Herstellung von (GaIn)(NAsP)/GaP Mischkristallsystemen und deren Charakterisierung zur Realisierung eines direkten Halbleiters

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Bernardette Kunert

aus Friesoythe

Marburg/Lahn 2005

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg

als Dissertation angenommen am 9. Juni 2005

Erstgutachter: Dr. habil. W. Stolz

Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Thomas

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 2005

Wichtig ist, daß man nie aufhört,
Fragen zu stellen.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Physikalische Grundlagen **5**
2.1 Bandstruktur 5
2.1.1 Energielücke von Mischkristallen 14
2.1.2 Einfluß der Verspannung auf die Bandstruktur 14
2.1.3 Experimentelle Parameter 18
2.2 Rekombinationsprozesse 18
2.2.1 Optische Absorption und Verstärkung 21
2.2.2 Laser 24
2.3 Verdünnt N-haltige III-V Halbleiter 25
2.3.1 GaAs basierende III-(NAs) Mischkristalle 29
2.3.2 Unordnungseffekte durch Lokalisationen 33

3 Herstellung und Charakterisierung **35**
3.1 Probenherstellung 35
3.1.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie 36
3.1.2 Epitaktisches Wachstum der Proben 38
3.2 Strukturelle Charakterisierung 39
3.2.1 Hochauflösende Röntgenbeugung 39
3.2.2 Rasterkraftmikroskopie 42
3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie 43
3.2.4 Sekundärionen Massenspektrometrie 46
3.3 Optische Untersuchungsmethoden 46
3.3.1 Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungsspektroskopie 47
3.3.2 Transmissionsmessung 48

4 Ergebnisse und Diskussion **51**
4.1 Ga(NP) und (GaIn)(NP) 54
4.1.1 Bandstruktur 54
4.1.2 Epitaktisches Wachstum 61
4.1.3 Optische Spektroskopie 74
4.2 (GaIn)(NAsP) 81
4.2.1 Bandstruktur 81

4.2.2 Epitaktisches Wachstum 85
4.2.3 Optische Spektroskopie 89
4.2.4 Zusammenfassung der ersten Ergebnisse 99
4.3 Ga(NAsP) und Ga(NAs) 100
4.3.1 Bandstruktur 100
4.3.2 Wachstum und strukturelle Untersuchungen 103
4.3.3 Optische Spektroskopie 110
4.4 Optische Verstärkung 130
4.4.1 Die Strichlängen-Methode 131
4.4.2 Optisch gepumpter Laser 132
4.4.3 Elektrisch gepumpter Laser 134

5 Zusammenfassung und Ausblick 137

Anhang 141

Literaturverzeichnis 143

Danksagung 151

Abbildungsverzeichnis

1.1 Auftragung der Bandlückenenergie über die Gitterkonstante von verschiedenen Halbleiterverbindungen. 2

2.1 Bandstruktur eines quasifreien Elektrons in einem unendlich ausgedehnten periodischen Zink-Blende-Kristall [1]. 8

2.2 Bandstruktur von GaAs berechnet nach der Pseudopotential-Methode [2]. 9

2.3 Schematischer Verlauf der Bandaufspaltung als Funktion des interatomaren Abstandes für die tetraedisch gebundenen Halbleiter Si und Ge [3]. 11

2.4 Ein Vergleich der Bandstruktur von Germanium berechnet mit der LCAO Methode und der empirischen Pseudopotential-Methode. Die Grauschattierungen deuten auf signifikante Unterschiede hin. 12

2.5 Bandstruktur von GaP berechnet nach der Pseudopotential-Methode [2]. 13

2.6 Ist die Gitterkonstante der pseudomorph abgeschiedenen Schicht unterschiedlich von der des Substrats, wird die Einheitszelle tetragonal verzerrt. a_S, a_L Gleichgewichts-Gitterkonstante des Substrats und der heteroepitaktischen Schicht, $d_L^{\parallel}$, $d_L^{\perp}$ Gitterkonstante der tetragonal verzerrten Einheitszelle der Schicht. 15

2.7 Schematische Darstellung der Änderung der Bandstruktur bei biaxialer Verspannung. 17

2.8 Skizzierung der verschiedenen elektronischen Übergänge in einem Halbleiter. 22

2.9 Schematische Zeichnung eines Kantenemitters auf der Basis von GaAs. 24

2.10 Zustandsdichte von $\mathrm{Ga(N_xAs_{1-x})}$ für unterschiedlich N-Konzentrationen. Die schwarzen Punkte markieren die energetische Position von der jeweiligen E_- und E_+ -Bandkante [4]. 28

2.11 Photomodulierte Reflexionsspektren von unterschiedlichen $Ga(N_xAs_{1-x})$ Proben [4]. 30

2.12 Mittels PR-Messungen an (AlGa)(NAs) Mischkristalle wurde die energetische Lage der $E_{\pm}(k)$-Zustände bestimmt, siehe ausgefüllte Datenpunkte. Offene Datenpunkte stehen für den E_0 Übergang am Γ-Punkt in (AlGa)As Proben ohne N. Die Linien deuten den kompositionsabhängigen Verlauf der Γ-, X-, L-Bandkanten sowie der N-Störstellen an. Das eingesetzte Diagramm zeigt das PR-Signal einer $(Al_{0.35}Ga_{0.65})As$ Proben mit und ohne N [5]. 31

3.1 Vereinfachtes Schema der MOVPE-Anlage. 36

3.2 Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses in der MOVPE. . 38

3.3 Simulation eines XRD-Profils mittels der dynamischen Beugungstheorie. 40

3.4 Schematischer Aufbau der Bildgebung in einem Transmissionselektronenmikroskops. 44

3.5 Beugungsbild einer Probe in der Fokusebene der Objektivlinse. Die [010]-Kristallrichtung der Probe liegt in der optischen Achse. Mit der Aperturblende werden unterschiedliche Reflexe für die Bildgebung selektiert. 45

3.6 Schematischer Aufbau des Meßplatzes für Tieftemperatur-Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungsspektroskopie und für Transmissionsmessungen. 49

4.1 Schematische Darstellung der grundlegenden Überlegungen bei der Wahl der Komponenten zur Entwicklung eines direkten Halbleiters auf GaP-Substrat. 52

4.2 Schematische Darstellung der kompositionsabhängigen Verschiebung der Leitungsbandkante am Γ- und X-Punkt im Materialsystem Ga(AsP). Zusätzlich ist die Lage des N-Störstellenbandes eingezeichnet. 53

4.3 Photolumineszenzspektren bei $10K$ von $Ga(N_xP_{1-x})$ Volumenschichten mit unterschiedlicher N-Konzentration [6]. 55

4.4 Schematische Darstellung der Bandstruktur des verdünnt N-haltigen Ga(NP) Mischkristalls. 57

4.5 Position der maximalen Photolumineszenzintensität bei $30K$ abhängig von dem hydrostatischen Druck aus [4]. Die Datenketten stehen für Ga(NP) Proben mit unterschiedlicher N-Konzentration. 58

4.6 Lage der Γ- und X-Niveaus in unverspanntem $(Ga_{1-x}In_x)P$, sowie unter Berücksichtigung der Verspannung in $(Ga_{1-x}In_x)(N_{0.02}P_{0.98})$. Außerdem wird im unteren Diagramm die Lage des N-Störstellenbandes und die relaxierte Gitterfehlanpassung für den quaternären Mischkristall dargestellt. 60

4.7 Röntgenbeugungsprofile verschiedener (GaIn)P/GaP MQWs. Diese Strukturen wurden bei $575°C$ mit einer Wachstumsrate von $0.4\mu m/h$ abgeschieden. Das TBP/TEGa-Verhältnis wurde jeweils variiert. . . . 63

4.8 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von drei (GaIn)P MQW-Strukturen. Die Schichtabfolge endet mit dem letzte QW und einer Monolagenbedeckung aus GaP. Das TPB/TEGa-Verhältnis für die Abscheidung der QWs wurde jeweils variiert. 64
4.9 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von unterschiedlichen (GaIn)P MQW-Strukturen. Die Schichtabfolge endet jeweils mit dem letzte QW und einer Monolagenbedeckung aus GaP. Neben dem TBP/TEGa-Verhältnis wurde der In-Gehalt und das Barrierenmaterial variiert. 66
4.10 N-Konzentration von Ga(NP) QWs in Abhängigkeit des Partialdruckverhältnisses von UDMHy und TBP während des Wachstums. 68
4.11 N-Konzentration von (GaIn)(NP) QWs in Abhängigkeit des Partialdruckverhältnisses von UDMHy und TBP während des Wachstums. . 68
4.12 Arrhenius-Auftragung der N-Konzentration von Ga(NP) und (GaIn)(NP) QWs über die inverse Wachstumstemperatur. 69
4.13 Abhängigkeit des N-Einbaus von der Wachstumsrate für Ga(NP) und (GaIn)(NP) QWs. Das UDMHy/TBP-Verhältnis und das TBP/TEGa-Verhältnis wurde für jede Datenkette konstant gehalten. 70
4.14 N-Konzentration als Funktion des In-Gehaltes von (GaIn)(NP) und (GaIn)(NAsP) bei konstanten Wachstumsparametern. 71
4.15 Kompositionsfenster aller Ga(NP) und (GaIn)(NP) Mischkristalle, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden. Jeder Datenpunkt entspricht einer Probe mit adäquater Kristallqualität. 72
4.16 XRD Profile von zwei (GaIn)(NP) MQW-Strukturen mit 10.6% In und unterschiedlicher N-Konzentration. 73
4.17 Hellfeldaufnahme einer $(Ga_{0.81}In_{0.19})(N_{0.01}P_{0.99})/Ga(N_{0.02}P_{0.98})$ MQW-Struktur. 75
4.18 Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren von (GaIn)(NP) MQW-Strukturen mit 10% bzw. 20% In und unterschiedlichem N-Gehalt. Die Anregungswellenlänge beträgt $514nm$. Zu jeder Komposition ist ein Spektrum einer unbehandelten und einer ausgeheizten Probe dargestellt. 76
4.19 Abhängigkeit der PL-Peak-Position von der N-Konzentration für (GaIn)(NP) MQW-Strukturen mit unterschiedlichem In-Gehalt. Zum Vergleich sind Datenpunkte aus PL-, PLE- und Absorptionsmessungen aus der Literatur angegeben [7, 8, 9]. Desweiteren sind zwei BAC-Rechnungen mit unterschiedlichem Kopplungsparameter eingezeichnet. 77
4.20 Energetische Verschiebung der maximalen Photolumineszenzintensität über die N-Konzentrationen für unterschiedliche Probenserien. . . 79
4.21 Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren von ausgeheizten (GaIn)(NP) MQW-Strukturen mit unterschiedlichem In-Gehalt und nahezu konstanter N-Konzentration. Die Anregungswellenlänge beträgt $514nm$. Im PL-Spektrum der Ga(NP) Proben ist noch eine Feinstruktur aufgrund der N-Nächste-Nachbarschaften-Konfiguration erkennbar. . . . 80

4.22 Abschätzung der kompositionsabhängigen Lage der Γ- und X-Niveaus unter Berücksichtigung einer verspannten Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^{\perp} = 0.04$ im Materialsystem $(Ga_{1-x}In_x)(N_{0.04}As_yP_{1-y-0.04})$. Hierbei legt die fixierte Gitterfehlanpassung die jeweilige In- bzw. As-Konzentration fest. Desweiteren wird die energetische Position des N-Störstellenbandes angegeben. 84
4.23 As-Konzentration in $(Ga_{1-x}In_x)(As_yP_{1-y})$ MQWs in Abhängigkeit von dem In-Gehalt, der Wachstumstemperatur und der Wachstumsrate. 86
4.24 N-Konzentration im Ga(NAsP) Mischkristall abhängig von den Wachstumsbedingungen. Im ersten Diagramm wird das UDMHy/TBP-Verhältnis variiert und im zweiten das TBP/TBAs-Verhältnis bei sonst konstanten Wachstumsparametern. 88
4.25 Röntgenbeugungsprofile von drei $(GaIn_x)(NAsP)/GaP$ MQW-Strukturen mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. 90
4.26 Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren von unbehandelten (as grown) (GaIn)(NAsP) MQW-Strukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Anregungswellenlänge beträgt $514nm$. 91
4.27 Energetische Verschiebung der maximalen Photolumineszenzintensität über die Ausheiztemperatur für drei MQW-Strukturen mit unterschiedlichem In-Gehalt. 93
4.28 Absorptions- und Photolumineszenzspektren bei tiefen Temperaturen von unbehandelten (as grown) (GaIn)(NAsP) MQW-Strukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. 95
4.29 Photolumineszenz- und Anregungsphotolumineszenzspektren einer ausgeheizten (1h@750°C TBP stab.) quaternären Ga(NAsP) MQW-Struktur bei $80K$. 96
4.30 Berechnung der verspannungs- und kompositionsabhängigen Lage der Γ- und X-Zustände sowie des N-Störstellenbandes wie in Abb. 4.22. Zum Vergleich ist die energetische Position der maximalen Photolumineszenzintensität und der Bandkante verschiedener Proben eingezeichnet. 97
4.31 Schematisch Darstellung der verschiedenen Bandstrukturkonstellationen der verdünnt N-haltigen Materialsystem auf GaP-Substrat. . . . 99
4.32 Abschätzung der kompositionsabhängigen Lage der Γ- und X-Niveaus unter Berücksichtigung der Verspannung in $GaN_{0.04}As_xP_{1-x}$. Außerdem wird die Lage des N-Störstellenbandes und die relaxierte Gitterfehlanpassung für den quaternären Mischkristall dargestellt. 101
4.33 Experimentelles Röntgenbeugungsprofil einer hoch verspannten Ga(NAsP) MQW-Struktur und die entsprechende theoretische Simulation. . . . 103
4.34 N-Konzentration (aus XRD Messungen) von Ga(NAs) QWs in Abhängigkeit des Partialdruckverhältnisses von UDMHy und TBAs während des Wachstums. Die verschiedenen Datengruppen gehören zu unterschiedlichen Wachstumsparametern. Desweiteren wurden die QW-Schichten neben GaP-Substrat auch auf GaAs-Substrat abgeschieden. 105

4.35 Experimentelle Röntgenbeugungsprofile einer unbehandelten Ga(NAs) MQW-Struktur und die entsprechende theoretische Simulation. Vergleichend ist das XRD-Profil eines ausgeheizten Probenstücks derselben MQW-Struktur dargestellt. 106

4.36 Hochauflösende TEM Aufnahme eines Ga(NAs)/GaP QW, abgeschieden auf GaP-Substrat. Die Probe wurde in [010]-Richtung präpariert. 108

4.37 Dunkelfeldaufnahmen von einer MQW-Struktur mit dem chemisch sensitiven Beugungsreflex (002) und dem verspannungssensitiven Reflex (202). Die QWs bestehen aus den Materialsystemen Ga(NAs) bzw. Ga(NAsP) und die Barrieren aus GaP. 109

4.38 Dunkelfeldaufnahmen mit dem verspannungssensitiven Reflex (202) von einem (GaIn)(NAsP) QW. Die erste Aufnahme zeigt den unbehandelten (as grown) QW und die zweite einen ausgeheizten (Annealing: 1h@800°C TBP stab.) QW. Die lokale Struktur im unteren QW (rechts im Bild) stellt einen größeren Defekt dar. 111

4.39 Photolumineszenzspektren bei 80K der Ga(NAsP) MQW-Struktur aus Abb. 4.33. 112

4.40 Integrierte Photolumineszenzintensität über die energetische Lage der maximalen Peak-Intensität bei 80K. Jede Probe wurde unbehandelt (as grown) und ausgeheizt (annealed) vermessen. 113

4.41 Photolumineszenzspektren bei der Ga(NAsP) MQW-Struktur 80K. Die verschiedenen Spektren gehören zu Probenstücken, die bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt wurden. Zusätzlich ist das PL-Spektrum der unbehandelten Probe abgebildet. 114

4.42 Energetische Verschiebung der maximalen Photolumineszenzintensität und die Änderung der PL-Linienbreite über die Ausheiztemperatur.115

4.43 Photolumineszenzspektren einer ausgeheizten Ga(NAs)/GaP MQW-Struktur bei 80K mit unterschiedlicher Anregungswellenlänge. 116

4.44 Photolumineszenzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen. Die drei Proben wurden eine Stunde bei 800°C ausgeheizt. Die Anregungswellenlänge ist 800nm. 118

4.45 Darstellung der integrierten Photolumineszenzintensität, der energetischen Lage der maximalen PL-Intensität, sowie der PL-Linienbreite über der Probentemperatur (Vergleiche Abb. 4.44). 120

4.46 Photolumineszenzspektren einer Ga(NAs) Probenserie mit unterschiedlicher N-Konzentration bei Raumtemperatur. 123

4.47 Photolumineszenzspektren einer Ga(NAsP) Probenserie mit unterschiedlicher N-Konzentration bei Raumtemperatur. Für die Angabe des N-Gehaltes wurde ein konstante P-Konzentration von 7% vorausgesetzt. 125

4.48 Abhängigkeit der maximalen PL Intensität über die N-Konzentration für Ga(NAs) Volumen- und MQW-Schichten auf GaAs- und GaP-Substrat (zusätzliche Zahlenwerte beziehen sich auf die QW-Dicke). Zum Vergleich sind Datenpunkte aus der Literatur angegeben [10], hierbei wurde die Bandkante mittels Absorptionsmessung bestimmt. Desweiteren ist die Rot-Verschiebung der Bandlücke der Proben auf GaAs-Substrat mit einer BAC-Berechnung angepast worden. 127
4.49 Photomodulierte Reflexionsmessung einer Ga(NAsP) Probenreihe mit unterschiedlicher QW-Dicke. Der Pfeil kennzeichnet die energetische Position der maximalen PL. Im rechten Diagramm ist die PL-Peak-Position und die Lumineszenzlinienbreite über der QW-Dicke aufgetragen. 128
4.50 Photolumineszenz- und Anregungsphotolumineszenzspektren einer ausgeheizten (1h@800°C TBP stab.) quaternären Ga(NAsP) MQW-Struktur bei 7.5K. 129
4.51 Dargestellt ist die modale Verstärkung einer Ga(NAsP) MQW-Laserstruktur, die nach der Strichlängen-Methode bestimmt wurde. Diese Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. 131
4.52 Emissionsspektrum eines optisch, resonant gepumpten Ga(NAsP) Laserbarren bei tiefen Temperaturen. Desweiteren ist die integrierte Emissionsintensität über die Anregungsdichte eines Ga(NAs) Laserbarren aufgetragen. 133
4.53 Modenspektrum eines elektrisch gepulst betriebenen Ga(NAsP) Lasers oberhalb der Schwelle bei 80K. Im rechten Bild ist die Emissionsintensität über dem Injektionsstrom aufgetragen. Die Schwellstromdichte beträgt 2.5kA/cm^2. 134

Kapitel 1

Einleitung

Im heutigen Zeitalter beeinflußt die Siliziumtechnologie fast jeden Lebensbereich. Neben dem offensichtlichen Einsatz in der Datenverarbeitung am Computer und in der Telekommunikation, finden Mikroprozessoren mittlerweile auch in alltäglichen Haushaltsgeräten, in Automobilen und in der Medizin ihre Anwendung. Entsprechend hat sich die Siliziumindustrie in den letzten Jahrzehnten in rasantem Tempo entwickelt und ein hohes Niveau an technologischen Know-how erreicht. Auch wenn Silizium, als preisgünstiger Halbleiter, einen geeigneten Kandidaten für diese zentrale Rolle in der Industrie darstellt, so liegt doch in einer intrinsischen Eigenschaft des Siliziums ein entscheidender Nachteil: Silizium (Si) ist ein indirekter Halbleiter und zeigt demgemäß eine sehr ineffiziente Lichtemission.

Um die Datenverarbeitung und -Übertragung noch effizienter zu machen, werden immer kleinere und leistungfähigere Mikroprozessoren entwickelt. Die Optoelektronik bietet vielseitige Umsetzungsmöglichkeiten, um die Leistungsfähigkeit noch weiter zu steigern. Z. B. ist eine Datenübertragung durch optische Signale wesentlich schneller als mit elektrischen Pulsen.

Aufgrund der geringen Lichtausbeute von Si werden heutzutage III-V Halbleiterverbindungen mit einer direkten Bandstruktur für die Herstellung von Leucht- und Laserdioden *(Light amplification by stimulated emission of radiation, Laser)* verwendet. Diese III-V Laserdioden finden z. B. einen bedeutsamen Einsatz in der Telekommunikation für die optische Datenübertragung durch Glasfasern. Jedoch müssen hierbei jeweils zwei unterschiedliche Bauelemente montiert und miteinander verbunden werden, um elektronische Signale der Prozessoren in optische umzuwandeln. Die Integration eines Halbleiters mit hoher Lichtemissionseffizienz direkt auf einen Siliziumchip würde ein vollständig neues Feld der Fabrikationstechnologie eröffnen: Die Herstellung von optoelektronisch integrierten Schaltungen *(Optoelectronic integrated circuits, OEICs)*. Eine Umsetzung der optischen Datenübertragung auf Chip-level würde vielseitige Neuentwicklungen im Prozessordesign ermöglichen und damit die Datenverarbeitung revolutionieren.

Die Vielfalt der direkten III-V Halbleiterverbindungen ermöglicht die Herstellung von Laserdioden bei sehr unterschiedlichen Wellenlängen. Galliumarsenid (GaAs) und Indiumphosphid (InP) basierende Laserdioden sind etablierte Bauelemente und werden in vielen Bereichen eingesetzt. Dementsprechend wird seit Jahren die epi-

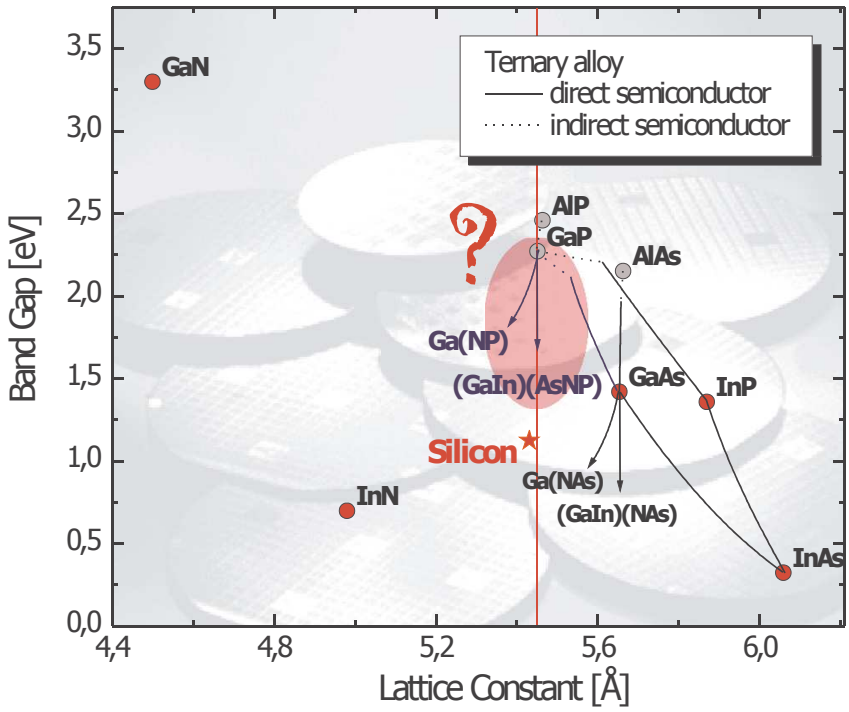

Abbildung 1.1: Auftragung der Bandlückenenergie über die Gitterkonstante von verschiedenen Halbleiterverbindungen.

taktische Abscheidung von III-V Halbleitern mit einer direkten Bandlücke, wie z. B. GaAs, InP oder Galliumnitrid (GaN) auf Siliziumsubstrat untersucht, jedoch mit unzureichendem Erfolg. Die Differenz der Gitterkonstanten von Si und der jeweiligen direkten III-V Verbindung ist zu groß, siehe Abb. 1.1, so daß der abgeschiedene III-V Halbleiterfilm eine sehr hohe Dichte an Versetzungen aufweist. Trotz dieser hohen Defektdichte konnten erste optisch und elektrisch gepumpte Laserstrukturen realisiert werden [11]. Die erhebliche Versetzungsdichte führt im Laserbetrieb jedoch zu einem ansteigenden Verlust der Ladungsträger für die Lichtemission und letztendlich zu einer Zerstörung der Bauelemente. Sofern die Versetzungsdichte nicht deutlich reduziert werden kann, ist dieser Ansatz der Heteroepitaxie von III-V Halbleitern auf Si nicht geeignet für die Realisierung von OEICs.

Weitere Versuche, optische Bauelemente auf Si zu integrieren, werden auf reiner Siliziumbasis unternommen. So wird z. B. Silizium mit Erbium dotiert oder Siliziumoxid und poröse sowie nanokristalline Siliziumstrukturen untersucht [12, 13]. Die Lumineszenzeffizienz konnte entscheidend gesteigert werden und teils sogar Verstärkung (Gewinn) nachgewiesen werden. Die erfolgreiche Umsetzung der Konzepte zu einer Laserdiode stehen jedoch noch aus. In der Entwicklung von Silizium/Germanium-Quanten-Kaskaden-Lasern wird versucht, Rekombinationspro-

zesse zwischen quantisierten Leitungsbandzuständen für die Laseremission auszunutzen [14]. Erste Erfolge wurden mit einem optisch gepumpten Ramanlaser auf reiner Siliziumbasis erreicht [15]. Trotz mehrerer vielversprechender Forschungsansätze steht die Realisierung von OEICs nach wie vor noch aus.

Der III-V Halbleiter Galliumphosphid (GaP) besitzt eine Gitterkonstante ähnlich der von Si, siehe Abb. 1.1, und die pseudomorphe Abscheidung von GaP auf Si-Substrat ist bereits in mehreren Arbeitsgruppen realisiert worden [16, 17, 18, 19, 20]. Jedoch handelt es sich bei GaP ebenfalls um einen indirekten Halbleiter. Durch den Einbau von Stickstoff (N) wird der indirekte Bandcharakter des GaP grundlegend verändert und die Emissionseffizienz steigt deutlich an. Bereits in den 70er Jahren wurden dicke Volumenschichten aus Ga(NP) für Leuchtdioden im gelb-grünen Spektralbereich verwendet. Verstärkung konnte in dem ternären Mischkristall Ga(NP) bis heute nicht nachgewiesen werden, dennoch stellt dieses GaP basierende Materialsystem aufgrund der Kompatibilität zu Si einen interessanten Ausgangspunkt für die Weiterentwicklung von neuartigen Mischkristallen dar.

Die vorliegende Arbeit knüpft an dieser Stelle an. Ihre Zielsetzung ist die Entwicklung eines GaP basierenden Materialsystems mit einer direkten Bandlücke, hoher Emissionseffizienz und Verstärkung, welches pseudomorph auf GaP-Substrat abgeschieden werden kann. Ausgehend von dem ternären Mischkristall Ga(NP) werden Elemente wie Indium (In) und Arsen (As) eingebaut, um den Charakter der direkten Bandstruktur der jeweiligen binären Komponenten GaAs, InP und InAs auszunutzen. Vorteilhaft ist, daß durch den Einbau von In und As in Verbindung mit N die Gitterfehlanpassung zwischen dem Mischkristall und dem Substrat reduziert werden kann. In der Klasse der verdünnt N-haltigen III-V Materialsysteme ist eine einzigartige N-induzierte Bandstrukturmodifikation beobachtet worden, die zu einer starken Rot-Verschiebung (Verschiebung zu niedrigeren Energien) der Emissionswellenlänge führt. Eine entsprechende Bandstrukturmodifikation wird auch im Materialsystem (GaIn)(NAsP) erwartet, welche die Ausbildung einer direkten Bandstruktur im Mischkristall begünstigen würde.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in den folgenden Punkten:

- Konzeption des neuartigen (GaIn)(NAsP) Materialsystems
- Epitaktische Herstellung mittels der metallorganischen Gasphasenepitaxie
- Strukturelle Charakterisierung (Röntgenbeugung, Rasterkraftmikroskopie)
- Spektroskopische Charakterisierung (Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungsspektroskopie, Transmissionsmessung)

Das Ergebnis dieser Arbeit zeigt, daß es gelungen ist, durch die sukzessive Optimierung der Zusammensetzung, anhand der strukturellen und optischen Untersuchungsergebnisse in Kombination mit theoretischen Vorhersagen der Bandstrukturmodifikation (*Band Gap Engineering*), ein Materialsystem zu entwickeln, welches pseudomorph auf GaP-Substrat abgeschieden werden kann und eine direkte Bandlücke besitzt. Die Herstellung von ersten Bauelementen zeigt, daß das neuartige

Materialsystem eine hohe Materialverstärkung besitzt und in Laserdioden verwendet werden kann.

Aufgrund der Kompatibilität von GaP basierenden Materialsystemen zu Si-Substrat öffnet sich mit diesen Ergebnissen eine Tür für die Integration von Optoelektronik auf Si.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach der Einleitung werden im zweiten Kapitel einige physikalische Grundlagen erörtert. Der Schwerpunkt liegt in der Vorstellung grundlegender Methoden zur Berechnung von Bandstrukturen, da die experimentellen Ergebnisse immer bezüglich einer möglichen Bandstrukturmodifikation interpretiert werden. In einem separaten Abschnitt wird die Klasse der verdünnt N-haltigen Materialsysteme vorgestellt. Das dritte Kapitel umfaßt die Beschreibung der eingesetzten Verfahren und Methoden zur Herstellung und Untersuchung der Halbleiterproben. Das Ergebniskapitel ist nach den unterschiedlichen Materialklassen gegliedert, welche im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind: (GaIn)(NP), (GaIn)(NAsP) und Ga(NAsP). In einem weiteren Abschnitt werden erste Bauelemente und Verstärkungsmessungen vorgestellt. Das letzte Kapitel enthält eine Zusammenfassung und einen Ausblick. Die Abbildungen der Arbeit sind zum größten Teil in Englisch beschriftet, da sie bereits für Veröffentlichungen und Vorträge verwendet wurden.

Die Arbeit entstand am Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW) und Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg, in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. habil. W. Stolz. Eine vielseitige Zusammenarbeit mit der Forschergruppe *Metastable Compound Semiconductor Systems and Heterostructures* hat entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Universitätsintern sind insbesondere zwei Arbeitsgruppen zu nennen: In der Arbeitsgruppe von Professor Heimbrodt wurden verschiedene Halbleiterstrukturen mittels photomodulierter Reflexionsmessung untersucht. Erste realisierte Laserstrukturen wurden in der Arbeitsgruppe von Professor Rühle optisch gepumpt charakterisiert. In einer externen Kooperation mit Professor Hofmann von der Ruhr-Universität Bochum wurden Verstärkungsmessungen an den gleichen Laserstrukturen durchgeführt. Einige Ergebnisse dieser unterschiedlichen Experimente sollen in dieser Arbeit in Verbindung mit der Materialentwicklung vorgestellt werden.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Die Diskussion und Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit setzt grundlegende Kenntnisse der Festkörper- und Halbleiterphysik voraus. Im folgenden Kapitel sollen einige fundamentale Aspekte erläutert werden. Hierbei liegt der Fokus auf den unterschiedlichen Näherungsmethoden zur Berechnung der Bandstruktur von Halbleitern. Einige Grundprinzipien der Rekombinationsprozesse von Ladungsträgern werden ebenfalls kurz vorgestellt. Eine ausführliche Herleitung befindet sich u. a. in den Lehrbüchern [1, 21, 3], die als Leitfaden für dieses Kapitel herangezogen wurden.

Verdünnt N-haltige III-V Halbleiter stellen eine neue Klasse von Mischkristallen dar. In den letzten Jahren wurde vorwiegend an dem GaAs basierenden Halbleitersystem Ga(NAs) und (GaIn)(NAs) viele neuartige Phänomene, die durch den Einbau von Stickstoff hervorgerufen werden, intensiv untersucht. Als physikalische Grundlage soll dieses Materialsystem in einem gesonderten Abschnitt ausführlicher vorgestellt werden.

2.1 Bandstruktur

Die unterschiedlichen elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern können beschrieben werden, indem das mikroskopische Verhalten der Elektronen durch eine Bandstruktur festlegt wird. Es gibt verschiedene Ansätze, die Bandstruktur eines Festkörpers zu berechnen, in jedem Fall ist es allerdings notwendig, viele Vereinfachungen bzw. Näherungen zu machen. Dennoch hat sich herausgestellt, daß experimentelle Ergebnisse gut durch die berechneten Bandstrukturen erklärt werden können.

Der Hamilton-Operator *(Hamiltonian)* der Quantenmechanik zur Beschreibung eine Festkörpers kann wie folgt formuliert werden:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2}\sum_{j,k} \frac{Z_j Z_k e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}$$

$\mathbf{r}_i$ bzw. $\mathbf{R}_j$ gibt die Position der Elektronen und Nukleonen an und p_i bzw. P_j ist der entsprechende Impuls-Operator. Z ist die Atomordnungszahl, m_i ist die Elektro-

nenmasse und $-e$ die Elektronenladung[1]. Im dritten und vierten Term sollen in der Summation gleiche Indizes ausgeschlossen werden. Ohne eine Vielzahl von Vereinfachungen stellt dieser Vielteilchen-Hamiltonian bei einer Anzahl von 10^{23} Atome/cm^3 eine unlösbare Aufgabe dar.

In der ersten Näherung wird davon ausgegangen, daß nur die Valenzelektronen einen entscheidenden Beitrag zur Wechselwirkung bzw. Bindung im Festkörper haben, während die Elektronen auf inneren Schalen der Atome stark lokalisiert sind. Deshalb wird auf der einen Seite der Atomkern mit den inneren Elektronen als Atomrumpf oder Atom-Ion betrachtet und auf der anderen Seite die Valenzelektronen, die bei den III-V Halbleitern aus s- und p-Elektronen bestehen. Die Atomrümpfe sind viel schwerer als die Valenzelektronen und bewegen sich vergleichsweise langsam, entsprechend folgt das Elektronensystem jeder Ionenbewegung instantan. Damit befinden sich die Elektronen im statischen Potential der Atom-Ionen. Die Ionen können andererseits auf die Bewegung der Elektronen nicht reagieren und sehen folglich nur ein zeitlich gemitteltes Elektronenpotenial. Mit dieser sogenannten Born-Oppenheimer Näherung vereinfacht sich der Hamilton-Operator zu

$$H = H_{ion}(\mathbf{R}_j) + H_{el}(\mathbf{r}_{i,}\mathbf{R}_{j0}) + H_{el-ion}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\delta}\mathbf{R}_j).$$

Der erste Summand $H_{ion}(\mathbf{R}_j)$ berücksichtigt die Bewegung der Atom-Ionen. $H_{el}(\mathbf{r}_{i,}\mathbf{R}_{j0})$ beschreibt die Elektronen im statischen Feld der Atomrümpfe, die sich in der Gleichgewichtsposition $\mathbf{R}_{j0}$ befinden und $H_{el-ion}(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\delta}\mathbf{R}_j)$ die Änderung der Elektronenenergie als Folge einer Positionsänderung $\boldsymbol{\delta}\mathbf{R}_j$ der Atomrümpfe. Mit H_{el-ion} werden somit die Elektron-Phononen-Wechselwirkungen beschrieben. Für die Berechnung der Halbleiterbandstruktur ist im folgenden nur $H_{el}(\mathbf{r}_{i,}\mathbf{R}_{j0})$ von Interesse, wobei sich der Hamiltonian immer noch auf 10^{23} Elektronen/cm^3 bezieht:

$$H_{el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}\sum_{i,j'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j0}|}.$$

Im nächsten Schritt wird notwendigerweise eine sehr drastische Vereinfachung vorgenommen, die sogenannte Ein-Elektronennäherung (*mean-field approximation*). Es wird davon ausgegangen, daß jedes Elektron dem gleichen durchschnittlichen Potential $V(\mathbf{r})$ ausgesetzt ist und durch das Lösen der Schrödinger-Gleichung für ein Elektron auch das Vielteilchensystem beschrieben werden kann. Das effektive statische Potential $V(\mathbf{r})$ enthält hierbei jede Form von Wechselwirkung, sowohl zwischen den Atom-Ionen und den Valenzelektronen, als auch zwischen den einzelnen Valenzelektronen. Durch das Lösen der Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung kann nun das Verhalten aller Elektronen im Festkörper näherungsweise beschrieben werden:

$$H_{el1}\Phi(\mathbf{r}) = (\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}))\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}). \tag{2.1}$$

$\Phi(r)$ und E sind hierbei die Eigenfunktionen und Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung. Um Bandstrukturen von Festkörpern hinreichend genau berechnen zu

[1] Fettgedrucke Buchstaben stehen im folgenden immer für Vektoren.

können, gilt es, durch das effektive Potential $V(\mathbf{r})$ die unterschiedlichen Eigenschaften der Kristalle zu berücksichtigen.

Eine signifikante Vereinfachung in der Entwicklung eines effektiven Potentials liegt darin, daß ein perfekter Festkörperkristall viele Symmetrien aufweist, die natürlich im Potential ebenfalls erhalten bleiben müssen. Die auffälligste Symmetrie ist die Invarianz gegenüber einer Translation, weiterhin weisen Kristalle mehrere Rotations- und Spiegelsymmetrien auf. Die Symmetrie des realen Kristalls legt auch die Symmetrie im reziproken Raum fest, da die reziproken Gittervektoren aus den direkten Gittervektoren hervorgehen. Aus der Gitterperiodizität ergibt sich für einen beliebigen Translationsvektor $\mathbf{T}$ eines Kristalls für das Ein-Elektronenpotential

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T}). \tag{2.2}$$

Wird einer Translation um den Vektor $\mathbf{T}$ der Operator T_{trans} zugeordnet, so vertauscht dieser aufgrund der Periodizität des Potentials mit dem Hamilton-Operator. Mit $\Phi(\mathbf{r})$ sind auch alle Funktionen $T_{trans}\Phi(\mathbf{r})$ Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung. Aus dieser Translationssymmetrie folgt das Blochsche Theorem für die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung:

$$\Phi_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{kT}}\Phi_k(\mathbf{r}). \tag{2.3}$$

Dieses Theorem wird von den Bloch-Funktionen

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{kr}} \quad \text{mit} \quad u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_k(\mathbf{r}) \tag{2.4}$$

erfüllt. Die Bloch-Funktion stellt eine ebene Welle mit dem Wellenzahlvektor $\mathbf{k}$ dar, welche mit der gitterperiodischen Funktion $u_k(\mathbf{r})$ moduliert wird. Der Wellenzahlvektor $\mathbf{k}$ darf in einem unendlich ausgedehnten Kristall natürlich jeden Wert annehmen. Aufgrund der Translationssymmetrie kann jedoch jeder Vektor $\mathbf{k}$ außerhalb der ersten Brillouin-Zone mittels des reziproken Translationsvektors $\mathbf{G}$ wieder in diese zurück projiziert werden: $\mathbf{k}\prime = \mathbf{G} + \mathbf{k}$. Eine Auftragung der Elektronenenergie über $\mathbf{k}$ stellt schließlich die elektronische Bandstruktur dar. Wird die Projektion zurück in die erste Brillouin-Zone ausgenutzt, enthält die reduzierte Darstellung der ersten Brillouin-Zone alle energetischen Zustände.

Quasifreies Elektron Bei der Näherung des quasifreien Elektrons wird der Grenzfall eines verschwindend kleinen, periodischen Potentials $V(\mathbf{r})$ betrachtet. Für die Energie des freien Elektrons in einem unendlich ausgedehnten periodischen Gitter folgt $E = (\hbar^2/2m)\mathbf{k}^2$ ($\hbar = h/2\pi$ mit h das Plancksches Wirkungsquantum). In Abb. 2.1 ist die Bandstruktur der ersten Brillouin-Zone eines quasifreien Elektrons in einem Zink-Blende-Kristall entlang der [111]- und [100]-Richtung aufgetragen. Die Zahlen in den eckigen Klammern stehen für den reziproken Gittervektor in den Einheiten $2\pi/a$, a ist die Länge der Einheitszelle. Mit Γ, X und L werden die Punkte hoher Symmetrie bezeichnet, bzw. Δ und Λ stehen für Richtungen hoher Symmetrie in der ersten Brillouion-Zone. Desweiteren sind in der Abb. 2.1 an den verschiedenen Punkten und Achsen Darstellungen (Γ_1, X_1, Δ_1 usw.) angegeben, die in der Gruppentheorie definiert werden. Die Gruppentheorie ist ein wichtiges Hilfsmittel für

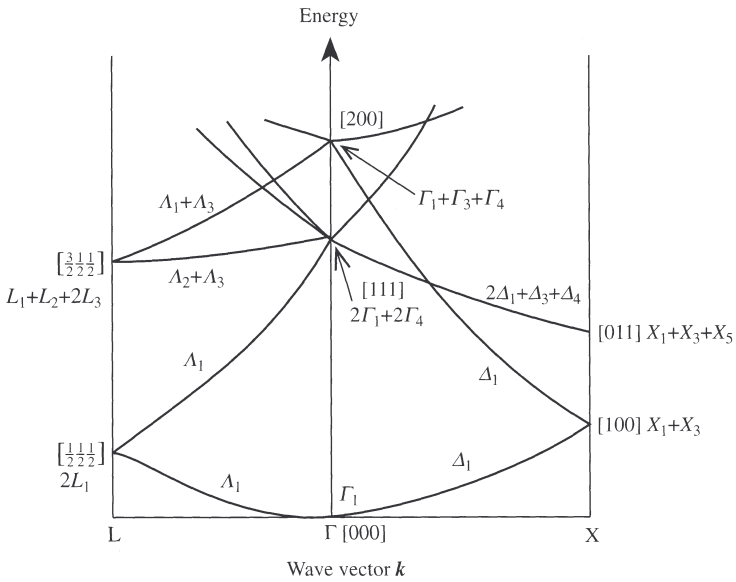

Abbildung 2.1: Bandstruktur eines quasifreien Elektrons in einem unendlich ausgedehnten periodischen Zink-Blende-Kristall [1].

die Vereinfachung der Bandstrukturberechnung. Ist ein Punkt im reziproken Raum invariant gegenüber einer Gruppe von Symmetrieoperationen, so können diese Gruppenelemente durch Operatoren in der Quantenmechanik beschrieben werden. Für die Bestimmung der Bandstruktur kann nun berücksichtigt werden, daß der Hamilton-Operator mit dieser Gruppe von Symmetrieoperatoren vertauscht. Dementsprechend können die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators nach den Eigenfunktionen der Symmetrieoperatoren entwickelt werden. Desweiteren können Kompatibilitätsrelationen ausgenutzt werden, z. B. ist die Symmetrie eines Endpunktes einer Achse der Brillouion-Zone höher oder gleich der Symmetrie eines Punktes auf dieser Achse.

Auch wenn in der Bandstruktur des quasifreien Elektrons noch keine Auswirkungen eines Potentials berücksichtigt wurde, kann eine gewisse Ähnlichkeit mit den realen Bandstrukturen von Halbleitern erkannt werden. Es gibt unterschiedliche Herangehensweisen, die Auswirkungen eines effektiven Potentials $V(\mathbf{r})$ zu berechnen, die nachfolgend kurz aufgeführt werden sollen.

In der Pseudopotential-Methode wird der Einfluß der Atom-Ionen durch ein Pseudopotential beschrieben. Besteht die primitive Zelle des Gitters nur aus einem Atom, wird das Potential nach Pseudopotential-Formfaktoren entwickelt, bei den III-V Halbleitern werden zusätzlich Pseudopotential-Strukturfaktoren benötigt. Der Einfluß des Pseudopotentials führt nun zur Mischung der freien Elektronenzustände aus Abb. 2.1. Eine Bandstruktur von GaAs, berechnet nach der Pseudopotential-Methode, zeigt die Abb. 2.2. Im Vergleich zum quasifreien Elektron gibt es nun Energiebereiche, für die keine **k**-Zustände erlaubt sind, die sogenannten Energielücken *(energy gap, bandgap)*. Desweiteren kann die Kopplung durch das Pseudopotential eine Aufhebung von entarteten Zuständen bewirken. Für die Berechnung von III-V Halbleitern sind bereits sechs Pseudopotential-Formfaktoren ausreichend.

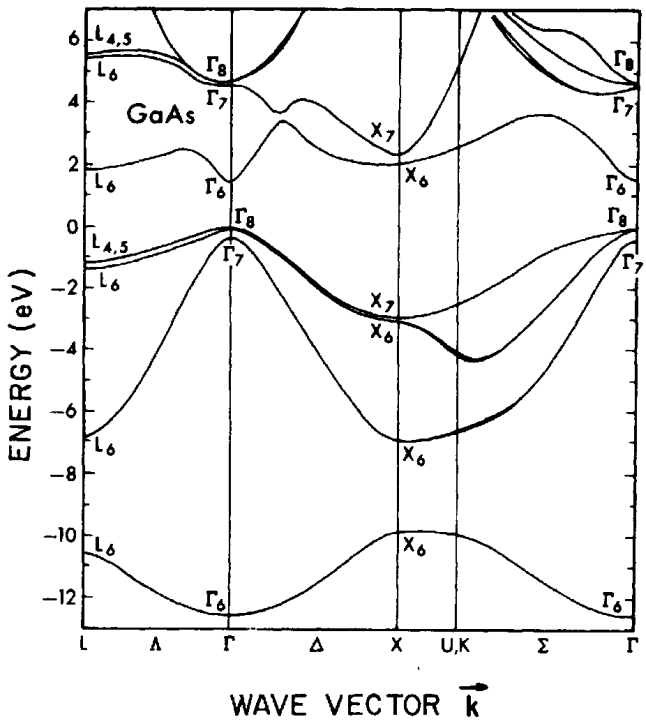

Abbildung 2.2: Bandstruktur von GaAs berechnet nach der Pseudopotential-Methode [2].

In der **empirischen Pseudopotential-Methode** (*Empirical Pseudopotential Methode, EPM*) können die Formfaktoren durch das Anpassen von experimentellen Datenpunkten ermittelt werden, dies setzt jedoch voraus, daß experimentelle Untersuchungsergebnisse vorliegen. In der **ab initio Pseudopotential-Methode** (*first principles or self-consistent Pseudopotential Methode*) werden keine Eingabeparameter benötigt. Ausgehend von den atomaren Pseudopotentialen und der Kristallstruktur wird ein Pseudopotential für das Gitter berechnet. Sind die Wellenfunktionen der Valenzelektronen bestimmt, wird deren Beitrag zum Potential betrachtet und ein neues Pseudopotential berechnet. Die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit dem Ausgangspotential ist ein Vielteilchenproblem und wird durch Näherungen berechnet, z. B. durch die lokale Dichte Näherung *(Local Density Approximation, LDA)*. Dabei ist die Wechselwirkung ein Funktional der lokalen Ladungsdichte. Selbst-Konsistenz ist erreicht, wenn das Ausgangspotential und das endgültige Ein-Elektronenpotential übereinstimmen. Die ab initio Pseudopotential-Methode liefert gute Ergebnisse für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften im Grundzustand, für angeregte Elektronen in energetisch höher liegenden Zuständen gibt es jedoch größere Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen. Eine recht gute Übereinstimmung der Bandstruktur mit den Experimenten wird durch EPM Berechnungen erzielt.

In der **k · p Methode** können zur Berechnung der Bandstrukturen experimentelle Daten zur Oszillatorstärke von optischen Übergängen herangezogen werden,

während bei der EPM Methode oft nur die Energielücke als Input-Parameter verwendet wird. Wird die Bloch-Funktion in die Schrödinger-Gleichung 2.1 eingesetzt, folgt

$$(\frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V) u_{nk}(\mathbf{r}) = E_{nk} u_{nk}(\mathbf{r}). \tag{2.5}$$

n indiziert hierbei die unterschiedlichen Bänder. Für $k_0 = (0, 0, 0)$ vereinfacht sich die Gleichung 2.5 zu

$$(\frac{p^2}{2m} + V) u_{n0}(\mathbf{r}) = E_{n0} u_{n0}(\mathbf{r}) \quad (n = 1, 2, 3, ...). \tag{2.6}$$

Die Lösungen dieser Gleichung 2.6 bilden einen kompletten Satz an orthogonalen Basisfunktionen. Sind E_{n0} und $u_{n0}(\mathbf{r})$ bekannt, kann der Term $\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}/m$ und $\hbar^2 k^2/2m$ als Störung betrachtet werden und entsprechend mit der Störungstheorie entarteter oder nicht-entarteter Niveaus behandelt werden [22]. Die $k \cdot p$ Methode funktioniert besonders gut für kleine Werte von k, da die Störung proportional zu k ist. Sind hinreichend viele Funktionen $u_{n0}(\mathbf{r})$ bekannt, kann die Bandstruktur der ganzen Brillouin-Zone berechnet werden. Beispielhaft wird eine nicht-entartete Bandstruktur mit einem Extremum betrachtet. Nach der Störungstheorie kann die korrigierte Eigenfunktion $u_{nk}(\mathbf{r})$ mittels der Basisfunktionen wie folgt entwickelt werden:

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = u_{n0}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n0}(\mathbf{r}) \left| \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \right| u_{n'0}(\mathbf{r}) \rangle}{E_{n0} - E_{n'0}} u_{n'0}(\mathbf{r}). \tag{2.7}$$

Es folgt für die Energie

$$E_{nk} = E_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \tag{2.8}$$

wobei m^* die effektive Masse des Elektronenbandes darstellt:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2 k^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle u_{n0}(\mathbf{r}) \left| \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \right| u_{n'0}(\mathbf{r}) \rangle \right|^2}{E_{n0} - E_{n'0}}. \tag{2.9}$$

In einem Festkörper wird den Elektronen eine effektive Masse m^* zugeordnet, die Wert kleiner und größer als die Masse eines freien Elektrons als auch negative Werte annehmen kann (z. B. gilt für GaAs am Γ-Punkt $m^*/m = 0.067$). Die effektive Masse ist von der Kopplung durch den Störungsoperator $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ zwischen den einzelnen Basis-Eigenfunktionen aus unterschiedlichen Bändern abhängig. Außerdem ist die Energiedifferenz $E_{n0} - E_{n'0}$ der Bänder entscheidend für den Kopplungsbeitrag. Weiterführend sei auf die Berechnung der Valenzbänder in Standardlehrbüchern verwiesen [1, 23], wo ausführlich die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_0^{SO} (*Spin-Orbit Splitting*) diskutiert wird und mittels der $k \cdot p$ Methode zwischen Schwer- und Leichtlochband unterschieden werden kann. Zur Berechnung der Valenzbänder werden Parallelen zur Atomphysik genutzt. Die Valenzbänder in III-V Halbleitern können auf die p-Orbitale der Kristallatome zurückgeführt werden. Der entsprechende Bahndrehimpuls ist $l = 1$. Mit dem Elektronenspin von $s = 1/2$ folgt für den Gesamtdrehimpuls $j = l \pm s$. Für den Eigenwert j des Gesamtdrehimpules gibt es $(2j + 1)$ magnetische Quantenzahlen m_j (z-Komponente des Drehimpulses). Wird die Eigenfunktion mit $|j, m_j\rangle$ bezeichnet, so ergibt sich folgende Zuordnung (bei $\mathbf{k} = \mathbf{0}$): Schwerlochband $|3/2, \pm 3/2\rangle$; Leichtlochband $|3/2, \pm 1/2\rangle$ und Split-Off-Band (Δ_0^{SO}) $|1/2, \pm 1/2\rangle$.

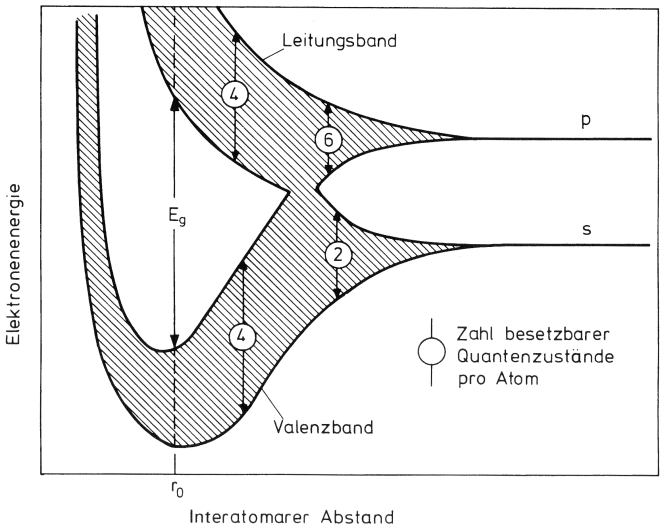

Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf der Bandaufspaltung als Funktion des interatomaren Abstandes für die tetraedisch gebundenen Halbleiter Si und Ge [3].

Quasigebundenes Elektron In einem anderen Näherungsverfahren wird davon ausgegangen, daß sich die Elektronen in den gebundenen Zuständen der einzelnen Atomorbitale befinden. Werden diese Atome zu einem Kristall zusammengebracht, überlappen die Atomorbitale zunehmend. Die entstehenden Wechselwirkungen führen wiederum zu einer Ausbildung einer Elektronenbandstruktur, siehe Abb. 2.3. Das Schema in Abb. 2.3 verdeutlicht, daß die Existenz einer Energielücke nicht an die Peridizität des Gitters gekoppelt ist und auch amorphe Materialien eine Energielücke ausbilden können. In dem **Näherungsverfahren des quasigebundenen Elektrons** (*tight-binding approximation, Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO*) werden die Wellenfunktionen der Elektronen im Festkörper aus linearen Kombinationen der Atomorbitale hergeleitet. Bei der Wechselwirkung von zwei Orbitalen bilden sich zwei neue Niveaus: Der eine Zustand ist energetisch angehoben und bildet das nicht bindende Orbital. Der andere Zustand liegt energetisch tiefer als die ursprünglichen Niveaus und stellt das bindende Orbital dar. Die energetische Verschiebung der Zustände kann durch den Wechselwirkungs-Hamiltonian beschrieben werden. Das Valenzband entsteht aus den bindenen Zuständen, während die nicht bindenen Orbitale das Leitungsband ausbilden. Mit der LCAO Methode können für die Valenzbänder in einem Kristall sehr gute Resultate erzielt werden. Da die Leitungsbandelektronen jedoch stärker delokalisiert sind, werden für diese Zustände größere Abweichungen erhalten. Ein Vergleich der theoretischen Bandstruktur von Germanium (Ge) berechnet nach der LCAO- und der empirischen Pseudopotential-Methode befindet sich in Abb. 2.4. In dieser Gegenüberstellung werden die Unterschiede im Leitungsband sehr deutlich. Die Stärke der LCAO Methode liegt darin, daß es oft ausreicht, nur den Orbitalüberlapp mit den nächsten Nachtbaratomen zu berücksichtigen. Die Matrixelemente des Wechselwirkungsoperators bezüglich der

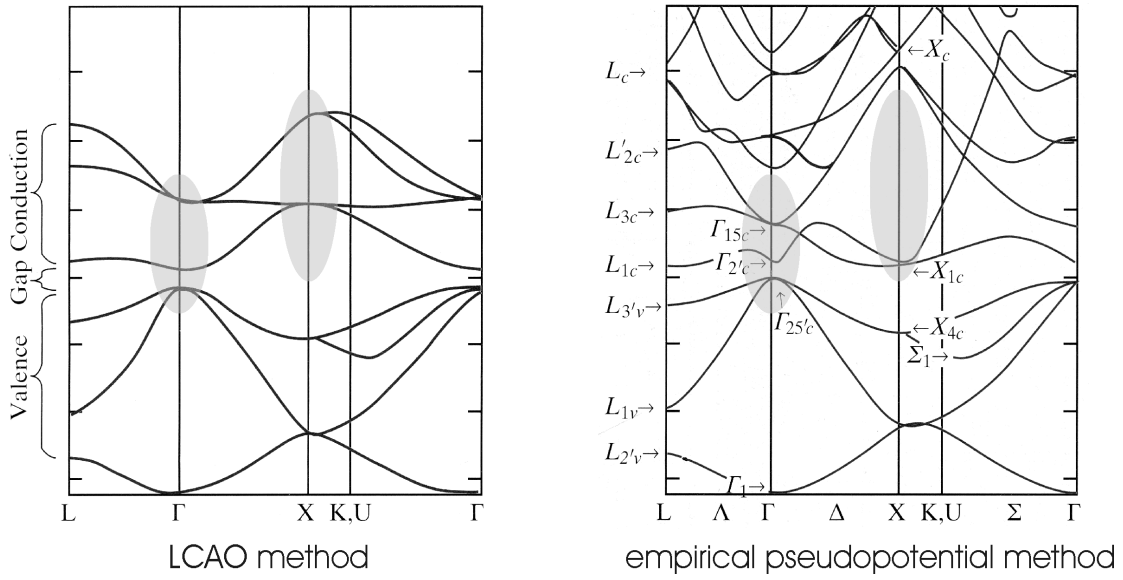

Abbildung 2.4: Ein Vergleich der Bandstruktur von Germanium berechnet mit der LCAO Methode und der empirischen Pseudopotential-Methode. Die Grauschattierungen deuten auf signifikante Unterschiede hin.

verschiedenen Orbitale werden als Überlapp-Parameter bezeichnet, von denen bereits eine geringe Anzahl für die Berechnung einer Bandstruktur ausreicht. Liegen experimentelle Daten vor, können diese Überlapp-Parameter auch als Fit-Parameter in die Berechnung eingehen.

Bei der Diskussion der unterschiedlichen Methoden zur Berechnung der Bandstruktur wurde immer vorausgesetzt, daß der Kristall eine perfekte Symmetrie aufweist. In einem binären III-V Halbleitermischkristall sichert die Stöchiometrie die Symmetrie des Kristalls. In einem ternären Mischkristall, wie z. B. (GaIn)As, werden die Gruppe-III-Gitterplätze unter den Ga- und In-Atomen aufgeteilt, d. h., es bildet sich eine statistische Unordnung auf Seite der Gruppe-III Atome aus. Die Unordnung nimmt natürlich zu, je größer die Zahl an unterschiedlichen Atomen im Mischkristall ist und hängt von den Unterschieden in den chemischen Eigenschaften der Atome ab. Die Bedeutung dieser Unordnung wird bei der Diskussion der Bandstrukturen im Ergebnisteil dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielen.

Weiter gilt für den realen Kristall, daß er keine unendliche Ausdehnung besitzt, damit gewinnen Oberflächenzustände an Bedeutung. Aufgrund der Entropie werden sich während des Kristallwachstums Punktdefekte bilden, deren Konzentration folglich von der Wachstumstemperatur abhängt. Jedes Fremdatom im Kristall, Zwischengitteratom oder jeder leere Gitterplatz stellt eine Störung der Gitterperiodizität dar. Abweichungen von der Periodizität führen z. B. zu einer ortsabhängigen Fluktuation der Bandstruktur. Defekte erzeugen zusätzliche Zustände, welche sich auch in der Bandlücke befinden können. Die Auswirkungen der Störungen sind sehr unterschiedlich und beeinflussen stark die Halbleitereigenschaften. Dennoch rechtfertigt die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Berechnungen der

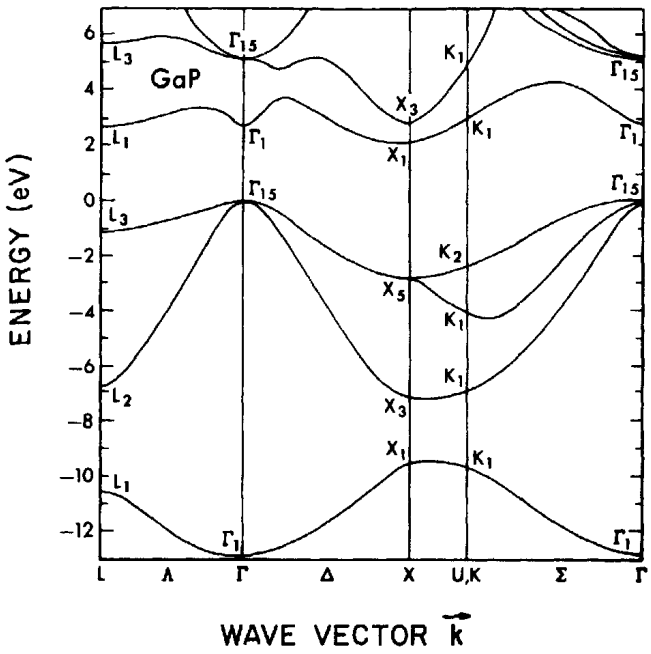

Abbildung 2.5: Bandstruktur von GaP berechnet nach der Pseudopotential-Methode [2].

Bandstruktur die vielseitigen Vereinfachungen und Nährungen in der Theorie. Abweichungen vom periodischen Kristall, Fremdatome und weitere Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen (Exzitonen, Dotierungen, geladene Störstellen usw.) können in erweiterte Berechnungen einbezogen werden.

Ist die Bandstruktur bekannt, werden die Valenzelektronen auf die Zustände verteilt, wobei aufgrund des halbzahligen Elektronenspins das Pauli-Prinzip berücksichtigt werden muß. Werden bei einer Temperatur $T = 0$ alle Zustände ausgehend von dem Grundzustand sukzessive aufgefüllt, stellt die obere Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen die **Fermi-Energie** dar. Die Lage dieses Fermi-Niveaus relativ zur Bandstruktur legt letztendlich fest, welche primären Eigenschaften der Kristall aufweist. Liegt das Fermi-Niveau ($T = 0$) in einem Band, handelt es sich um ein Metall, befindet es sich in der Energielücke, ist der Kristall ein Halbleiter oder ein Isolator. Die Differenzierung zwischen Halbleiter und Isolator hängt von der Größe der Energielücke ab. Bei bis zu $3eV$ wird von einem Halbleiter gesprochen, während Materialen mit einer größeren Energielücke zu den Isolatoren gehören.

Das wichtigste Charakteristikum eines Halbleiters ist die Bandlücke E_g, durch die die wesentlichen optischen Eigenschaften festgelegt werden. Bei einem **direkten Halbleiter** befindet sich das Minimum des Leitungsbandes im reziproken Raum bzw. in der ersten Brillouion-Zone oberhalb des Valenzband-Maximums. An der Bandstruktur in Abb. 2.2 wird deutlich, daß GaAs ein typischer direkter Halbleiter ist. Bei einem **indirekten Halbleiter** liegen die beiden Extrempunkte des Leitungs- bzw. Valenzbandes an verschiedenen Stellen im reziproken Raum. Neben Si und Ge ist das III-V Materialsystem GaP ein typischer indirekter Halbleiter. Hier

liegt das Leitungsband-Minimum am X-Punkt in der Brillouion-Zone, während das Valenzband-Minimum weiterhin am Γ-Punkt auftritt, siehe Abb. 2.5.

2.1.1 Energielücke von Mischkristallen

Für einen Großteil der III-V Mischkristalle kann die energetische Lage der Extrempunkte im Leitungsband bei Γ, X und L in Bezug auf das Valenzbandmaxium aus einer Interpolation zwischen den Eigenschaften der binären Endpunkt-Materialien ermittelt werden. In dieser virtuellen Kristall-Näherung *(Virtual Crystal Approximation, VCA)* wird vorausgesetzt, daß der Mischkristall eine perfekte Legierung darstellt. Durch das Einführen eines zusätzlichen Parameters, dem Bowingkoeffizient b_{Bowing}, werden Legierungsunordnungen und andere Abweichungen berücksichtigt. Dadurch kann das nichtlineare Verhalten der Energielücke von den binären Anteilen sehr gut beschrieben werden. Exemplarisch sei die Berechnung der Energielücke E_g^Γ am Γ-Punkt für die ternäre III-V Verbindung $(Ga_{1-x}In_x)P$ angegeben[2]:

$$E_g^\Gamma = x \cdot E_g^\Gamma(InP) + (1-x) \cdot E_g^\Gamma(GaP) - b_{bowing} \cdot x(1-x). \tag{2.10}$$

Bei einer quaternären Verbindungen kann ähnlich verfahren werden [24]. Hierbei werden die entsprechenden Anteile der zwei ternären Verbindungen gewichtet und ein weiterer Bowingkoeffizient C eingeführt. Abhängig von der Wahl der ternären Verbindung gibt es zwei Möglichkeiten die Energielücke zu bestimmen. Für das quaternäre Materialsystem $(Ga_{1-x}In_x)(As_yP_{1-y})$ ergeben sich die beiden Ansätze

$$\mathbf{I}: \quad E_g^\Gamma = (1-y) \cdot E_g^\Gamma(Ga_{1-x}In_xP) - y \cdot E_g^\Gamma(Ga_{1-x}In_xAs) - y(1-y) \cdot C_{bowing}^I \tag{2.11}$$

$$\mathbf{II}: \quad E_g^\Gamma = (1-x) \cdot E_g^\Gamma(GaAs_{1-y}P_y) - x \cdot E_g^\Gamma(InAs_{1-y}P_y) - x(1-x) \cdot C_{bowing}^{II}. \tag{2.12}$$

Im idealen Fall sollten beide Ansätze zu der gleichen Kompositionsabhängigkeit der Bandlücke führen. Im Ergebnisteil 4.2.1 wird die Berechnung nach **I)** verwendet, da eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Literatur vorliegt.

