, D. Jansen, W. Prost und F.-J. Tegude
Mask-less Selective Area Epitaxy of self-catalyzed GaN-microrods on silicon
80. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) und DPG-Frühjahrstagung, **2016**, Regensburg
- K. Arzi, C. Blumberg, L. Liborius, W. Prost, F.-J. Tegude und A. Poloczek
Nanoscaled Devices fabricated by Combined Nanoimprint- and Photolithography (CNP)
Materials Chain International Conference, **2016**, Bochum
- C. Blumberg und W. Prost
The influence of process parameters on the polarity of AlN-layers and GaN-rods on Silicon
DGKK - Workshop on Epitaxy of III-V Compounds, **2016**, Duisburg
- C. Blumberg, S. Grosse, W. Prost und F.-J. Tegude
Maskless Selective Area Epitaxy of 3D-GaN on Si(111)
International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS), **2017**, Straßburg, Frankreich
- C. Blumberg, S. Grosse und W. Prost
Polarity-Controlled Maskless Selective Area Epitaxy of 3D-GaN on Si(111)
Microstructural Functionality at the Nanoscale (MiFuN), **2017**, Duisburg
- C. Blumberg, W. Prost und N. Weimann
Site-controlled MOVPE of GaN nanorods by governing the Local Polarity of AlN on Si(111)
DGKK - Workshop on Epitaxy of III-V Compounds, **2017**, Freiburg
- C. Blumberg, F. Wefers, W. Prost, F.-J. Tegude und N. Weimann
Site- and Polarity-controlled MOVPE of GaN-Nanorods on Si(111)
NRW Nano-Konferenz, **2018**, Dortmund
- F. Wefers, C. Blumberg, W. Prost und N. Weimann
Polarity- and Site-controlled GaN-nanowire growth on Si (111)
DGKK - Workshop on Epitaxy of III-V Compounds, **2018**, Paderborn
- C. Blumberg, F. Wefers, J. Meier, N. Weimann, G. Bacher und W. Prost
Site- and polarity-controlled GaN NW on Silicon for high-speed LEDs
PDI Topical Workshop on Epitaxial III-Nitride Semiconductor Nanowires, **2019**, Berlin

- C. Blumberg, F. Wefers, J. Meier, N. Weimann, G. Bacher und W. Prost
Site- and polarity-controlled MOVPE of InGaN/GaN nanowires for high-speed LEDs on silicon substrates
International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS), **2019**, Bellevue, Washington, USA
- C. Blumberg, F. Wefers, J. Meier, N. Weimann, G. Bacher und W. Prost
Site- and polarity-controlled GaN nanowires on silicon for high-speed LEDs
Nanowire week, **2019**, Pisa, Italien
- P. Häuser, C. Blumberg, J. Meier, G. Bacher, W. Prost und N. Weimann
Controlled shell morphology of InGaN/GaN core-shell LEDs on polarity- and site-controlled GaN Nanowires
DGKK - Workshop on Epitaxy of III-V Compounds, **2019**, Dresden

Weitere Beiträge zu internationalen Konferenzen:

An den folgenden chronologisch aufgelisteten Konferenzbeiträgen habe ich mitgewirkt, jedoch passen diese thematisch nicht zu dieser Dissertation.

- D. Fahle, C. Blumberg, H. Yacoub, W. Prost, H. Kalisch, M. Heuken, A. Vescan
The effect of HT AlN layer thickness on wafer bowing and vertical breakdown voltage of GaN-on-Si
15th European Workshop on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (EWMOVPE), **2013**, Aachen
- H. Yacoub, C. Blumberg, D. Fahle, W. Prost, H. Kalisch, M. Heuken and A. Vescan
Effect of HT AlN layer thickness on the vertical breakdown voltage symmetry of GaN-on-Si
Workshop on Compound Semiconductor Devices and Integrated Circuits (WOCSDICE), **2013**, Warnemünde.
- C. Speich, K. Arzi, A. Eckhardt, C. Blumberg, W. Prost, A. Poloczec und F.-J. Tegude
MOVPE grown axial n-GaN/p-GaAs nanowires
Nanowire Growth Workshop / Nanowires Workshop, **2015**, Barcelona, Spanien
- C. Blumberg, A. Poloczec und W. Prost
VLS growth of GaAs nanowires on GaN microrods by MOVPE
Nanowire Week, **2017**, Lund, Schweden

Abkürzungsverzeichnis

III/N-HL	III/Nitridhalbleiter
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Chemische Formel für Saphir
AlGaN	Aluminiumgalliumnitrid
AlN	Aluminiumnitrid
CCD	Charged-Coupled Device, Ladungsgekoppeltes Bauteil
CCS	Closed Coupled Showerhead, spezielles Reaktordeckel-Design
(C ₂ H ₅) ₃	Triethyl
(CH ₃) ₃	Trimethyl
CH ₄	Methan
Cl, Cl ₂	Chlor
Cp ₂ Mg	Bis(cyclopentadienyl)magnesium
CVD	Chemical Vapour Deposition, Chemische Gasphasenabscheidung
DBD	Dangling Bond Density; Unabgesättigte Oberflächenbindungen
ECR	Electron Cyclotron Resonance, Elektronen-Zyklotron-Resonanz
EDX	Energy-Dispersive X-Ray-Spektroskopie, Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EL	Elektrolumineszenz
ELOG	Epitaxial Lateral Overgrowth, epitaktisches laterales Überwachsen
Ga	Gallium
GaN	Galliumnitrid
H / H ₂	Wasserstoff (lat. Hydrogenium)
ICP	Inductively Coupled Plasma, Induktiv-gekoppeltes Plasma
IDB	Inversion Domain Boundary, Inversionsphasengrenze
In	Indium
InGaN	Indiumgalliumnitrid
InN	Indiumnitrid
IQE	Interne Quanteneffizienz
ITO	Indium Tin Oxide, Indiumzinnoxid
KOH	Kaliumhydroxid
KOH (aq.)	Kaliumhydroxid in wässriger Lösung, Kalilauge

LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LED	Light Emitting Diode, Leuchtdiode
LiFi	Light Fidelity, Kunstwort abgeleitet von Wifi
MBE	Molecular Beam Epitaxy, Molekularstrahlepitaxie
Mg	Magnesium
MO	Metallorganika/metallorganische
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapour Deposition
MOVPE	Metal Organic Vapour Phase Epitaxy, Metallorganische Gasphasenepitaxie
MQW	Multi Quantum Well, Multi-Quantentopf
N, N ₂	Stickstoff (lat. Nitrogenium) bzw. molekularer Stickstoff
NH ₃	Ammoniak
NIL	Nanoimprintlithographie, Nanoprägelithographie
O, O ₂	Sauerstoff (lat. Oxygenium) bzw. molekularer Sauerstoff
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PL	Photolumineszenz-Spektroskopie
PMMA	Polymethylmethacrylat
POF	Polymer optische Faser
PSCG	Polarity- and Site-controlled growth
PSS	Polystyrenulfonat
QB	Quantum Barrier, Quantenbarriere
QCSE	Quantum Confined Stark Effect
QW	Quantum Well, Quantentopf
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIE	Reactive Ion Etching, Reaktives Ionenätzen
sccm	Standardkubikcentimeter pro Minute
SAE	Selective Area Epitaxy, selektive Epitaxie
SEM	Secondary Electron Microscope
Si	Silizium
SiC	Siliziumcarbid
SiH ₄	Monosilan
SiN _x	Siliziumnitrid
SiO _x	Siliziumoxid
TEGa	Triethylgallium

TLM	Transmission Line Method or Measurement, Transferlängen-Methode
TMAI	Trimethylaluminium
TMGa	Trimethylgallium
TMIn	Trimethylindium
UV	Ultraviolett
VLC	Visible Light Communication; Datenübertragung über Licht
VLS	Vapour-Liquid-Solid, Gas-Flüssigkeit-Feststoff (Wachstumsmodus)
YL	Yellow Luminescence, Gelbe Lumineszenz

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Danksagung	V
Veröffentlichungen des Autors	VII
Abkürzungsverzeichnis	XI
1. EINLEITUNG	1
2. GRUNDLAGEN	7
2.1. Eigenschaften der III/N-Halbleiter	9
2.1.1 Struktur, spontane Polarisierung und Polarität	9
2.1.2 Heterostrukturen I: Verspannung und Dehnung	13
2.1.3 Heterostrukturen II: Polarisierung	17
2.1.4 Heterostrukturen III: Bändermodell, Polarisationsladung und QCSE	23
2.2. Heteroepitaxie von III/N-Halbleitern	29
2.2.1 Fremdsubstrate	29
2.2.2 III/N-Halbleiter auf Si(111)	31
2.2.3 Metallorganische Gasphasenepitaxie	33
2.2.4 Polaritätseinstellung mittels MOVPE	41
2.2.5 Dreidimensionale MOVPE von GaN	44
2.3. Siliziumoxid auf Si: Bildung, Terminierung und Desorption	51
3. DIE MOVPE ANLAGE	55
3.1. <i>In situ</i> Sensoren	57
4. AUFBAU DER ND-LED	61
4.1. Epitaxie: Ortskontrolle, ND- und Hüllen-Wachstum	61
4.2. Elektrische Kontaktierung	65
5. ERGEBNISSE	67
5.1. Publikationen	67

5.1.1	Electrical characterization and transport model of n-gallium nitride nanowires.....	68
5.1.2	Polarity- and Site-Controlled Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of 3D-GaN on Si(111)	73
5.1.3	Mask-less MOVPE of arrayed n-GaN nanowires on site- and polarity-controlled AlN/Si templates..	83
5.1.4	A systematic study of Ga- and N-polar GaN nanowire–shell growth by metal organic vapor phase epitaxy.....	97
5.2.	ND-LED Prototypen	109
5.2.1	Elektrische Kontaktierung.....	110
5.2.2	Elektrische Charakterisierung	113
5.2.3	Elektrolumineszenz.....	117
5.2.4	Mikro-Photolumineszenz	124
6.	ZUSAMMENFASSUNG	137
7.	LITERATURVERZEICHNIS	FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.
8.	ANHANG	155
8.1.	Formeln zur Modellierung der I/U-Charakteristik	155
8.2.	J/U-Kennlinie in halblogarithmischer Darstellung	156
8.3.	Erweitertes Ersatzschaltbild / Abschätzung der einzelnen Widerstände.....	157
8.4.	Versicherung an Eides Statt.....	166

Kapitel 1

Einleitung

Bauelemente aus Nitridhalbleitern sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Wir verwenden Nitrid-basierte Transistoren, um unser Handy kabellos zu laden, nutzen diese in der Radartechnik und auch immer mehr in der Automobiltechnik, um das schnelle Schalten (Radiofrequenzbereich) von Spannungen im hohen zwei bis mittleren dreistelligen Voltbereich zu realisieren. Besonders werden die Nitridhalbleiter aber zur Herstellung von Lichtemittern verwendet^{1,2}, um beispielsweise mit Leuchtdioden (LEDs) die Straße energieeffizient zu beleuchten oder um mit Hilfe eines Diodenlasers eine Blu-ray abzuspielen. Die einzigartigen elektro-optischen Eigenschaften der Bauelemente resultieren aus der einstellbaren und direkten Bandlücke der Nitridhalbleiter, wodurch UV-Licht, sichtbares und selbst nahes Infrarot-Licht zur Verfügung gestellt werden kann. Die Weiterentwicklung von elektrischen und elektro-optischen Nitridhalbleiter-Bauelementen ist daher aus wirtschaftlicher Sicht sehr interessant. Gängige Bauelemente bestehen aus zweidimensionalen Schichtsystemen, welches dem meist ebenfalls zweidimensionalen Herstellungsprozess der Halbleiter, der Epitaxie, geschuldet ist. Drähte aus Nitridmaterialien im Nano- oder Mikromaßstab machen die dritte Dimension zugänglich, wodurch sich neue Möglichkeiten zur Weiterentwicklung und Optimierung von Bauelementen ergeben³⁻⁵. Auch entstehen ganz neue Anwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel die Generation von Wasserstoff mittels einer „water-splitting cell“⁶⁻¹², bei welcher Nanodraht-Solarzellen in Wasser zur Elektrolyse genutzt werden. Das vergrößerte und steuerbare Oberflächen-/Volumen-Verhältnis ist dabei im Speziellen, aber auch im Allgemeinen ein Vorteil von Draht-basierten Bauelementen. Die aktive Bauelementfläche kann über die Länge und den Radius des Nanodrahtes (NDs) individuell eingestellt werden. Hierdurch sind sogar aktive Flächen größer als die Substratfläche möglich, welches bei zweidimensionalen Bauelementen nicht realisierbar ist. Damit einhergehend steigt die mögliche Funktionalität bzw. Leistung der jeweiligen Bauelemente, da z.B. die Sensitivität durch eine größere Sensorfläche steigt oder eine größere Licht emittierende Fläche bei LEDs zur Verfügung steht.

Bei Nitridhalbleitern stehen keine kostengünstigen nativen Substrate aus Nitridhalbleitern zur Verfügung, weshalb Fremdsubstrate, wie Saphir, Siliziumkarbid oder Silizium, genutzt werden. Durch den unterschiedlichen Aufbau der kristallinen Halbleiter entstehen Defekte zwischen den Nitriden und dem Substrat, welche sich negativ auf die elektro-optischen Eigenschaften der Nitrid-Bauelemente auswirken. Die dreidimensionale Drahtform von ND bietet den Vorteil, dass die Kontaktfläche des Drahtes mit den Wachstumssubstraten verringert ist. Hierdurch entstehen weniger Kristalldefekte bei der Heteroepitaxie im ND (Stufen-, Schrauben- und Mischversetzungen)¹³, weil auftretende Verspannungen, durch Gitterfehlanspassungen, über Verformungen des Drahtes durch Relaxionsmechanismen (teilweise) kompensiert werden¹⁴. Je größer jedoch der Radius des Drahtes, und somit die Schnittfläche zwischen Substrat und Draht, ist, desto weniger funktioniert der Mechanismus. Allerdings enden zumindest seitlich propagierende Kristalldefekte an der Oberfläche des Drahtes^{15,16}, wodurch weniger Defekte ab einer gewissen Drahtlänge vorhanden sind. Daher weisen ND-Strukturen je nach Größe gar keine, oder zumindest weniger Defekte als vergleichsweise Schichtstrukturen auf, welches sich positiv auf die Bauelementeigenschaften auswirkt.

Die bis hierhin genannten Vorteile gelten für alle Bauelemente in der Drahtgeometrie, jedoch ergeben sich weitere Argumente für ND-basierte Kristallstrukturen als Basis für Lichtemitter, welche in dieser Arbeit hergestellt werden. Bei herkömmlichen Schicht-basierten Leuchtdioden (LEDs) wird der aktiv leuchtende Teil in der \vec{c} -Richtung der Wurtzitkristallstruktur gewachsen. Auf Grund der hohen Elektronegativitätsdifferenz der Atome entsteht in \vec{c} -Richtung eine spontane elektrische Polarisierung. Bei Schichtpaketen aus III/N-Halbleitern tritt, ebenfalls nur \vec{c} -Richtung, eine zusätzliche piezoelektrische elektrische Polarisierung auf. In Kombination führen diese Polarisierungen dazu, dass ein internes elektrisches Feld vorhanden ist. Als Konsequenz werden Elektronen und Löcher innerhalb der Kristallstruktur örtlich getrennt, die Wellenfunktionen überlappen nicht und die strahlende Rekombination ist unwahrscheinlicher. Dieses führt zu einer Blauverschiebung des emittierten Lichtes beim Betrieb der LEDs^{17,18}, einer höheren strahlenden Lebensdauer der Ladungsträger^{19,20} und zu einer geringeren Strahlungsintensität der gesamten LED. Diese Effekte sind zusammengefasst als „Quantum-Confinement-Stark-Effect“ (QCSE) bekannt und limitieren die maximale Licht-Schaltfrequenz, welches schlecht für schnell schaltbare LEDs ist. In allen anderen Kristallrichtungen ist der QCSE weniger stark ausgeprägt oder nicht vorhanden. Daher liegt es nahe, andere Kristallebenen zur Herstellung von schnell schaltbaren LEDs zu nutzen²¹. Durch die zugängliche dritte Dimension bei ND-Strukturen sind genau solche Kristallebenen verfügbar. Die m -planare Seitenfläche eines in \vec{c} -Richtung gewachsenen NDs bietet sich somit

an, um koaxiale Kern-Hülle ND als Grundlage für schnell schaltbare LEDs zu nutzen. Bereits gezeigt wurde, dass die strahlende Lebensdauer der Ladungsträger in m -planaren LEDs bei unter 1 ns liegen kann^{19,22,23} und eine elektrisch gesteuerte Modulation im GHz-Bereich (> 1 GHz) erreichbar ist^{24,25}. Durch das schnelle Schaltverhalten, die mögliche Mehrkanalkommunikation durch Verwendung verschiedener Lichtfarben und durch die marktrechtlich uneingeschränkte Nutzbarkeit von Licht als Signalmedium, wären ND-LEDs ideale Signalquellen für die „Visible Light Communication“ (VLC)^{26–29}. Sei es als Signalquellen für Freiraum-Anwendungen wie Light-Fidelity (Li-Fi)^{26,30} oder für die Übertragung eines Signals über Lichtleiter. Als Lichtleiter bieten sich dabei kostengünstige Polymeroptische Fasern (POFs) an, da diese ein Dämpfungsminimum zwischen 520 nm und 570 nm aufweisen^{27,31}. Im Verbund mit ND-LEDs könnte somit über kurze Distanzen (z.B. im Auto oder in Flugzeugen) eine hohe Datenübertragungsrate realisiert werden und das bei sehr geringen Kosten. Entwicklungen, die durch Schlagwörter wie „Internet of Things“, „Car-to-Car“-Kommunikation und „Industrie 4.0“ umschrieben werden, werden den zukünftigen Bedarf an schnell modulierbaren und technisch einfach einsetzbaren Signalquellen weiter steigen lassen, was letztendlich für die Verwendung von ND-LEDs spricht.

Trotz der beschriebenen Vorteile von ND-LEDs führen diese im Alltag ein Nischendasein, werden nur für wenige Anwendungen genutzt und nur ein paar Firmen weltweit vertreiben diese gewerblich. Dieses mag daran liegen, dass die Marktnachfrage nach Anwendungen wie VLC gerade erst steigt³², jedoch liegt es bestimmt auch daran, dass die technologische Entwicklung komplexer und aufwändiger ist als bei zweidimensionalen LEDs. Standardmäßig verwendete Lithografie-Technologien sind für glatte Schichten entwickelt worden und müssen erst aufwendig an die dreidimensionale ND-LED Struktur angepasst werden. Gerade wenn zwei Topkontakte zur Kontaktierung des p- und n-dotierten Halbleitergebietes separat aufgebracht werden müssen, ist dieses herausfordernd. Meist müssen kristalline ND-Strukturen lokal weggeätzt werden, Planisierungsschichten aus transparenten Dielektrika aufgebracht werden und das zusätzlich zum eigentlichen Kontaktmaterial. Dieses erhöht den Aufwand und es kann zu einer Schädigung der restlichen verbliebenen ND-LEDs durch Ätzeffekte kommen. Daher ist es das Ziel dieser Arbeit, nicht nur kristalline Strukturen für ND-LEDs zu entwickeln, sondern die Struktur der LEDs auch so einzustellen, dass die Komplexität und der Aufwand folgender technologischer Herstellungsprozesse reduziert wird. Dieses soll erreicht werden, indem, erstens, die ND-LED-Kristallstrukturen auf leitfähigen Si-Substraten gewachsen werden und, zweitens, die LED-Hüllen keinen direkten Kontakt zum Si-Substrat aufweisen. Durch die Leitfähigkeit des Substrates wird die Möglichkeit der einfachen

Rückseitenkontaktierung gegeben, weshalb ein Großteil sonst nötiger Technologieschritte entfällt. Mit Si wird darüber hinaus ein sehr kostengünstiges Material von hoher kristalliner Qualität und guter Leitfähigkeit verwendet. Außerdem können Si-Wafer mit einem Durchmesser von über 300 mm erworben werden, wodurch die Ergebnisse dieser Dissertation auf industriell-relevante Produktionsprozesse hochskaliert werden könnten. Das räumliche getrennte epitaktische Wachstum der LED-Hüllen soll das Aufbringen isolierender Schichten obsolet machen, da eine direkte Topkontaktierung der äußersten p-Hülle der LED-Struktur möglich wäre, ohne einen elektrischen Kurzschluss zu n-dotierten Gebieten dabei zu erzeugen. Des Weiteren ist die kristalline Koaleszenz benachbarter p-Hüllen durch die räumliche Trennung vorstellbar. Wachsen die Hüllen benachbarter LEDs zusammen, steht nach der Epitaxie eine geschlossene Oberfläche zur Verfügung, die das Nutzen von Standardlithografie-Schritten möglich macht, wodurch der technologische Aufwand noch weiter reduziert würde.

Die Herstellung von ND-LEDs auf Si stellt zwei besondere Herausforderungen an die Epitaxie, welche gleichzeitig als epitaktische Ziele dieser Dissertation verstanden werden können:

- (i) (Möglichst) gleichmäßiges 3D-Wachstum aller ND und der koaxialen LED-Hüllen.
- (ii) Die kristalline Orientierung bzw. Polarität der Nitride auf Si muss einstellbar sein.

Diese Herausforderungen bzw. Ziele sollen im Folgenden genauer erläutert werden: ND-LEDs bestehen typischerweise aus einem Feld (Array) von vielen tausend parallel geschalteten ND-Bauelementen pro mm^2 -Substratfläche. Dieses hat zur Folge, dass das Emissionsspektrum des Feldes aus der Superposition der Elektro-Lumineszenz (EL) aller aktiven ND-LEDs resultiert. Leuchten die einzelnen ND-LEDs in verschiedenen Farben, kann man dieses für die Herstellung einer weißen^{33,34} oder poly-chromatischen^{35,36} LED nutzen, jedoch sind schmalbandige Emissionsspektren für Kommunikationszwecke zu bevorzugen. Daher sollten möglichst alle einzelnen ND-LEDs eines Feldes ein ähnliches Emissionsspektrum aufweisen. Infolgedessen sollte auch das Kristallwachstum jeder ND-LED und damit der strukturelle Aufbau jeder einzelnen ND-LED gleich sein (Ziel (i)). Um gleichmäßiges Wachstum zu erreichen muss die Wachstumsgeschwindigkeit jeder einzelnen ND-LED möglichst identisch sein. Dieses erfordert, dass die Versorgung der einzelnen ND-LEDs mit Präkursormaterial ausgewogen ist, welches über eine gleichmäßige Anordnung aller ND-LEDs auf dem Substrat erreicht werden kann. Des Weiteren sollten alle ND-LEDs die gleiche kristalline Orientierung zum Substrat aufweisen, denn die Orientierung beeinflusst die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle³⁷. Auf Si(111) können die ND-LEDs in zwei Kristallorientierungen anwachsen^{38,39}. Folglich ist die Kontrolle der kristallinen Orientierung der Nitridhalbleiter auf Si-Substraten notwendig (Ziel (ii)), welches jedoch für die industriell relevanteste und in dieser Arbeit

Reproduced from "Electrical characterization and transport model of n-gallium nitride nanowires, Appl. Phys. Lett., 2015, 107, 082103" (Ref. 245) with the permission of AIP Publishing.

verwendete Epitaxiemethode noch nie gezeigt wurde. Um dieses Ziel (ii) mit dem Ziel (i) gleichzeitig zu erreichen soll in dieser Arbeit eine neue räumlich selektive Epitaxiemethode (engl. selective area epitaxy, kurz SAE) entwickelt werden, welche die Polaritätskontrolle mit dem geordneten Anwachsen verknüpft.

Da die Epitaxie der Nitride in dieser Dissertation von entscheidender Bedeutung ist, werden im folgenden Kapitel zunächst die relevanten Grundlagen zu dieser präsentiert. Hierbei werden sowohl die theoretischen Eigenschaften der III/N-Halbleiterkristalle selbst als auch die Eigenschaften von Heterostrukturen aus mehreren Halbleiterschichten beschrieben (Kapitel 2.1). Durch letzteres soll ein Verständnis zwischen dem kristallinen Aufbau einer (ND)-LED und den Bauelementeigenschaften, wie der Bandlücke und den Hochfrequenzeigenschaften, entstehen. Additiv werden die Vorteile des dreidimensionalen Aufbaus dabei klar. Die experimentellen Grundlagen zur Heteroepitaxie von III/N-Halbleitern werden im folgenden Kapitel 2.2 gelegt. In diesem Kapitel wird zunächst der Einfluss des Wachstumssubstrates, besonders des Si-Substrates, auf die Nitridhalbleiter thematisiert. Im Anschluss wird das verwendete Herstellungsverfahren, die Metall-Organische Gasphasenepitaxie (engl.: metalorganic vapor-phase epitaxy, kurz MOVPE), eingeführt und die Möglichkeiten sowohl zur Polaritätskontrolle als auch zur dreidimensionalen Epitaxie werden erläutert. Die dabei verwendete MOVPE-Anlage wird in Kapitel 3 erklärt. Daraufhin folgt in Kapitel 4 eine Darstellung des epitaktischen und technologischen Aufbaus der in dieser Arbeit hergestellten Lichtemitter, inklusive der zur Herstellung durchgeführten epitaktischen und technologischen Prozessschritte. Im Anschluss werden die Ergebnisse in Kapitel 5.1 und 5.2 präsentiert. Kapitel 5.1 enthält die bereits publizierten Ergebnisse aus dem Bereich der Epitaxie, welche den Hauptteil dieser Arbeit ausmachen. Um additiv aufzuzeigen, dass die Entwicklung der Epitaxie auch zur angestrebten Reduktion des technologischen Aufwands führt, wird in dieser Arbeit außerdem ein technologischer Prozess zur Kontaktierung des Si-Substrates und der Kristallstrukturen präsentiert. Die Ergebnisse zur Herstellung und elektro-optischen Charakterisierung der so hergestellten ND-LED Prototypen sind in Kapitel 5.2 zu finden. Die Untersuchung der ND-LED Prototypen soll nicht nur dazu dienen die Auswirkungen der Epitaxie auf die Komplexität der Prozesstechnologie darzustellen, sondern es sollen auch zukünftige Optimierungsmöglichkeiten des gewählten ND-LED-Ansatzes aufgezeigt und die Hochfrequenztauglichkeit der LED-Kristallstrukturen demonstriert werden. Die Ergebnisse aus Kapitel 5.2 werden in dieser Dissertation erstmals veröffentlicht und sollen die Relevanz der bereits publizierten epitaktischen Fortschritte auf dem Weg zur ND-LED unterstreichen. Abschließend wird die gesamte Arbeit in Kapitel 6 zusammengefasst.

Kapitel 2

Grundlagen

Die elektronischen, optischen und thermischen Eigenschaften der III/N-Halbleiter Galliumnitrid (GaN), Aluminiumnitrid (AlN), Indiumnitrid (InN) und ihrer Verbindungen sind vorteilhaft zur Realisierung von rein elektrischen und elektro-optischen Bauelementen. So sind z.B. die hohe Durchbruchfeldstärke von GaN (3,3 MV/cm) und AlN (12 MV/cm)⁴⁰, die hohe Elektronen-Sättigungs-Driftgeschwindigkeit von GaN⁴¹⁻⁴³ und die hohen thermischen Leitfähigkeiten⁴⁴⁻⁴⁶ vorteilhaft bei RF-fähigen Leistungstransistoren, weil hohe Spannungen, bei gleichzeitig geringen Verlustwiderständen (Source-Drain-Widerstand) und guter Wärmeabfuhr, schnell moduliert werden können (Transitfrequenz $f_t > 450$ GHz⁴⁷⁻⁵⁰). Die direkte Bandlücke der Nitridhalbleiter ist die Eigenschaft, welche zu einer hohen Effizienz der Lichterzeugung führt, weshalb Nitridhalbleiter zur Herstellung von Lichtemittern, wie Leuchtdioden, verwendet werden. Um den Zusammenhang zwischen den Materialeigenschaften der Nitridhalbleiter und den opto-elektronischen Eigenschaften von LEDs zu verstehen, ist es nötig den kristallinen Aufbau einer LED zu kennen. Daher soll dieser zunächst erläutert werden. Im einfachsten Fall weist eine LED drei Kristallschichten auf: zwei unterschiedlich dotierte, stromleitende Schichten und eine mittlere lichtemittierende (aktive) Schicht, wie es in Abbildung 2-1a beispielhaft für die Materialkombination p-GaN/InGaN/n-GaN gezeigt ist. Die drei Kristallschichten bilden somit eine pin-Diode, also eine Kombination von einem löcherleitenden (p-dotiert) und elektronenleitenden Halbleiter (n-dotiert), welche durch eine intrinsisch-leitende (meist dünne, < 10 nm) Schicht separiert werden. Die äußeren Schichten sind über elektrische Kontakte mit einer Spannungsquelle verbunden und dienen der Zufuhr von Elektronen und Löchern zur i-Schicht im Betrieb, weshalb sie eine hohe Leitfähigkeit aufweisen sollten. In der aktiven intrinsischen Schicht neutralisieren sich die Elektronen und Löcher idealerweise gegenseitig und ihre elektrische Energie wird in (sichtbare) Strahlung konvertiert, welches als strahlende Rekombination bezeichnet wird. Nicht jedes von den Elektroden eingebrachte Elektronen-Loch-Paar wird allerdings in Licht umgewandelt, sondern kann über ebenfalls ablaufende nicht-strahlende Rekombinationsprozesse wie u.a. die

Auger-Rekombination⁵¹, Shockley-Read-Hall-Rekombination^{52,53} und Rekombinationen an Oberflächen- und Grenzflächenzuständen⁵⁴ für die Lichtemission entfallen, weshalb die Effizienz der LED sinkt. Dauer und die Effizienz der strahlenden Rekombination der Ladungsträger werden maßgeblich durch die Materialeigenschaften der gewählten Halbleiter und deren Wechselwirkungen (Verspannungen, Dehnungen) bestimmt. Daher sind die Auswahl der Materialien, genauer die Zusammensetzung, die kristalline Qualität (Defektdichte, Defektyp) der genutzten Halbleiter und deren (ungewollte) Verunreinigungen durch Fremdatome (Störstellen) von entscheidender Bedeutung, um eine effiziente Wandlung von elektrischer Energie zu Licht zu ermöglichen.

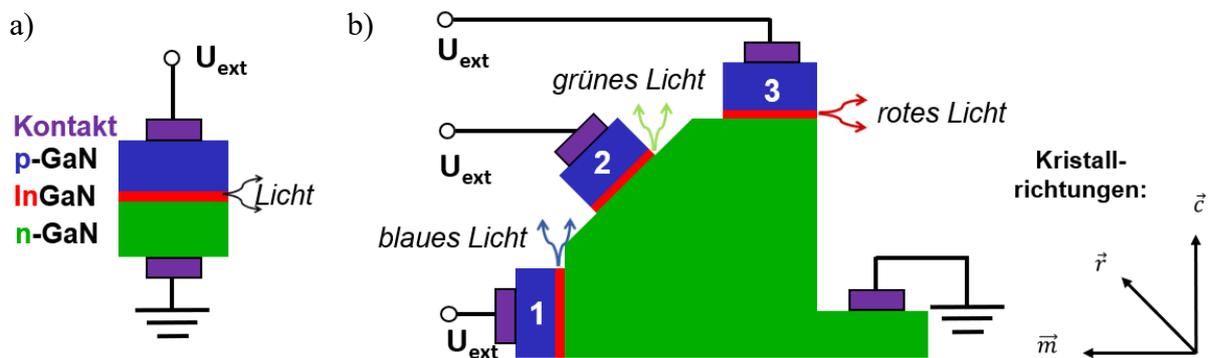


Abbildung 2-1.: pin-Leuchtdiode anhand des Beispiels von p- und n-dotiertem GaN, welche durch eine intrinsische InGaN-Schicht separiert werden. In b) sind drei analoge LEDs zu sehen, welche jedoch entlang der kristallinen Richtungen \vec{m} , \vec{r} , und \vec{c} ausgerichtet sind, weshalb diese Licht mit unterschiedlicher Wellenlänge emittieren. Die Farben des emittierten Lichtes sind qualitativ zu betrachten und entsprechen nicht den erwarteten Farben.

Damit die Rekombination in der aktiven Schicht stattfindet, muss die Bandlücke der intrinsischen Schicht energetisch gesehen kleiner sein als die der beiden äußeren Schichten, weshalb die atomare Zusammensetzung der aktiven Schicht gezielt eingestellt werden sollte. Neben der Zusammensetzung ist die kristalline Orientierung von besonderer Bedeutung bei den Nitridhalbleitern, da diese nur in eine Kristallrichtung ein internes elektrisches Feld aufweisen, welches über Polarisierungseffekte entsteht. Die interne Feldstärke wirkt sich auf das emittierte Licht im LED-Betrieb aus. Abbildung 2-1b zeigt diese qualitativ anhand des zuvor gezeigten LED-Beispiels, aber für drei pin-Dioden, deren InGaN-Schicht in unterschiedlichen kristallinen Richtungen ausgerichtet sind, aber sonst gleich sein sollen. Die unterschiedliche Ausrichtung führt dazu, dass unterschiedlich starke interne Felder auf die LEDs wirken, weshalb diese Licht in unterschiedlichen Farben emittieren (qualitativ dargestellt anhand von blauen, grünen und roten Pfeilen in Abbildung 2-1b). Neben der Farbe wird auch die Effizienz und Dauer der

Lichterzeugung durch die internen elektrischen Felder variiert. Letzteres ist höchst interessant, um die Hochfrequenzeigenschaften von LEDs zu optimieren. Der Zusammenhang zwischen den Materialeigenschaften, dem Aufbau und der kristallinen Orientierung der Bauelemente wird in Unterkapitel 2.1 detailliert vorgestellt.

Im folgenden zweiten Unterkapitel 2.2 wird die Epitaxie, das Kristallwachstum, der Nitride thematisiert, wobei der Einfluss der gängigen Fremdsubstrate (2.2.1), besonders des hier benutzten Si-Substrates (2.2.2), und die verwendete Epitaxiemethode (2.2.3) erläutert werden. Über die Epitaxie bietet sich die Möglichkeit, den Kristall in zwei Richtungen auszurichten, welches auch zur Steuerung der Ausrichtung der internen elektrischen Felder genutzt werden kann. Letzteres wird unter dem Begriff der Polaritätseinstellung in Kapitel 2.2.4 thematisiert und erläutert. Dreidimensionale Kristallstrukturen, wie ND, zu erzeugen bedarf besonderer Bedingungen, um welche es sich handelt und wie diese durch die Einstellung der Epitaxieparameter erreichbar sind, wird in Kapitel 2.2.5 dargestellt. Da sich gezeigt hat, dass die Oxidierung des Si-Substrates einen Einfluss auf die Epitaxie hat, wird in Kapitel 2.3 die Bildung und Desorption von Siliziumoxid auf Si genauer betrachtet.

2.1. Eigenschaften der III/N-Halbleiter

2.1.1 Struktur, spontane Polarisierung und Polarität

Die III/N-Halbleiter entstehen durch die die stöchiometrische Verbindung von Indium-, Gallium-, oder Aluminium-Atomen mit Stickstoff. Da hierbei Atome der Hauptgruppe III (In, Ga, Al) mit Stickstoff (Hauptgruppe V des Periodensystems) verbunden werden, spricht man auch von III/V-Verbindungshalbleitern. Abhängig von den Herstellungsverfahren und Bedingungen kristallisieren diese dabei in der Steinsalz-, der kubischen Zinkblende oder der stabilsten und daher industriell-relevantesten Wurtzitstruktur. Nur letztere wird in dieser Thesis verwendet und daher wird auch nur diese im Folgenden, am Beispiel von GaN, vorgestellt. Analoges gilt allerdings auch für AlN und InN. Die Einheitszelle der Wurtzitkristallstruktur besteht aus zwei hexagonal dichtesten Kugelpackungen für Ga- und N-Atome, welche in \vec{c} -Richtung ([0001]) um $5/8$ der Zellhöhe ineinander verschoben sind, somit weist der Kristall keine Inversionssymmetrie auf. Pro Einheitszelle sind je 6 Ga- und N-Atome vorhanden und die Dimensionen der Einheitszelle lassen sich über die Gitterkonstanten a und c beschreiben (Abbildung 2-2a). Die Gitterkonstanten der binären Halbleiter können Tabelle 2-1 entnommen werden, die der ternären Verbindungen Aluminiumgalliumnitrid (AlGaIn), Indiumgalliumnitrid

(InGaN) und Aluminiumindiumnitrid (AlInN) können über lineare Interpolation nach dem Vegardschen Gesetz⁵⁵ ermittelt werden. Ein Vergleich der so berechneten Gitterkonstanten mit experimentellen Werten für AlGaN⁵⁶, InGaN⁵⁷ und AlInN⁵⁸ zeigt eine gute Übereinstimmung mit einer Abweichung von unter 2%^{59,60}. In der c -Ebene bilden sich Schichten aus hexagonal angeordneten Ga- oder N-Atomen aus, welche in der Reihenfolge ABAB gestapelt sind. Da die Elektronegativitätsdifferenz (ΔEN) der Ga- und N-Atome mit einem Wert von 1,23 groß ist, werden die Elektronen in Richtung der N-Atome gezogen. Dadurch bildet sich entlang der c -Achse, zwischen den beiden Atomen mit dem kürzesten Atomabstand u , ein Dipolmoment mit einem negativen Ladungsschwerpunkt beim Stickstoffatom aus. Durch die fehlende Inversionssymmetrie überlagern sich die mikroskopischen Dipole zu einer makroskopischen Polarisation, der spontanen Polarisation P_{SP} . Werte für ΔEN und P_{SP} für die binären Nitridhalbleiter sind in Tabelle 2-1 zu finden.

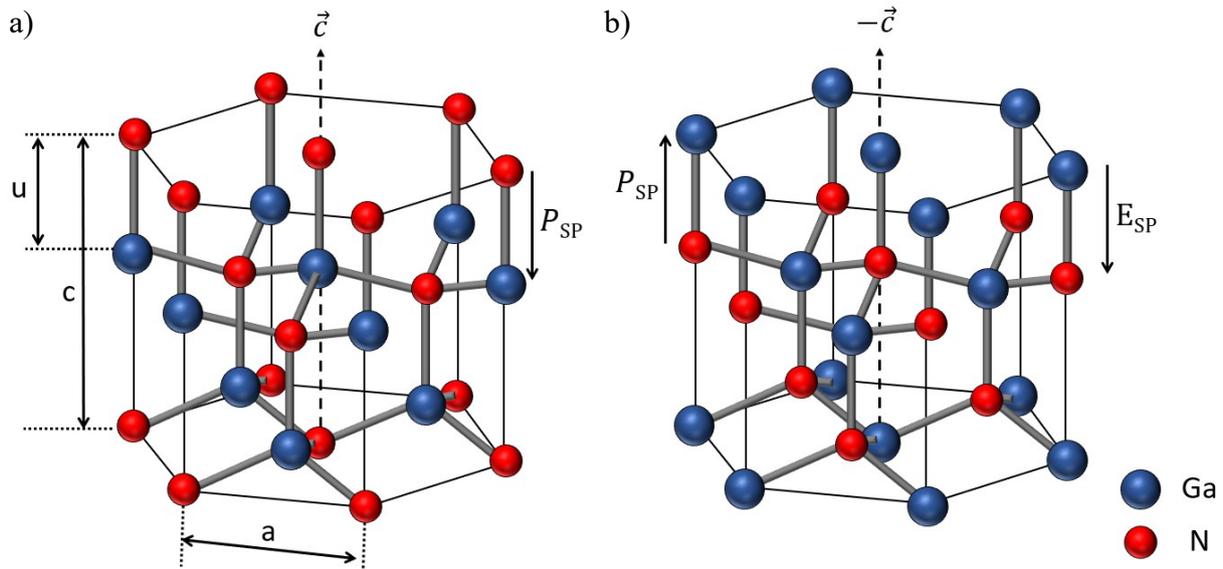


Abbildung 2-2.: Einheitszelle der Wurtzitstruktur für Ga-polares (a) und N-polares GaN (b). Ebenfalls eingezeichnet sind die Gitterkonstanten, der Atomabstand und die Richtungen der spontanen Polarisation und des resultierenden elektrischen Feldes. Die Größe der Atome ist dabei der unterschiedlichen Größe der kovalenten Radien nachempfunden⁶¹.

Tabelle 2-1.: Strukturelle Parameter der Wurtzitstruktur und Werte für ΔEN ⁶² und P_{SP} ⁶³.

Material	a [Å]	c [Å]	u [Å]	ΔEN	P_{SP} [C/m ²]
InN	3,538	5,703	0,379	1,26	-0,042
AlN	3,113	4,982	0,382	1,43	-0,090
GaN	3,189	5,185	0,377	1,23	-0,034

Zur Berechnung der jeweiligen P_{SP} für die ternären Verbindungshalbleiter ergeben sich, in Abhängigkeit des In-Gehalts (x_{In}) und des Al-Gehalts (x_{Al}) der jeweiligen ternären Halbleiter, folgende Zusammenhänge^{63,64}:

$$P_{SP}^{InGaN} = P_{SP}^{InN} x_{In} + (1 - x_{In})P_{SP}^{GaN} - b_P^{InGaN} x_{In}(1 - x_{In}) \quad (2-1)$$

$$P_{SP}^{AlGaN} = P_{SP}^{AlN} x_{Al} + (1 - x_{Al})P_{SP}^{GaN} - b_P^{AlGaN} x_{In}(1 - x_{Al}) \quad (2-2)$$

$$P_{SP}^{AlInN} = P_{SP}^{AlN} x_{Al} + (1 - x_{Al})P_{SP}^{InN} - b_P^{AlInN} x_{In}(1 - x_{Al}) \quad (2-3)$$

Hierbei sind b_P^i so genannte Bowingparameter zur Berechnung der jeweiligen Polarisation, welche experimentelle Ergebnisse inkludieren, die nicht über eine einfache lineare Interpolationsberechnung der P_{SP} der beteiligten binären Halbleiter berücksichtigt werden können. Folgende Werte für die Bowingparameter sind bekannt⁶³: $b_P^{InGaN} = -0,0378 \text{ C/m}^2$, $b_P^{AlGaN} = -0,0191 \text{ C/m}^2$ und $b_P^{AlInN} = -0,0709 \text{ C/m}^2$.

Die durch die spontane Polarisation resultierende elektrostatische Feldstärke E_{SP} , lässt sich über die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 und die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Materials mit folgender Formel (2-4) berechnen:

$$E_{SP} = \frac{P_{SP}}{\epsilon_0(\epsilon_r - 1)} \quad (2-4)$$

Die positive Achsenrichtung der c -Achse ist wie folgt definiert: Die \vec{c} -Richtung ($[0001]$) zeigt antiproportional zur Polarisationsrichtung, also proportional zur Richtung von E_{SP} und wird als Ga- oder Metall-polar (Me-polar) bezeichnet (Abbildung 2-2a). Die negative $-\vec{c}$ Richtung ($[000\bar{1}]$) ist dem entgegen gerichtet definiert und wird auch als N-polar bezeichnet (Abbildung 2-2b). Es gilt zu beachten, dass die Polarität eine Eigenschaft des Volumenmaterials ist und nicht die Oberflächenterminierung beschreibt, daher ist eine Situation vorstellbar, in der die c -Facette eines N-polaren Kristalles Ga-terminiert ist und umgekehrt⁶⁵. Die wirkliche Oberflächenterminierung hängt von der Polarität und den Herstellungsbedingungen des Kristalls ab. Im Falle der in dieser Arbeit verwendeten Epitaxiemethode ist die c -Facette von Ga-polaren Kristallen allerdings immer Ga-terminiert und die N-polare $-c$ -Facette N-terminiert, sofern nicht anders angegeben. Für beide Polaritätsarten gilt Ladungsneutralität, da durch

angelagerte Oberflächenladungen die durch Polarisation aufgeladene Oberfläche des Kristalls neutralisiert wird.

Die polare c -Ebene ist senkrecht zur Hauptwachstumsrichtung bei der Epitaxie und spielt daher beim Frank-van-der-Merwe-Wachstum eine besondere Rolle. Beim 3D-Wachstum entstehen jedoch auch andere Kristallfacetten, welche über die Millerschen Indizes (hkl) definiert werden und zur Erleichterung teilweise eigene Bezeichnungen erhalten haben (m -, a -, und r -Facette). Diese Facetten kann man nach dem Neigungswinkel θ zur c -Ebene in semi-polare ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) und nicht-polare Facetten ($\theta = 90^\circ$) unterteilen. Der Neigungswinkel ist auf Grund der unterschiedlichen Größe der Einheitszellen der Materialien materialspezifisch und lässt sich unter Angabe der Millerschen Indizes und der Gitterkonstanten mit folgender Gleichung (2-5) berechnen:

$$\cos(\theta) = \frac{\sqrt{3}al}{\sqrt{4c^2(h^2 + k^2 + hk) + 3a^2l^2}} \quad (2-5)$$

Abbildung 2-3a und b zeigen häufig vorkommende Facetten, inklusive θ und der berechneten Dichte der offenen Oberflächenbindungen für GaN (engl. Dangling Bond Density, DBD) unter Annahme einer entstandenen N-Terminierung. Die hier angegebenen Werte der DBDs sind der Quelle⁶⁵ entnommen, allerdings gibt es teils abweichende Werteangaben in der Literatur⁶⁶. Durch die Bestimmung der einzelnen Kristallfacetten, der Kenntnis der spezifischen DBD und der Oberflächenterminierung lassen sich chemische Prozesse wie das Kristallwachstum interpretieren und anschließend optimieren.

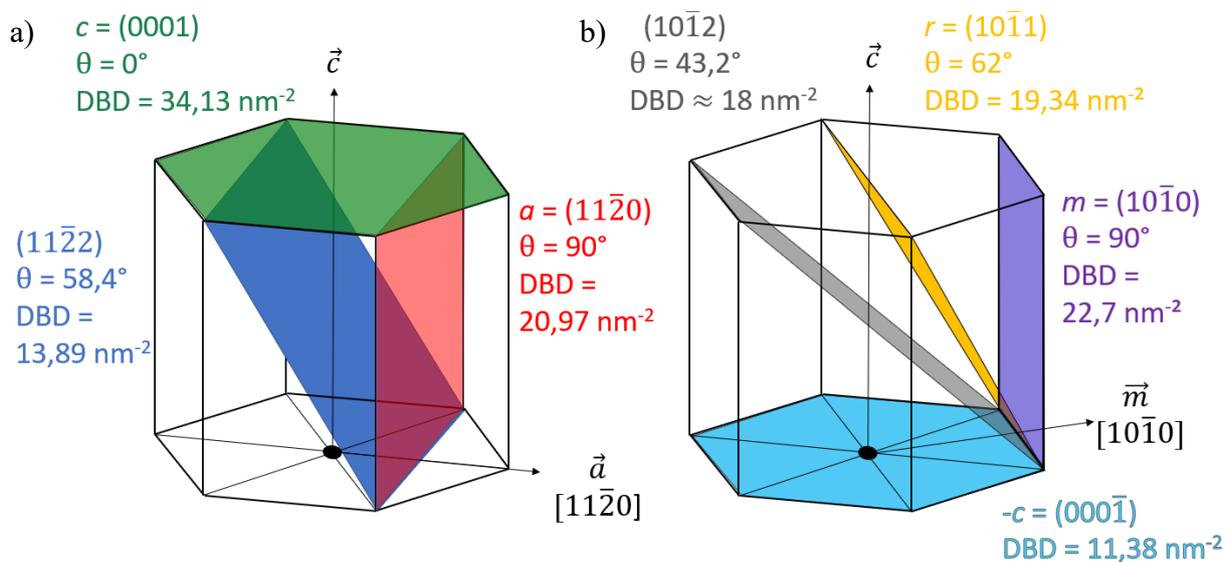


Abbildung 2-3.: Typische Facetten die ein GaN Kristall aufweist, nebst ihrem Neigungswinkel und der DBD bei N-Terminierung.

2.1.2 Heterostrukturen I: Verspannung und Dehnung

Bis hier hin wurden nur die Eigenschaften des einzelnen Kristalls diskutiert, jedoch sind Heterostrukturen aus mehreren Halbleitern nötig, um eine gewünschte Funktion im späteren Bauelement zu erhalten. Die Kopplung zweier Halbleiter führt zu Dehnungen und Spannungen im aufgewachsenen Halbleiter, welche wiederum die Polarisation stark beeinflussen. Daher wird hier zunächst der Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung bei Heterostrukturen erläutert und anschließend werden die Auswirkungen der Heterostruktur auf die Polarisation dargestellt.

Werden zwei III/N-Halbleiter aufeinander aufgebracht, übernimmt die wachsende Kristallschicht des Halbleiters B über eine dreidimensionale Dehnung die Gitterkonstante des bereits vorhandenen Halbleiters A (oder Substrat) und wird dabei verspannt. Man spricht hierbei von pseudomorphem Wachstum. Je nachdem auf welcher Kristallfacette das Wachstum stattfindet und wie groß die Gitterkonstanten a und c der beiden Halbleiter sind, wird der anwachsende Halbleiter B unterschiedlich gedehnt und verspannt. Die Abhängigkeit zwischen der (Ver-)Spannung σ und der Dehnung ϵ lässt sich im allgemeinen Fall mit Hilfe des Hook'schen Gesetzes und des Elastizitätssensors \tilde{c} über folgende Tensorgleichung (4. Stufe) ausdrücken:

$$\tilde{\sigma} = \tilde{c} \tilde{\epsilon} \quad (2-6)$$

Wegen der hexagonalen Symmetrie des Wurtzitgitters der Nitride, lässt sich der Tensor vereinfachen und nach J. F. Nye⁶⁷ als 6 x 6 Matrix, bestehend aus den einzelnen Elastizitätskonstanten c_{ij} , darstellen:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} \end{bmatrix} \quad (2-7)$$

mit der

$$\text{Definition:} \quad c_{66} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \quad (2-8)$$

Somit kann zwischen den einzelnen richtungsabhängigen Verspannungen σ_{ij} und Dehnungen ϵ_{ij} ein allgemeiner Zusammenhang hergestellt werden. Die Elastizitätskonstanten sind unter

anderem in den Quellen^{63,64,68,69} zu finden. Obige Formeln beziehen sich immer auf ein bestimmt definiertes Koordinatensystem K, wodurch eine feste Beziehung zwischen den kartesischen x-, y- und z-Richtungen und den Kristallrichtungen \vec{a} , \vec{m} und \vec{c} hergestellt wird. Diese Beziehung der Richtungen zueinander ist Definitionssache und in der Literatur teils unterschiedlich, wodurch ein einfaches Vergleichen verschiedener Ergebnisse erschwert wird. In dieser Arbeit werden die Richtungen so definiert, dass die x-Richtung der \vec{m} -Richtung ($[\bar{1}010]$), die y-Richtung der 90° zur \vec{m} -Richtung orientierten \vec{a} -Richtung ($[\bar{1}2\bar{1}0]$) und die z-Richtung der \vec{c} -Richtung entspricht (Abbildung 2-4 rote Pfeile).

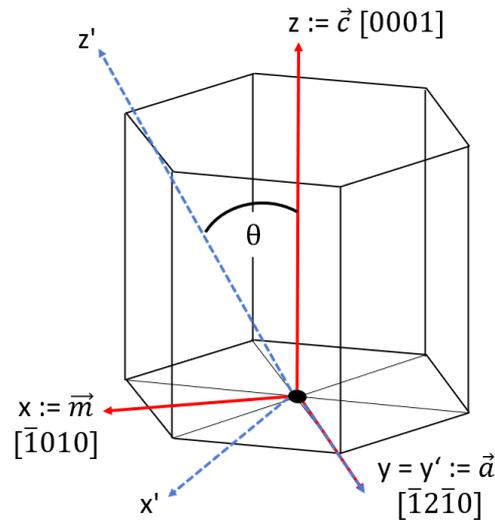


Abbildung 2-4.: Hexagonale Einheitszelle mit den drei eingezeichneten hexagonalen kartesischen Richtungen (x, y, und z) und ihren korrespondierenden Kristallrichtungen. Die Richtungen x' , y' und z' zeigen das Koordinatensystem eines beliebig geneigten Kristalls.

Mit Hilfe von x, y und z kann ein Koordinatensystem K definiert werden. Zunächst sollen die Dehnungen und Verspannungen im K-System berechnet werden, d.h. nur für in \vec{c} -Richtung wachsende Kristalle. Diese lassen sich beim pseudomorphen Wachstum direkt über die Gitterfehlانpassung angeben. Für die lateralen (f_a) und vertikalen (f_c) Gitterfehlانpassungen zwischen den beiden Halbleitern A und B, in Abhängigkeit der Gitterkonstanten $a_{A/B}$ und $c_{A/B}$ der jeweiligen Halbleiter, gilt unter der Annahme von biaxialer Verspannung in der xy-Wachstumsebene:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = f_a = \frac{a_A - a_B}{a_B} \quad (2-9)$$

$$\epsilon_{zz} = f_c = \frac{c_A - c_B}{c_B} \quad (2-10)$$

Die wachsende Kristallschicht des Halbleiter B wird, je nach dem Verhältnis der Gitterkonstanten zueinander, tensil ($a_A > a_B$) oder kompressiv ($a_A < a_B$) verspannt, es entsteht somit eine Zug- oder Druckspannung im Halbleiter B. Für seine resultierende Gitterkonstante (a_B^{ver}) gilt:

$$a_B^{\text{ver}} = a_A \quad (2-11)$$

D.h. der wachsende Kristall übernimmt die Gitterkonstante des Halbleiters A. Des Weiteren besteht im Wurtzitgitter ein Zusammenhang zwischen den Dehnungen in lateraler und vertikaler Richtung:

$$\epsilon_{zz} = \frac{-2c_{13}}{c_{33}} \epsilon_{xx} \quad (2-12)$$

Die resultierende Gitterkonstante des Halbleiters B in \vec{c} -Richtung im verspannten Zustand c_B^{ver} kann somit wie folgt ausgedrückt werden:

$$c_B^{\text{ver}} = c_B (1 - \epsilon_{zz}) \quad (2-13)$$

In der folgenden Abbildung 2-5 werden die Auswirkungen auf die Gitterkonstanten bei dem Wachstum einer Heterostruktur nochmal schematisch veranschaulicht:

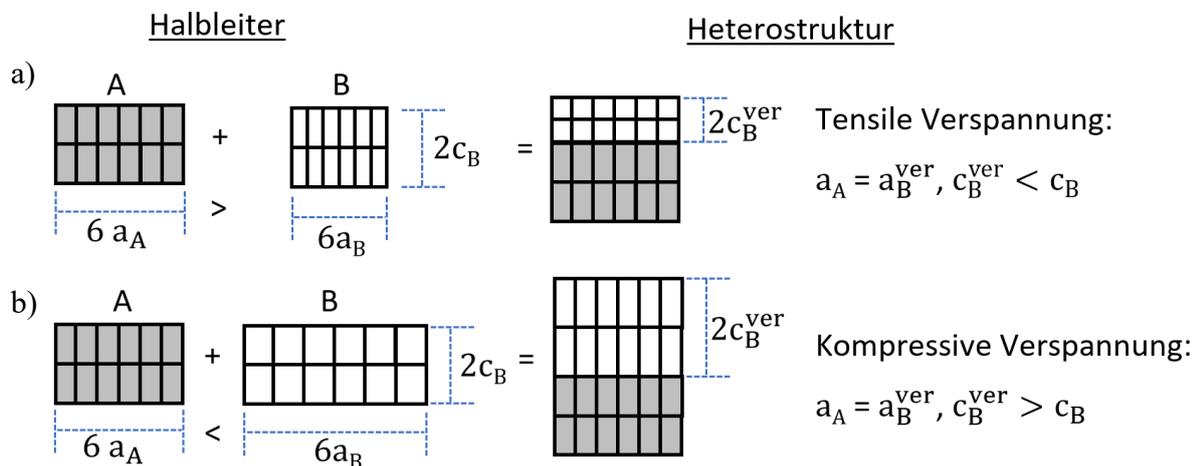


Abbildung 2-5.: Schematische Darstellungen der Auswirkungen des Wachstums eines Halbleiters B auf A auf die Gitterkonstanten, wobei die a -Gitterkonstante des Halbleiters B einmal größer (a) und einmal kleiner (b) als die des Halbleiters A ist.

Diagonal in xz -Richtung ergibt sich eine Dehnung ϵ_{xz} , welcher in erster Näherung von den beiden Dehnungen in lateraler und vertikaler Richtung abhängt und von c_{66} :

$$\epsilon_{xz} = \frac{\sqrt{(\epsilon_{xx})^2 + (\epsilon_{zz})^2}}{c_{66}} \quad (2-14)$$

Wie bereits erwähnt, gelten die obigen Gleichungen (2-9) bis (2-14) nur zur Berechnung eines in \vec{c} -Richtung gewachsenen Halbleiters. Wächst ein Kristall in eine andere Richtung z' ($z \neq z'$), spannt dieser ein neues Koordinatensystem K' auf, welches über die Koordinaten x' , y' und z' beschrieben werden kann (Abbildung 2-4 blau gestrichelte Pfeile). Die $x'y'$ -Ebene ist gleich der Wachstumsfläche, welche senkrecht zu z' ist. Über diese Definition lassen sich die richtungsabhängigen Dehnungen eines Kristalls (ϵ'_{ij}) bzw. Komponenten des Dehnungstensors (ϵ') im K' -System in Abhängigkeit des Neigungswinkels θ und der theoretischen Dehnungen im K -System K (ϵ_{ij}) wie folgt angeben:

$$\epsilon'_{xx}(\theta) = \epsilon_{xx} \cos^2(\theta) + \epsilon_{zz} \sin^2(\theta) - \epsilon_{xz} \sin(2\theta) \quad (2-15)$$

$$\epsilon'_{yy}(\theta) = \epsilon_{yy} \quad (2-16)$$

$$\epsilon'_{zz}(\theta) = \epsilon_{xx} \sin^2(\theta) + \epsilon_{zz} \cos^2(\theta) + \epsilon_{xz} \sin(2\theta) \quad (2-17)$$

$$\epsilon'_{xz}(\theta) = \frac{(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}) \sin(2\theta)}{2} + \epsilon_{xz} \cos(2\theta) \quad (2-18)$$

Alle anderen Komponenten des Elastizitätstensors (ϵ_{xy} und ϵ_{yz}) sind sowohl in K - als auch im K' -Koordinatensystem null. Da nun ein Zusammenhang zwischen dem K - und K' -Koordinatensystem besteht, lässt sich über die Formeln (2-9), (2-10), (2-12) und (2-14) die theoretische Dehnung im K -Koordinatensystem berechnen und anschließend kann die tatsächliche Dehnung im K' -System über die Formeln (2-15) bis (2-18) in Abhängigkeit von θ ausgedrückt werden. Somit lässt sich die dreidimensionale Dehnung eines Halbleiters B , welcher in eine beliebige Richtung auf einem anderem Halbleiterkristall A wächst, berechnen. Abbildung 2-6 zeigt dieses beispielhaft anhand einer Kombination der Halbleiter GaN und InGaN, wobei ein fester In-Anteil von $x_{In} = 10\%$ ($\rightarrow f_a \approx 11\%$) angenommen wurde. Zur Berechnung der Gitterkonstante a und der Elastizitätskonstanten von InGaN wurden hierbei lineare Interpolationen zwischen Werten der binären Halbleiter InN und GaN durchgeführt. Werte für c_{ij} der binären Halbleiter wurden aus Romanov et al.⁶⁸ und Wright⁷⁰ entnommen. In Abbildung 2-6 erkennt man deutlich, dass die Dehnungen unterschiedlich mit dem Winkel θ variieren. Feneberg und Thonke⁷¹ haben ebenfalls die Elastizitätskomponenten im K' -

Koordinatensystem für pseudomorph gewachsenes InGaN auf relaxiertem GaN ermittelt und kommen zu vergleichbaren Ergebnissen.

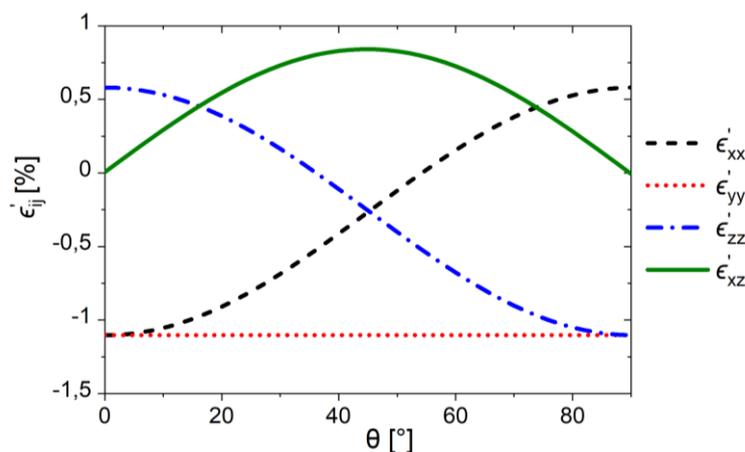


Abbildung 2-6.: Richtungsabhängige Dehnungen im K' -Koordinatensystem in Abhängigkeit von dem Neigungswinkel θ für GaN/InGaN mit einem In-Gehalt im InGaN von $x_{In} = 10\%$. Positive Werte entsprechen tensiler Dehnung, negative kompressiver Dehnung.

Pseudomorphes Wachstum ist jedoch nur bis zu einer kritischen Schichtdicke möglich. Die kritische Schichtdicke ist kleiner, wenn die Gitterfehlanpassung f_a größer ist und beträgt meist nur einige 10 nm. Oberhalb der kritischen Schichtdicke können Spannungsenergien über dreidimensionale Inseln durch elastische Verformungen abgebaut werden. Des Weiteren können sich Versetzungen (Schrauben, Stufen- und Mischversetzungen) und punktuelle Defekte bilden, welche Verspannungen abbauen, aber die Eigenschaften der späteren Bauelemente, meist ungewollt, verändern. Beim ND-Ansatz ist die Fläche, in der der Halbleiter B auf A anwächst, limitiert, so dass der ND sich beim anschließenden vertikalen Wachstum lateral frei verformen kann und somit Verspannungen über plastische Verformung (teilweise) abgebaut werden können^{14,72,73}. Durch diese Möglichkeit können defektfreie oder zumindest defektreduzierte Kristalle trotz größerer Gitterfehlanpassung f_a gewachsen werden. Der anwachsende Halbleiter B nimmt während des Abbaus der Verspannungen seine natürliche Gitterkonstante an. Dieser Prozess wird als Relaxation bezeichnet.

2.1.3 Heterostrukturen II: Polarisation

Die Kombination zweier verschiedener Halbleiter wirkt sich auch auf die Polarisation aus. Erstens entsteht eine zusätzlich piezoelektrische Polarisation P_{PE} durch die Dehnung beim pseudomorphen Wachstum des Halbleiters B, welche im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

Zweitens werden Materialien mit unterschiedlichen spontanen Polarisierungen (P_{SP}) kombiniert, somit ergibt sich eine Polarisationsdifferenz zwischen den Halbleitern A und B, $\Delta P_{SP}^{A,B}$. Da dieses immer entlang der c -Achse definiert ist, lässt sich $\Delta P_{SP}^{A,B}$, wie folgt, skalar angeben:

$$\Delta P_{SP}^{A,B} = P_{SP}^A - P_{SP}^B \quad (2-19)$$

Das Vorzeichen hängt dabei von der Polarität des Materials und der Materialkombination bei der Heteroepitaxie ab. Meist wird Me-polares GaN als Ausgangshalbleiter gewählt und auf diesem ein ternärer, dann ebenfalls Me-polarer Halbleiter, aufgebracht. Trägt man für diese Standardfälle die $\Delta P_{SP}^{GaN,B}$ für InGaN, AlGaN und AlInN in Abhängigkeit der Zusammensetzung auf, ergibt sich das in Abbildung 2-7a dargestellte Diagramm.

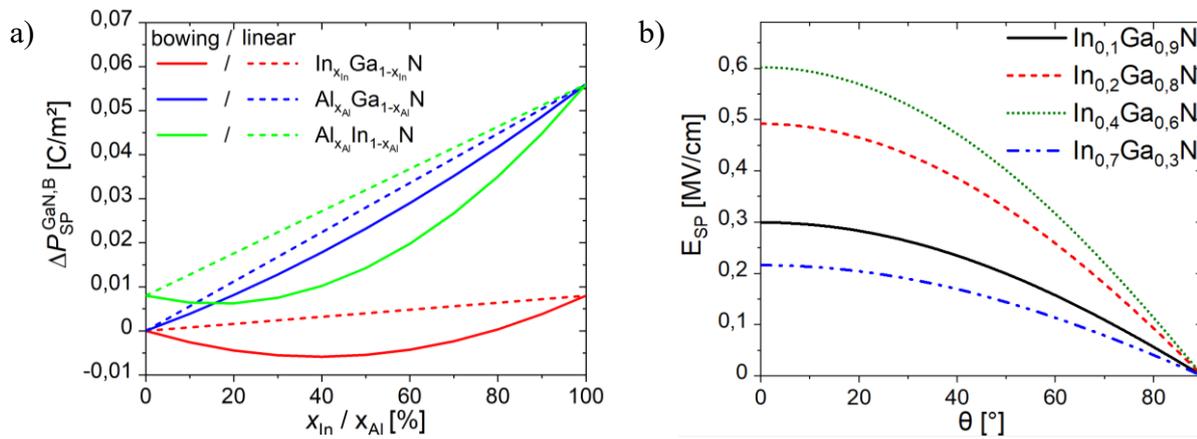


Abbildung 2-7a.: $\Delta P_{SP}^{GaN,B}$ in Abhängigkeit von x_{In} bzw. x_{Al} für pseudomorph- und c -planar (Me-polar) gewachsene Heterostrukturen, bestehend aus GaN und einen der drei ternären Nitridhalbleiter. b) $\Delta P_{SP}^{GaN,InGaN}$ für vier konstante x_{In} von 10%, 20%, 40% und 70% in Abhängigkeit von θ .

Für die gestrichelten Linien wurden die P_{SP} der ternären Halbleiter über eine einfache lineare Interpolation berechnet und die durchgängigen Striche zeigen $\Delta P_{SP}^{GaN,B}$ unter Berücksichtigung der Bowingparameter nach Formeln (2-1) bis (2-3). Beim Vergleich der gestrichelten und durchgängigen Linien zeigt sich deutlich der Fehler, der ohne Berücksichtigung des Bowingparameters bei der Polarisationsberechnung gemacht wird. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die spontane Polarisationsdifferenz $\Delta P_{SP}^{GaN,InGaN}$ der Kombination GaN/InGaN relativ zu den Polarisationsdifferenzen der beiden anderen Materialkombinationen gering ist. Daher ist die Materialkombination GaN/InGaN unvorteilhaft, falls Bauelementeigenschaften über die spontane Polarisation beeinflusst werden sollen. Des Weiteren ergeben sich

rechnerisch sowohl positive als auch negative Werte für $\Delta P_{SP}^{GaN,InGaN}$. Dies bedeutet, dass es zu einer Umkehr der internen Polarisation kommen kann und diese dann in $[0001]$ -Richtung ausgerichtet ist, anstatt der üblichen $[000\bar{1}]$ -Richtung bei Me-polaren Nitridhalbleitern.

Da die P_{SP} entlang der c -Achse ausgerichtet ist, reduziert sich diese, wenn in andere Kristallrichtungen gewachsen wird. Daher ändert sich auch die resultierende elektrische Feldstärke, welche folglich in vektorieller Form als \vec{E}_{SP} angegeben werden muss:

$$\vec{E}_{SP} = \frac{\Delta P_{SP}^{A,B}}{\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)} \vec{z} \quad (2-20)$$

\vec{z} ist hierbei der Einheitsvektor, welcher in die \vec{c} -Richtung des Kristalls ausgerichtet ist. Folglich kann die elektrische Feldstärke durch die spontane Polarisationsdifferenz E_{SP} auch in Abhängigkeit von dem Winkel θ wie folgt angegeben werden:

$$E_{SP} = \frac{\Delta P_{SP}^{A,B}}{\varepsilon_0(\varepsilon_r(\theta) - 1)} \cos(\theta) \quad (2-21)$$

Beachtet man des Weiteren, dass die spezifischen Permittivität ε_r zum einem abhängig von der Zusammensetzung des ternären Halbleiters ist und zum anderem auch richtungsabhängig in der Wurtzitstruktur ist, lässt sich die Feldstärke E_{SP} für verschiedene Zusammensetzungen in Abhängigkeit von dem Winkel θ berechnen. Dieses soll im Folgenden exemplarisch anhand Me-polarem GaN/InGaN mit unterschiedlichen x_{In} dargestellt werden. Die spontane Polarisation der pseudomorph gewachsenen InGaN Schicht wird dabei mit Hilfe des Bowingparameters nach Formel (2-1) berechnet. Die spezifische Dielektrizitätskonstante ε_r der InGaN Schicht wurde über eine lineare Interpolation zwischen den Dielektrizitätskonstanten von GaN und InN ermittelt. Die Richtungsabhängigkeit von ε_r kann in Abhängigkeit von dem Winkel θ mit Hilfe folgender Formel (2-22) berücksichtigt werden:

$$\varepsilon_r(\theta) = \cos(\theta) \varepsilon_{||} + (1 - \cos \theta) \varepsilon_{\perp} \quad (2-22)$$

Folgende Ausgangswerte aus der Literatur werden dabei zur ε_r -Bestimmung, parallel zur \vec{c} -Richtung ($||$) bzw. senkrecht zu dieser (\perp), benutzt: $\varepsilon_{||}(\text{GaN}) = 10,4^{74}$, $\varepsilon_{||}(\text{InN}) = 14,4^{75}$, $\varepsilon_{\perp}(\text{GaN}) = 9,5^{74}$ und $\varepsilon_{\perp}(\text{InN}) = 13,1^{75}$. Als Ergebnis zeigt sich (Abbildung 2-7 b), dass die Feldstärke E_{SP} bei in \vec{c} -Richtung ($\theta = 0$) erstellten Heterostrukturen, unabhängig vom In-Gehalt, am stärksten ist. Mit steigendem θ (semi-polaren Richtungen) sinkt E_{SP} und ist für

$\theta = 90^\circ$ (nicht polare Richtungen) null. Auffällig ist, dass das interne elektrische Feld, unabhängig vom Winkel θ , mit steigendem In-Gehalt bis ca. 40% In-Gehalt ansteigt, jedoch für höhere In-Zusammensetzungen bis 80% sinkt. Ab einem In-Gehalt von $x_{In} > 80\%$ ergeben sich sogar negative Werte für E_{SP} . Diese Ergebnisse sind über die Abhängigkeit der Feldstärke E_{SP} von der Polarisationsdifferenz $\Delta P_{SP}^{A,B}$ zu erklären, welche wiederum von der Zusammensetzung der InGaN Schicht abhängt (s. Abbildung 2-7a). Anzumerken sei, dass bei N-polaren GaN/InGaN Heterostrukturen der beschriebene Trend gleich wäre, das Vorzeichen der Feldstärke (bzw. die Feldrichtung) jedoch invertiert ist.

Zusätzlich zur spontanen Polarisation bildet sich bei Heterostrukturen, durch die Dehnung des Halbleiters B, eine piezoelektrische Polarisation. Da die Dehnung von der Kristallwachstumsrichtung abhängt (Abbildung 2-6), kann die piezoelektrische Polarisation bei geneigten Facetten stärker sein als bei c -planaren Heterostrukturen. Zur Berechnung der piezoelektrischen Polarisation muss der richtungsabhängige Dehnungstensor $\tilde{\epsilon}'$ im K' -System benutzt werden. Für einen Kristall mit Wachstumsrichtung in z' -Richtung (Abbildung 2-4 blau gestrichelte Pfeile) gilt für die piezoelektrische Polarisation \vec{P}'_{PE} :

$$\vec{P}'_{PE} = \tilde{\epsilon} \tilde{\epsilon}' \quad (2-23)$$

Dabei ist $\tilde{\epsilon}$ ein Dehnungstensor 3. Ordnung, welcher aus den materialspezifischen und richtungsabhängigen piezoelektrischen Koeffizienten e_{ij} aufgebaut ist. Nach Feneberg et al.⁷¹ kann die Gleichung (2-23) auch in der Voigtschen Notation angegeben werden:

$$\vec{P}'_{PE} = \begin{pmatrix} P'_{PE}{}^x \\ P'_{PE}{}^y \\ P'_{PE}{}^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon'_{xx} \\ \epsilon'_{yy} \\ \epsilon'_{zz} \\ \epsilon'_{yz} \\ \epsilon'_{xz} \\ \epsilon'_{xy} \end{pmatrix} \quad (2-24)$$

Aufgelöst ergeben sich für die in x' -, y' - und z' -Richtung folgende Ausdrücke:

$$P'_{PE}{}^x = e_{15} \epsilon'_{xz} \quad (2-25)$$

$$P'_{PE}{}^y = e_{15} \epsilon'_{yz} \quad (2-26)$$

$$P'_{PE}{}^z = e_{31} (\epsilon'_{xx} + \epsilon'_{yy}) + e_{33} \epsilon'_{zz} \quad (2-27)$$

Anders als bei der spontanen Polarisation, welche ausschließlich in \vec{c} -Richtung zeigt, enthält \vec{P}'_{PE} , in x' -Richtung eine Komponente, welche nicht null ist (da $\epsilon'_{yz} = 0$ ist, folgt $P'^{y'}_{PE} = 0$). Somit ergibt sich eine resultierende piezoelektrische Polarisation (P^z_{PE}) in z -Richtung ($= \vec{c}$ -Richtung), welche von $P^{x'}_{PE}$ und $P^{z'}_{PE}$ abhängt. Zur Berechnung dieser muss das Skalarprodukt zwischen \vec{P}'_{PE} und dem Einheitsvektor \vec{z} gebildet werden:

$$P^z_{PE} = \vec{P}'_{PE} \vec{z} \quad (2-28)$$

$$\rightarrow P^z_{PE} = P^{x'}_{PE} \sin(\theta) + P^{z'}_{PE} \cos(\theta) \quad (2-29)$$

Mit $P^{x'}_{PE}$ und $P^{z'}_{PE}$ aus den Formeln (2-25) und (2-27) ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$P^z_{PE} = e_{15} \epsilon'_{xz} \sin(\theta) + e_{31} (\epsilon'_{xx} + \epsilon'_{yy}) \cos(\theta) + e_{33} \epsilon'_{zz} \cos(\theta) \quad (2-30)$$

Da die richtungsabhängigen Dehnungen (ϵ'_{ij}) von dem Neigungswinkel θ abhängen (Formeln (2-15) bis (2-18)) und die obige Formel auch, lässt sich somit P^z_{PE} in Abhängigkeit von θ berechnen. Bei der Berechnung gilt es zu beachten, dass es abweichende Literaturangaben für die piezoelektrischen Koeffizienten (e_{ij}) und für die Elastizitätskonstanten (c_{ij}) gibt. Eine Übersicht über die Parameter und entsprechende Literaturquellen findet sich z.B. in Sager⁶⁴ oder Romanov et al.⁶⁸.

Da nun sowohl die piezoelektrische Polarisation als auch die spontane Polarisationsdifferenz bekannt sind, kann die totale Polarisation in einer Heterostruktur P_{tot} wie folgt angegeben werden:

$$P_{tot} = \Delta P_{SP}^{A,B} + P^z_{PE} \quad (2-31)$$

Diese Formel ist dann gültig, wenn der Halbleiter A vollständig relaxiert ist und folglich keine piezoelektrische Polarisation im Substrat selbst vorliegt.

Für im sichtbaren Bereich leuchtenden LEDs ist die GaN/InGaN Heterostruktur entscheidend. Daher werden die Polarisation und die interne elektrische Feldstärke für diese Heterostruktur im Folgenden diskutiert und berechnet. In der Literatur herrscht Einigkeit darüber, dass sowohl der Betrag der piezoelektrischen als auch der Betrag der spontanen Polarisation in \vec{c} -Richtung am größten sind und diese für nicht polare Facetten null werden. Bei semi-polaren Facetten gibt

es teilweise widersprüchliche Angaben: So gibt es Berechnungen, die voraussagen, dass P_{PE}^z bei bestimmten Winkeln zwischen 42° und 62° je nach In-Gehalt ebenfalls zu null wird^{25,71,76}. Berechnungen auf Grundlage von abweichenden Koeffizienten aus anderen Quellen⁷⁷⁻⁷⁹ zeigen, dass P_{PE}^z bei semi-polaren Facetten nie null wird. Messungen bei LEDs auf semipolaren Facetten^{22,25}, lassen letzteres allerdings bezweifeln. Daher wurden bei den im folgenden dargestellten Ergebnissen piezoelektrische Koeffizienten und Elastizitätskonstanten aus der Literatur verwendet, bei denen eine Auslöschung der Polarisation im semi-polarem Winkelbereich auftritt. Für diesen Fall ist P_{tot} für Me-polares GaN/InGaN Beispiel (In-Gehalt: $x_{In} = 10\%$) in Abbildung 2-8a dargestellt. Es fällt dabei auf, dass bei $\theta \approx 42^\circ$ P_{tot} null ist, welches nahe dem Wert für den Neigungswinkel der beiden semi-polaren Facetten ($10\bar{1}2$) und ($10\bar{1}1$) für reines GaN liegt. Es wäre also möglich, bei geschickter Wahl der Facette und der Zusammensetzung des InGaN, polarisations-freie semi-polare Heterostrukturen herzustellen.

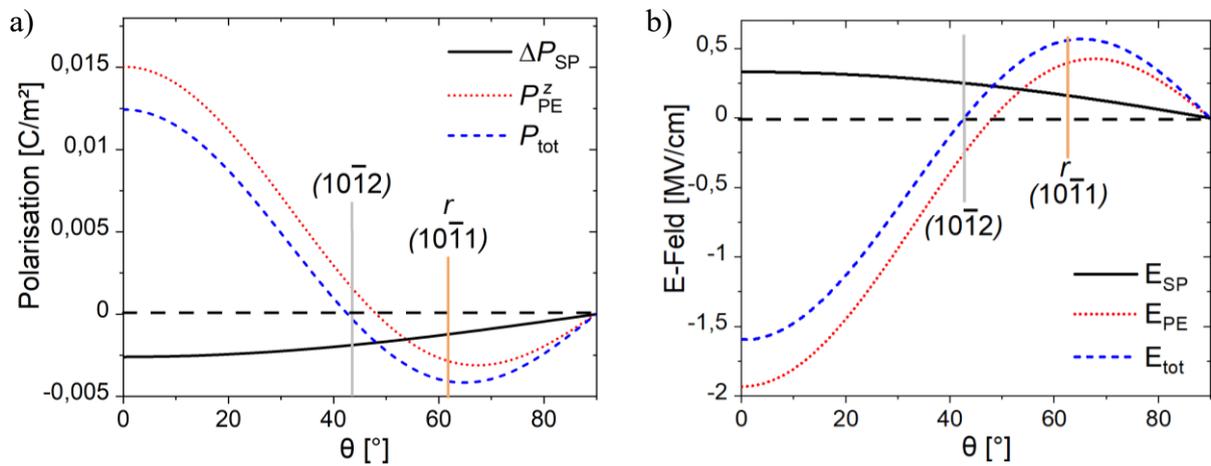


Abbildung 2-8a. und b. zeigen die Polarisationen bzw. die Stärken der korrespondierenden elektrischen Felder in Abhängigkeit des Neigungswinkels θ bei einer GaN/InGaN Heterostruktur mit $x_{In} = 10\%$.

Das zu P_{PE}^z korrespondierende elektrische Feld E_{PE} lässt sich analog zur spontanen Polarisation über die richtungsabhängigen Dielektrizitätskonstanten, wie folgt, berechnen:

$$E_{PE} = \frac{P_{PE}^z}{\epsilon_0(\epsilon_r(\theta) - 1)} \quad (2-32)$$

Die resultierende totale Feldstärke E_{tot} im Bauelement entsteht aus der Superposition der beiden elektrischen Felder, hervorgerufen durch die piezoelektrische und spontane Polarisation:

$$E_{tot} = E_{PE} + E_{SP} \quad (2-33)$$

Abbildung 2-8b zeigt die ermittelten Feldstärken wieder für die GaN/InGaN Heterostruktur. Es zeigt sich, dass sich die Richtung des elektrischen Feldes (Vorzeichenwechsel) im Bereich zwischen 42° und 90° dreht, wodurch die Möglichkeit zur Einstellung der internen Feldrichtung gegeben ist.

Die bisher gemachten Erläuterungen zur spontanen und piezoelektrischen Polarisation zeigen, dass der Betrag und das Vorzeichen (Richtung) des elektrischen Feldes sowohl von der Wachstumsrichtung als auch von der Zusammensetzung bzw. der Gitterfehlpassung abhängen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit des Vorzeichenwechsels über eine Änderung der Polarität der Halbleiter. Durch diese Möglichkeiten kann ein Polarisationsgradient zwischen zwei Halbleitern gezielt eingestellt werden, welcher sich wiederum zur Einstellung der Bandstruktur der Heterostrukturen genutzt werden kann. Dieses wird im folgenden Kapitel 2.1.4 erläutert.

2.1.4 Heterostrukturen III: Bändermodell, Polarisationsladung und QCSE

Über das energetische Bändermodell lassen sich die Eigenschaften von Halbleitern und späteren Bauelementen aus Heterostrukturen verstehen und optimieren. LEDs sind Heterostrukturen aus Quantentöpfen (engl. quantum well, QW) und Barrieren (engl. quantum barrier, QB), welche Halbleiterschichten mit energetisch kleineren Bandlücken (wie InGaN) bzw. Halbleiterschichten mit energetisch größeren Bandlücken (wie GaN) sind. Zur Lichterzeugung ist der Bandabstand innerhalb der QW-Schicht(en) von besonderer Bedeutung, da die Energie des emittierten Photons E_{ph} bei der Rekombination der Exzitonen direkt von diesem abhängt. Angeben lässt sich die Energie E_{ph} über folgende Gleichung:

$$E_{ph}[\text{eV}] = hf = h \frac{c}{\lambda} = E_g + E_e + E_h - e d_{QW} E_{\text{tot}} \quad (2-34)$$

Hierbei stehen h , c , e und d_{QW} für das Planck'sche Wirkungsquantum, die Lichtgeschwindigkeit, die Elementarladung und die Schichtdicke des QWs. E_g , E_e und E_h symbolisieren die Bandlückenenergie und die Quantisierungsenergien der Elektronen bzw. Löcher im QW (Einheiten in eV). Mit den effektiven Massen für Elektronen (m_e) und für Löcher (m_h) kann E_e bzw. E_h wie folgt ausgedrückt werden⁸⁰:

$$E_{e/h}[\text{eV}] = \left(\frac{\hbar^2}{2m_{e/h}} \right)^{1/3} \left(\frac{9\pi e E_{\text{tot}}}{8} \right)^{2/3} \quad (2-35)$$

Eingesetzt in Formel (2-34) ergibt sich für die Rekombinationsenergie von Ladungsträgern aus dem Grundzustand des QW, somit analog zu der Quelle⁸¹ und der Quelle⁸², folgender Ausdruck:

$$E_{ph}[\text{eV}] = E_g + \left(\frac{9\pi\hbar e E_{\text{tot}}}{8\sqrt{2}} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{1/3} - ed_{QW}E_{\text{tot}} \quad (2-36)$$

Aus der obigen Formel wird ersichtlich, dass E_{ph} somit direkt von der Bandlücke E_g und von der polarisationsresultierenden Feldstärke E_{tot} abhängt. Beide Faktoren lassen sich bei Heterostrukturen variieren. Zunächst soll hier erläutert werden, wie sich die Bandlücke über die Zusammensetzung des QWs einstellen lässt. Im Anschluss wird der Einfluss der Polarisation bzw. E_{tot} auf die Bandstruktur anhand von zwei Heterostrukturen verdeutlicht.

