Epitaxie metastabiler III-NAs/NP Mischkristallsysteme und Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften

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

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Jörg Koch
aus Dautphetal/Buchenau

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg

als Dissertation angenommen am 26.08.2002.

Erstgutachter: Dr. habil. W. Stolz

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Heimbrodt

Tag der mündlichen Prüfung: 27.08.2002.

Wenn gute Reden sie begleiten,
dann fließt die Arbeit munter fort.

"Das Lied von der Glocke"
Friedrich Schiller

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **1**

2 Grundlegende Aspekte **7**
2.1 Klassifizierung der Halbleiter 7
2.2 Kristallstruktur der III/V-Halbleiter 11
2.3 Heterostrukturen 15
2.4 Einfluß epitaktischer Verspannung 19
2.5 Thermodynamik und Metastabilität 27

3 Herstellung und Charakterisierung **31**
3.1 Probenherstellung 32
3.1.1 Das epitaktische Wachstum 32
3.1.2 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) 35
3.2 Strukturelle Charakterisierung 39
3.2.1 Hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD) 41
3.2.2 Elektronen-Mikroskopie 47
3.3 Optische Analyse-Methoden 50
3.3.1 Messung der optischen Absorption 51
3.3.2 Photolumineszenzspektroskopie 54
3.3.3 Photolumineszenzanregungsspektroskopie 57

4 Gruppe(III)-(NAs) Mischkristallsyteme **61**
4.1 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung 61
4.2 Wachstum und Einbauverhalten von Stickstoff 64
4.2.1 Einfluß der Wachstumstemperatur 64
4.2.2 Wachstumsrate 66
4.2.3 Gasphaseneffekte 66
4.3 Strukturelle und optische Eigenschaften 68
4.3.1 Morphologischer Phasenübergang 68
4.3.2 Bowing der Bandlückenenergie 79
4.3.3 Eigenschaften thermisch ausgeheilter Proben 80
4.4 Bauelementanwendungen 90

5 Gruppe(III)-(NP) Mischkristallsysteme **95**
5.1 Einfluß von Stickstoff 96
5.2 Theoretische Betrachtung der Bandstruktur 98
5.3 GaP als Substrat in der MOVPE 107
5.4 Wachstum und Einbauverhalten 113
5.4.1 Einfluß der Wachstumstemperatur 113
5.4.2 Einfluß der Wachstumsrate auf die Stickstoffeinbau-Charakteristik 114
5.4.3 Gasphaseneffekte 116
5.5 Korrelation der Wachstumsbedingungen 121
5.6 Optische Eigenschaften 123
5.7 Ga(NAs) auf GaP 129
5.8 pentanäre Mischkristalle 134

6 Zusammenfassung und Ausblick **143**

A Defekte – Abweichungen vom Idealkristall **147**
A.1 Punkt-Defekte 148
A.2 Versetzungen 149

B Platzwechselvorgänge **151**
B.1 Diffusion und Platzwechsel 151

Eidesstattliche Versicherung **163**

Lebenslauf **165**

Danksagung **167**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Motivation photoelektronischer Systeme nach [1]. 3

2.1 Bandstruktur von GaAs. Die Daten entstammen Pseudopotentialrechnungen [3]. 8
2.2 Bandstruktur von GaP. Die Daten entstammen Pseudopotentialrechnungen [3]; Kreise: winkelaufgelöste Photoemission [4]. 9
2.3 Einheitszelle der III/V-Halbleiter mit Zinkblende-Struktur am Beispiel des GaAs. 12
2.4 a) Diamantstruktur, Zinkblendestruktur; b) Kubisch flächenzentriertes Gitter; c) Reziprokes Gitter des kubisch flächenzentrierten Gitters mit 1. Brillouin Zone und Punkten hoher Symmetrie 13
2.5 Auswahl dreier Gitterebenen und deren Miller Indizes im kubischen Gitter. 14
2.6 Schematische Darstellung eines Quantenfilms. Links: Ortsdarstellung. Rechts: Kristallimpulsdarstellung; eingezeichnet sind die diskreten Subbandniveaus in der xy-Ebene. 16
2.7 Zustandsdichte für "freie" Elektronen in 3D, 2D, 1D und 0D. . . . 17
2.8 Ortsdarstellung der Bandlückenenergien und Banddiskontinuitäten bei Vielfach-Quantenfilmen (MQW). In Typ I Modifikation sind Elektronen sowie Löcher in den Quantenfilmen eingeschlossen. Die Energieniveaus sind durch gestrichelte Linien angedeutet. In Typ IIa Modifikation sind Elektronen und Löcher in unterschiedlichen Schichten eingefangen. Typ IIB stellt einen Spezialfall von Typ IIA dar, der bei Halbleitern mit sehr geringer Bandlücke auftreten kann. 18
2.9 Tetragonale Verzerrung der Einheitszellen bei verspannten Epitaxieschichten (hier am Beispiel kompressiver Verspannung); a_S, a_L: Gitterparameter des Substrats und der heteroepitaktischen Schicht mit unverspannter Einheitszelle, $d_L^{\perp}$, $d_L^{\parallel}$: Gitterparameter der tetragonal verzerrten Einheitszelle der Schicht. 20
2.10 Zusammenhang zwischen Bandlückenenergie und Gitterkonstante für verschiedene kubische III/V-Halbleiter, nach [6], [7], [8] 23

2.11 Änderung der Bandstruktur kubischer Halbleiter aufgrund epitaktischer Verspannung. Links: tensil verspannte Schicht; Rechts: kompressiv verspannter Film. 26
2.12 Freie Energie einer Verbindung mit Mischungslücke als Funktion der Zusammensetzung. 28
2.13 Schematische Darstellung des Phasendiagramms einer metastabilen Verbindung. Die durchgezogene Linie entspricht der binodalen bzw. die gestrichene der spinodalen Kurve. 29

3.1 Die drei epitaktischen Wachstumsmodi. 34
3.2 Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses in der metallorganischen Gasphasenepitaxie. 36
3.3 Funktionsweise eines Bubblers. (schematisch) 38
3.4 Schematische Darstellung einer MOVPE Anlage. 39
3.5 Schematische Darstellung der Braggbedingung durch konstruktive Interferenz eines Bündels paralleler Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls. 42
3.6 Pseudomorphes Wachstum und Relaxation. 43
3.7 Hochauflösende Röntgenbeugungs-Simulation einer hochverspannten Übergitter-Struktur und Übersicht der möglichen Strukturinformation. 45
3.8 Schematischer Aufbau eines Dreikristalldiffraktometers. 46
3.9 Schematischer Aufbau und Strahlengang eines Transmissionselektronenmikroskops im Vergleich zum Lichtmikroskop. 49
3.10 Schematische Darstellung der linearen optischen Prozesse, die bei der Einstrahlung von Licht auf ein Medium aufreten können. . . . 50
3.11 Schematische Darstellung des Absorptionsprozesses für direkte und indirekte Halbleiter. 52
3.12 Schematische Darstellung des Meßaufbaus zur Bestimmung der optischen Transmission. 53
3.13 Schematisches Energie-Diagramm der Photolumineszenz im Einteilchen Bild. 54
3.14 Schematische Darstellung des Photolumineszenzprozesses für direkte und indirekte Halbleiter. 55
3.15 Aufbau des Photolumineszenz Meßplatzes. 56
3.16 Aufbau des PLE Meßplatzes. 57

4.1 Dynamische Simulationen von Röntgenbeugungsprofilen gleicher Gitterfehlanpassung und Schichtdicken, jedoch unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. 63
4.2 Temperaturabhängigkeit des Stichstoffeinbaus in Arrhenius Darstellung für (GaIn)(NAs) Strukturen einer In-Konzentration von ca. 13%. 65

4.3 Stickstoffkonzentration als Funktion der Wachstumsrate. Als Teststrukturen dienen (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW mit unterschiedlichen Indiumkonzentrationen und variierenden V/V-Verhältnissen. . . . 67

4.4 Röntgenbeugungsprofile von (GaIn)(NAs)/GaAs Mehrfach-Quantenfilmen mit einer Periodizität von zwölf vor und nach dem morphologischen Phasenübergang. 69

4.5 TEM Hellfeld Aufnahmen von (GaIn)(NAs) zwölffach Quantenfilmen. Links: strukturell hochwertige Probe unterhalb der kritischen Stickstoffkonzentration; Rechts: strukturell degradierte Probe oberhalb des kritischen Stickstoffgehaltes. 70

4.6 Energiegefilterte TEM Aufnahmen zur Darstellung der In-Verteilung in einem Quantenfilm auf atomarem Maßstab. 71

4.7 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen innerer Grenzflächen von (GaIn)(NAs)/GaAs MQW Strukturen. Gezeigt ist die Abhängigkeit der Grenzflächen Morphologie von der Wachstumsunterbrechungszeit - variiert zwischen 0sec und 360sec. 73

4.8 Hellfeld TEM Aufnahme eines 5-fach (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW. Während des Wachstums wurden jeweils auf den quaternären Quantenfilmen Wachstumsunterbrechungen mit der Dauer von 120sec durchgeführt. 74

4.9 Hochauflösende TEM Aufnahme eines Quantenfilms mit Morphologieänderungen eines 5-fach (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW. Während des Wachstums wurden jeweils auf den quaternären Quantenfilmen Wachstumsunterbrechungen mit der Dauer von 120sec durchgeführt. 75

4.10 Hochauflösende TEM Aufnahme des 1. Quantenfilms eines 5-fach (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW. Während des Wachstums wurden jeweils auf den quaternären Quantenfilmen Wachstumsunterbrechungen mit der Dauer von 120sec durchgeführt. 76

4.11 Raumtemperatur PL-Untersuchungen an (GaIn)(NAs)-MQW Strukturen. Links: Halbwertsbreite als Funktion der Wachstumsunterbrechungszeit; Rechts:Integrierte Photolumineszenz-Intensität in Abhängigkeit der Wachstumsunterbrechungszeit. 77

4.12 Einbaufenster quaternärer (GaIn)(NAs) Mischkristalle. 78

4.13 Bowing der Bandlückenenergie als Funktion der Stickstoffkonzentration für (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW mit unterschiedlichen Indium Konzentrationen. Unberücksichtigt ist hier die Korrektur der Bandlückenergie aufgrund der Verspannung. 80

4.14 Photolumineszenz Spektren von wie gewachsenen und ausgeheilten (GaIn)As/GaAs-MQW. 81

4.15 Photolumineszenz Spektren von wie gewachsenen und ausgeheilten Ga(NAs)/GaAs-MWQ, sowie Ga(NAs)-Bulk. Zum thermischen Ausheilen wurden die Proben zwei Stunden bei 625°C unter TBAs Stabilisierung ausgeheizt. 82
4.16 Photolumineszenzspektren wie gewachsener und thermisch ausgeheilter (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW und (GaIn)(NAs)-Bulk Strukturen. Die Ausheizbedingungen waren zwei Stunden unter TBAs Stabilisierung. 83
4.17 Röntgenbeugungsprofile und Simulation eines wie gewachsenen und ausgeheizten (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW. 84
4.18 Hochauflösende TEM Aufnahmen von (GaIn)(NAs) Quantenfilmen. Links: wie gewachsen; Rechts: zwei Stunden unter TBAs-Stabilisierung bei 625°C ausgeheitzt. 85
4.19 Blauverschiebung der Bandlücke nach thermischem Ausheilen als Funktion der Ausheiztemperatur für verschiedene Kompositionen von (GaIn)(NAs)-Heterostrukturen. 86
4.20 Blauverschiebung der Bandlücke nach thermischem Ausheilen als Funktion der Ausheiztemperatur. Als Parameter dienen unterschiedliche TBAs-Stabilisierungs Bedingungen und die Dauer des Ausheil-Prozesses. 88
4.21 Schematische Darstellung des Platzwechsels von Arsen und Stickstoff zur Erklärung der Blauverschiebung von (GaIn)(NAs) Kristallen durch thermisches Ausheilen. 89
4.22 Photoreflexions Spektren an $(Ga_{0.7}In_{0.3})(N_{0.01}As_{0.99})$/GaAs-MQW für variierende Ausheiztemperaturen. Aufgenommen bei 80K. . . 91
4.23 Dämpfung der Lichtintensität in Glasfasern als Funktion der verwendeten Lichtwellenlänge und die für die Telekommunikation wichtigen Wellenlängenfenster. 92

5.1 Schematische Darstellung der durch Stickstoff hervorgerufenen Modifikationen der Bandstrukturen von GaAs [77] und GaP. 97
5.2 Energetische Lage des Stickstoffniveaus im Verbindungshalbleiter Ga(AsP) nach [88]. 99
5.3 Schematische Darstellung der möglichen Leitungsband-Modifikationen, um den dargestellten Verlauf des Leitungsbandes zu erzielen. 100
5.4 Verschiebung der Γ- und X-Niveaus eines auf GaP verspannten $(Ga_{1-x}In_x)P$ Mischkristalls und dessen entsprechende zusammensetzungsabhängige Gitterfehlanpassung. Mit "Crossing(Γ-X)" wird der Punkt der energetisch gleichen Lage von Γ- und X-Minima bezeichnet. Unter Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] versteht man den energetischen Abstand des Stickstoff-Niveaus vom oben erwähnten Minimum. 104

5.5 Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] in Abhängigkeit der Gitterfehlanpassung für (GaIn)(PAs). 106
5.6 Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] in Abhängigkeit der Gitterfehlanpassung für (GaIn)(NPAs). 107
5.7 SIMS Untersuchung auf Kohelnstoff Verunreinigungen einer GaP-Bulk Schicht mit unterschiedlichen Vorbehandlungstemperaturen. 109
5.8 Röntgenbeugungsprofile von GaP, GaP-Bulk und Ga(NP)-Bulkschichten. 110
5.9 Arrheniusauftragung des Stickstoffeinbaus als Funktion der Abscheidetemperatur von Ga(NAs) und Ga(NP) im Vergleich zu Literaturwerten (Bi und Tu [143]; Miyoshi [144]) 114
5.10 Stickstoffeinbau als Funktion der Wachstumsrate für Ga(NAs) und Ga(NP) Vielfachquantenfilmstrukturen. 115
5.11 Stickstoffeinbau als Funktion des Gruppe-V Gasphasenverhälnisses V/V für Ga(NP)/GaP Vielfachquantenfilmstrukturen. 116
5.12 Stickstoffeinbau als Funktion des Gruppe-V Gasphasenverhälnisses V/V für (GaIn)(NP)/GaP Vielfachquantenfilmstrukturen. 117
5.13 Röntgenbeugungsprofile quaternärer (GaIn)(NP)/Ga(NP)-MQWs mit steigender Stickstoffkonzentration. 118
5.14 Röntgenbeugungsprofile verschiedener (GaIn)P/GaP-MQWs in Abhängigkeit des V/III-Verhältnisses. 120
5.15 Einfluß des effektiven V/III-Verhaltnisses auf die strukturelle Qualität von (GaIn)P/GaP-MQWs. 122
5.16 Photolumineszenzmessungen an Ga(NP)/GaP Vielfachquantenfilmen – durchgeführt bei tiefen Temperaturen – für steigende Stickstoffkonzentrationen. 124
5.17 Abhängigkeit der Photolumineszenzemission bei tiefen Temperaturen von der Stickstoffkonzentration. *Bowing* der Emissionsenergie. Die Literaturdaten wurden aus [97] entnommen. 125
5.18 Tieftemperatur Photolumineszenzuntersuchungen an Ga(NP)/GaP-MQWs mit variierendem TBP/III-Verhältnis. 126
5.19 Photolumineszenzmessungen an Ga(NP)/GaP Vielfachquantenfilmen – durchgeführt bei tiefen Temperaturen; variiert wird die Wachstumsrate. 127
5.20 Vergleich von Tieftemperatur Photolumineszenz-Spektren unterschiedlicher GaP basierender Verbindungen, (GaIn)(NP), Ga(NP), (GaIn)P anhand von Vielfachquantenfilmen. 128
5.21 Röntgenbeugungsprofile einer gitterangepaßten Ga(NAs)/GaP sowie einer Stickstoff dotierten GaAs:N Volumenkristallschicht basierend auf GaP. 130
5.22 Tieftemperatur Photolumineszenz Messungen einer GaAs:N/GaP Volumenkristall Schicht. Zusätzlich zur wie gewachsenen wurden ausgeheizte Proben untersucht. 131

5.23 Tieftemperatur Photolumineszenz Messungen einer Ga(NAs)/GaP Volumenkristall Schicht. Zusätzlich zur wie gewachsenen wurden ausgeheizte Proben untersucht. 133
5.24 Röntgenbeugungsprofile von (GaIn)(NPAs)/Ga(NP) dreifach Quantenfilmen. Variiert wurde das Stickstoffgasphasenangebot zur Erhöhung der Stickstoffkonzentration. 135
5.25 TEM Aufnahmen an (GaIn)(NPAs)/Ga(NP) dreifach Quantenfilmen. 136
5.26 Tieftemperatur PL-Messungen an (GaIn)(NPAs)/Ga(NP)-MQW. 137
5.27 Tieftemperatur PLE-Untersuchungen an (GaIn)(NPAs)/Ga(NP)-MQW. 138
5.28 Absorptionsvermögen einer (GaIn)(NPAs)/Ga(NP)-Heterostruktur. 139
5.29 Verschiedene Modelle des Bandstrukturverlaufs von pentanären (GaIn)(NPAs) Heterostrukturen. (A): direkter Halbleiter mit Störstellenübergängen; (B): indirekter Halbleiter mit geringem Abstand von Γ- und X-Niveau. 140

A.1 Punktdefekte in binären Ionenkristallen: (a) *Frenkel-Defekt*: Leerstellen im Kationengitter und Kationen auf Zwischengitterplätzen; (b) *Anti-Frenkel-Defekt:* Leerstellen im Anionengitter und Anionen auf Zwischengitterplätzen; (c) *Schottky-Defekt:* Leerstellen im Kationen- und im Anionengitter; (d) *Anti-Schottky-Defekt:* Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen; (e) *Anti-Lagen-Defekt, Anti-Phasen-Defekt:* Platztausch zwischen Kationen und Anionen; (f) *Anti-Struktur-Defekt:* Stöchiometrieverändernder gegenseitiger Ersatz von Ionen. 148

B.1 Schematische Darstellung der wichtigsten Platzwechselmechanismen: (a) direkter Austausch, (b) Leerstellendiffusion, (c) Ringdiffusion, (d) Zwischengitterdiffusion, (e) Zwischengitterdiffusion im binären Einlagerungsmischkristall 152

Tabellenverzeichnis

2.1 Elastische Konstanten einiger III/V-Halbleiter und von Ge, Si [in $10^{10}Pa$]. 21
2.2 Elastizitätsterme nach biaxialen Dehnungsmodell für den Fall isotroper Materialien (C=0) und für die drei symmetrischen Orientierungen des Epitaxiefilms. Mit ν bezeichnet man das *Poisson-Verhältnis*, welches in der Literatur weit verbreitet ist. 22

3.1 Braggwinkel und Gitterkonstanten der benutzten Substratkristalle für (400)-Reflex. 44

5.1 Hydrostatische Deformationspotentiale am X- und Γ-Punkt einiger III/V-Halbleiter sowie deren Gitterkonstanten. 102
5.2 Energetische Lage des Stickstoff-Niveaus für verschiedene binäre Halbleiter. 105
5.3 Typische Kenngrößen der verwendeten Substrate GaAs, GaP. . . . 108

Kapitel 1

Einführung

Der technologische Fortschritt der letzten Dekaden ist eng mit der Entwicklung leistungsfähiger und hocheffizienter Halbleiterbauelemente verknüpft. In der Bewegung hin zum "globalen Dorf" zählen moderne Kommunikationsmethoden wie *Internet, email* [1], mobile Kommunikation... zu den entscheidenden Faktoren. Gerade die rasante Entwicklung im Bereich der drahtlosen Kommunikation und die Informationsbeschaffung via *Internet* betreffen die ganze Gesellschaft in hohem Maße. Die fortschreitende Globalisierung und Vernetzung rückt natürlich diese Technologien in den Blickpunkt der industriellen Kommerzialisierung, was ein gesteigertes Engagement der Industrie in diesem Marktsegment nach sich zieht und auch Forschungsinstitute und Universitäten in ihren Aktivitäten stimuliert.

Von entscheidender Bedeutung für die Weiterentwicklung dieser Technologien war und ist das Forschungsgebiet der Halbleiterphysik, deren grundlegendes Verständnis unabdingbar ist für die Synthese leistungsfähigerer Halbleiterbauelemente der nächsten Generation. Der prominenteste Vertreter aus der Materialklasse der Halbleiter ist ohne Zweifel das Silizium, welches die Basis für elektronische Bauelemente wie Speicherchips und Prozessoren bildet, und dessen Weiterentwicklung eng mit der Leistungssteigerung von Computern verknüpft ist. In der vorliegenden Arbeit liegt jedoch das Augenmerk auf einer anderen Klasse von Halbleitern, nämlich auf Verbindungen der 3. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, den sogenannten *III/V-Halbleitern*. Diese sind aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften extrem interessant für optoelektronische Anwendungen, da sie im Gegensatz zu Silizium eine *direkte Bandlücke* aufweisen, d.h. das Minimum bzw. Maximum des Leitungsbandes respektive Valenzbandes liegen im Kristallimpulsraum an der gleichen Stelle. So findet man III/V basierende Bauelemente unter anderem in CD-Spielern, CD-ROM oder DVD Laufwerken sowie in Form von Leuchtdioden (*LED, light emitting diode*), in Displays und als Cockpitbeleuchtung in Fahrzeugen.

[1] Zur besseren Lesbarkeit werden im Folgenden alle erstmalig erwähnten Fachausdrücke sowie englischsprachige Formulierungen *kursiv* gesetzt.

Durch geschickte Kombination von Atomen der 3. und 5. Hauptgruppe ist es nun möglich, komplexe Heterostrukturen herzustellen und spezifische Anforderungen an diese Halbleiter maßgeschneidert heraus zu präparieren, was unter dem Begriff *bandgap engineering* zusammengefaßt wird. Die vorliegende Arbeit handelt von einer neuen Klasse dieser III/V-Halbleiter, sogenannter *metastabiler Systeme*. Metastabil daher, da diese Strukturen unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nicht stabil sind und Phasenseparation in die stabileren Phasen eintritt. Als Modellsysteme dienen der Untersuchung III(NV)-Verbindungen, d.h. das Gruppe-III Untergitter setzt sich aus Atomen wie (Aluminium), Gallium und Indium zusammen und auf Seiten der Gruppe-V Elemente werden neben Stickstoff Phosphor und Arsen zum Kristallaufbau eingesetzt. Bei diesen Strukturen wird die Metastabiliät durch den Einfluß von Stickstoff hervorgerufen, der weitreichende Effekte auf struktureller und elektronischer Seite induziert.

Die vorliegenden Untersuchungen schließen in erster Line das epitaktische Wachstum dieser neuartigen Materialsysteme und die strukturelle sowie optische Charakterisierung derartiger Strukturen ein, die von großem Interesse auf Seiten der Grundlagenforschung und der Anwendung sind. So wird derzeit (GaIn)(NAs), welches eines der untersuchten Materialsysteme ist, als sehr vielversprechend für die Realisation langwelliger, oberflächenemittierender Laser diskutiert.

Neben der Untersuchung stickstoffhaltiger GaAs basierender Heterostruktrukturen, lag ein weiterer Schwerpunkt in der Abscheidung metastabiler Systeme auf GaP, um die weitreichenden Auswirkungen von Stickstoff im Vergleich studieren zu können. Einher mit diesen Untersuchungen geht die Motivation für die Integration optoelektronischer Bauelemente auf Silizium[2], deren Realisisierung das weite Feld der photoelektronisch integrierten Systeme eröffnen würde. Eine Gegenüberstellung der Eigenschaften von Elektronen und Photonen zeigt Abb. 1.1 und motiviert die Realsierung photoelektronischer Systeme. Diese würden die Vorteile beider Materialien verbinden und einen Quantensprung für die Informationstechnologie bedeuten. Die Experimente zu GaP basierenden Strukturen dienen der Erarbeitung des Potentials derartiger Strukturen für die Integration direkter Halbleiter auf indirekten Halbleitern wie Si und GaP.

Zunächst werden einige grundlegende Aspekte der Halbleiterphysik angesprochen, die für das Verständis der Arbeit unabdingbar sind. Dies sind die Einteilung der Strukturen in direkte und indirekte Halbleiter und die Eigenschaften von Heterostrukturen, welche die Grundlage moderner Bauelemente bilden. Ferner ist der Einfluß der epitaktischen Verspannung von großer Bedeutung in der Diskussion GaP basierter Systeme, so daß diesem Sachverhalt in detaillierter Weise genüge getan wird. Das Ziel der Promotion war die Erarbeitung

[2]Die Gitterkonstanten von Si und GaP sind nicht sehr unterschiedlich, so daß GaP basierende Systeme auch auf Si realsiert werden können.

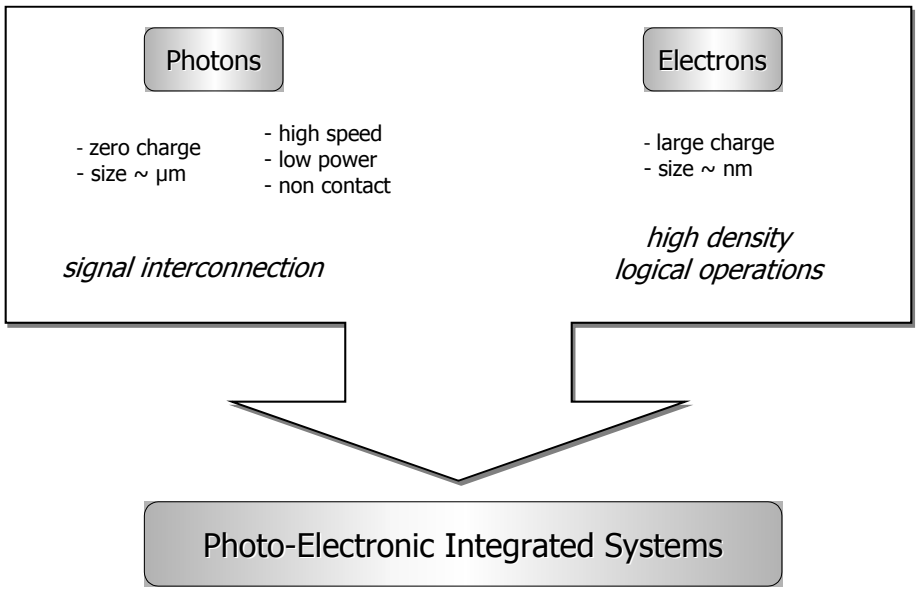

Abbildung 1.1: Motivation photoelektronischer Systeme nach [1].

der grundlegenden Eigenschaften metastabiler Materialsysteme. Diese neuartige Klasse halbleitender Kristalle gründet sich auf deren thermodynamischen Eigenschaften, welche im letzten Kapitel des Grundlagenteils zusammengestellt sind. Da das Experiment die Basis der hier vorgestellten Ergebnisse bildet, schließt sich eine Einführung in die wichtigsten eingesetzten Untersuchungsverfahren an. Zunächst basieren jedoch alle weiterführenden Untersuchungen auf der Existenz von Proben dieser neuartigen Materialsysteme. Die Herstellung bzw. das epitaktische Wachstum und dessen Verständis bildet folglich den Schwerpunkt der Arbeit und den Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen, welches die ausführliche Darstellung des Epitaxieprozesses und der Abscheideapparatur nach sich zieht. Die Entwicklung neuartiger Materialsysteme muß immer im Wechselspiel mit struktureller und optischer Charakterisierung erfolgen. Als strukturelle Untersuchungsmethode wurde in erster Linie die hochauflösende Röntgenbeugung verwendet, deren detaillierter Beschreibung eine Einführung in die Elektronenmikroskopie, genauer die Transmissionselektronenmikroskopie, folgt. Auf Seiten der optischen Charakterisierungverfahren dienten Absorptionsmessungen, Photolumineszenzspektroskopie und Photolumineszenzanregungsspektroskopie der Ergründung der optischen Eigenschaften.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in zwei Kapiteln dargestellt, wobei

die Trennung nach dem verwendeten Substratmaterial erfolgt. Im ersten Teil wird ein Überblick des Materialsystems (GaIn)(NAs) gegeben, dessen eingehende Untersuchung schon seit einigen Jahren Schwerpunkt der Arbeitsgruppe bildet. Im Mittelpunkt stehen zwei Aspekte dieses metastabilen Materialsystems. Zum einen werden strukturell bedingte Effekte diskutiert, die mit steigender Stickstoffkonzentration korreliert sind und zu völlig neuartigen und bisher unverstandenen Änderungen der Morphologie, sowohl der Oberfläche, als auch bei Übergitterstrukturen der Grenzflächen führen. Zum anderen wird ein Effekt vorgestellt und diskutiert, der in der Literatur als *Annealing-Effekt* beschrieben wird, also mit dem Ausheizen dieser Strukturen verknüpft ist. Neben der eingehenden und systematischen Untersuchung dieses Effektes wird auch ein Modell, welches durch theoretische Rechnungen gestützt wird, präsentiert, das die mit dem Ausheiz-Effekt korrelierten, geänderten Eigenschaften geschlossen zu beschreiben vermag.

Im zweiten Teil werden GaP basierende Strukturen vorgestellt und stickstoffinduzierte Effekte im Vergleich zum ersten Kapitel eingehend diskutiert. Neben dieser Diskussion, die den Vergleich der stickstoffhaltigen Materialsysteme beinhaltet, gilt das Interesse der möglichen Realisation eines direkten Halbleitermaterials auf GaP. Dies schließt sowohl eine theoretische Machbarkeitsstudie ein, als auch erste Wachstumsexperimente, die das Potential derartiger Strukturen aufzeigen sollen. Die Untersuchungen führen im letzten Abschnitt dieser Arbeit auf ein neuartiges System pentanärer, hochverspannter Heterostrukturen. Erste optische Messungen belegen das vielversprechende Potential in der Entwicklung hin zur Integration optoelektronischer Systeme auf Silizium.

Die vorliegende Arbeit entstand am wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften und am Fachbereich Physik der Philipps Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. habil. W. Stolz und wurde vom Graduiertenkolleg Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter in vielfältiger Weise unterstützt. Vielfältige Zusammenarbeiten haben zum Erfolg der Arbeit beigetragen und sind Teil der eingehenden Forschungtätigikeit auf dem Gebiet dieser neuartigen Materialsysteme. Universitätsintern sind die Arbeitsgruppen der Professoren Heimbrodt, Hofmann und Weiser zu nennen, welche unter Verwendung von komplexen Spektroskopiemethoden die Bandstruktur der Systeme eingehend untersuchen. Die Charakterisierung einer vielzahl struktureller Eigenschaften wird in Kooperation mit Dr. Leander Tapfer vom ENEA Brindisi durchgeführt, gerade wenn es um die Simulation hochauflösender Röntgenbeugungsprofile geht.

Aufgrund der hohen Anwendungsrelevanz des Materialsystems (GaIn)(NAs) wurden Teile der Arbeit finanziell durch die Infineon AG in München unterstützt und auf dem Gebiet der Halbleiterlaser eng zusammengearbeitet. Ferner bedingt die Metastabilität der Systeme niedrige Abscheidetemperaturen während des Epitaxieprozesses, welches den Einsatz hocheffizienter Ausgangssubstanzen notwendig macht. Die Untersuchungen des Einsatzes dieser Quellen wurde von

der Firma Mochem[3] GmbH aus Marburg gefördert.

[3]Im Oktober 2002 wurde die Mochem GmbH von Akzo Nobel HPMO (*high purity metalorganics*) akquiriert.

Kapitel 2

Grundlegende Aspekte der Halbleiterphysik

Für das Verständnis einiger Aspekte der vorliegenden Arbeit ist die Diskussion einiger grundlegender Eigenschaften von Halbleitern notwendig. Zunächst werden die verschiedenen Klassen von Halbleitern angesprochen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Dies wird vornehmlich die Diskussion des Übergangs zwischen direktem und indirektem Halbleiter betreffen, aber auch eine Einführung in die Thematik der metastabilen Halbleiterstrukturen einschließen.

Desweiteren werden einige Aspekte der Kristallstrukturbildung angesprochen. Da es sich bei einem Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen um *Heterostrukturen* handelt, wird diesem Sachverhalt ein eigenes Kapitel gewidmet, gerade auch weil Heterostrukturen[1] von großer fundamentaler und technologischer Bedeutung sind. In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt in der Untersuchung von extrem hochverspannten, metastabilen Heterostrukturen, welche völlig neuartige Eigenschaften zeigen. Augrund der hohen Gitterfehlanpassung ist der Einfluß der Verspannung auf die elektronische Struktur, die durch den pseudomorphen Epitaxieprozess hervorgerufen wird, von größter Bedeutung und somit ein entscheidender Faktor für das Struktur-Design.

2.1 Klassifizierung der Halbleiter

In einen Halbleiterkristall unterscheiden sich die elektronischen Eigenschaften erheblich von denen der einzelnen Atome, aus denen der Festkörper[2] sich auf-

[1] Der Nobelpreis für Physik im Jahre 2000 an Alferov und Krömer würdigte unter anderem deren Pionier-Arbeiten auf dem Gebiet der Halbleiterheterostrukturen.

[2] Im allgemeinen werden Festkörper nach ihrer Leitfähigkeit klassifiziert. Der spezifische Widerstand für Halbleiter überstreicht den Bereich zwischen 10^{-2} und 10^{9} Ωcm. Damit nehmen sie eine Mittelstellung zwischen Leitern (z.B. Metallen) und Isolatoren ein. Ferner weist die Leitfähigkeit eine charakteristische Temperaturabhängigkeit auf, die sie entscheidend von leiten-

baut. Die regelmäßige Anordnung von Atomen im Kristallverband führt zur Ausbildung eines periodischen Potentials. Die Beschreibung eines Elektrons in einem periodischen Potential $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + n\vec{R})$ ($\vec{R}$ ist ein Gittervektor) liefert einen Zusammenhang zwischen der Energie E des Elektrons und seinem Kristallimpuls $\vec{k}$ [2]. Eine bildliche Darstellung der $E(\vec{k})$ Relation für verschiedene Ausbreitungsrichtungen (Kristallimpulse) findet sich in Abb. 2.1 für den wohl bekanntesten III/V-Halbleiter GaAs. Eine solche schematische Darstellung bezeichnet man als Bandstruktur.

Im Grundzustand des Halbleiterkristalls nehmen die Elektronen die Zustände vom tiefsten Band ausgehend bis zu einem letzten vollbesetzten Band ein. Diese

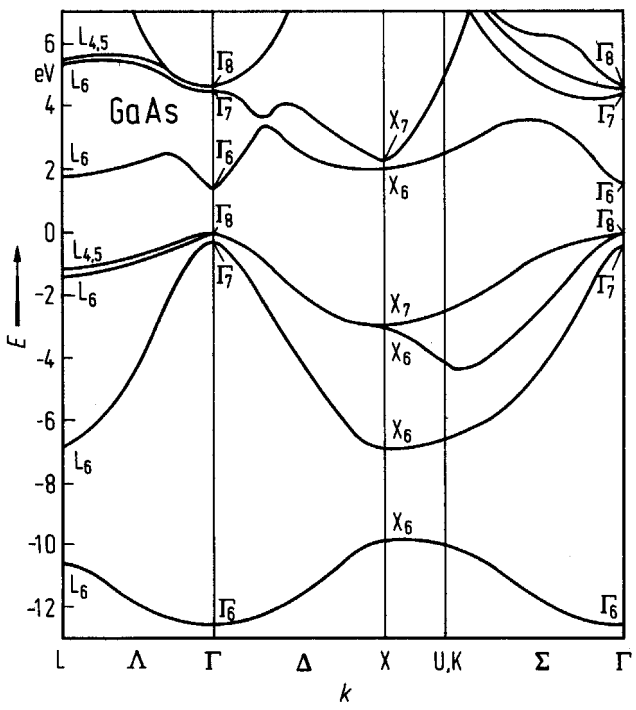

Abbildung 2.1: Bandstruktur von GaAs. Die Daten entstammen Pseudopotentialrechnungen [3].

Bänder bezeichnet man als *Valenzbänder*. Die darüberliegenden Bänder sind im Grundzustand unbesetzt und werden als *Leitungsbänder* bezeichnet. Zwischen

den Festkörpern abgrenzt. Halbleiter verhalten sich am Temperatur-Nullpunkt wie Isolatoren, mit steigender Temperatur nimmt ihre Leitfähigkeit zu, im Gegensatz zu Metallen, die das umgekehrte Verhalten zeigen. Um diese Eigenschaften von Halbleitern zu verstehen, führt man zur Beschreibung sogenannte *Bänder* ein, in denen sich erlaubte oder verbotene Zustände für Ladungsträger befinden.

dem höchsten vollbesetzten Valenzband und dem tiefsten unbesetzten Leitungsband liegt eine "verbotene Zone", in der keine erlaubten Zustände liegen. Diesen energetisch verbotenen Bereich bezeichnet man als Energielücke, Bandlücke oder *bandgap (energy)* E_G. Sie ist ein wichtiges Charakteristikum für die verschiedenen Halbleiter. Optische Übergänge bei der Absorption oder Emission erfolgen vorzugsweise – wegen des sehr geringen Impulses von Lichtquanten – nahezu ohne Änderung des Kristallimpulses $\vec{k}$; man bezeichnet sie als *direkte Übergänge*. Diese sind aufgrund des verschwindenden Photonenimpulses senkrechte Übergänge im $E(\vec{k})$ Diagramm. Nur wenn gleichzeitig *Phononen*, (geringe Energie; großer Impuls) erzeugt oder absorbiert werden, sind auch Übergänge zwischen unter-

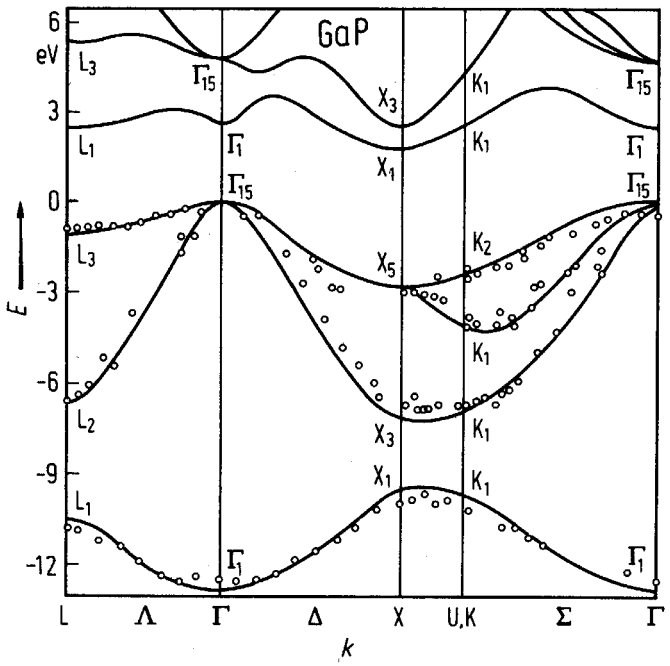

Abbildung 2.2: Bandstruktur von GaP. Die Daten entstammen Pseudopotentialrechnungen [3]; Kreise: winkelaufgelöste Photoemission [4].

schiedlichen $\vec{k}$-Werten möglich – *indirekte Übergänge*.

Wegen der notwendigen Mitwirkung eines Phonons ist die Überganswahrscheinlichkeit für die indirekten Übergänge wesentlich geringer. Substanzen, bei denen wie beim GaAs die Extremwerte beim gleichen $\vec{k}$-Wert liegen, bei denen also die *Grundgitterabsorption* mit direkten Übergängen einsetzt, haben einen *direkten Bandabstand*, und man bezeichnet sie auch als *direkte Halbleiter* – in Abb. 2.1 ist die Bandstruktur von GaAs gezeigt. Die anderen, wie z. B. GaP haben einen *indirekten Bandabstand* und werden indirekte Halbleiter genannt (Abb. 2.2).

Die in Abb. 2.1 und Abb. 2.2 gezeigten Bandstrukturen weisen Punkte hoher Symmetrie auf, so bezeichnet man auch nach der Gruppentheorie (siehe hierzu [5]) den Punkt bei $\vec{k} = 0$ als Γ-Punkt. Für GaAs erkennt man eindeutig, daß das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes am Γ-Punkt liegen, wo hingegen bei GaP die minimale Energielücke für Übergänge vom X-Punkt des Leitungsbandes zum Γ-Punkt des Valenzbandes auftritt.

Werden nun Elektronen über die Energielücke ins Leitungsband angeregt, verbleiben im Valenzband unbesetzte Zustände. Diese werden aber nicht durch die verbleibenden Elektronen im Valenzband beschrieben, sondern es hat sich als sinnvoll und geschickt erwiesen, nur die freien Zustände zu betrachten – Defektelektronen, Lochzustände. Die folgenden Überlegungen gelten somit für Elektronen und Löcher, also für alle Ladungsträger im System[3].

Im Kristall werden Elektronen durch Bloch-Wellen beschrieben, die räumlich modulierte, unendlich ausgedehnte Wellen darstellen. Die Geschwindigkeit $\vec{v}$ eines Kristallelektrons kann man in semiklassischer Darstellung als Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes aus Blochwellen beschreiben:

$$\vec{v} = \nabla_k \omega(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\vec{k}) \,. \tag{2.1}$$

Für $E(\vec{k})$ ist die Energie-Wellenvektorabhängigkeit des jeweils betrachteten Bandes einzusetzen. Für die zeitliche Ableitung der Gruppengeschwindigkeitskomponente des Kristallelektrons ergibt sich nun:

$$\dot{v}_i = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} (\nabla_k E)_i = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \dot{k}_j \,, \tag{2.2}$$

$$\dot{v}_i = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} (-eF_j) \,. \tag{2.3}$$

Diese Bewegungsgleichung ist völlig analog der klassischen Bewegungsgleichung $\dot{v} = m^{-1}(-eF)$ einer punktförmigen Ladung $(-e)$ im elektrischen Feld F, man hat nur formal die skalare Masse durch eine tensorielle sogenannte *effektive Masse* m_{eff} zu ersetzen. Somit findet man für die effektive Masse folgenden Ausdruck:

$$m_{eff\ ij} = \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right)^{-1} \,. \tag{2.4}$$

In der Nähe der Maxima und Minima lassen sich zur Vereinfachung die Bänder durch Parabeln beschreiben, wodurch die $E(\vec{k})$-Abhängigkeit folgende Form annimmt:

$$E(k) = E_0 \pm \frac{\hbar^2}{2m_{eff}} \left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right) \quad . \tag{2.5}$$

[3]Im folgenden werden alle Betrachtungen für Elektronen durchgeführt. Für Löcher gelten die analogen Aussagen.

In der Umgebung solcher kritischer Punkte ist die sog. *effektive Massenäherung* besonders günstig, da hier m_{eff} eine Konstante darstellt.

Eine unterschiedliche Krümmung der Bänder entspricht einer unterschiedlichen effektiven Masse. An der Bandkante findet man im Valenzband (Abb. 2.1, - Abb. 2.2) mehrere energetisch dicht liegende Lochbänder, von denen zwei energetisch entartet sind. Man spricht aufgrund der unterschiedlichen Krümmung dieser Bänder vom Leichtloch- *(lh, light hole)* und Schwerlochband *(hh, heavy hole)*, energetisch tiefer liegt das Spin-Bahn abgespaltene Band *(so, spin orbit).*

2.2 Kristallstruktur der III/V-Halbleiter

Der Großteil[4] der III/V-Verbindungshalbleiter – z.B. GaAs – nimmt bei Normaldruck die kristalline Modifikation der Zinkblende-Struktur an, sie ermöglicht die dreidimensionale kovalente Bindung, bei der jedes Atom von vier nächsten Nachbarn in tetraedischer Konfiguration umgeben ist. Diese ist identisch zur Diamantstruktur – die Einheitszelle wird jedoch mit unterschiedlichen Atomen besetzt. Die Atome der Gruppe-III-Elemente (Al, Ga, In) und der Gruppe-V-Elemente (N, P, As) besetzen jeweils die Gitterplätze eines kubisch flächenzentrierten *(fcc, face centered cubic) Bravais-Gitters*, wobei die beiden Untergitter in [111]-Richtung um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind (Abb.2.3). Es kann also mit einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit zweizähliger Basis beschrieben werden.

Um einen tieferen Einblick in die Kristallstruktur der III/V-Halbleiter zu bekommen, und um die Vielzahl obiger Fachausdrücke mit "Leben" zu füllen, seien zunächst einige Grundlagen der Kristallstrukturen angesprochen. Kristalle lassen sich durch die periodische Aneinanderreihung einer *Elementarzelle*[5] (oder *Einheitszelle*) beschreiben, die durch die drei Vektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ aufgespannt wird, welche die Basisvektoren der Elementarzelle bilden. Einen bildlichen Eindruck vermittelt Abb. 2.4. Die Wahl der Einheitszellen ist beliebig. Üblicherweise wählt man jedoch Einheitszellen, die größer sind als die primitiven Einheitszellen und die geeignete Symmetrie besitzen – Beispiel sei das fcc-Gitter, welches durch eine kubische Einheitszelle beschrieben wird, die den Faktor vier größer ist als die primitiven Einheitszellen. Die Größe der Einheitszelle ist durch das Volumen

[4]Ausnahmen bilden die Klasse der Nitride (AlN, GaN, InN), die thermodynamisch stabil in der hexagonalen Phase vorliegen und in der Wurtzit-Struktur kristallisieren. ((Al-Ga)In)N Verbindungen finden großes Interesse wegen ihrer optoelektronischen Eigenschaften und haben eine breite Anwendung. Durch geschickte Veränderung der Zusammensetzung läßt sich die Emissionswellenlänge derartiger Heterostrukturen zwischen dem ultravioletten und grünen Spektralbereich variieren.

[5]Durch diese Konstruktion läßt sich der gesamte Raum füllen. Werden die Elementarzellen so gewählt, daß keine Überlappung der Elementarzellen auftritt und daß die Elementarzelle **genau** einen Gitterpunkt enthält, spricht man von den *primitiven Einheitszellen.*

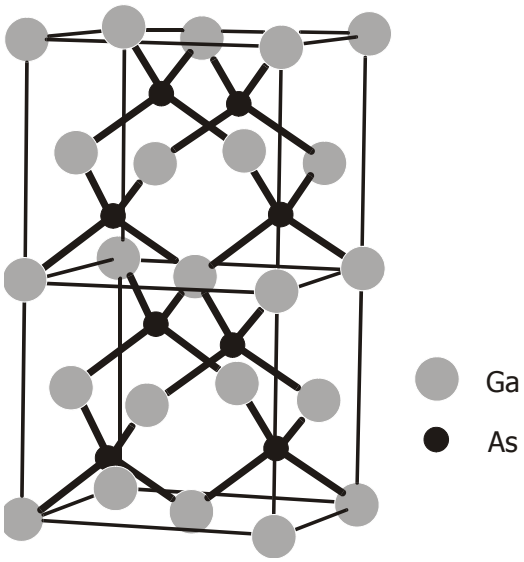

Abbildung 2.3: Einheitszelle der III/V-Halbleiter mit Zinkblende-Struktur am Beispiel des GaAs.

des Parallelepipeds gegeben, das durch die Basisvektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ aufgespannt wird. Die Zahlen, die die Größe der Einheitszelle beschreiben, bezeichnet man als *Gitterkonstanten* (im Falle des kubischen Gitters handelt es sich aufgrund der Symmetrie nur um eine Gitterkonstante; Abb. 2.4).

Der reale Kristall kann nun durch das zugrundeliegende Bravais-Gitter zusammen mit der Anordnung der Konstituenten (Atome, Moleküle, Ionen...) in der primitiven Einheitszelle beschrieben werden. Um den Unterschied zwischen dem abstrakten Punktmuster des Bravais-Gitters und dem physikalischen Kristall, der das Gitter verkörpert, zu betonen, führt man den Begriff *Kristall-Struktur* ein. Eine Kristallstruktur besteht aus identischen Kopien der gleichen physikalischen Einheit, genannt *Basis*[6], die auf jedem Punkt des Bravais-Gitters liegt. Man kann in diesem Sinne auch ein Bravais-Gitter als Gitter mit Basis beschreiben, indem man eine nicht-primitive Einheitszelle benutzt.

Aus der Periodizität des Kristallgitters ergeben sich einige Schlußfolgerungen. Für beliebige Eigenschaften p eines Kristalls lautet die Periodizitätsbedingung:

$$p(\vec{r} + \vec{R}) = p(\vec{r}). \tag{2.6}$$

$\vec{R}$ ist dabei ein Gittervektor, der durch Linearkombination der Basisvektoren

[6]Synonym verwendet man oft den Begriff "Gitter mit Basis", der aber auch für den allgemeineren Fall einer Basiseinheit steht, die nicht aus einem physikalischem Objekt zusammengestzt ist.