2.1.2 Einfluß der Verspannung auf die Bandstruktur

In Vielfach-Quantenschichtstrukturen *(Multi-Quantenwells, MQWs)* werden unterschiedliche III-V Materialien in alternierenden Folgen auf das Substrat epitaktisch abgeschieden. Die Bezeichnung der Heteroepitaxie wird oft mit der Abscheidung von III-V Halbleitern auf Si- oder Ge-Substrat verbunden, während bei der Homoepitaxie das Substrat und die Epitaxieschicht identisch sind. Nachfolgend soll die Adressierung Heteroepitaxie angewendet werden, sobald die abgeschiedene Schicht eine andere Komposition als das Substrat besitzt. Entsprechend der Bandstruktur, bzw. der Größe der Energielücke der verschiedenen Heteroschichten, bilden sich Stufen im Verlauf des Leitungs- und Valenzbandes (Leitungs- bzw. Valenzband-*Offset*) in Wachstumsrichtung aus. Durch diesen Einschluß *(Confinement)* der Ladungsträger

[2] Thompson-Woolley-Formel

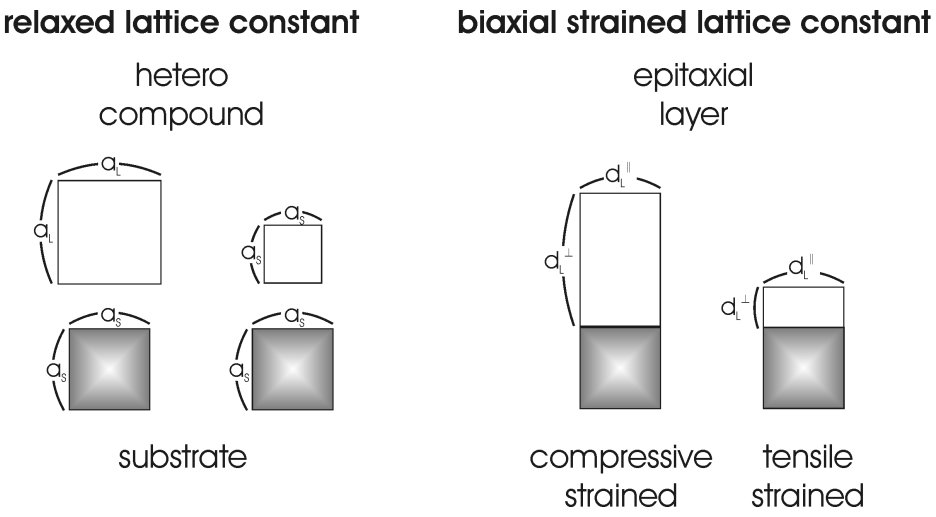

Abbildung 2.6: Ist die Gitterkonstante der pseudomorph abgeschiedenen Schicht unterschiedlich von der des Substrats, wird die Einheitszelle tetragonal verzerrt. a_S, a_L Gleichgewichts-Gitterkonstante des Substrats und der hetero-epitaktischen Schicht, $d_L^{\parallel}$, $d_L^{\perp}$ Gitterkonstante der tetragonal verzerrten Einheitszelle der Schicht.

in den Quantenschichten *(Quantenwells, QWs)* treten zusätzliche Quantisierungseffekte der Elektronenzustände auf, welche in Epitaxieschichten unterhalb von $25nm$ Dicke große Auswirkungen zeigen können. Eine Quantisierung in einem QW führt hier jeweils zu einer energetischen Erhöhung der Elektronenniveaus und somit zu einer effektiven Vergrößerung der Bandlücke. Desweiteren wird durch die Symmetrieaufhebung in Wachstumsrichtung in einer MQW Struktur die Entartung des Schwer- und Leichtlochbandes am Γ-Punkt aufgehoben.

Sofern die Epitaxieschicht die gleiche Gitterkonstante besitzt wie das Substrat, kann der abgeschiedene Halbleiterkristall seine ursprüngliche Gleichgewichtsgitterkonstante annehmen. In der Regel haben die unterschiedlichen Halbleitermaterialien jedoch eine größere oder kleinere Gitterkonstante als das Substrat, dementsprechend ist die pseudomorph abgeschiedene Epitaxieschicht kompressiv oder tensil verspannt, siehe Abb. 2.6. Diese biaxiale Verspannung beeinflußt wiederum die Bandstruktur. Einerseits wird die Kristallsymmetrie reduziert, da die epitaktische Schicht lateral die Gitterkonstante $d_L^{\parallel}$ des Substrats annimmt und vertikal sich die Gitterkonstante $d_L^{\perp}$ entsprechend der tetragonalen Verspannung anpaßt. Andererseits führt die Änderung der ursprünglichen Bindungslängen zwischen den Atomen dazu, daß sich das Pseudopotential bzw. die Überlapp-Parameter ändern und infolgedessen eine Modifikation der Bandstruktur entsteht.

Bei der Diskussion der Bandstruktur von neuartigen hochverspannten III-V Mischkristallen ist es besonders wichtig, den Einfluß der Verspannung zu berücksichtigen, dementsprechend soll die Berechnung der Modifikation der Bandstruktur etwas detailierter behandelt werden. Im folgenden werden nur perfekt pseudomorph abgeschiedene Schichten mit einer Wachstumsrichtung in [100], [010] oder [001] betrach-

tet. Nach dem Hook'schen Gesetz folgt für kleine Kräfte, daß die Verzerrung bzw. Verspannung (*strain*) ε_{kl} in erster Näherung linear über das Elastizitätsmodul von der Beanspruchung bzw. dem Druck (*stress*) σ_{ij} abhängt

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl}\varepsilon_{kl}.$$

C_{ijkl} ist ein Tensor vierter Stufe. Für kubische Kristalle reduzierte sich aufgrund der Symmetrie die Anzahl der unabhängigen Komponenten auf drei Elastizitätsmodule (C_{11}, C_{12}, C_{44}; Voigtsche Indizes). Das Substrat besitzt die Gitterkonstante a_S und die abgeschiedene Hetero-III-V Schicht hat die Gitterkonstante a_L. Aus der relaxierten Gitterfehlanpassung ($\Delta a/a$) (*relaxed lattice mismatch*) ergibt sich mittels der Elastizitätsmodule C_{ij} der epitaktischen Heteroschicht folgende Beziehung für die verspannte Gitterfehlanpassung $(\Delta d/d)^{\perp}$ (*strained lattice mismatch*):

$$(\frac{\Delta a}{a}) = \frac{a_S - a_L}{a_S} = \frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}} \cdot (\frac{d_L^{\parallel} - d_L^{\perp}}{d_L^{\parallel}}) = \frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}} \cdot (\frac{\Delta d}{d})^{\perp}. \tag{2.13}$$

Der Quotient $C_{11}/(C_{11} + 2C_{12})$ liegt für die meisten Mischkristalle zwischen 0.51 und 0.53. Die verspannte Gitterfehlanpassung ist entsprechend negativ für kompressiv verspannte Schichten. Für die Verspannung $\varepsilon^{\parallel}$ parallel zur Substratoberfläche wird die Differenz Δa auf die Gitterkonstante der Epitaxieschicht bezogen und das Vorzeichen geändert,

$$\varepsilon^{\parallel} = \frac{a_L - a_S}{a_L}, \tag{2.14}$$

demgemäß ist die Verspannung $\varepsilon^{\parallel}$ positiv für eine negative Gitterfehlanpassung. Für die Verspannung senkrecht zur Oberfläche folgt mit den Elastizitätmodulen

$$\varepsilon^{\perp} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon^{\parallel}. \tag{2.15}$$

Hydrostatische und uniaxiale Druckexperimente an Halbleitern sind experimentell durchführbar und es liegen Datensätze über die Änderung der Bandstruktur mit dem Druck vor. Ist die Änderung der Bandlücke mit dem hydrostatischen Druck $\partial E_g/\partial P$ bekannt, kann das hydrostatische Deformationspotential a angegeben werden mit

$$a = \frac{-(C_{11} + 2C_{12})}{3} \cdot \frac{\partial E_g}{\partial P}. \tag{2.16}$$

Durch uniaxiale Druckexperimente kann adäquat das Scherpotential b ermittelt werden. Eine biaxiale Verspannung, die in einer Heteroepitaxieschicht auftritt, kann als Überlagerung einer hydrostatischen und einer uniaxialen Verspannung beschrieben werden. Liegen experimentell bestimmte Deformationspotentiale (a, b) vor, kann die quantitative Änderung der Bandlücke einer Epitaxieschicht abhängig von der Verspannung $\varepsilon^{\parallel}$ berechnet werden.

Wird ein unverspannter Halbleiter (ohne Confinement-Effekte) betrachtet, so ist bekannt, daß die Leichtloch- und Schwerlochvalenzbänder (*light hole* LH, *heavy hole*

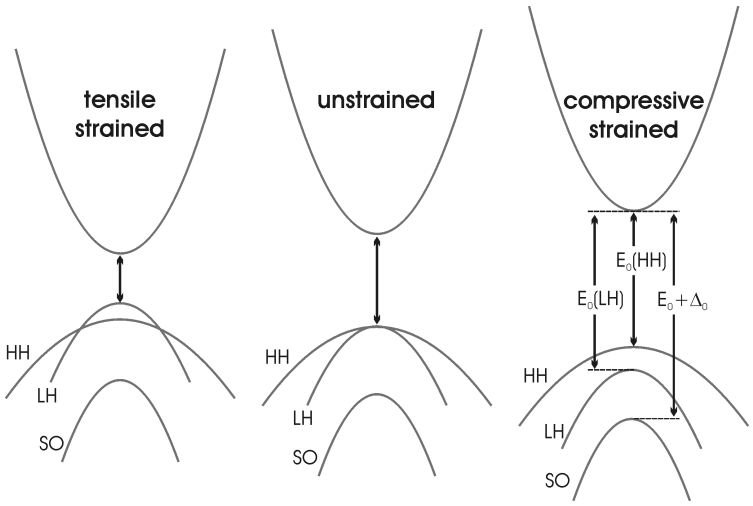

Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Änderung der Bandstruktur bei biaxialer Verspannung.

HH) am Γ-Punkt entartet sind und ein weiteres Valenzband aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung um den Energiebetrag Δ_0^{SO} abgesenkt ist. Für die Änderung Δ der energetischen Abstände zwischen dem Leitungsband und den unterschiedlichen Valenzbändern ($E_0(HH),\ E_0(LH),\ E_0 + \Delta_0^{SO}$) am Γ-Punkt ergeben sich folgende Zusammenhänge [25]:

$$\Delta E_0(HH) = [-2a(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}) + b(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}})] \cdot \varepsilon^{\parallel} \tag{2.17}$$

$$\Delta E_0(LH) = [-2a(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}) - b(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}})] \cdot \varepsilon^{\parallel} \tag{2.18}$$

$$\Delta(E_0 + \Delta_0^{SO}) = -2a(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}) \cdot \varepsilon^{\parallel}. \tag{2.19}$$

In Abb. 2.7 ist die energetische Verschiebung der einzelnen Bänder skizziert (Effekte aufgrund von Massen-Umkehrung und Band-Abstoßung wurden nicht berücksichtigt). Bei einer kompressiven Verspannung nimmt der ursprüngliche Gleichgewichtsatomabstand ab, dadurch erhöhen sich die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronenzuständen der Kristallatome und die Bänder stoßen sich schließlich stärker ab. Am Γ-Punkt führt diese zunehmende Abstoßung zwischen den Valenz- und Leitungsbändern zu einer Vergrößerung der Bandlücke. Mit den gleichen Argumenten wird die Energielücke kleiner, wenn die Atomabstände zunehmen und somit die Kopplungen der Elektronenzustände abnehmen, was in einer tensil verspannten Epitaxieschicht der Fall ist. Eine stärkere Wechselwirkung bzw. Abstoßung der einzelnen Bänder muß nicht zwingend zu einer Vergrößerung der Bandlücke führen. So wird in den meisten III-V Halbleitern der energetische Abstand zwischen dem Leitungsbandextrempunkt am X-Punkt und dem Valenzbandmaximum am Γ-Punkt mit zunehmender kompressiver Verspannung kleiner. Maßgeblich für die

Material	Lattice Constant [nm]	Energy of N Level [eV]	$a_c(\Gamma)$[eV]	$a(X)$[eV]
GaAs	0.565325	1.67[f]	-7.17[a]	1.2[b]
GaP	0.54505	2.18[g]	-8.2[a]	2.2[c]
InP	0.58697	1.79[g]	-6.0[a]	2[d]
InAs	0.60583	1.44[g]	-5.08[a]	1[e]

[a]Referenz [26]
[b]Referenz [27, 28]
[c]festgelegt, vergleiche Referenzen [4, 29, 30, 31]
[d]festgelegt, vergleiche Referenzen [32, 30, 33]
[e]abgeschätzt
[f]Referenz [34]
[g]Referenz [35]

Tabelle 2.1: Materialparameter für die Gitterkonstante, die energetische Lage des N-Niveaus bei Raumtemperatur und für die hydrostatischen Deformationspotentiale der verwendeten binären Halbleiter.

Druckabhängigkeit ist der energetische Abstand aller Elektronenbänder im reziproken Raum zueinander. Z. B. liegen in der Bandstruktur von GaAs am X-Punkt zwei Leitungsbänder (X_6, X_7) energetisch sehr nahe, siehe Abb. 2.2. Hier könnte die Auswirkung der starken Abstoßung zwischen diesen beiden Leitungsbändern (X_6, X_7) dominieren gegenüber den Einflüssen aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem untersten Leitungsband und den Valenzbändern und schließlich zu einer Reduktion der Energielücke am X-Punkt führen. Dies ist natürlich eine sehr anschauliche Erklärung dafür, daß die Deformationspotentiale vieler Halbleiterkristalle am Γ-Punkt und X-Punkt ein unterschiedliches Vorzeichen besitzen. Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Modifikation der Energielücke mit der Verspannung hauptsächlich auf die energetische Verschiebung des Leitungsbandes zurückzuführen ist. Die energetische Variation des Valenzbandes mit dem hydrostatischen Druck ist um mehr als 1/5 geringer als die des Leitungsbandes.

2.1.3 Experimentelle Parameter

In dieser Arbeit werden neuartige Mischkristalle vorgestellt, die hochverspannt auf GaP abgeschieden werden können. Für die Diskussion der Bandstruktur im Ergebnisteil werden einige Berechnungen herangezogen, welche die Änderung der Bandstruktur mit der Komposition und der Verspannung beschreiben. Sehr entscheidend für diese Berechnungen sind sowohl die verwendeten Parameter für das Deformationspotential an den unterschiedlichen Symmetriepunkten im reziproken Raum ($a(\Gamma)$, $a(X)$), als auch die energetische Lage der Leitungs- und Valenzbänder sowie des N-Bandes (E_N, *Energy of N Level*) in verdünnt stickstoffhaltigen Halbleitermischkristallen. In fachspezifischen Zeitschriften finden sich viele Veröffentlichungen zu den einzelnen Parametern. Sehr umfangreiche Sammlungen sind [26] und [35], woraus die meisten Parameter entnommen wurden. Ergab die Literaturrecherche

unterschiedliche Parameter, ist ein gemittelter Wert verwendet worden.

Für viele Materialien wurde die hydrostatische Druckabhängigkeit der Energielücke am Γ-Punkt intensiv untersucht, so daß die jeweilige energetische Änderung der einzelnen Bänder bestimmt werden konnte. In diesen Fällen kann das hydrostatische Deformationspotential a in zwei Anteile zerlegt werden. a_c ist das Deformationspotential für das Leitungsband und a_v für das Valenzband mit $a = a_c + a_v$. In Tabelle 2.1 sind verwendete Größen für die Gitterkonstante, die energetische Lage des N-Niveaus bei Raumtemperatur sowie für $a_c(\Gamma)$ und $a(X)$ zusammengefaßt. Für das hydrostatische Deformationspotential am X-Punkt im Materialsystem InAs konnten keine experimentellen Daten in der Literatur gefunden werden.

2.2 Rekombinationsprozesse

Die Wechselwirkung zwischen einem Halbleiterkristall und dem Lichtfeld wird durch den Elektron-Photon-Wechselwirkungs-Hamiltonian H_{el-ph} beschrieben:

$$H_{el-ph} = \frac{1}{2m_e}(p - e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}). \tag{2.20}$$

p steht für den Impuls-Operator, m_e ist die freie Elektronenmasse und $-e$ die Elektronenladung. Mit $V(\mathbf{r})$ wird das periodische Kristallpotential berücksichtigt und $\mathbf{A}$ ist das Vektorpotential des Lichtfeldes mit

$$\mathbf{A} = \hat{\mathbf{e}} A_0 \cos(\mathbf{k}_{op} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \tag{2.21}$$

$\mathbf{k}_{op}$ ist der Wellenzahlvektor, ω die Frequenz des Lichtfeldes, $\hat{\mathbf{e}}$ der Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldes und A_0 die Amplitude. Aus $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ folgt für das Lichtfeld $\mathbf{E}(r, t) = -\hat{\mathbf{e}} A_0 \omega \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$. In Gleichung 2.20 kann der quadratische Term in $\mathbf{A}$ vernachlässig werden, damit vereinfacht sich der Hamiltonian unter Verwendung der Coulomb-Eichung zu

$$\begin{aligned} H_{el-ph} &\simeq \frac{p^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) + H^{\mathbf{int}} \\ mit \qquad H^{\mathbf{int}}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{e}{m_e}\mathbf{A} \cdot p. \end{aligned} \tag{2.22}$$

Der Hamiltonian $H^{\mathbf{int}}(\mathbf{r}, t)$ beschreibt nur die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Lichtfeld und kann in der folgenden Darstellung

$$\begin{aligned} H^{\mathbf{int}}(\mathbf{r}, t) &= H^{int}(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\omega t} + H^{int}(\mathbf{r})^+ \cdot e^{+i\omega t} \\ mit \qquad H(\mathbf{r})^{int} &= -\frac{eA_0 e^{i\mathbf{k}_{op}\cdot\mathbf{r}}}{2m_e}\hat{\mathbf{e}} \cdot p \end{aligned} \tag{2.23}$$

im Rahmen der zeitabhängigen Störungsrechnung behandelt werden [36, 1]. $H^{int}(\mathbf{r})^+$ ist der zu $H^{int}(\mathbf{r})$ adjungierte Operator. Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Absorptionsprozess oder eine stimulierte Emission kann nun mittels **Fermis Goldener Regel** berechnet werden. Befindet sich ein Elektron in dem Ausgangszustand

$|1\rangle$ mit der Energie E_1, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit in den energetisch höheren Zustand $|2\rangle$ mit $E_2 > E_1$ gegeben durch

$$W_{abs} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\left\langle 2 \left| H^{int}(\mathbf{r}) \right| 1 \right\rangle\right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega). \tag{2.24}$$

Äquivalent zur Absorptionsrate kann die stimulierte Emissionsrate angegeben werden, wobei sich das Elektron im Ausgangszustand $\langle 2|$ befindet:

$$W_{ems} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\left\langle 1 \left| H^{int}(\mathbf{r}) \right| 2 \right\rangle\right|^2 \delta(E_1 - E_2 + \hbar\omega). \tag{2.25}$$

Mit der Delta-Funktion δ wird sichergestellt, daß ein Elektronentransfer zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ nur dann möglich ist, wenn die Photonenenergie $\hbar\omega$ der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht. Für die vollständige Absorptionsrate pro Kristallvolumen ($s^{-1}cm^{-3}$) wird die Besetzungswahrscheinlichkeit der Ausgangs- und Endzustände mit der Fermi-Dirac-Verteilung berücksichtigt. Mit

$$f_1 = \frac{1}{1 + \exp((E_1 - E_F)/k_B T)} \tag{2.26}$$

ist die Wahrscheinlichkeit angegeben, daß der Zustand $|1\rangle$ mit einem Elektron besetzt ist. E_F ist die Fermi-Energie und k_B die Boltzmann-Konstante. Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Zustand $|2\rangle$ unbesetzt ist, gleich $(1 - f_2)$. Es folgt für die vollständige Absorptionswahrscheinlichkeit pro Volumen:

$$R_{abs}^{1\to 2} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{2\pi}{\hbar} \left|H_{21}^{int}\right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega) f_1 (1 - f_2). \tag{2.27}$$

Es werden über alle Ausgangs- und Endzustände summiert. Der Faktor 2 zieht die Spin-Entartung ein und V ist das Kristallvolumen.

Mit Fermis Goldener Regel wurde die stimulierte Emissions- und die Absorptionswahrscheinlichkeit zwischen zwei Niveaus berechnet. In erster Näherung können die Leitungsband- und Valenzbandzustände in einem Halbleiter mit einem Zwei-Niveau-System verglichen werden. Neben den bereits erwähnten Prozessen treten in einem realen Kristall weitere elektronische Übergänge auf. Während die stimulierte Emission eine Folge der Wechselwirkung mit einem Photon ist und dabei ein weiteres Photon phasengekoppelt emittiert wird, tritt die spontane Emission ohne jegliche Wechselwirkung auf und das emittierte Photon besitzt eine beliebige Phase. Über elektronische Zustände in der Bandlücke können Elektronen nichtstrahlend rekombinieren und die Energie wird auf das Kristallgitter übertragen. Diese nichtstrahlenden Zentren werden durch Kristalldefekte, Fremdatome oder Oberflächenzustände erzeugt. Ist die Ladungsträgerkonzentration sehr hoch, können auch Auger-Prozesse einen größeren Einfluß nehmen. In einem Auger-Prozeß wird die frei werdende Energie aus einer spontanen Emission auf ein Elektron oder Loch übertragen, welches dadurch in einen höheren elektronischen Zustand übergeht. Relaxiert das Elektron bzw. das Loch wieder zur Bandkante wird die frei werdende Energie auf das Gitter übertragen. In Abb. 2.8 sind die unterschiedlichen Rekombinationsprozesse skizziert.

Ist N die Ladungsträgerkonzentration, so ist die spontane Rekombinationsrate R^{spon} proportional zu $\sim N^2$, da jeweils zwei Teilchen an diesem Prozeß beteiligt sind. Für die nichtstrahlende Rekombination gilt $R^{non\ rad} \sim N$. In einem Auger-Prozess R^{Auger} sind jeweils drei Ladungträger involviert und die Rekombinationswahrscheinlichkeit ist sehr gering. Mit der Proportionalität von $\sim N^3$ gewinnt dieser Verlustprozess jedoch bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen an Bedeutung.

Um eine Ratengleichung für die stimulierte Emission und die Absorption zu erhalten, muß die Photonendichte $P(E_{21})$ bei der Energie $E_{21} = E_2 - E_1$ des elektrischen Feldes einbezogen werden. Es gilt:

$$\begin{aligned} P(E_{21}) &= N(E_{21}) \cdot n_{ph} \\ mit \quad N(E_{21}) &= \frac{8\pi n_r E_{21}^2}{h^3 c^3} \end{aligned} \tag{2.28}$$

$N(E_{21})$ ist die Photonenzustandsdichte bei der Energie E_{21}. n_r ist der Brechungsindex, c ist die Lichtgeschwindigkeit und h das Plancksche Wirkungsquantum. Mit der Bose-Einstein-Statistik $n_{ph} = (\exp(E_{21}/k_B T) - 1)^{-1}$ wird die Besetzung der Photonenzustände berücksichtigt. Im Zusammenhang mit den Ratengleichungen werden oft die Einstein-Koeffizienten B_{21}, A_{21} und B_{12} verwendet, welche wiederum auf die Matrixelemente des Elektron-Photon-Wechselwirkungs-Hamiltonian zurückgeführt werden können. Es folgt für die Ratengleichung einer Absorption in einem Zwei-Niveau-System:

$$\begin{aligned} R_{12}^{abs} &= B_{12} f_1 (1 - f_2) P(E_{21}) \\ mit \quad B_{12} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{21}^{int} \right|^2 . \end{aligned} \tag{2.29}$$

Für die stimulierte Emission folgt:

$$R_{21}^{stim} = B_{21} f_2 (1 - f_1) P(E_{21}). \tag{2.30}$$

Die spontane Emission ist nicht von der Photonendichte abhängig und es gilt:

$$R_{21}^{spon} = A_{21} f_2 (1 - f_1). \tag{2.31}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit für die stimulierte Emission und Absorption ist gleich, damit gilt für die Einstein-Koeffizienten $B_{12} = B_{21}$. Der Koeffizient A_{12} der spontanen Emission ist über die Zustandsdichte $N(E_{12})$ mit B_{12} verbunden: $A_{21} = N(E_{12}) \cdot B_{21}$.

2.2.1 Optische Absorption und Verstärkung

Der Absorptionskoeffizient $\alpha\,[cm^{-1}]$ ist der Anteil der (netto) absorbierten Photonen pro Längeneinheit mit

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{absorbierte\ Photonen - emittierte\ Photonen}{injizierte\ Photonen} = \frac{R_{abs}^{1\to 2} - R_{emi}^{2\to 1}}{S/\hbar\omega}. \tag{2.32}$$

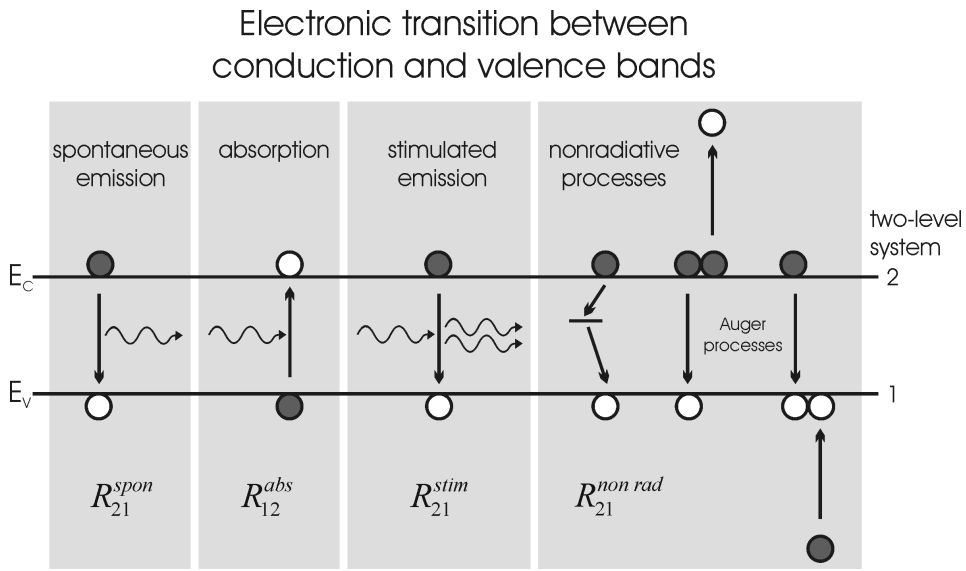

Abbildung 2.8: Skizzierung der verschiedenen elektronischen Übergänge in einem Halbleiter.

S ist die optische Intensität eines Lichtfeldes mit $S = 1/2 \cdot n_r c\ \varepsilon_0 \omega^2 A_0^2$ (ε_0 ist die elektrische Feldkonstante). Werden nur Lichtfelder großer Wellenlänge (die einem kleinen Wellenzahlvektoren $\mathbf{k}_{op}$ entsprechen) berücksichtigt, so daß $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}e^{i\mathbf{kr}} \simeq \hat{e}A_0 = \mathbf{A}$ angenähert werden kann, folgt für das Matrixelement H_{21}^{int}:

$$H_{21}^{int} = -\frac{e}{m_e}\mathbf{A} \cdot \langle 2\,|p|\,1\rangle = -\frac{eA_0}{2m_e}\hat{e} \cdot \langle 2\,|p|\,1\rangle\,. \tag{2.33}$$

Der Elektron-Photon-Wechselwirkungs-Hamiltonian in Gleichung 2.33 kann mit dieser Einschränkung auch in die Form eines elektrischen Dipol-Operators überführt werden [36]:

$$H_{21}^{int} = -\frac{e}{m_e}\mathbf{A} \cdot \langle 2\,|p|\,1\rangle = -i\omega\mathbf{A} \cdot \langle 2\,|e\mathbf{r}|\,1\rangle = -\mu_{21} \cdot \mathbf{E}. \tag{2.34}$$

μ_{21} wird häufig als das Dipolmatrixelement des Übergangs zwischen dem Zustand $|1\rangle$ und $|2\rangle$ bezeichnet. Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.27 für $R_{abs}^{1\to 2}$ und einer äquivalenten Angabe für $R_{emi}^{2\to 1}$ kann die Absorption α wie folgt berechnet werden:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi\omega}{n_r c\varepsilon_0}\frac{2}{V}\sum_{\mathbf{k}_1}\sum_{\mathbf{k}_2}|\hat{e} \cdot \mu_{21}|^2\,\delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega)(f_1 - f_2). \tag{2.35}$$

Die Größe A_0^2 ist in der Gleichung nicht mehr enthalten, demgemäß ist die Absorption $\alpha(\hbar\omega)$ unabhängig von der Intensität des Lichtfeldes.

Im folgenden soll die (Interband-) Absorption $\alpha(\hbar\omega)$ einer undotierten Halbleiter-Volumenschicht mit der direkten Energielücke E_g berechnet werden. Exzitonische Effekte werden in dieser grundlegenden Betrachtung nicht berücksichtigt, obwohl

die Bildung von Exzitonen zu einer deutlichen Modifikation des Absorptions- und Emissionsspektrums eines Halbleiters führt. Über die Fermi-Dirac-Verteilung wird die Elektronenbesetzung des Leitungs- und Valenzbandes beschrieben:

$$f_C(\mathbf{k}) = \frac{1}{1+\exp((E_C(\mathbf{k}) - E_{QF}^C)/k_BT)}, \qquad f_V(\mathbf{k}) = \frac{1}{1+\exp((E_V(\mathbf{k}) - E_{QF}^V)/k_BT)}. \tag{2.36}$$

E_{QF}^C und E_{QF}^V sind die Quasi-Fermi-Niveaus im Leitungs- und Valenzband.

Im thermischen Gleichgewicht ist $E_F = E_{QF}^C = E_{QF}^V$, damit gilt näherungsweise, daß das Valenzband komplett mit Elektronen gefüllt ($f_V = 1$) und das Leitungsband leer ($f_C = 0$) ist. Aufgrund der Impulserhaltung werden nur noch Dipolmatrixelemente für Zustände mit dem gleichen **k**-Vektor betrachtet. Desweiteren ist das Dipolmatrixelement in dieser Rechnung unabhängig von **k**. Unter Verwendung der reduzierten Zustandsdichte *(joint density of states)* [36] $\rho_{red}(\hbar\omega - E_g)$ mit

$$\rho_{red}(\hbar\omega - E_g) = \frac{1}{2\pi^2}(\frac{2m_r}{\hbar^2})^{3/2}(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \tag{2.37}$$

folgt für die Absorption $\alpha_0(\hbar\omega)$ im thermischen Gleichgewicht:

$$\alpha_0(\hbar\omega) = \frac{\pi\omega}{n_r c\varepsilon_0}\left|\hat{e}\cdot\mu_{CV}\right|^2 \rho_{red}(\hbar\omega - E_g). \tag{2.38}$$

m_r ist die reduzierte Masse und über $1/m_r = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ mit der effektiven Masse der Elektronen m_e^* und der Löcher m_h^* verknüpft. Der wurzelförmige Verlauf der reduzierten Zustandsdichte bestimmt die Energieabhängigkeit der Absorption im thermischen Gleichgewicht.

Durch elektrische Injektion oder optische Anregung können hohe Konzentrationen an Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband erzeugt werden. Für die elektrische Stromzufuhr wird das aktive Material in einen p-n-Übergang eingebunden, während die optische Anregung keine spezielle Schichtstruktur bedingt. Abhängig von der Absorption $\alpha_0(\hbar\omega_{ex})$ der Probe bei der Anregungswellenlänge $\hbar\omega_{ex}$ werden Elektronen-Lochpaare direkt im Halbleiterkristall erzeugt. Mit der Voraussetzung, daß sich unter der Ladungsträgerzufuhr Quasi-Fermi-Verteilungen im Leitungs- und Valenzband einstellen, folgt für die Absorption $\alpha(\hbar\omega)$ im thermischen Nichtgleichgewicht:

$$\begin{aligned} \alpha(\hbar\omega) &= \alpha_0(\hbar\omega)\left[f_V(k_0) - f_C(k_0)\right] \\ mit \qquad k_0 &= \sqrt{\frac{2m_r}{\hbar}(\hbar\omega - E_g)}. \end{aligned} \tag{2.39}$$

Mit der Gleichung 2.39 wird deutlich, daß $\alpha(\hbar\omega)$ negativ wird für

$$[f_V(k) - f_C(k)] < 0. \tag{2.40}$$

Eine negative Absorption entspricht einer Verstärkung *(Gain)* bzw. einem Gewinn: $g(\hbar\omega) = -\alpha(\hbar\omega)$. Mit Gleichung 2.36 ergibt sich hieraus eine notwendige Bedingung für die Verstärkung, die sogenannte Besetzungsinversion:

$$E_{QF}^C - E_{QF}^V > E_C(\mathbf{k}) - E_V(\mathbf{k}) = \hbar\omega > E_g \tag{2.41}$$

Eine Besetzungsinversion ist erreicht, wenn die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus größer ist als die Bandlücke des Mischkristalls.

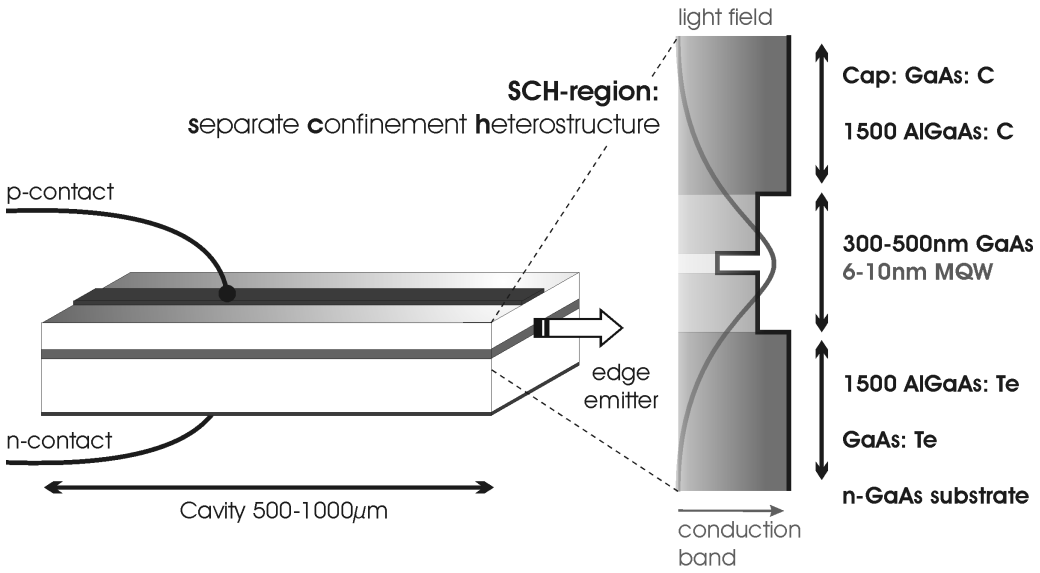

Abbildung 2.9: Schematische Zeichnung eines Kantenemitters auf der Basis von GaAs.

2.2.2 Laser

Bei der Realisierung von Halbleiterlasern gibt es gegenwärtig eine Vielzahl von Strukturen und Designs. Abhängig von der Emissionsrichtung wird in erster Linie zwischen oberflächenemittierenden und kantenemittierenden Laserstrukturen unterschieden. Zu Beginn einer Materialentwicklung und Charakterisierung bietet es sich an, eine möglichst einfache Laserstruktur zu verwenden. Die Herstellung soll keine aufwendigen Prozessierungsschritte erfordern, damit relativ einfach viele unterschiedliche Materialsysteme untersucht werden können. Es soll aber auch vermieden werden, daß ein Fehler in einer komplexen Laser-Prozessierung die Charakterisiserung des aktiven Materials verfälscht.

Im Grundaufbau eines Kantenemitters befindet sich das aktive Material in einer Doppelheterostruktur. Durch einen Leitungs- und Valenzband-Offset zwischen dem aktiven Material und den Barrieren wird der Ladungsträgereinfang begünstigt. Aufgrund des hohen Brechungsindexkonstrastes zwischen Halbleitermaterial und Luft, ist die Reflektivität von zwei Spaltkanten eines Laserbarrens ausreichend, einen Resonator zu bilden. Durch weitere Heteroschichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes unterhalb und oberhalb der aktiven Region, kann eine laterale Lichtführung des stehenden Lichtfeldes im Resonator erzielt werden. Die Einheit der aktiven Region, des Barrierenmaterials und der entsprechenden Schichten für die laterale Lichtführung wird als SCH-Struktur *(Separate Confinement Heterostructure, SCH)* des Lasers bezeichnet. In Abb. 2.9 ist der Aufbau eines Breitstreifen-Lasers auf der Basis von GaAs skizziert. Bei entsprechender Dotierung der SCH-Region kann das aktive Material über eine elektrische Injektion gepumpt werden. Die Resonatorlänge legt den longitudinalen Modenabstand im Laserbetrieb fest.

Eine Voraussetzung der Laseraktivität ist die Eigenschaft der Verstärkung ei-

nes Lichtfeldes im aktiven Material. Im vorherigen Abschnitt wurde der Gewinn $g(\hbar\omega) = -\alpha(\hbar\omega)$ als Materialeigenschaft in Gleichung 2.39 eingeführt. Notwendige Bedingung für eine Verstärkung bzw. einer negativen Absorption ist die Besetzungsinversion, die durch eine elektrische Strominjektion oder durch optische Anregung (Pumpen) erzielt werden kann. In einem Halbleiterlaser nimmt die aktive Region nur einen geringen Teil der Gesamtstruktur ein, daher ist es sinnvoll die Resonator-Verstärkung oder den modalen Gewinn zu definieren:

$$g^{modal}(\hbar\omega) = g(\hbar\omega) \cdot \Gamma \tag{2.42}$$

Γ ist der optische Einschlußfaktor *(confinement factor)* und berücksichtigt den Bruchteil des optischen Feldes $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, der sich mit dem aktiven Material im Überlapp befindet:

$$\Gamma = \frac{\int\limits_{aktive\ Region} |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \, d^3\mathbf{r}}{\int |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \, d^3\mathbf{r}}. \tag{2.43}$$

Damit das Lichtfeld im Resonator verstärkt wird, müssen sämtliche Verlustprozesse durch die Resonator-Verstärkung kompensiert werden.

Die begrenzte Reflektivität der Spiegelfacetten führt zu einer Reduzierung des Lichtfeldes. Andere Verlustprozesse α_{Cavity} treten z. B. durch Freie-Ladungsträgerabsorption in den Schichtregionen um das aktive Material auf oder durch Streuung des Lichtfeldes. Als Schwellbedingung für einen Laser gilt, daß die Intensität des Lichtfeldes nach einem Umlauf im Resonator erhalten bleibt. Mit einer Resonatorlänge L und einer Reflektivität der Lichtintensität r_1 bzw. r_2 an beiden Spiegelfacetten folgt aus dieser Bedingung:

$$r_1 r_2 \exp((g(\hbar\omega) \cdot \Gamma - \alpha_{Cavity})2L) = 1. \tag{2.44}$$

Damit ergibt sich für den modalen Gewinn:

$$g^{modal}(\hbar\omega) = g(\hbar\omega) \cdot \Gamma = \alpha_{Cavity} - \frac{1}{2L}\ln(r_1 r_2) \tag{2.45}$$

$$= \alpha_{Cavity} - \frac{1}{L}\ln(R) \qquad mit\ r_1 = r_2 = R. \tag{2.46}$$

Damit der Laserbetrieb einsetzt, muß die Resonator-Verstärkung diesen Schwellenwert schließlich überschreiten.

2.3 Verdünnt N-haltige III-V Halbleiter

Die Methode der VCA Näherung 2.1.1 (Gleichung 2.10) zur Berechnung der Bandlücke liefert für viele III-V Mischkristallsysteme befriedigende Ergebnisse. Die berechneten Werte stimmen gut mit dem Experiment überein, sofern die Kristalleigenschaften der interpolierten Endpunkte nicht zu stark variieren und der Bowingkoeffizient b_{Bowing} unterhalb von $1eV$ liegt. Diese Nährung basiert darauf, daß die

Störung durch Fremdatome nicht zu groß ist bzw. die Fluktuation des Potentials gemittelt werden kann. Eine besondere Klasse von Halbleitern zeigt jedoch eine sehr empfindliche Abhängigkeit der Bandlücke von der Zusammensetzung: Die **verdünnt N-haltigen III-V Halbleitermischkristalle**. Bereits äußerst geringe Konzentrationen an N führen zu einer beachtlichen Reduzierung der Bandlücke *(Bandgap-Bowing)*. Der Einbau von 1% N in GaAs bewirkt eine Verringerung der Energielücke um $180meV$ [37]. Ähnliche Beobachtungen einer signifikanten Bandlückenmodifikation mit dem N-Einbau von nur wenigen Prozent wurden auch in anderen $III-(V_{1-x}N_x)$ Legierungen gemacht. Eine Anpassung von b_{Bowing} in der VCA Methode für Ga(NAs) würde zu einem Wert von $b_{Bowing} = 18 - 20eV$ führen und eine negative Bandlücke (metallische Eigenschaften) für den größten Kompositionsbereich vorhersagen ($10-86\%$ N). Da bereits geringe N-Konzentrationen einen so starken Einfluß auf die Bandstruktur haben, ist für einen verdünnt N-haltigen Mischkristall die VCA Näherung nicht länger gerechtfertigt. Das N-Atom ist im Vergleich zu den Atomen der fundamentalen III-V Matrix sehr klein, besitzt eine viel größere Elektronegativität und die III-N-Bindung ist viel kürzer. Diese großen Differenzen in den Eigenschaften führen zu sehr starken Störungen der III-V Matrix.

N wird als isoelektronische Störstelle eingebaut. Abhängig von dem Unterschied in der Elektronegativität liegt eine isoelektronische Störstelle für kleine Differenzen weit im Leitungsband (z. B. P in GaAs) und für große Differenzen in der Nähe der Leitungsbandkante. Entsprechend erzeugt N in GaAs eine Störstelle oberhalb und in GaP unterhalb der Bandkante [38]. Für Dotierkonzentrationen im zuletzt genannten Fall, erhält der lokalisierte Zustand seine Identität aufrecht und kann als diskretes Niveau beobachtet werden. Da in GaAs:N die lokalisierten Störstellen resonant im Leitungsband liegen, können die Niveaus erst durch hydrostatische Druckexperimente kenntlich gemacht werden, wenn das Leitungsband über die energetische Lage der N-Niveaus herausgeschoben wird. Nimmt die Konzentration zu, kommt es aufgrund der starken Hybridisierung zu einer drastischen Modifikation der elektronischen Struktur an der Leitungsbandkante. Shan *et al* [39] entwickelten einen einfachen, analytisch lösbaren Ausdruck für die Parametrisierung der elektronischen und optischen Eigenschaften von $III-(V_{1-x}N_x)$ Legierungen, das **Band-Abstoßungs-Modell** *(Band-Anticrossing-Model, BAC)*. Hierbei wird die Bandstrukturmodifikation durch eine Wechselwirkung in einem Zwei-Niveau-System beschrieben. Die ausgedehnten Zustände des Leitungsbandes wechselwirken mit den Zuständen der stark lokalisierten N-Atome und bilden zwei neue Bänder $E_{\pm}(k)$ aus. Die Lösung des Eigenwertproblems der 2×2 Determinante

$$\begin{vmatrix} E_N - E(k) & C_{NC} \\ C_{NC} & E_C(k) - E(k) \end{vmatrix} \tag{2.47}$$

beschreibt die Wechselwirkung zwischen den beiden Bändern. $E_C(k)$ ist die Energiedispersion der Leitungsbandkante, E_N das Energieniveau der N-Zustände und C_{NC} der Kopplungsparameter. Für die zwei neu formierten Bänder ergibt sich:

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2}\left[(E_C(k) + E_N) \pm \sqrt{(E_C(k) - E_N)^2 + 4C_{NC}^2}\right]. \tag{2.48}$$

Die Existenz dieser beiden Bänder konnte experimentell mittels modulierter Photoreflektion (PR) nachgewiesen werden. Der Wechselwirkungsparameter $C_{NC}(x)$ in Gleichung 2.48 ist von der N-Konzentration x abhängig, ebenso das Leitungsband $E_C(x)$ und die energetische Lage des N-Bandes $E_N(x)$:

$$E_N(x) = E_{N0} - \gamma x \qquad E_C(x) = E_{C0} + \alpha x \qquad C_{NC} = \beta\sqrt{x} \tag{2.49}$$

mit $E_{N0} = 1.67eV$ und $E_{C0} = 1.42eV$ für Ga(NAs). Kennzeichnend für das BAC-Modell ist, daß die Verschiebung des $E_+(x)$ zu höheren Energien im gleichen Ausmaß geschieht wie die Verschiebung des $E_-(x)$ zu niedrigeren Energiewerten. Die Parameter α, β und γ können durch die Anpassung des BAC-Modells an experimentelle Daten bestimmt werden. In [34] werden folgende Werte für Ga(NAs) ermittelt: $\alpha = 3.5eV$, $\beta = 2.3eV$ und $\gamma = 0.0eV$. sp^3s^*-Tight-binding Bandsturkturberechnungen von Lindsay *et al* [40] führen zu einer guten Bestätigung des BAC-Modell und auch die Parameter α, β und γ konnten in vergleichbarer Größenordung vorhergesagt werden. (Der Parameter β wird im folgenden auch mit V_{NC} bezeichnet). In Rechnungen nach der $k \cdot p$ Methode muß der konventionelle 8-Band-Hamiltonian um zwei spinentartete N-induzierte Bänder erweitert werden, um die entsprechende Kopplung zu berücksichtigen [34, 41]. Die Wechselwirkung zwischen den ausgedehnten Leitungsbandzuständen und den stark lokalisierten N-Störstellen kann auch im Rahmen des Anderson-Modells für mehrfach verdünnte Verunreinigungen *(many-impurity Anderson model)* beschrieben werden [42, 4]. Das Anderson-Modell führt ebenfalls zu einem Zwei-Niveau-Eigenwertproblem, ähnlich dem des BAC-Modells, nur tritt nun ein zusätzlicher Term auf, der eine Energie-Unschärfe aufgrund der Hybridisierung des lokalisierten N-Zustandes mit dem Kontinuum der Bandzustände einbezieht. Ein sehr interessanter Einfluß des BAC wird in der Zustandsdichte deutlich. Aus den Berechnungen nach Anderson folgt für den Mischkristall Ga(NAs) eine starke Modifikation des wurzelförmigen Verlaufs der Zustandsdichte, siehe Abb. 2.10. Mit zunehmender N-Konzentration steigt die Zustandsdichte oberhalb des $E_-(k)$ Bandes signifikant an, während sich am $E_+(k)$-Niveau ein Minimum abzeichnet. Diese Vorhersage konnte auch in experimentellen Absorptionsmessungen bestätigt werden [4].

Die bisher diskutierten **isomorphen** Modelle beschreiben nur verdünnt N-haltige Mischkristalle. Starke Wechselwirkungen zwischen einzelnen isolierten N-Atomen wurden vernachlässigt und die Bildung von N-Anhäufungen aufgrund der statistischen Unordnung wurde ausgeschlossen. In Photolumineszenzexperimenten konnten jedoch die elektronischen Zustände von N^x-Ansammlungen infolge der statistischen Legierungsfluktuationen nachgewiesen werden. In dieser Arbeit wird nachfolgend von N^x-Anhäufungen bzw. -Ansammlungen gesprochen, um eine lokale Anordnung von mehreren (x) N-Atomen zu beschreiben, die aufgrund der statischen Legierungsunordnung entsteht. Es wird entsprechend nicht vorausgesetzt, daß die N^x-Ansammlung über die Legierungsfluktuation hinausgeht. Die gute Übereinstimmung dieser isomorphen Modelle mit den experimentellen Daten legt jedoch die Vermutung nahe, daß die Einflüsse von N-Anhäufungen nicht ausreicht bzw. deren Wechselwirkung nicht bedeutend genug ist, um den Einfluß der isolierten N-Atome auf die Bandstruktur zu überlagern.

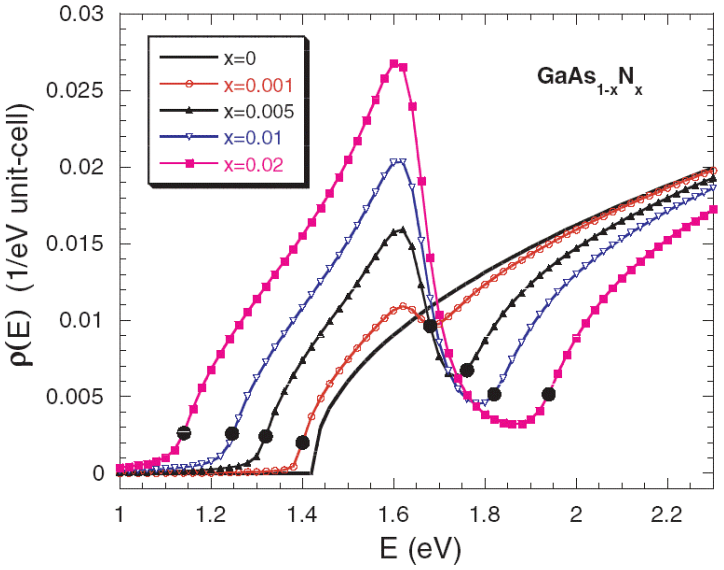

Abbildung 2.10: Zustandsdichte von $Ga(N_xAs_{1-x})$ für unterschiedlich N-Konzentrationen. Die schwarzen Punkte markieren die energetische Position von der jeweiligen E_- und E_+ -Bandkante [4].

Ein ganz anderer Beschreibungsansatz versucht diese N-Konzentrationsfluktuationen und verschiedene N-N-Paar-Konfigurationen neben den isolierten N-Atomen mit einzubeziehen [43]. Dieses **polymorphe** Modell basiert auf der empirischen Pseudopotential-Methode. Die Aufhebung der Symmetrie durch den Einbau von N führt zu einer Aufspaltung der entarteten Bänder. Das vierfach entartete Band am L-Punkt zerfällt in $a_1(L_{1c})+t_2(L_{1c})$-Zustände, am X-Punkt entstehen $a_1(X_{1c})+e(X_{1c})$- und $t_2(X_{3c})$-Zustände, während der Γ-Punkt auch weiterhin als $a_1(\Gamma_{1c})$-Band vorliegt[3]. Die Mischung der $a_1(L_{1c}, X_{1c}, \Gamma_{1c})$-Zustände untereinander, als auch mit den lokalisierten N-Zuständen $a_1(N)$, führt schließlich zu dem starken Bandgap-Bowing. Im Gegensatz zum Zwei-Niveau-Modell werden jetzt Anteile aus verschiedenen Symmetriepunkten in der Brillouion-Zone berücksichtigt, deren Mischungsbeiträge wiederum von der N-Konzentration abhängen. In aufwendigen Superzell-Rechnungen können neben isolierten N-Atomen unterschiedliche N-N-Paar-Konfigurationen untersucht werden und gezielt Anordnungen von mehreren N-Atomen zusammengesetzt werden. Abhängig von der N-Konzentration im Mischkristall treten diese N-Anhäufungen als zusätzliche, stark lokalisierte Zustände energetisch neben der Leitungsbandkante auf, oder sie führen bei energetisch resonanter Lage mit dem Leitungsband zu einer ausgeprägten Fluktuation der Leitungsbandkante. Mittels dieses Modells von Kent *et al* [43] kann die starke Reduzierung der Bandlücke, die Druckabhängigkeit und die Änderung der effektiven Masse in $III-(V_{1-x}N_x)$ Mischkristallen ähnlich gut interpretiert werden, wie es das einfache BAC-Modell gestat-

[3]Die (a, e, t) - Bezeichnungen stammen aus der Gruppentheorie und kennzeichnen die irreduziblen Darstellungen in der Molekül-Notation.

tet. Darüber hinaus bietet sich nun die Möglichkeit, die Stokes-Verschiebung zwischen Emission und Absorption, die Blau-Verschiebung der Emissionswellenlänge mit steigender Temperatur bei tiefen Temperturen *(S-Shape)*, sowie Lokalisierungseffekte von Exzitonen bzw. Elektronen und Löchern zu beschreiben. In der Literatur werden die unterschiedlichen Ansätze kontrovers diskutiert und Vor- und Nachteile abgewogen. Weitere experimentelle Untersuchungsergebnisse können schließlich die einzelnen Modelle verifizieren.

Die bekannteste Gruppe unter den $III-(V_{1-x}N_x)$ Mischkristallen sind die GaAs basierenden III-(NAs) Halbleiter, welche im nächsten Abschnitt detaillierter vorgestellt werden. Das GaP basierende Materialsystem Ga(NP) wird im Ergebnisteil ausführlich behandelt. Weitere verdünnt stickstoffhaltige Halbleitermischkristalle sind $In(P_{1-x}N_x)$ [44], $Ga(Sb_yAs_{1-x-y}N_x)$ [45], $In(As_{1-x}N_x)$ und $In(Sb_{1-x}N_x)$ [46]. Auch in den II-VI Halbleitermischkristallen wurde die oben beschriebene Bandsturkturmodifikation durch den Einbau von geringen Mengen an Sauerstoff beobachtet. Wiederum führt die große Differenz der Elektronegativität zwischen dem O-Atom und der II-VI Matrix zu einer ausgeprägten Störung des Potentials. Deutliche Band-Abstoßungs-Effekte wurden z. B. in $(Cd_{1-y}Mn_y)(O_xTe_{1-x})$ [47] und $Zn(O_xSe_{1-x})$ [48] entdeckt.

2.3.1 GaAs basierende III-(NAs) Mischkristalle

Das Interesse an GaAs basierenden III-(NAs) Halbleitersystemen hat in den letzten Jahren sehr zugenommen. Die starke Rotverschiebung der Emissionswellenlänge durch den Einbau von N in GaAs, (GaIn)As, als auch (GaIn)(SbAs), ermöglicht die Abscheidung eines aktiven Materialsystems für den langwelligen Emissionsbereich auf GaAs-Substrat [49]. Der Vorteil gegenüber herkömmlichen III-V Materialsystemen auf InP-Substrat liegt einerseits in dem hohen Leitungsband-Offset, also dem besseren Ladungsträgereinschluß. Andererseits kann der hohe Berechungsindexkontrast in GaAs/AlAs-DBRs *(Distributed Bragg Reflector, DBR)* auf GaAs-Substrat ausgenutzt werden, um effiziente oberflächenemittierende (GaIn)(N(Sb)As) Laserstrukturen *(Vertical Cavity Surface Emitting Laser, VCSEL)* für die Telekommunikationswellenlängen 1.3μm und 1.55μm herzustellen [50, 51]. Ein weiterer positiver Effekt des N-Einbaus ist die Reduzierung der Gitterkonstante. So kann z. B. (GaIn)(NAs) mit einer Energielücke von $1eV$ gitterangepaßt auf GaAs-Substrat abgeschieden werden. Dies ist besonders interessant für Vielfach-Übergang-Solarzellen *(Multi-junction solar cells)*. Mit einer zusätzlichen (GaIn)(NAs) Volumenschicht bei $1eV$ wird der Wirkungsgrad der Solarzelle entscheidend erhöht, weil das Sonnenspektrum vollständiger ausgeschöpft werden kann [52]. Es gibt noch weitere Anwendungsbereiche für GaAs basierende III-(NAs) Mischkristalle, wobei Ga(NAs) eine unbedeutende Rolle einnimmt.

Es wurden bereits einige kennzeichnende Effekte auf den Einbau von N zurückgeführt, wie z. B. die Aufspaltung der Bandstruktur in ein $E_-(k)$- bzw. $E_+(k)$-Niveau. Außerdem wurde in diesem Zusammenhang die Stokes-Verschiebung und der S-Shape erwähnt. Die Zunahme der effektiven Elektronenmasse, die Reduzierung der Druckabhängigkeit der Bandlücke, die starke Verbreiterung der Lumines-

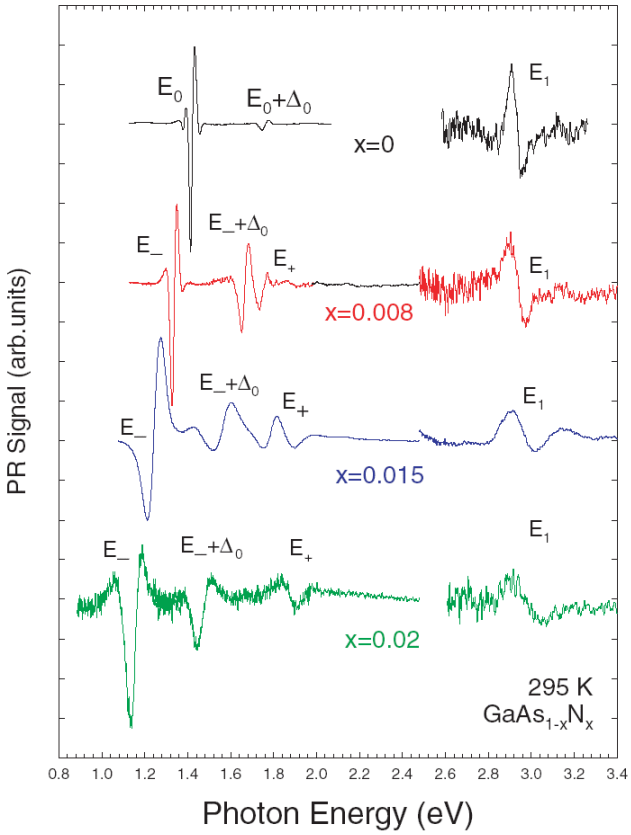

Abbildung 2.11: Photomodulierte Reflexionsspektren von unterschiedlichen $Ga(N_xAs_{1-x})$ Proben [4].

zenzlinie, sowie eine asymmetrische PL-Signalform sind ebenfalls charakteristisch für diese N-haltigen Mischkristalle. In Abb. 2.11 sind mehrere photomodulierte Reflexionsspektren (PR) von unterschiedlichen $Ga(N_xAs_{1-x})$ Proben abgebildet [4]. Verschiedene Bandübergänge werden jeweils durch einen ableitungsähnlichen Funktionsverlauf deutlich. Mit steigender N-Konzentration verschiebt sich das $E_-(0)$-Niveau zu niedrigeren und das $E_+(0)$-Niveau zu höheren Energien. Desweiteren zeichnet sich in Abb. 2.11 der Übergang zum abgespaltenen Valenzband Δ_0^{SB} ab und wird mit $E_-(0) + \Delta_0$ gekennzeichnet. Die relative Lage von $E_-(0) + \Delta_0$ zu $E_-(0)$ variiert allerdings nicht mit der N-Konzentration. Dies deutet darauf hin, daß die N-Zustände primär mit den Leitungsbändern wechselwirken und die energetische Lage der Valenzbänder in erster Näherung unbeeinflußt bleibt. Bei einer Energie von ungefähr $3eV$ liegt der direkte Übergang $E_1(\Lambda_{4v,5v} - \Lambda_{6c})$ nahe am L-Punkt in der Brillouion-Zone. Das PR-Signal ist zwar schwächer, dennoch fällt auf, daß die energetische Position der unterschiedlichen Proben nahezu unverändert ist. Demzufolge findet keine signifikante Wechselwirkung zwischen den N-Zuständen und dem Leitungsband am L-Punkt statt. Weitere Experimente wurden am Materialsystem $(Al_yGa_{1-y})(N_xAs_{1-x})$ durchgeführt, um die Wechselwirkung zwischen dem

Leitungsband und den N-Zuständen am X-Punkt zu untersuchen [5]. An Proben unterschiedlicher Al-Konzentration wurde jeweils die energetische Lage von $E_-(0)$ und $E_+(0)$ bestimmt, siehe Abb. 2.12. Mit steigendem Al-Gehalt im (AlGa)As Mischkristall ändert sich die relative energetische Lage des Γ-Punktes, X-Punktes und des N-Bandes. Bei einer Al-Konzentration von über 45% befindet sich schließlich das Leitungsband am X-Punkt energetisch unterhalb der Bandkante am Γ-Punkt. Damit hat ein Übergang von einem direkten zu einem indirekten Halbleiter stattgefunden. Die energetische Verschiebung der $E_\pm(k)$-Niveaus mit der Al-Konzentration folgt der Kompositionsabhängigkeit der Γ-Zustände auch in dem Zusammensetzungsbereich des indirekten (AlGa)As Halbleiters. Dies verdeutlicht, daß sogar in der indirek-

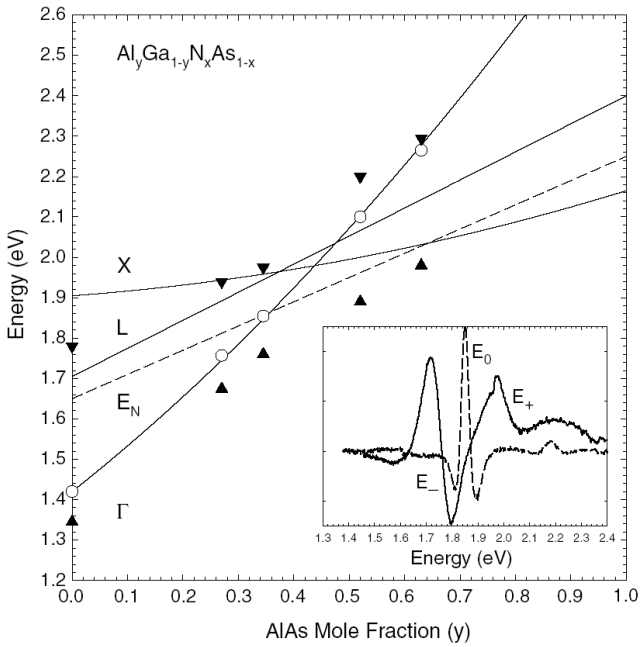

Abbildung 2.12: Mittels PR-Messungen an (AlGa)(NAs) Mischkristalle wurde die energetische Lage der $E_\pm(k)$-Zustände bestimmt, siehe ausgefüllte Datenpunkte. Offene Datenpunkte stehen für den E_0 Übergang am Γ-Punkt in (AlGa)As Proben ohne N. Die Linien deuten den kompositionsabhängigen Verlauf der Γ-, X-, L-Bandkanten sowie der N-Störstellen an. Das eingesetzte Diagramm zeigt das PR-Signal einer $(Al_{0.35}Ga_{0.65})As$ Proben mit und ohne N [5].

ten III-V Halbleitermatrix (AlGa)As (mit bis zu 63% Al) die Kopplungsbeiträge aus dem Γ-Punkt die elektronischen Eigenschaften der $E_\pm(k)$-Bänder bestimmen. Liegt das N-Band oberhalb der Leitungsbandkante am X-Punkt, gewinnt schließlich die Wechselwirkung mit den Zuständen am X-Punkt an Bedeutung. Diese Untersuchungsergebnisse unterstützen das BAC-Modell insofern, daß es ausreichend scheint, nur die Wechselwirkung zwischen zwei Niveaus am Γ-Punkt zu berücksichtigen, während die Beschreibung nach Kent *et al* von Mischungsbeiträgen aus mindesten vier Bändern ausgeht $a_1(L_{1c}, X_{1c}, \Gamma_{1c}, N)$. Das Abwägen von möglichen Mischungsbeiträgen aus dem X-Punkt wird auch im Ergebnisteil eine wichtige Rolle einnehmen.

Die epitaktische Herstellung der verdünnt N-haltigen III-V Halbleiter unterliegt besonders der metastabilen Eigenschaft dieser Klasse von Mischkristallen. Aufgrund der großen Mischungslücke von N in GaAs ist es notwendig den Kristall unter extremen Nichtgleichgewichtsbedingungen abzuscheiden, siehe auch Abschnitt 3.1. Diese Wachstumskonditionen können mittels der metallorganischen Gasphasenepitaxie *(metal organic vapour phase epitaxy, MOVPE)* oder der Molekularstrahlepitaxie *(molecular beam epitaxy, MBE)* realisiert werden. Bei dem Versuch den N-Anteil in (Ga(In))(NAs) zu erhöhen, zeigt sich, daß es eine kritische N-Konzentration gibt. Wird dieser kritische Wert überschritten, vollzieht der Kristall einen morphologischen Phasenübergang [53, 54] und die Abscheidung von Schichten mit hinreichend guter Kristallqualität ist nicht mehr möglich. Die kritische N-Konzentration hängt von der In-Konzentration ab und natürlich in einem bestimmten Rahmen von den gewählten Wachstumsbedingungen. Dementsprechend werden in der Literatur unterschiedliche maximal erreichte N-Gehalte angegeben. Für hohe In-Gehalte von über 30% zeichnet sich mit 5% N jedoch in vielen Arbeitsgruppen eine kritische Grenze ab. Dies ist insofern unerwartet, da ein Anstieg der N-Konzentration die Gitterfehlanpassung der (GaIn)(NAs) Schicht in Bezug auf das Substrat reduziert und somit der weitere Einbau von N attraktiv für den Mischkristall sein sollte. Die Metastabilität begrenzt die Abscheidung von (Ga(In))(NAs) auf ein Kompositionsfenster, welches besonders klein wird für hohe In-Konzentrationen. In dem ternären Mischkristall Ga(NAs) wurden höhere N-Konzentrationen erzielt. So berichtet z. B. Bi *et al* [10] von Ga(NAs) Volumenschichten ohne jegliche Phasenseperation von bis zu 14.8% N. Der morphologische Phasenübergang in (GaIn)(NAs) tritt nicht nur oberhalb des kritischen N-Gehaltes auf, sondern kann auch bei Wachstumsunterbrechungen auf (GaIn)(NAs) Schichten beobachtet werden. Eine systematische Beschreibung der Strukturentwicklung von inneren (GaIn)(NAs) Grenzflächen bei einer Wachstumsunterbrechung befindet sich in [55].

Zusätzliche Ausheizschritte (*Annealing*) nach dem epitaktischen Wachstum einer Halbleiterschicht können die Lumineszenzeffizienz maßgeblich steigern, da Kristalldefekte zu einem gewissen Teil ausgeheilt werden. Bei dem quaternären Materialsystem (GaIn)(NAs) wurde zusätzlich eine Blau-Verschiebung der Emissionswellenlänge beobachtet [53]. Die maximale Verschiebung hängt von den Ausheizbedingungen und von der Komposition des quaternären Mischkristalls ab. Die Ursache dieser experimentellen Beobachtung wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Sofern die Ausdiffusion von N und In aus der Halbleiterschicht mittels struktureller Charakterisierung ausgeschlossen werden kann, liegt ein Erklärungsansatz in der Änderung der Nächste-Nachbarschaften-Konfiguration des N-Atoms [56]. Während des Wachstums wird das N-Atom vorzugsweise in einer Ga-reichen Nachbarschaft eingebaut, da an der Oberfläche der Einfluß der stärkeren Bindungsenergie zwischen N-Ga gegenüber N-In überwiegt. Im (GaIn)(NAs) Kristall ist die Verzerrungsenergie eines N-Atoms in einer Ga-reichen Umgebung dagegen wesentlich höher als in einer In-reichen Umgebung. Die extremen Nichtgleichgewichtsbedingungen des epitaktischen Wachstums verhindern, daß der Kristall eine thermodynamisch günstigere Konfiguration einnehmen kann. Durch einen zusätzlichen Ausheizschritt, der in der Regel bei höheren Temperaturen im Vergleich zur Wachstumstemperatur stattfindet, wird

dem Kristall Energie zugeführt, so daß die N-Atome über As-Leerstellen von einer Ga-reichen Umgebung in eine energetisch günstigere In-reiche Nachbarschaft wechseln können. Die treibende Kraft für diesen N-Platzwechsel wird schließlich durch den konkurrierenden Beitrag der Bindungsenergie und der Verspannungsenergie zur Gesamtenergie der Nachbarschaften-Konfiguration bestimmt. sp^3s^*-Tight-Binding-Bandstrukturberechnungen in Klar *et al* [56] bestätigen, daß die energetische Lage des Leitungsbandes von einer Änderung der Nächste-Nachbarschaften-Konfiguration abhängt. In Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung nimmt die Bandlücke zu, wenn das N-Atom in eine In-reiche Umgebung wechselt.