InN hat eine direkte Bandlückenenergie von $E_g^{\text{InN}} = 0,675 \text{ eV}$ ⁸³, GaN eine von $E_g^{\text{GaN}} = 3,437 \text{ eV}$ ⁸⁴ und AlN eine von $E_g^{\text{AlN}} = 6,02 \text{ eV}$ ⁸⁵ (alle Werte bei RT), hierdurch kann über ternäre (InGaN, InAlN, AlGaN) und quaternäre Verbindungen (AlInGaN) die Bandlücke von 0,675 eV bis 6,02 eV variiert werden. Die Bandlücken einer ternären InGaN-Schicht (E_g^{InGaN}) mit x_{In} , einer ternären AlGaN-Schicht (E_g^{AlGaN}) mit x_{Al} , einer ternären InAlN-Schicht (E_g^{AlInN}) mit ebenfalls x_{Al} und einer quaternären AlInGaN-Schicht (E_g^{AlInGaN}) mit x_{In} und x_{Al} lassen sich mit den folgenden Formeln (2-37) bis (2-40) berechnen .

$$E_g^{\text{InGaN}}[\text{eV}] = E_g^{\text{InN}}x_{\text{In}} + (1 - x_{\text{In}})E_g^{\text{GaN}} - b_E^{\text{InGaN}}x_{\text{In}}(1 - x_{\text{In}}) \quad (2-37)$$

$$E_g^{\text{AlGaN}}[\text{eV}] = E_g^{\text{AlN}}x_{\text{Al}} + (1 - x_{\text{Al}})E_g^{\text{GaN}} - b_E^{\text{AlGaN}}x_{\text{Al}}(1 - x_{\text{Al}}) \quad (2-38)$$

$$E_g^{\text{AlInN}}[\text{eV}] = E_g^{\text{AlN}}x_{\text{Al}} + (1 - x_{\text{Al}})E_g^{\text{InN}} - b_E^{\text{AlInN}}x_{\text{Al}}(1 - x_{\text{Al}}) \quad (2-39)$$

$$E_g^{\text{AlInGaN}}[\text{eV}] = E_g^{\text{AlN}}x_{\text{Al}} + E_g^{\text{InN}}x_{\text{In}} + (1 - x_{\text{Al}} - x_{\text{In}})E_g^{\text{GaN}} - b_E^{\text{AlGaN}}x_{\text{Al}}(1 - x_{\text{Al}}) - b_E^{\text{InGaN}}(1 - x_{\text{In}}) \quad (2-40)$$

Die Bowingparameter b_E^{InGaN} für InGaN, b_E^{AlGaN} für AlGaN und b_E^{AlInN} für AlInN inkludieren die Abweichungen der tatsächlichen Bandlücke, ermittelt aus experimentellen Werten, von der theoretischen Bandlücke, welche man durch eine lineare Interpolation zwischen den beteiligten binären Halbleitern erhält. Je nach Literaturangabe schwanken die angegebenen Werte für die

Bandlücken der binären Halbleiter, wodurch auch die Werte für die Bowingparameter variieren. Eine ausführliche Diskussion dieser Problematik ist in Quelle⁶³ zu finden. Für die zuvor angegebenen Bandlücken von AlN, GaN und InN werden in dieser Arbeit folgende Bowingparameter angenommen: $b_{InGaN} = 1,43 \text{ eV}$, $b_{AlGaN} = 1 \text{ eV}$ und $b_{AlInN} = 3,1 \text{ eV}$. Mit Hilfe dieser Werte, den bekannten Bandlücken der binären Halbleiter und unter Kenntnis der Zusammensetzung lässt sich somit gezielt über die Formeln (2-37) bis (2-40) die Bandlücke berechnen. Da die Bandlückenenergie meist einen energetisch-großen Anteil der Photonenergie E_{ph} ausmacht, kann letztere gezielt über die Bandlücke eingestellt werden. Dieses ermöglicht eine Lichtgeneration vom UV- bis in den nahen IR-Bereich mit Hilfe von Nitridhalbleiter-Heterostrukturen. Mit der Zusammensetzung eines Nitridhalbleiters ändern sich auch seine Gitterkonstanten a und c . Somit ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante und der Bandlücke. Abbildung 2-9 zeigt diesen Zusammenhang grafisch. Hierbei wurde die Gitterkonstante über die Vegardsche Regel berechnet und die Bandlücken sind einmal mit (durchgängige Linien) und einmal ohne (gestrichelte Linien) Berücksichtigung der Bowingparameter dargestellt. Durch den Vergleich wird deutlich, wie groß der Fehler ohne Berücksichtigung der Bowingparameter ist.

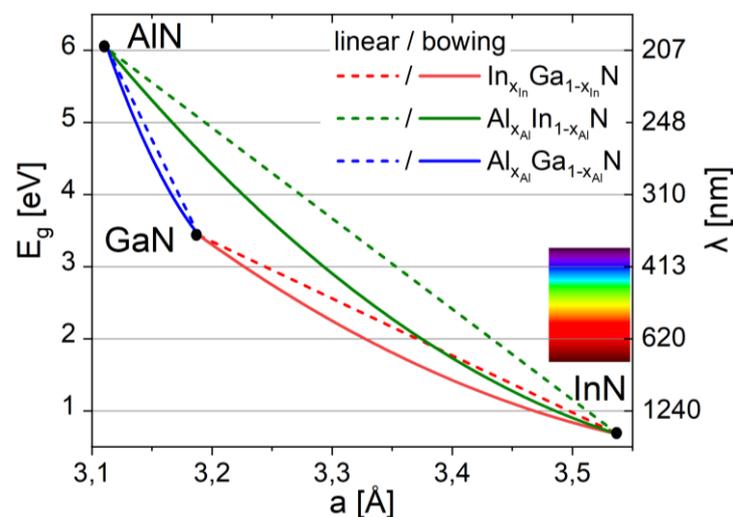


Abbildung 2-9.: Zusammenhang zwischen der Bandlückenenergie, der Wellenlänge (λ) und der Gitterkonstante (a) der ternären Halbleiter. Gestrichelte Linien: E_g durch einfache lineare Interpolation (Vegardsche Regel); durchgezogene Linien: E_g unter Berücksichtigung der Bowingparameter. Das sichtbare Spektrum ist farblich abgehoben.

Die Auswirkungen der Polarisation auf das Bändermodell sollen im Folgenden qualitativ erläutert werden, zunächst anhand einer c -planaren und Me-polaren GaN/AlGaN Heterostruktur. In Abbildung 2-10a (links) ist diese Heterostruktur schematisch gezeigt. Es wird angenommen, dass der Halbleiter A, GaN, vollständig relaxiert und der Halbleiter B,

AlGa_N, pseudomorph auf GaN gewachsen ist. Bei beiden Halbleitern zeigen die spontanen Polarisationen in die $[000\bar{1}]$ Richtung und die resultierende spontane Polarisationsdifferenz $\Delta P_{SP}^{A,B}$ ist immer positiv, da für die spontanen Polarisationen von AlGa_N und GaN gilt: $P_{SP}^{AlGaN} > P_{SP}^{GaN}$ (Abbildung 2-7a). Da für die Gitterkonstanten von AlGa_N und GaN gilt, dass $a_{AlGaN} < a_{GaN}$ ist, wird AlGa_N tensil auf GaN verspannt, welches zu einer positiven piezoelektrischen P_{PE}^Z im AlGa_N führt, die ebenfalls in $[000\bar{1}]$ Richtung zeigt (Abbildung 2-10a). Somit überlagern sich die spontanen und piezoelektrischen Polarisationsanteile konstruktiv zur totalen Polarität P_{tot} . Dies ermöglicht eine einfache Einstellung von P_{tot} und des internen elektrischen Feldes E_{tot} über die Zusammensetzung des AlGa_Ns. Am Heteroübergang entsteht eine ortsfeste Flächenladung σ , welche vom Polarisationsgradient zwischen den Halbleitern abhängt. Es gilt:

$$\sigma = \Delta P_{SP}^{A,B} + P_{PE}^Z \quad (2-41)$$

Ist die Flächenladung positiv ($+\sigma$), wie im hier dargestellten GaN/AlGa_N Beispiel, werden freie Elektronen diese kompensieren und sich an der Grenzfläche anlagern⁸⁶. An der Grenzfläche entsteht somit ein zweidimensionales Elektronengas (engl. two dimensional electron gas, 2DEG), welches genutzt werden kann, um einen leitfähigen Kanal senkrecht zur \vec{c} -Wachstumsrichtung zu generieren. Die erhöhte Elektronenkonzentration führt im Bändermodell zu einer lokalen Verschiebung der Bandstruktur, welches durch ein näherungsweise dreieckigen Potentialtopf im Leitungsband, darstellbar ist (in Abbildung 2-10a rechts durch ein grünes Dreieck indiziert). Wäre die Flächenladung σ negativ (z.B. bei N-Polarität der Halbleiter), würden sich Löcher an der Grenzfläche anlagern und somit kann analog zum 2DEG auch ein zweidimensionales Löchergas erzeugt werden (engl. two dimensional hole gas, 2DHG)⁸⁷. Dieses hat eine analoge Valenzbandänderung zur Folge. Die Bildung von 2DEGs und 2DHGs werden gezielt ausgenutzt, um Feldeffekt-Transistoren zu entwickeln. Diese positive Eigenschaft zur Entwicklung von Transistoren kann sich bei LEDs allerdings negativ auswirken, welches anhand der meistgenutzten Heterostruktur aus GaN (als QB) und InGa_N (als QW) erläutert werden soll. Die ebenfalls c -planare und Me-polare Heterostruktur besteht aus nanometerdicken Schichten, welche meist auf einer dicken GaN-Pufferschicht aufgebracht sind (Abbildung 2-10b). Auf Grund der Schichtdicken im beschriebenen Schichtaufbau sind die GaN Schichten (der Puffer und die QB) vollständig relaxiert und das InGa_N im QW darauf ist pseudomorph gewachsen. Anders als bei der GaN/AlGa_N Heterostruktur überlagern sich die piezoelektrischen und spontanen

Polarisationsanteile bei GaN/InGaN nicht konstruktiv. Die spontane Polaritätsdifferenz $\Delta P_{SP}^{GaN,InGaN}$ ist für In-Gehalte $x_{In} < 80\%$ negativ (vgl. Abbildung 2-7a) und die piezoelektrische Polarisation in \vec{c} -Richtung P_{PE}^z ist positiv, welches schematisch in Abbildung 2-10b durch die Anlagerung von blauen und roten Rechtecken an die linke bzw. rechte Seite der Polarisationsachse dargestellt wird.

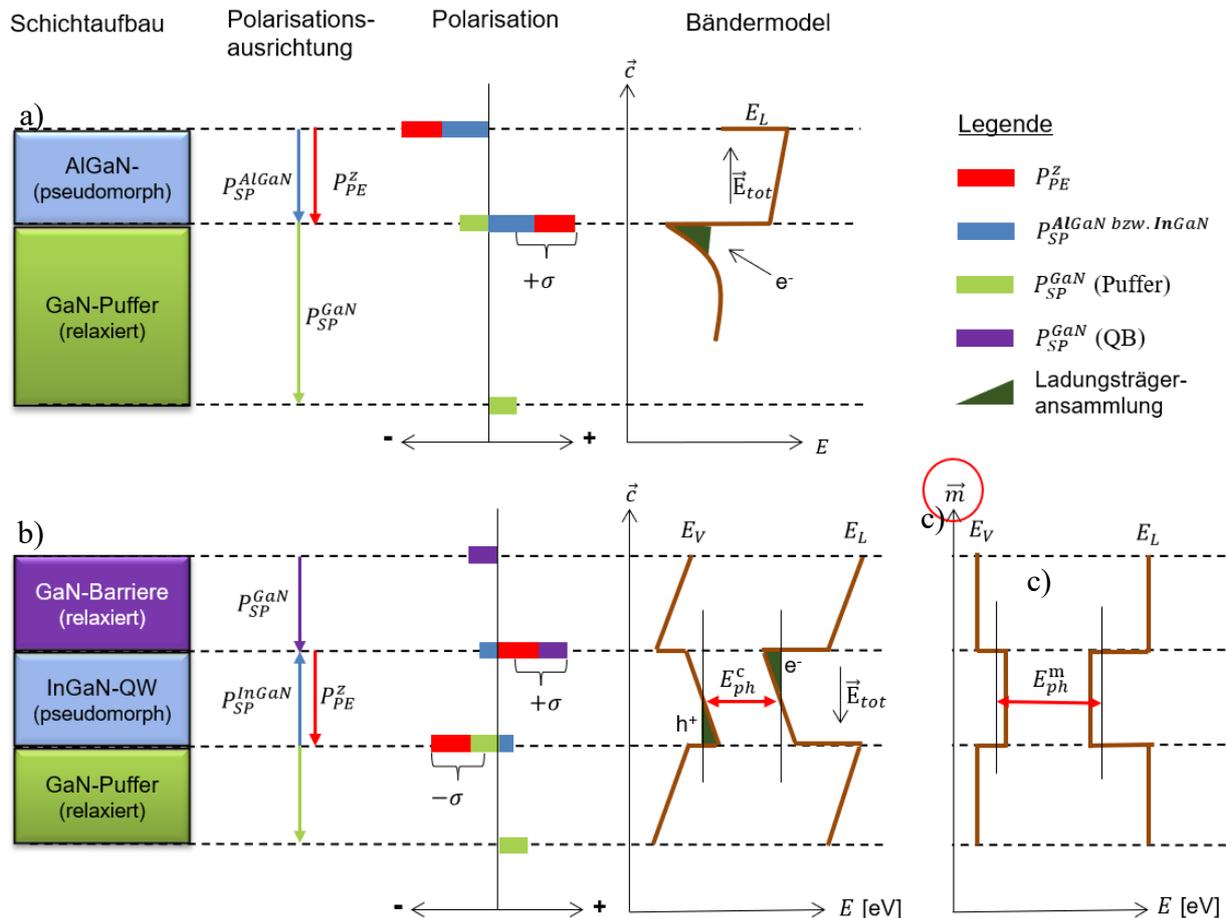


Abbildung 2-10.: Qualitatives Modell zur Polarisation, der Auswirkungen auf dieser auf die Ladungsverteilung und auf das Leitungs- und Valenzband (vereinfachte Darstellung) anhand folgender Beispiele: a) c -planares und Me-polares GaN/AlGaN Schichtsystem; b) c -planares und Me-polares GaN/InGaN/GaN Schichtsystem. c) zeigt das vereinfachte Bändermodell eines m -planaren und somit nicht polaren GaN/InGaN/GaN Schichtsystems.

In Summe dominiert jedoch die piezoelektrische Polarisation (Abbildung 2-8a). Dieses führt zu einer negativen Flächenladung $-\sigma$ an der Grenzfläche GaN-Puffer/InGaN-QW und einer positiven Ladung $+\sigma$ an der InGaN-QW/GaN-QB Grenzfläche. Das resultierende interne elektrische Feld ist in $-\vec{c}$ -Richtung ausgerichtet (s. E_{tot} in Abbildung 2-10b) und beeinflusst die verfügbaren beweglichen Ladungsträger (Elektronen und Löcher) im QW. Hierdurch tritt in $-\vec{c}$ -Richtung eine räumliche Separation der Ladungsträger auf, welche im Bändermodell über eine

lokale Verbiegung der Bänder dargestellt werden kann (s. Bändermodell in Abbildung 2-10b). Dieser Effekt, die räumliche Separation der Ladungsträger durch ein elektrisches Feld, wird im Allgemeinen als Quantum-confined Stark effect (QCSE) bezeichnet⁸⁸⁻⁹⁰. Mit dem QCSE ändert sich auch der effektive Bandabstand im QW und somit kann Licht generiert werden, welches eine Energie E_{ph}^c hat, die kleiner als die Bandlückenenergie E_g ist. Dieses erklärt qualitativ den eingangs des Kapitels hergeleiteten Zusammenhang von der Emissionsenergie E_{ph} und dem elektrischem Feld E_{tot} (Formel (2-36)). E_{tot} bzw. die Polarisation führt somit zu einer Rotverschiebung der Wellenlänge bei GaN/InGaN/GaN Heterostrukturen auf polaren Facetten. Um die Rotverschiebung zu vermeiden, gibt es mehrere Möglichkeiten: So können Heterostrukturen auf nicht-polaren Facetten hergestellt werden, wie z.B. auf der m - oder a -Facette. Bei diesen Facetten kommt es zu keiner lokalen Bandverbiegung und die Energie der emittierten Strahlung auf der m -Facette E_{ph}^m ist folglich größer als im c -planaren Analogon. Dieses ist in Abbildung 2-10c anhand der Bandstruktur einer m -planaren GaN/InGaN/GaN Heterostruktur dargestellt. Das interne elektrische Feld E_{tot} lässt sich auch durch die Injektion von Ladungsträgern variieren⁸⁰. Die Ladungsträgerinjektion kann sowohl optisch, z.B. durch Anregung mittels eines LASERs, als auch elektrisch durch das Anlegen einer elektrischen Spannung erfolgen. Eine hohe injizierte Ladungsträgerkonzentration n führt zu einer Minimierung von E_{tot} zu $E_{tot}(n)$, welches sich quantitativ durch folgende Formel ausdrücken lässt:

$$E_{tot}(n) = E_{tot}(0) - \frac{ned_{QW}}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2-42)$$

$E_{tot}(0)$ ist hierbei das interne elektrische Feld ohne äußere elektrische oder optische Anregung. Ersetzt man E_{tot} durch $E_{tot}(n)$ in der Formel (2-36) wird ersichtlich, dass sich die messbare E_{ph} mit der Ladungsträgerkonzentration ändert.

Der QCSE führt auch zu einer Änderung der strahlenden Ladungsträgerlebensdauer τ . Eine räumliche Separation der Ladungsträger resultiert in einer langen Lebensdauer, da die Wellenfunktionen der Exzitonen weniger überlappen. Somit steigt die Lebensdauer mit der Feldstärke E_{tot} . Geringe Rekombinationszeiten für QW/QB Strukturen können auf nicht-polaren Facetten erreicht werden, weil dort kein QCSE vorliegt. So wurden für eine c -planare GaN/AlGaIn Heterostruktur eine Lebensdauer von $\tau_c = 5,8$ ns und für eine analoge m -planare Heterostruktur nur eine Lebensdauer von $\tau_m = 450$ ps gemessen⁹¹. Y.-H. Ra et al.⁹² untersuchten ebenfalls die Lebensdauern von GaN/InGaIn Heterostrukturen auf verschiedenen

Facetten einer ND-LED. Auf der c -Facette konnten sie eine τ_c zwischen 5,5 ns und 13 ns bestimmen und auf der m -Facette eine τ_m von ca. 2 ns messen (Werte bei RT). Die Variation von τ_c wurde von den Autoren über eine Abschirmung des internen elektrischen Feldes durch eine hohe Ladungsträgerinjektion mittels PL erklärt. Dies zeigt, dass eine hohe Ladungsträgerinjektion in die QW-Struktur, sei es per PL oder durch eine externe Spannung, eine Reduktion der Lebensdauer erreicht werden kann.

2.2. Heteroepitaxie von III/N-Halbleitern

Epitaxie kommt aus dem altgriechischen und ist eine Zusammensetzung aus den Wörtern „epi“ und „taxis“, welches „auf, über“ bzw. „Ausrichtung, Ordnung“ bedeutet. Übertragen auf das kristalline Wachstum bedeutet dies, dass ein anwachsender Kristall während der Epitaxie mindestens eine Orientierung des Substratkristalles übernimmt, die Ordnung geht also vom Substrat auf den Kristall über. In dieser Arbeit werden III/N-Halbleiter in Schicht- und ND-Form auf einem Si-Substrat aufgewachsen und die Ausrichtung des Wurtzitgitters der Nitride wird dabei durch das Si-Substrat vorgegeben. Da hierbei zwei verschiedene Halbleiter aufeinander und orientiert zueinander aufgebracht werden, bezeichnet man den Prozess als Heteroepitaxie. Im Gegensatz dazu sind bei der Homoepitaxie nur gleiche Halbleiter beteiligt, wodurch es keine Gitterfehlpassung gibt und keine Verspannungen zwischen den Halbleitern auftreten. Somit gibt es auch weniger Defekte im Halbleiter, welches sich (meist) positiv auf den Betrieb eines späteren Bauelements auswirkt. Im ersten folgenden Unterkapitel 2.2.1 wird zunächst erläutert, welche Gründe für und gegen die Heteroepitaxie auf Fremdsubstraten bei den Nitriden sprechen. Da in dieser Arbeit Si als Substrat benutzt wird, werden besonders die Eigenschaften der III/N-Halbleiter auf Si-Substraten beschrieben (Kapitel 2.2.2). Im Anschluss wird das in dieser Arbeit verwendete Epitaxieverfahren, die Metallorganische Gasphasenepitaxie (engl. metal organic vapor phase epitaxy, MOVPE), vorgestellt (Kapitel 2.2.3). Final werden die Möglichkeiten zur Polaritätskontrolle (Kapitel 2.2.4) und zur dreidimensionalen Wachstumskontrolle der Nitride (Kapitel 2.2.5) diskutiert.

2.2.1 Fremdsubstrate

Halbleiter werden auf Kristallscheiben aufgewachsen, welche aus einem Einkristallblock gesägt wurden. Die Züchtung dieses auch als Ingot bekannten Einkristallblockes ist bei den Nitriden aus thermodynamischen Gründen sehr aufwendig, wodurch der Preis für native Nitrid-

Kristallscheiben um ein Vielfaches höher ist, als bei anderen Halbleitermaterialien. Aus diesen ökonomischen Gründen und weil Scheiben mit größeren Durchmessern herstellbar sind, haben sich in der Nitridhalbleiter-Industrie und Forschung Fremdsubstrate durchgesetzt. Scheiben aus Si, Saphir (Al_2O_3) oder Siliziumkarbid (SiC) können zudem eine hexagonale Oberfläche zur Verfügung stellen und sind in hoher Qualität und Reinheit bei vergleichsweise geringen Kosten verfügbar, daher sind diese prädestiniert für die Heteroepitaxie der Nitride. Bei Si ist die (111)-Oberfläche, bei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ die (0001) und bei 6H-SiC die (0001)-Oberfläche hexagonal und bietet sich damit zum Wachstum der Nitride in \vec{c} -Richtung an. Je nach Anwendung bieten die drei Substrate verschiedene Vorteile, wie z.B. die hohe Transparenz bei Saphir für Lichtauskopplung bei LEDs, die hohe Wärmeleitfähigkeit von SiC ($4,9 \text{ W/cmK}$)^{98,99} zur guten Wärmeabfuhr bei Leistungstransistoren, oder die hohe und einstellbare p- und n-Leitfähigkeit des Si zur elektrischen Kontaktierung. Ein Nachteil aller drei ist jedoch der zu den Nitriden unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient (engl. thermal expansion coefficient, TEC) (Tabelle 2-2). Da die Nitridhalbleiter bei hohen Temperaturen ($> 700^\circ\text{C}$) abgeschieden werden, ändern diese und das Substrat ihre Ausdehnung beim Herunterkühlen zu Raumtemperatur unterschiedlich, welches zu Rissen, Defekten und zur Verbiegung der Oberfläche führen kann.

Tabelle 2-2: Übersicht über die für die Epitaxie relevanten Eigenschaften der Fremdsubstrate inkl. der berechneten prozentualen Abweichung der Gitterfehlpassung und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, beides bezogen auf GaN. Daten aus Quellen^{93,94}.

	Si	6H-SiC	Al_2O_3
Kristallstruktur	Diamant (kubisch)	Wurtzit	Trigonal/ Rhomboedrisch
Hexagonale Facette	(111)	(0001)	(0001)
a [nm]	0,384	0,30806	0,47589
f zu GaN [%]	17,0	-3,5	-16,0
TEC in \vec{a} [$10^{-6}/\text{K}$]	2,6	4,46	7,3
ΔTEC zu GaN [%]	-115,0	-25,3	23,4

Eine generelle Herausforderung der Heteroepitaxie ist die Gitterfehlpassung. Die berechneten Gitterfehlpassungen von GaN zu den genannten Fremdsubstraten sind ebenfalls in Tabelle 2-2 angegeben. Durch die Fehlanpassungen entstehen hohe Defektdichten in den

Nitriden von über 10^9 cm^{-2} ⁹⁵⁻⁹⁷, welche die Eigenschaften der Nitridhalbleiter negativ beeinflussen. Durch Techniken, wie z.B. (Niedrigtemperatur-) Nukleationsschichten^{98,99}, laterales epitaktisches Überwachen (engl. „epitaxial lateral overgrowth“)¹⁰⁰⁻¹⁰² und Defektstoppende Zwischenschichten¹⁰³⁻¹⁰⁷ konnten die Defektdichten zwar auf Werte unter 10^8 cm^{-2} minimiert werden, jedoch ist die Defektminimierung immer noch ein integraler Bestandteil der Epitaxieoptimierung.

2.2.2 III/N-Halbleiter auf Si(111)

Werden III/N-Halbleiter auf Si aufgebracht, werden zwei Halbleiter mit einer unterschiedlichen Kristallstruktur kombiniert. Si ist ein Element der IV. Hauptgruppe, welches in einer kubisch-flächenzentrierten Diamantstruktur mit einer Gitterkonstante von 0,543 nm kristallisiert. Die Diamantstruktur kann man als zwei kubisch-flächenzentrierte Gitter beschreiben, welche zueinander entlang der Raumdiagonalen, um $\frac{1}{4}$ ihrer Länge, verschoben sind. Um die hexagonale Wurtzitstruktur der Nitride mit Si zu kombinieren, wird ein Si-Ingots entlang der (111)-Fläche gesägt und somit steht eine hexagonal-strukturierte atomare Oberfläche zur Verfügung (Abbildung 2-11a). Der Abstand der Atome in der (111)-Ebene des Si beträgt dabei $0,543 \text{ nm} / \sqrt{2} = 0,384 \text{ nm}$.

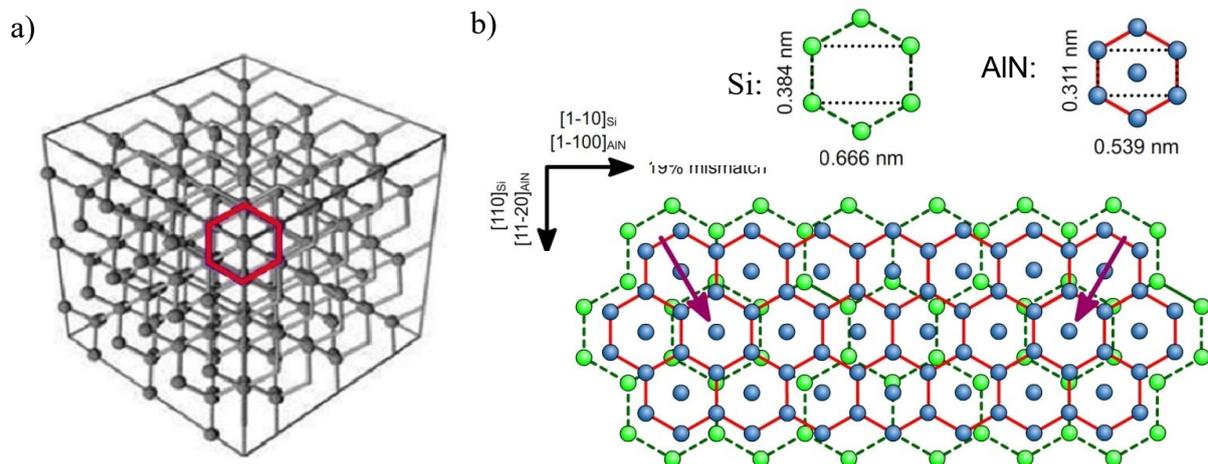


Abbildung 2-11a.: Si-Diamantkristallgitter aus der [111]-Richtung gesehen, mit Hervorhebung der hexagonalen Oberfläche in Rot. B) 5:4-Kopplung des AlN-Gitters auf der Si(111)-Oberfläche, mit Blick auf die (0001)-Ebene.

Bei hohen Temperaturen über 700°C kann GaN nicht direkt auf Si aufgebracht werden, da es sonst zu einer chemischen Reaktion der Ga-Atome mit den Si-Atomen kommt. Es bildet sich

über Interdiffusionsprozesse eine Legierung aus Si und Ga, welche zu expandierenden Furchen in der Oberfläche des Siliziums führt und ein kontrolliertes Aufbringen von GaN auf dem Si-Substrat verhindert. Dieser Effekt ist als „Meltback-etching“ bekannt^{97,108}. Da in dieser Arbeit GaN bei hohen Temperaturen abgeschieden wird, muss zuerst eine AlN-Schicht als Puffer zwischen dem Si-Substrat und GaN abgeschieden werden und im Anschluss können Ga-beinhaltende Nitridhalbleiter aufgebracht werden. Die Schichtdicke der AlN-Schicht muss den nachfolgenden Epitaxieschritten angepasst werden, denn die Diffusionslängen von Si-Atomen aus dem Si-Substrat zum GaN und von Ga-Atomen vom GaN zum Si-Substrat sind abhängig von Temperatur und Dauer der folgenden GaN-Epitaxie-Schritte. Da AlN eine hexagonale Oberfläche in der *c*-Ebene aufweist, koppelt es mit der Si(111) Oberfläche, womit die beiden Richtungen [111] des Si-Diamantgitters und [0001] des Wurtzitgitters parallel verlaufen. Nimmt man eine 1:1 Kopplung der Gitter an, ergibt sich eine Gitterfehlانpassung zwischen AlN und Si von $f_a = 19\%$, da $a_{\text{AlN}} = 0,311\text{ nm}$ beträgt. Jedoch kommt es zu keiner 1:1-Kopplung der beiden Gitter, sondern zu einer 5:4-Kopplung (Abbildung 2-11b). Das bedeutet, dass sich 5 AlN-Wurtzitgitter auf 4 hexagonalen Gittern in der Si-Oberfläche anlagern, welches zu einer Parallelisierung der $[1\bar{1}0] \parallel [1\bar{1}00]$ -Richtungen und der $[110] \parallel [11\bar{2}0]$ -Richtungen in der Ebene führt. Durch die 5:4 Kopplung wird die Gitterfehlانpassung auf $-1,3\%$ reduziert. Der negative Wert indiziert hierbei eine kompressive Verspannung, welche auch nachweisbar ist^{109,110}. Der Nachweis der negativen Verspannung ist experimentell allerdings herausfordernd, da es zu mikrostrukturellen Wachstumseffekten kommt, welche die Verspannung ebenfalls beeinflussen. Z.B. können sich erst Inseln von AlN auf Si(111) bilden, welche koaleszieren und zu einer tensilen Verspannung führen¹¹¹. Die tensile Spannung kann sogar die kompressive induzierte Verspannung bei reinem Schichtwachstum von AlN auf Si überkompensieren¹¹².

Oberhalb der AlN-Schichten können Ga-haltige Schichten aufgebracht werden. Beim Abscheiden dieser Schichten ist darauf zu achten, dass interne Verspannungen beim Wachstum aufgebaut werden sollten. Diese müssen der thermisch induzierten Verspannung, durch das große ΔTEC von Si zu GaN (s. Tabelle 2-2), entgegenwirken. Erst durch eine bewusste *in situ* Verspannungskontrolle der Heterostrukturen, das sogenannte „strain Engineering“^{113–115}, konnten großflächige, glatte und riss-freie GaN-basierte LEDs auf Si überhaupt hergestellt werden¹¹⁶. Da bei Nanodrahtstrukturen nur ein lokaler Kontakt von Draht und Substrat besteht, ist bei diesen Strukturen keine aufwendige Verspannungskontrolle nötig.

2.2.3 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die Epitaxie von Verbindungshalbleitern ist eine in der Industrie und Wissenschaft weit verbreitete Methode zur Abscheidung von meist zweidimensionalen Schichten und anderen ein- oder mehr-dimensionalen Strukturen, wie Quantenpunkten, Nanodrähten oder Mesa-ähnlichen kristallinen Strukturen. Die industriell-relevanteste Methode ist dabei die MOVPE, welche auch als OMVPE (engl.: organometallic vapor phase epitaxy) oder als MOCVD (engl. metal organic chemical vapor phase deposition) bekannt ist. Bei dieser lassen sich hohe Schichtwachstumsraten im zweistelligen $\mu\text{m/h}$ Bereich realisieren¹¹⁷, bei gleichzeitig hoher Gleichförmigkeit des Wachstums, niedriger Rauheit der Kristallschichten und das auf großen Substratflächen (bis maximal 450 mm). Durch die große Fläche, dem hohen Automatisierungsgrad und die Option mehrere Substrate in einen Reaktor zu laden, lässt sich eine hohe Produktionsrate erzielen. Des Weiteren sind *in situ* Überwachungen der Temperatur, der Präkursorgasflüsse und der Oberflächenbeschaffenheit möglich, wodurch eine hohe Prozesskontrolle und Reproduzierbarkeit erzielt werden kann. Im Folgenden wird ein Überblick über die theoretischen Abläufe gegeben, die sich bei der MOVPE von III/N-Halbleitern auf Si(111) vollziehen. Detaillierte Beschreibungen der allgemeinen thermodynamischen und kinetischen Prozesse können den am Ende dieses Satzes indizierten Standardwerken entnommen werden^{63,118–120}. Die technischen Details zur MOVPE-Anlage werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Die MOVPE lässt sich in mehrere Teilschritte unterteilen, die sich untereinander beeinflussen. Diese sind:

- Gaszufuhr von Präkursoren und Trägergas
- Gasphasendiffusion und Zerlegung der Präkursoren
- Adsorption und Oberflächendiffusion
- Nukleation und Kristallwachstum
- Zerlegung und Desorption von III/N-Kristallen

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte und der Einfluss der Prozessparameter auf diese erläutert. Abbildung 2-12 gibt einen schematischen Überblick über die Teilschritte am Beispiel der Epitaxie von GaN auf einem Si/AlN-Templat.

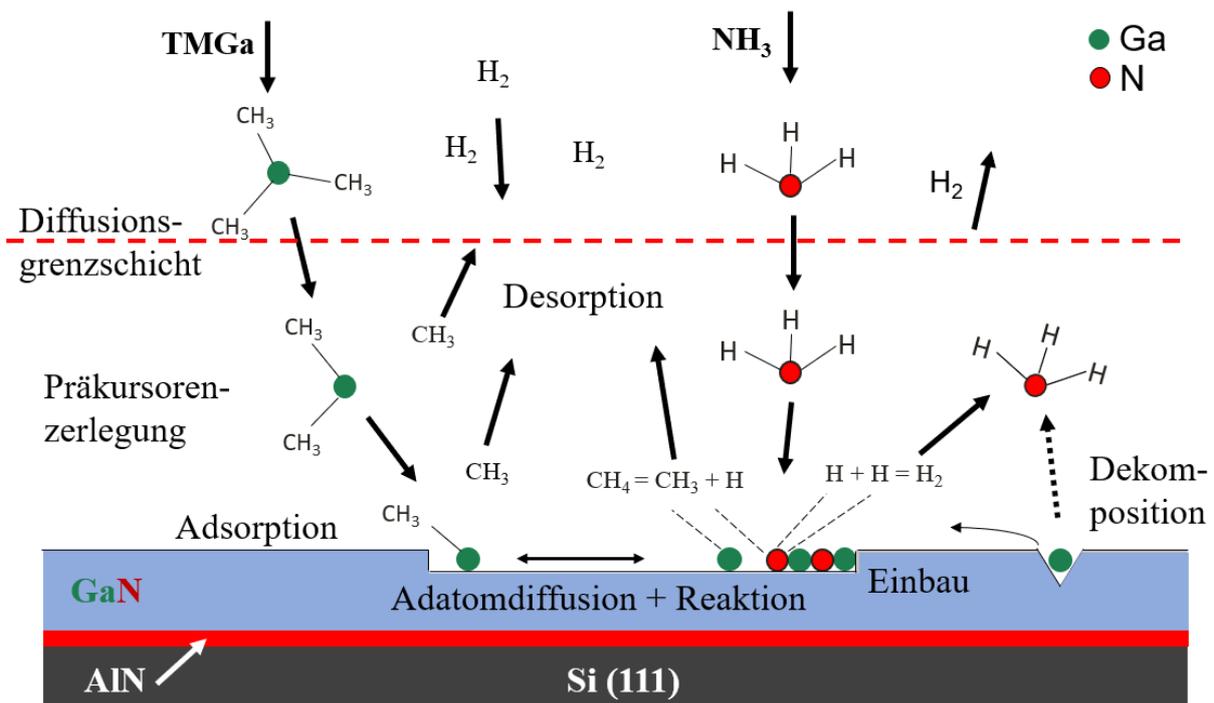


Abbildung 2-12.: Schematischer Überblick über die einzelnen MOVPE-Prozessschritte.

Gaszufuhr von Präkursoren und Trägergas

Die Leitungen zur Gaszufuhr für die Präkursoren der III-Atome und der V-Atome sind bis zum Reaktor getrennt und nahe dem Reaktor gekühlt, um Zerlegungen und Vorreaktionen während des Transportes in der Gasphase zu vermeiden. Als Quellen für die Metallatome der Halbleiter stehen Metallorganische-Verbindungen in flüssiger und fester Form zur Verfügung, Die Metallorganischen Quellen (MO-Quellen) bestehen aus Verbindungen von Triethyl- $((C_2H_5)_3)$ oder Trimethyl-gruppen $(CH_3)_3$ mit Atomen der III-Hauptgruppe. In dieser Arbeit werden Triethylgallium (TEGa), Trimethylgallium (TMGa), TMAI und TMIn genutzt. Als Mg-Quelle steht Di(cyclopentadienyl)magnesium (Cp_2Mg) zur Verfügung, welches zur p-Dotierung genutzt wird. Da die MO-Quellen mit dem Sauerstoff der Luft exotherm reagieren, werden diese in Stahlzylindern, so genannten Bubblern, luftdicht aufbewahrt. Der molare Materialfluss aus den Bubblern X_{MO} kann dabei mit Hilfe des Drucks (p_B) , der Temperatur (T_B) und des Trägergasflusses Q_{MO} im Bubbler eingestellt werden, welches durch die beiden folgenden Formeln (2-43) und (2-44) ausgedrückt werden kann:

$$X_{MO} \left[\frac{mol}{min} \right] = \frac{Q_{MO} [sccm]}{22400} \cdot \frac{p_{MO}}{p_B - p_{MO}} \cdot \eta \quad (2-43)$$

$$\text{mit} \quad p_{MO} [\text{mbar}] = 10^{B-A/T_B} \cdot \frac{p_B [\text{mbar}]}{760} \quad (2-44)$$

Der Dampfdruck im Bubbler p_{MO} kann dabei über die materialspezifischen Van-der-Waals Komponenten A und B berechnet werden. Ein Überblick über diese Komponente der jeweiligen Materialien gibt Tabelle 2-3. In der Realität wird teilweise der theoretische Dampfdruck nicht erreicht, wodurch Abweichungen bei molaren Materialfluss auftreten können. Um diese Abweichungen zu kompensieren wurde eine so genannte Bublereffizienz η eingeführt, welche eine lineare Anpassung durch *in situ* Korrekturmessungen mit speziellen Dampfdruckmessgeräten möglich macht¹²¹.

Tabelle 2-3: Überblick über die verwendeten MO-Quellen und zusätzliche Angaben.

MO-Quelle	Formel	A	B	p_{MO} [mbar] bei RT
TEGa	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2.530	9,19	6,39
TMGa	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$	1.825	8,50	317,31
TMAI	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	2.780	10,48	20,00
TMIn	$\text{In}(\text{CH}_3)_3$	2.830	9,74	2,33
Cp2Mg	$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	3.556	10,56	0,07

Als N-Quelle eignen sich N-haltige Verbindungen wie Hydrazin (N_2H_4), Monomethylhydrazin (MMHy), 1,1-Dimethylhydrazin (1,1-DMHy) oder 1,2-DMHy und Ammoniak (NH_3)^{122–124}. In dieser Arbeit wird nur Ammoniak genutzt. Molekularer Stickstoff eignet sich nicht als Reaktionspartner, weil dieser erst bei sehr viel höheren Temperaturen anfängt zu dissoziieren^{125,126}.

Zur n-Dotierung werden bei der MOVPE (Mono-)Silan (SiH_4), Disilan (Si_2H_6), (Mono-)German (GeH_4) und Isobutylgermane (IBGe) genutzt¹²⁷. In dieser Arbeit wird ausschließlich Silan genutzt.

Gasphasendiffusion und Zerlegung der Präkursoren

Gelangen die Präkursoren in den Reaktorraum strömen sie zunächst linear und ungebremst im Gasfluss in Richtung der geheizten Substratoberfläche. Ab einer gewissen Nähe zum Substrat verlangsamt sich die Strömungsgeschwindigkeit, bis die Bewegung durch Gasphasendiffusion dominiert ist. Es entsteht somit eine Grenzschicht (rot gestrichelt in Abbildung 2-12) ab der der Massentransport zur Substratoberfläche nur durch Diffusion beschrieben werden kann¹¹⁸. In

diesem Bereich findet auch die (mögliche) Zerlegung und Vermischung der Präkursoren statt. Daher kommt der Einstellung der Grenzschicht eine zentrale Rolle bei der Einstellung der Art und der Anzahl der effektiven Wachstumspezien auf der Oberfläche zu, welches final das Kristallwachstum beeinflusst. Über die Einstellung des Flusses der Trägergase und des Drucks im Reaktor lässt sich die Grenzschicht verschieben, was zu einer einstellbaren Verweildauer der Präkursoren innerhalb des Gasdiffusionsbereichs führt. Die Höhe der Grenzschicht über der Substratoberfläche nimmt bei geringem Druck ab und umgekehrt¹²⁰. Durch geringere Grenzschichthöhen ist die Gasphasendiffusion effektiver, wodurch mehr Material an der Oberfläche ankommt, welches das gewollte Wachstum fördert und parasitäre Vorreaktionen minimiert.¹²⁸ Im Folgenden wird die Zerlegung der einzelnen Materialien beschrieben.

Bei MO-Quellen ist die Abspaltung von Kohlenwasserstoffen energetisch einfacher bei Triethylverbindungen als bei Trimethylverbindungen. Hierdurch werden zum Beispiel niedrigere Temperaturen zur Zerlegung von TEGa (50% Zerlegungsgrad bei ca. 550 °C), als für TMGa (50% bei ca. 750°C) benötigt^{129,130}. Allen Prozessen gemein ist, dass sich sukzessive Methyl- bzw. Ethylgruppen abspalten, wodurch als Resultat freies Ga oder Monoethyl- bzw. Monomethylgallium an der Oberfläche des Substrates ankommen kann. Das Abspalten der Ethylgruppen kann durch Hydrolyse mit molekularem Wasserstoff als Trägergas gefördert werden¹³¹, wodurch die Wahl des Trägergases Einfluss auf die Menge an zerlegtem Präkursormaterial und auf die Wachstumsrate hat. Die meisten abgespaltenen organischen Moleküle können den Diffusionsbereich anschließend verlassen und entweichen mit dem Gasfluss aus dem Reaktor. Einige Kohlenwasserstoffe und Verunreinigungen, wie Sauerstoff, im Quellmaterial werden allerdings auch in nachfolgenden Prozessen in den Kristall als Fremdatome eingebaut, welches die Reinheit des Kristalls reduziert. Der Einbau der Fremdatome lässt sich jedoch (im gewissem Maß) durch die MOVPE-Prozessparameter steuern^{132,133}, wodurch die Möglichkeit zur Anpassung der opto-elektronischen Eigenschaften durch Dotierung gegeben ist¹³²⁻¹³⁶. Weitergehende Informationen zur Zerlegung der MO können den Quellen^{137,138} entnommen werden.

Ammoniak zerlegt sich zwar bei niedrigen Temperaturen (400°C) zu 98%, jedoch ist die Dissoziationsreaktion kinetisch gesehen, äußerst träge. Unter typischen MOVPE-Bedingungen bei 950°C sind daher nicht mehr als 4 % des Ammoniaks dissoziiert¹³⁹. Aus diesem Grund gelangt der Ammoniak äußerst reaktiv (hohes chemisches Potenzial) bis zum Substrat. Katalytisch initiiert dissoziiert der Ammoniak erst an der Probenoberfläche, wobei GaN und besonders metallisches Gallium zur NH₃-Dekompositionsrate von bis zu 50 % beitragen¹⁴⁰. Der Dotierstoff Silizium wird durch die Zerlegung von Silan in dieser Arbeit zur Verfügung

gestellt, dieses geschieht bei Temperaturen von über 550°C und einem typischen MOVPE Druck von unter 300 mbar gemäß der folgenden Reaktionsgleichung:



Es ist hierbei zu beachten, dass die obige Gleichung sich nicht direkt vollzieht, sondern sich zunächst Zwischenstufen von (Poly-)Silanen der Form $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ bilden. Detaillierte Beschreibungen finden sich in den indizierten Quellen^{141–143}.

Adsorption und Oberflächendiffusion

Die Metallatome oder Metallatome, mit einer noch vorhandenen Kohlenwasserstoffgruppe, werden im ersten Schritt über Physisorption an der Substratoberfläche adsorbiert. Da die Atome an der Oberfläche nur schwach gebunden sind, kann es folgend zur Oberflächendiffusion kommen. Je nach den Eigenschaften der Oberfläche (Rauheit, DBD, Defektdichte, Anzahl von Domänengrenzen usw.) und der Umgebungsvariablen im Reaktor (p, T , V/III-Verhältnis) ist die Oberflächendiffusion unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Diffusionslänge λ_{ad} kann in Abhängigkeit des temperaturunabhängigen Diffusionskoeffizienten D_S , der Diffusionsaktivierungsenergie E_S , der Boltzmannkonstante k_B und der mittleren Verweildauer der Adatome auf der Oberfläche τ_S , wie folgt angegeben werden:

$$\lambda_{ad} = \sqrt{D_S * e^{\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right)} * \tau_S} \quad (2-46)$$

Werte für D_S und E_S im Falle vom Wachstum von GaN auf GaN können der Arbeit von Koleske et al.¹⁴⁴ entnommen werden. Eine höhere Temperatur führt somit zu einer erhöhten Diffusion bzw. einer höheren Mobilität der Adatome, welches genutzt werden kann, um ein gleichmäßiges Wachstum von glatten Kristalloberflächen zu erhalten. Die Verweildauer der Adatome ist durch zwei Prozesse limitiert: Entweder desorbieren die Adatome oder sie werden in das Kristallgitter eingebaut. Je nach Einstellung der Wachstumsparameter und der zur Verfügung stehenden Wachstumsoberfläche kann der eine oder der andere Prozess dominieren, wodurch eine große Varianz von τ_S auftreten kann. Dieses wirkt sich wiederum stark auf die tatsächliche λ_{ad} aus. So zeigen Berechnungen, dass die λ_{ad} von Ga-Adatomen (Ga_{ad}) auf GaN im Bereich zwischen 600°C und 1200°C zwischen 0,1 nm und 100 nm liegt¹⁴⁴. Ändert man jedoch die Wachstumsoberfläche, sei es durch eine mikrostrukturelle Textur der Oberfläche (Terrassen-Abstände, Off-cut-Winkel)¹⁴⁵ oder durch eine dielektrische Maskierung der Oberfläche^{146,147} können Ga-Adatome sich im selben Temperaturbereich mehrere μm bewegen.

Metallatome werden bei hohen V/III-Verhältnissen schneller in die Kristallstruktur eingebaut, weshalb die Verweildauer τ_S sinkt. Gleichzeitig steigt der Anteil der N-Atome im Verhältnis zu den Me-Atomen, welches zu einer Steigerung von E_S führt¹⁴⁸. Als Resultat sinkt λ_{ad} bei hohen V/III-Verhältnissen und variiert nicht linear mit dem V/III-Verhältnis.

Nukleation und Kristallwachstum

Das Wachstum der Kristalle ist stark von der Temperatur abhängig, da sowohl die Zerlegung der Präkursoren, die Physisorption, die Oberflächendiffusion als auch die eigentliche Kristallbildung an der Oberfläche temperaturabhängige Prozesse sind. Diese Prozesse haben verschiedene Temperaturabhängigkeiten, welche sich über prozesseigene Aktivierungsenergien (E_a^i) beschreiben lassen. Der Einfluss eines Prozesses i auf die Wachstumsrate gr_i eines Halbleiters kann für jeden der oben beschriebenen Prozesse in folgender Form angegeben werden¹⁴⁹:

$$gr_i = A_i \exp\left(-\frac{E_a^i}{RT}\right) \quad (2-47)$$

A_i ist hierbei ein material- und prozessspezifischer Vorfaktor und R die allgemeine Gaskonstante. Bei niedrigen Temperaturen limitieren die temperaturabhängigen Prozesse die Wachstumsrate, weshalb das Wachstum als kinetisch limitiert beschrieben wird. Grafisch kann dieses mit Hilfe eines Arrhenius-Plots gezeigt werden. Für das GaN-Wachstum mit TMGa ist ein solcher in Abbildung 2-13 zu finden, wobei der kinetisch limitierte Bereich im rechten Abschnitt des Graphs, bei niedrigen Temperaturen, dargestellt ist. Bei weiter ansteigenden Temperaturen laufen die oben genannten Prozesse sehr schnell ab, daher entfällt die kinetische Limitierung und die Wachstumsrate wird nur durch den Massentransport limitiert (Abbildung 2-13, mittlerer Temperaturbereich). Dieser mittlere Temperaturbereich ist für die Epitaxieentwicklung besonders wichtig, da geringe Temperaturvarianzen nicht direkt zu einer großen Varianz der Wachstumsrate und somit schlechten Reproduzierbarkeit des Wachstums führen. Des Weiteren lässt sich durch die Massentransport-Limitierung das Wachstum relativ einfach über Massenflussänderungen steuern. So kann die Wachstumsrate über den Massenfluss der Präkursoren gesteuert werden und folglich die Zusammensetzung ternärer oder quaternärer Halbleiter (fast) gezielt eingestellt werden. Das Verhalten bei noch höheren Temperaturen wird durch Zerlegungs- und Desorptionsprozesse des GaN-Kristalls dominiert, welche der Kristallbildung entgegenwirken. Diese werden im nächsten Punkt zur „Zerlegung

und Desorption von III/N-Kristallen“ genauer beschrieben, hier wird zunächst auf die chemischen Vorgänge zur Bildung von GaN eingegangen

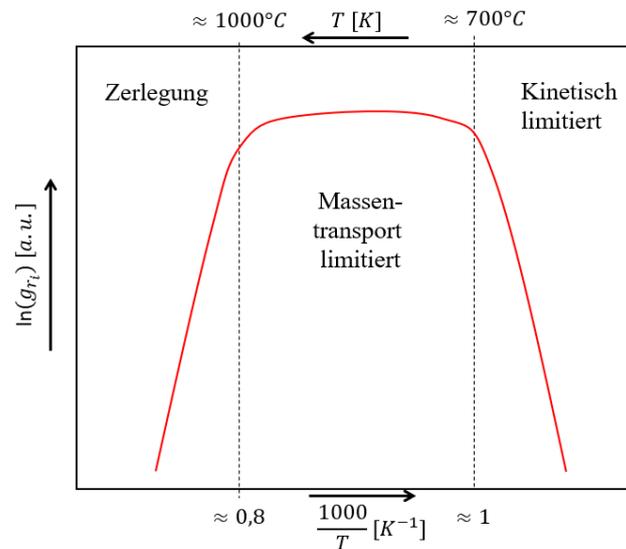
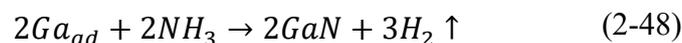
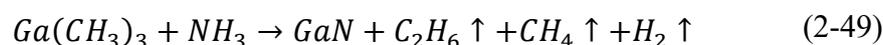


Abbildung 2-13.: Qualitativ-schematische Auftragung der GaN-Wachstumsrate bei variierender Prozessstemperatur in Arrheniusform. Experimentell ermittelte analoge Graphen mit Messwerten finden sich u.a. in den Quellen^{150,151}.

Chemisch kann die (meist) katalytisch initiierte Bildung von GaN mit Hilfe der folgenden Formel beschrieben werden:



Inkludiert man auch die Kohlenwasserstoffe der Metallorganika, muss die ganze Reaktionsgleichung dementsprechend erweitert werden. Für TMGa zur Bildung von GaN gilt:



Als Zwischenprodukt können sich anstatt flüchtigem Ethan (C_2H_6) und H_2 auch reaktive Methylgruppen CH_3 und Wasserstoffradikale H^* bilden¹³⁸, welche sekundäre Prozesse auslösen können. Zum Beispiel führen die H^* zum Ätzen von Ga-terminierten GaN Oberflächen³⁷ und ändern somit die Morphologie des Kristalles.

An einer ideal glatten atomaren Oberfläche würde es statistisch verteilt zur Nukleation in Abhängigkeit von λ_{ad} kommen, allerdings weisen Substrate in der Realität teilweise Defekte, atomare Unebenheiten oder gewollte atomare Stufen (durch Offcuts) und andere gewollte Oberflächentexturen auf, die den Ort der Keimbildung beeinflussen. Teilweise wird dieses auch technologisch genutzt, um die Position des Kristallwachstums zu kontrollieren, z.B. um

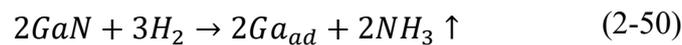
Quantenpunkte auf Defekten zu platzieren¹⁵², um die Defektdichte bei der Heteroepitaxie zu reduzieren¹⁵³ und um die Rauheit der Kristalloberfläche zu verbessern¹⁵⁴. Nach der Nukleation wachsen die ersten III/N-Keime weiter bis es zur Koaleszenz und zum (Schicht-)Kristallwachstum kommt. Die Prozessparameter und die Gitterfehlanpassung zum Substrat beeinflussen hierbei den Wachstumsmodus. Eine große Gitterfehlanpassung führt zu Verspannungen, welche abgebaut werden müssen. Dieses geschieht einerseits durch die Bildung von Punkt-, Stufen- und Schraubenversetzungen, andererseits aber auch durch einen Übergang vom reinem Schichtwachstumsmodus (Frank–van der Merwe-Modus) in den Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus, wodurch sich kleine Inseln bilden können. Des Weiteren ziehen größere Agglomerationen von Halbleitermaterial Adatome über Ostwald-Reifungsprozesse an¹⁵⁵ und expandieren schneller als ihre Umgebung. Dieser Effekt führt zu stärkerem lokalem dreidimensionalem Wachstum. Ist zweidimensionales Schichtwachstum erwünscht, sollte daher λ_{ad} so klein eingestellt werden, dass die Ostwald-Reifung unterdrückt wird. Eine weitere Möglichkeit die Rauheit zu minimieren und glatte Schichten zu wachsen, ist es die Temperatur weiter zu erhöhen, um parallel zur Bildung von den III/N-Halbleitern eine verstärkte Zerlegung und Desorption von Unebenheiten und anderen dreidimensionalen Strukturen zu initiieren. Die Zerlegung bereits gebildeter Kristalle wird im folgenden Bereich erläutert.

Zerlegung und Desorption von III/N-Kristallen

Die Zerlegung der Nitridhalbleiter ist ein besonders wichtiger Faktor beim Nitridhalbleiterwachstum, da diese meist mehrere 100°C über ihrer Zerlegungstemperatur gewachsen werden. Der Grund zur Nutzung der hohen Temperaturen liegt in einer höheren Beweglichkeit der Adatome, welches zu einer Glättung von atomaren Unebenheiten führt. Des Weiteren desorbieren bei den hohen Temperaturen schwach gebundene Fremdatome, welches die Reinheit des Kristalls erhöhen kann. Die Zerlegung reduziert allerdings auch die Nettowachstumsrate des wachsenden Kristalls. Dieses lässt sich ebenfalls über eine analoge Formel zu Formel (2-47) beschreiben, wobei die Aktivierungsenergie zur Zerlegung E_a^{dis} eingesetzt werden muss. Grafisch kann dieses in einem exponentiellen Abfall der Wachstumsrate im Arrheniusgraph dargestellt werden (Abbildung 2-13, hoher Temperaturbereich, links im Graph). Die Zerlegung von GaN beginnt bei Temperaturen von über 800°C bei Atmosphärendruck, wobei je nach Einstellung der Reaktorbedingungen (p, T) und Prozessparameter (Trägergassorte, Flüsse, V/III-Verhältnis) stark variierende Werte zwischen 400°C bis 1000°C in der Literatur zu finden sind^{63,93}. Die Werte zur Aktivierungsenergie der Zerlegung von GaN schwanken dadurch bedingt auch sehr stark

Reproduced from “Electrical characterization and transport model of n-gallium nitride nanowires, Appl. Phys. Lett., 2015, 107, 082103” (Ref. 245) with the permission of AIP Publishing.

zwischen 0,38 eV und 3,93 eV^{146,156-160}. Eine Ursache für die große Varianz der angegebenen Werte hat dabei wahrscheinlich der Wasserstoff, welcher bei der Zerlegung der Präkursoren als auch als Trägergas zur Verfügung steht und in früheren Arbeiten nicht immer berücksichtigt wurde. Es wird vermutet, dass ein hoher Wasserstofffluss zur erneuten Bildung von NH₃ führen kann und somit E_a^{dis} unter steigendem H₂ sinkt. Die Zerlegung von GaN kann mit der folgenden Formel beschrieben werden:



Analoges gilt für InN und AlN, allerdings muss die höhere Bindungsstärke des AlN bzw. die niedrigere des InN berücksichtigt werden, welches zu höheren bzw. niedrigeren Zerlegungstemperaturen führt. Die unterschiedlichen Zerlegungstemperaturen erschweren das Herstellen ternärer und quaternärer Nitridhalbleiter. Die obige Gleichung zeigt, dass Ga-Adatome bzw. flüssige Ga-Tropfen, durch Akkumulation dieser, bei der Zerlegung von GaN entstehen können. Die Desorptionsrate der durch Zerlegung neu gebildeten Ga_{ad} kann niedriger sein als die Desorptionsrate von GaN als Molekül. Koleske et al.¹⁵⁶ konnten daher Ga-Tröpfchen auf der GaN Oberfläche nach dem Aufheizen von GaN-Proben beobachten. Dieses ist für das örtlich-kontrollierte Kristallwachstum zu berücksichtigen, da freie Adatome zu einer anderen Position diffundieren und dort zum erneutem Kristallwachstum führen können. Bei einem geringen Anteil an zur Verfügung stehenden H₂ Molekülen überwiegt die direkte thermische Sublimation von GaN, welches wie folgt ausgedrückt werden kann:



2.2.4 Polaritätseinstellung mittels MOVPE

Da die Nitridhalbleiter polare Materialien sind, können sowohl N-polare als auch Me-polare Strukturen oder Schichten auf Fremdsubstraten wachsen. Je nach Polarität gibt es optimale Epitaxieprozessparameter, da die Oberflächenterminierung und DBD (Abbildung 2-3) polaritätsabhängig sind. Auch die Aktivierungsenergie zur Dekomposition von N-polaren GaN ist geringer als im Ga-polaren Fall¹⁶¹. Die unterschiedlichen Eigenschaften führen zu einer polaritätsabhängigen Wachstumskinetik des Kristalls, weshalb eine genaue Morphologiekontrolle erst bei uni-polaren Kristallen möglich ist. Die Polarität hat auch einen Einfluss während des zweidimensionalen Schichtwachstums. So weisen Schichten verschiedener Polarität eine unterschiedliche Rauheit und Oberflächenmorphologie auf^{65,162}.

Außerdem ist der In-Einbau in InGaN-Schichten polaritäts-abhängig¹⁶³, weshalb N-polare, InGaN-basierte Leuchtdioden einen höheren In-Gehalt aufweisen können. Es kann auch zu parallelem Wachstum von N- und Me-polarem Domänen während der Epitaxie kommen, welches als gemischt-polares Wachstum bezeichnet wird. Die Domänen bilden beim Zusammenwachsen Grenzflächen (inversion domain boundaries, engl. IDB), welche sich beim Kristallwachstum in Wachstumsrichtung ausbreiten können^{164,165}, aber auch senkrecht zu dieser vorhanden sind¹⁶⁶. IDBs können als nicht-strahlende¹⁶⁷ und strahlende¹⁶⁸ Rekombinationzentren fungieren und wirken sich damit „negativ“ auf die elektro-optischen Eigenschaften späterer Bauelemente aus. Aus den genannten Gründen wurden Methoden zur Polaritätseinstellung entwickelt, welche im Folgenden vorgestellt werden.

Ein Weg uni-polares Material zu erhalten, ist es das Wachstum einer Polarität über spezifische Wachstumsbedingungen zu unterstützen, damit sich im Laufe des Schichtwachstums eine Polarität durchsetzt. Dieses erfordert jedoch (längeres) Schichtwachstum, welches einen additiven Aufwand mit sich bringt und daher für 3D-Wachstum, z.B. für ND-Strukturen, unerwünscht ist. Aus diesen Gründen wurden weitere Methoden zur Kontrolle der Polaritätseinstellung bei der MOVPE entwickelt. Viele Methoden setzen dabei an der Schnittstelle Substrat / Nitridhalbleiter an. Substrate können Oberflächenatome bereitstellen, welche mit den Atomen der Präkursoren Bindungen eingehen können und so die Ausrichtung der Nitridkristalle bestimmen. So ist zum Beispiel die Si-N Bindungsenergie höher als die Bindungsenergie der Si-Ga Verbindung beim GaN-Wachstum auf SiC-Substraten, weshalb Ga-polare GaN Schichten auf Si-polaren SiC-Substraten wachsen⁶³. Nutzt man dementsprechend C-polares SiC kann N-polares GaN gebildet werden, wodurch eine relativ einfache Steuerung der Polarität des GaN über die Polarität des SiC-Substrates möglich ist⁶⁵. Eine gute Erklärung zur Polaritätseinstellung der Nitride auf Saphir wird von Mohn et al.¹⁶⁶ gegeben. N-polare AlN Schichten können sich durch die Nitridierung der Saphiroberfläche erzielen lassen^{166,169-171}, jedoch können unter gewissen Wachstumsbedingungen (niedrige Temperatur) oxid-haltige $Al_xO_yN_z$ -Zwischenschichten auftreten, welche laterale IDBs generieren und zur Me-Polarität der darauf gewachsenen Schichten führen^{166,171}. Durch die Polaritätseinstellung auf Saphirsubstraten gelang es glatte GaN Pufferschichten abzuscheiden¹⁷², welches der Nitrid-Bauelemententwicklung dienlich war. Die Polaritätseinstellung an der Schnittstelle zu Si-Substraten gelang bis dato nicht. Der Grund hierfür ist nicht klar. Gezeigt werden konnte allerdings, dass sich zwischen dem Si-Substrat und der ersten AlN-Schicht kein atomar-scharfer Materialübergang bildet. Stattdessen entsteht ein Zwischenbereich aus Si-, Al- und N-Atomen, welcher durch Diffusionsprozesse entsteht^{173,174}. In Analogie zu Ergebnissen aus der

Molekularstrahlepitaxie^{175,176} ist davon auszugehen, dass sich über eine Kontrolle der Reihenfolge der Atome in diesem Zwischenbereich die Polarität auch bei der MOVPE von AlN auf Si steuern lässt. Dies gilt es jedoch noch zu zeigen. Auf Si konnten bis jetzt nur uni-polares Me-polares Nitridhalbleiterwachstum erreicht werden, indem, wie zu Anfangs beschrieben, dickere Schichten gewachsen wurden¹⁷⁷. Das uni-polare Wachstum auf Si wurde auch in dieser Arbeit untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass die *ex situ* Oxidierung der Si-Oberfläche vor der Epitaxie und die *in situ* Desorption des Oxides im Reaktor einen Einfluss auf die Polarität haben¹⁷⁸ (Kapitel 5.1.2). Es ist davon auszugehen, dass der Sauerstoff an der Grenzfläche entscheidend die Polarität des AlN beeinflusst. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden zwei atomare Modelle entwickelt (Abbildung 2-14 a und b), welche den Einfluss eines Oxids auf die Polarität illustrieren sollen. Die Modelle zeigen beide AlN in der Wurtzitstruktur auf einer Si(111)-Oberfläche, jedoch für Me-polares AlN ohne (a) und für N-polares AlN mit (b) intermittierendem Sauerstoffatom. Da sich die Polarität der ersten Monolagen auf die darauffolgenden Kristallschichten oder 3D-Kristalle während des Wachstums überträgt, wird somit eine Polaritätskontrolle erreicht. Die Bildung und Desorption von Siliziumoxid (SiO_x) ist somit entscheidend um eine Polaritätskontrolle zu erzielen und wird folglich in einem eigenem Kapitel (2.3) detailliert thematisiert.

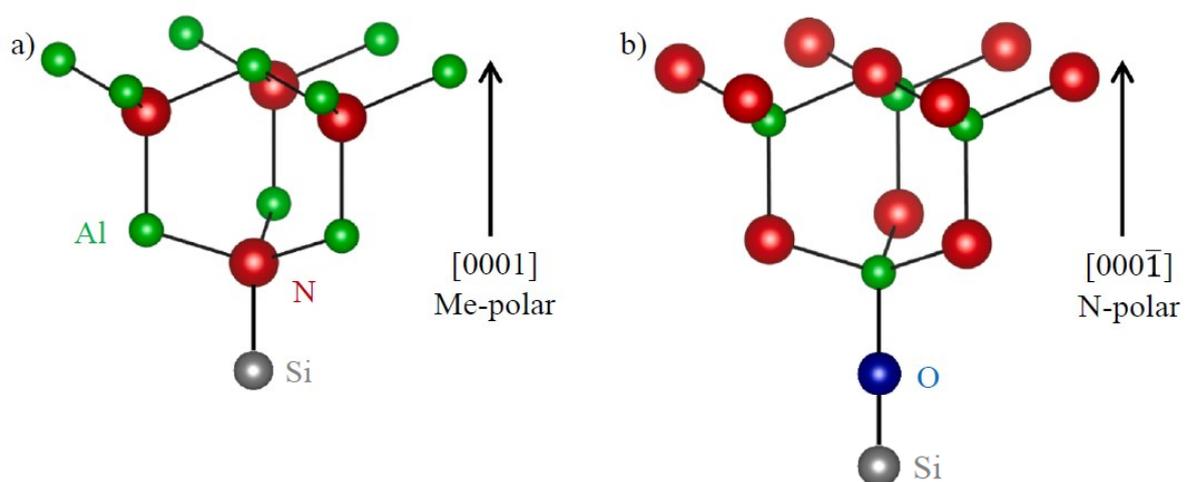


Abbildung 2-14.: Angenommene schematische Anordnung des AlN-Wurtzitgitters auf einer Si-Oberfläche (a) und einer oxidierten Si-Oberfläche (b) (basierend auf den Quellen^{179,180}).

Neben der Schnittstelle zum Substrat kann die Polarität der Nitride auch in der Nitrid-Schicht (GaN, AlN, AlGaN) eingestellt bzw. invertiert werden. Basierend auf Ihren Erfahrungen aus Saphirsubstraten konnten Stolyarchuk et al. in späteren Arbeiten zeigen¹⁸¹, dass es möglich ist die Polarität N-polarer AlN-Domänen zu invertieren. Hierzu stoppten die Autoren das

Wachstum einer AlN-Schicht, oxidierten das N-polare AlN über ein *ex situ* Sauerstoffplasma und setzten anschließend das Wachstum fort. Die Autoren der Studie konnten eine polaritätsdrehende $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ -Zwischenschicht identifizieren, welches den Einfluss der Oxidierung auf die Polaritätskontrolle abermals zeigt. Eine weitere Methode um die Inversion von Me- zu N-Polarität zu realisieren, ist es eine dünne Halbleiter-Zwischenschicht mit einer sehr hohen Mg-Dotierung abzuscheiden^{182,183}. Hierbei bildet sich eine Monolage aus Mg_3N_2 , welche als IDB fungiert.

2.2.5 Dreidimensionale MOVPE von GaN

Um ein dreidimensionales Wachstum von GaN-Kristallen für ND, Pyramiden oder andere mehrdimensionale Strukturen zu erreichen, müssen zwei Bedingungen erfüllt werden. Zunächst muss es bevorzugte Orte geben, an denen es zu einem lokalen Wachstum kommt und in deren Umgebung kein Wachstum stattfindet. Im Anschluss müssen die Form bzw. die Morphologie der Kristalle kontrolliert werden. Beide Ziele können allerdings nicht unabhängig voneinander betrachtet werden, da die Methode, mit der die Ortskontrolle erreicht wird, direkten Einfluss auf die Morphologiekontrolle hat. Im Folgenden werden zunächst die Methoden zur Ortssteuerung eingeführt. Im Anschluss werden die allgemeinen Mechanismen zur Steuerung des dreidimensionalen Wachstums für die „Selektive Area Epitaxy“ (SAE) erläutert, welche die gängigste Form des ortsgesteuerten Wachstums ist und auch in dieser Arbeit genutzt wird.

Eine Methode um die Ortskontrolle zu erreichen, ist das Aufbringen von Metallen, wie Ni^{35,184} oder Au¹⁸⁵⁻¹⁸⁷, an definierten Orten auf der Substratoberfläche geschehen. Hierdurch bilden sich bei der anschließenden MOVPE übersättigte Eutektika aus dem Metall und den in der Gasphase befindlichen Präkursoren, welches final zum Vapor-Liquid-Solid-Wachstums (VLS-Wachstum) führt¹⁸⁶⁻¹⁸⁹. Das VLS-Wachstum hängt stark von der Zusammensetzung des Eutektikums ab, da die Zerlegung und die Morphologie des wachsenden Kristalls von der Phase (fest / flüssig) des Eutektikums beeinflusst werden. Somit gibt es spezifische Wachstumsparameter beim VLS-Wachstum, welche nicht auf andere Epitaxiemethoden übertragbar sind. Der metallische und opake Wachstumskeim kann sich jedoch negativ auf die elektro-optischen Eigenschaften von Lichtemittern auswirken, weshalb das VLS-Wachstum meist nicht für ND-LEDs genutzt wird.

Neben dem VLS-Wachstum kann ortsgesteuertes Wachstum über weitere Methoden erreicht werden. Diese werden allesamt als SAE oder „Selective Area Growth“ (SAG) bezeichnet, zu diesen zählen die „Confined“-Epitaxie^{190,191}, das Überwachsen von zuvor topologisch-

strukturierten Oberflächen^{192,192,193}, die in dieser Arbeit entwickelte Polaritäts- und Ortsgesteuerte Epitaxie und die häufigste Methode, das geordnete Kristallwachstum in Maskenöffnungen. Bei der letztgenannten Methode werden zunächst dünne (< 100 nm) dielektrische (SiO_x ^{146,194–200}, SiN_x ^{201–206}) oder Titan-Schichten^{207,208} (nur angewendet bei der Molekularstrahlepitaxie, MBE) auf Substraten und Templaten aufgebracht und in diese periodisch-strukturierte Öffnungen geätzt (Querschnittschema in Abbildung 2-15a). Während der anschließenden Epitaxie kommt es dann zu einem lokalen Wachstum in den Öffnungen (Abbildung 2-15b), da Adatome eine hohe Mobilität auf der Maskenoberfläche aufweisen und selbige in der zugänglichen kristallinen Oberfläche in den Öffnungen geringer ist. Das Maskenmaterial verhindert somit das Ansammeln von Adatomen und die Benetzung der Maskenoberfläche mit Ga-Tröpfchen, weshalb es als „antisurfactant“ in der Literatur beschrieben wird. Sind die Öffnungen so weit auseinander, dass Adatome innerhalb ihrer Adatomdiffusionslänge λ_{ad} eine Öffnung nicht erreichen können, kommt es zum Kristallwachstum auf der Maske, welches als parasitäres Wachstum bezeichnet wird. Um ein gleichmäßiges Wachstum, mit einem hohen Füllfaktor (GaN in allen Öffnungen) und ohne parasitäres Wachstum zu erreichen, ist es daher nötig die Diffusionslänge und die Struktur der Öffnungen (Abstand a_{pitch} , Durchmesser der Öffnungen d_{open}) so anzupassen, dass sich Ga-Adatome bevorzugt nur zu einer Maskenöffnung bewegen, es gilt:

$$\lambda_{ad} \approx \frac{a_{pitch} - d_{open}}{2} \quad (2-52)$$

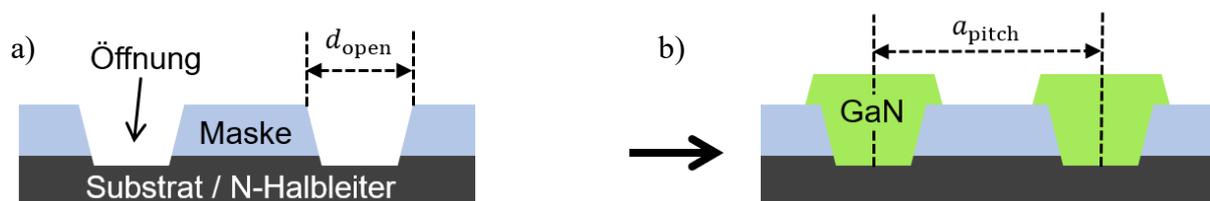


Abbildung 2-15.: a) Zeigt die schematische Querschnittstruktur für SAE mit Hilfe von strukturiert aufgetragenen Masken auf einem Substrat oder auf einer Nitrid-Halbleiterschicht. In b) ist das Wachstum von GaN in den Öffnungen gezeigt.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten SAE-Methode wird ebenfalls eine ortskontrollierte Agglomeration von Ga-Adatomen angestrebt. Diese wird jedoch nicht durch das Aufbringen von dielektrischen Masken erreicht, sondern indem ein polaritäts-kontrolliertes AlN/Si-Templat erzeugt und genutzt wird. Als Basis des AlN/Si-Templates wird ein Si(111) Substrat topologisch strukturiert, um weitere kristalline Facetten freizulegen, wie z.B. $\{100\}$, $\{11\bar{2}\}$. Im

Schema der Abbildung 2-15c) entsprechen diese Facetten den Seitenflächen einer Si-Säule. Anschließend wird die gesamte Si-Oberfläche oxidiert und die Proben auf Prozesstemperatur ($T > 900^\circ\text{C}$), in der Reaktorkammer der MOVPE, gebracht. Hierbei desorbiert das Oxid an den freigelegten (seitlichen) Facetten schneller als auf der Si(111)-Facette (s. Kapitel 2.3). Wie bereits in Kapitel 2.2.4 erläutert wurde, bestimmt die Präsenz der Oxid-Atome auf der Si-Oberfläche die kristalline Ausrichtung des Wurtzitgitters der ersten AlN Monolage (Abbildung 2-14). Daher entsteht Al-polares AlN auf oxid-freien und N-polares AlN auf oxidierten Si-Facetten, womit ein polaritätskontrolliertes AlN/Si-Templat erzeugt wird (für Informationen zur technologischen Herangehensweise zur Freilegung der Facetten, zur Desorption des Oxides und zum Wachstum der AlN-Schicht sei hiermit auf die Kapitel 5.1.2 und 5.1.3 verwiesen). Zum erleichterten Verständnis illustriert Abbildung 2-16a den beschriebenen Vorgang zum Ende des AlN-Wachstums nochmals schematisch.

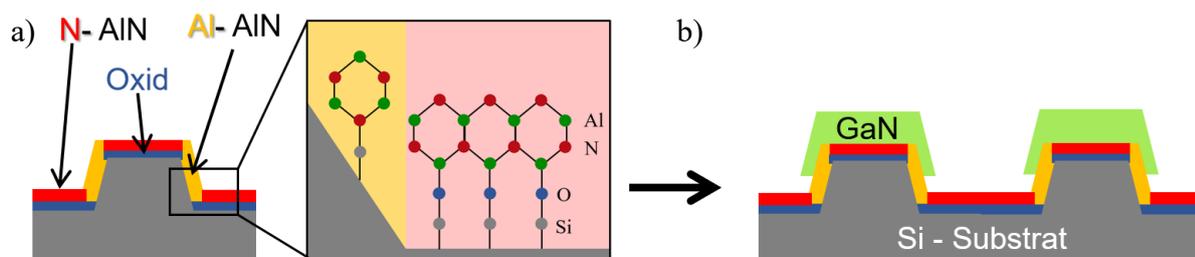


Abbildung 2-16.: a) Das Querschnittsschema zeigt ein topologisch-strukturiertes und orts-selektiv oxidiertes Si(111)-Substrat. Im Schema befindet sich kein Oxid an den Seitenflächen der Säule. Dieses führt zu Al-polarem AlN-Wachstum an den Seitenflächen (gelb). Überall anders ist ein Oxid vorhanden (blau), daher dominiert hier das N-polare AlN Wachstum (rot). Im rechts angrenzenden atomaren Modell ist die entsprechende atomare Wurtzitstruktur für Al-polares (gelb) bzw. N-polares AlN (rot) dargestellt. In b) ist das anschließende orts-selektive 3D-Wachstum von GaN-polarem GaN schematisch dargestellt (beide Schemata angepasst übernommen aus Quelle¹⁷⁹).

Beim anschließenden GaN-Wachstum überträgt sich die AlN-Polarität auf das GaN. Werden nun die GaN-Epitaxieparameter so gewählt, dass das Ga-polare GaN Wachstum dominant ist, kommt es zu einer schnelleren Ansammlung von Ga-polaren GaN und somit zur SAE, wie es in Abbildung 2-16b) dargestellt ist. Da die neu entwickelte SAE-Methode somit erstmals sowohl eine Polaritäts- als auch eine Ortskontrolle ermöglicht, ist diese als polaritäts- und ortsgesteuertes Wachstum (engl. „Polarity and Site-Controlled Growth“, PSCG) bezeichnet worden^{178,179,209,210}.

Das ortsgesteuerte Wachstum mittels einer der zuvor beschriebenen SAE-Methoden zu erzielen ist ein wichtiger, jedoch nur der erste Schritt, um 3D-Kristalle mittels MOVPE herzustellen.

Um die Morphologie des einzelnen Kristalls einzustellen und die Gleichmäßigkeit des Wachstums an mehreren Positionen zu gewährleisten, muss die 3D-Expansion des Kristalls im Anschluss über die Prozessparameter der MOVPE gesteuert werden. Im Folgenden sollen daher die grundlegenden Mechanismen zur Steuerung des dreidimensionalen Wachstums aufgezeigt werden, die bei SAE gelten. Des Weiteren soll erläutert werden, wie diese Mechanismen mit der Polarität verknüpft sind, da dieses von besonderer Bedeutung bei der PSCG-Methode ist.

Nach Wulffs Theorem bestimmt die Facette mit der niedrigsten Wachstumsrate die Morphologie des Kristalls^{211,212}. Die Wachstumsrate der Facetten hängt wiederum sowohl von der jeweiligen DBD und Terminierung der jeweiligen Facette (Abbildung 2-3) als auch von den MOVPE-Parametern ab. Bei der Einstellung der Morphologie über die Wachstumsparameter sollte außerdem beachtet werden, dass die Wachstumsraten der einzelnen Facetten stets relativ zueinander betrachtet werden müssen. So führt z.B. eine höhere Präkursorenzufuhr zu einer gesteigerten Wachstumsrate des gesamten Kristallvolumens, aber durch unterschiedliche Wachstumsratenänderungen der einzelnen Facetten kann es parallel zu einer Morphologieänderung des Kristalls kommen. Ferner wirkt eine Anpassung eines Prozessparameters sich meist auf mehrere Prozessschritte aus. Z.B. ändert sich die Zerlegung eines Präkursors in der Gasphase, die Desorptionsrate von Adatomen und die Oberflächendiffusion mit der Temperatur. Aus den genannten Gründen ist eine allgemeine Beschreibung der Wirkung eines Parameters nur beschränkt möglich. Um dennoch einen Eindruck von der Wirkung einzelner Parameter auf das dreidimensionale Wachstum zu geben, werden im Folgenden ausgewählte publizierte Zusammenhänge präsentiert. Die Zusammenhänge sind nur gültig für die SAE, falls nicht anders angegeben.

Temperatur

Im transportlimitierten Temperaturbereich (vgl. Abbildung 2-13) wirkt sich die Temperatur sowohl auf die Gasphasendiffusion als auch auf die Oberflächendiffusion (vgl. Formel (2-46)) aus. Bei höheren Temperaturen kann auch verstärkt eine Dekomposition von GaN und die anschließende Desorption auftreten. Jung et al.¹⁹⁹ berichten, dass sich das Aspektverhältnis von Ga-polaren, geordnet-gewachsenen ND bei einer Steigerung der Temperatur von 900°C zu 1000°C erhöht. Die Autoren führen dies auf eine verstärkte Oberflächendiffusion an der seitlichen *m*-Facette und auf Änderungen der Desorptionsraten der seitlichen und oberen *c*- und *r*-Facetten zurück. Dadurch stehen weniger Adatome auf der seitlichen *m*-Facette zur Verfügung, welches das laterale Wachstum limitiert²⁰⁴. Gleichzeitig stehen mehr Adatome auf den Top-Facetten zur Verfügung, weshalb das vertikale Wachstum gefördert wird. Den selben Effekt, Steigerung des Aspektverhältnisses bei einer Erhöhung der Temperatur, sehen auch

Coulon et al.²⁰⁶ und Li et. al.²⁰⁰ im Temperaturbereich 1050°C bis 1100°C. Interessant ist, dass der Effekt bei beiden Polaritäten auftritt, da Coulon et al. mit Ga-polaren ND-Strukturen und Li et al. mit N-polaren GaN-ND-Strukturen experimentierten. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur (1150°C) sinkt jedoch zunächst die vertikale Wachstumsrate, welches in einer verstärkten lokalen Desorption begründet ist. Gleichzeitig wird die seitliche *m*-Facette rau. Ab 1175°C ist die Desorption und thermische Zerlegung von GaN dominant, so dass kein geordnetes Wachstum mehr zu beobachten ist²¹³.

Bei der Änderung der Wachstumsrate bei der SAE mit der Temperatur gilt es zu beachten, dass die räumliche Anordnung und die Anzahl der wachsenden GaN-Strukturen eine Rolle spielen. So steigt zwar allgemein die Oberflächendiffusion der Adatome mit der Temperatur an (s. Formel (2-46)), weshalb theoretisch mehr Adatome einen weiter entfernten Wachstumsort erreichen können und zu einer Wachstumsratensteigerung führen, jedoch findet das Wachstum an mehreren Orten simultan statt. Daher konkurrieren benachbarte wachsende GaN-Strukturen um die zur Verfügung stehenden Adatome²⁰⁶. Folglich sinkt die effektive Wachstumsrate jeder einzelnen GaN-Struktur, welches bei der Einstellung der Temperatur zu berücksichtigen gilt.

V/III-Verhältnis

Bei dreidimensionalem Wachstum wird meist ein V/III-Verhältnis von unter 100 genutzt, wodurch das Wachstum durch fehlende N-Atome bzw. NH₃-Präkursoren limitiert ist. Daher kommt es bei einer Steigerung des Ammoniakflusses und einem damit einhergehendem steigendem V/III-Verhältnis zu einem Anstieg der Volumenwachstumsrate, wodurch die Strukturen insgesamt voluminöser werden²⁰⁶. Bei Ga-polaren GaN sind häufig semi-polare und N-terminierte *r*-Facetten Wachstums-limitierend, wodurch dreidimensionale Strukturen breiter und gleichzeitig höher bei steigendem NH₃-Fluss werden. Durch den Neigungswinkel von $\theta = 43^\circ$ sinkt das Aspektverhältnis bei Ausdehnung der pyramidalen Strukturen parallel. Zu beachten gilt es, dass durch eine hohe Zugabe von NH₃ nicht nur N-, sondern auch H-Atome zur Verfügung gestellt werden, welche sich auf die Morphologie des wachsenden Kristalls auswirken^{213,214} (s. Beschreibung zum Einfluss von Wasserstoff, weiter unten). So zeigen Lin et al.²¹³ und Lundskog et al.²⁰¹, dass es durch eine Steigerung des V/III-Verhältnisses mittels NH₃-Flusssteigerung zu einer Wasserstoffpassivierung von *r*-Facetten kommen kann. Somit verringert sich die Wachstumsrate dieser Facette. Tritt gleichzeitig eine Desorption von GaN auf, kann sich das gewachsene Kristallvolumen trotz einer Steigerung des NH₃-Präkursorflusses sogar insgesamt verringern. Das bei identischen V/III-Verhältnissen, aber geringeren Ammoniakflüssen, der beschriebene Effekt nicht auftrat, zeigt den dominanten Einfluss der Wasserstoffpassivierung auf die Morphologie des wachsenden Kristalls. N-polare

Strukturen wachsen meist in die $-c$ -Richtung, da die $-c$ -Facette N-terminiert ist und daher unter Wasserstoffeinfluss am langsamsten wächst. Bei kleinen V/III-Verhältnissen kann die N-Terminierung durch die Bildung einer flüssigen Ga-Ansammlung kompensiert werden^{215,216}, wodurch ein starkes lokales Wachstum auf der c -planaren Spitze von ND stattfindet. Durch mehr Ammoniak wird der lokale Überschuss an Ga-Adatomen jedoch durch die Bildung von GaN reduziert, womit das vertikale Wachstum stoppt und das laterale Wachstum dominiert.

Wasserstoff

Wasserstoff steht durch die Zerlegung der Präkursoren und auch als Trägergas zur Verfügung, somit stehen molekularer Wasserstoff H_2 und reaktive Wasserstoffradikale H^* zur Verfügung. Das Trägergas selbst wirkt dabei nicht direkt, jedoch vermindert es die Zerlegungstemperatur der Präkursoren, wodurch ein höherer Wasserstoffanteil bei der MOVPE im Trägergas indirekt zu mehr Radikalen H^* führt²¹⁷. Wasserstoff wirkt dabei, je nach der Terminierung der Facetten unterschiedlich: Ga-terminierte Oberflächen können durch die Bildung von Ga-H-Verbindungen geätzt werden, wohingegen N-terminierte Facetten durch Wasserstoff-passiviert werden, wie es durch Li et al.³⁷ beschrieben wurde. Da die Terminierung der polaren und semi-polaren Facetten bei N- und Ga-polaren GaN unterschiedlich ist, muss zwischen den beiden Orientierungen bei der Kontrolle der Morphologie differenziert werden.