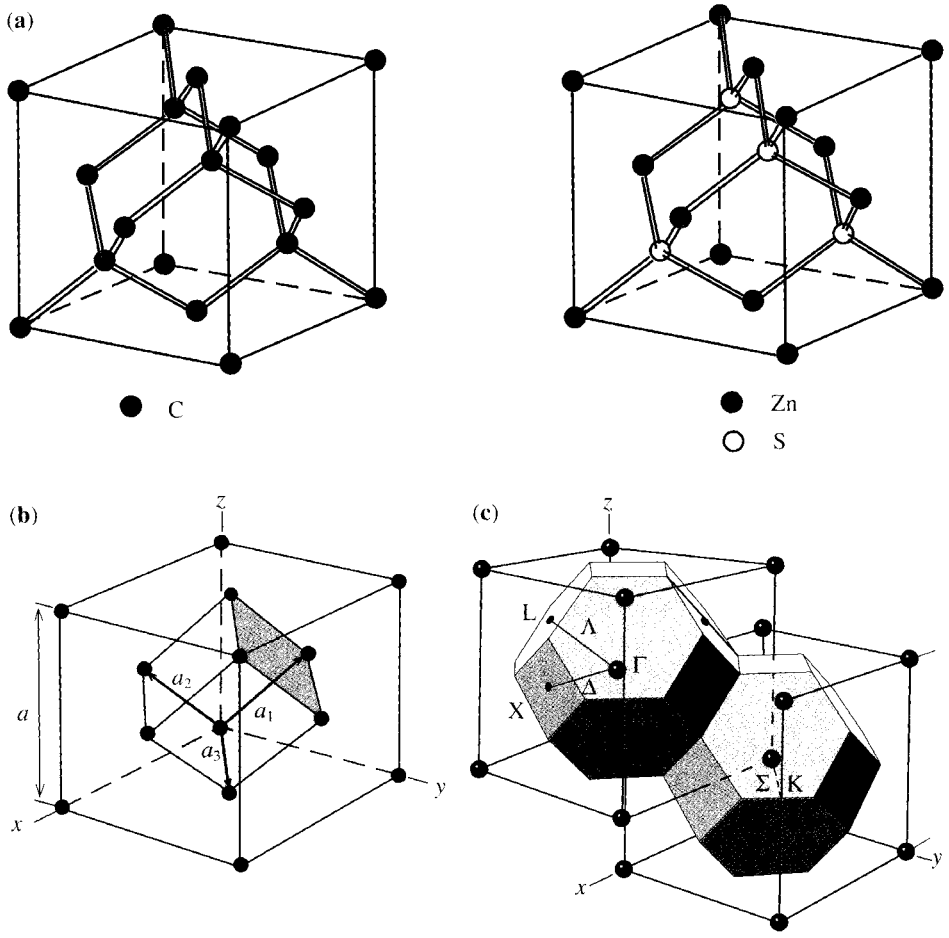

Abbildung 2.4: a) Diamantstruktur, Zinkblendestruktur; b) Kubisch flächenzentriertes Gitter; c) Reziprokes Gitter des kubisch flächenzentrierten Gitters mit 1. Brillouin Zone und Punkten hoher Symmetrie

hervorgeht:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \qquad n_1,\ n_2,\ n_3\ \in\ \mathbf{Z} \tag{2.7}$$

Dabei gilt der Kristall als unendlich ausgedehnt. Gleichung 2.7 bildet eine Definition des oben schon häufiger erwähnten Bravais-Gitters, eines der fundamentalsten Konzepte zur Beschreibung von Kristallen. Das Bravais-Gitter ist also ein unendlich ausgedehntes Gebilde diskreter Punkte[7], welches in Anordnung und Orientierung von jedem beliebigem Blickwinkel betrachtet exakt identisch erscheint.

[7]Diese können einzelne Atome, Gruppen von Atomen, Moleküle, Ionen... sein.

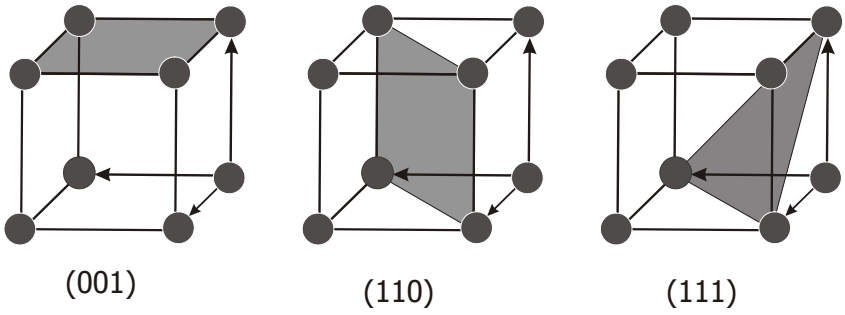

Abbildung 2.5: Auswahl dreier Gitterebenen und deren Miller Indizes im kubischen Gitter.

Die Basisvektoren des Bravais-Gitters bilden jedoch in der Regel kein Orthonormalsystem, welches die mathematische Behandlung einiger Aspekte der Kristallstrukturanalyse erschwert. Daher ist die Einführung des sog. *reziproken Gitters* für einige Rechnungen von großem Vorteil. Sei nun $\vec{R}$ als Punkt des Bravais-Gitters und eine ebene Welle $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ gegeben, so hat natürlich die ebene Welle für beliebiges $\vec{k}$ nicht die Periodizität des Bravais-Gitters. Die Menge $\vec{K}$ an Punkten, für die die ebenen Wellen die Periodizitätsbedingung des Bravais-Gitters jedoch erfüllen, bilden das reziproke Gitter. Analytisch läßt sich das reziproke Gitter wie folgt beschreiben:

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \qquad \forall\ \vec{R} \text{ des Bravais-Gitters.} \tag{2.8}$$

Die Basisvektoren des reziproken Gitters gehen aus den Basisvektoren des direkten Gitters aus folgender Beziehung hervor:

$$\vec{b}_k = \frac{2\pi\vec{a}_i \times \vec{a}_j}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \text{ mit } i,\ j,\ k \text{ zyklisch.} \tag{2.9}$$

Die Einführung des reziproken Gitters bietet auch einen eleganten Weg, - Kristallebenen zu adressieren. Üblicherweise spezifiziert man Ebenen durch die Angabe eines Normalenvektors der Ebene. Durch die Definition des reziproken Gitters existieren nun zu jeder Kristallebene Vektoren des reziproken Gitters, die senkrecht zu dieser Ebene stehen. Um also eine Ebene eineindeutig zu spezifizieren, wählt man den kürzesten aller dieser reziproken Gittervektoren. Die Koordinaten h, k, l dieses reziproken Gittervektors werden als *Miller Indizes* der Ebene bezeichnet. Für die Bezeichnungen von Ebenen und Richtungen gelten folgende übliche Konventionen:

Gitterebenen : (hkl)
Richtungen : $[hkl]$.

Ferner existieren noch Kristallsymmetrie bedingte Notationen. Im kubischen Gitter sind die (100), (010) und (001) Ebenen äquivalent und man bezeichnet

diese kollektiv als {100} Ebenen. Allgemein benutzt man daher die Notation $\{hkl\}$ zur Adressierung aller äquivalenten (hkl) Ebenen. Analog gilt diese Konvention auch für die Angabe von Kristallrichtungen. Hier bezeichnet man mit $\langle hkl \rangle$ alle äquivalenten Richtungen $[hkl]$, im Falle des kubischen Gitters sind z.B. die Richtungen [100], [010], [001], $[\overline{1}00]$, $[0\overline{1}0]$ und $[00\overline{1}]$ äquivalent und werden kollektiv als $\langle 100 \rangle$ bezeichnet.

Neben der Anordnung der Atome im Kristallverband sind natürlich auch die Art der Atome von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften eines Halbleiters. Durch den Aufbau der III/V-Halbleiter aus Gruppe-III- und Gruppe-V-Atomen erhält die Bindung zwischen den Atomen teilweise ionischen Charakter, welches zu signifikanten Änderungen führen kann, wie z.B. die Verstärkung der Coulomb Wechselwirkung und der Erhöhung der Bandlückenenergie.

2.3 Heterostrukturen

Ein weitreichender Fortschritt in der Realisation von Halbleiterbauelementen war die Einführung von Heterostrukturen. Dies sind dünne Halbleiterfilme unterschiedlichen Materials, die zu einer Schichtstruktur kombiniert werden. Mittels moderner Epitaxieverfahren (siehe dazu Abschnitt 3.1) ist es möglich, derartige Strukturen mit hoher Perfektion abzuscheiden. Durch die Kombination verschiedener Halbleiterkristalle stoßen an den Grenzflächen Materialien unterschiedlicher Energielücke aufeinander, was dazu führt, daß sich auch im elektronischen Sinne eine Struktur ausbildet. Durch die Abscheidung unterschiedlicher Materialien ist es daher möglich, dem Halbleiterkristall eine zusätzliche Struktur aufzuprägen, bzw. die Ladungsträger in ihrer Bewegungsfreiheit einzugrenzen. Halbleiter mit ein, zwei oder drei dimensionalem Einschluß *(confinement)* bezeichnet man üblicherweise entsprechend als *Quantenfilme, Quantendrähte oder Quantenpunkte*[8].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vornehmlich Quantenfilme, also Potentialtopfstrukturen, zur Charakterisierung der Halbleiter verwendet. Diese bestehen aus zwei Halbleitern verschiedener Energielücke. Das Material mit der größeren Energielücke bildet die Barriere, wobei der Halbleiter mit geringerer Energielücke den Potentialtopf bestimmt. In Abb. 2.6 ist die Lage der Energieniveaus von Elektronen in Quantenfilmen im Orts- und Impulsraum schematisch visualisiert. Die Energieniveaus der Elektronen lassen sich im Modell des "Teilchens-im-endlich-hohen-Kasten" berechnen. Durch den Einschluß der Ladungsträger in zwei Dimensionen erhält man diskrete Subbandniveaus, deren energetische Positionen oberhalb der Energielücke des Quantentopfmaterials liegen.

[8] Im deutschen sind mittlerweile die englischsprachigen Ausdrücke *quantum well, quantum wire, quantum dot* üblich und gebräuchlich.

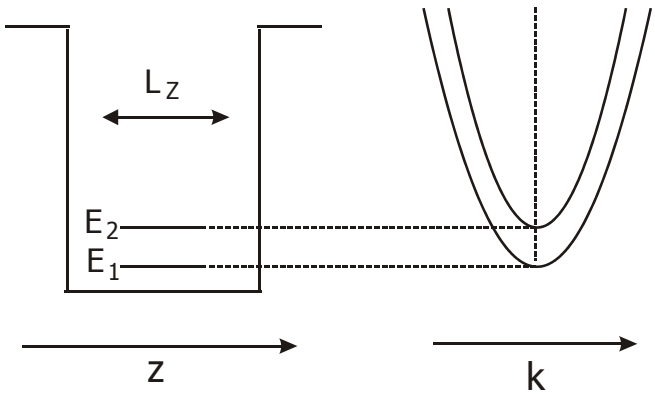

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Quantenfilms. Links: Ortsdarstellung. Rechts: Kristallimpulsdarstellung; eingezeichnet sind die diskreten Subbandniveaus in der xy-Ebene.

Reiht man nun mehrere Quantenfilme periodisch aneinander, so erhält man eine Vielfach-Quantenfilm-Struktur *(multiple quantum well, MQW)*, auf deren Betrachtung im folgenden das Augenmerk gerichtet sei. Bei derartigen Strukturen wechseln sich Barrieren und Quantenfilme stetig ab. Unterschreiten die Schichtdicken der Barrieren einen bestimmten Wert, so tritt merklicher Überlapp der Wellenfunktionen aus den Quantenfilmen auf, was zur Ausbildung von Minibändern führt. Dieser Kopplungseffekt muß natürlich bei Reduktion der Schichtdicke der Barriere berücksichtigt werden.

Der Einschluß von Quanten in niedrigdimensionalen Strukturen führt natürlich auch zu Änderungen der *Zustandsdichte*. In Abb. 2.7 ist die Zustandsdichte als Funktion der Energie für 3, 2, 1 und 0-dimensionale Strukturen dargestellt. Nimmt die Zustandsdichte in Volumenhalbleitern noch wurzelförmig ab der Bandkante zu, so steigt für Quantenfilme bereits an der Bandkante die Zustandsdichte stufenförmig an, welches für Applikationen von großer Bedeutung ist. Reduziert man die Dimensionalität weiter, so wird die Zustandsdichte singulär, was gerade die Forschung an Quantenpunktsystemen stimuliert.

Ferner treten bei der Aneinanderreihung von unterschiedlichen Halbleitermaterialien *Banddiskontinuitäten* (englisch: *band offsets*) auf. Aufgrund der unterschiedlichen Bandlückenenergien der beiden Halbleiter, muß sich an der Grenzfläche die Differenz der beiden Bandlücken auf das Valenzband respektive Leitungsband verteilen – zur Veranschaulichung siehe Abb. 2.8. Seien nun zwei Halbleiter A und B mit den Bandlückenenergien $E_{Gap,A}$, $E_{Gap,B}$ und $E_{Gap,A} < E_{Gap,B}$ gegeben. An der Grenzfläche entstehen nun Banddiskontinuitäten, die mit ΔE_C bzw. ΔE_V bezeichnet werden. Bildet man eine Vielfach-Quantenfilm-Struktur der Form BABABABA..., so unterscheidet man zwei Modifikationen bzgl. der energetischen Anordnung. Einen bildlichen Eindruck vermittelt Abb. 2.8,

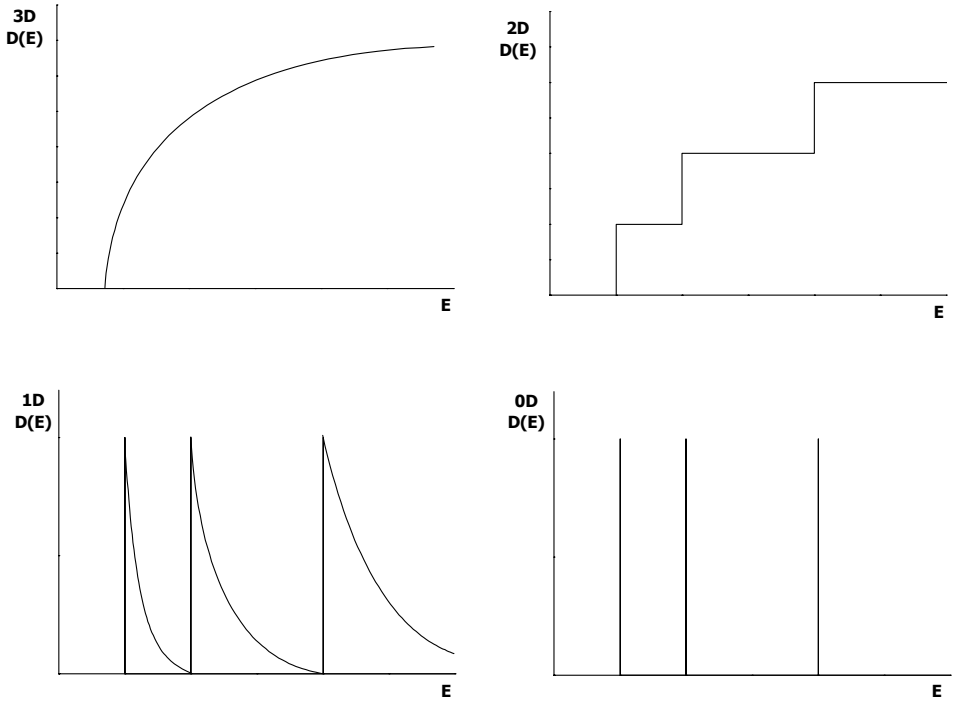

Abbildung 2.7: Zustandsdichte für "freie" Elektronen in 3D, 2D, 1D und 0D.

dort sind die Energieverläufe der möglichen Anordnungen in Ortsdarstellung schematisch dargestellt. Bei den sog. Typ I MQW's (Abb. 2.8 oben) sind Elektronen und Löcher in derselben Schicht (Quantenfilm Schicht A) eingeschlossen (*confined*), welches zu einem großen Überlapp der Wellenfunktionen und hoher strahlender Rekombinationswahrscheinlichkeit führt. Bei der Modifikation vom Typ II (Abb. 2.8 mitte, unten) spricht man auch von "räumlich indirekter" Anordnung[9], da die Ladungsträger in räumlich voneinander getrennten Bereichen eingeschlossen sind. Die Potentialsenke für Löcher im Valenzband liegt in der gleichen Schicht wie die Potentialbarriere für Elektronen im Leitungsband und umgekehrt. Daher ist der Überlapp der Wellenfunktionen geringer, was z.B. eine sinkende strahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit nach sich zieht.

Für optische Anwendungen sind daher MQW's mit Typ I Anordnung von großem Vorteil, da dort hinreichend großer Überlapp der Wellenfunktionen im aktiven Bereich realisiert ist, welches die strahlende Rekombinationswahrschein-

[9]Dies ist streng zu unterscheiden vom Begriff des indirekten Halbleiters, welcher sich auf die Bandstruktur, d.h. die $E(\vec{k})$ Abhängigkeit, bezieht.

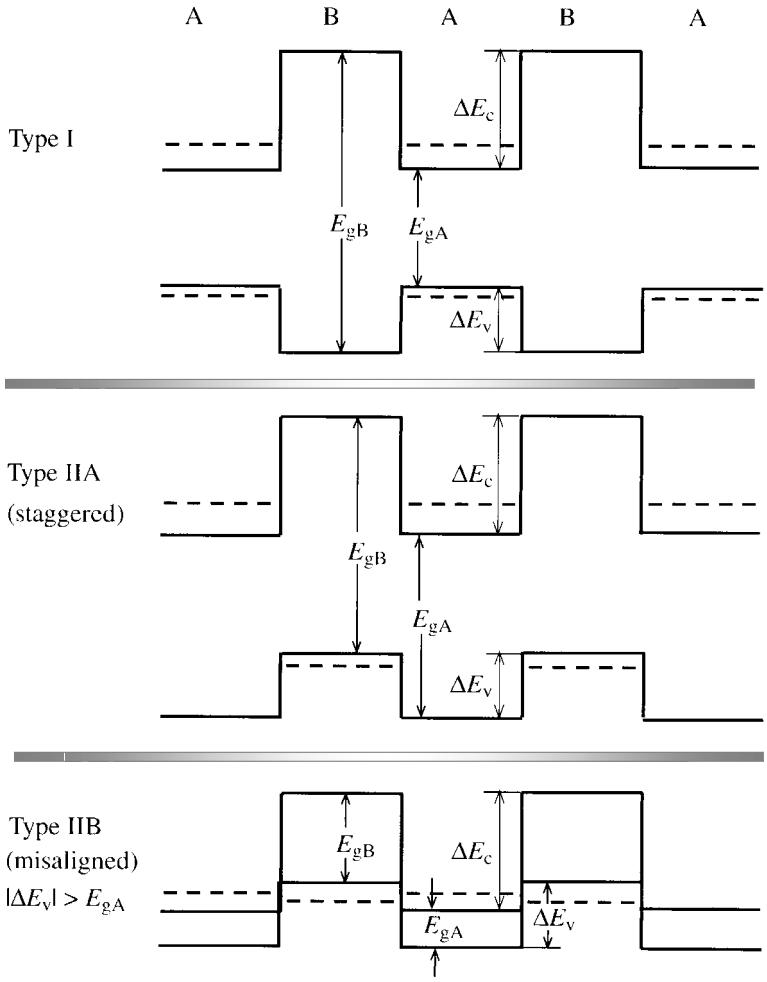

Abbildung 2.8: Ortsdarstellung der Bandlückenenergien und Banddiskontinuitäten bei Vielfach-Quantenfilmen (MQW). In Typ I Modifikation sind Elektronen sowie Löcher in den Quantenfilmen eingeschlossen. Die Energieniveaus sind durch gestrichelte Linien angedeutet. In Typ IIa Modifikation sind Elektronen und Löcher in unterschiedlichen Schichten eingefangen. Typ IIB stellt einen Spezialfall von Typ IIA dar, der bei Halbleitern mit sehr geringer Bandlücke auftreten kann.

lichkeit erhöht.

Gerade für Laser-Strukturen *(Laser; light amplification by stimulated emission of radiation)* sind auch die Banddiskontinuitäten von großer Bedeutung. Für Laser, die z.B. für eine hohe Ausgangsleistung konzipiert sind, sind große Leitungsbanddiskontinuitäten von Vorteil, da dort bei Hochinjektion von Ladungsträgern die Leckage von Elektronen ins Barrierenmaterial weitgehend unterbunden werden kann.

Typ IIB MQW's (Abb. 2.8 unten) sind ein Spezialfall des eben erwähnten Typ II's. Sie treten bevorzugt bei Materialien mit geringer Bandlückenenergie auf.

Zusammenfassend sei noch einmal herausgestrichen, daß die Einführung der Heterostrukturen und damit der neuartigen physikalischen Eigenschaften niedriegdimensionaler Ladungsträgersysteme einen enormen Sprung in der Entwicklung der III/V-Halbleiter dargestellt hat; gerade Strukturen wie Quantenfilme haben Schlüsselfunktionen in der Realisation von moderneren optoelektronischen Bauelementen.

2.4 Einfluß epitaktischer Verspannung

Im vorangegangenen Kapitel ist die hohe Bedeutung der Heterostrukturen in der Entwicklung der Halbleiter angesprochen worden. Da der Aufbau von Heterostrukturen – wie der Name schon sagt – aus unterschiedlichen Materialien erfolgt, stimmen bei heteroepitaktischen Schichtstrukturen[10] die Gitterkonstanten des Substratmaterials a_S und der darauf abgeschiedenen Schicht a_L in der Regel nicht überein. Ist die *relaxierte Gitterfehlanpassung*

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{(a_L - a_S)}{a_S} \tag{2.10}$$

nicht zu groß, so paßt sich die Einheitszelle der epitaktisch aufgebrachten Schicht parallel zur Substratoberfläche der Gitterkonstanten des Substratmaterials an. In diesem Falle spricht man auch von *pseudomorphem* Wachstum der epitaktischen Schicht auf dem Substrat.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten kubischen Kristallen führt die Verspannung zu einer *tetragonalen Verzerrung* der Schicht in Wachstumsrichtung, d.h unter dem Einfluß der auftretenden elastischen Verspannung ändert sich die Ausdehnung der Einheitszelle. Einen bildlichen Eindruck vermittelt Abb. 2.9 – die aufgebrachte Schicht paßt sich durch tetragonlae Verzerrung der Gitterkonstanten des Substrates an. Ganz allgemein besagt das Hook'sche Gesetz im Falle

[10]Für Details des epitaktischen Wachstumsprozesses sei auf Abschnitt 3.1 verwiesen.

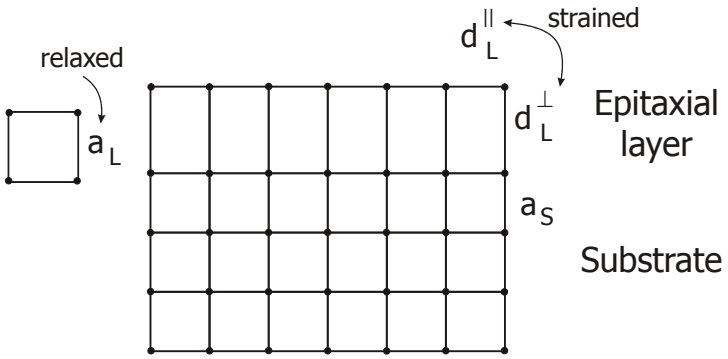

Abbildung 2.9: Tetragonale Verzerrung der Einheitszellen bei verspannten Epitaxieschichten (hier am Beispiel kompressiver Verspannung); a_S, a_L: Gitterparameter des Substrats und der heteroepitaktischen Schicht mit unverspannter Einheitszelle, $d_L^{\perp}$, $d_L^{\parallel}$: Gitterparameter der tetragonal verzerrten Einheitszelle der Schicht.

homogener Einkristalle:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl}\varepsilon_{kl}\,, \tag{2.11}$$

wobei hier die Elastizitätsmodule C_{ijkl} den Zusammenhang zwischen Verzerrung σ_{ij} und Verspannung ε_{kl} vermitteln. Die Größen Verzerrung und Verspannung sind symmetrische Tensoren zweiter Stufe und enthalten daher im allgemeinen sechs unabhängige Komponenten. Die Elastizitätsmodule werden wiederum durch einen Tensor vierter Stufe beschrieben, dessen Anzahl unabhängiger Komponenten sich bei kubischer Symmetrie auf drei reduziert, wobei gilt:

$$\begin{aligned} &C_{33} = C_{22} = C_{11} \\ &C_{23} = C_{13} = C_{12} \\ &C_{66} = C_{55} = C_{44}, \quad {}^{11}\text{alle anderen } C_{ij} = 0\,. \end{aligned}$$

Eine Zusammenstellung der elastischen Konstanten einiger III/V-Halbleiter sowie von Si und Ge findet sich in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Befindet sich der Kristall nun unter elastischer Verspannung, so benötigt man zur Bestimmung der Verspannung die Gitterkonstante der aufgebrachten Schicht im relaxierten Zustand, welche der Messung (zur Meßmethode siehe Abschnitt 3.2.1) nicht zugänglich ist.

Die Theorie zur Berechnung der relaxierten Gitterkonstante findet sich für *isotrope*[12] Kristalle in [23], [24]. Die Erweiterung auf anisotrope Kristalle wurde

[11] Die Elastizitätsmodule werden hier in Matrixnotation ausgedrückt: $C_{ijkl} = C_{mn}$, wobei $ij \to m$ und $kl \to n$ nach der Konvention: 11→1; 22→2; 33→3; 23,32→4; 13,31→5; 12,21→6.

[12] Als isotrop bezeichnet man Medien, die in allen Raumrichtungen die gleichen physikalischen Eigenschaften aufweisen.

von Hornstra und Bartels [25] durchgeführt. III/V-Verbindungen sind, ähnlich wie Ge und Si, elastisch stark anisotrop. Den Grad der Anisotropie ermittelt man durch den sog. *Anisotropie-Index* $C = 2C_{44} - C_{11} + C_{12}$, dessen Wert in Tabelle 2.1 zusätzlich angegeben ist. Für isotrope Materialien nimmt C den Wert Null an. Betrachtet man jedoch als Wachstumsebene nur die {100}-Ebene, so sind die Berechnungen für isotrope und anisotrope Kristalle äquivalent.

Material	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C	Ref.
Si	16.58	6.39	7.96	5.73	[16]
Ge	12.85	4.83	6.68	3.81	[17]
GaN_{cubic}	2.96	1.54	2.06	2.7	[18] theo.
GaP	14.05	6.203	7.033	6.22	[19]
GaAs	11.9	5.38	5.95	5.38	[20]
InN_{cubic}	1.84	1.16	1.77	2.86	[18] theo.
InP	10.11	5.61	4.56	3.57	[21]
InAs	8.329	4.526	3.959	4.12	[22]

Tabelle 2.1: Elastische Konstanten einiger III/V-Halbleiter und von Ge, Si [in $10^{10}Pa$].

Im Rahmen des biaxialen Dehnungsmodells gilt für das Spannungsfeld an der Film-Substrat-Grenzfläche: $\varepsilon^{\parallel} = \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, $\varepsilon_{12} = 0$. Dies ist z.B. erfüllt für thermische oder epitaktische Verspannungen, die bei der Abscheidung dünner Filme auf Substraten, die jeweils kubische Kristallstruktur aufweisen, auftreten. Stimmen ferner die Kristallachsen (100, 010, 001) mit den Achsen der Epitaxie-Schicht überein, so verschwinden auch die Scherterme ε_{13} und ε_{23}. Daher sind im folgenden nur zwei Komponenten $\varepsilon^{\parallel}$ und $\varepsilon_{33} = \varepsilon^{\perp}$ des Verspannungstensors von Interesse. Für die allgemeineren Fälle sei auf die Literatur verwiesen – eine ausführliche Zusammenstellung findet sich in [31], [32].

Scheidet man nun epitaktisch einen Film pseudomorph auf einem Substrat – die Gitterkonstanten seien verschieden – ab, so expandiert oder kontrahiert der Film senkrecht zur Substratoberfläche und läßt die Grenzfläche unverändert (Abb. 2.9). Die Verspannung – parallel zur Substratoberfläche – ändert sich

	C=0	(001)	(011)	(111)
$\frac{-\varepsilon^{\parallel}}{\varepsilon^{\parallel}-\varepsilon^{\perp}}$	$\frac{1-\nu}{1+\nu}$	$\frac{c_{11}}{c_{11}+2c_{12}}$	$\frac{c_{11}+\frac{1}{2}C}{c_{11}+2c_{12}}$	$\frac{c_{11}+\frac{2}{3}C}{c_{11}+2c_{12}}$
$\frac{-\varepsilon^{\perp}}{\varepsilon^{\parallel}}$	$\frac{2\nu}{1-\nu}$	$\frac{2c_{12}}{c_{11}}$	$\frac{2c_{12}-\frac{1}{2}C}{c_{11}+\frac{1}{2}C}$	$\frac{2c_{12}-\frac{2}{3}C}{c_{11}+\frac{2}{3}C}$

Tabelle 2.2: Elastizitätsterme nach biaxialen Dehnungsmodell für den Fall isotroper Materialien (C=0) und für die drei symmetrischen Orientierungen des Epitaxiefilms. Mit ν bezeichnet man das *Poisson-Verhältnis*, welches in der Literatur weit verbreitet ist.

in diesem Falle um den Betrag $\varepsilon^{\perp} - \varepsilon^{\parallel}$ auf $\varepsilon^{\perp}$ – senkrecht zur Substratoberfläche, wobei die Vorzeichen der Verspannungen $\varepsilon^{\perp} - \varepsilon^{\parallel}$, $\varepsilon^{\perp}$ gleich und zu $\varepsilon^{\parallel}$ verschieden sind. Mittels Röntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 3.2.1) lassen sich die Änderungen der Gitterkonstanten des aufgebrachten Films $d_L^{\perp}$, $d_L^{\parallel}$, hervorgerufen durch die tetragonale Verzerrung der Einheitszelle, bestimmen. Den Zusammenhang zwischen der verspannten und der relaxierten Gitterfehlanpassung liefert das biaxiale Dehnungsmodell. Nach Hornstra und Bartels [25] gilt folgende Beziehung:

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp} \cdot \frac{\varepsilon^{\parallel}}{\varepsilon^{\parallel} - \varepsilon^{\perp}} \tag{2.12}$$

$$\text{mit} \qquad \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp} = \frac{(d_L^{\perp} - d_S)}{d_S}$$

Es sei darauf hingewiesen, daß sich im Rahmen der hier angeführten Betrachtungen die relaxierte Gitterfehlanpassung $(\Delta a/a)$, sowie $(\Delta d/d)^{\perp}$ auf die Gitterkonstante des Substrates beziehen und nicht wie die Elemente des Dehnungstensors ε auf die relaxierte Gitterkonstante des epitaktischen Films. In der Literatur findet man jedoch variierende Definitionen der obigen Größen, was zu Unstimmigkeiten und Ungenauigkeiten in den Berechnungen führen kann. Zwischen dem Verhältnis der Elemente des Dehnungstensors und den elastischen Konstanten findet man die in Tabelle 2.2 angegebenen Beziehungen. Für die Untersuchungen dieser Arbeit ist der Fall der (001)-Orientierung von Bedeutung. Im Abschnitt 3.2.1 wird an die hier dargestellten Zusammenhänge angeknüpft und es werden weitere Folgerungen diskutiert, die an die zu untersuchenden Materialsysteme angepaßt sind.

Grundlage des epitaktischen Wachstums ist die Abscheidung eines Kristalls auf einem kristallinen Substrat. Für die Epitaxie von III/V-Halbleitern ex-

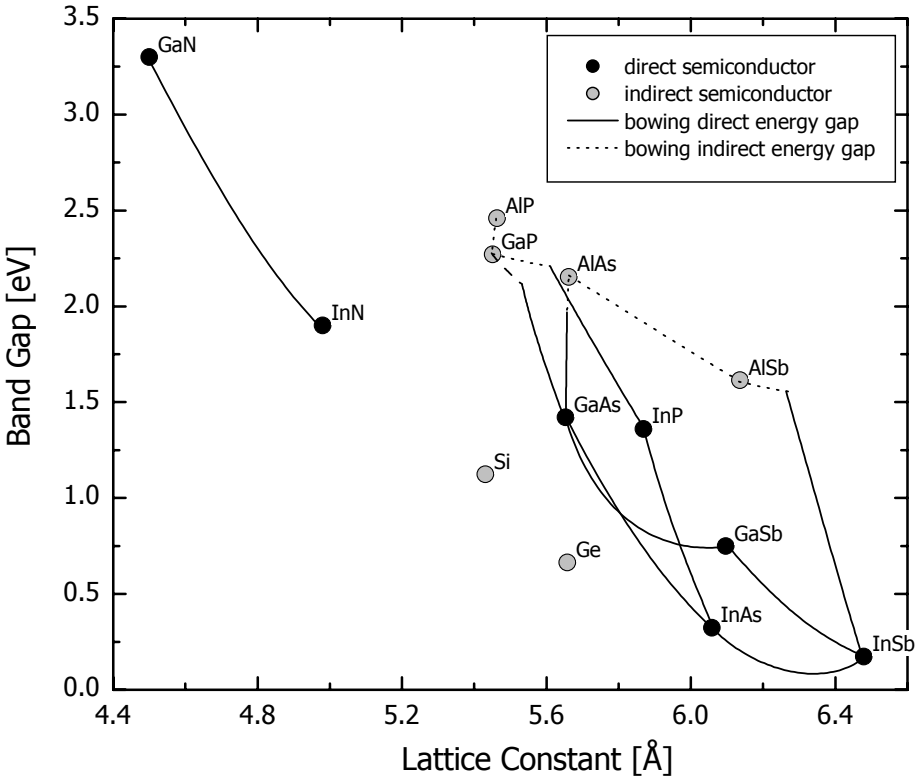

Abbildung 2.10: Zusammenhang zwischen Bandlückenenergie und Gitterkonstante für verschiedene kubische III/V-Halbleiter, nach [6], [7], [8]

isitieren eigentlich nur zwei Substratkristalle von ausreichender Qualität und Reinheit, um im Wachstumsprozess eingesetzt werden zu können, GaAs und InP[13]. Durch die heteroepitaktische Abscheidung auf diesen Substraten ist es nun möglich, bestimmte Energielücken zu erzeugen. Man spricht in diesem Fall nach Capasso [15] auch vom *bandgap engineering*, also der Maßschneiderung der gewünschten Emissionswellenlänge. Die verschiedenen binären Kombinationen von Elementen der III. und V. Hauptgruppe zeichnen sich zum einen durch unterschiedliche Energielücken, zum anderen durch unterschiedliche Gitterkonstanten aus – diesen Zusammenhang vermittelt Abb. 2.10. Durch die Bildung von

[13]Für die schon angesprochene Materialklasse der Nitride steht kein geeignetes Substratmaterial zur Verfügung. Man weicht in diesem Fall auf Substrate mit stark unterschiedlicher Gitterkonstante wie Saphir oder SiC aus und versucht im Nachhinein mit Strukturierungsverfahren (z.B. *ELOG, epitaxially laterally overgrown GaN, [9]*) die inherent auftretenden Versetzungen abzubauen, um somit die gewünschte Perfektion der Schichtfilme für Anwendungen zu erreichen.

ternären, quaternären oder sogar pentanären Mischkristallen ist es nun möglich, gezielt auf Gitterkonstante und Bandlücke Einfluß zu nehmen, wobei hier mit der Gitterkonstantenänderung die tetragonale Verzerrung der Einheitszelle gemeint ist, da von pseudomorphem Wachstum ausgegangen wird.

Bei der Realisation von Mischkristallen ändert sich die Gitterkonstante stetig mit der chemischen Zusammensetzung und läßt sich daher durch lineare Interpolation der binären Halbleiter berechnen. Diese Regel geht auf Vegard [14] zurück und stellt sich am Beispiel einer ternären Verbindung $A_xB_{1-x}C$ wie folgt dar:

$$a_{A_xB_{1-x}C} = a_{BC} + x \cdot (a_{AC} - a_{BC}). \tag{2.13}$$

Betrachtet man hingegen die Korrelation von Energielücke und chemischer Zusammensetzung, so findet man im allgemeinen keine lineare Abhängigkeit. Die Energielücke zeigt vielmehr eine Durchbiegung (englisch: *bowing*) in Abhängkeit von der Zusammensetzung (Abb. 2.10). Für den Großteil der III/V-Halbleiter kann man diese Abhängigkeit folgendermaßen beschreiben:

$$E_{gap}(A_xB_{1-x}C) = xE_{gap}(AC) + (1-x)E_{gap}(BC) - b \cdot x(1-x). \tag{2.14}$$

Dabei wird b als *Bowingkoeffizient* bezeichnet, der typischerweise im Bereich einiger eV liegt und über den gesamten Zusammensetzungsbereich konstant ist. Die Bildung derartiger Mischkristalle unterliegt natürlich der Prämisse, daß die relaxierte Gitterfehlanpassung Gl. 2.10 nicht zu groß wird und die erzeugte Verspannung dann nicht über die Bildung von Versetzungen abgebaut wird.

Versetzungen bilden Rekombinationszentren für nichtstrahlende Übergänge und können Verunreinigungen und weitere Defekte nach sich ziehen, was die Funktion möglicher Bauelemente beeinträchtigt und deren Lebensdauer stark verkürzt. Für die Kristallzucht verspannter Strukturen ist es daher von besonderem Interesse, eine gewisse *kritische Schichtdicke* nicht zu überschreiten. Darunter versteht man diejenige Schichtdicke, bei deren Überschreitung die Verspannung der Schicht nicht mehr durch elastische Verformung der Einheitszelle aufgefangen werden kann.

Für die Berechung der kritischen Schichtdicke findet man in der Literatur verschiedene Ansätze, die auf Gleichgewichtstheorien basieren. Matthews und Blakeslee [10] gehen davon aus, daß der Abbau der Verspannung über bereits existierende Versetzungslinien (englisch: *threading dislocations*) erfolgt und verwenden zur Berechnung das Kräftegleichgewicht der auf eine bestehende Durchstoßungsversetzung wirkenden Kräfte. Theoretische Überlegungen von People und Bean [11] führen die Berechnung der kritischen Schichtdicke auf das Energiegleichgewicht einer versetzungsfreien Schicht und der Energie einer Schraubenversetzung zurück. Übersteigt die elastische Energie die Versetzungsenergie, so bildet sich eine Versetzung. Von Hu [12] wird dieses Modell auf die Versetzungsenergie von gemischten Versetzungstypen mit Schrauben- und Stufenversetzungsanteilen erweitert. People und Bean, sowie Hu verfolgen einen statischen

Ansatz beim Vergleich der verschiedenen Systeme und vernachlässigen die freiwerdende Verspannungsenergie bei der Nukleation und Dissoziation von Versetzungen. Marée et al. [13] betrachten daher in ihren Berechnungen die Nukleation von Versetzungen dynamisch, indem sie obige Effekte berücksichtigen.

Jedoch sind alle vorgestellten Verfahren zur Berechung der kritischen Schichtdicke wie bereits erwähnt Gleichgewichtstheorien, was dazu führt, daß bei Wachstumsverfahren, die fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, weitere Einflüße – wie die Wahl der Wachstumsbedingungen – die Größe der kritischen Schichtdicke entscheidend beeinflussen können; Daher können diese Theorien für einige Materialsysteme und Wachstumsbedingungen[14] sehr gute Werte, für andere wiederum nur einen ungefähren Richtwert liefern.

Von entscheidender Bedeutung für die vorliegende Arbeit ist der Einfluß der tetragonalen Verspannung auf die elektronische Struktur der untersuchten III/V-Verbindungen. Die Verspannung der Epitaxieschicht führt zu signifikanten Änderungen der fundamentalen Bandlücke und führt zur Aufhebung der Entartung des *leichten und schweren Lochbandes* am Γ-Punkt[15]. In Abb. 2.11 ist dieser Effekt graphisch wiedergegeben.

Um dies zu beschreiben, teilt man die auftretende biaxiale Verspannung der Epitaxie-Schicht in einen isotropen, *hydrostatischen* und einen *uniaxialen* Anteil auf. Von Bardeen und Shockley [26] wurde 1950 das Konzept der *Deformationspotentiale* eingeführt, um die Elektron-Loch Wechselwirkung mit Phononen zu beschreiben. Für die folgende Diskussion der Bandstrukturänderungen, hervorgerufen durch Verspannung, sind die hydrostatischen, bzw. uniaxialen Deformationspotentiale a und b wichtig. Betrachtet man zunächst den hydrostatischen Anteil, so führt hydrostatische Kompression zu einer Vergrößerung, bzw. hydrostatischer Zug zu einer Veringerung der Bandlücke, d.h. druckverspannte Epitaxieschichten, wie (GaIn)As/GaAs[16] zeigen eine Vergrößerung der Bandlücke, wo

[14]Durch geschickte Wahl der Wachstumsbedingungen läßt sich die kritische Schichtdicke für ein und dasselbe Materialsystem relativ weit überschreiten [39]. Dies läßt sich unter anderem durch Senkung der Abscheidetemperatur oder durch Erhöhung der Wachstumsrate erzielen.

[15]Die Struktur desValenzbandes gestaltet sich komplexer als derAufbau des Leitungsbandes. Die Quantenmechanik lehrt, daß Löcher eine J=3/2 Drehimpuls Symmetrie besitzen, welches zur vierfachen (2J+1) Entartung der Zustände führt. J bezeichnet den Gesamt-Drehimpuls und setzt sich aus Spin- und Bahn- Drehimpuls zusammen J=l+s. Die möglichen Einstellungen der z-Komponente des Drehimpulses resultieren zu

$$J_z = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}.$$

Nun unterscheidet man leichte $J_z = \pm\frac{1}{2}$ und schwere $J_z = \pm\frac{3}{2}$ Löcher, welche unterschiedliche effektive Massen aufweisen. Für GaAs z. B. findet man für die leichten Löcher $m^*_{lh} = 0.08m_0$ bzw. $m^*_{hh} = 0.45m_0$ für schwere Löcher, wobei m_0 die Masse des freien Elektrons bezeichnet.

[16]Mit dieser Schreibweise ist die Abscheidung eines (GaIn)As Films auf GaAs Substrat gemeint.

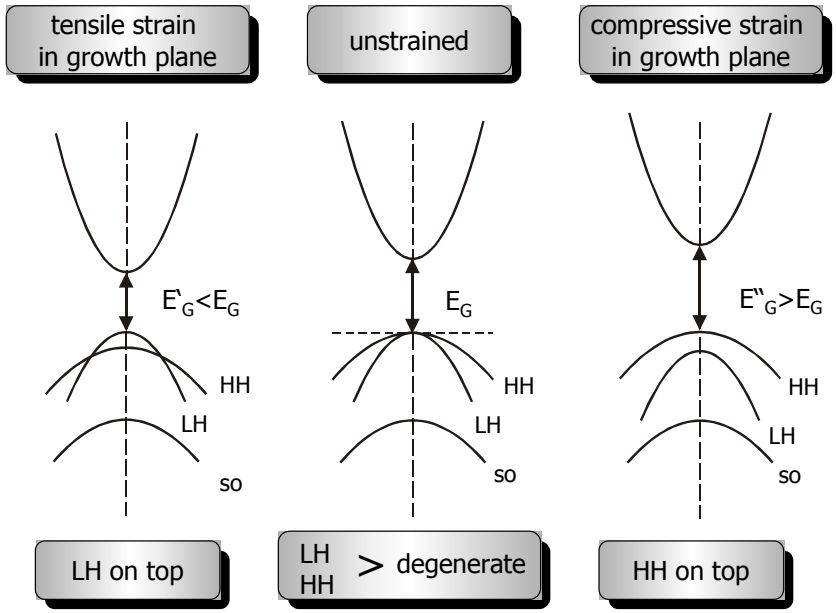

Abbildung 2.11: Änderung der Bandstruktur kubischer Halbleiter aufgrund epitaktischer Verspannung. Links: tensil verspannte Schicht; Rechts: kompressiv verspannter Film.

hingegen Ga(NAs)/GaAs Filme eine Verringerung der Bandlücke durch Verspannung erfahren. Einen bildlichen Eindruck vermittelt Abb. 2.11.

Das hydrostatische Deformationspotential a, welches wie folgt definiert ist [27]:

$$a = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})\frac{dE_G}{dp} \,, \tag{2.15}$$

also mit der Druckabgängigkeit der Bandlücke verknüpft ist, spaltet auf in einen Leitungs- a_C und Valenzbandanteil a_V:

$$a = a_C + a_V. \tag{2.16}$$

Der Anteil a_C, der auf das Leitungsband verfällt, ist jedoch der dominierende Part. Für GaAs findet man nach [28] Werte von $a_C = -9.3 \pm 1eV$ und $a_V =$

$-0.7 \pm 1eV$, so daß für GaAs ca. 90% der Bandlückenverschiebung auf das Leitungsband verfallen. Zu beachten sind die relativ hohen Fehlerbalken, die in Berechnungen, die auf Deformationspotentiale zurückgreifen, zu berücksichtigen sind.

Existiert eine uniaxiale Verspannungskomponente, so reduziert sich die kubische Symmetrie. Dies führt dazu, daß die lh- und hh-Valenzbänder aufgrund des p-Charakters der Wellenfunktion und der unterschiedlichen magnetischen Quantenzahlen eine zusätzliche Energieaufspaltung erleiden. Abhängig vom Typ der Verspannung – tensil oder kompressiv – wird das lh-Band energetisch angehoben und das hh-Band um den gleichen Betrag abgesenkt und umgekehrt. Die Auswirkungen auf die Bandstruktur zeigt Abb. 2.11 schematisch, und folgende Gleichungen geben den quantitativen Zusammenhang:

$$\Delta E_{hh} = \left[-2a\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} - b\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right] \varepsilon^{\parallel} \tag{2.17}$$

$$\Delta E_{lh} = \left[-2a\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} + b\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right] \varepsilon^{\parallel}. \tag{2.18}$$

Eine wichtige Konsequenz aus der Aufspaltung der Leicht- und Schwerlochzustände ist die damit verbundende Änderung der Zustandsdichte im Valenzband, welches ein viel verwendetes Werkzeug im Bauelementdesign (z.B. für Laseranwendungen) darstellt.

2.5 Thermodynamik und Metastabilität

Das vorliegende Kapitel dient der Einführung der wichtigsten thermodynamischen Grundlagen zum Verständis metastabiler Materialsysteme. Kristallzuchtverfahren, die fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, lassen sich nur näherungsweise mit den Gesetzen der Thermodynamik beschreiben. Man nutzt zur Beschreibung aus, daß es sich sehr vereinfacht um einen exakt kontrollierbaren Phasenübergang handelt. In diesem Modell legt die Thermodynamik die treibenden Kräfte für den Wachstumsprozeß, sowie die maximalen Wachstumsraten der verwendeten Epitaxieverfahren fest. Um dies nochmals herauszustreichen: die thermodynamische Betrachtung kann gerade bei extremen Nichgleichgewichts-Verfahren wie MBE und MOVPE nur eine Näherung sein (eine Beschreibung des Epitaxieprozesses und der Anlagen, findet sich im folgenden Kapitel). Der Wachstumsprozeß läßt sich jedoch in gewissen Grenzen mit befriedigender Genauigkeit beschreiben. Eine ausführliche Diskussion dieses Sachverhaltes findet sich z.B. in [29].

In der Thermodynamik ist der Begriff der *Phase* von entscheidender Bedeutung. Als Phasen werden Medien bezeichnet, die man von anderen physikalisch

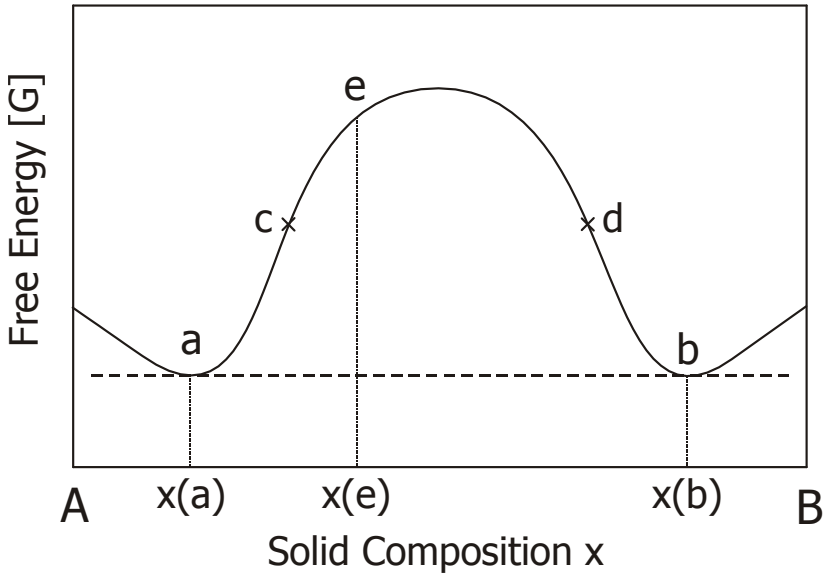

Abbildung 2.12: Freie Energie einer Verbindung mit Mischungslücke als Funktion der Zusammensetzung.

unterscheiden kann. Ziel der Thermodynamik ist es nun, eine Beziehung zwischen den Verteilungen der verschiedenen Phasen in einem Gleichgewichtssystem bei konstanten Parametern wie Temperatur T und Druck herzustellen. Als Gleichgewicht beschreibt man denjenigen Zustand, bei dem die *Gibbs'sche freie Energie* G pro Mol einen minimalen Wert annimmt. Die Gibbs freie Energie ist definiert durch die *Enthalpie* H und die *Entropie* S:

$$G = H - TS, \tag{2.19}$$

wobei die Enthalpie H durch die Größen innere Energie E, Volumen V und den Druck P des Systems beschrieben wird:

$$H = E + PV. \tag{2.20}$$

Die Thermodynamik gemischter III/V-Halbleiter bestimmt sowohl viele Charakteristika des Wachstumsprozesses, als auch die Eigenschaften der resultierenden Materialien. So beeinflussen thermodynamische Größen die Mischbarkeit von zwei oder mehreren Komponenten einer Verbindung. Neben Verbindungshalbleitern, die eine komplette Mischbarkeit aufweisen, d.h. Verbindungen beliebiger Komposition sind thermodynamisch stabil, existieren Verbindungen, die eine Mischungslücke aufweisen, wenn z. B. die Größen der Atome, aus denen sie sich zusammensetzen extrem unterschiedlich sind. In diesem Fall kommt es für bestimmte Zusammensetzungen zur Separation in unterschiedliche Phasen, d.h. der Kristall weist Gebiete mit verschiedenen Zusammensetzungen auf.