2.3.2 Unordnungseffekte durch Lokalisationen

In üblichen Bandstrukturberechnungen wird der reale Halbleiterkristall durch die Betrachtung eines perfekt periodischen Kristallgitters angenähert. Viele Eigenschaften können trotz dieser starken Vereinfachung sehr gut beschrieben werden. Legierungsunordnungen und Auswirkungen fluktuierender innerer Grenzflächen in QW-Strukturen werden durch explizite Parameter berücksichtigt. In Mischkristallen aus mehreren Komponenten gewinnt die Legierungsunordnung an Einfluß. Besonders in der Klasse der N-haltigen III-V Halbleiter nimmt die Linienbreite der Lumineszenz mit der N-Konzentration stark zu und das Lumineszenzsignal fällt zu niedrigeren Energien deutlich flacher ab (asymmetrische Signalform), was darauf hindeutet, daß strahlende Rekombinationsprozesse über energetisch unterschiedliche Lokalisationen stattfinden. Da diese Modifikation der optischen Eigenschaften in verdünnt N-haltigen Mischkristallen so ausgeprägt ist, soll eine weitere Methode vorgestellt werden, die eine Beschreibung von optischen Eigenschaften ermöglicht, jedoch die herkömmliche Bandstruktur nicht mit einbezieht.

Um die Kristallqualität und Unordnung des Halbleitermischkristalls und der Grenzflächen in QW-Strukturen zu quantifizieren, können charakteristische Lumineszenzeigenschaften auch durch Relaxationsprozesse von lokalisierten Ladungsträgern beschrieben werden. Hierbei findet die strahlende Rekombination angeregter Ladungsträger nicht mehr an der Bandkante im Sinne des üblichen Bändermodells statt, sondern die Ladungsträger relaxieren in eine definierte energetische und räumliche Verteilung von Lokalisationen, bevor sie strahlend rekombinieren. Abhängig vom Ladungsträgerrekombinationsprozeß wird die Relaxation von Exzitonen betrachtet oder die Relaxation von Elektronen und Löchern in den jeweiligen Zustandsdichten parametrisiert.

In Baranovskii *et al* [57] findet sich eine detaillierte theoretische Beschreibung der Lumineszenz von lokalisierten Exzitonen im Rahmen eines Hopping(Transfer)-Modells. Mittels kinetischer Monte Carlo Simulationen wird die temperaturabhängige exzitonische Lumineszenz in QW-Strukturen berechnet und kennzeichnende Merkmale einer gaussförmigen Zustandsdichte

$$g_{Gauss}(E) = \sqrt{\frac{N_{loc}^2}{2\pi E_0^2}} \exp(-\frac{E^2}{2E_0^2}) \tag{2.50}$$

oder einer exponentiellen Zustandsdichte

$$g_{Exp}(E) = \frac{N_{loc}}{E_0} \exp(\frac{E}{E_0}) \tag{2.51}$$

von lokalisierten Energiezuständen verglichen. N_{loc} ist hierbei die Konzentration an lokalisierten Zuständen und E_0 die spezifische Skalierungsgröße der Verteilung. In dem theoretischen Modell stehen neben E_0 verschiedene Parameter zu Verfügung, welche zu dimensionslosen Größen zusammengefaßt werden können und das Relaxations- und Rekombinationsverhalten der Exzitonen beschreiben: $N_{loc} \cdot \alpha^2$, α ist die Zerfallslänge der Exzitonen-Massenmittelpunkt-Wellenfunktion; $\nu_0 \cdot \tau_0$, ν_0 ist die Wahrscheinlichkeit für einen Hopping(Transfer)-Versuch und τ_0^{-1} die Rekombinationsrate der Exzitonen.

Damit die Unordnung in einem realen Halbleitermischkristall quantifiziert werden kann, gilt es, charakteristische Merkmale der temperaturabhängigen Lumineszenz zu bestimmen, welche sensitiv gegenüber der Skalierungsgröße E_0 sind, aber nicht (oder nur geringfügig) von anderen Parametern abhängen. In [58, 59] werden experimentelle Daten des verdünnt N-haltigen Materialsystems (Ga(In))(NAs) auf der Basis einer expontenieller Zustandsdichte angepaßt. Die Auswertung mehrerer bestimmter Merkmale, welche primär von E_0 abhängen, ergeben übereinstimmende Werte für E_0 in der Größenordnung von einigen Millielektronenvolt. Im Ergebnisteil 4.3.3 soll an experimentellen Daten zum GaP basierenden Materialsystem diese Parametrisierung angewendet werden. Weitere Informationen zu dem Relaxationsmodell finden sich in den entsprechenden Veröffentlichungen [57, 58, 59].

Kapitel 3

Herstellung und Charakterisierung

Der experimentelle Schwerpunkt dieser Arbeit lag sowohl in der epitaktischen Herstellung der Mischkristalle als auch in der strukturellen und optischen Charakterisierung der Proben. Dem zentralen Materiallabor des WZMW stehen zwei kommerzielle MOVPE-Anlagen *(metal organic vapour phase epitaxy, MOVPE)* zur Verfügung, entsprechend werden die Grundzüge der metallorganischen Gasphasenepitaxie in diesem Kapitel vorgestellt. Für die strukturelle Charakterisierung wurden Röntgenbeugung, Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie angewandt. Ein Spektroskopie-Labor ermöglichte die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Materialsysteme. Die jeweilige Funktionsweise der Charakterisierungsmethoden und die experimentelle Ausstattung sollen ebenfalls erläutert werden.

3.1 Probenherstellung

Die Dimension von Kristallstrukturen in der heutigen Halbleitertechnologie erfordert die exakte Kontrolle der Zusammensetzung und Schichtdicke im Ångström-Bereich. Die Grenzflächenmorphologie gewinnt mit zunehmender Reduzierung der Schichtdicke Einfluß auf die optischen und elektronischen Eigenschaften der Bauelemente. Kristallzuchtverfahren, wie die metallorganischen Gasphasenepitaxie und die Molekularstrahlepitaxie *(molecular beam epitaxy, MBE),* ermöglichen ein kontrolliertes Dickenwachstum bis auf wenige Nanometer und die Realisierung von extrem homogenen und abrupten Grenzflächen. Die Kristallabscheidung verläuft fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht und kann nur näherungsweise mit den Gesetzen der Thermodynamik beschrieben werden. Aufgrund dieses Nichtgleichgewichtprozesses können jedoch metastabile Materialsysteme hergestellt werden.

Die Stabilität eines Systems wird durch die freie Enthalpie beschrieben. Die freie Enthalpie oder auch Gibbs'sche freie Energie G eines Systems ist eine Linearkombination aus innerer Energie U, Entropie S und der mechanischen Arbeit. Im einfachsten Fall eines homogenen flüssigen oder gasförmigen Stoffes handelt es sich um Volumenarbeit mit PV, hierbei ist P der Druck und V das Volumen. Für einen Festkörper ist die Beschreibung der mechanischen Arbeit komplizierter. Es folgt für

die freie Enthalpie:

$$G = U - TS + PV.$$

Ein System ist stabil, wenn die freie Enthalpie das Minimum erreicht hat. In einem metastabilen Mischkristall kann durch Phasenseparation die freie Enthalpie minimiert werden, dieser Vorgang erfordert jedoch eine gewisse Aktivierungsenergie. Durch das Kristallwachstum im extremen Nichtgleichgewicht kann eine Phasenseparation unterbunden werden und metastabile Materialsysteme wie z.B. verdünnt N-haltige III-V Halbleitermischkristalle können abgeschieden werden.

3.1.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die Halbleiterstrukturen wurden mit einer MOVPE-Anlage (Typ: AIX200) der Firma Aixtron hergestellt. In der MOVPE liegen die Ausgangssubstanzen *(Precursoren)* als metallorganische Verbindungen vor. Diese Precursoren werden mit einem inerten Trägergas zum beheizten Substrat transportiert, wo das Kristallwachstum unter einer Gasphase stattfindet. Abb. 3.1 zeigt eine schematische Darstellung einer MOVPE-Anlage. Der Aufbau kann in drei Bereiche eingeteilt werden: Das Gasmisch-Kabinett, der Reaktorbereich und die Abgasaufbereitung. Die Ausgangssubstanzen befinden sich in Edelstahlgefäßen, sogenannten Bubblern, die im Gasmisch-Kabinett an ein Gasleitungssystem angeschlossen sind. Das Gasleitungssystem wird mit dem Trägergas Wasserstoff H_2 oder dem Spülgas Stickstoff N_2 versorgt. Über Massenflußregler und Schaltventile wird der Gasstrom eingestellt. Strömt das Trägergas durch

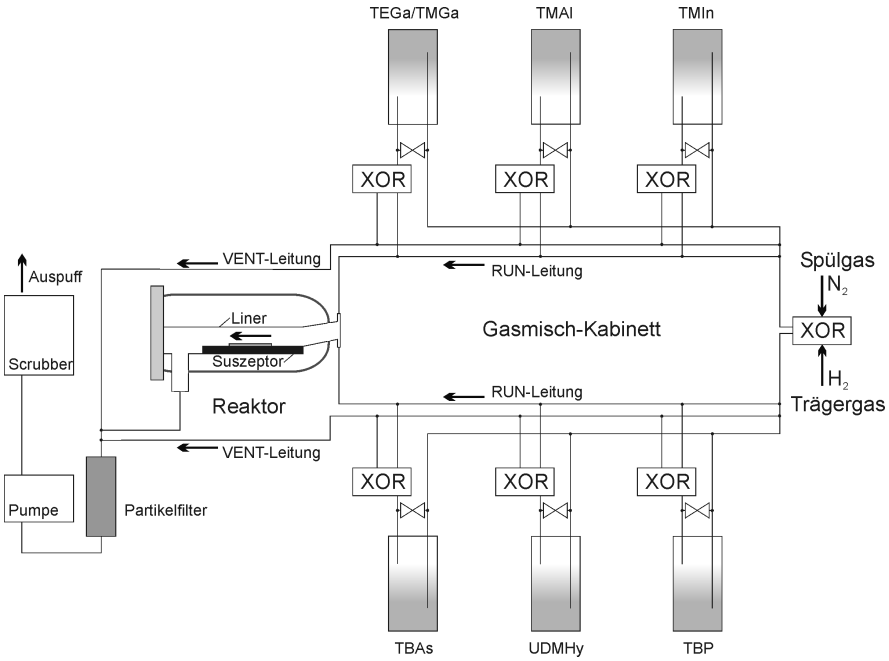

Abbildung 3.1: Vereinfachtes Schema der MOVPE-Anlage.

die jeweiligen Bubbler, wird es mit der entsprechenden metallorganischen Verbindung gesättigt. Von den Bubblern ausgehend kann das angereicherte Trägergas durch

den Reaktor fließen, in dem die Kristallabscheidung auf dem Substrat stattfindet. Hinter dem Reaktor passiert der Gasfluß einen Partikelfilter und einen Abgasreiniger *(Scrubber)*, damit rückständige Substanzen und toxische Restgase gebunden werden und das Abgas nach Außen abgegeben werden kann. Der Reaktorraum wird durch ein rechteckförmiges Quarzgehäuse *(Liner)* begrenzt, der so geformt ist, daß der Gasstrom laminar durch den Reaktor verläuft. Im Liner befindet sich das Substrat auf einem Graphitteller, der drehbar in einem Graphitblock gelagert ist. Die Drehung des Substrates während des Wachstums gewährleistet eine lateral höhere Schichtdickenhomogenität. Der Graphitblock, mit einer dahinter angebrachten Abströmplatte, wird in der Gesamtheit als Suszeptor bezeichnet. Mit einer IR-Heizung können im Reaktorbereich unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden. Um den Druck im Liner einzustellen, schließt sich dem Reaktor noch ein Pumpensystem an. Die Reaktordrücke bei der MOVPE liegen zwischen $10 - 1000hPa$. Die Regelung und Steuerung der Epitaxieanlage (Reaktortemperatur und -druck, Quellendrücke in den Bubblern, Gasflüsse, Schaltvorgänge und -zeiten usw.) erfolgt über eine computergestützte, elektronische Kontrolleinheit. Mit einer Software werden für die einzelnen Schichtstrukturen Programme geschieben, die die Einstellungen der Wachstumsparameter und die zeitliche Abfolge festlegen.

Das Kristallwachstum in der MOVPE ist ein sehr komplexer Prozess, der verschiedenen chemischen Reaktionen und Diffusionsvorgängen unterliegt. Die treibende Kraft des Wachstums ist die große Differenz des chemischen Potentials der Reaktanden in der Gasphase und der Atome im Festkörper. Das chemische Potential μ ist die partielle Ableitung der freien Enthalpie G nach der Teilchenzahl n:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}.$$

Befinden sich z. B. zwei Phasen α und β im Gleichgewicht, so sind die entsprechenden chemischen Potentiale gleich mit $\mu_\alpha = \mu_\beta$, während eine Differenz den Übergang der Teilchen von einer Phase in die andere bewirkt. Dementsprechend führt der Gradient im chemischen Potential zur Materialabscheidung. Abb. 3.2 soll die wesentlichen Schritte des Kristallwachstums zusammenfassen: Mit dem Trägergas werden die Gruppe-III und -V-Precursoren in den Reaktorraum transportiert, in dem sich mit der Durchmischung der Ausgangsverbindungen ein Grenzbereich über den Suszeptor stabilisiert. In diesem Grenzbereich wird durch Temperatur- und Konzentrationsgradienten sowie Gasphasenreaktionen und Oberflächendiffusion das Kristallwachstum bestimmt. Der Konzentrationsgradient bedingt einen Massentransport der Precursoren aus der Gasphase zur Substratoberfläche. Mit steigenden Temperaturen beginnt die Zerlegung der Moleküle, wobei sich die organischen Nebengruppen abspalten. Die teilweise oder vollständig zerlegten Ausgangssubstanzen werden an der Kristalloberfläche adsorbiert und diffundieren so lange, bis sie durch eine chemische Reaktion in den Kristall eingebaut werden oder von der Oberfläche wieder desorbieren. Im idealen Fall lösen sich beim Einbau restliche organische Gruppen und desorbieren in den Gasraum. Ist diese Abspaltung unvollständig, werden unerwünschte organische Molekülreste in den Kristall eingebaut. Aufgrund der inkongruenten Verdampfung der meisten III-V Halbleiter unter den üblichen Wachtumskonditionen ist ein Über-

schuß von Gruppe-V-Atomen auf der Oberfläche üblich. Die Wachstumsrate wird demgemäß durch das Angebot an Gruppe-III-Atomen bestimmt.

Der genaue Wachstumsprozeß und die Mikrostruktur der Kristalloberfläche sind abhängig von der Halbleiterkomposition, den Nukleationsprozessen an der Oberfläche und der Oberflächendiffusion. Diese Faktoren werden wiederum durch die Substrattemperatur, den Reaktordruck und die Gasphasenkomposition beeinflußt. Eine vollständige Beschreibung des epitaktischen Wachstums ist immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung. Eine sehr ausführliches Lehrbuch zur MOVPE ist [60].

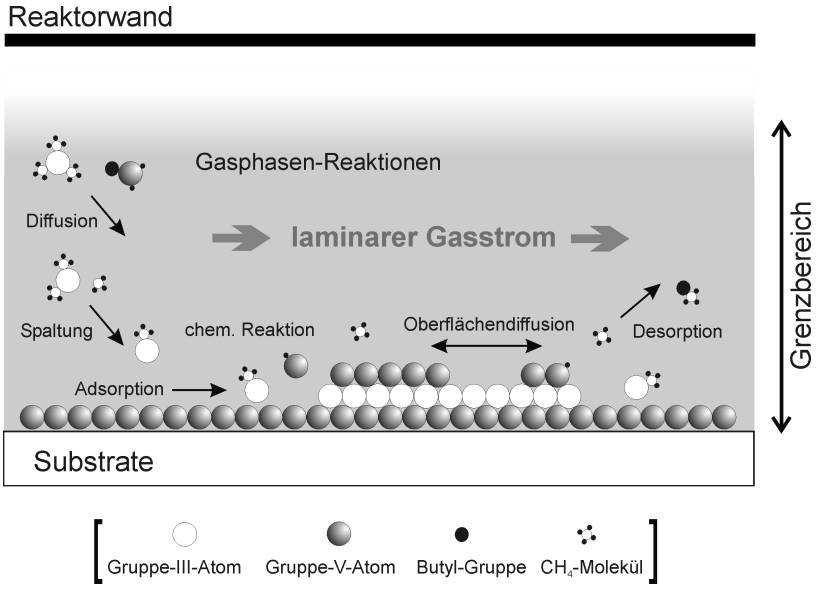

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses in der MOVPE.

3.1.2 Epitaktisches Wachstum der Proben

Eine Grundvoraussetzung für eine hohe Kristallqualität ist eine extrem hohe Reinheit der verwendeten Precursoren, des Trägergases sowie die Sicherstellung eines komplett abgeschlossenen Epitaxiesystems. Auch die Güte der Substratoberfläche, welche die kristalline Unterlage vorgibt, ist entscheidend für die Epitaxieschicht. Aufgrund der weltweiten kommerziellen Verwendung von GaAs- und InP-Substraten ist die Qualität als Substrat in den letzten Jahren kontinuierlich verbessert worden. GaP-Substrate hingegen wurden im wesentlichen für die Produktion von Leuchtdioden verwendet, deren Qualitätsbedarf deutlich geringer ist und folglich die Qualität der GaP-Substrate immer noch entsprechend schlechter. Die Zahl der Versetzungen in GaP-Substraten ist um zwei Größenordnungen höher als bei GaAs-Substraten[1].

[1] Die Dichte von Versetzungen wird in EPD *(etch pit density)* angegeben. Durch die Anwendung von speziellen naß-chemischen Ätzverfahren werden Versetzungen an der Kristalloberfläche durch die Ausbildung von Ätzgruben zählbar. EPD von GaAs-Substrat: $< 500 cm^{-2}$. EPD von GaP-Substrat: $\sim 10^5 cm^{-2}$.

Durch eine naß-chemische Vorbehandlung können organische Rückstände und Oxidreste von der Substratoberfläche teilweise beseitigt werden. Alle verwendeten GaP-Substrate wurden im ersten Schritt mit 96%iger Schwefelsäure 10 Minuten entfettet. Im zweiten Schritt wurde mit verdünntem Königswasser die Substratoberfläche geätzt. Die Ätze setzt sich aus Salzsäure, Salpetersäure und Wasser im Verhältnis 4 : 4 : 5 zusammen. Die Dauer der Ätzprozedur liegt bei 5 Minuten im Ultraschall-Bad [53].

Für die Entwicklung von neuen Materialsystemen und deren Abscheidung mit hoher Kristallqualität gilt es, jeweils die optimalen Wachstumsbedingungen zu finden. Das Wachstum von metastabilen Materialsystemen bedingt niedrige Reaktortemperaturen, zeitgleich müssen die Precursoren jedoch thermisch zerlegt werden. Als Ausgangssubstanzen für die Gruppe-III-Atome werden in der Regel Trialkylverbindungen verwendet, wie z. B. Trimethylaluminium (TMAl), Triethyl- (TEGa) und Trimethylgallium (TMGa) sowie Trimethylindium (TMIn). Unter den Gruppe-V-Verbindungen sind die Wasserstoffverbindungen Ammoniak, Phoshin und Arsin weit verbreitet. Diese Ausgangssubstanzen sind bei Raumtemperatur gasförmig und besitzen einen großen Dampfdruck, damit unterliegt die Handhabung aufgrund der hohen Toxizität sehr hohen Sicherheitsvorkehrungen. In dieser Arbeit wurden alternative metallorganische Gruppe-V-Precursoren verwendet, die bei Raumtemperatur flüssig und weniger toxisch sind und eine viel bessere thermische Zerlegungseffizienz besitzen. Es handelt sich im einzelnen um Tertiärbutylarsin (TBAs), Tertiärbutylphoshin (TBP) und 1.1 Dimethylhydrazin (UDMHy) als Arsen-, Phosphor- und Stickstoff-Precursor. Die Bubbler mit den jeweiligen Verbindungen werden in Wasserbädern bei Temperaturen zwischen $-5°C$ und $20°C$ aufbewahrt. Alle erwähnten Precursoren können in diesem Temperaturbereich flüssig verwendet werden, bis auf TMIn, welches auch bei $20°C$ ein Feststoff ist.

Die Partialdrücke der Ausgangssubstanzen im Reaktor sind entscheidende Größen bei der Beschreibung der Wachstumparameter und werden u. a. über die Fluß-, und Druckeinstellungen im Bubbler und Reaktor eingestellt. Um die Wachstumsparameter zu charakterisieren, werden häufig Partialdruckverhältnisse der unterschiedlichen Precursoren im Reaktor diskutiert. Alle untersuchten Halbleiterproben wurden bei einem Reaktordruck von $50hPa$ mit einem Gesamtgasfluß durch den Reaktor von $6800sml/min$ (sml: Standard-Milliliter) abgeschieden. Die Wachstumstemperaturen wurden zwischen $450 - 650°C$ variiert. Für die Ausheizexperimente wurden die Halbleiterproben mit einem konstanten TBP-Partialdruck im Reaktor stabilisiert. Die Bildung des Al/Si-Eutektikum bei $577°C$ wurde zur Temperatureichung herangezogen.

3.2 Strukturelle Charakterisierung

3.2.1 Hochauflösende Röntgenbeugung

Eine sehr wichtige Charakterisierungsmethode für Halbleiterkristalle und MQW-Strukturen ist die hochauflösende Röntgenbeugung *(High Resolution X-Ray Diffraction, HR XRD)*. Hierbei wird ausgenutzt, daß die Wellenlänge von Röntgenstrahlung

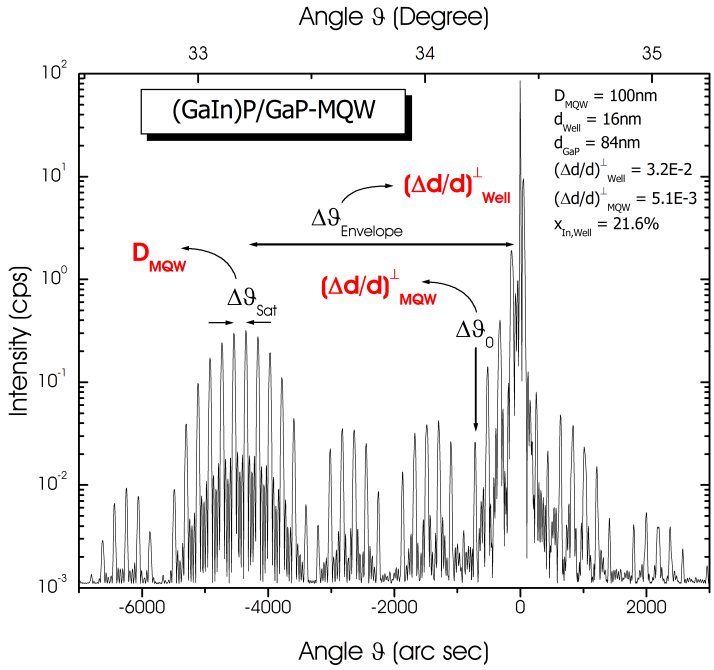

Abbildung 3.3: Simulation eines XRD-Profils mittels der dynamischen Beugungstheorie.

der Größenordnung der interatomaren Abstände im Festkörper entspricht und die Röntgenstrahlen an der periodischen Gitterstruktur gebeugt werden. Grundlage für die Messung der Röntgenbeugung ist die Bragg'sche Gleichung, die eine Bedingung für konstruktive Interferenz zwischen den an verschiedenen Netzebenen des Kristalls gebeugten Röntgenstrahlen angibt:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \vartheta_B. \tag{3.1}$$

Dabei ist λ die Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls, n die Beugungsordnung, ϑ der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und den Kristallebenen und d_{hkl} der Abstand zweier Netzebenen (h , k , l sind die Miller'schen Indizes). Aus der Bragg'schen Gleichung folgt für den Bragg-Winkel ϑ_B eines Kristalls mit der Gitterkonstante a:

$$\vartheta_B = \arcsin(\lambda(\frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}})). \tag{3.2}$$

Die XRD-Profile dieser Arbeit wurden um den symmetrischen (400)-Reflex aufgenommen, damit der Abstand der (100)-Gitterebenen in Wachstumsrichtung bestimmt werden kann. Der Bragg-Winkel für den (400)-Reflex des GaP-Substrats berechnet sich mit Gleichung 3.2 zu $\vartheta_{B,Sub} = 34.42°$. Abhängig von der Gitterfehlanpassung ist die Bragg-Bedingung einer abgeschiedenen Heteroschicht auf GaP-Substrat bei größeren oder kleineren Beugungswinkeln erfüllt. In der Intensitätsmessung der gebeugten Röntgenstrahlung als Funktion des Winkels ϑ treten neben dem Substratpeak bei $\vartheta_{B,Sub}$ entsprechend weitere Reflexe auf. Durch die Auswertung der Winkeldifferenz $\Delta\vartheta$ von Substratreflex und dem Reflex der Heteroschicht

ist eine sehr hohe Präzision der Röntgenmessung gewährleistet. Im Rahmen der kinematischen Streutheorie folgt für die verspannte Gitterfehlanpassung $(\Delta d/d)^{\perp}$ der Heteroschicht:

$$(\frac{\Delta d}{d})^{\perp} = \Delta\vartheta \cot \vartheta_{B,Sub}. \tag{3.3}$$

Ist die ternäre Epitaxieschicht pseudomorph auf dem Substrat aufgewachsen, kann unter Verwendung von Gleichung 2.13 die relaxierte Gitterfehlanpassung berechnet werden. Nach der *Vegard'schen Regel* ändert sich die Gitterkonstante $a_{(AB)C}$ einer ternären Verbindung $(AB)C$ linear mit den Mischungsanteilen x der binären Komponenten AC und BC:

$$a_{(AB)C} = xa_{AC} + (1-x)a_{BC}. \tag{3.4}$$

Ist die relaxierte Gitterfehlanpassung bekannt, kann, auf der Basis der Vegard'schen Regel, die exakte Zusammensetzung des Mischkristalls berechnet werden. Weist die Schicht Anzeichen von Relaxation auf, muß diese genau bestimmt werden, damit die Komposition berechnet werden kann. Die Auswertung eines Röntgenprofils eines asymmetrischen Reflexes, z. B. des (511)-Reflexes, erlaubt die Charakterisierung des Relaxationsgrades und dadurch die Angabe der Zusammensetzung einer teilweise relaxierten Epitaxieschicht.

Die obrige Diskussion beschränkte sich auf die Untersuchung von Volumenkristallen. Die wiederkehrende Abfolge von verschiedenen Halbleitermaterialien in einer MQW-Struktur erzeugt eine zusätzliche Periodizität, welche sich im Röntgenbeugungsprofil im Auftreten einer Vielzahl von Satellitenreflexen äußert. Diese Satellitenreflexe werden auch als Pendellösungen bezeichnet. Eine Simulation eines typischen Röntgenbeugungsprofils einer kompressiv verspannten MQW-Struktur mittels der dynamischen Beugungstheorie befindet sich in Abb. 3.3.

Mittels der kinematischen Streutheorie können erneut die charakteristischen Merkmale des XRD-Profils einer MQW-Struktur ausgewertet werden. Der Abstand der Einhüllenden $\Delta\vartheta_{Envelope}$ gibt die Verspannung $(\Delta d/d)^{\perp}_{Well}$ des QWs nach Gleichung 3.3. Mit der gleichen Berechnung kann aus der Position der nullten Ordnung $\Delta\vartheta_0$ die mittlere Verspannung des gesamten Schichtpaketes $(\Delta d/d)^{\perp}_{MQW}$ ermittelt werden. Der Abstand zwischen den Satellitenreflexen $\Delta\vartheta_{Sat}$ ist mit der Schichtdicke der Übergitterstruktur D_{MQW} korreliert nach:

$$D_{MQW} = \frac{\lambda}{2\cos\vartheta_{B,Sub} \cdot \Delta\vartheta_{Sat}}. \tag{3.5}$$

Um die Schichtdicke der QWs zu erhalten, wird folgender Zusammenhang genutzt:

$$\begin{aligned} (\frac{\Delta d}{d})^{\perp}_{MQW} \cdot D_{MQW} &= (\frac{\Delta d}{d})^{\perp}_{QW} \cdot d_{QW} \\ mit \quad D_{MQW} &= d_{QW} + d_{Bar} \end{aligned} \tag{3.6}$$

Ist die Barriere ebenfalls verspannt, tritt ein zusätzlicher Summand mit den entsprechenden Größen $((\Delta d/d)^{\perp}_{Bar} \cdot d_{Bar})$ für das Barrierenmaterial auf der rechten Seite der Gleichung 3.6 auf.

In der experimentellen Durchführung der Röntgenbeugung dürfen Mehrfachstreuung und Extinktion des Röntgenstrahls nicht vernachlässigt werden. Besonders im größeren Winkelbereich führen diese Einflüsse zu einer deutlichen Abweichung zwischen dem Experiment und der Beschreibung nach der kinematischen Theorie, welche allein auf elastischer Einfachstreuung beruht. In der dynamischen Röntgenbeugungstheorie werden Mehrfachstreuungen und Extinktion berücksichtigt. Die quantitative Anpassung der dynamischen Simulation mit dem experimentellen XRD-Profil erlaubt es schließlich, die verspannte Gitterfehlanpassung genau zu bestimmen. In der Praxis werden aus den kinematischen Berechnungen die Startparameter für die iterative Anpassung verwendet. Eine ausführliche Darstellung der Röngtenbeugung an Epitaxieschichten findet sich z. B. in [61, 62]

Die XRD-Profile dieser Arbeit wurden mit einem Röntgen-Diffractometer-System der Firma PANalystical (X'Pert PRO) aufgenommen. Als Röntgenstrahlung wurde die **Cu**$K_{\alpha 1}$-Linie einer Feinfokus-Röntgenröhre verwendet. Die Monochromasie der Strahlung wird mit einem asymmetrischen (4-Kristall Ge-(220)) Bartels-Monochromator erreicht. Durch die Drehung der Probe wird der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung geändert, zeitgleich wird die Position des Detektors verfahren. Mit der Messung der Intensität als Funktion des Einfallswinkels, der um den Reflex variiert wird, wird schließlich das experimentelle XRD-Profil der Proben erstellt. Für die Anpassung der experimentellen XRD-Profile in dieser Arbeit wurde ein Simulationsprogramm verwendet, welches im Rahmen einer Kooperation mit PASTIS CNRSM Brindisi von Leander Tapfer zur Verfügung gestellt wurde.

3.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Mit einem Rasterkraftmikroskop *(Atomic Force Microscope, AFM)* kann eine dreidimensionale Abbildung einer Halbleiteroberfläche erstellt werden. Hierbei sind keine aufwendigen Probenpräparationsschritte notwendig. Die Probe muß nicht elektrisch leitend sein und die Kristalloberfläche wird durch die Bildaufnahme nicht zerstört. Die laterale Auflösung liegt im Mikrometerbereich und die Höhenauflösung im Ångström-Bereich. Damit ist die Rasterkraftmikroskopie ein ideales Verfahren, die Oberflächenmodulation von MQW-Strukturen zu quantifizieren. Die Funktionsweise beruht auf der Wechselwirkung einer sehr feinen Spitze mit der Probenoberfläche. Die Spitze befinden sich auf einer miniaturisierten Blattfeder *(Cantilever)* während die Probe auf einem Piezo-Scanner befestig wird, der eine sehr präzise z-Höhenauslenkung ermöglicht als auch die laterale Auslenkung in der x-y-Ebene. Dementsprechend wird für die Bildaufnahme der Oberfläche die Probe unter der Spitze hin und her bewegt. Nähert sich die AFM-Spitze der Probenoberfläche, führen die unterschiedlichen Wechselwirkungen zu einer Auslenkung der Blattfeder. Die wesentlichen Wechselwirkungen sind dabei anziehende Van-de-Waals-Kräfte (Ångström-Bereich) und abstoßende Coulomb-Wechselwirkungen (Bruchteile von Ångström). Durch die Reflexion eines Laserstrahls von der Blattfederrückseite auf eine zweigeteile Photodiode kann die Auslenkung der Blattfeder erfaßt werden. Die Bildaufnahme kann durch unterschiedliche Methoden erfolgen. Im *Contact-mode* stehen AFM-Spitze und Probenoberfläche im direkten Kontakt. Beim Scannen der

Oberfläche wird die Auslenkung der Blattfeder konstant gehalten, indem die z-Höhenauslenkung des Scanners angepaßt wird. Im *Trapping-mode* wird die Spitze durch eine weitere Piezo-Einheit in resonante Schwingung versetzt. Nähert sich die Spitze der Oberfläche an, führen die Wechselwirkungen zu einer Reduzierung der Schwingungsamplitude. Bei konstanter Anregung wird im *Trapping-mode* die Amplitude durch die Korrektur der z-Koordinate des Scanners konstant gehalten. Durch den Schwingungs-Modus können der Einfluß von Adhäsionskräften, die durch das Benetzen der Kristalloberfläche mit Wasser verursacht werden, sowie Störungen durch Scherkräfte unterdrückt werden. Die Zuordnung von z-Koordinatenkorrektur und Spitzenposition auf der Probenoberfläche ergibt schließlich die topographische Landschaft in subatomarer Höhenauflösung. Die Aufnahmen werden in der Regel nach der Messung mit einer zweidimensionalen polynomialen Funktion bis zur dritten Ordnung geglättet, da trotz Eichung des Piezo-Scanners Artefakte im Höhenprofil zurückbleiben. Diese Bildbearbeitung führt jedoch zu keiner Verfälschung des Höhenhistogramms. Der Radius der AFM-Spitze legt eine obere Grenze für die laterale Auflösung des Mikroskops fest, für die untersuchten Halbleiteroberflächen in dieser Arbeit stellt der endliche Öffnungswinkel der Spitze keine Einschränkung dar.

Die AFM Aufnahmen wurden an einem kommerziellen Mikroskop des Typs *Nanoscope IIIa* der Firma *digital instruments* erstellt. Die Blattfeder ist $125\mu m$ lang und hat am vorderen freien Ende eine einige Mikrometer hohe Siliziumpyramide mit einem Spitzenradius von $5-10nm$. Bei dem Vergleichen von AFM Bildern im Ergebnisteil ist grundsätzlich zu beachten, daß die dargestellen Ausschnitte unterschiedlich groß sein können, um jeweils die relevanten Morphologiemerkmale hervorzuheben. Ein Graukeil deutet auf die dazugehörige Höhenmodulation hin.

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Dimensionen der heutigen Halbleiterhetero- und MQW-Strukturen können auf einige Nanometer reduziert werden, da mittels moderner epitaktischer Herstellungsverfahren Grenzflächen bestehend aus wenigen atomaren Monolagen realisiert werden können. Die atomare Kristallstruktur der III-V-Halbleiter liegt bei einigen Hundert Pikometern. Das Auflösungsvermögen optischer Mikroskopietechniken ist aufgrund von Beugungseffekten begrenzt und im allgemeinen auf die Analyse von Strukturen im Mikrometerbereich beschränkt. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird der Welle-Teilchen-Dualismus von beschleunigten Elektronen ausgenutzt. Nach der de-Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$ (h Planck'sches Wirkungsquantum, p Teilchenimpuls) kann die Materie-Wellenlänge λ über die Beschleunigung der Elektronen bestimmt werden und damit das Auflösungsvermögen in einem Elektronenmikroskop gravierend gesteigert werden (Beschleunigungsspannung: $300keV \Rightarrow \lambda \sim 0.002nm$). In der experimentellen Anwendung eines Elektronenmikroskops wird die Auflösung jedoch nicht durch die Wellenlänge der beschleunigten Elektronen begrenzt, sondern durch unvermeidliche Abbildungsfehler der gegenwärtigen elektromagnetischen Linsen. In der Praxis wird somit eine Auflösung im Bereich von $0.1 - 0.3nm$ erreicht.

Im folgenden wird der prinzipielle Aufbau eines Elektronenmikroskops kurz er-

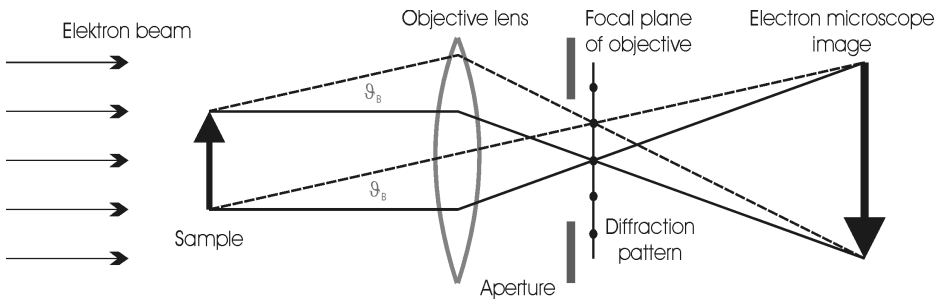

Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der Bildgebung in einem Transmissionselektronenmikroskops.

läutert. Elektronen einer beheizten LaB_6-Kristallspitze werden auf die gewünschte Energie beschleunigt und mit elektromagnetischen Kondensorlinsen auf die Probe kollimiert, siehe Abb. 3.4. Die Halbleiterprobe muß für die entsprechenden Elektronen transparent sein, was die Probendicke oft auf $\lesssim 50nm$ beschränkt. Für die Bildgebung wird der durchgehende Elektronenstrahl und die an den Kristallnetzebenen reflektierten Strahlen mit der Objektivlinse in einer ersten Abbildung vergrößert. In der hinteren Fokusebene der Objektivlinse entsteht ein Beugungsbild nach der Bragg-Bedingung, siehe Gleichung 3.1. Durch den Einsatz von zwei weiteren elektromagnetischen Linsen (Zwischenlinse und Projektorlinse) kann die Abbildung der Kristallstruktur schließlich um einen endgültigen Faktor von über 10^6 vergrößert werden. Die Bilderfassung erfolgt in der Regel mit einer CCD-Kamera. Bei einer entsprechenden Einstellung der Zwischenlinse kann auch das Beugungsbild auf die CCD-Kamera abgebildet werden.

Eine Apertur ermöglicht für die Bildgebung die gezielte Auswahl einzelner Strahlen bzw. Beugungsreflexe, siehe Abb. 3.5. Bei der **Hellfeldabbildung (HF)** werden die gebeugte Strahlen abgeblendet und die Abbildung nur mit dem ungebeugten Reflex (000), dem Primärstrahl, erzeugt. Bei der **Dunkelfeldabbildung (DF)** wird der Primärstrahl verkippt, so daß nur ein ausgewählter Beugungsreflex durch die Blende fällt bzw. auf der optischen Achse liegt. Das Bild im Hell- und Dunkelfeldmodus wird jeweils durch einen Amplitudenkontrast erzeugt, da nur ein einzelner Reflex zur Abbildung verwendet wird. Um zusätzlich einen Phasenkontrast für die Bildgebung zu nutzen, müssen mehrere Reflexe interferieren. Das Interferenzmuster enthält die Information über die periodische Anordnung des Kristalls. Obwohl dieses Muster atomare Details darstellt, kann es nicht ohne weiteres als direktes Bild der Atome gedeutet werden. Für die sichere Interpretation ist vielmehr der Vergleich mit einer entsprechenden Computersimulation der Kontrastentstehung im Mikroskop nötig. Ferner müssen ganz spezielle apparative Voraussetzungen erfüllt sein. Dies sind u. a. sehr gut korrigierte Linsenfehler. Seit den 80er Jahren ist es möglich, hochauflösende atomare Abbildungen zu realisieren, **Hochauflösungsmikroskopie (HRTEM)**. Der große Kreis in Abb. 3.5 skizziert die Blende und begrenzt eine typische Anzahl von Beugungsreflexen, die für ein Hochauflösungsbild verwendet werden. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise eines Transmissionselek-

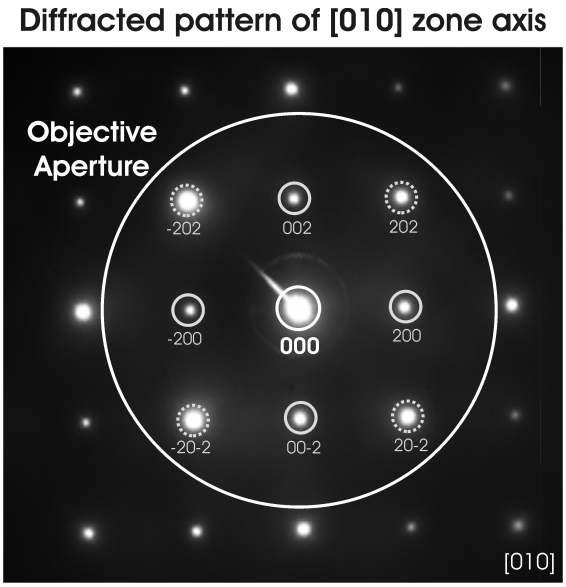

Abbildung 3.5: Beugungsbild einer Probe in der Fokusebene der Objektivlinse. Die [010]-Kristallrichtung der Probe liegt in der optischen Achse. Mit der Aperturblende werden unterschiedliche Reflexe für die Bildgebung selektiert.

tronenmikroskops findet sich in [63] und Standard-TEM-Lehrbüchern [64].

Die in dieser Arbeit vorgestellenden TEM-Aufnahmen entstanden an einem Gerät der Firma JEOL, dem JEM 3010, mit einer Beschleunigungsspannung von 300kV. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer $2k \times 2k$ CCD Kamera.

Im ersten Schritt der Probenpräparation wurden die Proben mechanisch bis auf eine Dicke von $\sim 40\mu m$ heruntergeschliffen. Ein weiteres Abdünnen erfolgte durch einen Ar-Ionen-Beschuß mit unterschiedlichen Energien $(1.0 - 4.5eV)$ unter einem flachen Winkel. Eine genaue Beschreibung der optimierten Probenpräparation ist in [63] zu finden. Die Halbleitermischkristalle wurden sowohl in [011]- als auch in [010]-Richtung präpariert. Das Beugungsbild einer III-V Halbleiterprobe in [010]-Richtung ist in Abb. 3.5 dargestellt. Bei dieser Kristallorientierung entstehen Beugungsreflexe, die unterschiedliche Informationen enthalten. Bei Halbleiter mit Zinkblende-Struktur ist der (002)-Reflex chemisch sensitiv, während der (202)-Reflex sensitiver gegenüber Verspannungen und Verzerrungen ist und damit die Informationen über diese enthält. Eine Dunkelfeldaufnahme durch den (002)-Reflex ermöglicht eine Beurteilung der Kompositionszusammensetzung des III-V-Kristalls. Abhängig von dem Amplitudenkontrast können Inhomogenitäten von wenigen Prozent in QW-Strukturen untersucht werden. Die Dunkelfeldaufnahme mit dem (202)-Reflex ermöglicht den Nachweis von Verspannungsfeldern. Eine methodische Anwendung von beiden Auswertungsmethoden auf das verdünnt N-haltige Materialsystem (Ga(In))(NAs) auf GaAs-Basis wird in [63, 65] diskutiert.

3.2.4 Sekundärionen Massenspektrometrie

Eine quantitative Analysemethode zur Zusammensetzungsbestimmung ist die Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS). Durch den Beschuß einer Festkörperoberfläche mit beschleunigten Primärionen (z. B. Ar^+, O^+ oder Cs^+-Ionen) werden Atome gelöst (gesputtert). Ein geringer Teil $(0.1-1\%)$ der Atome ist ionisiert. Diese Sekundärionen werden mit einem Massenspektrometer analysiert und die chemische Zusammensetzung bestimmt. Um die Komposition des Festkörpers zu bestimmen, muß die Ionisierungsrate für jedes Element genau bekannt sein. Durch das Vermessen von Eichproben vergleichbarer Zusammensetzung werden entsprechende Raten untersucht. Durch den Abtrag der Atome von der Oberfläche läßt sich eine Tiefenanalyse der Elementverteilung aufstellen.

Im Rahmen der epitaktischen Wachstumsuntersuchen in dieser Arbeit wurden einige Probe von der RTG Mikroanalyse GmbH in Berlin mittels SIMS Messungen quantitative analysiert.

3.3 Optische Untersuchungsmethoden

Die spektroskopische Untersuchung der Halbleiterverbindungen ermöglicht eine Charakterisierung der Bandstruktur. Um die strahlenden Rekombinationsprozesse zu analysieren, müssen im Halbleiter angeregte Ladungsträger erzeugt werden. In der Photolumineszenzspektroskopie (PL) werden Elektronen-Loch-Paare durch Photonen erzeugt[2]. Dabei wird der Kristall einer elektromagnetischen Stahlung, mit einer Photonenenergie größer als die Bandlücke, ausgesetzt. Abhängig von dieser Photonenenergie und der Absorptionseffizienz werden Elektron-Loch-Paare angeregt, die über Ladungsträger-Ladungsträger- und Ladungsträger-Phonon-Streuung in die Leitungsbandminima bzw. Valenzbandmaxima relaxieren. Die Thermalisierung der Ladungsträger erfolgt auf der Skala einiger hundert Femtosekunden. Besitzt der Halbleiterkristall eine direkte Bandlücke, haben die thermalisierten Ladungsträger den gleichen Impuls. Die strahlenden Rekombinationsraten können mittels der Einstein-Koeffizienten beschrieben werden, siehe Abschnitt 2.2. Die Emission von Photonen bei der strahlenden Rekombination von Elektron-Loch-Paaren wird als Lumineszenz bezeichnet. In einem indirekten Halbleiter befinden sich die thermalisierten Elektronen und Löcher an verschiedenen Stellen im reziproken Raum und besitzen entsprechend einen unterschiedlichen Impuls. Eine strahlende Rekombination erfordet in diesem Fall die Beteiligung eines Phonons, damit die Impulserhaltung erfüllt werden kann. Die Rekombinationsrate für Drei-Teilchen-Prozesse ist jedoch sehr klein, infolgedessen ist die Lumineszenzeffizienz von einem indirekten Halbleiter ebenfalls äußerst gering. In nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen wird die Energie der Ladungsträger über Wechselwirkungen mit Phononen an das Kristallgitter abgegeben. Bei der Photolumineszenzmessung wird die Kristallprobe mit Photonen einer konstanten Energie angeregt und die Lumineszenz spektral analysiert.

[2] In der Elektrolumineszenzspektroskopie (EL) werden die angeregten Ladungsträger über eine elektrische Injektion zugefügt.

In der Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PLE) wird die Photonenenergie des anregenden Lichtes variiert und die Intensität der Lumineszenz bei einer konstanten Energie detektiert. Die Detektion findet in der Regel im Lumineszenzmaximum statt. Vorausgesetzt die absorbierten Photonen tragen unabhängig von ihrer Energie in gleichem Maße zur Emission bei der Detektionsenergie bei, so kann anhand der Signalintensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge die Zustandsdichte der Bandstruktur charakterisiert werden.

Die Messung der optischen Absorption ermöglicht ebenfalls die Untersuchung der Zustandsdichte. Propagiert eine elektromagnetische Strahlung durch die Materie, so wird die Intensitätsänderung mit dem *Lambert-Beer'schen Gesetz* beschrieben:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \tag{3.7}$$

I_0 ist die anfängliche Strahlungsintensität und $I(x)$ ist die Intensität nach dem das Lichtfeld die Schicht x passiert hat. Die Wechselwirkung zwischen Materie und Lichtfeld wird durch den Absorptionskoeffizienten $\alpha[cm^{-1}]$ beschrieben, siehe Abschnitt 2.2.1. Typische Werte (im thermischen Gleichgewicht ($E_F = E_{QF}^C = E_{QF}^V$)) für einen direkten Halbleiter oberhalb der Bandlücke liegen in der Größenordnung $\sim 10^4 cm^{-1}$. Für einen indirekten Halbleiter liegt die Absorption in dem Bereich von $\sim 10 cm^{-1}$. Für Photonen einer Energie kleiner als die Bandlücke ist der Halbleiter transparent bzw. es findet keine Wechselwirkung statt. In der Transmissionsmessung wird die Abschwächung des Lichtfeldes nach dem Passieren einer Halbleiterprobe bestimmt und die Absorption α berechnet.

3.3.1 Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungsspektroskopie

Für die Photolumineszenzspektroskopie werden die Halbleiterproben mit einem Laser angeregt. Entweder wird ein Argon-Ionen-Laser (Coherent Innova 100) im Dauerstichbetrieb verwendet und mittels eines Prismenmonochromators die intensivste Linie bei $514nm(2.41eV)$ selektiert oder ein optisch gepumpter, in seiner Wellenlänge durchstimmbarer, Titan-Saphir-Laser (Firma Schwarz Electro Optics) eingesetzt. Die Halterung der Probe in einem Helium-Durchflußkryostat ermöglicht temperaturabhängige Vermessungen im Bereich $7 - 400K$. Über Spiegel und eine Linse wird der Laserspot auf die Probe fokussiert. Die Anregungsintensität wird mit einem Leistungsmeßgerät eingestellt. Das von der Probe ausgehende Lumineszenzsignal wird über eine Optik gesammelt und auf den Spalt eines Monochromators ($1m$-Czerny-Turner-Monochr., Jobin Yvon) fokussiert, dessen spektrale Auflösung unterhalb von $1\AA$ liegt. Als Detektoren stehen eine GaAs-Photodiode ($500 - 850nm$) und ein gekühlter Germanium-Detektor ($650 - 1700nm$) zur Verfügung, deren spektrale Empfindlichkeiten bei der Auswertung der Daten korrigiert wurden. Die Messung erfolgt zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses mittels *Lock-In*-Technik, wobei der anregende Laserstrahl von einem *Chopper* periodisch unterbrochen wird. So wird nur das von der Probe mit der gleichen Frequenz ausgehende Signal, nicht aber der Untergrund gemessen. Der gesamte Aufbau ist computergesteuert. Eine Skizze des PL-

bzw. PLE-Meßplatzes mit den unterschiedlichen Anregungsmöglichkeiten befindet sich in Abb. 3.6. Mit der Monochromatoransteuerung wird bei der PL-Messung das Lumineszenzspektrum aufgelöst und detektiert. Bei der PLE-Messung wird die Anregungswellenlänge des Titan-Saphir-Lasers variiert und das Lumineszenzssignal bei konstanter Detektionswellenlänge aufgenommen. Um eventuelle Intensitätsschwankungen beim Durchstimmen der Laserlinie zu berücksichtigen, wird die Anregungsleistung ebenfalls gemessen.

Die neuen GaP basierenden Materialsysteme wurden unter PL-Standardanregungsbedingungen untersucht, die für die Charakterisierung von verdünnt N-haltigen GaAs basierenden Mischkristallen am gleichen Meßplatz verwendet werden. Diese sind wie folgt definiert: Anregungsintensität $100mW$, Monochromatorspalten $100 - 500\mu m$.

3.3.2 Transmissionsmessung

Zur quantitativen Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wird das Transmissionsspektrum der Probe gemessen. Mittels des Monochromators wird das weiße Licht einer Xenon-Lampe spektral aufgelöst und auf die Probe fixiert. Das transmittierte Signal wird mit einem Detektor und entsprechender *Lock-In*-Technik aufgenommen. Die Probe ist in einem Kryostaten montiert, damit eine temperaturabhängige Messung möglich ist. In Abb. 3.6 findet sich eine Skizze des Meßaufbaus. Aufgrund der hohen Verspannung kann das zu untersuchende Materialsystem nur als MQW-Struktur abgeschieden werden. Der Absorptionskoeffizient α wird aus der Änderung der Transmissionsintensität des Substrats ohne Epitaxiefilm I_{Sub} gegenüber der Intensität der MQW-Probe I_P berechnet mit

$$\alpha = \frac{\ln(\frac{I_{Sub}}{I_P})}{x}. \tag{3.8}$$

x ist die integrierte Schichtdicke des aktiven Materials der Probe. Reflektionen an den einzelnen Grenzflächen der MQW-Schichten können in erster Näherung vernachlässigt werden. Um Streuverluste an der Substratrückseite zu reduzieren, werden alle Halbleiterproben glatt poliert.

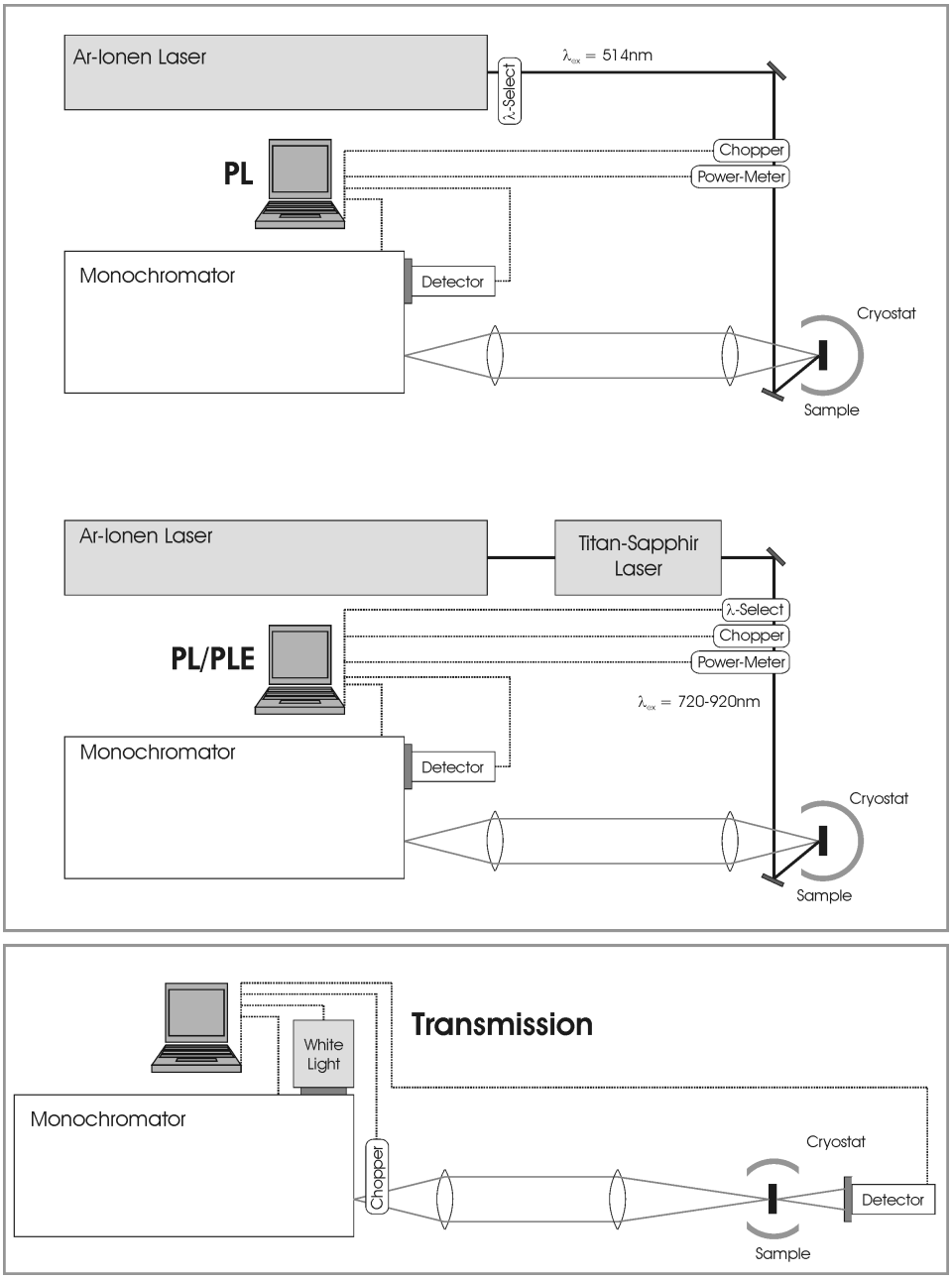

Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Meßplatzes für Tieftemperatur-Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungsspektroskopie und für Transmissionsmessungen.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Die Entwicklung eines neuartigen Mischkristalls mit einer direkten Bandlücke, hoher Emissionseffizienz und Verstärkung auf der Basis von GaP, könnte den Weg zur Realisierung von optoelektronischen Bauelementen auf Si ebnen. Entscheidend ist hierbei, daß das Materialsystem pseudomorph auf GaP-Substrat abgeschieden werden kann und sich keine Versetzungen ausbilden, welche einen Dauerbetrieb möglicher Bauelemente verhindern. Der Transfer von GaP auf Si-Substrat stellt in vielerlei Hinsicht eine Herausforderung dar, ist jedoch prinzipiell durchführbar, da die Gitterfehlanpassung zwischen GaP und Si sehr klein ist $[(\Delta a/a) = 3.6 \cdot 10^{-3}]$ und bereits in unterschiedlichen Arbeitsgruppen vielversprechende Erfolge bei der Abscheidung von GaP auf Si-Substrat erreicht wurden [16, 17, 18, 19, 20]. Die grundlegende Idee dieser Arbeit ist daher die systematische Modifikation der indirekten Bandstruktur von GaP durch den Einbau von In, As und N, mit dem Ziel, eine direkte Bandstruktur zu erzeugen. Die Wahl dieser Elemente basiert auf folgenden Überlegungen:

1. GaAs, InP und InAs sind etablierte direkte Halbleiter mit hoher Emissionseffizienz, optischer Verstärkung und einer direkten Energielücke, die kleiner ist als die von GaP. Durch den Einbau von In oder As in GaP wird die Bandlücke am Γ-Punkt reduziert, während die Leitungsbandkante am X-Punkt zu höherer Energie verschoben wird. Folglich findet mit zunehmender In- oder As-Konzentration in (GaIn)P, Ga(AsP) und (GaIn)(AsP) ein Übergang von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter statt.

2. Die Herstellung und Charakterisierung von GaAs basierenden III-(NAs) Verbindungen zeigt, daß der Einbau von N zahlreiche neue Eigenschaften des Mischkristalls verursacht, siehe Abschnitt 2.3. So bilden u. a. die N-Zustände ein Störstellenband aus, welches durch die Kopplung mit dem Leitungsband am Γ-Punkt zu einer starken Rot-Verschiebung der Emissionswellenlänge führt. Diese einzigartige Bandstrukturmodifikation soll durch den Einbau von N auch in (GaIn)(AsP) auf GaP Substrat ausgenutzt werden. Durch eine weitere Rot-Verschiebung der Bandlücke soll die energetische Lage der Leitungsbandkante am Γ-Punkt signifikant unter die der Leitungsbandkante am X-Punkt abgesenkt werden und folglich der direkte Bandstrukturcharakter des Mischkristalls (GaIn)(AsP) vergrößert werden, siehe Abb. 4.1.

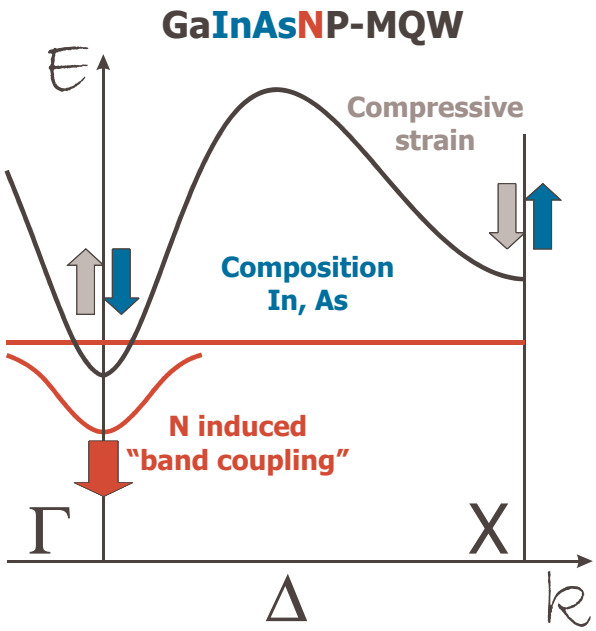

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der grundlegenden Überlegungen bei der Wahl der Komponenten zur Entwicklung eines direkten Halbleiters auf GaP-Substrat.

3. Eine pseudomorphe Abscheidung ist nur dann gewährleistet, wenn der Mischkristall aufgrund der Gitterfehlanpassung keine Relaxationsdefekte, wie z. B. Versetzungen, ausbildet. In den letzten Jahrzehnten wurden diverse Erfahrungen mit dem Wachstum von hoch verspannten dünnen Schichten gemacht. Dementsprechend besteht die Möglichkeit, die Zusammensetzung des Mischkristalls über einen größeren Bereich zu variieren, indem dünne, verspannte QW-Strukturen epitaktisch abgeschieden werden. Durch den Einbau von In und As in (GaIn)(AsP) auf GaP Substrat wird eine kompressive Verspannung aufgebaut, N in Ga(NP) führt hingegen zu einer tensilen Verspannung. Neben der einzigartigen Bandstrukturmodifikation ermöglicht der Einbau von N auch eine Kompensation der Verspannung, die von In und As aufgebaut wird. Auf diese Weise kann das denkbare Kompositionsfenster für hoch verspannte (GaIn)(NAsP) Schichten auf GaP noch weiter vergrößert werden.

Für hoch verspannte Schichten muß berücksichtigt werden, daß die Verspannung einen starken Einfluß auf die Bandstruktur hat. Abhängig von den Deformationspotentialen der verschiedenen Symmetriepunkte in der Brillouin-Zone variiert die energetische Lage der Bandstrukturextrema mit der Verspannung. Die Deformationspotentiale der Leitungsbandkante am Γ- und X-Punkt haben ein unterschiedliches Vorzeichen. Dies bedeutet, daß sich z. B. in einer kompressiv verspannten Schicht die Leitungsbandkante am Γ-Punkt mit zunehmender Verspannung zu höheren Energien verschiebt, während die Leitungsbandkante am X-Punkt zu niedrigeren Energien übergeht, siehe Abb. 4.1. Deshalb muß die Modifikation der Bandstruktur mit der

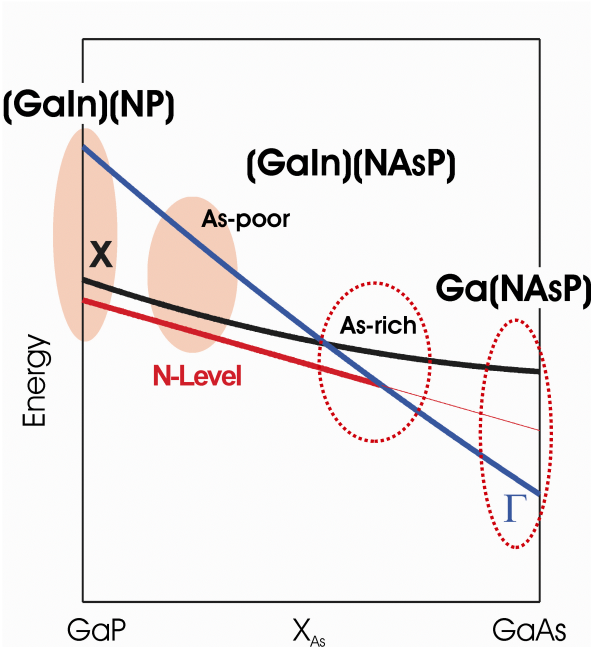

Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der kompositionsabhängigen Verschiebung der Leitungsbandkante am Γ- und X-Punkt im Materialsystem Ga(AsP). Zusätzlich ist die Lage des N-Störstellenbandes eingezeichnet.

Komposition immer im Zusammenhang mit den Auswirkungen der Verspannung diskutiert werden.

Aufgrund der großen Mischungslücke von N in den konventionellen III-V Halbleitern GaAs, InP und GaP handelt es sich auch bei dieser verdünnt N-haltigen (GaIn)(NAsP) Verbindung um ein metastabiles Materialsystem. Dadurch wird die Komplexität der Herstellung einer Halbleiterverbindung aus mehreren Komponenten noch zusätzlich erschwert und die Anforderungen an das epitaktische Wachstum von hoch verspannten Schichten steigen maßgeblich an.

Es ergibt sich die herausfordernde Fragestellung, ob es möglich ist, eine Komposition des pentanären Materialsystems (GaIn)(NAsP) so zu wählen, daß die Bandstrukturmodifikation aufgrund der Zusammensetzung und Verspannung einen direkten Halbleiter mit hoher Emissionseffizienz und Verstärkung hervorbringt und ob es zugleich realisierbar ist, diesen Mischkristall pseudomorph auf GaP Substrat epitaktisch abzuscheiden.