Bei Ga-polaren Strukturen ist die r -Facette unter Standard-MOVPE-Bedingungen N-terminiert. Somit kann ein höherer Wasserstoffanteil zu einer geringeren Wachstumsrate führen, wie es von Li et al.³⁷ und Coulon et. al.²⁰⁶ gezeigt wurde. Allerdings zeigten Wang et. al.²¹⁸, dass durch eine Substitution von N_2 durch H_2 im Trägergas besonders das r -planare Wachstum gefördert wird, welches im direktem Widerspruch zu den anderen Arbeiten zu sein scheint. Wang et al. sehen diesen Widerspruch auch, lösen diesen jedoch folgendermaßen auf: Die Autoren argumentieren, dass sich bei besonders Ga-reichen Wachstumsbedingungen lokale Ga-Ansammlungen bilden können, welche die Wasserstoffpassivierung aufheben. Die gesteigerte Anreicherung von Ga an der r -Facette bei einem hohem H_2 -Anteil in der Reaktoratmosphäre kann dabei durch die Verschiebung der Bildungsreaktion von GaN nach Formel (2-48) erklärt werden. Mit mehr H_2 verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion in Richtung der Edukte, wodurch eine lokale Ansammlung von Ga-Adatomen auf der r -Facette wahrscheinlicher ist.

Die Wachstumsrate N-polarer Schichten ist durch die Wasserstoffpassivierung der $-c$ -Facette limitiert. Bei dreidimensionalen Strukturen in $-c$ -Richtung sollte das vertikale Wachstum daher eigentlich schwieriger zu erreichen sein. Allerdings zeigten Bergbauer et al.²¹⁹ für N-polare ND, dass die vertikale Wachstumsrate bei einem hohen Anteil von H_2 im Trägergas ansteigt. Der Grund dafür wird in der betreffenden Publikation nicht diskutiert. Es ist jedoch davon

auszugehen, dass sich ebenfalls (wie auf der r -Facette bei Ga-polaren GaN) Ga-Ansammlungen bei hohen H_2 -Trägergasflüssen bilden und die Wasserstoffpassivierung auf $-c$ -Facetten aufheben. Dieses wurde theoretisch von Northrup et al.²¹⁵ für die gängigsten Epitaxietechnologien, die MOVPE und die Molekularstrahlepitaxie, vorausgesagt und bereits experimentell durch Held et al.²¹⁶ für die Molekularstrahlepitaxie gezeigt.

Auf Grundlage der Erkenntnisse und eigener Ergebnisse wurde das in dieser Dissertation enthaltene GaN-Hüllenwachstum-Model entwickelt, welches in Fig. 9 in Publikation²¹⁰ (Kapitel 5.1.4) zu finden ist. Das Modell beschreibt detailliert den Einfluss des H_2 -Trägergases auf die Morphologie der Kristalle in Abhängigkeit der Polarität.

Dotierstoffe: Silan und Cp2Mg

Die Dotierstoffe Silan und Cp2Mg werden zur Dotierung der Nitridhalbleiter genutzt, allerdings haben diese auch Einfluss auf die Morphologie des Wachstums. S. Haffouz et al.²²⁰ haben dieses für beide Dotierstoffe anhand von ca. 10 μm breiten, periodisch angeordneten GaN Inseln nachgewiesen, welche r - und c -Facetten aufwiesen. In ihren Experimenten variierten sie die molaren Dotierstoffflüsse des Cp2Mg X_{MO}^{Mg} , des Silans X_{MO}^{Si} und des TMGa X_{MO}^{Ga} und bewerteten die Mg/Ga- bzw. Si/Ga-Verhältnisse, welche sich wie folgt berechnen lassen:

$$\frac{\text{Mg}}{\text{Ga}} = \frac{X_{MO}^{Mg}}{X_{MO}^{Ga}} \quad (2-53)$$

$$\frac{\text{Si}}{\text{Ga}} = \frac{X_{MO}^{Si}}{X_{mol}^{Ga}} \quad (2-54)$$

Durch ein höheres Mg/Ga-Verhältnis reduzierte sich die vertikale Wachstumsrate in \vec{c} -Richtung und erhöhte sich die Wachstumsrate in \vec{r} -Richtung, wodurch insgesamt flachere Inseln, mit lateral ausgedehnten c -Facetten, entstanden. Der Einfluss des Mg/Ga-Verhältnisses auf die Morphologie könnte über den zur Verfügung stehenden Wasserstoff in Folge der Zerlegung des Cp2Mg-Moleküls erklärt werden, allerdings gibt es hierzu keine Untersuchungen. Durch eine Erhöhung des Si/Ga-Verhältnisses wurde das vertikale c -Wachstum enorm gesteigert und das laterale Wachstum insgesamt unterdrückt, wodurch anstatt Inseln hohe Mikrodraht-ähnliche Strukturen entstanden. Eine Erklärung für dieses Ergebnisse wurde 1998 durch S. Haffouz et al. nicht gegeben, allerdings gibt es heutzutage eine Erklärung: Durch die Zugabe von Silan kann sich eine dünne SiN_x -Schicht bilden, welche das laterale Wachstum unterdrückt. Dieses ist sowohl für die SAE^{197,221} als auch für unstrukturiertes

Wachstum von ND^{222–224} bewiesen worden. Bei dreidimensionalen GaN Strukturen, wächst die *m*-Facette am langsamsten, wodurch sich auf dieser SiN_x bilden kann. Da die Beweglichkeit der III-Adatome auf der gebildeten SiN_x-Schicht hoch ist, können sich die Adatome auf der Schicht gut bewegen und werden lokal schlecht in den Kristall eingebaut. Die Adatome sammeln sich an einer anderen Facette bzw. Position, welches zum Beispiel die Spitze eines ND sein kann. Hierdurch wird das Kristallwachstum lokalisiert und lokal gesteigert, wodurch Strukturen mit hohem Aspektverhältnis, wie ND, entstehen können. Bei der Wahl des Si/Ga-Verhältnisses gilt es zu beachten, dass ein zu hohes Si/Ga-Verhältnis zur Bildung von SiN_x-Schicht auf weiteren Facetten kommen kann. Dies hat zur Folge, dass das Wachstum dort ebenfalls unterdrückt wird und die Adatome entweder desorbieren oder an anderen Stellen eingebaut werden können. Daher führen zu hohe Si/Ga-Verhältnisse zu inhomogenem Wachstum.

2.3. Siliziumoxid auf Si: Bildung, Terminierung und Desorption

In dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass die Oxidierung und Desorption des Oxides von der Si-Oberfläche zentrale Rollen bei der Erzielung der lokalen Polaritätskontrolle der Nitride spielen. Daher werden im Folgenden die kristalline Struktur der Si-Oberfläche und die Prozesse zur Bildung und Desorption von SiO_x beschrieben.

Als Ausgangsbasis wurden in dieser Arbeit Si-Wafer mit einer (111)-Oberfläche genutzt. Die Substratoberfläche wurde über Ätz- und Lithografieprozesse strukturiert, wodurch weitere zur (111)-Ebene geneigte Kristallorientierungen zugänglich waren. Je nach Si-Oberfläche variiert die DBD und unterschiedliche Bindungstypen sind verfügbar. Diese wirken sich auf die nachfolgenden Prozessschritte aus, da die Bindungsstärke und damit maßgeblich die Stabilität der Bindungen an der Oberfläche beeinflusst wird. Um einen Eindruck von der Oberfläche des Si in Abhängigkeit der Kristallfacette zu geben, wurde zunächst das Kristallgitter simuliert. In Abbildung 2-17a bis c ist die Simulation des Diamantgitters von Si mit zwei eingezeichneten Kristallebenen, der (111) und der (100)-Ebene, aus verschiedenen Perspektiven dargestellt. In Abbildung 2-17b und c sind die zuletzt angesprochenen Ebenen aus den jeweiligen Aufsicht-Perspektiven gezeigt. Aus den Simulationen wird der Zusammenhang zwischen der DBD und der Kristallorientierung ersichtlich: Auf einer idealen (111)-Ebene (blau dargestellt in den Simulationen) befindet sich eine nicht abgesättigte Verbindung pro Si-Atom, während auf der

(100)-Ebene (grün) zwei nicht abgesättigte Verbindungen pro Si-Atom zur Verfügung stehen. Auf der Si(100)-Oberfläche bilden diese paarweise Reihen von Dimeren, wodurch die DBD halbiert wird²²⁵. Letzteres gilt für alle Ebenen der {100}-Schar. Um die jeweiligen Kristallfacetten jetzt gezielt zu oxidieren, sollte zunächst eine definierte Terminierung hergestellt werden. Diese wird durch ein Flusssäurebad erreicht. Hierbei werden die ungesättigten Bindungen über Hydride abgesättigt. Dominante Monohydride (SiH) bilden sich, wenn eine offene Bindung abgesättigt wird, also dominant auf Si(111). Dihydride (SiH₂) und Trihydride (SiH₃) bilden sich bei der Absättigung von zwei oder drei offenen Bindungen, also z.B. auf Si(100).

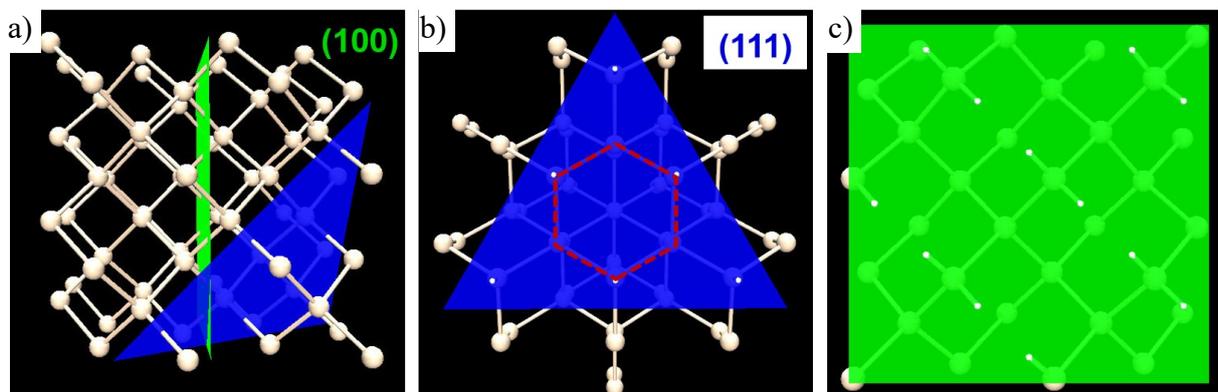
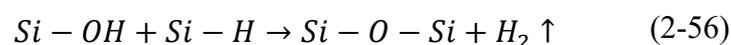


Abbildung 2-17.: Drei simulierte Si-Diamantkristallstrukturen aus unterschiedlichen Perspektiven, inklusive der eingezeichneten Kristallebenen (Crystal Viewer Tool von nanohub.org²²⁶). a) seitlicher Blick in [001]-Richtung, b) Aufsicht auf (111)-Ebene mit schematischer Darstellung eines Hexagons und c) Aufsicht auf (100)-Ebene.

Zur anschließenden Oxidation der Wasserstoff-terminierten Si-Facetten bestehen mehrere Möglichkeiten. Die einfachste Methode ist es die Wasserstoff-terminierten Oberflächen Luft auszusetzen^{227,228}. Bei diesem Prozess spielt die Luftfeuchte, genauer das Wasser in der Luft^{227,229,230}, eine entscheidende Rolle, da zunächst OH-Verbindungen entstehen, welches in Formel (2-55) dargestellt ist:



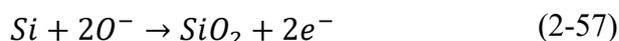
Im darauffolgenden Reaktionsschritt kommt es zur Bildung von SiO_x und zur H₂-Desorption:



Eine detaillierte Darstellung des Prozesses wird von Wayner und Wolkow gegeben²³¹. Die

Reaktionskinetik hängt hierbei stark von den Umgebungsvariablen (p, T, Luftfeuchte) und von der Si-Kristallorientierung ab^{227,232}, wodurch eine gleichmäßige und reproduzierbare Oxidierung mittels Luft schwierig ist.

Neben der schwierig zu reproduzierenden Oxidierung der Oberfläche an Luft, kann eine SiO_x-Schicht auch über einen kontrollierbaren Sauerstoffplasmaprozess erzeugt werden. Der Plasmaprozess hat den weiteren Vorteil, dass die Kristallorientierung keinen intrinsischen Einfluss auf die Dicke der dabei generierten SiO_x-Schicht hat²³³. Wird allerdings eine strukturierte Si-Oberfläche mittels eines Plasmas oxidiert, ist zu erwarten, dass die Orientierung der einzelnen Si-Facetten in Bezug zur Trajektionsrichtung der Sauerstoffionen im Plasma eine Rolle spielt, da die Anzahl der einschlagenden Ionen in Abhängigkeit des Einfallwinkels der Ionen variiert. Die Bildung von SiO_x läuft dabei gemäß der folgenden Reaktion ab:



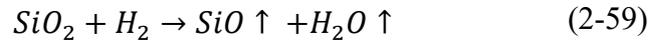
Das Wachstum der SiO_x-Schicht wird dabei durch die Ansammlung negativer Ladung limitiert, welche das Eindringen der Sauerstoffanionen in das Si begrenzt²³⁴.

Da die Epitaxie der Nitride bei Temperaturen von $T > 900^\circ\text{C}$ durchgeführt wird, kann hierdurch SiO_x wieder desorbieren. Die Desorption von SiO_x wird ausgelöst durch die Zerlegung von SiO₂ zu volatilem SiO mittels folgender Reaktion^{235,236}:

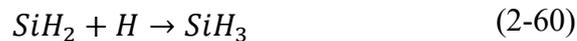


Die Dekomposition des SiO₂ wird hierbei durch die Doppelt- und Mehrfach-Oxidierung des Si-Atoms zu Si²⁺ und höherwertigen Oxidationszuständen ausgelöst²³⁷. Somit findet der Prozess der Desorption an der Grenzfläche zwischen Si und SiO_x statt. Infolgedessen limitiert die Diffusion des SiO durch die SiO_x-Schicht die Desorption bei geschlossenen SiO_x-Schichten. Bilden sich Leerstellen bzw. Löcher in der SiO_x-Schicht kann dieses die Desorption beschleunigen, da nun zusätzliches, nicht SiO_x-bedecktes Si zur Reaktionsgrenze Si/SiO_x diffundieren kann. Außerdem kann SiO vom Rand der Leerstellen ungehindert desorbieren, da die Diffusion durch die SiO_x-Schicht dort nicht limitierend wirkt. Folglich läuft eine verstärkte laterale Desorption vom Rand der Leerstellen ab und, somit, hat die Position der Leerstellen enormen Einfluss auf die lokale Desorptionsrate. Leerstellen in einer SiO_x-Schicht auf Si bilden sich unter Temperatureinfluss zuerst dort, wo die Aktivierungsenergie zur Desorption niedrig ist. Da die Aktivierungsenergien zur Oxiddesorption ca. 3,39 eV auf Si(100)²³⁸ und 4,4 eV auf Si(111)²³⁹ betragen, bilden sich Leerstellen auf Si(100) schneller. Dieses Beispiel zeigt, dass die Oxiddesorption abhängig von der Si-Kristallfacette ist.

Neben der Temperatur kann eine Zerlegung durch die Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflusst werden. Unter Beteiligung von Wasserstoff kann sich Wasserdampf und flüchtiges SiO, wie folgt beschrieben, bilden²⁴⁰:



Da hierbei keine Mitwirkung von Si-Atomen aus dem Substrat Voraussetzung ist, kann die Reaktion überall da ablaufen, wo die H-haltige Gasatmosphäre in Kontakt mit der SiO₂ kommen kann. Die zugängliche SiO₂-Fläche und damit die SiO₂-Ätzrate kann dabei ansteigen, wenn das unter der SiO_x-Schicht befindliche Si-Substrat parallel entfernt wird. Wasserstoff-terminierte Si-Atome werden entfernt bzw. desorbieren, wenn sich aus Siliziumdihydrid und H₂ Monosilangas (SiH₄) bildet²⁴¹. Der zweitstufige Prozess läuft dabei wie folgt ab:



Wie die obigen Formeln zeigen, ist die Voraussetzung für die Entstehung von Silan die Schrittweise Hydrierung von SiH₂. Da SiH₂ nicht auf Si(111) zur Verfügung steht, ist die obige Reaktion auf andere Facetten begrenzt. Folglich wird Si anisotrop geätzt. Bei einem Si(111) Wafer wird die Oberfläche somit nur an Imperfektionen (Defekte, Fremdatome) lokal geätzt. Im Anschluss kommt es zu einer lateralen Zerlegung und Desorption von Si, ausgehend von den Positionen der Imperfektionen.

Kapitel 3

Die MOVPE Anlage

Zur Herstellung der Proben wurde eine 3x2“ Close Coupled Showerhead (CCS) MOVPE Anlage der Firma AIXTRON SE benutzt. Die Anlage besteht im Kern aus zwei Hauptteilen, dem Gasekabinett und der Reaktorkammer. In dem Bild in Abbildung 3-1a sind auf der linken Seite die Türen zum Gasekabinett zu sehen. Hinter diesen befinden sich die MO-Quellen, Anschlüsse für extern gelagerte Prozessgase – hier 100 ppm verdünntes SiH₄ in H₂ und NH₃ – und die Trägergase H₂ und N₂. Über Rohrleitungen werden alle Gase und die dabei mitgeführten MO-Präkursoren in Richtung des Reaktors durch die Gasströme transportiert. Damit dabei keine Vorreaktionen der Hydride und MO-Materialien auftreten, gibt es zwei getrennte Hauptleitungen, welche separat zum Reaktor führen. Ein Schema der Gasführung zum Reaktor wird in Abbildung 3-1b gegeben. Der Reaktor befindet sich dabei neben dem Gasekabinett in einer luftdichten Kammer, welche mit einer N₂-Schutzatmosphäre gefüllt ist. Um die Proben zu händeln, sind fest montierte Handschuhe an der Kammer angebracht, daher wird diese als „Glovebox“ bezeichnet (s. Abbildung 3-1a Mitte). Rechts neben der Kammer befindet sich noch eine Schleuse zum Ein- und Ausbringen von Proben. Der Reaktor selbst besteht aus einem Deckel zum Gaseinlass, einem Probenhalter für bis zu drei 2“-große Substrate und einem darunter befindlichem Wenderspulen-Heizsystem. Da der Deckel wie ein Duschkopf sehr viele Löcher aufweist, wird er als „Showerhead“ bezeichnet (Abbildung 3-1c). Zum Gaseinlass sind jeweils Löcher alternierend mit der Hydrid- oder der MO-Leitung verbunden. Durch die Leitungstrennung und durch eine interne Kühlung des Showerheads auf 50°C, können somit Reaktionen zwischen den Reaktionspartnern erst nach dem Austritt aus den Löchern auftreten. Zusätzlich zu den kleinen Gaseinlässen (< 1 mm) befinden sich noch vier ca. 4 mm² große Löcher im Showerhead (Vergrößerung in Abbildung 3-1c), durch welches Licht zur *in situ* Charakterisierung ein- und ausgekoppelt werden kann. Die Funktionsweise der *in situ* Messgeräte wird im folgenden Kapitel beschrieben.

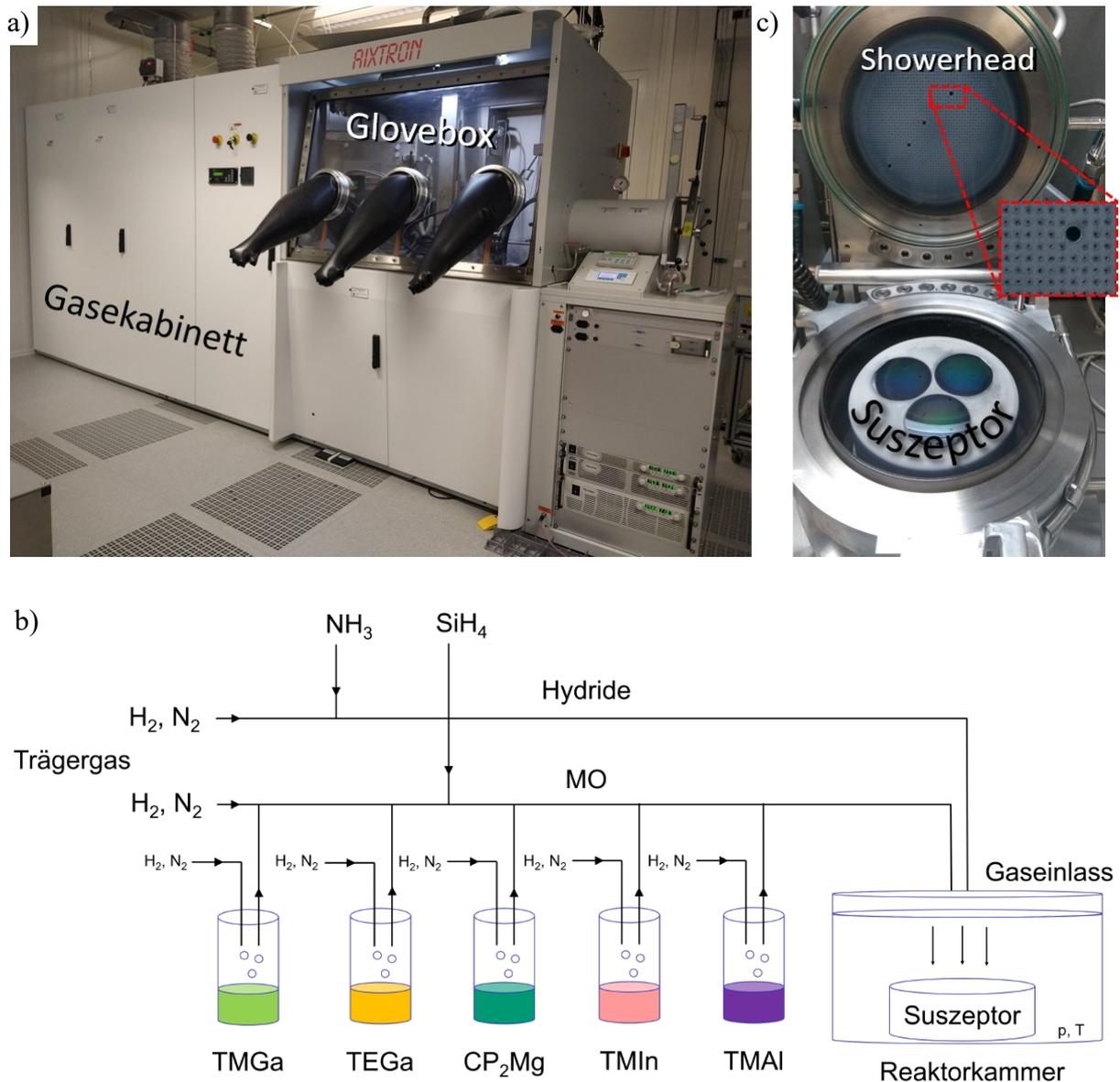


Abbildung 3-1.: CCS-MOVPE Anlage (a) und Blick in den offenen Reaktor (c) mit Vergrößerung des Showerheads, in welche kleine Gaseinlässe und ein größeres Loch zur Lichtauskopplung für *in situ* Geräte gezeigt wird. b) Schema der Gasführung (b) nach Quelle²⁴².

Wird der Reaktor geschlossen, lässt sich der Druck in diesem von ca. 30 – 1000 mbar regeln. Unterhalb des Showerheads befindet sich der Probenhalter, welcher als „Suszeptor“ bezeichnet wird. Da der Abstand zwischen den Gaseinlässen und der Probenoberfläche konstant über die ganze Suszeptorfläche ist, kommt es zu einer gleichmäßigen Strömung und Zerlegung der Präkursoren über die ganze Probenfläche. Letzteres ist ein großer Vorteil dieser Reaktorkonfiguration gegenüber anderen Reaktortypen.

Da die Temperatur maßgeblich die Zerlegung und andere Prozesse bei der MOVPE beeinflusst, sollte möglichst die gleiche Oberflächentemperatur über die gesamte Suszeptorfläche

herrschen. Um dieses Ziel zu erreichen, befinden sich unter dem Susceptor drei separat elektrisch-ansteuerbare Wolframwenderspulen. Diese erzeugen eine maximale Temperatur von ca. 1480°C, welche durch eine Thermoelement-Messung unterhalb des Susceptors bestimmt wurde. Wird gleichzeitig die Oberflächentemperatur orts aufgelöst erfasst (s. Kapitel 3.1), lässt sich eine gleichmäßige Temperaturverteilung einstellen. Die maximale Oberflächentemperatur beträgt ca. 1180°C.

Reaktionsprodukte und Trägergase strömen nach der Epitaxie seitlich am Susceptor vorbei und werden anschließend zu einem Filter und einem Reinigungsgerät (Scrubber) geleitet, wo schädliche Stoffe ausgefiltert werden.

3.1. *In situ* Sensoren

Zum Verständnis des Epitaxieprozesses ist es essenziell, schon während des Wachstums Informationen über die Probe durch *in situ* Messgeräte zu erhalten. Aus diesem Grund sind auf dem Showerhead dieser Anlage zwei Messgeräte installiert. Zu einem ein orts aufgelöstes Pyrometer mit der Bezeichnung „ARGUS“ der Firma Aixtron und zum anderen ein Interferometer der Firma Laytec. Die Funktionsweise beider Geräte soll im Folgenden erläutert werden.

Pyrometer

Die Überwachung der Oberflächentemperatur wird durch Pyrometrie mit dem so genannten ARGUS realisiert. Hierbei wird die Intensität der Wärmestrahlung I_λ gemessen, aus welcher sich die Temperatur ermitteln lässt. Der Zusammenhang kann allgemein durch das Planck'sche Strahlungsgesetz ausgedrückt werden kann. Dieses gilt allerdings nur für ideale hypothetische Wärmestrahler, also *schwarze Körper*. Abweichungen zu realen Körpern, einem *grauen Körper*, werden durch den Emissionsgrad ϵ berücksichtigt, welcher Temperatur- und Wellenlängenabhängig ist. Somit lässt sich das Planck'sche Strahlungsgesetz für reale Körper wie folgt angeben:

$$I_\lambda = \epsilon \cdot \frac{c_1}{\lambda^5} \left(\exp \frac{c_2}{\lambda T} - 1 \right)^{-1} \quad (3-1)$$

c_1 und c_2 werden als Plancks erste und zweite Konstanten bezeichnet und beschreiben konstante Abhängigkeiten von weiteren Naturkonstanten. Für diese gilt:

$$c_1 = 2\pi h c^2 \quad (3-2)$$

$$c_2 = \frac{hc}{k_B} \quad (3-3)$$

Bei den obigen Formeln ist h das Plank'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Medium und k_B die Boltzmannkonstante. Um mit Hilfe der Formel (3-1) die Temperatur einer realen Oberfläche zu bestimmen, muss somit entweder der Emissionsgrad einer Probe bekannt sein oder die Abhängigkeit der Messung vom Emissionsgrad muss zumindest reduziert werden. Letzteres wird beim ARGUS durch die parallele Messung der Wärmestrahlung bei zwei Wellenlängen ($\lambda_a = 985$ nm und $\lambda_b = 1460$ nm) in zwei engen Farbbandbreiten ($\Delta\lambda_a$ und $\Delta\lambda_b$) realisiert, daher handelt es sich bei dem ARGUS um ein so genanntes Zwei-Farben-Pyrometer. Dieses Pyrometerverfahren ist auch als Quotientenpyrometer bekannt, da bei dem Verfahren die beiden Intensitäten in den beiden Wellenlängenbereichen I_{λ_a} und I_{λ_b} gemessen werden und dann der Quotient R aus diesen gebildet wird. Der Vorteil dieses Ansatzes ist es, dass Änderungen in den Oberflächeneigenschaften der Messobjekts und Hindernisse im Strahlengang, die sich zwischen Messobjekt und Detektor befinden, auf die Messung beider Intensitäten auswirken. Unter den Annahmen, dass die Auswirkungen auf beide Intensitäten gleich sind und dass sich der Emissionsgrad bei beiden gemessenen Wellenlängenbereichen gleich ändert, lässt sich der Quotient R folgendermaßen ausdrücken^{243,244}:

$$R = \frac{I_{\lambda_a}}{I_{\lambda_b}} = \frac{\lambda_b^5 \Delta\lambda_a}{\lambda_a^5 \Delta\lambda_b} \cdot \exp \left[\frac{hc}{k_B T} \left(\frac{1}{\lambda_b} - \frac{1}{\lambda_a} \right) \right] \quad (3-4)$$

Die obige Formel zeigt, dass die Temperatur somit unabhängig vom Emissionsgrad und anderen Faktoren, z.B. Änderungen der Probenmaterials oder einer Minderung der Gesamtlichtintensität durch Ablagerungen bei der MOVPE, bestimmt werden kann.

Um nicht nur einen Punkt der Oberfläche zu detektieren, verfügt das Messgerät über mehrere Sensoren, welche radial über dem Showerhead installiert sind. Hierdurch kann Wärmestrahlung von der Mitte bis zur äußeren Kante des Susceptors durch den Showerhead detektiert werden. Dreht sich der Susceptor parallel, lässt sich die gesamte Oberfläche erfassen und somit eine orts aufgelöste Temperaturverteilung erreichen.

Interferometer

Das Interferometer besteht aus einem LASER ($\lambda = 633$ nm), dessen Strahl an der Probenoberfläche reflektiert wird und einem Fotodetektor, welcher die Intensität des reflektierten Strahls misst. Die Intensität des reflektierten LASER-Signals korrespondiert dabei

mit Vorgängen auf der Oberfläche. Beim klassischem Schichtwachstum wird das Licht an der Oberfläche der Probe und tieferliegenden Schnittstellen zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindizes (teilweise) reflektiert, wodurch es zu Interferenzeffekten kommt. Da die Interferenz von der Schichtdicke abhängt, lässt sich somit die Wachstumsrate bestimmen. Dieses wird im nächsten Abschnitt erläutert. Des Weiteren kann es zur Streuung von Licht an dreidimensionalen Strukturen kommen. Sind diese zufällig verteilt oder/und inhomogen groß, kommt es zu einer generellen Abnahme der Signalintensität, da gestreutes Licht nicht mehr detektiert wird. Bei periodischen Strukturen aus Kristallen kann ein Teil des Lichtes über Mehrfachreflexionen die Kristalloberfläche wieder in Richtung des Detektors verlassen. Dieses ist auf Grund der fixen Ausrichtung der Kristallfacetten zueinander möglich. Expandieren viele gleichgroße Kristalle auf der Oberfläche homogen, kann dieses zur Interpretation des dreidimensionalen Wachstums genutzt werden. Dieses ist beispielhaft für GaN Inseln auf AlN/Si-Templaten in der „supplementary information file“ aus Blumberg et al.²⁰⁹ erläutert.

Beim Schichtwachstum kommt es an den Schichtgrenzen und an der Oberfläche zu Reflektionen. Daraus resultiert ein Gangunterschied der einzelnen reflektierten Wellen, welche sich überlagern und phasenverschoben miteinander interferieren. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$n \cdot d = m \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (3-5)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex der obersten Schicht, d die Dicke der Schicht, m eine ganze Zahl größer Null und λ die Wellenlänge des LASERs. Die reflektierten Wellen überlagern sich destruktiv, wenn die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$n \cdot d = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (3-6)$$

Bei der Epitaxie ändert sich kontinuierlich die Schichtdicke und daher oszilliert das Signal. Durch das Auswerten des Oszillationverhaltens der Reflektivität kann über die Periodendauer Δt die Wachstumsrate gr wie folgt berechnet werden:

$$gr = \frac{\lambda}{2n\Delta t} \quad (3-7)$$

Kapitel 4

Aufbau der ND-LED

In diesem Kapitel wird der Aufbau der in dieser Arbeit hergestellten ND-LED aufgezeigt und die dabei durchgeführten epitaktischen (Kapitel 4.1) und technologischen Schritte (4.2) kurz erläutert. Für detaillierte Informationen wird an den entsprechenden Stellen auf Abbildungen und Erklärungen in den dazugehörigen Publikationen verwiesen.

4.1. Epitaxie: Ortskontrolle, ND- und Hüllen-Wachstum

Zur Erzeugung des ortskontrollierten Wachstums wird in dieser Arbeit ein strukturiertes Si(111)-Substrat verwendet, welches einen spezifischen Widerstand von $0,003 \Omega\text{cm}$ durch As-Dotierung aufweist. Mittels NanoImprint-Lithografie und Trockenätzungsverfahren wird ein periodisches Muster aus hexagonal angeordneten Säulen in der Si-Oberfläche erzeugt. Die Säulen haben eine Periodizität von 2500 nm, sind 500 nm im Durchmesser und haben eine Höhe von ca. 110 nm (Abbildung 4-1a und f), falls nicht anders angegeben. Anschließend werden die strukturierten Wafer in einem Sauerstoffplasma-Prozess oxidiert und in die MOVPE-Anlage transferiert. Die technologische Herstellung der oxidierten Si-Strukturen wird in der Publikation¹⁷⁸ (Kapitel 5.1.1) im Detail erläutert. Auf Grund der verschiedenen kristallinen Oberflächenfacetten an der strukturierten Si-Oberfläche, entsteht durch das Sauerstoffplasma eine Oxidschicht auf der Si-Oberfläche, welche unterschiedlich resistent gegenüber dem Einfluss von Temperatur ist (Hintergrundinformationen sind in den Kapitel 2.3 zu finden). Schematisch ist dieses in Abbildung 4-1a durch „stabile“ und „unstabile“ Bereiche dargestellt. Vor der Epitaxie von AlN wird das Si-Substrat im MOVPE Reaktor unter Wasserstoffatmosphäre bei $T > 900^\circ\text{C}$ ausgeheizt, wodurch nur das Oxid nur an den Seitenwänden der Si-Säulen entfernt wird. Beim anschließendem AlN-Schichtwachstum entstehen dort Al-polare Bereiche, überall sonst bildet sich N-polares AlN (Abbildung 4-1b).

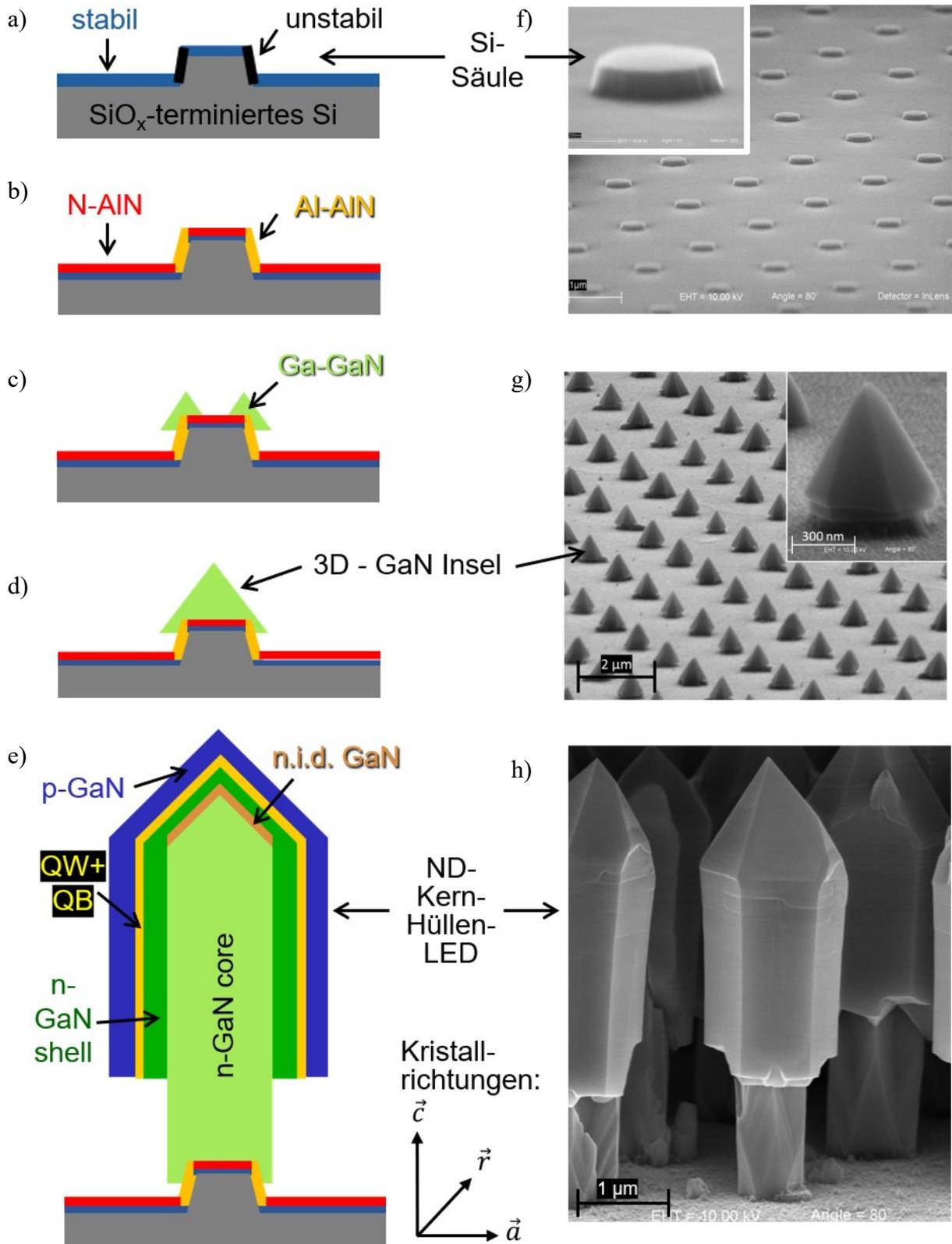


Abbildung 4-1a.: Schematische Darstellungen des strukturierten sowie terminierten Substrates (a) und des Halbleiterwachstums nach den Hauptschritten der ND-LED Epitaxie (b – e). Auf der rechten Seite finden sich korrespondierende 80°-REM-Bilder (f - h).

Die Parameter zur SiO_x -Desorption, die Temperatur des Reaktors und die Dauer dieses Schrittes, sind somit mit der Kontrolle der AlN-Polarität verknüpft (die Zusammenhänge zwischen der SiO_x -Desorption und der AlN-Polarität werden ausführlich in Kapitel 2.2.4 erläutert). Experimentelle Werte hierzu können den Publikationen^{178,179} bzw. den Kapiteln 5.1.2 entnommen werden. Die Schichtdicke der AlN-Schicht ist dabei auf die Dauer und die Temperatur nachfolgender Epitaxieschritte abgestimmt, um das Meltback-Etching (Bildung einer SiGa-Legierung) zu verhindern. Für die ND-LED wurden in dieser Arbeit Schichtdicken von 20 bis 30 nm AlN gewachsen. Für das anschließende dreidimensionale Wachstum von Ga-polarem GaN dienen die Al-polaren Stellen in der AlN-Schicht als Nukleationspunkte. Zunächst bilden sich pro Si-Insel mehrere Ga-polare Nukleationskeime (Abbildung 4-1c). Diese expandieren in \vec{r} -Richtung und koaleszieren miteinander, wodurch sich pro Si-Säule eine GaN-Pyramide bildet (d) und somit SAE von GaN-Inseln erreicht wird. Ein passendes REM-Bild ist in Abbildung 4-1g dargestellt. Nachdem die Inseln entstanden sind, muss das laterale Wachstum unterbunden werden, um vertikales ND-Wachstum zu erreichen. Diese wird durch eine *in situ* SiN-Passivierung erreicht, welches eine komplexe Anpassung der Epitaxie nötig macht. Die nötigen Schritte hierzu werden in Kapitel 5.1.3 detailliert beschrieben. Die gewachsenen ND ragen am Ende des ND-Wachstums ca. 4 – 5 μm aus dem Substrat heraus und sind mit ca. 700 nm Durchmesser dicker als der Durchmesser der Si-Säulen. Das vertikale ND-Wachstum wird mit einer hohen SiH_4 -Zugabe erreicht, daher ist davon auszugehen, dass die ND eine hohe n-Dotierung ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) aufweisen²⁴⁵.

Um den Strom im späterem Bauelement zur *m*-Facette zu leiten, wird die *r*-Facette an der Spitze zu Ende des ND-Wachstums mit einer nominell undotierten (not intentionally doped, nid) Schicht überwachsen (oranger Bereich in Abbildung 4-1e). Hierzu wird kein Silan in den Reaktor gegeben, wodurch auch das vertikale ND-Wachstum beendet ist und das Hüllenwachstum startet. Dieses beginnt an Spitze des NDs, da dort keine SiN_x -Passivierung vorhanden ist. Bei länger anhaltendem Hüllenwachstum expandiert GaN in Richtung des Substrates und umschließt hierbei den ND nach und nach. Anfangs dominiert das vertikale Hüllenwachstum in Richtung des Substrates ($-\vec{c}$ -Richtung). Mit steigender Länge der Hülle, also mit steigendem Bedeckungsgrad des NDs mit der Hülle, sinkt die vertikale Wachstumsrate und die Hülle wächst (fast) nur noch in lateraler \vec{m} -Richtung. Dieses hängt mit Wachstumskinetik der einzelnen Facetten und der Diffusionslänge der Ga-Adatome auf der Hülle zusammen, welches in der Veröffentlichung zum Hüllenwachstum²¹⁰ anhand des Models in Fig. 9e erläutert wird. Sobald die wachsende Hülle auch auf den *m*-Facetten des Kerns wächst, wird durch Silan-Injektion wieder eine n-Dotierung der Hülle realisiert. Im Unterschied

zum ND-Wachstum ist das Si/Ga-Verhältnis der molaren Flüsse (Formel (2-54)) beim Hüllenwachstum, mit einem Wert von $7 \cdot 10^{-5}$, 75-mal niedriger, wodurch die Bildung von SiN_x unterdrückt wird. Bei dem genannten Wert für das Si/Ga-Verhältnis konnte bei analog gewachsenen GaN-Schichten auf Saphirsubstraten eine n-Dotierung von $n = 5,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ über Hallmessungen bestimmt werden. Sehr wahrscheinlich ist der Wert nicht eins zu eins auf die n-Hülle zu übertragen, jedoch ist mit einer hohen n-Dotierung zu rechnen.

Die n-GaN Hülle wird wiederum von InGaN QWs, GaN-QBs und einer finalen äußeren p-GaN Hülle umgeben (e und h). Die QWs und Barrieren werden mit Parametern gewachsen, welche auf den Parametern von Köster et al.²⁴ beruhen. Die QWs werden bei 750°C und die QBs bei 810°C gewachsen. Die genannten Temperaturen und andere Epitaxieparameter für die InGaN-QWs als auch für die GaN-QBs wurden von Schicht-LEDs übernommen. Daher sind facettenabhängige Abweichungen im dreidimensionalen Wachstum möglich. Bei der Epitaxie des MQWs wurde ein möglichst homogener und kontrollierter Einbau des Indiums auf der *m*-Facette angestrebt, damit die Wellenlänge des Lichtes entlang der ganzen Facette (möglichst) identisch ist. Die äußerste Schicht bildet das p-GaN, welches analog zur n-GaN Hülle gewachsen wird, nur das Silan durch Cp2Mg substituiert wird. Das Mg/Ga-Verhältnis wird zu 1,1% eingestellt. Durch den bei der MOVPE immer vorhandenen Wasserstoff bilden sich Mg-H-Komplexe im GaN-Kristall, welche elektrisch inaktiv sind²⁴⁶. Erst durch die Zerlegung dieser Mg-H-Komplexe und die anschließende Diffusion und Desorption von Wasserstoff im GaN führt die Präsenz des eingebauten Mg-Atoms zur p-Dotierung des GaN. Dieser Prozess wird als Aktivierung bezeichnet und findet bei Temperaturen über 700°C unter N_2 -Atmosphäre statt²⁴⁷. In dieser Arbeit erfolgte die Aktivierung im Anschluss an das p-GaN Wachstum *in situ* im Reaktor bei einer Temperatur von 820°C für 20 min. Durch diesen Schritt sollte eine p-Dotierung bzw. eine Lochleitung des GaNs erreicht worden sein^{217,247-250}. An Schichtsystemen mit analog eingestelltem Mg/Ga-Verhältnis und gleichem Aktivierungsprozess konnte eine p-Dotierung von ca. $p = 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Beweglichkeit von $\mu = 19 \text{ Vs}\cdot\text{cm}^{-2}$ über Hall-Messungen ermittelt werden, welches mit Literaturangaben für p-dotiertes GaN aus der MOVPE übereinstimmt. Die genaue Dotierung der p-GaN-Hülle ist jedoch nicht bekannt, da es facettenabhängige Unterschiede bei der Diffusion und Desorption von Wasserstoff gibt²⁵¹, welche eine gesonderte Untersuchung der Aktivierung der *m*-planaren Hülle erfordern.

4.2. Elektrische Kontaktierung

Um die elektrische Kontaktierung der LED zu vollziehen, muss ein Rückseitenkontakt zum Substrat und ein transparenter Topkontakt hergestellt werden, da eine Auskopplung des Lichtes durch das opake Substrat nicht möglich ist. Der Rückseitenkontakt lässt sich leicht durch das flächige Aufbringen einer Ti/Au-Schicht mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapor Deposition, PVD) aufbringen. 10 nm Ti dienen dabei als Haftvermittler. Im Folgenden werden zwei mögliche Methoden zur Topkontaktierung vorgestellt, welche in dieser Arbeit zur Herstellung erster LED-Prototypen entwickelt wurden.

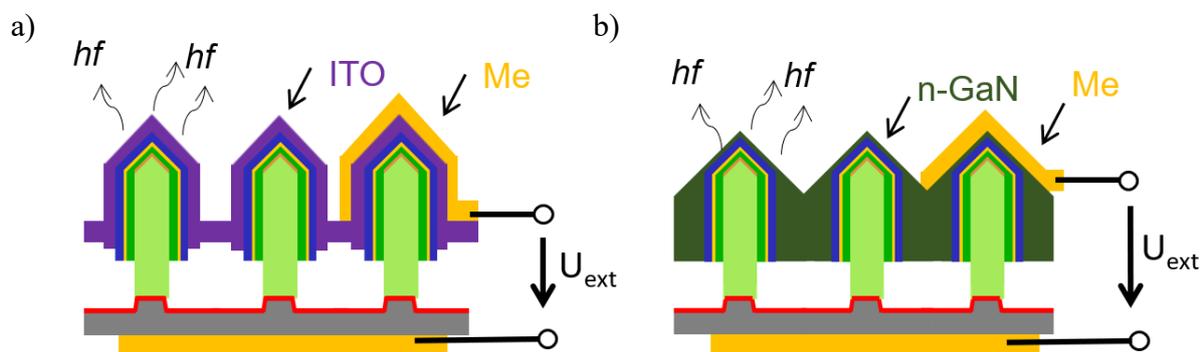


Abbildung 4-2.: Zwei mögliche Kontaktierungsmethoden, welche sich in der Topkontaktierungsmethode zur Verteilung des Stromes unterscheiden: a) Indiumzinnoxid (englisch indium tin oxide, ITO) und b) koaleszierende n-GaN Hüllen. Bei beiden Varianten wird zusätzlich ein opaker Me-Kontakt lokal auf der Oberfläche und durchgängig auf der Rückseite aufgedampft.

Bei der ersten Methode (Abbildung 4-2a) soll Ni/ITO zur Kontaktierung der p-GaN-Hülle als Topkontakt genutzt werden. Hierbei wird die optische Lithografie benutzt, mit dem Ziel die p-Hülle der LEDs mittels schwebender Ni und ITO und Metallleiterbahnen zu kontaktieren. Die folgenden Schritte werden hierbei ausgeführt: Zunächst wird ein positiver Fotolack auf die ND-LEDs aufgeschleudert und einzelne Felder über Schattenmasken lokal belichtet. Die Belichtungszeit wird dabei so eingestellt, dass die Polymerisation des Lackes nur auf Höhe der Hülle aufgebrochen wird, wodurch nur die Hüllen bei der anschließenden Entwicklung des Lackes frei gelegt werden. Die darunter liegenden Drahtkerne bleiben weiterhin in Lack eingebettet. Anschließend wird Nickel (< 3 nm) unter einem Winkel von 45° von drei Seiten aufgedampft, um alle Seitenflanken der ND-LEDs zu bedecken. Ebenfalls wird ITO konform mittels RF-Sputtern, bei folgenden Parametern, aufgebracht: $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar, $P = 200$ W, $V_{\text{Bias}} = 120$ V, $t = 29$ min und $T = 21^\circ\text{C}$. Mittels Lift-Off durch die Lösemittel Aceton und Propanol wird der Lack anschließend komplett entfernt. Hierbei werden ITO und Ni nur von

nicht-belichteten Stellen Lackstellen parallel entfernt, wodurch lateral strukturierte Topkontakt-Felder entstehen. Der Lack unterhalb des ITOs wird dabei auch entfernt, wodurch ebenfalls eine elektrische Isolation der p-Hülle und des n-Substrates durch Luft nach dem Lift-Off gegeben ist. Es sind somit schwebende Topkontakte entstanden, welche nur zu den Hüllen Kontakt haben. Zur Verbesserung der elektrischen Kontakteigenschaften des p-GaN/Ni/ITO-Kontaktes^{252–254} und der Reduzierung des ITO-Bahnwiderstandes^{255,256} wird die Probe bei 500°C unter N₂ für 90 s getempert. Zur späteren gleichmäßigen Verteilung des Stroms in die einzelnen ND-LEDs spielt die lokale Leitfähigkeit des Topkontaktes und somit auch die Dicke des ITO auf den verschiedenen Flächen eine entscheidende Rolle²⁵⁷. Daher ist die 3D-Leitfähigkeit des ITO relevant, um eine möglichst gleichmäßige Einkopplung von Ladungsträgern in die p-GaN Hülle zu erreichen. Zur elektrischen Kontaktierung des ITO-Topkontaktes mit Mikromanipulator-Messnadeln werden einige Bereiche des Ni/ITO-Feldes, lithografisch- strukturiert, mit Ti (10 nm) und Au (350 nm) bedeckt.

Die zweite Topkontaktierungs-Methode ist die epitaktische Koaleszenz benachbarter Hüllen. Da p-GaN im Gegensatz zum n-GaN schlecht leitend ist, wird hier n-GaN zur Verteilung der Ladungsträger benutzt. Die Einkopplung der Ladungsträger in die LED-Struktur soll im Konzept über einen Tunnelkontakt vom n- zum p-GaN erfolgen, womit es bereits Erfolge bei Schicht-LEDs²⁵⁸ und ND-LEDs^{259,260} gab. In dieser Arbeit konnte bereits die Koaleszenz erreicht werden und wird in der Publikation zum Hüllenwachstum²¹⁰ in Fig. 8 a und b (s. Kapitel 5.1.4) dargestellt. Die Isolation zwischen n- und p-Gebiet erfolgt auch bei dieser Methode über Luft. Der Vorteil gegenüber der ersten Methode ist es, dass sich wieder eine geschlossene Schicht bildet und somit Standardmethoden zur Kontaktierung von Schichten auch hier angewendet werden können. Dieses reduziert die technologische Komplexität. Auch zeigen aktuelle Publikationen, dass die Lichtauskopplung bei der Verwendung von GaN als geschlossene stromführende Schicht bei ND-LEDs vorteilhaft sein könnte²⁶¹.

Kapitel 5

Ergebnisse

Dieses Kapitel enthält zuerst die Veröffentlichungen, welche die Ergebnisse aus dem Bereich der Epitaxie thematisieren (Kapitel 5.1). Diese sind der Hauptbestandteil dieser Dissertation und werden jeweils kurz beschrieben und im Kontext eingeordnet.

Im Anschluss werden weitere nicht-veröffentlichte Ergebnisse zu ND-LED Prototypen präsentiert und diskutiert (Kapitel 5.2), um die entwickelte Kontaktierungstechnologie und die Funktionsweise der Epitaxiestrukturen als Lichtemitter darzustellen.

5.1. Publikationen

Informationen zur Wiederveröffentlichung

- Die Publikation aus Quelle²⁴⁵ ist in Kapitel 5.1.1 enthalten, wurde bei Applied Physics Letters im Verlag AIP Publishing veröffentlicht und eine Lizenz zur Wiederveröffentlichung in dieser Thesis liegt dem Autor vor.
- Die Publikation aus Quelle¹⁷⁸ ist in Kapitel 5.1.2 enthalten, wurde im physica status solidi (pss) des Wiley - VCH Verlages veröffentlicht und eine Lizenz zur Wiederveröffentlichung in dieser Thesis liegt dem Autor vor.
- Die Publikationen aus den Quellen^{209,210} in den Kapiteln 5.1.3 und 5.1.4 wurden beim Verlag CrystEngComm der Royal Society of Chemistry veröffentlicht. Die Wiederveröffentlichung in dieser Dissertation ist gestattet, unter Angabe der folgenden Anerkennung (Acknowledgment).

Acknowledgment

Reproduced from Ref.^{209,210} with permission from the Royal Society of Chemistry.

Eine Veröffentlichung der oben genannten Publikationen außerhalb dieser Dissertation ist nicht gestattet und verletzt Urheber- und Verlagsrechte.

5.1.1 Electrical characterization and transport model of n-gallium nitride nanowires

O. Benner, C. Blumberg, K. Arzi, A. Poloczek, W. Prost und F.-J. Tegude

Appl. Phys. Lett., 2015, 107, 082103 (DOI: [10.1063/1.4929439](https://doi.org/10.1063/1.4929439)).

Auf Grund der Größe und der Topologie der ND sind Bestimmungen der Dotierstoffkonzentration und Beweglichkeiten mittels Hall-Messungen nach der hierfür standardmäßig verwendeten Van-der-Pauw-Messmethode schwierig. Gerade die Lithografie an einem ND zu realisieren ist sehr aufwendig und arbeitsintensiv, da eine hohe Positionsgenauigkeit der Metallkontakte erreicht werden muss. Selbst bei geglückter Hall-Messung sind meist weitere umfangreiche Auswertungen nötig^{262,263}. In dieser Publikation wurde ein einfacherer Weg entwickelt, um die Dotierstoffkonzentration und die Beweglichkeit aus der Messung des spezifischen Widerstandes zu bestimmen. Bei der genutzten Transmission-Line-Methode (TLM) können Kontakte entlang der Länge des Drahtes angebracht werden, wodurch μm -große Abstände der Kontakte möglich sind. Somit ist eine einfache Kontaktierung von einzelnen Nanodrähten möglich. Unter Berücksichtigung der Metallbedeckung der ND und Oberflächenverarmungen lassen sich durch die Auswertung per TLM die spezifischen Kontakt- und Bahnwiderstände des Metall- / Halbleiterübergangs bzw. des Halbleiters selbst bestimmen. Parallel zu den TLM-Messungen wurde aus Literaturdaten ein empirisches Modell zwischen Beweglichkeit, Dotierstoffkonzentration und dem spez. Bahnwiderstand für n-dotiertes GaN hergeleitet. Durch die modellhafte Verknüpfung der gemessenen elektrischen Kenngrößen aus den TLM-Messungen mit den Literaturdaten konnten alle unbekanntenen elektrischen Kenngrößen hergeleitet werden.

Mittels der Ergebnisse der Publikation stand somit ein Werkzeug zur elektrischen Charakterisierung einzelnen n-GaN ND zur Verfügung.

Rechtlicher Hinweis:

Wiederveröffentlichung des Artikels „Electrical characterization and transport model of n-gallium nitride nanowires, Appl. Phys. Lett., 2015, 107, 082103“ durch AIP Publishing genehmigt.

Electrical characterization and transport model of n-gallium nitride nanowires

O. Benner, C. Blumberg, K. Arzi, A. Poloczek, W. Prost, and F.-J. Tegude

Solid-State Electronics Department and CENIDE, University Duisburg-Essen, Lotharstraße 55, D-47057 Duisburg, Germany

(Received 17 June 2015; accepted 12 August 2015; published online 24 August 2015)

The transport data of n-doped gallium-nitride self-assembled nanowires grown by metal-organic vapor-phase-epitaxy are determined. The wire diameter varies from $0.4\ \mu\text{m}$ to $1.6\ \mu\text{m}$ while the length was up to $50\ \mu\text{m}$. Optical lithography and lift-off were used to form Ti/Au multiple contacts to the nanowires for transmission line measurements. A specific contact resistance of $\rho_C = 1.74 \times 10^{-7}\ \Omega\ \text{cm}^2$ and a nanowire resistivity of $\rho_{NW} = 2.27 \times 10^{-3}\ \Omega\ \text{cm}$ could be determined. Electrical conductivity measurements were carried out and a model of the wire resistance as a function of the nanowire radius and the charge carrier concentration was developed. Using this model, the magnitude of the doping level of the n-GaN nanowires is determined. Based on this data, a dopant concentration of the GaN wires of about $n = 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ has been investigated. © 2015 AIP Publishing LLC.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4929439>]

Gallium-nitride (GaN) is a favorable material for optoelectronic devices¹ and high power microelectronics² due to its direct bandgap, extraordinary high breakdown field, and high thermal conductivity. GaN/GaInN heterostructures cover a large spectrum of light emission from the UV to the whole visible spectrum. For device applications, GaN is grown in wurtzite crystal structure in c-direction (0001) exhibiting strong polarization effects causing high internal electric fields.³ The built-in electrical field may cause detrimental effects. That is, in InGaN/GaN light-emitting diodes (LEDs), the electric field causes the quantum-confined Stark effect that intrinsically limits speed performance of LEDs.⁴ In contrast to planar devices, GaN nanowire (NW) structures offer an easy access to the polarization free planes (m-plane).⁵ Since the nanowire is grown in c-direction, devices on the side facets are polarization-free paving the way to high speed LED devices.⁶ High-speed devices require very low access resistance to the intrinsic light emitting pn-junction in order to suppress extrinsic RC-limitations. The n-GaN core and its contact resistance may be an important contribution to the total series resistance of any GaN nanowire device. The self-assembled and silane supported nanowire growth⁷ provides the desired high n-doping levels and may therefore suppress possible RC limitations.

In the first publications, the transport data of n-GaN nanowires were estimated by means of 2-point measurements applied to Ti/Au contacts.⁸ The specific contact resistance ρ_C and the nanowire resistivity ρ_{NW} were determined using 4-point measurements for Ni/Au⁹ and Ti/Al¹⁰ metallization. In Ref. 11, the nanowire resistivity is identified with Pt as contact metallization. The specific contact resistance for Ti/Au contacts is reported in Ref. 12 and for Ti/Al/Ti/Au contacts in Ref. 13. The transmission line method (TLM) is a widely accepted means to determine the specific contact resistance and the nanowire resistivity,¹⁴ while field-effect measurements are suited to determine the charge carrier concentration and the mobility of nanowires.^{15,16} Gutsche *et al.* developed a model for GaAs nanowires¹⁷ based on their resistance. With this model, the doping level can be determined as a function of the resistance and the radius of the wire. In this model, the

electron mobility is considered as a function of the doping level only. For GaN nanowires, temperature-dependent mobility and resistivity measurements indicate an electron transport dominated by ionized impurity scattering.¹⁸ Therefore, the mobility decreases with decreasing temperature.

In this work, the transport data of heavily n-doped GaN nanowires are determined. By means of TLM measurements, the contact resistance is measured and subtracted from the total nanowire resistance. An empirical model for the dependence of carrier mobility on carrier density is developed and applied to determine both the charge carrier mobility and density. The validity of the model data is experimentally proven against nanowires of various thicknesses.

The nanowires were grown by a self-assembled and catalyst-free MOVPE (metal-organic vapor phase epitaxy) process on n-Si(111) substrate in a commercial Aixtron 3×2 shower head reactor.⁵ Prior to the actual nanowire growth, an *in-situ* H₂ bake was performed and an 16 nm thick AlN layer was deposited in order to remove the native oxide on the silicon surface and to separate the GaN layer from the Si surface, respectively. The latter is needed to avoid a Ga/Si reaction (meltback etching).¹⁹ The n-type nanowire growth is initiated by simultaneous injection of trimethyl gallium (TMGa), ammonia (NH₃), and silane (SiH₄) diluted in H₂ (50 ppm) at 1040 °C. Silane is used to suppress lateral growth and to provide silicon as n-type dopant for vertical nanowire growth simultaneously.⁷ After growth, the nanowires are transferred from the growth substrate onto a Si substrate covered with 4 μm thick silicon-dioxide (carrier) for improved isolation. For this purpose, the wires are dispersed in isopropanol in an ultrasonic bath. Thereafter, the isopropanol/wire-dispersion is dripped onto the carrier. After the isopropanol evaporation, the wires are randomly distributed on the carrier.

The contacting process including a SEM micrograph of the final TLM pattern is shown in Figure 1. The contact metallization has to overcome a high topology due to the large diameter of the GaN wires used (Fig. 1(a)). Therefore, the wires are embedded in a spin-on glass (SoG) prior to metallization (Fig. 1(b)). Using an O₂-plasma ashing process, the

SoG is removed from the top-facet of the deposited wires (Fig. 1(c)). The contacts are structured using optical lithography. After a cleaning process with hydrochloric acid (HCl), the Ti/Au contacts are evaporated (Fig. 1(d)).

For ohmic contact formation to the n-GaN wire, the sample is annealed for 60 s at 450 °C. Figure 2 shows the I-V characteristics before and after annealing. The I-V-measurements were performed at a TLM pattern (cf. Fig. 1(e)) between the contacts 1–2, 2–3, and 3–4, respectively. After annealing, the current through the wire is about one order of magnitude higher and the I-V characteristic exhibits ohmic behavior. Based on average values from measurements of several wires, a TLM analysis was carried out.

Figure 3 shows the total resistance (R_T) as a function of the nanowire length (l) between the contact pads. The contact resistance and the transfer length can be determined by linear extrapolation. R_C is represented by half of the Y-axis intercept; the X-axis intercept is dedicated to the transfer length L_T . In case of nanowires, the specific contact resistance (ρ_C) can be calculated as²⁰

$$\rho_C = R_C 2\pi r L_T. \tag{1}$$

Due to the embedding of the wires with spin-on glass, approximately 50% of the wire surface is covered with metal. Therefore, Eq. (1) can be modified to

$$\rho_C = R_C \pi r L_T. \tag{2}$$

The resistivity of the n-GaN nanowire (ρ_{NW}) can be given by²¹

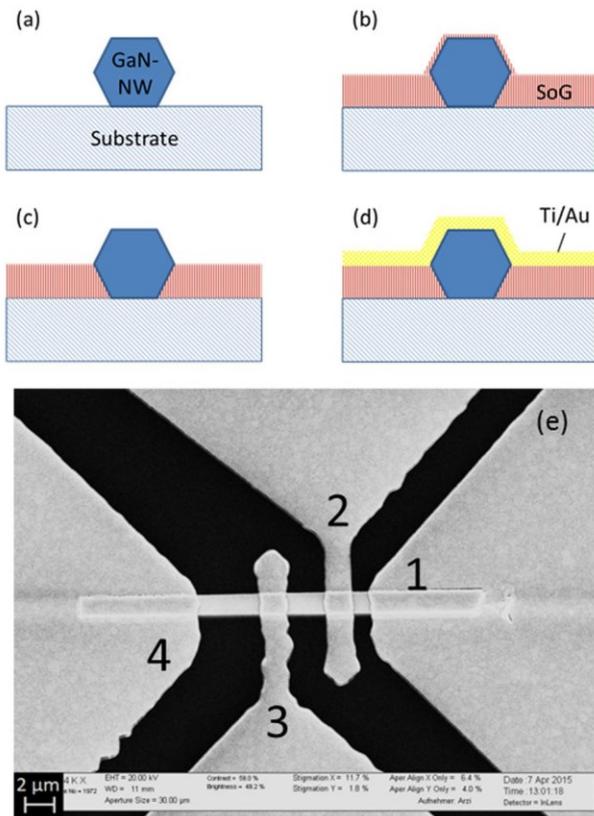


FIG. 1. Schematic representation of the process for contacting the GaN wires (a)–(d) and SEM micrograph of a contacted wire (e).

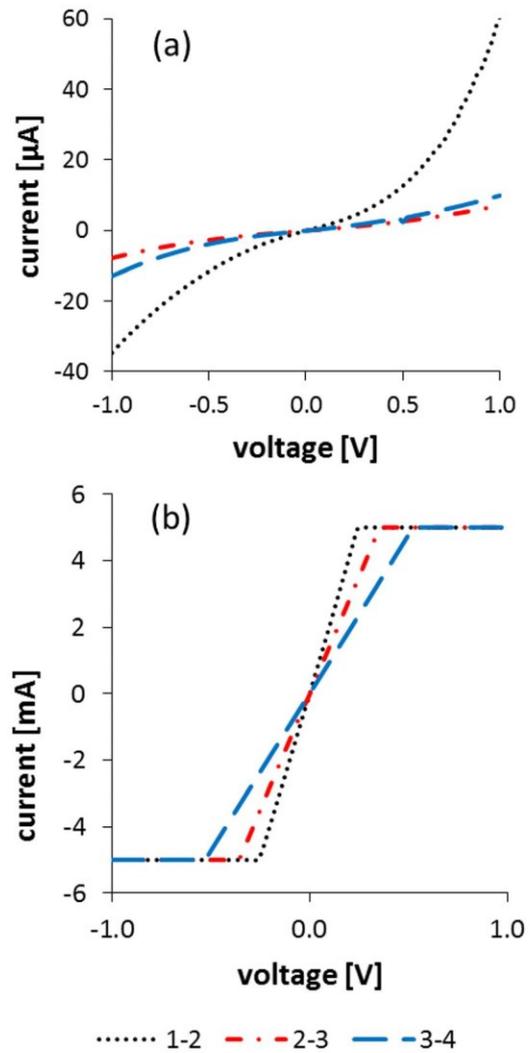


FIG. 2. I-V characteristics for different contact spacings (1–2 = 1.1 μm, 2–3 = 2.6 μm, and 3–4 = 4.1 μm) before (a) and after (b) annealing at 450 °C for 60 s.

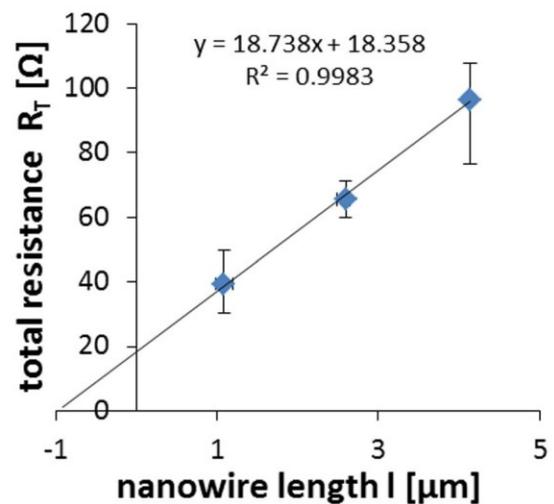


FIG. 3. TLM-analysis of the GaN nanowires. The error bars indicate the maximum positive and negative error of the mean values in the X and Y directions.

$$\rho_{NW} = \frac{(R_T - 2R_C)\pi r^2}{l}. \quad (3)$$

With the help of Equations (2) and (3), an average specific contact resistance of $\rho_C = 1.74 \times 10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$ and an average nanowire resistivity of $\rho_{NW} = 2.27 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ have been determined. The value of the specific contact resistance is at least one order of magnitude smaller than reported in Refs. 8, 12, and 14 and slightly higher than published specific contact resistance using Ti/Au on n-GaN films.²²

The resistivity of the wire depends on the dopant concentration and the carrier mobility. To draw conclusions about the doping level of the nanowires, an empirical model of the nanowire resistance based on GaN layer parameters was developed. Investigations of the electron mobility in nanowires indicate that the mobility in nanowires is comparable to or greater than in layers.¹⁶ Since in this model the electron mobility should cover a wide range of the doping level, layer data are used to find an analytical expression for the electron mobility in dependence of the doping concentration in GaN. Therefore, the Hilsum equation²³ was adapted

$$\mu_{GaN} = \frac{\mu_0}{\sqrt{0.25 + \frac{N_D}{10^{17} \text{ cm}^{-3}}}} + 20 \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}}. \quad (4)$$

$$R_{NW} = \frac{l_{NW}}{q \cdot N_D \cdot \left(\frac{\mu_0}{\sqrt{0.25 + \frac{N_D}{10^{17} \text{ cm}^{-3}}}} + 20 \frac{\text{cm}^2}{\text{V s}} \right) \cdot \pi \cdot \left(r - \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r\phi}{qN_D}} \right)^2}. \quad (7)$$

With Equation (7), the resistance of the nanowire is modeled for different values of carrier concentration in dependence of the wire radius. In Figure 5, the dashed lines represent the modeled data for four different carrier concentrations ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, and $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). The wire resistance decreases both with increasing carrier concentration and wire radius. The electrical conductivity for nanowires with various radii ($200 \text{ nm} < r < 800 \text{ nm}$) was analyzed. In Figure 5, the corresponding experimental wire resistances normalized to a contact spacing of $l = 1 \mu\text{m}$ are depicted. The variation of the resistance values as a function of the radius can be explained by the inhomogeneous distribution of the nanowire position and length during the growth process. Comparing the measured values to the modeled data, a doping concentration of about $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ can be identified.

The model of this work is based on literature data and valid for a compensation ratio of 0.3. This ratio was experimentally found for n-type doping of GaN with Si^{29,30} for doping concentration below $n < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The examined GaN NWs were heavily doped with silicon which could lead to a doping concentration of $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. On the other hand, Halidou *et al.* suggest based on measurements on layers that for very high doping levels the compensation ratio increases due to the amphoteric behavior of silicon. A maximum of

In order to fit Eq. (4) to experimental data²⁴ (cf. Fig. 4), the parameter μ_0 is set to $440 \text{ cm}^2/\text{V s}$ from Ref. 25.

Assuming n-doped nanowires with completely ionized donors ($n = N_D$), the resistance can be calculated

$$R_{NW} = \frac{l_{NW}}{\kappa A_{eff}} \text{ with } \kappa = qN_D\mu_n. \quad (5)$$

Surface states cause a space charge region with a thickness of d at the nanowire surface. This surface depletion can be modeled by solving Poisson's equation in cylindrical coordinates.²⁶ In highly n-doped GaN nanowires, the surface depletion is much smaller than the radius of the nanowire. Therefore, the thickness of the depletion zone can be approximately calculated in cartesian coordinates. Using the typical values for the surface-potential for n-GaN of $\phi = 0.55 \text{ eV}$ [Ref. 27] and $\epsilon_r = 8.9$,²⁸ the cross sectional area of the (cylindrical) nanowires can be calculated by

$$A_{eff} = \pi(r - d)^2 \text{ with } d = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r\phi}{qN_D}}. \quad (6)$$

This leads to an expression for the resistance only depending on natural and material constants as well as the radius, contact distance, and doping concentration

the carrier concentration of $n = 2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ was found.²⁹ In this work, a maximum doping level of $n = 2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ was determined, which is in good agreement with the work of Halidou *et al.* The *ab initio* calculations by Colussi³¹ indicate a possible difference of formation energies of impurities and therefore a contrast between layer and NW

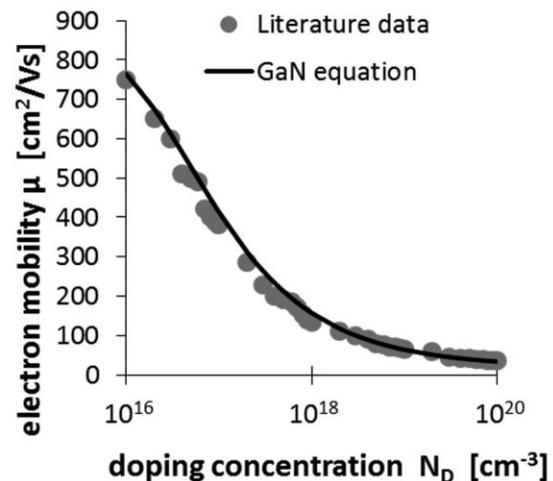


FIG. 4. Electron mobility in dependence of the doping concentration.

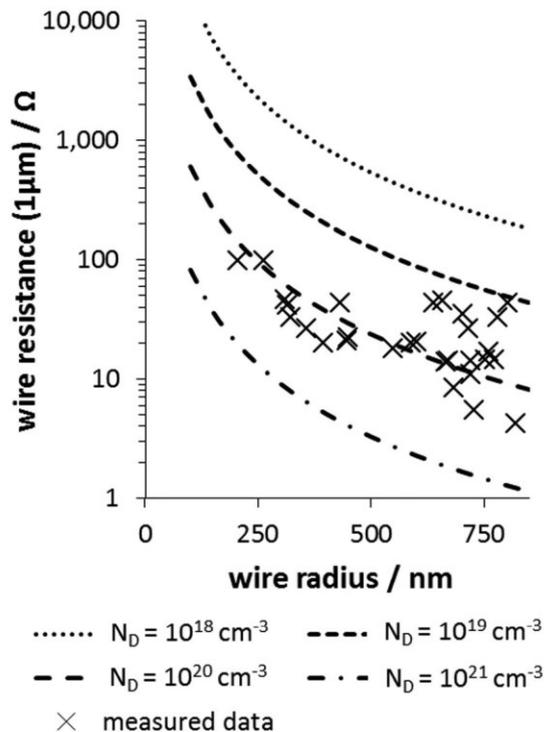


FIG. 5. Evaluated wire resistances vs the wire radius for different carrier concentrations.

growth of n-GaN. A deeper insight into the complex compensation rate in NW is advisable but would require a combination of deep-level analysis and temperature-dependent TLM measurements as a function of SiH₄-flow.

In Figure 6, experimental resistivity data from this study and experimental data taken from literature^{10,14} are plotted versus the charge carrier concentration of the n-GaN wires. Considering this data, the determined wire resistivity is in good agreement with the reported data from GaN films.¹⁰

In summary, n-GaN nanowires were grown with MOVPE. Ti/Au contacts were applied to achieve ohmic contacts. A TLM analysis determined a specific contact resistance of $\rho_C = 1.74 \times 10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$ and a nanowire resistivity

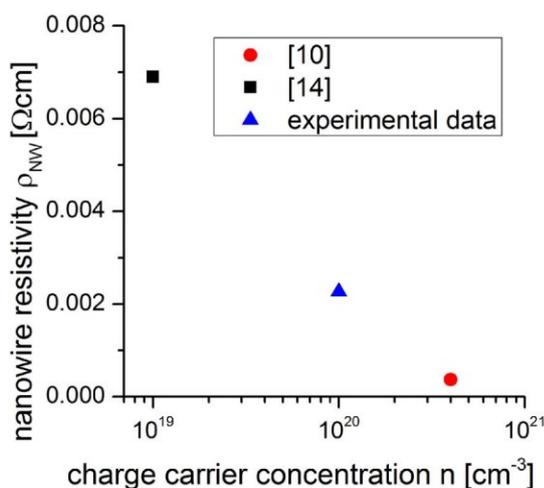


FIG. 6. Experimental data taken from literature and experimental data from this study of the nanowire resistivity plotted against the charge carrier concentration of the wires.

of $\rho_{NW} = 2.27 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. A model of the nanowire resistance in dependence of the charge carrier concentration, the wire radius, and the surface depletion was adapted to draw conclusions about the doping level of the n-GaN nanowires. The self-assembled SiH₄ supported nanowire growth of GaN nanowires results in a charge carrier concentration of about $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ with a carrier mobility dependence that is very similar to n-doped GaN layers.

- ¹Y. Narukawa, J. Narita, T. Sakamoto, K. Deguchi, T. Yamada, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **45**, L1084 (2006).
- ²N. Ikeda, Y. Niiyama, H. Kambayashi, Y. Sato, T. Nomura, S. Kato, and S. Yoshida, *Proc. IEEE* **98**, 1151 (2010).
- ³J.-W. Shi, H.-Y. Huang, J. Sheu, C.-H. Chen, Y.-S. Wu, and W. Lai, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **18**, 1636 (2006).
- ⁴C.-L. Liao, C.-L. Ho, Y.-F. Chang, C.-H. Wu, and M.-C. Wu, *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 563 (2014).
- ⁵R. Koester, J.-S. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J.-P. Barnes, D. L. S. Dang, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand, and J. Eymery, *Nano Lett.* **11**, 4839 (2011), PMID: 21967509.
- ⁶R. Koester, D. Sager, W.-A. Quitsch, O. Pfingsten, A. Poloczek, S. Blumenthal, G. Keller, W. Prost, G. Bacher, and F.-J. Tegude, *Nano Lett.* **15**, 2318 (2015), PMID: 25758029.
- ⁷R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. L. S. Dang, and J. Eymery, *Nanotechnology* **21**, 015602 (2010).
- ⁸J.-R. Kim, H. Oh, H. M. So, J.-J. Kim, J. Kim, C. J. Lee, and S. C. Lyu, *Nanotechnology* **13**, 701 (2002).
- ⁹E. Stern, G. Cheng, M. P. Young, and M. A. Reed, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 053106 (2006).
- ¹⁰P. Tchouffian, F. Donatini, F. Levy, B. Amstatt, P. Ferret, and J. Pernot, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 122116 (2013).
- ¹¹A. Motayed, A. V. Davydov, M. D. Vaudin, I. Levin, J. Melngailis, and S. N. Mohammad, *J. Appl. Phys.* **100**, 024306 (2006).
- ¹²T. Westover, R. Jones, J. Y. Huang, G. Wang, E. Lai, and A. A. Talin, *Nano Lett.* **9**, 257 (2009), PMID: 19090697.
- ¹³Y. Li, J. Xiang, F. Qian, S. Gradečak, Y. Wu, H. Yan, D. A. Blom, and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **6**, 1468 (2006), PMID: 16834431.
- ¹⁴C. Hwang, J.-H. Hyung, S.-Y. Lee, C.-O. Jang, T.-H. Kim, P. Choi, and S.-K. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 159802 (2008).
- ¹⁵T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. Lee, Y. Zhang, J. Goldberger, and P. Yang, *Nano Lett.* **3**, 1063 (2003).
- ¹⁶Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2**, 101 (2002).
- ¹⁷C. Gutsche, I. Regolin, K. Blekker, A. Lysov, W. Prost, and F. J. Tegude, *J. Appl. Phys.* **105**, 024305 (2009).
- ¹⁸A. Motayed, A. V. Davydov, S. N. Mohammad, and J. Melngailis, *J. Appl. Phys.* **104**, 024302 (2008).
- ¹⁹A. Dadgar, A. Strittmatter, J. Bläsing, M. Poschenrieder, O. Contreras, P. Veit, T. Riemann, F. Bertram, A. Reiher, A. Krtschil, A. Diez, T. Hempel, T. Finger, A. Kasic, M. Schubert, D. Bimberg, F. A. Ponce, J. Christen, and A. Krost, *Phys. Status Solidi C* **0**, 1583 (2003).
- ²⁰S. Mohny, Y. Wang, M. Cabassi, K. Lew, S. Dey, J. Redwing, and T. Mayer, *Solid-State Electron.* **49**, 227 (2005).
- ²¹C.-Y. Chang, G.-C. Chi, W.-M. Wang, L.-C. Chen, K.-H. Chen, F. Ren, and S. Pearton, *J. Electron. Mater.* **35**, 738 (2006).
- ²²C. Lu, H. Chen, X. Lv, X. Xie, and S. N. Mohammad, *J. Appl. Phys.* **91**, 9218 (2002).
- ²³C. Hilsum, *Electron. Lett.* **10**, 259 (1974).
- ²⁴V. W. L. Chin, T. L. Tansley, and T. Osotchan, *J. Appl. Phys.* **75**, 7365 (1994).
- ²⁵M. Ilegems and H. Montgomery, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 885 (1973).
- ²⁶A. C. E. Chia and R. R. Lapierre, *J. Appl. Phys.* **112**, 063705 (2012).
- ²⁷T. Richter, H. L. Meijers, R. Calarco, and M. Marso, *Nano Lett.* **8**, 3056 (2008), PMID: 18687013.
- ²⁸V. Bougrov, M. Levinshtein, S. Romyantsev, and A. Zubrilov, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (Wiley & Sons, Inc., 2001).
- ²⁹I. Halidou, Z. Benzarti, Z. Chine, T. Boufaden, and B. E. Jani, *Microelectron. J.* **32**, 137 (2001).
- ³⁰S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *J. Appl. Phys.* **71**, 5543 (1992).
- ³¹M. L. Colussi, R. J. Baierle, and R. H. Miwa, *J. Appl. Phys.* **110**, 033709 (2011).

5.1.2 Polarity- and Site-Controlled Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of 3D-GaN on Si(111)

C. Blumberg, S. Grosse, N. Weimann, F.-J. Tegude, und W. Prost

Phys. Status Solidi B, 2018, 255, 1700485 (DOI: [10.1002/pssb.201700485](https://doi.org/10.1002/pssb.201700485)).

Diese Publikation beschreibt wie die Polarität des AlN_s auf Si und aller darüber gewachsenen GaN-Strukturen lokal gesteuert werden können. Es ist somit zum ersten Mal gelungen die Polarität der Nitride auf Si unter Nutzung der MOVPE einzustellen. Gleichzeitig konnte dieses genutzt werden, um geordnetes Wachstum der Nitride auf dem Si-Substrat zu erreichen. Die Vielseitigkeit der neu entwickelten selektiven Epitaxiemethode für verschieden dimensionierte Strukturen wurde dabei gezeigt, indem sowohl mit optischer- als auch mit NanoImprint-Lithografie hergestellte Strukturen benutzt wurden. Somit konnten verschieden dimensionierte GaN Strukturen mit Breiten zwischen 650 nm und 1 µm mit der gleichen Wachstumsmethode ortsgesteuert wachsen werden. Als erklärender Mechanismus wurde in der Publikation das polaritäts- und ortsgesteuerte Wachstum (PSCG) eingeführt, welches darauf beruht, dass Al-polares AlN an spezifischen Si-Facetten nukleiert und N-polares AlN auf der Si(111) Oberfläche entsteht. Kritische Parameter wie die Temperatur des MOVPE Reaktors, unmittelbar vor der Epitaxie, und der Einfluss eines Sauerstoffplasmas vor der Epitaxie auf den Erfolg von PSCG konnten dabei identifiziert werden.

Mittels PSCG wurden somit die in der Einleitung anvisierten epitaktischen Ziele (i) und (ii), welche nötig sind, um ein homogenes Wachstum der Nitride zu erzielen, adressiert, da eine Polaritätskontrolle und eine Ortskontrolle gleichermaßen erreicht wurde. PSCG kleiner GaN Inseln ($h < 1 \mu\text{m}$) bildet somit das Fundament für gleichmäßiges und geordnetes Wachstum der Kern-Hüllen Struktur der ND-LEDs.

Polarity- and Site-Controlled Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of 3D-GaN on Si(111)

Christian Blumberg,* Simon Grosse, Nils Weimann, Franz-Josef Tegede, and Werner Prost

A site- and polarity-controlled MOVPE growth of 3D-GaN on Si(111) substrates is established using the polarity-dependent growth speed of GaN on an intermediate AlN layer. For hydrogenated Si or elevated AlN growth temperatures mixed-polar growth is observed. N-polarity could be realized on oxidized Si(111) surfaces by a reduced AlN growth temperature of $T_{\text{AlN}} = 930^\circ\text{C}$. Specific Si crystal facets (e.g., {100}, {11 $\bar{2}$ }) are determined as starting points for metal-polar growth of AlN. By site-controlled etching in Si, we intentionally expose these additional crystal facets prior to epitaxy to obtain defined starting points for metal-polar growth. At $T_{\text{AlN}} = 930^\circ\text{C}$, this leads to a site-controlled growth of metal-polar GaN, surrounded by N-polar AlN on Si(111). Thus both, a polarity- and site-controlled epitaxial growth of 3D-GaN is achieved. The new developed method has been applied to a large variety of structure sizes from 650 nm to 1 mm. The results are supported by a schematic model, explaining the influence of surface termination, in situ desorption, and growth conditions. This paves the way to the development of future 3D-opto-electronic devices, directly established on Si.

1. Introduction

Gallium Nitride (GaN) and its related Aluminum-Gallium-Indium-Nitride compounds (III/N-semiconductors) are the materials of choice for a large variety of opto-electronic devices, such as light-emitting-diodes or high power transistors. Commonly, III/N semiconductors grow in \bar{c} -direction and form a polar wurtzite lattice, which may have a dominant impact on device concepts and performances.^[1] E.g., the piezo electric effect forms a 2-dimensional charge carrier gas at the GaN/AlGaIn interface used in heterostructure field-effect transistors.^[2–5] The polarity may also cause an excessive carrier lifetime^[6] in InGaIn/GaN quantum wells due to the Quantum Confined Stark Effect degrading the speed performance of III/N

LEDs.^[7] Hence the full control of the lattice polarity is of very high interest.