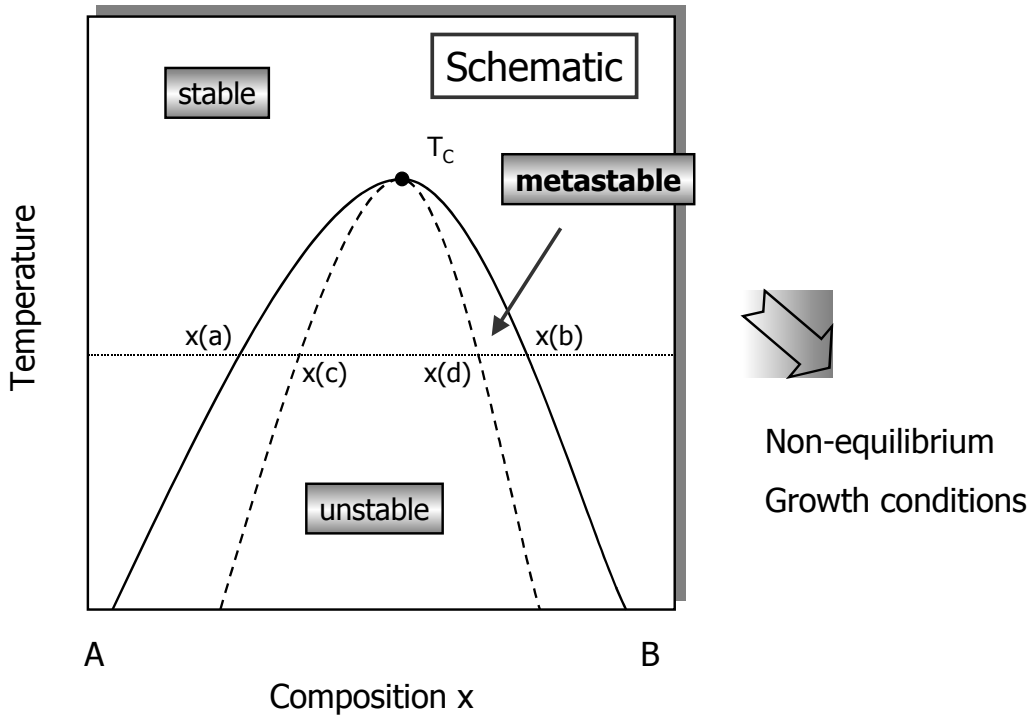

Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Phasendiagramms einer metastabilen Verbindung. Die durchgezogene Linie entspricht der binodalen bzw. die gestrichene der spinodalen Kurve.

Eine schematische Darstellung des Verlaufs der freien Energie für ein solches System ist in Abb. 2.12 gezeigt. Ein derartiger Kristall weist eine geringere freie Energie auf, wenn er in die Phasen der Zusammensetzungen x(a) und x(b) separiert im Vergleich zum Mischkristall mit der Komposition x(e). Neben den wichtigen Punkten a und b, bei denen die freie Energie ihre minimalen Werte annimmt, existieren zwei weitere kritische Punkte, die in Abb. 2.12 mit c und d bezeichnet werden. An diesen Stellen nimmt die Steigung der Kurve ihre maximalen Werte an bzw. verschwindet die zweite Ableitung der freien Energie nach der Zusammensetzung.

Die physikalische Signifikanz dieser Wendepunkte liegt nun darin, daß sie bestimmen, ob die Separation die Nukleation der neuen Phasen erfordert oder aber die Verbindung spontan und kontinuierlich separieren kann.

Betrachtet man eine Verbindung mit einer Zusammensetzung x(e), so liegt

der Wert der freien Energie oberhalb des Wertes am Wendepunkt c. Eine derartige Verbindung kann ohne Energieaufwendung kontinuierlich separieren, bis die Minima in Abb. 2.12 erreicht sind. Betrachtet man hingegen einen Punkt, dessen Zusammensetzung zwischen x(a) und x(c) liegt, also energetisch niedrieger als der Wendepunkt c, so tendiert auch eine solche Verbindung zur Phasenseparation. Dazu ist es jedoch notwendig, einen Zwischenzustand mit erhöhter freier Energie einzunehmen, um den energetisch tiefsten Zustand zu erlangen. In diesem Fall muß also eine Aktivierungsbarriere überwunden werden, was dazu führt, daß Verbindungen mit Kompositionen zwischen den Wendepunkten und den Minima der freien Energie einen *metastabilen* Zustand einnehmen.

Betrachtet man nun das *Phasendiagramm*[17] einer Verbindung mit Mischungslücke – siehe dazu Abb. 2.13 – , so liefert der Verlauf der freien Energie in Abb. 2.12 vier Punkte im Phasendiagramm. Die ersten beiden sind die Gleichgewichtspunkte x(a) und x(b), wobei die durchgezogene Linie deren Temperaturabhängigkeit wiedergibt. Die anderen beiden Punkte entsprechen den Wendepunkten in Abb. 2.12, die bestimmen, ob das System spontan separieren kann oder zunächst eine Aktivierungsbarriere überschritten werden muß. Die Temperaturabhängigkeit dieser Punkte ist durch die gestrichene Linie angedeutet. Aussage des Phasendiagramms ist nun, daß Verbindungen innerhalb des gestrichenen Bereiches spontan zur Phasenseparation neigen, wo hingegen Verbindungen ausserhalb der durchgezogenen Linie stabil sind. Der für die Diskussion dieser Arbeit interessante Bereich, ist die Region zwischen durchgezogener und gestrichener Linie. Verbindungen mit derartigen Zusammensetzungen werden als metastabil bezeichnet.

Ein weiterer bedeutender Punkt im Phasendiagramm ist die kritische Temperatur T_C. Sie legt diejenige Temperatur fest, für die eine Verbindung vollständig mischbar ist, d.h. es existiert oberhalb dieser Temperatur keine Mischungslücke. Für Ga(NAs) und Ga(NP) findet man in der Literatur folgende kalkulierte Werte für die kritische Temperatur. Die angegeben Werte basieren auf theoretischen Berechnung unter Verwendung des *Delta Lattice Paramter (DLP)* Modells [29]. Nach [30] liegt T_C für Ga(NAs) oberhalb 10000K, für Ga(NP) ergibt sich nach [29] ein Wert von 8591K. Diese Temperaturen machen es unmöglich, derartige Kristalle im stabilen Bereich des Phasendiagramms herzustellen. Daher sind niedriege Abscheidetemperaturen und extreme Nichtgleichgewichtsbedingungen für die Realisation dieser metastabilen Verbindungen anzustreben. Der Vorstellung des verwendeten Wachstumssverfahrens dient nun das folgende Kapitel.

[17] In Phasendiagrammen werden die Stabilitäten der unterschiedlichen Phasen zusammenfassend dargestellt. Aufgetragen ist die Temperatur gegenüber der Zusammensetzung. Die Stabilität einer Phase, d.h. zusammenhängende Gebiete im Phasendiagramm, ist durch ihre freie Energie gegeben.

Kapitel 3

Herstellung und Charakterisierung

Niedrigdimensionale Ladungsträgersysteme weisen geometrische Schichtdicken auf, deren Abmessungen im Bereich von Atomlagen liegen. Zur Herstellung derartiger Kristallstrukturen bedarf es hochpräziser Herstellungsverfahren, die den hohen Grad der gewünschten Kristallperfektion gewährleisten. Die für die moderne Halbleiter-Technik relevanten Herstellungsverfahren benutzen das epitaktische Wachstum von Kristallen auf Wirtskristallen (sogenannten Substraten). Neben einer Einführung in die grundlegenden Aspekte des epitaktischen Wachstums, wird das in diesem Fall verwendete Kristallzuchtverfahren, die Metallorganische Gasphasenepitaxie *(metal organic vapor phase epitaxy MOVPE, oder metal organic chemical vapor deposition MOCVD)* im Detail vorgestellt.

Für die Charakterisierung von Halbleiterheterostrukturen bedient man sich einer Vielzahl physikalischer Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden strukturelle sowie optische Analyse-Methoden angewandt, um die zum Großteil neuartigen Eigenschaften der hergestellten Proben eingehend zu untersuchen. Im folgenden wird daher eine Einführung in die verwendeten Analyse-Methoden gegeben.

Mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie erhält man präzise Aussagen über die Gitterfehlanpassung und Schichtdicken des epitaktischen Films, sowie integrale Informationen über die strukturelle Qualität der abgeschiedenen Heterostrukturen. Um genaueren Einblick in die Struktur der Epitaxieschichten zu bekommen, wurden einige ausgewählte Proben unter Verwendung der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie untersucht. Diese ermöglicht den Zugang zur mikroskopischen Struktur der Proben auf atomarem Maßstab. Desweiteren wurden Raster-Elektronen-Mikroskopie-Untersuchungen durchgeführt, um die Morphologie der Spaltkante, sowie der Oberfläche zu analysieren.

Neben den strukturellen Informationen galt es, die elektronischen Eigenschaften dieser neuartigen Klasse von Mischkristallsystemen eingehend zu ergründen.

Zur Charakterisierung bedient man sich optischer Methoden wie Absorption, Photolumineszenz und Photolumineszenzanregungsspektroskopie.

3.1 Probenherstellung

Basis der vorliegenden Arbeit ist das epitaktische Wachstum von Heterostrukturen mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (*metal organic vapor epitaxy, MOVPE*). Daher sei zunächst eine allgemeine Einführung in die Schichtabscheidung vorangestellt, um dann im zweiten Teil dieses Abschnittes die spezifischen Eigenschaften der MOVPE in den Vordergrund zu stellen.

3.1.1 Das epitaktische Wachstum

Grundlage des hier verwendeten Kristallzuchtverfahrens bildet die Epitaxie. Unter Epitaxie versteht man das Aufwachsen von monokristallinem Material auf einem Kristall (wird im allgemeinen als Substrat bezeichnet) unter Beibehaltung der Kristallstruktur. Dabei lagert sich extern zugeführtes Material bei genau definierten Prozeßbedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration) an der freien Oberfläche des Substrates an.

Im allgemeinen haben die aufgewachsenen Schichten weniger Kristallfehler und Gitterdefekte als das Substratmaterial, da nicht unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, sondern bei niedrigeren Temperaturen abgeschieden wird, was die Punktdefektdichte reduziert – siehe dazu auch Abschnitt A.1. In den ersten Atomlagen werden zwar die Gitterdefekte der Oberfläche beibehalten, jedoch tritt mit weiterem Wachstum eine "Relaxation" dieser Fehler auf, so daß Filme hoher struktureller Qualität durch das epitaktische Wachstum erzeugt werden können.

Beim Aufwachsen lassen sich nicht nur Atome des Substratmaterials in das Kristallgitter einbauen, sondern die Zusammensetzung des Materials läßt sich auch ganz gezielt steuern. Dadurch lassen sich senkrecht zur Substratoberfläche örtlich ganz genau definiert die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Schicht beeinflussen. Diese Beeinflussung reicht von der Dotierung im herkömmlichen Sinn, bei der die Konzentrationen der Dotanden im Verhältnis zur Anzahl der Atome pro Volumeneinheit verschwindend gering sind, bis zum Aufbau komplexer Heterostrukturen, bei denen die Konzentrationen des Substratmaterials und der "Fremdatome" in der gleichen Größenordnung liegen. Dies führt dann aufgrund der Änderung der Gitterkonstanten zu einer signifikanten Verspannung der aufgebrachten Schicht. Die Dicke der aufgewachsenen Schichten läßt sich nach unten praktisch bis zu einer einzigen Atomlage genau steuern. Nach oben ist die Dicke der Schichten durch die Verspannung, durch die die kritische Schichtdicke beeinflußt wird, limitiert.

Für den Ablauf des epitaktischen Wachstumsprozesses, d.h. der Abscheidung einer dünnen Schicht auf dem Substrat, sind folgende Elementarprozesse kennzeichnend: Nach dem Auftreffen einzelner Spezies des schichtbildenden Materials auf die Substratoberfläche findet eine diffusive Bewegung der Spezies auf der Substratoberfläche statt. Diese endet entweder, falls die Spezies adsorbiert werden, wieder von der Oberfläche desorbieren oder sich aneinander anlagern und einen sogenannten Keim bilden. Man spricht hier auch von *Nukleation*.

Der Ablauf dieser Elementarprozesse kann entweder nahe oder fern ab vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden, je nach Wahl des Abscheidungsverfahrens. Für den gleichgewichtsnahen Fall lassen sich die Elementarprozesse wie folgt beschreiben: Trifft ein Teilchen auf eine Oberfläche auf, so kann es entweder an ihr haften bleiben oder wieder von der Oberfläche desorbieren. Die Anzahl N der auf die Substratoberfläche stoßenden Teilchen pro Zeit und Flächeneinheit bestimmt sich zu:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{p_S}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \,. \tag{3.1}$$

Dabei bezeichnet p_S den Dampfdruck, T die thermodynamische Temperatur und m die Masse der Partikel. Ob die auf die Oberfläche stoßenden Teilchen nun an ihr haften bleiben oder durch den Stoß wieder reflektiert werden, bestimmt der *Haftkoeffizient* (*sticking coefficient*) *S*. Für die Rate dN_{ad}/dt der an der Oberfläche adsorbierten Partikel erhält man:

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = S \cdot \frac{dN}{dt} \,. \tag{3.2}$$

Die auf der Oberfäche haften gebliebenen Teilchen können nun auf dieser mehr oder weniger frei diffundieren, bis sie schließlich an bestimmten Adsorptionsplätzen, dies können z.B. vom Substrat vorgegebene Stufenkanten[1] sein, eingefangen werden, mit anderen an der Oberfläche adsorbierten Teilchen größere Agglomerate bilden (Nukleation) oder auch von der Substratoberfläche wieder desorbieren. Jeder dieser Prozesse benötigt in der Regel bestimmte Aktivierungsenergien, so daß sich die entsprechenden Diffusions-, Nukleations- und Desorptionsraten in der folgenden Form darstellen lassen:

$$\gamma_i \sim \exp(\frac{-E_{ad,i}}{k_B T}) \,. \tag{3.3}$$

Im themodynamischen Gleichgewicht herrscht natürlich detaillierte Balance zwischen all diesen Elementarprozessen, so daß sich im Mittel die Gesamtzahl der

[1] Alle Substrate weisen eine gewisse Fehlorientierung auf, da es quasi unmöglich ist, Substratkristallscheiben (*wafer*) aus einem großen Einkristall (*ingot*) genau entlang einer kristallographischen Richtung zu schneiden. Daher findet man unter den Spezifikationen der Substrathersteller immer auch die Angabe über die Variation der nominellen Fehlorientierung.

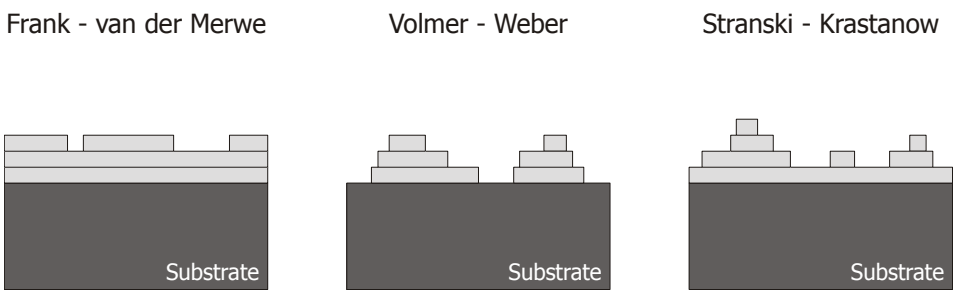

Abbildung 3.1: Die drei epitaktischen Wachstumsmodi.

adsorbierten Teilchen nicht ändert. Der Prozeß muß sich natürlich immer mehr oder weniger weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt vollziehen, um Schichtabscheidung zu erzielen.

Das epitaktische Wachstum läßt sich nun grob in drei unterschiedliche Wachstumsmoden unterteilen (Abb. 3.1). Um diese Moden klassifizieren zu können, werden thermodynamische Eigenschaften der Systeme herangezogen. Dies sind die spezifischen freien Oberflächenenergien des Substrates γ_s, des Films γ_f und die Grenzflächenenergie γ_i. Diese Grenzfläche ist ein Übergangsgebiet endlicher Dicke zwischen zwei Kristallen mit unterschiedlichen Gittertypen, -konstanten und -orientierungen. γ_i enthält also alle chemischen und mechanischen Eigenschaften der Grenzfläche. Nach der einfachen Formel $\Delta\gamma=\gamma_f+\gamma_i-\gamma_s$ lassen sich die Wachstumsmoden einteilen:

- **Frank – van der Merwe**
  $\Delta\gamma \leq 0$
  Beim schichtweisen Frank – van der Merwe Wachstum dominiert die Substrat-Adatom-Wechselwirkung über die Adatom-Adatom-Wechselwirkung, so daß der Aufbau einer neuen Atomlage immer erst dann begonnen wird, wenn die vorhergehende vollständig komplettiert ist [38].

- **Volmer – Weber**
  $\Delta\gamma > 0$
  Beim Inselwachstum dominiert umgekehrt die Adatom-Adatom-Wechselwirkung, so daß stets drei-dimensionale Agglomerate auf dem Substrat entstehen [33].

- **Stranski – Krastanow**
  $\Delta\gamma \leq 0$ für die ersten Schichten, später $\Delta\gamma > 0$
  Eine Zwischenstufe ist das Schicht + Inselwachstum, bei dem nach dem schichtweisen Aufwachsen einer oder mehrer Atomlagen ein Inselwachstum einsetzt. Ursache für diesen Wachstumsmodus kann z.B. ein Unterschied

in den Gitterkonstanten von Substrat und Film sein, der keine dickeren stabilen Adschichten mit Substratstruktur zuläßt [34].

Der angestrebte Wachstumsmodus für die in dieser Arbeit diskutierten Epitaxie-Experimente ist das Frank – van der Merwe Wachstum, also die schichtweise Abscheidung der Atomlagen unter pseudomorpher Verspannung der Schicht. Der Stranski – Krastanow Wachstumsmodus findet unter anderem große Anwendung in der Erzeugung von nulldimensionalen, selbstorganisierten Quantenpunktstrukturen, welches gerade in der Materialkombination von InAs-Quantenpunkten basierend auf GaAs ebenso die Realisation von Strukturen mit Emissionwellenlänge von 1.3μm ermöglicht.

Für den epitaktschen Wachstumsprozess stehen einige Verfahren zur Verfügung. Unter anderem seien als "Gleichgewichtsverfahren" die *Flüssigphasen Epitaxie (LPE; liquid phase epitaxy)* [35] und als Nichtgleichgewichtsverfahren die *Molekularstrahl Epitaxie (MBE; molecular beam epitaxy)* [36], sowie die metallorganische Gasphasenepitaxie genannt, deren detaillierter Vorstellung der nächste Abschnitt dient.

3.1.2 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)

Wie bereits erwähnt steht mit der metallorganischen Gasphasenepitaxie der Kristallzucht ein Verfahren zur Verfügung, welches die Möglichkeit schafft, Heteroepitaxieschichten hoher kristalliner Qualität mit einer Schichtdickenkontrolle im Bereich von Atomlagen herzustellen. Das Prinzip der MOVPE geht auf frühe Arbeiten von Manasevit [37] zurück. Wie der Name schon andeutet, liegen die Wachstumsspezies in Form von metallorganischen Verbindungen vor. Hierbei handelt es sich bei dem Großteil der eingesetzten Metallorganica um Trialkylaluminium-, gallium-, oder -indiumverbindungen. Auf der Gruppe-V Seite finden die Wasserstoffverbindungen Ammoniak, Phosphin und Arsin verbreitete Anwendung. Diese gasförmigen Verbindungen, im Vordergrund Arsin, stellen natürlich aufgrund ihrer hohen Toxizität ein immenses Gefahrenpotential dar und bedingen ein hohes Maß an Sicherheitvorkehrungen. Ammoniak hat aufgrund seiner hohen Zerlegungstemperaturen Nachteile im Einsatz bei niedrigen Wachstumstemperaturen. Unter anderem aus diesen Gründen wurden im Rahmen dieser Arbeit nur *alternative Gruppe-V Quellen*, die eine geringere Toxizität und höhere Effizienz aufweisen, eingesetzt. Dabei handelt es sich im einzelnen um *Tertiärbutylarsin (TBAs)*, *Tertiärbutylphosphin (TBP)* und *1,1 Dimethylhydrazin (UDMHy)* als Arsen-, Phosphor- und Stickstoff-Precursor.

Im Gasstrom werden nun die Quellen in den Reaktionsraum, den sogenannten Reaktor, geführt. Die dem Reaktionsraum zugeführten metallorganischen Verbindungen werden thermisch vorzerlegt und die Reaktanden gelangen an die

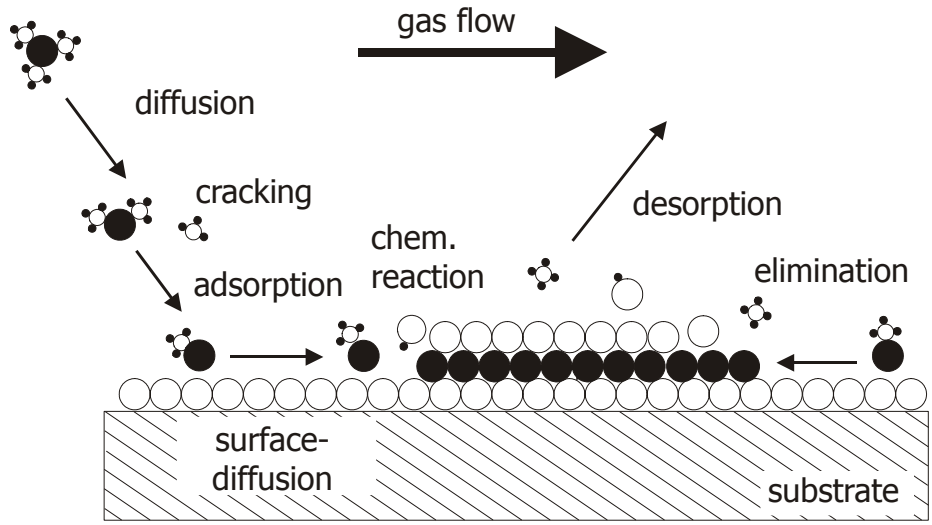

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses in der metallorganischen Gasphasenepitaxie.

Substratoberfläche. Die dort stattfindenden Elementarprozesse sind schematisch in Abb. 3.2 zusammengefaßt.

Ein wichtiger Zerlegungsprozess ist die unimolekulare *β-Eliminierung*, welche als Zerlegungsprozess für die alternativen Gruppe-V Quellen TBAs und TBP möglich und bevorzugt ist [45], [46], [47]. Ebenso zerlegt das Ethylderivat *Triethylgallium (TEGa)* des überwiegend Anwendung findenden *Trimethylgalliums (TMGa)*.

$$(C_2H_5)_2Ga(C^{\alpha}H_2C^{\beta}H_3) \rightarrow (C_2H_5)_2Ga - H + C_2H_4 \tag{3.4}$$

Gleichung 3.4 zeigt die Reaktion am Beispiel des TEGa. Der Zerlegungsprozeß der *β-Eliminierung* ist auch die Hauptursache dafür, daß unter Verwendung von TEGa Kohlenstoffverunreinigungen eine sehr geringe Rolle spielen. Die nun auf der Wachstumsoberfläche diffundierenden Atome bilden bei geschickter Wahl der Wachstumsbedingungen einen epitaktischen Kristall auf dem Substrat. Dies sei jetzt genauer am Wachstum von GaAs diskutiert:

$$\begin{aligned} &\cdot Ga(CH_3) + \cdot AsH + m(T) \cdot AsH + n(T) \cdot AsH \\ &\rightarrow GaAs + CH_4 + viele\ H_2 + viele\ C_4H_8 + \left(\tfrac{m(T)+n(T)}{4}\right) As_4\,. \end{aligned} \tag{3.5}$$

Obige Gleichung 3.5 beschreibt in einer Übersichtsreaktion den Wachstumsvorgang von GaAs und einige Besonderheiten des epitaktischen Wachstums in der MOVPE.

Die wachstumsbestimmenden Spezies sind die Gruppe III-Atome, da deren Dampfdruck über der Kristalloberfläche geringer ist als der der Gruppe V-Atome.

Der temperaturabhängige Summand $m(T) \cdot AsH$ beschreibt die Zugabe an überschüssigem Arsen, um die Wachstumsoberfäche von GaAs, wegen der inkongruenten Verdampfung des Arsens, zu stabilisieren. Bei GaAs liegt die inkongruente Verdampfungstemperatur von Arsen bei ca. 530°C. Der zweite Term, $n(T) \cdot AsH$, dient zur Neutralisierung der Monomethyl-Radikale, die bei der Zerlegung der III-er Quellen entstehen können. Beide angesprochenen Terme zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. So ist bei vergleichsweise höheren Temperaturen die Oberfläche mit einem Mehrangebot an Arsen zu stabilisieren, um der Verdampfung des Arsen entgegenzuwirken.

Für das Wachstum in der MOVPE sind drei Temperaturbereiche kennzeichnend. Bei sehr niedrigen Temperaturen spielt die Quellenzerlegung eine entscheidende Rolle, so daß die Wachstumsrate eine Funktion der Zerlegung der Ausgangsstoffe, also der Kinetik wird. Stabile Wachstumsbedingungen kennzeichnen den diffusionkontrollierten Bereich, wo die Wachstumsrate eine nur geringe Temperaturabhängigkeit aufweist. Sie wird nur vom Massentransport durch die Gasphasengrenzschicht beeinflußt. Wählt man zu hohe Prozesstemperaturen bestimmt die Desorption der Gruppe-III Elemente die Wachstumsrate. Für stabile Epitaxiebedingungen wählt man daher, wenn möglich, Temperaturen, um im diffusionkontrollierten Bereich abscheiden zu können.

Für die Abscheidung wurden zwei baugleiche AIX200 MOVPE-Anlagen der Firma Aixtron verwendet, deren Horizontal-Reaktoren für das Wachstum auf einer 2" Substratkristallscheibe konzipiert sind (Abbildung 3.4 zeigt deren Aufbau schematisch).

Die metallorganischen Precursor befinden sich in Edelstahlgefäßen, sogenannten *Bubblern* – Abb 3.3 erklärt schematisch die Funktionsweise eines Bubblers und der angeschlossenen Regeleinheiten.

Für einen stabilen Wachstumsprozeß ist es entscheidend, daß die Wachstumsspezies in genau definierter Menge und reproduzierbar entnommen werden können. Parameter wie Druck, Temperatur und Trägergasfluß, welche die Entnahmemenge an Substanz beeinflußen, können sehr genau den Bedingungen für den Wachstumsprozess angepaßt werden.

Als Trägergas wurde standardmäßig Wasserstoff verwendet und Stickstoff diente als Spülgas. Der durch den Bubbler geführte Wassestoffffluß reichert sich nun aufgrund des Dampfdrucks der Quelle mit Substanz an und kann in den Reaktor geleitet werden. Der Partialdruck $p_{p,\,precursor}$ einer Substanz am Gesamtdruck im Reaktor läßt sich nach folgender Formel ermitteln:

$$p_{p,\,precursor} = \frac{Q_{source}}{Q_{total}} \cdot \frac{p_{vapor}}{p_{bubbler} - p_{vapor}} \cdot p_{reactor} \tag{3.6}$$

Q_{source} Trägergasfluß durch den Bubbler
Q_{total} Gesamtfluß durch den Reaktor

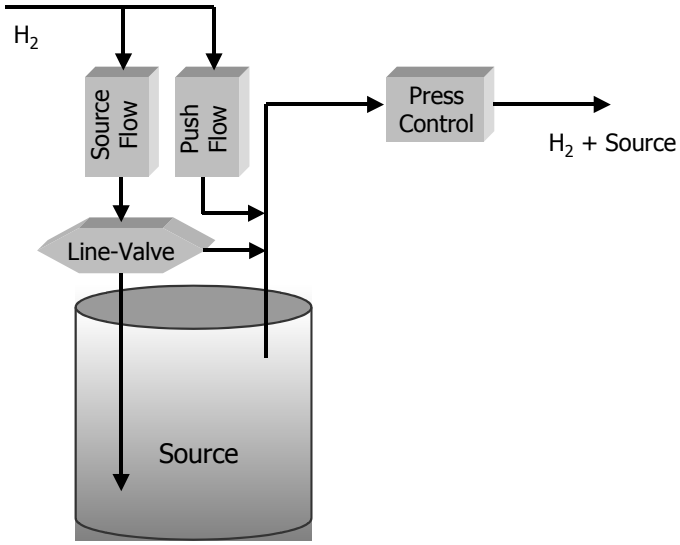

Abbildung 3.3: Funktionsweise eines Bubblers. (schematisch)

p_{vapor}	Dampfdruck der Substanz
$p_{bubbler}$	Druck im Bubbler
$p_{reactor}$	Druck im Reaktor.

Im Reaktor können Prozeßparamter wie Temperatur, Substanzangebot, Gesamtfluß und Druck sehr genau eingestellt werden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Schichten betrug der Reaktordruck 50mbar bei einem Standardfluß von 6.8l/min.

Die Wachstumstemperatur richtete sich stark nach dem untersuchten Materialsystem. Typische Temperaturen[2] für das (GaIn)(NAs) Wachstum lagen bei 525°C, für GaP basierende Systeme wurden Temperaturen um 575°C gewählt. Diese niedrigen Abscheidetemperaturen tragen der Metastabilität der untersuchten Materialsysteme Rechnung.

Die während des Prozesses entstehenden Abgase werden in einen Abgasreiniger gegeben, in dem toxische Verbindung abreagieren können.

[2] Alle Temperaturen wurden anhand der Bildung des Al/Si-Eutektikums bei 577°C kalibriert.

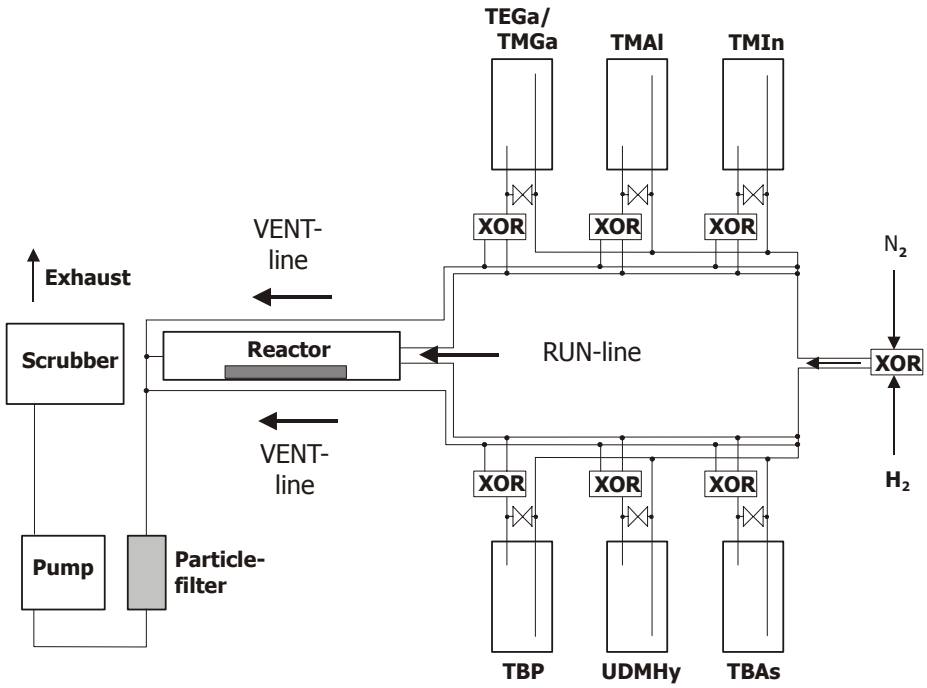

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer MOVPE Anlage.

3.2 Strukturelle Charakterisierung

Die strukturelle Charakterisierung von Halbleitern auf atomarer Ebene bildet die Grundlage zum Verständnis ihrer Eigenschaften und für die systematische Entwicklung neuer Materialien. Welche der zahllosen Untersuchungsmethoden für ein konkretes Problem am besten geeignet ist, hängt von der Fragestellung und der Art der Wechselwirkung einer bestimmten Sonde mit dem zu untersuchenden Material ab. Man kann drei Hauptgruppen von Methoden, die Informationen über die Kristallstruktur eines Materials liefern können, unterscheiden:

- **Abbildende Methoden** *(lokal)*
  - Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
    (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)
  - Rasterelektronenmikroskopie
    (scanning electron microscopy, SEM)
  - Atomare Kraftmikroskopie
    (atomic force microscopy, AFM)
  - Feldionenmikroskopie
    (field ion microscopy, FIM)

etc.

- **Beugungsmethoden** *(global)*
  - Elektronenbeugung
    (electron diffraction)
  - Neutronenbeugung
    (neutron diffraction)
  - Röntgenbeugung
    (X-ray diffraction)

  etc.

- **Spektroskopische Methoden** *(lokal, global gemittelt)*
  - Rutherford Rückstreu Spektroskopie
    (rutherford backscattering spectroscopy, RBS)
  - Röntgenabsorptionsspektroskopie
    (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)
  - Mössbauer Spektroskopie
    (mössbauer effect, ME)
  - Magnetische Kernresonanzspektroskopie
    (nuclear magnetic resonance, NMR)
  - Elektronenspinresonanzspektroskopie
    (electron spin resonance, ESR)

  etc.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in erster Linie abbildende und beugende Untersuchungsmethoden angewendet, um Informationen über die Struktur der hergestellten Schichten zu gewinnen.

Die strukturelle Charakterisierung nimmt daher eine Schlüsselposition in der Untersuchung neuartiger Materialsysteme ein und dient der Korrelation von Wachstumsparametern mit realer Strukturinformation. Daher gehen Wachstumsexperimente immer einher mit hochauflösenden Röntgenbeugung *(high resolution x-ray diffraction XRD)*, mit der Aussagen über Aufbau und Zusammensetzung, sowie die strukturelle Qualität der Proben getroffen werden können [39], [40], [41]. Diese Informationen dienen wiederum als Eingabe für weitere Wachstumsexperimente.

Ferner wurde als abbildende Untersuchungsmethoden Mikroskopie-Techniken verwendet. Allen voran HRTEM, die es erlaubt, Struktur-Informationen auf

atomarem Maßstab zu erzielen. Aufgrund des hohen Präparationsaufwandes der Proben, wurde diese höchstauflösende Methode nur an ausgesuchten Proben durchgeführt. Mittels SEM wurden in erster Hinsicht Spaltkanten und Oberflächen auf ihre strukturellen Eigenschaften hin untersucht.

3.2.1 Hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD)

Betrachtet man die interatomaren Abstände in Festkörpern, so liegen diese in der Größenordnung eines Ångstroms ($\sim 10^{-10}$m). Um diese Strukturen mit elektromagnetischen Wellen zu untersuchen, ist es erforderlich, daß deren Wellenlängen im selben Größenordnungsbereich oder darunter liegen ($\lambda \sim 1$Å). Diese Anforderungen treffen auf Röntgenstrahlung zu, mit der es möglich ist, detaillierte strukturelle Informationen über Halbleiterkristalle zu erzielen.

Grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen gehen auf W. H. und W. L. Bragg im Jahre 1913 zurück. Sie sind auch die Namensspender für die bedeutenste Gleichung der Röntgen-Kristallographie:

$$n\lambda = 2d\sin(\vartheta_B). \tag{3.7}$$

Eine schematische Darstellung der Röntgenbeugungsgeometrie findet sich in Abb. 3.5. Betrachtet man zunächst den einfallenden Röntgenstrahl, so wird dieser durch Streuung an den Atomen einer Netzebene in sehr viele Sekundärwellen zerlegt, die sich zur reflektierten Welle summieren. Netzebenen sind Schnitte durch den Kristall, die einen Gitterpunkt enthalten. Durch die Translationssymmterie folgt daraus, daß auch weitere Gitterpunkte in einer Netzebene enthalten sind. Ebenso erfolgt die Streuung des Röntgenstrahls an allen parallelen Netzebenen.

Der Winkel ϑ_B, den sowohl der Primärstrahl als auch der gebeugte Strahl mit den Netzbebenen bilden, wird als der sogenannte Braggwinkel bezeichnet. Einfallender und gebeugter Strahl verhalten sich demnach wie ein Lichtstrahl, der an einem planaren Spiegel – den Netzebenen – nach dem Prinzip Einfallswinkel = Ausfallswinkel reflektiert wird. Daher spricht man auch von Reflektionen an den Netzebenen und nennt die einzelnen Beugungsmaxima Reflexe. Der Abstand der Netzebenen ist durch d gegeben.

Während die Bragg-Bedingung Gl. 3.7 nur die translatorische Periodizität des Gitters wiederspiegelt und somit nur die Richtungen festlegt, in denen Beugungsreflexe auftauchen können, führt sowohl die konkrete Anordnung der Basisatome in jedem Gitterpunkt als auch die Struktur der Elektronenhülle ebenfalls zur Entstehung und Interferenz von Sekundärwellen, die die reflektierte Intensität abschwächen können, welche im wesentlichen proportional zur Elektronendichte ist. Um die Intensität der gestreuten Welle zu berechnen, genügt das einfache Bild einer Netzebene also nicht mehr. In Wirklichkeit trägt der gesamte Kristall zur Streuung der einfallenden Welle bei. Für die Berechnung der Streuintensität muß man – im Falle der Röntgenbeugung – die räumliche Abhängigkeit der

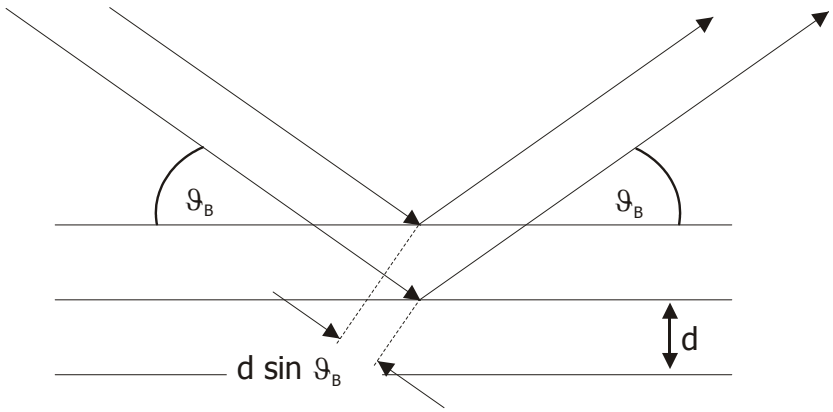

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Braggbedingung durch konstruktive Interferenz eines Bündels paralleler Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls.

Elektronendichte betrachten. Aufgrund der Periodizität des Kristalls muß diese ebenfalls periodisch sein. All diese Abhängigkeiten werden im Strukturfaktor $S_{\vec{G}}$ erfaßt, der für jeden Kristalltyp aus der Kenntnis der Basisgeometrie und der Elektronenhüllen der Atome berechnet werden kann, und sich folgendermaßen darstellt:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_{\alpha}} \,. \tag{3.8}$$

Wobei $\vec{G}$ einen Vektor des reziproken Gitters darstellt, $\vec{r}_{\alpha}$ die Position jedes einzelnen Atoms bezeichnet und über alle Atome der Elementarzelle summiert wird. Der Beitrag des einzelnen Atoms ist durch den Atomformfaktor f_{α} gegeben

$$f_{\alpha} = \int dV \; n_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) e^{-i\vec{G}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha})}, \tag{3.9}$$

welcher sich aus der Integration der Elektronendichte n_{α} über den gesamten Raum ergibt, d.h. der Strukturfaktor setzt sich aus Beiträgen der einzelnen Atome zusammen, wobei jeder Beitrag mit einem Phasenfaktor multipliziert wird. Mit $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ und $\vec{r}_{\alpha} = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_1 + z_j\vec{a}_3$ läßt sich das Skalarprodukt in Gl. 3.8 ausführen und man erhält für den Strukturfaktor:

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \,. \tag{3.10}$$

Dem Röntgenbeugungsexperiment ist nun die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung zugänglich, welche sich proportional zu S^2 verhält. An dieser Stelle sei der kurze Exkurs in die eher grundlegenden Aspekte der Röntgenbeugung beendet, um nun genauer auf die Beugungseffekte an epitaktisch hergestellten

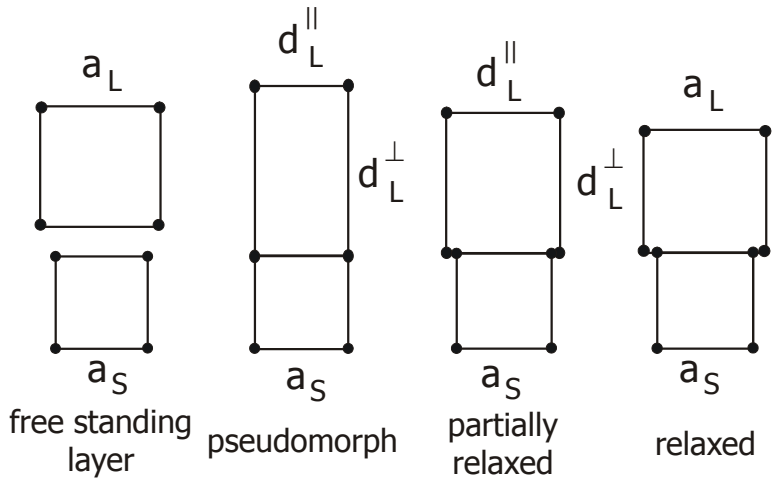

Abbildung 3.6: Pseudomorphes Wachstum und Relaxation.

Heterostrukturen einzugehen.

Ist die Gitterkonstante des Substrates und die Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung genau bekannt, so erhält man aus dem Röntgenbeugungsprofil eine sehr genaue Bestimmung der Gitterkonstante des epitaktischen Films. Diese erhält man auf einfache Weise, falls der epitaktisch aufgebrachte Film pseudomorph verspannt ist.

In Abb. 3.6 sind pseudomorphes und relaxiertes Wachstum visualisiert. Ist die Schicht vollständig verspannt, paßt sich die Gitterkonstante a_L des Films durch teragonale Verzerrung exakt der des Substrates a_S an, d.h. $d_L^{\parallel} = a_S$. Im Falle der Teilrelaxation sind $d_L^{\parallel}$ und a_S leicht unterschiedlich. Bei vollständiger Relaxation erfährt der Film keinerlei tetragonale Verzerrung.

Weist die Schicht Anzeichen von Relaxation auf, so ist die Messung eines symmetrischen Reflexes – die Netzebenen sind parallel zur Orientierung des Substratkristalls (z.B. der (400)-Reflex) – nicht ausreichend. Daher ist es zur Bestimmung des Relaxationsgrades und damit der genauen Ermittlung der Gitterkonstanten notwendig, die Messung eines asymmetrischen Reflexes (z.B. (511)-Reflex) durchzuführen.

Für pseodomorph verspannte Schichten ist die röntgenographische Gitterfehlanpassung durch Gl. 2.12 gegeben und $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}$ ist direkt mit dem Abstand $\Delta\vartheta$ des Film-Reflexes vom Substratreflex im Beugungsprofil verknüpft:

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp} = \Delta\vartheta \cot(\vartheta_B). \tag{3.11}$$

Der Braggwinkel ist natürlich materialspezifisch und errechnet sich aus der Bragg-

Material	Lattice parameter a [Å]	Bragg angle ϑ_B
GaAs	5.65325	33.02°
GaP	5.4505	34.42°

Tabelle 3.1: Braggwinkel und Gitterkonstanten der benutzten Substratkristalle für (400)-Reflex.

Bedingung Gl. 3.7 nach:

$$\vartheta_B = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}}\right). \tag{3.12}$$

Für λ ist die verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlung einzusetzen, welche im vorliegenden Fall die charakteristische CuK_{α_1}-Linie ($\lambda = 1.54052$ Å) ist. Zusammenfassend findet man die Gitterkonstanten sowie die Braggwinkel für die beiden verwendeten Substratkristalle in Tabelle 3.1.

Für die Bestimmug der Zusammensetzung benötigt man die Gitterkonstante des unverspannten Materials. Den Zusammenhang vermitteln die in Abschnitt 2.4 eingeführten Elastizitätsterme nach:

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}_{relax} = \frac{C_{11}}{C_{11}+2C_{12}}\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}. \tag{3.13}$$

Unter Verwendung der Vegardschen Regel (Gl. 2.13), läßt sich zumindest bei ternären Verbindungen eindeutig die Zusammensetzung der Epitaxieschicht anhand der Röntgenmessung extrahieren. Für die Bestimmung der Komposition quaternärer Mischkristalle sei auf Abschnitt 4.1 verwiesen.

Die obige Diskussion beschränkt sich auf die Auswertung von Volumenkristallschichten. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird nun das theoretische Rüstzeug für die Auswertung periodischer Strukturen wie Vielfachquantenfilme bereitet. Durch die wiederkehrende Abfolge verschiedener Halbleitermaterialien wird dem Halbleiterkristall eine zusätzliche Periodizität aufoktroiert, welche sich im Röntgenbeugungsprofil im Auftreten einer Vielzahl an äquidistanten Satelliten Reflexen äußert (Abb. 3.7). Der Abstand der Satellitenreflexe $\Delta\vartheta_{Sat}$ ist korreliert mit der Schichtdicke der Übergitterperiode D_{MQW} nach:

$$D_{MQW} = \frac{\lambda}{2\cos\vartheta_B \cdot \Delta\vartheta_{Sat}}. \tag{3.14}$$

Die Verspannung des Films führt zu einer einhüllenden Kurve, welche die Intensität der Satellitenreflexe moduliert. Der Abstand der Einhüllenden gibt nun

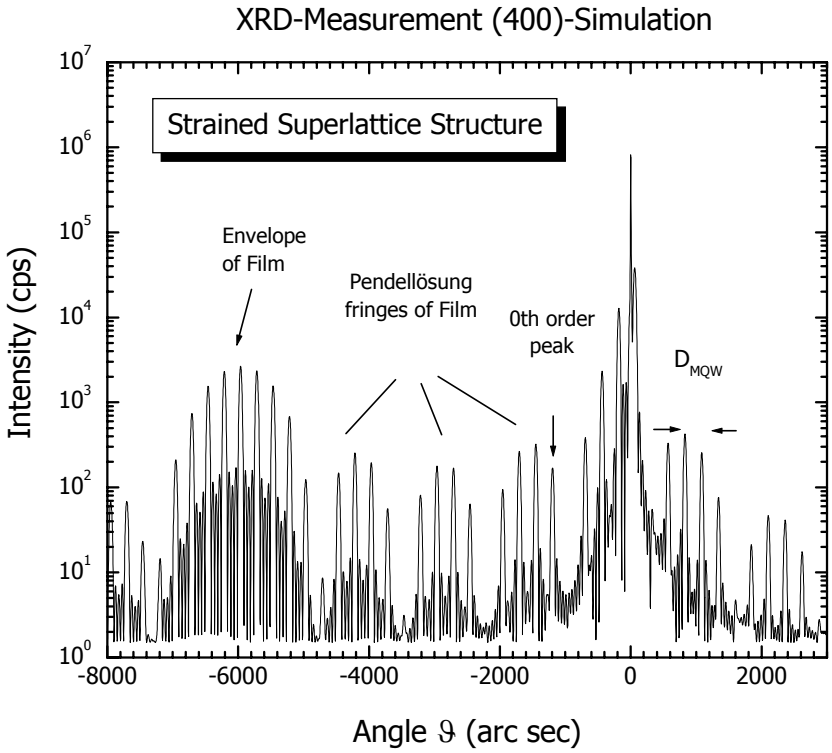

Abbildung 3.7: Hochauflösende Röntgenbeugungs-Simulation einer hochverspannten Übergitter-Struktur und Übersicht der möglichen Strukturinformation.

die Verspannung $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}_{Well}$ der Schicht nach Gl. 3.11. Die zusätzliche Modulation resultiert aus den Pendellösungen dieses Films und deren Abstand ist mit der Gesamtdicke des verspannten Films nach Gl. 3.14 verknüpft.

Ein wichtiges Charakteristikum eines Röntgenbeugungsprofils ist der Peak nullter Ordnung, welcher mit der mittleren Verspannung des Gesamtpaketes $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}_{MQW}$ korreliert ist; d.h. die Verspannung des Quantenfilms wird über die Schichtdicke D_{MQW}, gemittelt. Es gilt folgender wichtiger Zusammenhang:

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}_{MQW} \cdot D_{MQW} = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}_{Well} \cdot d_{Well} \ , \tag{3.15}$$

falls das Barrierenmaterial keine Verspannung aufweist. In diesem Fall erweitert

sich Gl. 3.15 zu:

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}_{MQW} \cdot D_{MQW} = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}_{Well} \cdot d_{Well} + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}_{Barrier} \cdot d_{Barrier} \; .$$

Die Verspannung $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^{\perp}_{Well}$ muß nun zur Bestimmung der Zusammensetzung analog obiger Betrachtung gemäß Gl. 3.13 relaxiert werden.