Die kompositionsabhängige Verschiebung der Leitungsbandkante am Γ- und X-Punkt für das Materialsystem Ga(AsP) ist in Abb. 4.2 skizziert. Außerdem ist die energetische Lage des N-Störstellenbandes dieser III-V Matrix eingezeichnet. Auf dieser Kompositionsauftragung kann zusätzlich das pentanäre Materialsystem (GaIn)(NAsP) in verschiedene Zusammensetzungsbereiche gegliedert werden, welche durch schattierte und offene Ellipsen angedeutet werden. Erste experimentelle Ergebnisse zur Materialentwicklung auf GaP-Substrat werden in der Doktorarbeit von Jörg Koch [53] vorgestellt. Der dort untersuchte Zusammensetzungsbereich ist in

Abb. 4.2 durch die schattierten Flächen vermerkt. Einerseits wurden hoch verspannte (GaIn)(NP) MQW-Strukturen hergestellt, andererseits erste pentanäre Mischkristalle realisiert. Diese (GaIn)(NAsP) Schichten enthielten jedoch noch eine relativ geringe As-Konzentration (As-poor), siehe Abb. 4.2.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die As-Konzentration sukzessive erhöht und damit vollständig neue Materialsysteme auf GaP-Substrat abgeschieden. Die offenen Ellipsen in Abb. 4.2 kennzeichnen die Kompositionsbereiche, die im Ergebnisteil ausführlich vorgestellt werden. Für das Wachstum einer pentanären Verbindung ist es entscheidend, daß Einbauverhalten der unterschiedlichen Komponenten in den ternären und quaternären Mischkristallen zu kennen. Zusätzlich ist die Beobachtung der Bandstrukturentwicklung abhängig von der Kristallzusammensetzung bedeutsam. Dies legt nahe, das Ergebniskapitel in erster Line nach den unterschiedlichen Materialsystemen zu gliedern. Im ersten Abschnitt wird die Herstellung und Charakterisierung der verdünnt N-haltigen III-V Halbleiter Ga(NP) und (GaIn)(NP) vorgestellt, in Folge das pentanäre Materialsystem (GaIn)(NAsP) und abschließend die quaternäre Verbindung Ga(NAsP). In jedem Abschnitt der unterschiedlichen Materialklassen werden Berechnungen der energetischen Lage der Leitungsbandextrema in Abhängigkeit von der Komposition und Verspannung vorgestellt, die epitaktische Herstellung detailliert beschrieben und Ergebnisse der strukturellen und optischen Charakterisierung, immer mit dem direkten Fokus auf die Zielsetzung dieser Arbeit, diskutiert.

Im letzten Abschnitt können erste Verstärkungsmessungen an MQW-Strukturen vorgestellt werden, die bereits eindeutig bestätigen, daß es gelungen ist, durch die systematische Optimierung der Komposition und des epitaktischen Wachstums einen Halbleitermischkristall, der eine direkte Bandlücke, hohe Emissionseffizienz und Verstärkung bei Raumtemperatur besitzt, auf GaP-Substrat pseudomorph abzuscheiden. Erste Kantenemitter-Laserstrukturen (MQWs in einer (AlGa)P/GaP-SCH Struktur) wurden sowohl über optische Anregung als auch über eine elektrische Injektion bei niedrigen Temperaturen gepumpt und ein eindeutiges Schwellenverhalten in der Emissionsintensität beobachtet. Weiterhin besitzt das Emissionsspektrum eine deutliche Modenstruktur. Damit wurde erstmals Laseraktivität von integrierten Kantenemitterstrukturen auf GaP-Substrat realisiert.

4.1 Ga(NP) und (GaIn)(NP)

4.1.1 Bandstruktur

GaP besitzt als indirekter Halbleiter eine sehr geringe Emissionseffizienz. Bereits kleine Konzentrationen an N im Dotierbereich bewirken jedoch eine drastische Zunahme der Emissionseffizienz in Ga(NP). Das isoelektronische N-Atom erzeugt in GaP eine stark lokalisierte Störstelle und folglich einen ausgedehnten Zustand im reziproken Raum. Dieser Zustand liegt energetisch unterhalb der Leitungsbandkante und der ausgeprägte Ladungsträgereinfang führt zur effizienten Emission. Seit den 70er Jahren wurden Ga(NP) Volumenschichten für grüne Leuchtdioden verwendet.

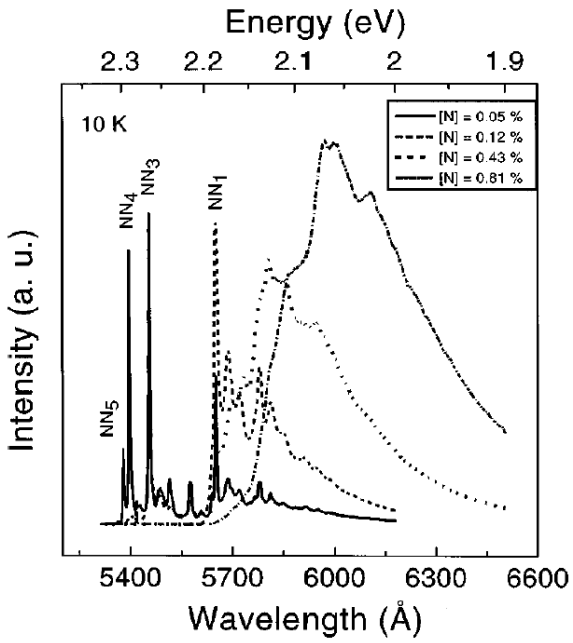

Abbildung 4.3: Photolumineszenzspektren bei $10K$ von $Ga(N_xP_{1-x})$ Volumenschichten mit unterschiedlicher N-Konzentration [6].

Erst mit der Entwicklung der epitaktischen Wachstumsprozesse im Nichtgleichgewicht ist es gelungen, höhere Konzentrationen an N einzubauen und verdünnt N-haltige III-(NP) Mischkristalle auf der Basis von GaP herzustellen.

Das isolierte N-Atom erzeugt eine Störstelle $\sim 32meV$ unterhalb der indirekten Bandlücke [66, 67]. Das Lumineszenzsignal eines Exzitons, gebunden an einem isolierten N-Atom, wird in der Literatur als A-Linie bezeichnet. In Photolumineszenzspektren bei tiefen Temperaturen werden bei niedriger N-Konzentration (Dotierbereich) in Ga(NP) neben der A-Linie weitere Resonanzen deutlich, die zu unterschiedlichen N-N-Nachbarschaften gehören, siehe Abb. 4.3. NN_i entspricht einem N-N-Paar, wobei das zweite N-Atom auf der i-ten Gruppe-V-Schale bezüglich des ersten N-Atoms liegt. Superzell-Rechnungen von Kent *et al* [43] deuten darauf hin, daß die bisherige Nomenklatur dieser Resonanzen bezüglich NN_i-Nachbarschaften-Konfigurationen neu geordnet werden muß, da Dreifach-N^3-Anordnungen und höhere N^x-Anhäufungen ebenfalls Resonanzen bei ähnlichen Energien verursachen. Mit zunehmendem N-Gehalt werden diese einzelnen Resonanzlinien breiter, bis bei ungefähr 1% N die Feinstruktur im PL-Signal vollständig verschwindet, vergleiche dazu Abb. 4.3. Mit dem weiteren Anstieg der N-Konzentration wird das gesamte PL-Signal breiter, während die Photolumineszenzintensität wieder stark abnimmt. Von Ga(NP) Schichten mit 3% N wird auch bei tiefen Temperaturen nur noch ein sehr schwaches Lumineszenzsignal detektiert.

Wie es kennzeichnend ist für die Klasse von verdünnt N-haltigen III-V Halbleitern, wird auch in Ga(NP) eine drastische Rotverschiebung der Emissionswellen-

länge beobachtet. Diese Bandstrukturmodifkation in Ga(NP) kann im Rahmen des BAC-Modells beschrieben werden. Da das N-Störstellenband in diesem Mischkristall unterhalb der Leitungsbandkante liegt, ist die Wechselwirkung der N-Niveaus mit den ausgedehnten Leitungsbandzuständen viel schwächer und die eigene Identität der lokalisierten N-Niveaus bleibt stärker erhalten. In Wu *et al* [4] konnte mittels PR-Messung die Existenz des $E_+(k)$- und $E_-(k)$-Bandes nachgewiesen werden und die energetische Verschiebung in Abhängigkeit von der N-Konzentration parametrisiert werden. PLE-Messungen in [68] bestätigen ebenfalls eine N-abhängige Modifikation des Leitungsbandes am Γ-Punkt *(Bandgap Bowing)*. Mit steigender N-Konzentration nimmt aufgrund der Legierungsunordnung die Bildung von N^x-Ketten und N^x-Anhäufungen zu. Nach Rechnungen von Kent *et al* [43] ist die energetische Lage der elektronischen Zustände dieser unterschiedlichen N-Ansammlungen unabhängig von der integrierten N-Konzentration des Mischkristalls, d. h., bestimmte N^x-Konfigurationen liegen energetisch fest *(level pinning)*. Die elektronischen Zustände dieser N-Konfigurationen können energetisch bis zu $600meV$ unterhalb der Leitungsbandkante liegen. Ohne die Berücksichtigung des BAC-Modells könnte eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge mit steigendem N-Gehalt durch die zunehmende Bildung von energetisch tiefliegenden N^x-Zuständen erklärt werden, worüber die Ladungsträger strahlend rekombinieren. Diese Interpretation erklärt auch die starke Verbreiterung der PL-Spektren bei steigender N-Konzentration, da sich die Emission von unterschiedlichen N-Lokalisationen überlagert. Desweiteren nimmt die Lumineszenzintensität wieder ab, weil bestimmte N-Anhäufungen und/oder N-korrelierte Defekte nichtstrahlende Rekombinationskanäle ausbilden.

In den folgenden Diskussionen basieren viele Überlegungen und Interpretationen auf einer Beschreibung der Bandstrukturmodifikation im Sinne des BAC-Modells oder durch Mischung der Zustände aufgrund der Symmetriebrechung nach Kent *et al.* In einem Materialsystem, in dem das N-Störstellenband signifikant unterhalb der Bandkante am Γ-Punkt liegt, könnte die Verwendung des BAC-Modells fragwürdig sein und eine Mischung bzw. Kopplung der ausgedehnten Leitungsbandzustände mit den lokalisierten N-Niveaus nur eine untergeordnete Rolle spielen. Welches Modell schließlich die Bandstrukturmodifikation in Ga(NP) am besten beschreibt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden.

Aufgrund der deutlichen Zunahme der Emissionseffizienz wird in der Literatur häufig der Übergang von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter diskutiert [69, 6, 70, 43], der bereits bei sehr niedrigen N-Konzentrationen $\leq 1\%$ einsetzt. Zur Bekräftigung dieser Behauptung wird ein ausgeprägtes photomoduliertes Transmissionssignal (PT) herangezogen, sowie Absorptionsmessungen an Ga(NP) Volumenschichten mit einer quadratischen Abhängigkeit von der Energie. Desweiteren wird in Buyanova *et al* [70] von einer ausgeprägten Abnahme der Photolumineszenzrekombinationszeiten in Ga(NP) Schichten bis zu $\sim 0.6\%$ N berichtet. Steigt der N-Gehalt weiter an, nimmt die Rekombinationszeit einen nahezu konstanten Wert von $100 - 200ns$ an. Dementsprechend fände der wesentliche Übergang von Ga(NP) zu einem direkten Halbleiter in dem Konzentrationregime bis 1% N statt.

Durch die Kopplung zwischen den lokalisierten N-Niveaus und den ausgedehn-

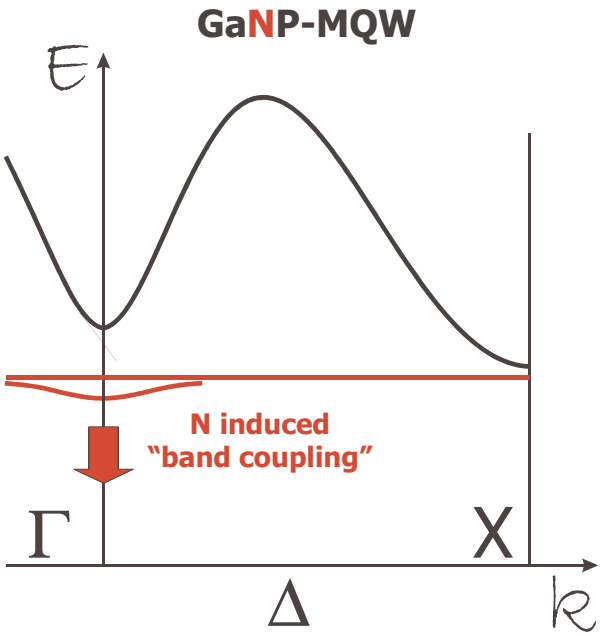

Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Bandstruktur des verdünnt N-haltigen Ga(NP) Mischkristalls.

ten Niveaus des Leitungsbandes am Γ-Punkt im Sinne des BAC-Modells kommt es zu einer Mischung der Zustände, damit erhält das neu formierte $E_-(k)$-Band einen gewissen Γ-Charakter. Der Anteil dieses Γ-Charakters hängt entsprechend von der Durchmischung der Bandstruktur bzw. der Störung des Kristallpotentials ab und folglich von der eingebauten N-Konzentration. In dieser Hinsicht ist es eher problematisch, von einem diskreten Indirekt-Direkt-Übergang zu sprechen, wie er für andere klassische Mischkristalle ((AlGa)As, (GaIn)P, Ga(AsP)) deutlich bestimmt werden kann. Vielmehr nimmt der direkte Charakter der Bandstruktur von Ga(NP), mit steigendem Mischungsanteil aus den Leitungsbandzuständen am Γ-Punkt in das $E_-(k)$-Band, kontinuierlich zu. In dieser Arbeit soll im folgenden von einer **quasi-direkten** Bandstruktur gesprochen werden, wenn der direkte Charakter des Halbleiters alleine auf einer Kopplung bzw. Mischung beruht während das ursprünglich Leitungsbandminimum am Γ-Punkt immer noch oberhalb des Minimums am X-Punkt liegt, siehe Abb. 4.4. Die Adressierung eines **direkten** Halbleiters bezieht sich darauf, daß die Leitungsbandzustände am Γ-Punkt bereits unterhalb der Zustände am X-Punkt liegen und die Kopplung mit den N-Niveaus nur zu einer weiteren Absenkung der Leitungsbandkante führt.

In Abb. 4.5 sind Ergebnisse zu Druckexperimenten an Ga(NP) Proben mit unterschiedlichem N-Gehalt aus [4] dargestellt. Hierbei wurde die Position der maximalen Photolumineszenzintensität (*Peak*-Position) bei $30K$ mit steigendem hydrostatischen Druck bestimmt. Die gestrichelten Linien illustrieren die hydrostatische Druckabhängigkeit der Leitungsbandkante am Γ-Punkt (E^{Γ}), am X-Punkt (E^{X}) und der N-Zustände (N). Solange das N-Störstellenband unterhalb des X-Niveaus liegt,

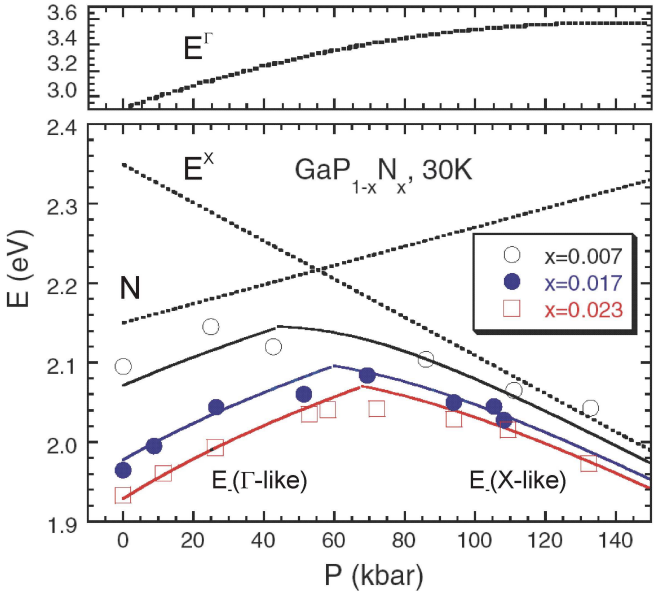

Abbildung 4.5: Position der maximalen Photolumineszenzintensität bei $30K$ abhängig von dem hydrostatischen Druck aus [4]. Die Datenketten stehen für Ga(NP) Proben mit unterschiedlicher N-Konzentration.

steigt die PL-Peak-Position mit zunehmendem Druck an, wie es kennzeichnend für das Γ-Niveau und das N-Band ist (E_(Γ-like)). Erst wenn die energetische Lage der N-Zustände signifikant oberhalb der Leitungsbandkante des X-Punktes liegt, wird mit steigendem Druck eine Rotverschiebung der PL beobachtet (E_(X-like)). In diesem Bereich sind die Mischungsbeiträge aus dem X-Punkt so ausgeprägt, daß die gleiche charakteristische Druckabhängigkeit in dem gekoppelten $E_-(k)$-Band deutlich wird. Die experimentellen Ergebnisse in Abb. 4.5 deuten darauf hin, daß in Ga(NP) (ohne Druck) Mischungsbeiträge aus den X-Zuständen keinen starken Einfluß haben. Dementsprechend ist nur die Wechselwirkung mit den ausgedehnten Zuständen am Γ-Punkt maßgebend für die optischen Eigenschaften des verdünnt N-haltigen Mischkristalls.

Ga(NP) Volumenschichten finden eine Anwendung in Leuchtdioden (LED), sie werden mittlerweile aber durch effizientere III-V Materialien ersetzt. Auch wenn es heutzutage möglich ist, unter optimierten Wachstumskonditionen, wie extreme Nichtgleichgewichtsbedingungen, die N-Konzentration über einen großen Kompositionsbereich zu variieren (Bi *et al* [71] berichtet von einer maximal erreichten N-Konzentration von 16% in Ga(NP) Schichten ohne jegliche Phasenseparation), so konnte dennoch keine optische Verstärkung (Gain) in Ga(NP) Schichten nachgewiesen werden. Einerseits könnten Verlustkanäle der Ladungsträger, die durch unzureichende Kristallqualität oder durch die Bildung von N-Anhäufungen entstanden sind, eine Besetzungsinversion verhindern. Andererseits könnte die Emissionseffizienz bzw. der Γ-Charakter des $E_-(k)$-Bandes in Ga(NP) nicht ausreichend sein,

damit eine stimulierte Emission zur Verstärkung führt.

Im ersten Schritt der Materialentwicklung wird die Modifikation der Bandstruktur durch den sukzessiven Einbau von In in (GaIn)(NP) untersucht. Nach der VCA Methode in Abschnitt 2.1.1 kann die Änderung der energetischen Lage der Leitungsbandzustände am Γ- und X-Punkt im ternären Materialsystem $(Ga_{1-x}In_x)P$ bei Raumtemperatur wie folgt berechnet werden:

$$E_g^{\Gamma} = 1.34 \cdot x + 2.78 \cdot (1-x) - 0.65 \cdot x(1-x) \tag{4.1}$$

$$E_g^{X} = 2.19 \cdot x + 2.26 \cdot (1-x) - 0.2 \cdot x(1-x). \tag{4.2}$$

E_g^{Γ} ist das Energieniveau am Γ-Punkt, bzw. E_g^X das Niveau am X-Punkt. Die charakteristischen Zahlenwerte der binären Endpunktkomponenten, sowie der Bowingkoeffizient b_{Bowing} wurden aus [26, 24] übernommen. Das Leitungsbandminimum am L-Punkt wird an dieser Stelle, wie auch in allen übrigen Betrachtungen, aus folgenden Gründen nicht berücksichtigt: Die Materialentwicklung geht von GaP aus, bei dem das Leitungsbandminimum am X-Punkt die indirekte Bandlücke festlegt. GaAs, InP und InAs haben das absolute Leitungsbandminimum am Γ-Punkt, entsprechend ist die relative Änderung der energetischen Lage des X- und Γ-Niveaus in jedem Mischkristall maßgeblich. Ferner hat das Deformationspotential am L-Punkt das gleiche Vorzeichen wie am Γ-Punkt, während das Leitungsband am X-Punkt eine gegensätzliche Druckabhängigkeit besitzt. Hieraus folgt, daß in einem kompressiv verspannten (GaIn)(AsP) Mischkristall auf GaP Substrat das absolute Leitungsbandminimum niemals am L-Punkt liegen kann, sofern mittels der bekannten Deformationspotentiale die reale Druckabhängigkeit hinreichend genau beschrieben wird.

Die energetische Lage der Γ-Zustände weist eine sehr starke Kompositionsabhängigkeit auf, während sich die X-Zustände nur leicht mit zunehmender In-Konzentration verschieben. Im unverspannten Mischkristall $(Ga_{1-x}In_x)P$ findet der Übergang von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter bei $\sim 31\%$ In statt, siehe Abb. 4.6. Nimmt der In-Gehalt weiter zu, wandert das Γ-Niveau immer weiter unter das X-Niveau, bis auf einen Wert von $1.34eV$, was schließlich der Bandlücke von InP entspricht. Wird der Mischkristall pseudomorph auf GaP Substrat abgeschieden, baut sich eine kompressive Verspannung auf, die wiederum zu einer Modifikation der Bandstruktur führt. Die Berücksichtigung der Verspannung erfolgt nach Abschnitt 2.1.2 mit den Materialparametern aus 2.1.3, die für den jeweiligen Mischkristall aus den Endpunkten extrapoliert werden. Da für die Materialentwicklung der Einfluß der Verspannung auf die Valenzbänder zu diesem Zeitpunkt nebensächlich ist, wird nur Gleichung 2.19 herangezogen, um die relative Lage zwischen den X- und Γ-Zuständen abzuschätzen. Demgemäß werden die hydrostatischen Deformationspotentiale der Leitungsbänder a_c verwendet, sofern sie experimentell bekannt sind.

Durch den Einbau von N kann die kompressive Verspannung in (GaIn)P reduziert werden. In Abb. 4.6 ist die Kompositionsabhängigkeit der Leitungsbandminima unter Berücksichtigung der Verspannung für das quaternäre Materialsystem

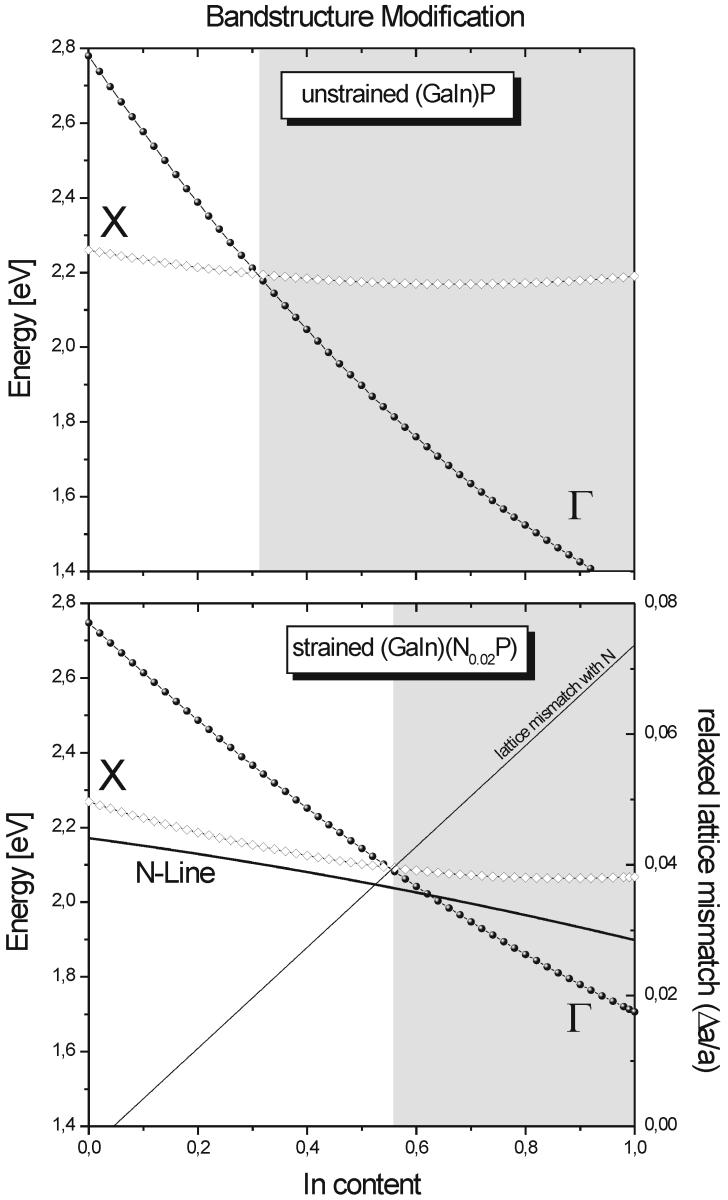

Abbildung 4.6: Lage der Γ- und X-Niveaus in unverspanntem $(Ga_{1-x}In_x)P$, sowie unter Berücksichtigung der Verspannung in $(Ga_{1-x}In_x)(N_{0.02}P_{0.98})$. Außerdem wird im unteren Diagramm die Lage des N-Störstellenbandes und die relaxierte Gitterfehlanpassung für den quaternären Mischkristall dargestellt.

$(Ga_{1-x}In_x)(N_{0.02}P_{0.98})$ dargestellt. Die Wahl der N-Konzentration fällt auf 2%, weil im nächsten Abschnitt die detaillierte Behandlung der Epitaxie zeigt, daß es schwierig ist, eine höhere N-Konzentration in In-reiche Schichten einzubauen. Der Stickstoff wird hierbei nur in die Verspannungskompensation einbezogen, jegliche Wechselwirkung mit dem Leitungsband nach dem BAC-Modell wird zunächst nicht beachtet. Daher ist die kompositionsabhängige Lage des N-Störstellenbandes unter dem Einfluß der Verspannung separat angegeben. Die Druckabhängigkeit des N-Niveaus ist in dieser Rechnung $\sim 25meV/GPa$ nach [69]. Dieser Wert von Shan *et al* bezieht sich prinzipiell schon auf das neu formierte $E_-(k)$-Band im Ga(NP) Kristall, da die Variation mit dem hydrostatischen Druck mittels Photolumineszenz bestimmt wurde. Dennoch soll mit $\sim 25meV/GPa$ die Druckabhängigkeit des ungekoppelten ursprünglichen N-Störstellenbandes näherungsweise beschrieben werden. Die niederenergetische Verschiebung des Γ-Niveaus wird durch die Einwirkung der Verspannung stark eingeschränkt, während das X-Niveau stärker abgesenkt wird. Diese gegensätzliche Druckabhängigkeit führt dazu, daß der Indirekt-Direkt-Übergang in einer verspannten $(Ga_{1-x}In_x)(N_{0.02}P_{0.98})$ Schicht auf GaP-Substrat erst bei $\sim 55\%$ In auftritt. Diese Rechnungen stellen nur eine Abschätzung dar und setzen voraus, daß die Interpolation der Deformationspotentiale für den Mischkristall gerechtfertig ist, dennoch sind die Auswirkungen der Verspannung signifikant. Als weitere Information ist in Abb. 4.6 die kompositionsabhängige relaxierte Gitterfehlanpassung $(\Delta a/a)$ für den quaternären Mischkristall dargestellt. Der direkte Halbleiterkristall $(Ga_{\sim 0.40}In_{\sim 0.60})(N_{0.02}P_{0.98})$ mit einer In-Konzentration von über 55% besitzt entsprechend eine relaxierte Gitterfehlanpassung von $(\Delta a/a) \sim 0.043$.

Die Abschätzungen der Leitungsbandminima am X- und Γ-Punkt unter Berücksichtigung der Verspannung verdeutlichen, daß die Realisierung eines direkten (GaIn)(NP) Halbleiters auf GaP-Substrat die pseudomorphe Abscheidung von sehr hoch verspannten Schichten erfordert und damit äußerst kritisch ist. Allgemein gilt, daß durch den Einbau von In in (GaIn)(NP) der energetische Abstand zwischen dem N-Störstellenband und den Γ-Zuständen drastisch reduziert wird. Die Kopplung der Leitungsbandzustände am Γ-Punkt mit den lokalisierten Zuständen der N-Niveaus hängt elementar von der relativen energetischen Lage ab und wird stärker, je näher die Zustände liegen. Der Einbau von In könnte grundsätzlich zu einer Verstärkung der Wechselwirkung zwischen dem Leitungsband am Γ-Punkt und den N-Zuständen führen und damit den Γ-Charakter im $E_-(k)$-Band des Mischkristalls signifikant steigern. Motiviert durch diese Überlegungen wurde die epitaktische Herstellung des Materialsystems (GaIn)(NP) optimiert und die optischen Eigenschaften hinsichtlich einer möglichen Steigerung der Emissionseffizienz untersucht.

4.1.2 Epitaktisches Wachstum

Bevor im einzelnen Untersuchungsergebnisse zum N-Einbau in GaP bzw. (GaIn)P diskutiert werden, sollen einige interessante Zusammenhänge vorgestellt werden, die sich bei der epitaktischen Abscheidung von (GaIn)P herausgestellt haben.

Durch die hochauflösende Röntgenbeugung kann die Gitterkonstante der verspannten Schichten exakt bestimmt werden. Bei ternären Mischkristallen läßt sich

die Zusammensetzung unter Verwendung der Vegard'schen Regel genau bestimmen. Bei einer quaternären Verbindung wie (GaIn)(NP) muß die Konzentration einer Komponente allerdings bekannt sein, um die vollständige Zusammensetzung mittels einer XRD Messung eindeutig bestimmen zu können. Für das GaAs basierende Materialsystem (GaIn)(NAs) hat sich etabliert, zuerst die In-Konzentration in (GaIn)As für die gleichen Wachstumsparameter wie für das quaternäre Materialsystem (GaIn)(NAs) zu bestimmen. Aus der weiteren Änderung der Gitterkonstante des quaternären Materials wird dann die N-Konzentration berechnet. Diese Herangehensweise setzt voraus, daß der In-Einbau konstant bleibt und sich nicht mit dem UDMHy-Partialdruck im Reaktor oder durch den Einbau von N ändert. Sekundärionen Massenspektrometrie (Standard) und Rutherford-Backscattering Messungen zeigten für (GaIn)(NAs), daß diese Annahme (abgesehen von speziellen Grenzfällen) gerechtfertigt ist [72]. Aufgrund möglicher Variation des In-Einbaues und der Genauigkeit in der Auswertung der XRD-Profile bleibt jedoch ein Fehlerbalken von $\pm 0.5\%$ in der N-Bestimmung. Diese Methode zur Festlegung der Zusammensetzung wurde auch auf das quaternäre Materialsystem (GaIn)(NP) angewandt. Entsprechend wurde im ersten Optimierungschritt das Wachstum und die Kristallqualität von (GaIn)P QWs unter sehr unterschiedlichen Wachstumsbedingungen untersucht. Im folgenden werden einige besondere Aspekte diskutiert.

Strukturelle Charakterisierung durch Rasterkraftmikroskopie Die Abscheidung von (GaIn)P MQW-Strukturen mit hoher Kristallqualität konnte mittels sehr unterschiedlicher Wachstumsparameter realisiert werden. In verschiedenen Versuchsreihen wurde die Reaktortemperatur, die Wachstumsrate, die Partialdruckverhältnisse und natürlich die In-Konzentration in den (GaIn)P QWs variiert. Für optimierte Wachstumskonditionen konnten In-Konzentrationen von über 25% in hoch verspannte (GaIn)P Schichten eingebaut werden, ohne die Ausbildung von Versetzungen zu beobachten. Ein sehr kritischer Wachstumsparameter für die erzielte Kristallqualität ist das Partialdruckverhältnis von TBP/TEGa. In drei aufeinander folgenden Wachstumsexperimenten wurden (GaIn)P/GaP MQW-Strukturen bei $575°C$ und niedriger Wachstumrate ($0.4\mu m/h$) abgeschieden. Die Schichtstruktur enthält jeweils fünf QWs, wobei die Abfolge mit dem fünften QW und einer GaP Monolagenbedeckung endet. Alle Wachstumsparameter wurden konstant gehalten und nur das Partialdruckverhältnis von TBP/TEGa für die Abscheidung der QWs variiert ($TBP/TEGa = 5, 20$ und 40). Die Auswertung der XRD-Profile zeigt, daß alle drei Proben annähernd die gleiche QW-Dicke, In-Konzentration und somit auch die gleiche kompressive Verspannung enthalten, siehe Abb. 4.7. Ein genauer Vergleich der Peak-Breiten der Pendellösungen weist bereits darauf hin, daß die (GaIn)P/GaP MQW-Struktur mit einem TBP/TEGa-Verhältnis von 20 die beste Probenqualität besitzt.

Mittels Rasterkraftmikroskopie wurde die Oberfläche der Epitaxieschichten untersucht, um weitere Unterscheidungsmerkmale zu verifizieren. Abb. 4.8 zeigt AFM Aufnahmen der drei (GaIn)P Proben. Die Oberflächenmorphologie ist bei allen drei Strukturen sehr unterschiedlich. Bei der Probe mit einem $TBP/TEGa = 5$ hat sich eine Höhenmodulation von bis zu $10nm$ herausgebildet. Hier deutet sich der Über-

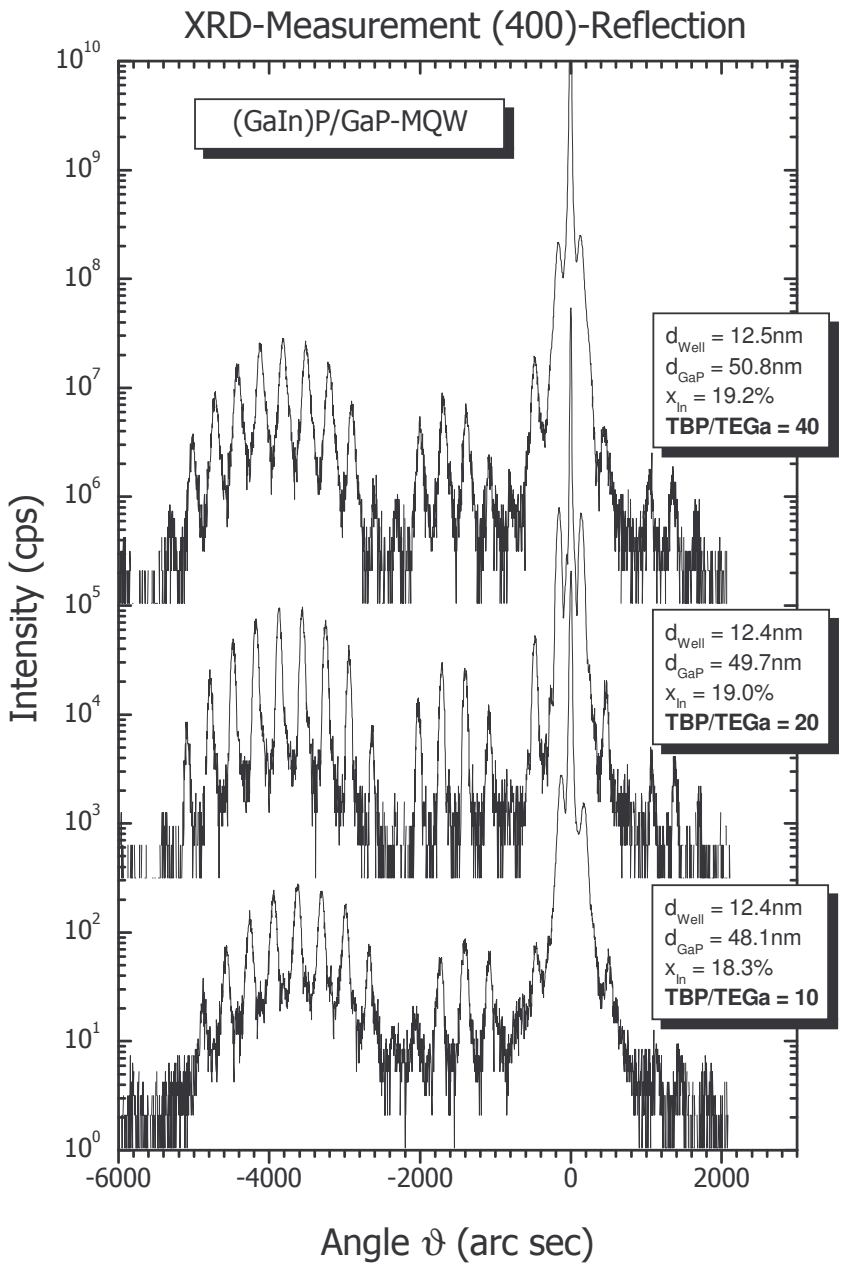

Abbildung 4.7: Röntgenbeugungsprofile verschiedener (GaIn)P/GaP MQWs. Diese Strukturen wurden bei $575°C$ mit einer Wachstumsrate von $0.4\mu m/h$ abgeschieden. Das TBP/TEGa-Verhältnis wurde jeweils variiert.

gang zu einem dreidimensionalen Wachstum an, wobei sich die länglichen Strukturen entlang der Substratfehlorientierung ausrichten. Die (GaIn)P/GaP MQW-Struktur mit einem $TBP/TEGa = 20$ hat eine perfekte Oberfläche mit einer Modulation von weniger als $3nm$. Sowohl in diesem AFM Ausschnitt der Probe, als auch in größeren Bereichen, sind keine Versetzungen zu erkennen. Wird das TBP/TEGa-Verhältnis für die Abscheidung der (GaIn)P QWs jedoch auf 40 erhöht, bildet sich eine hohe Dichte von Versetzungen, wobei die Höhenmodulation der Oberfläche zwischen den Versetzungen weiterhin unterhalb von $3nm$ liegt. Auch wenn diese AFM Bilder jeweils eine abgekühlte Oberfläche darstellen und nicht die reale Morphologie während des Wachstums, so wird dennoch deutlich, daß die Kristallqualität entscheidend vom TBP Partialdruck beeinflußt wird.

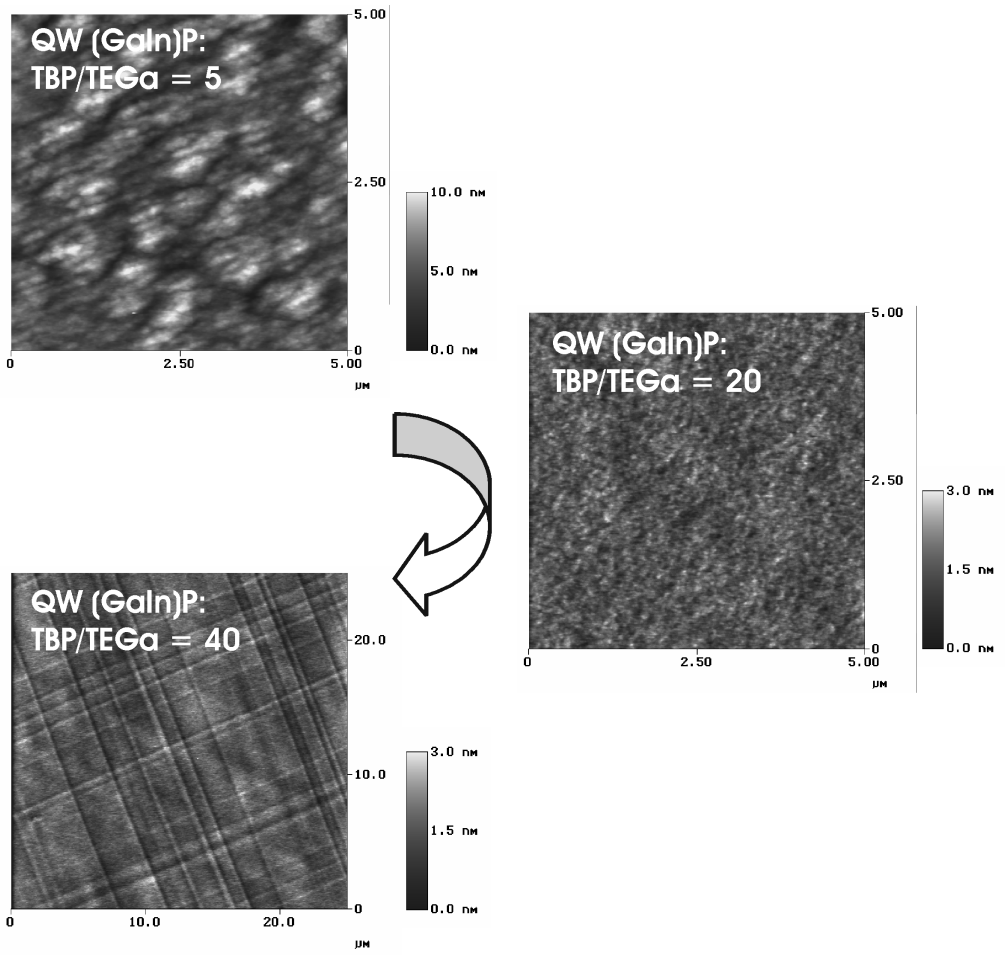

Abbildung 4.8: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von drei (GaIn)P MQW-Strukturen. Die Schichtabfolge endet mit dem letzte QW und einer Monolagenbedeckung aus GaP. Das TPB/TEGa-Verhältnis für die Abscheidung der QWs wurde jeweils variiert.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Wachstumsrate erhöht ($1.4\mu m/h$) und (GaIn)P/GaP MQWs mit größerer In-Konzentration abgeschieden. Bei diesen Pro-

ben handelt es sich wiederum um eine fünffach MQW-Struktur mit der gleichen Schichtabfolge. AFM Aufnahmen der ersten Probe mit einem $TBP/TEGa = 30$ weisen erneut eine hohe Dichte an Versetzungen auf. Durch die Reduzierung des TBP/TEGa-Verhältnisses konnte die Entstehung von Versetzungen unterbunden werden und eine Oberflächenmodulation der (GaIn)P Schichten von weniger als $3nm$ erzielt werden. Das optimierte TBP/TEGa-Verhältnis für diese hoch kompressiv verspannten Schichten liegt ebenfalls bei 20. In Abb. 4.9 befinden sich einige AFM Aufnahmen der diskutierten Proben.

Ein sehr überraschendes Ergebnis zeigte das folgende Experiment: Die optimierten Wachstumsbedingungen bzw. das $TBP/TEGa = 20$ wurden beibehalten und nur die In-Konzentration von 25% auf 15% reduziert. Obwohl die kompressive Verspannung mit dem In-Gehalt stark vermindert wurde, weist diese Probe eine ausgeprägte Stufenmodulation auf, die auf eine hohe Dichte an Versetzungen zurückzuführen ist. Durch die Reduzierung der In-Konzentration hat sich das optimale Wachstumsfenster bezüglich des TBP/TEGa-Verhältnisses geändert und obwohl die Verspannung signifikant reduziert wurde, beginnt der Kristall zu relaxieren. Diese empfindliche Abhängigkeit der QW-Kristallqualität von dem TBP/TEGa-Verhältnis wurde auch für niedrigere Wachstumstemperaturen beobachtet.

In weiteren Wachstumsreihen wurden die kompressiv verspannten (GaIn)P QWs mit tensil verspannten Ga(NP) Barrieren abgeschieden, um die intregierte Verspannung des gesamten Schichtpakets zu reduzieren. Bereits sehr geringe Konzentrationen an N in den Barrieren zeigen einen großen Einfluß auf die Oberflächenmorphologie. Die Probe mit nur 15% Indium wurde unter soweit nicht optimalen Wachstumsbedingungen ($TBP/TEGa = 20$) für die QW-Schichten mit Ga(NP) Barrieren hergestellt. Die N-Konzentration der Barrieren liegt bei 0.7%. Die AFM Aufnahme der letzten (GaIn)P Schicht, bedeckt mit einer Monolage GaP, zeigt, daß aufgrund des Einbaus von 0.7% N in die Barrieren eine Ausbildung von Versetzungen in den (GaIn)P QWs verhindert werden konnte, siehe Abb. 4.9. Dieses Ergebnis kann durch die Reduzierung der integrierten Verspannung des gesamten Schichtpakets mit dem Einbau von N in die Barrieren erklärt werden. Dennoch ist es überraschend, daß dieser Effekt eine so große Auswirkung hat, da in dem vorherigen Experiment die Verspannung der QWs entscheidend mit der In-Konzentration (25% $\Longrightarrow$ 15%) reduziert wurde. Auch im Fall des (GaIn)P Mischkristalls mit 25% Indium, welcher bei der Abscheidung mit einem $TBP/TEGa = 30$ Versetzungen ausbildet, konnte durch den Einbau von 0.7% in die Barrieren die Ausbildung von Versetzungen ebenfalls unterbunden werden.

Die Untersuchungen der Oberflächen mittels AFM zeigen, daß das TBP/TEGa Verhältnis ein sehr kritischer Parameter für die epitaktische Abscheidung von hoch verspannten (GaIn)P QWs ist. Selbst wenn die kompressive Verspannung der QWs reduziert wird, muß dieser Parameter neu optimiert werden. Die Verspannung ist die treibende Kraft für die Ausbildung von Versetzungen oder den Übergang zum dreidimensionalen Stranski-Krasanow-Wachstum. Dennoch wird in diesen Experimenten deutlich, daß besonders die Wechselwirkung zwischen der Verspannung und der Oberflächenrekonstruktion und/oder den Oberflächendiffusionseigenschaften der Atome das Kristallwachstum und die Nukleation von Versetzungen bestimmt. So-

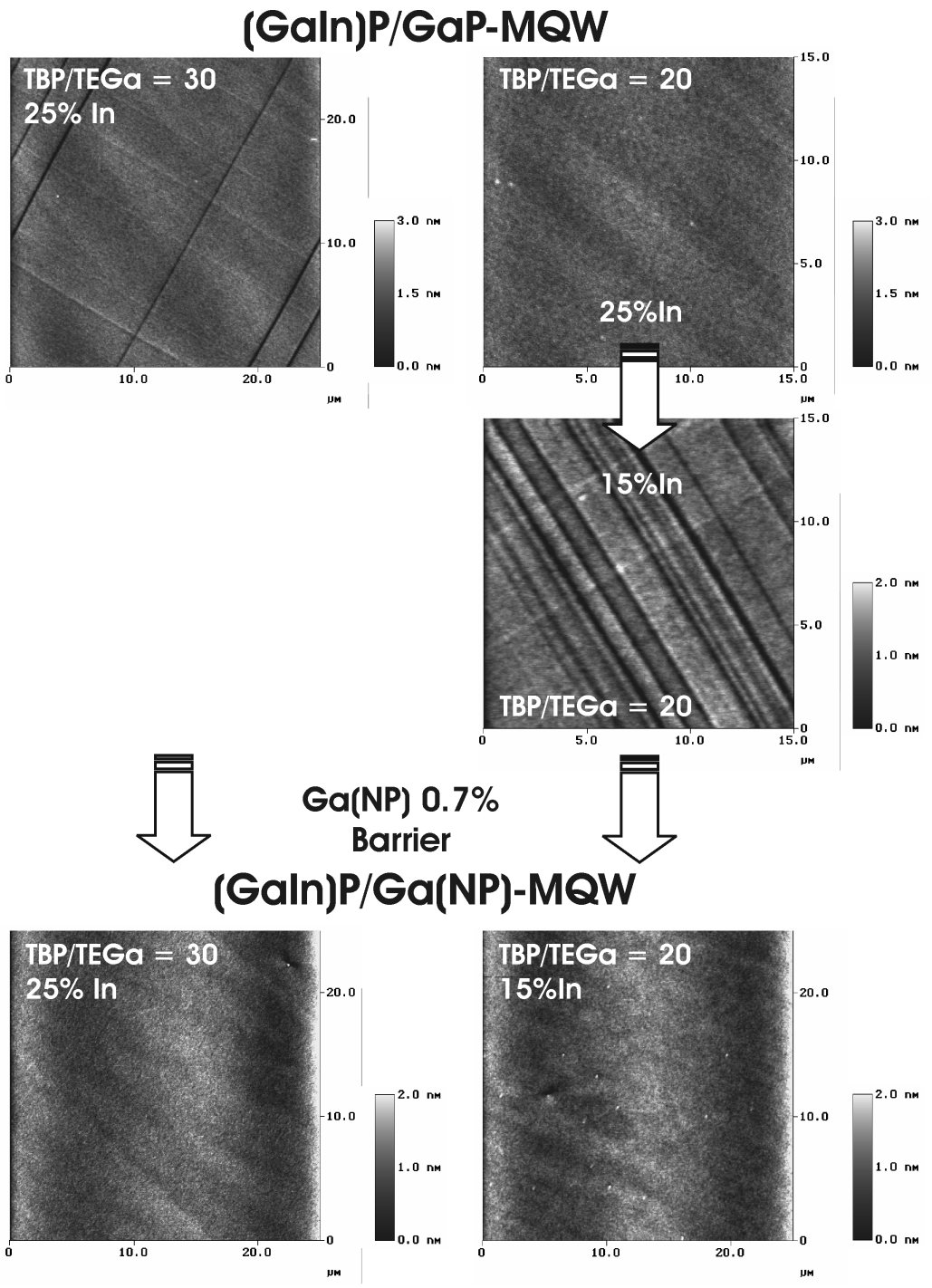

Abbildung 4.9: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von unterschiedlichen (GaIn)P MQW-Strukturen. Die Schichtabfolge endet jeweils mit dem letzte QW und einer Monolagenbedeckung aus GaP. Neben dem TBP/TEGa-Verhältnis wurde der In-Gehalt und das Barrierenmaterial variiert.

mit könnte auch der Einfluß der Ga(NP) Barrieren auf die (GaIn)P QWs auf eine Änderung der Oberflächeneigenschaften zurückgeführt werden. In diesem Fall würde bereits die Ga(NP) Barrierenoberfläche als Ausgangspunkt für das Wachstum des (GaIn)P QWs die Ausbildung von Versetzungen unterdrücken. Bei der Suche nach Erklärungsansätzen muß ferner berücksichtigt werden, daß bereits durch den Einbau von geringen Mengen an Stickstoff die Materialhärte von Ga(NP) zunimmt und somit auch das Relaxationsverhalten des gesamten Schichtpakets beeinflußt wird. Außerdem ist das effektive TBP/TEGa-Verhältnis von der Desorptionsrate der P-Atome von der Kristalloberfläche abhängig. Aufgrund der geringen Bindungsenergie zwischen P und In ändert sich das effektive TBP/TEGa-Verhältnis mit der Konzentration an In-Atome auf der Oberfläche. Dieser Zusammenhang könnte erklären, daß abhängig von dem In-Gehalt des Kristalls das TBP/TEGa-Verhältnis neu eingestellt werden muß.

Die Berücksichtigung aller Versuchsergebnisse dieser AFM Studie zeigt, daß das TBP/TEGa-Verhältnis die Oberflächeneigenschaften dahingehend beeinflußt, daß die Nukleaktion von Versetzungen oder der Übergang zum Stranski-Krasanow-Wachstum unterdrückt werden kann. Die Anwesenheit von UDMHy im Reaktor könnte einen ähnlich Einfluß auf die Oberflächeneigenschaften haben, jedoch kann zum jetzigen Zeitpunkt ein vorrangiger Einfluß durch die Reduzierung der Verspannung beim Einbau von N nicht ausgeschlossen werden. Neben der Kompensation der Gesamtverspannung durch tensil verspannte Barrieren ist die gezielte Beeinflussung der Oberflächenrekonstruktion und/oder Diffusionseigenschaft durch die Wachstumsparameter eine zentrale Aufgabe bei der Materialentwickung von hoch kompressiv verspannten QWs auf der Basis von GaP.

Stickstoffeinbau in GaP und (GaIn)P Je mehr Komponenten ein Materialsystem enthält, desto vielseitiger sind die Möglichkeiten von Wechselwirkungen und gegenseitiger Einflußnahme der Ausgangssubstanzen beim Einbau. Daher ist es wichtig, prinzipielle Abhängigkeiten zu untersuchen, damit dann gezielt eine gewünschte Zusammensetzung eingestellt werden kann. In den folgenden Versuchsreihen werden nur MQW-Strukturen herangezogen, die eine ausreichende Kristallqualität aufweisen, damit die genaue Zusammensetzung mittels XRD Messungen bestimmt werden kann.

Im ersten Schritt wird der N-Einbau als Funktion des UDHMy/TBP-Verhältnisses untersucht. Unterschiedliche Wachstumsbedingungen, wie Temperatur, Wachstumsrate, TBP/III-Verhältnis und die Wahl der Gruppe-III-Precursoren, sowie die In-Konzentration des quaternären Materials wurden jeweils für eine Versuchsserie konstant gehalten und nur der UDMHy-Partialdruck variiert. Wie erwartet, wird eine stetige Zunahme der N-Konzentration im ternären Ga(NP), als auch im quaternären (GaIn)(NP) Materialsystem mit steigendem UDMHy/TBP-Verhältnis für alle untersuchten Wachstumsparameter beobachtet, siehe Abb. 4.10 und Abb. 4.11. Der N-Einbau wird dominiert durch das Konkurrenzverhalten der Gruppe-V-Precursoren an der Oberfläche. Der gleiche Zusammenhang wird auch für das GaAs basierende Materialsystem Ga(NAs) beobachtet [73]. Bei den gleichen Wachstumskonditionen (Precursoren, N/V-Verhältnis, V/III-Verhältnis, Wachstumstemperatur) wird N je-

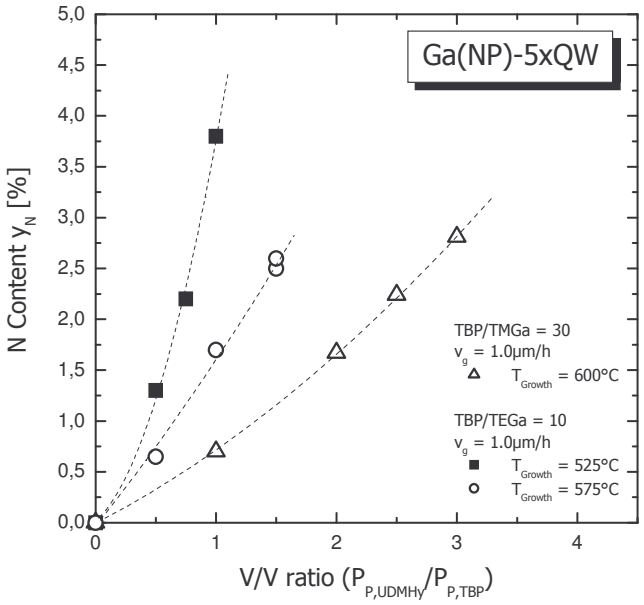

Abbildung 4.10: N-Konzentration von Ga(NP) QWs in Abhängigkeit des Partialdruckverhältnisses von UDMHy und TBP während des Wachstums.

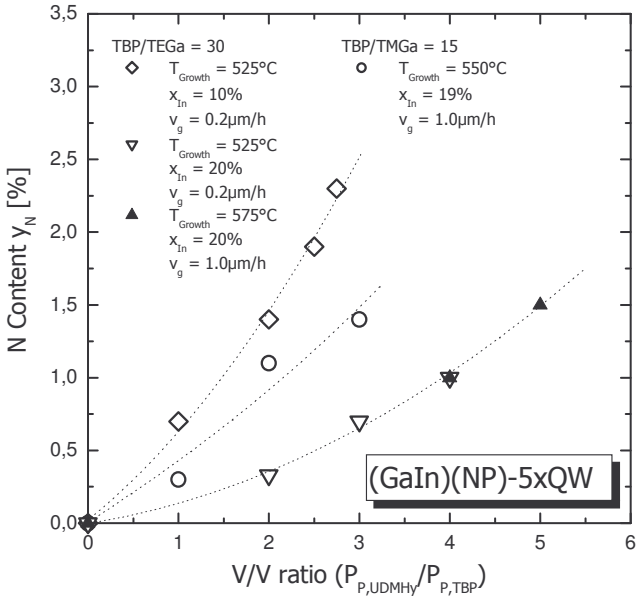

Abbildung 4.11: N-Konzentration von (GaIn)(NP) QWs in Abhängigkeit des Partialdruckverhältnisses von UDMHy und TBP während des Wachstums.

doch um eine Größenordnung effizienter in Ga(NP) eingebaut als in Ga(NAs). In weiteren Versuchsreihen zum N-Einbau in Ga(NP) zeigte sich, daß die Variation des TBP/TEGa-Verhältnisses (10−50) zu keiner Änderung der Zusammensetzung führt, solange das UDMHy/TBP-Verhältnis konstant gehalten wird. Dies unterstützt die Schlußfolgerung des überwiegenden Einflusses der Gruppe-V-Konkurrenz. Im Vergleich der Datenpunkte in Abb. 4.10 und Abb. 4.11 deutet sich bereits an, daß bei dem quaternären Materialsystem (GaIn)(NP) ein höheres UDMHy/TBP-Verhältnis notwendig ist, um einen bestimmten N-Gehalt zu erzielen. Diese In-Abhängigkeit des N-Einbaus soll später detailliert diskutiert werden.

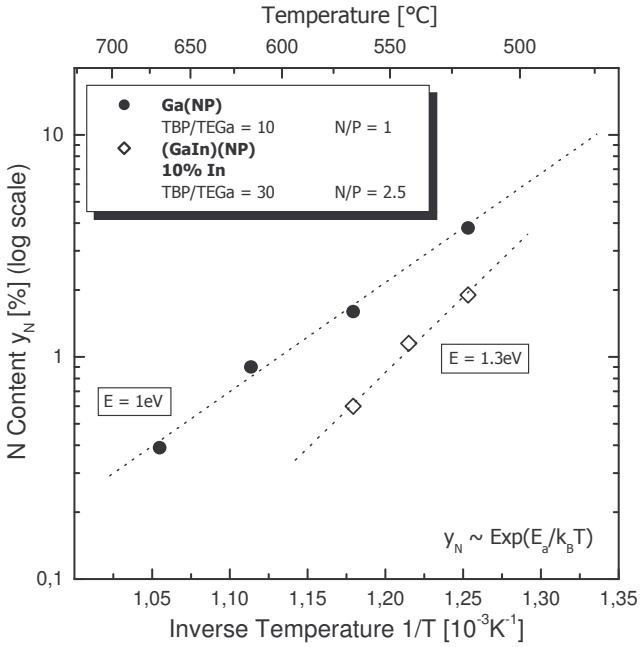

Abbildung 4.12: Arrhenius-Auftragung der N-Konzentration von Ga(NP) und (GaIn)(NP) QWs über die inverse Wachstumstemperatur.

Die Temperaturabhängigkeit des N-Einbaus wurde in der Literatur für MOVPE und CBE ((*chemical beam epitaxy, CBE)* entspricht dem Prinzip der MBE, jedoch werden chemische Verbindungen als Quellen verwendet) bereits an verschiedenen Stellen untersucht [71, 74]. Mit steigender Wachstumstemperatur nimmt der N-Einbau ab [71, 74]. In einer Arrhenius-Darstellung ist der N-Gehalt von Ga(NP) und (GaIn)(NP) MQWs über die inverse Wachstumstemperatur aufgetragen worden, siehe Abb. 4.12. Für diese Datengruppen wurden außer der Reaktortemperatur alle Wachstumsparameter konstant gehalten. Die lineare Abhängigkeit des N-Einbaus weist auf einen temperaturkontrollierten Einbaumechanismus hin. Die Auswertung der Aktivierungsenergie ergibt für Ga(NP) einen Wert von $1eV$ und für (GaIn)(NP) mit 10% Indium $1.3eV$. Die Reduktion des N-Einbaus mit steigender Temperatur

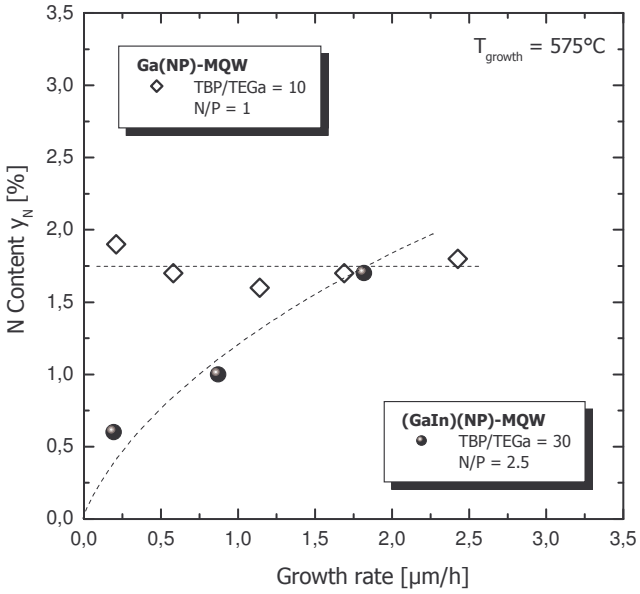

Abbildung 4.13: Abhängigkeit des N-Einbaus von der Wachstumsrate für Ga(NP) und (GaIn)(NP) QWs. Das UDMHy/TBP-Verhältnis und das TBP/TEGa-Verhältnis wurde für jede Datenkette konstant gehalten.

könnte auf ein starkes Desorptionsverhalten der aktiven N-Spezies von der Kristalloberfläche zurückgeführt werden, wie von Miyoshi *et al* [75] bereits für Ga(NP) berichtet wurde. Bei der Interpretation der Aktivierungsenergien muß jedoch berücksichtig werden, daß das reale V/V-Verhältnis von der Temperatur abhängt, da die beiden Quellen TBP und UDMHy eine unterschiedliche Zerlegungcharakteristik haben. Falls die N-Desorption von der Oberfläche der limitierende Faktor für den N-Einbau ist, sollte eine Steigerung der Wachstumsrate einen erhöhten N-Einbau bewirken. Im Gegensatz dazu führt ein konstanter Haftkoeffizient von N zu einer Abnahme der N-Konzentration mit zunehmender Abscheidungsrate. Im folgenden wird das Einbauverhalten in Abhängigkeit von der Wachstumsrate vorgestellt, siehe Abb. 4.13. Bei einer Temperatur von $575°C$ und einem konstanten UDMHy/TBP- sowie TBP/TEGa-Verhältnis wurden mehrere Schichten mit unterschiedlicher Wachstumsrate $(0-2.5\mu m/h)$ abgeschieden. Für das ternäre Materialsystem Ga(NP) zeigt sich keine Abhängigkeit des N-Einbaus von der Wachstumsrate, im Gegensatz zum In-haltigen Materialsystem (GaIn)(NP), bei dem der N-Einbau signifikant mit der Wachstumsrate ansteigt. Diese starke Abhängigkeit von der Wachstumsrate bei der quaternären Verbindung verdeutlicht eine In-induzierte Zunahme der N-Desorption, folglich wird der Haftkoeffizient von N durch die Anwesenheit von Indium auf der Oberfläche stark reduziert. Die unabhängige Effizienz des N-Einbaus für Ga(NP) von der Abscheidungsrate konnte bis jetzt nicht eindeutig geklärt werden. Dieses Verhalten könnte durch Gasphasenreaktionen verursacht werden oder auf die Me-

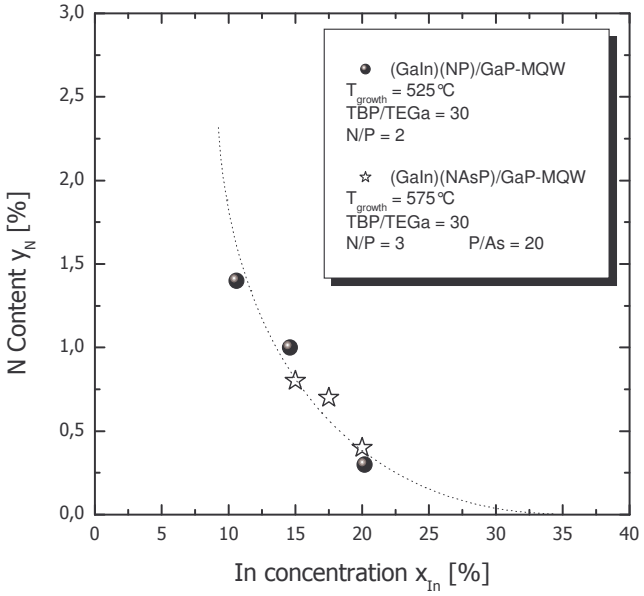

Abbildung 4.14: N-Konzentration als Funktion des In-Gehaltes von (GaIn)(NP) und (GaIn)(NAsP) bei konstanten Wachstumsparametern.

tastabilität der Halbleiterverbindung zugeführt werden. Dies bedeutet, daß unter gewissen Wachstums- und Oberflächenbedingungen, die durch eine Änderung der Wachstumsrate nicht beeinflußt werden, der metastabile Kristall nur eine bestimme Konzentration an N einbauen kann.

Die In-induzierte Abnahme des N-Haftkoeffizienten in (GaIn)(NP) deutet bereits darauf hin, daß der N-Einbau entscheidend von der In-Konzentration des Mischkristalls abhängt. Um diese Aussage zu verifizieren, wurden (GaIn)(NP) QWs mit unterschiedlicher In-Konzentration bei sonst konstanten Wachstumskonditionen abgeschieden. Die Auftragung der N-Konzentration über die In-Konzentration dieser Probenserie veranschaulicht eine starke Reduzierung des N-Einbaus mit steigendem In-Gehalt im quaternären Mischkristall, siehe Abb. 4.14. Desweiteren befinden sich auch Datenpunkte für das pentanäre Materialsystem (GaIn)(NAsP) in der Auftragung, diese sollen jedoch in einem späteren Abschnitt diskutiert werden (Abschnitt 4.2.2). Die gleiche Abhängigkeit des N-Einbaus von dem In-Gehalt liegt ebenfalls bei dem GaAs basierenden Materialsystem (GaIn)(NAs) vor [76, 73]. Diese starke N-In-Wechselbeziehung ist eine Konsequenz der schwachen Bindung zwischen Indium und Stickstoff im Vergleich zur Ga-P- bzw. Ga-As-Bindungsstärke. Ist die Kristalloberfläche mit In-Atomen belegt, desorbieren die aktiven N-Spezies eher von der Oberfläche und weniger N wird eingebaut.