Due to the lack of affordable III/N wafers, substrates like sapphire, silicon carbide, and silicon (Si) are often used for the epitaxial growth of III/N semiconductors.^[8,9] Currently, Si substrates are of high interest due to their high thermal and electrical conductivity, availability of large wafer sizes, and low costs.^[10] However, there are still several challenges for III/N growth on Si which are discussed here for the common growth technique metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE). GaN cannot be grown directly on Si because of the Ga melt-back etching effect.^[11,12] It is common to protect the Si-surface by a thin (<50 nm) AlN-intermediate-layer^[13] in order to act as a Ga-blocking-layer for the subsequent growth of Ga-containing semiconductors. Si is a non-polar material and therefore the polar III/N semiconductors may grow in both polarities on Si, metal-polar (Me-polar) ([0001]) and

N-polar ([000 $\bar{1}$]). The mixed polarity of the initially grown AlN at the Si/AlN interface will be transferred to the following Ga-containing III/N-layers, leading to inversion domain boundaries.^[14–17] So far, approaches to control the lattice polarity include a polarity-switching step and are only reported for molecular beam epitaxy.^[18,19]

In this paper we present a method to locally control the polarity of AlN on Si(111). The method is based on site-controlled Si-etching and surface treatment. N-polarity of AlN was realized on oxidized Si(111) surfaces at a reduced AlN growth temperature of $T_{\text{AlN}} = 930^\circ\text{C}$. Site-controlled etching of Si exposes additional crystal facets usable for crystal growth. These crystal facets (e.g., {100} and {11 $\bar{2}$ }) are found as starting points for Me-polar growth of AlN. Since the polarity is transferred from AlN to GaN and the growth rate of GaN depends on the polarity^[20–22] we can use this method to locally control the growth of GaN. Thus, polarity- and site-controlled growth (PSCG) of 3D-GaN is achieved. The lateral dimensions of site-controlled etching of Si are only limited by the lithography masks used. Hence PSCG is widely scalable in lateral sizes from nanometers to millimeters. Finally, a schematic model based on surface termination, in situ desorption, and growth conditions is proposed to explain the mechanisms for a site-controlled growth without any micro-patterned mask (e.g., SiO_x or SiN_x), which have so far been used in selective area epitaxy (SAE) or epitaxial lateral overgrowth (ELO) techniques.^[20,23–28]

C. Blumberg, S. Grosse, Prof. N. Weimann, Prof. F.-J. Tegede, Dr. W. Prost
Solid-State Electronics Department
University of Duisburg-Essen
Lotharstraße 55, 47057 Duisburg, Germany
E-mail: christian.blumberg@uni-due.de

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.201700485>.

DOI: 10.1002/pssb.201700485

2. Experimental Section

2.1. Lithography and Cleaning Process

Small hexagonally arranged holes with a diameter of 650 nm, a pitch of 2.5 μm , and a depth of ≈ 100 nm were created in a 2" Si-wafer (no off-orientation, {110} primary flat orientation) by nanoimprint lithography (Figure 1a–c). In addition to the small structures, 220 nm deep, large rectangular structures and trenches with side length of several μm to 1 mm are etched into highly n-type doped Si(111) (As-doped, $\rho = 1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) by applying standard optical lithography steps and dry etching technologies (Figure 1d–f). The sides of the etched structures are aligned with respect to the major wafer flat. For both structures, dry etching of Si is conducted in a $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ gas mixture (4/1/50 sccm), with 215 W microwave-generator power at 0.027 mbar process pressure and room temperature (Electron Cyclotron Resonance system, Plasmalab System 90 by Oxford Instruments). The lithography masks are removed by Acetone/Propanol Liftoff. In order to remove inorganic residuals and to achieve the same surface termination all samples were dipped in 5% HF (aq.) for 2 min and subsequently immersed in water for 30 s. Next, to establish a controlled SiO_x -surface termination all presented samples (also sample B), except the sample A discussed in Section 3.2.1, are immediately loaded into an Oxygen RF-Plasma system (Tetra 30 RF plasma asher by Diener Electronic). The operation parameters of the O_2 -plasma were 25 W generator power, room temperature and 20 mbar pressure. The treatment with HF,^[29–34] H_2O ,^[35] O_2 -plasma^[36,37] as well as exposing the samples to air^[30,38] in-between the steps can change the surface termination. To achieve a constant surface termination prior to epitaxy the above steps were consecutively executed, minimizing and defining the exposure time of the samples to air. Finally the samples were directly transferred into the MOVPE reactor chamber, leading to a constant surface termination and thereby reproducible results.

2.2. MOVPE

For the MOVPE of AlN and GaN an AIXTRON 3 \times 2" Close-Coupled-Showerhead (CCS) reactor equipped with Trimethylaluminum (TMAl), -gallium (TMGa), and Ammonia (NH_3) was used. All samples were heated up to 900 $^\circ\text{C}$ under pure hydrogen atmosphere for 8 min at a pressure of 100 mbar. Afterwards the temperature is changed to the AlN growth temperature, which is 930 $^\circ\text{C}$ unless otherwise specified. The AlN growth was always initiated 15 min after starting the H_2 -bake, to have a fixed time for SiO_x desorption by in situ H_2 -etching.^[39–42] The growth of ≈ 17 nm AlN was started by a 15 s injection of TMAl ($Q_{\text{TMAl}} = 7.5 \mu\text{mol min}^{-1}$), followed by simultaneous injection of TMAl and NH_3 to maintain a V/III ratio of 1875. Next 3D-GaN was grown at 1030 $^\circ\text{C}$, 800 mbar and a V/III ratio of 36 ($Q_{\text{NH}_3} = 4.9 \text{ mmol min}^{-1}$) for 150 s by a simultaneous injection of TMGa and NH_3 . The total flow was fixed at 2 slm and the carrier gas was mixed in a ratio of 1/5 (H_2/N_2). Please note, that the GaN growth parameters were adopted for self-catalyzed GaN rod growth and need to be optimized for different sized structures to achieve smooth defect free crystal growth, according to the size of the intended device application.

The surface temperature and the change of the surface reflectivity are monitored by in situ pyrometry and interferometry, respectively. The latter method allows an in situ distinction between structured and random growth, since the decrease of the intensity of the reflected LASER signal is less in the case of structured growth.

2.3. Characterization and Polarity Determination

The samples were examined by an scanning-electron microscope (SEM, LEO GEMINI 1530) as well as by an atomic force microscope (AFM, DIMENSION 3000) ($10 \times 5 \mu\text{m}^2$ large surfaces for AFM). The polarity of the 3D-GaN was qualitatively

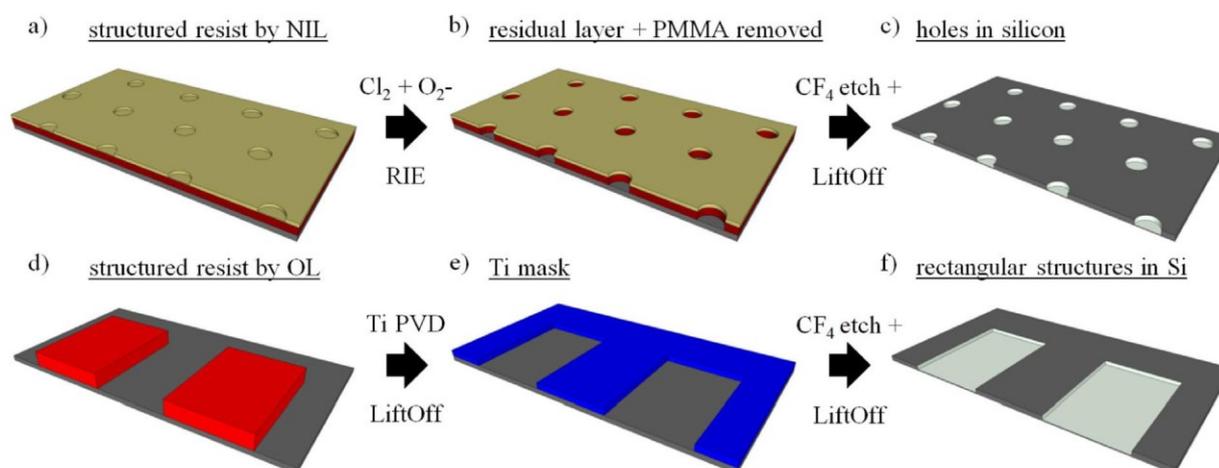


Figure 1. Schematic process chain for site-controlled etching of Si by (a)–(c) nanoimprint (NIL) and (d)–(f) optical lithography (OL). (a) Imprinted structure; (b) etched SiO_x /PMMA-mask after Cl_2 and O_2 reactive ion etching (RIE); and (c) pure Si with highlighted etched holes. (d) Resist on Si; (e) evaporated inverted Ti-mask for subsequent Si etching by dry CF_4 -etching; and (f) pure Si with highlighted etched area.

determined from the morphology of as grown crystals.^[20,22] During the growth of GaN adsorption and desorption processes occur, which differ as a function of the different surface terminations from facet to facet. These processes affect the growth rates of the different facets. In general, the smallest growth rate determines the morphology (Wulff's theorem^[43]) and therefore Me-polar GaN forms (under the here used typical 3D-GaN growth conditions, e.g., low V/III ratio) a pyramidal structure, with visible r-facets $\{10\bar{1}2\}$. N-polar GaN would form a rod with a flat hexagonal c-facet $(000\bar{1})$.

Not only the growth rates but also the etch rates of GaN and AlN by potassium hydroxide (KOH (aq.)) are polarity and facet dependent.^[44–47] The c- and m-facets of Me-polar GaN and AlN are very stable compared to the c-facet of N-polar III/N-semiconductors; therefore a determination of the polarity by characterizing the morphology of etched structures is possible. In our experiments 2 M KOH (aq.) at 50 °C for 5 min was used to remove N-polar GaN and 30 s to remove N-polar AlN.

3. Results

In order to achieve PSCG, first the root causes for Me- and N-polar growth of AlN and subsequently grown 3D-GaN were investigated. Therefore, the heat up to different AlN growth temperatures and all cleaning/surface termination steps (HF treatment, water rinsing, O₂-plasma) were studied. It turned out, that two parameters are critical, T_{AlN} and an oxygen surface termination of Si. The corresponding growth and further experimental results will be presented in Sections 3.1 and 3.2.1. Sections 3.2.2 and 3.2.3 will focus on the growth results on top of different sized structures under optimized parameters. Based on the insights from all results a schematic concept will be presented in Section 4, which describes the influence of technological process steps and their effects on the growth of AlN and GaN.

3.1. Polarity-Selective Growth on Si(111)

The first critical factor to realize successful PSCG is the AlN growth temperature. To show the dependence of the GaN epitaxy

on the AlN intermediate layer growth temperature, T_{AlN} was varied between 930, 1000, and 1075 °C. Only this parameter was varied, while all technological structure-generation, cleaning, oxidization steps, and the GaN epitaxy remained unchanged. Site-controlled growth of Me-polar 3D-GaN could only be attained at $T_{\text{AlN}} = 930$ °C (corresponding results presented in Sections 3.2.2 and 3.2.3), for higher temperatures randomly distributed Me-polar and N-polar GaN growth was ascertained. Therefore, no reproducible patterns or arrangements of GaN were detectable at higher temperatures.

We assume that the oxidized Si-surface termination or morphology might be changed prior to AlN growth, which influences the polarity of the AlN and GaN. This surface change could be caused by etching processes in the hydrogen atmosphere of the reactor at elevated temperatures ($T_{\text{AlN}} > 930$ °C). To verify this assumption, we stopped our epitaxy at certain points to check the Si(111) surface and the polarity of the AlN layer at the above mentioned temperatures. For this purpose, unstructured Si(111) wafers were cleaned, treated as the structured samples and were heated up to the T_{AlN} temperatures in the MOVPE reactor. After reaching T_{AlN} the heating under H₂ was stopped by cooling down the reactor in N₂. For $T_{\text{AlN}} = 930$ °C no observable surface-change was detectable by SEM (Figure 2a) and AFM. At 950 °C small pits up to 100 nm in diameter and 5 nm deep appeared on the surface (Figure 2b) and a root mean squared surface roughness (R_{RMS}) of 0.47 nm was measured. For $T_{\text{AlN}} = 1000$ °C two areas with different heights cover the surface to $\approx 50\%$ (Figure 2c). Both the upper and the lower area are flat and are separated by 14 nm in average height. The roughness increased to 4 nm. At growth temperatures ($T_{\text{AlN}} = 1075$ °C) common for Me-polar AlN layers, irregularly ordered terraces appeared in the Si surface (Figure 2d), with step-heights ranging from 5 to 16 nm. The roughness decreases to 2.6 nm compared to the previously discussed case. The step-direction changes mostly randomly but also 60° angles can be observed by following the edge of certain terraces. This indicates a crystal direction-dependent transformation of the Si-surface. Please note, that a comparable behavior except with another terrace density could be observed for two different n-type Si(111) wafers (Sb-doped with $\rho = 5 \times 10^{-3}$ Ωcm and P-doped with $\rho = 5$ Ωcm). This leads to the assumption of a general mechanism, which occurs prior to AlN growth on Si at

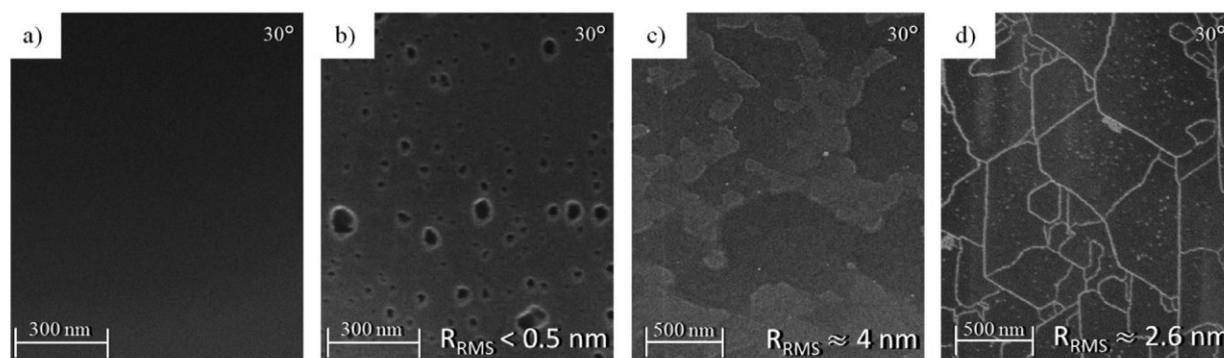


Figure 2. SEM images of Si-surface after heating the wafers to 930 °C (a), 950 °C (b), 1000 °C (c), and 1075 °C (d) in a hydrogen atmosphere. The corresponding roughness values are given in the lower right corner of each sample.

high temperatures. The different surface structures for the above addressed temperatures might be explained by two temperature dependent processes, firstly local SiO_x desorption and secondly a hydrogen supported etch mechanism of exposed Si to produce volatile silane. Several groups reported that a native SiO_x -layer can be removed in a CVD system at comparable temperatures. The specified temperatures in these publications ranged from 950^[39,41] to 1000 °C^[42] and the associated experiments were conducted at high pressures (>400 mbar). The SiO_x desorption starts at lower temperatures for reduced pressures ($p \leq 3.3$ mbar).^[48,49] Hence, we assume that SiO_x -desorption at temperatures between 930 and 1000 °C is reasonable for the here used process pressure of 100 mbar. Following this consideration, the voids appearing at 950 °C might be localized desorption of the SiO_x . If the oxide-layer is locally removed the second process, anisotropic Si-etching can occur at these exposed areas. The different dangling bond density of the Si-facets results in laterally increased etch-rates.^[50] The anisotropy firstly leads to a lateral enlargement of the etched Si-area, which we can observe for $T_{\text{AlN}} = 1000$ °C, followed by a complete desorption of the SiO_x protecting layer and formation of terraces at higher temperatures. However, the underlying mechanisms have to be examined in future experiments to prove the assumptions made above, while a change of the SiO_x -terminated Si surface obviously occurred for $T_{\text{AlN}} > 930$ °C.

Next, we investigated if the surface change at higher temperatures might influence the AlN-polarity on the Si(111). Therefore, AlN layers were grown at 930 and 1075 °C. For $T_{\text{AlN}} = 930$ °C a very rough rice-like grain structure ($R_{\text{RMS}} = 4$ nm) (Figure 3a) and for 1075 °C a smoother island-like structure ($R_{\text{RMS}} = 2$ nm) (Figure 3c) crystallized. The different surfaces could be explained by an increased Al-atom surface diffusion length at higher temperatures,^[51] a varied polarity or – most probably – a combination of both. The polarity was checked by polarity-selectively etching the layers with KOH (aq.). The AlN layer grown at 930 °C could be completely removed by KOH (aq.)-etching. No remaining AlN and therefore a smooth Si surface was detected via SEM- and AFM-imaging (Figure 3b) indicating N-polar growth. In contrast, a lot of Me-polar remains are visible for etched AlN grown at 1075 °C (white colored in Figure 3d). The corresponding terrace like Si-structure

(Figure 2d) is also observable after KOH (aq.)-etching by AFM (not shown here), which shows that the Si-surface change occurs prior to AlN growth. A clear dependence between the density of AlN remains and terraces in Si(111) was ascertained. Additionally, Si was also etched by KOH (aq.) (black spots in Figure 3d), which would not occur for a closed Si(111) surface. Thus, different Si-facets (e.g., {001}, {11 $\bar{2}$ }) were accessible for the lye. This shows that AlN at high temperatures grew not only on the Si(111), but also on other crystal Si-planes. Based on the connection between the density of terraces and the AlN remains and the polarity-selective etch results, we conclude that Me-polar AlN growth starts on facets other than (111).

To summarize the results in this section, the change of the Si/ SiO_x -terminated surface at high temperatures ($T_{\text{AlN}} > 930$ °C) is the cause for simultaneous N- and Me-polar growth. Predominant growth of N-polar AlN takes place on Si(111) surface, while Me-polar growth was observed on different Si-facets, exposed in situ at high temperatures. This prevents a local polarity control and therefore inhibits PSCG. Thus, all further experiments were conducted at $T_{\text{AlN}} = 930$ °C.

3.2. Polarity- and Site-Controlled 3D Growth

3.2.1. Influence of Surface Termination

Next we investigated the influence of the surface termination, by comparing samples A and B. The only difference between samples A and B is the oxygen plasma step prior to epitaxy, which was *not* conducted for sample A. Sample B did undergo plasma treatment (as for all other in this publication discussed samples). While the Si-surface of sample A showed a clear hydrophobic character, sample B exhibited hydrophilic surface properties. This leads to the conclusion, that the Si-surface is SiH_x terminated^[32,34] after the last HF-treatment and a transition to a SiO_x termination or layer occurred due to the oxygen plasma treatment.^[36,37] No melt-back etching of GaN could be observed and a constant reflectivity change during the AlN growth was monitored by in situ interferometry for both samples. Therefore, conform AlN growth over the whole wafer surface can be stated. For sample A neither Me- nor N-polar GaN seeds are detectable

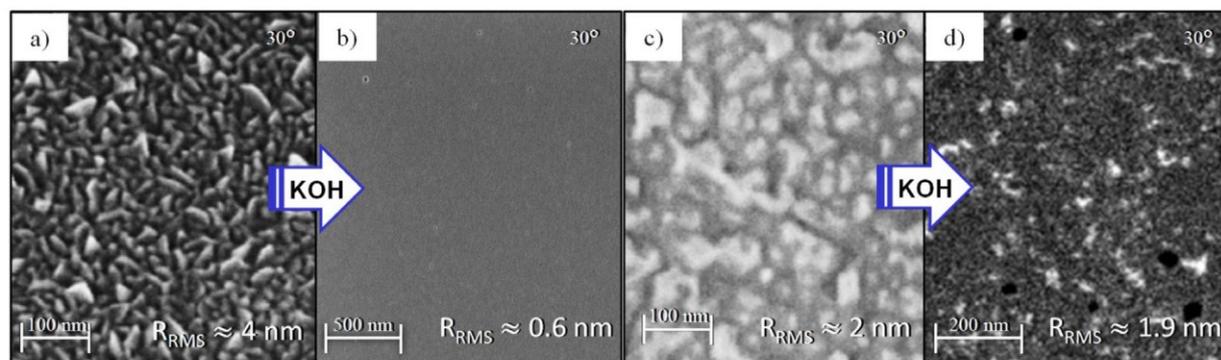


Figure 3. SEM images of AlN layers with the corresponding roughness values, before (a and c) and after (b and d) etching with KOH (aq.). a) Rice-like grain structure of AlN grown at 930 °C. b) Exposed Si-surface after etching of same AlN. c) Smoother island-like AlN grown at $T_{\text{AlN}} = 1075$ °C. d) Exposed Si-surface with a lot of remains on top (white) and deep-etched Si holes (black).

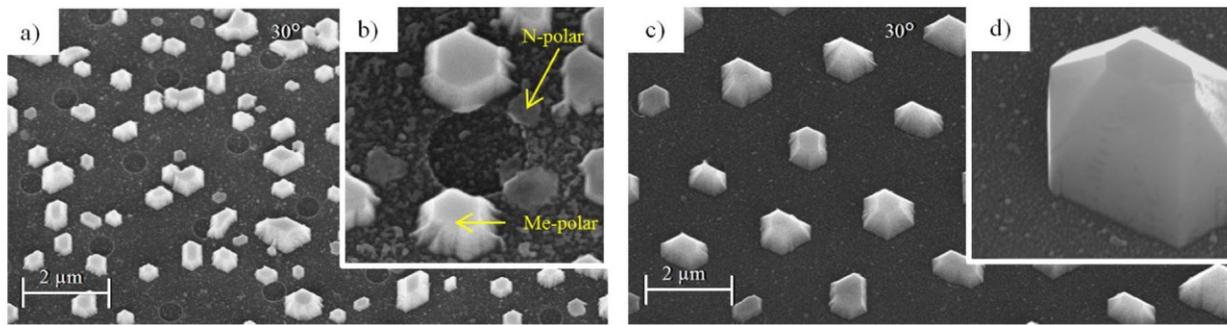


Figure 4. Tilted-SEM-images of sample A, without (a) and sample B, with (c) oxidized Si-surface by O_2 -plasma. b/d) SEM-image of same samples A/B, at higher magnifications.

on top or inside any of the etched sub- μm structures (**Figure 4a**). In fact, it seems like the GaN avoids the ex situ etched holes: 3D-GaN only grew in-between the sub- μm structures and not a single hole is covered by 3D-GaN. In the surrounding of the holes Me-polar as well as N-polar material grows side by side (**Figure 4b**). The density of the seeds significantly increased and the size of GaN islands decreased in comparison to sample B (**Figure 4c**). Apparently the injected growth materials were proportioned to a higher number of nucleation points and subsequent seeds in sample A than B. This splitting led to small seeds. Additionally, the surface surrounding the GaN islands of sample A is rough (**Figure 4b**); in contrast the surrounding of the holes of sample B is quite smooth (**Figure 4d**). The reason for this is also an increased density of nucleation points for sample A, resulting in the growth of small 3D-GaN ($<100\text{ nm}$) in-between the structures. Due to Ostwald ripening^[52,53] at the used MOVPE-parameters there is no seed visible for any nucleation point, but an increased layer roughness emerged. The dominant growth of Me-polar GaN is visible for both samples, which indicates that the chosen MOVPE parameters promoted Me-polar growth rather than N-polar growth. Site controlled growth of Me-polar GaN islands on top of the etched Si-holes could be achieved for sample B (**Figure 4c and d**), only. The above described results show the great influence of the oxygen plasma process on the epitaxy. We also observed an impact of the storage time even in N_2 -Box^[54] in-between the HF surface treatment and

the loading of the samples into the MOVPE-reactor. The storage time and ambient gas conditions, influences the surface termination of silicon wafers, most probably due to native oxidation. Thus, we consider a change in the surface termination as the reason for different epitaxial results.

To summarize, oxygen termination control is a key to realize PSCG and consequently all further samples were oxidized prior to the MOVPE. The corresponding growth results will be discussed in the next section. The above made insights and the mechanisms behind will be discussed further using a schematic model, presented in Section 4.

3.2.2. Small Area Growth

Under the elaborated optimized conditions ($T_{\text{AIN}} = 930^\circ\text{C}$, oxidized Si-surface) homogeneous and site-controlled growth of GaN seeds could be successfully achieved on top of the sub- μm structures over 2" wafer surface (e.g. **Figure 5a**). Almost no parasitic GaN growth in-between the etched structures took place. Small island structures grew, which are well aligned to the Si(111) surface proving epitaxial growth (**Figure 5b**). r-facets and c-facets are clearly visible on the truncated pyramid structures (**Figure 5c**), like it is expected for Me-polar 3D-GaN. The diameter of the island-footprint ($1.1\ \mu\text{m} \pm 200\ \text{nm}$) is larger than the etched hole-diameter (650 nm). With increasing growth time

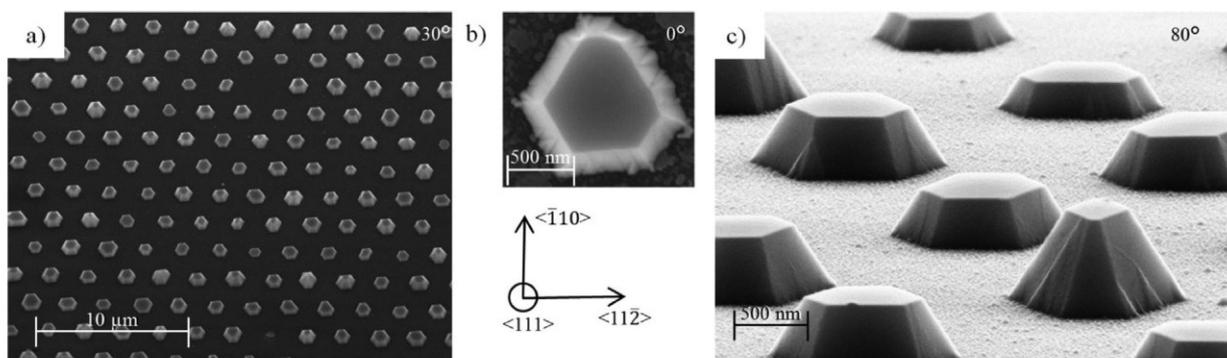


Figure 5. PSCG of 3D-GaN on sub- μm etched holes. a) Tilted SEM-image of one large area representing GaN growth result over 2" Si-wafer. b) SEM image showing the hexagonal structure, well aligned to the substrate. c) 80° -tilted SEM image of truncated GaN pyramids with no observable parasitic growth in-between.

the island increases toward the \vec{r} -direction until certain islands begin to fuse. The experiments showed that rod-like structures are not attainable with the used MOVPE growth parameters. However, this was expected since we used growth parameters which do not provide the suppression of lateral growth for Me-polar GaN. The growth parameters need to be adapted to the polarity and density of the seeds in future MOVPE runs to realize rod-shaped opto-electronical devices.^[28,55–60]

Our growth experiments showed that the GaN nucleation starts at the inner edge of the etched AlN-covered hole. Mostly 2–4 small GaN seeds (referred to as “inner seeds” in the following) start to increase in size toward the hole center. These inner seeds merge and become one seed, which firstly fills the whole hole and only then starts to grow around the edge of the hole toward the \vec{r} -direction as described above. The sooner the inner seeds merge, the faster the GaN grows at this position. This process is well known as Ostwald ripening.^[52,53] We assume that the size, the number, and the polarity of the inner seeds determine the Ostwald ripening process and therefore the size of the seeds or islands after growth. N-polar GaN seeds grow slower compared to their Me-polar counterparts, which influences the growth speed of the whole island-like structure. If this is the case, a reasonable number of islands with an N-polar part would be present. To gain information about the polarity the islands were etched by KOH (aq). In the SEM image presented in **Figure 6a**, a typical etched Me-polar island with c- and m-facets is displayed, which is an example for most of the islands (>90%). Contrary to this, mixed polarity can be observed for a minority of islands (**Figure 6b**). An N-polar part can be detected by visible r-facets after etching. This shows that a minority of islands exhibit an N-polar part. We assume that the real number of seeds exhibiting an N-polar part is much higher, since N-polar parts of the island can only be identified by etching, if no Me-polar intermediate layer separates the underlying N-polar part from the base. Thus, we assume that the varied sizes of islands can be explained by an inhomogeneous Ostwald ripening process, controlled by an inhomogeneous distribution of N- and Me-polar nucleation sites. The polarity of the GaN islands is determined by the AlN polarity. Therefore, the control of the AlN polarity is the key to achieve homogeneous PSCG with the method presented here. This assumption is further supported by the fact that the AlN layer in the surrounding of the etched GaN is completely removed after the KOH (aq.) treatment. Guo et al. reported on the very high etch selectivity of 900 between Me- and N-polar

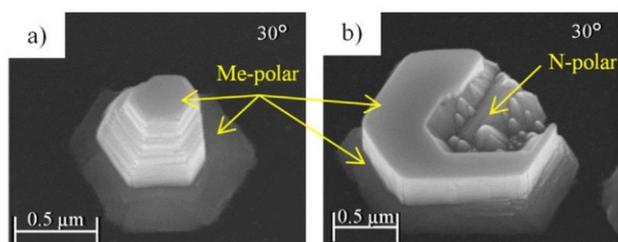


Figure 6. SEM images of two KOH (aq.)-etched truncated islands, surrounded by silicon. a) Only c- and m-facets of GaN are visible, indicating Me-polarity; b) again, c- and m-facets but also r-facets visible, indicating N-polarity on the right-hand side.

AlN,^[45] hence we can conclude that the AlN layer on the flat Si(111)-surface was to a high degree N-polar. This is in agreement with the AlN layers grown on unstructured Si(111)-samples in Section 3.1.

In summary, mask-less site-controlled growth can be achieved if Me-polar nucleation sites, surrounded by N-polar regions, are created. The Me-polar nucleation-sites can be realized by ex situ etching technologies. Since the Me-polar growth of GaN is dominant PSCG of Me-polar GaN islands could be established.

3.2.3. Large Area Growth

A spatially selective growth mode of GaN could be also achieved for structure sizes ranging from several μm to 1 mm. A typical example is shown in **Figure 7a–c**. GaN growth starts predominantly on top of etched structures. Unwanted growth in-between the structures occurs only, if the distance between etched structures is larger than $\approx 60 \mu\text{m}$. We assume that this effect is attributed to the limited Ga-adatom diffusion length of $\approx 30 \mu\text{m}$ for our growth conditions. The growth rate of GaN decreases with decreasing pitch of the etched structures. This suggests a limited material supply from the gas phase and competing incorporation mechanisms in-between GaN structures which are closer to each other than the Ga-adatom diffusion length. An epitaxial dependence between the Si surface and the GaN can also be observed (**Figure 7c**). The sides of the GaN layers are well aligned to the major flat of the Si(111) wafer. Continuous and straight r-facets with contact to the underlying AlN layer are visible, if the etched structure is well aligned parallel to the Si $\langle 11\bar{2} \rangle$ direction (parallel to the horizontal direction in **Figure 7c**) or to all other 60° symmetry directions which are perpendicular to the $\langle 111 \rangle$ direction. An angular misalignment of the etched structures to the Si substrate leads to steps in the r-facets, spatially inhomogeneous growth and several structural defects (**Figure 7d**). A parallel alignment of the structure to the $\langle 110 \rangle$ direction (parallel to the vertical direction in **Figure 7c**) results in a continuous change in-between tilted semi-polar planes. On top of well-aligned GaN structures pits with hexagonal borders to the flat c-facet and inner r-facets are observed (**Figure 7c**). To understand the general growth mechanism and to find the cause for these pits, the GaN growth time was reduced to 30 s in a second experiment (150 s standard). An SEM image of the achieved crystal growth is shown in **Figure 7e**. Two kinds of crystal seeds are observed, broader ($>0.5 \mu\text{m}$) and higher seeds with a visible r-facet and small very flat seeds. The r-facet is a sign for Me-polarity, thus we assume Me-polarity for the broader seeds. If we compare the 30 s growth with the 150 s we can conclude that the growth rate of the Me-polar seeds dominates and that the favorable growth direction is in \vec{r} -direction. N-polar crystals are overgrown by their Me-polar counterparts; Me-polar seeds begin to coalesce and form an island-like structure, with flat c-facets and surrounding semi-polar planes. The coalescence process resumes, thus leads to pits with inner semi-polar planes at the connections of the islands (e.g., **Figure 7c**). The coalescence would finally lead to a smooth Me-polar c-facet without any pits for longer growth durations (>150 s).

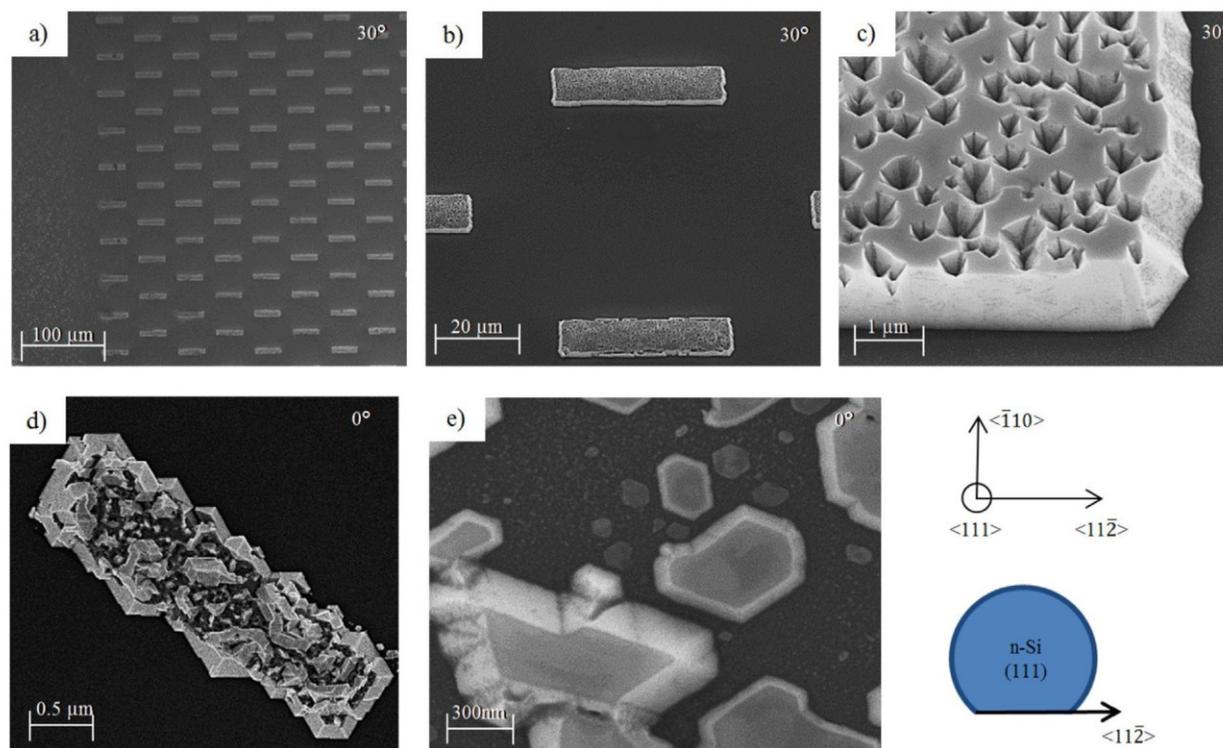


Figure 7. SEM images of selectively grown 3D-GaN. a)–c) GaN on top of AlN and structures, created by optical lithography, which are well aligned to $\langle 11\bar{2} \rangle$, in different magnifications; d) 3D-GaN on rectangular structure, turned 35° from the $\langle 11\bar{2} \rangle$ toward the $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ direction; e) Me- and N-polar GaN seeds inside one structure for a reduced growth time. All images are aligned to the major Si-flat as illustrated in the sketching.

4. Growth Model

We developed a schematic growth model explaining the PSCG (Figure 8). By etching Si different crystal facets are uncovered (Figure 8, step 1), exhibiting a different number of dangling bonds. The HF-treatment of the etched Si terminates these dangling bonds by SiH_x-hydride groups, namely monohydride (SiH), dihydride (SiH₂), and trihydride (SiH₃). The H-terminated Si(111) surface closely resembles the unreconstructed (111) face with every surface silicon atom bound to one hydrogen.^[30] Contrary, dihydride groups are observable on Si(100) planes. The different stability of the hydride modes might influence the oxidation of Si. Thus, the oxygen treatment creates a SiO_x termination or layer with different thicknesses and stoichiometric compositions of SiO_x depending on the crystal plane. To summarize, hydration by HF and subsequent oxidation by the plasma-process leads to different stable SiO_x termination, depending of the crystal facet (step 2). Influences of technological steps and surface roughness in the atomic scale result in a mixture of hydride modes after HF-etching.^[32] This might lead to distributed imperfections in the SiO_x resulting in an unstable SiO_x-termination on the (111)-facet. We took this into consideration in our growth model by adding an additional unstable and localized SiO_x-termination on top of the Si(111) surface (red-dotted circle in step 2). By heating up the samples in the MOVPE reactor desorption of SiO_x occurs. Our experiments showed that for $T_{\text{AlN}} = 930^\circ\text{C}$ the Si(111)-plane is unaffected,

indicating stable SiO_x on top, leading to N-polar AlN nucleation. Higher temperatures remove the protecting SiO_x from the Si(111) surface. Then, hydrogen may etch the Si(111) surface and exposes different facets, that lead to randomly distributed Me-polar growth (refer to Section 3.1). This way, higher AlN growth temperatures prohibit a spatial polarity-control and therefore PSCG has to be necessarily conducted at reduced temperatures. The SiO_x layer at ex situ exposed facets might not be as resistant to the hydrogen atmosphere at 930 °C as the SiO_x on the Si(111) surface. This leads to a position-dependent removal of SiO_x, depending on the crystal plane (step 3). Hence, AlN directly nucleates on one or more of the tilted planes ($\{110\}$, $\{001\}$, $\{11\bar{2}\}$ and other to (111)-tilted plane families) of the Si(111) substrate, resulting in Me-polar growth (step 4). The exact facet is subject to ongoing investigation. Contrary, N-polar AlN nucleates on the stable SiO_x on the Si(111) surface. Thus, the polarity of the AlN layer can be site-controlled by governing the structural change. In step 5, GaN growth starts. At the here used MOVPE growth parameters (low V/III, H₂-injection) GaN grows three-dimensional and Me-polar GaN dominates, because Me-polar GaN-seeds grow faster. The growth of larger seeds is further supported by Ostwald ripening. Consequently, the growth of smaller seeds stagnates and seeds inside of one etched structure begin to fuse. The favorable growth directions of Me-polar GaN are normal to the r-facets. Hence, N-polar GaN is laterally overgrown by its Me-polar counterpart and the Me-polar seeds finally form a truncated pyramid (step 6).

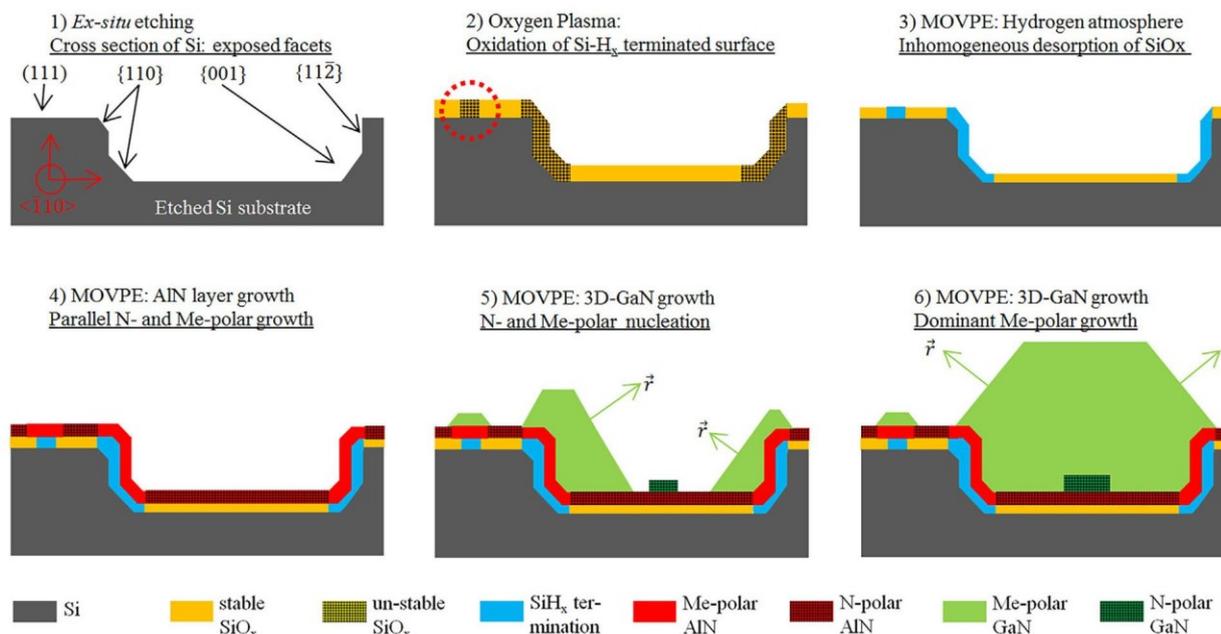


Figure 8. Developed schematic growth and surface termination model, representing the initial situation of Si after structuring (top, left) and the following steps leading to PSCG. While step 2 (middle of top row) corresponds to the ex situ oxygen plasma-treatment, steps 3–6 are linked to termination and crystal growth processes occurring in the MOVPE system.

5. Summary

A new method for polarity- and site-controlled growth of GaN on Si(111) was demonstrated by locally controlling the polarity of a thin (<20 nm) AlN intermediate layer. The mechanisms to control the polarity were investigated. N-polar growth of AlN can be realized by oxidizing the Si-(111) surface using an O₂-plasma treatment and under reduced growth temperatures of 930 °C. Under the same conditions site-controlled Me-polar growth occurs on etched structures in-between non-etched regions. The found parameters for polarity control of III/N grown by MOVPE on Si are showed for the first time (to the best of our knowledge), which enables a deeper understanding of the growth mechanisms. A growth model is presented, explaining the Me-polar growth by location-dependent stability of SiO_x on the different crystal facets. The growth of Me-polar GaN dominates on top of the Me-polar AlN and thus leads to PSCG. All GaN-crystals were well aligned to the Si substrate, which shows the epitaxial dependence of AlN/GaN to the Si-substrate. The applicability of the here presented method over a large variety of structure sizes was demonstrated.

GaN grown by PSCG can be used as the platform for the development of future 3D-opto-electronic devices on Si. The direct growth on Si paves the way to cost-effective electrical backside contact schemes and a direct integration of III/N in Si based technologies. PSCG is a simple means to control the polarity and the position of III/N-semiconductors. The site- and polarization selective 3D-growth provides access to selected crystal facets in order to profit from the very different surface termination and electric polarization fields of GaN.

Acknowledgments

We would like to thank Andreas Waag (TU Braunschweig) for supporting us with nanoimprint technology and the German Research Foundation (DFG) for their financial support within the research projects “Dynamics and Interactions of Semiconductor Nanowires for Optoelectronics” (FOR 1616).

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

AlN, GaN, metal organic vapor phase epitaxy, polarity, selective area epitaxy, silicon

Received: August 29, 2017

Revised: November 24, 2017

Published online:

- [1] J. Zúñiga-Pérez, V. Consonni, L. Lymparakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernández-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios, G. Feuillet, *Appl. Phys. Rev.* **2016**, *3*, 41303.
- [2] M. Bawedin, M. J. Uren, F. Udrea, *Solid-State Electron.* **2010**, *54*, 616.
- [3] J. Brown, R. Borges, E. Piner, A. Vescan, S. Singhal, R. Therrien, *Solid-State Electron.* **2002**, *46*, 1535.
- [4] P. Liu, K. Kakushima, H. Iwai, A. Nakajima, T. Makino, M. Ogura, S. Nishizawa, H. Ohashi, in: IEEE Workshop on Wide Bandgap

- Power Devices and Applications (WiPDA), Columbus, OH, USA, **2013**, pp. 155–158.
- [5] R. S. Pengelly, S. M. Wood, J. W. Milligan, S. T. Sheppard, W. L. Pribble, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **2012**, *60*, 1764.
- [6] A. Vogt, J. Hartmann, H. Zhou, M. S. Mohajerani, S. Fündling, B. Szafranski, H.-H. Wehmann, A. Waag, T. Voss, T. Schimpke, A. Avramescu, M. Strassburg, *J. Mater. Res.* **2017**, *32*, 2456.
- [7] R. Koester, D. Sager, W.-A. Quitsch, O. Pflingsten, A. Poloczek, S. Blumenthal, G. Keller, W. Prost, G. Bacher, F.-J. Tegude, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2318.
- [8] H. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S.-I. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, L797.
- [9] S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, V. N. Bessolov, B. K. Medvedev, V. K. Nevolin, K. A. Tcarik, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2008**, *17*, 1.
- [10] D. Zhu, D. J. Wallis, C. J. Humphreys, *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76*, 106501.
- [11] H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *J. Cryst. Growth* **1998**, *189–190*, 178.
- [12] K. Werner, A. Beyer, J. O. Oelerich, S. D. Baranovskii, W. Stolz, K. Volz, *J. Cryst. Growth* **2014**, *405*, 102.
- [13] A. Dadgar, A. Strittmatter, J. Bläsing, M. Poschenrieder, O. Contreras, P. Veit, T. Riemann, F. Bertram, A. Reiher, A. Krtschil, A. Diez, T. Hempel, T. Finger, A. Kasic, M. Schubert, D. Bimberg, F. A. Ponce, J. Christen, A. Krost, *Phys. Status Solidi C* **2003**, *0*, 1583.
- [14] S. Latat, M.-I. Richard, M. Dupraz, M. Gailhanou, G. Beutier, M. Verdier, F. Mastropietro, T. W. Cornelius, T. U. Schüllli, J. Eymery, O. Thomas, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9210.
- [15] L. T. Romano, J. E. Northrup, M. A. O'Keefe, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2394.
- [16] P. Ruterana, *J. Alloys Compd.* **2005**, *401*, 199.
- [17] A. M. Sánchez, F. J. Pacheco, S. I. Molina, R. Garcia, P. Ruterana, M. A. Sánchez-García, E. Calleja, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2688.
- [18] N. Grandjean, A. Dussaigne, S. Pezzagna, P. Vennéguès, *J. Cryst. Growth* **2003**, *251*, 460.
- [19] S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, J. Massies, *J. Cryst. Growth* **2004**, *269*, 249.
- [20] M. D. Brubaker, S. M. Duff, T. E. Harvey, P. T. Blanchard, A. Roshko, A. W. Sanders, N. A. Sanford, K. A. Bertness, *Cryst. Growth Design* **2016**, *16*, 596.
- [21] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, J. Eymery, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 151909.
- [22] S. F. Li, S. Fuending, X. Wang, S. Merzsch, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, H.-H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, M. Strassburg, *Cryst. Growth Design* **2011**, *11*, 1573.
- [23] X. J. Chen, J. S. Hwang, G. Perillat-Merceroz, S. Landis, B. Martin, D. Le Si, Dang, J. Eymery, C. Durand, *J. Cryst. Growth* **2011**, *322*, 15.
- [24] P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, D. Lefebvre, S. Chenot, J. Zúñiga-Pérez, *Phys. Status Solidi B* **2015**, *252*, 1096.
- [25] K. Hiramatsu, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 6961.
- [26] M. Musolino, A. Tahraoui, S. Fernandez-Garrido, O. Brandt, A. Trampert, L. Geelhaar, H. Riechert, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 85605.
- [27] J. Song, G. Yuan, K. Xiong, B. Leung, J. Han, *Cryst. Growth Design* **2014**, *14*, 2510.
- [28] X. Wang, J. Hartmann, M. Mandl, M. Sadat, Mohajerani, H.-H. Wehmann, M. Strassburg, A. Waag, *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 163104.
- [29] S. Ciampi, J. B. Harper, J. J. Gooding, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2158.
- [30] D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2002**, *2*, 23.
- [31] D. J. Michalak, S. R. Amy, D. Aureau, M. Dai, A. Estève, Y. J. Chabal, *Nature Mater.* **2010**, *9*, 266.
- [32] K. A. Perrine, A. V. Teplyakov, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3256.
- [33] S. Watanabe, *Surf. Sci.* **1995**, *341*, 304.
- [34] Y. Morita, K. Miki, H. Tokumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, 3570.
- [35] M. Niwano, *Surf. Sci.* **1999**, *427–429*, 199.
- [36] E. D. Atanasova, K. I. Kirov, E. I. Kantardjeva, *Phys. Status Solidi A* **1981**, *64*, 73.
- [37] D. W. Hess, *IBM J. Res. Dev.* **1999**, *43*, 127.
- [38] T.-a. Miura, M. Niwano, D. Shoji, N. Miyamoto, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 4373.
- [39] H. Döscher, S. Brückner, A. Dobrich, C. Höhn, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, *J. Cryst. Growth* **2011**, *315*, 10.
- [40] H. Döscher, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 574.
- [41] M. Mayasumi, M. Imai, S. Nakahara, K. Inoue, H. Habuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 6556.
- [42] W. Zhao, M. Steidl, A. Paszuk, S. Brückner, A. Dobrich, O. Supplie, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *392*, 1043.
- [43] A. Kelly, K. M. Knowles, *Crystallography and Crystal Defects*. Wiley, Chichester, UK **2012**.
- [44] D. Eom, J. Kim, K. Lee, M. Jeon, C. Heo, J. Pyeon, O. Nam, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 5144.
- [45] W. Guo, J. Xie, C. Akouala, S. Mita, A. Rice, J. Tweedie, I. Bryan, R. Collazo, Z. Sitar, *J. Cryst. Growth* **2013**, *366*, 20.
- [46] D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki, Y. Fukuda, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4219.
- [47] J. Song, J. Han, *Materials* **2017**, *10*, 252.
- [48] A. Ishizaka, Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *133*, 666.
- [49] T. Yamazaki, N. Miyata, T. Aoyama, T. Ito, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1175.
- [50] Y. Wei, L. Li, I. S. T. Tsong, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1818.
- [51] Y. Feng, H. Wei, S. Yang, Z. Chen, L. Wang, S. Kong, G. Zhao, X. Liu, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6416.
- [52] W. Z. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495.
- [53] C. Tessarek, M. Bashouti, M. Heilmann, C. Dieker, I. Knoke, E. Spiecker, S. Christiansen, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 144304.
- [54] J. Holovsky, S. de Wolf, P. Jiříček, C. Ballif, *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, *86*, 73108.
- [55] S.-Y. Bae, B. O. Jung, K. Lekhal, S. Y. Kim, J. Y. Lee, D.-S. Lee, M. Deki, Y. Honda, H. Amano, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 1505.
- [56] K. Choi, M. Arita, Y. Arakawa, *J. Cryst. Growth* **2012**, *357*, 58.
- [57] S. Figge, T. Aschenbrenner, C. Kruse, G. Kunert, M. Schowalter, A. Rosenauer, D. Hommel, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 25603.
- [58] J. Hartmann, F. Steib, H. Zhou, J. Ledig, S. Fündling, F. Albrecht, T. Schimpke, A. Avramescu, T. Varghese, H.-H. Wehmann, M. Straßburg, H.-J. Lugauer, A. Waag, *Cryst. Growth Design* **2016**, *16*, 1458.
- [59] J. Hartmann, X. Wang, H. Schuhmann, W. Dziony, L. Caccamo, J. Ledig, M. S. Mohajerani, T. Schimpke, M. Bähr, G. Lilienkamp, W. Daum, M. Seibt, M. Straßburg, H.-H. Wehmann, A. Waag, *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212*, 2830.
- [60] M. S. Mohajerani, M. Müller, J. Hartmann, H. Zhou, H.-H. Wehmann, P. Veit, F. Bertram, J. Christen, A. Waag, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55*, 05FJ09.

5.1.3 Mask-less MOVPE of arrayed n-GaN nanowires on site- and polarity-controlled AlN/Si templates

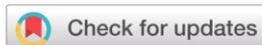
C. Blumberg, F. Wefers, F.-J. Tegude, N. Weimann, and W. Prost
 CrystEngComm, 2019, 101, 2211 (DOI: [10.1039/C9CE01151J](https://doi.org/10.1039/C9CE01151J)).

In dieser Publikation wurde die selbst entwickelte selektive Epitaxie Methode, PSCG, genutzt um n-dotierte GaN Drähte ($h \approx 4,5 \mu\text{m}$) auf leitfähigen AlN/Si-Templaten zu wachsen.

Im ersten Schritt wurden dabei Ga-polare pyramidale Inseln periodisch strukturiert auf Si/AlN-Templaten gewachsen. Dabei wurde das Wachstum der Inseln durch Anpassung der Ga-Adatomdiffusionslänge über die Temperatur und den NH_3 -Fluss dahingehend optimiert, dass die Inseln unabhängig von ihren Nachbarinseln wachsen. Damit konnten (fast) gleichgroße GaN-Inseln pro Wachstumsposition generiert und somit homogene SAE erreicht werden. Interessant ist auch, dass ein Zusammenhang zwischen dem *in situ* Interferometersignal und der Homogenität der 3D-Epitaxie, beobachtet werden konnte. Dieser in der Publikation zum ersten Mal beschriebene und erläuterte Effekt hilft sehr bei der Optimierung des Wachstums, da so eine bessere Interpretation und Überwachung des Wachstums möglich ist.

Die homogen gewachsenen Inseln dienen als Startpunkt für das anschließende ND Wachstum. Hierzu wurde eine Anpassung der Wachstumsrichtung, durch Anpassung der Wachstumskinetik der einzelnen Facetten, vollzogen. Zunächst wurde das laterale Wachstum in \vec{m} -Richtung limitiert, welches durch die Bildung einer *in situ* SiN_x -Schicht gelang. Damit sich nicht überall SiN_x bildet und das komplette ND-Wachstum zum Erliegen kommt, muss es eine Balance zwischen der SiN_x -Passivierung und dem lokalen vertikalem (*r*-planarem) GaN-Wachstum geben. Entscheidende Parameter zum Erreichen dieser Balance, waren das Si/Ga-Verhältnis und das V/III-Verhältnis. Dieses wird in der Publikation anhand eines Modells (Fig. 10) detailliert erläutert. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Trägergase die vertikalen Wachstumsraten der Ga-polaren ND und des parasitären N-polaren GaNs unterschiedlich beeinflussen. Durch diese Ergebnisse konnte gezielt das Ga-polare ND-Wachstum gefördert werden, bei gleichzeitiger Unterdrückung von parasitärem N-polarem Wachstum. Somit gelang zum ersten Mal die SAE von ND auf Si-Templaten, ohne die sonst übliche Maskierung des Substrates durch dielektrische Schichten.

Durch die erhöhte morphologische Homogenität der GaN-Inseln und das kontrollierte vertikale ND-Wachstum konnte ein weiterer wichtiger Schritt in Richtung ND-LED auf leitfähigem Si erfolgreich vollzogen werden.



Cite this: DOI: 10.1039/c9ce01151j

Mask-less MOVPE of arrayed n-GaN nanowires on site- and polarity-controlled AlN/Si templates†

C. Blumberg, * F. Wefers, F.-J. Tegude,  N. Weimann  and W. Prost 

We present a novel approach to attain Ga-polar n-GaN nanowires on n-Si(111)/AlN templates, by site- and polarity-controlled metal organic vapor phase epitaxy. A three-stage process is developed to (i) form equally-sized Ga-polar GaN islands, (ii) change the growth direction towards the vertical direction and finally, to (iii) obtain continuous nanowire epitaxy. Homogeneous islands are achieved by minimizing parasitic nucleation and adjusting the adatom diffusion length to the used nanoimprint pattern. The influence of the carrier gas composition on the polarity is studied, achieving pure Ga-polarity by mostly using nitrogen carrier gas. Enhancing the Si/Ga-ratio leads to an amplification of the vertical growth, but also to a reduced number of NWs. 100% growth is attained by a height dependent V/III-ratio adjustment. The results are supported by a qualitative model, explaining how suppression of multi-pod, parasitic and inhomogeneous crystallization can be realized by trading off *in situ* SiN_x passivation and localized GaN growth.

Received 24th July 2019,
Accepted 12th November 2019

DOI: 10.1039/c9ce01151j

rsc.li/crystengcomm

Introduction

Gallium nitride (GaN) and its ternary alloys indium- and aluminum-gallium-nitride (InGaN, AlGaN) are the basic semiconductor materials for light emitting diodes (LED)^{1,2} and are widely used for radio frequency (RF) and power switching transistors.³ These devices commonly consist of 2-dimensional structured semiconductor layers on non-native substrates such as silicon (Si), sapphire or silicon carbide. Caused by lattice mismatch, defects arise at the interface between the nitride semiconductors and the substrate, leading to reduced crystal quality, degrading device performance.^{4,5} Moreover, the layers are stacked towards the \vec{z} -direction ([0001]) of the wurtzite crystal structure, where internal spontaneous and piezo electric fields are present. These internal fields can be used for the band-engineering of field effect transistors,³ but degrade the performance of nitride-based LEDs: the internal fields lead to a separation of electrons and holes, thus reducing the recombination rate, which finally leads to reduced efficiency and excessive charge carrier lifetime.⁶ The phenomenon is well known as quantum-confined Stark Effect (QCSE). One promising way to overcome the QCSE is to epitaxially grow layers on crystal planes, where no internal electric fields are present. Shell planes of in \vec{z} -direction grown GaN nanowires (NW) provide such surfaces (*m*- or *a*-planes) and are therefore a possible

way for the suppression of the QCSE.⁷ Based on this consideration, NW core-shell structures were developed showing high-speed switching of the electro luminescence.^{8,9} Possible applications of such high-speed switching LEDs, would be light-fidelity (Li-Fi),¹⁰ *i.e.* visible light communication in free space, or the transmission of light in polymer optical fibers at their minimum loss wavelength of around 570 nm.^{11,12} Moreover, the small footprint of NWs enables a reduction of the defect density by the termination of defects at a sidewall facet,^{13,14} further supporting the use of nano- or micro-sized wires for LED application.

Although, electrical operation of a NW device with a high density of NWs (>1000 NWs mm⁻³) has been demonstrated,¹⁵ the operation is still difficult, especially if core-shell structures shall be realized. Each NW is the base for a NW core-shell LED (n-GaN, quantum-wells, quantum-barriers and p-GaN). Inhomogeneities between these NW LEDs lead to different resistances per NW LED and thus, a parallel current injection leads to dissimilar voltage drop per NW, known as the filament effect.¹⁶ To overcome this issue homogeneous NW growth is obligatory. This is commonly realized by selective area epitaxy (SAE) with dielectric^{17–23} (such as SiO_x or SiN_x) or metallic masks.^{24,25}

A further challenge of NW based devices is the manufacturing of electrical contacts to the 3-dimensional structure. The use of a conductive substrate enables backside-contact schemes, which minimize the technological effort. n-Type Si as a substrate material would be ideal, since it exhibits a high thermal and electrical conductivity, its availability in large wafer sizes, and its low costs. The (111) substrate orientation is needed for GaN NWs growing in the

University of Duisburg-Essen, Dept. Components for High Frequency Electronics, Faculty of Engineering, and CENIDE, Duisburg, Germany.

E-mail: christian.blumberg@uni-due.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9ce01151j

\vec{c} -direction. However, the polar III/N wurtzite lattice may grow on the non-polar Si in both polarities: $+c$, metal-polar (Me-polar) or $-c$, nitrogen polar (N-polar).²⁶ The polarity strongly influences the growth kinetics; thus, polarity control is necessary. Recently, we were able to establish a new approach to realize SAE on Si, by polarity- and site-controlled growth of micro-sized GaN islands²⁷ using metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE). Thus, the non-polar surface of Si enables us to attain SAE on conductive Si, without using any mask.

In this paper we present a novel approach to grow polarity- and site-controlled n-GaN NWs on conductive n-Si-AlN templates. This gives rise to the opportunity to realize homogeneously grown and easily contactable future NW based devices by the most common GaN growth technique MOVPE. Similar growth control was previously shown by molecular beam epitaxy,²⁸ only. The presented approach combines the advantages of SAE such as homogeneity by spatial ordering and self-catalytic growth^{29–32} (one epitaxy, less contamination from process residues). However, since there is no mask material between the NWs, the adaption of common SAE-methods is not possible. There the mask acts as an anti-surfactant, leading to a strong suppression of crystal growth on the mask surface. In our mask-less approach, a stricter growth control and deeper understanding of the polarity-dependent growth rate and *in situ* passivation mechanisms are necessary. Therefore, it is crucial (i) to control the crystal morphology of the GaN attaining homogenous grown NWs, (ii) to prevent parasitic growth between the wires and (iii) to elaborate an adequate model to predict the impact of process parameters. By determining the critical parameters (growth temperature, carrier gas ratio, Si/Ga-ratio and ammonia flow), depending on the growth progress, we were able to achieve more than 4 μm long Ga-polar NWs on Si. The growth results are explained by a qualitative model. This shall pave the way to the development of 3D-LEDs, directly established on Si, since controlled homogeneous shell growth on an NW-array can only be achieved on uniform NWs.

Experimental section

2.1 Lithography and surface termination

Small hexagonally arranged pillar stumps with a diameter of 500 nm, a pitch of 2.5 μm and a height of approx. 110 nm were etched out of a 2" As-doped Si (111) wafer ($\rho_n = 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) by nanoimprint lithography and Chlorine-based reactive ion etching. The so structured Si-surfaces of all samples were oxidized by HF (aq.) and a following oxygen plasma treatment. All detailed technological steps and the necessity of oxygen surface termination to achieve SAE are explained elsewhere.²⁷

2.2 MOVPE

For the MOVPE of AlN and GaN an AIXTRON 3 \times 2" close-coupled-showerhead (CCS) reactor equipped with trimethylaluminum (TMAI), -gallium (TMGa) and ammonia

(NH_3) was used. Prior to GaN epitaxy, a H_2 -bake was conducted, and a 20 nm thick conformal AlN layer was grown on top of the Si-surface. Using the parameters of our former publication,²⁷ this leads to predominately N-polar AlN on top of the Si(111) surface and Me-polar AlN at the lateral surface of the Si pillars. This is the requirement for the following polarity- and site-controlled growth of GaN. The Me-polar GaN agglomerates on the Me-AlN and forms small seeds (<100 nm), which extend towards the r -direction during epitaxy. Eventually, this leads to a merging of the seeds to one Me-polar GaN island per Si-pillar stump. A detailed process explanation can also be found elsewhere.²⁷ However, the size and the growth rate per GaN-island varied, thereby preventing the use of the mask-less method to attain NW growth. Thus, further optimization and a deeper understanding of the mask-less and polarity- and site-controlled growth is necessary.

Two experimental series were carried out to achieve homogeneous Me-polar GaN NW growth. *Series A* focuses on controlling the homogeneity of parallel grown 3D-GaN structures by adjusting the temperature-dependent adatom diffusion^{21,33} and suppressing mutual influence during the GaN nucleation by mass-transport limitation.^{19,33–35} In *series B* the morphology of 3D-grown GaN is changed towards higher aspect ratios, realizing 4 μm high NWs. This was achieved by changing the growth parameters, consequently adjusting (again) the adatom migration, the mass-transport limitation, the facet- and polarity-dependent hydrogen passivation^{36–38} and the SiN_x passivation.^{39–41} The experimental details for each series will be explained in the following two paragraphs.

Series A: SAE of n-doped GaN was attained by simultaneously introducing TMGa ($Q_{\text{TMGa}} = 72.8 \mu\text{mol min}^{-1}$), silane (Si/Ga-ratio = 1.47%) and NH_3 into the reactor at a pressure of 800 mbar. In the first step, three different growth temperatures (samples A1–A3) were set. Secondly, the NH_3 flow was reduced (A4 and A5). The values are presented in Table 1.

Series B: the optimized parameters of series A, which resulted in the highest homogeneity, were adapted for the first 70 s of GaN growth ($Q_{\text{NH}_3} = 0.3 \text{ mmol min}^{-1}$, $T = 870 \text{ }^\circ\text{C}$). This nucleation and agglomeration step will be referred to as "island" growth below, since small ($d < 800 \text{ nm}$) hexagonal pyramids were established in this step. After the island growth the reactor conditions were varied to realize NW growth. Optimized homogeneity and morphology were achieved in a parameter-by-parameter design of experiment (ref. Table 2).

Table 1 Overview of samples of series A used to achieve homogeneous GaN island growth

Samples	$T_{\text{island}} [^\circ\text{C}]$	NH_3 flow [mmol min ⁻¹]	Island growth [min]
A1, A2, A3	900, 870, 840	2.6	5 and 60, 20, 5
A4, A5	870	0.7, 0.3	5

Table 2 Overview of samples of series B used to optimize the NW growth

Samples	T_{NW} [°C]	$\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2 + \text{N}_2}$ [%]	$\frac{\text{Si}}{\text{Ga}}$ [‰]	NH ₃ flow [mmol min ⁻¹]	NW growth [s]
B1, A2, B2	830, 870, 930	18	1.47	0.7	1140
B3, B4, B5, B6	830	1.6, 8, 70, 100	1.47	0.7	540
B7, B8, B9, B10	830	1.6	2.6, 4.1, 5.2, 7.2	0.7	540
B11,	830	1.6	5.2	0.7 (0 s) and 1.6 (540 s),	
B12,				0.7 (10 s) and 1.6 (530 s),	
B13,				0.7 (30 s) and 1.6 (510 s),	
B14				0.7 (180 s) and 1.6 (360 s)	
B15,	830	1.6	5.2	0.7 (10 s) and 1.6 (1140 s),	
B16				0.7 (10 s) and 1.6 (1800 s)	

First, the temperature was changed (samples B1, B2), all other parameters were maintained constant. Second, the optimal temperature of 830 °C were adopted and the carrier gas ratio ($\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{N}_2)$) was adjusted for samples B3, B4, B5 and B6. A growth under pure nitrogen was not possible, since the silane gas was diluted in hydrogen. Third, nearly pure nitrogen as carrier gas was chosen and the Si/Ga-ratio was increased from 2.6‰ (B7) to 7.2‰ (B10) by shifting the TMGa flow and keeping the silane injection constant (288 nmol min⁻¹). For the fourth experimental row a Si/Ga-ratio of 5.2‰ was chosen and the NH₃ flow was immediately increased to 1.6 mmol min⁻¹ (sample B11) or after a delay between 10 s (B12) and 180 s (B14). Finally, optimized parameters of sample B12 were chosen, only the NW growth durations were extended to 19 min (B15) and 30 min (B16).

2.3 Characterization and polarity determination

The surface temperature and the change of the surface reflectivity are monitored by *in situ* pyrometry and interferometry, respectively. The latter method allows an *in situ* distinction between structured and random growth, since the decrease of the intensity of the reflected 633 nm laser signal is less in the case of structured growth. In addition, the intensity is oscillating during structured growth. Further information on the use of an interferometer for qualitative analysis of growth homogeneity and the amount of parasitic growth can be found in the ESI†. Manual mounting of samples into the reactor chamber leads always to a small deviation of the reflected laser signal ($\pm 5\%$). To compensate this influence and to generate more comparable data, all interferometer curves are normalized with respect to the reflection values prior to the GaN epitaxy.

Ex situ examination of the samples was conducted by scanning-electron microscopy (SEM, LEO GEMINI 1530 and JEOL JSM-T330).

To determine the polarity of GaN, potassium hydroxide (KOH (aq.)) was used. The etch rates of the lye are polarity- and facet-dependent.^{42–46} The *c*- and *m*-facets of Me-polar GaN and AlN are very stable in contrast to the *c*-facet of N-polar III/N-semiconductors; therefore, a determination of the polarity by characterizing the morphology of etched structures is possible. In our experiments 2 M KOH (aq.) at 50 °C for 5 min was used.

Results and discussion

Two experimental series were conducted to obtain SAE of equally sized and position-controlled 3D-GaN islands (*series A*) and NW growth on top of them (*series B*).

3.1 Series A

After 5 min growth, SAE of 3D-GaN could be ascertained for sample A1 (Fig. 1a and inset). The 3D-GaN surface consists of 6 *m*-planes and 6 *r*-planes, surrounded by a reduced amount of smaller (<100 nm) parasitic GaN seeds. A certain inhomogeneity in-between the 3D-GaN can also be determined. However, all structures are almost of the same size.

In contrast, extending the growth duration to 60 min leads to the formation of a reduced number of very large structures (>16 μm high, 2–5 μm thick) on top of some smaller structures (Fig. 1b). The size of the remaining small structures is nearly equal after 5 and 60 min. Thus, we can conclude that homogeneous growth took place within the initial 5 min and inhomogeneous growth appears afterwards. To study the dynamics of growth in more detail the reflectivity of the *in situ* interferometer is analyzed (for more information about the dependence between the interferometer data and 3D growth, refer to ESI†). For sample A1 ($T = 900$ °C) two oscillations are visible (Fig. 2a) within the initial 5 min, followed by an asymptotic decay of the reflectivity. Based on the observations made by SEM and the *in situ* interferometer, we conclude that reflectivity oscillations are caused by homogenous SAE growth while an asymptotic decay is attributed to the inhomogeneous growth of some structures. For sample A2 four oscillations are detectable, until a more pronounced asymptotic decrease starts at approx. 11 min. The amplitude of the first two oscillations of A2 is stronger than in the case of A1. Moreover, the reflectivity decrease is 43% of A2 vs. 34% of A1 within the first 5 min. The contrast between the reflectivity curves indicates that a temperature reduction of 30 °C (A2) results in a time-extended and equal growth mode. This can be confirmed by comparing the SEM images of sample A1 and A2. First, no large elongated structures are detectable on the whole surface, even after 20 min of growth of A2 (Fig. 2b). Second, GaN was only grown ordered on the Me-

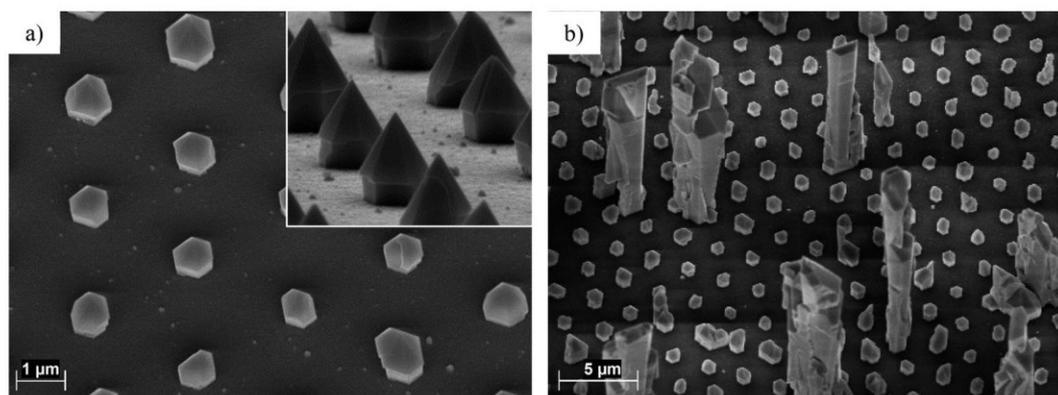


Fig. 1 Influence of growth duration at $T = 900\text{ °C}$ after 5 min (a) and 60 min (b) of growth of sample A1. The inset of a) shows an 80° -tilted SEM image, while a) and b) are 30° -tilted.

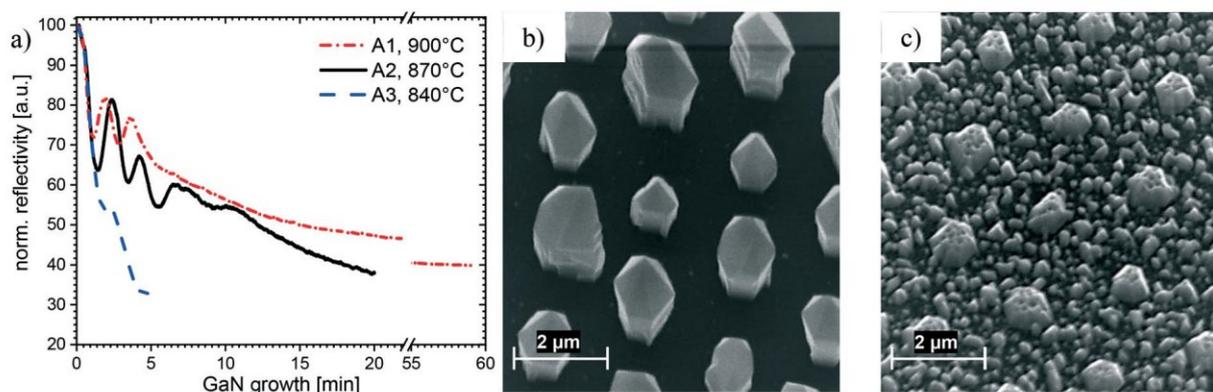


Fig. 2 Influence of the growth temperature on the GaN nucleation. a) Reflected interferometer intensity during GaN growth for sample A1, A2 and A3. 30° -tilted SEM images of sample A2 after 20 min growth (b) and A3 after 5 min growth (c).

polar AlN. Third, the average size of the structures of A2 is larger than the case of A1.

A further reduction to 840 °C (sample A3) resulted in no improvement. Randomly nucleated smaller GaN ($d < 150\text{ nm}$) structures surrounding SAE-GaN can be detected by SEM after 5 min of growth (Fig. 2c). The parasitic growth starts immediately after the injection of the precursor gases into the reactor, which can be stated by a direct strong 2-step decrease of the reflectivity (Fig. 2a, A3). The decrease of the curve is caused by the appearance of the additional small GaN structures. Only the small plateau at approx. 2 min may have been caused by the growth on the SAE positions. The result might be explained by a reduction of the adatom diffusion length at reduced temperatures. At 840 °C the length has decreased to such an extent that not all adatoms reach the SAE positions, consequently strong parasitic growth between them takes place.

The interferometer data suggest that the growth at 870 °C leads to the highest homogeneity. Furthermore, it is evident that inhomogeneous growth must be avoided right from the start, since any inhomogeneity between the SAE-3D-GaN leads to enhanced growth rates of larger structures, resulting in continued growth of only a reduced number of large GaN structures. Thus, equally sized GaN islands on the SAE-positions need to be attained within the first seconds

(<50 s). This was attained at a temperature of 870 °C , at which we assume an optimal adjustment of the adatom diffusion length to half of the used nanoimprint pattern pitch minus the Si pillar diameter ($(2.5-0.5)\text{ μm}/2 = 1\text{ μm}$).

In the next step, we fixed the temperature at 870 °C for samples A4 and A5 and reduced the NH_3 flow. Thus, we decreased the V/III-ratio from 35 (A2) to 9.6 (A4) and 4.1 (A5) and therefore limited the GaN growth further. Fig. 3a shows the *in situ* interferometer data of the three samples with varied NH_3 supply. The reflectivity-decrease and the number of oscillations is rising with increasing NH_3 flow. Interestingly, the first detectable oscillation maxima for all three samples occurred at 35 s (marked with a red dashed line in Fig. 3a). This indicates similar growth rate on the SAE-positions for the three comparable samples. The different intensity reductions are attributed to an increased amount of parasitic growth at higher NH_3 flows. In fact, a minimum of parasitic growth and the highest homogeneity of islands could be achieved for sample A5 (Fig. 3b), grown at the smallest V/III-ratio. Therefore, the growth conditions of sample A5 were used for the GaN nucleation of all in the following discussed B samples.

The reason for the parasitic growth at higher NH_3 flow may be explained as follows: Ga-adatoms are less mobile and

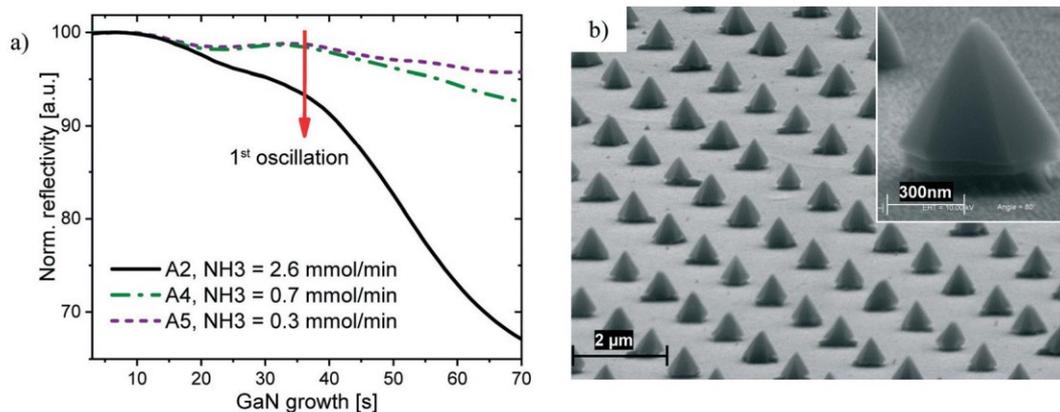


Fig. 3 Influence of NH₃-flow during the GaN nucleation. a) Reflectivity during GaN growth for sample A2, A4 and A5. The red-dashed line marks the first oscillation. b) Sample A5, with a magnification of one GaN island in the inset (both 80°-tilted images).

are more probably bound at a high NH₃ flux, which leads to randomly distributed GaN nucleation seeds of a size comparable to the seeds at the SAE positions. This reduces the singular accumulation on the Me-polar AlN, and ultimately leads to an inhomogeneous growth of SAE-GaN. At minimal NH₃ flow (sample A5), the growth of GaN on the SAE positions is dominant, caused by an increased mobility of the adatoms, the accessible Me-polar AlN surface and the polarity adaption of the nucleating GaN. Thus established Me-polar GaN structures expand faster, resulting in larger GaN agglomerates at the SAE positions. These agglomerates attract Ga-adatoms that impinge nearby, suppressing parasitic nucleation around the SAE positions by Ostwald ripening.⁴⁷

3.2 Series B

The series A samples established the growth conditions for homogeneous nucleation and GaN islands growth towards the \vec{z} -directions. These conditions were kept for the first 70 s of GaN island growth, prior to the steps discussed in series B. Therefore, homogeneous Me-polar islands have been grown at the SAE positions, prior to any change conducted in series B. These islands cover the N-polar AlN above the Si pillars. The series B is devoted to achieve conditions for

homogeneous vertical growth towards the \vec{z} -direction forming a uniform NW array.

Parameter one: temperature. Fig. 4a–c show the SEM images of the samples B1, A2 and B2, grown at reduced (830 °C), constant (870 °C) and elevated temperature (930 °C), compared to the island growth conditions. Two trends are observable with increasing temperature. The size of the SAE-GaN structures decreases and the size-difference between the structures increases. These trends can quantitatively be expressed by a reduction of the average diameter (d) from 1.42 μm (B1), over 1.17 μm (A2) up to 1.03 μm (B2) and an enlargement of the standard deviation (σ_d) from 0.13 μm (B1), over 0.17 μm (A2) up to 0.33 μm (B2). Furthermore, *in situ* interferometer measurements showed that homogeneous growth of all structures took place for increased time periods at reduced temperature. This was obvious by time extended oscillations at reduced growth temperature. The last oscillation maxima were visible after approx. 11 min, 9 min and 4 min NW growth for sample B1 (930 °C), A2 (870 °C) and B2 (830 °C). Therefore, it can be concluded that homogeneous enlargement of all SAE-structures is promoted at lower growth temperature which causes the diameter increase. Based on the SEM and interferometer results, homogeneous growth is facilitated at lower temperature.

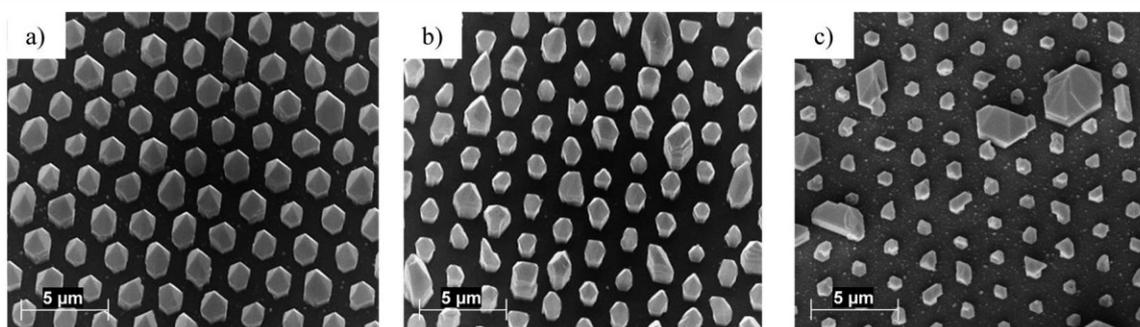


Fig. 4 Influence of reduced (a, B1, 830 °C), constant (b, A2, 870 °C) and increased (c, B2, 930 °C) NW growth temperature on the morphology and on the homogeneity (30°-tilted SEM images).

It should also be pointed out that nearly no parasitic growth was observed for sample B1. In contrast, strong parasitic growth was visible for sample A3. The only difference between the samples is the temperature during the initial island growth (830 °C for A3 vs. 870 °C for B1). Apparently, a two-step growth with islands grown at 870 °C followed by NW growth at 830 °C is necessary to achieve SAE. We attribute this behavior to an attraction of Ga-adatoms towards already existing GaN islands caused by Ostwald ripening.⁴⁷ Thus, parasitic growth between the islands is suppressed and homogeneous SAE can be attained.

Parameter two: carrier gas. Four samples (B3, B4, B5 and B6) with increasing carrier gas compositions were grown to transform the morphology of the SAE-GaN to a “NW shape”, yielding higher aspect ratios and straight sidewalls. For sample B3 (minimum H₂ flow) hexagonal pyramids on top of hexagonal cylinders with a total height of $h = 1.16 \mu\text{m}$ ($\sigma_h = 0.15 \mu\text{m}$) and a diameter of $d = 0.78 \mu\text{m}$ ($\sigma_d = 0.1 \mu\text{m}$) were attained (Fig. 5a). Parasitic growth between the SAE-GaN is observable, but at a low level.

A similar morphology of the SAE-GaN (ref. Table 3) and also minimized parasitic growth were attained for sample B4 (Fig. 5b). Compared to B3 the average height of samples B5 and B6 increased by about +50%, while the average diameter increased by about +40%. Hence, a general volume enhancement of the SAE-GaN and no singular increase of the vertical growth can be stated for both samples with high H₂ carrier gas flows. This result is also reflected in similar aspect ratios for all four samples (ref. Table 3). In addition, more H₂ leads to more parasitic growth and to an emerging inhomogeneity. The latter can be confirmed by the larger standard deviations of samples B5 and B6 compared to the first two samples. Moreover, the morphology of the NWs changes: with increased H₂ flow new strongly tilted semi-polar planes appear in samples B5 and B6, the latter exhibiting visible *c*-facet formation on top (compare insets of Fig. 5c and d).

The trends observed are in part contrary to the results of common SAE methods, using a dielectric mask, where only the NW morphology was influenced by the carrier gas.^{22,48} A dielectric mask suppresses the parasitic growth between the SAE structures nearly independently of the growth

Table 3 Carrier gas ratio, measured height (h), diameter (d) and corresponding standard deviation of samples B3 to B6

Sample	$\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2 + \text{N}_2}$ [%]	h [μm]	σ_h [μm]	d [μm]	σ_d [μm]
B3	1.6	1.16	0.15	0.78	0.1
B4	8	1.23	0.13	0.82	0.13
B5	70	1.78	0.32	1.08	0.15
B6	100	1.75	0.25	1.12	0.16

parameters. Here, we assume that hydrogen enhances the growth of N-polar GaN next to the Me-polar SAE-GaN structures. Please note, that the first 70 s of GaN growth have been conducted under pure nitrogen (ref. sample A5) to attain a pattern of equally sized Me-polar GaN above each SAE position. Thus, in this work, both polarities are accessible on the sample surface prior to the NW growth experiments, conducted in series B: Me-polar GaN islands with *r*-facets, surrounded by N-polar AlN (Fig. 6a).

To verify our assumption, all samples discussed in this section were etched by KOH (aq.) and then examined *via* SEM. KOH (aq.) etched the *r*-facets at the tip of the NW structures of samples B3 and B4, leaving a step structure of alternating *c*- and *m*-facets (Fig. 6b). This effect was also observed for samples B5 and B6, but additionally, the lye completely removed the flat *c*-planar top SAE 3D-GaN (Fig. 6b), exhibiting *r*-facets. This shows that additional N-polar GaN has grown for B5 and B6. Hence, we can conclude that the N-polar growth is enhanced by an increase of the H₂/(H₂ + N₂) carrier gas ratio.