In der Praxis dienen diese Formeln, die auf der kinematischen Röntgenbeugungstheorie basieren, zur Auffindung der Startparameter für die dynamische Simulation [42], [43] der experimentellen Beugungsprofile. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurden mit einem Programm durchgeführt, welches uns im Rahmen einer Kooperation mit PASTIS -CNRSM Brindisi von Leander

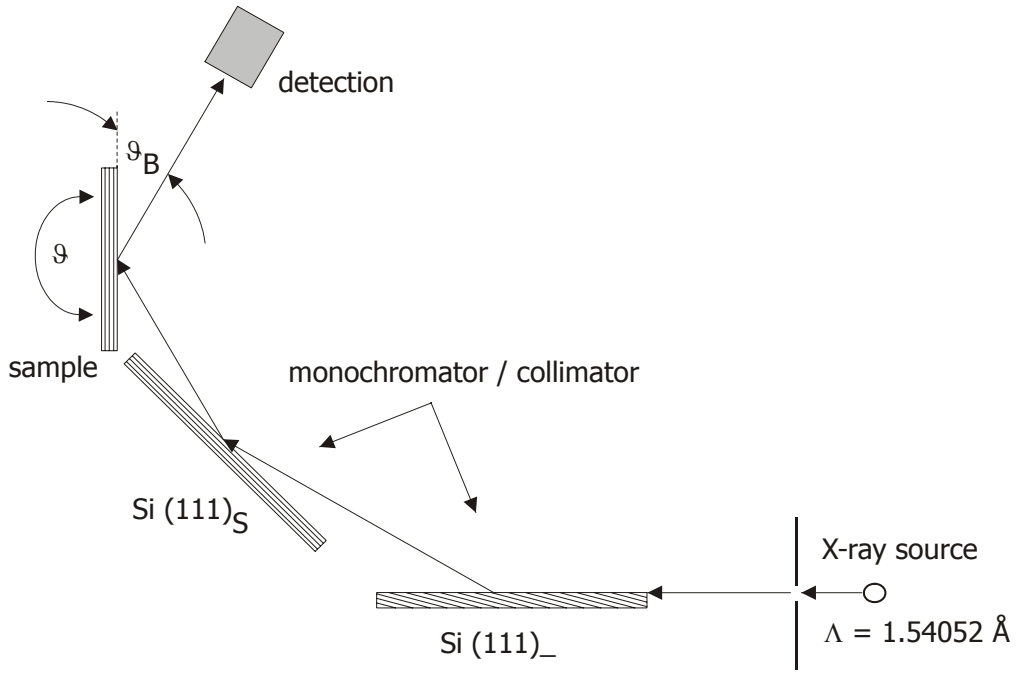

Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines Dreikristalldiffraktometers.

Tapfer zur Verfügung gestellt wurde.

Zur Aufnahme der Röntgenbeugungsprofile wurde ein Drei-Kristall-Diffraktometer verwendet (Abb. 3.8 zeigt den Aufbau schematisch), dessen Winkel-Auflösung im Bereich von wenigen Bogensekunden liegt. Dies bedingt einen möglichst monochromatischen Röntgenstrahl mit geringer Winkeldivergenz. Um die Monochromasie der Röntgenstrahlung zu erzielen, selektiert man mittels eines Monochromatorkristalls zunächst die charakteristische CuK_{α_1} Linie des aus der Kupfer-Feinfokusröhre emittierten Röntgenstrahls. Ein zweiter Kristall dient zur

Kollimation des Röntgenstrahl-Bündels. Als Monochromator- und Kollimator-Kristall dienen Silizium Einkristalle. Die so erzeugte monochromatische, parallele Röntgenwelle trifft nun auf die dreh- und neigbar befestigte Halbleiterprobe. Die Intensität der an der Probe gebeugten Strahlung wird durch einen entsprechend aufgestellten Detektor (Proportionalitätszählrohr) registriert.

Durch Drehen von Probe und Detektor lassen sich die gewünschten Braggwinkel einstellen, je nachdem welcher Reflex oder Substratkristall untersucht werden soll. Durch die Messung der Intensität als Funktion des Einfallswinkels, der um den Reflex variiert wird, erhält man das Röntgenbeugungsprofil des jeweiligen Reflexes.

3.2.2 Elektronen-Mikroskopie

Moderne Halbleiter weisen Strukturen auf, deren Abmessungen im Nanometerbereich – dem millionsten Teil eines Millimeters – liegen. Um diese Nanowelt der Charakterisierung zugänglich zu machen, bedarf es Mikroskopietechniken, die die Auflösung eines Lichtmikroskopes bei weitem übertreffen.

Die Auflösung optischer Geräte ist durch Beugungseffekte begrenzt. Beim Licht-Mikroskop ist ein Lichtbündel, das durchs Objektiv tritt, natürlich nicht parallel. Betrachtet man als Objekt nur einen hellen Punkt, hat das Büschel den Öffnungswinkel φ mit $sin\varphi = r/f$ (r: Radius der Objektivblende, f: Abstand Objekt-Objektiv $\approx$ Brennweite des Objektivs). Der leuchtende Objektpunkt erzeugt in der Bildebene des Objektivs ein Beugungsscheibchen, das einem Kegel vom Öffnungswinkel $1.22\lambda/r$ entspricht[3]. Ein anderer leuchtender Objektpunkt muß mindestens um diesen Winkel, d.h. in der Objektebene um den Abstand $x_{\min} = 1.22\, f\, \lambda/r$, davon entfernt sein, damit die Scheibchen nicht verschmelzen. Mittels der *numerischen Apertur* $N.A. = n \sin\varphi = nr/f$ ergibt sich:

$$x_{\min} = 1.22 \cdot \frac{\lambda}{N.A.} \qquad \textit{Rayleighkriterium} \text{ (1896)}. \tag{3.16}$$

Mit n ist die Brechzahl des Mediums zwischen Objekt und Objektiv abgekürzt. Durch die Verwendung sog. Immersionsöle läßt sich die Auflösung von Lichtmikroskopen weiter steigern, so daß mit exzellenten Geräten Strukturen bis zu ca. 400nm aufgelöst werden können.

Dies ist natürlich für die Charakterisierung moderner Heterostrukturen unzulänglich, da Schichtdicken im Bereich von einzelnen Atomlagen gezielt eingesetzt werden. Die limitierende Größe in der Auflösung von Lichtmikroskopen ist daher nach Gl. 3.16 die Wellenlänge der verwendeten Strahlung – für grünes Licht ca. 500nm.

[3]Die Zahl 1.22 hängt mit den Nullstellen der Besselfunktion zusammen.

Aufgrund des Welle-Teilchen Dualismus kann man Teilchen Welleneigenschaften zuordnen und umgekehrt. Werden also Elektronen in einem elektrischen Feld beschleunigt, so läßt sich ihnen aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus mit der *de-Broglie-Beziehung* folgende Wellenlänge zuschreiben:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU\left(1+\frac{eU}{2mc^2}\right)}}, \tag{3.17}$$

wobei relativistische Effekte berücksichtigt sind und U die Beschleunigungsspannung bezeichnet. Für den Fall einer Beschleunigunspannung von 300kV ergibt sich nun als entsprechende Wellenlänge der Elektronen 0.00197nm.

Verwendet man demnach statt Licht Elektronen, so lassen sich extreme Steigerungen in der Auflösung erzielen. Die theoretische Auflösung nach Gl. 3.16 kann jedoch aufgrund merklicher Abbildungsfehler magnetischer Linsen für die Führung des Elektronenstrahls bei weitem nicht erreicht werden. Kombiniert man Abbildungsfehler wie z.B. die spärische Aberation C_s mit dem Rayleighkriterium (Gl. 3.16), ergibt sich als praktische Auflösungsgrenze eines Elektronenmikroskops:

$$x_{\min} \approx 0.5\left(C_s\lambda^3\right)^{\frac{1}{4}}, \tag{3.18}$$

so daß in der Praxis die Auflösung im Bereich von 0.15..0.3nm liegt. In Halbleiterkristallen sind die interessierenden Abstände im Bereich der Gitterkonstante ~ 0.5nm; mit hochauflösenden Methoden ist es sogar möglich – wie im Falle des GaAs –, die einzelnen Atomsorten Gallim und Arsen zu unterscheiden, die im Abstand von 0.141nm zueinander liegen.

Spricht man von Elektronenmikroskopie, sind verschiedene Formen zu unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit fand in erster Linie die Transmissionselektronenmikroskopie (*TEM, transmission electron microscopy*) Verwendung.

In der TEM ist die Bildentstehung vergleichbar dem Lichtmikroskop – siehe dazu Abb. 3.9. Licht bzw. Elektronen werden über eine Kondensor Linse auf die Probe gelenkt. Der transmittierte Anteil wird über Objektiv und Projektiv auf die Endbildebene abgebildet. Man unterscheidet zwei grundlegende Abbildungmoden: zum einen die Projektion des Beugungsbildes auf den Schirm, zum anderen die Projektion des Bildes auf den Schirm, wobei mit einer Zwischenlinse variabler Stärke entweder die hintere Fokusebene oder die Bildebene der Objektivlinse ausgewählt wird.

Die in dieser Arbeit vorgestellten TEM-Aufnahmen entstanden an einem Gerät der Firma JEOL JEM 3010 mit einer Beschleunigungsspannung von 300kV. Energiegefilterte Aufnahmen, die Aufschluß über die Elementverteilung geben, wurden an der Universität Darmstadt an einem baugleichen Mikroskop unter

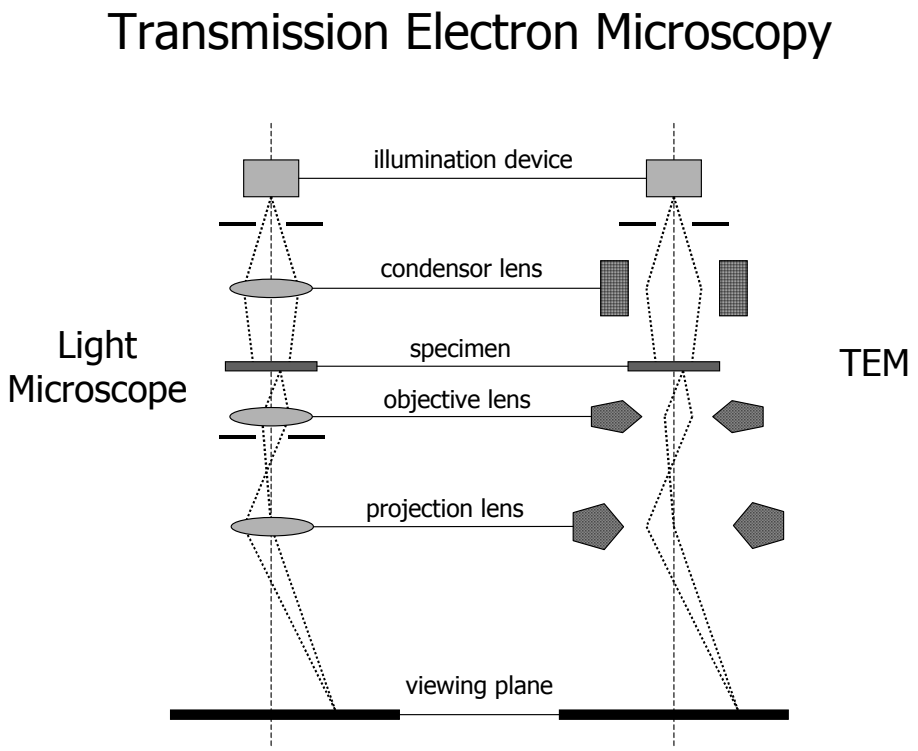

Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau und Strahlengang eines Transmissionselektronenmikroskops im Vergleich zum Lichtmikroskop.

Verwendung eines *Gatan Imaging Filters*^{TM} *(GIF)* durchgeführt. Die Bildaufnahme erfolgte mittels einer 2k×2k CCD Kamera, so daß die Informationen zur rechnergestützen Weiterverarbeitung zur Verfügung stehen.

Da bei der TEM in Transmissionsgeometrie gearbeitet wird, muß die Probe zunächst aufwendige Präparationsschritte erfahren. Der Elektronenstrahl muß zur Bildentstehung die Probe durchdringen können, daher muß das Probenstück extrem gedünnt werden – bis hinab zu 10..50nm. Dies wird durch einen zweistufigen Prozeß erzielt. Zunächst wird die Probe mechanisch bis auf eine Dicke von 40μm gedünnt. Dies wird durch Reibung auf Diamantschleifpapier erreicht. In einem zweiten Schritt werden hochenergetische Ionen (in unserem Fall Argon-Ionen mit einer Energie von 7keV) unter flachem Winkel auf die Probe gelenkt. Dazu dient eine Ionenmühle der Firma Technoorg Linda. Durch den Beschuß von Ionen werden nach und nach Atome von der Probe abgetragen, welches zur Reduzierung der Dicke führt. In einem letzten "polierenden" Schritt verwendet man niederenergetische Ionen der Energie 200..1000eV, um Oberfächenrauhigkeiten und amorphe Regionen zu reduzieren. Die so präparierte Probe steht nun der

Analyse mittels TEM zur Verfügung.

Als weitere Mikroskopie-Technik fand die Rasterelektronenmikroskopie (*SEM, scanning electron microscopy*) Verwendung, mittels derer vornehmlich Spaltkanten der Proben untersucht wurden. Bei der Bildentstehung handelt es sich hier nicht um eine Abbildung im üblichen Sinn, sondern das Bild entsteht Punkt für Punkt wie beim Fernsehen. Ein feinfokussierter Elektronenstrahl tastet das Objekt zeilenförmig ab, und die Sekundäremissionen der einzelnen Punkte werden registriert und wieder zum Bild zusammengesetzt.

3.3 Optische Analyse-Methoden

Bei der Wechselwirkung von Licht und Materie können viele unterschiedliche Effekte auftreten. Trifft Licht auf ein Medium, so wird aufgrund der unterschiedlichen Brechzahlen von Luft und Medium ein Teil des Lichtes reflektiert, ein anderer Teil tritt in das Medium ein. Energieabsorption durch Atome, Moleküle

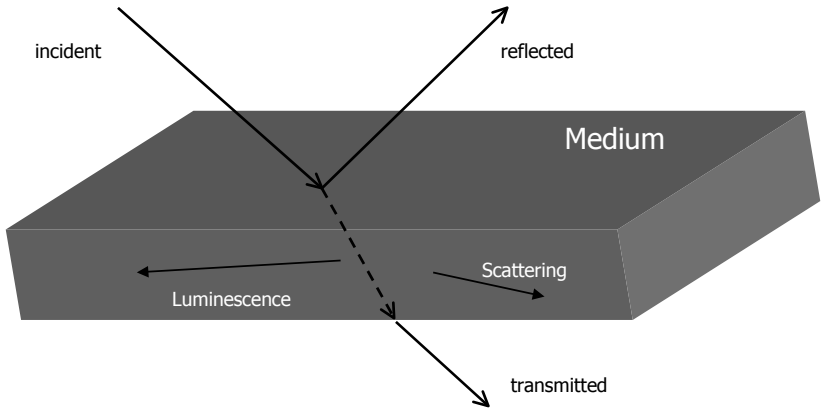

Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der linearen optischen Prozesse, die bei der Einstrahlung von Licht auf ein Medium aufreten können.

oder kondensierte Materie kann zur Emission elektromagnetischer Strahlung führen.

Soweit die absorbierte Energie nicht den Wärmevorrat des Mediums – dies kann mit Streuvorgängen zusammenhängen, sondern dessen potentielle Energie

erhöht hat, d.h. soweit angeregte Zustände geschaffen wurden, bezeichnet man die nachfolgende Emission als *Lumineszenz*. Erfolgen im Inneren des Mediums keine Wechselwirkungen, so passiert der Lichtstrahl das Medium.

Das vorliegende Kapitel dient zur Einführung einiger theoretischer Konzepte zur Beschreibung der Wechselwirkung von Licht und Materie und liefert den experimentellen Zugang, derartige Effekte zu untersuchen.

3.3.1 Messung der optischen Absorption

Beim Passieren von Materie wird Strahlung mehr oder weniger geschwächt und wandelt sich dabei in andere Energieformen um, im Gegensatz zur Streuung, bei der die Strahlung nur ihre Ausbreitungsrichtung ändert. Betrachtet man zunächst allgemein ein beliebiges Medium, so wird innerhalb einer sehr kleinen Schichtdicke dx jede Strahlungsintensität I um den gleichen Bruchteil geschwächt:

$$dI = -\alpha dx I \ . \tag{3.19}$$

Mit α wird der Absorptionskoeffizient bezeichnet, der stoffspezifisch ist und gerade bei Halbleitern eine charakteristische Größe bei den unterschiedlichen Absorptionsprozessen darstellt. Durch Integration von Gl. 3.19 ergibt sich der Intensitätsverlust in einer größeren Schichtdicke x:

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \ . \tag{3.20}$$

Gl. 3.20 bezeichnet das bekannte *Lambert-Beer'sche Gesetz*. Nach der Länge $1/\alpha$ ist die Intensität auf den $e^{-1} = 1/e$ Teil der anfänglichen Intensität gefallen und man bezeichnet $1/\alpha$ vielfach als Absorptionslänge. Der Absorptionskoeffeizient α wird üblicherweise in Einheiten von cm^{-1} angegeben. Typische Werte oberhalb der Bandlückenenergie liegen in der Region $\sim 10^4 cm^{-1}$ für einen direkten Halbleiter, was einer Absorptionslänge von $\sim 1\mu m$ entspricht. Betrachtet man hingegen einen indirekten Halbleiter, so findet man Werte für den Absorptionskoeffizienten im Bereich $\sim 10 cm^{-1}$.

Dies liegt an den verschiedenen Bandstrukturen von direkten und indirekten Halbleitern – der Absorptionsprozeß für die zwei Arten von Halbleitern ist in Abb. 3.11 skizziert. Ist die Anregungsenergie kleiner als die Bandlückenenergie, kann keine optische Absorption stattfinden, d.h. der Halbleiterkristall ist für Photonen dieser Wellenlängen transparent. Steigt die Energie der anregenden Strahlung über die Bandlückenenergie, oder liegt sie zu ihr resonant, so ist für direkte Halbleiter die Anregung eines Elektrons durch Einstrahlung von Photonen ohne Beteiligung dritter Teilchen möglich, hingegen benötigt man im Falle von indirekten Halbleitern Phononen, um die Impulserhaltung zu gewährleisten. Unter der Annahme, daß der Impuls der Photonen vernachlässigbar gering gegen Elektron- und Loch-Impulse ist:

$$\vec{k}_{Photon} << \vec{k}_{electron}, \vec{k}_{hole}, \tag{3.21}$$

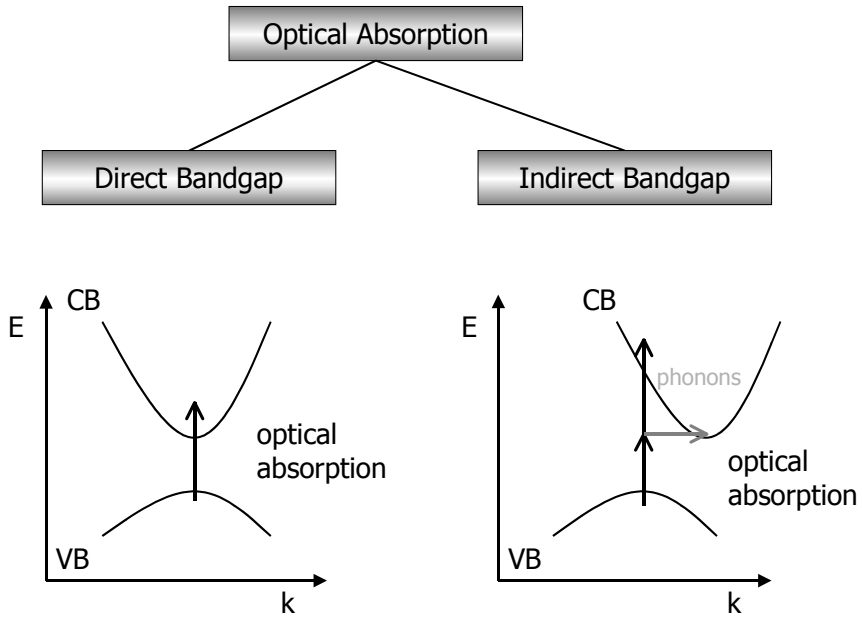

Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Absorptionsprozesses für direkte und indirekte Halbleiter.

führt die Impulserhaltung zu folgender Auswahlregel:

$$\vec{k}_{electron} + \vec{k}_{hole} + \vec{K}_{Phonons} = 0. \tag{3.22}$$

Für direkte Halbleiter vereinfacht sich Gl. 3.22 zu:

$$\vec{k}_{electron} + \vec{k}_{hole} = 0. \tag{3.23}$$

Zur quantitativen Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wurde die Transmisson der Probe in Abhängigkeit der eingestrahlten Lichtwellenlänge gemessen. Dazu wurde weißes Licht mittels eines 1m Monochromators der Firma Jobin Yvon spektral zerlegt und auf die Halbleiterstruktur fokussiert (Abb. 3.12).

Während der Messung befindet sich die Probe in einem Kryostaten, was temperaturabhängige Messungen im Bereich 5..400K ermöglicht. Das transmittierte Licht wird mittels eines GaAs Photonenvervielfachers (*Photomultiplier*) detektiert und die Signale unter Verwendung von *Lock-In Technik*[4], zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, rechnergestützt verarbeitet.

[4]Bei Lock-In Techink wird unter Verwendung eines Choppers jeweils Signal und Hintergrund gemessen, welches die Meßgröße von störendem Hintergrundrauschen weitgehend befreit.

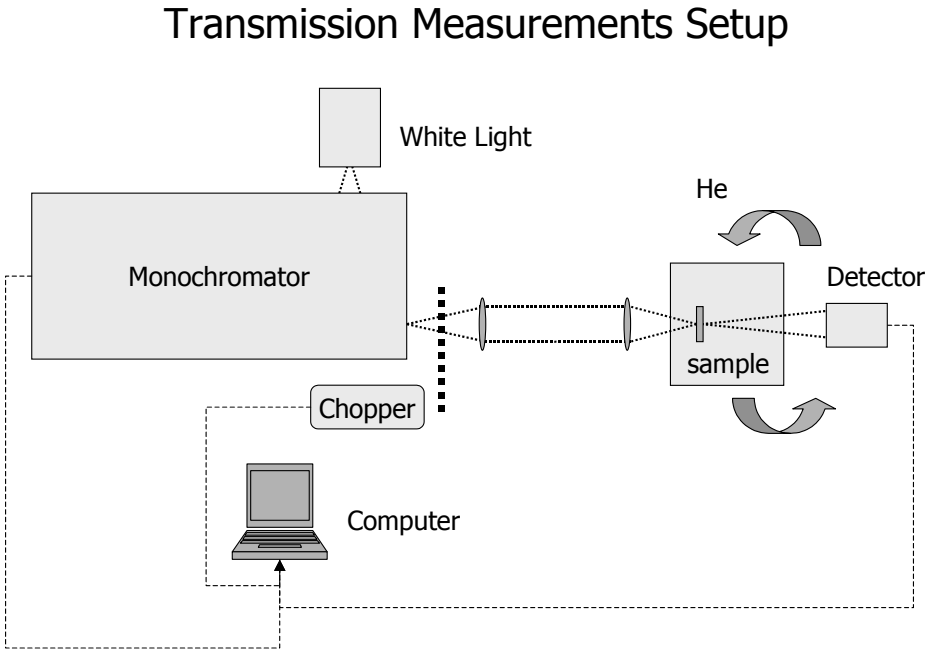

Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Meßaufbaus zur Bestimmung der optischen Transmission.

Zur Vermeidung von Streuverlusten wurden alle Proben auf der Rückseite glatt poliert.

Um nun den Absorptionskoeffizienten einer Schicht experimentell zu bestimmen, wird das Verhältnis der transmittierten Intensitäten der Probe I und des Substrats I_0, ohne Film, gebildet. Nach

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1 - R^2}{(1 - R^2 e^{-2\alpha d})} \cdot e^{-\alpha d} \tag{3.24}$$

ist das Intensitätsverhältnis mit α verknüpft, wobei R die Reflektivität und d die Schichtdicke der Struktur beschreiben. Aufgrund der geringen Schichtdicke kann der Vorfaktor vernachläßigt werden und Gl. 3.24 vereinfacht sich zur Bestimmung von α zu:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{d}. \tag{3.25}$$

Somit ist der Messung die quantitative Bestimmung des Absorptionskoeffizienten zugänglich.

3.3.2 Photolumineszenzspektroskopie

Energieabsorption in kondensierter Materie kann zur Emission elektromagnetischer Stahlung führen. Soweit die absorbierte Energie nicht nur den Wärmevorrat des Stoffes, sondern auch dessen potentielle Energie erhöht hat, d.h. sofern angeregte Zustände erzeugt wurden, bezeichnet man die zeitlich verzögerte Emission als *Lumineszenz*. Dies grenzt den Effekt der Lumineszenz sowohl gegen die Temperaturstrahlung als auch gegen die Lichtstreuung ab.

Bei der *Photolumineszenz* erfolgt die Anregung in Form von Lichtquanten sog. *Photonen*. Im Falle von Halbleiterkristallen führt die Einstrahlung elektromagnetischer Wellen zur energetischen Anhebung von Elektronen in angeregte

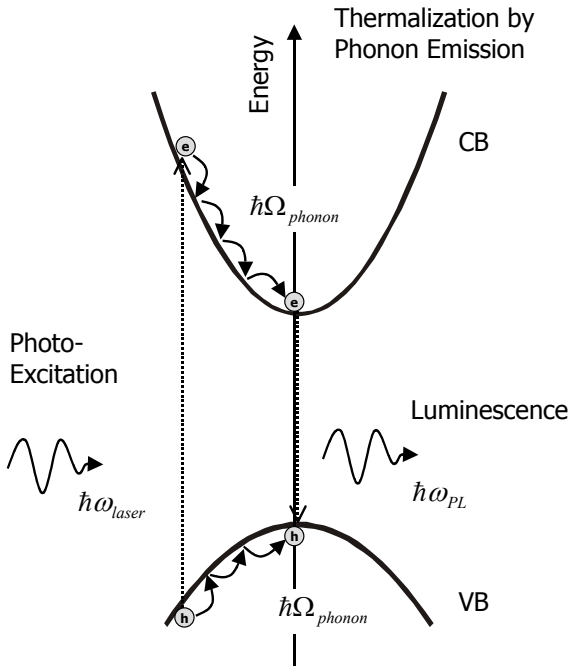

Abbildung 3.13: Schematisches Energie-Diagramm der Photolumineszenz im Einteilchen Bild.

Zustände (schematisch ist in Abb. 3.13 ein typisches Energie Diagramm für den Photolumineszenzprozeß dargestellt). Das eingestrahlte Licht stammt typischerweise von einem *Laser (light amplification by stimulated emission of radiation)*, um ein ausreichendes Lumineszenzsignal zu erzeugen. Das einfallende Laserlicht der Energie $\hbar\omega_{laser}$ erzeugt nun freie Ladungsträger, indem ein Elektron aus

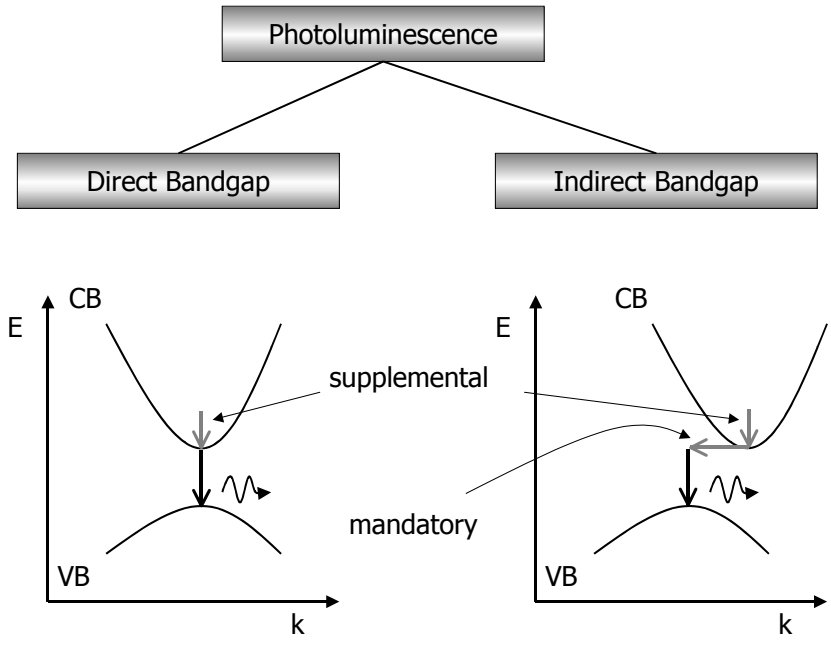

Abbildung 3.14: Schematische Darstellung des Photolumineszenzprozesses für direkte und indirekte Halbleiter.

dem Valenzband ins Leitungsband angehoben wird und ein Loch zurückbleibt – es entstehen Elektron-Loch-Paare (*Generation*). In der Regel befinden sich die Ladungsträger nach der Anregung nicht exakt an der Bandkante, sondern weiter darüber, was einer zusätzlichen kinetischen Energie entspricht. Diese Überschußenergie geben die Ladungsträger jedoch sehr schnell – innerhalb einiger Picosekunden – wieder ab und kehren unter Erzeugung von Phononen der Gesamtenergie $\hbar\Omega_{phonon}$ an die Bandkanten zurück (*Thermalisierung*).

Solche Ladungsträger können anschließend mit einem entsprechenden Gegenpart unter Aussendung eines Photons der Energie $\hbar\omega_{PL}$ *rekombinieren*, d.h. das Elektron kehrt aus dem Leitungsband wieder ins Valenzband zurück. Die Energieerhaltung fordert nun:

$$\hbar\omega_{laser} = \hbar\omega_{PL} + \hbar\Omega_{phonon}. \tag{3.26}$$

Neben den inhärent auftretenden Phononenprozessen, die bei der Relaxation von Ladungsträgern, welche hoch in die Bänder angeregt wurden, entstehen, ergibt sich für indirekte Halbleiter aufgrund der Bandstruktur die Notwendigkeit der Beteiligung von Phononen für die Rekombination, wenn sich die Ladungsträger an den Bandminima befinden. Dieser Unterschied von direkten und indirekten Halbleitern ist in Abb. 3.14 schematisch dargestellt.

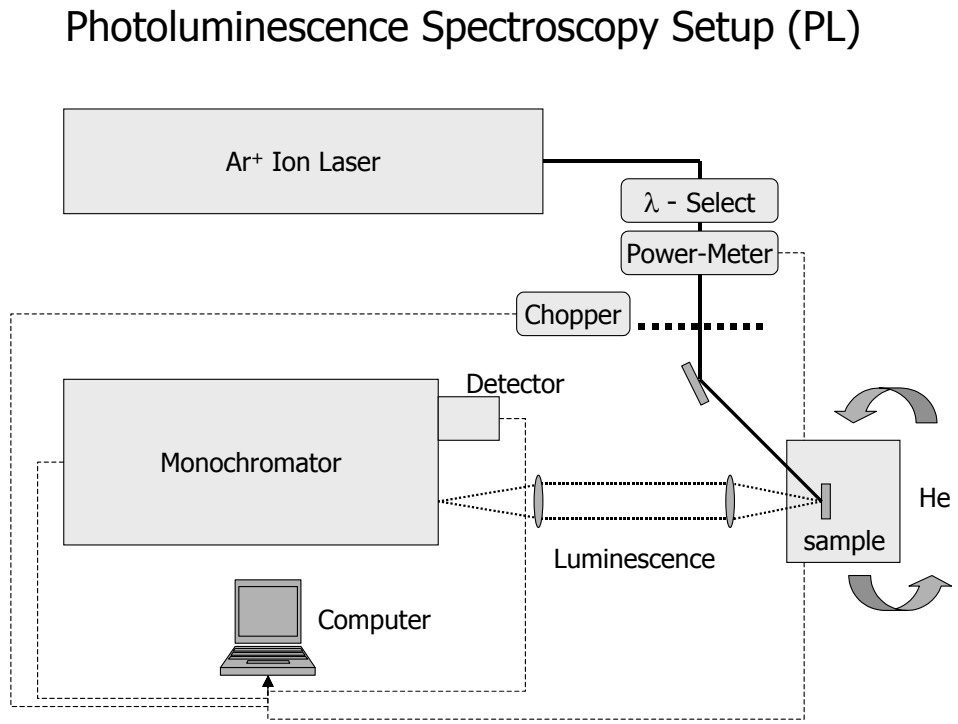

Abbildung 3.15: Aufbau des Photolumineszenz Meßplatzes.

Für die experimentelle Aufnahme der Spektren steht ein Photolumineszenzmeßplatz zur Verfügung – den schematischen Aufbau zeigt Abb. 3.15. Als Anregungsquelle dient ein Argon-Ionen-Laser (Coherent Innova 100) im Dauerstrichbetrieb (*cw, continous wave*). Mittels eines Prismenmonochromators besteht nun die Möglichkeit der Selektion einzelner Linien des Laser-Spektrums. Im vorliegenden Fall wurde vornehmlich die intensivste Line bei 514.5nm gewählt. Für höhere Anregungsenergien wurde jedoch vereinzelt auf den blauen Spekralbereich ausgewichen und als Anregungswellenlänge 488nm verwendet. Um Verluste durch Reflektion an Spiegeln und beim Durchgang des Prismenmonochromators zu berücksichtigen, dient ein Leistungsmeßgerät zur Überprüfung der auf die Probe eingestrahlten Lichtleistung. Die Halterung der Probe in einem Kryostaten ermöglicht temperaturabhängige Messungen im Bereich 5..400K, was zur Ergründung strahlender Rekombinationsprozesse von großem Vorteil ist. Das von der Probe ausgehende Lumineszenzsignal wird über eine Optik aufgesammelt und auf den Spalt eines 1m Monochromators fokussiert, dessen spektrale Auflösung unterhalb 1Å liegt. Das Luminezenzspektrum entsteht nun durch das Abfahren eines Wellenlängenbereichs mit dem Monochromator und gleichzeitiger Detektion der spektralen Lumineszenzintensität. Für Wellenlängen oberhalb 800nm dient

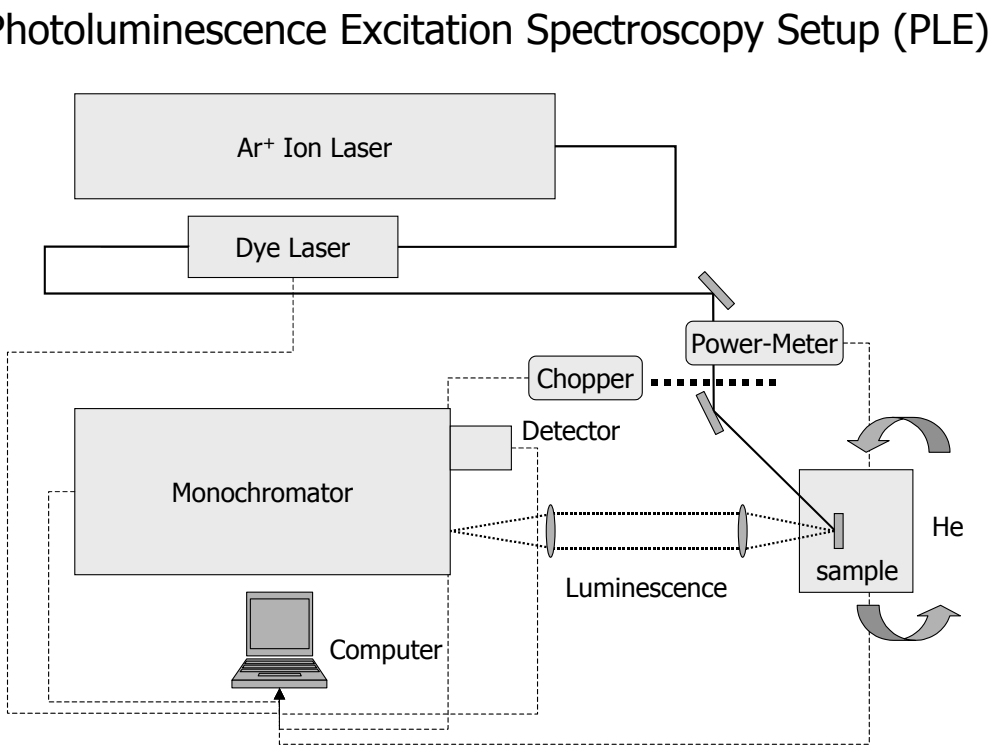

Abbildung 3.16: Aufbau des PLE Meßplatzes.

als Detektor eine stickstoffgekühlte Germanium Photodiode, für Wellenlängen unterhalb 800nm wird ein GaAs Photomultiplier eingesetzt. Die Monochromatorposition sowie die detektierte Lumineszenz wird rechnergestützt ausgelesen.

3.3.3 Photolumineszenzanregungsspektroskopie

Das Grundprinzip der Photolumineszenzanregungsspektroskopie (*PLE, photoluminescence excitation spectroscopy*) beruht auf der zuvor diskutierten Photolumineszenz und gibt Einblicke in die Absorptionseigenschaften der untersuchten Materialien.

Bei der PLE macht man sich unter anderem folgenden Effekt zu nutze: Die Lenbensdauer von Elektronen im Leitungsband bis zur strahlenden Rekombination (*strahlende Lebensdauer*) ist um einige Größenordnungen höher als die Zeit, die zur Thermalisierung gebraucht wird. Während dieser Zeit können die Elektronen sich an den Bandkanten entlang durch den Halbleiter bewegen. Für diese Bewegung ist entweder ein Konzentrationsunterschied von Elektronen ve-

rantwortlich (*Diffusion*[5]) oder eventuell vorhandene elektrische Felder (*Drift*[6]). Durch diese Prozesse können Ladugsträger in Bereiche gelangen, in denen der Halbleiterkristall aufgrund anderer Materialzusammensetzung eine andere, kleinere Bandlücke besitzt. Gelangen Ladungsträger in solche Bereiche, so thermalisieren sie dort erneut und sinken auf die Energie dieser kleineren Bandlücke ab und rekombinieren später dort, wobei die Energie des Photons genau der Energie der reduzierten Bandlücke entspricht. Beobachtet man nur die Intensität der Lumineszenz dieser Energie als Funktion der Anregungsenergie, so hat man das Meßprinzip der PLE.

Bei der Photolumineszenz wird die Lumineszenz unterschiedlicher Wellenlängen gemessen, die Wellenlänge der Anregung bleibt konstant. Bei der PLE wird hingegen eine feste Detektionswellenlänge gewählt und die Wellenlänge der Anregung wird variiert.

In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch die PLE primär eingesetzt, um Aufschluß über die Absorptionsprozesse zu erzielen und ebenso um unterschiedliche Rekombinationskanäle zu ergründen. In Kombination mit PL- und Absorptions-Messungen ist es möglich, den Rekombinationspfad näher zu spezifizieren.

Um nun Anregungsspektren experimentell zu bestimmen, muß der Photolumineszenzaufbau in Abb. 3.15 leicht variiert werden, da als Anregung ein durchstimmbares Lasersystem benötigt wird. Die zusätzlichen Modifikationen des Aufbaus sind in Abb. 3.16 skizziert. Bei PLE Messungen dient der Argon-Ionen-Laser als Pumpsystem für einen Farbstofflaser (*dye Laser*) der Firma Coherent, mit dem es möglich ist, durchstimmbare Lasingemission im gewünschten Spektralbereich zwischen ∼600..750nm einzustellen. Beim Farbstofflaser dient, wie der Name vermuten läßt, ein Farbstoff als aktives Medium. Ein Farbstofflaser beste-

[5]Diffusionsprozesse kommen im Halbleiter in Gang, wenn örtliche Ladungsträgerkonzentrationen im Halbleitermaterial existieren und *Konzentrationsgradienten* und *thermische Anregung* die treibende Kraft der Transportvorgänge darstellen. Diffusionsprozesse in Halbleitern lassen sich wie im allgemeinen Diffusionsprozesse mit den *Fickschen Gesetzen* beschreiben [44].

[6]Bei der endlichen Temperatur T > 0K oder durch eine andere Art der Anregung gibt es freie Elektronen im Leitungsband des Halbleiters. Ihrer Energie entsprechend besitzen sie eine erhebliche *thermische Geschwindigkeit* ($v_{th} = 10^6...10^7$cm/sec), mit der sie sich nach jedem *Streuprozeß* in stochastischer Richtung weiter durch den Kristall bewegen. Beim Anlegen eines *elektrischen Feldes* $\vec{E}$ überlagert sich der ungeordneten Bewegung eine mittlere *Driftbewegung* der Elektronen entgegengesetzt zu $\vec{E}$: es fließt ein Strom. Solange der Betrag der mittleren Driftgeschwindigkeit $|\vec{v}_d|$ klein ist gegenüber dem Betrag der mittleren thermischen Geschwindigkeit $|\vec{v}_{th}|$, gilt:

$$|\vec{v}_d| = \mu \left|\vec{E}\right| \qquad mit\ v_d < v_{th}.$$

μ ist die *Driftbeweglichkeit* der Ladungsträger. Deren Kehrwert ist ein Maß für die Behinderung der Driftbewegung der freien Ladungsträger im Kristallgitter, also ein Maß für die Häufigkeit von Stößen, von *Streuprozessen*.

ht aus drei wichtigen Elementen: dem Resonator, dem Farbstoffkreislauf und dem Element zur Durchstimmung der Emissionswellenlänge. Der Resonator ist für den Lasingprozeß an sich unerläßlich, da er das Prinzip der Rückkopplung sicherstellt und stimulierte Emission ermöglicht. Der Farbstoffkreislauf besteht aus dem Farbstoff, der Farbstoffpumpe und der Farbstoffdüse (*dye jet nozzle*) und dient dazu, einen möglichst flachen, verwirbelungsfreien Farbstoffstrahl zu erzeugen, der senkrecht zum Pumpstrahl des Argon-Ionen-Lasers geführt wird. Zur kontinuierlichen Durchstimmung des Lasers wird ein Liot-Filter verwendet, das rechnergestützt von einem Schrittmotor angesteuert werden kann. Durch Fokussierung des Pumplasers auf den Farbstoffstrahl wird dieser zu intensiver Fluoreszenz angeregt. Tritt nun diese Fluoreszenz im Resonator auf, wird durch Rückkopplung der Lasingprozeß aktiviert. Für die Messungen wurde als Farbstoff DCM-special – 4-Dicyanmethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H -pyran – verwendet, der unter cw-Anregung eines Argon-Ionen -Lasers einen Durchstimmbereich von 620..750nm, mit einer maximalen Intensität bei 660nm, gewährleistet. Da die Intensität des Farbstofflasers eine große Wellenlängenabhängigkeit zeigt, wird simultan während der Messung die jeweilige Leistung des Lasers ausgelesen und das PLE-Spektrum entsprechend korrigiert. Der Meßplatz ist nun bis auf die Anregungsquelle analog zum PL-Aufbau.

Kapitel 4

Gruppe(III)-(NAs) Mischkristallsyteme

Das Materialsystem (GaIn)(NAs) ist seit den ersten Arbeiten von Kondow *et al.* [48], [49] in den letzten Jahren Gegenstand reger Forschungsaktivität geworden. Dies liegt zum einen an seinen völlig neuartigen physikalischen Eigenschaften, zum anderen an vielversprechenden Bauelementanwendungen. Im vorliegenden Kapitel wird eine Einführung in das komplexe Wachstum dieses metastabilen Verbindungshalbleiters, sowie ein Überblick über strukturelle und optische Eigenschaften gegeben, die zum Teil völlig neuartige physikalische Effekte aufweisen.

Da dieses Kapitel den Anspruch einer Übersicht erhebt und die dargestellten Ergebnisse zum Vergleich mit dem im nächsten Kapitel vorgestellten Gruppe(III)-(NP) Mischkristallen dienen, seien Detailaspekte ausgeklammert und auf die Referenzen [50], [51], [52] verwiesen.

4.1 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Die genaue Ermittlung der chemischen Zusammensetzung quaternärer Mischkristallsysteme stellt üblicherweise ein gewisses Problem dar. Kann man noch mit hochauflösender Röntgenbeugung die Zusammensetzung ternärer Mischkristalle eindeutig bestimmen, so ist dies bei quaternären Systemen keineswegs trivial. Im Materialsystem (GaIn)(PAs), welches auf InP abgeschieden als aktives Medium in 1.3μm oder 1.5μm Laserstrukturen eingesetzt wird, bedient man sich der elektronischen Eigenschaften des Materialsystems, um in Verbindung mit der Röntgenbeugung die Komposition des Mischkristalls zu bestimmen. In Abhängigkeit der Zusammensetzung ist die Bandlückenenergie von (GaIn)(PAs) hinlänglich genau bekannt. Somit kann durch Bestimmung der Bandlücke und der Aufnahme eines Röntgenbeugungsprofils durch Lösung zweier unabhängiger Gleichungen die

chemische Zusammensetzung ermittelt werden.

Für das neuartige Materialsystem (GaIn)(NAs) ist eine genaue Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Komposition noch nicht bekannt, so daß dieser elegante Weg der Ermittlung der Zusammensetzung ausscheidet.

Aufgrund der Unterschiedlichkeit der binären Komponenten, die den (GaIn)(NAs) Kristall aufbauen, war die Überlegung, daß die Intensitäten der Röntgenbeugungsreflexe sehr sensitiv auf die Zusammensetzung reagieren sollten. Betrachtet man also ein Röntgenbeugungsprofil, so ist dies aufgrund der unterschiedlichen Atomformfaktoren der Konstituenten für jede Zusammensetzung eindeutig. D.h. durch dynamische Simulation der Röntgenbeugungsprofile ist es möglich, die Komposition eindeutig zu bestimmen, falls die Abweichung der Intensitäten der gemessenen Beugungsprofile im Rahmen der Auflösung der Apparatur liegen.

Ein (GaIn)(NAs) Kristall fester Gitterfehlanpassung läßt sich mit einer Vielzahl unterschiedlicher Zusammensetzungen realisieren. Die Extremfälle liegen bei den ternären Kristallen (GaIn)As und In(NAs). Eine Zusammenstellung der Röntgenbeugungssimulationen für eine derartige Variation findet sich am Beispiel eines fiktiven (GaIn)(NAs)/GaAs Übergitters in Abb. 4.1. Zusätzlich zu den ternären Extremfällen sind quaternäre Schichten im dazwischenliegenden Zusammensetzungsbereich gezeigt. Der Vergleich zeigt, daß die Variation der Zusammensetzung keinen detektierbaren Unterschied in den Beugungsprofilen zeigt, da die Änderungen unterhalb des Auflösungsvermögens liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine andere Möglichkeit aufgegriffen, die Komposition quaternärer Schichten zu bestimmen. Für die Bestimmung der Zusammensetzung stützt man sich nun auf folgende Annahme: Durch das Wachstum von quaternären (GaIn)(NV) Mischkristallen wird der In-Einbau – bekannt aus ternären Teststrukturen – nicht verändert. D.h. durch Ermittlung des Röntgenbeugungsprofils und unter der Annahme eines bekannten In-Einbaus, läßt sich eindeutig der Stickstoff Anteil in den Kristallen berechnen. Für das detaillierte Prozedere sei auf [50] verwiesen. Um die Gültigkeit der Annahme – keine Änderung des In-Einbaus beim Übergang auf das quternäre System – zu überprüfen, wurden detaillierte Untersuchungen durchgeführt [53]. Daher wurden spezielle Proben abgeschieden, um *hochauflösende Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS)* und nukleare Methoden der Strukturaufklärung wie *RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)* durchführen zu können. Ergebnis der Untersuchungen in [53] ist, daß für den überwiegenden Teil der Wachstumsbedingungen die Annahme des unveränderten In-Einbaus gerechtfertigt ist. Dennoch ergeben sich Abweichungen im Indium Einbau, falls ein kritischer Wert des UDMHy-Partialdrucks – oberhalb 1mbar – überschritten wird.