Kompositionsfenster Unter Berücksichtigung der verschiedenen Einbau-Charakteristiken wurden Mischkristalle mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung herge-

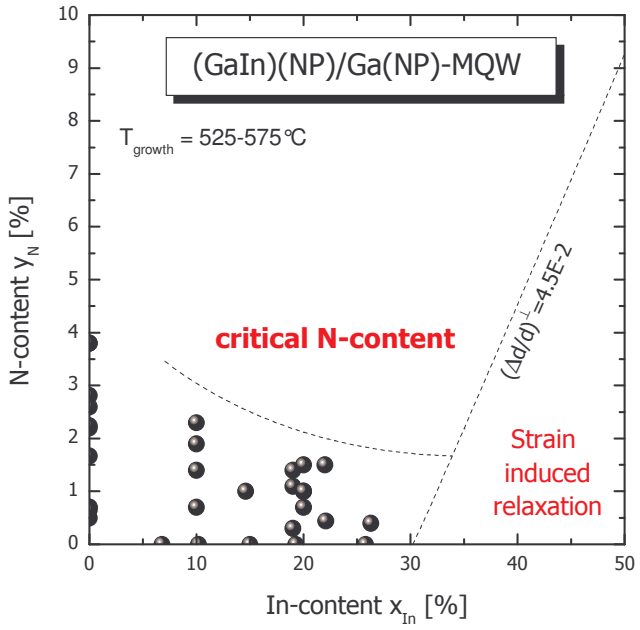

Abbildung 4.15: Kompositionsfenster aller Ga(NP) und (GaIn)(NP) Mischkristalle, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden. Jeder Datenpunkt entspricht einer Probe mit adäquater Kristallqualität.

stellt und mittels XRD, TEM und AFM untersucht. Alle ternären und quaternären Proben mit hinreichender Kristallqualität, die bisher pseudomorph auf GaP Substrat abgeschieden wurden, sind in einem Kompositionfenster zusammengetragen worden, siehe Abb. 4.15. Mit zunehmender In-Konzentration ist das Kompositonsfenster begrenzt durch die verspannungsinduzierte Relaxation der QWs. Zur Orientierung ist in Abb. 4.15 eine verspannte Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^{\perp} = 0.045$ durch eine gestrichelte Linie eingezeichnet. Inwieweit diese Gitterfehlanpassung zukünftig erreicht oder überschritten werden kann, hängt davon ab, ob das Wachstum unter noch extremeren Nichtgleichgewichtsbedingungen weiter optimiert werden kann. Eine andere Begrenzung der Datenpunkte in Abb. 4.15 wird mit zunehmendem N-Gehalt deutlich. Ab einer kritischen N-Konzentration, die wiederum von dem In-Gehalt der quaternären Verbindung abhängt, konnten keine (GaIn)(NP) Schichten mit ausreichender Kristallqualität abgeschieden werden. Nähert sich die N-Konzentration dieser kritischen Grenze, findet eine schlagartige Kristalldegradation statt, ähnlich einem Phasenübergang. An einem Beispiel soll dieser Phasenübergang etwas genauer erörtert werden. Eine (GaIn)(NP)/GaP MQW-Probe mit 10.6% In und 1.9% N liegt mit dieser Zusammensetzung unterhalb der kritischen N-Konzentration. Die deutlich ausgeprägten Satellitenreflexe der Pendellösungen im XRD-Profil, sowie eine QW-Oberflächemodulation von weniger als $2nm$, weisen auf eine perfekte Kristallqualität hin. Mit dieser Zusammensetzung ist der quaternäre QW gegenüber

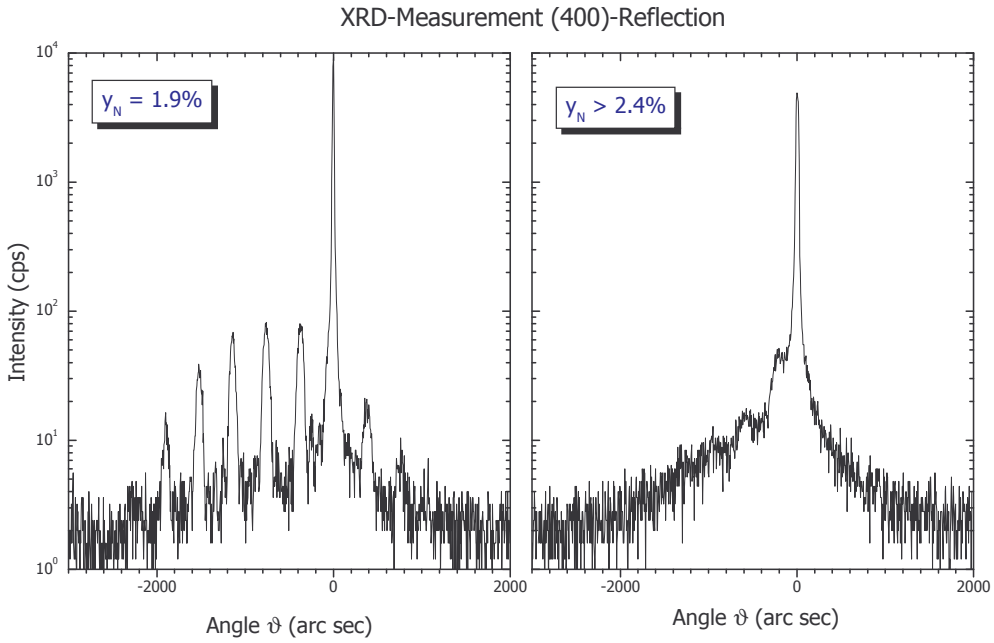

Abbildung 4.16: XRD Profile von zwei (GaIn)(NP) MQW-Strukturen mit 10.6% In und unterschiedlicher N-Konzentration.

dem GaP-Substrat noch leicht kompressiv verspannt $\left[(\Delta d/d)^{\perp} \approx 0.01\right]$. Im nächsten Epitaxieschritt wurde der N-Einbau auf über 2.4% N leicht erhöht. In Abb. 4.16 sind die XRD-Profile der beiden quaternären Proben dargestellt. Die Pendellösungen im XRD-Profil der Probe mit 2.4% N sind kaum noch zu erkennen und auch die strukturelle Charakterisierung mittels TEM, AFM und REM zeigt, daß sich im Kristall polykristalline Bereiche unterschiedlicher Größe ausgebildet haben, welche wie Agglomerationen in der kristallinen Schicht eingebettet sind. Die Dichte dieser polykristallinen Kristallbereiche steigt mit der N-Konzentration sprunghaft an, bis schließlich die ganze Schicht polykristallin ist. Die treibende Kraft für diesen Phasenübergang kann nicht auf die Verspannung zurückgeführt werden, weil in der QW-Struktur mit über 2.4% N die Gitterfehlanpassung sogar weiter reduziert ist $\left[(\Delta d/d)^{\perp} < 0.006\right]$. Eine Limitierung der maximalen N-Konzentration wird auch bei dem GaAs basierenden Materialsystem (GaIn)(NAs) beobachtet [72, 53]. Im Kompositionsfenster vom Materialsystem (GaIn)(NAs) zeichnet sich ebenfalls ein kritischer N-Gehalt ab, oberhalb dessen ein Phasenübergang stattfindet. Die strukturelle Analyse zeigt jedoch, daß dieser Phasenübergang in (GaIn)(NAs) eine andere Entwicklung annimmt [63, 53] und mit einer Umverteilung bzw. inhomogenen Modulation von In und N entlang des QWs beginnt. Die Ursache dieser kritischen N-Konzentration liegt für beide verdünnt N-haltigen III-V Mischkristalle in der großen Mischungslücke von N in konventionellen III-V Halbleitern mit Zinkblende-Struktur,

jedoch scheint der Mechanismus des Phasenübergangs unterschiedlich zu sein. Dennoch ist es überraschend, daß der kritische N-Gehalt im GaP basierenden Materialsystem um den Faktor zwei niedriger ist, als bei dem GaAs basierenden Mischkristall. Da die Differenz in der Gitterkonstante zwischen GaN und GaP geringer ist als zwischen GaN und GaAs und die Unterschiede in den atomaren Eigenschaften zwischen N und P bzw. N und As kleiner sind, sollte die kritische N-Konzentration für das GaP basierende Materialsystem prinzipiell höher liegen. Die Herstellung und Untersuchung des Materialsystems (GaIn)(NP) in unterschiedlichen Arbeitsgruppen hat in den letzten Jahren erst begonnen [77, 78, 79]. Zum jetzigen Zeitpunkt liegt die Vermutung nahe, daß für (GaIn)(NP) die Wachstumskonditionen noch weiter optimiert werden können und somit zukünftig höhere Konzentrationen an N eingebaut werden können. In den ersten Wachstumsexperimenten mit (GaIn)(NP), die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, deutete sich bereits an, daß die kritische N-Konzentration entscheidend von der Reaktortemperatur und der Wachstumsrate abhängt.

Die strukturelle Charakterisierung der hoch verspannten (GaIn)(NP) MQWs mittels TEM offenbart, daß im Bereich des Kompositionsfensters Schichten mit exzellenter Kristallqualität pseudomorph auf GaP Substrat abgeschieden werden können. Die Hellfeld-Aufnahme einer $(Ga_{0.81}In_{0.19})(N_{0.01}P_{0.99})/Ga(N_{0.02}P_{0.98})$ MQW-Struktur in Abb. 4.17 demonstriert, daß auch in größeren Bereichen keine Versetzungen oder andere ausgedehnte Defekte erkennbar sind und die QWs sehr abrupte Grenzflächen besitzen. In weiteren Hochauflösungsabbildungen zeigte sich, daß die QW Grenzflächen nur eine Fluktuation von wenigen atomaren Monolagen besitzen.

Punktdefekte und Fremdatome können durch die strukturellen Charakterisierungsmethoden AFM, XRD und TEM nicht ausgeschlossen werden. Die Photolumineszenzintensität ist dagegen sensitiv gegenüber ausgedehnten Kristallfehlern als auch Punktdefekten und Fremdatomen, die strahlende oder nichtstrahlende Rekombinationszentren ausbilden. Die prinzipielle Lumineszenzintensität wird jedoch durch den zugrundeliegende Charakter der Bandstruktur bestimmt.

4.1.3 Optische Spektroskopie

Durch den Einbau von In in Ga(NP) wird die energetische Lage der Leitungsbandkante am Γ-Punkt reduziert, während die Lage des N-Störstellenbandes nur geringfügig mit der Komposition variiert. Die Abnahme des energetischen Abstandes zwischen der Leitungsbandkante und den N-Niveaus führt im Rahmen des BAC-Modells zu einer stärkeren Mischung der Zustände und sollte demgemäß den Γ-Charakter im $E_-(k)$-Band verstärken. Im folgenden werden Photolumineszenzspektren von (GaIn)(NP) Mischkristallen unterschiedlicher Zusammensetzung vorgestellt, um die Bandstrukturmodifikation durch den Einbau von In zu diskutieren. Mittels XRD Messungen wurde die Komposition bestimmt und in Verbindung mit AFM Aufnahmen sichergestellt, daß alle untersuchten Proben eine hohe Kristallqualität besitzen.

Für die ternäre Verbindung Ga(NP) ist neben dem Bandgap-Bowing bekannt, daß das Lumineszenzintensitätsmaximum bei ungefähr 1% N auftritt. Wird der N-Gehalt weiter erhöht, fällt die Lumineszenzintentät wieder ab und ist für N-

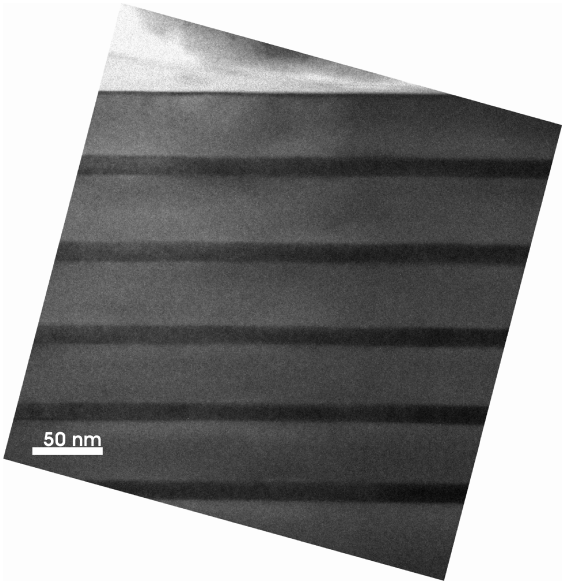

Abbildung 4.17: Hellfeldaufnahme einer $(Ga_{0.81}In_{0.19})(N_{0.01}P_{0.99})/Ga(N_{0.02}P_{0.98})$ MQW-Struktur.

Konzentrationen von über 3% kaum noch meßbar. Die ersten Lumineszenzexperimente wurden an Ga(NP) Volumenschichten vorgenommen [6], aber auch in QW-Strukturen, in denen Relaxationsprozesse unterbunden werden können, ist diese Tendenz deutlich [53] und die Lumineszenz nimmt bei größeren Wellenlängen bzw. höheren N-Gehalten signifikant ab. In der ersten Probenserie wurde die N-Konzentration in (GaIn)(NP) MQW-Strukturen mit 10% In sukzessiv erhöht. In Tieftemperatur-Photolumineszenzexperimenten an N-freien $(Ga_{0.9}In_{0.1})P$ MQWs wird neben einigen scharfen Linien bei $2.2eV$ kein weiteres Lumineszenzsignal detektiert. Die Lumineszenz bei $2.2eV$ gehört zu Donator-Akzeptor-Paar Übergängen (DAP) und deren LO-Phonon-Replikas, die durch Schwefel, Kohlenstoff oder andere Verunreinigungen im GaP-Substrat verursacht werden [7]. Diese DAP-Lumineszenz tritt entsprechend in allen folgenden PL-Spektren auf.

Äquivalent zum ternären Materialsystem Ga(NP) steigt die Photolumineszenzintensität der $(Ga_{0.9}In_{0.1})(N_xP_{1-x})$ MQW-Strukturen mit der N-Konzentration zuerst an und fällt dann wiederum oberhalb von $\sim$ 1% N ab, siehe Abb. 4.18. Kennzeichnend ist jedoch, daß durch den Einbau von In eine größere Rotverschiebung der Emissionswellenlänge erzielt wurde. In einer weiteren Probenserie wurde die In-Konzentration auf 20% erhöht. Die PL-Messungen verdeutlichen, daß sich die Emissionswellenlänge, abhängig von dem In-Gehalt, zu noch größeren Wellenlängen verschiebt. In Abb. 4.19 ist die energetische Lage der maximalen Photolumineszenzintensität über die N-Konzentration für die verschiedenen In-Probenserien aufgetragen. Neben den Resultaten der quaternären Verbindungen (GaIn)(NP) befinden sich auch Datenpunkte von ternären Ga(NP) Mischkristallen in diesem Diagramm. Die PL-Spektren beziehen sich jeweils auf Proben, die keinen zusätzlichen Ausheizschritt erfahren haben (as grown). Desweiteren wurden zum Vergleich in

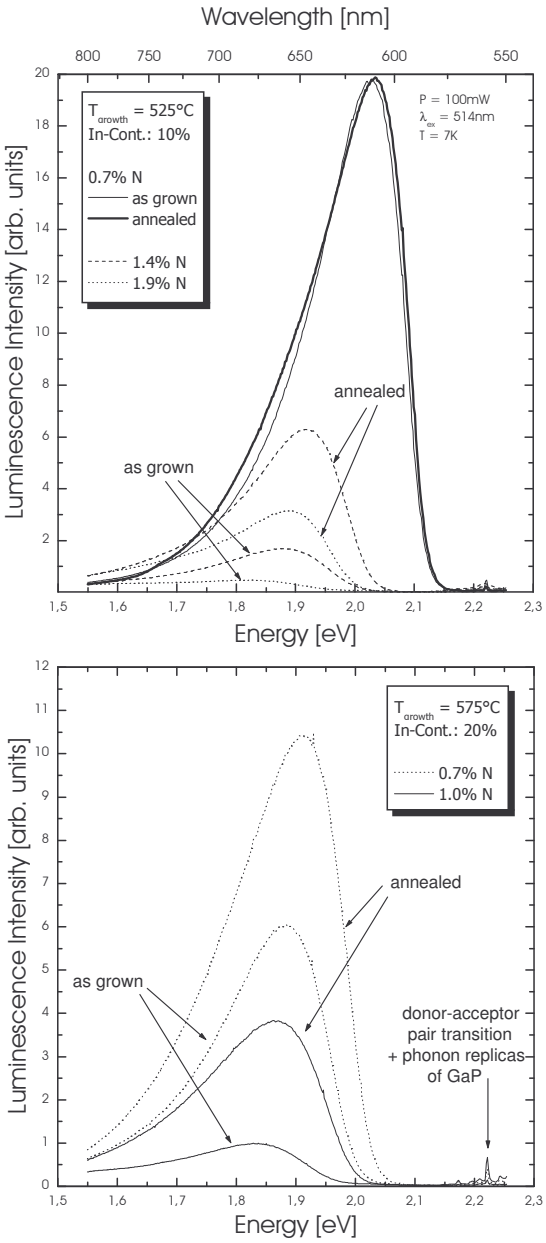

Abbildung 4.18: Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren von (GaIn)(NP) MQW-Strukturen mit 10% bzw. 20% In und unterschiedlichem N-Gehalt. Die Anregungswellenlänge beträgt $514nm$. Zu jeder Komposition ist ein Spektrum einer unbehandelten und einer ausgeheizten Probe dargestellt.

Abb. 4.19 einige Ergebnisse aus der Literatur eingetragen [7, 8, 9], bei denen unter anderem die Bandlücke durch PLE- und Absorptionsexperimente bestimmt wurde. Verspannungs- und Quantisierungeffekte wurden nicht berücksichtigt, damit wird der Vergleich zwischen MQW-Strukturen und Volumenschichten grundsätzlich problematisch. Für diesen Kompositionsbereich kann der Fehler jedoch zunächst vernachlässigt werden. Die Kopplung zwischen der Leitungsbandkante am Γ-Punkt und dem N-Störstellenband nimmt mit steigendem In-Gehalt zu und führt zu einer stärkeren Rotverschiebung der Emissionswellenlänge in (GaIn)(NP). Eine zunehmende Rot-Verschiebung mit der In-Konzentration wird auch beim GaAs basierenden Materialsystem (GaIn)(NAs) [72, 53] beobachtet.

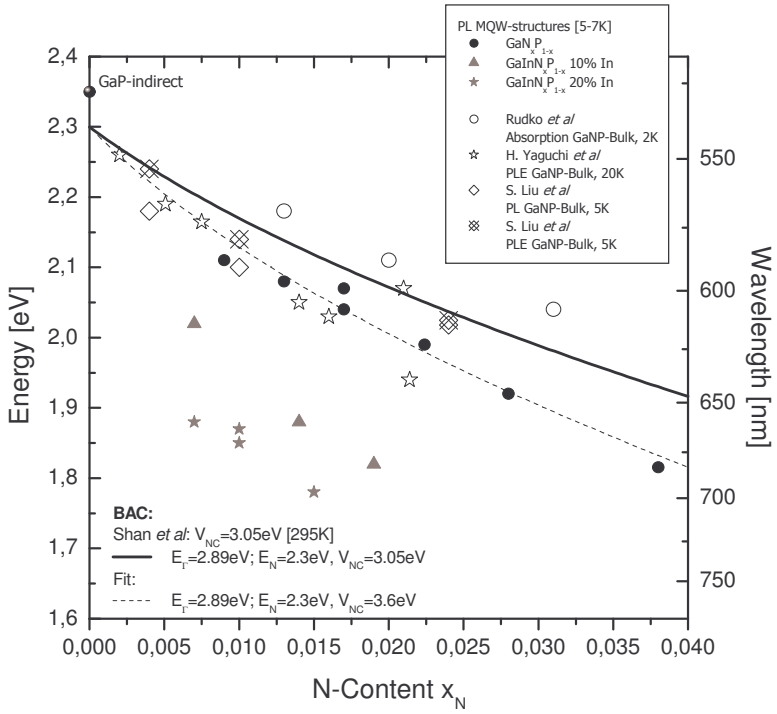

Abbildung 4.19: Abhängigkeit der PL-Peak-Position von der N-Konzentration für (GaIn)(NP) MQW-Strukturen mit unterschiedlichem In-Gehalt. Zum Vergleich sind Datenpunkte aus PL-, PLE- und Absorptionsmessungen aus der Literatur angegeben [7, 8, 9]. Desweiteren sind zwei BAC-Rechnungen mit unterschiedlichem Kopplungsparameter eingezeichnet.

In Shan *et al* [69] wurde die Bandlücke für verschiedene $Ga(N_xP_{1-x})$ Proben mittels photomodulierter Transmissionsmessung bei Raumtemperatur bestimmt und die N-abhängige Rotverschiebung der Bandkante mit dem BAC-Modell angepaßt. In dieser Rechnung wurde die N-Abhängigkeit nur im Wechselwirkungsparameter $C_{NC}(x) = V_{NC}\sqrt{x}$ berücksichtigt, siehe Gleichung 2.48. Die beste Übereinstimmung

wird mit einem Kopplungsparameter von $V_{NC} = 3.05eV$ erzielt. In Abb. 4.19 ist der Verlauf des Bandgap-Bowings mit dem gleichen Kopplungsparameter für tiefe Temperaturen eingezeichnet. Die energetische Lage der Leitungsbandkante am Γ-Punkt und die Lage des N-Bandes wurden entsprechend der tiefen Temperaturen korrigiert. Die BAC-Funktion verläuft deutlich oberhalb der experimentellen Datenpunkte, mit Ausnahme der Resultate aus Rudko *et al* [9], welche durch Absorptionsmessungen bestimmt wurden. Diese Datenpunkte liegen oberhalb der BAC-Funktion aus [69].

Aus der Peak-Position der maximalen PL-Intensität kann die genaue Lage der Bandlücke nicht bestimmt werden, sofern der Stokes-Shift nicht hinreichend bekannt ist. Der Stokes-Shift ist die energetische Abweichung zwischen der Bandkante und der maximalen Emissionswellenlänge. Die energetische Lage der maximalen Emission unterliegt dem Einfluß sämtlicher Unordnungseffekte, Potentialfluktuationen und der Dichte bzw. Verteilung von lokalisierten Zuständen in der Bandlücke. Ein gewisser Stokes-Shift könnte entsprechend die Abweichung der PL-Datenpunkte zu niedrigeren Energien erklären. Schwieriger ist es, die Lage der PLE-Datenpunkte von Yaguchi *et al* [8] zu erklären, da mittels PLE-Messung die Lage der Bandkante bestimmt worden ist. Auch wenn die Auswertung der Photolumineszenzdaten stellvertretend für die Bandkante problematisch ist, werden die experimentellen Daten dieser Arbeit mit dem BAC-Modell angepasst, siehe gestrichelte Linie in Abb. 4.19. Es folgt eine Kopplungskonstante von $V_{NC} = 3.6eV$. Um die Abweichung vom in der Literatur angegebenen Wert von $V_{NC} = 3.05eV$ zu erklären, kann eine temperaturabhängige Änderung des Wechselwirkungsparameters V_{NC} zwischen den Leitungsbandzuständen und dem N-Niveau jedoch ausgeschlossen werden. Die spektroskopischen Signalstrukturen (unabhängig von der Meßmethode) von N-haltigen Materialsystemen auf GaP-Substrat sind tendenziell eher breit und zeigen einen flachen Intensitätsverlauf. Dementsprechend ist es schwierig, die Lage der Bandkante genau zu bestimmen. Dieser Umstand könnte die große Streuung der unterschiedlichen Datenreihen in Abb. 4.19 erklären.

In der Abb. 4.18 sind neben den Photolumineszenzspektren der unbehandelten Proben auch Spektren von ausgeheizten MQW-Strukturen dargestellt. Hierbei wurden die Proben im MOVPE-Reaktor für eine Stunde bei $750°C$ unter TBP Stabilisierung ausgeheizt *(Annealing)*. Der Vergleich der Spektren zeigt, daß bei allen (GaIn)(NP) Schichten eine Verbesserung der Photolumineszenzintensität erzielt wurde, mit Ausnahme der $(Ga_{0.9}In_{0.1})(N_{0.007}P_{0.993})$ Probe in Abb. 4.18. Ferner wird deutlich, daß sich die Peak-Position der maximalen Intensität zu höheren Energien verschiebt. Das Ausheizen verursacht somit eine Blau-Verschiebung der Photolumineszenz. Für Ga(NP) Proben wurde unter den gleichen Ausheizbedingungen keine Verschiebung der Emissionswellenlänge beobachtet und auch keine signifikante Änderung der PL-Intensität. In Abb. 4.20 ist die Blau-Verschiebung über die N-Konzentration verschiedener quaternärer Proben aufgetragen. Mit zunehmendem N-Gehalt steigt die maximale Verschiebung der Emissionswellenlänge an. Dies wird besonders deutlich für die Probenserie mit 10% In. Datenpunkte, die zu Mischkristallen mit höherer In-Konzentration gehören, zeigen eine größere Streuung. Diese Streuung kann z. B. darauf beruhen, daß die Photolumineszenzspektren der unbe-

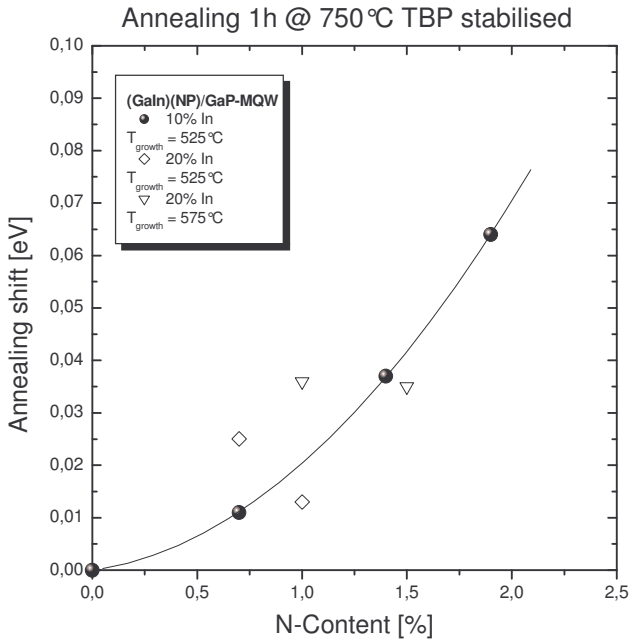

Abbildung 4.20: Energetische Verschiebung der maximalen Photolumineszenzintensität über die N-Konzentrationen für unterschiedliche Probenserien.

handelten Proben mit höherer In- und N-Konzentration sehr breit sind und die exakte Lage der maximalen PL-Intensität nur näherungsweise bestimmt werden kann. Das Ausheizverhalten des quaternären Materialsystems (GaIn)(NP) weist wiederum viele Parallelen auf zu dem GaAs basierenden Mischkristall (GaIn)(NAs), das legt einen gleichen Erklärungsansatz für diese Blau-Verschiebung nahe [56]. Ob diese Verschiebung der Photolumineszenz ebenfalls auf eine Änderung der Nächste-Nachbarschaften-Konfiguration zurückgeführt werden kann, muß jedoch noch detaillierter untersucht werden. Wichtig ist dabei, die Lage der Bandlücke zu vergleichen und nicht nur die Photolumineszenz zu untersuchen, da bereits ein Ausheilen der Kristallstruktur zur Verminderung von Lokalisationen führen kann und diese Reduzierung des Stokes-Shifts einer Blau-Verschiebung gleich kommen kann. Zusätzlich muß durch strukturelle Charakterisierung überprüft werden, ob das Ausheizen eine Ausdiffusion von N oder sogar In bewirkt.

In Abb. 4.21 werden Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren von ausgeheizten (GaIn)(NP) Proben verglichen, deren N-Konzentration annähernd gleich ist. Einerseits wird in dieser Zusammenstellung die energetische Verschiebung aufgrund des In-Einbaus deutlich, andererseits nimmt die Photolumineszenzintensität mit steigender In-Konzentration deutlich ab. Dies ist insofern überraschend, da eine verstärkte Kopplung eine Zunahme des Γ-Charakters im $E_-(k)$-Band erwarten ließe und folglich eine bessere Lumineszenzintensität. Ein Vergleich der Photolumines-

zenzintensität bei fixierter Emissionswellenlänge aber unterschiedlicher quaternärer Zusammensetzung ergibt jedoch, daß mit einem In-reicheren bzw. N-ärmeren Materialsystem eine bessere Lumineszenzintensität erzielt werden kann (Vergleich der Spektren von $(Ga_{0.9}In_{0.1})(N_{0.014}P_{0.986})$ und $(Ga_{0.8}In_{0.2})(N_{0.007}P_{0.993})$ in Abb. 4.18 bei ähnlicher Emissionswellenlänge).

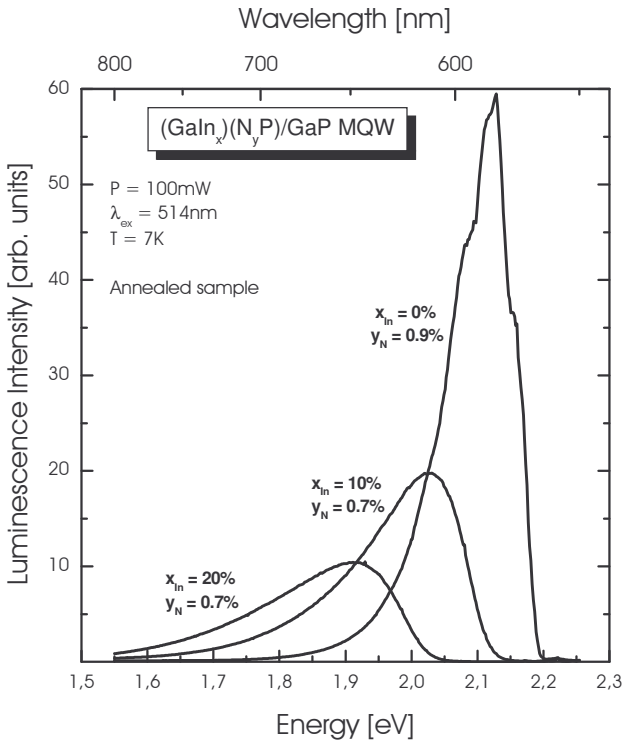

Abbildung 4.21: Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren von ausgeheizten (GaIn)(NP) MQW-Strukturen mit unterschiedlichem In-Gehalt und nahezu konstanter N-Konzentration. Die Anregungswellenlänge beträgt $514nm$. Im PL-Spektrum der Ga(NP) Proben ist noch eine Feinstruktur aufgrund der N-Nächste-Nachbarschaften-Konfiguration erkennbar.

Die Untersuchungen anhand der Photolumineszenzspektroskopie zeigen, daß die Lumineszenzeffizienz durch den Einbau von In nicht gesteigert werden konnte. Zum einen könnte durch den Einbau von In die Kristallqualität reduziert worden sein (z. B. N- oder In-Anhäufungen, die über eine Legierungsunordnung hinausgehen) und zusätzliche nichtstrahlende Rekombinationskanäle gebildet worden sein. Zum anderen muß sich der Γ-Mischungsbeitrag nicht wesentlich geändert haben. Die stärkere Rotverschiebung durch den Einbau von In deutet jedoch auf eine zunehmende Kopplung zwischen dem N-Störstellenband und den Leitungsbandzuständen am Γ-Punkt hin. Ohne Berücksichtigung einer Wechselwirkung könnte eine Änderung der Emis-

sionswellenlänge zu niedrigeren Energien auch dadurch erklärt werden, daß die lokalisierten N-Niveaus in einer (GaIn)P Matrix tiefer in der Bandlücke liegen. Weshalb der Einbau von In schließlich die Effizienz zusätzlich reduziert, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht beantwortet werden.

Abschließend soll noch die PL-Temperaturabhängigkeit der MQW-Strukturen angesprochen werden. Raumtemperatur-Photolumineszenzspektren in der Literatur beziehen sich oft auf Ga(NP) Volumenschichten. Bei MQW-Strukturen ist das Volumen des aktiven Materials viel geringer und erzeugte Ladungsträger in dem Barrierenmaterial müssen erst zu den aktiven QWs gelangen. Mit der Anregungswellenlänge $514nm$ ($2.4eV$) wird in GaP nur die Absorption des indirekten Übergangs ausgenutzt, dementsprechend werden viel weniger Ladungsträger erzeugt, als bei einer Anregung des direkten Übergangs. Für die PL-Experimente in dieser Arbeit wurden Standardanregungsbedingungen gewählt, die auch bei anderen Materialsystemen angewendet werden. Unter diesen Bedingungen konnte an den bereits vorgestellen ternären und quaternären (GaIn)(NP) MQW-Strukturen keine Raumtemperatur-Photolumineszenz beobachtet werden. Alle Mischkristalle zeigen eine ähnliche Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Temperatur. Bis $\sim 35K$ ist die Intensität relativ konstant und fällt dann rapide, bis ab $\sim 150K$ kaum noch eine Signal detektiert werden kann. Signifikante Unterschiede, abhängig von der Komposition, konnten nicht eindeutig festgestellt werden. Mit steigenden Temperaturen werden nichtstrahlende Verlustkanäle aktiviert, welche die Ladungsträgerdichte für strahlende Übergänge zunehmend dezimieren. Ab $\sim 150K$ überwiegen schließlich die nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse der Ladungsträger in den untersuchten MQW-Strukturen. Bis zu welcher Temperatur schließlich Lumineszenz bestimmt werden kann, hängt neben der Materialqualität, entscheidend von der Schichtstruktur und den Anregungsbedingungen (bzw. der Ladungsträgerdichte und -Verteilung) ab. So konnte z. B. bei Raumtemperatur Elektrolumineszenz an Ga(NP) dreifach QW-Strukturen gemessen werden, die unter den PL-Standardanregungsbedingungen keine Raumtemperatur-PL zeigten. Im folgenden werden Photolumineszenzexperimente immer unter den selben festgehaltenen Anregungsbedingungen verglichen, um die weitere Materialentwicklung besser verfolgen zu können.

4.2 (GaIn)(NAsP)

4.2.1 Bandstruktur

Im nächsten Schritt der Materialentwicklung soll neben Indium auch Arsen eingebaut werden. Die Bestimmung der Zusammensetzung in einem pentanären Mischkristall mittels XRD ist nur begrenzt möglich und erlaubt oft nur die Angabe von Kompositionsbereichen, welche durch die Verspannung der MQW-Struktur festgelegt werden. Der Einbau von As in (GaIn)(NP) führt zu einer weiteren kompressiven Verspannung. Wenn durch einen erhöhten N-Einbau die zusätzliche Verspannung nicht kompensiert werden kann, muß entsprechend die In-Konzentration reduziert werden, um die pseudomorphe Abscheidung der QW-Strukturen auf GaP-Substrat sicher zu stellen. Die Differenz der Gitterkonstante zwischen GaAs und GaP ist

wesentlich kleiner als zwischen InP und GaP, folglich können bei gleicher kompressiver Verspannung erheblich größere Mengen an Arsen eingebaut werden. Bevor im einzelnen auf das epitaktische Wachstum eingegangen wird, soll mittels einfacher Berechnungen die energetische Lage der Leitungsbandszustände am Γ- und am X-Punkt in Abhängigkeit von der Komposition betrachtet werden.

Um eine Kompositionsabhängigkeit der Leitungsbandextrema einer pentanären Verbindung sinnvoll darzustellen, wird die verspannte Gitterfehlanpassung als fixierte Größe angesetzt. Die Erfahrung mit dem Materialsystem (GaIn)(NP) zeigt, daß hoch verspannte Schichten mit einer verspannten Gitterfehlanpassung von bis zu $(\Delta d/d)^{\perp} = 0.04$ ohne die Bildung von Versetzungen hergestellt werden können. Unter optimierten Wachstumsbedingungen ist es möglich, sogar höher verspannte Schichten abzuscheiden, jedoch können dann bereits kleine Variationen in den Wachstumsparametern zu Relaxationen führen, so daß die Größe $(\Delta d/d)^{\perp} = 0.04$ einen sicheren Ausgangspunkt darstellt. Ähnlich wie bei (GaIn)(NP) wird auch in diesem Fall die energetische Lage der Leitungsbandminima des quaternären Materialsystems (GaIn)(AsP) berechnet und die kompositionsabhängige Lage des N-Störstellenbandes separat angegeben.

Nach der VCA Näherung ergeben sich für eine quaternäre Verbindung zwei Ansätze zur Bestimmung der Bandlücke, siehe Gleichung 2.11 und 2.12. Für das Materialsystem (GaIn)(AsP) existieren in der Literatur viele experimentelle Daten zur Bandstruktur, da es sowohl auf GaAs- als auch auf InP-Substrat gitterangepaßt abgeschieden werden kann. Der Kompositionsbereich liegt jedoch in diesen Fällen auf der In-reichen oder As-reichen Seite. Der Vergleich mit experimentellen Datenpunkten aus [24, 80] zeigt, daß mittels der ersten Interpolation (I: Gleichung 2.11) die Kompositionsabhängigkeit der Bandlücke besser berechnet werden kann. Für das quaternäre Materialsystem $(Ga_{1-x}In_x)(As_yP_{1-y})$ folgt somit für die energetische Lage der Leitungsbandzustände am Γ- und X-Punkt bei tiefen Temperaturen:

$$\begin{aligned} E_g^{\Gamma} &= (1-y)[1.4236 \cdot x + 2.886 \cdot (1-x) - 0.65 \cdot x(1-x)] \\ &\quad + y[0.417 \cdot x + 1.519 \cdot (1-x) - 0.477 \cdot x(1-x)] - 0.11 \cdot y(1-y) \end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned} E_g^{X} &= (1-y)[2.384 \cdot x + 2.35 \cdot (1-x) - 0.2 \cdot x(1-x)] \\ &\quad + y[1.433 \cdot x + 1.981 \cdot (1-x) - 1.4 \cdot x(1-x)] - 0 \cdot y(1-y). \end{aligned} \tag{4.4}$$

E_g^{Γ} bzw. E_g^{X} ist die energetische Lage des Leitungsbandminimums am Γ- bzw. X-Punkt. Die Angaben zu den binären und ternären Endpunktkomponenten sowie die Bowingkoeffizienten wurden [26, 24] entnommen. Für das Materialsystem (GaIn)(AsP) werden diese Berechnungen für tiefe Temperaturen durchgeführt, um einen besseren Vergleich mit experimentellen Datenpunkten zu ermöglichen. Um die Bandstrukturmodifikation infolge der Verspannung zu berücksichtigen, wird wie im vorherigen Abschnitt verfahren und nur die relative Lage zwischen den Γ- und X-Zuständen untersucht (Gleichung 2.19, Materialparameter aus 2.1.3). Für das As-haltige Materialsystem (GaIn)(NAsP) hat sich herausgestellt, daß auch größere N-Konzentrationen als 2% eingebaut werden können, ohne einen strukturellen Phasenübergang zu erhalten. Entsprechend wird in diesen Berechnungen eine höhere

N-Konzentration verwendet. Es gehen 4% N nur in die Verspannungskompensation ein und die Lage des N-Störstellenbands wird zunächst getrennt berechnet, ohne Berücksichtigung jeglicher Art von Wechselwirkung nach dem BAC-Modell. Bisher wurde die Abhängigkeit der energetischen Lage des N-Störstellenbandes von dem hydrostatischen Druck mit $\sim 25meV/GPa$ bemessen. Diese Angabe wurde von Shan *et al* [69] für eine Ga(NP) Volumenschicht mit 2% N mittels Photolumineszenzemission bestimmt und beschreibt folglich die energetische Verschiebung des formierten $E_-(k)$-Bandes. In Kent *et al* [43] werden experimentelle Ergebnisse aus [69] mit Superzell-Rechnungen verglichen und die theoretische Druckabhängigkeit für höhere N-Konzentrationen angegeben. Demnach steigt die Abhängigkeit mit der N-Konzentration an und erreicht bei 4% einen theoretischen Wert von $\sim 50meV/GPa$. Für die folgende Abschätzung wird die Energieverschiebung der N-Zustände mit $\sim 45meV/GPa$ bemessen. Die Verwendung dieser Abhängigkeit auf das ungekoppelte N-Störstellenband ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht gerechtfertigt. Für das Materialsystem Ga(NAsP) wird im nächsten Abschnitt jedoch deutlich, daß die Druckabhängigkeit des ursprünglichen N-Störstellenbandes im Rahmen des BAC-Modells durchaus höhere Werte annehmen kann. Da die Festlegung dieser Abhängigkeit die größte Unsicherheit darstellt, wird bei den Berechnungen zusätzlich ein Fehlerbalken von $\pm 25meV/GPa$ angenommen.

Für das Materialsystem $(Ga_{1-x}In_x)(N_{0.04}As_yP_{1-y-0.04})$ ist in Abb. 4.22 die energetische Verschiebung der Zustände am Γ- und X-Niveau sowie des N-Störstellenbandes abhängig von der Komposition bei fixierter Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^\perp = 0.04$ dargestellt. Hierbei ist die energetische Lage über die In-Komponente im Mischkristall aufgetragen, während damit die As-Konzentration durch die Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^\perp = 0.04$ und einem N-Gehalt von 4% eindeutig festgelegt ist. Der Kompositionsbereich beginnt auf der In-reichen Seite mit 35% Indium und 1% Arsen. Ohne Indium können bei dieser Gitterfehlanpassung bis zu 75% As eingebaut werden. Für den In-reichen Kompositionsbereich liegt das X-Niveau deutlich unterhalb des Γ-Niveaus. Bei der Zusammensetzung von $(Ga_{0.77}In_{0.23})(N_{0.04}As_{0.27}P_{0.69})$ ist der energetische Abstand zwischen diesen beiden Niveaus sogar am größten. Mit weiter ansteigendem As-Gehalt verschiebt sich die Position der X-Zustände wieder zu höherer Energie, während die Γ-Zustände energetisch weiter abfallen. Bei einer In-Konzentration (bzw. As-Konzentration) von 2% (bzw. 71%) findet nach dieser Berechnung sogar ein Übergang von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter statt. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf des N-Störstellenbandes (mit $\sim 45meV/GPa$). Für den größten Kompositionsbereich liegen die N-Zustände zwischen den Zuständen des Γ- und des X-Punktes. Erst im Kompositionsbereich des Indirekt-Direkt-Übergangs des III-V Mischkristalls kreuzt das N-Band auch das X-Niveau. Nun hängt es entscheidend von der verwendeten Druckabhängigkeit ab, ob daß N-Band unterhalb oder oberhalb des Γ-Niveaus liegt. Der Fehlerbalken deutet bereits an, daß in dem Kompositionsbereich ($< 2\%$ In), in dem die Bandstruktur einem direkten Halbleiter entspricht, die Lage des N-Störstellenbandes genau zwischen dem Γ- und X-Niveau liegt, wenn die Druckabhängigkeit mit einem Wert von $\sim 65meV/GPa$ berücksichtigt wird. Das gekoppelte $E_-(k)$-Band würde dann zu einer weiteren Absenkung der Niveaus am Γ-Punkt führen und den energetischen

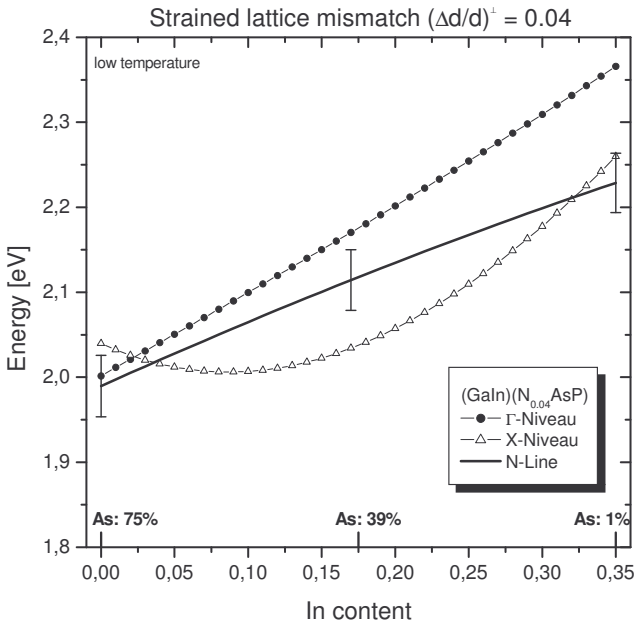

Abbildung 4.22: Abschätzung der kompositionsabhängigen Lage der Γ- und X-Niveaus unter Berücksichtigung einer verspannten Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^{\perp} = 0.04$ im Materialsystem $(Ga_{1-x}In_x)(N_{0.04}As_yP_{1-y-0.04})$. Hierbei legt die fixierte Gitterfehlanpassung die jeweilige In- bzw. As-Konzentration fest. Desweiteren wird die energetische Position des N-Störstellenbandes angegeben.

Abstand zum X-Niveau vergrößern. Mit dieser Bandstruktur-Modifikation könnte schließlich die zugrunde liegende Idee der Materialentwicklung (vgl. Abb. 4.1) realisiert werden, vorausgesetzt, diese einfachen Berechnungen beschreiben die reale Bandstruktur hinreichend genau. Ist die Druckabhängigkeit des N-Störstellenbandes wesentlich geringer als $\sim 65meV/GPa$ und liegt das N-Band infolgedessen unterhalb des Γ-Niveaus, so sollte im Sinne des BAC-Modells die Kopplung ebenfalls zu einer Reduzierung der Bandlücke führen. In diesem Fall bestimmt der Mischungsanteil des Γ-Charakters im $E_{-}(k)$-Band die Lumineszenzeffizienz. Auf jeden Fall sollten die Wechselwirkungen im Vergleich zu Ga(NP) und (GaIn)(NP) signifikant zunehmen, da sich das N-Störstellenband und das Leitungsbandminimum am Γ-Punkt in diesem pentanären Mischkristallsystem kontinuierlich annähern. Dominieren Rekombinationsprozesse über stark lokalisierte N-Anhäufungen die Lumineszenzcharakteristik, ist die Realisierung eines Materialsystems mit guter Gewinn-Eigenschaft kritisch einzuordnen.

Die ersten pentanären Schichten im In-reichen Kompositionsbereich wurden in der Arbeit von Jörg Koch [53] vorgestellt, darüber hinaus gibt es keine weiteren Angaben in der Literatur über das Materialsystem (GaIn)(NAsP) auf GaP-Substrat. In den folgenden Abschnitten wird die Herstellung, sowie die strukturelle und op-

tische Charakterisierung von Proben vorgestellt, deren As-Gehalt (bzw. In-Gehalt) sukzessive erhöht (bzw. verringert) wurde. Der Vergleich der experimentellen Datenpunkte mit den Berechnungen, sowie erste PLE-Messungen, zeigen, daß sich bei dem Übergang zu In-armen (GaIn)(NAsP) Mischkristallen die optischen Eigenschaften signifikant verbessern. Spektroskopische Ergebnisse weisen darauf hin, daß im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal ein Mischkristall mit einer direkten Bandstruktur auf GaP-Substrat pseudomorph abgeschieden worden ist.

4.2.2 Epitaktisches Wachstum

Um das Einbauverhalten der einzelnen Komponenten des pentanären Materialsystems (GaIn)(NAsP) zu analysieren, werden die unterschiedlichen ternären und quaternären Teilsysteme untersucht. Für den Mischkristall (GaIn)(NP) ist bereits diskutiert worden, daß der N-Einbau, neben dem Gasphasenverhältnis der Gruppe-V-Ausgangssubstanzen, entscheidend von der Wachstumsrate, der Reaktortemperatur und dem In-Gehalt beeinflußt wird. Der Vergleich von Ga(NP) mit dem GaAs basierenden Materialsystem Ga(NAs) zeigt außerdem, daß N wesentlich effizienter in das GaP basierende Materialsystem eingebaut wird als in das GaAs basierende System.

Im folgenden wird die epitaktische Abscheidung von (GaIn)(AsP) diskutiert. Hierbei wird vorausgesetzt, daß der In-Einbau nicht von dem Verhältnis der Gruppe-V-Pecursors in der Gasphase abhängt. Für die Untersuchung des quaternären Mischkristalls Ga(NAsP) kann eine derartige Annahme nicht gemacht werden. Alle drei Gruppe-V-Precursoren konkurrieren während des Wachstums um die gleichen Gruppe-V-Plätze an der Kristalloberfläche. Um dennoch einzelne Zusammenhänge zu analysieren, wurden einige Proben mittels SIMS bezüglich der N-Konzentration untersucht. Da die interessanten Kompositionen nur als hoch verspannte QW-Strukturen abgeschieden werden können und folglich nur dünne Schichten gespattert werden, sind die SIMS Messungen sehr kritisch. In einer speziellen Ga(NP) Teststruktur bekannter Zusammensetzung konnte jedoch gezeigt werden, daß durch Integration der Zählraten in Bezug auf die QW-Dicke, reproduzierbare Zusammensetzungskonzentrationen bestimmt werden konnten. Diese Kontrollstruktur wurde bisher nur für P-reiche Materialsysteme durchgeführt. Sofern keine SIMS Daten vorliegen, wird die Zusammensetzung der pentanären (GaIn)(NAsP) Mischkristalle nur auf bestimmten Kompositionsbereichen begrenzt, die aus den Einbaucharakteristiken und der Verspannung der QWs abgeleitet werden können.

In mehreren Probenserien mit variablen Wachstumsraten, Reaktortemperaturen und Partialdruckverhältnissen der Ausgangssubstanzen wurde das Einbauverhalten von As in (GaIn)(AsP) untersucht. Der As-Einbau in (GaIn)(AsP) hängt in erster Linie von dem Gasphasenverhältnis der beiden V-Quellen ab. In unterschiedlichen Experimenten wurde ein Anstieg des As-Gehaltes im Festkörper mit steigendem As-Partialdruck im Reaktor beobachtet. Mittels des In-Partialdrucks wurde in einer Probenreihe die In-Konzentration in dem quaternären Mischkristall (GaIn)(AsP) erhöht, alle anderen Wachstumsparameter wurden konstant gehalten. Die Auftragung der Datenpunkte in Abb. 4.23 (1) veranschaulicht die ausgeprägte lineare Abhängigkeit des As-Einbaus von dem In-Gehalt. Für die hier experimentell gewählten

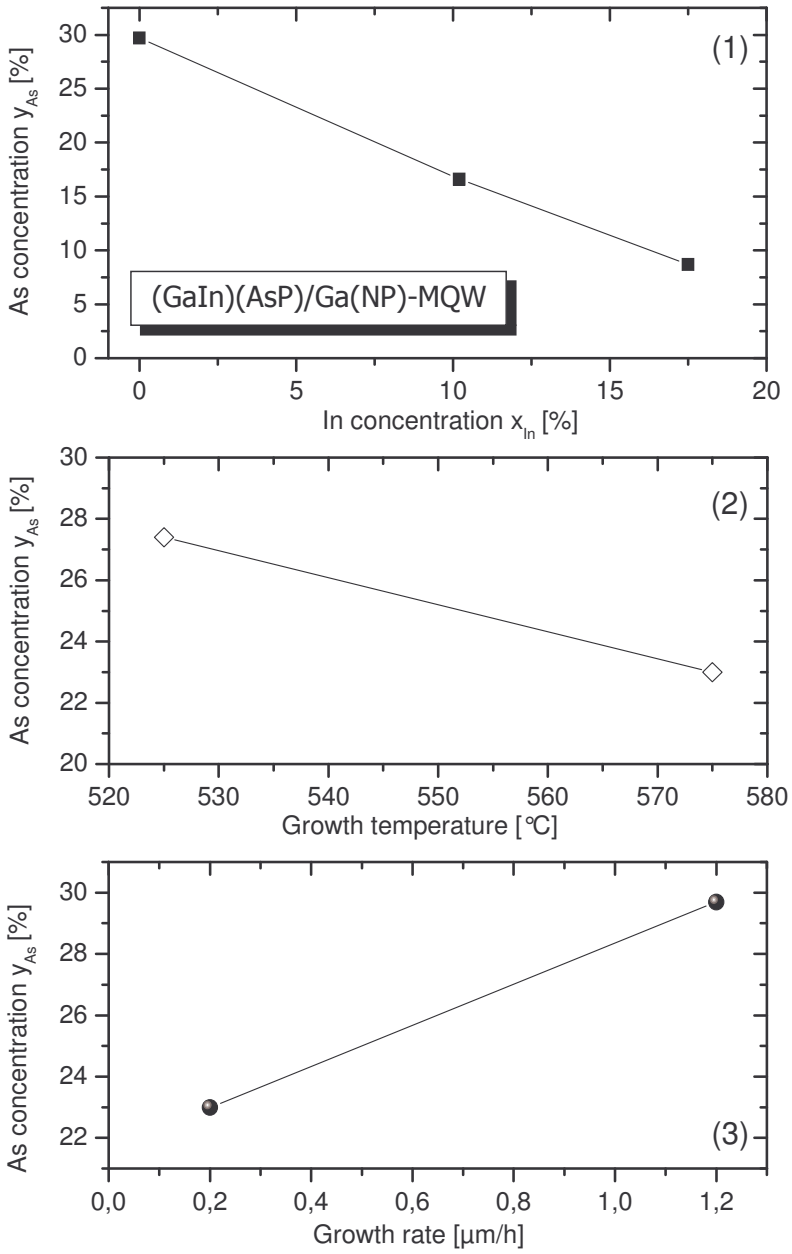

Abbildung 4.23: As-Konzentration in $(Ga_{1-x}In_x)(As_yP_{1-y})$ MQWs in Abhängigkeit von dem In-Gehalt, der Wachstumstemperatur und der Wachstumsrate.

Wachstumskonditionen nimmt der As-Einbau mit einem Abfall von ~ 1.2 gegenüber dem In-Gehalt im Mischkristall (GaIn)(AsP) ab. Ähnlich wie beim N-Einbau in (GaIn)(NP) dominiert das Desorptionsverhalten von As auf der In-reichen Oberfläche das Einbauverhalten. Das Desorptionsverhalten kann wiederum durch zunehmende Verspannung induziert werden oder auf die schwächere Bindung zwischen As und In im Vergleich zu As und Ga zurückgeführt werden. In einem weiteren Versuch wurde die Sensibilität gegenüber dem V/III-Verhältnis untersucht. Hierbei wurde das TBP/TEG-Verhältnis variiert und alle anderen Parameter konstant gehalten, also weder das Konkurrenzverhältnis zwischen As und P geändert noch die In-Konzentration im Mischkristall. Es zeigt sich hier, daß der As-Gehalt konstant bleibt und das V/III-Verhältnis somit nicht kritisch für den As-Einbau ist.

Bei konstantem TBP/TBAs-Verhältnis wurde die Reaktortemperatur variiert. Die Auftragung in Abb. 4.23 (2) verdeutlicht eine Zunahme des As-Einbaus mit sinkender Reaktortempertur. Die Ursache liegt in den unterschiedliche Dekompositionseigenschaften der beiden Gruppe-V-Precursoren, was besonders deutlich wird, wenn aufgrund der extremen Nichtgleichgewichtsbedingungen niedrige Wachstumstemperaturen gewählt werden müssen. Mit der Reduktion der Reaktortemperatur von $575°C$ auf $525°C$ sinkt das effektive TBP/TBAs-Verhältnis, da die temperaturabhängige Zerlegungseffizienz von TBP stärker abnimmt als die von TBAs. Außerdem könnte eine unterschiedliche temperaturabhängig Änderung des Desorptionsverhaltes von As- und P-Atomen auf der Kristalloberfläche die Einbaueffizienz von As begünstigen.

Wird bei konstanter Reaktortemperatur und konstantem TBP/TBAs-Verhältnis die Wachstumsrate über den TEGa-Partialdruck vermindert, so wird der As-Einbau ebenfalls reduziert, siehe Abb. 4.23 (3). Diese Abhängigkeit von der Wachstumsrate weist erneut auf ein starkes Desorptionsverhalten der aktiven As-Spezies von der Kristalloberfläche hin. Einerseits könnte die Begründung in der geringeren Bindungsenergie zwischen As- und Ga-Atomen im Vergleich zu P- und Ga-Atomen liegen, andererseits könnte wiederum eine verspannungsinduzierte Desorption den As-Einbau beeinflussen. Abhängig von der Wachstumsrate könnte auch die Zerlegungseffizienz der Gruppe-V-Precursoren an der Kristalloberfläche variieren.

Die präsentierten Einbauuntersuchungen zu (GaIn)(AsP) decken lediglich ein kleines Parameterfenster ab und dürfen nur mit Vorsicht auf andere Wachstumsbedingungen übertragen werden. Dennoch werden grundlegende Tendenzen deutlich, die bei der Abscheidung des pentanären Materialsystems (GaIn)(NAsP) berücksichtigt werden müssen.

Der N-Einbau wird in erster Linie über das Konkurrenzverhalten der Gruppe-V-Spezies an der Kristalloberfläche bestimmt. Aus den Einbauuntersuchungen zu (GaIn)(NP) ist bereits bekannt, daß die In-induzierte Zunahme der N-Desorption von der Oberfläche den Einbau maßgeblich limitiert. In Abb. 4.14 befinden sich neben den Datenpunkten des quaternären Materialsystems (GaIn)(NP) auch einige Datenpunkte zu (GaIn)(NAsP), wobei die N-Konzentration mittels SIMS Messung bestimmt wurde. Es besteht die gleiche Abhängigkeit des N-Einbaus von dem In-Gehalt des pentanären Mischkristalls wie bei (GaIn)(NP), je In-reicher die Oberfläche, desto weniger N wird eingebaut. In Abb. 4.24 ist die N-Konzentration des

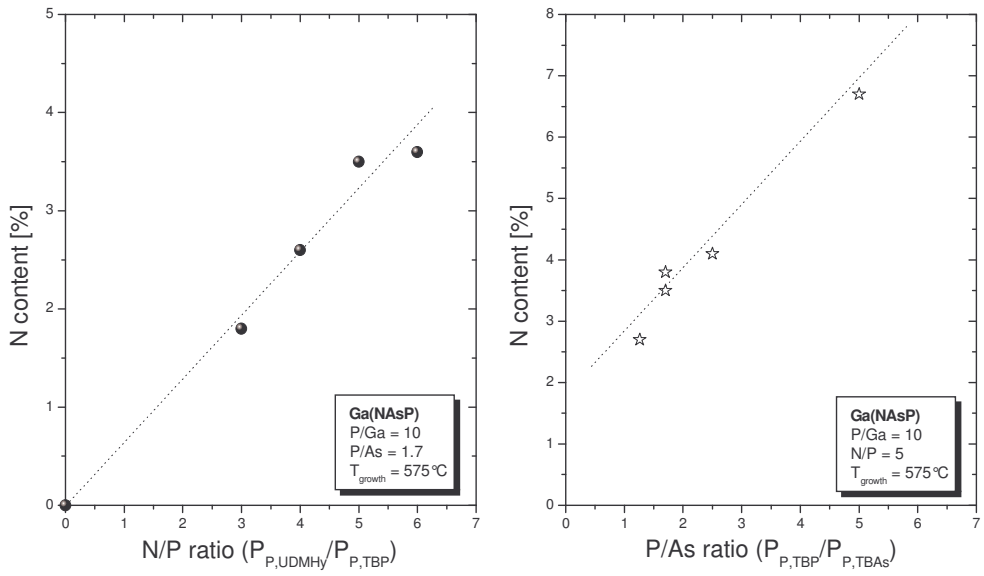

Abbildung 4.24: N-Konzentration im Ga(NAsP) Mischkristall abhängig von den Wachstumsbedingungen. Im ersten Diagramm wird das UDMHy/TBP-Verhältnis variiert und im zweiten das TBP/TBAs-Verhältnis bei sonst konstanten Wachstumsparametern.

Festkörpers über das N/P-Verhältnis bei sonst konstanten Wachstumsparametern aufgetragen. Der N-Einbau in das quaternäre Materialsystem $Ga(NAs_{<0.65}P)$ steigt mit dem UDMHy-Partialdruck im Reaktor kontinuierlich an. Inwiefern der As-Einbau ebenfalls mit dem UDMHy-Partialdruck variiert, wurde in dieser ersten SIMS Probenreihe nicht untersucht. In einer anderen Versuchsreihe wurde nun das UDMHy/TBP-Verhältnis festgehalten und das TBP/TBAs-Verhältnis durch die Flußänderung von TBAs geändert, siehe Abb. 4.24. Mit steigendem TBAs-Partialdruck im Reaktor bzw. mit sinkendem P/As-Verhältnis wird der N-Gehalt im Ga(NAsP)-Mischkristall reduziert. In erster Linie führt die Reduzierung des P/As-Verhältnis bei konstantem TBP-Partialdruck zu einem Anstieg der Dichte von As-Atomen an der Kristalloberfläche und folglich nimmt der Konkurrenzdruck für den Einbau der aktiven N-Spezies drastisch zu. Dieser Zusammenhang könnte die Abnahme des N-Einbaus erklären. Außerdem bewirkt der höhere As-Partialdruck im Reaktor eine Zunahme des As-Gehaltes im Mischkristall. Aus dem Vergleich mit dem GaAs basierenden Materialsystem Ga(NAs) ist bekannt, daß N wesentlich effizienter in Ga(NP) eingebaut wird, entsprechend könnte der N-Einbau aufgrund der steigenden As-Konzentration im Ga(NAsP) Festkörper abnehmen.

Zusammenfassend ergibt sich für das pentanäre Materialsystem (GaIn)(NAsP) ein sehr **komplexes** und **wechselwirkendes** Einbauverhalten der einzelnen Komponenten. Der As-Einbau ist eine Funktion des TBP/TBAs-Verhältnisses, der Reak-

tortemperatur, der Wachstumsrate und des In-Gehaltes. Der N-Einbau ist eine Funktion des UDMHy/TBP-Verhältnisses, der Reaktortemperatur, der Wachstumsrate, des In- und As-Gehaltes und des TBP/TBAs-Verhältnisses. Die P-Konzentration ergibt sich natürlich aus den Einbaueffizienzen der anderen Gruppe-V-Komponenten.

Die genaue Angabe der Zusammensetzung ist nur durch eine SIMS Messung möglich, die aber nicht an allen Proben durchgeführt werden kann. Dementsprechend wird im folgenden für die Gruppe-V-Atome ein Konzentrationsbereich angeben. Diese Angabe wird einerseits durch die kompressive Verspannung der QWs begrenzt, andererseits werden grundsätzliche Einbaucharakteristiken berücksichtigt. Für die Angabe des In-Gehaltes wird vorausgesetzt, daß der Einbau unabhängig von jeglichen Änderungen der Gruppe-V-Partialdrücke ist.

Strukturelle Charakterisierung Unter optimierten Wachstumsbedingungen ist es möglich, hoch verspannte (GaIn)(NAsP) MQW-Strukturen herzustellen. Der Kompositionsbereich konnte mit einer verspannten Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^{\perp} \sim 0.04$ von In-reichen pentanären zum In-freien quaternären Mischkristall variiert werden. Die strukturelle Charakterisierung mittels AFM, TEM und XRD zeigt, daß eine hohe kristalline Qualität erreicht wurde. In Abb. 4.25 sind experimentelle XRD-Profile von drei Proben mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt. Die In-Konzentration ist hierbei 20%, 10% und 0%. Die geringen XRD-Peak-Breiten besonders bei hohen Beugungswinkeln weisen auf sehr scharfe Grenzflächen hin. Wie in Abb. 4.24 bereits deutlich wurde, konnte die N-Konzentration im In-freien Materialsystem auf über 6% gesteigert werden, ohne einen Phasenübergang zu beobachten. Bei der ternären Probe in Abb. 4.25 liegt der N-Gehalt bei $2 \pm 2\%$. Eine Aussage über die Dichte von Punktdefekten und Fremdatomen kann auch für das pentanäre Materialsystem mittels dieser strukturellen Charakterisierungsmethoden nicht getroffen werden.

4.2.3 Optische Spektroskopie

Es wurden sehr viele (GaIn)(NAsP) Proben unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt, um einerseits das epitaktische Wachstum zu optimieren und andererseits die Bandstrukturmodifikation zu verfolgen. Grundsätzlich erschwerend für die Interpretation der Untersuchungsergebnisse ist, daß die genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist. In Abb. 4.26 findet sich eine kleine Auswahl von Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren verschiedener Proben, um die wesentlichen Merkmale darzustellen. Alle Proben sind nicht speziell ausgeheizt (as grown) worden. Die PL-Experimente wurden unter Standardanregungsbedingungen durchgeführt. Im Gegensatz zu bisher präsentierten PL-Spektren in Abschnitt 4.1.3 wurde hier eine logarithmische Intensitätsskala gewählt, damit Unterschiede im niedrigen Intensitätsbereich deutlicher hervortreten. Das oberste Lumineszenzspektrum gehört zu einer Ga(NP) MQW-Struktur mit 0.7% N. Die Lumineszenzfeinstruktur um etwa $2.2eV$, basiert auf DAP-Übergängen und deren LO-Phonon-Replikas im GaP-Substrat. Alle weiteren Spektren gehören zu pentanären (GaIn)(NAsP) MQW-Strukturen und haben eine verspannte Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^{\perp} \sim 0.04$. Für die ausgewählten

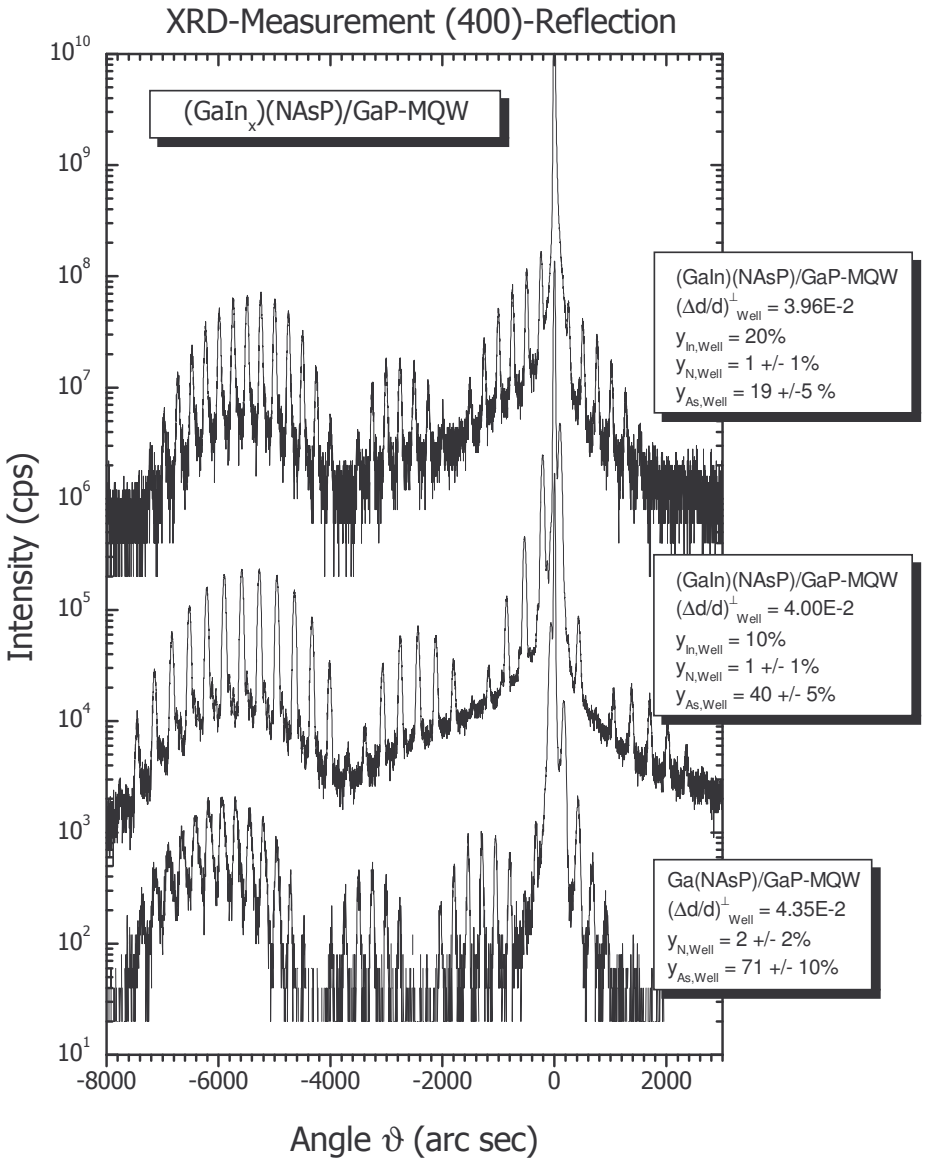

Abbildung 4.25: Röntgenbeugungsprofile von drei (GaIn$_x$)(NAsP)/GaP MQW-Strukturen mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung.

pentanären Proben variiert der In-Gehalt zwischen 10% und 20%. Einbauuntersuchungen legen die Abschätzung nahe, daß die N-Konzentrationen in Bereich von 1-3% liegen. Der As-Gehalt ergibt sich unter Berücksichtigung der Verspannung abhängig vom N-Gehalt.