The results can be explained as follows: during MOVPE, hydrogen passivates the N-terminated *r*-facet of Me-polar GaN, which decreases the growth rate towards the \vec{r} -direction, as described by S.F. Li *et al.*³⁶ In the case of N-polar GaN the surface termination is different, thus hydrogen passivates the $-\text{c}$ -facet of N-polar GaN. Therefore, growth rate and morphology^{28,37,38,49} of each polarity are depending on the hydrogen passivation. *r*-Facets evolve in pure Me-polar and $-\text{c}$ -facets in pure N-polar NWs (Wulff's theorem).⁵⁰ At elevated H₂-ratios, parasitic N-polar GaN growth starts between the Me-polar islands. If the N-polar GaN is in the immediate

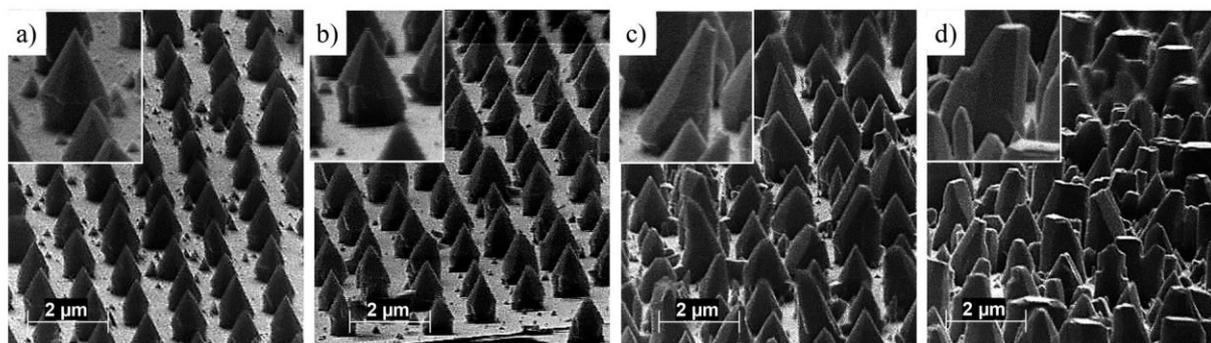


Fig. 5 Influence of the carrier gas ratio on the NW growth. Samples B3 to B6 (a to d) with almost no to only hydrogen carrier gas. The insets magnify typical NWs of each sample (all SEM images are taken at an angle of 80°).

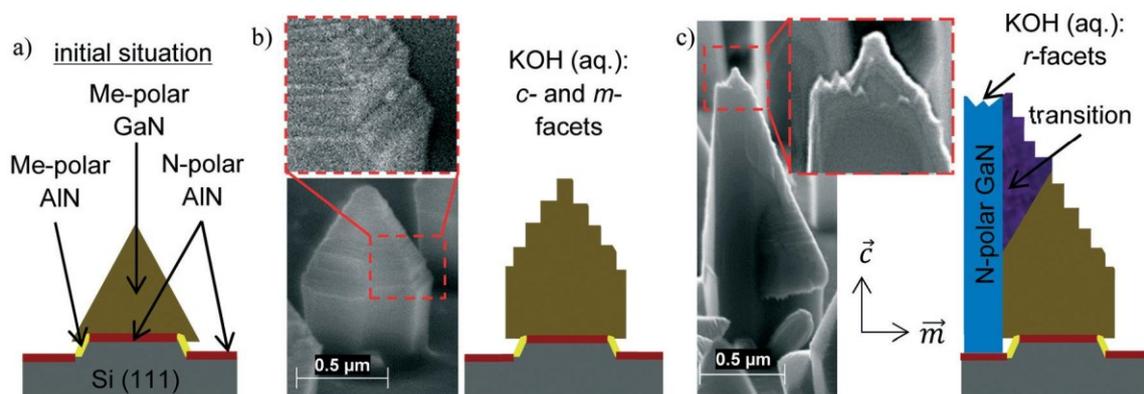


Fig. 6 a) Sketched initial situation after 70 s GaN growth under pure nitrogen (reference sample A5), prior to carrier gas variation for samples B3 to B6. b) KOH (aq.) etched me-polar NW structure of sample B4: 80°-tilted SEM image and the corresponding sketch. c) Corresponding image and sketch of an etched mixed-polar NW structure of sample B5.

vicinity to the neighboring Me-polar island they coalesce, resulting in an increased diameter of the SAE-GaN, as observed for B5 and B6. The increased total height can also be explained by mixed polar growth, since the vertical growth rate of N-polar GaN is higher than the vertical rate of Me-polar GaN.³⁸ Between the coalesced Me- and N-polar GaN regions, a transition arises in some structures, which may explain randomly tilted semi-polar surfaces (as shown in Fig. 6c). An additional example of the etched sample B5 can be found in the ESI† The tilted transition is Me-polar, since the transition area is above the GaN islands, which are pure Me-polar. Furthermore, the KOH (aq.) etched surface of the transition area is typical for Me-polar GaN, since only lateral and vertical facets are observable. If the transition area would be N-polar, a spiky top-surface would be visible after the lye etching, which is not the case. The transition originates from an enhanced growth in the cavity between a nearby long parasitic N-polar NW and a Me-polar island.

In this work, Me-polar NWs showed the highest uniformity and no parasitic growth, thus nitrogen carrier gas was chosen for the NW growth of the following samples.

Parameter three: Si/Ga-ratio. Five samples with different Si/Ga-ratios obtained by adjusting the TMGa flow were investigated (B3 and B7–B10). For sample B10 – grown with the highest Si/Ga-ratio of 7.2‰ – no homogeneous NW growth was observable (SEM images of samples B7–B10 are presented in ESI†). Only on some SAE positions non-uniform GaN structures with a height between 1 and 3 μm and an average aspect ratio of 1.6 were observed. The fill factor was less than 40%. Thus, the increased Si/Ga-ratio of 7.2‰ is not suitable for homogeneous NW growth. For B3, B7, B8 and B9 (Si/Ga-ratio = 1.47‰, 2.6‰, 4.1‰, 5.2‰) NW growth was observable. The NW geometry of these samples was analyzed by measuring height and diameter of at least 50 NWs per sample. The average height of the NWs increases from 1.16 μm (B3) to a maximal value of 1.74 μm (B9) and the diameter decreases from 0.78 μm (B3) to a minimum of 0.72 μm (B9) with increasing Si/Ga-ratio (Fig. 7a). Therefore, the aspect ratio rises to 2.4 for sample B9 grown at a Si/Ga-ratio of 5.2‰ (Fig. 7b), which is an increase of 62% compared to sample B3 grown with a minimum ratio.

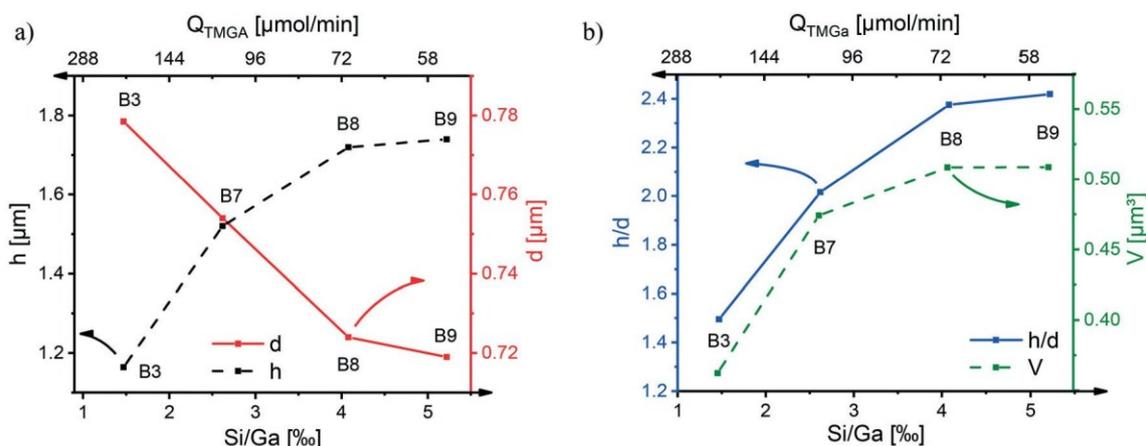


Fig. 7 Influence of Si/Ga-ratio on the geometry of the NWs: average heights and diameters (a) and aspect ratios and volumes (b) (samples B3, B7–B9).

Next, we calculated the volume of one NW based on the average height and diameter and on the hexagonal base area, the length of the *m*-plane, the height of the *r*-faceted tip and the known angle between the facets in GaN. Interestingly, more precursor material is incorporated into the NWs with decreasing TMGa flow (increasing Si/Ga-ratio). This follows from the enlargement of the NW volume (Fig. 7b) until it saturates at a Si/Ga-ratio of 4.2‰. In other words, the NW volume growth rate increases with decreasing the TMGa flow. Therefore, a mass-limited growth regime caused by the reduction of TMGa flow can be excluded and the TMGa flow is not the root cause for the observed morphology change. At this point, it is not clear, if the Si/Ga-ratio or/and the parallel increased V/III-ratio (Q_{NH_3} flow = const. = $0.7 \text{ mmol min}^{-1}$) cause the morphology change. However, there must be a different reason and different mechanism as in common NW SAE approaches, where a dielectric mask was used. It has been shown, that a higher V/III-ratio – realized by both, a decreased TMGa (ref. 35) or an increased NH_3 flow³³ – causes a reduced array uniformity and a GaN diameter increase. Contrary results, thinner NWs and uniform NW arrays by a decreased TMGa flow, have been observed here, using the mask-less approach (SEM images in Fig. S3, ESI† file). Thus, we have conducted further experiments to determine the critical factor and the root causes for morphology change.

First, the Si/Ga-ratio was solely increased by using the system limited maximal SiH_4 flow ($370 \text{ nmol min}^{-1}$, Si/Ga = 3.7‰) and the TMGa and NH_3 flows of sample B7 ($Q_{\text{TMGa}} = 110 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$, $Q_{\text{NH}_3} = 0.7 \text{ mmol min}^{-1}$). This additional experiment (see ESI† Fig. S4a) showed, that the same trends are valid independent of the method changing the Si/Ga-ratio: thinner and higher wires with increasing Si/Ga ratio. Furthermore, the uniformity of the array increased. Since the V/III-ratio remained constant in these additional experiments, the Si/Ga-ratio seems to be the decisive factor and not the V/III-ratio. Unfortunately, this is valid only, if the V/III-ratio is controlled by changing the TMGa flow. Increasing the V/III-ratio by adjusting the NH_3 flow leads to a NW growth change. The corresponding experiments will be presented and discussed in the following experimental row (*time-dependent NH_3 flow*).

Independent of the method controlling Si/Ga-ratio, at high Si/Ga-ratios (Si/Ga > 3.8‰) the NWs morphology can degrade, which becomes evident by missing *r*-facets, or NWs, that have grown only partially or not at all. This occurs, for example, in sample B9 (Si/Ga-ratio of 5.2‰). Nevertheless, sample B9 shows the highest aspect ratio and the highest array uniformity. Thus, this sample was taken as reference for further optimizations. We suggested that a high Si/Ga-ratio causes an *in situ* SiN_x passivation of the *r*-facets, which is the root cause for the NW morphology degradation. To keep the benefits of a high Si/Ga-ratio (high aspect ratio and uniform growth of the NW array) and to parallel circumvent the SiN_x passivation of the *r*-facets, we enhanced the GaN growth rate by solely increasing the NH_3 flow.

Parameter four: time-dependent NH_3 flow. Fig. 8a–d show the SEM images of the NWs, grown at a constant higher NH_3 flow (B11) or grown at two different NH_3 flows of varied durations (first small then high; B12–B14). For all samples, a 100% fill factor is observable. For sample B11, it can also be stated that the NW tips are covered by six fully developed *r*-facets (Fig. 9a), and that additive smaller tilted NWs are present at the GaN/AlN-interface (highlighted in the inset of Fig. 8a), yielding multi-pod growth, possibly caused by excessive agglomeration of material at the bottom of the wires. No multi-pods are visible for samples B12–B14 (Fig. 8b–d). However, an increasing degradation of the NW tip is observable with extended growth duration at lower V/III-ratio. While all 6 *r*-facets per NW are detectable for 10 s epitaxy at low V/III-ratio (inset Fig. 8b), an increased number of NWs with missing and incompletely grown *r*-facets are visible for extended times of 30 s and 180 s (Fig. 8c and d). Obviously, a extended growth duration at a low NH_3 flow leads to degradation of some NWs.

We have also studied the influence of an even higher NH_3 flow at the end of the growth ($Q_{\text{NH}_3} = 2.2 \text{ mmol min}^{-1}$ for 360 s). Thereby we have observed, that an increased NH_3 injection is suitable to retain complete NWs with non-degenerated NW tips (refer to Fig. S4b in ESI† file). However, although all NWs have had six *r*-facets, the array uniformity decreased. This was storable by a lateral extension of some

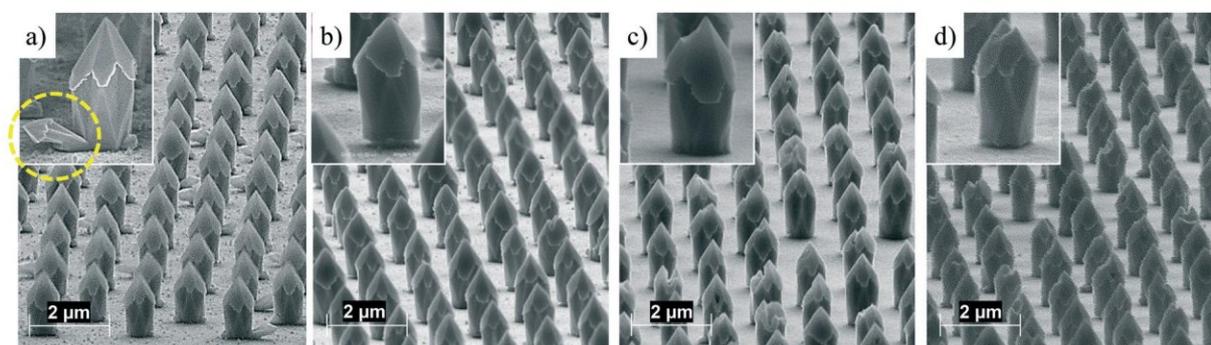


Fig. 8 Influence of single- and double-step NH_3 flow. B11 (a) single step (constant high NH_3 flow, $1.6 \text{ mmol min}^{-1}$) and B12 (b), B13 (c) and B14 (d), initially reduced NH_3 flow for different durations (b, c, d; 10 s, 30 s, 180 s). The insets magnify typical NWs of each sample (all SEM images 80°-tilted).

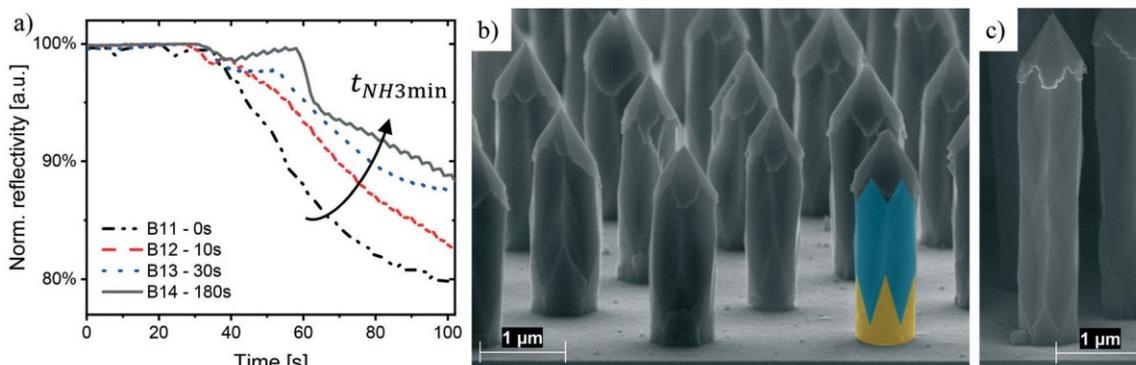


Fig. 9 a) Normalized reflectivity depending on the first NH_3 step duration (B11–B14). b) and c) change of the NW geometry by exclusively extending the total NW growth duration to 1150 s (b, B15) and to 1810 s (c, B16). In (b), two different NW shell regions are colored orange and cyan as explained in the text. The cross section images are taken at 80° .

NWs, caused by material agglomerations at different NW sides. Obviously the lateral growth was enhanced by an increased NH_3 flow, leading to inhomogeneous lateral growth on some NWs. The effect may be explained by a too enhanced GaN growth at a constant SiN_x -passivation. However, to realize homogeneous NW growth, the results have showed, that the NH_3 flow and the timing of NH_3 flow increase are critical.

The strong impact of reduced NH_3 flow duration ($t_{NH_3, min}$) is also detectable by *in situ* reflectivity measurements (Fig. 9a). Please note that the interferometer data is normalized with respect to the signal obtained prior to NW growth. The growth starts approx. 30 s after opening of the precursor valves, which can be inferred from a signal drop for all samples after 30 s. For sample B11, the reflectivity intensity strongly decreases to 90% in 54 s. The temporally deferred increase of the V/III-ratio results in a delayed and weaker decrease of the reflectivity, measurable by a drop to 90% in 68 s, 77 s and 92 s for B12, B13 and B14, respectively. Obviously, the growth changes within the first seconds of NW growth in dependence on the NH_3 supply, which might explain the origin of the *r*-facets degradation and occurrence of multi-pod growth. Thus, we can conclude that the V/III-ratio is a critical factor: a 10 s long delay prior to increasing the ratio, as set for sample B12, is optimal to achieve single-pod NWs covered with intact *r*-facets. These results will be discussed in more detail in the Nanowire growth model section.

Parameter five: NW growth duration. Without a change in growth conditions $2.5 \mu m$ ($d = 750 \text{ nm}$) and $4.2 \mu m$ ($d = 800 \text{ nm}$) long n-GaN NWs were attained by continuous MOVPE (samples B15 and B16, Fig. 9b and c). Thus, a maximal aspect ratio of 5.2 and a growth rate of approx. $6.9 \mu m \text{ h}^{-1}$ were achieved. The tip of the NWs always exhibits six *r*-planes. *m*-Planes (orange colored Fig. 9b) are visible at the bottom of each NW, and inwardly dented facets are visible above them (cyan colored in Fig. 9b). Obviously, the cross section of the NW changes along the NW length. While the crystal forms a typical hexagonal cross section with 6 *m*-facets at the bottom of the NW, a six-point-star symmetry with twelve outer facets can be

observed above $\approx 1 \mu m$ height. These outer facets are most probably also *m*-facets. Each point of the star points towards an \vec{m} -direction. The circumference of the star and of the hexagon at the bottom are the same while the cross sectional area of the star is halved compared to the hexagon. Further SEM images (top view of one NW and tilted view images of scratched NWs) with colored markings to illustrate the facets can be found in the ESI† (Fig. S5). The geometry change will be explained in more detail by the schematic model in the following section.

Nanowire growth model

To realize homogeneous NW growth, two conditions must be fulfilled. First of all, GaN has to grow localized and equal on each position. Second, it has to vertically grow up. Based on the experimental results, the following model was developed.

Site-controlled GaN islands

The localization was realized based on a site- and polarity-controlled approach of growing AlN and subsequent GaN islands, as explained previously.²⁷ Si pillars on a Si(111) wafer surface are manufactured, exhibiting several crystal planes. By controlling the surface termination of the different planes, Me-polar AlN arises at the circumference of the Si pillar (magnification in Fig. 10a), while the N-polar AlN growth is dominant on the Si(111) surface.

Equally sized GaN islands

The polarity of the AlN layer is transferred to the 3D-GaN overgrowth. Since the Me-polar GaN growth rate is dominant, GaN accumulates on top of the Me-polar AlN, leading to Me-polar GaN islands above the Si pillars (Fig. 10a). To attain equally sized GaN islands above each Si pillar, the Ga adatom diffusion length has to be adjusted to the Si pillar grid, realising equal material distribution per position. As our results showed, this can be attained by adjusting the growth temperature depending on the size of the GaN island. Larger GaN islands attract adatoms which increases the adatoms

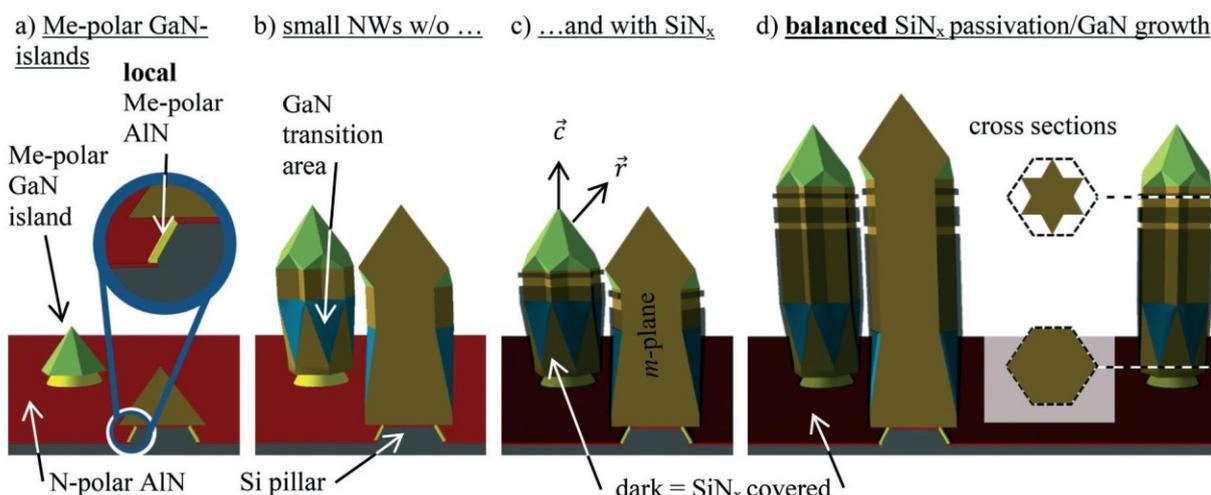


Fig. 10 Schematic model of the GaN island and NW growth. The structure in the foreground show the respective vertical cross section. a) Initial situation: polarity- and site-controlled conformal AlN layer on Si pillars and merged Me-polar GaN islands above Si pillars. The inset shows the location of the Me-polar AlN. b) and c) show the NW structure without and with the SiN_x passivation for optimal growth conditions. SiN_x is incompletely sketched towards the NW tip to indicate a gradient concerning the coverage along the GaN NW.⁴⁰ d) NW model for extended growth durations, highlighting the observed cross section change.

effective mobility, therefore, a temperature reduction (here from 870 °C to 830 °C) after the first islands are present is indicated. Parasitic growth between the GaN islands leading to additional inhomogeneity can be minimized by mass flow limitation through a reduced NH₃ flow (0.3 mmol min⁻¹, V/III-ratio ≈ 4). Thus, equally sized islands growing towards the \vec{r} -direction are attained.

NW growth direction

To realize vertical growth it is relevant to understand and control the facet-dependent growth rates. The growth rate towards the \vec{m} -directions has to be minimal, thereby suppressing the lateral extension of the NW diameter. An adjustment of the facet-dependent hydrogen passivation as suggested by Li *et al.*³⁶ is not suitable for a mask-free approach, since it promotes mixed-polar growth as shown in Fig. 6a. SiN_x passivation can also be used to suppress the growth on different surfaces (NW shells,^{29,40,41,51} AlN (ref. 40) and c-planar GaN (ref. 52)). The SiN_x acts as an antisurfactant layer,⁴⁰ which enlarges the Ga adatom diffusion length. Our results show that a site-controlled *in situ* SiN_x passivation can be achieved by adjusting the Si/Ga-ratio. It shall be adjusted in a way that the *r*-facets at the NW top are still be open for growth: Si/Ga-ratio = 4.2‰ to 5.2‰. The ideal NW structure without and with optimal spatial SiN_x covering are presented in Fig. 10b and c. Ga-adatoms can move on the SiN_x covered surface towards the top *r*-facets, enabling 1-D NW growth.

If the passivation mechanism is too strong (too high of a Si/Ga-ratio) SiN_x additionally (partly) covers the tip of the NW, stopping the controlled vertical epitaxy (as observed for sample B10). On the other hand, an insufficient passivation leads to an incomplete covering of the *m*-planes, which leads to unequal lateral expansion and larger diameter of the NWs

(Fig. 7a). At the very beginning of wire growth, more Ga adatoms are available per SAE-position, because adatoms between the NWs contribute to the crystallisation process. Thus, the GaN volume growth rate is enhanced. At constant SiN_x passivation rate, the thus enhanced GaN growth rate can lead to multi-pod growth (inset in Fig. 8a). To prevent multi-pods, the SiN_x passivation and the GaN growth must be balanced, thus requiring an adapted 2-step NW growth. We realised this by a variation of the NH₃ flow, leading to reduced GaN growth rate at the start of the growth sequence, and consequently preventing multi-pod growth.

NW-morphology: six-point star formation

The height dependent morphology change, from a hexagon at the NW bottom to a twelve-fold star-like structure (Fig. 10d), is also explainable by the ratio between SiN_x passivation and the volume growth rate of GaN.

The amount of Ga stems from surface migration towards the wire top within the diffusion length. The collection area within this diffusion length decreases with wire height and is getting constant once the height is larger than the diffusion length. Thus, the volume growth rate at first decreases with NW height until it becomes constant at the point where the NW height exceeds the Ga adatom diffusion length. In contrast, the rate of the SiN_x passivation is height-independent, and therefore remains constant during NW growth. Under these two conditions: decreasing growth rate and constant passivation, any occurrence of a low-growth-rate *m*-plane is immediately passivated by SiN_x. Thus, the area, where GaN can grow, shrinks, until the passivation and the GaN growth rate are again balanced out. To grow one GaN monolayer of the star-like structure, only half of the Ga is needed in comparison to the hexagon. On the other side, the

circumference of the hexagon and the star are the same, hence the same amount of SiN_x is needed to passivate the outer m -planes. Consequently, the star geometry is the next possible crystalline shape, that appear at a reduced GaN growth rate and a constant strong passivation rate per NW. This causes the transition from the hexagon to the star.

A further reduction of the GaN growth rate by decreased NH_3 flow or by more enhanced passivation through higher Si/Ga-ratio would result in stopped growth. In contrast, the hexagonal shape can be restored by reducing the passivation rate (minimising the SiH_4 supply), which in turn stops the suppression of the lateral m -plane growth. Thus, the vertical NW epitaxy is suppressed, and hexagonal shell growth starts, which commences at the NW top and dominantly extends towards the $-\vec{c}$ -direction (towards the substrate). Fig. 11a shows the described epitaxial result by growing at reduced SiH_4 flow ($Q_{\text{SiH}_4} \approx 3.9 \text{ nmol min}^{-1}$, Si/Ga-ratio ≈ 0.03) for 900 s, following the $4.2 \mu\text{m}$ NW growth at high Si/Ga-ratio (reference sample is the optimized sample B16, $4.2 \mu\text{m}$ long NWs, $Q_{\text{SiH}_4}^{\text{NW}} \approx 288 \text{ nmol min}^{-1}$). To investigate the interface between NW core and shell, NWs were scratched off and characterized by SEM. A clear epitaxial dependence between the m -planes of the shell, the direction of the six-point star and the m -plane hexagon at the bottom can be stated (Fig. 11b, further SEM images of core-shell NWs are present in Fig. S5 of ESI†). The here presented results show that the growth direction and the morphology of the NW can be controlled and explained by balancing the GaN growth and the SiN_x passivation rate.

Summary

A novel approach to realize polarity- and site-controlled growth of ordered n-GaN NW arrays on conductive AlN/Si templates was presented. A three-stage process was developed to grow NWs from Ga-polar GaN islands. The first step was

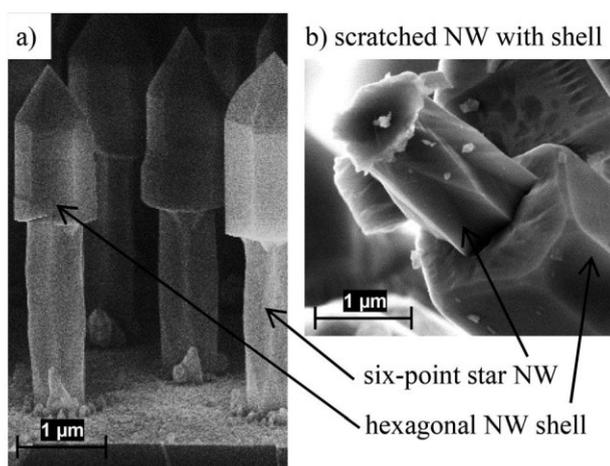


Fig. 11 NWs with surrounding shell on the upper part, which was achieved by reduced Si/Ga-ratio after NW growth. a) 80°-tilted SEM image of standing NWs and b) bottom of a scratched NW, which shows the different crystalline structures of the NW core and shell.

the adjustment of the adatom diffusion length and the suppression of parasitic growth by an alteration of the growth temperature and the NH_3 supply. Consequently, homogeneously distributed islands were attained. Next, the vertical NW growth was studied. The temperature and the carrier gas composition were crucial factors to achieve ordered Ga-polar GaN structures without promoting parasitic N-polar growth. The important contributions of the *in situ* SiN_x passivation rate and the GaN growth rate were investigated and discussed by a schematic model. Balancing the two mentioned rates by a two-step approach, single-pod NWs with over $4 \mu\text{m}$ height could be realized. Finally, the observed morphology change of the NW cross section was discussed and explained. A constant SiN_x passivation rate and a height-dependent GaN growth rate cause a transition of the NW cross section from a hexagon to a six-point star. A restoration of the hexagonal shape was achieved by continuing the growth without SiN_x passivation. Therefore, NWs with smooth m -plane shells were created, which shall form be the base for non-polar LEDs in further experimental work. The direct growth of GaN NWs on structured Si templates may pave the way to high-speed switching NW LEDs on an affordable, conductive and high-quality substrate by the most common industrial epitaxial growth technique, MOVPE.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We would like to thank the German Research Foundation (DFG) for their financial support within the research projects “dynamics and interactions of semiconductor nanowires for optoelectronics” (FOR 1616) and “fast modulating nanowire LED emitting in the blue/green spectral range”.

References

- 1 S. Nakamura and M. R. Krames, History of Gallium-Nitride-Based Light-Emitting Diodes for Illumination, *Proc. IEEE*, 2013, **101**, 2211–2220.
- 2 H. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S.-I. Nagahama, High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, L797.
- 3 R. S. Pengelly, S. M. Wood, J. W. Milligan, S. T. Sheppard and W. L. Pribble, A Review of GaN on SiC High Electron-Mobility Power Transistors and MMICs, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 2012, **60**, 1764–1783.
- 4 F. A. Marino, N. Faralli, T. Palacios, D. K. Ferry, S. M. Goodnick and M. Saraniti, Effects of Threading Dislocations on AlGaIn/GaN High-Electron Mobility Transistors, *IEEE Trans. Electron Devices*, 2010, **57**, 353–360.
- 5 G. Pozina, R. Ciechonski, Z. Bi, L. Samuelson and B. Monemar, Dislocation related droop in InGaN/GaN light

- emitting diodes investigated via cathodoluminescence, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107**, 251106.
- 6 H. Gotoh, T. Tawara, Y. Kobayashi, N. Kobayashi and T. Saitoh, Piezoelectric effects on photoluminescence properties in 10-nm-thick InGaN quantum wells, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 4791–4793.
 - 7 A. Jaros, J. Hartmann, H. Zhou, B. Szafranski, M. Strassburg, A. Avramescu, A. Waag and T. Voss, Photoluminescence of planar and 3D InGaN/GaN LED structures excited with femtosecond laser pulses close to the damage threshold, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 11560.
 - 8 R. Koester, D. Sager, W.-A. Quitsch, O. Pfingsten, A. Poloczek, S. Blumenthal, G. Keller, W. Prost, G. Bacher and F.-J. Tegude, High-speed GaN/GaN nanowire array light-emitting diode on silicon(111), *Nano Lett.*, 2015, **15**, 2318–2323.
 - 9 M. Nami, I. E. Stricklin, K. M. DaVico, S. Mishkat-Ul-Masabih, A. K. Rishinaramangalam, S. R. J. Brueck, I. Brener and D. F. Feezell, Carrier Dynamics and Electro-Optical Characterization of High-Performance GaN/InGaN Core-Shell Nanowire Light-Emitting Diodes, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 501.
 - 10 D. Tsonev, H. Chun, S. Rajbhandari, J. J. D. McKendry, S. Videv, E. Gu, M. Haji, S. Watson, A. E. Kelly and G. Faulkner, *et al.*, A 3-Gb/s Single-LED OFDM-Based Wireless VLC Link Using a Gallium Nitride μ LED, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 2014, **26**, 637–640.
 - 11 T. Kaino, Absorption Losses of Low Loss Plastic Optical Fibers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, **24**, 1661–1665.
 - 12 S. Rajbhandari, J. J. D. McKendry, J. Herrnsdorf, H. Chun, G. Faulkner, H. Haas, I. M. Watson, D. O'Brien and M. D. Dawson, A review of gallium nitride LEDs for multi-gigabit-per-second visible light data communications, *Semicond. Sci. Technol.*, 2017, **32**, 23001.
 - 13 S. D. Hersee, A. K. Rishinaramangalam, M. N. Fairchild, L. Zhang and P. Varangis, Threading defect elimination in GaN nanowires, *J. Mater. Res.*, 2011, **26**, 2293–2298.
 - 14 P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, P. Vennéguès, M. Leroux and J. Zúñiga-Pérez, Dislocation filtering and polarity in the selective area growth of GaN nanowires by continuous-flow metal organic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Express*, 2016, **9**, 15502.
 - 15 M. R. Philip, D. D. Choudhary, M. D. Javid, K. Q. Le, J. Piao and H. Nguyen, High efficiency green/yellow and red InGaN/AlGaIn nanowire light-emitting diodes grown by molecular beam epitaxy, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, 2017, **2**, 150–155.
 - 16 M. Musolino, A. Tahraoui, F. Limbach, J. Lähnemann, U. Jahn, O. Brandt, L. Geelhaar and H. Riechert, Understanding peculiarities in the optoelectronic characteristics of light emitting diodes based on (In,Ga)N/GaN nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**, 83505.
 - 17 J. Hartmann, F. Steib, H. Zhou, J. Ledig, S. Fündling, F. Albrecht, T. Schimpke, A. Avramescu, T. Varghese and H.-H. Wehmann, *et al.*, High Aspect Ratio GaN Fin Microstructures with Nonpolar Sidewalls by Continuous Mode Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 1458–1462.
 - 18 M. S. Mohajerani, M. Müller, J. Hartmann, H. Zhou, H.-H. Wehmann, P. Veit, F. Bertram, J. Christen and A. Waag, Direct correlations of structural and optical properties of three-dimensional GaN/InGaN core/shell micro-light emitting diodes, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55**, 05FJ09.
 - 19 S.-Y. Bae, B. O. Jung, K. Lekhal, S. Y. Kim, J. Y. Lee, D.-S. Lee, M. Deki, Y. Honda and H. Amano, Highly elongated vertical GaN nanorod arrays on Si substrates with an AlN seed layer by pulsed-mode metal-organic vapor deposition, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 1505–1514.
 - 20 B. O. Jung, S.-Y. Bae, S. Y. Kim, S. Lee, J. Y. Lee, D.-S. Lee, Y. Kato, Y. Honda and H. Amano, Highly ordered catalyst-free InGaN/GaN core-shell architecture arrays with expanded active area region, *Nano Energy*, 2015, **11**, 294–303.
 - 21 S. Li, S. Fündling, X. Wang, M. Erenburg, M. A. M. Al-Suleiman, J. Wei, W. Bergbauer, M. Strassburg, H.-H. Wehmann and A. Waag, Selective area growth of GaN rod structures by MOVPE: Dependence on growth conditions, *Phys. Status Solidi C*, 2011, **8**, 2318–2320.
 - 22 P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, D. Lefebvre, S. Chenot and J. Zúñiga-Pérez, Selective area growth of Ga-polar GaN nanowire arrays by continuous-flow MOVPE: A systematic study on the effect of growth conditions on the array properties, *Phys. Status Solidi B*, 2015, **252**, 1096–1103.
 - 23 J. Martin, A. Martinez, W. H. Goh, S. Gautier, N. Dupuis, L. Le Gratiet, J. Decobert, A. Ramdane, N. Maloufi and A. Ougazzaden, New approach of Nano-Selective Area Growth (NSAG) for a precise control of GaN nanodots grown by MOVPE, *Mater. Sci. Eng., B*, 2008, **147**, 114–117.
 - 24 K. Kishino and S. Ishizawa, Selective-area growth of GaN nanocolumns on Si(111) substrates for application to nanocolumn emitters with systematic analysis of dislocation filtering effect of nanocolumns, *Nanotechnology*, 2015, **26**, 225602.
 - 25 K. Kishino, H. Sekiguchi and A. Kikuchi, Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays, *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**, 2063–2068.
 - 26 J. Zúñiga-Pérez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernández-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller and K. Hestroffer, *et al.*, Polarity in GaN and ZnO: Theory, measurement, growth, and devices, *Appl. Phys. Rev.*, 2016, **3**, 41303.
 - 27 C. Blumberg, S. Grosse, N. Weimann, F.-J. Tegude and W. Prost, Polarity- and Site-Controlled Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of 3D-GaN on Si(111), *Phys. Status Solidi B*, 2018, **255**, 1700485.
 - 28 Z. de Souza Schiaber, G. Calabrese, X. Kong, A. Trampert, B. Jenichen, J. H. Dias da Silva, L. Geelhaar, O. Brandt and S. Fernández-Garrido, Polarity-Induced Selective Area Epitaxy of GaN Nanowires, *Nano Lett.*, 2017, **17**, 63–70.
 - 29 C. Tessarek, M. Bashouti, M. Heilmann, C. Dieker, I. Knoke, E. Spiecker and S. Christiansen, Controlling morphology and optical properties of self-catalyzed, mask-free GaN rods and nanorods by metal-organic vapor phase epitaxy, *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**, 144304.

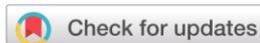
- 30 R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. S. Le Dang and J. Eymery, Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal-organic vapour phase epitaxy, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 15602.
- 31 V. Kumaresan, L. Largeau, F. Oehler, H. Zhang, O. Mauguin, F. Glas, N. Gogneau, M. Tchernycheva and J.-C. Harmand, Self-induced growth of vertical GaN nanowires on silica, *Nanotechnology*, 2016, **27**, 135602.
- 32 H. Chen, Y.-M. Yeh, C. H. Liao, C. W. Lin, C.-H. Kao and T.-C. Lu, Optical characterizations and reverse-bias electroluminescence observation for reliability investigations of the InGaN light emitting diode, *Microelectron. Eng.*, 2013, **101**, 42–46.
- 33 K. Choi, M. Arita and Y. Arakawa, Selective-area growth of thin GaN nanowires by MOCVD, *J. Cryst. Growth*, 2012, **357**, 58–61.
- 34 A. Lundskog, U. Forsberg, P. O. Holtz and E. Janzén, Morphology Control of Hot-Wall MOCVD Selective Area Grown Hexagonal GaN Pyramids, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 5491–5496.
- 35 Y.-T. Lin, T.-W. Yeh, Y. Nakajima and P. D. Dapkus, Catalyst-Free GaN Nanorods Synthesized by Selective Area Growth, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 3162–3171.
- 36 S. F. Li, S. Fuending, X. Wang, S. Merzsch, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, H.-H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer and M. Strassburg, Polarity and Its Influence on Growth Mechanism during MOVPE Growth of GaN Submicrometer Rods, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 1573–1577.
- 37 X. Wang, U. Jahn, M. Mandl, T. Schimpke, J. Hartmann, J. Ledig, M. Straßburg, H.-H. Wehmann and A. Waag, Growth and characterization of mixed polar GaN columns and core-shell LEDs, *Phys. Status Solidi A*, 2015, **212**, 727–731.
- 38 X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand and J. Eymery, Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 151909.
- 39 B. Foltynski, N. Garro, M. Vallo, M. Finken, C. Giesen, H. Kalisch, A. Vescan, A. Cantarero and M. Heuken, The controlled growth of GaN microrods on Si(111) substrates by MOCVD, *J. Cryst. Growth*, 2015, **414**, 200–204.
- 40 C. Tessarek, M. Heilmann, E. Butzen, A. Haab, H. Hardtdegen, C. Dieker, E. Spiecker and S. Christiansen, The Role of Si during the Growth of GaN Micro- and Nanorods, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 1486–1492.
- 41 J. Hartmann, X. Wang, H. Schuhmann, W. Dziony, L. Caccamo, J. Ledig, M. S. Mohajerani, T. Schimpke, M. Bähr and G. Lilienkamp, *et al.*, Growth mechanisms of GaN microrods for 3D core-shell LEDs: The influence of silane flow, *Phys. Status Solidi A*, 2015, **212**, 2830–2836.
- 42 D. Eom, J. Kim, K. Lee, M. Jeon, C. Heo, J. Pyeon and O. Nam, Fabrication of AlN Nano-Structures Using Polarity Control by High Temperature Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, **15**, 5144–5147.
- 43 W. Guo, J. Xie, C. Akouala, S. Mita, A. Rice, J. Tweedie, I. Bryan, R. Collazo and Z. Sitar, Comparative study of etching high crystalline quality AlN and GaN, *J. Cryst. Growth*, 2013, **366**, 20–25.
- 44 D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki and Y. Fukuda, Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**, 4219–4223.
- 45 J. Song and J. Han, Nitrogen-Polar (000 $\bar{1}$) GaN Grown on c-Plane Sapphire with a High-Temperature AlN Buffer, *Materials*, 2017, **10**, 252.
- 46 X. Wang, S. Li, S. Fündling, J. Wei, M. Erenburg, H.-H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, M. Strassburg and U. Jahn, *et al.*, Polarity Control in 3D GaN Structures Grown by Selective Area MOVPE, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 2552–2556.
- 47 W. Ostwald, Ostwald ripening theory, *Z. Phys. Chem.*, 1900, 495.
- 48 W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kolper, N. Linder, C. Roder, J. Lahnemann, A. Trampert, S. Fundling, S. F. Li and H.-H. Wehmann, *et al.*, Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaN quantum wells, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 305201.
- 49 P. M. Coulon, M. Mexis, M. Teisseire, M. Jublot, P. Vennéguès, M. Leroux and J. Zuniga-Perez, Dual-polarity GaN micropillars grown by metalorganic vapour phase epitaxy: Cross-correlation between structural and optical properties, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 153504.
- 50 G. Wulff, XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, 1901, **34**, DOI: 10.1524/zkri.1901.34.1.449.
- 51 C. X. Ren, F. Tang, R. A. Oliver and T. Zhu, Nanoscopic insights into the effect of silicon on core-shell InGaN/GaN nanorods: Luminescence, composition, and structure, *J. Appl. Phys.*, 2018, **123**, 45103.
- 52 P. A. Yunin, Y. N. Drozdov, M. N. Drozdov, S. A. Korolev, A. I. Okhapkin, O. I. Khrykin and V. I. Shashkin, Si₃N₄ layers for the in-situ passivation of GaN-based HEMT structures, *Semiconductors*, 2015, **49**, 1421–1424.

5.1.4 A systematic study of Ga- and N-polar GaN nanowire–shell growth by metal organic vapor phase epitaxy

C. Blumberg, P. Häuser, F. Wefers, D. Jansen, F.-J. Tegude, N. Weimann und W. Prost CrystEngComm, 2020, 22, 5522 – 5532 (DOI: [10.1039/D0CE00693A](https://doi.org/10.1039/D0CE00693A)).

In dieser Publikation wird das Hüllenwachstum an ND untersucht, mit dem Ziel ein kontrolliertes und gleichmäßiges Hüllenwachstum an allen ND zu erreichen. D.h. die Morphologie der Hülle soll über die Wachstumskinetik der einzelnen Hüllenfacetten steuerbar sein. Um ein möglichst allgemein gültiges Verständnis des Wachstums zu erhalten, wurde dabei das Hüllenwachstum sowohl an Ga- als auch an N-polaren ND untersucht. Die Ga-polaren ND sind die gleichen, welche in der vorangegangenen Publikation (Kapitel 5.1.3) entwickelt wurden. Die N-polaren ND wurden ebenfalls selbst hergestellt und auf Si(111)/AlN Templaten gewachsen, jedoch durch selbstkatalytisches Wachstum bei Wachstumsparametern, welche das N-polare ND-Wachstum fördern (s. Supporting Information zu dieser Publikation). Es wurden dieselben Experimente zum Hüllenwachstum an Ga- wie an N-polaren ND durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei beiden Polaritäten die Länge und die Breite der n-GaN Hülle einstellbar ist, jedoch in Abhängigkeit der Polarität unterschiedliche H_2 / N_2 -Trägergasverhältnisse gewählt werden müssen. Diese Entdeckung deckt sich mit den Erkenntnissen zum ND-Wachstum aus Kapitel 5.1.3, da auch dort das Trägergas großen Einfluss auf die GaN-Morphologie zeigte. Zur Klärung der Ursache des Effektes wurden zunächst die Facetten bestimmt, die bei beiden Polaritätstypen das vertikale und laterale Wachstum limitieren. Im Anschluss wurde eine modelhafte Vorstellung entwickelt, die einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der einzelnen Facetten (DBD, Terminierung) und der Mobilität der Ga-Adatome gibt.

In der Publikation wurde damit zum ersten Mal die morphologische Entwicklung des Hüllenwachstums erforscht, welche kritisch bei der Entwicklung der ND-LED ist. Somit lässt sich zum einen die Leuchtfläche einer LED durch Design der n-Hülle einstellen, zum anderen lassen sich komplexe 3D-Strukturen wachsen. So gelang es in der Publikation das laterale Hüllenwachstum bis zum Koaleszieren der Hüllen fortzusetzen, ohne einen Kurzschluss zum Substrat zu generieren. Dieses ermöglicht ein einfaches Topkontaktierungskonzept der ND-LEDs, welches die Komplexität der Technologie verringert und die Attraktivität des ND-LED-Ansatzes steigert.



Cite this: *CrystEngComm*, 2020, 22, 5522

A systematic study of Ga- and N-polar GaN nanowire–shell growth by metal organic vapor phase epitaxy†

Christian Blumberg, * Patrick Häuser,  Fabian Wefers, Dennis Jansen, Franz-Josef Tegude,  Nils Weimann  and Werner Prost 

Metal organic vapor-phase epitaxy of GaN shells on N- and Ga-polar nanowires on AlN/Si(111) templates has been studied in detail. A polarity-dependent epitaxial optimization of nitride-based core–shell structures is necessary to attain the desired shell shape. On N-polar wires, a maximal shell length has been achieved using N₂ only, as a carrier gas, while the length decreases by substitution of N₂ with H₂. A strong impact of the NW growth template polarity has been observed, which has to be considered to attain the desired shell shape. On Ga-polar wires under pure N₂, an exclusive coverage of the wire tip occurs. Shell growth and an increasing shell length are obtained by injecting increased H₂ flows. The semi-polar {10 $\bar{1}$ 1} and polar (000 $\bar{1}$) planes have been identified as the facets that limit the vertical shell length growth evolution on the N- and Ga-polar core–shell structures, respectively. Meanwhile, the *m*-planar lateral growth mode is found to be identical for both types of polarities. The data are used to set up a growth model that includes the facet-dependent termination, carrier-gas dependent H-passivation, Ga-adatom length and Ga-adlayer formation, and the thereby adjusted three-dimensional growth and shell shape for both polarities. The attained insights and the developed technology allow the epitaxy of homogeneous complex crystal architectures, mandatory for optimized nitride core–shell NW-based devices.

Received 9th May 2020,
Accepted 14th July 2020

DOI: 10.1039/d0ce00693a

rsc.li/crystengcomm

Introduction

III/Nitride semiconductor based nanowires (NWs) have shown high potential for manufacturing of three-dimensional devices on the nano- or microscale which can be inferred from the high recent publication rate in the fields of (flexible) light emitting diodes (LEDs),^{1–17} sensors,^{18–20} transistors,^{21–24} solar cells,^{25,26} and water-splitting cells.^{27–30} Due to the adjustable and high surface-to-volume ratio, the accessible non- or semi-polar crystal facets and the reduced crystal defect density,^{31–34} NW devices may outperform their classical layer-based counterparts. In particular, NW core–shell (CS) structures are of high interest, since using these eliminates the strict relationship between the substrate area and active device area: the light emitting area of a NW CS LED or the detection area of a NW based sensor can be even larger than the substrate area, which is not possible using planar technology. However, dopant fluctuation,^{35–42} composition variation,^{43–46} and size inhomogeneities can occur along the

length and the radius, between different crystal facets on one CS-NW and between neighboring CS-NWs. Thus, the electro-optical properties of each single CS-NW structure in a NW array device may strongly differ. This is a major issue, since differences between individual NW CS structures degrade the performance of the entire NW array device. To realize efficient nitride-based NW CS devices in this context, it is mandatory to strictly control the three-dimensional epitaxial growth in terms of morphology, doping level, and crystal defect density during vertical NW and coaxial shell growth. The vertical nitride-based NW growth has been deeply studied within the last two decades and several methods such as self-catalyzed NW growth,^{47–49} vapor–liquid–solid NW growth,^{50–53} and selective area epitaxy of NWs^{54–63} have been used, achieving homogeneous, size-adjusted, highly doped and (nearly) defect-free NWs. Although numerous NW CS devices have been fabricated, the shell growth was not the focus of reported studies.^{1,5,11,40,43,44,55,59,64,65} So far, the epitaxy of shells has been addressed by doping control,⁴⁰ by In-incorporation in non-polar quantum well shells,^{66,67} and by shell crystal quality enhancement due to the insertion of an additional interlayer.^{68,69} These studies have enhanced the electro-optical performance of the devices, but the three-dimensional GaN growth evolution of a shell surrounding a NW core has not been addressed. Some cores are fully

Dept. Components for High Frequency Electronics, University of Duisburg-Essen, Lotharstr. 53 (ZHO), 47057 Duisburg, Germany.

E-mail: christian.blumberg@uni-due.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0ce00693a

encapsulated by a shell,^{11,14–17,59,65} while others are partly exposed.^{64,67,68} The reason(s) for the different shell lengths and positions on the core has not been investigated, yet. However, controlling the shell length, the degree of encapsulation, and the shell morphology is fundamentally key to improving the performance of already demonstrated devices, or realizing new complex three-dimensional device structures, such as CS-NW solar cells with stacked heterojunctions for optimized power generation, or CS-NW LEDs with an electrically isolating air void beneath the shells.

In this paper, we present the morphology-controlled shell growth of CS-NWs by metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) on Si(111). This approach combines a scalable and industrially relevant growth technology with the most widely used semiconductor material Si, which may increase the attractiveness of this work. To establish a general understanding of the shell growth, N-polar (grown in the $-\vec{c}$ -direction) and Ga-polar ($+\vec{c}$ -direction) NWs have been investigated and identical shell growth experiments have been conducted on both NW polarity types. By selecting a polarity-dependent carrier gas ratio of hydrogen (H_2) and nitrogen (N_2), the three-dimensional shell growth could be controlled. Interestingly, depending on the CS-NW polarity, opposing carrier gas ratios trigger the vertical shell growth and the appearance of different facets. Nevertheless, elongated shells with smooth non-polar m -plane surfaces are feasible on both types of NWs. By switching the dominant shell growth direction, even shell coalescence of neighboring CS-NWs has been achieved. Furthermore, dependence of the polarity of the CS-NWs and the polarity surrounding growth template has been observed. Complete encapsulation of a core by a shell is not possible if Ga-polar nucleation sites are available in the field surrounding the N-polar CS-NWs. The root cause for this limitation is the mixed-polar surface, induced by the non-polar Si substrate surface in combination with the self-catalyzed NW growth approach, representing a crucial factor for the development of CS devices. Based on these observations, we established a growth model including the polarity- and facet-dependent termination, H-passivation, dangling bond densities, and Ga-adatom diffusion. The acquired insights allow for a profound understanding of three-dimensional shell growth and enable the development of NW CS devices with a tailored morphology, mandatory for the optimization and realization of effective NW-based devices.

This paper is organized as follows: first, the experimental details are given. Next, the shell growth results and a discussion based on a qualitative model, illustrating the reasons for three-dimensional shell growth at various carrier gas ratios, are presented. This manuscript ends with a conclusion.

Experimental section

NW epitaxy

All nitride semiconductors have been grown in a closed-coupled-showerhead reactor with trimethylaluminum,

trimethylgallium (TMGa), ammonia (NH_3) and 100 ppm silane (SiH_4) diluted in H_2 on As-doped n-Si substrates. In the first step, the substrate is covered by a <20 nm thick conformal AlN layer to avoid melt-back etching of Si by Ga.^{70,71} Si is a non-polar material and, therefore, metal- and N-polar nitride wurtzite crystals can nucleate on it. Recently, we showed that polarity control of GaN seeds and NWs on Si/AlN templates is possible.⁷² This approach is used to obtain either N-polar self-catalyzed NWs or Ga-polar NWs grown by selective area epitaxy.⁵⁴ Within the next two paragraphs, only the critical steps to grow and to adjust the polarity of both types of NWs are presented. Detailed information and all growth parameters to realize both types of NWs can be found in the ESI and the mentioned references.^{54,72}

Dominant N-polar self-catalyzed GaN NW growth is initiated on a mixed polar AlN surface, which offers N- and Ga-polar nucleation sites.^{6,73,74} By using H_2 as part of the carrier gas, the vertical growth rate of the N-polar GaN could be promoted.^{62,75–77} This led to self-catalyzed NWs, which are to a high degree N-polar. These NWs exhibit one flat $-c$ -facet ($000\bar{1}$) on top and six sideways m -facets, with a diameter of $\sim 1 \mu m$ and a surface density of 38 000 NWs per mm^2 . By changing the growth duration, the NW length has been varied, so that approx. 4 μm and 7.6 μm high NWs (Fig. 1a) are available for shell growth experiments.

1 μm long NWs of the same type have been by polarity selectively etched with 2 mol potassium hydroxide (KOH(aq.)) at 50 °C for 5 min. The polarity of GaN can be determined, since the etch rate of GaN with KOH depends on the crystal facet, thus, *e.g.* the (0001) plane and the $\{10\bar{1}0\}$ planes are stable and the here accessible ($000\bar{1}$) plane is not.^{78–82} Fig. 1b shows the following results: the smooth $-c$ -facet vanishes, and a rough top-facet is observable, most probably composed of tilted facets, which is typical for KOH-etched N-polar GaN.

To obtain Ga-polar NWs, selective area epitaxy has been conducted by polarity- and site-controlled growth (PSCG).^{54,72} Fig. 1c shows these NWs; they are approximately 4.3 μm high, have a diameter of 0.6 μm and a density on the surface of 123 000 NWs per mm^2 , and exhibit six semi-polar facets (on top) and twelve m -facets (sides). The untypical twelve-fold m -planar NW side is caused by an excessively high Si/Ga ratio during growth, which is necessary to attain vertical growth by PSCG. The periodic hexagonal arrangement of the NWs and thus their density result from the used lithography pattern. In analogy to the N-polar NWs, KOH(aq.) has also been used for polarity characterization. Lye solely removes the tilted semi-polar facets on the NW top, which thus exhibits a staircase structure of alternating c - and m -facets, which is typical for Ga-polar NWs (Fig. 1d).

Shell epitaxy

For both types of NWs, the same n-doped GaN shells have been grown for 740 s, if not otherwise mentioned. The pressure was set to $p = 50$ mbar, the surface temperature to $T_s \approx 975 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$ (measured by *in situ* pyrometry), and the

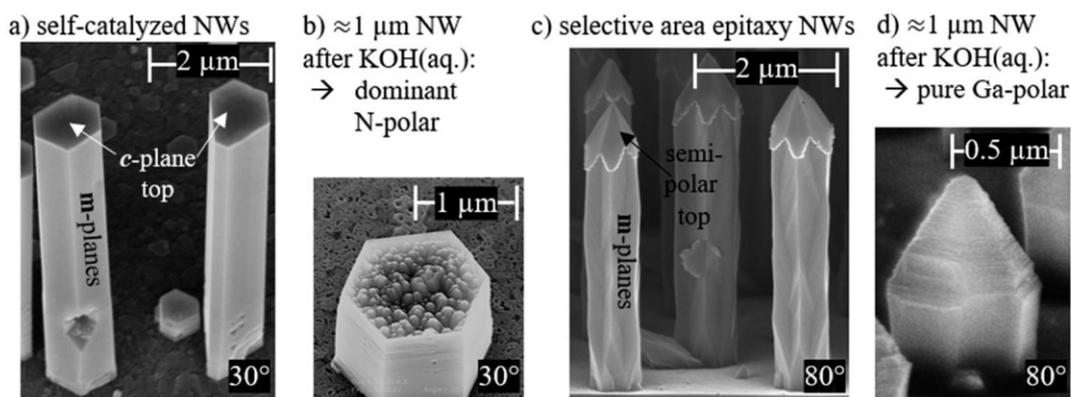


Fig. 1 Both types of NWs and the different tip surfaces after KOH(aq.) treatment. a) A typical tilted SEM image of self-catalyzed N-polar NWs. b) A shorter NW of the same type after lye etching, showing a rough top. SEM images of elongated Ga-polar NWs (c) and a 1 μm long Ga-polar NW after KOH(aq.) treatment (d), exhibiting a staircase-like structure.

TMGa flow to $Q_{\text{TMGa}} \approx 77 \mu\text{mol min}^{-1}$. To achieve a V/III ratio of 1444 and a Si/Ga ratio of $\approx 0.3\%$, the NH_3 flow (2500 sccm) and the SiH_4 flow have been adjusted. The total flow Q_{T} has been fixed to 8000 sccm by adding N_2 and H_2 carrier gas (Q_{N_2} and Q_{H_2}). To study the influence of the carrier gas ratio, Q_{H_2} is varied between 5 sccm (system-specific minimal H_2 flow) and 497 sccm for the N-polar NWs and from 80 sccm to 5500 sccm for the Ga-polar NWs. Thus, the carrier gas ratio $x_{\text{H}_2} = Q_{\text{H}_2}/(Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{N}_2})$ is adjusted to values between $\approx 0.1\%$ and $\approx 9\%$, and between $\approx 1.5\%$ and 100% for the N- and Ga-polar shell growth, respectively.

The morphology of all NW CS structures has been determined based on SEM measurements of at least 20 NW CS structures and averaging these values. To determine the shell thickness towards one \vec{m} -direction t_m , the formula $t_m = (d_{\text{cs}} - d_c)/2$ is used, where d_{cs} and d_c are the diameters of the total CS structure and the core, respectively. Additionally, the m -planar shell length in the \vec{c} -direction l_c has been determined.

Results

In this study, the shell geometries around N-polar and Ga-polar NWs are investigated. First, the shell growth results of each polarity will be described, followed by a discussion based on a NW shell growth model.

Shells on the N-polar NWs

Shell growth is only detectable for $x_{\text{H}_2} < 9\%$, otherwise vertical NW core growth is observed, as discussed in the paragraph below.

For $x_{\text{H}_2} > 9\%$, shell growth has been totally suppressed and vertical NW core growth is initiated. This can be determined by an extended NW height of 18 μm (Fig. 2a) for $x_{\text{H}_2} = 100\%$. Additional rough GaN structures on the AlN/Si-templates are observable (Fig. 2b). Both effects, the extended NW growth and the rough structures on the template, might be explained by an enhanced N-polar growth mode, as explained by Held *et al.*⁸³ The authors of the mentioned work explained the observed effect by a local Ga-adlayer, which cancels the H-passivation on the $-c$ -facet and enhances vertical NW growth towards the $[000\bar{1}]$ direction. Consequently, the already grown NWs are getting taller. Simultaneously, additional GaN growth on the AlN layer is initiated, supported by the enhanced N-polar growth mode and the high V/III-ratio used for shell growth.

If shell growth is present ($x_{\text{H}_2} < 9\%$), the shells on the 7.6 μm high self-catalyzed NW cores always exhibit one hexagonal flat top $-c$ -facet ($000\bar{1}$) and six outer m -facets. Some rough structures on the NW top $-c$ -plane can be detected on some CS-NWs (highlighted by a red-dotted circle in Fig. 3a), most probably caused by Ga-polar domains next to the N-polar regions.⁸⁴ Except for these structures, the shell

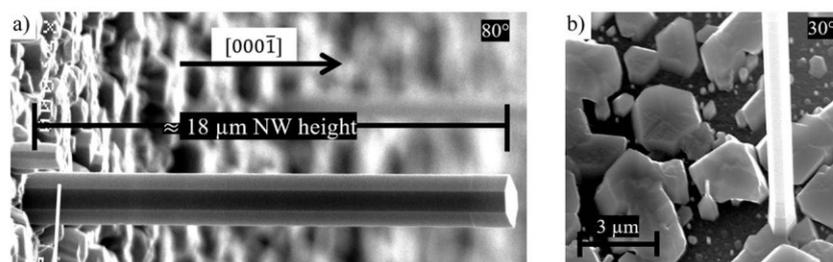


Fig. 2 NW growth under shell growth conditions at $x_{\text{H}_2} = 100\%$. High x_{H_2} suppresses shell growth, leading to extended vertical NW growth (a) and additional GaN nucleation on the AlN/Si-template (b).

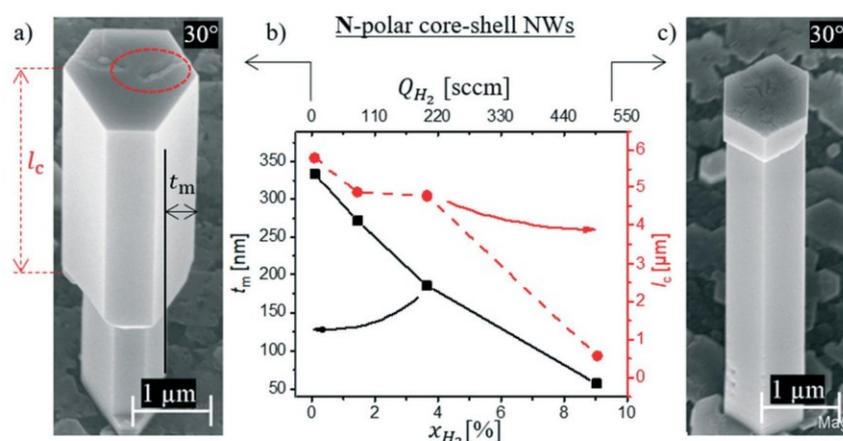


Fig. 3 Shells on self-catalyzed (dominant N-polar) NW cores. The tilted SEM images show typical results established at minimal (a) and maximal (c) x_{H_2} values. The graph (b) presents the corresponding shell thicknesses (t_m) and lengths (l_c) at various x_{H_2} .

is smooth. The total height of the CS structure is not measurably higher than the core height (h_{core}) before shell growth. Consequently, it can be inferred that nearly no vertical shell growth towards the $[000\bar{1}]$ -direction (away from the substrate) took place. Only the upper part of the cores is always surrounded by the shell and no complete encapsulation has been observed. The highest values for t_m (≈ 330 nm) and l_c (≈ 5.8 μm) are achieved at a minimal x_{H_2} value (SEM image in Fig. 3a). With increasing x_{H_2} , a nearly linear decrease of t_m and l_c is observable (graph in Fig. 3b, and the corresponding SEM images in the ESI,† Fig. SI 1). At x_{H_2} of about 9%, minimal values of t_m (≈ 57 nm) and l_c (≈ 570 nm) are determined (Fig. 3c).

A limited degree of core-encapsulation by a shell has been attributed to the presence of a SiN_x core coverage, especially for self-catalyzed NWs.^{67,85} However, the results presented in Fig. 3 show that l_c is adjustable without changing the SiN_x coverage of the core. Thus, total encapsulation of the core might in principle be possible. To verify this hypothesis, we chose shorter (4 μm) NWs and a minimal x_{H_2} value for shell growth (reference sample presented in Fig. 3a) in order to attain $l_c > h_{core}$. Please note that the initial NW core growth at a very high SiH_4

flow has not been changed for the 7.6 and 4 μm NWs; thus the SiN_x core passivation should be equal.

Fig. 4a shows a SEM image of the attained shell growth result on 4 μm NWs: no CS-NWs, but μm large hexagonal (truncated) pyramids are observable. The pyramid density is comparable to the NW density; thus, it can be derived that all cores have been encapsulated by the pyramids. To verify this assumption, the experiment was repeated with the shell growth duration reduced to 135 s from the previous 740 s. SEM imaging of this sample (Fig. 4b) verified the above made assumption. In addition to the already described m -planar shell growth along the core, which is observable closer to the tip, pyramidal GaN accumulations at the NW/AlN interface are detectable (marked by a red square). Even for the reduced 135 s shell growth, some smaller CS-NWs are almost completely encapsulated by the pyramidal surroundings, as can be seen on the NW located in the back at the center shown in Fig. 4b. These accumulations, originating from the surface and surrounding the NW, dominate the morphology evolution for an extended shell growth duration (>135 s). This phenomenon leads to larger pyramids completely capturing the CS-NWs only for extended shell growth durations.

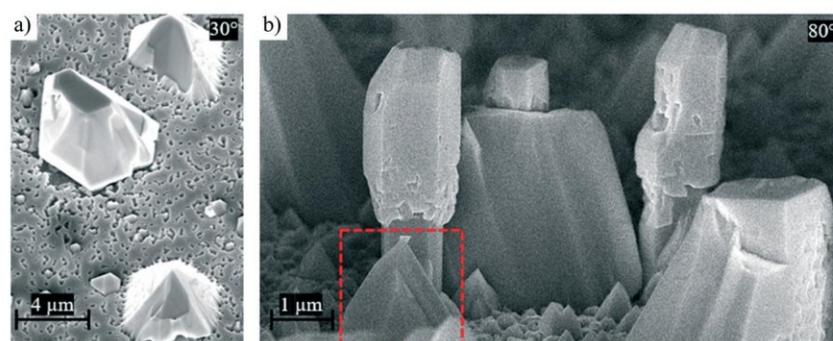


Fig. 4 The shell growth on shorter 4 μm high NWs at a constant minimal x_{H_2} value for the standard (a, 740 s) and a reduced (b, 135 s) shell growth duration, which leads to differently sized pyramidal structures around the CS-NWs.

The hexagonal pyramidal form is typical for Ga-polar GaN; thus, the origin of the pyramids might be the Al-polar AlN present in the mixed polar surface surrounding the GaN CS-NWs. Consequently, *m*-planar shell encapsulating growth along the whole core extent is not possible using self-catalyzed N-polar NWs, which were grown on a mixed polar AlN/Si-template surface. A compromise between shell length and core height is necessary to attain a maximal l_c value and to avoid the pyramidal overgrowth. A “shell void” of a specific length between the shell and the substrate seems to be required to suppress the pyramidal growth. We assume that this length (l_{void}) must be longer than the Ga-adatom diffusion length on the *m*-plane core ($\lambda_{\text{core}}^{\text{Ga}}$). If this condition is not fulfilled ($l_{\text{void}} < \lambda_{\text{core}}^{\text{Ga}}$), Ga-adatoms impinging on the surrounding AlN surface might add to the GaN shell growth along the core. When the shell vertically extends, l_{void} decreases further, and thus the effective migration length of adatoms around a NW core ($\lambda_{\text{AIN}}^{\text{Ga}}$), which impinge on the nearby AlN surface and migrate to the shell/core interface, increases. Since, the circular collection area of adatoms around a NW (A_{col}) increases quadratically with increasing $\lambda_{\text{AIN}}^{\text{Ga}}$ ($A_{\text{col}} \sim \lambda_{\text{AIN}}^{\text{Ga}2}$), the number of adatoms that might lead to GaN growth on the core drastically increases. Eventually, this leads to dominant pyramidal growth, encapsulating each CS-NW within a pyramid.

Next, the crystalline transition between the shell and the lower core part was investigated. The samples exhibiting the largest shell extension on the 7.6 μm long NWs were chosen (minimal x_{H_2} value) and SEM cross sectional images have been obtained. Thereby, tilted facets at the CS interface have been observed, as illustrated by the red areas in the sketch in Fig. 5a. To specify these facets, the sample was rotated around the \vec{c} -direction until an \vec{a} -direction (e.g. $[\bar{1}\bar{1}20]$) was aligned parallel to the *x*-axis of the SEM. Consequently, the SEM beam points towards an \vec{m} -direction (e.g. $[\bar{1}100]$). From this perspective, it is possible to determine the angle β between an \vec{a} -direction and the transition of two to be determined inclined facets, as illustrated by the superimposed SEM image in Fig. 5b (for an additional SEM

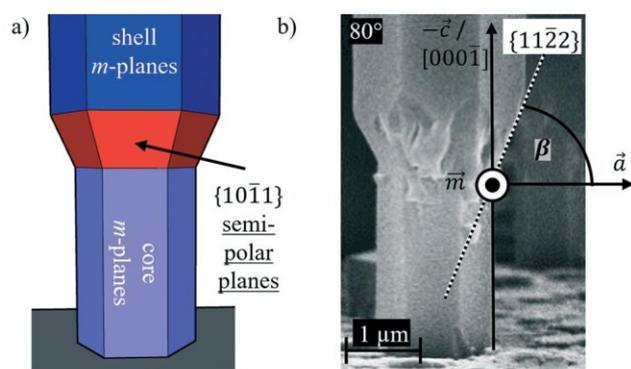


Fig. 5 Sketch (a) and the corresponding SEM image (b) highlighting the tilted facets at the transition of the shell and the core. The angle β indicated in (b) has been measured to determine the $\{11\bar{2}2\}$ transition facet and the adjacent semi-polar $\{10\bar{1}1\}$ facets (red in a).

image and a corresponding sketch of a detached N-polar CS-NW, refer to Fig. SI 2 in the ESI†): an average angle of $\beta = 60.2^\circ$ could be determined out of 29 measurements with a standard deviation of $\pm 2.1^\circ$. This leads to the conclusion that the transition plane is from the $\{11\bar{2}2\}$ crystal family (indicated by a black-white dotted line in Fig. 5b). Consequently, the two adjacent tilted semi-polar planes between the *m*-planar core plane and the *m*-planar shell plane are from the $\{10\bar{1}1\}$ crystal family, with a specific angle of 62° to the *c*-plane. The attained observations will be discussed based on a schematic model after the presentation of the Ga-polar CS growth results.

Shells on the Ga-polar NWs

Independent of x_{H_2} , the entire CS structure is not much longer than the embedded core, thus only negligible vertical shell growth towards the \vec{c} -direction (away from the substrate) on top of the NW tips took place. The shell growth is always encapsulating the NW tip; consequently, the initial shell growth position is the same for both polarities. Tilted facets on top of a Ga-polar CS-NW and *m*-planar planes surrounding the core are observable. A maximal tilted tip surface was attained at a minimum x_{H_2} value (Fig. 6a). *m*-planar shells are only present at $x_{\text{H}_2} > \approx 9\%$. The *m*-planes cover only the upper part of the core, and six smooth *m*-planes are present. Thus, the quantity of *m*-planes is halved, compared to the twelve *m*-planes of the Ga-polar NW cores, which emerged due to strong SiN_x passivation by a high Si/Ga ratio (5.2%) during NW growth. During the shell growth, an 18× smaller Si/Ga ratio was used; thus the SiN_x formation was strongly reduced and the GaN crystal reassumes its common hexagonal wurtzite structure, exhibiting six *m*-facets. A maximal value of $t_m \approx 531$ nm (Fig. 6a) was achieved at a minimum Q_{H_2} flow. By increasing the x_{H_2} value, t_m initially decreases strongly and stagnates at about 280 nm for 50% and higher x_{H_2} values (Fig. 6b and c). Therefore, the trend of decreasing lateral *m*-planar shell thickness for elevated x_{H_2} is the same on N- and Ga-polar NW cores.

In contrast to the N-polar NW CS structures, the shell expansion towards the substrate in the $[000\bar{1}]$ direction increases with an increasing H_2 carrier gas flow. Therefore, a contrary trend can be stated for the shell length of Ga- and N-polar CS structures. If a small $x_{\text{H}_2} \approx 1.5\%$ is applied with an H_2 flow of 80 sccm, l_c is zero (Fig. 6a). By increasing the x_{H_2} value, l_c nearly linearly increases (Fig. 6b and the additional corresponding SEM images in the ESI† Fig. SI 3), and a maximal value of ≈ 1.8 μm is attained for pure H_2 (Fig. 6c).

Furthermore, no inclined facets are detectable, but a horizontal $(000\bar{1})$ facet can be observed at the transition between the core and shell (Fig. 7a). To illustrate the crystal structure, a corresponding sketch is presented in Fig. 7b.

Based on the lateral and vertical growth mode controlled by x_{H_2} , three-dimensional engineering of the crystal structure becomes possible. For example, coalescence of the shells for

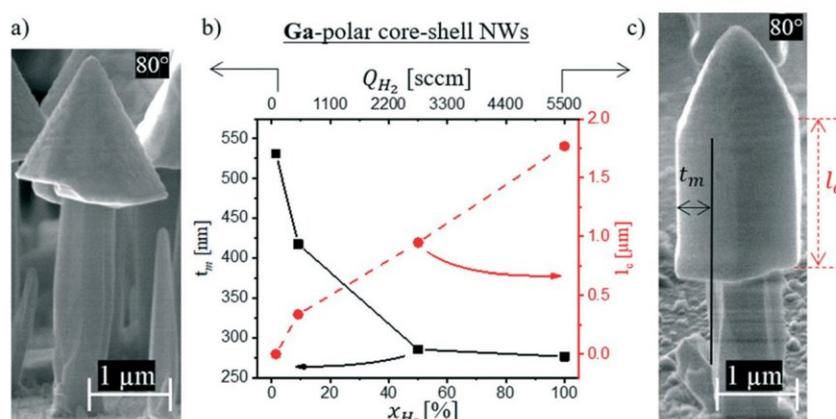


Fig. 6 Shells on Ga-polar NW cores. The tilted SEM images show typical results at minimal (a) and maximal (c) x_{H_2} values. The graph (b) presents the corresponding shell thicknesses (t_m) and lengths (l_c), which are also exemplarily displayed in (c).

easy top contacting could be desirable in some applications. Fig. 8a and b show the Ga-polar CS samples first grown only under H_2 – the same as the sample shown in Fig. 6c – but then followed by growth under N_2 for 30 min to suppress the vertical growth mode and enhance the lateral growth mode. Hereby, coalescence of the conductive shells and simultaneous vertical separation from the conductive Si-substrate by a void could be attained. This approach, therefore, is the basis for the development of a simple top-contacting process of NW devices and eliminates the need for vertical isolation layers commonly used in NW LED devices, owing to the attained three-dimensional epitaxial growth control.

Nanowire shell growth model

Two common features have been determined for both kinds of shells grown around the Ga- and N-polar NWs: the starting position of the shell growth close to the tip, and the observation that the lateral growth mode is similar for both polarities. The two features will be initially discussed here, followed by the discussion of the x_{H_2} - and polarity-dependent vertical shell morphology evolution.

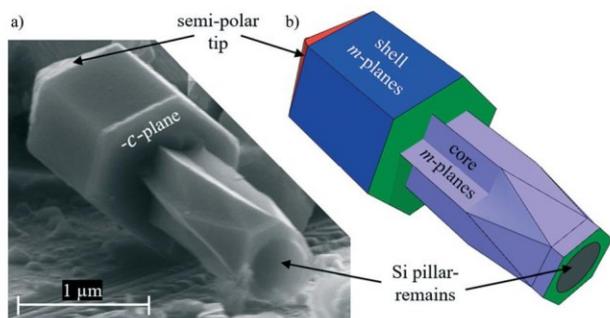


Fig. 7 SEM image (a) and the corresponding sketch (b) of a detached Ga-polar CS-NW, which shows the flat $-c$ -facet transition between the m -planar core and shell.

Regardless of polarity, the shell growth begins always on the NW tip and extends along the core towards the substrate, if adequate x_{H_2} has been applied. This observation may be explained as follows: SiN_x covers the outer m -plane of both core types during NW growth, in turn, triggering the vertical NW growth.^{55,86} The core's surface on its lower part near the substrate is exposed to the SiN_x -forming precursors for a longer duration; thus the lower parts of the m -planes are fully covered by SiN_x , while regions closer to the tip are (partially) free. The initial situations for N- and Ga-polar cores are sketched in Fig. 9a and b, respectively. Since the Ga-adatom mobility depends on the surface material, Ga-adatoms on the SiN_x can migrate along the m -planes, while adatoms are less mobile and closer to the tip of the non SiN_x -covered GaN core. Due to the different adatom mobilities along the core, the number of Ga-adatoms close to the tip increases. The accumulation of Ga-adatoms on the tip is further enhanced by Ostwald ripening. Since the dissociation of NH_3 is kinetically limited, GaN formation is initiated by the catalytic decomposition of NH_3 on the Ga-adatoms. Eventually, local GaN, the shell, is formed, which can be expressed by the formula $2Ga_{adatom} + 2NH_3 \rightarrow 2GaN + 3H_2 \uparrow$. Hereby, the arrow \uparrow indicates volatile gas.

The second common feature is that m -planar growth is similar for both Ga- and N-polar NW cores. If only simultaneous vertical growth is present, m -planes occur; otherwise they do not, as can be seen from the mushroom-like shaped structure in Fig. 6a. Thus, simultaneous vertical shell growth is a prerequisite of lateral shell growth. The lateral growth rate decreases with increasing x_{H_2} , as can be derived from smaller t_m values for N- and Ga-polar CS-NWs (Fig. 3b and 6b). This effect is polarity-independent, because the m -plane termination should be identical for both polarities, as indicated in the schematic of Fig. 9c. H-atoms passivate the N-terminated regions and etch the Ga-terminated regions *via* Ga-H, N-H or even NH_3 formation,^{77,87} and consequently the growth is reduced by an increased H supply at high x_{H_2} . The decomposition of GaN can be expressed by the reverse GaN synthesis reaction,

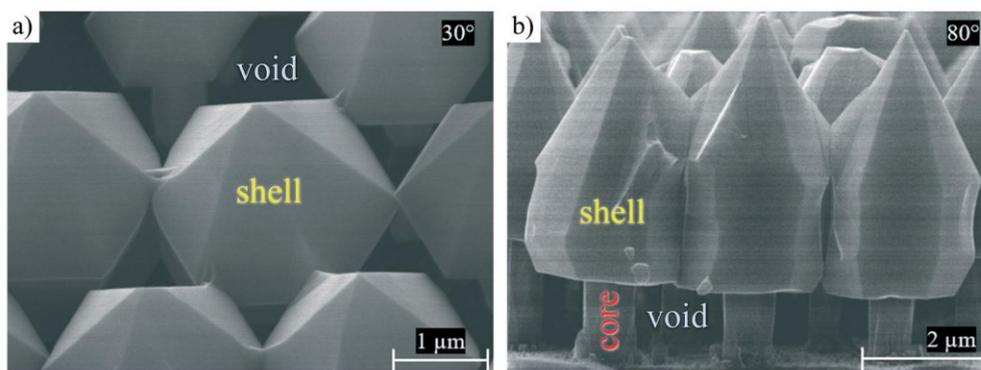


Fig. 8 a) and b) Show the attained coalescence of GaN shells by adjustment of the shell growth direction during epitaxy (first pure H_2 , followed by pure N_2 carrier gas). The tilted SEM view in a) shows the top connections of the shells in the \bar{a} -directions; b) shows the coalescence of the m -planes of neighboring CS-NWs and the air gap located beneath the shells and between the cores.

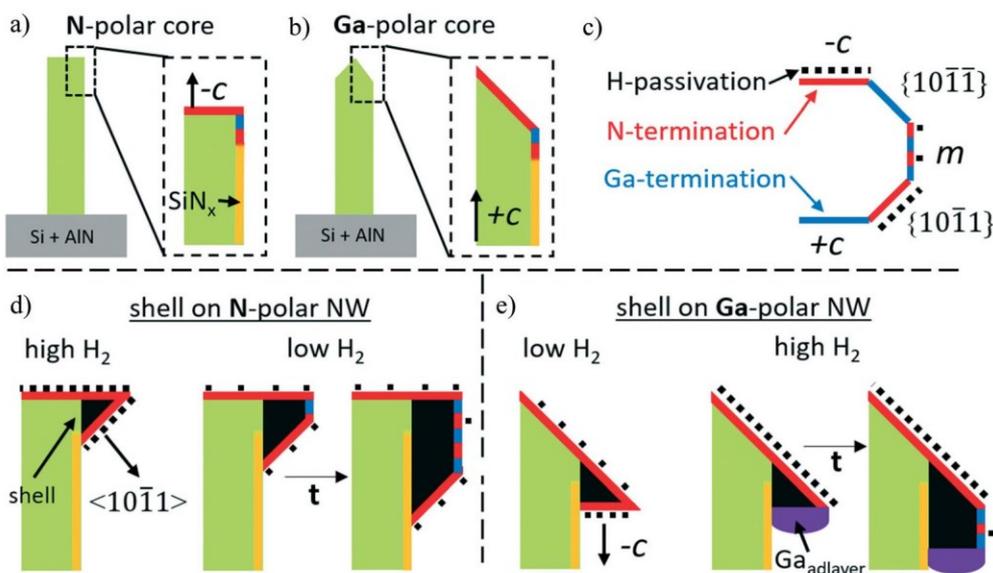


Fig. 9 a) and b) Illustrate the initial situation for shell growth after the N- and Ga-polar core epitaxy, highlighting the location of the SiN_x layer and the termination of the top- and m -planar side facets. c) Presents the termination of the critical facets for NW CS growth and the H-passivation of the N-terminated facets. d) and e) Show the growth models developed for N-polar and for Ga-polar CS-NWs, both representing the cases with minimal shell growth on the left-hand side and enhanced GaN shell growth on the right-hand side but at contrary H_2 carrier gas flows.

which leads to the reformation of NH_3 by: $2GaN + 3H_2 \rightarrow 2Ga_1 + 2NH_3 \uparrow$. Since the desorption activation energy ($E_A = 2.8$ eV) of liquid Ga (Ga_1) is only slightly higher than the decomposition activation energy of GaN,⁸⁸ the Ga_1 may desorb or diffuse on the m -plane until it is re-incorporated in the shell by GaN formation.

A similar model for the lateral m -planar growth mode can be formulated for the vertical shell growth on N-polar CS-NWs. On these NWs, the $\{10\bar{1}1\}$ facets limit the vertical extension of the shell from the core tip towards the substrate, as shown above (Fig. 5a and b). These facets are N-terminated and can therefore be passivated by H atoms, which explains the carrier gas dependent evolution of the shell length around the N-polar NWs.⁷⁷ At a relatively high H_2 amount of 9%, the passivation is maximal, leading to a minimal vertical growth towards the $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -direction, thus

achieving a minimal l_c value (Fig. 9d, left side).⁸⁹ Further increasing x_{H_2} , suppresses the shell growth and leads to vertical core growth (Fig. 2a), as already explained in the Results section.

By decreasing the H_2 amount x_{H_2} ($<9\%$), less passivation occurs, resulting in a maximized vertical shell growth rate of the shell (Fig. 9d, right side) and a maximal l_c value. Hence, in principle, even total encapsulation of the core should be possible, but this could not be attained using CS-NWs grown on a mixed polar surface. For the here presented growth approach for N-polar NWs, a vertical void longer than λ_{core}^{Ga} is needed at the NW bottom to separate the N-polar shell growth from the Ga-polar nucleation sites on the substrate, in order to inhibit the covering of the CS-NWs in pyramidal shapes as shown in Fig. 4a. This issue should not arise if a vertical spacer material such as SiO_x or SiN_x prevents any direct

contact between a shell and the surrounding growth template, or if a pure N-polar template surface would be available.

Considering only the termination and passivation of the facets, the shell growth on Ga-polar NWs should behave similarly when varying x_{H_2} , since the vertical shell growth limiting (000 $\bar{1}$) $-c$ -facet on Ga-polar NWs is also N-terminated, and thus H-passivated (compare Fig. 9c).^{77,90} However, contrary vertical shell growth results have been observed. We assume that the different dangling bond densities on both facets are the root cause for the different results: the density of the {10 $\bar{1}$ 1} facets is higher than the density of the $-c$ -facet.⁹⁰ Thus, the H originating from the decomposition of the precursor materials TMGa, NH₃ and SiH₄ might be sufficient to passivate the $-c$ -facet at a low H₂-amount or even under a complete N₂ carrier gas atmosphere (sketched in Fig. 9e left side). Consequently, no shell evolves and the mushroom-like structure appears at a minimal x_{H_2} value (Fig. 6a). X. Wang *et al.*⁶⁵ observed that the vertical growth of Ga-polar NWs increased with a higher x_{H_2} value. The authors explained the behavior with the formation of a Ga-adatom layer on a semi-polar N-terminated facet, which Held *et al.* also observed for the $-c$ -plane.⁸³ This Ga-adlayer leads to cancellation of the H-passivation, which at the same time enhances the vertical growth. During the here presented shell growth on Ga-polar NWs, the situation seems to be similar: a reduced growth area – the $-c$ -facet area – can be reached by a high number of Ga-adatoms. With increased x_{H_2} , the GaN reaction ($2\text{Ga}_{\text{adatom}} + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow 2\text{GaN} + 3\text{H}_2 \uparrow$) shifts towards the educts, resulting in a higher Ga-adatom diffusion length and, eventually, an increasing Ga-adatom density located on the $-c$ -facet. Therefore, a local Ga-adlayer may form (shown in purple on the right side of Fig. 9e) at high x_{H_2} , which compensates the H-passivation and enables vertical growth from the tip towards the substrate. The vertical growth continues until the Ga-adatom density is again reduced by competing mechanisms such as lateral growth and a decreasing Ga-adatom supply area. This supply area per NW is the sum of the shell-free core area and the limited surrounding surface area, which is distributed between neighboring NWs (2.5 μm pitch between the middle point of each NW). Either by increasing the attainable Ga-adatom supply area, *e.g.* using a different pattern with an increased pitch, or by further enhancing the ratio between the vertical and lateral growth mode, an increased vertical growth rate and complete coverage of the core should be achievable.