Die Genauigkeit, mit der man nun die Konzentrationen für Indium und Stickstoff angeben kann, bestimmt sich zu $\pm 2\%$ im Indium-Gehalt und dementprechend

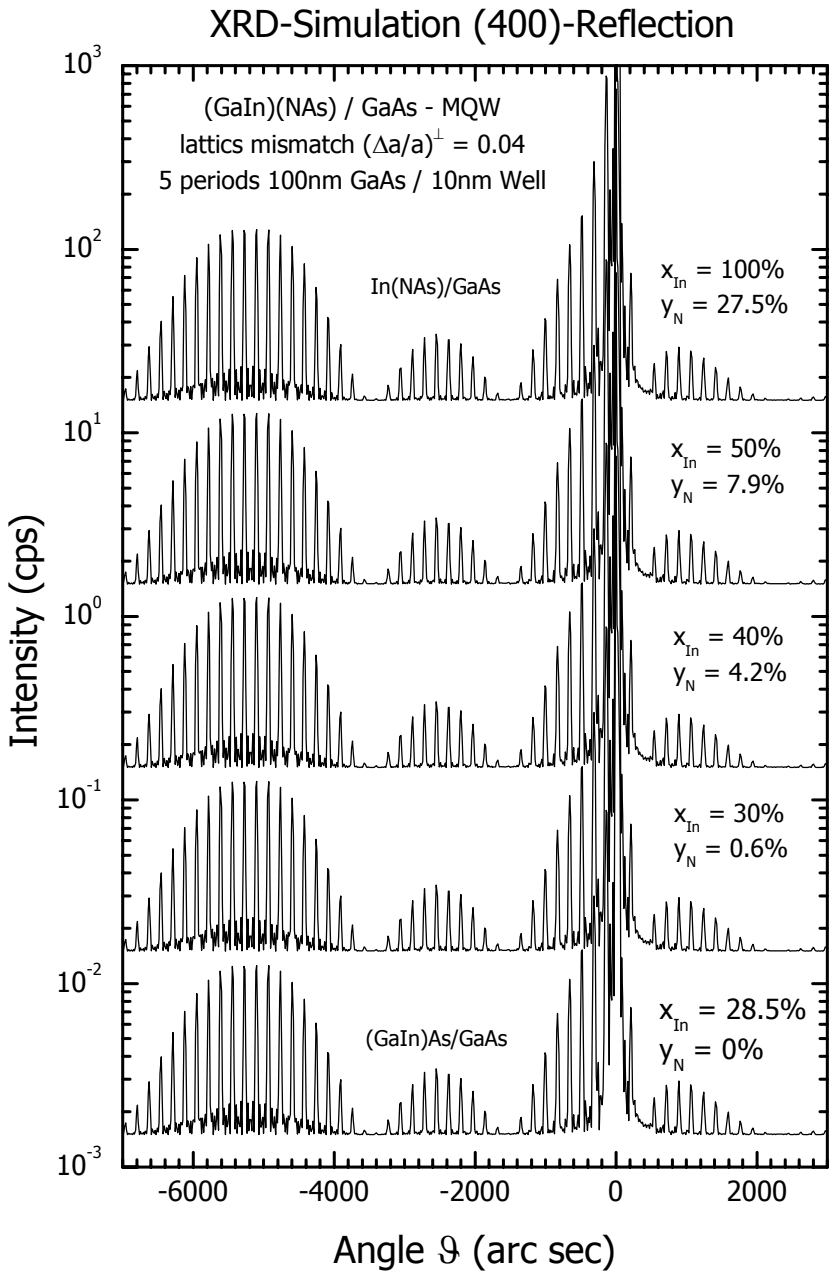

Abbildung 4.1: Dynamische Simulationen von Röntgenbeugungsprofilen gleicher Gitterfehlanpassung und Schichtdicken, jedoch unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung.

±0.5% für die Angabe der Konzentration an eingebautem Stickstoff. Die Fehlerbalken, die sich für die Konzentrationen der Konstituenten ergeben, sind keineswegs befriedigend und die genauere Bestimmung der Konzentrationen ist weiterhin Gegenstand der Untersuchungen. Für die nachfolgenden Aussagen über das Einbauverhalten sind die Fehlerbalken jedoch ausreichend niedrig und können im Spezialfall, wenn zusammenhängende Probenserien untersucht wurden, auch geringer angenommen werden.

Für die Bestimmung der chemischen Komposition quaternärer oder gar pentanärer III(NPAs) Strukturen, wie sie hier überhaupt zum erstenmal hergestellt werden konnten, stellt sich eine ähnliche Problematik. Die Fehlerbalken müssen in diesen Systemen zum jetzigen Zeitpunkt sogar noch größer angenommen werden, da eingehende Wachstumsuntersuchungen nicht so weit fortgeschritten sind wie im III(NAs) System.

4.2 Wachstum und Einbauverhalten von Stickstoff

4.2.1 Einfluß der Wachstumstemperatur

Der Einbau von Stickstoff in GaAs oder (GaIn)As stellt sich als äußerst komplex dar [50]. Die den Stickstoff-Einbau beschreibenden Parameter bilden einen multidimensionalen Parameterraum – zum Teil mit wechselseitiger Beeinflußung. Bei (GaIn)(NAs) handelt es sich um ein metastabiles Materialsystem, d.h. unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen exisitiert keine stabile Kristallmodifikation. Daher ist zu erwarten, daß die Wachstumstemperatur eine fundamentale Größe ist, die den Stickstoff-Einbau beeinflußt.

Variiert man die Wachstumstemperatur, so ändert man gleichfalls den Haftkoeffizienten von Stickstoff an den Oberflächen, d.h der Stickstoff-Einbau erhöht sich bei sinkender Temperatur bzw. es wird weniger Stickstoff bei steigenden Wachstumstemperaturen in den Kristall eingebaut. Diesen Zusammenhang vermittelt Abb. 4.2 für das quaternäre Materialsystem (GaIn)(NAs) in einer Arrhenius-Auftragung. Die In-Konzentration der betrachteten Schichten lag bei ca. 13%. Arbeiten in der Literatur zur Temperaturabhängigkeit des Stickstoffeinbaus in Ga(NAs) [56], [57], [58] zeigen in einer Arrhenius Auftragung eine ähnliche lineare Abhängigkeit des Stickstoffeinbaus.

Unberücksichtigt in Abb. 4.2 sind hier die Einflüße von Quellenzerlegungen, die jedoch gerade bei niedrigen Wachstumstemperaturen zu deutlichen Effekten führen können. Aus der Steigung der Geraden läßt sich eine Aktivierungsenergie extrahieren, die anhängig vom Indiumgehalt der Strukturen sein sollte und für die hier gezeigten Strukturen bei 2.8eV liegt. Die obig zitierten Indium freien Ga(NAs) Strukturen berichten aufgrund des höheren Stichstoffhaftkoeffizienten

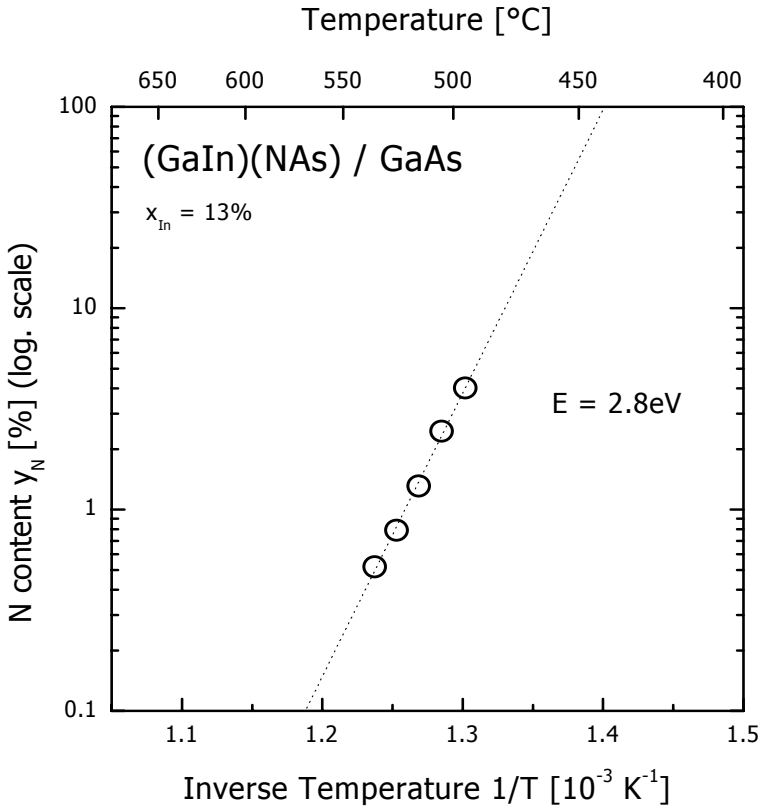

Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit des Stichstoffeinbaus in Arrhenius Darstellung für (GaIn)(NAs) Strukturen einer In-Konzentration von ca. 13%.

Aktivierungsenergien um 1.3eV. Zu beachten ist, daß bei den Literaturwerten neben MOVPE auch Daten der *gas source molecular beam epitaxy (GS-MBE)* eingehen.

Bezieht man Untersuchungen der *solid source molecular beam epitaxy (SS-MBE)* in die Diskussion mit ein, so berichtet die Literatur nahezu keine Temperaturabhängigkeit des Stickstoffeinbaus [54] oder sogar von einem Stickstoffhaftkoeffizienten, der eins ist [55]. Der atomare Stickstoff wird durch ein Stickstoff-Plasma erzeugt und ist äußerst reaktiv. Dennoch sollte das Kristallwachstum, wenn die Wachstumsspezies an der Oberfläche adsorbiert sind, in beiden Prozessen den gleichen physikalischen Gesetzen genügen. Hier ist zu beachten, daß die Wachstumstemperaturen in der MBE um einiges tiefer liegen (in der Literatur sind bislang keine Einbauuntersuchungen in der MBE für hohe Temperaturen publiziert) und – wie schon erwähnt – in den MOVPE-Untersuchungen Zerlegungseffekte

unberücksichtigt sind. Aufgrund der Metastabilität des Systems ist jedoch ein Desorptionsprozeß zu erwarten. Weiterführende vergleichende Untersuchungen in beiden Wachstumsverfahren werden daher durchgeführt, um diesen fundamentalen Einbau-Prozeß eingehend zu ergründen.

Zusammenfassend findet man eine von der Indiumkonzentration abhängige Aktivierungsenergie für den Stickstoffeinbau bei Variation der Wachstumstemperatur. Bei der Reduzierung des Stickstoffeinbaus mit steigender Temperatur handelt es sich um eine intrinsische Eigenschaft dieses metastabilen Materialsystems – unabhängig vom verwendeten Wachstumsverfahren.

4.2.2 Wachstumsrate

Da die Desorption des adsorbierten Stickstoffs von den Oberfächen den Einbau in den Krsitall bestimmt, sollte der Stickstoffeinbau an die Wachstumsrate gekoppelt sein. Dies bedeutet, daß eine Verdopplung der Wachstumsrate die Verdopplung der Stickstoffkonzentration zur Folge haben sollte, d.h. der Stickstoffeinbau sollte eine lineare Abhängigkeit von der Wachstumsrate zeigen. Trägt man also die Stickstoffkonzentration als Funktion der Wachstumsrate auf, ergeben sich Geraden durch den Nullpunkt, welches Abb. 4.3 verdeutlicht. Dargestellt findet man den Zusammenhang für zwei unterschiedliche Indium-Konzentrationen 13% und 27%, wobei für die 13% Serie noch Datenpunkte unterschiedlichen V/V-Verhältnisses eingehen.

Für alle Probenserien bestätigt sich der erwartete Zusammenhang und bekräftigt das Modell, daß die Desorption von Stickstoff einer der limitierenden Prozesse für den Einbau von Stickstoff darstellt für (GaIn)(NAs) Strukturen. Indium freie Krsitalle wie Ga(NAs) oder Ga(NP) zeigen diese Wachstumsratenabhängigkeit jedoch nicht. Auf diesen Aspekt wird näher in Abschnitt 5.4 eingegangen.

4.2.3 Gasphaseneffekte

In den vorangegangen Abschnitten wurde gezeigt, daß die Desorption des Stickstoffs der limitierende Faktor für den Einbau ist. Für eine fest gewählte Temperatur und Wachstumsrate bedingen jedoch viele weitere, sich gegenseitig beeinflussende Effekte das Einbauverhalten. An dieser Stelle sei nur kurz auf die wichtigsten Effekte eingegangen und für die detaillierte Beschreibung auf [50] verwiesen.

Um den Stickstoffeinbau in Ga(NAs) respektive (GaIn)(NAs) zu erhöhen, kann man dies unter anderem durch die Erhöhung des V/V-Verhältnisses[1] oder die Absenkung des TBAs/III Verhältnisses erreichen. Wählt man zur Steigerung

[1]Unter V/V-Verhältnis versteht man das Partialdruckverhältnis von UDMHy zu TBAs (im

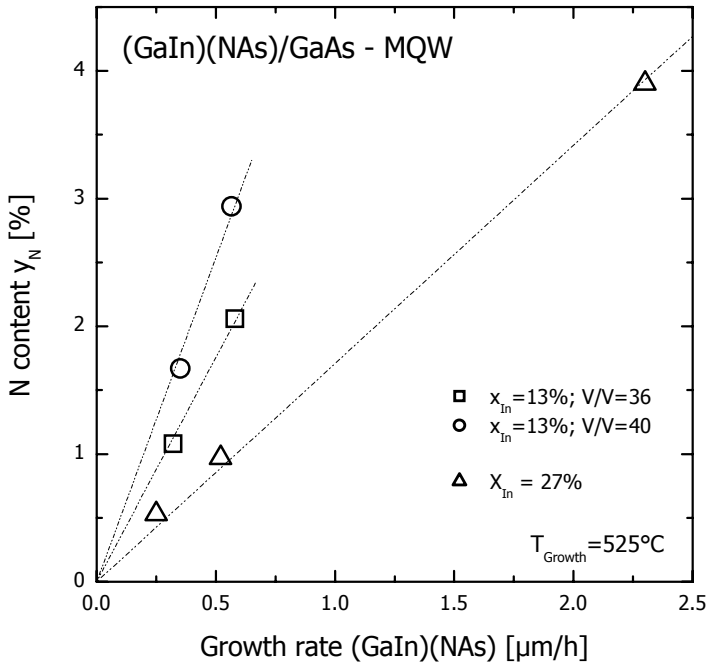

Abbildung 4.3: Stickstoffkonzentration als Funktion der Wachstumsrate. Als Teststrukturen dienen (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW mit unterschiedlichen Indiumkonzentrationen und variierenden V/V-Verhältnissen.

der Stickstoffkonzentration die Erhöhung des V/V-Verhältnisses, so ist zu beachten, daß bei steigendem UDMHy Partialdruck die Wachstumsrate sinkt. Dies läßt sich durch die Bildung einer quasi N_2-Atmosphäre oberhalb des Wafers erklären, die durch die Zerlegung von UDMHy entsteht. Weiterhin stellt man oberhalb eines UDMHy Partialdrucks von 1mbar fest, daß Kohlenstoff als Verunreinigung vermehrt eingebaut wird.

Verwendet man die Reduktion des Arsen Angebots zur Einstellung der Stickstoffkonzentration, so ist dies in einem weiten Bereich ein guter Parameter. Unterschreitet man jedoch einen spezifischen TBAs/III-Wert, machen sich kleine Änderung äußerst stark im Stickstoff-Einbau bemerkbar. Daher ist darauf zu achten, daß dieser Bereich möglichst vermieden wird, um stabile Epitaxiebedingungen zu gewährleisten (welche immer von entscheidender Bedeutung sind).

nächsten Kapitel TBP), also

$$\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{V}} = \frac{\text{partial pressure UDMHy}}{\text{partial pressure TBAs}}.$$

Die oben beschriebenen Einflüsse der Gasphase auf das Einbauverhalten werden in Abschnitt 5.4 mit den Gasphaseneffekten im GaP basierenden System verglichen und Gemeisamkeiten sowie Unterschiede herausgearbeitet.

4.3 Strukturelle und optische Eigenschaften

4.3.1 Morphologischer Phasenübergang

4.3.1.1 Kritischer Stickstoffgehalt

Die Untersuchungen zum Einbau von Stickstoff in (GaIn)(NAs) haben gezeigt, daß ein bestimmter kritischer Stickstoffgehalt ∼4% nicht überschritten werden kann [59] [60].

Als Beispiel für diesen Effekt sei auf Abb. 4.4 hingewiesen. Zeigt das untere Röntgenbeugungsprofil noch einen strukturell perfekten (GaIn)(NAs)/GaAs 12fach Quantenfilm, so weist das obere Beugungsprofil mit leicht erhöhter Stickstoffkonzentration deutlich auf strukturelle Degradation hin. Beide Proben weisen eine Indium Konzentration von 13% auf. Im oberen Beugungsprofil ist einzig der Peak nullter Ordnung andeutungsweise aufgelöst. Aus der Lage dieses Peaks resultiert, daß es sich bei dieser Probe um eine nahzu gitterangepaßte Struktur handelt, was die Folge der größeren Stickstoffkonzentration ist. Somit ist die integrale Verspannung als Ursache für die strukturelle Degradation auszuschließen.

Dieser Übergang markiert ferner kein Regime, wo Phasenseparation in GaN-artige und GaAs-artige Areale auftritt, welches bei einem metastabilen Materialsystem ein nicht unerwarteter Effekt wäre. Hierzu sei auf die TEM-Aufnahmen Abb. 4.5 verwiesen, in denen Hellfeld Aufnahmen der eben anhand der Röntgenbeugungsprofile diskutierten Proben dargestellt sind. Die linke Aufnahme zeigt eine perfekte Vielfach-Quantenfilm Struktur. Die (GaIn)(NAs) Quantenfilme erscheinen im dunklen Kontrast zu den GaAs Barrieren. Alle zwölf Quantenfilme sind aufgelöst und weisen scharfe Abgrenzungen zum Barrierenmaterial GaAs auf. Im rechten Bild sind nur die ersten Quantenfilme deutlich zu erkennen. Die anderen sind stark verschmiert, weisen Eindellungen und Ausbuchtungen auf. Zum Teil ist der Quantenfilm auch nahezu verschwunden, wohingegen er an anderen Stellen die doppelte Dicke aufweist.

Um weitere Informationen über diese Strukturentwicklung zu bekommen, sind energiegefilterte TEM[2] Aufnahmen durchgeführt worden, die eine erste quantitative Aussage über die Indiumverteilung im Quantenfilm auf atomarem Maßstab zulassen. Dazu wurden die eben diskutierten Proben – vor und nach dem morphologischen Phasenübergang – untersucht, die Ergebnisse sind in Abb 4.6 zusam-

[2]Bei energiegefilterten TEM *(energy filtering TEM; EF-TEM)* bildet man nur solche Elektronen ab, die einen – für jedes Element charakteristischen – Energieverlust erlitten haben.

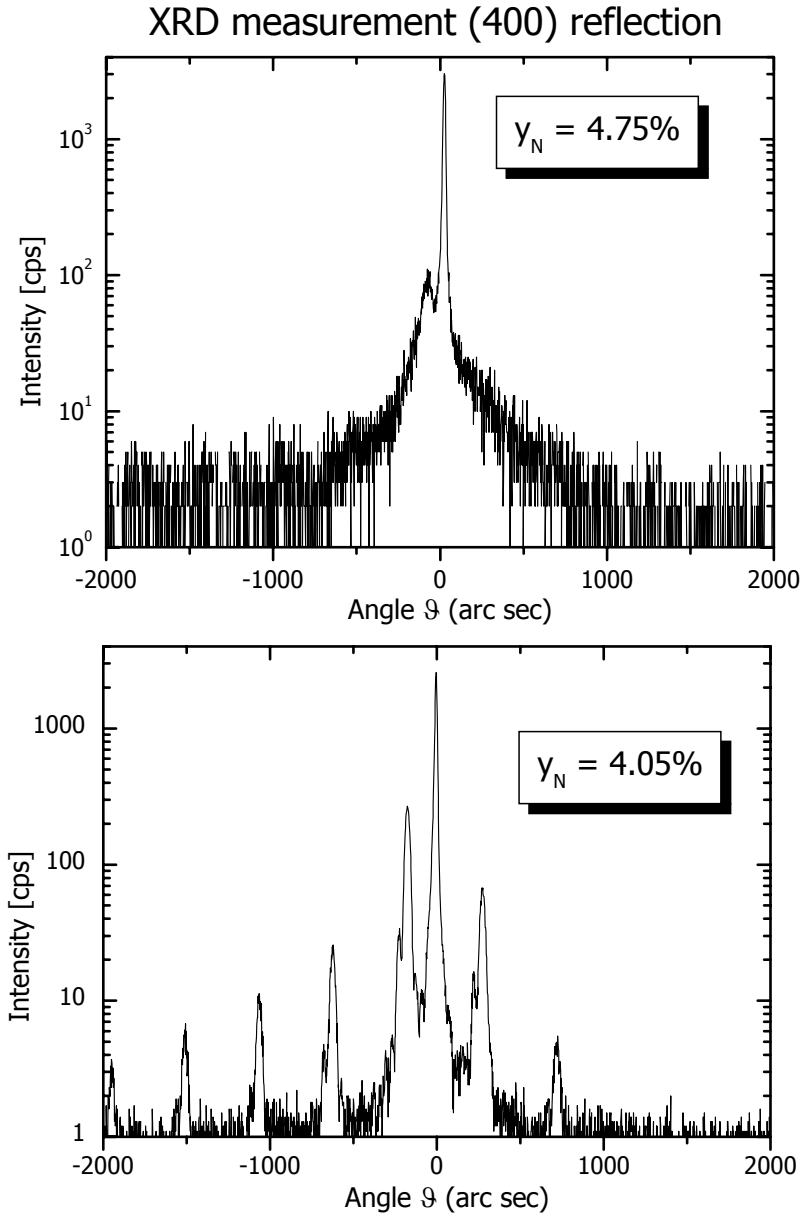

Abbildung 4.4: Röntgenbeugungsprofile von (GaIn)(NAs)/GaAs Mehrfach-Quantenfilmen mit einer Periodizität von zwölf vor und nach dem morphologischen Phasenübergang.

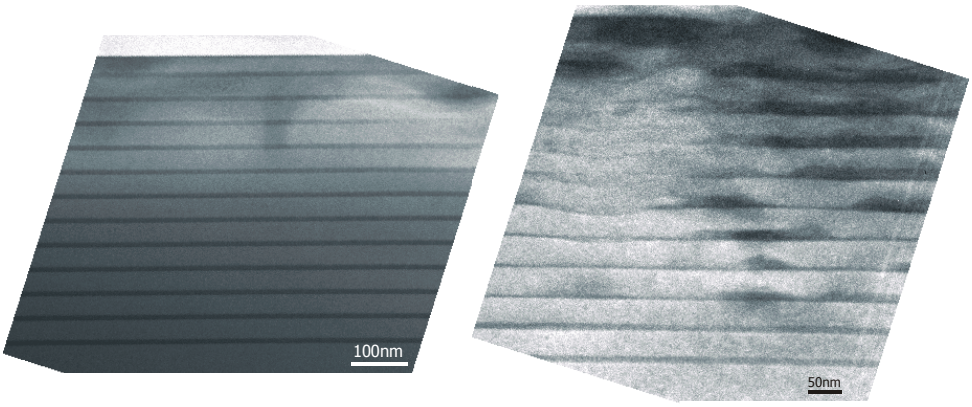

Abbildung 4.5: TEM Hellfeld Aufnahmen von (GaIn)(NAs) zwölffach Quantenfilmen. Links: strukturell hochwertige Probe unterhalb der kritischen Stickstoffkonzentration; Rechts: strukturell degradierte Probe oberhalb des kritischen Stickstoffgehaltes.

men dargestellt. Neben die hochauflösenden Aufnahmen sind vergleichende energiegefilterte Aufnahmen gestellt und die Indiumverteilung in einem Quantenfilm durch ein Diagramm visualisiert. Die Probe unterhalb des kritischen Stickstoffgehaltes zeigt in hochauflösenden TEM Aufnahmen atomar glatte Grenzflächen und die Indiumverteilung ist homogen über den ganzen Quantenfilm. Für die andere Probe stellt sich ein vollkommen anderes Bild dar. Betrachtet man die Indiumverteilung in einem Bereich des Quantenfilms, der übermäßig dick ist, so findet man eine stark inhomogene Indiumverteilung. An den beiden Grenzflächen kommt es zu Indiumanhäufungen, wohingegen der Mittelteil des Quantenfilms an Indium verarmt ist. Eine Erklärung für diesen unerwarteten Effekt steht bislang noch aus. Eine mögliche Indium-Segregation würde nur zu einer Anhäufung an der in Wachstumsrichtung oberen Grenzfläche führen.

Diese Beobachtungen rechtfertigen die Aussage, daß es sich bei dem hier beobachteten Effekt um einen morphologischen Phasenübergang handelt. Erste Modelle, um diesen Effekt zu erklären, stützen sich auf die Ausbildung von mikroskopischen Verspannungsfeldern. Diese werden erzeugt durch die stark unterschiedlichen Atom-Größen von Indium und Stickstoff. Solche Verspannungsfelder hätten keinerlei Einfluß auf die makroskopische Verspannung, die man durch Röntgenbeugung detektieren kann. Weitergehende Untersuchungen werden zeigen, ob sich mikroskopische Verspannungsfelder als Ursache für diese Morphologieänderung werden identifizieren lassen.

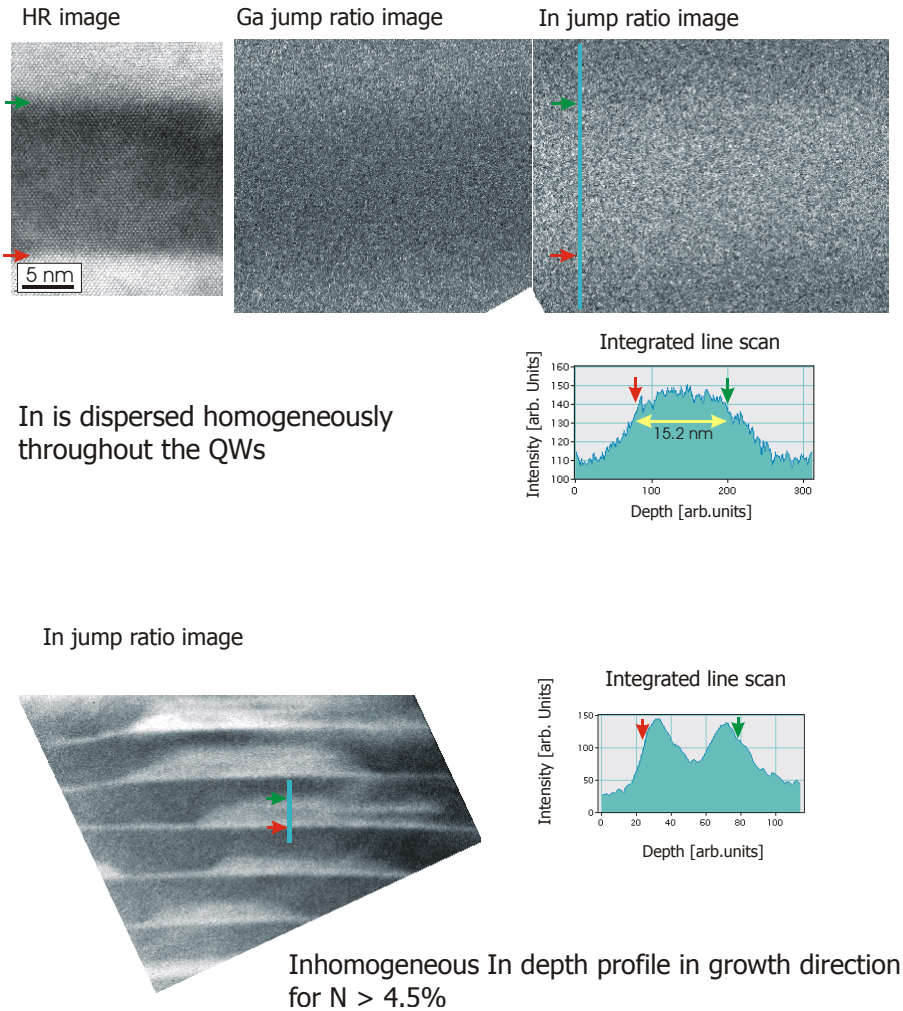

Abbildung 4.6: Energiegefilterte TEM Aufnahmen zur Darstellung der In-Verteilung in einem Quantenfilm auf atomarem Maßstab.

4.3.1.2 Einfluß von Wachstumsunterbrechungen

Die Einführung von Wachstumsunterbrechungen führt in vielen Fällen auf exakt orientierten Substraten zu einer glatteren inneren Grenzflächen-Morphologie[3] [61]. So wurde in [61] gezeigt, daß Wachstumsunterbrechungen auf (GaIn)As zu verbesserten Grenzflächeneigenschaften führen.

Alle im folgenden betrachteten Wachstumsunterbrechungsexperimente wurden an (GaIn)(NAs)/GaAs-MQWs unter TBAs Fluß durch den Reaktor durchgeführt, um die inkongruente Verdampfung des Arsens von den Oberfläche zu stabilisieren. Die Grenzflächenmorphologie wurde mit der Rasterkraft-Mikroskopie[4] (*AFM; atomic force microscopy*) untersucht.

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW Strukturen mit fünffacher Periodizität, wobei die GaAs Barrieren ca. 60nm und die (GaIn)(NAs) Quantenfilme ca. 7nm Schichticke aufweisen. Die Komposition des quaternären Materials wurde zu 30% Indium und 0.7% Stickstoff eingestellt. Um die Proben für die Methode der Untersuchung der inneren Grenzflächen zu präparieren, wurde der in Wachstumsrichtung oberste Quantenfilm mit AlAs überwachsen. Zum Schutz vor Oxidation des AlAs diente eine GaAs Cap-Schicht.

Während Wachstumsunterbrechungen werden alle Gruppe-III Spezies aus dem Reaktor herausgeschaltet und die Wachstumsoberfläche mit Gruppe-V Atomen stabilisiert. Das Materialsystem (GaIn)(NAs) zeigt jedoch keine Ausglättung der inneren Grenzflächen [51], obwohl man vermuten könnte, daß während der Wachstumsunterbrechung Stickstoff von den Oberflächen desorbiert – die Oberfläche also (GaIn)As-artigen Charakter annimmt und die oben beschriebenen positiven Effekte eintreten.

Betrachtet man nun Wachstumsunterbrechungen im Materialsystem (GaIn)(NAs), so findet man mit steigender Wachstumsunterbrechungszeit einen zum (GaIn)As gegenteiligen Effekt, welches eindrucksvoll in Abb. 4.7 anhand von AFM-Aufnahmen dargestellt ist. Die Wachstumsunterbrechungszeit wurde zwischen 0 und 360 Sekunden variiert und die Topologie der inneren Grenzfläche in AFM–Bildern von 2.5μm$\times 2.5\mu$m lateraler Auflösung dargestellt.

[3] Zur Untersuchung innerer Grenzflächen verwendet man ein neues Verfahren [63], [62], [64], welches auf der Konservierung der Grenzfläche bei Wachstumstemperatur durch eine AlAs Deckschicht und dem nachträglichen Freilegen der Grenzfläche durch hochselektives naßchemisches Abätzen der AlAs Deckschicht beruht. Die so präparierte innere Grenzfläche ist nun der Untersuchung mittels AFM zugänglich.

[4] Bei der Rasterkraft-Mikroskopie handelt es sich um ein Sondenverfahren. Die Sonde - meist handelt es sich um Si-Spitzen, deren Spitzenradius nur einige Atome umfaßt - wird in Wechselwirkung mit der Oberfläche gebracht. Diese Wechselwirkung kann in Abhängigkeit des Abstandes attraktiv oder repulsiv sein. Zur Bildaufnahme wird die Sonde lateral über die Probe geführt und die Kraft, die auf die Sonde wirkt, registriert. Durch diese Verfahren kann ein topographisches Bild der Probe mit atomarer Höhen-Auflösung erstellt werden.

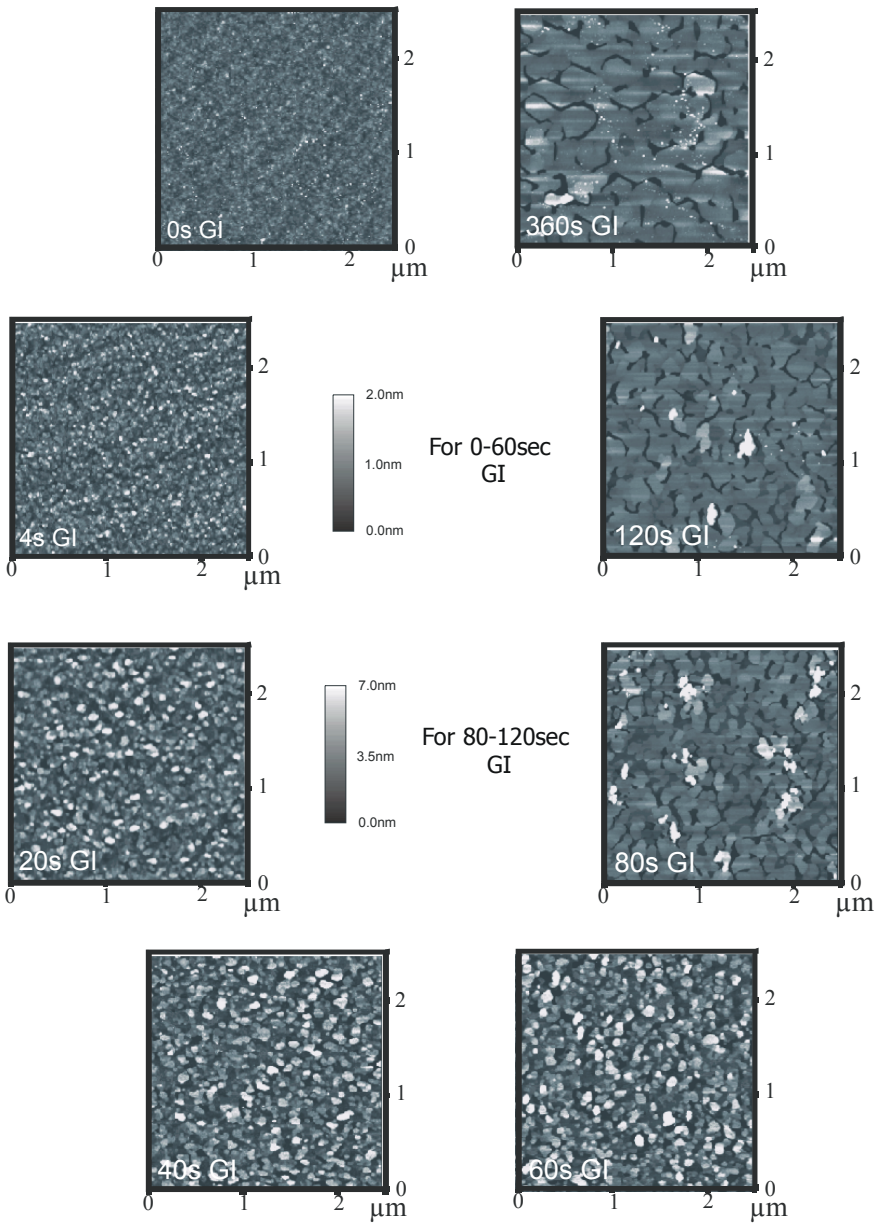

Abbildung 4.7: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen innerer Grenzflächen von (GaIn)(NAs)/GaAs MQW Strukturen. Gezeigt ist die Abhängigkeit der Grenzflächen Morphologie von der Wachstumsunterbrechungszeit - variiert zwischen 0sec und 360sec.

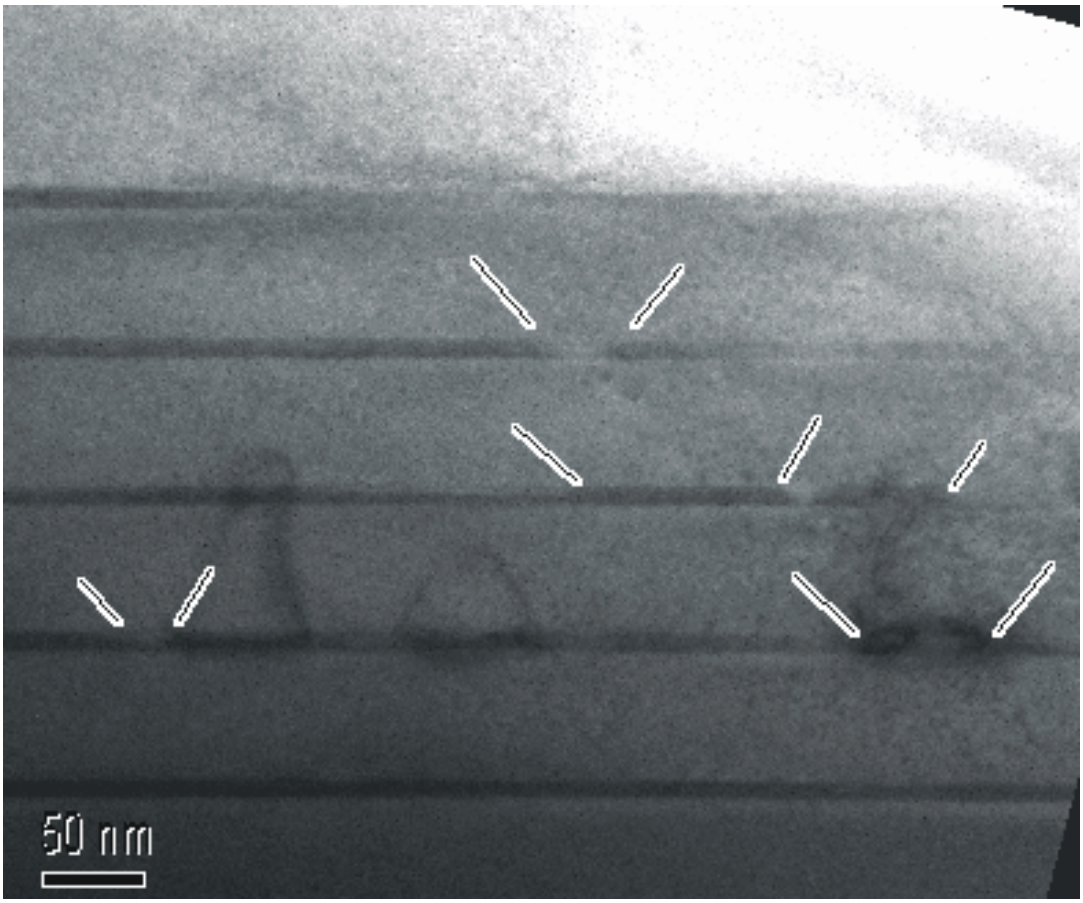

Abbildung 4.8: Hellfeld TEM Aufnahme eines 5-fach (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW. Während des Wachstums wurden jeweils auf den quaternären Quantenfilmen Wachstumsunterbrechungen mit der Dauer von 120sec durchgeführt.

Die Grenzflächenmorphologie ist stark korreliert zur Dauer der Wachstumsunterbrechungen. Bis ca. 60sec Wachstumsunterbrechungszeit beobachtet man eine stetige Aufrauhung der Grenzfläche. Ab ca. 80sec Wachstumsunterbrechungszeit ändert sich die Grenzflächenmorphologie jedoch drastisch. Tiefe Grabenstrukturen und die Ausbildung von Plateaus kennzeichnen die Grenzflächenstruktur. Mit zunehmender Dauer der Wachstumsunterbrechungszeit vertiefen sich die Gräben zwischen den Plateaus auf die Dicke des gesamten Quantenfilms, d.h. während der Wachstumsunterbrechungszeit erfolgt eine Umgestaltung des gesamten Volumens des quaternären Quantenfilms. Die enstandenen Plateaus weisen eine extrem glatte Oberfläche im Monolagenbereich auf und nehmen eine hexagonale Form an. Diese sechseckige Symmetrie bezieht sich nicht auf das Gitter, da es sich in diesem Fall nicht um hexagonale Krsitallauscheidungen handelt. Vielmehr kann man in diesem Fall erneut von einem morphologischen

Phasenübergang sprechen, da das Auftreten der Morphologieänderung nicht in einem stetigen Übergang erfolgt, sondern abrupt mit der Überschreitung einer bestimmten Wachstumsunterbrechungszeit auftritt. Für die detaillierte Analyse der AFM-Aufnahmen sei an dieser Stelle auf [51] verwiesen.

In Analogie zur Strukturentwicklung durch Überschreitung des kritischen Stickstoffgehaltes (siehe Abschnitt 4.3.1.1), beobachtet man auch hier, daß sich die Morphologieänderungen nicht auf alle Quantenfilme gleichmäßig auswirken. Anhand von TEM Aufnahmen am Beispiel der Probe mit 120sec Wachtumsunterbrechungszeit läßt sich dieser Verlauf sehr eindrucksvoll beobachten (Abb. 4.8). In dieser Hellfeld Aufnahme erkennt man in dunklem Kontrast die fünf (GaIn)(NAs) Quantenfilme. Wie zuvor findet man Bereiche, in denen der Quantenfilm nahezu verschwunden, bzw. in anderen Bereichen auf die doppelte nominelle Dicke angewachsen ist. Der erste Quantenfilm ist jedoch wiederum von den Morphologieänderungen unangetastet, welches in deutlicher Analogie zu den Effekten steht, die bei Überschreitung des sogenannten kritischen Stickstoffgehaltes auftreten.

Hochauflösende TEM Aufnahmen wurden angestrebt, um diesen völlig neuartigen Phasenübergang auf atomarem Maßstab zu untersuchen. So findet man in Abb 4.9 sehr schön die angesprochenen drei Teile der Quantenfilm Dickenfluk-

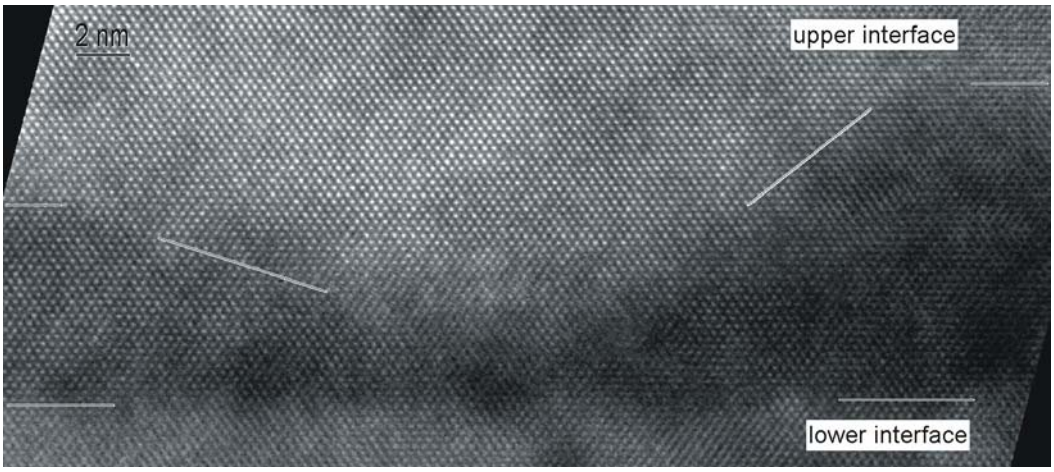

Abbildung 4.9: Hochauflösende TEM Aufnahme eines Quantenfilms mit Morphologieänderungen eines 5-fach (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW. Während des Wachstums wurden jeweils auf den quaternären Quantenfilmen Wachstumsunterbrechungen mit der Dauer von 120sec durchgeführt.

tuation. Im linken Teil des Bildes sieht man den "normalen" Quantenfilm. Der Mittelteil ist geprägt von einer Region reduzierter Schichtdicke, wobei im weiteren Verlauf die Schichtdicke des Wells auf den nahezu doppelten Wert anwächst.

Diese Morphologieänderungen exisitieren jedoch nicht für den ersten Quantenfilm, seine Struktur ist noch von hoher Qualität wie wiederum hochauflösende

TEM Aufnahmen zeigen (Abb. 4.10). Beide Grenzflächen des Quantenfilms sind

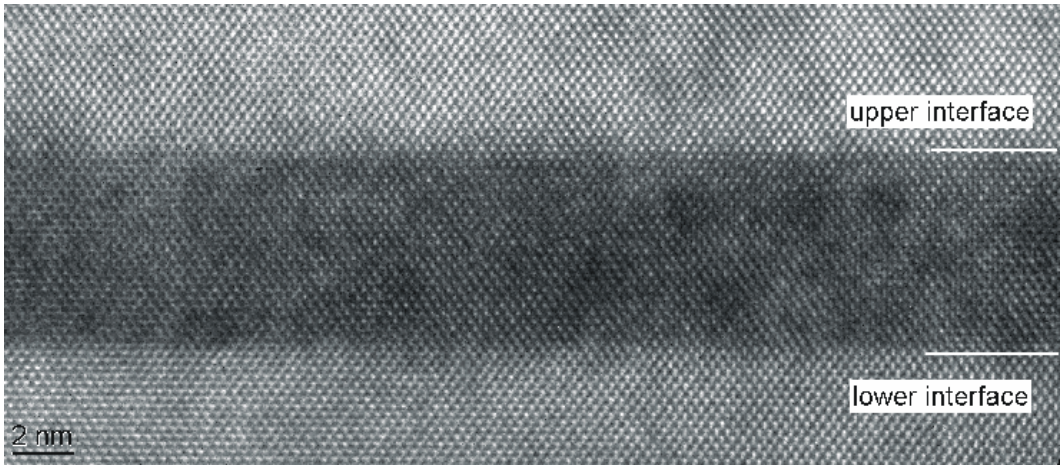

Abbildung 4.10: Hochauflösende TEM Aufnahme des 1. Quantenfilms eines 5-fach (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW. Während des Wachstums wurden jeweils auf den quaternären Quantenfilmen Wachstumsunterbrechungen mit der Dauer von 120sec durchgeführt.

exakt definiert. Es lassen sich keine Anzeichen von Dickenfluktuationen erkennen. Es sei nochmals erwähnt, daß die hier vorgestellten Morphologieänderungen, hervorgerufen durch Wachstumsunterbrechungen, ihr Analogon finden in den Morphologieänderungen, die hervorgerufen werden durch den Einbau von Stickstoff jenseits des kritischen Stickstoffgehaltes.

Inwiefern sich die oben angesprochenen Morphologieänderungen der Grenzfläche auf die optischen Eigenschaften auswirken, sei nun im folgenden diskutiert.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden Raumtemperatur Photolumineszenz-Messungen[5] durchgeführt und die Halbwertsbreite sowie die integrierte Photolumineszenzintensität als Funktion der Wachstumsunterbrechungszeit untersucht. Diese Zusammenhänge vermittelt Abb. 4.11.

In Abhängigkeit der Wachstumsunterbrechungszeit beobachtet man Änderungen in der Halbwertsbreite und der integrierten Intensität der Photolumineszenz, die eng korreliert sind zu den oben diskutierten Morphologieänderungen der inneren Grenzflächen. Betrachtet man die Halbwertsbreite des Photolumineszenz-Peaks, so steigt diese bis ca. 60sec Wachsumsunterbrechungszeit stetig an. Ab ungefähr 80sec findet man die Halbwertsbreite wieder bei geringen Werten. Die integrierte Photolumineszenz Intensität hingegen ist bis ca. 60sec relativ hoch

[5]Da es sich bei den dargestellten Strukturen um Quantenfilme handelt, haben die Grenzflächen großen Einfluß auf die optische Charakteristik, so daß der Prozeß der Photolumineszenz sehr sensitiv auf Grenzflächenveränderungen reagiert.

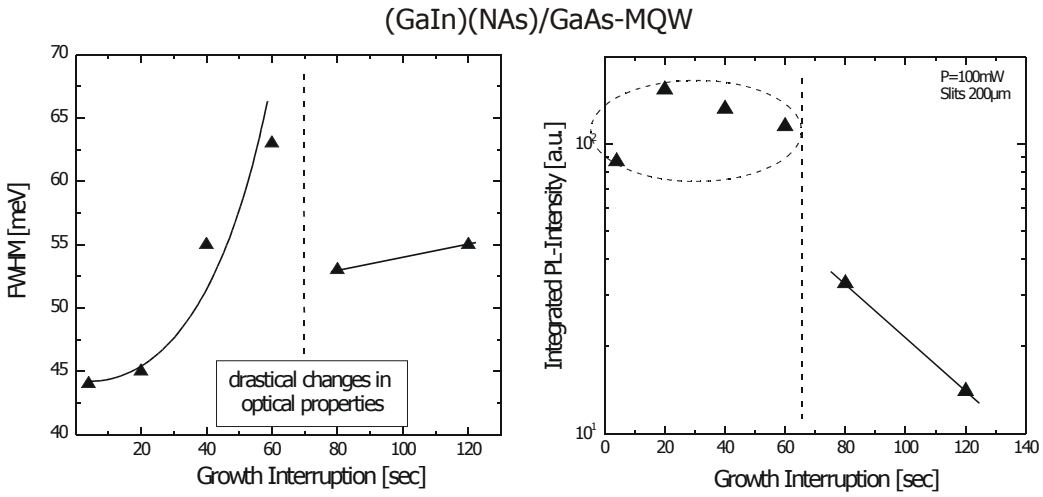

Abbildung 4.11: Raumtemperatur PL-Untersuchungen an (GaIn)(NAs)-MQW Strukturen. Links: Halbwertsbreite als Funktion der Wachstumsunterbrechungszeit; Rechts:Integrierte Photolumineszenz-Intensität in Abhängigkeit der Wachstumsunterbrechungszeit.

und sinkt ab ca. 80sec stark ab. Ruft man sich nun die die Grenzflächenmorphologie in Erinnerung, beobachtete man zwischen 60sec und 80sec einen morphologischen Phasenübergang und die Ausbildung von Grabenstrukturen und monoatomar glatten Plateaus. Bis ca. 60sec ist die Lumineszenz von der Aufrauhung der Grenzfläche geprägt. Die Halbwertsbreite steigt an, die Lumineszenz-Intensität bleibt nahezu konstant. Mit der Ausbildung von Plateaus, die nach ca. 80sec Wachstumsunterbrechungszeit durch tiefe Gräben getrennt sind , kann man modellhaft den Lumineszenz-Prozeß beschreiben. Die glatte Oberflächenmorphologie der Plateaus ist für die Abnahme der Linienbreite, deren gestörte laterale Ausbreitung jedoch für die Abnahme der Intensität verantwortlich.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sei nun das mögliche Kompositionsfenster für (GaIn)(NAs) Heterostrukturen betrachtet. Dazu ist in Abb. 4.12 für eine Vielzahl an (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW sowie (GaIn)(NAs)-Volumenkristallen die Indiumkonzentration als Funktion des Stickstoffgehaltes aufgetragen. Das Diagramm ist durch zwei Bereiche charakterisiert. Zum einen wird die Schichtabscheidung durch ein Gebiet verspannungsinduzierter Relaxation begrenzt, zum anderen bildet der in diesem Abschnitt eingehend diskutierte kritische Stickstoffgehalt eine Barriere. Merkliche Relaxationseffekte treten bei Gitterfehlanpassungen von $\sim$4.5% auf und wirken sich nachteilig auf die optischen Eigenschafen aus. Der kritische Stickstoffgehalt zeigt eine Indiumkonzentrations-Abhängigkeit. Er liegt bei Indium freien Schichten oberhalb von 17% (dabei handelt es sich um eine gitterangepaßte Ga(NAs) Volumenkristallschicht auf GaP - siehe dazu

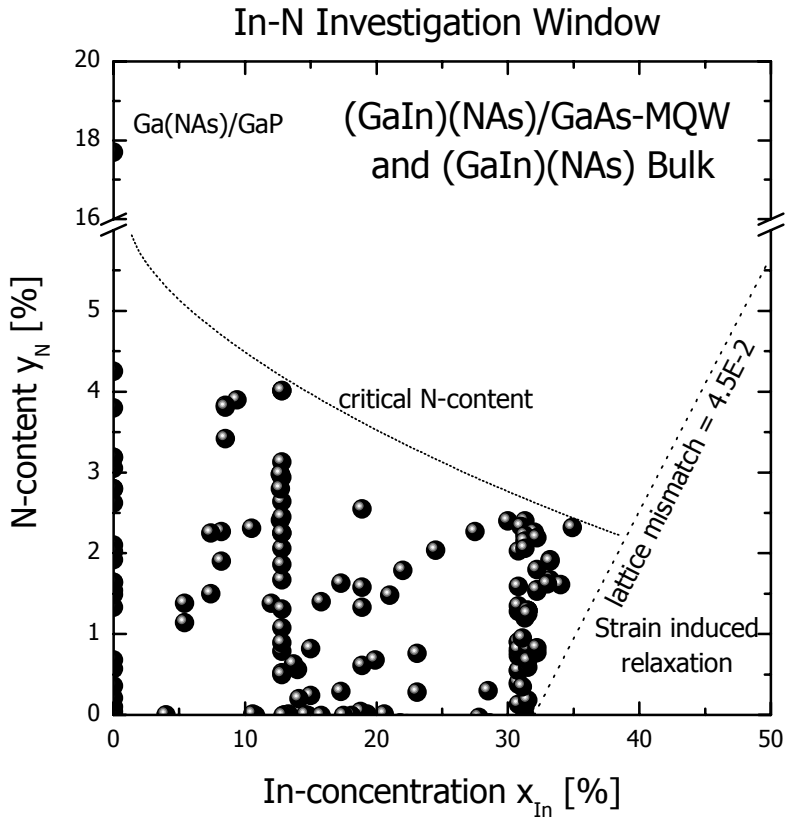

Abbildung 4.12: Einbaufenster quaternärer (GaIn)(NAs) Mischkristalle.

auch Abschnitt 5.7) und sinkt für hohe Indiumkonzentrationen auf Werte um 3%. Inwieweit man die Grenzen in Abb. 4.12 verschieben kann, müssen weitere Experimente zeigen.