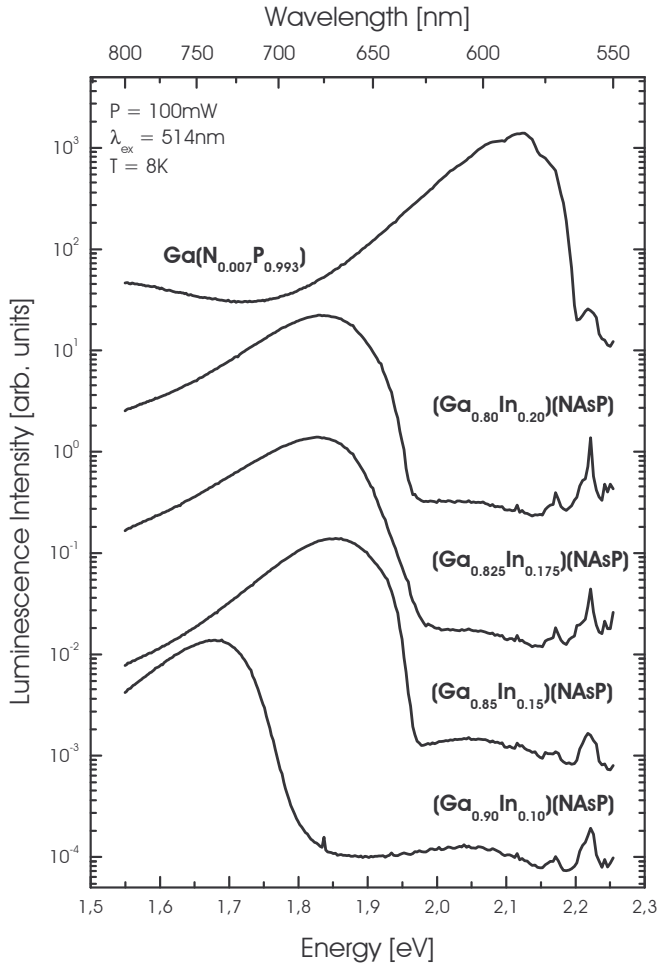

Abbildung 4.26: Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren von unbehandelten (as grown) (GaIn)(NAsP) MQW-Strukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Anregungswellenlänge beträgt $514nm$.

Der Vergleich in Abb. 4.26 verdeutlicht in erster Linie, daß alle PL-Spektren eine relativ ähnliche Signalgrundform und Maximalintensität besitzen, trotz stark variierender Zusammensetzung. Die Position der maximalen PL-Intensität der As-haltigen MQW-Struktur mit 20% In entspricht der Peak-Position des quaternären $(Ga_{0.8}In_{0.2})(N_{0.01}P_{0.99})$ Mischkristalls in Abb. 4.18. Einerseits ist es sehr überraschend, daß eine As-Konzentration von $\sim 19\pm5\%$ zu keiner weiteren Rot-Verschiebung der Emissionswellenlänge führt, andererseits ist in diesem Vergleich sehr auffallend,

daß die Lumineszenzintensität der In- und As-reichen pentanären Proben gegenüber Ga(NP) Proben nicht abfällt. Damit wird der Einfluß des As besonders in der Lumineszenzeffizienz deutlich. Die beiden PL-Spektren der Mischkristalle mit 17.5% und 15% In zeigen keine einheitliche Tendenz in der Verschiebung der Emissionswellenlänge, erst das PL-Spektrum der Probe mit 10% In ist signifikant rot-verschoben. Die Position der maximalen PL-Intensität wird einerseits durch die energetische Lage des Γ-Niveaus der III-V Matrix festgelegt, die von der In- und As-Konzentration abhängig ist (vergleiche Abb. 4.22). Andererseits wird das Bandgap-Bowing entscheidend von der N-Konzentration bzw. von der Kopplung im Sinne des BAC-Modells bestimmt. Außerdem können N-Anhäufungen oder andere Störstellen, die unterhalb der $E_{-}(k)$-Bandkante liegen, zu einer weiteren Verschiebung der PL zu niedrigeren Energien führen. Inwiefern Störstellen unterhalb der Bandkante zu einer Rotverschiebung der maximalen PL-Intensität führen, hängt von der strahlenden Rekombinationseffizienz dieser Lokalisationen in Relation zu den Rekombinationsprozessen an der Bandkante ab. Erst die experimentelle Bestimmung der Bandlücke mittels PLE- oder Absorptionsmessung erlaubt eine ausführliche Interpretation der Bandstrukturmodifikation.

Die Lumineszenzintensität der Spektren in Abb. 4.26 ist grundsätzlich vergleichbar, die Auswertung der Signalform ergibt jedoch für die pentanären Mischkristalle, daß mit sinkendem In-Gehalt die Lumineszenz-Halbwertsbreite (HWB) etwas abnimmt. Durch die Kompositionsänderung zu hohen As-Konzentrationen können bereits einige N^x-Zustände und andere Lokalisationen, deren energetische Zustände zuvor in der Bandlücke lagen, in das Leitungsband übergehen und folglich könnte die Linienbreite der Lumineszenzspektren abnehmen. Diese Überlegung ist insofern plausibel, da der Mischkristall GaAs-ähnlicher wird und in dem Materialsystem Ga(NAs) das N-Störstellenband und ein Großteil der N-korrelierten Lokalisationen [43] im Leitungsband liegen.

Drei pentanäre Proben mit einem In-Gehalt von 20%, 17.5% und 10% wurden in aufeinanderfolgenden Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt. Die Wachstumstemperaturen der Proben sind $550°C$ bzw. $575°C$. In den unterschiedlichen Ausheizexperimenten wurde jeweils die Temperatur zwischen $650 - 800°C$ variiert, während die Ausheizdauer mit einer Stunde konstant gehalten wurde. Im MOVPE-Reaktor wurden die Halbleiterschichten unter einem gleich bleibenden TBP-Partialdruck stabilisiert. Äquivalent zum quaternären Materialsystem (GaIn)(NP) wird eine signifikante Blau-Verschiebung der maximalen Photolumineszenzintensität beobachtet. Diese energetische Verschiebung nimmt mit steigender Ausheiztemperatur zu, bis bei einer Temperatur von $800°C$ der Höchstwert erreicht ist, siehe Abb. 4.27. Aus experimentellen Gründen konnte die Reaktortemperatur nicht über $800°C$ gesteigert werden, so daß keine eindeutige Aussage über eine mögliche Sättigung getroffen werden kann. Die maximale Blau-Verschiebung ist für die drei untersuchten Proben unterschiedlich. Die PL-Peak-Position der MQW-Struktur mit 10% In variiert maximal um $\sim 71meV$, die mit 17.5% In um $\sim 85meV$ und die Probe mit 20% um mehr als $105meV$. Es zeigt sich eine Korrelation mit dem In-Gehalt der Mischkristalle. Sofern wiederum das Modell der Änderung der Nächste-

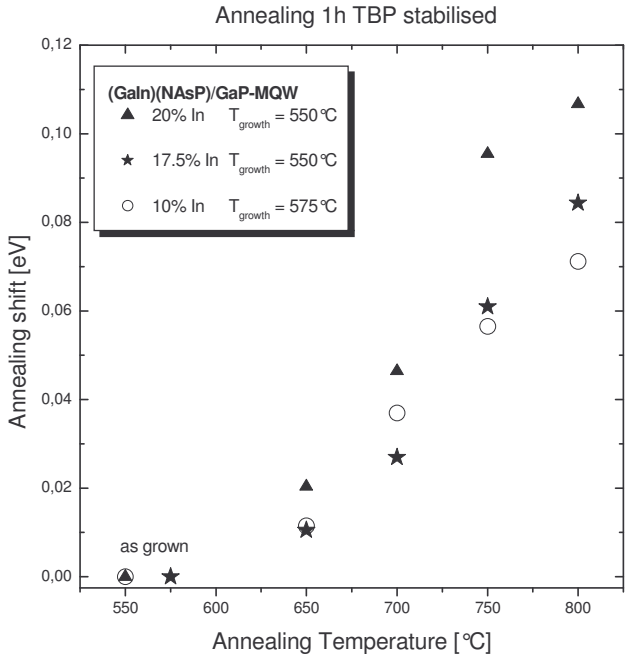

Abbildung 4.27: Energetische Verschiebung der maximalen Photolumineszenzintensität über die Ausheiztemperatur für drei MQW-Strukturen mit unterschiedlichem In-Gehalt.

Nachbarschaften-Konfiguration herangezogen wird, bestätigen die experimentellen Daten aus [56, 53] für das GaAs basierende Materialsystem (GaIn)(NAs) eine ähnliche Abhängigkeit von der In-Konzentration. Desweiteren weisen die Ergebnisse des (GaIn)(NP) Mischkristalls darauf hin, daß auch die N-Konzentration für die maximale Blau-Verschiebung maßgeblich ist. Darüber hinaus müssen Ausheilprozesse in Erwägung gezogen werden. Die relativ starke Zunahme der Blau-Verschiebung bei einer eher kleinen Variation des In-Gehaltes von 17.5% auf 20%, läßt vermuten, daß für die Proben mit 20% In die höhere N-Konzentration den entscheidenden Einfluß hat. Neben der ausgeprägten Blau-Verschiebung wird durch das Ausheizen auch eine Zunahme der Lumineszenzintensität um einen Faktor 2-2.5 erzielt.

In weiteren Photolumineszenzmessungen an der Probe mit 10% In wurde die Anregungswellenlänge von $514nm$ ($2.4eV$) auf $620nm$ ($2.0eV$) geändert. Die Gegenüberstellung der Photolumineszenzspektren mit denen, die durch Anregung mit dem Ar-Ionen-Laser erstellt wurden, zeigt, daß sowohl die Intensität als auch die Signalgrundform vergleichbar ist. Mittels Photonen einer Energie von $2.0eV$ können in GaP keine Ladungsträger durch einen Absorptionsprozess über der Bandlücke erzeugt werden, dementsprechend können die Ladungsträger nur direkt im QW angeregt werden. Die vergleichbare Photolumineszenzeffizienz mit der Anregungswellenlänge $514nm$ und $620nm$ deutet darauf hin, daß das pentanäre Materialsystem

einen sehr hohen Absorptionskoeffizient besitzt.

An den drei (GaIn)(NAsP)/GaP Strukturen aus Abb. 4.27 wurden Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Neben dem Verlauf der Absorptionskurve ist in Abb. 4.28 auch das jeweilige Tieftemperatur-Photolumineszenzspektrum unter Standardanregungsbedingungen dargestellt. Diese Absorptionsmessungen wurden an den MQW-Strukturen durchgeführt, da diese Materialsysteme aufgrund der hohen Verspannung nicht pseudomorph als Volumenschichten abgeschieden werden können. Die Absorption beginnt bei den drei Proben jeweils bei unterschiedlicher Energie. Das Signal durchläuft ein Maximum mit Werten zwischen $7500cm^{-1} - 10000cm^{-1}$. Nach einem Signalabfall steigt es wieder an auf Absorptionswerte von über $20000cm^{-1}$. Dieses unterschiedlich stark ausgeprägte Absorptionsmaximum zwischen $1.95eV - 2.1eV$ ist eher ungewöhnlich. Zum einen sind die hohen Absorptionswerte im Bereich von $\sim 10^4 cm^{-1}$ typisch für einen direkten Halbleiter, zum anderen sollte in einem direkten Halbleiter das Absorptionssignal nicht wieder so signifikant abfallen. Durch eine lineare Anpassung des einsetzenden Absorptionssignals wird vorerst eine Bandkante für das jeweilige pentanäre Materialsystem definiert.

Eine mögliche Erklärung für den Verlauf des Absorptionssignals soll im Vergleich mit den theoretischen Berechnungen weiter unten gegeben werden. Zuvor wird noch das In-freie Materialsystem Ga(NAsP) mit einer verspannten Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^{\perp} \sim 0.04$ vorgestellt.

Wird die Variation der relativen energetischen Positionen der Γ- und X-Zustände mit der Komposition und Verspannung in den Berechnungen von Abschnitt 4.2.1 hinreichend genau beschrieben, so sollte der quaternäre Mischkristall eine direkte Bandstruktur besitzten. Eine große Unsicherheit liegt in der Druckabhängigkeit des N-Störstellenbandes, die schließlich bestimmt, ob das N-Band unterhalb oder oberhalb der Bandkante am Γ-Punkt liegt. An einer In-freien ausgeheizten Ga(NAsP) MQW-Struktur wurden sowohl Photolumineszenz- als auch Anregungsphotolumineszenz-Experimente bei einer Temperatur von $80K$ durchgeführt. Das XRD-Profil dieser Probe ist in Abb. 4.25 bereits vorgestellt worden. Abhängig von der N-Konzentration liegt der As-Gehalt bei $71 \pm 10\%$. Einbauuntersuchungen deuten darauf hin, daß die N-Konzentration eher im Bereich von 4% liegt und folglich der As-Gehalt bei 80%. In Abb. 4.29 finden sich die zugehörigen Spektren. Die maximale Photolumineszenzintensität liegt bei $\sim 850nm$ und ist damit gegenüber den In-haltigen pentanären Proben stark rot-verschoben. Sehr auffallend ist die viel schmalere Photolumineszenzlinienbreite, die mit $\sim 81meV$ das beste Resultat zum derzeitigen Stand der Materialentwicklung lieferte. Photolumineszenzmessungen am Mischkristall mit 10% In ergaben zuvor PL-Linienbreiten von $\sim 158meV$ bei tiefen Temperaturen.

Die Messungen der Anregungsspektroskopie wurden ebenfalls bei $80K$ durchgeführt. Der Detektor befand sich an der niederenergetischen Flanke des PL-Spektrums bei $980nm$. Der steile Anstieg des PLE-Signals zeigt, daß die Zustandsdichte sprunghaft zunimmt. Diese abrupte Zunahme der Zustandsdichte ist kennzeichnend für einen direkten Halbleiter und beweist, in Übereinstimmung mit den Berechnungen, daß erstmalig ein direkter Halbleiter pseudomorph auf GaP-Substrat abgeschieden

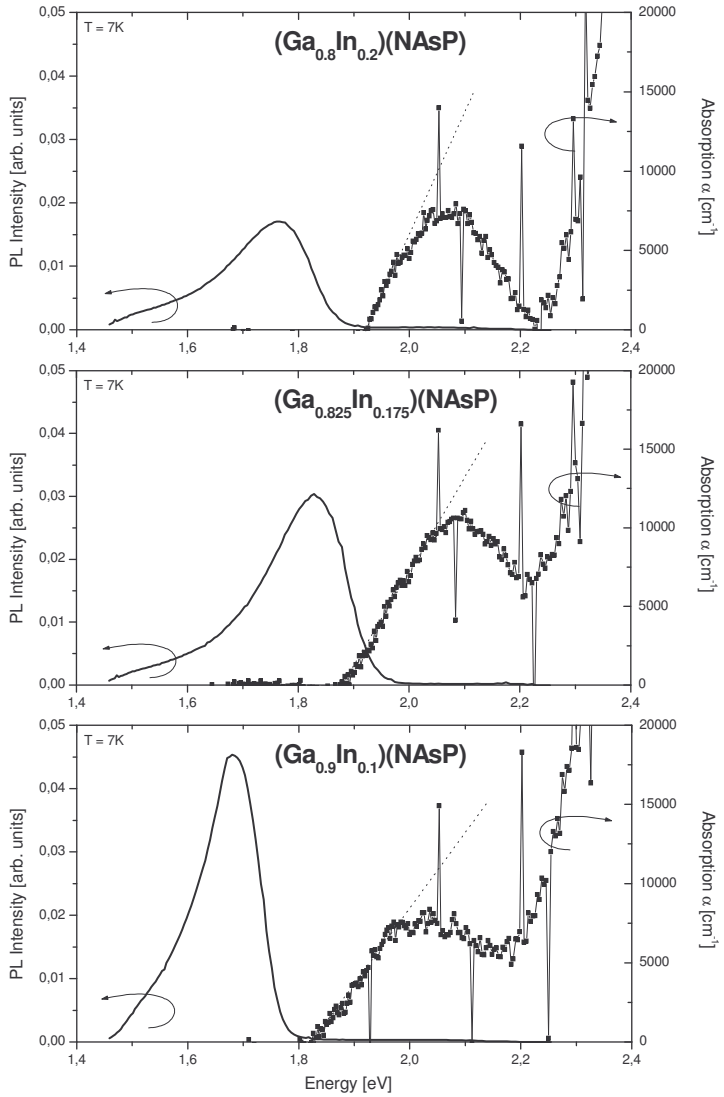

Abbildung 4.28: Absorptions- und Photolumineszenzspektren bei tiefen Temperaturen von unbehandelten (as grown) (GaIn)(NAsP) MQW-Strukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

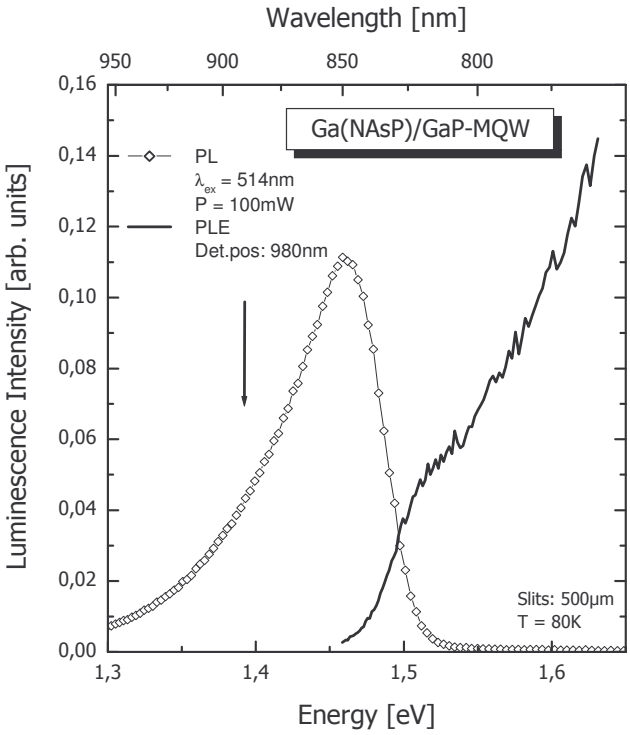

Abbildung 4.29: Photolumineszenz- und Anregungsphotolumineszenzspektren einer ausgeheizten (1h@750°C TBP stab.) quaternären Ga(NAsP) MQW-Struktur bei $80K$.

worden ist. Bei ungefähr $1.5eV$ knickt das Signal leicht ab, was im folgenden als die Bandkante des Mischkristalls betrachtet wird. Der Stokes-Shift in diesem Materialsystem liegt bei $40meV$. Dieser Wert ist relativ hoch im Vergleich zu konventionellen N-freien Halbleitermischkristallen wie z. B. (GaIn)As, aber üblich für ein verdünnt N-haltiges Materialsystem. PLE-Messungen an dem GaAs basierenden Materialsystem Ga(NAs) in [81, 34] zeigen, daß der Stokes-Shift von der N-Konzentration abhängt und bereits für einige Prozent an N die Größenordnung von $40meV$ erreicht.

Um die kompositionsabhängige Modifikation der Bandstruktur zu beurteilen, wird sowohl die energetische Position der maximalen PL-Intensität als auch die Lage der Bandkante von verschiedenen Proben mit den Berechnungen aus Abschnitt 4.2.1 in einem Diagramm dargestellt, siehe Abb. 4.30. Hierbei handelt es sich um die bereits diskutierten MQW-Strukturen aus Abb. 4.28 und 4.29 mit unterschiedlicher In- bzw. As-Konzentration als auch einige weitere Proben, an denen ebenfalls Absorptionsmessungen durchgeführt worden sind. Die Bandkante und die PL-Peak-Position der Ga(NAsP) Struktur wurden von $80K$ auf tiefe Temperaturen extrapoliert. Desweiteren muß beim Vergleich der Datenpunkte beachtet werden, daß die In-haltigen MQW-Strukturen ohne zusätzlichen Ausheizschritt untersucht worden

sind, während der quaternäre Ga(NAsP) MQW bei 750°C ausgeheizt wurde. Im folgenden Abschnitt wird das Ausheizverhalten der In-freien quaternären Ga(NAsP) Mischkristalle ausführlich behandelt. An dieser Stelle soll die energetische Blau-Verschiebung der Bandkante durch einen entsprechenden größeren Fehlerbanken zu niedrigeren Energien in Abb. 4.30 berücksichtigt werden.

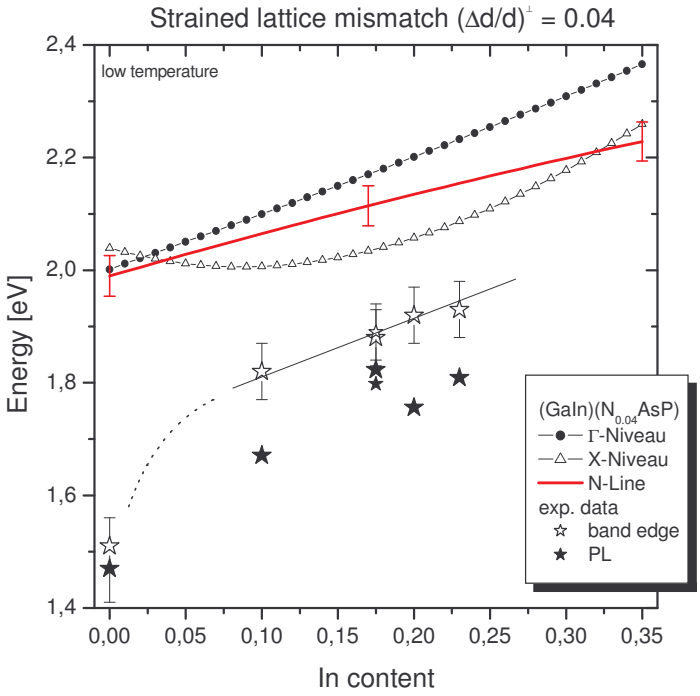

Abbildung 4.30: Berechnung der verspannungs- und kompositionsabhängigen Lage der Γ- und X-Zustände sowie des N-Störstellenbandes wie in Abb. 4.22. Zum Vergleich ist die energetische Position der maximalen Photolumineszenzintensität und der Bandkante verschiedener Proben eingezeichnet.

Für die Berechnung der energetischen Position der Leitungsbandextrema wurde Gleichung 2.19 verwendet. Damit wird nur die Änderung der relativen Lage der Γ- und X-Zustände betrachtet und nicht die Variation der Energielücke. Durch eine Verspannung wird auch die energetische Lage der Valenzbandmaxima modifiziert. Folglich ist die Energielücke zwischen dem Leitungsband und dem Schwerlochvalenzband (*heavy hole* HH) am Γ-Punkt zu niedrigeren Energien verschoben. Quantisierungseffekte der QW-Zustände führen zu einer Vergrößerung der Bandlücke, sie sind in den Berechnungen ebenfalls nicht berücksichtigt worden. Trotz vieler Einschränkungen beim Vergleich der experimentellen Datenpunkte mit den Berechnungen werden dennoch einige signifikante Merkmale deutlich:

Alle Datenpaare zeigen einen deutlichen Stokes-Shift. Hierbei besitzt die In-freie MQW-Struktur den geringsten Wert. Die starke Variation des Stokes-Shifts für die

pentanären Proben ist unabhängig von der In-Konzentration. Dies weist bereits darauf hin, daß der N-Gehalt in unbehandelten Proben die entscheidene Größe für die energetische Verschiebung zwischen der maximalen PL-Intensität und der Bandkante ist. Dieser Zusammenhang müßte in weiteren Experimenten explizit an ausgeheizten Proben untersucht werden, zumal durch das Ausheizen die Stokes-Verschiebung reduziert werden kann.

Die energetische Position der Bandkante aller pentanären Mischkristalle liegt nahezu auf einer Geraden, die parallel zur berechneten Lage der Γ-Zustände verläuft, jedoch um $0.28eV$ zu niedrigeren Energien verschoben ist. Die experimentellen Datenpunkte decken soweit den In-Kompositionsbereich von $10 - 23\%$ ab. In diesem Bereich zeigt auch die Bandkante am X-Punkt eine energetische Verschiebung, die eine ähnliche Steigung besitzt wie die der Γ-Zustände. Außerdem scheint die N-Konzentration nicht maßgebend für die energetische Lage der Bandkante zu sein, während die Lumineszenz signifikant von dem N-Gehalt des Mischkristalls abhängt.

In Abb. 4.28 zeigt das pentanäre Materialsystem einen sehr interessanten Verlauf im Absorptionssignal. Nach einem ausgeprägten breiten Absorptionsmaximum fällt das Signal wieder ab, bevor es ein zweites Mal deutlich über $20000cm^{-1}$ ansteigt. In diesem Kompositionsbereich liegen die X-Zustände unterhalb der Γ-Zustände. Das N-Störstellenband liegt energetisch ebenfalls unterhalb des Leitungsbandminimums am Γ-Punkt, jedoch oberhalb der Bandkante am X-Punkt. Diese Bandstrukturkonstellation stellt im Vergleich zu den bisher diskutierten Materialsystemen (GaIn)(NP) und Ga(NAsP) eine neue Situation dar, siehe Abb. 4.31. An verschiedenen Materialsystemen wurde beobachtet, daß die Wechselwirkungen mit den Leitungsbandzuständen am Γ-Punkt überwiegen, sofern das N-Störstellenband nicht im Leitungsband am X-Punkt liegt, auch wenn der energetische Abstand zu den Γ-Zuständen größer ist (vergleiche Abb. 2.12 und Abb. 4.5).

Eine spekulative Interpretationsmöglichkeit wäre folgende: In den pentanären Proben in Abb. 4.28 führt eine dominierende Kopplung zwischen den lokalisierten N-Zuständen mit den ausgedehnten X-Zuständen zu einer Ausbildung eines $E_-(k)$-Bandes. Dieses $E_-(k)$-Band besitzt eine ausgeprägte Absorptionsbande, die unterhalb der Γ-Zustände der (GaIn)(AsP) Matrix liegt und als Absorptionsmaximum in Abb. 4.28 deutlich wird. Der zweite Anstieg im Absorptionssignal kennzeichnet entsprechend die Lage des $E_+(k)$-Bandes, welches einen ausgeprägten Γ-Charakter enthält. Hierbei muß jedoch beachtet werden, daß die Absorptionsmessung an MQW-Strukturen durchgeführt wurden. Ab $2.35eV$ setzt die indirekte Absorption von GaP ein, damit liegt eine große Meßungenauigkeit in diesem Energiebereich vor. Jedoch zeigt die energetische Lage des zweiten Absorptionsanstiegs auch eine Kompositionsabhängigkeit. In Druckexperimente an diesen pentanären Proben könnte eine Kopplung mit dem Leitungsband am X-Punkt nachgewiesen werden und die berechnete Bandstrukturkonstellation überprüft werden. Überwiegen Mischungsbeiträge aus den X-Zuständen, muß sich das Absorptionsmaxium mit zunehmendem hydrostatischen Druck zu niedrigeren Energien verschieben (vergleiche Abb. 4.5).

Die energetische Lage der Bandkante und der maximalen PL-Intensität der quaternären Ga(NAsP) Probe in Abb. 4.30 ist im Vergleich zu den pentanären Proben viel stärker rot-verschoben und liegt deutlich unterhalb der parallelen Gera-

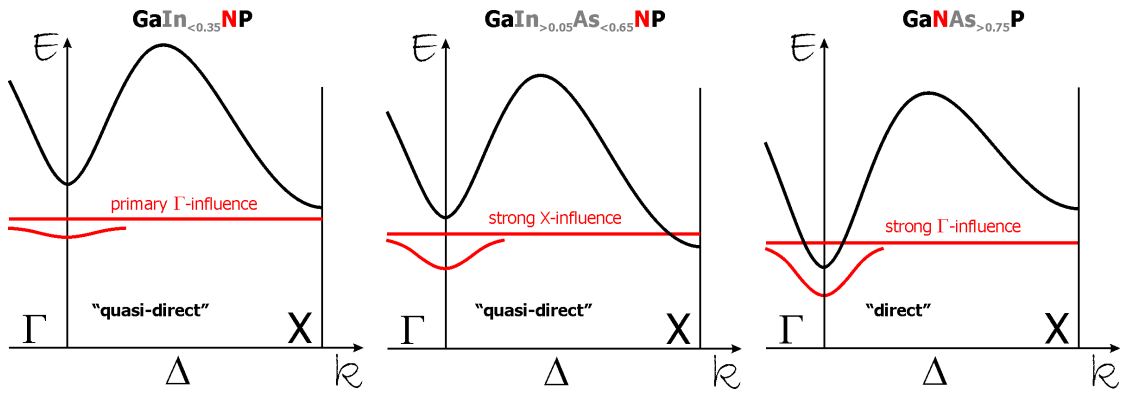

Abbildung 4.31: Schematisch Darstellung der verschiedenen Bandstrukturkonstellationen der verdünnt N-haltigen Materialsystem auf GaP-Substrat.

den. Diese Abweichung weist auf eine signifikante Änderung der Kopplungseigenschaft hin. In diesem Kompositionsbereich liegen die Γ-Zustände unterhalb der X-Zustände. Unter Berücksichtigung der PLE-Meßergebnisse aus Abb. 4.29, die dem Charakteristikum eines direkten Halbleiters entsprechen, wird die Annahme plausibel, daß das N-Störstellenband bei dieser Zusammensetzung und Verspannung bereits oberhalb des Γ-Niveaus liegt und folglich eine starke Kopplung bewirkt. Damit besteht eine Bandstrukturkonstellation, wie es von dem GaAs basierenden Materialsystem (Ga(In))(NAs) bekannt ist. Vorausgesetzt die Fehler aller anderen Parameter in den Berechnungen sind klein, so sollte somit die Druckabhängigkeit des N-Störstellenbandes in der Größenordnung von $\sim 65 meV/GPa$ liegen. Zum jetzigen Zeitpunkt kann die relative Lage der einzelnen Leitungsbandextrema und des N-Störstellenbandes nur im Vergleich zu bereits bekannten Materialsystemen auf der Basis von GaAs gemutmaßt werden. Für eine genaue Bestimmung sind weitere spektroskopische Druck-Experimente notwendig. Insbesondere sollte der In-Kompositionsbereich der pentanären Schichten von $0 - 10\%$ untersucht werden, um die Bandstrukturmodifikation beim Übergang zum In-freien Materialsystem genauer zu verfolgen.

4.2.4 Zusammenfassung der ersten Ergebnisse

Die bisherigen Ergebnisse der Materialentwicklung sollen in einer kurzen Zusammenfassung aufgelistet werden:

1. Ausgehend von GaP wurde zuerst das quaternäre Materialsystem (GaIn)(NP) untersucht, wobei die Lumineszenzeffizenz nicht signifikant verbessert werden konnte. Der sukzessive Einbau von As führte zu einer deutlichen Änderung der Bandstrukturkonfiguration und der Emissionseigenschaft. Absorptionsmessungen und Photolumineszenzexperimente mit einer Anregungsphotonenenergie unterhalb der indirekten Bandlücke von GaP deuten darauf hin, daß die Zustandsdichte gegenüber (GaIn)(NP) drastisch zugenommen hat.

2. PLE-Messungen an dem quaternären In-freien Mischkristall Ga(NAsP) zeigen, daß die Zustandsdichte sprunghaft zunimmt. Dieses Ergebnis ist ein Beweis, daß es gelungen ist, einen direkten Mischkristall auf GaP-Substrat pseudomorph abzuscheiden.

3. Die Gegenüberstellung der experimentellen Daten mit den grundlegenden Berechnungen der Bandstrukturextrema ermöglicht im Rahmen des BAC-Modells verschiedene Bandstrukturkonstellationen zu unterscheiden. In Abb. 4.31 sind diese skizziert. Abhängig von der Komposition dominieren unterschiedliche Wechselwirkungen die Bandstrukturmodifikation. Im Mischkristall (GaIn)(NP) liegt das N-Störstellenband unterhalb des Leitungsbandes und die relativ schwache Kopplung mit den Zuständen am Γ-Punkt prägt die Lumineszenzeigenschaft. Für das pentanäre Materialsystem gibt es einen Kompositionsbereich, in dem die N-Niveaus oberhalb der Leitungsbandkante am X-Punkt liegen. Die Wechselwirkung mit den X-Zuständen zeigt einen starken Einfluß und bewirkt bereits eine drastische Zunahme der Zustandsdichte. Wird die In-Konzentration auf wenige Prozent reduziert, befindet sich das N-Störstellenband energetisch oberhalb der Γ-Zustände und unterhalb der X-Zustände. Diese Konstellation entspricht einem direkten Halbleiter, wie er in der Zielsetzung dieser Arbeit definiert wurde. Die jeweiligen Kompositionsbereiche der unterschiedlichen Konstellationen sind in Abb. 4.31 nochmals angegeben. Diese Angaben basieren auf ersten experimentellen Ergebnissen, weiterführende Untersuchungen der unterschiedlichen Materialsysteme sind absolut notwendig, um sie zu verifizieren.

4.3 Ga(NAsP) und Ga(NAs)

4.3.1 Bandstruktur

Mit dem In-freien und As-reichen quaternären Materialsystem Ga(NAsP) wird eine neue Klasse von GaP basierenden Mischkristallen eingeführt, die in einem bestimmten Kompositionsbereich eine direkte Bandstruktur aufweist. Folglich ist es möglich, die Komposition des Materialsystems (GaIn)(NAsP) so zu wählen, daß die Bandstrukturmodifikation aufgrund der Zusammensetzung und Verspannung einen **direkten** Halbleiter hervorbringt, der pseudomorph auf GaP-Substrat abgeschieden werden kann, ohne jegliche Ausbildung von Versetzungen. In den vorherigen Abschnitten wurde die Materialentwicklung des direkten Halbleiters behandelt. In dem nachfolgenden Abschnitt soll nun diese In-freie Mischkristall-Klasse ausführlich behandelt werden und weitere Ergebnisse vorgestellt werden. Ausgehend von den ersten hergestellten Ga(NAsP) Schichten wurde die Komposition und das epitaktische Wachstum optimiert, um eine möglichst hohe Emissionseffizienz zu erzielen.

Für ein grundlegendes Verständnis des Materialsystems Ga(NAsP) werden zu Beginn einige Berechnungen betrachtet. Nach der VCA Methode 2.1.1 wird die kompositionsabhängige Lage der Γ- und X-Zustände des Mischkristalls $Ga(As_xP_{1-x})$ bei

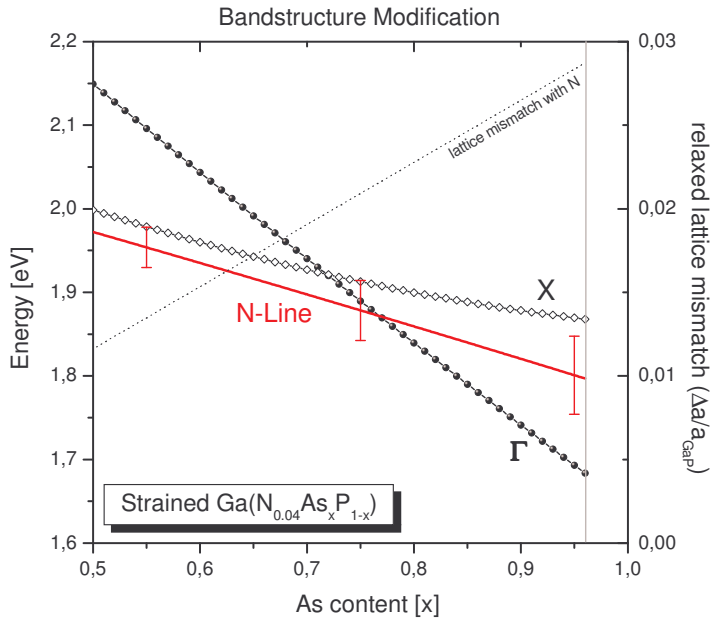

Abbildung 4.32: Abschätzung der kompositionsabhängigen Lage der Γ- und X-Niveaus unter Berücksichtigung der Verspannung in $GaN_{0.04}As_xP_{1-x}$. Außerdem wird die Lage des N-Störstellenbandes und die relaxierte Gitterfehlanpassung für den quaternären Mischkristall dargestellt.

Raumtemperatur wie folgt berechnet:

$$E_g^{\Gamma} = 1.42 \cdot x + 2.78 \cdot (1-x) - 0.19 \cdot x(1-x) \tag{4.5}$$

$$E_g^{X} = 1.9 \cdot x + 2.26 \cdot (1-x) - 0.24 \cdot x(1-x). \tag{4.6}$$

E_g^{Γ} ist das Energieniveau am Γ-Punkt bzw. E_g^{X} das Niveau am X-Punkt. Der Bowingkoeffizient sowie alle weiteren Parameter wurden [26, 24] entnommen. In dem verspannungsfreien Mischkristallsystem $Ga(As_xP_{1-x})$ findet der Indirekt-Direkt-Übergang bei einer As-Konzentration von 53% statt. Bei der pseudomorphen Abscheidung muß wiederum die modifizierende Einwirkung der Verspannung auf die energetische Position der Leitungsbandminima berücksichtigt werden. Wie bei den vorherigen Materialklassen wird die relative Lage zueinander mittels der Gleichung 2.19 berechnet. Die verwendeten Materialparameter sind in Abschnitt 2.1.3 aufgelistet. Für die Verspannungskompensation wird eine N-Konzentration von 4% angenommen. Jede Form von Wechselwirkungen aufgrund des N werden nicht einbezogen. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abb. 4.32 dargestellt.

Vergleichbar zum Materialsystem (GaIn)P wird der Übergang von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter durch den Einfluß der Verspannung zu einer höheren As-Konzentration von 72% verschoben. In dem P-freien Materialsystem $Ga(N_{0.04}As)$

auf GaP-Substrat liegt das Γ-Niveau schließlich $\sim 184meV$ unterhalb des X-Niveaus. Eine große Unsicherheit tritt erneut bei der Festlegung der Druckabhängigkeit des N-Störstellenbandes auf. Analog zu den Berechnungen für das pentanäre Materialsystem wird die Verschiebung des N-Niveaus mit $\sim 45meV/GPa$ angesetzt, wobei der Fehlerbalken eine Änderung von $\pm 25meV/GPa$ darstellt. Die reale Druckabhängigkeit des Störstellenbandes im N-haltigen Mischkristall legt letztendlich fest, ab welcher As-Konzentration das N-Niveau im Leitungsband am Γ-Punkt liegt und die gewünschte Bandstrukturmodifikation verursacht. Die Interpretation der PLE-Spektren in Abb. 4.29 des quaternären Materialsystems $Ga(N_{\text{-}0.04}As_{\text{-}0.8}P_{\text{-}0.16})$ führten bereits zu der Annahme, daß die Druckabhängigkeit in der Größenordnung von $\sim 65meV/GPa$ liegt. Neben der energetischen Position der relevanten Größen der Bandstruktur, ist auch die relaxierte Gitterfehlanpassung, abhängig von der Komposition, in Abb. 4.32 eingezeichnet. Damit besitzt ein P-freier Ga(NAs) Mischkristall mit 4% N auf GaP-Substrat eine relaxierte Gitterfehlanpassung von $(\Delta a/a) = 0.029$.

Die Berechnungen in Abb. 4.32 motivieren in der weiteren Materialentwicklung, den P-Gehalt des $Ga(N_{0.04}AsP)$ Materialsystems zu reduzieren, damit der energetische Abstand zwischen dem Γ- und X-Niveau zunimmt. Für das Materialsystem Ga(NAs) auf GaAs-Substrat ist bekannt, daß die Photolumineszenzintensität mit steigendem N-Gehalt abnimmt [82, 83, 84]. Dieser Zusammenhang spricht für eine möglichst geringe N-Konzentration in dem Mischkristall auf GaP. Wird der N-Gehalt und der P-Gehalt gleichzeitig reduziert, nimmt die kompressive Verspannung im QW zu. Einerseits erschwert die hohe Verspannung die pseudomorphe Abscheidung des Mischkristalls. Andererseits führt die zunehmende Verspannung zu einer weiteren energetischen Blau-Verschiebung der Γ-Zustände und folglich liegt das N-Störstellenband erst bei höheren As-Konzentrationen oberhalb der Leitungsbandkante am Γ-Punkt. In der weiteren Materialentwicklung gilt es nun, die optimale Zusammensetzung des Mischkristalls Ga(NAsP) zu finden, wobei die jeweiligen Vor- und Nachteile der einzelnen Komponenten untersucht werden müssen. Das pseudomorphe Wachstum auf GaP-Substrat begrenzt dabei die möglichen Variationen der einzelnen Komponenten.

Qualitative hochwertige Ga(NAsP) Schichten, pseudomorph abgeschieden auf GaP-Substrat, mit einer As-Konzentration von über 70% werden das erste Mal im Rahmen dieser Arbeit präsentiert. Ebenso ist die Abscheidung von P-freien Ga(NAs) QW-Strukturen auf GaP-Substrat mit nur wenigen Prozent an N gelungen. Diese Schichten sind extrem kompressiv verspannt ($(\Delta a/a)^{\perp} \sim 0.029$). Sowohl die ternären als auch die quaternären QW-Strukturen zeigen bei optimierter Zusammensetzung hohe Lumineszenzeffizienzen selbst bei Raumtemperatur. Damit zeichnet sich diese verdünnt N-haltige Materialklasse als ein vielversprechender Kandidat für die pseudomorphe Abscheidung eines direkten Halbleiters auf Si-Substrat aus.

Für den hier gefundenen interessanten Zusammensetzungsbereich mit As-Konzentrationen von über 70% und N-Konzentrationen von unter 5% liegen bisher keine Veröffentlichungen vor. Die Abscheidung von Ga(NAs) und Ga(NAsP) auf GaP-Substrat wird an verschiedenen Stellen in der Literatur diskutiert. Ga(NAs) Volumenschichten mit hohen N-Konzentrationen von bis zu $\sim 15\%$ werden von Bi *et al* [10] vorgestellt, jedoch sind diese Volumenschichten teilweise relaxiert und Lu-

mineszenzdaten wurden soweit nicht veröffentlicht. Kondow und Mitarbeiter [85] präsentieren erste pseudmorph abgeschiedene Ga(NAs) QW-Strukturen mit einem N-Gehalt von über 10%. Allerdings sind diese QWs nur wenige Nanometer dick ($\sim 2nm$) und Lumineszenzdaten liegen nur für $77K$ mit einer Linienbreite von $> 150meV$ vor. Das quaternäre Materialsystem $Ga(N_{0.03}As_{0.66}P_{0.31})$ wurde bereits auf Si-Substrat ohne jegliche Ausbildung von Versetzungen abgeschieden [86]. Nach den Berechnungen in Abb. 4.32 müßte die Bandstruktur der Ga(AsP) Matrix noch eine indirekte Energielücke besitzen. Lumineszenzdaten zu diesem Materialsystem konnten in der Literatur nicht ausfindig gemacht werden. In mehreren Veröffentlichungen werden nahezu gitterangepaßte Zusammensetzungen von Ga(NAsP) auf GaP-Substrat vorgestellt, jedoch liegen die As-Konzentrationen hierbei deutlich unter 30% [87].

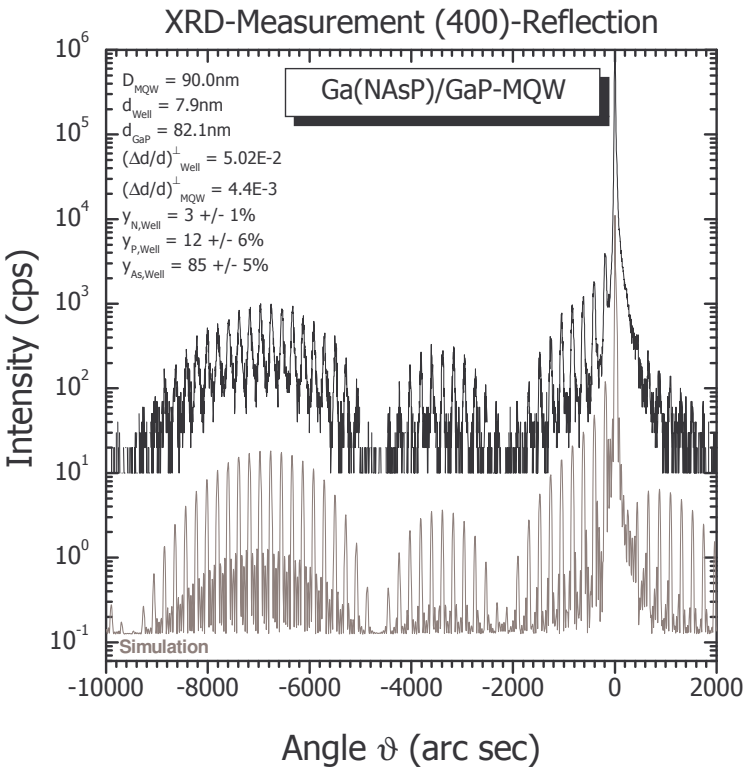

Abbildung 4.33: Experimentelles Röntgenbeugungsprofil einer hoch verspannten Ga(NAsP) MQW-Struktur und die entsprechende theoretische Simulation.

4.3.2 Wachstum und strukturelle Untersuchungen

Verschiedene Wachstumsparameter wurden systematisch untersucht, indem die Reaktortemperatur und die Wachstumsrate, als auch unterschiedliche Gruppe-V-Partial-

druckverhältnisse variiert worden sind. Für diese As-reichen Schichten wird das V/III-Verhältnis vorwiegend durch den As-Partialdruck im Reaktor bestimmt, während TBP nur noch in kleinen Mengen in der Gasphase vorliegt. Im Vergleich zu den In-haltigen Materialsystemen stellte sich heraus, daß ohne In die Gitterfehlanpassung des Mischkristalls Ga(NAsP) signifikant vergrößert werden konnte. Ohne jegliche Ausbildung von Versetzungen sind MQW-Strukturen mit einer QW-Dicke von $\sim 4.5nm$ und einer maximal verspannten Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^{\perp} \sim 0.057$ pseudomorph auf GaP-Substrat abgeschieden worden. Dementsprechend konnte der Kompositionsbereich des verdünnt N-haltigen Mischkristalls kontinuierlich auf P-freie Strukturen ausgedehnt werden. Da die Gruppe-III-Atome die Wachstumsrate festlegen, liegt die Schlußfolgerung nahe, daß durch das Fehlen einer zweiten Gruppe-III-Komponente der Übergang zum Stranski-Kastanow-Wachstumsmodus unterdrückt werden kann. Das Einsetzen der Nukleation von Versetzungen konnte durch das Optimieren der Wachstumsbedingungen zu höheren Gitterfehlanpassungen verschoben werden. Ein XRD-Profil einer hoch-verspannten quaternären MQW-Struktur befindet sich in Abb. 4.33. Die Pendellösungen sind deutlich ausgebildet und auch im hohen Winkelbereich sind die Übergitterreflexe aufgelöst. Dies bestätigt, daß sowohl die kristalline Struktur, als auch die inneren Grenzflächen eine sehr hohe Qualität besitzen. AFM Aufnahmen zeigen ebenfalls eine atomar glatte Oberfläche. Strukturelle Untersuchungsergebnisse mittels TEM werden in einem folgenden separaten Abschnitt ausführlich diskutiert, unterstreichen die hohe Kristallqualität aber.

Im Rahmen der Einbauuntersuchungen wurden im vorherigen Abschnitt an den P-reichen quaternären Ga(NAsP) Strukturen bereits SIMS Ergebnisse diskutiert. Das ternäre Materialsystem Ga(NAs) erlaubt die exakte Kompositionsbestimmung durch XRD Messung. Mittels SIMS Messung an diesen hochverspannten Ga(NAs)/GaP MQW-Strukturen können schließlich die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden überprüft werden. Der Vergleich der Meßergebnisse zeigte jedoch, daß die N-Konzentration, die durch SIMS Messung ermittelt wurde, um einen Faktor 4-5 niedriger ist, als der N-Gehalt, der mittels XRD Messung bestimmt wurde. Eine P-Verschleppung während des Wachstum der Ga(NAs) QWs könnte die Differenz in dem N-Gehalt erklären. Eine genaue Erklärung des großen Unterschiedes in der Bestimmung der Konzentrationen kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben werden. In den weiteren Diskussionen um die nominell ternären Ga(NAs) Mischkristalle werden die N-Konzentrationen aus den XRD Messungen verwendet, da mögliche P-Quellen noch nicht eindeutig bestimmt werden konnten und es bisher nur wenige Erfahrungen mit SIMS Messungen an diesen hochverspannten MQW-Strukturen gibt. Dennoch besteht die Möglichkeit, daß weitere Untersuchsmethoden eine P-Verschleppung aufdecken. Ergebnisse zu relativen Änderungen in der N-Konzentration wurden jedoch aus den SIMS Messungen herangezogen.

Unter sehr unterschiedlichen Wachstumsbedingungen konnten ternäre Ga(NAs)/GaP MQW-Strukturen auf GaP-Substrat hergestellt werden. Abhängig vom Kompositionsbereich, müssen einzelne Wachstumsparameter geändert werden, um eine perfekte Kristallqualität zu sichern. Der N-Einbau wird in erster Linie über das Verhältnis der Gruppe-V-Precursoren in der Gasphase bestimmt. In Abb. 4.34 ist die

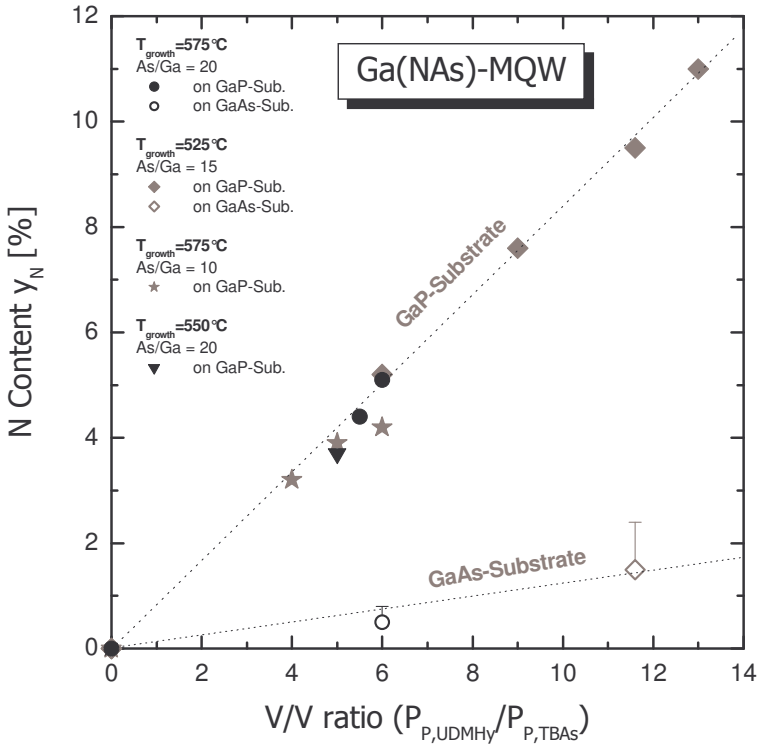

Abbildung 4.34: N-Konzentration (aus XRD Messungen) von Ga(NAs) QWs in Abhängigkeit des Partialdruckverhältnisses von UDMHy und TBAs während des Wachstums. Die verschiedenen Datengruppen gehören zu unterschiedlichen Wachstumsparametern. Desweiteren wurden die QW-Schichten neben GaP-Substrat auch auf GaAs-Substrat abgeschieden.

N-Konzentration verschiedener Probenserien über das UDMHy/TBAs-Verhältnis im Reaktor aufgetragen. Der N-Einbau steigt linear mit dem V/V-Verhältnis an. In den unterschiedlichen Versuchsreihen wurde neben der Wachstumsrate und dem TBAs/TEGa-Verhältnis auch die Reaktortemperatur variiert. Es ist besonders überraschend, daß alle ausgefüllten Datenpunkte auf einer Geraden liegen, unabhängig von der Wachstumstemperatur. N-Einbauuntersuchungen in Ga(NP) auf GaP-Substrat (siehe Abb. 4.12) und Ga(NAs) auf GaAs-Substrat [72] zeigen, daß die temperaturabhängige N-Desorption der aktiven N-Spezies von der Oberfläche die Einbaueffizienz signifikant beeinflußt. Bei einem Temperaturanstieg von $525°C$ auf $575°C$ wird der N-Einbau in Ga(NAs) auf GaAs-Substrat um den Faktor 2.5 reduziert. Obwohl die Herstellung von N-haltigen Schichten und die Reproduzierbarkeit von Wachstumsparametern immer einen gewissen Fehlerbalken einschließt, kann eine Reduktion des N-Einbaus in Ga(NAs) auf GaP-Substrat um den Faktor 2.5 mit steigender Temperatur eindeutig nicht bestätigt werden, siehe Abb. 4.34.

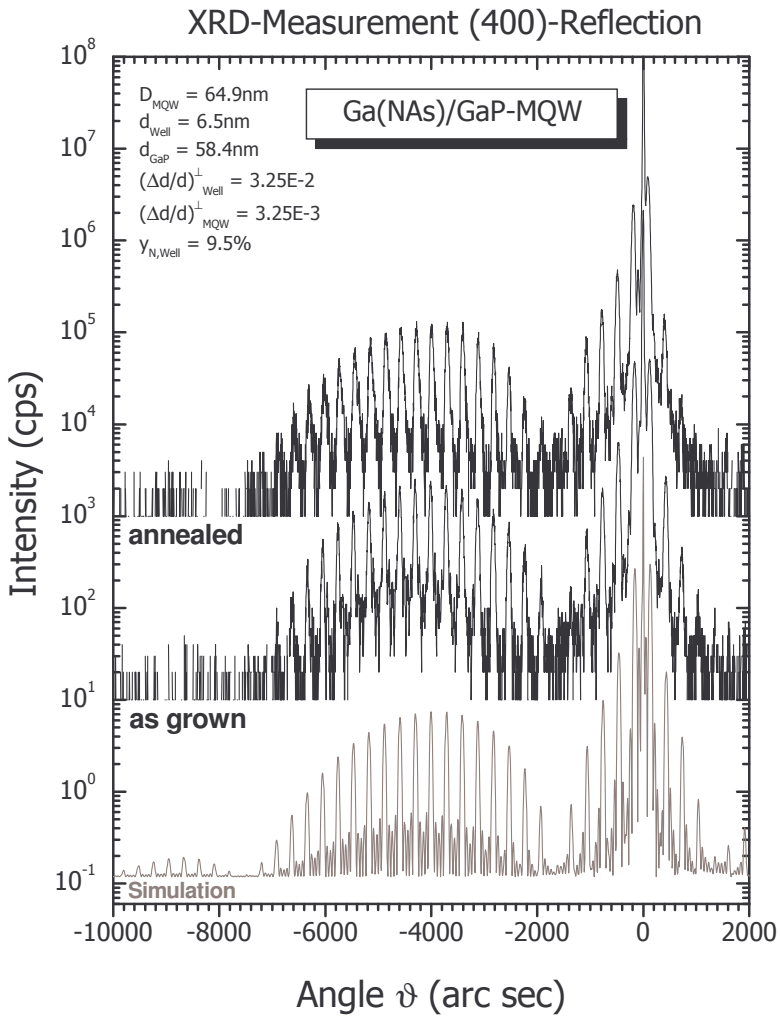

Abbildung 4.35: Experimentelle Röntgenbeugungsprofile einer unbehandelten Ga(NAs) MQW-Struktur und die entsprechende theoretische Simulation. Vergleichend ist das XRD-Profil eines ausgeheizten Probenstücks derselben MQW-Struktur dargestellt.

Unter gleichen Wachstumsbedingungen des ternären Materialsystems auf GaP-Substrat sind auch Ga(NAs) Schichten auf GaAs-Substrat abgeschieden worden, offene Datenpunkte in Abb. 4.34. Die ternären Mischkristalle auf GaAs-Substrat wurden in einer anderen baugleichen MOVPE-Anlage hergestellt. Der Fehlerbalken in der Auftragung berücksichtigt mögliche Abweichungen im N-Einbau zwischen den beiden baugleichen Epitaxieanlagen trotz gleichen Wachtumsparametern. Der Vergleich der Datenpunkte zeigt, daß der N-Einbau in den GaAs basierenden Ga(NAs) Schichten wesentlich geringer ist. Durch den Einbau von N in Ga(NAs) auf GaAs-Substrat wird eine tensile Verspannung aufgebaut, N in Ga(NAs) auf GaP-Substrat dagegen reduziert die kompressive Verspannung in dem hier diskutierten Kompositionsbereich. Dieser Sachverhalt legt die Schlußfolgerung nahe, daß es beim Wachstum von Ga(NAs) auf GaP-Substrat zu einer verspannungsinduzierten Steigerung des N-Einbaus kommt. In diesen Wachstumsexperimenten könnte der Einfluß der Verspannung auf den N-Einbau so dominant sein, daß andere Abhängigkeiten, z. B. von der Wachstumtemperatur, in den Hintergrund geraten und keine bedeutsame Auswirkung zeigen. Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen den Beginn einer systematischen Analyse der Wachstumscharakteristik des Materialsystems Ga(NAs(P)) auf GaP-Substrat dar. Die Komplexität der Abscheidung mittels MOVPE zeigt bereits, daß für ein grundlegendes Verständnis noch viele Wachtumsparameter und deren Wechselwirkungen untersucht werden müssen.

Die Lumineszenzeffizienz der Ga(NAs(P))-Mischkristalle kann durch einen zusätzlichen Ausheizschritt signifikant gesteigert werden. Die optischen Eigenschaften werden in Abschnitt 4.3.3 ausführlich behandelt. Hier ist bedeutend, daß XRD Messungen an unbehandelten und ausgeheizten MQW-Strukturen keine strukturelle Änderung zeigen. In Abb. 4.35 finden sich zwei experimentelle XRD-Profile einer Ga(NAs)/GaP MQW-Struktur. Ein XRD-Profil wurde an der unbehandelten Probe aufgenommen, während das zweite zu dem ausgeheizten (1h@800°C TBP stab.) Probenstück gehört. Der Verlauf beider Profile ist identisch, damit haben sich sowohl die QW-Dicke, als auch die Verspannung, durch das Ausheizen nicht verändert. Eine deutliche Ausdiffusion von N kann somit ausgeschlossen werden und folglich eine Variation in der chemischen Zusammensetzung. Die Anpassung der theoretischen Simulation ergibt eine N-Konzentration von 9.5%. Untersuchungen an dem quaternären Materialsystem Ga(NAsP) als Funktion der Ausheiztemperatur zeigen ebenfalls keine Änderung in den XRD-Profilen.

Transmissionselektronenmikroskopie TEM Eine Untersuchung mit dem Transmissionselektronenmikroskop erlaubt die Beurteilung der kristallinen Struktur und der inneren Grenzflächen. Desweiteren ermöglicht die Dunkelfeldabbildung mit unterschiedlichen Beugungsreflexen eine Analyse der Kompositionsverteilung und von u. U. vorhandenen inhomogenen Verspannungsfeldern. Die systematische Untersuchung des verdünnt N-haltigen GaAs basierenden Materialsystems (Ga(In))(NAs) durch TEM-Dunkelfeldaufnahmen (DF) zeigte, daß durch den Einbau von N säulenförmige Verspannungsfelder in der Größenordnung von wenigen Nanometern entstehen [63, 65, 88, 89]. An einigen GaP basierenden N-haltigen Mischkristallen wurde diese Analysetechnik angewendet, um Homogenität und etwaige Verspannungsfelder

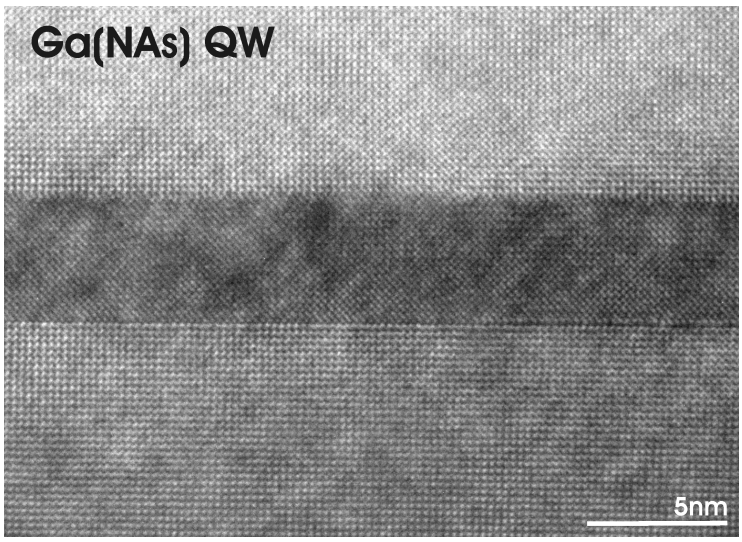

Abbildung 4.36: Hochauflösende TEM Aufnahme eines Ga(NAs)/GaP QW, abgeschieden auf GaP-Substrat. Die Probe wurde in [010]-Richtung präpariert.

zu untersuchen.

Die spektroskopische Charakterisierung des GaP basierenden Materialsystems Ga(NAsP), welche im nächsten Abschnitt diskutiert wird, zeigt, daß besonders die As-reichen Mischkristalle hervorragende optische Eigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund wurden einige MQW-Strukturen aus diesem Kompositionsbereich mittels TEM untersucht. Hellfeldaufnahmen und hochauflösende Abbildungen beweisen, daß sowohl das hochverspannte P-arme Materialsystem $Ga(N_{\sim 0.04}AsP_{<0.1})$ als auch der ternäre Mischkristall $Ga(N_{\sim 0.04}As)$ mit perfekter kristalliner Qualität und ohne die Ausbildung von Versetzungen epitaktisch auf GaP-Substrat abgeschieden werden kann. In Abb. 4.36 findet sich eine hochauflösende Aufnahme eines Ga(NAs) QWs. Die unteren Grenzflächen besitzen eine Rauhigkeit von 1-2 Monolagen, während die oberen Grenzflächen um einige Monolagen variieren. Daß bereits in den ersten epitaktischen Wachstumsexperimenten MQW-Strukturen mit so glatten Grenzflächen hergestellt werden konnten, ist insofern erstaunlich, da auf der Seite der Gruppe-V-Atome die Spezies im MOVPE-Reaktor nahezu komplett ausgetauscht werden mußte.

Dunkelfeldaufnahmen einer MQW-Struktur mit unterschiedlichen QW-Materialien befinden sich in Abb. 4.37. Der unterste 1. QW besteht aus dem ternären Mischkristall Ga(NAs). Die anderen beiden QWs enthalten das quaternäre Materialsystem Ga(NAsP) mit leicht unterschiedlicher N-Konzentration (2. QW: 5.0% N; 3. QW: 5.5% N). In der chemisch sensitiven (002)-DF-Aufnahme wird die Qualität der Grenzfläche in einem scharfen Kontrastsprung offensichtlich. Ferner wird deutlich, daß keine Kompositionsinhomogenität in den QWs auftritt, wobei berücksichtigt werden muß, daß der Amplitudenkontrast hauptsächlich durch den As-Gehalt erzeugt wird. Die geringe Kontrastauflösung bezüglich des N ermöglicht keine Aussage über die N-Verteilung.