Conclusion

The evolution of GaN shell growth under variation of x_{H_2} and the core polarity has been studied. Opposing influences of x_{H_2} on the shell length have been observed for both polarities, which can be attributed to different vertical shell extension limiting facets: {10 $\bar{1}$ 1} facets for N-polar and (000 $\bar{1}$) facets for Ga-polar CS-NWs. In contrast, the lateral m -planar growth behaves the same for both polarities. The competing lateral and vertical growth mechanisms lead to a limitation

of the vertical extension of the shell from the tip towards the substrate, which can be affected by x_{H_2} and has been modelled using x_{H_2} - and facet-dependent H-passivation and dangling bond densities. Additionally, a strong relationship between the polarity of the CS-NWs and the surrounding growth template has been identified. Thus, the CS-NW and template polarities are crucial factors to attain a desired CS-morphology.

The here attained findings and the developed growth model strongly enhance the understanding and control of three-dimensional CS structure growth. Therefore, optimized NW-based device performance and simplified device fabrication become possible, since the implementations of additional current spreading layers and isolation layers might be redundant if crystalline structures can be utilized instead. Moreover, the results presented here have been attained by MOVPE on a conductive n-Si(111) substrate, allowing for the use of the most industrially relevant crystal growth method and for facile backside contacting on industrially relevant wafers. These advantages are the key to enhance the applicability of NW-based devices such as LEDs, water splitting devices, sensors, or solar cells.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We would like to thank the German Research Foundation (DFG) for their financial support within the research projects “dynamics and interactions of semiconductor NWs for optoelectronics” (FOR 1616), “fast modulating NW LED emitting in the blue/green spectral range” (387904162), and “Nanowire-Heterojunction Bipolar Transistor” (265982007).

References

- 1 J. Ledig, X. Wang, S. Fündling, H. Schuhmann, M. Seibt, U. Jahn, H.-H. Wehmann and A. Waag, *Phys. Status Solidi A*, 2016, **213**, 11, DOI: 10.1002/pssa.201532485.
- 2 M. A. Johar, H.-G. Song, A. Waseem, J.-H. Kang, J.-S. Ha, Y.-H. Cho and S.-W. Ryu, *Nanoscale*, 2019, **11**, 10932, DOI: 10.1039/c9nr02823d.
- 3 R. Koester, D. Sager, W.-A. Quitsch, O. Pflingsten, A. Poloczek, S. Blumenthal, G. Keller, W. Prost, G. Bacher and F.-J. Tegude, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 2318, DOI: 10.1021/nl504447j.
- 4 A. Jaros, J. Hartmann, H. Zhou, B. Szafranski, M. Strassburg, A. Avramescu, A. Waag and T. Voss, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 11560, DOI: 10.1038/s41598-018-29981-8.
- 5 B. O. Jung, S.-Y. Bae, S. Lee, S. Y. Kim, J. Y. Lee, Y. Honda and H. Amano, *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, **11**, 215, DOI: 10.1186/s11671-016-1441-6.
- 6 M. D. Brubaker, S. M. Duff, T. E. Harvey, P. T. Blanchard, A. Roshko, A. W. Sanders, N. A. Sanford and K. A. Bertness, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 596, DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00910.

- 7 M. R. Philip, D. D. Choudhary, M. Djavaid, K. Q. Le, J. Piao and H. P. T. Nguyen, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2017, **2**, 150, DOI: 10.1016/j.jsamd.2017.05.009.
- 8 X. Dai, A. Messanvi, H. Zhang, C. Durand, J. Eymery, C. Bougerol, F. H. Julien and M. Tchernycheva, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 6958, DOI: 10.1021/aCS.nanolett.5b02900.
- 9 D. van Treeck, J. Ledig, G. Scholz, J. Lähnemann, M. Musolino, A. Tahraoui, O. Brandt, A. Waag, H. Riechert and L. Geelhaar, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2019, **10**, 1177, DOI: 10.3762/bjnano.10.117.
- 10 N. Sone, A. Suzuki, H. Murakami, N. Goto, M. Terazawa, W. Lu, D.-P. Han, K. Iida, M. Ohya, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama and I. Akasaki, *Phys. Status Solidi A*, 2019, **48**, 1900715, DOI: 10.1002/pssa.201900715.
- 11 M. Nami, A. Rashidi, M. Monavarian, S. Mishkat-Ul-Masabih, A. K. Rishinaramangalam, S. R. J. Brueck and D. Feezell, *ACS Photonics*, 2019, **6**, 1618, DOI: 10.1021/aCSphotonics.9b00639.
- 12 H. Q. T. Bui, R. T. Velpula, B. Jain, O. H. Aref, H.-D. Nguyen, T. R. Lenka and H. P. T. Nguyen, *Micromachines*, 2019, **10**, DOI: 10.3390/mi10080492.
- 13 Y. J. Hong, C.-H. Lee, J. Yoo, Y.-J. Kim, J. Jeong, M. Kim and G.-C. Yi, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 18020, DOI: 10.1038/srep18020.
- 14 M. Tchernycheva, V. Neplokh, H. Zhang, P. Lavenus, L. Rigutti, F. Bayle, F. H. Julien, A. Babichev, G. Jacopin, L. Largeau, R. Ciechonski, G. Vescovi and O. Kryliouk, *Nanoscale*, 2015, **7**, 11692, DOI: 10.1039/c5nr00623f.
- 15 X. Wang, U. Jahn, M. Mandl, T. Schimpke, J. Hartmann, J. Ledig, M. Straßburg, H.-H. Wehmann and A. Waag, *Phys. Status Solidi A*, 2015, **212**, 727, DOI: 10.1002/pssa.201400362.
- 16 C. X. Ren, F. Tang, R. A. Oliver and T. Zhu, *J. Appl. Phys.*, 2018, **123**, 45103, DOI: 10.1063/1.5008363.
- 17 M. Nami, I. E. Stricklin, K. M. DaVico, S. Mishkat-Ul-Masabih, A. K. Rishinaramangalam, S. R. J. Brueck, I. Brener and D. F. Feezell, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 501, DOI: 10.1038/s41598-017-18833-6.
- 18 C. Shi, A. Rani, B. Thomson, R. Debnath, A. Motayed, D. E. Ioannou and Q. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2019, **115**, 121602, DOI: 10.1063/1.5116677.
- 19 Y. Lei, T. Zhao, H. He, T. Zhong, H. Guan, L. Xing, B. Liu and X. Xue, *Smart Mater. Struct.*, 2019, **28**, 105001, DOI: 10.1088/1361-665X/ab3901.
- 20 X. Shi, M. Peng, J. Kou, C. Liu, R. Wang, Y. Liu and J. Zhai, *Adv. Electron. Mater.*, 2015, **1**, 1500169, DOI: 10.1002/aelm.201500169.
- 21 F. Yu, S. Yao, F. Romer, B. Witzigmann, T. Schimpke, M. Strassburg, A. Bakin, H. W. Schumacher, E. Peiner, H. S. Wasisto and A. Waag, *Nanotechnology*, 2017, **28**, 95206, DOI: 10.1088/1361-6528/aa57b6.
- 22 Ž. Gačević, D. López-Romero, T. Juan Mangas and E. Calleja, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**, 33101, DOI: 10.1063/1.4940197.
- 23 M. Hartensveld and J. Zhang, *IEEE Electron Device Lett.*, 2019, **40**, 427, DOI: 10.1109/LED.2019.2895846.
- 24 M. F. Fatahilah, F. Yu, K. Stempel, F. Römer, D. Maradan, M. Meneghini, A. Bakin, F. Hohls, H. W. Schumacher, B. Witzigmann, A. Waag and H. S. Wasisto, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 1168, DOI: 10.1038/s41598-019-46186-9.
- 25 J.-H. Park, R. Nandi, J.-K. Sim, D.-Y. Um, S. Kang, J.-S. Kim and C.-R. Lee, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 20585, DOI: 10.1039/c8ra03127d.
- 26 S. W. Hwang, J. Kim and S.-H. Choi, *J. Korean Phys. Soc.*, 2018, **73**, 912, DOI: 10.3938/jkps.73.912.
- 27 M. G. Kibria, F. A. Chowdhury, S. Zhao, B. AlOtaibi, M. L. Trudeau, H. Guo and Z. Mi, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6797, DOI: 10.1038/ncomms7797.
- 28 J.-H. Park, A. Mandal, S. Kang, U. Chatterjee, J. S. Kim, B.-G. Park, M.-D. Kim, K.-U. Jeong and C.-R. Lee, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 31996, DOI: 10.1038/srep31996.
- 29 M. G. Kibria, R. Qiao, W. Yang, I. Boukahil, X. Kong, F. A. Chowdhury, M. L. Trudeau, W. Ji, H. Guo, F. J. Himpfel, L. Vayssieres and Z. Mi, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 8388, DOI: 10.1002/adma.201602274.
- 30 Y. Wang, Y. Wu, K. Sun and Z. Mi, *Mater. Horiz.*, 2019, **6**, 1454, DOI: 10.1039/C9MH00257J.
- 31 G. Avit, K. Lekhal, Y. André, C. Bougerol, F. Réveret, J. Leymarie, E. Gil, G. Monier, D. Castelluci and A. Trassoudaine, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 559, DOI: 10.1021/nl403687h.
- 32 S. D. Hersee, A. K. Rishinaramangalam, M. N. Fairchild, L. Zhang and P. Varangis, *J. Mater. Res.*, 2011, **26**, 2293, DOI: 10.1557/jmr.2011.112.
- 33 P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, P. Vennéguès, M. Leroux and J. Zúñiga-Pérez, *Appl. Phys. Express*, 2016, **9**, 15502, DOI: 10.7567/APEX.9.015502.
- 34 K. Kishino and S. Ishizawa, *Nanotechnology*, 2015, **26**, 225602, DOI: 10.1088/0957-4484/26/22/225602.
- 35 A.-M. Siladie, L. Amichi, N. Mollard, I. Mouton, B. Bonef, C. Bougerol, A. Grenier, E. Robin, P.-H. Jouneau, N. Garro, A. Cros and B. Daudin, *Nanotechnology*, 2018, **29**, 255706, DOI: 10.1088/1361-6528/aabbd6.
- 36 Z. Fang, E. Robin, E. Rozas-Jiménez, A. Cros, F. Donatini, N. Mollard, J. Pernot and B. Daudin, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 6794, DOI: 10.1021/aCS.nanolett.5b02634.
- 37 O. Marquardt, L. Geelhaar and O. Brandt, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 4289, DOI: 10.1021/aCS.nanolett.5b00101.
- 38 J. Maeng, M.-K. Kwon, S.-S. Kwon, G. Jo, S. Song, T.-W. Kim, B. S. Choi, S.-J. Park and T. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, **8**, 4934, DOI: 10.1166/jnn.2008.1032.
- 39 O. Benner, C. Blumberg, K. Arzi, A. Poloczek, W. Prost and F.-J. Tegude, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107**, 82103, DOI: 10.1063/1.4929439.
- 40 I. Gírgel, A. Šatka, J. Priesol, P.-M. Coulon, E. D. Le Boulbar, T. Batten, D. W. E. Allsopp and P. A. Shields, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018, **51**, 155103, DOI: 10.1088/1361-6463/aab16b.
- 41 M. L. Colussi, R. J. Baierle and R. H. Miwa, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 33709, DOI: 10.1063/1.3607280.
- 42 E. Cimpoiasu, E. Stern, R. Klie, R. A. Munden, G. Cheng and M. A. Reed, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 5735, DOI: 10.1088/0957-4484/17/23/004.
- 43 Q. Li and G. T. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 181107, DOI: 10.1063/1.3513345.

- 44 G. Schmidt, M. Müller, P. Veit, S. Metzner, F. Bertram, J. Hartmann, H. Zhou, H.-H. Wehmann, A. Waag and J. Christen, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 16026, DOI: 10.1038/s41598-018-34382-y.
- 45 M. Zeghouane, G. Avit, Y. André, C. Bougerol, Y. Robin, P. Ferret, D. Castellucci, E. Gil, V. G. Dubrovskii, H. Amano and A. Trassoudaine, *Nanotechnology*, 2019, **30**, 44001, DOI: 10.1088/1361-6528/aec39.
- 46 K. D. Goodman, V. V. Protasenko, J. Verma, T. H. Kosel, H. G. Xing and D. Jena, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 84336, DOI: 10.1063/1.3575323.
- 47 C. Tessarek, M. Bashouti, M. Heilmann, C. Dieker, I. Knoke, E. Spiecker and S. Christiansen, *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**, 144304, DOI: 10.1063/1.4824290.
- 48 R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. S. Le Dang and J. Eymery, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 15602, DOI: 10.1088/0957-4484/21/1/015602.
- 49 V. Kumaresan, L. Largeau, F. Oehler, H. Zhang, O. Mauguin, F. Glas, N. Gogneau, M. Tchernycheva and J.-C. Harmand, *Nanotechnology*, 2016, **27**, 135602, DOI: 10.1088/0957-4484/27/13/135602.
- 50 V. Gottschalch, G. Wagner, J. Bauer, H. Paetzelt and M. Shirnow, *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**, 5123, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.08.013.
- 51 C. B. Maliakkal, N. Hatui, R. D. Bapat, B. A. Chalke, A. A. Rahman and A. Bhattacharya, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 7632, DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b03604.
- 52 T. R. Kuykendall, M. V. P. Altoe, D. F. Ogletree and S. Aloni, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 6767, DOI: 10.1021/nl502079v.
- 53 W.-C. Hou, L.-Y. Chen, W.-C. Tang and F. C. N. Hong, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 990, DOI: 10.1021/cg100877u.
- 54 C. Blumberg, F. Wefers, F.-J. Tegude, N. Weimann and W. Prost, *CrystEngComm*, 2019, **101**, 2211, DOI: 10.1039/C9CE01151J.
- 55 J. Hartmann, X. Wang, H. Schuhmann, W. Dziony, L. Caccamo, J. Ledig, M. S. Mohajerani, T. Schimpke, M. Bähr, G. Lilienkamp, W. Daum, M. Seibt, M. Straßburg, H.-H. Wehmann and A. Waag, *Phys. Status Solidi A*, 2015, **212**, 2830, DOI: 10.1002/pssa.201532316.
- 56 M. S. Mohajerani, M. Müller, J. Hartmann, H. Zhou, H.-H. Wehmann, P. Veit, F. Bertram, J. Christen and A. Waag, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55**, 05FJ09, DOI: 10.7567/JJAP.55.05FJ09.
- 57 X. Wang, J. Hartmann, M. Mandl, M. Sadat Mohajerani, H.-H. Wehmann, M. Strassburg and A. Waag, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 163104, DOI: 10.1063/1.4871782.
- 58 S.-Y. Bae, B. O. Jung, K. Lekhal, S. Y. Kim, J. Y. Lee, D.-S. Lee, M. Deki, Y. Honda and H. Amano, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 1505, DOI: 10.1039/C5CE02056E.
- 59 B. O. Jung, S.-Y. Bae, S. Y. Kim, S. Lee, J. Y. Lee, D.-S. Lee, Y. Kato, Y. Honda and H. Amano, *Nano Energy*, 2015, **11**, 294, DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.11.003.
- 60 B. O. Jung, S.-Y. Bae, Y. Kato, M. Imura, D.-S. Lee, Y. Honda and H. Amano, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 2273, DOI: 10.1039/c3ce42266f.
- 61 S. Li, S. Fündling, X. Wang, M. Erenburg, M. A. M. Al-Suleiman, J. Wei, W. Bergbauer, M. Strassburg, H.-H. Wehmann and A. Waag, *Phys. Status Solidi C*, 2011, **8**, 2318, DOI: 10.1002/pssc.201001003.
- 62 P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, D. Lefebvre, S. Chenot and J. Zúñiga-Pérez, *Phys. Status Solidi B*, 2015, **252**, 1096, DOI: 10.1002/pssb.201451589.
- 63 J. Martin, A. Martinez, W. H. Goh, S. Gautier, N. Dupuis, L. Le Gratiet, J. Decobert, A. Ramdane, N. Maloufi and A. Ougazzaden, *Mater. Sci. Eng., B*, 2008, **147**, 114, DOI: 10.1016/j.mseb.2007.08.007.
- 64 R. Koester, J.-S. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J.-P. Barnes, D. S. Le Dang, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand and J. Eymery, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 4839, DOI: 10.1021/nl202686n.
- 65 X. Wang, S. Li, M. S. Mohajerani, J. Ledig, H.-H. Wehmann, M. Mandl, M. Strassburg, U. Steegmüller, U. Jahn, J. Lähnemann, H. Riechert, I. Griffiths, D. Cherns and A. Waag, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 3475, DOI: 10.1021/cg4003737.
- 66 P.-M. Coulon, S. H. Vajargah, A. Bao, P. R. Edwards, E. D. Le Boulbar, I. Girgel, R. W. Martin, C. J. Humphreys, R. A. Oliver, D. W. E. Allsopp and P. A. Shields, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 474, DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01281.
- 67 A. Kapoor, N. Guan, M. Vallo, A. Messanvi, L. Mancini, E. Gautier, C. Bougerol, B. Gayral, F. H. Julien, F. Vurpillot, L. Rigutti, M. Tchernycheva, J. Eymery and C. Durand, *ACS Photonics*, 2018, **5**, 4330, DOI: 10.1021/acsphotonics.8b00520.
- 68 A. Kapoor, S. Finot, V. Grenier, E. Robin, C. Bougerol, J. Bleuse, G. Jacopin, J. Eymery and C. Durand, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**(16), 19092–19101, DOI: 10.1021/acsami.9b19314.
- 69 S. Kamiyama, W. Lu, T. Takeuchi, M. Iwaya and I. Akasaki, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2019, **9**, 15007, DOI: 10.1149/2.0252001JSS.
- 70 H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, *J. Cryst. Growth*, 1998, **189–190**, 178, DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00223-1.
- 71 K. Werner, A. Beyer, J. O. Oelerich, S. D. Baranovskii, W. Stolz and K. Volz, *J. Cryst. Growth*, 2014, **405**, 102, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.07.045.
- 72 C. Blumberg, S. Grosse, N. Weimann, F.-J. Tegude and W. Prost, *Phys. Status Solidi B*, 2018, **255**, 1700485, DOI: 10.1002/pssb.201700485.
- 73 T. Auzelle, B. Haas, A. Minj, C. Bougerol, J.-L. Rouvière, A. Cros, J. Colchero and B. Daudin, *J. Appl. Phys.*, 2015, **117**, 245303, DOI: 10.1063/1.4923024.
- 74 M. D. Brubaker, I. Levin, A. V. Davydov, D. M. Rourke, N. A. Sanford, V. M. Bright and K. A. Bertness, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 53506, DOI: 10.1063/1.3633522.
- 75 W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kolper, N. Linder, C. Roder, J. Lahnemann, A. Trampert, S. Fündling, S. F. Li, H.-H. Wehmann and A. Waag, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 305201, DOI: 10.1088/0957-4484/21/30/305201.
- 76 W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kölper, N. Linder, C. Roder, J. Lahnemann, A. Trampert, S. Fündling, S. F. Li, H.-H. Wehmann and A. Waag, *J. Cryst. Growth*, 2011, **315**, 164, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.07.067.
- 77 S. F. Li, S. Fündling, X. Wang, S. Merzsch, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, H.-H. Wehmann, A. Waag, W.

- Bergbauer and M. Strassburg, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 1573, DOI: 10.1021/cg101537m.
- 78 D. Eom, J. Kim, K. Lee, M. Jeon, C. Heo, J. Pyeon and O. Nam, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, **15**, 5144, DOI: 10.1166/jnn.2015.10368.
- 79 W. Guo, J. Xie, C. Akouala, S. Mita, A. Rice, J. Tweedie, I. Bryan, R. Collazo and Z. Sitar, *J. Cryst. Growth*, 2013, **366**, 20, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.141.
- 80 D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki and Y. Fukuda, *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**, 4219, DOI: 10.1063/1.1402966.
- 81 J. Song and J. Han, *Materials*, 2017, **10**, 252, DOI: 10.3390/ma10030252.
- 82 X. Wang, S. Li, S. Fündling, J. Wei, M. Erenburg, H.-H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, M. Strassburg, U. Jahn and H. Riechert, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 2552, DOI: 10.1021/cg3001637.
- 83 R. Held, D. E. Crawford, A. M. Johnston, A. M. Dabiran and P. I. Cohen, *Surf. Rev. Lett.*, 2012, **05**(03n04), 913, DOI: 10.1142/S0218625X98001274.
- 84 P. M. Coulon, M. Mexis, M. Teisseire, M. Jublot, P. Vennéguès, M. Leroux and J. Zuniga-Perez, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**(15), 153504, DOI: 10.1063/1.4870950.
- 85 V. Neplokh, A. Messanvi, H. Zhang, F. H. Julien, A. Babichev, J. Eymery, C. Durand and M. Tchernycheva, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**(1), 447, DOI: 10.1186/s11671-015-1143-5.
- 86 C. Tessarek, M. Heilmann, E. Butzen, A. Haab, H. Hardtdegen, C. Dieker, E. Spiecker and S. Christiansen, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**(3), 1486, DOI: 10.1021/cg500054w.
- 87 J. E. Northrup and J. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(16), 3429, DOI: 10.1063/1.1808227.
- 88 H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, Wiley, 2008, DOI: 10.1002/9783527628438.
- 89 I. Gïrgel, P. R. Edwards, E. Le Boulbar, P.-M. Coulon, S.-L. Sahonta, D. W. E. Allsopp, R. W. Martin, C. J. Humphreys and P. A. Shields, *J. Nanophotonics*, 2016, **10**(1), 16010, DOI: 10.1117/1.JNP.10.016010.
- 90 Y. C. Sim, S.-H. Lim, Y.-S. Yoo, M.-H. Jang, S. Choi, H.-S. Yeo, K. Y. Woo, S. Lee, H. G. Song and Y.-H. Cho, *Nanoscale*, 2018, **10**(10), 4686, DOI: 10.1039/c7nr08079d.

5.2. ND-LED Prototypen

Die im folgenden präsentierten Ergebnisse zur Kontaktierung und elektro-optischen Charakterisierung der ND-LED Proben (z.B. Abbildung 5-1) sind parallel zur Entwicklung der Epitaxie entstanden. Folglich ist das epitaktische Wachstum der in diesem Kapitel verwendeten Epitaxiestrukturen noch nicht so weit ausgereift, wie es das Ende des vorigen Kapitels 5.1 vermuten lässt. So tritt teilweise noch parasitäres ND-Wachstum auf und Schichtdicken und Längen der Kern-Hüllenstruktur können schwanken, welches wiederum Folgeprobleme beim LED-Betrieb verursachen wird. So ändert sich z.B. der elektrische Widerstand jeder einzelnen ND-LED als Funktion ihrer Geometrie, welches eine parallele elektrische Ansteuerung vieler ND-LEDs erschwert. Um den skizzierten Entwicklungsfortschritt der Proben zu verdeutlichen, werden diese nachfolgend als Prototypen bezeichnet. Trotz der skizzierten Einschränkungen bieten die ND-LED Prototypen die folgenden Möglichkeiten:

- Die Entwicklung und die Darstellung einer Prozesskette, mit welcher die gewachsenen dreidimensionalen Kristallstrukturen über wenige Technologieschritte relativ einfach kontaktierbar sind.
- Das Aufzeigen von Optimierungsmöglichkeiten in den Bereichen Epitaxie und Technologie.
- Die Analyse der elektro-optischen Eigenschaften der Kern-Hülle Kristallstruktur, um die Tauglichkeit dieser als Lichtemitter für Hochfrequenz-Anwendungen zu beurteilen.

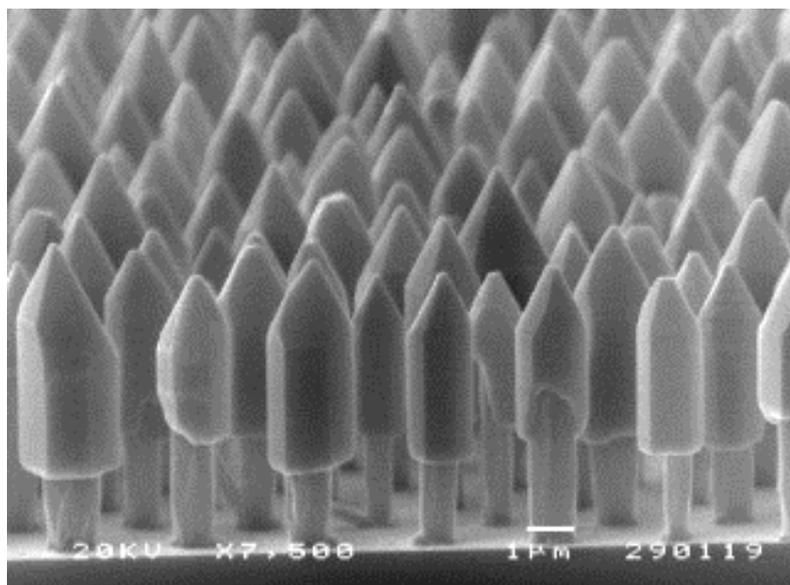


Abbildung 5-1.: ND-LED Prototyp nach der Epitaxie, Beispiel-REM-Bild (85°). Eine passende schematische Darstellung des epitaktischen Kern-Hülle Aufbaus einer ND-LED (radial von innen nach außen: n-Kern, n-Hülle, aktiver InGaN/GaN MQW-Bereich und p-Hülle) ist in Abbildung 4-1e zu finden.

Dieses Kapitel enthält die Präsentation und Diskussion der nachfolgenden Ergebnisse: Zunächst wird die Technologie zur elektrischen Kontaktierung dargestellt (Kapitel 5.2.1). Das elektrische Verhalten der kontaktierten ND-LEDs wird anschließend elektrisch mittels DC-Messungen und elektrischen Modellierungen (5.2.2) untersucht. Darauf folgt die Darstellung und Analyse der Elektrolumineszenz (5.2.3). Final wird die optische Charakterisierung der ND-LEDs mittels Mikro-Photolumineszenz im Kapitel 5.2.4 gezeigt, wobei auch die prinzipielle Hochfrequenztauglichkeit der Kristallstrukturen der ND-LED Prototypen untersucht wird.

5.2.1 Elektrische Kontaktierung

Die ND-LED Prototypen wurden beidseitig kontaktiert. Die Rückseite des n-dotierten Si-Substrates wurde mit einem großflächigem Metallkontakt (Ti/Au) versehen. Um die Stromeinprägung in den rückseitigen Metallkontakt zu ermöglichen, wurden die Proben über Silberleitpaste auf elektrisch kontaktierte Kupferplatten aufgebracht (Abbildung 5-2). Auf die p-dotierten GaN-Hüllen der ND-LED wurde lithografisch strukturiert Ni, ITO und Gold aufgebracht. Die so entstandenen Ni/ITO-Topkontaktfelder mit Goldleiterbahnen sind insgesamt ca. $1 \cdot 1 \text{ mm}^2$ -groß und mittels Mikromanipulatornadeln kontaktierbar. Die genaue Herstellung und der Aufbau der Topkontaktierung sind in Kapitel 4.2 erläutert.

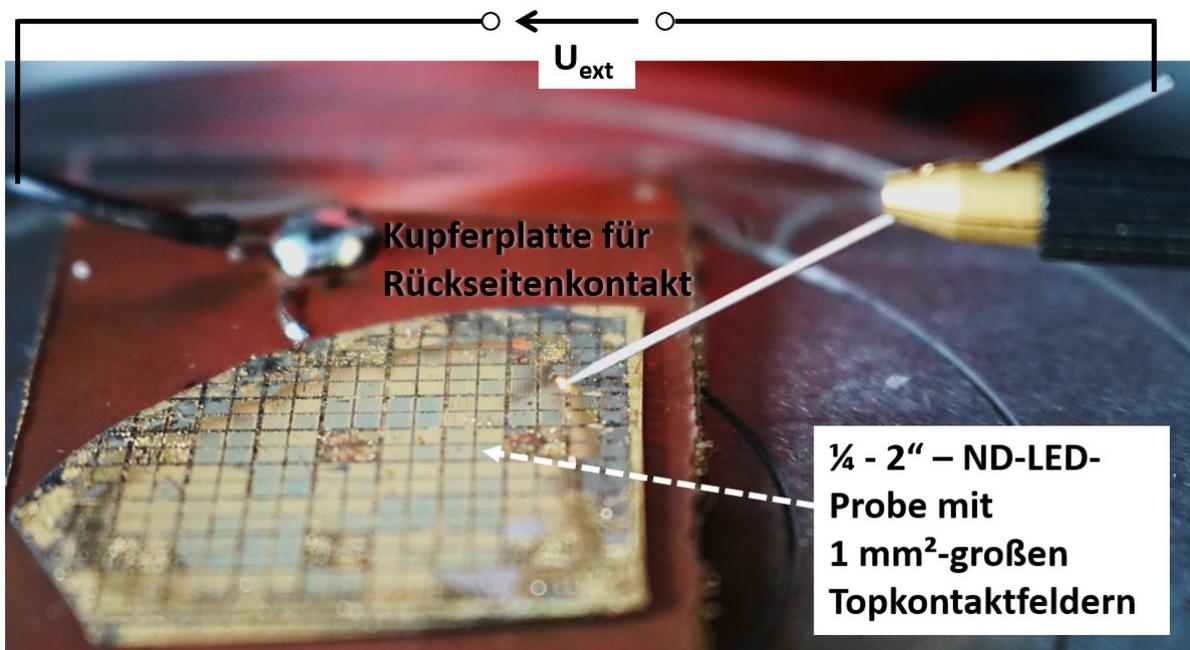


Abbildung 5-2.: Foto einer kontaktierten ND-LED Probe im DC-Messplatz.

Abbildung 5-3a zeigt eine Lichtmikroskopaufnahme eines fertig prozessierten ND-LED Prototypen mit Ni/ITO-Feld und Goldleiterbahnen. Die Goldleiterbahnen sind in der Aufnahme etwas dunkler und verlaufen vertikal (im Bild gekennzeichnet mit „Au-LB“). Der helle gelbe Rand, der das ITO-Feld umgibt, stellt Bereiche nicht-kontakterter ND-LEDs dar. Untersucht man dieselbe Probe im REM unter einem Neigungswinkel von 80° kann man auch hier die Bereiche mit und ohne Metallkontakt identifizieren (Abbildung 5-3b und c).

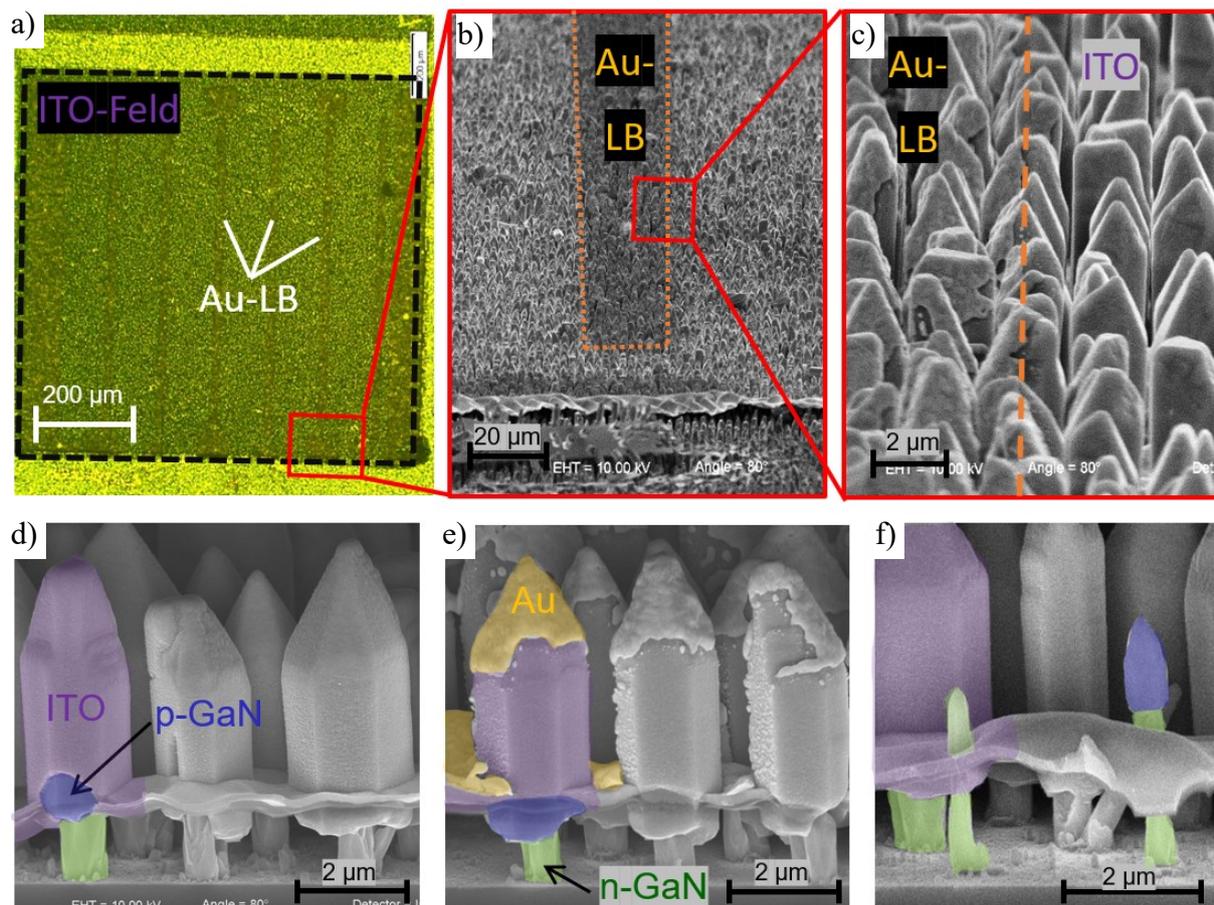


Abbildung 5-3.: Lichtmikroskopische Aufnahme (a) und 80° -REM-Aufnahmen der kontaktierten ND-LED Prototypen. b) und c) Übergang zwischen den nur mit ITO-bedeckten und mit ITO und Au-bedeckten Bereichen. d) und e) Selbe Bereiche nach dem Spalten mit Blick auf die Bruchkante. f) Kontaktierung von parasitären ND (links) bzw. ND-Hüllenstrukturen (rechts).

Spaltet man die Probe und untersucht an der Bruchkante die ND-LEDs in einem ITO-Feld, lässt sich erkennen, dass das ITO auf und zwischen den ND-LED Hüllen vorhanden ist (lila überlagert in Abbildung 5-3d). Das Ni wurde ebenfalls selektiv auf den Hüllen abgeschieden, welches man bei einigen ND-LEDs erkennen konnte (hier nicht gezeigt). Unterhalb des Ni/ITO-Topkontaktes ist zwischen den erkennbaren Drahtkernen ein Freiraum zu erkennen, welcher vor dem Lift-Off mit Photolack befüllt war. Durch den Freiraum ist der Topkontakt von dem AlN/Si-Substrat über Luft elektrisch isoliert und somit sind die p- und n-dotierte Seiten

elektrisch getrennt. Somit konnte ein einfacher optischer Lithografieprozess entwickelt werden, welcher ohne Isolationsschichten auskommt.

Untersucht man die Abscheidung des ITOs auf den einzelnen Oberflächen der ND-LED genauer, zeigt sich, dass sich die Schichtdicke in Abhängigkeit der Neigung und der Ausrichtung der zu besputternden Oberflächen zur ITO-Quelle ändert. Zwischen den Drähten ist das ITO ca. 350 nm dick, wie bei Referenz-Glassubstraten, die die gleiche Neigung der Probenoberfläche zur Sputterquelle aufwiesen. Bei Messungen an zuvor abgebrochenen ND-LEDs konnten auf den seitlichen *m*-Facetten Schichtdicken zwischen 66 nm und 121 nm ermittelt werden. Die Schichtdickenvarianz auf den *m*-Facetten lässt sich wahrscheinlich durch Abschattungseffekte, je nach Ausrichtung der *m*-planaren Oberfläche zur ITO-Quelle, erklären. Setzt man die gemessenen lateralen und vertikalen ITO-Schichtdicken ins Verhältnis, ergibt sich ein Wert von ca. 1/5 bis 1/3. Die Schichtdicke auf den *r*-Facetten ließ sich nicht direkt vermessen. Geht man jedoch davon aus, dass sich die ITO-Abscheiderate linear mit der Neigung der Probenoberfläche ändert, ergibt sich rein rechnerisch bei einem Neigungswinkel von $\theta = 62^\circ$ eine mittlere Bedeckung der *r*-Facette von ca. 173 nm. Es kann also festgehalten werden, dass das ITO zwischen den Drähten am dicksten, dünner auf den *r*-Facetten und am dünnsten auf den *m*-Facetten ist.

Untersucht man die ND-LEDs innerhalb der Goldleiterbahnen (Abbildung 5-3e), erkennt man, dass Au auf den Spitzen und punktuell auch an den Seitenfacetten der ITO bedeckten ND-LEDs vorhanden ist. Die Bedeckung an den Seitenfacetten ist dabei unterschiedlich stark ausgeprägt, welches aus der nicht perfekten manuellen Ausrichtung der ND-Proben zum Verdampferschiffchen der genutzten PVD-Anlage resultiert. Au befindet sich ebenfalls zwischen den Hüllen und bedeckt die dort vorhandene ITO-Schicht. Die Herstellung schwebender transparenter Ni/ITO-Kontakte mit Goldleiterbahnen auf den Kristallstrukturen ist somit gelungen.

Bei den ND-LED Prototypen zeigt sich des Weiteren, dass sporadisch auch parasitäres Wachstum von ND vorhanden ist. Diese ND sind teilweise von keiner Hülle (Abbildung 5-3f ND im Vordergrund links) oder nur von einer kleinen Hülle (rechts) umgeben. Der direkte Kontakt von ITO mit den parasitären ND führt zu elektrischen Leckpfaden. Durch die Optimierung der Epitaxie ist es jedoch bereits gelungen, das parasitäre Wachstum weiter zu reduzieren, wie in Kapitel 5.1.3 (Quelle²⁰⁹) gezeigt wurde. Daher ist davon auszugehen, dass der elektrische Betrieb zukünftiger ND-LEDs weniger durch parasitäreres Wachstum gestört wird.

5.2.2 Elektrische Charakterisierung

Mehrere ND-LED Felder einer ND-LED Epitaxie wurden, wie in Kapitel 5.2.1 erläutert, kontaktiert und anschließend die jeweilige I/U-Charakteristik erfasst. Dabei stellte sich heraus, dass ND-LEDs beim Aufsetzen der Mikromanipulatornadel abbrechen, welches zu ungewollten Leckpfaden und damit Schwankungen der I/U-Kennlinien führte. Daher sollte das Aufsetzen der Nadeln zukünftig auf örtlich-separierte Kontaktpads erfolgen. Trotz der Kontaktierungsprobleme konnten die I/U-Kennlinien von mehreren Feldern aufgenommen werden. Drei Kennlinien sind in linearer bzw. halb-logarithmischer Darstellung in Abbildung 5-4a bzw. Abbildung 5-4b dargestellt. Zu den drei Kennlinien sind additiv die eingestellten Strom-/Spannungskombinationen aus der im nächsten Kapitel folgenden EL-Charakterisierung eingetragen (rote Rechtecke). Diese decken sich mit den anderen Messkurven. Höhere negative Spannungen von $U_{\text{ext}} < -3,5$ V wurden vermieden, um keine Zerstörung der ND-LED Felder zu riskieren. Zur Bestimmung der Stromdichten J wurde zunächst die stromführende Fläche A_{Feld} abgeschätzt: unter den Annahmen, dass sowohl die m - als auch r -planaren Hüllen jeder ND-LED zum Stromtransport beitragen und dass der Strom sich gleichmäßig über alle ND-LEDs verteilt, ergibt sich eine maximale stromdurchflossene Mantelfläche pro ND-LED von $A_{\text{ND-LED}} \approx 1,56 \mu\text{m}^2$. Durch eine Multiplikation mit der ND-LED Anzahl/Feld (ca. 123.000/Feld) ergibt sich eine Gesamtmantelfläche aller ND-LEDs von $A_{\text{Feld}} \approx 1,92 \text{ mm}^2$. Die berechnete A_{Feld} stellt somit ein theoretisches Maximum der lichtemittierenden Halbleiterfläche dar, welche fast doppelt so groß ist wie die Substratfläche auf der die ND-LEDs stehen ($\approx 1 \text{ mm}^2$). Folglich stellen die daraus berechneten und hier gezeigten Stromdichten Minima dar.

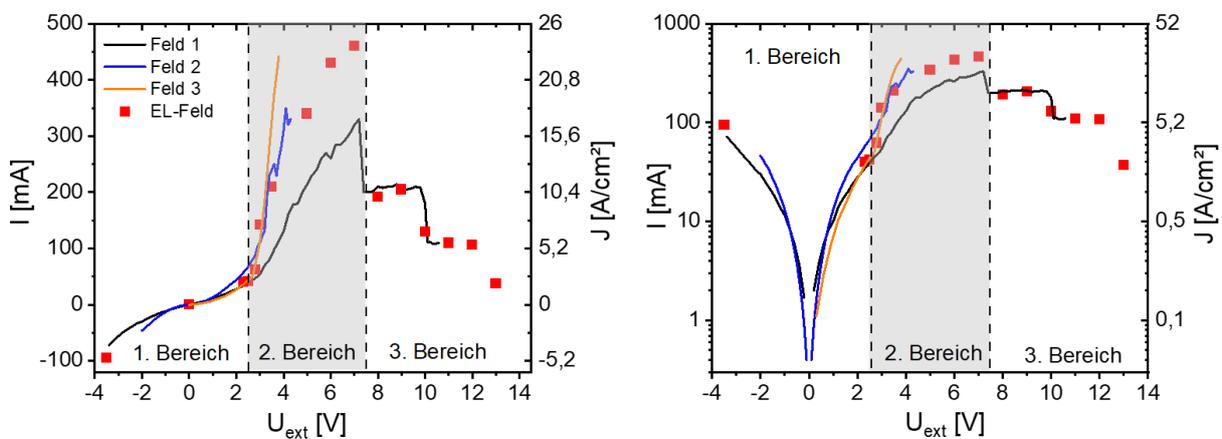


Abbildung 5-4.: I/U-Charakteristik verschiedener ND-LED Felder in linearer (a) und halb-logarithmischer (b) Darstellung.

Die I/U- bzw. J/U-Kennlinien lassen sich in drei spannungsabhängige Bereiche einteilen (1. bis 3. in Abbildung 5-4a und b). In jedem Bereich wirken unterschiedliche stromlimitierende Mechanismen, welche im Folgenden für jeden Bereich diskutiert werden.

Im 1. Bereich ($-3,5 \text{ V} < U_{\text{ext}} \leq 2,5 \text{ V}$) ist kein Diodenverhalten erkennbar, da der Strom sowohl mit angelegter negativer als auch positiver Spannung, fast gleich stark ansteigt (keine Gleichrichtung) und kein Sperrverhalten vorliegt. Daher sind andere, nicht einem p/n-Übergang assoziierte, parallele Strompfade in diesem Bereich stromlimitierend. Die Ursache hierfür ist unklar. Mutmaßlich könnten radial propagierende Defekte innerhalb der Hüllenschichten den Ladungstransport verursachen. Dieser kann wiederum durch elektroden- oder/und massenlimitierende Ladungstransportmechanismen beschrieben werden, die die Strominjektion und -extraktion bzw. den Ladungstransport im Halbleitermaterial selbst limitieren. Eine gute Übersicht über mögliche Ladungstransportmechanismen gibt F.-C. Chiu²⁶⁴. Eine weitere Erklärung des fehlenden Sperrverhaltens könnten Leckpfade sein, welche durch ungewollte Kontaktierung parasitärer GaN-Strukturen (wie Abbildung 5-3f dargestellt) entstehen könnten. Da letztere Erklärung am wahrscheinlichsten ist, wurden keine weiteren Analysen der Gleichspannungscharakteristik in dem hier diskutierten Spannungsbereich an den ND-LED Prototypen durchgeführt.

Im 2. Bereich ($2,5 \text{ V} < U_{\text{ext}} \leq 7,5 \text{ V}$) steigt der Strom stark mit U_{ext} an, sichtbar anhand der Kennlinien, besonders der Kennlinien der Felder 1 und 2. Auf Grund dessen und der passenden Flussspannung zu GaN p/n-Dioden könnte der Stromanstieg im 2. Spannungsbereich vom p/n-Übergang limitiert werden. Um dieses zu prüfen, wurden die Kennlinien von Feld 1 und 2 über ein einfaches elektrisches Diodenmodell nach Shockley nachmodelliert. Die entsprechenden Formeln zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens sind in Kapitel 8.1 erläutert. Abbildung 5-5a zeigt das dabei genutzte einfache elektrische Ersatzschaltmodell. Wie im Ersatzschaltmodell einer Diode üblich wurde ein Serienwiderstand R_S und ein zur Diode paralleler Widerstände R_{pn}^{P} in das Ersatzschaltmodell eingefügt. Durch den zweiten zusätzliche Parallelwiderstand R^{P} soll der (parasitäre) parallele Stromfluss im 1. Spannungsbereich Berücksichtigung finden. Eine gute Übereinstimmung des Modells und der gemessenen Werte konnte für die in der Tabelle (Abbildung 5-5a) aufgelisteten Parameter erreicht werden, welches in Abbildung 5-5b gezeigt ist (passende halb-logarithmische Darstellung in Abbildung 8-1 im Anhang). Für beide Felder ergeben sich Sperrstromdichten von $J_0 \approx 10 \mu\text{Acm}^{-2}$, Idealitätsfaktoren $n = 5,5$ und Widerstände im ein- bis zweistelligem $\text{M}\Omega$ -Bereich. Die ermittelten Werte werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

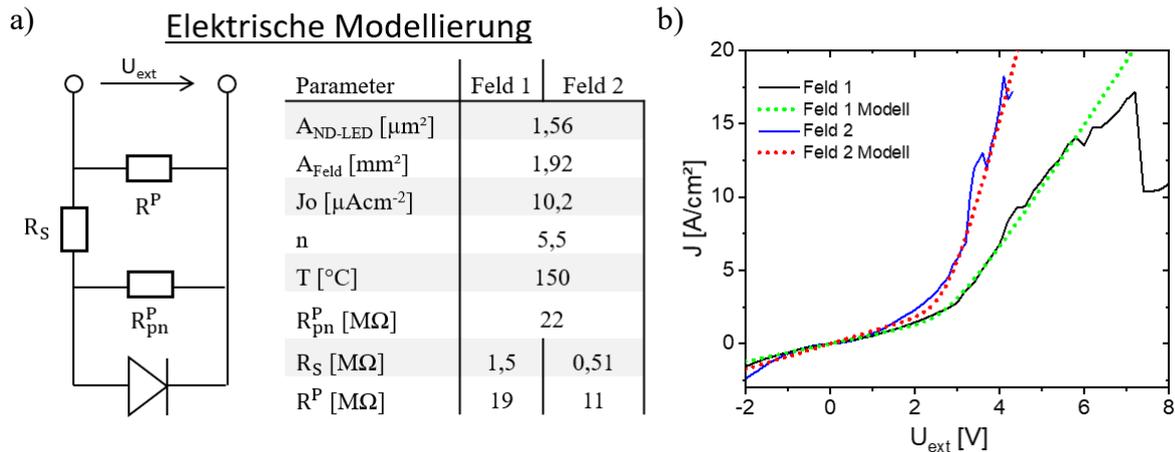


Abbildung 5-5.: Ersatzschaltmodell und Parameter (a) zur Modellierung der gemessenen Gleichspannungscharakteristik der ND-LED-Felder 1 und 2, grafisch dargestellt in (b).

Die ermittelten Werte der Widerstände im $\text{M}\Omega$ -Bereich pro ND-LED, sowohl R^{P} als auch R_{S} , sind höher als erwartet. Um die Ursache zu bestimmen, wurde eine Analyse der Widerstände durchgeführt. Hierzu wurden die einzelnen Bahnwiderstände (p-Hülle, n-Hülle und n-Kern), Kontaktwiderstände (Metall/ITO, ITO/p-GaN Hülle) und der Übergangswiderstand n-Kern/AlN/Si anhand von Literaturwerten und eigenen Messungen bestimmt bzw. berechnet. Die detaillierte Erklärung der Vorgehensweise findet sich im Anhang in Kapitel 8.3. Als Ergebnis zeigte sich, dass die hohen $\text{M}\Omega$ -Widerstandswerte durch den Übergangswiderstand n-GaN-Kern/AlN/Si hervorgerufen werden. Alle weiteren Widerstände liegen maximal im einstelligen $\text{k}\Omega$ -Bereich. Aus diesem Grund wurde der Übergangswiderstand in Abhängigkeit der AlN-Schichtdicke untersucht. Es zeigte sich dabei, dass der Übergangswiderstand nicht-linear und stark mit der AlN-Schichtdicke ansteigt. Setzt man die gemessenen Widerstandswerte in der Analyse ins Verhältnis zur Fläche der Schnittstelle AlN/ND ($A_{\text{AlN/ND}} \approx 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ bei $d_{\text{ND}} \approx 733 \text{ nm}$) ergeben sich Widerstände von $\approx 0,3 \text{ G}\Omega$ für die dünnsten vermessenen AlN-Schichten (anvisierte AlN Schichtdicke 40 Monolagen) und $\approx 337 \text{ T}\Omega$ für die dicksten AlN-Schichten (nominell 120 Monolagen dick). Da die Werte stark spannungsabhängig sind (vgl. Abbildung 8-4), sind alle Widerstandswerte bei $U_{\text{ext}} = 1,5 \text{ V}$ angegeben. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass der Übergangswiderstand durch das subsequente Anwachsen von GaN auf AlN verringert werden kann. So sinkt der Übergangswiderstand von $0,3 \text{ G}\Omega$ auf $0,75 \text{ M}\Omega$, wenn GaN-Insel auf einer AlN-Schicht gewachsen werden. Dieses geht einher mit einer Steigerung des Stromstärke um drei Größenordnungen (s. Abbildung 8-4). Wahrscheinlich ist die Verringerung des lokalen Widerstands auf die atomare Diffusion von Si-Atomen aus dem Substrat und Ga- und Si-Atomen aus dem GaN-ND-Kern in das AlN zu erklären. Unterstützt wird diese Hypothese auch

durch die Ergebnisse der Epitaxie, da die AlN-Schichtdicke in Abhängigkeit der Dauer der folgenden GaN-Epitaxieschritte gesteigert werden musste, um Melt-Back-Eching von Ga-Atomen im Si-Substrat zu verhindern. In zukünftigen ND-LEDs sollte daher die AlN-Schichtdicke dahingegen optimiert werden, dass diese dick genug ist, um den MeltBack-Effekt zu verhindern, aber dünn genug ist, um eine hohe Leitfähigkeit zu erhalten. Musolino et al. konnten zeigen²⁶⁵, dass AlN-Schichtdicken auf Si unter 5 nm sich nicht auf den elektrischen Betrieb von ND-LEDs auswirken.

Wie zuvor bereits erwähnt, sind die ermittelten Sperrstromdichten nur als mögliche Minima zu verstehen, da nicht bekannt ist, ob sich der Strom im Experiment tatsächlich auf alle ND-LEDs und über die gesamte Mantelfläche pro ND-LED gleichmäßig verteilt. Die ermittelten Werte decken sich allerdings mit den Angaben zu GaN-basierten flächigen LEDs²⁶⁶⁻²⁶⁸ und ND-LEDs²⁶⁹⁻²⁷¹. Der ermittelte Wert für den Idealitätsfaktor ist einstellig und größer als 2, welches sich ebenfalls gut mit Literaturangaben zu GaN-LEDs deckt. In der Literatur werden Werte von $n > 2$ über seriell geschaltete Dioden (z.B. Schottky-Dioden am p-Kontakt²⁷²) und zur eigentlichen p/n-Diode parallel geschaltete parasitäre Dioden²⁷³ (für Schicht-LEDs) erklärt. Bei ND-LEDs können zusätzlich Fluktuationen des In-Gehaltes, lokale Widerstandsänderungen innerhalb der ND-LED Halbleiterstruktur und örtlich-inhomogene Leitfähigkeiten des Kontaktmaterials auftreten, welche zu einer nicht-gleichmäßigen Einkopplung des Stroms in die ND-LED führen²⁷⁴⁻²⁷⁷. Hierdurch steigt der nötige Idealitätsfaktor zur Modellierung der DC-Charakteristik von ND-LEDs auf Werte von $n > 2$ an. Tchernycheva et al. zeigten, dass eine Erweiterung des Ersatzschaltmodells nötig ist, um die nicht-gleichmäßige Stromeinkopplung in eine ND-LED zu berücksichtigen: Werden mehrere individuelle und parallel-angeordnete p/n-Dioden pro ND-LED im Ersatzschaltmodell genutzt, kann eine Übereinstimmung von Messung und Modell mit niedrigeren Idealitätsfaktoren ($n < 2$) durchgeführt werden²⁷⁴. Dieses Beispiel aus der Literatur zeigt, dass der angegebene Idealitätsfaktor auch von der Auslegung des Ersatzschaltmodells abhängt. Eine weitere Herausforderung bei der Bestimmung des Idealitätsfaktors ist die unbekanntes Betriebstemperatur T . Der Idealitätsfaktor und die Temperatur beeinflussen gleichermaßen das elektrische Verhalten der Diode nach Shockley (s. Formel (8-5)). Daher ist eine Bestimmung der Temperatur am p/n-Übergang nötig, um eine präzise Abschätzung des Idealitätsfaktors zu ermöglichen. Da infrarote Strahlung bei der folgenden Elektrolumineszenz-Messung (s. Kapitel 5.2.3) detektiert wurde, wurde im Modell eine moderate Temperaturerhöhung von $T = 150^\circ\text{C}$ angenommen. Bei dieser Temperatur ergibt sich eine gute Anpassung bei einem Idealitätsfaktor von $n = 5,5$ (bei Raumtemperatur wäre $n = 7,5$). Da die Nitridhalbleiter eigentlich sehr

temperaturstabil sind, aber im elektrischen Betrieb trotzdem eine Zerstörung der ND-LEDs beobachtet wurde (s. Kapitel zur EL 5.2.3), könnten auch höhere Temperaturen lokal entstehen, welche folglich in der Modellierung zu niedrigeren Idealitätsfaktoren führen würden.

Trotz der oben beschriebenen Unsicherheiten lässt sich festhalten, dass eine elektrische Modellierung der Gleichspannungscharakteristik der ND-LED Prototypen mit gängigen Werten aus der Literatur für den Idealitätsfaktor n und für die Sperrstromdichte J_0 gelang. Sogar konnten dieselben intrinsischen Diodenparameter zur Modellierung von zwei ND-LED Feldern, Feld 1 und 2 aus Abbildung 5-5b, genommen werden. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass das elektrische Verhalten im 2. Spannungsbereich durch eine p/n-Diode innerhalb der LED beschrieben werden kann.

Im 3. Spannungsbereich ($U_{\text{ext}} > 7,5 \text{ V}$) kommt es zum stufenweisen Einbruch des Stroms mit steigender Spannung, welches auf (lokale) Durchbrüche innerhalb des ND-LED Arrays zurückzuführen ist. Wahrscheinlich brennen einzelne ND-LEDs durch. Die Durchbrüche sind irreversibel, da das Bauelement nach dem Durchbruch nicht mehr elektrisch leitend ist.

5.2.3 Elektrolumineszenz

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur EL-Charakterisierung der kontaktierten ND-LED Prototypen präsentiert. Bei Einspeisung einer Spannung konnte EL der Prototypen detektiert und der Emissionsort und die Wellenlänge des emittierten Lichtes in Abhängigkeit der externen Spannung bestimmt werden. Im Folgenden werden die Beobachtungen beschrieben, welche bei einer schrittweisen Steigerung von $U_{\text{ext}} = 0 \text{ V}$ bis 14 V auftraten. Zunächst wird der Ort der EL-Emission untersucht. Abbildung 5-6a zeigt zunächst eine Lichtmikroskopaufnahme (5x-Objektivvergrößerung) des vermessenen Bereiches. In der rechten oberen Ecke ist die Messnadel zu erkennen, welche am Rand der Probe auf einer ca. $90 \mu\text{m}$ breiten und ca. 1 mm langen Goldleiterbahn abgesetzt wurde. Nur diese breite Goldleiterbahn wurde kontaktiert, die benachbarten, schmalere, ca. $25 \mu\text{m}$ breiten Leiterbahnen sind nicht direkt mit der Nadel in Kontakt. Ab einer Spannung von ca. $U_{\text{ext}} = 2,3 \text{ V}$ und einem gemessenen Strom von $I = 40 \text{ mA}$ konnte erste Lumineszenz detektiert werden. Wie man in der korrespondierenden Abbildung 5-6a erkennt, ist ein stärkeres Leuchten im angrenzenden ITO-Bereich und schwächeres Leuchten innerhalb der kontaktierten Leiterbahn zu erkennen. Letzteres ist auf die opake Abdeckung der ND-LEDs mit Gold zurückzuführen. Die Intensität der nicht Au-bedeckten EL-Emissionszentren nimmt mit dem Abstand der Emissionszentren von der kontaktierten Goldleiterbahn ab und bei einem Abstand von mehr als ca. $200 \mu\text{m}$ ist nur noch vereinzelt

punktuell EL detektierbar. Dadurch kann geschlussfolgert werden, dass es einen abstandabhängigen Spannungsabfall innerhalb der Zuleitung zu den einzelnen ND-LEDs gibt. Die Zuleitung besteht größtenteils aus ITO, weshalb eine geringe Leitfähigkeit des ITOs die Ursache für den Spannungsabfall sein könnte. Jedoch ist der spezifische Widerstand (6 bis $9 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$ an Referenzproben bestimmt) des 350 nm dicken ITOs zwischen den Drähten relativ gering, weshalb der theoretische Spannungsabfall innerhalb der Zuleitung der ITO-Schicht U_{ITO}^c im einstelligen mV-Bereich liegt (s. Kapitel 8.3). Daher muss es eine andere Ursache für den abstandabhängigen Spannungsabfall geben. Wahrscheinlich führen elektrische Leckpfade innerhalb der einzelnen ND-LED oder technologisch erzeugte Leckpfade parallel zu den ND-LEDs dazu, dass der Strom durch diese „abfließt“. Unter der Annahme, dass die Leckpfade örtlich statistisch verteilt auftreten, sinkt der Anteil der zur Verfügung gestellten elektrischen Leistung für ND-LEDs, welche weiter von der kontaktierten Goldleiterbahn entfernt sind. Folglich leuchten weiter entfernte ND-LEDs weniger intensiv (oder gar nicht) und ND-LEDs, nahe der kontaktierten Leiterbahn, emittieren stark.

a) Lichtmikroskopaufnahme (5x) b) Örtliche EL bei +2,3 V; 40 mA (5x)

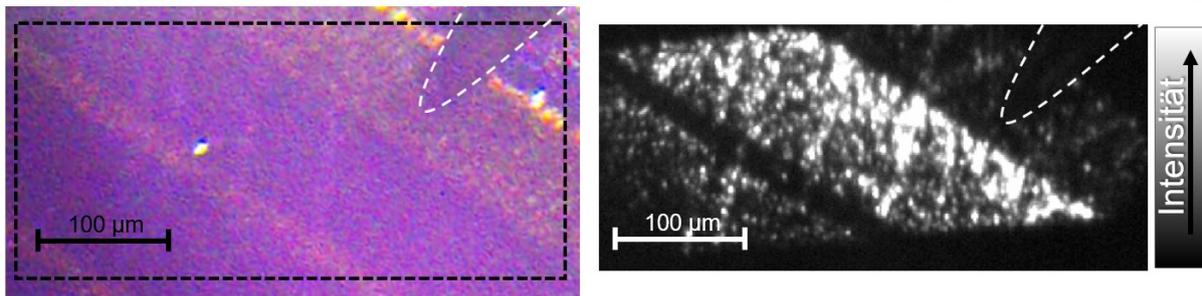


Abbildung 5-6.: Lichtmikroskopaufnahme (a) mit per Nadel-kontaktierter Goldleiterbahn (im Bild oben rechts) und ortsaufgelöste EL am selben Ort (b).

Um die örtliche Verteilung der EL der ND-LED Prototypen genauer zu untersuchen, wurde mit einer 20x Objektivvergrößerung die EL erneut aufgenommen. Abbildung 5-7a zeigt eine Lichtmikroskopaufnahme des analysierten Bereiches, dabei sind die mit Au-bedeckten ND-LEDs innerhalb des Feldes gold-farbig. Der Übergang von der Goldleiterbahn zum ITO-Bereich ist durch rot-gestrichelte Linien markiert, welche zur besseren Orientierung ebenfalls in den korrespondierenden EL-Intensitätskarten (Abbildung 5-7b bis d) zu finden sind. Bei einer Spannung von $U_{\text{ext}} = 2,8 \text{ V}$ und 20x-Vergrößerung ist infrarote EL von 96, zufällig im Messbereich angeordneten, Emissionszentren detektierbar (Abbildung 5-7b). 96 Emissionszentren entsprechen ca. 25% der erwarteten ND-LED Anzahl.

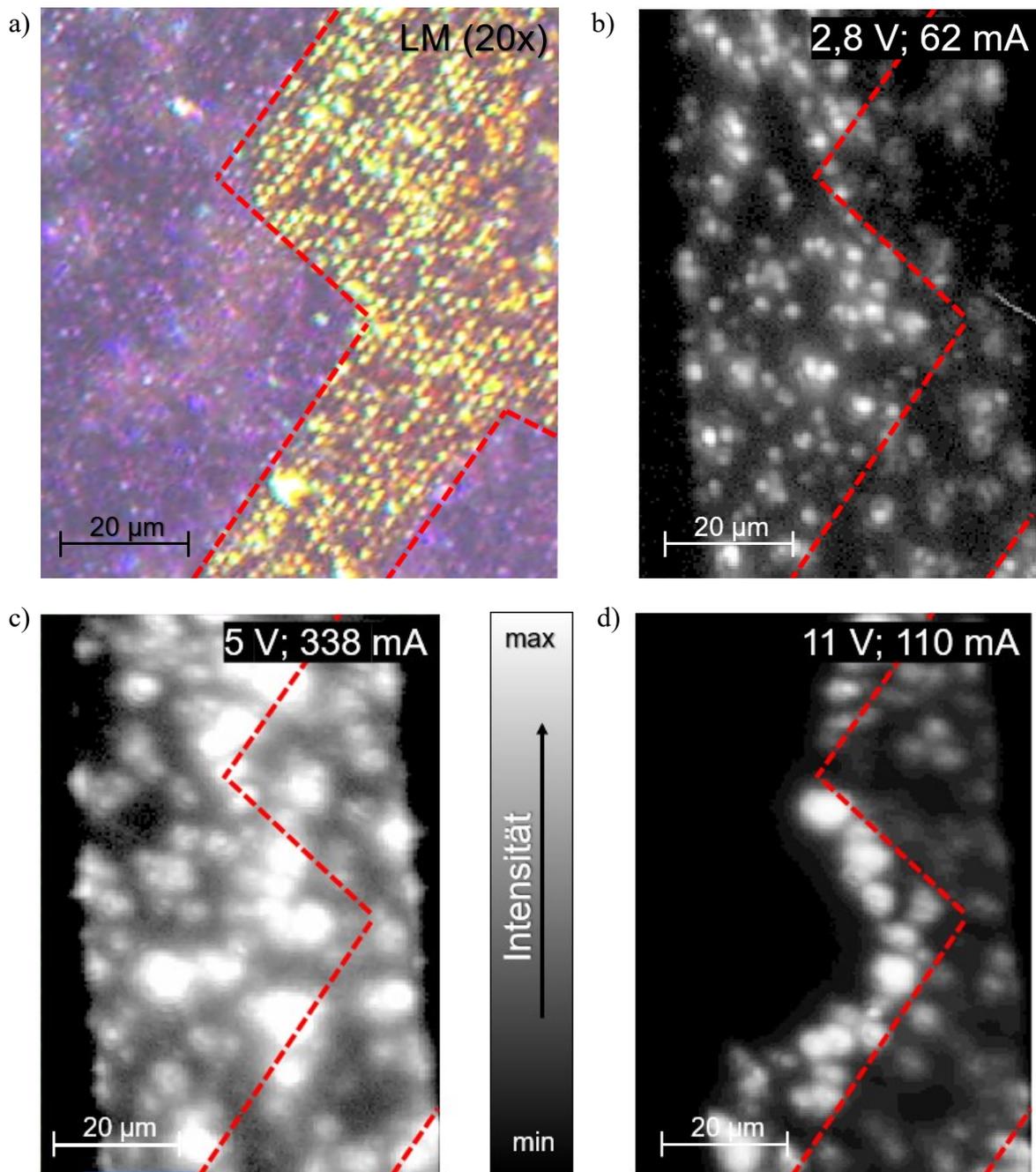


Abbildung 5-7.: a) Lichtmikroskopaufnahme eines ND-LED Feldes bei 20x-Vergrößerung, welches sowohl die kontaktierte Goldleiterbahn (innerhalb der rot-gestrichelten Linien) als auch danebenstehende ND-LEDs zeigt. b) bis d) zeigt die korrespondierenden EL-Intensitätskarten bei ansteigender externer Spannung U_{ext} und die gemessenen Stromstärken.

Misst man die EL, während man die Spannung weiter erhöht ($U_{\text{ext}} > 3 \text{ V}$), ist EL von unterschiedlichen Orten zu erkennen. Dabei variiert die Anzahl von leuchtenden Orten und gleichzeitig ändert sich die räumliche Verteilung emittierender Orte im Feld. Dies ist z.B. anhand des Vergleiches der EL-Intensitätskarten (Abbildung 5-7b bis d) ersichtlich. Bei $U_{\text{ext}} = 5 \text{ V}$ lässt sich eine Flächendichte von EL emittierenden Orten von ca. 21200 mm^{-2}

bestimmen, dem entgegen sinkt diese bei 8 V auf ca. 13700 mm^{-2} . Während bei 5 V (Abbildung 5-7c) und 8 V (nicht gezeigt) noch Bereiche neben der kontaktierten Goldleiterbahn leuchten, sind bei 11 V (Abbildung 5-7d) nur noch Emissionszentren innerhalb oder nahe der Goldleiterbahn zu erkennen. Bei 13 V konzentriert sich die Lichtemission ausschließlich auf die Goldleiterbahn, und bei 14 V ist überhaupt keine EL mehr detektierbar (die letzten beiden Ergebnisse sind hier nicht gezeigt). Die spannungsabhängige örtliche EL-Emission zeigt, dass sich der Strom inhomogen zwischen den ND-LEDs verteilt. Leitfähigkeitsvarianzen der gewachsenen Halbleiterschichten (z.B. der p-GaN Hülle) in Kombination mit der gemessenen starken Spannungsabhängigkeit des Übergangswiderstandes n-Kern/AlN/Si (s. Abbildung 8-4) könnten die inhomogene Stromverteilung hervorgerufen haben.

Mit ansteigender Spannung U_{ext} ändert sich nicht nur der Ort der EL-Emission, sondern auch die Intensität und die spektrale Farbverteilung des emittierten Lichtes. Für $U_{\text{ext}} < 3 \text{ V}$ kann nur infrarote EL ($\lambda > 650 \text{ nm}$) detektiert werden, welches in Abbildung 5-8 (rote Kurve) exemplarisch für $U_{\text{ext}} = 2,8 \text{ V}$ dargestellt ist. Das Intensitätsmaximum dieses Spektrums liegt bei ca. 887 nm (FWHM 240 nm), allerdings variieren die Wellenlängen der Intensitätsmaxima im nahen Infrarotem Bereich von Messung zu Messung, wodurch eine reproduzierbare Zuordnung von U_{ext} zu einer Wellenlänge nicht vorgenommen werden konnte.

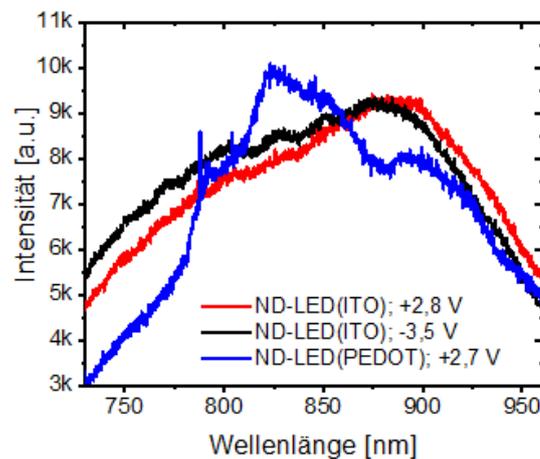


Abbildung 5-8.: Spektren der ND-LED Prototypen bei den angegebenen Spannungen U_{ext} und zwei verschiedenen elektrischen Kontaktierungsmaterialien (Messdauer 120 s).

Bei Vermessung desselben ND-LED Feldes bei inverser Polung der elektrischen Spannungsquelle ($U_{\text{ext}} = -3,5 \text{ V}$) ergibt sich ein ähnliches Spektrum (schwarze Kurve in Abbildung 5-8). Um auszuschließen, dass der Ni/ITO Kontakt die infrarote Lumineszenz erzeugt, wurde Ni/ITO mit Poly-3,4-ethylendioxythiophen:Polystyrensulfonat (PEDOT:PSS) substituiert. In diesem Experiment konnte ebenfalls breites infrarotes Leuchten bei $U_{\text{ext}} < 3 \text{ V}$

detektiert werden (s. blaue Kurve bei $U_{\text{ext}} = 2,7 \text{ V}$ in Abbildung 5-8: Maximum 825 nm, FWHM 184 nm). Daher lässt sich schlussfolgern, dass die infrarote EL nicht durch die Top-Kontaktierung selbst erzeugt wird. Auf Grund dieser Ergebnisse und der innerhalb der elektrischen Charakterisierung (Kapitel 5.2.2) gewonnenen Erkenntnisse wurde daher eine lokale Erwärmung des Übergangswiderstandes n-Kern/AlN/Si als wahrscheinlichste Ursache der infraroten EL-Emission angesehen.

Bei höheren Spannungen konnte zusätzlich zur infraroten EL auch emittiertes Licht aus dem sichtbaren Bereich detektiert werden. In Abbildung 5-9a sind die Spektren im Bereich von 370 nm bis 650 nm bei Spannungen zwischen 5 V und 13 V dargestellt (Belichtungszeit des CCD-Messapparatur konstant: $t = 60 \text{ s}$). Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 5-9b die aus den Spektren extrahierten Intensitätsmaxima (schwarze Linie mit rechteckigen Punkten) und die Wellenlängen von diesen (rote Linie mit runden Punkten) im vermessenen Wellenlängenbereich dargestellt.

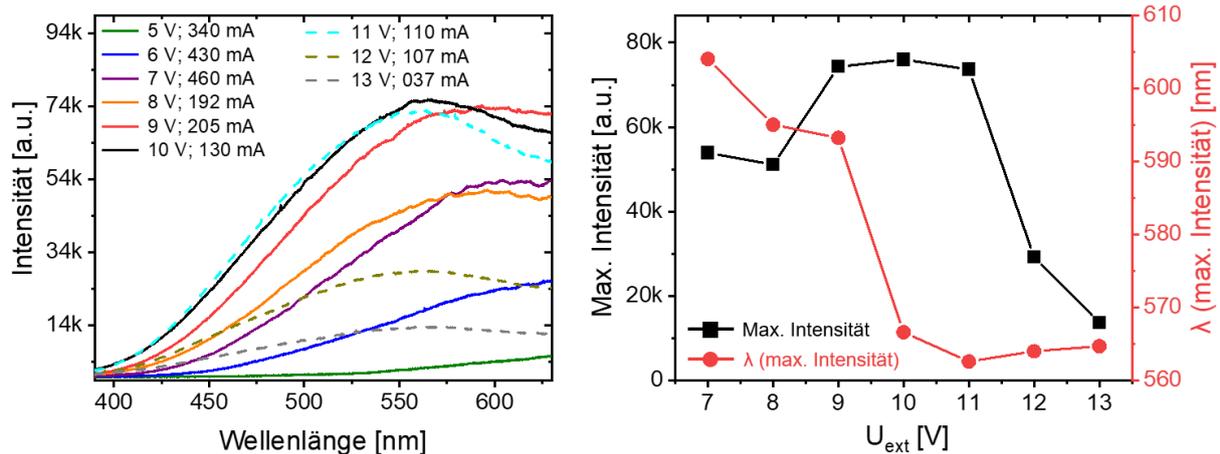


Abbildung 5-9.: Spektren der EL eines ND-LED Arrays bei steigender U_{ext} (a) und die daraus extrahierten maximalen Intensitäten (b, rechteckige Punkte) und die zugehörigen Wellenlängen der Maxima (b, runde Punkte).

Aus Abbildung 5-9b ist ersichtlich, dass die maximale Intensität der EL zunächst ansteigt, bis die maximale Intensität bei einer Spannung von 9 V bis 11 V erreicht ist. Im Anschluss sinkt die Intensität, da mit steigender Spannung mehr einzelne ND-LED durchbrennen und somit nicht mehr zum gemessenen Gesamtsignal beitragen können. Betrachtet man die Wellenlänge, kann ab $U_{\text{ext}} = 5 \text{ V}$ bereits anteilig YL detektiert werden (Abbildung 5-9a, grüne Kurve), während bei geringeren Spannungen fast ausschließlich rotes bis infrarotes Licht detektiert werden konnte. Mit steigender Spannung steigt der Anteil hochenergetischer Strahlung weiter, welches über geringere Wellenlängen der Maxima bei höheren Spannungen dargestellt werden kann (Abbildung 5-9b, rote Kurve). Das EL Maximum verschiebt sich auf ca. 570 nm bei 10 V

und stagniert danach im Bereich zwischen 560 nm bis 570 nm für höhere Spannungen. Mit steigender Spannung kann auch bläuliche und grüne EL detektiert werden, jedoch zeichnet sich bei keiner Spannung ein einzelnes QW-Maximum ab. Zur Interpretation der Ergebnisse wurden zwei Hypothesen entwickelt. Diese werden in den folgenden zwei Absätzen diskutiert und sollen einander nicht gegenseitig ausschließen. Ferner sollen die Hypothesen ergänzend zueinander betrachtet werden, mit dem Ziel Möglichkeiten zur Optimierung der ND-LED Prototypen aufzuzeigen.

1. Bei einem geringen lokalen Spannungsabfall an den einzelnen ND-LEDs kann theoretisch YL zuerst beobachtet werden, da die Rekombination über Defekte innerhalb der GaN-Strukturen (ND, n- und p-GaN Hüllen) zunächst dominant ist²⁷⁴. Bei höheren lokalen Spannungen sind alle Defektzentren abgesättigt, womit die Intensität der gelben EL-Emission stagniert. Bei steigenden externen Spannungen steigt jedoch der lokale Spannungsabfall an den einzelnen ND-LED weiter, womit Elektronen-Loch-Paare auch die MQWs erreichen und dort rekombinieren. Die Folge ist eine Blauverschiebung des superpositionierten Spektrums aus QW-Emission und YL mit ansteigender externer Spannung. Bei den ND-LED Prototypen konnte das beschriebene theoretische Verhalten teilweise beobachtet werden, denn es konnte nur eine Blauverschiebung mit steigender externer Spannung bis $U_{\text{ext}} = 9 \text{ V}$ beobachtet werden. Für höhere Spannungen stoppte die Blauverschiebung. Der Grund hierfür könnte ein hoher Spannungsabfall am Übergangswiderstand n-Kern/AlN/Si sein, wodurch der Spannungsabfall innerhalb der ND-LEDs zu gering ausfällt. Bei hohen externen Spannungen ($U_{\text{ext}} > 9 \text{ V}$) ist der Spannungsabfall am Übergangswiderstand n-Kern/AlN/Si so groß, dass es lokal zur Überhitzung kommt und die einzelne ND-LED keine EL mehr emittiert. Dadurch stagniert die Blauverschiebung und die die max. EL-Intensität des ganzen Ensembles aus ND-LEDs sinkt, wie es in Abbildung 5-9b dargestellt ist.

2. Die EL-Generation ist abhängig vom Ort der Stromeinkopplung innerhalb und entlang der ND-LED Struktur, denn nur da wo Ladungsträger (Elektronen und Löcher) präsent sind, können diese auch rekombinieren. Eine inhomogene Stromeinkopplung, z.B. entlang der Länge der ND-LED, verursacht daher eine verstärkte lokale EL-Erzeugung innerhalb der ND-LED²⁷⁷. Als inhomogenitätsfördernde Faktoren der hier präsentierten ND-LED Prototypen sind sowohl technologisch- als auch epitaktisch-begründete Ursachen zu nennen. Als technologische Ursachen sind inhomogene ITO-Schichtdicken²⁵⁷ und der Ort der ITO-Kontaktierung bekannt²⁷⁵. Das ITO ist bei den hier entwickelten ND-LED Prototypen am dicksten am unteren Rand der *m*-planaren p-GaN Hülle, nahe dem freiem n-Kern Fuß der ND (s. Kapitel 5.2.1). In diesem Bereich könnte es also zu einer hohen lokalen Ladungsträgereinkopplung kommen. Bei

der Mikro-PL Charakterisierung wird dort ebenfalls starke YL nachgewiesen werden (Abbildung 5-13b und e). Schlussfolgernd könnte der beschriebene Bereich auch bei der EL eine starke YL verursachen. Um dieses zukünftig zu verhindern, sollte die Konformität der ITO-Schichtdicke gesteigert werden, um eine gleichmäßige Einkopplung des Stroms entlang der kompletten *m*-planaren p-GaN-Hülle zu erzielen. Als epitaktische Ursache einer möglichen inhomogenen Stromverteilung, kann ein variabler In-Einbau innerhalb der InGaN-Schichten entlang der ND-LED-Hülle angesehen werden. Tchernycheva et al.²⁷⁴ haben den Spannungsabfall innerhalb einer ND-LED simuliert, indem sie das elektrische Verhalten über mehrere parallel geschaltete Dioden pro einzelner ND-LED abgebildet haben (wie auch Abbildung 8-2 dargestellt). Die Autoren konnten zeigen, dass der Stromfluss durch die einzelnen Dioden exponentiell mit einer Verringerung der Bandlücke des QWs, durch steigenden Indium-Anteil, steigt (s. auch²⁷⁶). Demzufolge sind mehr Ladungsträger in Regionen hoher In-Konzentration verfügbar, welches wiederum in einer langwelligeren EL-Emission der gesamten ND-LED resultiert (vergleiche auch Quelle²⁷⁸). Mit weiter steigender externer Spannung steigt der Strom in Regionen mit geringeren Indium-Akkumulationen auch, wodurch diese ebenfalls anfangen EL zu emittieren. Dieses geht einher mit einer Blauverschiebung des gesamten Spektrums. Bei der EL-Emission der ND-LED Prototypen konnte ebenfalls eine Blauverschiebung beobachtet werden (Abbildung 5-9b) und daher könnten In-Einbauvarianzen eine Ursache der spannungsabhängigen EL-Emission sein. Aus den genannten Gründen ist es wichtig einen gleichmäßigen In-Einbau auf allen Facetten und innerhalb der einzelnen Facetten beim Wachstum der InGaN-Hüllen zu erzielen. Das eine räumliche Kontrolle des Indium-Einbaus auf den einzelnen Facetten von ND-LEDs möglich ist, zeigen z.B. Gîrgel et al.²⁷⁹ oder Hong et al.³⁴. Die zweite epitaktische Ursache, die zu einer schlechten Stromeinkopplung führt, ist eine variable oder/und niedrige Leitfähigkeit der p-dotierten GaN Hülle. Hierdurch konzentriert sich der Strom auf einzelne leitfähige Kanäle im p-GaN oder eine geringe Löcherleitung entsteht. Um dieses zu vermeiden, sollte die Schichtdicke und Dotierung der p-GaN Schicht dahingehend angepasst werden, dass die Leitfähigkeit der p-GaN Hülle möglichst gleichmäßig hoch über ihre gesamte Länge ist. Des Weiteren sollten Ladungsträgerverarmungen durch den p/n-Übergang und durch Oberflächeneffekte Berücksichtigung finden. Bei der Epitaxieoptimierung ist zu beachten, dass der Mg-Einbau und die thermische Aktivierung bei *m*-planaren p-GaN Hüllen sich anders verhalten als bei *c*-planaren p-GaN-Schichten. Daher ist eine facettenabhängige Anpassung der Epitaxie zur p-Dotierung der Hüllen nötig, wie sie zum Beispiel in Quelle²⁵¹ beschrieben ist.

5.2.4 Mikro-Photolumineszenz

Die Mikro-Photolumineszenz (Mikro-PL) Charakterisierung dient zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von ND-LEDs im Ensemble als auch einzelner ND-LEDs. Des Weiteren soll untersucht werden, ob die gewachsenen kristallinen Strukturen der ND-LED Prototypen hochfrequenztaugliche Lichtemitter sind. Hierzu wurden die folgenden Punkte in diesem Kapitel untersucht: 1.) die spektrale Verteilung der PL-Emission, 2.) der Ort der PL-Generation im ND-LED Feld und innerhalb der Halbleiterstruktur einer ND-LED und 3.) die mögliche Existenz des QCSE. Im ersten Schritt werden hierzu einzelne ND-LED-Kristallstrukturen aus gewachsenen ND-LED Feldern untersucht, welche alle LED-Hüllen (n-GaN, MQWs, p-GaN) um den ND-Kern aufweisen, als auch Kristallstrukturen, bei welchen äußere LED-Hüllenschichten bewusst nicht gewachsen wurden. Die beiden untersuchten Kristallstrukturtypen werden daher als „vollständige“ bzw. als „unvollständige“ ND-LEDs im Folgenden bezeichnet. Die Ergebnisse zu beiden werden in den kommenden zwei Abschnitten (i und ii) dargestellt. Der Vergleich der PL-Emission von vollständigen und unvollständigen ND-LEDs soll eine Zuordnung der emittierten Wellenlängen zu den einzelnen Halbleiterschichten bzw. Halbleiterstrukturen ermöglichen. Im nächsten Schritt werden die vollständigen ND-LEDs vom Substrat getrennt und die örtliche PL-Emission entlang ihrer Länge untersucht. Die Ergebnisse hierzu, werden im Kapitelabschnitt „iii) liegende ND-LEDs“ präsentiert. Im Anschluss werden anregungsleistungsabhängige und zeitaufgelöste Messungen im Abschnitt iv dargestellt. Dieses Kapitel zur Mikro-PL Charakterisierung endet mit dem Abschnitt „v) Zusammenfassung der PL-Ergebnisse“.

i) Vollständige ND-LEDs

Die ND-LEDs wurden mit einem Diodenlaser von PicoQuant (PDL 800-D) mit einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{LASER}} = 405 \text{ nm}$ bei einem Projektpartner (Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Duisburg-Essen) bei Raumtemperatur angeregt. Die PL wurde nach der Anregung der Probe mittels eines Langpassfilters (Semrock, 405 nm Edge Basic) vom LASER-Signal getrennt, wodurch nur Licht mit Wellenlängen von über 418 nm mittels des CCD-Sensors im Messaufbau detektiert wird. Bei dem genutztem Mikro-PL-Messaufbau handelt es sich um ein konfokales Messsystem, wodurch fokussiert auf einer definierten Messhöhe gemessen werden kann. Durch dieses Verfahren wurde nur die PL-Emission der ND-LEDs und keine des Substrates detektiert. Der LASER wurde auf eine Leistungsdichte von $P_0 = 250 \text{ kWcm}^{-2}$ eingestellt, der LASER-Spot beträgt im Durchmesser ca. 500 nm (100x Objektiv). Auf Grund der geringen LASER-Spotgröße wird immer nur eine ND-LED im

Ensemble angeregt. Die Spektren sind jedoch typisch für das ganze Ensemble/Feld aus ND-LEDs. Abbildung 5-10 zeigt ein typisches ND-LED Spektrum. Erkennbar sind zwei dominante Bereiche: Die Lumineszenz zwischen 418 nm und 460 nm wird im Folgenden als QW-Lumineszenz und die Lumineszenz zwischen 500 nm und 700 nm als gelbe Lumineszenz (engl. Yellow Luminescence, YL) bezeichnet. Betrachtet man die QW-Lumineszenz genauer (Abbildung 5-10, rechts), ist erkennbar, dass der Hauptpeak bei 433 nm mit einer Halbwertsbreite (engl. Full Width Half Maximum, FWHM) von 24 nm relativ breit ist, der Peak selbst unsymmetrisch ist, eine niederenergetische Schulter aufweist und durch eine < 2 nm breite Intensitätsmodulation überlagert ist. Die Beobachtungen zur QW-Emission sollen im Folgenden eingeordnet werden.