Für den bisher untersuchten Parameterraum ist es jedoch nicht möglich, verspanntere Strukturen oder Schichten mit höherer Stickstoffkonzentration zu realisieren. Innerhalb dieses Zusammensetzungsfensters ist es jedoch möglich, Strukturen hoher kristalliner Perfektion und mit hervorragenden optischen Eigenschaften abzuscheiden.

Das hier realisierte Kompositionsfenster deckt sich ferner mit Untersuchungen in der Literatur, wo andere Wachstumsverfahren wie MBE zur Abscheidung angewandt wurden [65], [66], [67], [132]. Dies unterstreicht den fundamentalen Charakter des Effektes des kritischen Stickstoffgehaltes.

4.3.2 Bowing der Bandlückenenergie

Die für die Anwendung entscheidende und von physikalischer Seite interessanteste Eigenschaft des Materialsystems (GaIn)(NAs) ist dessen starke Durchbiegung der Bandlückenenergie als Funktion der Stickstoffkonzentration (Abb. 4.13) [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [132], [56]. Durch den Einbau von Stickstoff beobachtet man ein Absinken der Bandlückenenergie, was zunächst nicht zu erwarten wäre, da die Bandlücke von kubischem GaN bei 3.5eV und von GaAs bei 1.4eV liegt. In einem einfachen theoretischen Modell machen Shan et al. [80] und Lindsay/O'Reilly [81] die Kopplung des lokalisierten Stickstoff-Niveaus mit dem Leitungsband für den Effekt verantwortlich. Durch diese Kopplung entstehen zwei neue Bänder, die mit E_+ und E_- bezeichnet werden, und experimentell vielfach in der Literatur nachgewiesen worden sind [75], [76], [77], [78]. Zur näheren Beschreibung der in der Literatur diskutierten Modelle und weiteren Messungen sei hier auf das nächste Kapitel verwiesen.

Um das Bowing zu studieren, wurden (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW Strukturen mit variierender Indiumkonzentration abgeschieden. Die Ergebnisse der optischen Messungen sind in Abb. 4.13 zusammengestellt. Dort ist die Bandlückenenergie der (GaIn)(NAs) Strukturen als Funktion des Stickstoffgehaltes für unterschiedliche Indiumkonzentrationen dargestellt.

Mit steigendem Stickstoffgehalt beobachtet man eine starke Abnahme der Bandlückenenergie. Auffallend ist die Abnahme der Krümmung der Bowingkurve mit steigendem Indium Gehalt. Diese Eigenschaft läßt sich auch im Rahmen des einfachen Modells verstehen. Mit erhöhter Indiumkonzentration vergrößert sich der energetische Abstand zwischen Leitungsbandkante und lokalisiertem Stickstoffniveau – durch die Steigerung der Indiumkonzentration sinkt die Bandlückenenergie und damit die Leitungsbandkante, wohingegen die energetische Lage des Stickstoffniveaus nahezu unangetastet bleibt. Daher wird die Kopplung zwischen den Zuständen schwächer, welches einen geringeren Effekt der Bandlückendurchbiegung zur Folge hat. Die angegebenen Bandlücken wurden mit Raumtemperatur-Photolumineszenz-Messungen bestimmt. Der Vergleich mit Absorptions- und Photoreflexions-Untersuchungen zeigt, daß die Übergänge, die in der Photolumineszenz beobachtet werden, bei den in dieser Arbeit diskutierten Proben innerhalb ∼5meV mit dem Band-Band Übergang korreliert sind und nicht mit Störstellen-Lumineszenz in Verbindung stehen.

Alle Photolumineszenz Messungen wurden an wie gewachsenen Proben durchgeführt, d.h. es wurde kein Ausheiz-Schritt durchgeführt, um die Photolumineszenz-Intensität zu erhöhen. Somit ist hier auch keine Blauverschiebung der Bandlückenenergie durch Ausheizen zu beachten. Dieser Effekt wird ausführlich im folgenden Abschnitt diskutiert.

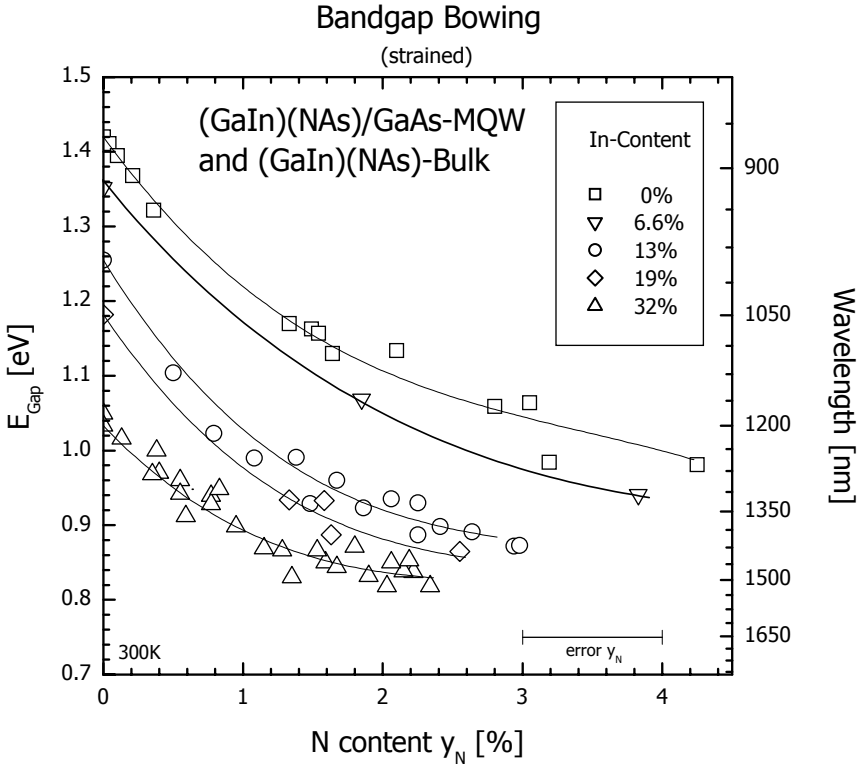

Abbildung 4.13: Bowing der Bandlückenenergie als Funktion der Stickstoffkonzentration für (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW mit unterschiedlichen Indium Konzentrationen. Unberücksichtigt ist hier die Korrektur der Bandlückenergie aufgrund der Verspannung.

4.3.3 Eigenschaften thermisch ausgeheilter Proben

Das metastabile Materialsystem (GaIn)(NAs) zeigt nach thermischem Ausheilen einen völlig neuartigen und einzigartigen Effekt. Neben einer drastischen Verbesserung der Lumineszenz-Intensität, die bislang im Detail noch unverstanden ist, aber durch Ausheilung von Punktdefekten verstanden werden kann, zeigt die Bandlücke nach dem Ausheizen eine Blauverschiebung. Das Auftreten des Effektes ist unabhängig vom verwendeten Wachstumsverfahren – der Effekt wird sowohl in der MOVPE, als auch in der MBE beobachtet – und wird in der Literatur kontrovers diskutiert [79], [99], [100], [101] [102], [103], [104], [105], [106], [107].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prof. Heimbrodt (Fachbereich Physik, Philipps-Universität Marburg) und

der Gruppe von Prof. E. P. O'Reilly (Department of Physics, University of Surrey, United Kingdom) ein Modell für diesen neuartigen Effekt der Blauverschiebung der Bandlückenenergie nach thermischem Ausheilen entwickelt.

Alle im folgenden beschriebenen Ausheil-Experimente wurden innerhalb des Wachstumsreaktors unter Bedingungen, die der Abscheidung ähnlich sind, durchgeführt (d.h. unter gleichem Reaktordruck und Gesamtfluß; variiert wurde die Temperatur, Zeit und As-Stabilisierung der Oberfläche).

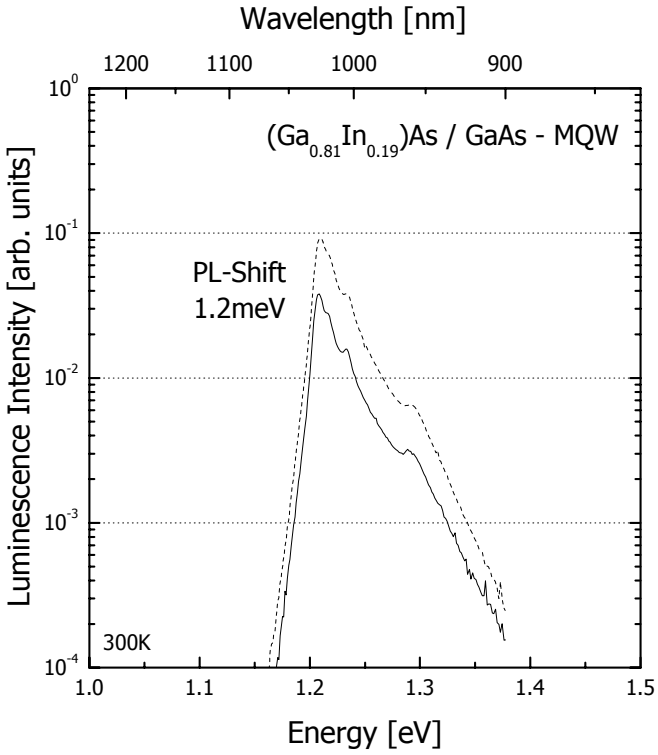

Abbildung 4.14: Photolumineszenz Spektren von wie gewachsenen und ausgeheilten (GaIn)As/GaAs-MQW.

Eine Kernaussage der Untersuchungen ist, daß die Blauverschiebung der Bandlückenenergie einzig ein Effekt des quaternären, Indium und Stickstoff enthaltenden Materialsystems ist. Die ternären Verbindungen (GaIn)As und Ga(NAs) zeigen diesen Effekt nicht, wie Abb. 4.14 für einen (GaIn)As/GaAs-MQW und Abb. 4.15 für den Fall einer Ga(NAs) Volumenkristallschicht und eines Ga(NAs)/GaAs-MQW zeigt. Vergleicht man die Photolumineszenzspektren von Ga(NAs)/GaAs-MQWs und Ga(NAs)-Bulk, sowie (GaIn)As/GaAs-MQWs vor und nach dem Ausheizen, so findet man keine signifikante Änderung der Bandlückenenergie und der Form der Spektren. Bei allen ausgeheizten Strukturen

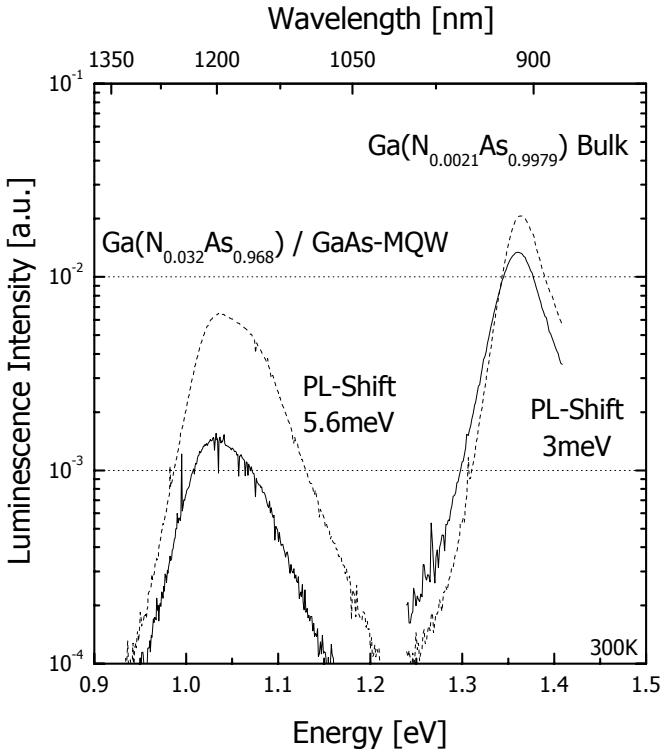

Abbildung 4.15: Photolumineszenz Spektren von wie gewachsenen und ausgeheilten Ga(NAs)/GaAs-MWQ, sowie Ga(NAs)-Bulk. Zum thermischen Ausheilen wurden die Proben zwei Stunden bei 625°C unter TBAs Stabilisierung ausgeheizt.

beobachtet man ein Erhöhung der Photolumineszenz Intensität, welches auf die Ausheilung von Punktdefekten, die Zentren nichstrahlender Rekombination darstellen können, zurückgeführt werden kann. Diese Photolumineszenz Messungen, sowie die folgenden wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ausheizbedingungen in diesem Fall betrugen zwei Stunden unter TBAs Stabilisierung bei 625°C. Die hier dargestellten Photolumineszenz Spektren stehen stellvertretend für eine große Zahl untersuchter Proben.

Betrachtet man nun die optischen Eigenschaften des quaternären Materialsystems (GaIn)(NAs), so beobachtet man eine signifikante Blauverschiebung der Emissionenergie nach thermischer Behandlung der Proben. Betrachtet man am Beispiel einer (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW Struktur – Indiumkonzentration 30%, Stickstoffkonzentration 1.9% – und einer (GaIn)(NAs)-Volumenkristall Schicht mit einer Indiumkonzentration von 6.5% und 1.8% Stickstoffgehalt quantitativ die Änderung der Emissions Energie durch thermisches Ausheilen (Abb. 4.16),

so findet man für die Quantenfilm Struktur eine Verschiebung von 50meV und für den Volumenkristall von 16meV. Der Ausheizschritt betrug analog zu den oben beschriebenen ternären Strukturen zwei Stunden bei 625°C unter TBAs Stabilisierung.

An dieser Stelle sei hervorgehoben, daß sowohl die MQWs, als auch der Volumenkristall eine merkliche Blauverschiebung aufweisen, welches ein deutliches

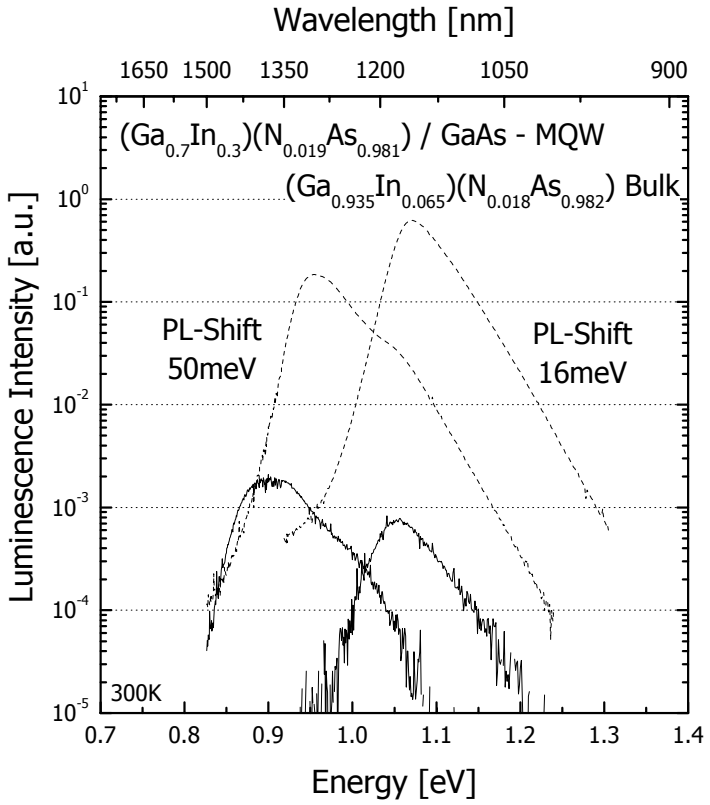

Abbildung 4.16: Photolumineszenzspektren wie gewachsener und thermisch ausgeheilter (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW und (GaIn)(NAs)-Bulk Strukturen. Die Ausheizbedingungen waren zwei Stunden unter TBAs Stabilisierung.

Indiz auf einen Volumenkristall Effekt ist.

Eine mögliche Erklärung der Blauverschiebung der Bandlücke wäre natürlich die Interdiffusion des Stickstoffs aus den Quantenfilmen in die Barriere, welches den Effekt des Bowings reduzieren würde und folglich die Emission blau verschieben würde. In diesem Fall würde der Effekt jedoch ausschließlich in MQW Strukturen auftreten und nicht wie hier gezeigt in Volumenkristallen.

Um genauer festzustellen, ob Änderungen der Struktur für den Effekt der Blauverschiebung verantwortlich zeichnen, wurden HR-XRD sowie HR-TEM Untersuchnungen an wie gewachsenen und ausgeheizten Proben durchgeführt. Ver-

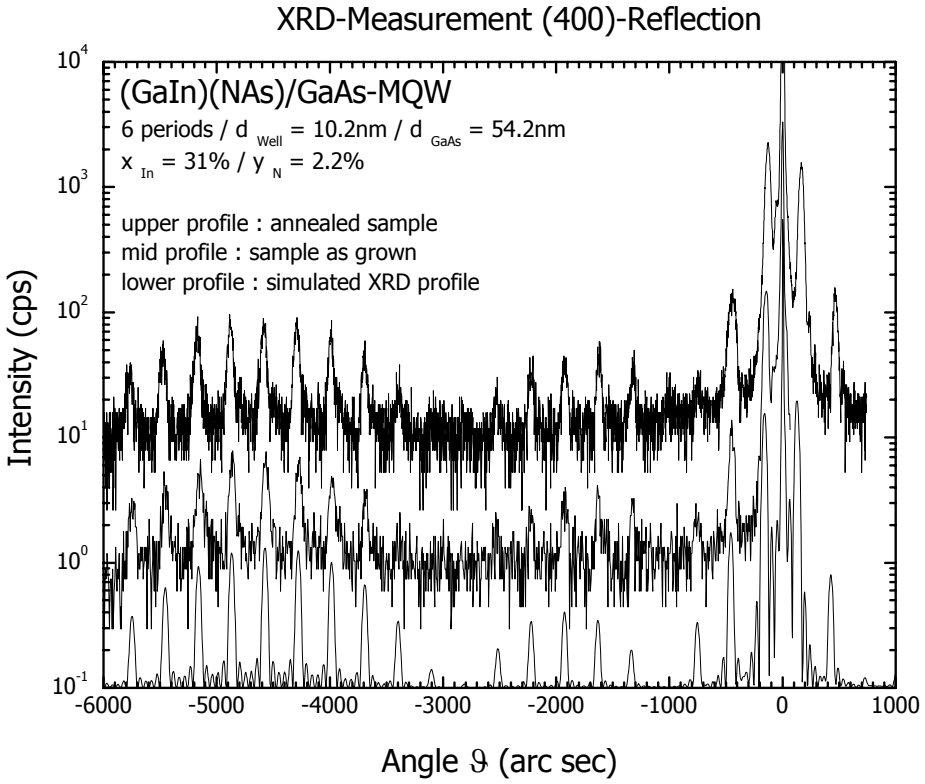

Abbildung 4.17: Röntgenbeugungsprofile und Simulation eines wie gewachsenen und ausgeheizten (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW.

gleicht man zunächst die Röntgenbeugungsprofile eines wie gewachsenen und thermisch ausgeheilten (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW (Abb. 4.17), so lassen sich keine Unterschiede feststellen. Die betrachtete MQW-Struktur setzt sich aus sechs Perioden mit 10.2nm Quantenfilm- und 54.2nm Barrieren-Schichtdicke zusammen. Die Indiumkonzentration der vorliegenden Schicht ist 31%, der Stickstoffgehalt bestimmt sich zu 2.2%, welches zu einer relativ hohen kompressiven Verspannung führt. Die Satellitenreflexe sind trotz der hohen Verspannung der epitaktischen Schicht bis hin zu hohen Beugungsordnungen aufgelöst und weisen eine der Simulation vergleichbare Linienbreite auf, welches auf hervorragende Grenzflächeneigenschaften, sowohl der wie gewachsenen, als auch der ausgeheizten Probe hindeutet. Daß hier keine Verbreiterungen der Satelliten-

reflexe nach der thermischen Behandlung der Probe nachgewiesen werden konnten, deutet wiederum darauf hin, daß Interdiffusion von Stickstoff bei den hier verwendeten moderaten Ausheiztemperaturen – zwei Stunden bei 625°C – ausgeschlossen werden kann.

Unterstützt wird diese Beobachtung durch Untrsuchungen an Proben unterschiedlicher Quantenfilmdicke. Man beobachtet hier keine Abhängigkeit der Blauverschiebung von der Dicke des quaternären Quantenfilms.

Um nun auf atomarer Ebene mögliche Auswirkungen des Ausheizens auf die Struktur zu untersuchen, wurden hochauflösende TEM Messungen an wie gewachsenen und ausgeheilten Preben durchgeführt wie in Abb. 4.18 vergleichend zu sehen ist. Für die angewendeten moderaten Ausheilbedingungen von 625°C für zwei Stunden unter TBAs Stabilisierung ist die Grenzflächencharakteristik der wie gewachsenen und ausgeheizten Probe völlig identisch. Die untere Grenzfläche weist in beiden Fällen eine Modulation von 1-2 Monolagen auf, während die obere Grenzfläche (GaIn)(NAs)-GaAs eine etwas rauhere Morphologie von 3-4 Monolagen aufweist. Diese etwas erhöhte Grenzflächenmodulation ist für ein

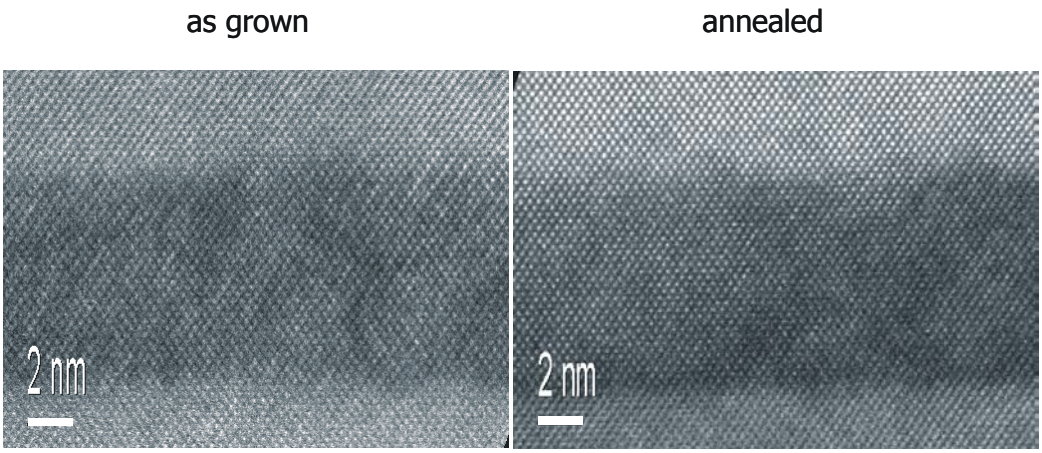

Abbildung 4.18: Hochauflösende TEM Aufnahmen von (GaIn)(NAs) Quantenfilmen. Links: wie gewachsen; Rechts: zwei Stunden unter TBAs-Stabilisierung bei 625°C ausgeheitzt.

metastabiles quaternäres System nicht unerwartet, jedoch in einem Bereich, der dennoch eine hohe Qualität zeigt. Ferner werden auch auf atomarem Maßstab keinerlei Anzeichen auf Interdiffusion gefunden, die sich in einer Veschmierung des Kontrastes an der Grenzfläche äußern würden.

Zusammenfassend ist die Aussage der stukturellen Untersuchungsmethoden, daß thermisches Ausheilen unter moderaten Temperaturen keinen Einfluß auf die Struktur der Proben hat. Würde die Ausheiztemperatur jedoch sehr hoch gewählt, würde der Kristall versuchen, in seine thermodynamisch günstigere

Modifikation zu wechseln, welches zu Phasenseparationen und der Ausscheidung hexagonaler Phasen führen würde. Dieses wurde aber unter den hier verwendeten Ausheil-Bedingungen – $T < 760°C$ – nicht festgestellt.

Ferner konnten keine Anzeichen auf Interdiffusion oder Aufweichung der Grenzflächen beobachtet werden, d.h. aus strukturellem Blickwinkel sind wie gewachsene und ausgeheizte Proben identisch.

Im folgenden werden die Auswirkungen variierender Ausheizbedingungen auf die optischen Eigenschaften der Schichten diskutiert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Verschiebung der Bandlückenenergie. Weitergehende optische Untersuchungen wurden in [82] durchgeführt.

Betrachtet man die Blauverschiebung der Bandlückenenergie als Funktion der

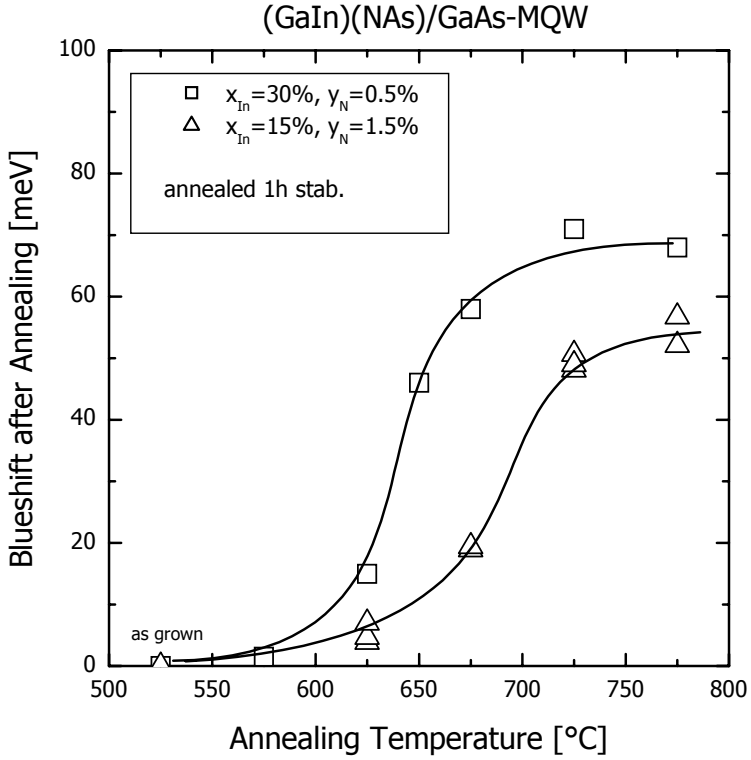

Abbildung 4.19: Blauverschiebung der Bandlücke nach thermischem Ausheilen als Funktion der Ausheiztemperatur für verschiedene Kompositionen von (GaIn)(NAs)-Heterostrukturen.

Ausheil-Temperatur, für eine Temperatur Variation zwischen 575°C und 775°C

(Abb. 4.19), so nimmt diese einen charakteristischen Verlauf an. Ab einer bestimmten Einsatz Temperatur steigt die Blauverschiebung und mündet in einen Sättigungsbereich, der bei etwa 80meV liegt. Die Dauer des Ausheizschrittes betrug bei jeder Temperatur jeweils eine Stunde. Die Blauverschiebung ist ferner abhängig von der Komposition des quaternären Materials. Für geringere Indium Konzentartionen fällt die Blauverschiebung geringer aus, denn für höhere Indium-Gehalte wie Abb. 4.19 für die Indium Konzentrationen 15% und 30% sehr schön zeigt. Für die 30%ige (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW Struktur beobachtet man zusätzlich, daß die Temperatur für den Einsatz der Blauverschiebung zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Zusammenfassend sei an dieser Stelle nochmals herausgestrichen, daß es sich bei dem hier diskutierten Effekt um einen Volumenkristalleffekt des quaternären Materialsystems (GaIn)(NAs) handelt, dessen Stärke abhängig von der Komposition der Schichten ist.

Für diesen Effekt spielt die Konzentration der Arsen-Leerstellen im Kristall eine entscheidende Rolle für die Triebkraft, wie in Abb. 4.20 verdeutlicht wird. Betrachtet man daher in Abb. 4.20 die Blauverschiebung als Funktion der variierenden Ausheiztemperatur für die 30%ige (GaIn)(NAs)/GaAs-MQW Struktur für unterschiedliche TBAs-Stabilisierungsbedingungen, so verschiebt sich für niedrige oder keine Arsen-Stabilisierung der Oberfläche die Einsatztemperatur der Blauverschiebung zu niedrigeren Temperaturen, wohingegen man die Einsatztemperatur der Blauverschiebung bei hohen TBAs-Partialdrücken über der Oberfläche zu höheren Temperaturen hin findet. Die Variation des TBAs Partialdruckes während des Ausheizprozesses bedingt auch die Anzahl der Arsen Fehlstellen im Kristall. Somit ist festzuhalten, daß die Blauverschiebung der Bandlücke mit der Konzentration der Arsen Leerstellen im (GaIn)(NAs) Kristall korreliert zu sein scheint.

Für die Erklärung der Blauverschiebung kann ferner ein Diffusionsprozeß ausgeschlossen werden. Der Vergleich einer einminütig und einstündig ausgeheizten Probe resultiert in einer äquivalenten Blauverschiebung der Bandlücke (Abb. 4.20). Wäre ein Diffusionsprozeß beteiligt, würde man vielmehr eine charakteristische, wurzelförmige Zeitabhängigkeit erwarten.

Zur Erklärung der Blauverschiebung der Bandlückenenergie durch thermisches Ausheilen wurde folgendes Modell erarbeitet, welches ausführlich und mit weiteren Messungen in [82], [83], [84] dargestellt ist. Das Modell basiert auf dem Platzwechsel[6] von Stickstoff und Arsen in der Nächste-Nachbar Umgebung.

Theoretische Super-Zellen-Berechnungen haben ergeben, daß die Bandlückenenergie des (GaIn)(NAs) Kristalls mit der Umgebung der Stickstoff Atome korreliert ist. In der Zinkblende-Struktur besitzt jedes Atom vier nächste Nachbarn – so ist auch Stickstoff von vier Atomen des Gruppe-III Untergitters umgeben. Dies kann nun so realisiert sein, daß Stickstoff ausschließlich an Ga-, oder – über alle

[6]Eine detaillierte Beschreibung von Platzwechsel Vorgängen findet sich im Anhang.

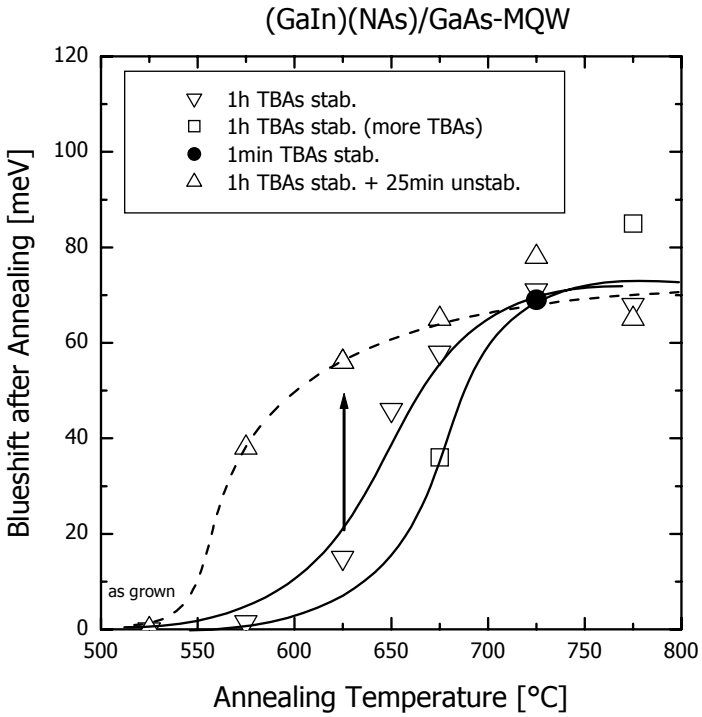

Abbildung 4.20: Blauverschiebung der Bandlücke nach thermischem Ausheilen als Funktion der Ausheiztemperatur. Als Parameter dienen unterschiedliche TBAs-Stabilisierungs Bedingungen und die Dauer des Ausheil-Prozesses.

Zwischenkonformationen – ausschließlich an In-Atome gebunden ist. Die Bandlückenenergie hängt nun von der jeweils unterschiedlichen Konformation der Stickstoffatome ab und ist am höchsten für vier Indium-Atome in der nächsten Umgebung, respektive am niedrigsten in der reinen Gallium-Konformation. Während des Wachstumsprozesses sind die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche für den Einbau des adsorbierten Stickstoffs verantwortlich. Aufgrund der starken Gallium-Stickstoff Bindung wird Stickstoff tendenziell eine reine Gallium Umgebung präferieren. Im Kristallverband hingegen ist eine indiumreiche Konformation energetisch günstiger, da im Volumen die Bindung an vier Gallium Atome zu einer starken Gitterverzerrung führt. Durch Energiezufuhr während des Ausheilprozesses vollziehen nun die Stickstoffatome einen Platzwechsel von einer indiumarmen in eine indiumreichere Umgebung, welches zu einer Blauverschiebung der Emissionsenergie führt. Die Untersuchungen mit variierender Arsen-Stabilisierung der Proben während der Ausheilprozedur deuten darauf hin, daß der Platzwechsel auf dem Gruppe-V Untergitter stattfindet und von Arsen-

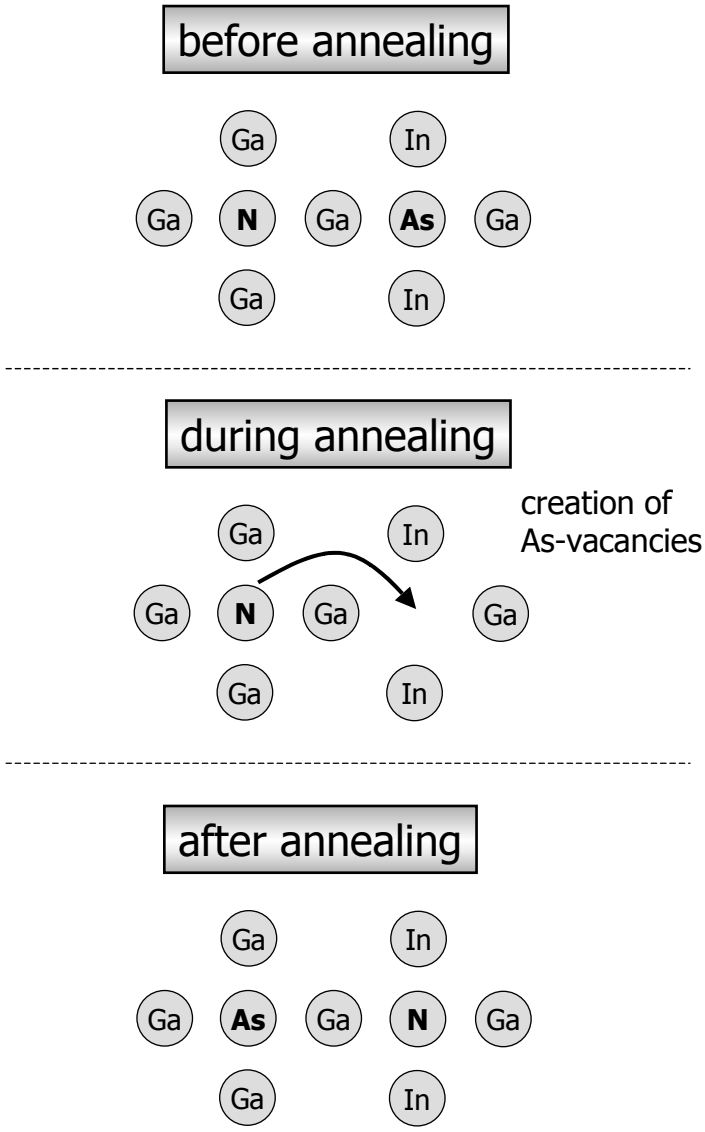

Abbildung 4.21: Schematische Darstellung des Platzwechsels von Arsen und Stickstoff zur Erklärung der Blauverschiebung von (GaIn)(NAs) Kristallen durch thermisches Ausheilen.

Leerstellen getrieben wird.

Eine schematische Darstellung findet sich in Abb. 4.21. Man erkennt im oberen Teilbild die galliumreiche Konformation der Stickstoffatome, die während des Wachstums bevorzugt ist. Das mittlere Bild verdeutlicht die Eindiffusion von As-Leerstellen und den Platzwechselvorgang der Stickstoffatome. Nach Beendigung des Ausheilschrittes findet man die Stickstoffatome nun in der indiumreichen Umgebung, was im unteren Teilbild in Abb. 4.21 visualisiert ist.

Für eine Zusammensetzung des (GaIn)(NAs) Kristalls existieren nun unterschiedliche Bandlücken, abhängig von der Umgebung der Stickstoffatome. Diese unterschiedlichen elektronischen Übergänge lassen sich mit modulierten optischen Meßmethoden wie z.B. der modulierten Photoreflexion, die sensitiv auf die kritischen Punkte der Bandstruktur ist und die Zustandsdichte abtastet, im Detail untersuchen. Betrachtet man sich die Photoreflexions-Spektren der bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheilten Proben (Abb. 4.22), so erkennt man sehr schön, wie sich die Oszillatorstärke der Übergänge zu höheren Energien verschiebt, je höher die Ausheiztemperatur gewählt wird. Eingezeichnet sieht man die jeweilige Umgebung der Stickstoffatome. In der Photolumineszenz sieht man jeweils nur den Übergang der höchsten Oszillatorstärke, welcher durch geschickte Wahl der Ausheilbedingungen variiert werden kann.

Der hier beschriebene Effekt, der durch thermische Behandlung von (GaIn)(NAs) Heterostrukturen entsteht, ist eine völlig neuartige und einzigartige Eigenschaft dieses metastabilen Materialsystems. Durch geschickte Einstellung des Ausheil-Prozesses ist es also möglich, für einen Kristall mit fester Zusammensetzung unterschiedliche Energielücken, je nachdem welche Konformation der Stickstoffatome vorliegt, zu erzeugen.

Einen weiteren Effekt, der mit dem Ausheizen der Proben einher geht, ist die drastische Erhöhung der Photolumineszenz-Intensität – je nach gewählten Ausheilbedingungen bis zu zwei Größenordungen. Die physikalischen Hintergründe sind bislang noch weitgehend unverstanden. Als Grund für Zentren nichtstrahlender Rekombination sind sicherlich Punkdefekte (siehe dazu auch Anhang A.1) zu nennen, deren Spezifikation steht aber noch aus. Die eingehende Untersuchung dieses Effektes ist jedoch sowohl von Seiten der Grunslagen als auch unter dem Gesichtspunkt der Anwendung von großem Interesse.

4.4 Bauelementanwendungen

Das Materialsystem (GaIn)(NAs) ist wegen seiner neuartigen Eigenschaften für Bauelementanwendungen äußerst interessant. Das starke Bowing der Bandlücken-

energie eröffnet unter anderem die Möglichkeit der Realisation langwelliger Laser basierend auf GaAs [108], [109], [110], [111], [112], [113], [114], [115]. Ferner

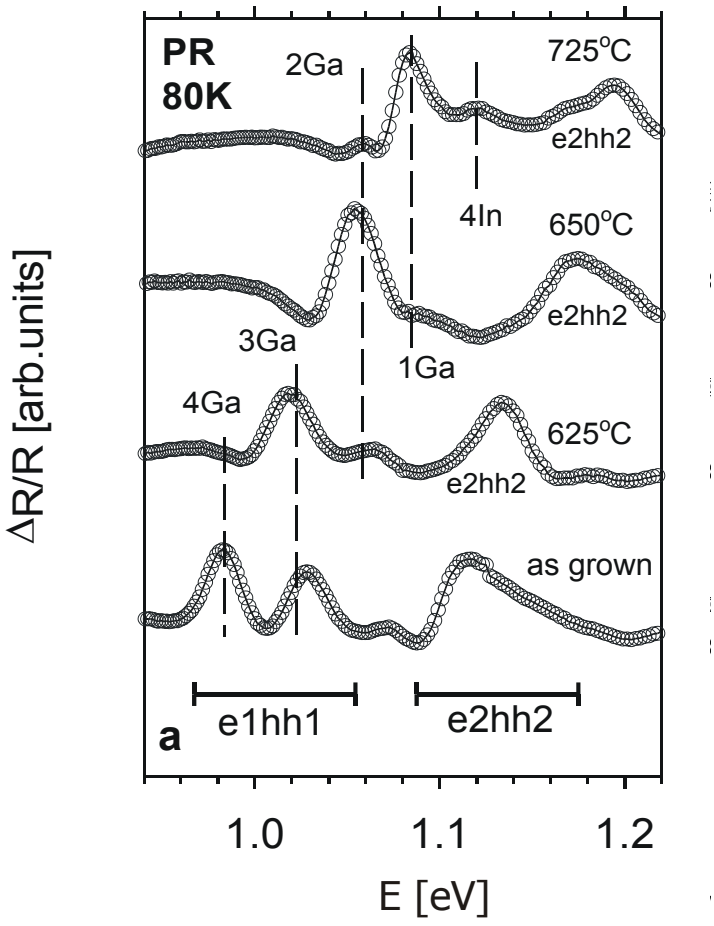

Abbildung 4.22: Photoreflexions Spektren an $(Ga_{0.7}In_{0.3})(N_{0.01}As_{0.99})$/GaAs-MQW für variierende Ausheiztemperaturen. Aufgenommen bei 80K.

ist (GaIn)(NAs) sehr interessant für den Einsatz in hocheffizienten Tandemsolarzellen, da (GaIn)(NAs) gitterangepaßt auf GaAs mit einer Bandlücke von 1eV abgeschieden werden kann [116], [117], [118], [119]. Theoretische Rechnungen sagen Wirkungsgrade von bis zu 40% voraus. Erste Untersuchungen über die Dotierung von (GaIn)(NAs) sind in [85] publiziert. Eine andere Anwendung ist die Verwendung von (GaIn)(NAs) als Materialsystem für die Basis in Heterobipolar Transistoren (*HBT, hetero bipolar transitors*), mit dem Ziel Bauelemente mit sehr niedrigen Einsatzspannungen realisieren zu können [120].

Langwellige Laser sind aufgrund der Dämpfungseigenschaften von Glasfasern (Abb. 4.23) gerade im Wellenlängenbereich 1.3μm und 1.55μm wichtig für die Telekommunikation. Die existierenden Lasersysteme basieren auf (GaIn)(PAs)

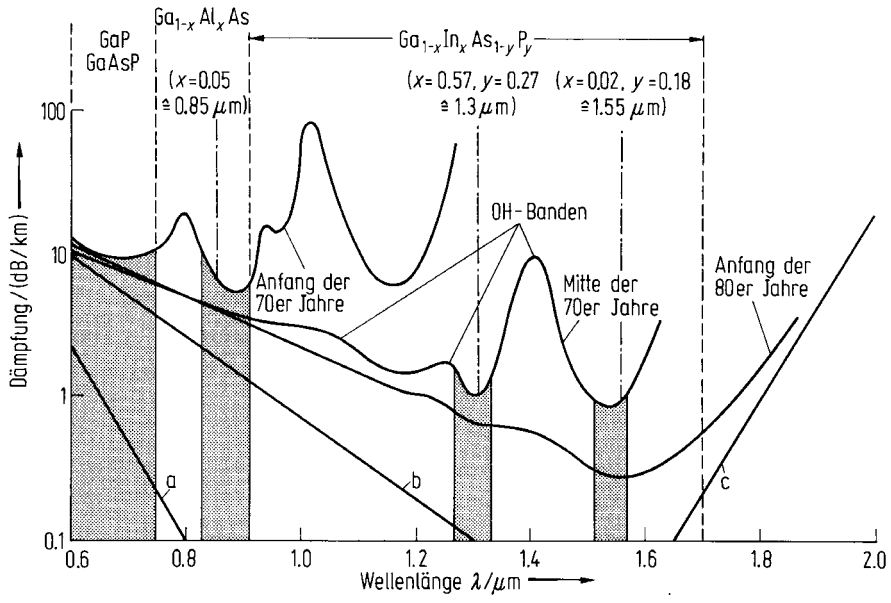

Abbildung 4.23: Dämpfung der Lichtintensität in Glasfasern als Funktion der verwendeten Lichtwellenlänge und die für die Telekommunikation wichtigen Wellenlängenfenster.

und werden auf InP Substraten abgeschieden. Für die Realisation oberflächenemittierender Laser, sogenannter *VCSEL* (*vertical cavity surface emitting laser*), bieten diese Materialsysteme diverse Schwierigkeiten.

i.) Es existieren keine unterschiedlichen Materialien, die auf InP epitaktisch abgeschieden werden können, die einen ausreichend hohen Brechungsindexkontrast aufweisen würden, um die benötigten Bragg-Spiegel herzustellen. Um die gewünschte Reflexion der Schichten zu erzielen, würde eine große Anzahl an Spiegelpaaren benötigt werden, wobei die Verluste in den Bragg-Spiegeln das Funktionieren des Bauelementes verhindern würden.

ii) Der Wärmeabtransport durch die einzig vorstellbaren – auf quaternärem Material basierende – Spiegel wäre zu gering.

iii) Die Leitungsbanddiskontinuitäten sind nicht sehr hoch, welches die Temperaturstabilität beeinträchtigt.

Durch die Verwendung von (GaIn)(NAs) kann die gewünschte Emissionswellenlänge von 1.3μm, vielleicht sogar 1.55μm, GaAs basierend realisiert werden. Jedoch ist die Erweiterung der etablierten VCSEL Technologie bei 850nm auf 1.3μm keineswegs trivial [52]. Durch die $\lambda/2$ Bedingung für die Braggspiegel vergrößert sich die Gesamtschichtdicke der Strukturen, welches zu verspannungsinduzierten Relaxationen führen kann. Darüberhinaus müssen aufgrund der Emis-

sionwellenlänge mehr Spiegelpaare abgeschieden werden, um den gewünschten Reflektionsgrad zu erzielen. Ferner sind mit sinkender Bandlücke die Anteile an Auger-Prozessen und Intervalenzband-Absorptionen höher.

Dennoch ist es gelungen, sowohl kantenemittierende [121] als auch oberflächenemittierende Laserstrukturen [122], [123] zu realisieren. Im Rahmen einer Kooperation mit Infineon Technologies ist unter Verwendung der unter anderem hier erarbeiteten Grundlagen die zur Zeit beste (GaIn)(NAs) VCSEL Struktur hergestellt worden [124].

Für die genaue Vorstellung der hergestellten Bauelemente und deren Charakteristik sei an dieser Stelle auf die Referenzen verwiesen, da diese Ausführungen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden und für die weitere Diskussion und den Vergleich mit dem GaP basierenden System nicht von Relevanz sind.

Die steigende Bedeutung des Materialsystems (GaIn)(NAs) für Bauelementanwendungen war jedoch eine wichtige Motivation für die Untersuchungen dieses Kapitels.