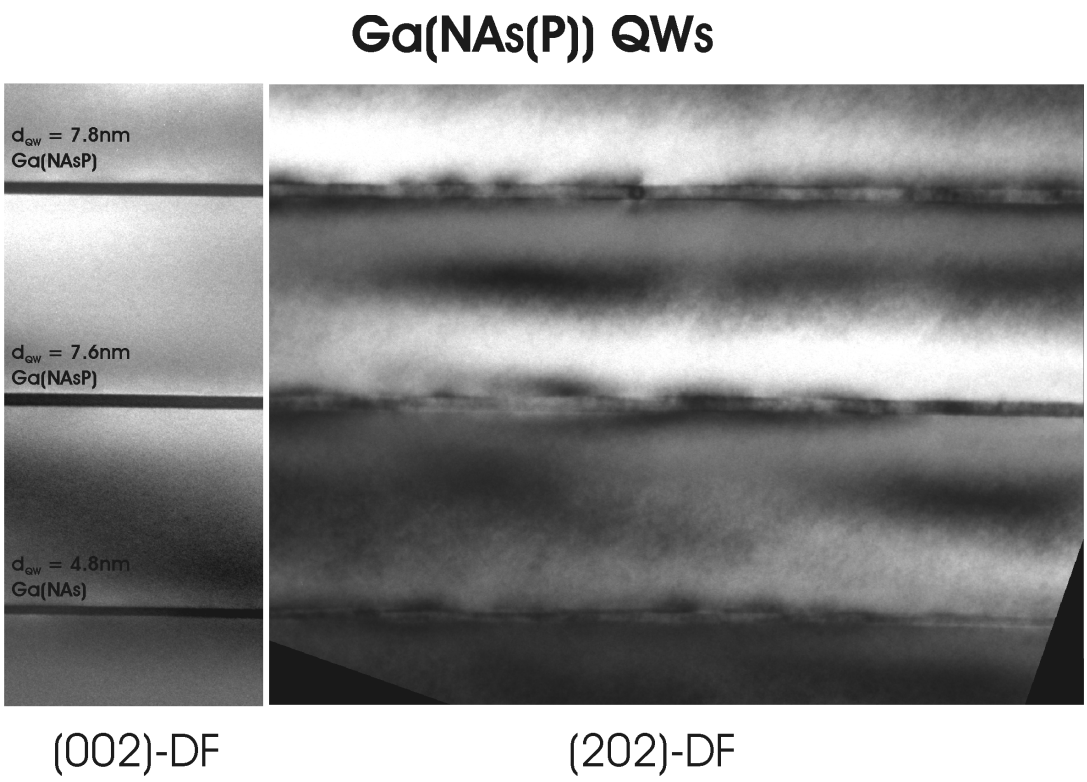

Abbildung 4.37: Dunkelfeldaufnahmen von einer MQW-Struktur mit dem chemisch sensitiven Beugungsreflex (002) und dem verspannungssensitiven Reflex (202). Die QWs bestehen aus den Materialsystemen Ga(NAs) bzw. Ga(NAsP) und die Barrieren aus GaP.

In der verspannungssensitiven (202)-DF-Abbildung ist eine Kontrastmodulation in den QW-Schichten deutlich zu erkennen, die auf die Anwesenheit von Verzerrungsfeldern hinweist. Die Struktur dieser Verspannungsfelder ist weder eindeutig granulatartig noch säulenförmig und auch die Verteilung deckt sich nicht mit den bisherigen Beobachtungen an untersuchten N-haltigen Proben. Die Verspannungsfelder aus den QWs dringen wie Halbschleifen in das Barrierenmaterial ein und kommunizieren mit benachbarten Verzerrungsfeldern. Im Vergleich zu Verspannungsfeldern in GaAs basierenden Materialsystemen muß berücksichtigt werden, daß diese Ga(NAsP) Strukturen die größte Gitterfehlanpassung besitzen. Entsprechend könnte die hohe kompressive Verspannung der QWs verursachen, daß die Verzerrungsfelder in das Barrierenmaterial eindringen und Kommunikations-Halbschleifen ausbilden. In (202)-DF-Aufnahmen von Ga(NAsP) Proben mit geringerer Verspannung und vergleichbarem N-Gehalt verschwinden diese Verspannungs-Halbschleifen, gleichzeitig ist jedoch die As-Konzentration im Mischkristall geringer, so daß eine klare ursächliche Zuordnung dieser Halbschleifen nicht möglich ist.

Der Vergleich von DF-Aufnahmen von unbehandelten (as grown) mit ausgeheizten (annealed) MQW-Strukturen zeigt, daß sich die Dichte und Verteilung der Verspannungsfelder in den As-reichen Ga(NAs(P)) Materialsystemen nicht ändert.

Ferner wurde keine strukturelle Veränderung der Grenzflächen beobachtet.

In dem Materialsystem (GaIn)(NAs) ist das Auflösen der Verspannungsfelder durch das Ausheizen mit der Anwesenheit von In korreliert. Durch den Wechsel der N-Atome aus einer Ga-reichen in eine In-reiche Umgebung, während des Ausheizens, können die Verspannungsfelder abgebaut werden. In einem speziellen MOVPE-Experiment wurde die Fragestellung untersucht, ob auch die Verspannungsfelder in den GaP basierenden Materialsystemen durch den Einbau von In aufgelöst werden können. Da die As-reichen Schichten bereits sehr hoch verspannt sind und In eine weitere kompressive Verspannung verursacht, können nur wenige Prozent an In eingebaut werden. Das Materialsystem (GaIn)(NAsP) wurde mit den optimierten Wachstumsparametern des quaternären Mischkristalls abgeschieden und der In-Einbau von $\sim 3\%$ über den TMIn-Partialdruck reguliert. Um die In-induzierte Zunahme der N-Desorption von der Kristalloberfläche zu kompensieren, wurde der N-Partialdruck um einen Faktor 1.4 erhöht. Die energetische Position der Emissionswellenlänge im Vergleich zu den ternären und quaternären Materialien ergibt, daß eine N-Konzentration von $3-4\%$ in das Materialsystem $(GaIn_{\sim 0.03})(NAsP)$ eingebaut worden ist. In Abb. 4.38 befinden sich (202)-DF-Aufnahmen der unbehandelten und ausgeheizten (GaIn)(NAsP) Probe (1h@800°C TBP stab.). In der Modulation des Amplitudenkontrastes im unbehandelten QW wird die Existenz von Verspannungsfeldern sichtbar. Eine Ausbildung von Verspannungs-Halbschleifen tritt nicht so deutlich auf, wie es bei dem hochverspannten In-freien Materialsystem beobachtet wurde. In der (202)-DF-Abbildung der ausgeheizten Struktur ist keine Kontrastmodulation im QW erkennbar. Die homogene Grauschattierung entlang des QW zeigt, daß die Verspannungsfelder durch das Ausheizen aufgelöst worden sind. Folglich sind 3% In ausreichend, daß die N-Atome in eine energetisch günstigere Nächste-Nachbarschaften-Konfiguration wechseln konnten und Verzerrungsfelder abgebaut wurden.

4.3.3 Optische Spektroskopie

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, daß die Verspannung der QW-Schichten des In-freien Materialsystems Ga(NAsP) unter optimierten Wachstumsbedingungen sehr hohe Werte annehmen kann. Daher ist es möglich, die Komposition hin zu niedrigeren N-Gehalten ($\lesssim 5\%$) zu variieren und sogar P-freie ternäre Ga(NAs) QWs auf GaP-Substrat abzuscheiden. Photolumineszenzspektren unterschiedlicher Probenserien werden in diesem Abschnitt ausführlich diskutiert, um kompositionsabhängige Modifikationen der Bandstruktur zu analysieren.

In Abb. 4.39 sind PL-Spektren einer Ga(NAsP)/GaP MQW-Struktur bei 80K dargestellt. Das XRD-Profil dieser Probe wurde in Abb. 4.33 vorgestellt. Einbauuntersuchungen des ternären Mischkristalls Ga(NAs) unter ähnlichen Wachstumsbedingungen, in Verbindung mit SIMS Messungen, deuten darauf hin, daß der N-Gehalt annähernd bei $\sim 4\%$ liegt. Aus der Verspannung folgt dann eine As-Konzentration von $\sim 90\%$. Neben der unbehandelten Struktur wurde auch das Photolumineszenzspektrum der ausgeheizten Probe abgebildet. Hierbei ist das Probenstück für eine Stunde bei 750°C unter TBP-Stabilisierung im MOVPE-Reaktor

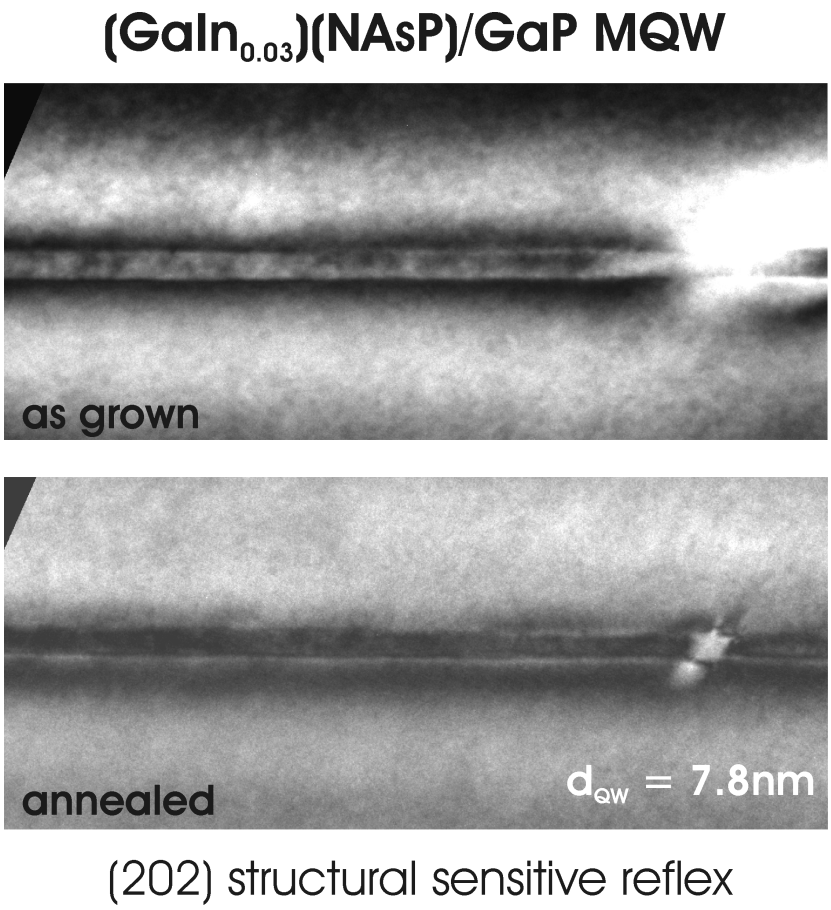

Abbildung 4.38: Dunkelfeldaufnahmen mit dem verspannungssensitiven Reflex (202) von einem (GaIn)(NAsP) QW. Die erste Aufnahme zeigt den unbehandelten (as grown) QW und die zweite einen ausgeheizten (Annealing: 1h@800°C TBP stab.) QW. Die lokale Struktur im unteren QW (rechts im Bild) stellt einen größeren Defekt dar.

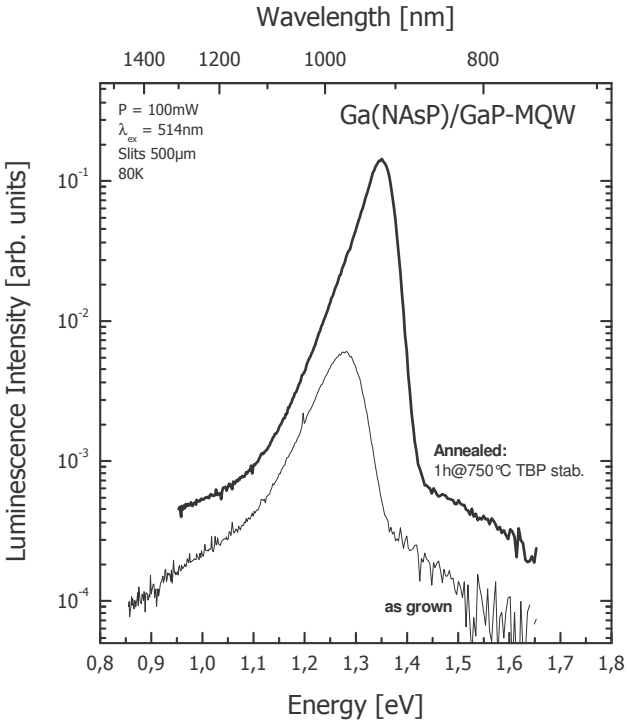

Abbildung 4.39: Photolumineszenzspektren bei $80K$ der Ga(NAsP) MQW-Struktur aus Abb. 4.33.

ausgeheizt worden. Der Vergleich der Spektren zeigt, daß durch den Ausheizschritt die Photolumineszenzintensität um mehr als eine Größenordnung verbessert wurde. Außerdem wird eine Blau-Verschiebung der Lumineszenz um $\sim 70meV$ und eine Reduzierung der Linienbreite beobachtet. Gleiche Untersuchungen an verschiedenen Ga(NAs(P)) Strukturen zeigen, daß diese drastische Änderung des PL-Spektrums durch das Ausheizen charakteristisch ist für diese Materialklasse auf GaP-Substrat. Die Auftragung der integrierten PL-Intensität einer Auswahl von ternären und quaternären Mischkristallen mit gleichwertiger struktureller Probenqualität verdeutlicht, daß die Streuung der Datenpunkte für die unbehandelten Strukturen sehr groß ist, während die integrierte PL-Intensität der ausgeheizten Strukturen eine geringere Variation besitzt, siehe Abb. 4.40. Die detaillierte Analyse zeigt, daß die Intensität der unbehandelten Proben sehr stark von den epitaktischen Wachstumsbedingungen abhängt. Strukturen, herstellt bei $550°C$, haben tendenziell eine geringere PL-Intensität als solche, die bei $575°C$ abgeschieden worden sind. Ein weiterer entscheidender Parameter für die Photolumineszenzeffizienz der unbehandelten Proben ist die Wachstumsrate. Mit zunehmender Wachstumsrate nimmt die PL-Intensität der unbehandelten Struktur ab. Die Intensitäten der ausgeheizten Proben liegen, unabhängig von der Wachstumstemperatur und -rate, hingegen in der gleichen Grö-

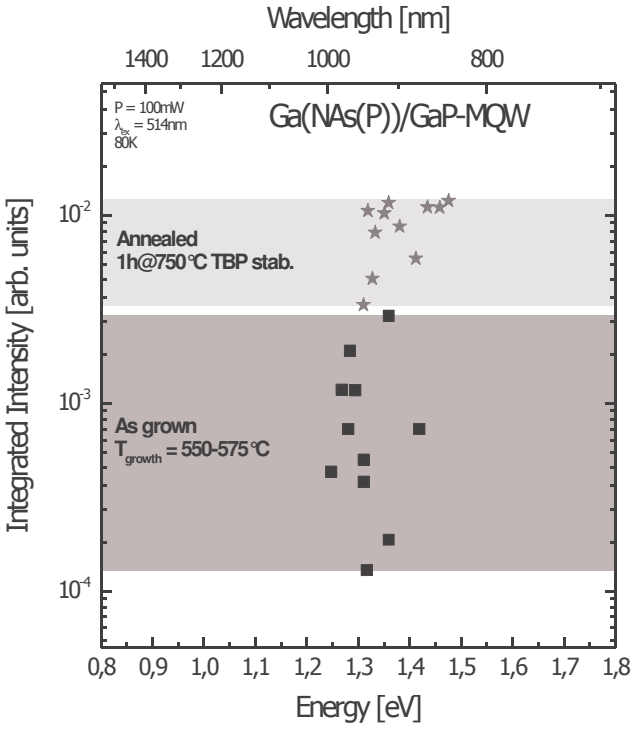

Abbildung 4.40: Integrierte Photolumineszenzintensität über die energetische Lage der maximalen Peak-Intensität bei $80K$. Jede Probe wurde unbehandelt (as grown) und ausgeheizt (annealed) vermessen.

ßenordnung.

In Übereinstimmung mit den Berechnungen in Abb. 4.32, nimmt die energetische Rot-Verschiebung der Photolumineszenz mit sinkendem P-Gehalt zu. Die Auswertung der Linienbreite der ausgeheizten Probe aus Abb. 4.39 ergibt einen Spitzenwert von $55meV$. Dies deutet darauf hin, daß die Reduzierung der P-Konzentration auf unter 10% die Photolumineszenzeigenschaften entscheidend verbessert. Bevor Proben unterschiedlicher Komposition systematisch verglichen werden, soll der Einfluß des Ausheizen noch genauer analysiert werden.

Die $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.9}P)/GaP$ MQW-Struktur aus Abb. 4.33 bzw. 4.39 wurde bei unterschiedlichen Temperaturen in aufeinanderfolgenden Experimenten ausgeheizt. Die Wachstumstemperatur ist $575°C$, die Ausheiztemperatur ist zwischen $600°C - 800°C$ variiert worden. Wie bei den zuvor diskutieren Ausheizexperimenten lag die Dauer bei einer Stunde und die Halbleiterschicht wurde im MOVPE-Reaktor unter einem konstanten TBP-Partialdruck stabilisiert. Die Photolumineszenzspektren dieser Probenserie wurden bei 80K aufgenommen und sind in Abb. 4.41 dargestellt. Ausgehend von dem Spektrum der unbehandelten Probe nimmt die Photolumineszenzintensität mit steigender Ausheiztemperatur zu. Die maximale In-

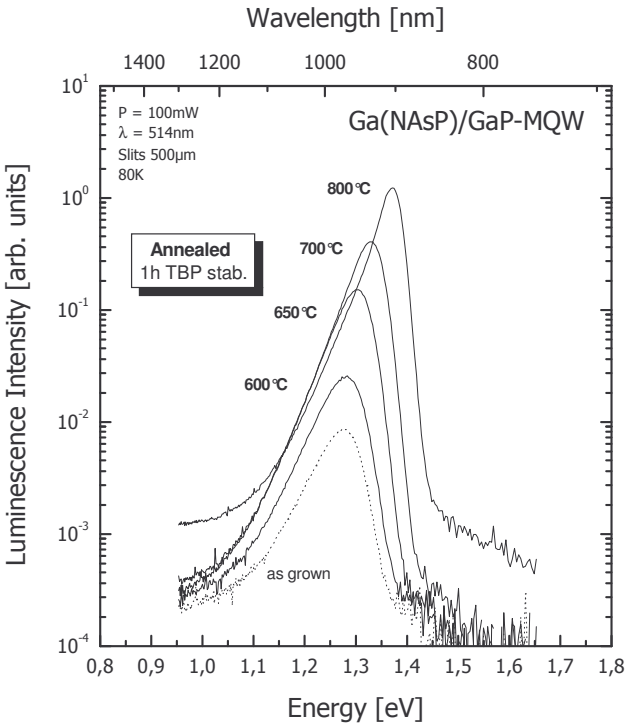

Abbildung 4.41: Photolumineszenzspektren bei der Ga(NAsP) MQW-Struktur $80K$. Die verschiedenen Spektren gehören zu Probenstücken, die bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt wurden. Zusätzlich ist das PL-Spektrum der unbehandelten Probe abgebildet.

tensität wird bei einer Reaktortemperatur von $800°C$ erreicht. Die Heizvorrichtung der MOVPE-Anlage ermöglichte zum experimentellen Zeitpunkt keine höheren Reaktortemperaturen, damit bleibt die Frage offen, ob die PL-Intensität noch weiter gesteigert werden könnte.

Die Blau-Verschiebung der Probe mit maximaler PL-Intensität tritt sehr drastisch in Erscheinung. Erklärungsansätze bezüglich einer Änderung der Nächste-Nachbarschaften-Konfiguration der Gruppe-III-Atome sind bei diesem In-freien Mischkristall naturgemäß nicht möglich. In dem quaternären Mischkristall Ga(NAsP) wäre eine Änderung der Nachbarschaften-Konfiguration bezüglich der Gruppe-V-Atome zwar möglich (Wechsel von einer As-reichen in eine P-reiche Umgebung), allerdings sollte die elektronsiche Änderung nicht so gravierend sein und außerdem wird bei dem ternären Materialsystemen Ga(NAs) ebenfalls eine Blau-Verschiebung beobachtet. Der Vergleich von XRD Messungen von unbehandelten und ausgeheizten MQW-Strukturen auf GaP-Substrat deutet auf keine strukturelle Veränderung der Schichten hin, siehe Abb. 4.35. Damit liegt die Vermutung nahe, daß die beobachtete Blau-Verschiebung der Photolumineszenz allein auf Ausheilprozessen beruht.

Defekte, welche nichtstrahlende oder strahlende elektronische Zustände in der Bandlücke erzeugen, werden durch den zusätzlichen Temperaturschritt ausgeheilt. Damit steigt die Ladungsträgerkonzentration für strahlende Rekombinationsprozesse, was zu einer Zunahme der PL-Intensität führt. Entsprechend können lokalisierte strahlende Rekombinationskanäle innerhalb der Bandlücke gesättigt werden und folglich nimmt die Emission an der Bandkante zu, was durch die Blau-Verschiebung der Lumineszenz deutlich wird. Eine gründliche Analyse dieses Phänomens erfordert die Bestimmung der Bandkante abhängig von der Ausheiztemperatur.

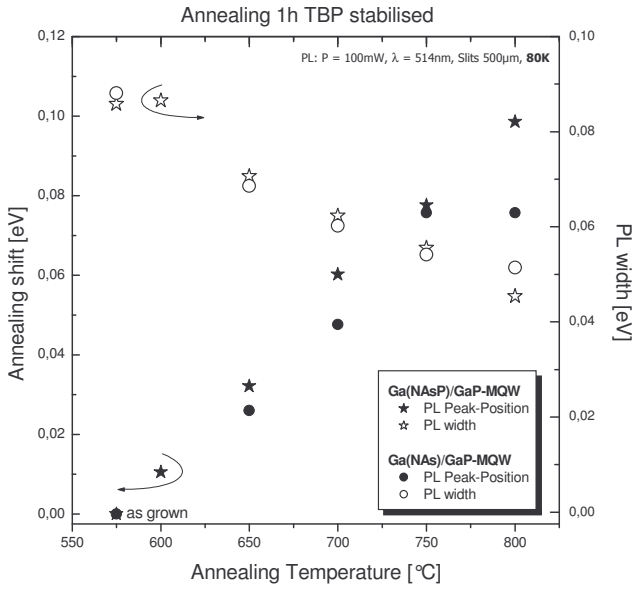

Abbildung 4.42: Energetische Verschiebung der maximalen Photolumineszenzintensität und die Änderung der PL-Linienbreite über die Ausheiztemperatur.

Die Linienbreite der Photolumineszenz nimmt als Funktion der Ausheiztemperatur ab. In Abb. 4.42 ist die Blau-Verschiebung und die Änderung der Linienbreite aus Abb. 4.41 in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur aufgetragen. An einer ternären $Ga(N_{\sim 0.04}As)$ Struktur mit vergleichbarer N-Konzentration wurden die gleichen Ausheizexperimente durchgeführt. Die Datenpunkte befinden sich ebenfalls in Abb. 4.42. In dieser Auftragung wird die funktionale Abhängigkeit der Linienbreite und der Blau-Verschiebung von der Ausheiztemperatur sehr deutlich. Bei der maximalen Temperatur von $800°C$ liegt die Blau-Verschiebung beider Proben oberhalb von $60meV$ und die Linienbreite unterhalb von $50meV$. Die Auftragung in Abb. 4.42 zeigt, daß kein signifikanter Unterschied zwischen dem P-armen und P-freien Materialsystem besteht. Der Vergleich mit weiteren quaternären und ternären Proben zeigt, daß die Blau-Verschiebung zwischen $60 - 100meV$ variiert und in erster Näherung unabhängig von der P-Konzentration ist. Sofern die PL-Verschiebung auf

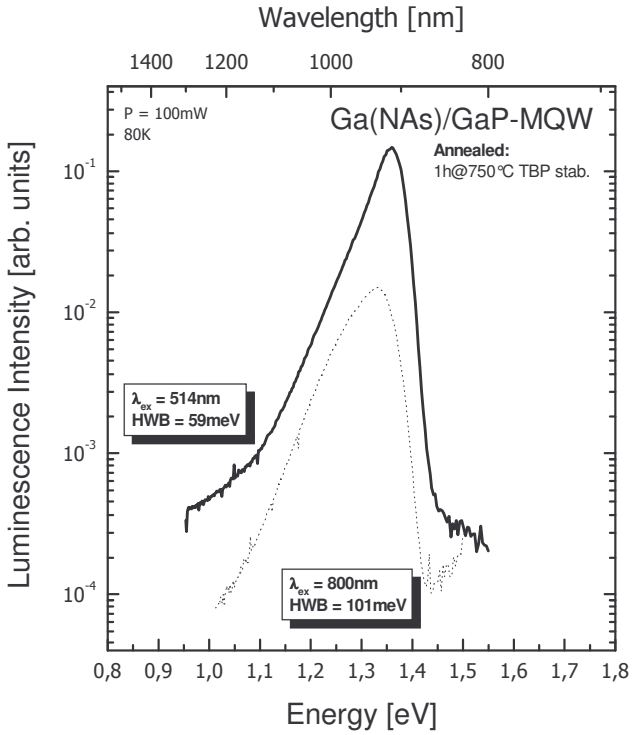

Abbildung 4.43: Photolumineszenzspektren einer ausgeheizten Ga(NAs)/GaP MQW-Struktur bei $80K$ mit unterschiedlicher Anregungswellenlänge.

Ausheilprozessen beruht, spielen die Wachstumsbedingungen eine wichtigere Rolle. Im Vergleich zu den Spektren der Ga(NAsP) Proben in Abb. 4.39 wird deutlich, daß die Linienbreite der Photolumineszenz mit einem Ausheizprozess bei $800°C$ noch weiter auf Werte von unter $\lesssim 50meV$ reduziert werden kann. Hinsichtlich der relativ hohen N-Konzentration sind diese Halbwertsbreiten sehr gute Ergebnisse, auch im Vergleich zu GaAs basierenden Ga(NAs) Schichten.

Der Einfluß der Ladungsträgerdichte auf den Verlauf der PL-Spektren wird im folgenden Experiment sehr deutlich: Die Lumineszenz einer ausgeheizten Ga(NAs)/GaP MQW-Struktur (Annealing-Temperatur: $750°C$) wurde bei $80K$ mit unterschiedlicher Anregungswellenlänge (Pump-Wellenlänge) aber gleicher Anregungsintensität untersucht, siehe Abb. 4.43. Das Spektrum bezüglich der Anregungswellenlänge von $800nm$ ergibt eine Linienbreite von $101meV$. Das zweite Spektrum wurde mit einer Pump-Wellenlänge von $514nm$ detektiert und besitzt eine Linienbreite von $59meV$. Zeitgleich ist die PL-Intensität um eine Größenordnung stärker und die Emissionswellenlänge um $25meV$ blau-verschoben. Eine Pump-Wellenlänge von $514nm$ ($2.4eV$) erzeugt Ladungsträger im aktiven Material und auch in den Barrieren. Selbst wenn in GaP mit Photonen der Energie von $2.4eV$ nur der indirekte Übergang auftritt, so trägt die Absorption des GaP Volumens entscheidend zur

Ladungsträgerdichte bei. Die erzeugte Ladungsträgerdichte mit einer Anregungswellenlänge von $800nm$ ist dagegen viel geringer, da Absorption des Pump-Lichtes nur im QW auftritt. Dies wird in der niedrigeren PL-Intensität besonders deutlich. Die Abhängigkeit der PL-Spektren von der Ladungsträgerdichte unterstützt die Schlußfolgerung, daß durch das Ausheizen in erster Linie Defekte im Mischkristall ausgeheilt werden und bei hoher Ladungsträgerkonzentration strahlende Rekombinationsprozesse unterhalb der Bandkante gesättigt werden.

Um die Photolumineszenzeigenschaften der Komposition unterschiedlicher Mischkristalle zuordnen zu können, wurden nachfolgend nur noch ausgeheizte MQW-Strukturen untersucht. Die Standard-Ausheizbedingungen sind: 1h@800°C TBP stabilisiert.

Bei dem Materialsystem Ga(NAs) auf GaAs-Substrat wird in der Literatur häufig von einer Blau-Verschiebung der Photolumineszenz berichtet [90, 91], jedoch wurden die Proben durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt. Buyanova *et al* [91] zeigt, daß bei Ga(NAs) MQW-Strukturen die Wachstumstemperatur einen entscheidenen Einfluß auf das Ausheizverhalten hat. Bei tiefen Wachstumstemperaturen des Mischkristalls wird neben der Blau-Verschiebung der Photolumineszenz mittels PLE-Messung auch eine Blau-Verschiebung der Bandkante aufgrund eines Ausheizschritts nachgewiesen. In Ga(NAs) Proben, die bei höheren Temperaturen abgeschieden worden sind, tritt nur eine Variation in der PL auf, während die energetische Lage der Bandkante unverändert bleibt. Sofern die Lage der Bandkante abhängig von der Ausheiztemperatur nicht zu höheren Energien wandert, geht die Blau-Verschiebung allein auf Ausheilprozesse im Kristall zurück. Wird auch eine Verschiebung der Bandkante beobachtet, muß eine grundlegende Änderung der Bandstruktur stattgefunden haben, wie z. B. eine Ausdiffusion von N aus den QW-Schichten. Ist die Aufweichung der N-Komposition groß, müßte diese Modifikation mit strukturellen Charakterisierungsmethoden nachgewiesen werden können. Ausheizexperimente an Ga(NAs) Proben, die mit MOVPE herstellt wurden, werden in [53] diskutiert. Hier konnte keine signifikante Blau-Verschiebung der Photolumineszenz beobachtet werden, allerdings wurden Ausheizbedingungen bei niedrigeren Temperaturen gewählt.

Die bisher diskutierten Photolumineszenzspektren wurden jeweils bei unterschiedlichen ($7K/80K$) Temperaturen aufgenommen. Eine erste Gegenüberstellung zeigte, daß durch die Reduzierung des P-Gehaltes auf $\lesssim 10\%$, die PL-Linienbreite signifikant reduziert werden konnte, während beim weiteren Übergang zum P-freien Mischkristall Ga(NAs) keine eindeutige Änderung mehr auftrat. Um die verschiedenen Materialsysteme genauer vergleichen zu können, wurden die Photolumineszenzeigenschaften unter exakt identischen Anregungsbedingungen temperaturabhängig untersucht.

Abb. 4.44 zeigt die temperaturabhängigen Photolumineszenzspektren von drei unterschiedlichen Materialsystemen: Die erste $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.8}P_{\sim 0.16})/GaP$ MQW-Struktur [I.] wurde bereits im vorherigen Abschnitt in Verbindung mit Abb. 4.25 und Abb. 4.29 vorgestellt. Bei der zweiten Probe handelt es sich um das P-arme Materialsystem $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.9}P_{\sim 0.06})$ [II.] und die dritte ist ein ternärer Mischkristall

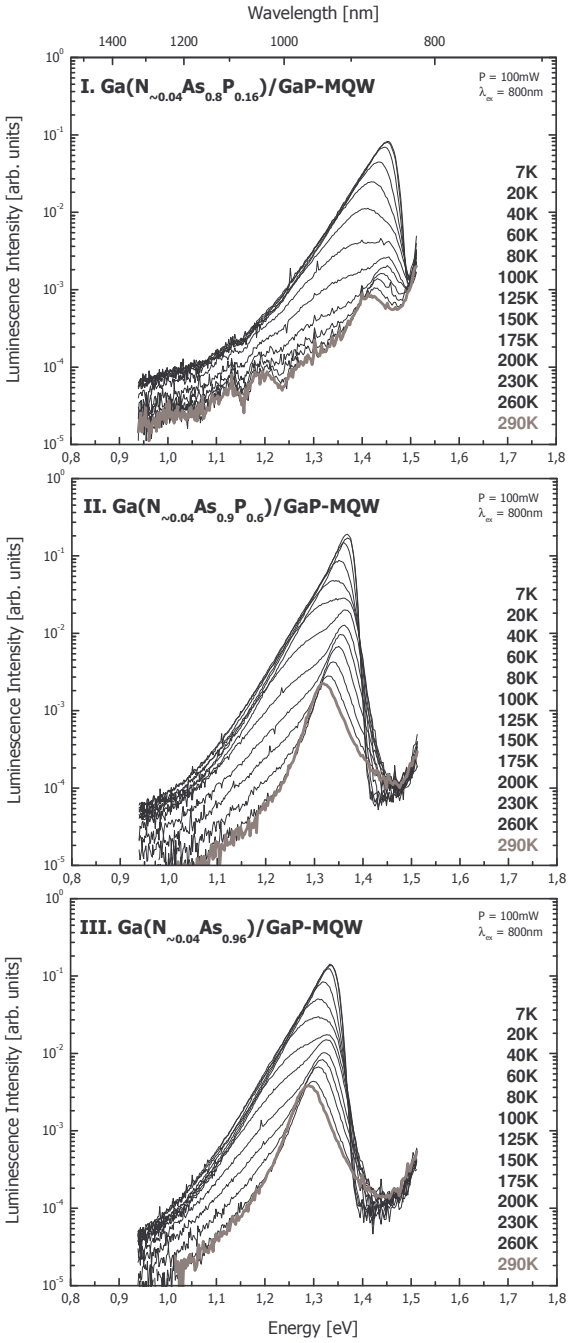

Abbildung 4.44: Photolumineszenzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen. Die drei Proben wurden eine Stunde bei $800°C$ ausgeheizt. Die Anregungswellenlänge ist $800nm$.

$Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.96})$ [III.]. Diese Proben wurden in vorherigen Ausheizexperimenten untersucht, siehe Abb. 4.42. Die Gitterfehlanpassung steigt mit sinkendem P-Gehalt. Damit es zu keiner Ausbildung von Versetzungen kommt und die hoch verspannten Schichten pseudomorph auf GaP-Substrat abgeschieden werden können, variiert die QW-Dicke in diesen drei Strukturen mit $10.3nm$, $7.9nm$ und $5.7nm$. Für dieses PL-Experiment wurden die Proben jeweils bei $800°C$ ausgeheizt. Als Anregungswellenlänge wurde $800nm$ ($1.55eV$) gewählt, folglich werden Ladungsträger nur direkt in den QWs erzeugt.

Die Auswertung der Spektren in Abb. 4.44 ermöglicht die Auftragung der integrierten Photolumineszenzintensität, der energetischen Lage des PL-Peaks, sowie der Photolumineszenzlinienbreite über die entsprechende Temperatur, siehe Abb. 4.45. Der Vergleich bei tiefen Temperaturen zeigt, daß bei allen drei Materialsystemen die PL-Intensität in der gleichen Größenordnung liegt. Die PL-Effizienz der $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.8}P_{\sim 0.16})$ Proben [I.] ist dabei um einen Faktor ~ 1.5 schwächer als die Intensitäten der beiden P-armen Proben. Ab $50K$ fällt die PL-Intensität mit steigender Temperatur bei allen Proben deutlich ab. Nichtstrahlende Rekombinationskanäle werden zunehmend aktiviert und reduzieren die Dichte der angeregten Ladungsträger. Bei Raumtemperatur zeichnet sich der PL-Peak bei der Probe I. nur sehr schwach über dem Signaluntergrund ab. Als Untergrund wird das abfallende Lumineszenzsignal betrachtet, von dem sich der PL-Peak abhebt. Über elektronische Zustände in der Bandlücke des aktiven Materials, sowie im Barrierenmaterial nahe der QWs, können Ladungsträger strahlend rekombinieren und ein Lumineszenzuntergrundsignal über einen großen niederenergetischen Bereich erzeugen. Eine hohe Photolumineszenzeffizienz ist unterdessen bei den P-armen Proben II. und III. noch deutlich vorhanden. Die ternäre Ga(NAs) Struktur besitzt die höchste Intensität. Im Rahmen der Materialentwicklung auf GaP-Substrat wurden mit diesen As-reichen und P-armen Mischkristallen erstmals eine signifikante Raumtemperaturphotolumineszenz unter Standardanregungsbedingungen detektiert.

Abhängig von der Komposition liegt der Emissions-Peak der Proben bei unterschiedlichen Wellenlängen. Mit sinkender P-Konzentration findet eine Reduzierung der Bandlücke statt, während die abnehmende QW-Dicke wiederum eine geringe Blau-Verschiebung bewirkt. Dennoch überwiegt der Einfluß der Komposition. In Abb. 4.45 ist die energetische Lage der maximalen PL-Intensität der drei Proben über die Temperatur durch Varshni-Funktionen angepaßt worden. Für das Materialsystem (Ga(In))(NAs) auf GaAs ist bekannt, daß durch den Einbau von N die Temperaturabhängigkeit abnimmt, die gleiche Änderung wird auch bei den N-haltigen Materialsystemen auf GaP-Substrat beobachtet. Eine Blau-Verschiebung der Emisssionswellenlänge mit steigender Temperatur im Bereich $50 - 150K$ tritt ebenfalls in Erscheinung. Dieser sogenannte S-Shape ist charakteristisch für verdünnt N-haltige III-V Materialsysteme und beruht auf Ionisierungeffekte von lokalisierten Zuständen. Die Ionisierungseffekte werden ebenfalls in der temperaturabhängigen Auftragung der PL-Linienbreite offensichtlich, siehe Abb. 4.44. Im Temperaturbereich $50 - 150K$, in dem Rekombinationsprozesse auch über tiefliegende Lokalisationen geschehen, nimmt die Linienbreite einen maximalen Wert an, der nahezu doppelt so groß ist, wie die Linienbreite bei Raumtemperatur. Im Vergleich der drei

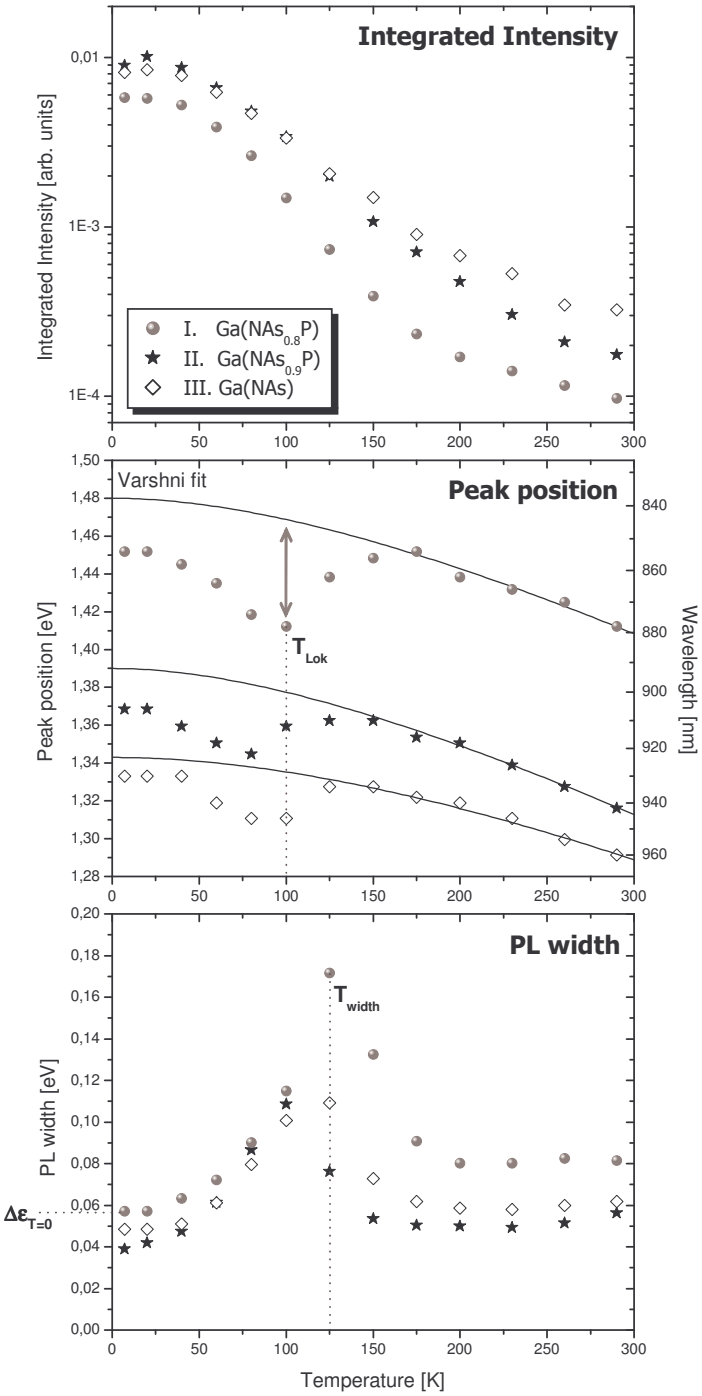

Abbildung 4.45: Darstellung der integrierten Photolumineszenzintensität, der energetischen Lage der maximalen PL-Intensität, sowie der PL-Linienbreite über der Probentemperatur (Vergleiche Abb. 4.44).

Materialsysteme werden besonders bei den PL-Linienbreiten die besseren Lumineszenzeigenschaften der P-armen Schichten deutlich.

Die Störung der Bandstruktur durch den Einbau von N-Atomen betrifft primär das Leitungsband. Zustände von N-Anhäufungen treten im Bereich der Leitungsbandkante auf. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß das S-Shape-Verhalten der Lumineszenz auf Lokalisationen unterhalb der Leitungsbandkante zurückzuführen ist. Sofern nicht eine ausgeprägte Potentialfluktuation im Valenzband die Bildung von Exzitonen verhindert, ist es die exzitonische Lumineszenz aus den unterschiedlichen Lokalisationen unterhalb des Leitungsbandes, die den ungewöhnlichen Verlauf des Lumineszenzspektrums verursacht. Die asymmetrische PL-Linienform und der Stokes-Shift von verdünnt N-haltigen Mischkristallen zeigen bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen, daß Rekombinationsprozesse über lokalisierte Zustände unterhalb der Bandkante stets zur Lumineszenz beitragen.

In Abschnitt 2.3.2 wird eine Methode diskutiert, die Unordnung in einem realen Halbleitermischkristall zu quantifizieren. Die Verteilung von Exzitonen auf eine exponentielle Zustandsdichte wird im Rahmen eines Hopping-Modells parametrisiert. Charakteristische Merkmale der temperaturabhängigen Lumineszenz können in diesem Modell mit einem konsistenten Parametersatz beschrieben werden. Einige der Lumineszenzmerkmale sind primär von der Skalierungsgröße E_0 der Zustandsdichte abhängig. Die Bestimmung dieser Größe ermöglicht schließlich eine Quantifizierung der Lokalisationsverteilungen. In [58, 59] wird diese Methode auf das GaAs basierende Materialsystem (GaIn)(NAs) angewendet.

Für das GaP basierende Materialsystem wird im folgenden anhand der gleichen Lumineszenzmerkmale die Größe E_0 extrahiert, ohne eine vollständige Anpassung im Rahmen des Exzitons-Hopping-Modells durchzuführen: Die Lumineszenzhalbwertsbreite $\Delta\varepsilon_{T=0}$ ist bei tiefen Temperaturen in erster Linie durch die Skalierungsgröße E_0 bestimmt. In diesem Temperaturbereich können die Exzitonen nur in energetisch tieferliegende Zustände übergehen *(energy loss hopping)*, weil die thermische Energie nicht ausreicht um die Potentialbarrieren (bezüglich eines Transfers *(Hopping)* in einen weiteren lokalisierten Zustand) zu überwinden oder die endliche Lebensdauer einen Ladungsträger-Transfer durch einen Tunnelprozess begrenzt. Für die Verteilungsfunktion der Lokalisationen $g_{Exp}(E)$ gilt der Zusammenhang: $\Delta\varepsilon_{T=0} \approx 2.5E_0$. Mit steigender Temperatur nimmt die Besetzung von energetisch niedrigeren Zuständen zu, daher wird eine Rot-Verschiebung der Emissionswellenlänge beobachtet. Ab einer Temperatur T_{Lok} findet eine Blau-Verschiebung der exzitonischen Lumineszenz statt, siehe Abb. 4.45, hierbei besetzen die Exzitonen auch energetisch höhere Zustände bzw. tiefliegende lokalisierte Exzitonen werden zunehmend in höhere Zustände angeregt. Bei der charakteristischen Temperatur T_{Lok} ist die Stokes-Verschiebung am größten. Während der Absolutwert des Stokes-Shifts von unterschiedlichen Modell-Parametern abhängt, wird die Größe T_{Lok} primär durch E_0 bestimmt mit $T_{Lok} = (0.6 - 0.8)E_0/k_B$ (k_B ist die Boltzmann-Konstante). An den Proben in Abb. 4.45 wurde die Bandkante nicht temperaturabhängig bestimmt. Um dennoch die Korrelation zwischen T_{Lok} und E_0 ausnutzen zu können, wird als Näherung die Differenz des PL-Peaks zur Varshni-Funktion herangezogen und eine Temperatur T_{Lok} bestimmt. Als drittes Merkmal wird die Temperatur T_{width}

Sample	$\mathbf{E_0[meV]}$ ($\Delta\epsilon_{T=0}[meV]$)	$\mathbf{E_0[meV]}$ ($T_{Lok}[K]$)	$\mathbf{E_0[meV]}$ ($T_{width}[K]$)
I. $Ga(NAs_{0.8}P)$	~23 (57)	12 ± 2 (100)	10 ± 1 (125)
II. $Ga(NAs_{0.9}P)$	~16 (39)	10 ± 2 (80)	8 ± 1 (100)
III. $Ga(NAs)$	~19 (48)	11 ± 2 (90)	19 ± 1 (114)

Tabelle 4.1: Die Quantifizierung der exponentiellen Verteilungsfunktion der lokalisierten Zustände, berechnet nach verschiedenen Charakteristiken der temperaturabhängigen Lumineszenz.

der maximalen Lumineszenzlinienbreite herangezogen. Es folgt für die Größe E_0: $T_{width} = (1.0 - 1.2)E_0/k_B$.

Eine ausführliche Diskussion und Herleitung der einzelnen Zusammenhänge findet sich in [59]. Für die drei GaP basierenden Proben aus Abb. 4.44 und 4.45 wurde die Skalierungsgröße E_0 einer exponentiellen Verteilungsfunktion berechnet und in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Die Temperaturen T_{Lok} und T_{width} ergeben Werte für E_0 in der gleichen Größenordnung mit $11 \pm 3meV$, während die Lumineszenzlinienbreiten $\Delta\varepsilon_{T=0}$ zu Werten um einen Faktor ~ 2 größer führen. Diese Abweichungen könnten auf zusätzlichen Einflüssen bei den tiefsten Temperaturen beruhen, die eine weitere Verbreiterung der Lumineszenzlinien bewirken, aber nicht mit der exponentiellen Verteilungsfunktion berücksichtigt werden. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei der Parametrisierung des Materialsystems (GaIn)(NAs) in [59] gemacht, dort ist die Differenz zu den ermittelten Werten aus der Lumineszenz-HWB $\Delta\varepsilon_{T=0}$ nicht ganz so groß. Der Vergleich der GaP basierenden Proben untereinander zeigt, daß die $Ga(NAs_{0.9}P)$ MQW-Struktur die kleinste Skalierungsgröße E_0 ergibt und folglich die geringste Unordnung besitzt. Eine Zusammenstellung von E_0-Daten unterschiedlicher (GaIn)(NAs) Materialien in [59] zeigt, daß die Werte deutlich variieren ($3 - 14meV$) aber in der gleichen Größenordnung liegen, wie die der Mischkristalle in Tabelle 4.1.

Für eine gründliche Quantifizierung der Unordnung ist eine vollständige Anpassung der temperaturabhängigen Lumineszenzeigenschaften im Rahmen des Hopping-Modells notwendig. Die vorläufigen Ergebnisse bestätigen jedoch, daß die Methode auch für das neuartige GaP basierende Materialsystem angewendet werden kann und wichtige Informationen für die zukünftige Materialoptimierung bereit stellt. Grundsätzlich muß beachtet werden, daß der experimentelle Nachweis des S-Shapes von den Anregungsbedingungen abhängt. Wird eine hohe Dichte von Ladungsträgern erzeugt, überwiegt die Intensität der strahlenden Rekombinationsprozesse an der Bandkante die Lumineszenz aus den tiefen Zuständen in der Bandlücke. Folglich können temperaturabhängige Photolumineszenzexperimente mit unterschiedlicher Ladungsträgerdichte durchaus unterschiedliche PL-Merkmale hervorbringen.

Bereits diskutierte Photolumineszenzexperimente ergaben, daß durch die Reduzierung der P-Konzentration auf unter ~10% die optischen Eigenschaften deutlich verbessert werden konnten. Der Übergang zum ternären Materialsystem führt zu keiner weiteren signifikanten Änderung in der Lumineszenzeffizienz. Die Zuordnung der

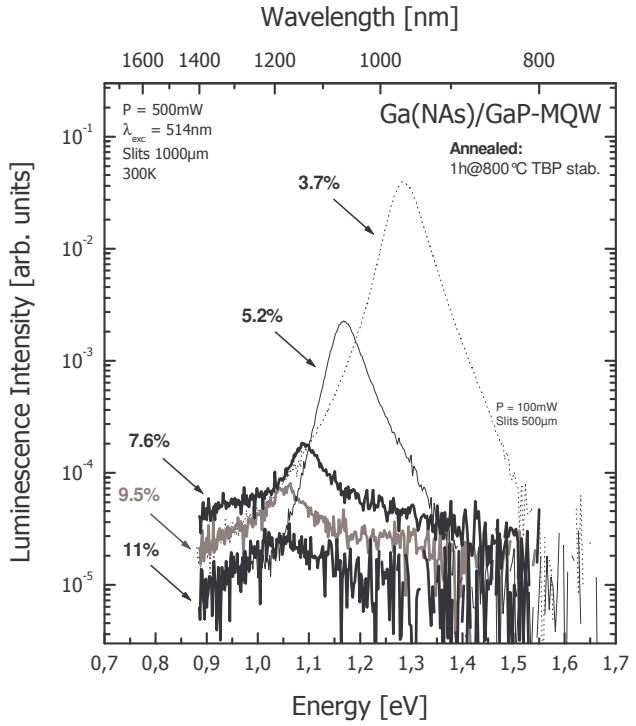

Abbildung 4.46: Photolumineszenzspektren einer Ga(NAs) Probenserie mit unterschiedlicher N-Konzentration bei Raumtemperatur.

Photolumineszenzeigenschaft zum P-Gehalt setzt voraus, daß die N-Konzentration in den drei Proben annähernd gleich ist, darauf deuten Einbauuntersuchungen und SIMS Messungen in erster Näherung hin. Dennoch bleibt zum jetzigen Zeitpunkt eine Restunsicherheit in der Bestimmung der Komposition eines quaternären Mischkristalls.

Um den Einfluß des N-Gehaltes auf die Bandstruktur zu untersuchen, wurde eine Serie von ternären Ga(NAs) MQWs untersucht, deren N-Konzentration durch XRD Messungen ermittelt wurde. Die N-Konzentration variiert zwischen 11% und 3.7%. Mit Ausnahme von einer Probe zeigen alle MQW-Strukturen ein perfektes XRD-Profil, das die hohe Kristallqualität sicherstellt. Die Pendellösungen der Probe mit 5.2% N sind nicht vollständig aufgelöst. Für die Photolumineszenzmessung wurden alle MQW-Strukturen bei $800°C$ ausgeheizt.

Der Vergleich der Raumtemperatur-PL-Spektren ergibt, daß die N-reichen ($\gtrsim$ 7%) Mischkristalle ein sehr schwaches Lumineszenzsignal besitzen, siehe Abb. 4.46. Dementsprechend wurde für die Photolumineszenzmessung die Anregungsintensität auf $500mW$ erhöht und die Monochromatorspalten auf $1000\mu m$ eingestellt. Obwohl die MQW-Struktur mit 5.2% keine perfekte Kristallqualität besitzt, nimmt die PL-Intensität gegenüber den N-reicheren Mischkristalle um eine Größenord-

nung zu. Das PL-Spektrum einer Ga(NAs) Schicht mit nur 3.7% N wurde unter Standardanregungsbedingungen ($P = 100mW$, Spalte $500\mu m$) aufgenommen. Folglich kann die PL-Intensität dieser Probe nicht direkt mit den anderen Proben verglichen werden. Trotz niedrigerer Anregungsdichte ist die PL-Intensität der N-armen Struktur deutlich höher. Die Lumineszenzintensität fällt mit zunehmender N-Konzentration drastisch ab, äquivalent zu der PL-Intensität dieses Materialsystems auf GaAs-Substrat. Zeitgleich wird die typische Rot-Verschiebung der maximalen PL-Intensität beobachtet. Mit steigendem N-Einbau nimmt die Dichte an nichtstrahlenden Rekombinationszentren zu. Diese können auf N-Anhäufungen im Rahmen der Legierungsunordnung zurückgehen oder durch Punktdefekte und Fremdatome hervorgerufen werden, die mit dem N-Einbau korreliert sind und u. a. von den MOVPE-Wachstumsbedingungen abhängen.

Um die Lumineszenzeigenschaften bei weiter abnehmendem N-Gehalt zu untersuchen, wurde eine Probenreihe aus dem quaternären Mischkristall hergestellt. Durch den P-Gehalt ist die Gitterfehlanpassung in Ga(NAsP) etwas geringer als in Ga(NAs), folglich kann die N-Konzentration, ohne jegliche Ausbildung von Versetzungen, weiter reduziert werden. Die Ga(NAsP) Strukturen wurden bei einer Wachstumstemperatur von $550°C$ hergestellt. Um den N-Gehalt zu variieren wurde nur das UDMHy/TPB-Verhältnis angepaßt.

Um einen Kompositionsbereich angeben zu können, wurde vorausgesetzt, daß eine P-Konzentration von 7% in alle Proben eingebaut worden ist. Dieser Wert ergibt sich aus Einbauuntersuchungen und SIMS Daten anderer Proben mit ähnlichen Wachstumsparametern, unterliegt jedoch einem entsprechend großen Fehlerbalken, so wie bei jeder Kompositionsangabe des quaternären Materialsystems Ga(NAsP). Mit einem konstanten P-Gehalt variiert die N-Konzentration in dieser Probenserie zwischen 5.8% und 2.6%. Um das Einsetzen von Relaxationsprozessen zu unterbinden, wurde die QW-Dicke der zunehmenden Verspannung verringert. Bei der Interpretation der Photolumineszenzspektren müssen Quantisierungseffekte entsprechend berücksichtigt werden. Für die Photolumineszenzexperimente unter Standardanregungsbedingungen wurden jeweils Probenstücke bei $800°C$ ausgeheizt. Die einheitliche Auftragung alle PL-Spektren zeigt, daß sich mit abnehmender N-Konzentration die energetische Lage der maximalen Photolumineszenzintensität zu höheren Energien verschiebt, ferner nimmt die PL-Linienbreite signifikant zu, siehe Abb. 4.47. Während bei einer N-Konzentration von 4-6% die PL-Linienbreite deutlich unterhalb von $60meV$ liegt, steigt sie mit sinkendem N-Gehalt auf über $180meV$ an. Das PL-Spektrum der Probe mit nur 2.6% N ist entsprechend sehr breit und es zeichnet sich leicht eine Doppelpeakstruktur ab. Die höchste Peakintensität besitzt die MQW-Struktur mit 4.1% N. Ausgehend von dieser Probe fällt die Lumineszenzeffizienz mit steigender N-Konzentration ab. Da die PL-Spektren mit abnehmendem N-Gehalt jedoch breiter werden, ist die Änderung in der integrierten PL-Intensität für diesen Kompositionsbereich nur sehr gering.

Die steigende PL-Linienbreite bei sinkender N-Konzentration könnte auf der reduzierten QW-Dicke beruhen, da der Einfluß von Grenzflächenrauhigkeit zunimmt. Eine Abhängigkeit der Linienbreite von der QW-Dicke wird nachfolgend diskutiert. In Abb. 4.49 wird eine Ga(NAsP) Struktur mit $3.7nm$ dicken QWs und einer Lini-

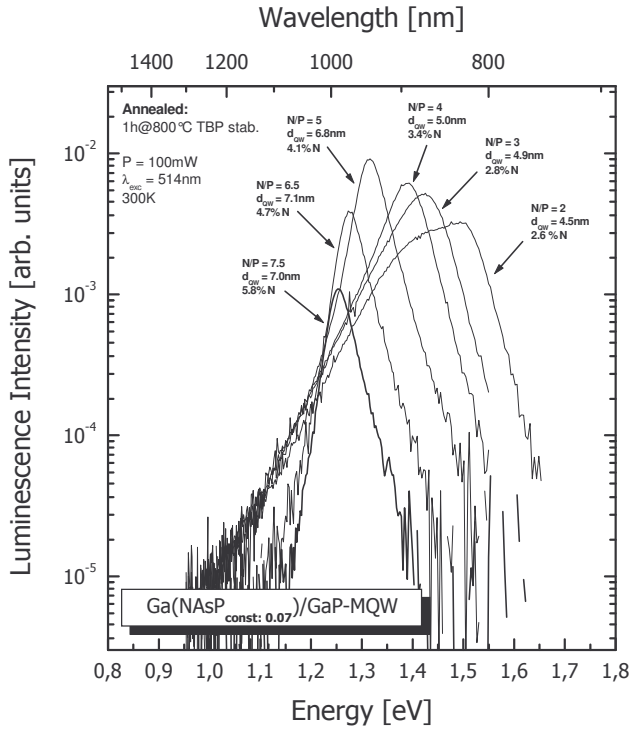

Abbildung 4.47: Photolumineszenzspektren einer Ga(NAsP) Probenserie mit unterschiedlicher N-Konzentration bei Raumtemperatur. Für die Angabe des N-Gehaltes wurde ein konstante P-Konzentration von 7% vorausgesetzt.

enbreite von unter $80meV$ vorgestellt (die Anregungsbedingungen sind identisch). Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses ist eine PL-Verbreiterung durch Grenzflächenfluktuationen auf über $180meV$ bei einer QW-Dicke von $4.6nm$ eher fragwürdig. Die Andeutung einer Doppelpeakstruktur könnte jedoch ein Hinweis sein, daß andere Effekte eine Rolle spielen. Z. B. könnte sich das gekoppelte $E_-(k)$-Band, aufgrund der hohen Verspannung der epitaktischen Schichten, über lokalisierte N-Zustände hinweg zu höheren Energien schieben. Damit werden strahlende Rekombinationsprozesse über diese Lokalisationen unterhalb der Bandkante im PL-Spektrum sichtbar. Warum die integrierte PL-Intensität mit sinkendem N-Gehalt nahezu konstant bleibt, kann noch nicht beantwortet werden. Die Dichte an nichtstrahlenden Rekombinationskanälen muß aufgrund der vorherigen Ergebnisse der Ga(NAs) Probenreihe mit der N-Konzentration korreliert sein. Für eine ausführliche Beschreibung der Bandstrukturmodifikation mit der Komposition müssten an diesen Ga(NAsP) Proben weitere Experimente durchgeführt werden. Besonders wichtig ist hierbei die Bestimmung der Bandkante durch PLE-Messungen. Mit der Zielsetzung der Laseranwendung wurde die Kompositionswahl des Materialsystems Ga(NAsP) nach maximaler Peak-Intensität und minimaler PL-Linienbreite getroffen, damit ergeben

sich die besten Lumineszenzeigenschaften in dieser Probenserie für den Kompositionsbereich um $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.89}P_{\sim 0.07})$.

Das Bandgap-Bowing von Ga(NAs) kann durch das BAC-Modell sehr gut parametrisiert werden. Wird das Materialsystem pseudomorph auf GaAs- oder GaP-Substrat abgeschieden, muß die Modifikation der Bandstruktur aufgrund der biaxialen Verspannung berücksichtigt werden. In Abb. 4.48 ist die energetische Lage der maximalen Photolumineszenzintensität verschiedener Ga(NAs) Volumen- und MQW-Schichten über die N-Konzentration aufgetragen. Die offenen Rauten gehören zu den Ga(NAs) Schichten, die auf GaAs-Substrat abgeschieden worden sind. Obwohl in die experimentellen Datenpunkte Quantisierungs- und Verspannungseffekte eingehen und der PL-Peak gegenüber der Bandkante um dem Stokes-Shift verschoben ist, können die Daten nach dem BAC-Modell (Gleichung 2.48) und einem, in der Literatur üblichen, Kopplungsparameter von $V_{NC} = 2.7eV$ [4] angepaßt werden.

In einer Arbeit von Bi *et al* [10] wurde die Bandkante von Ga(NAs) Volumenschichten mit sehr hoher N-Konzentration mittels Absorptionsmessung bestimmt. Abhängig von der Gitterfehlanpassung wurden diese Schichten sowohl auf GaAs- als auch auf GaP-Substrat abgeschieden. Die entsprechenden Datenpunkte aus [10] befinden sich ebenfalls in Abb. 4.48. Da es sich hier um Volumenschichten von $\sim 500nm$ handelt, sind die Epitaxieschichten teilweise relaxiert. Dementsprechend sollten Verspannungseffekte für die experimentellen Datenpunkte aus Bi *et al* [10] nur einen geringen Einfluß auf die Bandstruktur ausüben. Der Vergleich mit dem energetischen Verlauf der BAC-Funktion zeigt, daß bereits ab einer N-Konzentration von $\sim 6\%$ die mittels Absorptionsmessung bestimmten Bandkanten drastisch zu höheren Energien verschoben sind.

Die energetische Lage der maximalen PL-Intensität der Ga(NAs) Probenserie aus Abb. 4.46 wurde ebenfalls in das Diagramm der Abb. 4.48 eingezeichnet. Da diese QW-Schichten pseudomorph auf GaP-Substrat abgeschieden worden sind, ist die verspannungsinduzierte Modifikation der Bandstruktur entscheidend. Quantisierungeffekte müssen ebenfalls berücksichtigt werden, entsprechend ist neben den Datenpunkten in Abb. 4.48 die QW-Dicke angegeben. Obwohl die Strukturen komplett unterschiedlich sind, einerseits die Bandkante bestimmt wurde und andererseits der PL-Peak aufgetragen ist, zeigen die Datenpunkte der hoch verspannten MQW-Strukturen ab $\sim 6\%$ N die gleiche Abhängigkeit von der N-Konzentration wie die Volumenschichten aus Bi *et al*.

Eine Erklärung für die große Differenz der Datenpunkte bezüglich des Materialsystems auf GaAs- und GaP-Substrat, kann auf Basis der gegenwärtigen Ergebnisse noch nicht gegeben werden. Unabhängig vom Substrat sollte aber das Bandgap-Bowing des Materialsystems Ga(NAs) einheitlich beschrieben werden können. In weiterführenden Untersuchungen sollte entsprechend der Hetero-Offset von Ga(NAs)/GaP Heterostrukturen bestimmt werden, damit Quantisierungseffekte besser berechnet werden können. Außerdem müssten Ergebnisse über die energetische Lage der Bandkante herangezogen werden, damit ein einheitliches Bandgap-Bowing definiert werden kann.

Abschließend soll noch auf zwei Experimente eingegangen werden, die den direk-

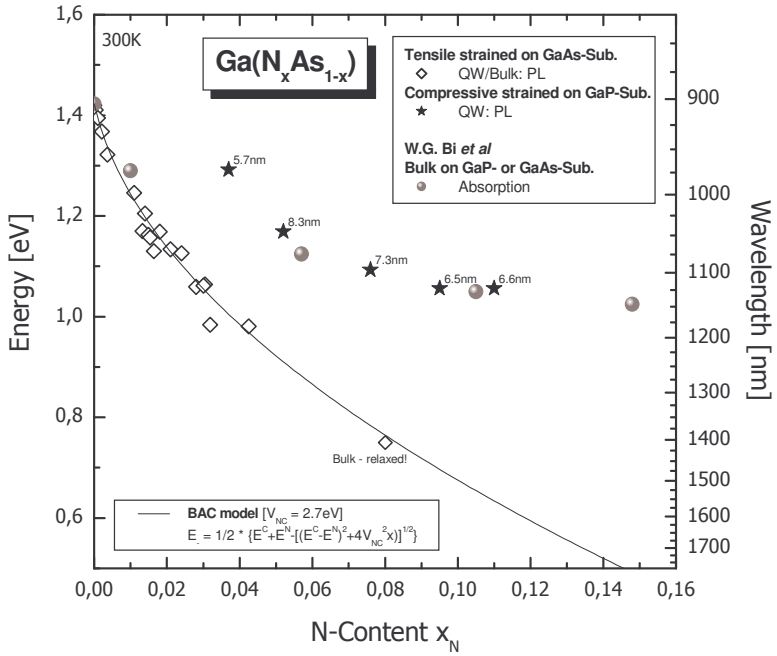

Abbildung 4.48: Abhängigkeit der maximalen PL Intensität über die N-Konzentration für Ga(NAs) Volumen- und MQW-Schichten auf GaAs- und GaP-Substrat (zusätzliche Zahlenwerte beziehen sich auf die QW-Dicke). Zum Vergleich sind Datenpunkte aus der Literatur angegeben [10], hierbei wurde die Bandkante mittels Absorptionsmessung bestimmt. Desweiteren ist die Rot-Verschiebung der Bandlücke der Proben auf GaAs-Substrat mit einer BAC-Berechnung angepast worden.

ten Bandcharakter des neuen Materialsystems auf GaP-Substrat unterstreichen: Aus dem Materialsystem $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.89}P_{\sim 0.07})$ wurden dreifach MQW-Strukturen mit unterschiedlicher QW-Dicke hergestellt und bei $800°C$ ausgeheizt. Die Schichtdicke variiert dabei zwischen $2.3nm$ und $11.5nm$. Die XRD Messung und AFM Aufnahmen der Probe mit einer Well-Dicke von $11.5nm$ zeigen, daß Relaxationsprozesse während des Kristallwachstums eingesetzt haben. Die Übergitterreflexe im zugehörigen XRD-Profil sind nicht mehr aufgelöst. Anhand der einhüllenden Funktion des XRD-Profils kann jedoch die QW-Dicke eindeutig bestimmt werden. Hier wurde die kritische Schichtdicke des hoch verspannten QW überschritten. Alle anderen Proben besitzen eine perfekte Kristallqualität.

In Abb. 4.49 ist die Peak-Position der PL und die Linienbreite über die QW-Dicke aufgetragen. Die Probenreihe wurde unter PL-Standardanregungsbedingungen bei Raumtemperatur vermessen. Mit abnehmender QW-Dicke ist die ausgeprägte Blau-Verschiebung der maximalen Lumineszenz aufgrund von Quantisierungseffekten deutlich zu erkennen. Die Linienbreite korreliert ebenfalls deutlich mit der Well-Dicke.