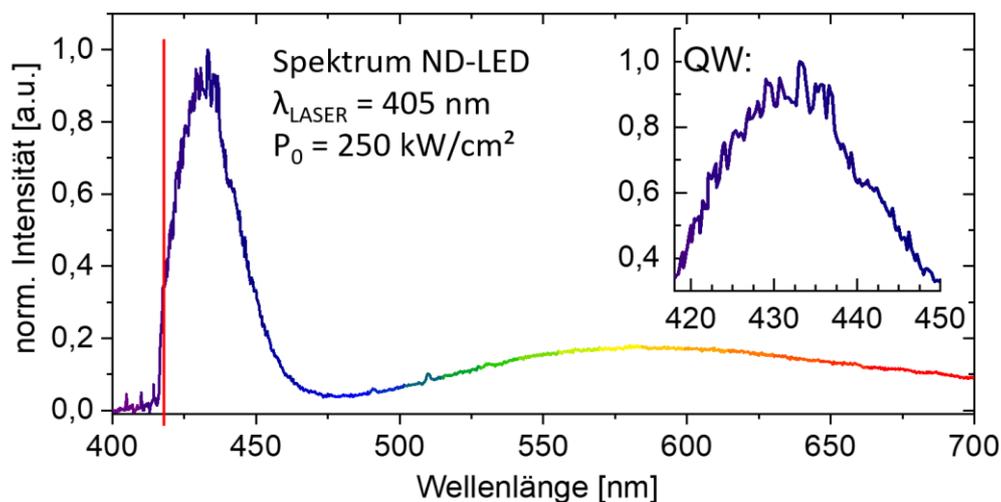


Abbildung 5-10: PL-Spektrum eines typischen ND-LED Prototypen über den ganzen gemessenen Wellenlängenbereich, wobei der QW-Bereich nochmals rechts im Spektrum genauer dargestellt ist.

Die Modulation könnte durch Resonanzen hervorgerufen werden, welche durch interne Reflexionen und Interferenzeffekte innerhalb der hexagonalen Kern-Hülle Halbleiterstruktur entstehen. Typisch bei GaN Mikrodraht-Strukturen sind Resonanzen durch das Ausbilden von „Fabry-Perot“- oder „whispering gallery“-Moden^{280–283}. Diese erfordern jedoch glatte Oberflächen für hohe Reflexionsgrade, weshalb die Oberflächenrauheit der vermessenen ND-LEDs eine Rolle spielt. Tatsächlich wiesen erste ND-LEDs raue Facetten auf und an diesen wurden keine Resonanzen festgestellt, weshalb interne Reflektionen das modulierte Spektrum erklären könnten. Das große FWHM und die niederenergetische Schulter des Hauptpeaks lässt darauf schließen, dass es mehrere Emissionszentren pro ND-LED geben könnte. Es ist bekannt, dass sich die Einbaueffizienzen der In- und Ga-Adatome auf den *m*-, *r*- und *c*-Facetten der dreidimensionalen Kern-Hülle-Struktur unterscheiden^{195,284–286} und daher lokale InGaN

Schichten mit variablem In-Gehalt und unterschiedlicher Schichtdicke entlang der koaxialen LED-Struktur vorzufinden sind. Diese emittieren folglich PL mit unterschiedlicher Wellenlänge. Weitere additive Lumineszenzmaxima können auch durch die Akkumulation von In an Facettenübergängen entstehen. So bilden sich z.B. *a*-planare Bereiche hoher In-Konzentration an *m*-planaren Facettenübergängen²⁸⁵. Superponiert könnten die einzelnen Lumineszenzmaxima das gemessene breite Spektrum im QW-Bereich erklären.

Im Folgenden soll der In-Gehalt der InGaN QWs für den Hauptpeak bei 433 nm abgeschätzt werden. Bei den genutzten hohen Anregungsdichten des LASERs von über 30 kWcm^{-2} sind (mögliche) interne elektrische Felder in polaren QW-Schichten durch die starke Ansammlung von optisch injizierten Ladungsträgern wahrscheinlich abgeschirmt, einhergehend mit einer Reduktion des QCSE⁸⁰. Folglich ist die Annahme gerechtfertigt, dass die interne elektrische Feldstärke $E_{\text{tot}} \approx 0$ ist (s. Formel (2-42)). Schlussfolgernd entspricht die Energie der emittierten Strahlung E_{ph} nach Formel (2-36) der Bandlückenenergie, also gilt für hohe Anregungsdichten $E_g^{\text{InGaN}} \approx E_{ph}$. Hieraus lässt sich mit Formel (2-37) unter Berücksichtigung des Bowingparameters ein Indiumgehalt von $x_{In} \approx 14,3 \%$ in den InGaN-QWs bestimmen (nach dem Vegardschen Gesetz ergibt sich ein In-Gehalt $x_{In} \approx 20,8 \%$). Es ist zu erwähnen, dass mögliche energetische Verschiebungen des Spektrums durch „bandfüllende Effekte“ (beobachtet in Quelle²⁸⁷), ausgelöst durch die hohe Anregungsleistung des LASERs, zu einer Fehlinterpretation des In-Gehalts führen könnten. Jedoch wurden bei Anregungsleistungsabhängigen Messungen (hierzu mehr im Kapitelabschnitt iv, Abbildung 5-14) nur geringe energetische Verschiebungen im Spektrum beobachtet, weshalb die gemachten Angaben zum In-Gehalt plausibel erscheinen. Unbekannt sind allerdings die QW-Schichtdicken, wodurch das Ergebnis nur für QW-Schichtdicken $d_{QW} > 5 \text{ nm}$ gültig ist. Bei dünneren QW-Schichtdicken treten Verschiebungen der Quantisierungsenergien $E_{e/h}$ der Potentialtöpfe auf^{63,288}. Diese führen wiederum dazu, dass $E_{ph} > E_g^{\text{InGaN}}$ ist und folglich der In-Gehalt der InGaN-QW-Schichten x_{In} zu gering abgeschätzt wurde. Um sicher die tatsächliche lokale Zusammensetzung der InGaN-QWs entlang des Drahtes mittels PL zu bestimmen, sind additive Messmethoden zur Bestimmung von d_{QW} nötig, z.B. die Transmissionselektronenmikroskopie (z.B. angewendet in Quelle²⁸⁵).

Um zu überprüfen, ob die QW-Lumineszenz und die YL in allen ND-LEDs vorliegen, wurde die lokale und wellenlängenabhängige Intensitätsverteilung der PL über so genannte „Mappings“, also Intensitätskarten, ermittelt. Bei diesen wird der LASER-Spot über die Probe gerastert und parallel die lokal-erzeugte und spektral-zerlegte PL gemessen. Abbildung 5-11a zeigt eine Lichtmikroskopaufnahme des analysierten Bereiches, rechts daneben sind die

entsprechenden Mappings für die Intensitäten der QW-Lumineszenz für den Bereich 418 nm bis 460 nm (d) und der YL für den Bereich 500 nm bis 700 nm (e) abgebildet. Bei beiden Karten ist die periodische Anordnung der ND-LEDs zu erkennen. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass fast alle ND-LEDs blaue und gelbe Lumineszenz emittieren. Allerdings sind Intensitätsunterschiede innerhalb eines Mappings zu sehen. Die unterschiedliche Intensität innerhalb eines Wellenlängenbereichs lässt sich vermutlich auf die strukturelle Inhomogenität des hier vermessenen Prototypen zurückführen. Durch diese schwankt die Licht-emittierende Fläche pro ND-LED und damit vermutlich auch die Intensität der PL. Dieses erklärt jedoch nicht, warum es zwischen den QW-Lumineszenz- und YL-Mappings unterschiedliche Intensitäten pro ND-LED gibt, so dass ein schwach leuchtender blauer Punkt stark im gelben Bereich leuchten kann. Letzteres ist zum Beispiel bei der ND-LED zu sehen, welche mit einem grün-gestrichelten Kreis in der Abbildung 5-11b und Abbildung 5-11c markiert ist. Vermutlich haben die QW-Lumineszenz und die YL verschiedene Generationszentren, also werden ggf. in verschiedenen Schichten generiert.

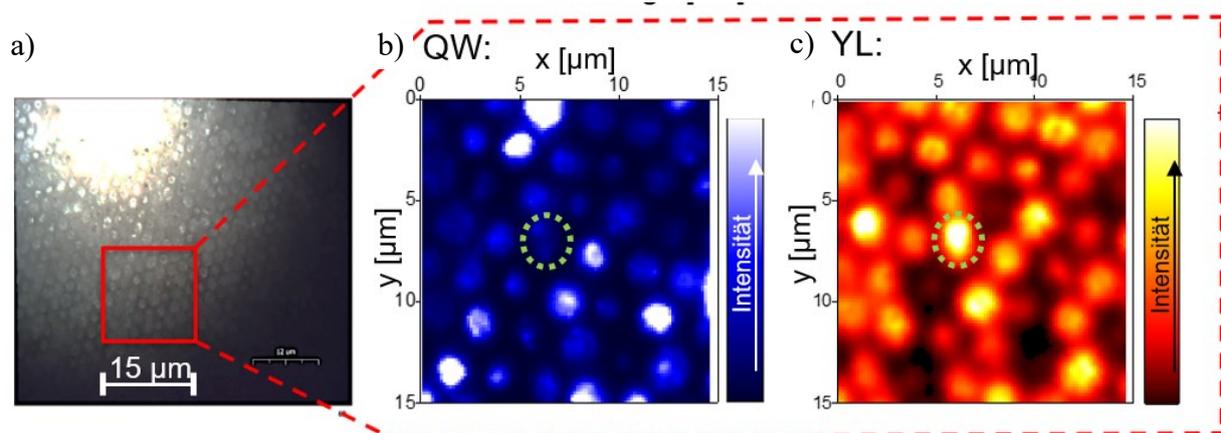


Abbildung 5-11: Aufsicht-Lichtmikroskopaufnahme (a) von dem Bereich, welcher ortsaufgelöst mittels Mikro-PL charakterisiert wurde, und die Intensitätskarten der PL, farblich aufgeteilt für die QW-Lumineszenz (b) und YL (c).

Zur Detektion der örtlichen Quelle der jeweiligen PL wurden daher die, zu Anfang des Kapitels erwähnten, „unvollständigen“ ND-LEDs untersucht.

ii) Unvollständige ND-LEDs

Es wurden zwei unvollständige ND-LED Proben vermessen und mit den vollständigen ND-LEDs verglichen: erstens, Proben bei denen nur die n-GaN Schichten vorhanden sind („n-GaN Probe“) und, zweitens Proben, bei denen sich die kompletten Hüllen der ND-LED nur lokal an der ND-Spitze („Hutpilz“-LED) befanden. Zur besseren Übersicht wird in Tabelle 5-1 der

Aufbau der vollständigen ND-LEDs im Gegensatz zu den beiden unvollständigen ND-LED-Proben aufgeführt. Schematische Querschnitte der Strukturen der drei Proben sind in Abbildung 5-12a zu finden.

Tabelle 5-1: Mittels PL untersuchte stehende ND-LED Proben: Aufbau und die korrespondierenden Wellenlängen der PL-Maxima im gelben Spektralbereich, samt deren Halbwertsbreiten.

Probe	Halbleiterstrukturen bzw. Schichten	Hüllen- facetten	$\lambda_{\text{Peak}}(\text{YL})$ [nm]	FWHM [nm]
vollständige ND-LED	n-ND/n-Hülle/MQW/p-Hülle	<i>m, r, -c</i>	585	181
n-GaN Probe	n-ND/n-Hülle	<i>m, r, -c</i>	604	158
„Hutpilz“- ND-LED	n-ND/n-Hülle/MQW/p-Hülle	<i>r, -c</i>	570	138

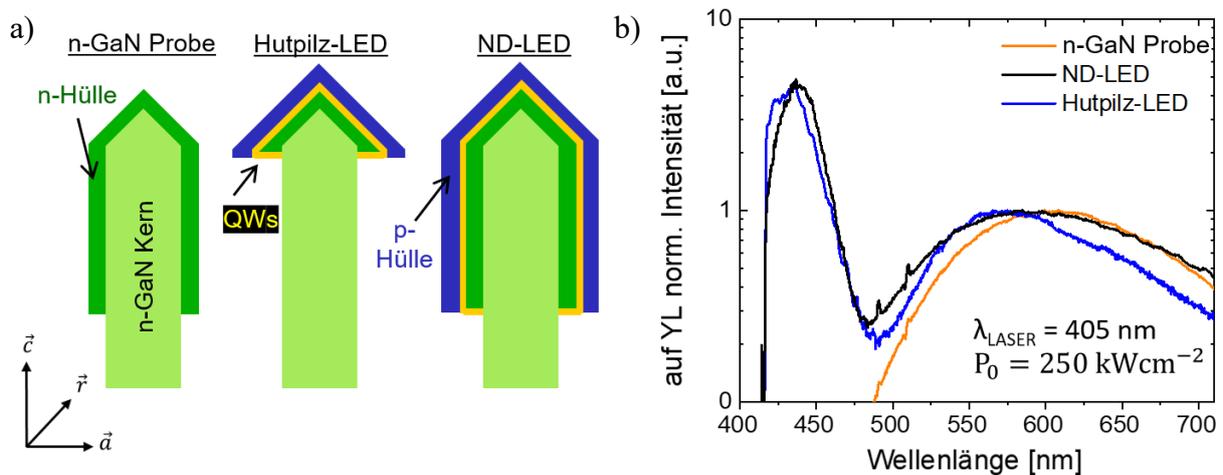


Abbildung 5-12.: a) Querschnittsschemata der vermessenen Proben. b) zugehörige Spektren.

Zunächst werden die gelbe PL-Emission der n-GaN Probe und der vollständigen ND-LED miteinander verglichen. Ein passendes REM-Bild eines NDs mit umgebender n-Hülle ist in Kapitel 5.1.4 in Fig. 6c zu finden. Die Anregung erfolgte in diesem Vergleich mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{LASER}} = 405 \text{ nm}$ mit einer Anregungsleistung des LASERS von $P_0 = 250 \text{ Wcm}^{-2}$. Die YL bei der n-GaN Probe ist bei einem Maximum von 604 nm erkennbar (oranges Spektrum in Abbildung 5-12b) und ähnelt stark der YL der vollständigen ND-LED (schwarz in Abbildung 5-12b). Die Halbwertsbreiten (FWHM) und die Wellenlängen der Intensitätsmaxima der Proben sind in Tabelle 5-1 ebenfalls aufgeführt. Auf Grund der

Ähnlichkeiten der PL der n-GaN Strukturen, gerade im langwelligem Bereich ab ca. 600 nm, mit der YL der ND-LED lässt sich der überwiegende Teil der YL dem n-GaN zuordnen. Ursächlich könnten Punktdefekte (Ga-Freistellen)²⁸⁹, die Ansammlung von Kohlenstoff- und Stickstoff-Atomen^{290,291} oder Mikrostrukturen innerhalb eines NDs²⁹² zur YL bei GaN führen.

Um die Lumineszenzen einer Facette genauer zuzuordnen wurden ND-LED Proben hergestellt, die keine *m*-Facette aufweisen. Diese „Hutpilz“-ND-LEDs besitzen nur sechs *r*- und eine *-c*-Facetten (REM-Aufnahme der in Fig. 6a von Quelle²¹⁰). Alle epitaktischen Schritte einer ND-LED wurden durchgeführt, die Hüllen wurden aber nur lokal um die ND-Spitze gewachsen. Die Herstellung der besonderen Morphologie gelang durch Änderung des Trägergases beim n-GaN- und p-GaN-Hüllenwachstum von H₂ zu N₂, wie es in Quelle²¹⁰ bzw. in Kapitel 5.1.4 erläutert ist. Beim Vergleich der QW-Emissionen der Hutpilz-LED (blaues Spektrum in Abbildung 5-12b) und der vollständigen ND-LED (schwarzes Spektrum) lässt sich feststellen, dass diese fast gleich sind. Die geringe Wellenlängenverschiebung des Maximums von ca. 5 nm zu höheren Energien liegt innerhalb der Varianz der ND-LED Prototypen untereinander. Die Präsenz von QW-Lumineszenz bei den Hutpilz-LEDs zeigt, dass QWs auf zumindest einer Facette oder auf beiden Facetten der Hutpilz-Struktur (*r*, *-c*) vorhanden sein müssen. Auch die Verhältnisse der QW-PL-Intensität zu YL-Intensität (I_{QW} / I_{YL}) der ND-LEDs mit und ohne *m*-Facetten sind gleich. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass unabhängig von der Existenz der unpolaren *m*-planaren Hüllen, QW-Lumineszenz im Bereich der ND-Spitze dominant emittiert wird. Dieses könnte durch den Messaufbau hervorgerufen sein, da der LASER die Spitze zuerst trifft und dort die meisten Exzitonen erzeugt. Um dieses genauer zu bewerten, wurden vollständige ND-LEDs abgebrochen und PL-Untersuchungen an diesen liegenden ND-LEDs durchgeführt.

iii) Liegende ND-LEDs

Zur Messung von liegenden einzelnen ND-LEDs wurde ein weiteres Mikro-PL Messsystem, ohne konfokalem Aufbau, genutzt. Der Messaufbau bietet die Möglichkeiten die Anregungsposition des LASERs örtlich zu variieren und dabei parallel zu ermitteln, wo die erzeugte PL aus der ND-LED auskoppelt. Die Anregung erfolgte über ein Weißlicht-LASER-System (FIANIUM FIR-20 von NKT Photonics) bei welcher eine Selektion von λ_{LASER} über eine Filterbox (SuperK Extend-UV) erfolgt. Das System wurde auf $\lambda_{LASER} = 400$ nm bei maximaler Leistung des Weißlicht-LASERs eingestellt und das Licht über ein 50x Objektiv auf die Probe fokussiert, wodurch sich eine Leistungsdichte von ca. 660 Wcm⁻² bei einem Spotdurchmesser von 1,78 μ m ergibt. Das Ausfiltern des LASER-Lichtes wird auch bei diesem

Messaufbau mit einem Langpassfilter realisiert, wodurch nur Wellenlängen über 418 nm auf der Kamera detektierbar sind. Die ND-LEDs wurden zur Untersuchung vom Substrat getrennt und auf eine Goldschicht transferiert. Untersucht wurden ND-LEDs, welche eine m -Facette von ca. 2 μm Länge haben, sechs r - Facetten an der Spitze und eine $-c$ -Facette am Kern-Hülle-Übergang aufweisen. Somit entsprechen diese ND-LEDs genau den in Kapitel 4.2 beschriebenen und den zuvor in den ND-LED Feldern untersuchten vollständigen stehenden ND-LEDs. Zur Bestimmung der ortsabhängigen PL wurde der LASER-Spot auf zwei verschiedene Positionen ausgerichtet. Zunächst wurde der r -Hülle/ m -Hülle-Facettenübergang nahe der Spitze der Hülle angeregt, danach wurde die Probe bewegt und der Übergang m -Kern/ m -Hülle angeregt. Abbildung 5-13a und b zeigen die PL örtlichen Intensitätsverteilungen, wobei der Anregungspunkt des LASERs jeweils durch einen weißgestrichelten Kreis gekennzeichnet ist und die Form der liegenden ND-LED durch schwarze Punkte indiziert wird. Abbildung 5-13c zeigt eine Lichtmikroskopaufnahme derselben insgesamt ca. 5,5 μm langen ND-LED (Länge inkl. freiem Kernsockel). Die Intensitätskarten in den Abbildungen a und b zeigen, dass nahe des LASER-Spots jeweils das intensivste PL-Signal vorliegt. Allerdings ist auch PL abseits der LASER-Spots, ausgehend von der ganzen ND-LED, vorhanden. So wird bei Anregung an der Spitze der Hülle auch ein Signal vom freien Kern (Abbildung 5-13a) und bei Anregung am Kern-Hülle-Übergang (Abbildung 5-13b) auch ein rel. intensives PL-Signal an der Hüllenspitze detektiert. Um diese Beobachtungen genauer zu untersuchen, wurden orts aufgelöste Spektren gewonnen und diese spektral geteilt. Dadurch konnten die Intensitäten für den 1. QW-Peak (420 – 433 nm) und die YL (580 – 620 nm) separat gegenüber der y -Position, also parallel zur \vec{c} -Richtung/Länge des Drahtes, grafisch aufgetragen werden. In den Graphen in Abbildung 5-13d und e sind die so ermittelten orts- und wellenlängenabhängigen Verläufe für den 1. QW-Peaks (blaue Linien) und für die YL (rote Linien) dargestellt. Die y -Achse ist dabei analog zur Abbildung 5-13a bzw. b skaliert, um eine einfache Zuordnung der Intensität zu spezifischen Positionen zu ermöglichen. Die ortsabhängige Auftragungen der YL zeigen, dass die YL auf der ganzen Hüllenfläche, unabhängig von der Anregungsposition des LASERs, vorhanden ist. Das Maximum der YL korreliert dabei jeweils mit der Position des LASERs. Trifft der LASER die ND-LED am sichtbaren n-Kern emittiert dieser intensive YL, also bei einer y -Position von $y \approx 19,6 \mu\text{m}$ (Abbildung 5-13 b und e). Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass der ND-Kern eine Quelle der YL ist. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit der Analyse der stehenden unvollständigen n-GaN Probe aus Kapitelabschnitt ii, welche ebenfalls nur YL emittierte. Bei Anregung nahe des Fußes ist allerdings auch ein zweites YL-Maximum an der ND-LED-Spitze ($y \approx 15,8 \mu\text{m}$) vorhanden,

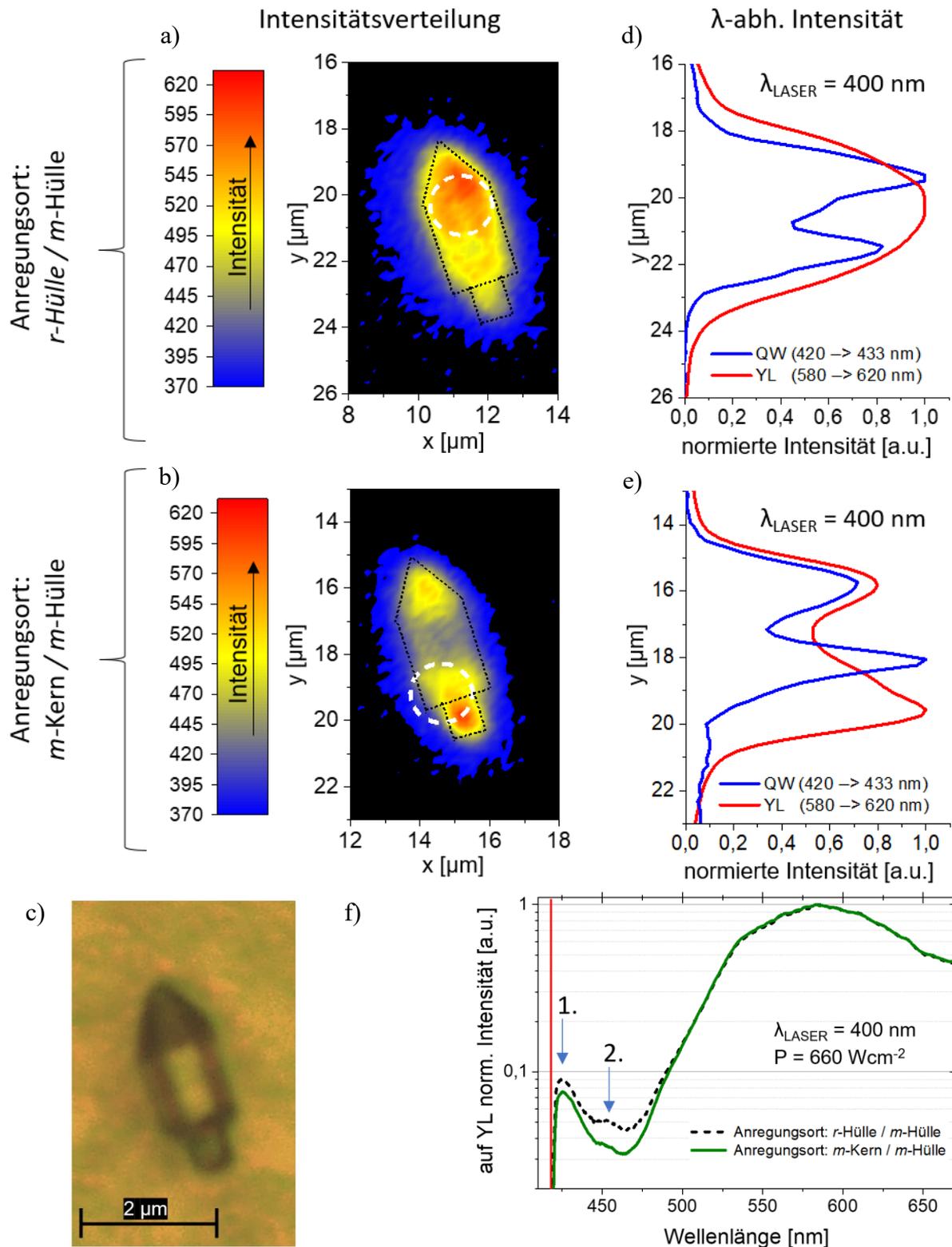


Abbildung 5-13.: Ergebnisse der Mikro-PL Vermessung einer liegenden ND-LED. a) und b) PL-Intensitätsverteilung bei Anregung des LASERs nahe der Spitze am *r*-Hülle / *m*-Hülle - und nahe des Kerns am *m*-Hülle / *m*-Kern - Übergang. Die Lage der ND-LED ist durch schwarze und die Position des LASER-Spots durch weiße Linien gekennzeichnet. c) Gleich skaliertes Lichtmikroskopbild der vermessenen ND-LED. d) und e) Die korrespondierenden ortsabhängigen Emissionen der QW-Lumineszenz und YL bei Anregung an den zwei Übergängen. f) Die PL-Spektren bei Anregung an den beiden Positionen.

welches nicht mit dem LASER-Anregungsort übereinstimmt.

Ebenfalls unabhängig von der LASER-Position ist QW-Lumineszenz (Abbildung 5-13d bzw. e blaue Spektren) auf der ganzen Hülle vorhanden und jeweils zwei Maxima sind an den Enden der Hülle (*r*-planare Spitze und *-c*-Facette nahe des Fußes) erkennbar. Das jeweilige intensitätsreichere QW-Maximum tritt dabei in der Nähe des LASER-Anregungsposition auf. Da sowohl die YL als auch die QW-Lumineszenz Intensitätsmaxima an den Enden der *m*-planaren Hülle (an den Übergängen zum Kern und zur Spitze) aufzeigen, kann vermutet werden, dass sowohl das blaue als auch das gelbe Licht innerhalb der Kern-Hülle-Struktur geführt wird. GaN hat einen Brechungsindex von $n = 2,7$ bis $2,3^{293}$ für Licht mit Wellenlängen zwischen 350 nm und 800 nm. An der Grenzfläche GaN/Luft tritt Totalreflexion auf, wenn dieses unter einem Grenzeinfallswinkel von 22° bis 26° einfällt²⁸⁰. Daher ist es möglich, dass Licht über Wellenleitereffekte innerhalb der GaN-Hülle der ND-LED geführt wird. Eine Einkopplung des LASER-Lichtes in die ND-LED und eine gegenüberliegende Auskopplung an der anderen Seite der ND-LED konnte nicht beobachtet werden. Eine Führung des LASER-Strahls durch Wellenleitereffekte ist deshalb auszuschließen. Somit bleibt zur Erklärung der Ergebnisse nur die folgende These übrig: Ein Anteil, der durch LASER-Anregung lokal generierten PL, wird durch Reflektionen an der Halbleiter/Luft-Grenze geführt und koppelt anschließend dominant an der gegenüberliegenden Seite der Hülle (Spitze bzw. Kern-/Hüllenübergang) aus, da die geänderten Neigungswinkel der äußeren Facetten eine Transmission der geführten PL zulassen. Eine Wellenleitung der PL ist folglich eine plausible Erklärung für die gemachten Beobachtungen.

Abbildung 5-13f zeigt die korrespondierenden Spektren der ND-LED bei lokaler Anregung an den zwei vermessenen Positionen. Beide Spektren weisen QW-Lumineszenz und YL (Maximum 584 nm) auf. Weiterhin ist ein intensitätsschwacher zweiter QW-Peak bei 454 nm detektierbar, der ggf. auf eine lokale Anreicherung von Indium zurückzuführen ist. Die Spektren sind untereinander sehr ähnlich und unterscheiden sich nur leicht im Intensitätsquotienten I_{QW} / I_{YL} . Der Unterschied resultiert aus der starken YL-Emission des freien ND-Kerns bei Anregung von diesem. Die in Abbildung 5-13f gemessenen geringen Intensitätsquotienten von $I_{QW} / I_{YL} < 0,1$ können auf die geringe Leistungsdichte des genutzten LASERs zurückgeführt werden (250 kWcm^{-2} bei den vollständigen stehenden ND-LED Feldern gegenüber $\text{max. } 660 \text{ Wcm}^{-2}$ bei liegenden LEDs). Die Abhängigkeit des I_{QW} / I_{YL} -Verhältnisses von der Anregungsleistung wird ausführlich im folgenden Abschnitt iv anhand von leistungsabhängigen Messungen erläutert. Interessant ist, dass die Spektren bei Anregung des LASERs an den zwei gemessenen Positionen (Abbildung 5-13f) energetisch

identisch sind. Hieraus kann abgeleitet werden, dass auch die Zusammensetzungen und die Schichtdicken der InGaN-QWs auf den angeregten Facetten gleich sind. Da jedoch bei beiden Positionen des LASER-Spots mindestens zwei Facettenarten simultan angeregt werden, lässt sich die gemessene PL nicht eindeutig einer Facette zuordnen. Eine Unterscheidung der polaren, semipolaren und nicht polaren QWs auf den einzelnen Facetten (*c*-, *r*- und *m*-Facetten) sollte allerdings durch die folgenden leistungsabhängigen und zeitaufgelösten PL-Messungen möglich sein.

iv) Leistungsabhängige und zeitaufgelöste Messungen

Der QCSE führt zu einer Reduktion der Bandlücken bei (semi-)polaren Heterostrukturen, wie *c*-(*r*-)planaren QW/QB Heterostrukturen (s. Kapitel 2.1.4). Durch die Anregung mittels eines LASERs kann das interne elektrische Feld E_{tot} dieser polaren Strukturen minimiert bzw. abgeschirmt werden, weshalb es zu einer LASER-leistungsabhängigen Blauverschiebung der emittierten PL bei polaren QWs kommt (s. Formel (2-42))⁸⁰. Abbildung 5-14a zeigt die gestapelten und normierten Spektren als Ergebnis der leistungsabhängigen PL-Charakterisierung der ND-LED Prototypen, wobei die LASER-Leistungsdichte zwischen einem Maximum von $P = P_0 = 250 \text{ kWcm}^{-2}$ und einem Minimum von $P = 0,1 \% P_0$ variiert wurde. Wie auch bei den PL-Messungen an den vollständigen ND-LEDs (Kapitelabschnitt i) wurde derselbe konfokale Messaufbau genutzt. Als Ergebnis der Messungen zeigt sich auch hier, dass das Spektrum im QW-Bereich aus einer Superposition der PL mehrerer Emissionszentren besteht. Bei allen Spektren ist ein Peak bei $\lambda \approx 427 \text{ nm}$ erkennbar, welcher in der Abbildung als „Hauptmaximum“ bezeichnet ist. Es ist somit keine Blauverschiebung des Hauptmaximums mit ansteigender LASER-Leistung zu erkennen. Niederenergetisch neben dem Hauptmaximum ist ein zweites Maximum zu erkennen, welches mit ansteigender LASER-Leistung von ca. 433 nm zu 430 nm schiebt. Die Änderung der Wellenlänge von 3 nm entspricht einer energetischen Änderung von $\Delta E_{PL} \approx 20 \text{ meV}$. Aus der nicht vorhandenen bzw. sehr geringen energetischen Verschiebung der Emissionsmaxima lässt sich auf die PL emittierende Facette schließen. Hierbei gilt es zu beachten, dass unterschiedliche Verspannungsgrade der GaN/InGaN Heterostrukturen (Abhängigkeit von der Anzahl, Dicke und Zusammensetzung der untersuchten QWs) und unterschiedliche PL-Experimentparameter (Leistungsdichten und Messtemperaturen) zu einer Varianz der ermittelten ΔE_{PL} -Werte in der Literatur führen. Des Weiteren führen additive Ladungsträger-Mechanismen, wie das Auffüllen von energetischen Zuständen in Abhängigkeit der Anregungsleistung, ebenfalls zu einer Blauverschiebung, welche eine Interpretation erschweren. Nichtsdestotrotz zeigt die

Literaturrecherche, dass bei polaren LED-Heterostrukturen die Blauverschiebung meist im dreistelligen meV-Bereich liegt^{17,18,20} und bei nicht-polaren QWs nur Werte unterhalb von 60 meV gemessen wurden^{5,23,287}. Daher lassen die gemessene konstante Position des Hauptmaximums und die geringe Blauverschiebung des 2. Maximums die Schlussfolgerungen zu, dass kein QCSE bzw. nur ein sehr schwacher Stark-Effekt vorliegt und die QW-PL innerhalb semi-polarer und nicht-polarer Facetten (*r*- und *m*-Facetten) generiert wurde.

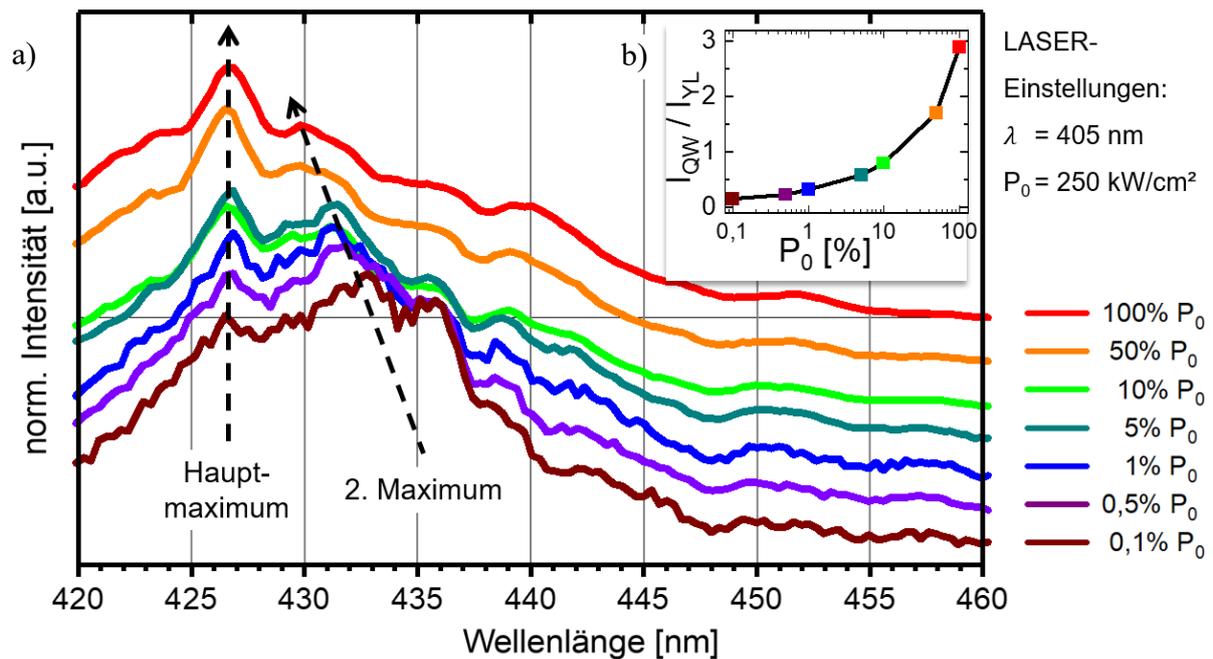
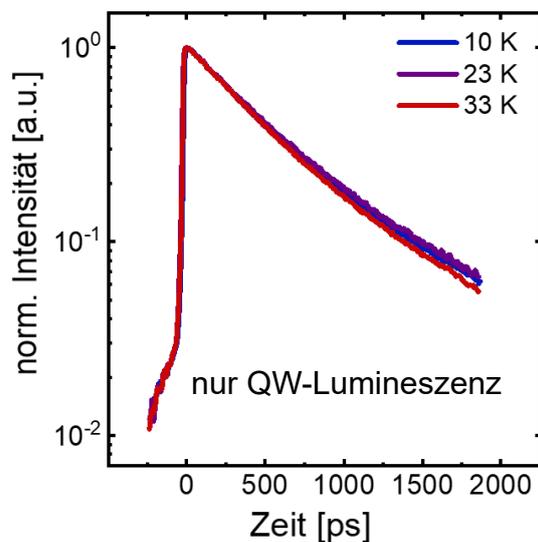


Abbildung 5-14.: a) Anregungsleistungsabhängige PL-Spektren einer ND-LED bei Raumtemperatur (Spektren gestapelt und normiert auf eine max. Intensität von $I_{QW} = 1$), b) zeigt die zugehörigen Intensitätsquotienten I_{QW} / I_{YL} in Abhängigkeit der Anregungsleistung.

Bei Steigerung der Anregungsleistung konnte sowohl eine Intensitätsänderung der PL im QW-Bereich und auch der YL gemessen werden. Jedoch stiegen diese unterschiedlich stark an. Abbildung 5-14b zeigt das daraus resultierende Intensitätsverhältnis I_{QW} / I_{YL} . Das I_{QW} / I_{YL} -Verhältnis steigt bis zu einer Leistungsdichte von 10% vom P_0 (25 W/cm²) nur langsam an, bis es für höhere Leistungsdichten linear mit der Leistungsdichte ansteigt. Der Trend kann folgendermaßen erklärt werden: Bei geringen Leistungsdichten werden defektassoziierte energetische Zustände dominant angeregt²⁸⁷, wodurch $I_{YL} > I_{QW}$ ist (s. auch Spektrum der ND-LED bei niedriger Anregungsleistung in Abbildung 5-13f). Bei höheren Leistungsdichten kommt es zu einer Sättigung der YL, da die Anzahl der Defektzustände limitiert ist und bei höheren Leistungsdichten alle Defektzustände bereits angeregt sind. Die Rekombination über energetische Zustände innerhalb der QWs steigt dementsprechend weiter an, wodurch der Intensitätsquotient aus QW- zu gelber Lumineszenz I_{QW} / I_{YL} folglich ansteigt. Die

Abhängigkeit von I_{QW} und I_{YL} von der Anregungsleistung indiziert, dass eine hohe injizierte Ladungsträgerkonzentration notwendig ist, um QW-Lumineszenz zu erhalten. Ähnliches wurde auch bei N-polaren ND-LEDs gesehen²⁴. Dieses Ergebnis steht ebenfalls im Einklang mit der beobachteten geringen Intensität der bläulichen Elektrolumineszenz (Kapitel 5.2.3), da auch bei der EL vermutlich zu wenige Exzitonen die QWs erreicht haben und somit die YL dominierte

Im nächsten Schritt wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, um die strahlende Lebensdauer τ zu ermitteln und über diese die obigen leistungsabhängigen Messergebnisse zum Nicht-Vorhandensein des QCSE zu validieren. Die strahlende Lebensdauer wurde über die gepulste LASER-Anregung und eine zeitaufgelöste Detektion der QW-PL ermittelt. Der gepulste LASER wurde mit einer Energiedichte von 1 mW/Laserspot bei einer Frequenz von 76 MHz betrieben. Der 40 μm im Durchmesser betragende LASER-Spot wurde zur Messung auf eine liegende ND-LED ausgerichtet. Weitere Informationen zur Methode und zum genutztem Messaufbau finden sich in den ergänzenden Informationen (supporting Information) zu Quelle²⁴. In Abbildung 5-15 ist das Ergebnis der Messung der zeitaufgelösten QW-PL bei drei verschiedenen Temperaturen zu sehen.



- LASER-Einstellungen:

$$\lambda = 405 \text{ nm}$$

$$f = 76 \text{ MHz}$$

$$P = 1 \text{ mW/Spot}$$

- Formel zur exponentiellen Anpassung:

$$I_{QW}(t) = I_{QW}^0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

- Ergebnisse:

T [K]	10	23	33
τ [ps]	488	516	493

Abbildung 5-15.: Links: Zeitaufgelöste QW-PL Messungen für drei verschiedene Temperaturen. Rechts: Experimentelle LASER-Daten, Formel zur mono-exponentiellen Anpassung und die daraus ermittelten Lebensdauern.

Bei allen Temperaturen ist ein exponentielles Abklingen der strahlenden Lebensdauer zu beobachten. Mono-exponentielle Anpassungen des Intensitätsabfalls ($I_{QW} \sim \exp(-t)$) ergeben Lebensdauern von $\tau \approx 0,5$ ns bei allen gemessenen Temperaturen $T \leq 33$ K. Dieser Wert ist typisch für QWs auf nicht-polaren m -planaren Facetten^{19,23}, möglich auch bei semi-polaren QWs²², aber nicht charakteristisch für polare c -planare Heterostrukturen, bei welchen

Werte von über 4 ns gemessen wurden¹⁹. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die schnell-abklingende QW-Lumineszenz durch *m*- oder/und *r*-planaren QWs generiert wird, welche wenig bis gar nicht dem QCSE unterliegen.

v) Zusammenfassung der PL-Ergebnisse

Sowohl an vollständigen stehenden ND-LEDs (Abschnitt i) als auch an liegenden ND-LEDs (iii) konnte QW-assozierte PL und eine breite YL nachgewiesen werden. Als dominante Quelle der YL konnte das n-GaN des ND-Kerns und der Hülle (Abbildung 5-12b oranges Spektrum) über Messungen an unvollständigen LEDs (Abschnitt ii) identifiziert werden. Gerade der hoch n-dotierte ND-Kern ist eine starke Quelle der YL, wie die Ergebnisse an liegenden ND-LEDs zeigten (Abbildung 5-13 b und e). Ursächlich wurden Rekombinationsmechanismen über Defektzustände im GaN angeführt, welche gerade bei niedrigen Anregungsleistungen des LASERs zu dominanter YL führen (Abbildung 5-14). Mehrere Maxima konnten innerhalb einer breiten QW-Lumineszenz identifiziert werden. Es ist daher davon auszugehen, dass es mehrere strahlende Rekombinationszentren pro ND-LED gibt, welche sich superponieren. Um eine erste Ortsinformation zu erhalten, wurden Messungen an „unvollständigen“ Hutpilz-LEDs durchgeführt, welche keine *m*-polaren Facetten aufwiesen. Durch die Messungen an Hutpilz-LEDs konnte gezeigt werden, dass QWs innerhalb der semi-polaren *r*-Facetten und ggf. auch innerhalb der polaren *-c*-Facetten vorhanden sind (Abbildung 5-12b). Um festzustellen, ob noch weitere Emissionszentren bei vollständigen ND-LEDs vorhanden sind, wurden orts aufgelöste PL Messungen an liegenden ND-LEDs durchgeführt. Hierbei zeigt sich, dass LASER-anregungspositionsunabhängig zwei QW-Intensitätsmaxima detektierbar sind, welche sich unterschiedlichen Orten der ND-LED zuordnen ließen. Das erste Maximum konnte nahe der Spitze der ND-LED, am *r*-/*m*-planaren Übergang, und das zweite Maximum nahe des Hüllens-freien Kerns, am *m*-Kern/*m*-Hülle-Übergang, beobachtet werden. Die Maxima traten unabhängig von dem Anregungsort des LASERs auf, welches anhand von Wellenleitereffekten durch Reflektionen am GaN/Luft-Übergang erklärt wurde. Eine genaue Verortung des PL-Generationsortes war durch die Wellenleitung des Lichtes erschwert. Um dennoch eine Verortung zu ermöglichen, wurden leistungsabhängige und zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Beide Messungen belegen, dass polarisationsarme InGaN/GaN MQW-Strukturen auf den *r*- oder/und *m*-Facetten vorhanden sind, welche Licht mit einer geringen strahlenden Lebensdauer von $\tau \approx 500$ ps emittieren (Abbildung 5-15). So kann festgehalten werden, dass Kristallstrukturen ohne internes elektrisches Feld vorhanden sind, weshalb sich die dreidimensionale Epitaxie der ND-LED Prototypen besonders zur weiteren Herstellung von hochfrequenztauglichen Lichtemittern für Kommunikationsanwendungen eignet.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Folgenden werden die einzelnen epitaktischen und technologischen Entwicklungsschritte zusammengefasst und die daraus resultierenden Möglichkeiten und Erkenntnisse hervorgehoben. Abschließend wird ein Fazit gezogen.

Die Epitaxie von dreidimensionalen Nitridhalbleitern auf Si-Substraten ist mit einer großen Herausforderung verbunden: dem räumlich-inhomogenen und gemischt-polaren Kristallwachstum. In dieser Arbeit wurde erstmals gezeigt, dass diese Herausforderung auch als Möglichkeit verstanden werden kann, um ein ortsgesteuertes Epitaxieverfahren bei gleichzeitiger Kontrolle der Polarität der Nitridhalbleiter zu erreichen. Hierzu wurde eine neue Methode der „Selective Area Epitaxy“ entwickelt, das polaritäts- und ortsgesteuerte Wachstum (polarity- and site-controlled growth, PSCG, s. Kapitel 5.1.2¹⁷⁸). Die Methode beruht auf der lokal-einstellbaren Polarität einer dünnen AlN-Zwischenschicht, welche sich in folgenden Wachstumsschritten auf die nachfolgenden Nitridhalbleiter überträgt. Die Versuchsergebnisse und die entwickelten Wachstumsmodelle zeigen, dass das PSCG allein auf der unterschiedlich temperaturstabilen Oxid-Terminierung der dreidimensional strukturierten Si-Oberfläche gründet. Mittels PSCG gelang es somit zum ersten Mal die Polarität eines Nitridhalbleiters auf Si unter Verwendung der MOVPE einzustellen. Des Weiteren konnte die breite Anwendbarkeit der neuen Methode dargestellt werden, indem es gelang GaN-Strukturen vom mm-Bereich bis in den nm-Bereich geordnet zu wachsen. Somit bietet die Methode sich zur positions-kontrollierten Epitaxie von Nitriden für verschiedenste Anwendungen an, wie der hier anvisierten ND-LED, aber auch für andere größer dimensionierte Bauelemente. Hervorzuheben ist, dass keine *ex situ* Maskierung mit dielektrischen oder metallischen Masken bei PSCG nötig ist. Dieses bietet den Vorteil das keine Fremdmaterialien vorhanden sind, welche sich negativ auf die Epitaxie selbst oder auf die Eigenschaften der Nitride auswirken könnten.

Die neue Methode wurde im Anschluss zum geordnetem Wachstum von n-dotierten ND genutzt, welche die Basis für das anschließende koaxiale Hüllenwachstum bilden. In den Experimenten zum ND-Wachstum wurde der Einfluss der epitaktischen Parameter

(Temperatur, Si/Ga-Verhältnis, V/III-Verhältnis und Trägergaszusammensetzung) auf die ND-Morphologie bzw. auf die Wachstumskinetik der einzelnen Facetten untersucht. Es zeigte sich, dass sich die genannten Parameter sowohl auf die Gleichmäßigkeit des Wachstums der einzelnen ND untereinander als auch auf die Wachstumsrichtung eines einzelnen NDs auswirken. Optimales gleichmäßiges und vertikales ND-Wachstum konnte durch eine Balance aus *in situ* SiN_x-Passivierung und lokalem GaN Wachstum erreicht werden, welches in einem detailliertem Wachstumsmodell erläutert wurde (Kapitel 5.1.3²⁰⁹). Durch das erlangte Wachstumsverständnis gelang es bis zu 5 µm hohes gleichmäßiges ND-Wachstum mit einer Dichte von 123.000 ND/mm², verteilt über die vollständige Waferfläche, zu erzielen.

Im nächsten Schritt der Epitaxieentwicklung wurde das koaxiale Wachstum der LED-Hüllen untersucht, mit den Zielen die Morphologie der n- und p-GaN-Hüllenschichten zu kontrollieren und das Wachstum auf den oberen Teil des ND-Kerns zu begrenzen. Letzteres soll dem Zweck dienen den anschließenden technologischen Kontaktierungsprozess zu vereinfachen, da Prozessschritte zum Aufbringen von sonst nötigen elektrischen Isolationsschichten entfallen sollen. Somit soll die Fertigung von dreidimensionalen ND-LED insgesamt erleichtert werden. Die zugehörigen Untersuchungsergebnisse aus Kapitel 5.1.4²¹⁰ zeigen, dass eine polaritätsabhängige Anpassung des dreidimensionalen Wachstums der Hüllen nötig ist, um die jeweils gewünschte Kristallform zu erhalten. Es gelang die Polaritätsabhängigkeit des Wachstums auf die unterschiedlichen Oberflächenterminierungen der einzelnen Facetten zurückzuführen. Hierdurch erwuchs ein erweitertes Verständnis der 3D-Epitaxie im allgemeinem Kontext der Forschung an Nitridhalbleitern. Für die ND-LED konnte dieses Wissen zur Kontrolle der Ga-Adatom Diffusionslänge(n) auf den einzelnen Facetten genutzt werden, wodurch die n- und p-dotierte Hüllen örtlich-selektiv um den oberen Teil des NDs gewachsen werden konnte. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass das räumlich steuerbare Hüllenwachstum sogar die kristalline Koaleszenz von benachbarten ND-LEDs ermöglicht. Durch das Zusammenwachsen der Hüllen kann eine geschlossene Oberfläche am Ende der Epitaxie zur Verfügung gestellt werden. Diese kann zukünftig zur weiteren Vereinfachung der Top-Kontaktierung genutzt werden, da Standardtechnologien der Lithografie für 2D-Schichtalbleiter genutzt werden können. ND-LED Kristallstrukturen wurden realisiert, indem zwischen den n- und p-dotierten Teil der Hülle InGaN MQW-Strukturen epitaktisch abgeschieden wurden.

Die so epitaktisch realisierten ND-LED Kristallstrukturen wurden im Anschluss als erstes zur Entwicklung einer einfachen Kontaktierungstechnologie genutzt. Die n-dotierte Seite der LED konnte dabei über eine einfache flächige Rückseitenkontaktierung des leitfähigen Si-Substrates

erreicht werden. Elektrische Charakterisierungen der n-dotierten GaN-Nanodrähte zeigen (Kapitel 5.1.1²⁴⁵), dass diese hochleitfähig sind und somit eine gute Stromverteilung entlang der ND-Länge gewährleisten sollten. Die elektrische Kontaktierung der p-dotierten Hüllen der ND-LED Prototypen konnte über schwebende und lateral-strukturierte Ni/ITO Felder und Goldleiterbahnen realisiert werden (Kapitel 5.2.1²⁴⁵). Bei der entwickelten optischen Lithografie-basierten Technologie wurden keine isolierenden additiven Schichten verwendet. Dadurch gelang die Separation von p- und n-dotierten Bereichen allein durch Freiräume, also Luft, womit eine Reduktion der Komplexität der dreidimensionalen Kontaktierung nachgewiesen werden konnte. Außerdem ist die niedrige relative Permittivität von Luft als Vorteil anzusehen, da kapazitive Schaltzeitlimitierungen im Betrieb der ND-LED als schnell schaltbarer Lichtemitter vermieden werden.

Die elektrische DC-Charakterisierung (Kapitel 5.2.2) und die Analyse der EL-Ergebnisse (Kapitel 5.2.3) zeigten, dass die Stromeinkopplung in die einzelnen ND-LEDs und die Stromverteilung zwischen den einzelnen ND-LEDs im Feld nicht optimal ist. Trotz dessen war es möglich die Gleichspannungscharakteristik von kontaktierten ND-LED Feldern über ein Ersatzschaltmodell mit integrierter Halbleiterdiode und bekannten Parametern aus der Literatur für ND-LED LEDs abzubilden. Durch den Vergleich von theoretisch und experimentell ermittelten Ergebnissen konnte der stromlimitierende Faktor im Betrieb der ND-LED Prototypen identifiziert werden: der Übergangswiderstand ND-Kern/AlN/Si an der Schnittstelle der ND-LED zum Substrat. Über weiterführende Experimente zur Modifikation des Übergangswiderstandes der AlN-Schicht gelang es Möglichkeiten zur Reduktion des Widerstandes über mehrere Größenordnungen aufzuzeigen. Somit konnten nicht nur die elektrischen Eigenschaften der ND-LED Felder extrahiert werden, sondern auch Schritte zur Optimierung der elektrischen Eigenschaften zukünftiger ND-LED Bauelemente auf Si-Substraten bereits in dieser Arbeit aufgezeigt werden.

Bei der Messung der Elektrolumineszenz der ND-LED Prototypen konnte beobachtet werden, dass einzelne ND-LEDs im Feld bei unterschiedlichen externen Spannungen Licht emittierten. Trotzdem konnte eine maximale Flächendichte von ca. 20.000 ND-LEDs/mm² leuchtenden Lichtemittern bestimmt werden. Um ein tieferes Verständnis des Ergebnisses zu entwickeln, wurden orts- und spektral aufgelöste Messungen in Abhängigkeit der angelegten externen Spannung durchgeführt. Diese Ergebnisse zeigten, dass eine starke Blauverschiebung des ND-LED Spektrums mit steigender Spannung auftritt. Dies ließ den Schluss zu, dass erst bei hohen externen Spannungen eine dominante Lichtgeneration innerhalb der QWs möglich ist. Zur Verbesserung der ND-LEDs wurden Lösungswege, wie eine homogenere In-Verteilung, eine

Steigerung der p-GaN Dotierung und eine gleichdicke ITO-Kontaktschicht entlang der p-GaN Hülle, diskutiert.

Um die ND-LED-Kristallstruktur weiter elektro-optisch zu charakterisieren und um die prinzipielle Hochfrequenztauglichkeit dieser zu zeigen, wurden die ND-LED Prototypen im Anschluss per Mikro-Photolumineszenz untersucht. Die Charakterisierung mehrerer ND-LEDs mittels PL ergab (Kapitel 5.2.4), dass eine breite QW-Lumineszenz, bestehend aus dem überlagertem Licht mehrerer Emissionszentren, und YL vorlag. Um den Ort der Lichtgeneration einzugrenzen, wurden PL-Messungen sowohl an liegenden als auch an stehenden ND-LEDs durchgeführt. Hierbei gelang es Wellenleitereffekte innerhalb der ND-LEDs zu identifizieren, welche eine direkte Lokalisierung der Lichtgeneration erschwerten. Durch weitere Mikro-PL Charakterisierungen an „unvollständigen“ ND-LEDs, welche nicht alle Halbleiterschichten enthielten, konnte dennoch ein Großteil der YL dem n-dotiertem GaN (Kern und Hülle) zugeschrieben werden. Durch die zusätzlich untersuchten Proben war auch eine separate Charakterisierung der PL-Emission der semipolaren Spitze der ND-LED durchführbar. Durch additive zeitaufgelöste und leistungsabhängige Messungen konnte der Ursprung der QW-Lumineszenz genau ermittelt werden. Beide Messungen zeigen das kein QCSE vorhanden ist, weshalb eine Emission der angestrebten nicht-polaren Hülle als hochwahrscheinlich anzusehen ist. Strahlende Lebensdauern von ≈ 500 ps zeigen außerdem, dass sich die gewachsenen kristallinen MQW-Struktur der ND-LED sich zur Entwicklung von schnell modulierbaren Lichtemittern für Kommunikationszwecke anbieten.

Fazit

In dieser Dissertation wurde ein neues Verfahren zur Epitaxie von ND-basierten Kern-Hülle Kristallstrukturen auf Si-Substraten entwickelt, mit dem Ziel einfach kontaktierbare Lichtemitter speziell für die Datenkommunikation zu ermöglichen. Um dieses Ziel zu erreichen wurde zunächst ein neuer und innovativer Epitaxieansatz entwickelt, welcher die Polaritätskontrolle der Nitridhalbleiter auf Si mit der Positionierung der ND-Strukturen verbindet. Darauf aufbauend wurde in den nächsten Schritten eine kontrollierte ND- und Hüllenepitaxie erreicht. Sowohl das geordnete dreidimensionale ND-Wachstum als auch das Hüllennwachstum konnten dabei über separate Wachstumsmodelle erläutert werden, womit das Wissen zur dreidimensionalen Epitaxie der Nitride im Allgemeinen erweitert werden konnte. So gelang es einen empirisch nachgewiesenen Zusammenhang zwischen der facetten- und polarisationsabhängigen Wachstumskinetik des Kristalls und den Epitaxieparametern herzustellen. Das gewonnene Verständnis erlaubte eine Vereinfachung der Prozesstechnologieschritte zur elektrischen Kontaktierung der Kristallstrukturen, da die n- und p-dotierten Gebiete räumlich kontrolliert und separiert voneinander gewachsen werden konnten. Durch Letzteres werden additive elektrische Isolationsschichten überflüssig, denn es besteht zum einen die Möglichkeit zur direkten technologischen Kontaktierung der p-dotierten Hülle und zum anderen können die n-dotierten Gebiete über das Substrat elektrisch angeschlossen werden. Mit leitfähigen n-dotierten Si-Substraten ergibt sich somit die Möglichkeit der Rückseitenkontaktierung, welches den technologischen Aufwand weiter reduziert. Auf Grund des somit insgesamt enorm gesunkenen technologischen Fertigungsaufwandes und der geringen Kosten und Skalierbarkeit des Si-Substrates steigt die Attraktivität des ND-LED Ansatzes für industriell relevante Anwendungen.

Parallel zur Epitaxie wurden ND-LED Prototypen hergestellt und charakterisiert, welche aufzeigen, dass sich die optimierte ND-LED Epitaxie zur technologischen Herstellung von Lichtemittern eignet. Außerdem boten die Prototypen die Möglichkeit Ideen und Konzepte zur weiteren Optimierung der Technologie und der Epitaxie darzulegen. Hervorzuheben ist, dass bei der elektro-optischen Charakterisierung der ND-LED Prototypen keine polarisationsbedingten internen elektrischen Felder innerhalb der koaxialen Kern-Hüllenstruktur nachgewiesen werden konnten. Dieses zeigt, dass die elektro-optischen Hochfrequenzeigenschaften der gewachsenen Halbleiterstrukturen für schnell modulierbare Lichtemitter aussichtsreich sind, um zukünftigen Visible Light Communication-Anwendungen einen entscheidenden Vorteil zu verschaffen.

Kapitel 7

Literaturverzeichnis

1. M. S. Wong, S. Nakamura and S. P. DenBaars, Review—Progress in High Performance III-Nitride Micro-Light-Emitting Diodes. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2019, **9** (1), 15012.
2. M. Z. Baten, S. Alam, B. Sikder and A. Aziz, III-Nitride Light-Emitting Devices. *Photonics*, 2021, **8** (10), 430.
3. H. Sun and X. Li, Recent Advances on III-Nitride Nanowire Light Emitters on Foreign Substrates – Toward Flexible Photonics. *Phys. Status Solidi A*, 2018, **9**, 1800420.
4. N. Yulianto, A. D. Refino, A. Syring, N. Majid, S. Mariana, P. Schnell, R. A. Wahyuono, K. Triyana, F. Meierhofer, W. Daum, F. F. Abdi, T. Voss, H. S. Wasisto and A. Waag, Wafer-scale transfer route for top-down III-nitride nanowire LED arrays based on the femtosecond laser lift-off technique. *Microsystems & nanoengineering*, 2021, **7**, 32.
5. J. Meier, J. Kahl, A. Avramescu, M. Strassburg and G. Bacher, On-chip 3D confocal optical study of an InGaN/GaN microrod LED in the low excitation regime. *J. Appl. Phys.*, 2021, **130** (2), 24505.
6. X. Xi, J. Li, Z. Ma, X. Li and L. Zhao, Enhanced water splitting performance of GaN nanowires fabricated using anode aluminum oxide templates. *RSC Adv.*, 2019, **9** (26), 14937.
7. Z. Xu, S. Zhang, F. Gao, L. Wen, Y. Yu and G. Li, Correlations among morphology, composition, and photoelectrochemical water splitting properties of InGaN nanorods grown by molecular beam epitaxy. *Nanotechnology*, 2018, **29** (47), 475603.
8. B. AlOtaibi, M. Harati, S. Fan, S. Zhao, H. P. T. Nguyen, M. G. Kibria and Z. Mi, High efficiency photoelectrochemical water splitting and hydrogen generation using GaN nanowire photoelectrode. *Nanotechnology*, 2013, **24** (17), 175401.
9. M. G. Kibria, F. A. Chowdhury, S. Zhao, B. AlOtaibi, M. L. Trudeau, H. Guo and Z. Mi, Visible light-driven efficient overall water splitting using p-type metal-nitride nanowire arrays. *Nature communications*, 2015, **6**, 6797.
10. M. G. Kibria, H. P. T. Nguyen, K. Cui, S. Zhao, D. Liu, H. Guo, M. L. Trudeau, S. Paradis, A.-R. Hakima and Z. Mi, One-step overall water splitting under visible light using multiband InGaN/GaN nanowire heterostructures. *ACS nano*, 2013, **7** (9), 7886.
11. D. Wang, A. Pierre, M. G. Kibria, K. Cui, X. Han, K. H. Bevan, H. Guo, S. Paradis, A.-R. Hakima and Z. Mi, Wafer-level photocatalytic water splitting on GaN nanowire arrays grown by molecular beam epitaxy. *Nano Lett.*, 2011, **11** (6), 2353.
12. Y. Wang, Y. Wu, K. Sun and Z. Mi, A quadruple-band metal–nitride nanowire artificial photosynthesis system for high efficiency photocatalytic overall solar water splitting. *Mater. Horiz.*, 2019, **6** (7), 1454.
13. G. Avit, K. Lekhal, Y. André, C. Bougerol, F. Réveret, J. Leymarie, E. Gil, G. Monier, D. Castelluci and A. Trassoudaine, Ultralong and defect-free GaN nanowires grown by the HVPE process. *Nano Lett.*, 2014, **14** (2), 559.
14. F. Glas, Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires. *Phys. Rev. B*, 2006, **74** (12), 208.
15. S. D. Hersee, A. K. Rishinaramangalam, M. N. Fairchild, L. Zhang and P. Varangis, Threading defect elimination in GaN nanowires. *J. Mater. Res.*, 2011, **26** (17), 2293.
16. P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, P. Vennéguès, M. Leroux and J. Zúñiga-Pérez, Dislocation filtering and polarity in the selective area growth of GaN nanowires by continuous-flow metal organic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Express*, 2016, **9** (1), 15502.
17. S. De, A. Layek, S. Bhattacharya, D. Kumar Das, A. Kadir, A. Bhattacharya, S. Dhar and A. Chowdhury, Quantum-confined stark effect in localized luminescent centers within InGaN/GaN quantum-well based light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101** (12), 121919.
18. J. Bai, T. Wang and S. Sakai, Study of the strain relaxation in InGaN/GaN multiple quantum well structures. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90** (4), 1740.
19. A. Vogt, J. Hartmann, H. Zhou, M. S. Mohajerani, S. Fündling, B. Szafranski, H.-H. Wehmann, A. Waag, T. Voss, T. Schimpke, A. Avramescu and M. Strassburg, Recombination dynamics in planar and three-dimensional InGaN/GaN light emitting diode structures. *J. Mater. Res.*, 2017, **32** (13), 2456.
20. H. Gotoh, T. Tawara, Y. Kobayashi, N. Kobayashi and T. Saitoh, Piezoelectric effects on photoluminescence properties in 10-nm-thick InGaN quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (23), 4791.

21. A. Rashidi, M. Monavarian, A. Aragon, S. Okur, M. Nami, A. Rishinaramangalam, S. Mishkat-Ul-Masabih and D. Feezell, High-Speed Nonpolar InGa_N/Ga_N LEDs for Visible-Light Communication. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2017, **29** (4), 381.
22. M. A. Johar, H.-G. Song, A. Waseem, J.-H. Kang, J.-S. Ha, Y.-H. Cho and S.-W. Ryu, Ultrafast carrier dynamics of conformally grown semi-polar (112combining macron2) GaN/InGa_N multiple quantum well co-axial nanowires on m-axial Ga_N core nanowires. *Nanoscale*, 2019, **11** (22), 10932.
23. M. Nami, I. E. Stricklin, K. M. DaVico, S. Mishkat-Ul-Masabih, A. K. Rishinaramangalam, S. R. J. Brueck, I. Brener and D. F. Feezell, Carrier Dynamics and Electro-Optical Characterization of High-Performance GaN/InGa_N Core-Shell Nanowire Light-Emitting Diodes. *Sci. Rep.*, 2018, **8** (1), 501.
24. R. Koester, D. Sager, W.-A. Quitsch, O. Pfingsten, A. Poloczec, S. Blumenthal, G. Keller, W. Prost, G. Bacher and F.-J. Tegude, High-speed GaN/GaInN nanowire array light-emitting diode on silicon(111). *Nano Lett.*, 2015, **15** (4), 2318.
25. M. Monavarian, A. Rashidi and D. Feezell, A Decade of Nonpolar and Semipolar III-Nitrides. *Phys. Status Solidi A*, 2018, **96**, 1800628.
26. D. Tsonev, H. Chun, S. Rajbhandari, J. J. D. McKendry, S. Videv, E. Gu, M. Haji, S. Watson, A. E. Kelly, G. Faulkner, M. D. Dawson, H. Haas and D. O'Brien, A 3-Gb/s Single-LED OFDM-Based Wireless VLC Link Using a Gallium Nitride μ LED. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2014, **26** (7), 637.
27. S. Rajbhandari, J. J. D. McKendry, J. Herrnsdorf, H. Chun, G. Faulkner, H. Haas, I. M. Watson, D. O'Brien and M. D. Dawson, A review of gallium nitride LEDs for multi-gigabit-per-second visible light data communications. *Semicond. Sci. Technol.*, 2017, **32** (2), 23001.
28. S. U. Rehman, S. Ullah, P. H. J. Chong, S. Yongchareon and D. Komosny, Visible Light Communication. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2019, **19** (5).
29. J. Lian, Z. Vatansever, M. Noshad and M. Brandt-Pearce, Indoor visible light communications, networking, and applications. *J. Phys. Photonics*, 2019, **1** (1), 12001.
30. H. Haas, LiFi is a paradigm-shifting 5G technology. *Reviews in Physics*, 2018, **3**, 26.
31. T. Kaino, Absorption Losses of Low Loss Plastic Optical Fibers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, **24** (Part 1, No. 12), 1661.
32. Hikmatyarsyah, S. Rahardjo and J. Junde, Light Fidelity (Li-Fi): Security and Market Sector in *Proceedings of the 7th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology*, SciTePress, 2019, 154.
33. H.-W. Lin, Y.-J. Lu, H.-Y. Chen, H.-M. Lee and S. Gwo, InGa_N/Ga_N nanorod array white light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97** (7), 73101.
34. Y. J. Hong, C.-H. Lee, J. Yoo, Y.-J. Kim, J. Jeong, M. Kim and G.-C. Yi, Emission color-tuned light-emitting diode microarrays of nonpolar In(x)Ga(1-x)N/Ga_N multishell nanotube heterostructures. *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 18020.
35. F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y. Wen and C. M. Lieber, Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes. *Nano Lett.*, 2005, **5** (11), 2287.
36. H. Sekiguchi, K. Kishino and A. Kikuchi, Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGa_N/Ga_N nanocolumn arrays grown on same substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96** (23), 231104.
37. S. F. Li, S. Fuendling, X. Wang, S. Merzsch, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, H.-H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer and M. Strassburg, Polarity and Its Influence on Growth Mechanism during MOVPE Growth of Ga_N Sub-micrometer Rods. *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11** (5), 1573.
38. J. Zúñiga-Pérez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernández-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios and G. Feuillet, Polarity in Ga_N and ZnO. *Appl. Phys. Rev.*, 2016, **3** (4), 41303.
39. T. Auzelle, B. Haas, A. Minj, C. Bougerol, J.-L. Rouvière, A. Cros, J. Colchero and B. Daudin, The influence of AlN buffer over the polarity and the nucleation of self-organized Ga_N nanowires. *J. Appl. Phys.*, 2015, **117** (24), 245303.
40. Shin Hashimoto, Katsushi Akita, Tatsuya Tanabe, Hideaki Nakahata, Kenichiro Takeda and Hiroshi Amano, Epitaxial Layers of AlGa_N Channel HEMTs on AlN Substrates. *Sei Technical Review*, 2010 (71), 83.
41. J. M. Barker, D. K. Ferry, D. D. Koleske and R. J. Shul, Bulk Ga_N and AlGa_N/Ga_N heterostructure drift velocity measurements and comparison to theoretical models. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (6), 63705.
42. J. D. Albrecht, R. P. Wang, P. P. Ruden, M. Farahmand and K. F. Brennan, Electron transport characteristics of Ga_N for high temperature device modeling. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83** (9), 4777.
43. M. Shur, B. Gelmont and M. Asif Khan, Electron mobility in two-dimensional electron gas in AlGa_N/Ga_N heterostructures and in bulk Ga_N. *J. Electron. Mater.*, 1996, **25** (5), 777.
44. Y. Kurokawa, K. Utsumi, H. Takamizawa, T. Kamata and S. Noguchi, AlN Substrates with High Thermal Conductivity. *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manufact. Technol.*, 1985, **8** (2), 247.
45. T. B. Jackson, A. V. Virkar, K. L. More, R. B. Dinwiddie and R. A. Cutler, High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80** (6), 1421.
46. H. Shibata, Y. Waseda, H. Ohta, K. Kiyomi, K. Shimoyama, K. Fujito, H. Nagaoka, Y. Kagamitani, R. Simura and T. Fukuda, High Thermal Conductivity of Gallium Nitride (Ga_N) Crystals Grown by HVPE Process. *Mater. Trans.*, 2007, **48** (10), 2782.
47. P. Murugapandiyam, S. Ravimaran, J. William and K. Meenakshi Sundaram, Design and analysis of 30 nm T-gate InAlN/Ga_N HEMT with AlGa_N back-barrier for high power microwave applications. *Superlattices and Microstructures*, 2017, **111** (6), 1050.

48. L. Li, K. Nomoto, M. Pan, W. Li, A. Hickman, J. Miller, K. Lee, Z. Hu, S. J. Bader, S. M. Lee, J. C. M. Hwang, D. Jena and H. G. Xing, GaN HEMTs on Si With Regrown Contacts and Cutoff/Maximum Oscillation Frequencies of 250/204 GHz. *IEEE Electron Device Lett.*, 2020, **41** (5), 689.
49. Y. Yue, Z. Hu, J. Guo, B. Sensale-Rodriguez, G. Li, R. Wang, F. Faria, B. Song, X. Gao, S. Guo, T. Kosel, G. Snider, P. Fay, D. Jena and H. G. Xing, Ultrascaled InAlN/GaN High Electron Mobility Transistors with Cutoff Frequency of 400 GHz. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013, **52** (8S), 08JN14.
50. Y. Tang, K. Shinohara, D. Regan, A. Corrion, D. Brown, J. Wong, A. Schmitz, H. Fung, S. Kim and M. Micovic, Ultrahigh-Speed GaN High-Electron-Mobility Transistors With f_T/f_{\max} of 454/444 GHz. *IEEE Electron Device Lett.*, 2015, **36** (6), 549.
51. W. Y. Ho, Y. C. Chow, D. J. Myers, F. Wu, J. Peretti, C. Weisbuch and J. S. Speck, Quantitative correlation of hot electron emission to Auger recombination in the active region of c-plane blue III-N LEDs. *Appl. Phys. Lett.*, 2021, **119** (5), 51105.
52. F. Olivier, A. Daami, C. Licitra and F. Templier, Shockley-Read-Hall and Auger non-radiative recombination in GaN based LEDs. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **111** (2), 22104.
53. W. Liu, D. Zhao, D. Jiang, P. Chen, Z. Liu, J. Zhu, X. Li, F. Liang, J. Liu, L. Zhang, H. Yang, Y. Zhang and G. Du, Shockley-Read-Hall recombination and efficiency droop in InGaN/GaN multiple-quantum-well green light-emitting diodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2016, **49** (14), 145104.
54. C. Haller, J.-F. Carlin, G. Jacopin, W. Liu, D. Martin, R. Butté and N. Grandjean, GaN surface as the source of non-radiative defects in InGaN/GaN quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, **113** (11), 111106.
55. L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Physik*, 1921, **5** (1), 17.
56. H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberger, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Höppler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch and H.-J. Körner, Determination of the Al mole fraction and the band gap bowing of epitaxial Al_xGa_{1-x}N films. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71** (11), 1504.
57. L. Görgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, C. Miskys, F. Scholz and J. Off, Characterization of InGaN thin films using high-resolution x-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (5), 577.
58. T. Peng, J. Piprek, G. Qiu, J. O. Olowolafe, K. M. Unruh, C. P. Swann and E. F. Schubert, Band gap bowing and refractive index spectra of polycrystalline Al_xIn_{1-x}N films deposited by sputtering. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71** (17), 2439.
59. O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff and L. F. Eastman, Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14** (13), 3399.
60. A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone and V. Fiorentini, First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B*, 2001, **64** (4), 2653.
61. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán and S. Alvarez, Covalent radii revisited. *Dalton transactions (Cambridge, England 2003)*, 2008, **21**, 2832.
62. L. Pauling, The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, 1932, **54** (9), 3570.
63. H. Morkoç, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Wiley, 2008. 9783527408375.
64. D. Sager, Ladungsträgerdynamik von III-V-Halbleiter-Nanostrukturen für lichtemittierende und photovoltaische Applikationen, *Dissertation*, Duisburg, Essen, Universität Duisburg-Essen, 2016.
65. E. S. Hellman, The Polarity of GaN. *MRS Internet j. nitride semicond. res.*, 1998, **3**, R9435.
66. A. Urban, J. Malindretos, J.-H. Klein-Wiele, P. Simon and A. Rizzi, Corrigendum: Ga-polar GaN nanocolumn arrays with semipolar faceted tips. *New J. Phys.*, 2014, **16** (1), 19501.
67. J. F. Nye, Physical properties of crystals: Their representation by tensors and matrices, Clarendon Press, Oxford, 2012. 978-0-19-851165-6.
68. A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura and J. S. Speck, Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100** (2), 23522.
69. M.-M. Soumelidou, I. Belabbas, J. Kioseoglou, P. Komninou, J. Chen and T. Karakostas, Strain and elastic constants of GaN and InN. *Computational Condensed Matter*, 2017, **10**, 25.
70. A. F. Wright, Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82** (6), 2833.
71. M. Feneberg and K. Thonke, Polarization fields of III-nitrides grown in different crystal orientations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19** (40), 403201.
72. E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan and T. D. Sands, Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (11), 114325.
73. K. L. Kavanagh, Misfit dislocations in nanowire heterostructures. *Semicond. Sci. Technol.*, 2010, **25** (2), 24006.
74. A. S. Barker and M. Ilegems, Infrared Lattice Vibrations and Free-Electron Dispersion in GaN. *Phys. Rev. B*, 1973, **7** (2), 743.

75. V. Y. Davydov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. D. Petrikov, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, M. B. Smirnov and T. Inushima, Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (21), 3297.
76. T. Wang, Topical Review. *Semicond. Sci. Technol.*, 2016, **31** (9), 93003.
77. I. L. Guy, S. Muensit and E. M. Goldys, Extensional piezoelectric coefficients of gallium nitride and aluminum nitride. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (26), 4133.
78. S. Muensit, E. M. Goldys and I. L. Guy, Shear piezoelectric coefficients of gallium nitride and aluminum nitride. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (25), 3965.
79. C. M. Lueng, H. L. W. Chan, C. Surya and C. L. Choy, Piezoelectric coefficient of aluminum nitride and gallium nitride. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88** (9), 5360.
80. E. Kuokstis, J. W. Yang, G. Simin, M. A. Khan, R. Gaska and M. S. Shur, Two mechanisms of blueshift of edge emission in InGaN-based epilayers and multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80** (6), 977.
81. F. Rossi, G. Salvati, M. Pavesi, M. Manfredi, M. Meneghini, E. Zanoni and U. Zehnder, Field dependence of the carrier injection mechanisms in InGaN Quantum wells. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103** (9), 93504.
82. E. Kuokstis, C. Q. Chen, M. E. Gaevski, W. H. Sun, J. W. Yang, G. Simin, M. Asif Khan, H. P. Maruska, D. W. Hill, M. C. Chou, J. J. Gallagher and B. Chai, Polarization effects in photoluminescence of C- and M-plane GaN/AlGaIn multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (22), 4130.
83. P. Schley, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Feneberg, K. Thonke, X. Wang and A. Yoshikawa, Influence of strain on the band gap energy of wurtzite InN. *Phys. Status Solidi B*, 2009, **246** (6), 1177.
84. B. Monemar, P. P. Paskov, J. P. Bergman, A. A. Toropov, T. V. Shubina, T. Malinauskas and A. Usui, Recombination of free and bound excitons in GaN. *Phys. Status Solidi B*, 2008, **245** (9), 1723.
85. 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*, 2010, **82** (7), 25.
86. O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger and J. Hilsenbeck, Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85** (6), 3222.
87. A. Nakajima, P. Liu, M. Ogura, T. Makino, K. Kakushima, S.-i. Nishizawa, H. Ohashi, S. Yamasaki and H. Iwai, Generation and transportation mechanisms for two-dimensional hole gases in GaN/AlGaIn/GaN double heterostructures. *J. Appl. Phys.*, 2014, **115** (15), 153707.
88. J.-H. Ryou, P. D. Yoder, J. Liu, Z. Lochner, H. Kim, S. Choi, H. J. Kim and R. D. Dupuis, Control of Quantum-Confined Stark Effect in InGaIn-Based Quantum Wells. *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, 2009, **15** (4), 1080.
89. S. F. Chichibu, A. C. Abare, M. S. Minsky, S. Keller, S. B. Fleischer, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, L. A. Coldren, S. P. DenBaars and T. Sota, Effective band gap inhomogeneity and piezoelectric field in InGaIn/GaN multiquantum well structures. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73** (14), 2006.
90. L.-H. Peng, C.-W. Chuang and L.-H. Lou, Piezoelectric effects in the optical properties of strained InGaIn quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74** (6), 795.
91. Waltereit, Brandt, Trampert, Grahn, Menniger, Ramsteiner, Reiche and Ploog, Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes. *Nature*, 2000, **406** (6798), 865.
92. Y.-H. Ra, R. Navamathavan, H.-I. Yoo and C.-R. Lee, Single nanowire light-emitting diodes using uniaxial and coaxial InGaIn/GaN multiple quantum wells synthesized by metalorganic chemical vapor deposition. *Nano Lett.*, 2014, **14** (3), 1537.
93. O. Ambacher, Growth and applications of group III-nitrides. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, **31** (20), 2653.
94. Y. Dikme, MOVPE and characterization of GaIn-based structures on alternative substrates, *Dissertation*, Aachen, Technische Hochschule, 2006.
95. S. Besendörfer, E. Meissner, A. Tajalli, M. Meneghini, J. A. Freitas, J. Derluyn, F. Medjdoub, G. Meneghesso, J. Friedrich and T. Erlbacher, Vertical breakdown of GaIn on Si due to V-pits. *J. Appl. Phys.*, 2020, **127** (1), 15701.
96. L. Dobos, B. Pécz, E. Feltin, B. Beaumont and P. Gibart, Microstructure of GaIn layers grown on Si(111) revealed by TEM. *Vacuum*, 2003, **71** (1-2), 285.
97. A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Bläsing, O. Contreras, F. Bertram, T. Riemann, A. Reiher, M. Kunze, I. Daumiller, A. Krtischil, A. Diez, A. Kaluza, A. Modlich, M. Kamp, J. Christen, F. A. Ponce, E. Kohn and A. Krost, MOVPE growth of GaIn on Si(111) substrates. *J. Cryst. Growth*, 2003, **248**, 556.
98. T. Wang, Y. Morishima, N. Naoi and S. Sakai, A new method for a great reduction of dislocation density in a GaIn layer grown on a sapphire substrate. *J. Cryst. Growth*, 2000, **213** (1-2), 188.
99. S. Haffouz, B. Beaumont, P. Vennéguès and P. Gibart, Optimization of Si/N Treatment Time of Sapphire Surface and Its Effect on the MOVPE GaIn Overlayers. *Phys. Status Solidi A*, 1999, **176** (1), 677.
100. A. Usui and A. Sakai, eds., Advances in Crystal Growth Research: - Epitaxial Lateral Overgrowth of GaIn, *Elsevier*, 2001. 978-0-444-50747-1.
101. Y. Kawaguchi, S. Nambu, H. Sone, M. Yamaguchi, H. Miyake, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Y. Iyechika and T. Maeda, Selective Area Growth (SAG) and Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) of GaIn Using Tungsten Mask. *MRS Proc.*, 1998, **537**.

102. K. Hiramatsu, M. Haino, M. Yamaguchi, H. Miyake, A. Motogaito, N. Sawaki, Y. Iyechika and T. Maeda, GaN layer structures with buried tungsten nitrides (WN_x) using epitaxial lateral overgrowth via MOVPE. *Materials Science and Engineering: B*, 2001, **82** (1-3), 62.
103. F. Yun, Y. Fu, Y. T. Moon, Ü. Özgür, J. Q. Xie, S. Doğan, H. Morkoç, C. K. Inoki, T. S. Kuan, L. Zhou and D. J. Smith, Reduction of threading dislocations in GaN overgrowth by MOCVD on TiN porous network templates. *Phys. Status Solidi A*, 2005, **202** (5), 749.
104. F. Yun, Y.-T. Moon, Y. Fu, K. Zhu, Ü. Özgür, H. Morkoç, C. K. Inoki, T. S. Kuan, A. Sagar and R. M. Feenstra, Efficacy of single and double SiN_x interlayers on defect reduction in GaN overlayers grown by organometallic vapor-phase epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98** (12), 123502.
105. M. J. Kappers, M. A. Moram, Y. Zhang, M. E. Vickers, Z. H. Barber and C. J. Humphreys, Interlayer methods for reducing the dislocation density in gallium nitride. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, **401-402**, 296.
106. E. D. Bourret-Courchesne, S. Kellermann, K. M. Yu, M. Benamara, Z. Liliental-Weber, J. Washburn, S. J. C. Irvine and A. Stafford, Reduction of threading dislocation density in GaN using an intermediate temperature interlayer. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77** (22), 3562.
107. S. Chang, L. Lung Wei, T. Tung Luong, C. Chang and L. Chang, Threading dislocation reduction in three-dimensionally grown GaN islands on Si (111) substrate with AlN/AlGaIn buffer layers. *J. Appl. Phys.*, 2017, **122** (10), 105306.
108. A. Dadgar, A. Strittmatter, J. Bläsing, M. Poschenrieder, O. Contreras, P. Veit, T. Riemann, F. Bertram, A. Reier, A. Krtschil, A. Diez, T. Hempel, T. Finger, A. Kasic, M. Schubert, D. Bimberg, F. A. Ponce, J. Christen and A. Krost, Metalorganic chemical vapor phase epitaxy of gallium-nitride on silicon. *Phys. Status Solidi C*, 2003, **0** (6), 1583.
109. J. R. Chang, T. H. Yang, Y. C. Chen, J. T. Ku and C. Y. Chang, Growth and Characterization of MBE-GaN on Si (111) using AlN/ α -Si₃N₄ Buffer Structure. *ECS Trans.*, 2008, **13** (3), 29.
110. W. J. Meng and T. A. Perry, Strain effects in epitaxial GaN grown on AlN-buffered Si(111). *J. Appl. Phys.*, 1994, **76** (12), 7824.
111. T. Li, M. Michael and D. Armin, eds., III-V compound semiconductors: Integration with silicon-based microelectronics, *CRC Press*, Boca Raton, Fla., 2011. 9781439815229.
112. S. Raghavan and J. M. Redwing, In situ stress measurements during the MOCVD growth of AlN buffer layers on (111) Si substrates. *J. Cryst. Growth*, 2004, **261** (2-3), 294.
113. A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken and A. Krost, Metalorganic Chemical Vapor Phase Epitaxy of Crack-Free GaN on Si (111) Exceeding 1 μ m in Thickness. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39** (Part 2, No. 11B), L1183-L1185.
114. E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt, P. de Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrière, M. Leroux and P. Gibart, Stress control in GaN grown on silicon (111) by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79** (20), 3230.
115. S. Tripathy, S. J. Chua, P. Chen and Z. L. Miao, Micro-Raman investigation of strain in GaN and Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures grown on Si(111). *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (7), 3503.
116. A. Dadgar, C. Hums, A. Diez, J. Bläsing and A. Krost, Growth of blue GaN LED structures on 150-mm Si(111). *J. Cryst. Growth*, 2006, **297** (2), 279.
117. D. Fahle, D. Brien, M. Dauelsberg, G. Strauch, H. Kalisch, M. Heuken and A. Vescan, HCl-assisted growth of GaN and AlN. *J. Cryst. Growth*, 2013, **370**, 30.
118. G. B. Stringfellow, Organometallic vapor-phase epitaxy: Theory and practice, *Acad. Press*, San Diego, Calif., 1999. 9780080538181.
119. M. A. Herman, W. Richter and H. Sitter, Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation, *Springer*, Berlin, Heidelberg, 2004. 978-3-662-07064-2.
120. H. O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition (CVD): Principles, technology, and applications, *Noyes Publ*, Norwich, NY, 1999. 978-0-8155-1432-9.
121. D. V. Shenai, M. L. Timmons, R. L. DiCarlo, G. K. Lemnah and R. S. Stennick, Correlation of vapor pressure equation and film properties with trimethylindium purity for the MOVPE grown III-V compounds. *J. Cryst. Growth*, 2003, **248**, 91.
122. A. Koukitu, Y. Kumagai, N. Kubota and H. Seki, Thermodynamic Analysis on the MOVPE Growth of Nitride Semiconductors Using Hydrazine. *Phys. Status Solidi B*, 1999, **216** (1), 707.
123. S. Miyoshi, K. Onabe, N. Ohkouchi, H. Yaguchi, R. Ito, S. Fukatsu, Y. Shiraki, MOVPE growth of cubic GaN on GaAs using dimethylhydrazine. *J. Cryst. Growth*, 1992, **124** (1-4), 439.
124. Y. Kumagai, J. Kikuchi, Y. Matsuo, Y. Kangawa, K. Tanaka and A. Koukitu, Thermodynamic analysis of InN and In_xGa_{1-x}N MOVPE using various nitrogen sources. *J. Cryst. Growth*, 2004, **272** (1-4), 341.
125. J. M. Hendrie, Dissociation Energy of N₂. *The Journal of Chemical Physics*, 1954, **22** (9), 1503.
126. P. Valentini, T. E. Schwartzentruber, J. D. Bender and G. V. Candler, Dynamics of nitrogen dissociation from direct molecular simulation. *Phys. Rev. Fluids*, 2016, **1** (4).
127. S. Fritze, A. Dadgar, H. Witte, M. Bügler, A. Rohrbeck, J. Bläsing, A. Hoffmann and A. Krost, High Si and Ge n-type doping of GaN doping - Limits and impact on stress. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100** (12), 122104.