Kapitel 5

Gruppe(III)-(NP) Mischkristallsysteme

Neben der eingehenden Untersuchung des metastabilen Materialsystems (GaIn)(NAs) lag ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten in der Untersuchung des epitaktischen Kristallwachstums einer weiteren Gruppe metastabiler Systeme, der III(NP), mit dem Ziel, den Einbau von Stickstoff in GaP basierende Materialsysteme und dessen Auswirkungen auf die elektronische Struktur zu untersuchen.

Die isoelektronische Störstelle Stickstoff in GaP war schon in den 60er Jahren Gegenstand der Forschung [86], [87], [88], [89]. Die Stickstoffkonzentrationen lagen jedoch, bedingt durch die verwendeten thermodynamischen Gleichgewichtsverfahren, nur im Dotierbereich.

Der entscheidende Durchbruch, Filme mit höheren Stickstoffkonzentrationen abscheiden zu können, lag in der Verwendung von extremen Nichtgleichgewichtsepitaxieverfahren wie MBE und MOVPE. Ferner spielen ein eingehenderes Verständis der Epitaxieprozesse und die immer fortschreitenden Verbesserungen der Herstellungsapparaturen, sowie die Synthese effizienterer metallorganischer Quellen für die Wachstumsspezies in der MOVPE eine wichtige Rolle für die Erzeugung hochwertiger Epitaxieschichten mit Stickstoffkonzentrationen, die oberhalb des Dotierbereiches liegen.

Zum einen wird das Interesse an stickstoffhaltigen Strukturen basierend auf GaP von fundamentaler Seite, zum anderen von der Realisierung optoelektronischer Bauelemente auf GaP (und damit auf Si[1]) getrieben.

[1]Der Unterschied in den Gitterkonstanten von GaP und Si ist sehr gering ($\Delta a = 0.0195$Å). Daher sind Strukturen, die auf GaP abgeschieden werden können auch auf Si relasierbar.

5.1 Einfluß von Stickstoff auf die Bandstruktur von GaP und GaAs

Die Materialsysteme III(NAs) und III(NP) weisen sehr interessante und neuartige strukturelle sowie elektronische Effekte auf. Mit Wachstumsmethoden nahe am thermodynamischen Gleichgewicht können jedoch nur Stickstoffkonzentrationen im Dotierbereich erzielt werden. Dies liegt an der Metastabilität dieser Materialsysteme, die durch die drastischen Unterschiede der Atomgrößen von Stickstoff und den anderen Gruppe-V Elementen bedingt ist.

Diese Eigenschaft von III(NV)-Strukturen grenzt sie von "herkömmlichen" III/V-Verbindungen ab und ruft neuartige Effekte hervor, in deren Ergründung gesteigertes Interesse von vielerlei Seite liegt. Dies schließt sowohl die grundlegenden physikalischen Hintergründe als auch potentielle Anwendungen mit ein. Aufgrund der Evolution der Wachstumstechniken ist es in den letzten Jahren möglich geworden, den Übergang von stickstoffdotierten Strukturen bishin zum Mischkristall zu studieren.

Für sehr niedrige Konzentrationen ($\sim 10^{16}\mathrm{cm}^{-3}$) bildet die isoelektronische Störstelle Stickstoff einen stark lokalisierten Zustand in der Bandlücke von GaP, was in der kleineren Atomgröße des Stickstoffs im Vergleich zum Phosphor und seiner höheren Elektronegativität begründet ist. Dies führt zu einer großen lokalen Störung des Kristallpotentials. Diese Art der Lokalisierung, die mit einer weiten Ausbreitung des Zustands im Impulsraum verknüpft ist, führt zu einem quasi-direkten Übergang in GaP:N. Dieser hat breite Anwendung in der Realisation von grünen Leuchtdioden gefunden, obwohl es sich bei GaP um einen indirekten Halbleiter handelt.

Das Stickstoff-Niveau findet sich für GaP:N 33meV unterhalb der Leitungsbandkante, also innerhalb der Bandlücke ([86], [87], [90], [91]). Betrachtet man hingegen diese isoelektronische Störstelle in GaAs:N, so tritt eine scharfe Resonanz bei 180meV oberhalb der Leitungbandkante, d.h. im Leitungsband, auf ([92], [93], [94], [95]). Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den konventionellen isovalenten Verbindungen, wo sich ohne den Einfluß von Stickstoff kein hinreichend großes Störpotential ausbilden kann, um einen gebunden Zustand hervorzurufen.

Wird die Stickstoffkonzentration leicht erhöht, führt dies zur Bildung von Stickstoff $\mathrm{NN_i}$ *Paarzuständen*[2], deren Formierung zu diskreten Energieniveaus in der Bandlücke von GaP:N und GaAs:N führen. Für GaP:N liegt die Ausdehnung

[2]Mit der Schreibweise NN_i wird die Bildung von Paarzuständen zweier Stickstoffatome in der nächsten Umgebung bezeichnet. Somit bezeichnet NN_1 ein Paar von Stickstoffatomen in der nächsten , NN_2 in der übernächsten Nachbarschaft usw.

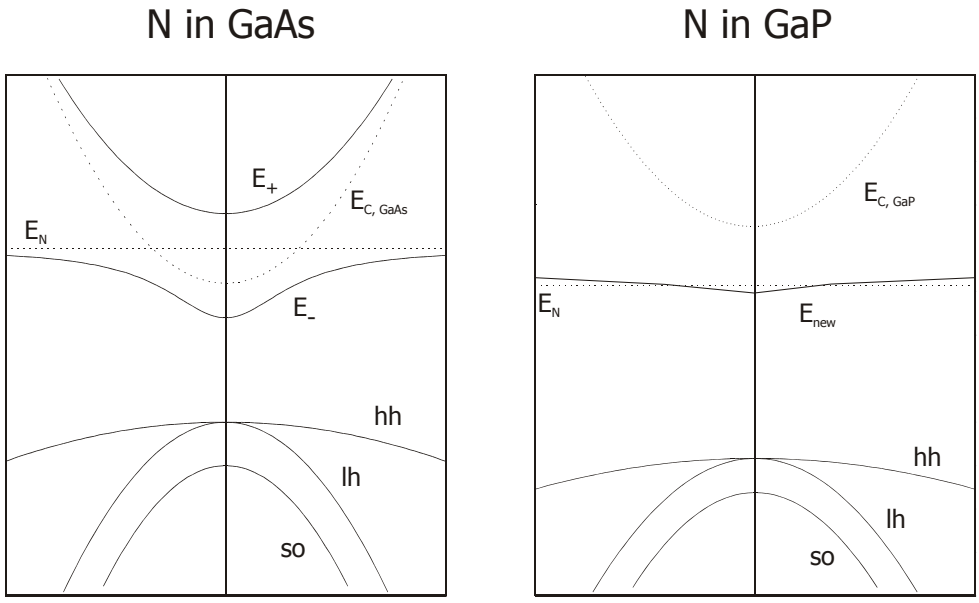

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der durch Stickstoff hervorgerufenen Modifikationen der Bandstrukturen von GaAs [77] und GaP.

bis zu 160meV[3] unterhalb der Leitungsbandkante ([91], [96], [97], [98]), welches die Emissionswellenlänge vom grünen in den gelben Spektralbereich schiebt ([125], [126]).

In GaAs:N liegen diese Energieniveaus nicht so tief in der Bandlücke. [94], [95] und [127] berichten Werte von 10meV unterhalb der Leitungsbandkante bishin zu 80meV in [128], [129], [130]. Die Emission dieser Zustände und deren Phonon-Replika wurden durch Anregung in höhere Zustände experimentell untersucht [131]. Treten noch höhere Stickstoffkonzentrationen auf, beobachtet man für beide Materialsysteme eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge, also eine überaus starke kompositionsabhängige Durchbiegung der Bandlückenenergie – *Bowing*. Dies ist verknüpft mit einem großen kompositionabhängigen *Bowingkoeffizienten* $b(y_N)$.

Für Ga(NAs) liegen die Werte für $b(y_N)$ bei ~ 25eV für $y_N < 1\%$ und ~ 15eV für $y_N > 1\%$ ([132], [133], [134]). Dieser interessante Effekt, der bei diesen metastabilen, stickstoffhaltigen Materialsystemen auftritt – die Reduktion der Bandlückenenergie – kann im Falle des Ga(NAs) in einem einfachen Modell nach [80] mit der Kopplung der Leitungsbandzustände mit dem lokalisierten Stickstoffniveau verstanden werden – schematisch zeigt den Zusammenhang Abb. 5.1. Dies führt zur Ausbildung zweier neuer Bandzustände, die mit E_+ und E_- bezeichnet werden, wobei E_- für die Reduktion der Bandlückenergie mit steigender

[3]Nach [87] und [147] liegen die Übergänge bei folgenden Energien: NN_1 (2.185eV), NN_3 (2.264eV), NN_4 (2.29eV), NN_5 (2.297eV)

Stickstoffkomposition verantwortlich ist. Die Entstehung dieser Zustände wurde unter anderem eingehend in [131] und [135] experimentell anhand von Ga(NAs) Strukturen variierenden Stickstoffgehaltes untersucht. Weiterführende theoretische Modelle und Untersuchungen führen die Entstehung der E_+ und E_- Zustände auf ein Stickstoff induziertes Mischen von Γ- und L-Zuständen und nicht auf isolierte Stickstoff-Niveaus zurück ([136], [137], [138]).

Betrachtet man nun wiederum Ga(NP), so handelt es sich um einen Kristall, dessen binäre Komponenten extrem unterschiedliche Bandstukturen aufweisen – direkte Bandlücke in GaN, indirekte Bandlücke in GaP. Üblicherweise zeigen derartige Mischkristalle einen abrupten Wechsel zwischen direkten und indirekten Übergängen als Funktion der Zusammensetzung. Als Beispiel sei hier Ga(PAs) genannt, wo ein abrupter Wechsel von indirektem zu direktem Übergang bei einer Kristallkomposition von 45% Arsen auftritt [88]. Eine schematische Darstellung findet sich in Abb. 5.2. Aufgetragen ist die energetische Lage der Γ- , X-Niveaus und der lokalisierten Stickstoffstörstelle.

Erste Abschätzungen für Ga(NP), basierend auf Van Vechtens dielektrischer Theorie der Elektronegativität [139], sagen den Umschlagpunkt für 48% Stickstoff in Ga(NP) voraus [140]. Andere Rechnungen [74] sehen den Übergang bereits bei 3% Stickstoff und neuere theoretische Modelle [136] besagen, daß schon geringe Stickstoffkonzentrationen zum Auftreten eines direkten Bandlücken Γ-Charakters führen. Dies zieht nach sich, daß kein abrupter Übergang zwischen indirekt und direkt exisitiert, sondern vielmehr durch den vermehrten Einbau von Stickstoff sukzessive Γ-Zustände in das Leitungsband-Minimum mischen und sich ein Bild wie in Abb. 5.1 dargestellt ergibt. Geringe Konzentrationen von Stickstoff führen also zu einem quasi-direkten Übergang – "quasi" daher, da es sich um ein nahezu dispersionsloses Band handelt, welches einen noch stark lokalisierten Charakter enthält.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß mit dem Einbau von Stickstoff in GaAs und GaP interessante strukturelle und elektronische Effekte verknüpft sind, die breite Aktivität in der Wissenschaftswelt stimuliert haben und werden. Im folgenden soll nun der eigene Ansatz für die Epitaxie-Experimente GaP-basierender Strukturen vorgestellt und diskutiert werden.

5.2 Theoretische Betrachtung der Bandstruktur – Leitungsband Design – *Conduction Band Engineering*

Die Epitaxie der 80er und 90er Jahre des letzten Jahrhunderts war stark geprägt von der Untersuchung verspannter Schichten und deren Bauelementanwendung. In nahezu allen optoelektronischen Bauelementen finden verspannte Schichten als

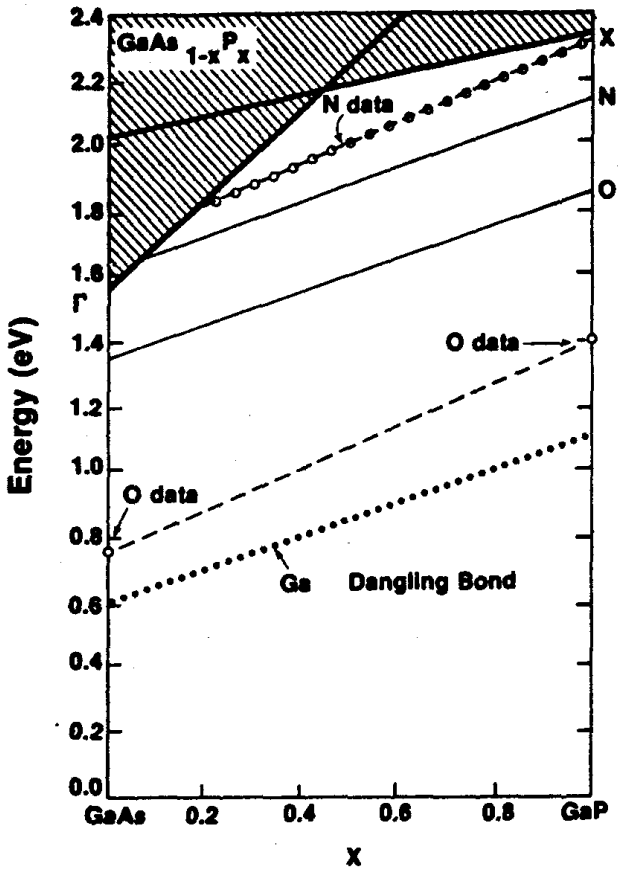

Abbildung 5.2: Energetische Lage des Stickstoffniveaus im Verbindungshalbleiter Ga(AsP) nach [88].

weiteres Design-Werkzeug Verwendung, um effizientere und langlebigere Systeme zu generieren. Diese Bauelemente sind z.B. Laser, Photodetektoren, Bipolartransistoren und Feldeffekttransistoren. Bei Lasern nutzt man unter anderem die durch Verspannung hervorgerufene Änderung der Bandlücke, um die Emissionswellenlänge zu variieren. Ferner wird die Entartung der Leicht- und Schwer-Loch Valenzbänder aufgehoben, wodurch man niedrigere Zustandsdichten erzeugen kann und sich daher geringere Schwellstromdichten erzielen lassen.

Diese Ansätze basieren ausschließlich auf der Modifikation der Bandlücke an sich oder der Struktur des Valenzbandes. Ein Motivationspunkt dieser Arbeit sind jedoch die Gestaltungsmöglichkeiten, im Hinblick auf die elektronische Struktur, auf das Leitungsband zu erweitern. Dazu ist es notwendig, auf die Leitungsbandzustände gezielt Einfluß nehmen zu können. Dies läßt sich ermöglichen durch das geschickte Zusammenspiel von Komposition, Verspannung und den neuartigen Effekten, die der Einbau von Stickstoff zur Folge hat. Ziel ist es nun, eine

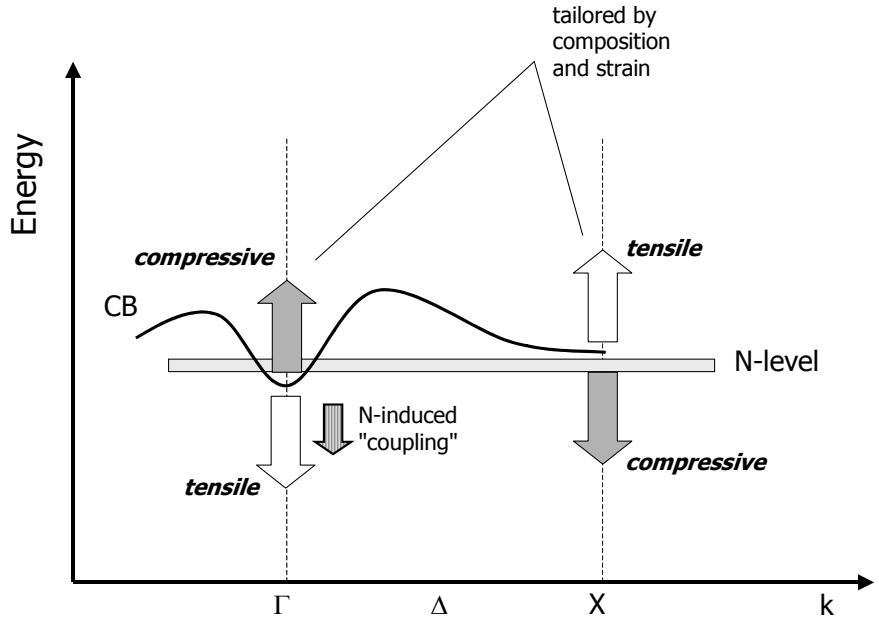

Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der möglichen Leitungsband-Modifikationen, um den dargestellten Verlauf des Leitungsbandes zu erzielen.

Abschätzung der Machbarkeit solcher Strukturen zu erarbeiten.

Daher werden im folgenden einige mögliche Ansätze der Leitungsbandmodifikation diskutiert, wobei die Rechnungen jedoch nicht der exakten quantitativen Beschreibung des Problems dienen, da eine Vielzahl an Parametern, die in die Rechnungen einfließen, bislang unbekannt sind. Ziel ist es vielmehr, Tendenzen aufzeigen, in welcher Richtung sich die Epitaxie-Experimente entwickeln sollen. Daher ist die Vorgehensweise, unter diesem Aspekt der Abschätzung, legitim.

Die folgenden Betrachtungen dienen nun dem Ziel, Halbleiterstrukturen mit direkter Bandlücke pseudomorph auf indirekten Halbleitersubstraten wie GaP und Si zu erzeugen. Als Testsystem dient in der vorliegenden Arbeit GaP.

Die Vorgehensweise ist wie folgt: Zunächst sei das Materialsystem GaP und dessen Bandstruktur Gegenstand der Betrachtung. Der Einbau von Stickstoff hat entscheidenen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften. Zum einen aufgrund seiner Elektronegativität und Größe, zum anderen durch die Erzeugung tensiler Verspannung in der Epitaxieschicht. Zunächst wird ein Überblick über die Eigenschaften stickstoffhaltiger Halbleiterkristalle vom Dotier- bis Mischkristallbereich gegeben. In einem zweiten Schritt wird über den ternären Mischkristall hin-

aus gegangen und die möglichen Eigenschaften quaternärer oder gar pentanärer Strukturen diskutiert, indem In und As als weitere Elemente im Mischkristall betrachtet werden. Natürlich ist bei derartig hochverspannten Systemen der Einfluß der Verspannung auf die Punkte hoher Symmetrie (X- und Γ-Punkt) der Bandstruktur zu beachten. In einem letzten Schritt werden nun Kompositions-, Verspannungs- und Stickstoff induzierte Eigenschaften in Beziehung gesetzt.

Betrachtet man die Bandstruktur von GaP (Abb. 2.2), so findet man aufgrund der indirekten Bandlücke von 2.26eV das Minimum des Leitungsbandes am X-Punkt, d.h. Elektronen, die sich im Leitungsbandminimum befinden, können nicht ohne Impulsänderung rekombinieren. Um die strahlende Rekombinationsrate dennoch zu erhöhen, werden Gruppe-V Elemente wie Stickstoff eingebaut. Da Stickstoff die gleiche Valenz aufweist wie Phosphor, führt dessen Einbau nicht zu den üblichen Donator- bzw. Akzeptor Zuständen, sondern er wird als *isoelektronische Störstelle*[4] bezeichnet und wirkt als Rekombinationszentrum. Aufgrund dieses Störstellen assisitierten Übergangs weisen Leuchtdioden basierend auf diesem System nur einen geringen *externen Quantenwirkungsgrad*[5] von ∼0.1% auf und die Realisierung von anspruchsvolleren Bauelementen wie Lasern ist unmöglich.

Geht man nun über zu ternären Mischkristallen wie Ga(PAs), welches für $x_P < 0.45$ ein direkter und für $x_P > 0.45$ ein indirekter Halbleiter ist, so ergibt sich ein ähnliches Verhalten (Abb. 5.2). Von GaP ausgehend findet man für steigendenden Arsen Gehalt das Stickstoffniveau in der Bandlücke, bis bei ca. 80% Arsenkonzentration das Stickstoffniveau in das Leitungsband schiebt und die neuartigen und interessanten Effekte auftreten, welche im vorangegangen Kapitel ausführlich diskutiert wurden. Die Daten in Abb. 5.2 basieren auf unverspannten Strukturen.

Für die weitere Diskussion ist der Einfluß von Verspannung auf die elektronische Struktur jedoch zu berücksichtigen. In Abschnitt 2.4 wurden einige

[4]Die Wirkung einer isoelektronischen Störstelle läßt sich wie folgt beschreiben: Zunächst wird ein freier Ladungsträger von der Störstelle eingefangen, da ein Fremdatom in der Regel unterschiedliche Größe und Elektronegativität aufweist. Ist der Einfangprozess vollzogen, wirkt das resultierende Coulomb-Potential anziehend auf die Ladungsträger des anderen Vorzeichens, welches zur Ausbildung eines gebundenen Zustandes, des sogenannten *Exzitons* führt.

[5]Unter externem Quantenwirkungsgrad η_{ext} versteht man:

$$\eta_{ext} = \frac{\text{extern nachgewiesene Photonen}}{\text{Ladungsträger durch pn-Übergang}}$$

Dieser ist zu unterscheiden vom internen Quantenwirkungsgrad η_{int} der sich aus dem Verhältnis von strahlender R_{rr} zu gesamter Rekombinationsrate $R_{tot} = R_{rr} + R_{nr}$ zusammensetzt:

$$\eta_{int} = \frac{R_{rr}}{R_{tot}}$$

Als Zahlenwerte findet man für indirekte Halbleiter $\eta_{int} \sim 10^{-5}$ und $\eta_{int} \sim 0.5$ für GaAs.

Material	Lattice Constant [Å]	a (Γ-level) [eV]	a (X-level) [eV]
GaAs	5.65325	-8.5	1.7 [a]
GaP	5.4505	-8.5	2.12[a]
InAs	6.0583	-6.5	1[b]
InP	5.8687	-8.6	2[b]

[a] after [6]
[b] estimated, unknown

Tabelle 5.1: Hydrostatische Deformationspotentiale am X- und Γ-Punkt einiger III/V-Halbleiter sowie deren Gitterkonstanten.

grundlegende Aspekte angesprochen, die hier wieder aufgegriffen werden und zur theoretischen Beschreibung der Bandstrukturänderungen führen sollen. Ziel der folgenden Rechnungen ist es, eine Abschätzung für die Komposition eines Halbleiterkristalls zu finden, der pseudomorph auf GaP aufgewachsen werden kann und eine direkte Bandlücke aufweist. D. h. wiederum, daß man gezielt Einfluß auf die Leitungsbandzustände nehmen will unter zu Hilfenahme der folgenden "Werkzeuge": Komposition, Verspannung, und stickstoffinduzierte Bandstrukturänderungen.

Zum einen spielt die Komposition der Halbleiterstrukturen eine entscheidene Rolle. Betrachtet man die binären Komponenten eines (GaIn)(NPAs) Kristalls, so zeigt GaP eine indirekte Bandlücke im Gegensatz zur direkten Bandlücke der anderen binären Verbindungen. Zum anderen sind die hydrostatischen Deformationspotentiale an Γ- und X-Punkt verschieden (Tab. 5.1) und zeigen viel entscheidender unterschiedliches Vorzeichen, welches zur gegenläufigen Verschiebung dieser kritischen Punkte unter hydrostatischem Druck führt. Unter kompressiver Verspannung verschiebt das Γ-Niveau zu höheren, hingegen das X-Niveau zu niedrigeren Energien. Für den tensilen Fall gilt das Umgekehrte (Abb. 5.3). Ferner ist Stickstoff von großer Bedeutung. Die Zugabe von Stickstoff zu (GaIn)P, Ga(PAs) oder (GaIn)(PAs) führt jeweils zu einer Reduzierung der Verspannung. Weiterhin treten durch Stickstoff völlig neuartige Bandstruktur Effekte auf, die im vorangegangenen Kapitel ausführlich diskutiert wurden und hier in positiver Weise Verwendung finden sollen. Ist es nämlich möglich, durch geschickte Kombination von Verspannung und Komposition einen Halbleiter zu erzeugen, bei dem das Stickstoffniveau aus der verbotenen Zone in das Leitungsband schiebt, würde man von der Wechselwirkung der Leitungsbandzustände

mit dem Stickstoffniveau profitieren können, welches zu einer Absenkung der Leitungsbandkante führt. In diesem Fall könnte man einen direkten Halbleiter realisieren mit hinreichendem energetischen Abstand von Γ- und X-Niveau, wobei erfüllt sein muß, daß das Stickstoffniveau am X-Punkt noch in der Bandlücke liegt.

Die folgenden Rechnungen dienen nun dazu, Startparameter oder Ausschlußkriterien für die Epitaxie-Experimente zur erstmaligen Realisierung solcher Strukturen zu liefern. Um die Bandlücke von ternären, quaternären oder sogar pentanären Halbleiterfilmen unter Berücksichtigung der Verspannung zu bestimmen, ist wie gezeigt die Kenntnis zum einen der Kompositionsabhängigkeit der Bandlücken an Γ- und X-Punkt (Bowing Parameter), zum anderen der Deformationspotentiale notwendig.

Das Bowing der Bandlückenenergie am Γ-Punkt für $(Ga_{1-x}In_x)(P_{1-y}As_y)$ ergibt sich nach [6] zu:

$$E_G^\Gamma = \left[2.768 - 2.168x - 1.459y + 0.75x^2 + 0.108y^2\right] eV. \tag{5.1}$$

Da keine experimentellen Daten für das Bowing des Mischkristalls $(Ga_{1-x}In_x)(P_{1-y}As_y)$ am X-Punkt existieren, wurde als Näherung das Bowingverhalten von $(Ga_{1-x}In_x)P$ [6] verwendet und eine Linearkombination mit den binären Komponenten der arsenhaltigen Mischkristalle eingeflochten:

$$E_G^X = \left[2.25 - 0.4x - 0.33y + 0.1xy + 0.4x^2 - 0.4x^2y\right] eV. \tag{5.2}$$

In Tabelle 5.1 findet sich eine Zusammenstellung der verwendeten hydrostatischen Deformationspotentiale, wobei noch ausdrücklich herausgestrichen sei, daß für InAs und InP keine experimentellen Daten in der Literatur gefunden werden konnten und daher die angegebenen Werte geschätzt und von entsprechender Unsicherheit sind. Ferner sind dies die gesamten hydrostatischen Deformationspotentiale, es wird nicht zwischen Leitungs- und Valenz-Band unterschieden, da diese Werte noch weit weniger bekannt sind. Der Haupteinfluß (für GaAs ca. 90%, siehe dazu Abschnitt 2.4) liegt jedoch im Leitungsband, dessen energetische Verschiebung für die Diskussion im Vordergrund steht.

Die Lage des Stickstoffniveaus in (GaIn)(NPAs) läßt sich in erster Näherung aus einer Linearkombination der binären Komponenten bestimmen. Eine Zusammenstellung der Werte findet sich in Tabelle 5.2, wobei zu beachten ist, daß für InAs und InP die energetische Lage des Stickstoff-Niveaus nicht bekannt ist.

Betrachtet man nun den Mischkristall (GaIn)P und die Verschiebung von Γ- und X-Niveau in Abhängigkeit der Komposition unter Berücksichtigung der Verspannung, die bei pseudomorphem Wachstum auf GaP auftreten würde, so weist der Mischkristall bei einer Zusammensetzung von 67% Indium den Übergang von indirekter zu direkter Bandlücke auf. Dies geht aus Abb. 5.4 hervor. Dort

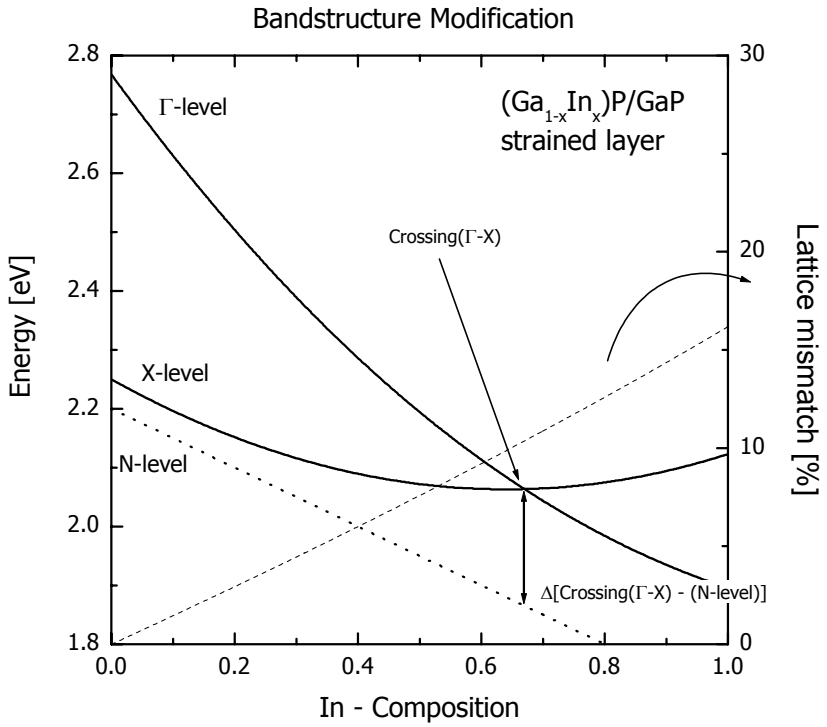

Abbildung 5.4: Verschiebung der Γ- und X-Niveaus eines auf GaP verspannten $(Ga_{1-x}In_x)P$ Mischkristalls und dessen entsprechende zusammensetzungsabhängige Gitterfehlanpassung. Mit "Crossing(Γ-X)" wird der Punkt der energetisch gleichen Lage von Γ- und X-Minima bezeichnet. Unter Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] versteht man den energetischen Abstand des Stickstoff-Niveaus vom oben erwähnten Minimum.

sind die Energieverschiebungen von Γ-, X-, und N-Niveau, sowie die Gitterfehlanpassung als Funktion der In-Konzentration aufgetragen. Für 67% In entnimmt man eine Gitterfehlanpassung von $\sim 10\%$, die das verspannte Wachstum einer solchen Schicht unmöglich macht. Die maximale Gitterfehlanpassung, unter der pseudomorphes Wachstums gewährleistet ist, läßt sich unter den gewählten Wachstumsbedingungen zu ca. 4.5% abschätzen. Ferner ergibt die Abschätzung, daß der energetische Abstand zwischen dem Schnittpunkt (*crossover)* von Γ- und X-Niveau – im folgenden mit Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] bezeichnet – und dem Stickstoff-Niveau sich für steigende Indiumkonzentrationen erhöht. Durch den Einbau von Stickstoff läßt sich nun die Verspannung der Schicht reduzieren.

Im folgenden beschränkt sich die Betrachtung ausschließlich auf diesen Effekt. Jegliche Art der Bandstruktur Modifikation, hervorgerufen durch Stickstoff, wie im vorangegangen Abschnitt diskutiert, sei zunächst einmal ausgeklammert.

Material	Energy of N level [eV]
GaAs	1.7[a]
GaP	2.2[b]
InAs	1.7[c]
InP	1.7[d]

[a] after [93]
[b] after [87]
[c] estimated, unknown
[d] estimated after [142]

Tabelle 5.2: Energetische Lage des Stickstoff-Niveaus für verschiedene binäre Halbleiter.

Somit sind die hier getroffenen Abschätzungen eher als konservativ zu betrachten. Wirkt der Stickstoffeinbau also nun ausschließlich verspannungsreduzierend, erwartet man den crossover Punkt folglich bei geringeren Indiumkonzentrationen. Dennoch zeigen die hier durchgeführten Abschätzungen, daß für Stickstoffkonzentration von 5% in (GaIn)(NP) der crossover Punkt bei ca. 55% Indium liegt, welches mit einer noch vorhandenen Gittererfehlanpassung in der Größe von nahezu 7% verknüpft ist. Unter diesem Gesichtspunkt scheint das quaternäre Materialsytem (GaIn)(NP) nicht zum gewünschten Ziel zu führen, wobei nochmals klar herausgestrichen sei, daß Stickstoff induzierte Bandstruktureffekte in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt sind und zu signifikanten Änderungen führen können.

Um also in dieser Betrachtung zum Erfolg zu kommen, muß der Γ-Charakter des Mischkristalls stärker gestützt werden. Dies läßt sich durch den Einbau von Arsen erzielen. Zunächst sei der stickstofffreie Mischkristall (GaIn)(PAs) betrachtet: Hier läßt sich ein direkter Halbleiter bereits für Gitterfehlanpassungen unterhalb 6% erzielen, welches die Realisation in die Nähe des epitaktisch verspannten Möglichen schiebt (Abb. 5.5). In dieser Auftragung ist Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] als Funktion der Gitterfehlanpassung in einem Säulendiagramm dargestellt. Betrachtet man nun Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)], so beobachtet man für sehr hohe bzw. sehr niedrige Arsenkonzentrationen einen Anstieg. Daher ist eine optimale Konfiguration von geringer Gitterfehlanpassung und niedrigem Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] erstrebenswert.

Führt man eine ähnliche Betrachtung für das stickstoffhaltige pentanäre Sys-

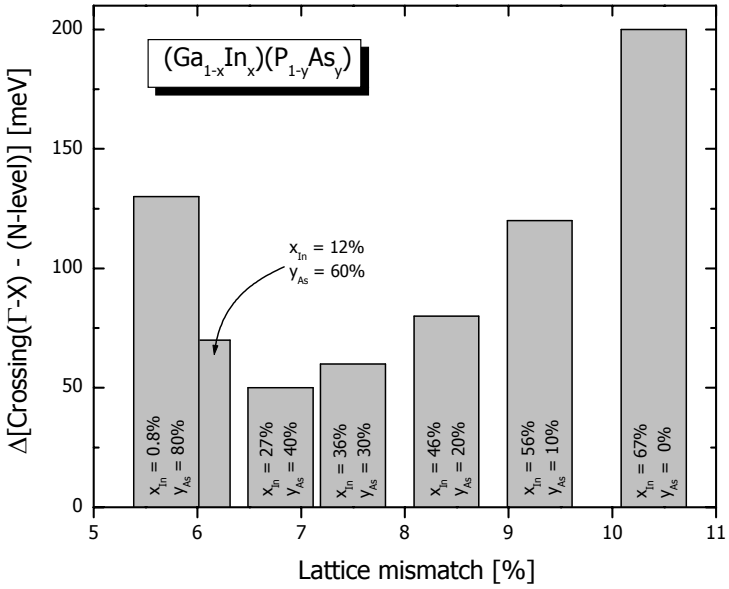

Abbildung 5.5: Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] in Abhängigkeit der Gitterfehlanpassung für (GaIn)(PAs).

tem (GaIn)(NPAs) für den Fall einer Stickstoffkonzentration von 5% durch, so ergibt sich ein vergleichbares Bild (Abb. 5.6 zeigt diesen Zusammenhang in einem ähnlichen Säulendiagramm wie Abb. 5.5). Der crossover Punkt tritt jedoch bei Kristallkompositionen auf, für die sich eine weniger hohe Gitterfehlanpassung ergibt. Bezieht man wiederum Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] in die Diskussion ein, so findet man für die optimale Kristallkomposition Werte für Arsen im Bereich 20-40% bzw. für Indium zwischen 15-35%, welches mit Gitterfehlanpassungen von 3.5-5% korreliert ist. Unter den hier durchgeführten Betrachtungen und Annahmen – eine Vielzahl an Parametern ist nicht bekannt – ergibt sich folgendes Szenario: Mit dem Ziel, einen direkten Halbleiter pseudomorph verspannt auf GaP abzuscheiden, ist es notwendig, verspannungsinduzierte Modifikationen der Bandstruktur zu berücksichtigen.

Im Falle des Mischkristalls Ga(PAs) – Abb. 5.2 gibt den unverspannten Fall wieder – tritt kein crossover von Γ- und X-Niveau unter Berücksichtigung der Verspannung auf. Für (GaIn)P findet man den Übergang bei einer Indium Konzentration von 67% (Abb. 5.4). Dies ist mit einer nicht zu realisierenden Gitterfehlanpassung von ca. 10% verknüpft. Die Bildung stickstoffhaltiger quaternärer Systeme hätte eine Verspannungsreduktion zur Folge, welche, falls im GaP basierenden System ebenfalls eine kritische Stickstoff-Konzentration exisitiert, jedoch nicht ausreichen würde, um einen verspannten Mischkristall ab-

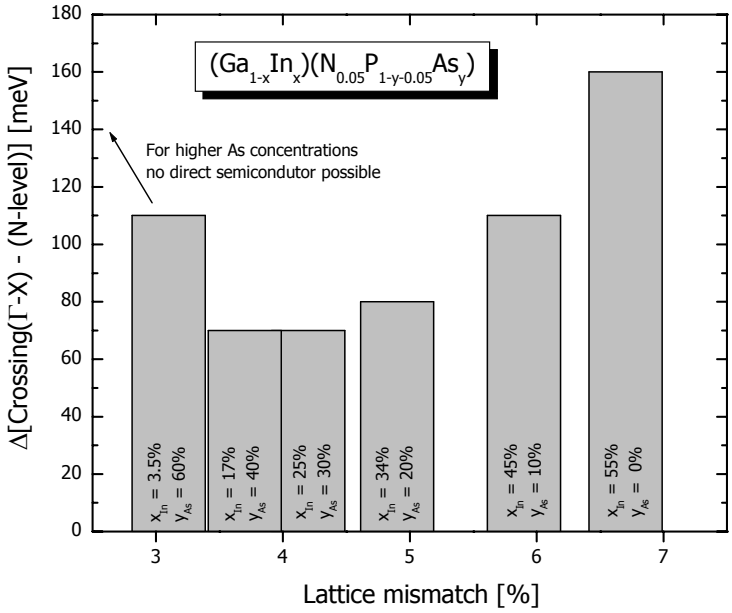

Abbildung 5.6: Δ[Crossing(Γ-X)-(N-level)] in Abhängigkeit der Gitterfehlanpassung für (GaIn)(NPAs).

scheiden zu können.

Der Übergang zum pentanären Materialsystem (GaIn)(NPAs), so zeigen die Berechnungen, scheint nun eine Möglichkeit zu eröffnen. Die experimentelle Durchführung, d.h. die Schichtabscheidung mittels MOVPE dieses neuartigen, metastabilen Materialsystems stehe dazu in den nächsten Abschnitten im Vordergrund, um im Anschluß erste spektroskopische Messungen zu präsentieren, die Aufschluß über Bandstruktur Veränderungen vermitteln.

5.3 GaP als Substrat in der MOVPE

Ein Großteil aller weltweit durchgeführten epitaktischen Schicht-Abscheidungen in MBE und MOVPE werden auf GaAs und InP – in den letzten Jahren auch Saphir – durchgeführt. Dieses hat natürlich auf Seiten der Substrat Hersteller zu immensen Verbesserungen der Substrat Qualität geführt[6]. GaP-Substrate hatten für die Produktion von Leuchtdioden – vornehmlich mit LPE – große Bedeutung[7].

[6]Der Boom des III/V-Marktes im Jahre 2000 führte jedoch aufgrund von Produktionsengpässen zu erheblichen Qualitäts-Schwankungen, die gerade bei der Abscheidung komplexer Systeme deren Eigenschaften immens beeinflussen [52].

Material	EPD [cm^{-2}]	Resistivity [Ωcm]	Orientation
GaAs (s.i.)	1100	3-4 10^7	(100) $\pm 0.1°$
GaP (s.i.)	10 000 - 30 000	1 10^6	(100) $\pm 0.5°$

Tabelle 5.3: Typische Kenngrößen der verwendeten Substrate GaAs, GaP.

Daher ist die Substrat-Qualität nicht von so hoher Güte. Die Zahl der Versetzungen – angegeben in *EPD, (etch pit density)*[8] – von GaP-Substraten liegen typischerweise eine Größenordnung über den Werten von GaAs. Eine Zusammenstellung einiger wichtiger Substratkenngrößen findet sich in Tabelle 5.3. Diese Mängel müssen natürlich während der Vorbehandlung und beim Wachstum der Bufferschicht berücksichtigt werden, um einen optimalen Ausgangspunkt für die Abscheidung hochverspannter Heterostrukturen zu schaffen.

Alle Substrate wurden naßchemisch vorbehandelt. Dies schließt die Entfettung der wafer und das Anätzen der Oberflächen mit ein. Zur Entfettung wurden zwei Verfahren verwendet: zum einen werden die Substrate zunächst in Aceton und Propanol gespült und anschließend die organischen Lösungsmittelrückstände durch Reinstwasser entfernt. Bei der anderen Prozedur wird die Entfettung durch den Einsatz konz. 96%iger Schwefelsäure unter Ultraschall erzielt. Beide Verfahren zeigen vergleichbare Resultate – die Verwendung von konz. Schwefelsäure wird jedoch favorisiert, um mögliche Restverunreinigungen mit organischen Lösungsmitteln auszuschließen. Für den Ätzprozeß wird eine verdünnte Königswasser Verbindung verwendet. Sie setzt sich zusammen aus Salzsäure, Salpetersäure und Wasser im Verhältnis 4:4:5. Die Dauer der Ätzprozedur liegt bei fünf Minuten im Ultraschall-Bad [141].

Neben dieser naßchemischen Vorbehandlung außerhalb des Wachstumsreaktors, spielt auch die Vorbehandlung der Subtrate innerhalb der Wachstumsapparatur eine entscheidende Rolle. Die Vorbehandlung im Reaktor ist üblicherweise zweiteilig. Zunächst werden bei niedrigen Temperaturen – in der Regel 350°C – Wasser-Rückstände verdampft. In einem Hochtemperaturschritt wird nun unter Gruppe-V Stabilisierung der Oberfläche der Oxidfilm, der sich auf den Substraten

[7] In der heutigen Zeit sind GaP basierende Leuchtdioden zum großen Teil von hocheffizienten (GaIn)N und ((AlGa)In)P Strukturen ersetzt worden.

[8] Aufgrund von elastischen Verformungen, die durch Versetzungen hervorgerufen werden, enstehen durch die Anwendung spezieller naßchemischer Methoden (man spricht auch von Defekt-Ätzen) Ätzgruben an Schnittpunkten der Versetzungen mit der Oberfläche. Die Anzahl der Versetzungen pro Flächeneinheit wird nun als EPD bezeichnet. Die Versetzungsdichte läßt sich auch mit TEM Untersuchungen bestimmen, indem man im Volumen die Gesamtversetzungslänge auf die Volumeneinheit bezieht.

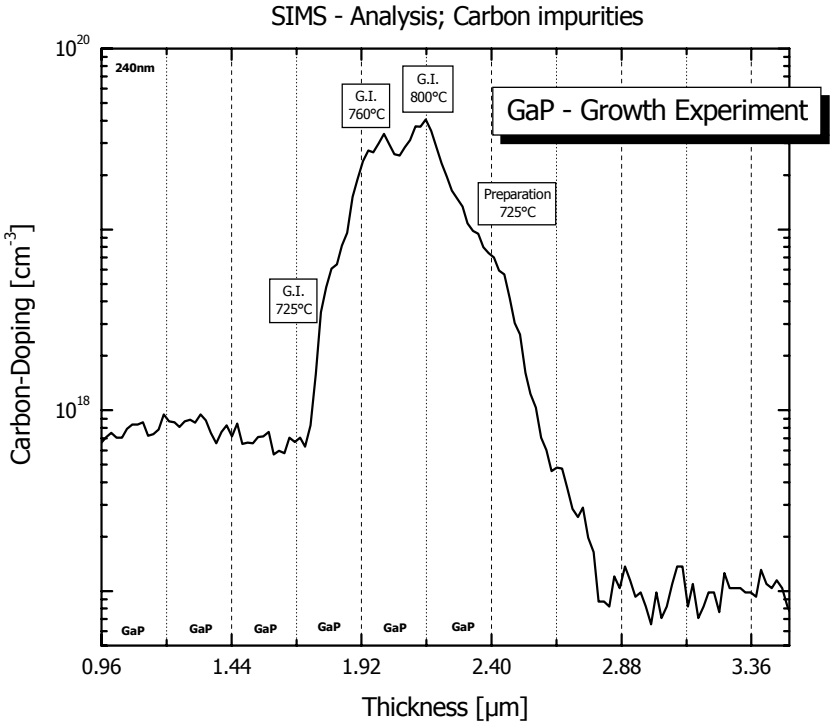

Abbildung 5.7: SIMS Untersuchung auf Kohelnstoff Verunreinigungen einer GaP-Bulk Schicht mit unterschiedlichen Vorbehandlungstemperaturen.

bildet, entfernt, um die Oberfläche für den Epitaxieschritt zu präparieren.

Im Falle der GaP-Vorbehandlung kann gerade der benötigte Temperschritt für die Oxid-Entfernung zu ungewünschten Nebeneffekten führen. Zu hohe Ausheiztemperaturen führen nämlich zu signifikanter Kohlenstoffverunreinigung der Grenzfläche, wie *SIMS-Untersuchungen*[9] zeigen (Abb. 5.7 zeigt die Ergebnisse der Kohlenstoff-SIMS-Messungen). Dazu wurde eine spezielle Schichtstruktur ab-

[9]Bei der sekundär Ionen Massen Spektrometrie (*SIMS; secondary ion mass spectrometry)* handelt es sich um eine quantitative Ionenstrahl Analysemethode. Beim Beschuß eines Festkörpers mit energetischen Ionen (typischerweise werden Ar^+-, O^+, oder Cs^+-Ionen verwendet mit Energien von ca. 12keV) werden die Atome aus der Oberfläche gelöst (*gesputtert*). Ein geringer Teil (0.1 - 10%) dieser zerstäubten Teilchen ist ionisiert. In der SIMS werden diese Sekundärionen - die Beschußionen nennt man Primärionen - mit einem Massenspektrometer durch Bestimmung ihres Massenspektrums nach dem Verhältnis Masse durch Ladung (m/e) analysiert. Das so bestimmte Massenspektrum entspricht der chemischen Zusammensetzung des Festkörpers. Durch den Abtrag der Atome von der Oberfläche läßt sich eine Tiefenanlayse der Elementverteilung gewinnen.

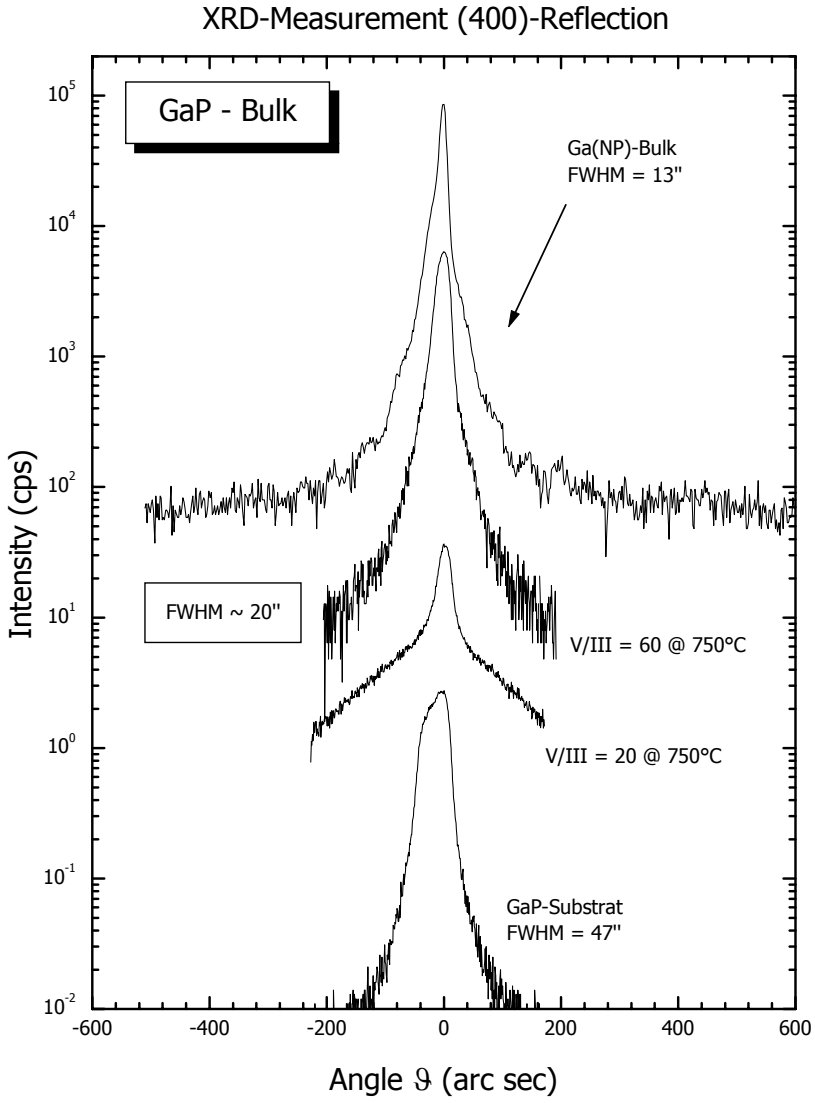

Abbildung 5.8: Röntgenbeugungsprofile von GaP, GaP-Bulk und Ga(NP)-Bulkschichten.

geschieden: Um unterschiedliche Temperbedingungen in einer Probe zu untersuchen, wurden Wachstumsunterbrechungen bei verschiedenen Temperaturen – 725°C, 760°C und 800°C – durchgeführt. Die Wachstumsunterbrechungen wurden jeweils auf 240nm dicken GaP-Schichten durchgeführt, um die Experimente für die SIMS-Untersuchungen örtlich zu trennen. Für Ausheiztemperaturen von 800°C stellt man eine Erhöhung der Kohlenstoffverunreinigungen auf Werte im Bereich
$\sim 5 \cdot 10^{19} \mathrm{cm}^{-3}$ fest. Mögliche Verunreinigungen organischer Lösunsmittel während der naßchemischen Vorbehandlung können als Ursache ausgeschlossen werden, da sich zum Vergleich im gleichen Wachstumsexperiment ein naßchemisch unbehandeltes Substratstück im Reaktor befand. Auf beiden Proben findet man ähnliche Werte der Kohlenstoffverunreinigungen. In den GaP-Bulk Schichten, die bei 725°C abgeschieden wurden, fällt die Konzentration an Kohlenstoffverunreinigungen auf Werte im Bereich $10^{18} \mathrm{cm}^{-3}$. Diese residualen Verunreinigungen können jedoch auf ein für diese Temperaturen sehr geringes V/III-Verhältnis von 15 zurückgeführt werden, d.h. für den Fall optimierter Wachstumsbedingungen sollten sich die Kohlenstoffverunreinigungen weiter reduzieren.