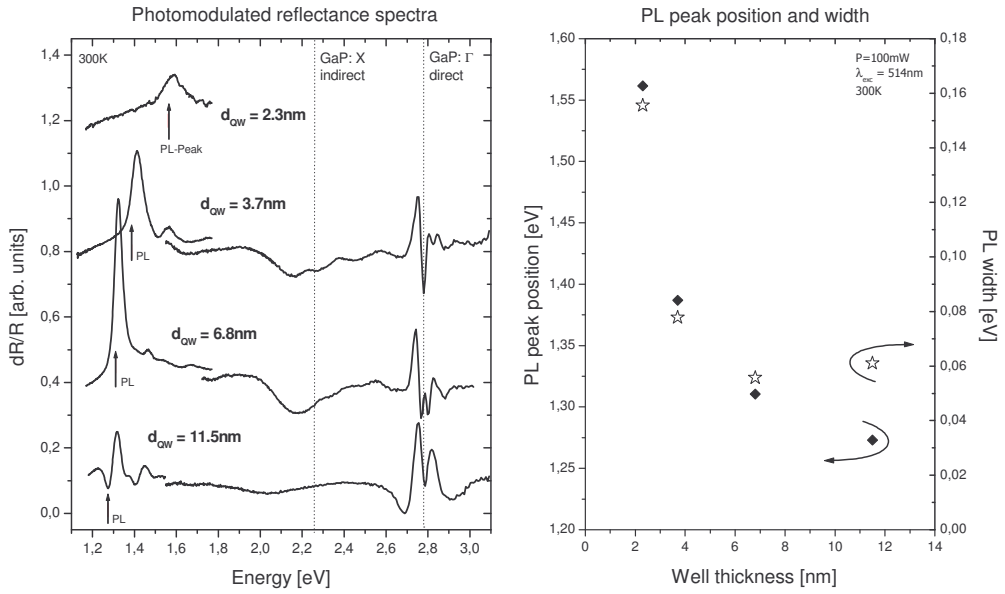

Abbildung 4.49: Photomodulierte Reflexionsmessung einer Ga(NAsP) Probenreihe mit unterschiedlicher QW-Dicke. Der Pfeil kennzeichnet die energetische Position der maximalen PL. Im rechten Diagramm ist die PL-Peak-Position und die Lumineszenzlinienbreite über der QW-Dicke aufgetragen.

Während die Probe mit eine Well-Dicke von $2.3nm$ eine Linienbreite von $156meV$ besitzt, liegt der Minimalwert in dieser Probenreihe bei $56meV$ für einer Well-Dicke von $\sim 8nm$. Potentialfluktuationen an den Grenzflächen führen zu einer deutlichen Verbreiterung der PL-Linien. Mit zunehmender Well-Dicke sollte die PL-Linienbreite durch die intrinsische Legierungsunordnung bestimmt werden. Das Einsetzen von Relaxationsprozessen verhindert jedoch die Abscheidung von sehr dicken QWs, in denen Quantisierungseffekte an Einfluß verlieren. Demgemäß führt die unzureichende Kristallqualität der Proben mit der größten Well-Dicke wieder zu einem Anstieg in der Linienbreite auf $61meV$.

Mittels photomodulierter Reflektionsmessung wurde die Bandlücke der Probenreihe in der Arbeitsgruppe von Professor Heimbrodt bestimmt. Hierbei wurden die Strukturen mit einem Laser der Wellenlänge $325nm$ ($3.82eV$) moduliert. Abhängig vom Signalbereich sind verschiedene Detektoren verwendet worden. Der Offset im jeweiligen Signalverlauf geht entsprechend auf eine unterschiedliche Empfindlichkeit der Detektoren zurück. Die PR-Spektren sind in Abb. 4.49 dargestellt. Der Pfeil unterhalb jedes PR-Signals kennzeichnet die zugehörige PL-Peak-Position. Für alle Proben wurde im Energiebereich der PL ein Ableitungssignal der Reflektion detektiert, welches die energetische Position der Bandkante angibt. Die Signalintensität fällt mit der QW-Dicke ab, da die integrierte Schichtdicke des aktiven Materials abnimmt. Dennoch wird deutlich, daß sich die Bandkante aufgrund der Quantisierung,

in Übereinstimmung mit der Lumineszenz, verschiebt. Höhere Übergänge können im Signalverlauf nicht eindeutig identifiziert werden. Bei einer Energie von $\sim 2.8eV$ tritt schließlich das Reflexionssignal der direkten Bandlücke im Barrierenmaterial GaP auf. Da derzeit keine Kenntnisse über die Hetero-Offsets vorliegen, ist nicht sicher, inwiefern höhere Übergänge überhaupt möglich sind.

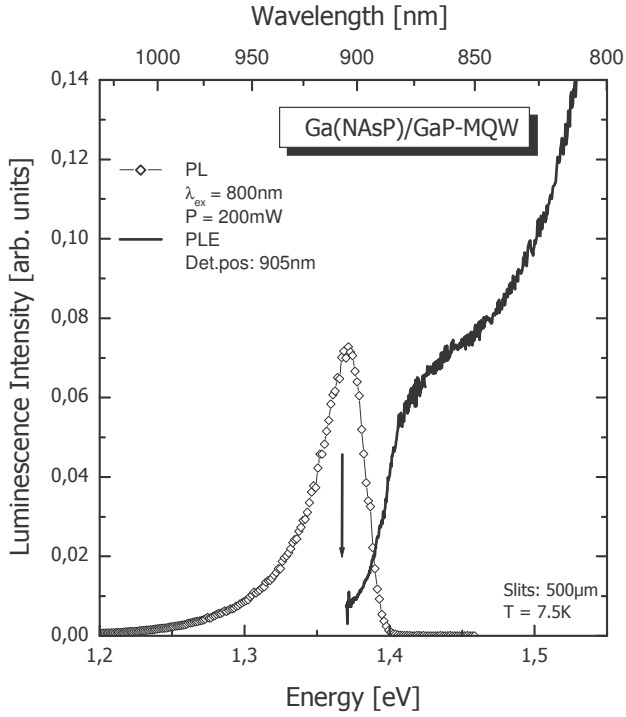

Abbildung 4.50: Photolumineszenz- und Anregungsphotolumineszenzspektren einer ausgeheizten (1h@$800°C$ TBP stab.) quaternären Ga(NAsP) MQW-Struktur bei $7.5K$.

In Abb. 4.50 finden sich das PL- und PLE-Spektrum einer $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.9}P_{\sim 0.06})$ MQW-Struktur. Die Spektren wurden bei tiefen Temperaturen ($7.5K$) aufgenommen und die Pump-Wellenlänge für die PL-Messung beträgt $800nm$, dementsprechend werden nur Ladungsträger im QW erzeugt. Die Detektorposition für die PLE-Messung liegt im Maximum der PL. Im Vergleich zu den Spektren des P-reichen Mischkristalls $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.80}P_{\sim 0.16})$ in Abb. 4.29 ist die PL-Linienbreite deutlich schmaler. Der steile Anstieg des PLE-Signals weist wiederum auf die abrupte Zunahme der Zustandsdichte hin.

Die wichtigsten Ergebnisse sollen im Blick auf die optischen Eigenschaften kurz zusammengefaßt werden:

1. Unter optimierten Wachstumsbedingungen konnten MQW-Strukturen mit einer verspannten Gitterfehlanpassung von $(\Delta d/d)^{\perp} \sim 0.057$ ohne die Ausbil-

dung von Versetzungen abgeschieden werden. Damit besteht die Möglichkeit die N-Konzentration in P-freien Mischkristallen auf wenige Prozent zu reduzieren. Infolgedessen können Materialsysteme über einen großen Kompositionsbereich hinweg untersucht werden.

2. Durch die Reduktion des P-Gehaltes auf unter 10% konnten die optischen Eigenschaften, wie Lumineszenzeffizienz und PL-Linienbreite, signifikant verbessert werden. Erstmals wurde eine intensive Raumtemperatur-Photolumineszenz unter Standardanregungsbedingungen detektiert.

3. PL-Experimente an Ga(NAs) als auch Ga(NAsP) Proben mit unterschiedlicher N-Konzentration ergaben, daß mit einem N-Gehalt von $\sim 4\%$ die besten Lumineszenzeigenschaften beobachtet werden konnten.

4. Das Ausheizen der MQW-Strukturen führt zu einer deutlichen Steigerung der Lumineszenzeffizienz und einer Blau-Verschiebung der Emissionswellenlänge. Beide Änderungen gehen auf Ausheilprozesse der kristallinen Struktur zurück. Mit XRD Messungen konnte keine N-Ausdiffusion erfaßt werden.

5. In temperaturabhängigen PL-Untersuchungen tritt der Einfluß von strahlenden Rekombinationsprozessen über Lokalisationen unterhalb der Bandkante deutlich in Erscheinung. Die Charakterisierung der Zustandsdichte zeigt, daß die Auswirkungen von Legierungsunordnung und Potentialfluktuationen in der gleichen Größenordnung liegen, wie sie für GaAs basierende verdünnt N-haltige Mischkristalle bestimmt worden sind.

4.4 Optische Verstärkung

Aufgrund der erfolgversprechenden optischen Eigenschaften der Materialsysteme $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.9}P_{\sim 0.06})$ und $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.96})$ sind mit diesen Verbindungen erste Kantenemitter-Laserstrukturen auf der Basis von GaP hergestellt worden, um die Anwendungsmöglichkeiten für Bauelemente zu prüfen. Es wurden sowohl undotierte SCH-Laserstrukturen für die optische Anregung abgeschieden, als auch dotierte SCH-Strukturen für eine elektrische Injektion. Der prinzipielle Aufbau eines Lasers auf GaAs-Substrat wurde bereits in Abschnitt 2.2.2 erläutert. Auf der Basis von GaP wird entsprechend die As-Komponente durch P ausgetauscht. Die Al-Konzentration in der (AlGa)P/GaP-SCH-Region beträgt 23%. Die n-Kontaktschichten wurden mit Tellur (Te) dotiert und der p-Bereich mit Zink (Zn). Für die elektrische Kontaktierung wurden unterschiedliche Metallschichten aufgedampft. In den undotierten Laserstrukturen besteht der aktive Bereich aus fünf QWs, die durch $50nm$ dicke GaP Barrieren getrennt sind. Die dotierte Laserstruktur enthält nur einen QW *(Single-Quantenwell, SQW)*. Weitere Angaben zu Schichtdicken und Dotierkonzentrationen befinden sich im Anhang.

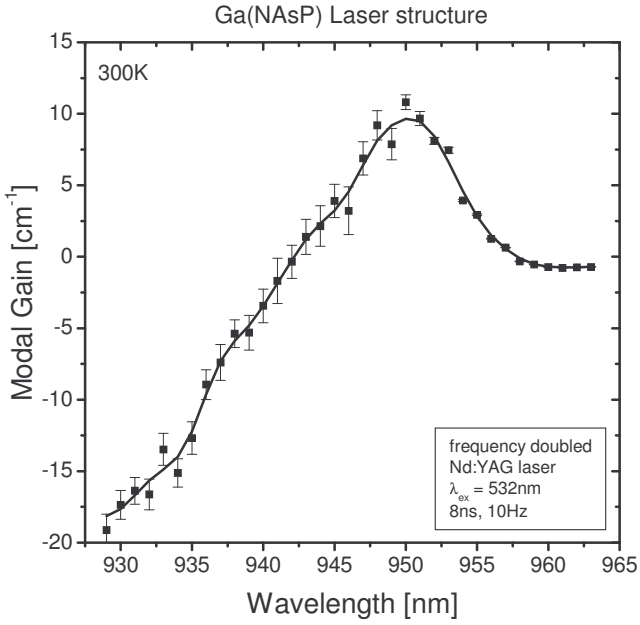

Abbildung 4.51: Dargestellt ist die modale Verstärkung einer Ga(NAsP) MQW-Laserstruktur, die nach der Strichlängen-Methode bestimmt wurde. Diese Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.4.1 Die Strichlängen-Methode

Mit der Strichlängen-Methode kann die modale Verstärkung einer Halbleiterprobe durch rein optische Messungen bestimmt werden [92, 93]. Die Methode basiert auf der Analyse der verstärkten spontanen Emission *(amplified spontaneous emission, ASE)* aus der Spaltkante einer Halbleiterprobe, bei gleichzeitiger optischer Strichanregung mit einem Pumplaser [94]. Außer einer sauberen Spaltkante sind keine weiteren Prozessierungen der Probe notwendig, damit kann diese Methode besonders gut in der Materialentwicklung angewendet werden. Die Berechnung der Verstärkung beruht darauf, daß im Bereich geringer Signalverstärkung die Intensität der verstärkten spontanen Emission I eine Funktion der Länge L des Anregungsstriches und der effektiven Verstärkung g ist:

$$I(L) = \frac{I_S A}{g^{modal}}(\exp(g^{modal} L) - 1). \tag{4.7}$$

Dabei ist I_S die spontane Emissionsdichte und A die Querschnittsfläche des angeregten Bereichs. Der Zusammenhang der einzelnen Größen wird durch die folgende Überlegung verständlich: Propagiert das Licht einer Punktquelle durch einen Halbleiter, in dem eine Inversion vorliegt, wird die Intensität des Lichts I_l nach dem Durchlaufen der Strecke l verstärkt:

$$I_{HL}(l) = I_0 \exp(gl).$$

Bei einer Strichanregung der Länge L wird das Licht, das durch spontane Emission im Halbleiter entsteht und entlang der Strichanregung verläuft, verstärkt. Die Intensität der verstärkten spontanen Emission, die an der Kante der Probe ankommt, ist das Integral von $I_{HL}(l)$ über die komplette Strichlänge L [94]:

$$I(L) = \int_0^L I_0 \exp(gl)dl = \frac{I_0}{g}(\exp(gl) - 1).$$

Diese Gleichung kann nicht einfach analytisch gelöst werden, da die Größen I_S und A in der Regel nicht bekannt sind und die Intensität eine transzendente Funktion der Verstärkung ist. Wird die verstärkte Emission $I(L)$ als Funktion der Anregungslänge L gemessen, kann durch das Anpassen der Meßdaten mit Gleichung 4.7 die modale Verstärkung g^{modal} bestimmt werden. Aber auch die Intensitätsmessung (I_L und I_{2L}) für zwei Strichlängen ermöglicht die Berechnung der Verstärkung mit:

$$g^{modal}(\hbar\omega) = \frac{1}{L}\ln(\frac{I_{2L}}{I_L} - 1).$$

Die Strichlängen-Methode ist jedoch nur für kleine Signalverstärkungen gültig.

Undotierte Ga(NAs(P))-Laserstrukturen wurden mittels dieser Strichlängen-Methode in der Arbeitsgruppe von Professor Hofmann an der Ruhr-Universität Bochum vermessen. Als Pumplaser wurde ein frequenzverdoppelter Nd: YAG-Laser verwendet. Die Anregungswellenlänge lag bei $532nm$ (Pulszentrum), die Pulsbreite bei $5-7ns$ und die Wiederholungsrate ist $10Hz$ (Anregungsdichte: $\sim 1.6{\cdot}10^{17} Photon/cm^2$). Eine detaillierte Beschreibung des Meßaufbaus findet sich in [95]. In Abb. 4.51 ist das Verstärkungsspektrum der quaternären Ga(NAsP) Laserstruktur dargestellt, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Die spektrale Abhängigkeit der Verstärkung zeigt den typischen Verlauf für Standard-III-V Halbleiter, sowohl in der spektralen Breite, als auch in der Peak-Intensität. Bei einer Emissionswellenlänge von $950nm$ wird eine maximale modale Verstärkung von $10cm^{-1}$ bestimmt. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß der optische Einschlußfaktor Γ durch die (AlGa)P/GaP-SCH Struktur eher gering ist. Diese ersten Ergebnisse der Strichlängen-Methode deuten darauf hin, daß der Mischkristall $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.9}P_{\sim 0.06})$ eine sehr hohe Materialverstärkung besitzt.

4.4.2 Optisch gepumpter Laser

Aus der undotieren SCH-Schichtstruktur wurden Laserbarren mit unterschiedlichen Resonatorlängen von $500\mu m$ bis zu mehreren Millimetern herausgespalten. Die Laserbarren wurden auf einen Kupferblock montiert, der in einem Kryostat auf Temperaturen von $10K$ abgekühlt werden kann. In der Arbeitsgruppe von Professor Rühle wurden mit Femtosekundenpulsen eines Verstärkersystems auf der Basis eines Titan-Saphir-Lasers die Laserbarren resonant gepumpt. Die zentrale Puls-Wellenlänge ist $800nm$. Der Pump-Laserstrahl wurde mit einem Strichfokus auf die gesamte Resonatorlänge zentriert und die austretende Laseremission an einer Spaltkante spektral analysiert.

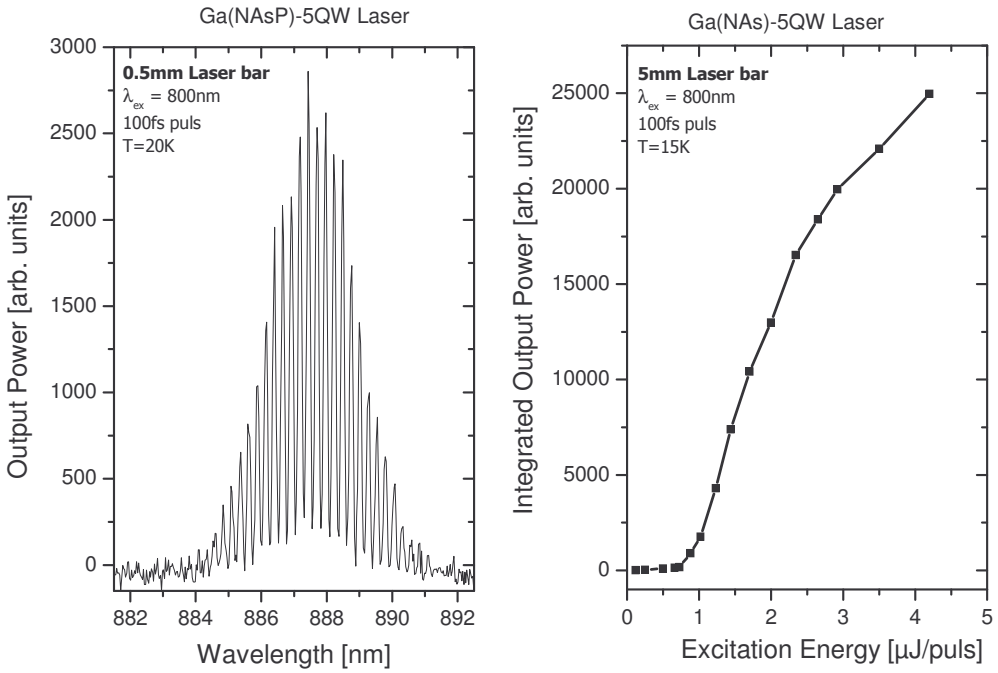

Abbildung 4.52: Emissionsspektrum eines optisch, resonant gepumpten Ga(NAsP) Laserbarren bei tiefen Temperaturen. Desweiteren ist die integrierte Emissionsintensität über die Anregungsdichte eines Ga(NAs) Laserbarren aufgetragen.

Ga(NAsP) und Ga(NAs) Laserstrukturen sind temperaturabhängig mit unterschiedlichen Anregungsdichten vermessen worden. Ein deutliches Schwellenverhalten der Emissionsintensität abhängig von der Anregungsdichte und ein ausgeprägtes Modenspektrum, als charakteristische Merkmale für Laseraktivität, wurden sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur detektiert. Das Modenspektrum eines Ga(NAsP) Laserbarrens oberhalb der Schwelle findet sich in Abb. 4.52. Entsprechend der Resonatorlänge von $\sim 500\mu m$ liegt die Modenaufspaltung bei $\sim 0.26nm$. Desweiteren ist das Schwellenverhalten eines Ga(NAs) Laserbarrens der Länge $0.5mm$ abgebildet. Beide Auftragungen beziehen sich auf Messungen bei tiefen Temperaturen. Mit steigenden Temperaturen geht die Laserschwelle zu höheren Anregungsdichten über.

Somit wurde erstmalig im Rahmen dieser Pump-Experimente Laseraktivität einer pseudomorph abgeschiedenen Schichtstruktur auf GaP-Substrat nachgewiesen. Sowohl Laserstrukturen aus dem Materialsystem $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.9}P_{\sim 0.06})$ als auch aus $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.96})$ zeigen ein deutliches Schwellenverhalten. Ausgenommen der Rot-Verschiebung in der Emissionswellenlänge der ternären Verbindung, konnten keine signifikanten Unterschiede in den optischen Eigenschaften der P-armen Materialsysteme identifiziert werden. Diese Ergebnisse weisen auf ein vielversprechendes

Potential für Bauelementanwendungen des neuen Materialsystems hin.

4.4.3 Elektrisch gepumpter Laser

Auf den dotierten Laserstrukturen wurden mit einer Maske Kontaktstreifen der Breite von $50\mu m$ und $100\mu m$ aufgedampft. Laserbarren unterschiedlicher Länge wurden für die Beschichtung der Spaltfacette mit hochreflektierenden Filmen an die Firma IPAG (Innovative Processing AG) weitergegeben. Durch diese Beschichtung steigt die Reflektivität der Spiegelfacetten auf über 90% und die Resonatorverluste können deutlich reduziert werden. Eine spezielle Montage und Kontaktierung der Barren ermöglicht eine temperaturabhängige Vermessung der Laserstrukturen im Kryostat. Mittels eines Lasermeß-Aufbaus konnten die Laserbarren mit einer Pulsbreite von $436ns$ und einer Wiederholrate von $5-10kHz$ bei $80K$ elektrisch gepulst analysiert werden.

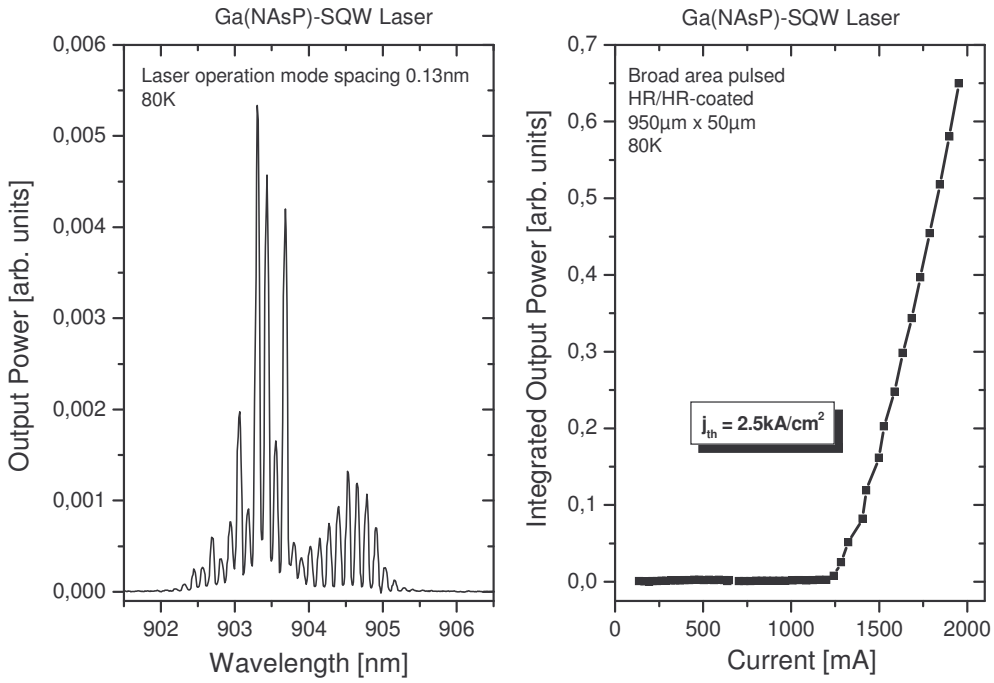

Abbildung 4.53: Modenspektrum eines elektrisch gepulst betriebenen Ga(NAsP) Lasers oberhalb der Schwelle bei $80K$. Im rechten Bild ist die Emissionsintensität über dem Injektionsstrom aufgetragen. Die Schwellstromdichte beträgt $2.5kA/cm^2$.

In der Auftragung der integrierten Emissionsintensität über den Injektionsstrom wird ein signifikantes Schwellenverhalten deutlich, siehe Abb. 4.53 (Schwellstromdichte $2.5kA/cm^2$). Das Emissionsspektrum oberhalb der Schwelle zeigt eine aus-

geprägte Modenstruktur. Die Modenaufspaltung liegt bei $\sim 0.13nm$. Diese experimentellen Ergebnisse zeigen, daß es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, einen elektrisch gepumpten Laser monolithisch und pseudomorph auf GaP-Substrat abzuscheiden. Erneut werden hiermit die erfolgsversprechenden Eigenschaften des neuen Materialsystems Ga(NAs(P)) offensichtlich.

Es ist überraschend, daß in einem so frühen Stadium der Materialentwicklung eines vollständig neuen Mischkristalls, eine elektrisch gepumpte Laserstruktur realisiert werden konnte. Dies besonders unter dem Aspekt, daß bestimmte SCH-Schichten und Laser-Prozessierungschritte noch nicht optimiert werden konnten: Z. B. besitzt die Laserstruktur in Abb. 4.53 keine Stromführung, da mögliche Ätzverfahren noch nicht erprobt sind. Dementsprechend tritt eine große Ladungsträgeraufweitung ein. Der Schwellenwert von $2.5kA/cm^2$ bezieht sich auf die Breite des Kontaktstreifens und stellt damit eine obere Grenze dar. Desweiteren zeigen SIMS Messungen, daß die p-Dotierung noch nicht optimiert ist (Zn-Diffusion in den aktiven SCH-Bereich). Zudem wurde eine hohe C-Konzentration aufgrund einer Wachstumsunterbrechung nahe der aktiven Region eingebaut. AFM Aufnahmen der n-Substrate, als auch der vollständigen Laserstrukturen offenbarten, daß die verwendeten n-dotierten Substrate eine sehr schlechte Qualität besitzen und Rückstände und/oder Oxidreste auf der Substratoberfläche die Ausbildung von großen Defekten innerhalb der gesamten Schichtstruktur verursachten. Unter Berücksichtigung dieser Auflistung wird deutlich, daß die Materialverstärkung des neuartigen Mischkristalls aussichtsreiche Eigenschaften besitzt. Damit liegt die Erwartung nahe, daß bereits mit einer Verbesserung der dotierten SCH-Schichten und der Laser-Prozessierung die Schwellstromdichten deutlich reduziert werden können. In Verbindung mit der fortführenden Optimierung des aktiven Materialsystems erschließt sich ein komplett neues Feld für die Entwicklung von Bauelementen auf der Basis von GaP und damit auf Si-Substrat.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung Motiviert durch die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten und die immensen Vorteile einer Realisierung von optisch integrierten Schaltungen auf Si-Substrat, wurde in dieser Arbeit ein spezieller Ansatz verfolgt, ein Materialsystem mittels MOVPE zu entwickeln, welches pseudomorph auf Si-Substrat abgeschieden werden kann, eine hohe Lumineszenzeffizienz und Materialverstärkung besitzt. Da der III-V Halbleiter GaP und Si, die beide eine indirekte Bandstruktur aufweisen, eine ähnliche Gitterkonstante besitzen und zugleich GaP gitterangepaßt auf Si-Substrat abgeschieden werden kann, war die herausfordernde Fragestellung, ob eine Komposition des Mischkristall (GaIn)(NAsP) existiert, in der die Bandstrukturmodifikation aufgrund der Zusammensetzung einen direkten Halbleiter ergibt und zeitgleich der Mischkristall ohne jegliche Ausbildung von Versetzungen auf GaP-Substrat abscheidbar ist.

Von dem Materialsystem Ga(NP) ist seit Jahren bekannt, daß durch den Einbau von N die Lumineszenzeffizienz deutlich gesteigert werden kann, da mit der Entstehung eines N-Störstellenbandes in der Bandlücke die Rekombinationsrate drastisch zunimmt. Ausgehend von dem Materialsystem Ga(NP) wurde in den ersten Experimenten die epitaktische Abscheidung von (GaIn)(NP) untersucht. Die Einbaucharakteristik des N verhält sich in vielen Bereichen analog zum GaAs basierenden Materialsystem (GaIn)(NAs), jedoch ist die Einbaueffizienz bei vergleichbaren Wachstumsbedingungen um eine Größenordnung höher. Das Optimieren der Wachstumsbedingungen ermöglichte den Einbau von über 25% In in das quaternäre Materialsystem (GaIn)(NP) und damit die Abscheidung von hoch verspannten MQW-Strukturen auf GaP-Substrat. Oberhalb einer kritischen N-Konzentration von $2-3\%$ war die Abscheidung von kristallinen Schichten aufgrund eines Phasenübergangs nicht mehr möglich.

Die spektroskopischen Untersuchungen (von MQW-Strukturen unterschiedlicher Zusammensetzung) bei tiefen Temperaturen ergaben, daß durch den Einbau von In in Ga(NP) eine auftretende Rot-Verschiebung der Emissionswellenlänge auftritt. Auf der Basis des Band-Abstoßungs-Modells sollte mit dem Einbau von In eine verstärkte Kopplung zwischen dem N-Störstellenband und den Γ-Zuständen des Leitungsbandes auftreten. Die zusätzliche Rot-Verschiebung unterstützt diese Überlegung, eine zunehmende Lumineszenzeffizienz konnte jedoch nicht beobachtet werden. Bei

konstanter N-Konzentration und steigendem In-Gehalt nimmt die integrierte Lumineszenzintensität deutlich ab.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Materialsystem (GaIn)(NAs), wurde eine signifikante Blau-Verschiebung der Emissionswellenlänge durch das Ausheizen der Proben verursacht. Ferner steigt die Lumineszenzintensität an. Die Parallelen zu (GaIn)(NAs) legen als Erklärungansatz einen Wechsel des N-Atoms von einer Ga-reichen in eine In-reiche Umgebung nahe.

In der weiteren Materialentwicklung wurde die Verbindung (GaIn)(NAsP) untersucht und folglich eine weitere Komponente in das Materialsystem (GaIn)(NP) eingebaut. Damit ist die Kompositionsbestimmung mittels XRD Messungen alleine unmöglich, weil besonders die Gruppe-V-Atome untereinander eine starke Wechselwirkung in ihrer Einbaucharakteristik besitzen. Durch systematische Einbauuntersuchungen der Materialsysteme (GaIn)(AsP) und Ga(NAsP) mittels XRD und SIMS Messungen konnte die Zusammensetzung des pentanären Mischkristalls mit einer gewissen Unsicherheit abgeschätzt werden. Insgesamt zeigte sich, daß die Abscheidung von (GaIn)(NAsP) Schichten mittels MOVPE ein sehr komplexer Prozeß ist, in dem viele unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Ausgangssubstanzen auftreten. Dennoch ist es gelungen, hoch verspannte MQW-Strukturen mit perfekter kristalliner Struktur herzustellen. Um das Einsetzen von Relaxationsprozessen in den hoch verspannten MQW-Strukturen zu unterbinden, ist ein steigender As-Einbau nur mit der Reduzierung des In-Gehaltes möglich. Ausgehend vom In- und P-reichen Mischkristall $(GaIn_{\sim 0.25})(N_{\sim 0.02}P)$ wurde sukzessive die As-Konzentration erhöht und entsprechend der In-Gehalt reduziert, bis der pentanäre Mischkristall wiederum in eine quaternäre In-freie Verbindung $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.8}P_{\sim 0.16})$ überging.

Die spektroskopische Charakterisierung der pentanären Proben zeigte im Vergleich zum Mischkristall (GaIn)(NP), daß durch den Einbau von As die Lumineszenzeigenschaften deutlich verbessert werden konnten. Mit zunehmendem As-Gehalt bzw. abnehmendem In-Gehalt tritt eine weitere Rot-Verschiebung der Emissionswellenlänge auf. Desweiteren wurde beobachtet, daß die Linienbreite der Photolumineszenz abnimmt ((GaIn)(NP): $> 200meV$ auf Ga(NAsP): $\sim 80meV$). Mittels Absorptions- und PLE-Messungen konnte nachgewiesen werden, daß mit dem Übergang zu In-freien und As-reicheren Schichten die optische Zustandsdichte deutlich zunimmt und eine Rot-Verschiebung der Bandlücke im Rahmen des BAC-Modells stattfindet. Der Signalverlauf im Tieftemperatur-PLE-Spektrum des Mischkristalls $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.8}P_{\sim 0.16})$ offenbart schließlich einen abrupten Anstieg in der optischen Zustandsdichte, wie er typisch ist für einen direkten Halbleiter. Damit wurde erstmals ein Mischkristall pseudomorph auf GaP-Substrat abgeschieden, der eine direkte Bandstruktur besitzt.

Durch das zusätzliche Ausheizen der pentanären und quaternären Proben wurde wiederum eine Blau-Verschiebung der Emissionswellenlänge und eine Intensitätszunahme beobachtet. Da auch der In-freie Mischkristall eine deutliche Blau-Verschiebung aufweist, liegt die Schlußfolgerung nahe, daß durch Ausheilprozesse die Dichte an Lokalisationen innerhalb der Bandlücke abnimmt und damit eine höhere Ladungsträgerdichte für strahlende Rekombinationsprozesse zur Verfügung steht.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit grundlegenden Berechnungen zur kompositions- und verspannungsabhängigen Verschiebung der Leitungsbandextrema, sowie des N-Störstellenbandes ergaben, daß durch die Variation der Komposition, beginnend mit (GaIn)(NP) und abschießend mit Ga(NAsP), sehr unterschiedliche Bandstruktur-Konstellationen realisiert werden können. Ausgehend von Ga(NP) und (GaIn)(NP) verläuft das N-Störstellenband innerhalb der Bandlücke und die Wechselwirkungen mit den Leitungsbandzuständen sind entsprechend schwach. Im mittleren pentanären Kompositionsberich $((GaIn_{>0.05})(As_{<0.65}NP))$ liegen die N-Zustände noch unterhalb der Leitungsbandkante am Γ-Punkt, jedoch oberhalb der Leitungsbandkante am X-Punkt. Diese Bandstruktur-Konstellation führt bereits zu einem deutlichen Anstieg in der Zustandsdichte. Im In-freien Mischkristall befindet sich das N-Störstellenband unterhalb der Bandkante am X-Punkt und oberhalb der Bandkante am Γ-Punkt. Damit besitzt der Halbleiter eine direkte Bandlücke und die Kopplung zwischen den verschiedenen Niveaus führt zu einer signifikanten Absenkung der Zustände am Γ-Punkt.

Das In-freie Materialsystem Ga(NAsP) wurden in den nachfolgenden Experimenten im Wechselspiel mit den strukturellen und optischen Charakterisierungen bezüglich der Lumineszenzeffizienz optimiert. In dem In-freien Materialsystem konnte die Gitterfehlanpassung der MQW-Strukturen deutlich vergrößert werden, infolgedessen war es möglich, P-freie ternäre Mischkristalle, mit nur wenigen Prozent N, pseudomorph auf GaP-Substrat abzuscheiden. Der Vergleich des N-Einbaus in Ga(NAs) Schichten auf GaP-Substrat und GaAs-Substrat zeigte, daß eine verspannungsinduzierte Zunahme des N-Einbaus aufgrund der hohen kompressiven Verspannung der QWs auf GaP-Substrat beobachtet werden konnte.

Durch die Reduzierung des P-Gehaltes in $Ga(N_{\sim 0.04}As_{\sim 0.8}P_{\sim 0.16})$ auf unter 10% konnte die Lumineszenzeffizienz entscheidend verbessert werden. Erstmalig wurde eine Raumtemperatur-PL detektiert und die PL-Linienbreite auf unter $60meV$ optimiert. Damit sind die optischen Eigenschaften dieses neuartigen Materialsystems vergleichbar mit denen von verdünnt N-haltigen Mischkristallen auf der Basis von GaAs. Die methodische Variation des N- und P-Gehaltes in verschiedenen Probenreihen zeigte, daß die besten PL-Charakteristiken für den Kompositionsbereich von $4\% \pm 1\%$ N und $0 - 10\%$ P erzielt wurden.

Um die Anwendungsmöglichkeiten für Bauelemente zu untersuchen, wurden erste Laserstrukturen mittels MOVPE abgeschieden. Hierbei sind die Ga(NAsP) MQW-Schichten in eine $(Al_{0.23}Ga_{0.77})P/GaP$-SCH-Struktur eingebunden worden. Verstärkungsmessungen mittels der Stichlängen-Methode demonstrieren einen deutlichen modalen Gewinn bei Raumtemperatur. Die spektrale Abhängigkeit der modalen Verstärkung, sowie der Maximalwert von $10cm^{-1}$ entsprechen dabei den Beobachtungen von konventionellen III-V Halbleitersystemen.

Undotierte Laserstrukturen wurden in Barren unterschiedlicher Länge gespalten und für eine temperaturabhängige Vermessung in einem Kryostat montiert. Mit einem Femtosekunden-Titan-Saphir basierenden Verstärkersystem wurden die Laserbarren optisch angeregt. Ein deutliches Schwellenverhalten der Emissionsintensität abhängig von der Anregungsdichte, sowie ein ausgeprägtes Modenspektrum ober-

halb der Schwelle zeigen, daß die Laserbarren die charakteristischen Merkmale für eine Laseraktivität besitzen.

Erste Dotierexperimente mit Te und Zn ermöglichten schließlich die Herstellung von dotierten SCH-Laserstrukturen für die elektrische Injektion. Die Spiegelfacetten von Laserbarren unterschiedlicher Länge wurden mit einer hochreflektierenden Schicht versehen, um Resonatorverluste zu reduzieren. Die Laserbarren wurden in einem Kryostat temperaturabhängig vermessen. Bei einer Temperatur von 80K ist im Pulsbetrieb ein deutliches Schwellenverhalten der Ausgangsleistung über dem Injektionsstrom zu erkennen. Die spektrale Auftragung der Emissionsintensität oberhalb der Schwelle zeigt die charakteristische Modenstruktur eines Laserbarrens.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es somit erstmalig gelungen, einen elektrisch gepumpten Laser pseudomorph auf GaP-Substrat mittels MOVPE abzuscheiden. Dieses Ergebnis unterstreicht die hervorragenden optischen Eigenschaften des neuartigen Materialsystems Ga(NAsP) und demonstriert das hohe Anwendungspotential für Bauelemente. Aufgrund der Kompatibilität von GaP zu Si-Substrat eröffnet diese Materialentwicklung einen erfolgsversprechenden Zugang zur Realisierung von optisch integrierten Schaltungen auf Si-Substrat.

Ausblick Die strukturelle und optische Charakterisierung der unterschiedlichen Materialsysteme brachte viele neuartige Phänomene ans Licht, die im Zeitfenster dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden konnten, aber für eine grundlegendes physikalisches Verständnis der Halbleiterkristalle sehr wichtig sind. Z. B. traten im Bereich der epitaktischen Abscheidung interessante Effekte auf, derer Auswertung für ein umfassendes Bild der Wachstumsprozesse in der MOVPE sehr bedeutsam sind. Desweiteren müssen die Bandstrukturmodifikationen in den unterschiedlichen Kompositionsbereichen, auf der Basis bestehender theoretischer Modelle, ausführlich verifiziert werden. Es sind bisher noch viele Materialparameter unbekannt, wie z. B. der Hetero-Offset zwischen den GaP-Barrieren und den aktiven Materialien.

Für die Realisierung von Bauelementen stehen diese ersten Ergebnisse noch am Anfang einer möglichen Umsetzung. Auf der Basis von GaP müssen die dotierten SCH-Strukturen noch weiter optimiert werden. Ferner stehen noch keine funktionalen Ätzprozeduren für die Laserprozessierung zu Verfügung. Die Abscheidung von AlP/Ga((N)P)-DBR Strukturen würde die Herstellung von VCSELs erlauben. Eine grundsätzliche Limitierung der Qualität von Bauelementen, stellt die begrenzte Substratqualität von GaP dar. Für die Übertragung des GaP basierenden Materialsystems auf Si-Substrat müßte im ersten Schritt die gitterangepaßte Abscheidung von Ga((N)P) optimiert werden. Im Anschluß daran könnte ein komplett neues Feld der Anwendungsmöglichkeiten entstehen, abhängig davon, ob das neuartige Materialsystem erfolgreich eingesetzt werden kann.

Anhang

Schichtaufbau der Laserstrukturen:

5-QW Laser

Material	Dicke[nm]
GaP	50
$Al_{0.23}Ga_{0.77}P$	1500
GaP	75
QW	5-7
GaP	50
QW	5-7
GaP	50
QW	5-7
GaP	50
QW	5-7
GaP	50
QW	5-7
GaP	75
$Al_{0.23}Ga_{0.77}P$	1500
GaP-Substrat	

SQW Laser

Material	Dotierung[cm^{-3}]	Dicke[nm]
GaP: Zn	$2 \cdot 10^{19}$	100
GaP: Zn	$2 \cdot 10^{18}$	200
$Al_{0.23}Ga_{0.77}P$: Zn	$2 \cdot 10^{18}$	500
$Al_{0.23}Ga_{0.77}P$: Zn	$2 \cdot 10^{17}$	1000
GaP		200
QW		5-7
GaP		200
$Al_{0.23}Ga_{0.77}P$: Te	$2 - 5 \cdot 10^{17}$	1000
$Al_{0.23}Ga_{0.77}P$: Te	$2 \cdot 10^{18}$	500
GaP: Te	$2 \cdot 10^{18}$	200
GaP: Te	$2 \cdot 10^{19}$	100
n-GaP-Substrat		

QW: Ga(NAs) 5nm
QW: Ga(NAsP) 7nm

n-Kontakt: n-Substrat / 20nm Au-Ge / 20nm Ni / 480nm Au
p-Kontakt: p-Substrat / 20nm Cr / 580nm Au

Literaturverzeichnis

[1] Peter Y. Yu, Manuel Cardone: *Fundamentals of Semiconductors.* Springer, 1996

[2] J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen: Nonlocal Pseudopotential Calculations for the Electronic Structure of Eleven Diamond and Zinc-Blende Semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 14 (1976), Nr. 2, S. 556

[3] H. Ibach, H. Lüth: *Festkörperphysik.* fifth. Springer, 1999

[4] J. Wu, W. Shan, W. Walukiewicz: Band Anticrossing in High Mismatched III-V Semiconductor Alloys. In: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), S. 860

[5] W. Shan, K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, J.W. Ager III, E.E. Haller: Band Anticrossing in Dilute Nitrides. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004), S. S3355

[6] H.P. Xin, C.W. Tu: Effect of Nitrogen on the Band Structure of GaN_xP_{1-x} Alloys. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), Nr. 10, S. 1267

[7] X. Liu, S.G. Bishop, J.N. Baillargeon, K.Y. Cheng: Band Gap Bowing in $GaP_{1-x}N_x$ Alloys. In: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), Nr. 2, S. 208

[8] H. Yaguchi, S. Miyoshi, G. Biwa, M. Kibune, K. Onabe, Y. Shiraki, R. Ito: Photoluminescence Excitation Spectroscopy of ($GaP_{1-x}N_x$) Alloys: Conduction-Band-Edge Formation by Nitrogen Incorporation. In: *J. Crystal Growth* 170 (1997), S. 353

[9] G.Y. Rudko, I.A. Buyanova, W.M. Chen, H.P. Xin, C.W. Tu: Temperture Behavior of the GaNP Band Gap Energy. In: *Solid-State Elect.* 47 (2003), S. 493

[10] W.G. Bi and C. W. Tu: Bowing Parameter of the Band-Gap Energy of GaN_xAs_{1-x}. In: *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), Nr. 12, S. 1608

[11] S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoc, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka: Gallium Arsenide and Other Compound Semiconductors on Silicon. In: *J. Appl. Phys.* 68 (1990), Nr. 7, S. R31

[12] L. Canham: Gaining Light Form Silicon. In: *Nature* 408 (2000), S. 411

[13] P. Ball: Let There Be Ligth. In: *Nature* 409 (2001), S. 974

[14] G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, J. Faist, K. Ensslin, D. Grützmacher, E. Müller: Intersubband Electroluminescence from Silicon-Based Quantum Cascade Structures. In: *Science* 290 (2000), Nr. 22, S. 2277

[15] H. Rong, A. Liu, R. Jones, O. Cohen, D. Hak, R. Nicolaescu, A. Fang, M. Paniccia: An All-Silicon Raman Laser. In: *Nature* 433 (2005), S. 292

[16] M. Sadeghi, S. Wang: Growth of GaP on Si Substrates by Solid-Source Molecular Beam Epitaxy. In: *J. Crystal Growth* 227-228 (2001), S. 279

[17] W.G. Bi, X.B. Mei, C.W. Tu: Growth Studies of GaP on Si by Gas-Source Molecular Beam Epitaxy. In: *J. Crystal Growth* 164 (1996), S. 256

[18] Y. Takagi, H. Yonezu, K. Samonji, T. Tsuji, N. Ohshima: Generation and Suppression Process of Crystalline Defects in GaP Layers Grown on Misoriented Si(100) Substrate. In: *J. Crystal Growth* 187 (1998), S. 42

[19] J.M. Olson, J. Geisz, W.E. McMahon, T. Hannappel, K.M. Jones, H. Moutinho, M.M. Al-Jassim: MOCVD Growth of GaPN on Si. In: *ICMOVPE -XII Conference*, 2004

[20] M. Izadifard, J.P. Bergman, I. Vorona, W.M. Chen, I.A. Buyanove, A. Utsumi, Y. Furukawa, S. Moon, A. Wakahara, H. Yonezu: Evaluation of Optical Quality and Defect Properties of GaN_xP_{1-x} Alloys Lattice Matched to Si. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), Nr. 26, S. 6347

[21] Charles Kittel: *Introduction to Solid State Physics*. seventh. Wiley, 1996

[22] W. Nolting: *Quantenmechanik, Grundkurs Theoretische Physik 5/2*. fifth. Springer, 2004

[23] W. W. Chow, S. W. Koch: *Semiconductor-Laser Fundamentals*. Springer, 1999

[24] G.P. Donati, R. Kaspi, K.J. Malloy: Interpolating Semiconductor Alloy Parameters: Application to Quaternary III-V Band Gaps. In: *J. Appl. Phys.* 94 (2003), Nr. 9, S. 5814

[25] H. Asai, K. Oe: Energy Band-Gap Shift with Elastic Strain in $Ga_xIn_{1-x}P$ Epitaxial Layers on (001) GaAs Substrates. In: *J. Appl. Phys.* 54 (1983), Nr. 4, S. 2052

[26] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan: Band Parameters for III-V Compound Semiconductors and their Alloys. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 11, S. 5815

[27] *Properties of Gallium Arsenide*. second. INSPEC, 1990

[28] A.R. Goni, K. Strössner, K. Syassen, M. Cardona: Pressure Dependence of Direct and Indirect Optical Absorption in GaAs. In: *Phys. Rev. B* 36 (1987), Nr. 3, S. 1581

[29] R.G. Humphreys, U. Rössler, M. Cardona: Indirect Exciton Fine Structure in GaP and the Effect of Uniaxial Stress. In: *Phys. Rev. B* 18 (1978), Nr. 10, S. 5590

[30] A.R. Goni, K. Syassen, K. Strössner, M. Cardona: Effect of Pressure on the Optical Absorption in GaP and $Ga_xIn_{1-x}P$. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), Nr. 5, S. 3178

[31] H. Mathieu, P. Merle, E.L. Ameziane, B. Archilla, J. Camassel: Deformation Potenials of the Direct and Indirect Absorption Edges of GaP. In: *Phys. Rev. B* 19 (1979), Nr. 4, S. 2209

[32] S. Ernst, A. R. Goni, K. Syassen, M. Cardona: Plasmon Raman Scattering and Photoluminescence of Heavily Doped N-Type InP Near the Γ-X Crossover. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Nr. 3, S. 1287

[33] H. Müller, R. Trommer, M. Cardona: Pressure Dependence of the Direct Absorption Edge of InP. In: *Phys. Rev. B* 21 (1980), Nr. 10, S. 4879

[34] P.J. Klar: Recent Development in Metastable Dilute-N III-V Semiconductors. In: *Progress in Solid State Chemistry* 31 (2003), S. 301

[35] I. Vurgarftman, J.R. Meyer: Band Parameters for Nitrogen-Containing Semiconductors. In: *J. Appl. Phys.* 94 (2003), Nr. 6, S. 3675

[36] Shun Lien Chuang ; Joseph W. Goodman: *Physics of Optoelectronic Devices.* Wiley-Interscience Publication, 1995

[37] M. Weyers, M. Sato: Growth of GaAsN Alloys by Low-Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition Using Plasma-Cracked NH_3. In: *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993), Nr. 12, S. 1396

[38] H.P. Hjalmarson, P. Vogl, D.J. Wolford, J. D. Dow: Theory of Substitutional Deep Traps in Covalent Semiconductors. In: *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980), Nr. 12, S. 810

[39] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III: Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 6, S. 1221

[40] A. Lindsay, E. P. O'Reilly: Theory of Enhanced Bandgap Non-Parabolicity in GaN_xAs_{1-x} and Related Alloys. In: *Solid State Commun* 112 (1999), S. 443

[41] E.P. O'Reilly, A. Lindsay, S. Tomic, M. Kamal-Saadi: Tight-Binding and kp Models for the Electonic Structure of Ga(In)NAs and Related Alloys. In: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), S. 870

[42] P. W. Anderson: Localized Magnetic States in Metals. In: *Phys. Rev.* 124 (1961), Nr. 1, S. 41

[43] P.R. Kent, A. Zunger: Theory of Electronic Struture Evolution in GaAsN und GaPN Alloys. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 115208

[44] W.G. Bi, C.W. Tu: N Incorporation in InP and Band Gap Bowing of InN_xP_{1-x}. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (1996), Nr. 3, S. 1934

[45] J.C. Harmand, G. Ungaro, J. Ramos, E.V.K. Rao, G. Saint-Girons, R. Teissier, G. Le Roux, L. Largeau, G. Patriarche: Investigations on GaAsSbN/GaAs Quantum Wells for 1.3-1.55μm Emission. In: *J. Crystal Growth* 227-228 (2001), S. 553

[46] B.N. Murdin, M. Kamal-Saadi, A. Lindsay, E.P. O'Reilly, A.R. Adams, G.J. Nott, J.G. Crowder, C.R. Pidgeon, I.V. Bradley, J.-P.R. Wells, T. Burke, A.D. Johnson, T. Ashley: Auger Recombination in Long-Wavelength Infrared InN_xSb_{1-x} Alloys. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), Nr. 11, S. 1568

[47] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, J.W. Beeman, J.W. Ager III, E.E. Haller, I. Miotkowski, A.K. Ramdas, P. Becla: Band Anticrossing in Group $IIO_x - VI_{1-x}$ Higly Mismatched Alloys: $Cd_{1-x}Mn_yO_xTe_{1-x}$ Quaternaries Synthesized by O Ion Implantation. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), Nr. 9, S. 1571

[48] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, K.M. Yu, J. Wu, E.E. Haller, Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito, T. Matsumbo: Effect of Oxygen on the Electronic Band Structure in ZnO_xSe_{1-x} Alloys. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), Nr. 2, S. 299

[49] M. Kondow, T Kitatani, S. Nakatsuka, M. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, K. Uomi: GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength Semiconductor Lasers. In: *IEEE J. of sel. Top. Quan. Elect.* 3 (1997), Nr. 3, S. 719

[50] A. Ramakrishnan, G. Steinle, D. Supper, W. Stolz, G. Ebbinghaus: Nitrogen Incorporation in (GaIn)(NAs) for 1.3μm VCSEL Grown with MOVPE. In: *J. Crystal Growth* 248 (2003), S. 457

[51] Arun Ramakrishnan: *MOVPE-Wachstum und Charakterisierung von (GaIn)(NAs)-basierenden Heterostrukturen für langwellige Halbleiterlaserdioden*, Philipps-Universität Marburg, Doktorarbeit, 2004

[52] D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson: 1-eV Solar Cells with GaInNAs Active Layer. In: *J. Crystal Growth* 195 (1998), S. 409

[53] Jörg Koch: *Epitaxie metastabiler III-NAs/NP Mischkristallsysteme und Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften*, Philipps-Universität Marburg, Doktorarbeit, 2002

[54] K. Volz, A.K. Schaper, A. Hasse, T. Weirich, F. Höhnsdorf, J. Koch, W. Stolz: Structrual Investigations of (GaIn)(NAs)/GaAs Multi-Quanten Wells by Transmission Electron Microscopy. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 619 (2000), S. 271

[55] Torsten Torunski: *Strukturelle Untersuchung innere Grenzflächen in metastabilen Materialsystem (GaIn)(NAs)*, Philipps-Universität Marburg, Diplomarbeit, 2001

[56] P.J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrodt, A.M. Kamal Saadi, A. Lindsay, E.P. O'Reilly: (Ga,In)(N,As)-Fine Structure of the Band Gap Due to Nearest-Neighor Configurations of the Isovalent Nitrogen. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 121203–1

[57] S.D. Baranovskii, R. Eichmann, P. Thomas: Temperature-Dependent Exciton Luminescence in Quantum Wells by Computer Simulation. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Nr. 9, S. 13081

[58] H. Grünning, K. Kohary, S.D. Baranovskii, O. Rubel, P.J. Klar, A. Ramakrishnan, G. Ebbinghaus, P. Thomas, W. Heimbrodt, W. Stolz, W.W. Rühle: Hopping Relaxation of Excitons in GaInNAs/GaAs Quantum Wells. In: *phys. stat. sol. (c)* (2003)

[59] O. Rubel, M. Galluppi, S.D. Baranoskii, K. Volz, L. Geelhaar, H. Riechert, P. Thomas, W. Stolz: Quantitative Estimation of Disorder Energy Scale in GaInNAs Quantum Wells of Hopping Relaxation of Localized Excitons in Exponential Band Tail. In: *J. Appl. Phys.* (to be published)

[60] G.B. Stringfellow: *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice.* Academic Press, 1999

[61] L. Tapfer: *Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zur Gitterverzerrung in Silizium*, Doktorarbeit, Stuttgart 1985

[62] R. Zaus: *Charakterisierung von III/V-Halbleiter-Heterostrukturen mit hochauflösender Röntgendiffraktometrie*, Doktorarbeit, München 1992

[63] Torsten Torunski: *Quantitative strukturelle Charakterisierung metastabiler, N-Haltiger III/V Halbleiter*, Philipps-Universität Marburg, Doktorarbeit, 2005

[64] David B. Williams, C. Barry Carter: *Transmission Electron Microscopy.* Plenum Press New York and London, 1996

[65] K. Volz, T. Torunski, W. Stolz: Detection of Nanometer-Sized Strain Fields in (GaIn)(NAs) Alloys by Specific Dark Field Transmission Electron Microscopic Imaging. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2005), S. 14306

[66] B. Gil, M. Baj, J. Camassel, H. Mathieu, C. Benoit a la Guillaume, N. Mestres, J. Pascual: Hydrostatic-Pressure Dependence of Bound Excitone in GaP. In: *Phys. Rev. B* 29 (1984), Nr. 6, S. 3398

[67] D.G. Thomas, J.J. Hopfield: Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phoshide. In: *Phys. Rev. B* 150 (1966), Nr. 2, S. 680

[68] I.A. Buyanova, M. Izadifard, W.M. Chen, H.P. Xin, C.W. Tu: Experimental Evidence for N-Induced Strong Coupling of Host Conduction Band States in GaN_xP_{x-1}: Insight Into the Dominant Mechanism for Giant Band-Gap Bowing. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 201303

[69] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J. Wu, J.W. Ager III: Nature of the Fundamental Band Gap in (GaN_xP_{1-x}) Alloys. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), Nr. 22, S. 3251

[70] I.A. Buyanova, G. Pozina, J.P. Bergman, W.M. Chen, H.P. Xin, C.W. Tu: Time-Resolved Studies of Photoluminescence in (GaN_xP_{1-x}) Alloys: Evidence for Indirect-Direct Band Gap Crossover. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 1, S. 52

[71] W.G. Bi, C.W. Tu: N Incorporation in GaP and Band Gap Bowing of (GaN_xP_{1-x}). In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), Nr. 24, S. 3710

[72] Falko Höhnsdorf: *Herstellung und Untersuchung von (GaIn)(NAs)/GaAs-Halbleiterstrukturen*, Philipps-Universität Marburg, Doktorarbeit, 2000

[73] A.J. Ptak, S. Kurtz, C. Curtis, R. Reedy, J.M. Olson: Incorporation Effects in MOCVD-Grown (In)GaAsN Using Different Nitrogen Precursors. In: *J. Crystal Growth* 243 (2002), S. 231

[74] J.F. Geisz, R.C. Reedy, B.M. Keyes, W.K. Metzger: Unintentional Carbon and Hydrogen Incorporation in GaNP Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition. In: *J. Crystal Growth* 259 (2003), S. 223

[75] S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki, R. Ito: Growth Parameters for Metastable $GaP_{1-x}N_x$ Alloys in MOVPE. In: *Inst. Phys. Conf. Ser.* 141 (1995), S. 97

[76] D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, J.M. Olson, R. Reedy: Nonlinear Dependence of N Incorporation on In Content in GaInNAs. In: *J. Crystal Growth* 195 (1998), S. 438

[77] H.P. Xin, R.J. Welty, Y.G. Hong, C.W. Tu: Gas-Source MBE Growth of Ga(In)NP/GaP Structures and their Applications for Red Light-Emitting Diodes. In: *J. Crystal Growth* 227-228 (2001), S. 558

[78] H.P. Hsu, Y.S Huang, C.H. Wu, Y.K. Su, F.S. Juang, Y.G. Hong, C.W. Tu: The Structural and Optical Characterization of a New Class of Dilute Nitride Compound Semiconductors: GaInNP. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004), S. 3245

[79] Y.G. Hong, F.S. Juang, M.H. Kim, C.W. Tu: Growth and Characterization of GaInNP Grown on GaAs Substrates. In: *J. Crystal Growth* 251 (2003), S. 437

[80] G. Zhang, M. Pessa, K. Hjelt, H. Collan, T. Tuomi: Gas-Source Molecular Beam Epitaxy of Lattice-Matched $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ on GaAs over the Entire Composition Range. In: *J. Crystal Growth* 150 (1995), S. 607

[81] I.A. Buyanova, W.M. Chen, B. Monemar: Electronic Properties of Ga(In)NAs Alloys. In: *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 6 (2001), Nr. 2, S. 1

[82] M. Takahashi, A. Moto, S. Tanaka, T. Tanabe, S. Takagishi, K. Karatani, M. Nakayama, K. Matsuda, T. Saiki: Observation of Compositional Fluctuations in GaNAs Alloys Grown by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy. In: *J. Crystal Growth* 221 (2000), S. 461

[83] Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish, B.Q. Sun, M. Gal, L. Ouyang, J. Zou: Metal-organic Chemical Vapor Deposition of GaAsN Epilayers: Microstructures and Optical Properties. In: *J. Crystal Growth* 264 (2004), S. 92

[84] I.A. Buyanova, W.M. Chen, B. Monemar, H.P. Xin, C.W. Tu: Photoluminescence Characterization of GaNAs/GaAs Structures Grown by Molecular Beam Epitaxy. In: *Mat. Science and Engineering* B75 (2000), S. 166

[85] M. Kondow, K. Uomi, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa: Extremely Large N Content (Up to 10Molecular Beam Epitaxy. In: *J. Cystal Growth* 164 (1996), S. 175

[86] Y. Fujimoto, H. Yonezu, A. Utsumi, K. Momose, Y. Furukawa: Dislocation-Free $GaAs_yP_{1-x-y}N_x/GaP_{0.98}N_{0.02}$ Quantum-Well Structure Lattice-Matched to a Si Substrate. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), Nr. 9, S. 1306

[87] G. Biwa, H. Yaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki: Photoluminescence and Photoluminescence-Excitation Spectroscopy of GaPAsN/GaP Lattice-Matched Multiple Quantum Well Structures. In: *J. Crystal Growth* 195 (1998), S. 574

[88] K. Volz, T. Torunski, B. Kunert, O. Rubel, S. Nau, S. Reinhard, W. Stolz: Specific Structural and Compositional Properties of (GaIn)(NAs) and their Influence on Optoelectronic Device Performance. In: *J. Crystal Growth* 272 (2004), S. 739

[89] O. Rubel, K. Volz, T. Torunski, S.D. Baranovskii, F. Grosse, W. Stolz: Columnar [001]-Oriented Nitrogen Order in Ga(NAs) and (GaIn)(NAs) Alloys. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), Nr. 24, S. 5908

[90] G. Mussler, J.-M. Chauveau, A. Trampert, M. Ramsteiner, L. Däweritz, K.H. Ploog: Nitrogen-Dependent Optimum Annealing Temperature of Ga(AsN). In: *J. Crystal Growth* 267 (2004), S. 60

[91] I.A. Buyanova, G. Pozina, P.N. Hai, N.Q. Thinh, J.P. Bergman, W.M. Chen, X.P. Xin, C.W. Tu: Mechanism for Rapid Thermal Annealing Improvements in Undoped $GaN_xAs_{1-x}/GaAs$ Structures Grown by Molecular Beam Epitaxy. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), Nr. 15, S. 2325

[92] K.L. Shaklee, R.F. Leheny: Direkt Determination of Optical Gain in Semiconductor Crystals. In: *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971), Nr. 11, S. 475

[93] J.M. Hvam: Direct Recording of Optical-Gain Spectra from ZnO. In: *J. Appl. Phys.* 49 (1978), Nr. 6, S. 3124

[94] Nils Gerhardt: *Optische Spektroskopie an (GaIn)(NAs)/GaAs Für 1,3μm Halbleiterlaser*, Philipps-Universität Marburg, Diplomarbeit, 2001

[95] Nils Gerhardt: *Optische Verstärkung und Spin in Halbleiterlaser*, Ruhr-Universität Bochum, Doktorarbeit, 2005

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Dr. habil. Wolfgang Stolz für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitgruppe und die interessante Themenstellung. Insbesondere bedanke ich mich für die vielen Diskussionen, die hervorragende Betreuung und das stete Interesse am Gelingen meiner Arbeit.

Prof. Dr. Peter Thomas für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und die ständige Bereichtschaft, meine „große Unkenntnis" in der theoretischen Physik zu bekämpfen.

Kerstin Volz für die unermüdliche Unterstützung und Motivation in den letzten Jahren. Ich bedanke mich besonders für die vielen Stunden gemeinsamer Gespräche und Aktivitäten, welche über die „wissenschaftliche Welt" hinausgingen und auf einer tollen Freundschaft beruhen.

Stefan Reinhard für die gute Zusammenarbeit und ständige Hilfsbereitschaft. Ohne seinen großen Arbeitseinsatz bei der Laser-Prozessierung und -Vermessung würde ein wichtiges Kapitel in meiner Arbeit fehlen.

Torsten Torunski für die hervorragenden Aufnahmen mit dem TEM von (mittlerweile) vielen Proben und für die freundschaftliche Arbeitsgemeinschaft.

Sebastian Borck, Kristian Hantke und Jörg Heber für die gute Zusammenarbeit und die aussagekräftigen optischen Experimenten.

Nils Gerhardt für den ersten Hinweis auf optische Verstärkung. Ich bedanke mich für die langjährige Freundschaft und freue mich über diese Möglichkeit der Zusammenarbeit.

Martin Güngerich, Heiko Grüning und Peter Klar für die optischen Messungen und die interessanten Gespräche über die N-haltigen Materialsysteme.

Oleg Rubel für die Diskussionen über die unterschiedlichsten theoretischen Beschreibungen und den anregenden Meinungsaustausch.

Sangam Chatterjee für die tatkräftige Hilfe und die zahlreichen Tipps bei meinen optischen Experimenten.

Angela Thränhardt, Irina Kuznetsova und Torsten Meier für die ersten theoretischen Berechnungen zu dem neuen Materialsystem. Ein großes Dankeschön an Christoph Schlichenmaier für die Einblicke in die Geheimnisse der Bandstrukturberechnungen.

Leander Tapfer von PASTIS CNRSM in Brindisi für die hilfreichen Diskussionen über XRD Messungen und die schöne Zeit in Lecce.

Dem europäischen Graduiertenkolleg *Electron-Electron Interactions in Solids* für das gute wissenschaftliche Forum und die finanzielle Unterstützung.

Stefan Neumann von der Universität Duisburg für einige XRD-Profile zum entscheidenen Zeitpunkt der Materialentwicklung.

Thomas Ochs für die ausgezeichnete technische Unterstützung, sein Organisationstalent und so manch gestartete Epitaxieschicht in den frühen Morgenstunden.

Michael Lampalzer für die professionelle Hilfe bei jeglichen Rechnerproblemen und die Schokolade-Notverpflegungsrationen in besonders „harten" Zeiten.

Dem gesamten WZMW-Team spreche ich ein ganz dickes Dankeschön aus für die tolle Atmosphäre und die vielen gemeinsamen Stunden an einem „gut gedeckten" Tisch (inklusive der Ehemaligen in alphabetischer Reihenfolge): Celina Diebel, Shinjiro Hara, Rüdiger Kesting, Jörg Koch, David Lackner, Michael Lampalzer, Heidi Metzdorff, Siegfried Nau, Igor Németh, Stefan Oberhoff, Thomas Ochs, Michael Pokoj, Arun Ramakrishnan, Stefan Reinhard, Oleg Rubel, Stephan Schäfer, Wolfgang Stolz, Torsten Torunski, Kerstin Volz und Markus Zschau.

Der Arbeitsgruppe Halbleiterphysik (theoretisch und experimentell) für die nette Atmosphäre und den wissenschaftlichen Austausch.

Heike Niesar, Andrea Adler, Kerstin Volz und Heidi Metzdorff: In beharrlicher Standfestigkeit wurde meine persönliche neue Rechtschreibreform auf den Weg der Allgemeingültigkeit zurückgebracht. Danke für das Korrekturlesen des Manuskriptes!

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter Johanna Kunert, die mir den Weg überhaupt erst ermöglichte und mich die gesamte Zeit über motivierte und unterstützte.

Lebenslauf

06.10.1974	geboren in Friesoythe
1994	Abitur
1994-1995	Auslandsaufenthalt in England Angestellte am *London Bible College*
1995-1996	Studium der Biologie an der Philipps-Universität Marburg
1996-2001	Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
2001	Physik-Diplom, Titel der Arbeit: *Optische Untersuchung zu GaAs-basierenden Mikroresonatoren und oberflächenemittierenden Lasern bei 1.3μm*
2001-2005	Doktorandin am Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg
2002-2005	Kollegiatin des europäischen Graduiertenkolleg, *Electron-Electron Interactions in Solids,* Philipps-Universität Marburg