128. M. Dauelsberg, D. Brien, R. Püsche, O. Schön, E. V. Yakovlev, A. S. Segal and R. A. Talalaev, Investigation of nitride MOVPE at high pressure and high growth rates in large production reactors by a combined modelling and experimental approach. *J. Cryst. Growth*, 2011, **315** (1), 224.
129. S. Ploch and M. Kneissl, Metallorganische Gasphasenepitaxie von semipolaren III-Nitrid Heterostrukturen und Lichtemittern, *Dissertation*, Berlin, Technische Universität, 2013.
130. G. Xing and Y. Z. Zhen, Selection of precursors and their influences on III-Nitrides grown by MOCVD. *J. Microwaves, Optoelectron. Electromagn.*, 2002, **2** (5), 1.
131. M. Yoshida, H. Watanabe and F. Uesugi, Mass Spectrometric Study of Ga(CH₃)₃ and Ga(C₂H₅)₃ Decomposition Reaction in H₂ and N₂. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132** (3), 677.
132. D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry and M.E. Twigg, Influence of MOVPE growth conditions on carbon and silicon concentrations in GaN. *J. Cryst. Growth*, 2002, **242** (1-2), 55.
133. T. Ciarkowski, N. Allen, E. Carlson, R. McCarthy, C. Youtsey, J. Wang, P. Fay, J. Xie and L. Guido, Connection between Carbon Incorporation and Growth Rate for GaN Epitaxial Layers Prepared by OMVPE. *Materials*, 2019, **12** (15).
134. S. Haffouz, B. Beaumont, M. Leroux, M. Laugt, P. Lorenzini, P. Gibart and L. G. Hubert-Pfalzgraf, p-doping of GaN by MOVPE. *MRS Internet j. nitride semicond. res.*, 1997, **2**.
135. T. Narita, H. Yoshida, K. Tomita, K. Kataoka, H. Sakurai, M. Horita, M. Bockowski, N. Ikarashi, J. Suda, T. Kachi and Y. Tokuda, Progress on and challenges of p-type formation for GaN power devices. *J. Appl. Phys.*, 2020, **128** (9), 90901.
136. P. Gamarra, C. Lacam, M. Tordjman, J. Spletstösser, B. Schauwecker and M.-A. Di Forte-Poisson, Optimisation of a carbon doped buffer layer for AlGaIn/GaN HEMT devices. *J. Cryst. Growth*, 2015, **414**, 232.
137. Ö. Danielsson, X. Li, L. Ojamäe, E. Janzén, H. Pedersen and U. Forsberg, A model for carbon incorporation from trimethyl gallium in chemical vapor deposition of gallium nitride. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4** (4), 863.
138. H.-C. Kuo, J.-J. Huang and S.-C. Shen, eds., Nitride semiconductor light-emitting diodes (LEDs): Materials, technologies, and applications, *Woodhead Publishing*, Duxford, United Kingdom, 2018. 9780081019429.
139. V. S. Ban, Mass Spectrometric Studies of Vapor-Phase Crystal Growth. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119** (6), 761.
140. F. Reiher, Wachstum von Galliumnitrid-basierten Bauelementen auf Silizium(001)-Substraten mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie, *Dissertation*, Magdeburg, Otto-von-Guericke-Universität, 2009.
141. R. Robertson and A. Gallagher, Reaction mechanism and kinetics of silane pyrolysis on a hydrogenated amorphous silicon surface. *The Journal of Chemical Physics*, 1986, **85** (6), 3623.
142. S. P. Motevalian, S. C. Aro, H. Y. Cheng, T. D. Day, A. C. T. van Duin, J. V. Badding and A. Borhan, Kinetics of Silane Decomposition in High-Pressure Confined Chemical Vapor Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56** (51), 14995.
143. P. Ho, M. E. Coltrin and W. G. Breiland, Laser-Induced Fluorescence Measurements and Kinetic Analysis of Si Atom Formation in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98** (40), 10138.
144. D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, W. J. DeSisto and R. J. Gorman, Growth model for GaN with comparison to structural, optical, and electrical properties. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84** (4), 1998.
145. M. Sarzyński, E. Grzanka, S. Grzanka, G. Targowski, R. Czernecki, A. Reszka, V. Holy, S. Nitta, Z. Liu, H. Amano and M. Leszczyński, Indium Incorporation into InGaIn Quantum Wells Grown on GaN Narrow Stripes. *Materials*, 2019, **12** (16).
146. X. Wang, J. Hartmann, M. Mandl, M. Sadat Mohajerani, H.-H. Wehmann, M. Strassburg and A. Waag, Growth kinetics and mass transport mechanisms of GaN columns by selective area metal organic vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 2014, **115** (16), 163104.
147. M. Ueda, K. Hayashi, T. Kondou, M. Funato, Y. Kawakami, Y. Narukawa and T. Mukai, Mechanisms of metalorganic vapor phase epitaxy of InGaIn quantum wells on GaN microfacet structures. *Phys. Status Solidi C*, 2007, **4** (7), 2826.
148. V. Jindal, J. Grandusky, N. Tripathi, M. Tungare and F. Shahedipour-Sandvik, Density functional calculations of the binding energies and adatom diffusion on strained AlN (0001) and GaN (0001) surfaces. *MRS Proc.*, 2007, **1040**, 475.
149. I. Gherasoiu, S. Nikishin and H. Temkin, Metal-organic molecular-beam epitaxy of GaN with trimethylgallium and ammonia. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98** (5), 53518.
150. S. Y. Karpov, V. G. Prokofyev, E. V. Yakovlev, R. A. Talalaev and Y. N. Makarov, Novel approach to simulation of group-III nitrides growth by MOVPE. *MRS Internet j. nitride semicond. res.*, 1999, **4** (1).
151. C. H. Chen, H. Liu, D. Steigerwald, W. Imler, C. P. Kuo, M. G. Craford, M. Ludowise, S. Lester and J. Amano, A study of parasitic reactions between NH₃ and TMGa or TMAI. *J. Electron. Mater.*, 1996, **25** (6), 1004.
152. S. Blumenthal, MBE-grown cubic GaN QDs integrated into 2D photonic crystal membranes, *Dissertation*, Paderborn, Universität Paderborn, 2019.
153. A. Knauer, A. Mogilatenko, S. Hagedorn, J. Enslin, T. Wernicke, M. Kneissl and M. Weyers, Correlation of sapphire off-cut and reduction of defect density in MOVPE grown AlN. *Phys. Status Solidi B*, 2016, **253** (5), 809.
154. X. Xu, R. P. Vaudo, J. Flynn, J. Dion and G. R. Brandes, MOVPE homoepitaxial growth on vicinal GaN(0001) substrates. *Phys. Status Solidi A*, 2005, **202** (5), 727.
155. W. Ostwald, Ostwald ripening theory. *Z. Phys. Chem.*, 1900 (34), 495.

156. D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, J. C. Culbertson and M. E. Twigg, GaN decomposition in H₂ and N₂ at MOVPE temperatures and pressures. *J. Cryst. Growth*, 2001, **223** (4), 466.
157. B. V. L'vov, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of GaN. *Thermochimica Acta*, 2000, **360** (1), 85.
158. Z. A. Munir and A. W. Searcy, Activation Energy for the Sublimation of Gallium Nitride. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, **42** (12), 4223.
159. S. S. Liu and D. A. Stevenson, Growth Kinetics and Catalytic Effects in the Vapor Phase Epitaxy of Gallium Nitride. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125** (7), 1161.
160. G. Koblmüller, R. Averbeck, H. Riechert and P. Pongratz, Direct observation of different equilibrium Ga adlayer coverages and their desorption kinetics on GaN (0001) and (0001 $\bar{1}$) surfaces. *Phys. Rev. B*, 2004, **69** (3), 1687.
161. C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, E. Bigan, M. Razeghi and D. K. Gaskill, Thermal stability of GaN thin films grown on (0001) Al₂O₃ (01 $\bar{1}$ 2) Al₂O₃ and (0001) Si₆H-SiC substrates. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76** (1), 236.
162. M. Sumiya and S. Fuke, Review of polarity determination and control of GaN. *MRS Internet j. nitride semicond. res.*, 2004, **9**, 178.
163. A. I. Duff, L. Lymperakis and J. Neugebauer, Understanding and controlling indium incorporation and surface segregation on In_xGa_{1-x}N surfaces. *Phys. Rev. B*, 2014, **89** (8), U15.
164. P. M. Coulon, M. Mexis, M. Teisseire, M. Jublot, P. Vennéguès, M. Leroux and J. Zuniga-Perez, Dual-polarity GaN micropillars grown by metalorganic vapour phase epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 2014, **115** (15), 153504.
165. D. Eom, J. Kim, K. Lee, M. Jeon, C. Heo, J. Pyeon and O. Nam, Fabrication of AlN Nano-Structures Using Polarity Control by High Temperature Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, **15** (7), 5144.
166. S. Mohn, N. Stolyarchuk, T. Markurt, R. Kirste, M. P. Hoffmann, R. Collazo, A. Courville, R. Di Felice, Z. Sitar, P. Vennéguès and M. Albrecht, Polarity Control in Group-III Nitrides beyond Pragmatism. *Phys. Rev. Applied*, 2016, **5** (5).
167. V. N. Brudnyi, Growth Defects in Light Emitting InGaN/GaN Structures. *Russ Phys J*, 2014, **57** (3), 341.
168. R. Kirste, R. Collazo, G. Callsen, M. R. Wagner, T. Kure, J. Sebastian Reparaz, S. Mita, J. Xie, A. Rice, J. Tweedie, Z. Sitar and A. Hoffmann, Temperature dependent photoluminescence of lateral polarity junctions of metal organic chemical vapor deposition grown GaN. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110** (9), 93503.
169. C.-T. Zhong and G.-Y. Zhang, Growth of N-polar GaN on vicinal sapphire substrate by metal organic chemical vapor deposition. *Rare Met.*, 2014, **33** (6), 709.
170. T. Matsuoka, Y. Kobayashi, H. Takahata, T. Mitate, S. Mizuno, A. Sasaki, M. Yoshimoto, T. Ohnishi and M. Sumiya, N-polarity GaN on sapphire substrate grown by MOVPE. *Phys. Status Solidi B*, 2006, **243** (7), 1446.
171. N. Stolyarchuk, T. Markurt, A. Courville, K. March, O. Tottreau, P. Vennéguès and M. Albrecht, Impact of sapphire nitridation on formation of Al-polar inversion domains in N-polar AlN epitaxial layers. *J. Appl. Phys.*, 2017, **122** (15), 155303.
172. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48** (5), 353.
173. G. Radtke, M. Couillard, G. A. Botton, D. Zhu and C. J. Humphreys, Structure and chemistry of the Si(111)/AlN interface. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100** (1), 11910.
174. G. Radtke, M. Couillard, G. A. Botton, D. Zhu and C. J. Humphreys, Scanning transmission electron microscopy investigation of the Si(111)/AlN interface grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97** (25), 251901.
175. T. Auzelle, B. Haas, A. Minj, C. Bougerol, J.-L. Rouvière, A. Cros, J. Colchero and B. Daudin, The influence of AlN buffer over the polarity and the nucleation of self-organized GaN nanowires. *J. Appl. Phys.*, 2015, **117** (24), 245303.
176. J. Hu, Z. Hao, L. Niu, Y. E. L. Wang and Y. Luo, Atomically smooth and homogeneously N-polar AlN film grown on silicon by alumination of Si₃N₄. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102** (14), 141913.
177. R. Liu, F. A. Ponce, A. Dadgar and A. Krost, Atomic arrangement at the AlN/Si (111) interface. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (5), 860.
178. C. Blumberg, S. Grosse, N. Weimann, F.-J. Tegude and W. Prost, Polarity- and Site-Controlled Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of 3D-GaN on Si(111). *Phys. Status Solidi B*, 2018, **255** (5), 1700485.
179. P. Häuser, C. Blumberg, L. Liborius, W. Prost and N. Weimann, Polarity-controlled AlN/Si templates by in situ oxide desorption for variably arrayed MOVPE-GaN nanowires. *J. Cryst. Growth*, 2021, **566-567**, 126162.
180. M. Hetzl, M. Kraut, T. Hoffmann and M. Stutzmann, Polarity Control of Heteroepitaxial GaN Nanowires on Diamond. *Nano Lett.*, 2017, **17** (6), 3582.
181. N. Stolyarchuk, T. Markurt, A. Courville, K. March, J. Zúñiga-Pérez, P. Vennéguès and M. Albrecht, Intentional polarity conversion of AlN epitaxial layers by oxygen. *Sci. Rep.*, 2018, **8** (1), 14111.
182. S. Keller, Y. Dora, F. Wu, X. Chen, S. Chowdury, S. P. DenBaars, J. S. Speck and U. K. Mishra, Properties of N-polar GaN films and AlGaIn/GaN heterostructures grown on (111) silicon by metal organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97** (14), 142109.
183. P.R. Tavernier, T. Margalith, J. Williams, D.S. Green, S. Keller, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, S. Nakamura and D.R. Clarke, The growth of N-face GaN by MOCVD: effect of Mg, Si, and In. *J. Cryst. Growth*, 2004, **264** (1-3), 150.

184. C. B. Maliakkal, N. Hatui, R. D. Bapat, B. A. Chalke, A. A. Rahman and A. Bhattacharya, The Mechanism of Ni-Assisted GaN Nanowire Growth. *Nano Lett.*, 2016, **16** (12), 7632.
185. D.-Y. Um, A. Mandal, D.-S. Lee, J.-H. Park and C.-R. Lee, Demonstration of n-GaN:Si NWs having ultrahigh density and aspect ratio via a 3-step growth method using MOCVD. *CrystEngComm*, 2016, **18** (3), 480.
186. W.-C. Hou, L.-Y. Chen, W.-C. Tang and F. C. N. Hong, Control of Seed Detachment in Au-Assisted GaN Nanowire Growths. *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11** (4), 990.
187. J.-P. Ahl, H. Behmenburg, C. Giesen, I. Regolin, W. Prost, F. J. Tegude, G. Z. Radnoczi, B. Péczi, H. Kalisch, R. H. Jansen and M. Heuken, Gold catalyst initiated growth of GaN nanowires by MOCVD. *Phys. Status Solidi C*, 2011, **8** (7-8), 2315.
188. V. Gottschalch, G. Wagner, J. Bauer, H. Paetzelt and M. Shirnow, VLS growth of GaN nanowires on various substrates. *J. Cryst. Growth*, 2008, **310** (23), 5123.
189. T. R. Kuykendall, M. V. P. Altoe, D. F. Ogletree and S. Aloni, Catalyst-directed crystallographic orientation control of GaN nanowire growth. *Nano Lett.*, 2014, **14** (12), 6767.
190. X. Wang, X. Sun, M. Fairchild and S. D. Hersee, Fabrication of GaN nanowire arrays by confined epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89** (23), 233115.
191. C. Blumberg, L. Liborius, J. Ackermann, F.-J. Tegude, A. Poloczec, W. Prost and N. Weimann, Spatially controlled VLS epitaxy of gallium arsenide nanowires on gallium nitride layers. *CrystEngComm*, 2020, **22** (7), 1239.
192. S. Li, S. Fündling, Ü. Sökmen, R. Neumann, S. Merzsch, P. Hinze, T. Weimann, U. Jahn, A. Trampert, H. Riechert, E. Peiner, H.-H. Wehmann and A. Waag, GaN nanorods and LED structures grown on patterned Si and AlN/Si substrates by selective area growth. *Phys. Status Solidi C*, 2010, **7** (7-8), 2224.
193. S. Fündling, S. Li, Ü. Sökmen, S. Merzsch, P. Hinze, T. Weimann, U. Jahn, A. Trampert, H. Riechert, E. Peiner, H.-H. Wehmann and A. Waag, Three-dimensionally structured silicon as a substrate for the MOVPE growth of GaN nanoLEDs. *Phys. Status Solidi A*, 2009, **206** (6), 1194.
194. S.-Y. Bae, B. O. Jung, K. Lekhal, S. Y. Kim, J. Y. Lee, D.-S. Lee, M. Deki, Y. Honda and H. Amano, Highly elongated vertical GaN nanorod arrays on Si substrates with an AlN seed layer by pulsed-mode metal-organic vapor deposition. *CrystEngComm*, 2016, **18** (9), 1505.
195. B. O. Jung, S.-Y. Bae, S. Y. Kim, S. Lee, J. Y. Lee, D.-S. Lee, Y. Kato, Y. Honda and H. Amano, Highly ordered catalyst-free InGaN/GaN core-shell architecture arrays with expanded active area region. *Nano Energy*, 2015, **11**, 294.
196. K. Choi, M. Arita and Y. Arakawa, Selective-area growth of thin GaN nanowires by MOCVD. *J. Cryst. Growth*, 2012, **357**, 58.
197. J. Hartmann, X. Wang, H. Schuhmann, W. Dziony, L. Caccamo, J. Ledig, M. S. Mohajerani, T. Schimpke, M. Bähr, G. Lilienkamp, W. Daum, M. Seibt, M. Straßburg, H.-H. Wehmann and A. Waag, Growth mechanisms of GaN microrods for 3D core-shell LEDs. *Phys. Status Solidi A*, 2015, **212** (12), 2830.
198. M. S. Mohajerani, M. Müller, J. Hartmann, H. Zhou, H.-H. Wehmann, P. Veit, F. Bertram, J. Christen and A. Waag, Direct correlations of structural and optical properties of three-dimensional GaN/InGaN core/shell micro-light emitting diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55** (5S), 05FJ09.
199. B. O. Jung, S.-Y. Bae, Y. Kato, M. Imura, D.-S. Lee, Y. Honda and H. Amano, Morphology development of GaN nanowires using a pulsed-mode MOCVD growth technique. *CrystEngComm*, 2014, **16** (11), 2273.
200. S. Li, S. Fündling, X. Wang, M. Erenburg, M. A. M. Al-Suleiman, J. Wei, W. Bergbauer, M. Strassburg, H.-H. Wehmann and A. Waag, Selective area growth of GaN rod structures by MOVPE. *Phys. Status Solidi C*, 2011, **8** (7-8), 2318.
201. A. Lundskog, U. Forsberg, P. O. Holtz and E. Janzén, Morphology Control of Hot-Wall MOCVD Selective Area Grown Hexagonal GaN Pyramids. *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12** (11), 5491.
202. S. D. Hersee, M. Fairchild, A. K. Rishinaramangalam, M. S. Ferdous, L. Zhang, P. M. Varangis, B. S. Swartzentruber and A. A. Talin, GaN nanowire light emitting diodes based on templated and scalable nanowire growth process. *Electron. Lett.*, 2009, **45** (1), 75.
203. S. D. Hersee, X. Sun and X. Wang, The controlled growth of GaN nanowires. *Nano Lett.*, 2006, **6** (8), 1808.
204. A. K. Rishinaramangalam, S. M. Ul Masabih, M. N. Fairchild, J. B. Wright, D. M. Shima, G. Balakrishnan, I. Brener, S.R.J. Brueck and D. F. Feezell, Controlled Growth of Ordered III-Nitride Core-Shell Nanostructure Arrays for Visible Optoelectronic Devices. *J. Electron. Mater.*, 2015, **44** (5), 1255.
205. X. J. Chen, J. S. Hwang, G. Perillat-Merceroz, S. Landis, B. Martin, D. Le Si Dang, J. Eymery and C. Durand, Wafer-scale selective area growth of GaN hexagonal prismatic nanostructures on c-sapphire substrate. *J. Cryst. Growth*, 2011, **322** (1), 15.
206. P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, D. Lefebvre, S. Chenot and J. Zúñiga-Pérez, Selective area growth of Ga-polar GaN nanowire arrays by continuous-flow MOVPE. *Phys. Status Solidi B*, 2015, **252** (5), 1096.
207. K. Kishino and S. Ishizawa, Selective-area growth of GaN nanocolumns on Si(111) substrates for application to nanocolumn emitters with systematic analysis of dislocation filtering effect of nanocolumns. *Nanotechnology*, 2015, **26** (22), 225602.
208. K. Kishino, H. Sekiguchi and A. Kikuchi, Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311** (7), 2063.

209. C. Blumberg, F. Wefers, F.-J. Tegude, N. Weimann and W. Prost, Mask-less MOVPE of arrayed n-GaN nanowires on site- and polarity-controlled AlN/Si templates. *CrystEngComm*, 2019, **101**, 2211.
210. C. Blumberg, P. Häuser, F. Wefers, D. Jansen, F.-J. Tegude, N. Weimann and W. Prost, A systematic study of Ga- and N-polar GaN nanowire-shell growth by metal organic vapor phase epitaxy. *CrystEngComm*, 2020, **22** (33), 5522.
211. G. Wulff, XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 1901, **34** (1-6).
212. Q. Sun, C. D. Yerino, T. S. Ko, Y. S. Cho, I.-H. Lee, J. Han and M. E. Coltrin, Understanding nonpolar GaN growth through kinetic Wulff plots. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104** (9), 93523.
213. Y.-T. Lin, T.-W. Yeh, Y. Nakajima and P. D. Dapkus, Catalyst-Free GaN Nanorods Synthesized by Selective Area Growth. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24** (21), 3162.
214. K. Choi, M. Arita and Y. Arakawa, Selective-area growth of thin GaN nanowires by MOCVD. *J. Cryst. Growth*, 2012, **357**, 58.
215. J. E. Northrup and J. Neugebauer, Strong affinity of hydrogen for the GaN(000-1) surface. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85** (16), 3429.
216. R. Held, D. E. Crawford, A. M. Johnston, A. M. Dabiran and P. I. Cohen, N-Limited Versus Ga-Limited Growth on GaN (000-1) by MBE Using NH₃. *Surf. Rev. Lett.*, 2012, **05** (03n04), 913.
217. O. Ambacher, H. Angerer, R. Dimitrov, W. Rieger, M. Stutzmann, G. Dollinger and A. Bergmaier, Hydrogen in Gallium Nitride Grown by MOCVD. *Phys. Status Solidi A*, 1997, **159** (1), 105.
218. X. Wang, S. Li, M. S. Mohajerani, J. Ledig, H.-H. Wehmann, M. Mandl, M. Strassburg, U. Steegmüller, U. Jahn, J. Lähnemann, H. Riechert, I. Griffiths, D. Cherns and A. Waag, Continuous-Flow MOVPE of Ga-Polar GaN Column Arrays and Core-Shell LED Structures. *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13** (8), 3475.
219. W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kolper, N. Linder, C. Roder, J. Lähnemann, A. Trampert, S. Fundling, S. F. Li, H.-H. Wehmann and A. Waag, Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaN quantum wells. *Nanotechnology*, 2010, **21** (30), 305201.
220. S. Haffouz, B. Beaumont and P. Gibart, Effect of Magnesium and Silicon on the lateral overgrowth of GaN patterned substrates by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *MRS Internet j. nitride semicond. res.*, 1998, **3**, e8.
221. B. Foltynski, N. Garro, M. Vallo, M. Finken, C. Giesen, H. Kalisch, A. Vescan, A. Cantarero and M. Heuken, The controlled growth of GaN microrods on Si(111) substrates by MOCVD. *J. Cryst. Growth*, 2015, **414**, 200.
222. C. Tessarek, M. Heilmann, E. Butzen, A. Haab, H. Hardtdegen, C. Dieker, E. Spiecker and S. Christiansen, The Role of Si during the Growth of GaN Micro- and Nanorods. *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14** (3), 1486.
223. C. Tessarek, M. Bashouti, M. Heilmann, C. Dieker, I. Knoke, E. Spiecker and S. Christiansen, Controlling morphology and optical properties of self-catalyzed, mask-free GaN rods and nanorods by metal-organic vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114** (14), 144304.
224. J. Eymery, D. Salomon, X. Chen and C. Durand, Method of selective growth without catalyst on a semiconducting structure, 2014 (patent WO/2012/136665 (US 2014/0080290 A1, EP2695194)).
225. A. A. Baski, S. C. Erwin and L. J. Whitman, The structure of silicon surfaces from (001) to (111). *Surface Science*, 1997, **392** (1-3), 69.
226. Y. Chu, D. F. Mejia, F. Chen, J. Fonseca, M. Povolotskyi and G. Klimek, Crystal Viewer Tool, *Purdue University*, 2015.
227. T.-a. Miura, M. Niwano, D. Shoji and N. Miyamoto, Kinetics of oxidation on hydrogen-terminated Si(100) and (111) surfaces stored in air. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79** (8), 4373.
228. H. Li, Z. Lin, Z. Wu and M. T. Lusk, First principles analysis of the initial oxidation of Si(001) and Si(111) surfaces terminated with H and CH₃. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, **136** (6), 64507.
229. M. Morita and T. Ohmi, Characterization and Control of Native Oxide on Silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33** (Part 1, No. 1B), 370.
230. M. Niwano, In-situ IR observation of etching and oxidation processes of Si surfaces. *Surface Science*, 1999, **427-428**, 199.
231. D. D. M. Wayner and R. A. Wolkow, Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2002, **1**, 23.
232. C. H. Bjorkman, J. L. Alay, H. Nishimura, M. Fukuda, T. Yamazaki and M. Hirose, Core-level shifts of silicon-hydrogen species on chemically treated Si surfaces studied by high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67** (14), 2049.
233. C. Y. Fu, J. C. Mikkelsen, J. Schmitt, J. Abelson, J. C. Knights, N. Johnson, A. Barker and M. J. Thompson, Microwave plasma oxidation of silicon. *J. Electron. Mater.*, 1985, **14** (6), 685.
234. S. Taylor, J. F. Zhang and W. Eccleston, A review of the plasma oxidation of silicon and its applications. *Semicond. Sci. Technol.*, 1993, **8** (7), 1426.
235. J.-J. Gallet, M. G. Silly, M. E. Kazzi, F. Bournel, F. Sirotti and F. Rochet, Chemical and kinetic insights into the Thermal Decomposition of an Oxide Layer on Si(111) from Millisecond Photoelectron Spectroscopy. *Sci. Rep.*, 2017, **7** (1), 14257.

236. M.B. Raschke, P. Bratu and U. Höfer, Optical second-harmonic investigations of the isothermal desorption of SiO from the Si(100) and Si(111) surfaces. *Surface Science*, 1998, **410** (2-3), 351.
237. A. Hemeryck, N. Richard, A. Estève and M. Djafari Rouhani, Active oxidation. *Surface Science*, 2007, **601** (9), 2082.
238. I. Kinefuchi, H. Yamaguchi, Y. Sakiyama, S. Takagi and Y. Matsumoto, Inhomogeneous decomposition of ultrathin oxide films on Si(100). *The Journal of Chemical Physics*, 2008, **128** (16), 164712.
239. U. Memmert and M. L. Yu, Comparison between Si(100) and Si(111) in the reaction with oxygen at high temperatures. *Surface Science Letters*, 1991, **245** (3), L185-L189.
240. H. Döscher, S. Brückner, A. Dobrich, C. Höhn, P. Kleinschmidt and T. Hannappel, Surface preparation of Si(100) by thermal oxide removal in a chemical vapor environment. *J. Cryst. Growth*, 2011, **315** (1), 10.
241. Y. Wei, L. Li and I. S. T. Tsong, Etching of Si(111)-(7×7) and Si(100)-(2×1) surfaces by atomic hydrogen. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (14), 1818.
242. F. Wefers, Polaritäts- und positions-kontrolliertes Wachstum von n-GaN-Nanodrähten auf Si, *Masterarbeit*, Duisburg, Essen, Universität Duisburg-Essen, 2018.
243. D. G. Andrews, An introduction to atmospheric physics, *Cambridge University Press*, Cambridge, 2000. 0511800770.
244. F. R. A. Jorgensen and M. Zuiderwyk, Two-colour pyrometer measurement of the temperature of individual combusting particles. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1985, **18** (6), 486.
245. O. Benner, C. Blumberg, K. Arzi, A. Poloczek, W. Prost and F.-J. Tegude, Electrical characterization and transport model of n-gallium nitride nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107** (8), 82103.
246. S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31** (Part 1, No. 5A), 1258.
247. S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa, Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31** (Part 2, No. 2B), L139-L142.
248. H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, M. Ishida and M. Taneya, Local vibrational modes as a probe of activation process in p-type GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (10), 1383.
249. E. Litwin-Staszewska, T. Suski, R. Piotrkowski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. L. Robert, L. Kończewicz, D. Wasik, E. Kamińska, D. Cote and B. Clerjaud, Temperature dependence of electrical properties of gallium-nitride bulk single crystals doped with Mg and their evolution with annealing. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89** (12), 7960.
250. S. M. Myers, A. F. Wright, G. A. Petersen, W. R. Wampler, C. H. Seager, M. H. Crawford and J. Han, Diffusion, release, and uptake of hydrogen in magnesium-doped gallium nitride. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89** (6), 3195.
251. I. Gïrgel, A. Šatka, J. Priesol, P.-M. Coulon, E. D. Le Boulbar, T. Batten, D. W. E. Allsopp and P. A. Shields, Optical characterization of magnesium incorporation in p-GaN layers for core-shell nanorod light-emitting diodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018, **51** (15), 155103.
252. S. Young Kim, H. Won Jang and J.-L. Lee, Transparent Ohmic Contacts on p-GaN Using an Indium Tin Oxide Overlayer. *Phys. Status Solidi C*, 2003, **0** (1), 214.
253. Y. C. Lin, S. J. Chang, Y. K. Su, T. Y. Tsai, C. S. Chang, S. C. Shei, C. W. Kuo and S. C. Chen, InGaN/GaN light emitting diodes with Ni/Au, Ni/ITO and ITO p-type contacts. *Solid-State Electronics*, 2003, **47** (5), 849.
254. Transparent Ohmic Contacts on p-GaN Using an Indium Tin Oxide Overlayer.
255. D. W. Kim, Y. J. Sung, J. W. Park and G. Y. Yeom, A study of transparent indium tin oxide (ITO) contact to p-GaN. *Thin Solid Films*, 2001, **398-399**, 87.
256. R.-H. Horng, D.-S. Wu, Y.-C. Lien and W.-H. Lan, Low-resistance and high-transparency Ni/indium tin oxide ohmic contacts to p-type GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79** (18), 2925.
257. N. Sone, A. Suzuki, H. Murakami, N. Goto, M. Terazawa, W. Lu, D.-P. Han, K. Iida, M. Ohya, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama and I. Akasaki, Improved Uniform Current Injection into Core-Shell-Type GaInN Nanowire Light-Emitting Diodes by Optimizing Growth Condition and Indium-Tin-Oxide Deposition. *Phys. Status Solidi A*, 2019, **48**, 1900715.
258. Z.-H. Zhang, S. T. Tan, W. Liu, Z. Ju, K. Zheng, Z. Kyaw, Y. Ji, N. Hasanov, X. W. Sun and H. V. Demir, Improved InGaN/GaN light-emitting diodes with a p-GaN/n-GaN/p-GaN/n-GaN/p-GaN current-spreading layer. *Optics express*, 2013, **21** (4), 4958.
259. S. M. Sadaf, Y.-H. Ra, H. P. T. Nguyen, M. Djavid and Z. Mi, Alternating-Current InGaN/GaN Tunnel Junction Nanowire White-Light Emitting Diodes. *Nano Lett.*, 2015, **15** (10), 6696.
260. S. Zhao, S. M. Sadaf, S. Vanka, Y. Wang, R. Rashid and Z. Mi, Sub-milliwatt AlGaIn nanowire tunnel junction deep ultraviolet light emitting diodes on silicon operating at 242 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **109** (20), 201106.
261. M. Terazawa, M. Ohya, K. Iida, N. Sone, A. Suzuki, K. Nokimura, M. Takebayashi, N. Goto, H. Murakami, S. Kamiyama, T. Takeuchi, M. Iwaya and I. Akasaki, Hybrid simulation of light extraction efficiency in multi-quantum-shell (MQS) NW (nanowire) LED with a current diffusion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2019, **58** (SC), SCCC17.
262. O. Hultin, G. Otnes, L. Samuelson and K. Storm, Simplifying Nanowire Hall Effect Characterization by Using a Three-Probe Device Design. *Nano Lett.*, 2017, **17** (2), 1121.
263. A. Nägelein, L. Liborius, M. Steidl, C. Blumberg, P. Kleinschmidt, A. Poloczek and T. Hannappel, Comparative analysis on resistance profiling along tapered semiconductor nanowires. *Journal of physics. Condensed matter an Institute of Physics journal*, 2017, **29** (39), 394007.

264. F.-C. Chiu, A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014, **2014** (7), 1.
265. M. Musolino, A. Tahraoui, S. Fernandez-Garrido, O. Brandt, A. Trampert, L. Geelhaar and H. Riechert, Compatibility of the selective area growth of GaN nanowires on AlN-buffered Si substrates with the operation of light emitting diodes. *Nanotechnology*, 2015, **26** (8), 85605.
266. J. Cho, A. Mao, J. K. Kim, J. K. Son, Y. Park and E. F. Schubert, Analysis of reverse tunnelling current in GaInN light-emitting diodes. *Electron. Lett.*, 2010, **46** (2), 156.
267. Y.-J. Lee, H.-C. Kuo, T.-C. Lu and S.-C. Wang, High Light-Extraction GaN-Based Vertical LEDs With Double Diffuse Surfaces. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2006, **42** (12), 1196.
268. Y.-C. Yao, J.-M. Hwang, Z.-P. Yang, J.-Y. Haung, C.-C. Lin, W.-C. Shen, C.-Y. Chou, M.-T. Wang, C.-Y. Huang, C.-Y. Chen, M.-T. Tsai, T.-N. Lin, J.-L. Shen and Y.-J. Lee, Enhanced external quantum efficiency in GaN-based vertical-type light-emitting diodes by localized surface plasmons. *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 22659.
269. B. J. May, M. R. Belz, A. Ahamed, A. T. M. G. Sarwar, C. M. Selcu and R. C. Myers, Nanoscale Electronic Conditioning for Improvement of Nanowire Light-Emitting-Diode Efficiency. *ACS nano*, 2018, **12** (4), 3551.
270. M. Musolino, D. van Treec, A. Tahraoui, L. Scarparo, C. de Santi, M. Meneghini, E. Zanoni, L. Geelhaar and H. Riechert, A physical model for the reverse leakage current in (In,Ga)N/GaN light-emitting diodes based on nanowires. *J. Appl. Phys.*, 2016, **119** (4), 44502.
271. H. Zhang, G. Jacopin, V. Neplokh, L. Largeau, F. H. Julien, O. Kryliouk and M. Tchernycheva, Color control of nanowire InGaN/GaN light emitting diodes by post-growth treatment. *Nanotechnology*, 2015, **26** (46), 465203.
272. J. M. Shah, Y.-L. Li, T. Gessmann and E. F. Schubert, Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors ($n \gg 2.0$) in AlGaIn/GaN p-n junction diodes. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94** (4), 2627.
273. E. Jung, J. K. Lee, M. S. Kim and H. Kim, Leakage Current Analysis of GaN-Based Light-Emitting Diodes Using a Parasitic Diode Model. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2015, **62** (10), 3322.
274. M. Tchernycheva, P. Lavenus, H. Zhang, A. V. Babichev, G. Jacopin, M. Shahmohammadi, F. H. Julien, R. Ciecchonski, G. Vescovi and O. Kryliouk, InGaIn/GaN core-shell single nanowire light emitting diodes with graphene-based p-contact. *Nano Lett.*, 2014, **14** (5), 2456.
275. Y. Robin, S. Y. Bae, T. V. Shubina, M. Pristovsek, E. A. Evropeitsev, D. A. Kirilenko, V. Y. Davydov, A. N. Smirnov, A. A. Toropov, V. N. Jmerik, M. Kushimoto, S. Nitta, S. V. Ivanov and H. Amano, Insight into the performance of multi-color InGaIn/GaN nanorod light emitting diodes. *Sci. Rep.*, 2018, **8** (1), 7311.
276. V. Neplokh, A. Messanvi, H. Zhang, F. H. Julien, A. Babichev, J. Eymery, C. Durand and M. Tchernycheva, Substrate-Free InGaIn/GaN Nanowire Light-Emitting Diodes. *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10** (1), 447.
277. A. L. Bavecove, G. Tourbot, J. Garcia, Y. Désières, P. Gilet, F. Levy, B. André, B. Gayral, B. Daudin and S. Le Dang, Submicrometre resolved optical characterization of green nanowire-based light emitting diodes. *Nanotechnology*, 2011, **22** (34), 345705.
278. Y. J. Hong, C.-H. Lee, A. Yoon, M. Kim, H.-K. Seong, H. J. Chung, C. Sone, Y. J. Park and G.-C. Yi, Visible-color-tunable light-emitting diodes. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2011, **23** (29), 3284.
279. I. Gïrgel, P. R. Edwards, E. Le Boulbar, P.-M. Coulon, S.-L. Sahonta, D. W. E. Allsopp, R. W. Martin, C. J. Humphreys and P. A. Shields, Investigation of indium gallium nitride facet-dependent nonpolar growth rates and composition for core-shell light-emitting diodes. *J. Nanophoton*, 2016, **10** (1), 16010.
280. C. Tessarek, R. Röder, T. Michalsky, S. Geburt, H. Franke, R. Schmidt-Grund, M. Heilmann, B. Hoffmann, C. Ronning, M. Grundmann and S. Christiansen, Improving the Optical Properties of Self-Catalyzed GaN Microrods toward Whispering Gallery Mode Lasing. *ACS Photonics*, 2014, **1** (10), 990.
281. P.-M. Coulon, M. Hugues, B. Alloing, E. Beraudo, M. Leroux and J. Zuniga-Perez, GaN microwires as optical microcavities. *Optics express*, 2012, **20** (17), 18707.
282. C. Tessarek, R. Goldhahn, G. Sarau, M. Heilmann and S. Christiansen, Carrier-induced refractive index change observed by a whispering gallery mode shift in GaN microrods. *New J. Phys.*, 2015, **17** (8), 83047.
283. C. Tessarek, C. Dieker, E. Spiecker and S. Christiansen, Growth of GaN Nanorods and Wires and Spectral Tuning of Whispering Gallery Modes in Tapered GaN Wires. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013, **52** (8S), 08JE09.
284. E. D. Le Boulbar, P. R. Edwards, S. H. Vajargah, I. Griffiths, I. Gïrgel, P.-M. Coulon, D. Cherns, R. W. Martin, C. J. Humphreys, C. R. Bowen, D. W. E. Allsopp and P. A. Shields, Structural and Optical Emission Uniformity of m - Plane InGaIn Single Quantum Wells in Core-Shell Nanorods. *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16** (4), 1907.
285. G. Schmidt, M. Müller, P. Veit, S. Metzner, F. Bertram, J. Hartmann, H. Zhou, H.-H. Wehmann, A. Waag and J. Christen, Direct imaging of Indium-rich triangular nanoprisms self-organized formed at the edges of InGaIn/GaN core-shell nanorods. *Sci. Rep.*, 2018, **8** (1), 16026.
286. E. D. Le Boulbar, I. Gïrgel, C. J. Lewins, P. R. Edwards, R. W. Martin, A. Šatka, D. W. E. Allsopp and P. A. Shields, Facet recovery and light emission from GaIn/InGaIn/GaN core-shell structures grown by metal organic vapour phase epitaxy on etched GaIn nanorod arrays. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114** (9), 94302.
287. A. Jaros, J. Hartmann, H. Zhou, B. Szafranski, M. Strassburg, A. Avramescu, A. Waag and T. Voss, Photoluminescence of planar and 3D InGaIn/GaN LED structures excited with femtosecond laser pulses close to the damage threshold. *Sci. Rep.*, 2018, **8** (1), 11560.

288. L. Redaelli, A. Mukhtarova, S. Valdueza-Felip, A. Ajay, C. Bougerol, C. Himwas, J. Faure-Vincent, C. Durand, J. Eymery and E. Monroy, Effect of the quantum well thickness on the performance of InGaN photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105** (13), 131105.
289. Q. Li and G. T. Wang, Spatial distribution of defect luminescence in GaN nanowires. *Nano Lett.*, 2010, **10** (5), 1554.
290. B. Zhao, M. N. Lockrey, N. Wang, P. Caroff, X. Yuan, L. Li, J. Wong-Leung, H. H. Tan and C. Jagadish, Highly regular rosette-shaped cathodoluminescence in GaN self-assembled nanodisks and nanorods. *Nano Res.*, 2020, **13** (9), 2500.
291. M. A. Reshchikov, J. D. McNamara, H. Helava, A. Usikov and Y. Makarov, Two yellow luminescence bands in undoped GaN. *Sci. Rep.*, 2018, **8** (1), 8091.
292. P. Huang, H. Zong, J.-j. Shi, M. Zhang, X.-h. Jiang, H.-x. Zhong, Y.-m. Ding, Y.-p. He, J. Lu and X.-d. Hu, Origin of 3.45 eV Emission Line and Yellow Luminescence Band in GaN Nanowires. *ACS nano*, 2015, **9** (9), 9276.
293. G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe and T. Jimbo, Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge (0.78–4.77 eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70** (24), 3209.
294. L. Kühnel, F.-J. Tegude and D. Mergel, Untersuchung von transparenten Kontakten für GaN-basierte Lichtemitter, *Bachelorarbeit*, Duisburg, Essen, Universität Duisburg-Essen, 2014.
295. R. N. Chauhan, C. Singh, R. S. Anand and J. Kumar, Effect of Sheet Resistance and Morphology of ITO Thin Films on Polymer Solar Cell Characteristics. *International Journal of Photoenergy*, 2012, **2012** (8), 1.
296. D.-H. Kim, M.-R. Park, H.-J. Lee and G.-H. Lee, Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a plastic substrate by RF magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253** (2), 409.
297. G. M. Nghiem, H. Kristiansen and K. Aasmundtveit, Investigation of contacts between metal and transparent conductive oxides in *2016 6th Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC)*, IEEE, 2016, 1.
298. D. Salomon, A. Dussaigne, M. Lafossas, C. Durand, C. Bougerol, P. Ferret and J. Eymery, Metal organic vapour-phase epitaxy growth of GaN wires on Si (111) for light-emitting diode applications. *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, **8** (1), 61.
299. Y. Feng, H. Wei, S. Yang, Z. Chen, L. Wang, S. Kong, G. Zhao and X. Liu, Competitive growth mechanisms of AlN on Si (111) by MOVPE. *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 6416.
300. P. Haeuser, D. Erni and G. Bacher, Elektrische Charakterisierung von Si-AlN Templaten für GaN-basierte Leuchtdioden, *Bachelorarbeit*, Duisburg, Essen, Universität Duisburg-Essen, 2017.

Kapitel 8

Anhang

8.1. Formeln zur Modellierung der I/U-Charakteristik

Zur elektrischen Modellierung des Ersatzschaltbildes einer p/n-Diode (Abbildung 5-5a) mit Serienwiderstand R_S und parallel geschaltetem Widerstand R_{pn}^P , welche als Ganzes parallel zu einem Parallelwiderstand R^P geschaltet sind, müssen die externe Spannung U_{ext} und der extern messbare Strom I_{ext} in Abhängigkeit einer Größe berechenbar sein. Im Folgenden wird gezeigt, wie die genannten externen Größen in Abhängigkeit der Diodenspannung U_D berechnet werden. Für U_{ext} gilt:

$$U_{ext} = U_D + U_{RS} \quad (8-1)$$

mit

$$U_{RS} = I_{RS} \cdot R_S \quad (8-2)$$

hierbei sind U_{RS} bzw. I_{RS} der Spannungsabfall über bzw. der Strom durch R_S . Dieser bildet wiederum die Summe aus dem Diodenstrom I_D und dem Strom $I_{R_{pn}^P}$ durch R_{pn}^P ab, somit gilt:

$$I_{RS} = I_D + I_{R_{pn}^P} \quad (8-3)$$

Da R_{pn}^P parallel zur Diode ist, kann $I_{R_{pn}^P}$ in Abhängigkeit von U_D und R_{pn}^P über das Ohmsche Gesetz angegeben werden:

$$I_{R_{pn}^P} = \frac{U_D}{R_{pn}^P} \quad (8-4)$$

Der Diodenstrom lässt sich nach Shockley wie folgt angeben:

$$I_D = I_0 \left(\exp\left(\frac{U_D e}{k_B T \cdot n}\right) - 1 \right) \quad (8-5)$$

Bei letzterer Formel ist e die Elementarladung und k_B ist die Boltzmannkonstante. Setzt man die Formeln (8-2) bis (8-5) in (8-1) ein, lässt sich der folgende Ausdruck für U_{ext} angeben:

$$U_{\text{ext}} = U_D + \left[I_0 \left(\exp \left(\frac{U_D e}{k_B T \cdot n} \right) - 1 \right) + \frac{U_D}{R_{\text{pn}}^P} \right] \cdot R_S \quad (8-6)$$

Somit lässt sich U_{ext} in Abhängigkeit von U_D und den festen anderen Größen modellieren. Zur Modellierung einer I/U-Kennlinie muss noch der extern messbare Strom I_{ext} bekannt sein. Letzterer entspricht dem Strom durch den Serienwiderstand I_{R_S} addiert um den Strom I_{R^P} , welcher durch den Parallelwiderstand R^P fließt, also:

$$I_{\text{ext}} = I_{R_S} + I_{R^P} \quad (8-7)$$

Der Strom durch den Serienwiderstand I_{R_S} ist nach Formel (8-3) bis (8-5) gegeben. Da U_{ext} an R^P abfällt und U_{ext} nach Formel (8-6) bekannt ist, entspricht I_{R^P} :

$$I_{R^P} = \frac{U_{\text{ext}}}{R^P} = \left(U_D + \left[I_0 \left(\exp \left(\frac{U_D e}{k_B T \cdot n} \right) - 1 \right) + \frac{U_D}{R_{\text{pn}}^P} \right] \cdot R_S \right) \cdot \frac{1}{R^P} \quad (8-8)$$

Somit lässt sich wiederum auch I_{ext} in Abhängigkeit der wählbaren festen Parameter (Widerstände, n , T) und Diodenspannung U_D berechnen bzw. modellieren.

8.2. J/U-Kennlinie in halblogarithmischer Darstellung

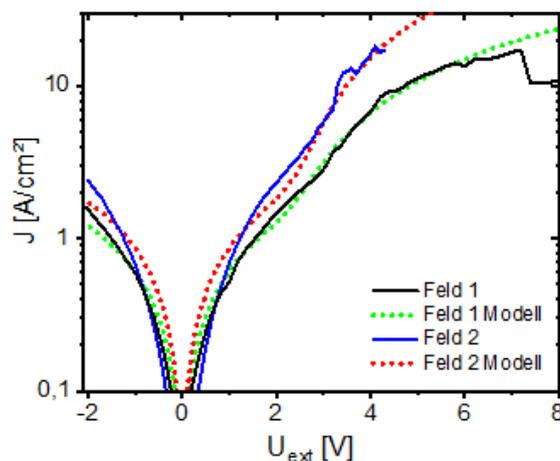


Abbildung 8-1.: Vergleich der gemessenen und modellierten Gleichspannungscharakteristik der ND-LED Felder 1 und 2 in halb-logarithmischer Darstellung.

8.3. Erweitertes Ersatzschaltbild / Abschätzung der einzelnen Widerstände

Um fundiert die Höhe der einzelnen lokalen Widerstände des Bauelementes ND-LED abzuschätzen, wurde das im Folgenden dargestellte erweiterte Ersatzschaltmodell entwickelt. Anhand der dabei angenommenen Stromverteilung, den Bauelement-Geometrien und Messungen an einzelnen Referenz-Schichten/Kontakten werden die einzelnen Widerstände im Folgenden berechnet und aufgelistet. Das Ziel dieser Abschätzung ist es, hohe Widerstände zu identifizieren und somit zu zeigen, an welchen Stellen des Bauelements zukünftige Optimierungen vorgenommen werden können.

Abbildung 8-2 zeigt das entwickelte Ersatzschaltmodell für ein ganzes ND-LED Feld anhand zweier exemplarischer ND-LEDs, welche ND-LEDs ohne (links in Abbildung) und mit aufgedampftem Au repräsentieren. Die Titanzwischen-schicht unter dem Au wurde zur einfacheren Darstellung nicht skizziert, aber natürlich ist diese ebenfalls vorhanden. Der externe elektrische Anschluss ist rechts im Bild durch U_{ext} gekennzeichnet, da die Strominjektion über eine Mikromanipulator-Messnadel ins Au erfolgte. Auf Grund der hohen Leitfähigkeit der Metalle, wird die gesamte Au-Fläche im Modell als Äquipotentialfläche angesehen. Zwischen den Punkten A und B ist jeweils eine pn-Diode eingezeichnet und additiv der seriell geschaltete Bahnwiderstand des p-Gebietes (R_p^B), der ebenfalls in Serie befindliche Kontaktwiderstand zwischen (Ni)/ITO und p-GaN ($R_{\text{ITO,p}}^K$) und der zur Diode parallele Widerstand R_{pn}^P . Die mit den Zahlen 1 bis 4 gekennzeichneten Dioden befinden sich dabei in der *m*-planaren Schichtstruktur der ND-LED und charakterisieren den radialen Stromtransport. Mit der Zahl 5 ist der pn-Übergang an der *r*-planaren Facette gekennzeichnet. An dieser Facette ist der additive Bahnwiderstand R_{nid}^B eingezeichnet, welcher den zusätzlichen Widerstand durch die geringfügig dotierte Hülle auf der Kernspitze berücksichtigt. Zwischen den Dioden 1 bis 5 befinden sich auf der Kathodenseite die ITO-Bahnwiderstände $R_{\text{ITO,m}}^{\text{Bi}}$ bzw. $R_{\text{ITO,r}}^B$, welche den additiven Spannungsabfall im ITOs auf der *m*- bzw. auf der *r*-Facette berücksichtigen. Bei Au-bedeckten ND-LEDs sind diese Widerstände durch die aufgedampfte Au-Schicht überbrückt und daher nicht zu berücksichtigen.

Auf der Anodenseite berücksichtigen die Widerstände R_n^{Bi} den Spannungsabfall innerhalb des n-Kerns. Die Summe der seriellen Kontakt- und Bahnwiderstände vom GaN zum Si-Substrat wird durch den Übergangswiderstand $R_{\text{Si,AlN}}^K$ im Modell berücksichtigt. Technologische oder epitaktisch initiierte Leckpfade durch ungewollten Kontakt des Topkontaktes zum n-GaN werden durch $R_{\text{LECK}}^{\text{ND}}$ und ein möglicher direkter Kontakt des Topkontaktes mit der AlN-Schicht

durch R_{LECK}^{Techno} dargestellt. Der Zuleitungswiderstand $R_{ITO,c}^B$ zu einer ND-LED entspricht dem Bahnwiderstand des ITOs zwischen den einzelnen LEDs und korreliert mit dem Abstand x der einzelnen LEDs von der Au-Metallkontaktierung.

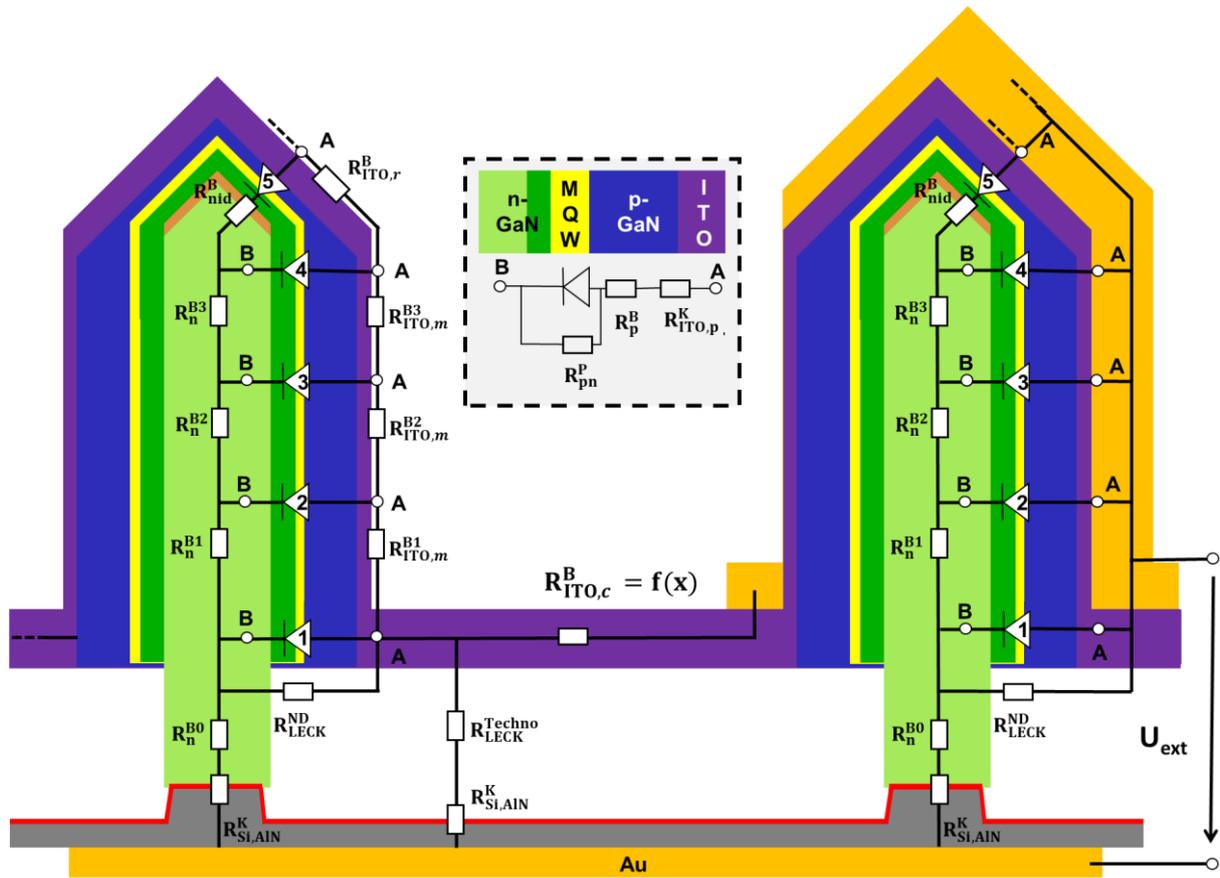


Abbildung 8-2.: Schematische Darstellung zweier ND-LEDs mit überlagertem elektrischem Ersatzschaltbild für eine nur mit ITO-bedeckte ND-LED (links) und Au + ITO-bedeckte ND-LED (rechts). Im grauen Kasten in der Mitte befindet sich das Modell zwischen A und B.

Die Bahnwiderstände R_i^B sind in Abhängigkeit der Länge l , der stromdurchflossenen Fläche A_B und unter Kenntnis des spezifischen Bahnwiderstandes ρ_i^B über die folgende Formel berechenbar:

$$R_i^B = \rho_i^B \cdot \frac{l}{A_B} \quad (8-9)$$

Die Kontaktwiderstände R_i^K zwischen den jeweiligen Schichten/Materialien lassen sich unter Kenntnis des spezifischen Kontaktwiderstandes ρ_i^K und der Kontaktfläche A_K , wie folgt, berechnen:

$$R_i^K = \rho_i^K / A_K \quad (8-10)$$

Über die obigen beiden Formeln werden die im Model vorhandenen Widerstände im Folgenden berechnet. Die dabei gemachten geometrischen Annahmen bzw. Messwerte und die Quellen der spezifischen elektrischen Widerstände werden jeweils angegeben.

Kontaktwiderstand Au/Ti/ITO²⁹⁴

Parallel zur ITO-Beschichtung der LEDs, wurde ITO auf Glassubstrate abgeschieden. Auf diese ITO-Schichten (350 nm) wurden Ti/Au (10 nm/300 nm) Kontaktflächen aufgedampft. Anschließend wurden die Proben für 90 s bei 500°C unter N₂-Gas legiert und mittels der Transfer Line Methode (TLM) elektrisch vermessen. Hierbei ergab sich ein spez. Kontaktwiderstand $\rho_{\text{Au/Ti/ITO}}^K$ von $1,8 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$. Die Kontaktfläche Metall/ITO auf dem ND-LED Feld beträgt minimal $A_K \approx 25 \mu\text{m} \cdot 1 \text{cm}$, woraus sich ein maximaler Widerstand von $R_{\text{Au/Ti/ITO}}^K = 0,72 \text{m}\Omega$ berechnen lässt.

Bahnwiderstände des ITOs auf den einzelnen Facetten²⁹⁴

Bei den oben geschilderten TLM-Messungen ergab sich ein spez. ITO-Bahnwiderstand von $\rho_{\text{ITO}}^B \approx 8,75 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$ mittels TLM-Messungen. Bei Hall-Messungen an derselben Probe, ergab sich ein $\rho_{\text{ITO}}^B \approx 6 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$ ($\mu = 55 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $n = 2 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$). Die leichten Abweichungen zwischen der Hall-Methode und TLM sind ggf. auf schwankende Schichtdicken zurückzuführen, alle Werte liegen jedoch im Bereich von Literaturwerten^{256,295}. Unter Annahme der Geometrien lassen sich somit die Widerstände des ITOs auf den einzelnen Facetten $R_{\text{ITO},c}^B$, $R_{\text{ITO},m}^B$ und $R_{\text{ITO},r}^B$ berechnen.

$R_{\text{ITO},c}^B$ lässt sich unter den Annahmen berechnen, dass die stromleitende Querschnittsfläche pro ND-LED $A_B(\text{ITO}, c)$ sich aus dem Produkt der ITO-Schichtdicke (350 nm) und dem Abstand zweier benachbarter ND-LED Hüllen (ca. 840 nm) ergibt, also $A_B(\text{ITO}, c) \approx 350 \text{nm} \cdot 840 \text{nm} \approx 2,95 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2$. Somit ergibt sich mittels Formel (8-9) ein ITO-Bahnwiderstand von $R_{\text{ITO},c}^B \approx 30 \text{k}\Omega$ für eine ND-LED, welche sich 1 mm weit von der kontaktierten Goldleiterbahn entfernt befindet. Da das ND-LED Feld in dieser Arbeit ca. 1mm^2 groß ist, stellt der berechnete Wert für $R_{\text{ITO},c}^B$ ein Maximum dar. ND-LEDs näher an der Goldleiterbahn haben einen entsprechend geringeren Widerstand. Für den theoretischen Spannungsabfall U_{ITO}^c innerhalb der ITO-Zuleitung zu einer ND-LED, welche in einem Abstand von 1 mm zur Goldleiterbahn entfernt positioniert ist, ergibt sich unter den Annahmen:

i) gleichmäßiger Stromaufteilung des externen Stroms von $I_{\text{ext}} = 40 \text{ mA}$ (bei $U_{\text{ext}} = 2 \text{ V}$, s. Abbildung 5-4) zwischen allen 123.000 kontaktierten ND-LEDs / Feld und ii) dem maximalen Zuleitungswiderstand von $R_{\text{ITO},c}^{\text{B}} \approx 30 \text{ k}\Omega$, ein $U_{\text{ITO}}^{\text{c}} \approx 10 \text{ mV}$. Somit ist der Spannungsabfall von einer Goldleiterbahn zu einer einzelnen ND-LED vernachlässigbar.

Die stromdurchflossene Fläche des ITOs auf der m -Facette ergibt sich aus der Schichtdicke, welche zwischen 66 nm und 121 nm schwankt (s. Kapitel 5.2.2), und dem Umfang der hexagonalen ND-LED Hülle, welcher ca. $5 \mu\text{m}$ beträgt. Nimmt man eine mittlere Schichtdicke von 93,5 nm an, beträgt der Bahnwiderstand bei einer $1 \mu\text{m}$ hohen Hülle $R_{\text{ITO},m}^{\text{B}} = 1,9 \Omega$. Da die Höhe der m -Facette bei der gemessenen Probe $2,9 \mu\text{m}$ beträgt, ergibt sich ein maximaler Widerstand von $5,5 \Omega$. Zu beachten ist noch, dass $\rho_{\text{ITO}}^{\text{B}}$ durch Dünnschichteffekte bei Schichten unter 100 nm steigt²⁹⁶, wodurch der ITO-Bahnwiderstand bei Schichten $d_{\text{ITO}} < 100 \text{ nm}$ höher sein kann als hier errechnet wurde.

$R_{\text{ITO},r}^{\text{B}}$ beträgt auf Grund der Schichtdicke des ITOs auf der r -Facette (173 nm), der Länge des ITOs auf der schrägen r -Facette vom m/r -Facettenübergang bis zur Spitze ($1,76 \mu\text{m}$) und des mittleren ITO-Umfangs vom m/r -Facettenübergang zur Spitze ($2,5 \mu\text{m}$) $3,6 \Omega$.

Kontaktwiderstand ITO/Ni/p-GaN²⁹⁴

Die p-GaN Dotierung der p-GaN Hülle ist nicht bekannt, da die Dotierung vom facettenabhängigen Mg-Einbau, vom effektivem Ga/Mg-Verhältnis vor Ort und von der anschließenden thermischen Aktivierung des Mg durch Desorption von H-Molekülen abhängt und nicht untersucht wurden. Um den Kontaktwiderstand des p-GaN zum Ni/ITO überhaupt zu bestimmen, wurde eine c -planare p-GaN Schicht auf Saphir mit ähnlichen Epitaxieparametern wie beim p-GaN Hüllenwachstum abgeschieden und auf diesen TLM und Hall-Strukturen aus Ni/ITO abgeschieden. Die Schichtdicken und der Legierprozess wurden analog zur Technologie der ND-LED eingestellt bzw. durchgeführt. Es ergab sich ein spezifischer Kontaktwiderstand von $\rho_{\text{ITO}/\text{Ni},\text{pGaN}}^{\text{K}} = 9,2 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$, welcher sich mit Literaturangaben deckt²⁹⁷. Die Kontaktfläche ITO/Ni/p-GaN lässt sich über den Umfang der äußeren hexagonalen Drahhülle (ca. $5 \mu\text{m}$) und der Höhe abschätzen, welche der Höhe der m -Facette entspricht ($2,9 \mu\text{m}$). Hieraus ergibt sich ein minimaler Kontaktwiderstand ITO/Ni zur m -planaren Kontaktfläche von $R_{\text{ITO}/\text{Ni},\text{pGaN}}^{\text{K}} \approx 640 \Omega$. Beschreibt man die Strominjektion über mehrere Dioden, wie in Abbildung 8-2 dargestellt, schrumpft natürlich auch die Kontaktfläche und somit steigt der Kontaktwiderstand pro Diode.

Bahnwiderstand p-GaN Hülle

Der spez. Bahnwiderstand der p-GaN Hülle ist nicht bekannt. Daher dient eine p-GaN Schicht auf einem Saphir/GaN-Templat als Referenz, welche mit gleichem Mg/Ga-Verhältnis und ähnlichen Temperaturen gewachsen und ausgeheizt wurde. Hierzu wurden ohmsche Ni/Au-Kontakte auf die p-GaN Schicht aufgebracht, welche bei 570°C für 1 min unter N₂-Schutzgasatmosphäre legiert wurden. Bei der anschl. Van-der-Pauw Hall-Messung ergab sich eine Löcherkonzentration von $p \approx 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, eine Beweglichkeit von $\mu \approx 19,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und somit ein spezifischer Bahnwiderstand von $\rho_{\text{pGaN}}^{\text{B}} \approx 3,5 \text{ } \Omega\text{cm}$. Die Schichtdicke der p-GaN beträgt 143 nm, der mittlere Umfang der hexagonalen ND-LED Struktur beträgt bis zum p-GaN ca. 4,1 μm , woraus sich die stromdurchflossene Fläche in Abhängigkeit der Höhe der *m*-planaren Fläche berechnen lässt und somit der Widerstand der p-GaN Hüllenschicht. Bei einer Höhe von 1 μm ergibt sich beispielsweise ein $R_{\text{pGaN}}^{\text{B}} \approx 1,2 \text{ k}\Omega$. Wird der Strom nur in einen kleinen Bereich der *m*-planaren Hülle eingepreßt, also, wie im elektrischen Model berücksichtigt, auf mehrere Dioden entlang der Höhe der Hülle verteilt, steigt der Widerstand mit sinkender Einprägungshöhe. Dementgegen sinkt der Bahnwiderstand auf $R_{\text{pGaN}}^{\text{B}} \approx 420 \text{ } \Omega$, wenn die ganze *m*-planare Hüllenfläche (Höhe 2,9 μm) betrachtet wird. Die Abhängigkeit von $R_{\text{pGaN}}^{\text{B}}$ von der Höhe unterstreicht, wie wichtig die homogene Stromverteilung entlang der ganzen Hüllenhöhe ist. Zu beachten ist, dass das p-GaN durch Oberflächenladungen und die Raumladungszone zum n-GaN verarmt ist, es stehen also weniger beweglicher Löcher zur Verfügung. Hierdurch steigt der effektive Widerstand der p-GaN Hülle weiter an.

Bahnwiderstand n-GaN Hülle

Die elektrischen Kenndaten einer hoch-dotierten n-GaN Schicht auf Saphir/GaN-Templat wurden als Referenz ermittelt. Ohmsche Al/Ni/Au-Kontaktpads (50/16/200 nm) wurden durch das Legieren bei 800°C realisiert. Die n-GaN-Schicht wurde bei einem Si/Ga-Verhältnis von $9,5 \cdot 10^{-5}$ gewachsen, bei anschl. Hall-Messungen konnte ein spezifischer Widerstand von $\rho_{\text{nGaN}}^{\text{B}} \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ ($n = 5,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) und ein vergleichbarer Widerstand bei TLM Messungen ($\rho_{\text{nGaN}}^{\text{B}} \approx 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$) ermittelt werden. Die n-GaN Hülle der LED wurde mit einem leicht geringeren Si/Ga-Verhältnis von $6,97 \cdot 10^{-5}$ gewachsen. Daher ist davon auszugehen, dass die n-GaN Hülle auch eine geringere Dotierstoffkonzentration aufweisen sollte, jedoch Werte von $n < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ als wahrscheinlich anzusehen sind. Nach Quelle²⁴⁵ (Kapitel 5.1.1) ergibt sich somit ein Widerstand von $\rho_{\text{nGaN}}^{\text{B}} \approx 0,01 \text{ } \Omega\text{cm}$. Die mittlere radiale Dicke der n-GaN Hülle konnte zu 319 nm bestimmt werden. Nimmt man dieselben Flächenverhältnisse wie bei der p-GaN Schicht oben an, ergibt sich ein Schichtwiderstand von

$R_{n\text{GaN}}^B \approx 8 \Omega$ bei einer Hüllenhöhe von $1 \mu\text{m}$ bzw. $R_{n\text{GaN}}^B \approx 2,7 \Omega$ unter Berücksichtigung der ganzen Hüllenhöhe von $2,89 \mu\text{m}$.

Bahnwiderstand n-GaN im Kern

Einzeldrahtuntersuchungen an N-polaren n-GaN Hüllen²⁴⁵ lieferten einen elektrischen spezifischen Widerstand von $\rho_{n\text{Kern}}^B \approx 2,27 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Da die Ga-polaren n-GaN Drähte mit ähnlich hohen Si/Ga-Verhältnissen ($5,2 \cdot 10^{-3}$) gewachsen wurden, wurde der spezifische Widerstand auch für diese angenommen. Der dominante Stromfluss im Kern ist parallel zur \vec{c} -Richtung, also entlang des Kerns in Richtung des Substrates. In dieser Richtung beträgt die stromdurchflossene Fläche der Querschnittsfläche des Drahtes. Die genaue Geometrie des NDs wird in Fig. 10 in Quelle²⁰⁹ bzw. in Kapitel 0 erläutert. Es ergibt sich eine Querschnittsfläche von $A_{\text{Kern}} \approx 1,74 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2$ und daraus ein Widerstand von $R_{n\text{Kern}}^B \approx 130 \Omega$ pro μm Länge des Kerns und insgesamt ein Widerstand von $R_{n\text{Kern}}^B \approx 585 \Omega$ für die ganze Länge des Kerns.

Widerstand ND-Sockel zum Si-Substrat

Das AlN verhindert das Melt-Back Etching von GaN mit Si, also die oberflächenzerstörende Bildung einer SiGa-Legierung bei der MOVPE, und ist daher notwendig. Allerdings ist AlN mit einer Bandlücke von $E_g > 6 \text{eV}$ ein Isolator und kann daher eine energetische Barriere für bewegliche Ladungsträger darstellen. Des Weiteren wird in der Literatur von der Bildung einer paar nm-dicken SiN_x -Schicht zwischen dem AlN und dem Si-Substrat bei der MOVPE von AlN berichtet²⁹⁸. Diese könnte sich ebenfalls negativ auf den Ladungsträgertransport auswirken, daher wurde in dieser Arbeit, wie in Quelle¹⁷⁷ empfohlen, eine Vor-Injektion von TMAI durchgeführt und somit wahrscheinlich die SiN_x -Bildung verhindert. Musolino et al.²⁶⁵ konnten zeigen, dass in Wachstumsrichtung propagierende Defekte die Leckpfade in der AlN-Schicht darstellen, weshalb eine hohe Defektdichte zu einer hohen Leitfähigkeit der AlN-Schicht führen sollte. Auch Tunneleffekte können bei ausreichend dünnen AlN-Schichten den elektrischen Anschluss des Substrates an den n-GaN ND ermöglichen, daher ist die AlN-Schichtdicke ein kritischer Faktor zur Realisierung des ND-LED Konzeptes auf leitfähigem Si. Die Schichtdicke des AlNs allerdings präzise einzustellen ist bei der MOVPE auf Si schwierig bis unmöglich, da Stranski-Krastanov-Wachstum des AlNs auftritt²⁹⁹. Des Weiteren variiert die effektive Schichtdicke des AlNs während der Epitaxie, da die genutzten hohen Temperaturen bei der Epitaxie zu atomarer Interdiffusion führen^{173,174}. So diffundieren Si vom Substrat und Ga und Si vom GaN ND in die AlN-Schicht. Dies führt zu einer dünneren effektiven AlN-Schichtdicke und ist somit elektrisch gesehen vorteilhaft. Die AlN-Schichtdicke bedarf jedoch einer Anpassung an die GaN-Epitaxiedauer, denn bei zu dünnen Schichten und langen

Epitaxien bei hohen Temperaturen kann der Melt-Back Etching auftreten. Um die optimale Schichtdicke des ALNs einzustellen, wurden daher der Gesamtwiderstand des Übergangs n-Kern/AlN/Si ohne und mit n-GaN im Folgenden bestimmt.

Im ersten Schritt wurden AlN/Si-Templates mit verschiedenen AlN-Schichtdicken gewachsen und die I/U-Charakteristik der Template gemessen³⁰⁰. Das AlN wurde hierzu (wie bei den ND-LEDs) durch die intermittierende Zufuhr von TMAI und NH₃ gewachsen, wodurch theoretisch eine Monolage AlN pro Injektionsiterationen der beiden Materialien entstehen sollte. So wurden AlN-Schichten mit 40, 75 und 120 Monolagen hergestellt. Bei allen Proben konnte eine geschlossene AlN-Schicht auf der Si-Oberfläche festgestellt werden, allerdings auch dichtes Inselwachstum, welches mit steigender Monolagenanzahl dichter ausgeprägt war. Die Schichtdicke und durchschnittliche Inselhöhe konnte nur für die dickste Schicht genau bestimmt werden. Es ergab sich eine d_{AlN} von 30 nm und eine durchschnittliche Inselhöhe von ebenfalls 30 nm für 120 Monolagen AlN. Bei 75 Monolagen betrug die Summe aus Inselhöhe und d_{AlN} 22 nm und bei 40 Monolagen ließen sich nur die Inselhöhen bestimmen, welche 7 nm betragen. Zur elektrischen Charakterisierung der AlN/Si-Templates wurden Ni/Au (40/200 nm) Kontaktpads aufgedampft, welche eine Fläche von ca. $8,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ aufwiesen. Die Rückseitenkontaktierung der AlN/Si-Templates wurde mittels großflächigem Ti/Au Schichten (10 nm/300 nm) durch PVD realisiert. Ein Schema des Messaufbaus im Querschnitt ist in Abbildung 8-3a gezeigt. Als Ergebnis der Vermessung zeigten sich die in Abbildung 8-3b dargestellten I/U-Charakteristiken.

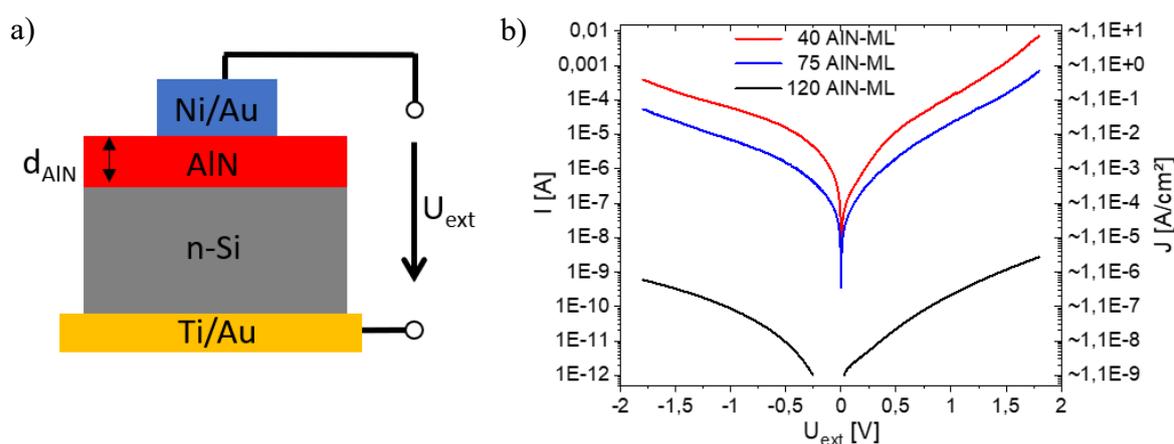


Abbildung 8-3.: Schema (a) und zugehörige I/U-Charakteristik (b) der AlN/Si-Templates.

Bei allen Proben sind nicht-lineare Kennlinien zu erkennen. Durch weitere (hier nicht gezeigte) temperaturabhängige Messungen und Anpassungen der Kennlinien an diese konnte die thermionische Emission als dominanter stromlimitierender Mechanismus bestimmt werden.

Der leichte Unterschied in Rückwärts- und Vorwärtsrichtung konnte dabei durch unterschiedlich hohe energetische Barrieren vom n-Si ins AlN (0,77 eV) bzw. vom Metallkontakt ins AlN (0,79 eV) erklärt werden³⁰⁰. Zwischen den Kennlinien liegen in Abhängigkeit der Anzahl der AlN-Monolagen mehrere Strom- bzw. Stromdichten-Größenordnungen, welches den enormen Einfluss der AlN-Dicke zeigt. Jedoch ist die J , selbst bei der 40 Monolagen dicken Schicht, noch als zu gering für den Betrieb einer ND-LED anzusehen, welches folgende Beispielrechnung deutlich macht: Bei $U_{\text{ext}} = 1,5 \text{ V}$ kann aus den obigen Messdaten eine Stromdichte von ca. $1,4 \text{ A/cm}^2$ bei 40 Monolagen AlN abgelesen werden, bezogen auf die spätere Fläche der AlN/ND-Schnittstelle einer ND-LED von $3,49 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ ($d_{\text{ND}} = 733 \text{ nm}$) ergibt sich ein $R_{\text{Si,AlN}}^{\text{K}}(1,5\text{V}) = 313 \text{ M}\Omega$. Da dieser Widerstand deutlich über den bisher berechneten Widerständen der ND-LED liegt und insgesamt sehr groß ist, kann geschlussfolgert werden, dass die AlN-Schicht maßgeblich das elektrische Verhalten der ND-LED prägt.

Im zweiten Schritt wurde überprüft, wie sich der Gesamtwiderstand des AlN/Si-Templates verändert, wenn n-GaN Inseln aufgebracht werden. Das AlN wurde hierbei konstant auf 40 Monolagen eingestellt. Die darauf gewachsenen n-GaN-Inseln sind identisch zu den GaN-Inseln, welche die Basis für das ND-LED Wachstum bilden (vgl. Abbildung 4-1d und e). Durch Fotolithografie, PVD und Lösemittelschritte wurden verschieden große schwebende Ti/Au-Topkontakte auf den GaN-Inseln abgeschieden. Ein entsprechendes Schema und ein korrespondierendes REM-Bild des Aufbaus der Template mit kontaktierten GaN-Inseln sind in der Abbildung 8-4a und b zu finden. Die kontaktierten Proben wurden anschließend elektrisch vermessen. Da die Anzahl der GaN-Inseln pro Top-Kontaktfläche bekannt ist, konnte der Strom I pro Insel (I/Insel) berechnet werden. Dabei zeigte sich, dass I/Insel unabhängig von der Anzahl der kontaktierten Inseln ist, welche auf einen gleichmäßigen Stromtransport über alle GaN-Inseln hindeutet. Abbildung 8-4c zeigt das Ergebnis der elektrischen Vermessung, daher direkt auf die Stromstärke pro Insel (I/Insel) normiert. Die Stromstärke pro Insel (grüne durchgängige Linie) steigt sowohl in Vorwärts- als auch in Rückwärtsrichtung um fast vier Größenordnungen an (von 10 nA bei $\pm 0,1 \text{ V}$ auf $17 \mu\text{A}$ bzw. $5 \mu\text{A}$ bei $\pm 3\text{V}$). Die spannungsabhängigen korrespondierenden Widerstände des Überganges in Vorwärtsrichtung (grün gepunktete Linie) liegen daher im Bereich von ca. $R_{\text{Si,GaN}}^{\text{K}} \approx 9 \text{ M}\Omega$ bei $0,1 \text{ V}$ und reduzieren sich auf $\approx 0,8 \text{ M}\Omega$ bei $1,5 \text{ V}$ bzw. $\approx 0,16 \text{ M}\Omega$ bei 3 V .

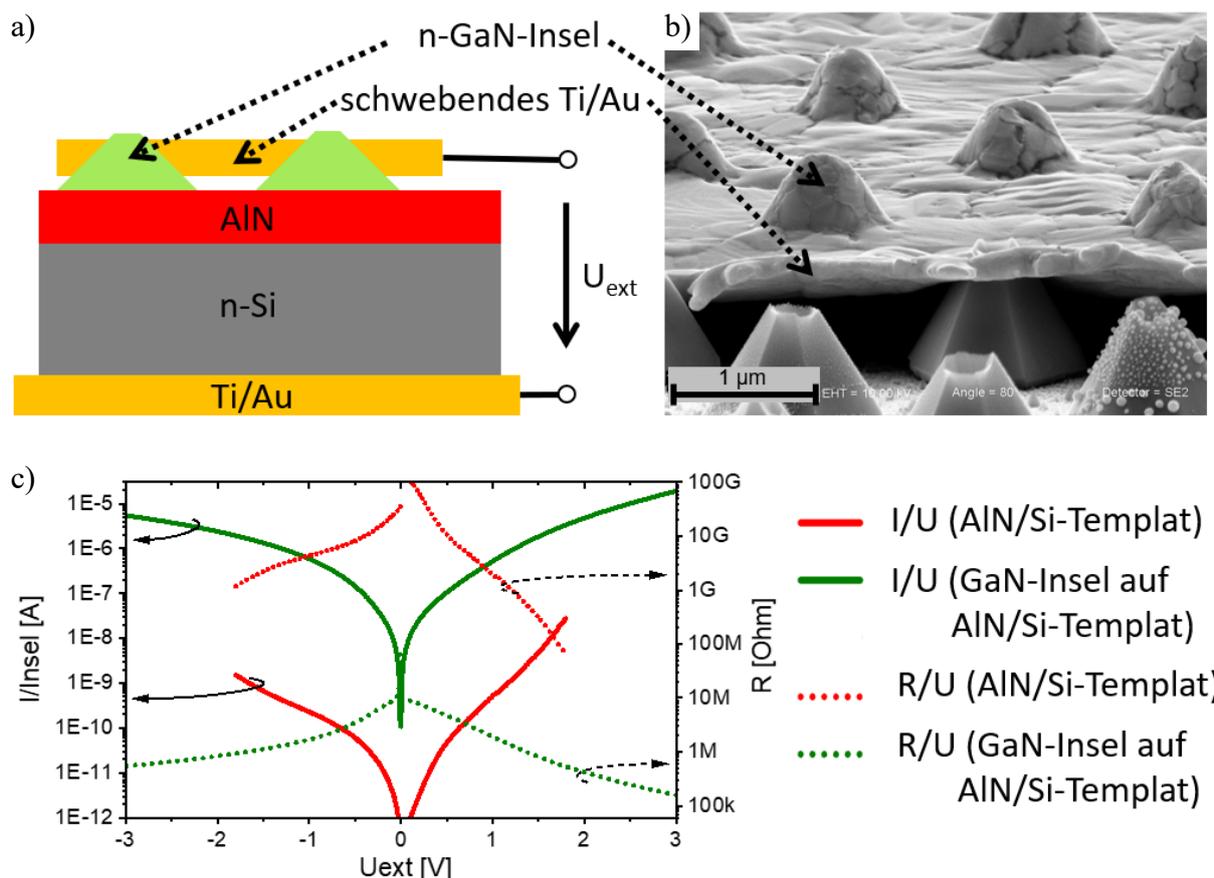


Abbildung 8-4.: Schema (a), REM-Aufnahme (b) und zugehörige I/U- bzw. R/U-Charakteristik der GaN/AlN/Si-Strukturen im Vergleich zu den AlN/Si-Templaten (c). Die nominelle AlN-Schichtdicke war bei beiden Proben konstant 40 Monolagen.

Betrachtet man dazu im Vergleich die ermittelten Ströme und Widerstände des zuvor vermessenen AlN/Si-Templates ohne GaN Inseln (rote Linie bzw. rot-gepunktete Linie in Abbildung 8-4c, alle Werte normiert auf eine GaN-Inselfläche mit $d = 733 \text{ nm}$), zeigt sich, dass der Übergangswiderstand mit GaN Inseln $R_{\text{Si,GaN}}^{\text{K}}$ um drei Größenordnungen kleiner ist als $R_{\text{Si,AlN}}^{\text{K}}$. Durch die GaN Inseln konnte der Widerstand am Übergang daher enorm verringert werden und dass, obwohl das AlN-Wachstum bei beiden verglichenen Proben identisch war (beides 40 Monolage AlN). Daher können atomare Interdiffusionsprozesse zur Verbesserung des Übergangswiderstandes herangezogen werden. Anzunehmen ist, dass die atomare Diffusion die effektive AlN-Schichtdicke reduziert, indem während der GaN Epitaxie Si-dotierte AlGaIn Übergangsbereiche Schichtdickenanteile der AlN-Schicht substituieren (ausführlicher diskutiert in Kapitel 5.2.2).

8.4. Versicherung an Eides Statt

Ich, Christian Blumberg, wohnhaft in Erlengrund 11, 12527 Berlin,

versichere an Eides Statt durch meine untenstehende Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe und mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

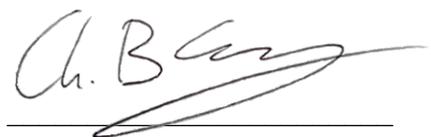
Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Des Weiteren versichere ich, dass meine Koautorinnen und Koautoren über die Verwendung der in dieser Arbeit enthaltenen Publikationen aus Kapitel 5.1 im Rahmen einer kumulativen Promotion informiert wurden.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 163 Abs.1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Berlin, 10.09.2022

Ort, Datum



Unterschrift

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/77175

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20230421-141735-1

Alle Rechte vorbehalten.