Wählt man jedoch die Temperaturen während der *in situ* Substratvorbehandlung zu hoch, führt die damit einhergehende Kohlenstoffbelegung der Oberfläche zu Nukleations- und damit Morphologieproblemen, da sich Facettierungen an der Oberfläche ausbilden können. Als Ursache für das Auftreten dieser Verunreinigungen läßt sich die thermische Zerlegung der eingesetzten Phosphor-Quelle TBP anführen.

Um nun für GaP optimale Wachstumsbedingungen zu finden, wurden die Halbwertsbreiten der Substratreflexe in Röntgenbeugungsprofilen untersucht, die ein Maß für die kristalline Qualität darstellen (Abb. 5.8). Die relativ hohe Linienbreite des GaP-Substrates von $\sim$ 50 Bogensekunden unterstreicht die mangelhafte kristalline Qualität der Substrate. Für das optimale Wachstum von GaP sind die Abscheidetemperatur sowie die Wahl des V/III-Verhältnisses von großer Bedeutung für die strukturelle Qualität und die Oberflächenmorphologie. Durch Optimierung dieser Parameter lassen sich die Linienebreiten von GaP-Volumenkristallen auf 20 Bogensekunden und darunter reduzieren. Betrachtet man zusätzlich eine ternäre Ga(NP)-Bulk Schicht (ebenfalls in Abb. 5.8), verringert sich die Linienbreite weiter und die Pendellösungen der leicht verspannten Schicht sind aufgelöst, welches für hohe kristalline Qualität spricht. Optimale Bedingungen für das Wachstum von GaP-Volumenkristallen in Bezug auf kristalline Qualität und Oberflächenmorphologie wurden bei Wachstumstemperaturen von 750°C und V/III-Verhältnissen von 120 gefunden. Die Vorbehandlung – in situ Temperschritt zur Oxidbeseitigung – wurde aufgrund der angesprochenen Problematik der Kohlenstoffverunreinigungen bei 700°C durchgeführt.

Der nächste Abschnitt dient nun der grundlegenden Beschreibung des Stickstoffeinbaus in GaP und des Vergleichs mit den bereits vorgestellten GaAs

basierenden Stickstoff haltigen Verbindungen.

5.4 Wachstum und Einbauverhalten von Stickstoff

Der Stickstoffeinbau in (GaIn)(NAs)/GaAs wird von einem komplexen, multidimensionalen Parameterraum bestimmt mit einer Vielzahl an Querabhängigkeiten, die die Beschreibung verkomplizieren. Im Rahmen dieser Arbeit über metastabile Materialsysteme wurden die Untersuchungen auf GaP basierende Strukturen erweitert.

Die Einbauexperimente von Stickstoff in GaP weisen viele Gemeinsamkeiten, aber auch einige Besonderheiten auf. Die im Materialsystem (GaIn)(NAs) weniger kritischen Faktoren für die Kristallperfektion wie das V/III-Verhältnis sind bei der Abscheidung von III(NP) Strukturen von entscheidender Bedeutung. Neben weiteren Gasphaseneffekten wurden fernen Parameter wie Wachstumstemperatur und Wachstumrate variiert. Diese komplexen Zusammenhänge werden im folgenden einzeln dargestellt und im Kontext des Vergleichs mit (GaIn)(NAs) aus Kapitel 4 diskutiert.

5.4.1 Einfluß der Wachstumstemperatur

Die Gruppe der III(NP) Materialsysteme zeigen aufgrund ihrer Metastabilität eine extreme Temperaturabhängigkeit des Stickstoff Einbaus. Für Ga(NP) ergibt sich wegen der stark unterschiedlichen Gitterkonstanten der binären Konstituenten (∼20%) eine extrem große Mischungslücke [145], [146]. Berechnet man unter Verwendung dieses Modells die Mischungslücke (siehe dazu auch Abschnitt 2.5), so ergibt sich nach [144] deren Ausbreitung zwischen y_N=0.0000003 – 0.9999997 bei 700°C. Zur Realisierung höherer Stickstoffkonzentrationen sind daher Wachstumsverfahren anzuwenden, bei denen der Wachstumsprozeß fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht abläuft. Daher kommen im Grunde nur Verfahren wie MOVPE und MBE in Frage, da unter extremen Nichtgleichgewichts Bedingugen abgeschieden werden kann.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit des Stickstoffeinbaus in Ga(NP) (Abb. 5.9) im Vergleich zu Ga(NAs), so ergibt sich ein qualitativ ähnlicher Verlauf. Für steigende Wachstumstemperaturen beobachtet man eine Reduktion der Stickstoffkonzentration. Diese Tendenz wird auch in der Literatur berichtet [143], [144]. Aus der Steigung der Geraden in Abb. 5.9 lassen sich Aktivierungsenergien für den Stickstoffeinbau ermitteln, deren Werte weisen jedoch eine gewisse Streuung auf und sollen hier nur dem Vergleich dienen. Der ermittelte Wert von 1.4eV vergleicht sich zu 1eV in Ga(NAs) und zu 0.65eV und 2.6eV in der Literatur.

Festzuhalten ist, daß der Stickstoffeinbau im System Ga(NP) eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigt wie in Ga(NAs), d.h. die Wachstumstemperatur stellt auch diesem System einen wichtigen Prozessparameter dar und unterstreicht

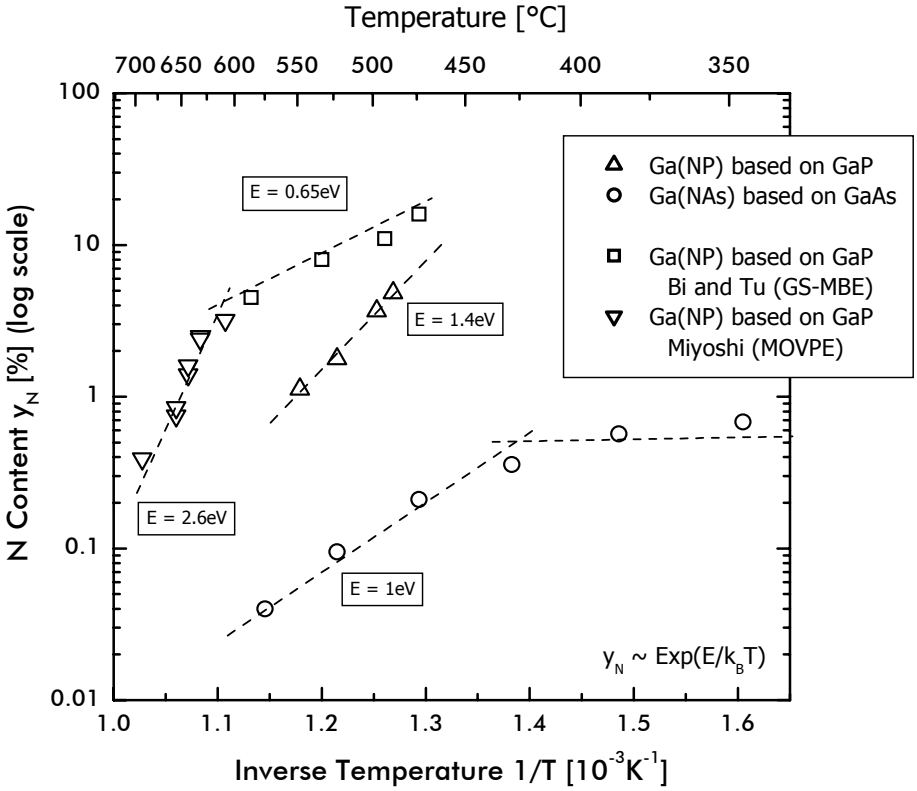

Abbildung 5.9: Arrheniusauftragung des Stickstoffeinbaus als Funktion der Abscheidetemperatur von Ga(NAs) und Ga(NP) im Vergleich zu Literaturwerten (Bi und Tu [143]; Miyoshi [144])

den metastabilen Charakter der III-(NP) Mischkristalle. Im nächsten Abschnitt wird der Einfluß der Wachstumsrate auf den Stickstoffeinbau diskutiert, der ja im Falle von (GaIn)(NAs) deutlichen Einfluß auf den Stickstoffeinbau hat.

5.4.2 Einfluß der Wachstumsrate auf die Stickstoffeinbau-Charakteristik

Im III/(NAs) System wurde für ternäre und quaternäre Mischkristalle eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Wachstumsrate beobachtet. Für Ga(NP) findet man analog zum ternären Ga(NAs) keine Abhängigkeit von Stickstoffeinbau und Wachstumsrate (Abb. 5.10), welches wiederum die Verwandtschaft der beiden metastabilen Materialklassen III-(NAs) und III-(NP) sehr deutlich unterstreicht. Zu beachten ist, daß im Falle der III(NAs) Untersuchungen die Einzelpartial-

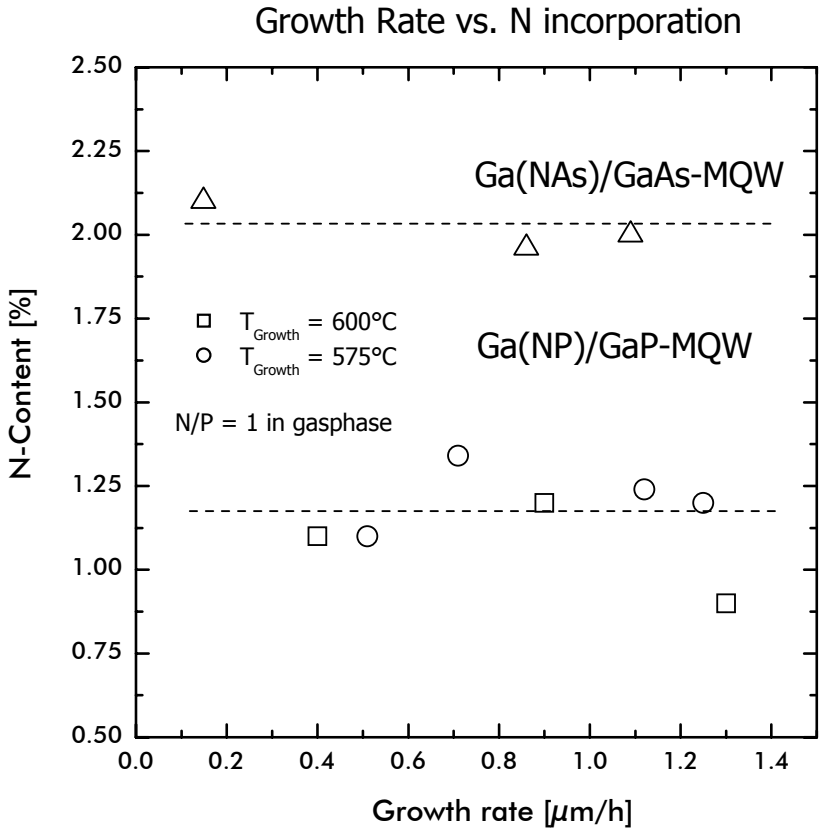

Abbildung 5.10: Stickstoffeinbau als Funktion der Wachstumsrate für Ga(NAs) und Ga(NP) Vielfachquantenfilmstrukturen.

drücke der Gruppe-V Quellen konstant gehalten wurden, wohingegen in diesem Fall das Gasphasenverhältnis Stickstoff zu Phosphor und Phosophor zu Gruppe-III konstant war. Dies ist nowendig, da für Ga(NP) das TBP/III Verhältnis entscheidenden Einfluß auf die strukturelle Qualität hat (siehe dazu Abschnitt 5.5).

An quaternären III-(NP) Systemen wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen bzgl. der Wachstumsratenabhängigkeit durchgeführt. Erwartet wird jedoch ein ähnlicher Verlauf wie in (GaIn)(NAs) Strukturen, aufgrund der manigfaltigen Analogien der III-(NP) und III-(NAs) Materialsysteme. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Einbauverhalten – von Stickstoff als Funktion der Wachstumsrate für ternäre und quaternäre (bzw. In-freie oder In-haltige Systeme) – steht bislang noch aus und ist Gegenstand weitergehender Unter-

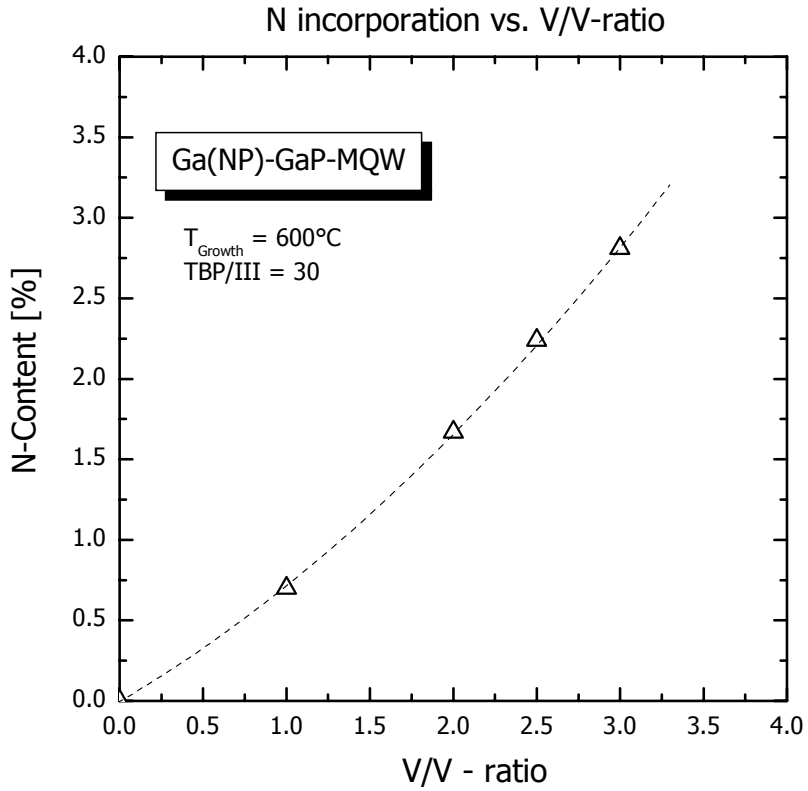

Abbildung 5.11: Stickstoffeinbau als Funktion des Gruppe-V Gasphasenverhälnisses V/V für Ga(NP)/GaP Vielfachquantenfilmstrukturen.

suchungen, um ein geschlossenes Bild des Stickstoffeinbaus in diesen metastabilen Materialsystemen zu entwickeln. Neben einem Desorptionsprozeß können einige Coprozesse involviert sein. Dies können diverse Gasphasen- und Zerlegungseffekte sein. Zur Zeit werden vergleichende Experimente an (GaIn)(NAs) Strukturen mittels MBE in Zusammenarbeit mit der Stanford University/California durchgeführt, um die fundamentalen, intrinsischen Einbau-Charakteristika des Stickstoffs im Vergleich der Abscheideverfahren anhand des Testsystems (GaIn)(NAs) zu analysieren.

5.4.3 Gasphaseneffekte

Natürlich hat auch das Angebot der Gruppe-V Spezies großen Einfluß auf die Einbau-Charakteristik von Stickstoff. Um diesen Effekt am Beispiel von Ga(NP)/GaP Vielfachquantenfilmen zu studieren, wurde bei konstanter Wachs-

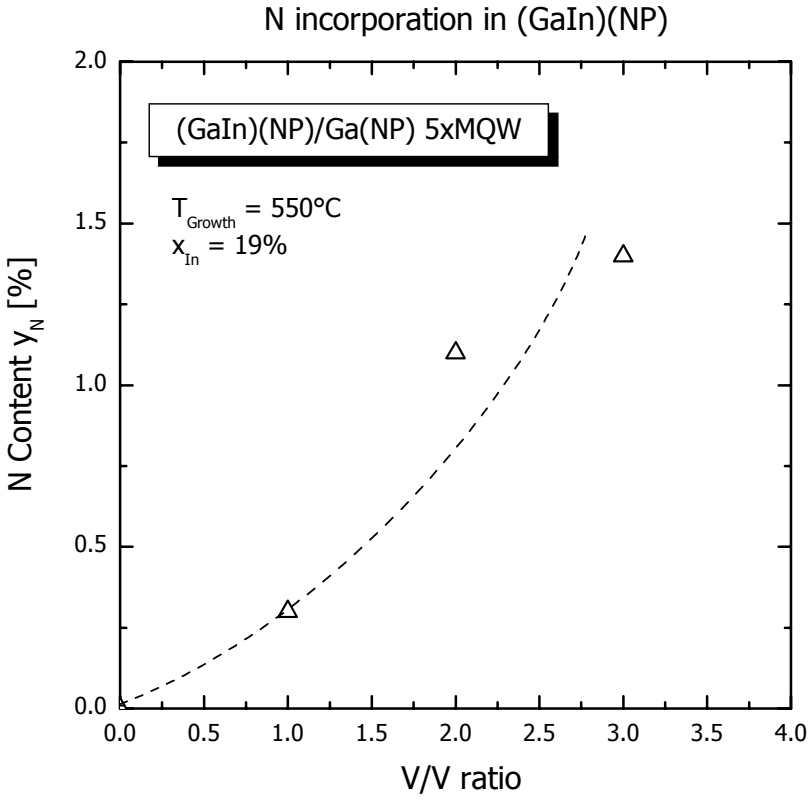

Abbildung 5.12: Stickstoffeinbau als Funktion des Gruppe-V Gasphasenverhälnisses V/V für (GaIn)(NP)/GaP Vielfachquantenfilmstrukturen.

tumstemperatur von 600°C und und einem TBP/III Verhältnis von 30 das Gasphasenangebot der Gruppe-V Spezies – im folgenden V/V-Verhältnis – variiert (Abb. 5.11). Änderungen im V/V-Verhältnis von 1 auf 3 führen zu einem stetigen, jedoch nicht linearen Anstieg der Stickstoffkonzentration von 0.7% auf 2.8%. Vergleichbare Ergebnisse werden auch in [147] berichtet. Dieses Verhalten ist in eindeutiger Analogie zum Materialsystem (GaIn)(NAs) wo eine vergleichbare Abhängigkeit beobachtet wird [50]. Im III(NP) System ist jedoch ein geringerer Stickstoff-Überschuß notwendig, um vergleichbare Konzentrationen einzubauen. Dies kann man verstehen, indem man die Bindungsstärken der Gruppe-V Elemente vergleicht. Der Unterschied der kovalenten Radien zwischen Phosphor und Stickstoff ist kleiner als Stickstoff zu Arsen.

Die Einbauuntersuchungen im quaternären Materialsystem (GaIn)(NAs) haben ergeben, daß sich durch den zusätzlichen Einbau von Indium der Haftkoef-

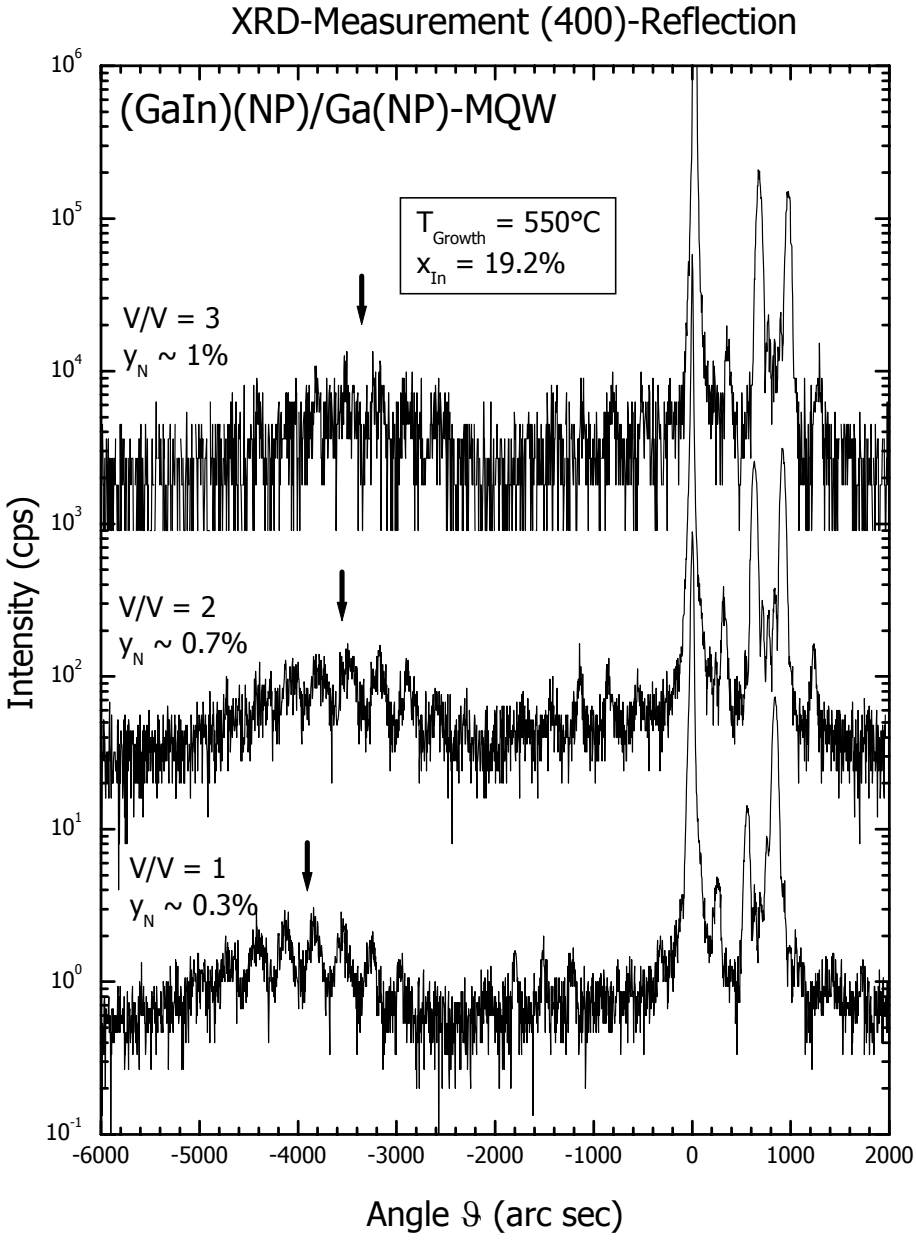

Abbildung 5.13: Röntgenbeugungsprofile quaternärer (GaIn)(NP)/Ga(NP)-MQWs mit steigender Stickstoffkonzentration.

fizient des Stickstoffs erniedrigt, d.h. beim Übergang auf das quaternäre Materialsystem muß das Stickstoffangebot in der Gasphase entsprechend erhöht werden, um den gleichen Stickstoffeinbau zu erzielen.

Betrachtet man nun den entsprechenden Zusammenhang beim Übergang Ga(NP) zum indiumhaltigen quaternären System (GaIn)(NP), so beobachtet man eine vergleichbare Abhängkeit (Abb. 5.12). Für die Untersuchungen wurden (GaIn)(NP)/Ga(NP) fünffach Quantenfilme bei einer Wachstumstemperatur von 550°C abgeschieden. Der Indiumgehalt wurde zu ∼19% eingestellt. Zu beachten ist nun im Vergleich zur indiumfreien Testreihe, daß die Wachstumstemperatur 50°C geringer ist, also ein temperaturinduzierter Stickstoffmehreinbau inhärent ist. Dennoch müssen zur Einstellung der gleichen Stickstoffkonzentrationen höhere V/V-Verhältnisse eingesetzt werden. Zusammenfassend findet man analog zum Materialsystem (GaIn)(NAs) in (GaIn)(NP) eine qualitativ ähnliche Reduktion des Stickstoffhaftkoeffizienten mit steigender Indiumkonzentration.

Vergleicht man die Röntgenbeugungsprofile der obig diskutierten (GaIn)(NP)/Ga(NP) Strukturen (Abb. 5.13), so erkennt man an der Verschiebung der Einhüllenden sehr eindeutig die weniger kompressive Verspannung mit steigender Stickstoffkonzentration – die Lage des Schwerpunktes der Einhüllenden verschiebt nach rechts. Die Satelliten Reflexe zeigen eine leichte Verbreiterung, was auf Grenzflächenrauhigkeiten und Dickenfluktuationen zurückzuführen ist. Dennoch sind alle Satelliten Reflexe aufgelöst, welches die Realisation einer Vielfachquantenfilmstruktur in diesem neuartigen Materialsystem unterstreicht. Dies unterstützen auch erste TEM Untersuchungen an diesen Strukturen. Die tensile Seite ist geprägt von den Reflexen der ternären Barriere Ga(NP).

Ein wichtiger Punkt ist die sich an den Röntgenbeugungsprofilen andeutende Verschlechterung der strukturellen Qualität für steigende Stickstoffkonzentrationen, die sehr eingehend im Rahmen des kritischen Stickstoffgehaltes im vorangegangen Kapitel für (GaIn)(NAs) diskutiert wurde. Eine ähnliche Tendenz deutet sich auch für das Materialsystem (GaIn)(NP) an und ist derzeit Gegenstand von TEM Untersuchungen. Erste Messungen unterstützen den Befund der Röntgenstrukturanalyse, neben Dickenfluktuationen, die die Analogie zu (GaIn)(NAs) unterstreichen, findet man auch eine Vielzahl an Defekten. Deren Auftreten kann nicht ursächlich mit der Erhöhung der Stickstoffkonzentration allein korreliert werden, da eingehende Untersuchungen der Wachstumseigenschaften bisher nur für einen kleinen Teil des mehrdimensionalen Parameterraums durchgeführt wurden. Rein qualitativ scheint jedoch auch im System (GaIn)(NP) eine Obergrenze für die Stickstoffkonzentration zu existieren.

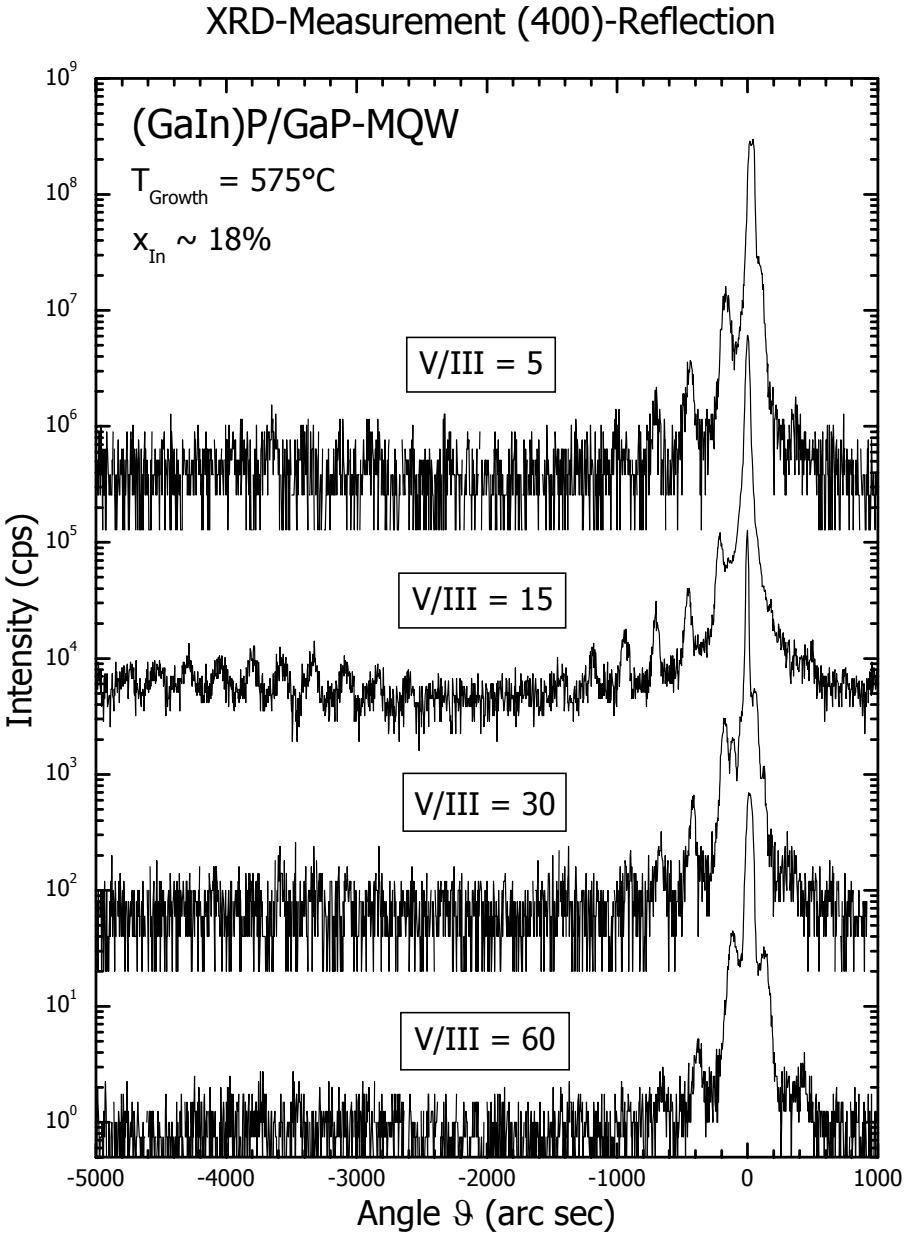

Abbildung 5.14: Röntgenbeugungsprofile verschiedener (GaIn)P/GaP-MQWs in Abhängigkeit des V/III-Verhältnisses.

5.5 Korrelation der Wachstumsbedingungen mit strukturellen Eigenschaften

Grundvoraussetzung bei der Entwicklung und Erforschung neuartiger Materialsysteme ist die eingehende Untersuchung derer struktureller Eigenschaften. Dies ist auf der einen Seite die Bestimmung der chemischen Komposition von Mischkristallen, auf der anderen Seite sind jedoch bei der Epitaxie von neuartigen Materialsystemen Faktoren wie die kristalline Perfektion, Beschaffenheit der Oberfläche und bei komplexeren Heterostrukturen die Grenzflächenmorphologie von primärem Interesse, um im iterativen Prozeß von Abscheidung und Charakterisierung die optimalen Wachstumsbedingungen für den jeweiligen Kristall zu ermitteln.

Als erste qualitative Analysemethode dient die Betrachtung mit dem Auge. Dem menschlichen Sinnesorgan sind im Zusammenspiel mit geschickter Beleuchtung selbst geringe Oberflächenmodulationen zugänglich. Für die quantitative Analyse stehen im gegebenen Fall Mikroskopie-Methoden zur Verfügung wie die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und AFM, um nähere Informationen über die Gestalt der Oberfäche zu gewinnen. Die im folgenden vorgestellten Proben weisen alle hinreichend glatte Morphologien auf, welches Voraussetzung für weitergehende Untersuchungen ist. Dies beinhaltet in erster Linie die Charakterisierung mittels HR-XRD, die jeweils einhergeht mit Wachstumsexperimenten, um in direkter Rückwirkung auf die Schichtabscheidung die Wachstumsparameter in gewünschter Weise anzupassen.

In Abschnitt 5.3 wurde unter anderem der starke Einfluß des V/III-Verhältnisses diskutiert. Dieser Gedanke sei an dieser Stelle in der Diskussion der strukturellen Eigenschaften von ternären (GaIn)P/GaP-MQWs wieder aufgegriffen. Dazu wurde eine Testserie von fünffach Quantenfilmen mit einer Indium-Konzentration von $x_{In} \sim 18\%$ bei konstanter Wachstumstemperatur von 575°C abgeschieden. Anhand von Röntgenbeugungsprofilen der Schichten lassen sich nun Aussagen über deren strukturelle Qualität treffen (die Röntgenbeugungsprofile von Strukturen mit unterschiedlichen V/III-Verhältnissen sind in Abb. 5.14 zusammengestellt). Sehr eindrucksvoll stellt sich die Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis dar. Für die optimale Kristallabscheidung steht nur ein schmales Parameter-Fenster zur Verfügung. Weicht man im V/III-Verhältnis von einem für die Wachstumstempertur 575°C optimalen Wert von ca. 15 nach oben oder unten ab, reduziert sich sehr drastisch die strukturelle Qualität. Sind bei einem V/III-Verhältnis von 15 die Satellitenreflexe noch aufgelöst, lassen sich diese für niedrigere und höhere Werte nur noch erahnen. In diesem Kontext muß jedoch besser vom *effektiven V/III-Verhältnis* gesprochen werden, da Zerlegungs und Desorptionsraten von der Temperatur beeinflußt werden. Daher liegen optimale V/III-Verhältnisse bei niedrigeren Abscheidungstemperaturen bei geringeren Werten, bzw. führt die Wahl höherer Abscheidungstemperaturen dazu, daß

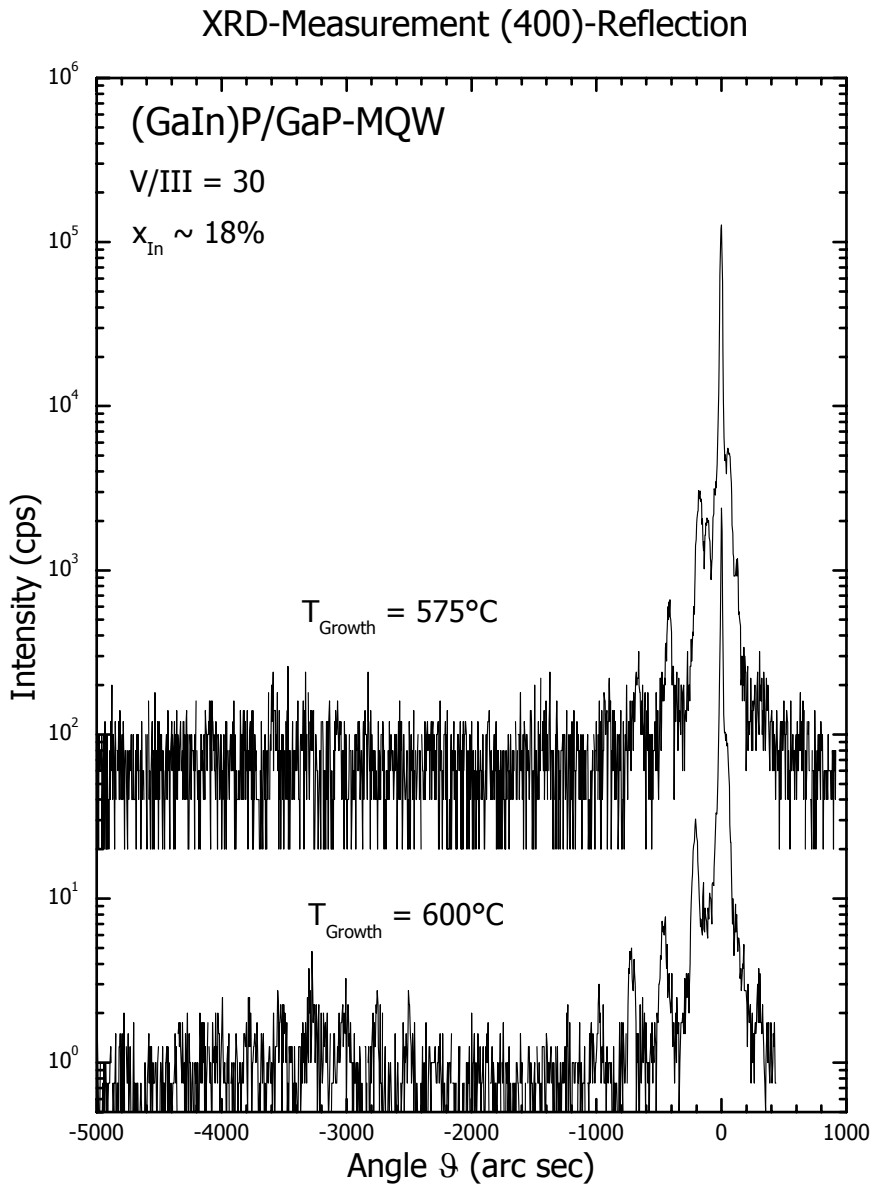

Abbildung 5.15: Einfluß des effektiven V/III-Verhaltnisses auf die strukturelle Qualität von (GaIn)P/GaP-MQWs.

für das Wachstum ein größeres V/III-Verhältnis Verwendung finden muß. Diesen Zusammenhang vermitteln die Röntgenbeugungsuntersuchungen in Abb. 5.15. Erhöht man bei konstantem V/III-Verhältnis von 30 die Wachstumstemperatur von 575°C um 25°C auf 600°C, so führt dies zur Verbesserung der strukturellen Qualität, welches sich in der Intensität bzw. im Auftreten der Satellitenreflexe manifestiert.

Zusammenfassend sei nochmals die überaus starke Abhängigkeit der strukturellen Eigenschaften vom V/III-Verhältnis herausgestrichen, dessen genaue Kenntnis für die Abscheidung von Heterostrukturen hoher kristalliner Perfektion sehr wichtig ist. Nach dieser Vielzahl an Einbau- und Wachstumsuntersuchungen werden nun die optischen Eigenschaften dieser neuartigen Materialsysteme vorgestellt und im Kontext der strukturellen Eigenschaften diskutiert.

5.6 Optische Eigenschaften ternärer und quaternärer Strukturen

Um erste Eindrücke der optischen Eigenschaften dieser metastabilen Materialsysteme zu gewinnen wurden Tieftemperatur Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Die optischen Eigenschaften Stickstoff dotierter GaP Schichten ([N] $\sim 10^{19}\mathrm{cm}^{-3}$) wurden in der Literatur bereits eingehend beschrieben [87]. Sie werden dominiert von strahlenden Übergängen, die mit Stickstoffpaarzuständen korreliert sind. Die Photolumineszenz Spektren dieser Strukturen weisen eine Vielzahl an NN_i-Linien und deren Phononenreplikas auf [87]. Wie bereits in Abschnitt 5.1 dargelegt, beobachtet man für höhere Stickstoffkonzentrationen eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge, wie in Abb. 5.16 an den Photolumineszenz-Spektren klar ersichtlich. Die dargestellten Ga(NP)/GaP fünffach Quantenfilme wurden mit einem TBP/III-Verhältnis von 30 bei 600°C abgeschieden. Die Erhöhung der Stickstoffkonzentration wurde durch Steigerung des V/V-Verhältnisses erzielt. Der Einbau von Stickstoff führt zu einer starken Abnahme der Emissionsenergie, was konsistent mit den Literaturdaten und theoretischen Beschreibungen ist. Das Bowingverhalten der Emissionenergie als Funktion der Stickstoffkonzentration ist im Vergleich zu Daten aus der Literatur (MBE-Wachstum) in Abb. 5.17 dargestellt und verhält sich qualitativ gemäß den theoretischen Rechungen, d.h. die Emissionsenergie sinkt mit steigender Stickstoffkonzentration.

Betrachtet man erneut die Photolumineszenzspektren dieser Strukturen, so werden neben dem Ga(NP) korrelierten Übergang weitere höherenergetische Übergänge, die mit Substratlumineszenz des GaP in Verbindung gebracht werden können, beobachtet. Die Übergänge um 2.2eV können nach [148], [149] auf Donor-Akzeptor Paarrekombinationen und deren LO-Phonon-Repliken – hervorgerufen durch Kohlenstoffverunreinigungen in der Bufferschicht – zurück-

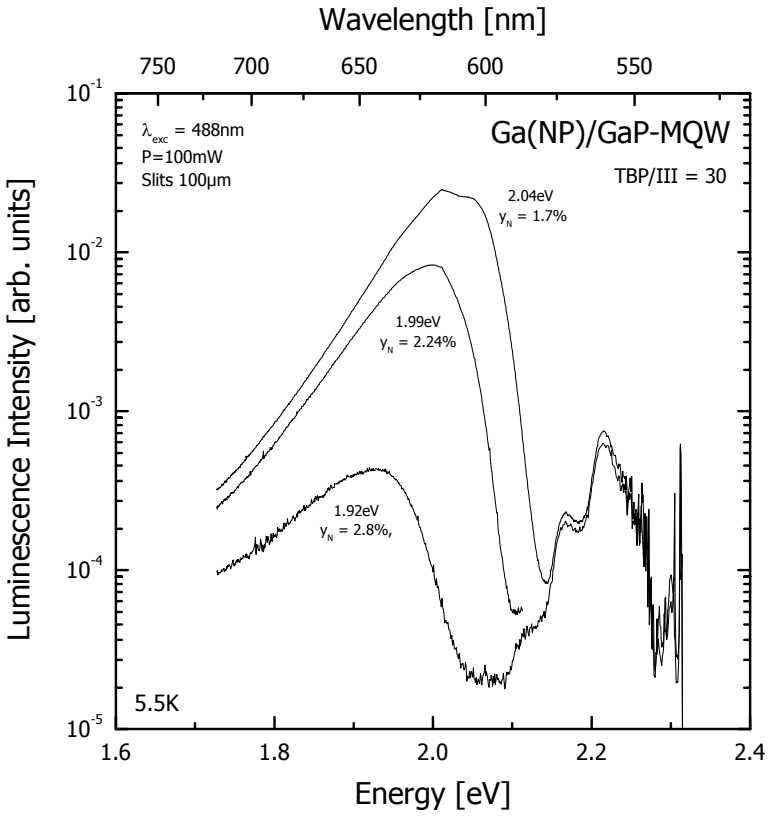

Abbildung 5.16: Photolumineszenzmessungen an Ga(NP)/GaP Vielfachquantenfilmen – durchgeführt bei tiefen Temperaturen – für steigende Stickstoffkonzentrationen.

geführt werden. Die scharfen Linien am hochenergetischen Ende des Spektrums sind Exzitonen zuzuordnen, die an die isoelektronischen Stickstoffpaar-Störstellen gebunden sind.

In Abschnitt 5.3 wurde bereits die Problematik der Kohlenstoffverunreinigungen diskutiert. Die Lumineszenzintensität der Ga(NP)/GaP-MQWs ist relativ hoch, sie sinkt jedoch mit steigender Stickstoffkonzentration.

Diese Tendenz wird im Materialsystem III(NAs) analog beobachtet. Eine geschlossene Erklärung steht bislang jedoch aus und wird Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein, da gerade im Materialsystem (GaIn)(NAs) die Reduktion der Photolumineszenz Intensität mit steigendem Stickstoffgehalt einher geht mit einer Verschlechterung der Bauelementdaten[10].

[10]Diese Korrelation ist jedoch nicht zwingend. Hohe Lumineszenzintensitäten sind für

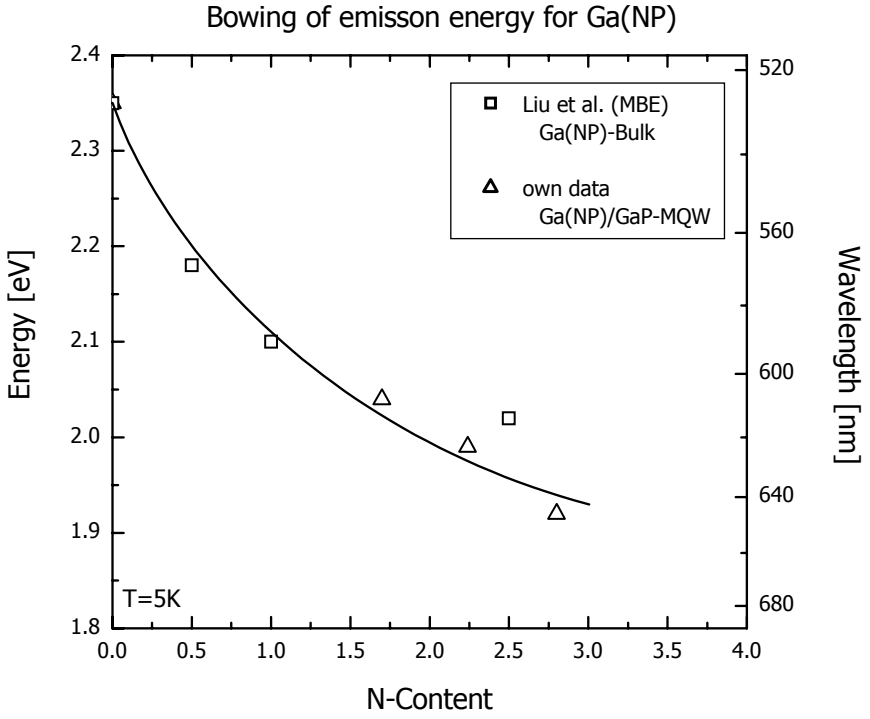

Abbildung 5.17: Abhängigkeit der Photolumineszenzemission bei tiefen Temperaturen von der Stickstoffkonzentration. *Bowing* der Emissionsenergie. Die Literaturdaten wurden aus [97] entnommen.

Detaillierte Untersuchungen über die Reduktion der Lumineszenzintensität für III(NP)-Strukturen werden zeigen, inwiefern wachstumsbedingte Effekte die intrinsische Abnahme beeinflussen. Durch optimierte Wachstumsbedingungen lassen sich im allgemeinen hochwertigere Kristalle, gerade in Bezug auf die optische Qualität, herstellen. So läßt sich die Stickstoffkonzentration auch über die Reduzierung des Phosphorangebotes steuern. Dies geht jedoch einher mit einer viel drastischeren Abnahme der Photolumineszenzintensität, wie Abb. 5.18 anhand von Photolumineszenzspektren unterschiedlicher Ga(NP)/GaP Quantenfilmen zeigt und mit einer Verschlechterung der strukturellen Qualität, welches die Korrelation von strukturellen und elektronischen Eigenschaften unterstreicht.

Die Beobachtungen basieren auf Photolumineszenzmessungen (Abb. 5.18) bei tiefen Temperaturen an Ga(NP)/GaP-MQW Strukturen, die mit variierendem TBP/III-Verhältnis bei 600°C hergestellt wurden. Auffallend ist die überaus

LASER zwar notwendig, aber nicht hinreichend, da z.B. dotierte Strukturen hohe Lumineszenzintensitäten aufweisen, Lasingaktivität hingegen aufgrund hoher Verluste nicht eintritt.

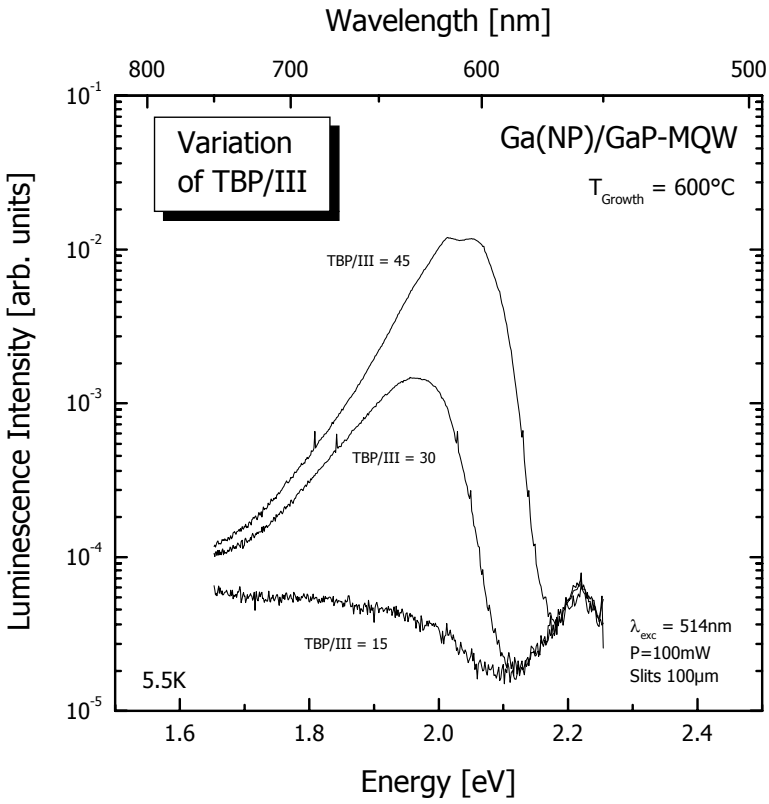

Abbildung 5.18: Tieftemperatur Photolumineszenzuntersuchungen an Ga(NP)/GaP-MQWs mit variierendem TBP/III-Verhältnis.

große Abhängigkeit der Photolumineszenz vom gewählten TBP/III-Verhältnis. Dies betrifft nicht nur die Photolumineszenzintensität, sondern auch die Form der Spektren. Weist die Probe mit der höherenergetischsten Emission noch eine Substruktur im Photolumineszenz-Peak auf, welches auf eine Überlagerung mehrerer Übergänge hindeutet, so tritt eine starke Verbreiterung der Photolumineszenz-Peaks mit sinkendem TBP/III-Verhältnis ein, welches in Übereinstimmung mit strukturellen Untersuchungen ist, die eine Degradation der Struktur für die ungünstige Wahl des V/III-Verhältnisses gezeigt haben.

Um den Einfluß der Wachstumsgeschwindigeit auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde ebenfalls bei einer Wachstumstemperatur von 600°C eine Testreihe von Ga(NP)/GaP-MQWs mit unterschiedlicher Wachstumsrate abgeschieden (siehe dazu die Photolumineszenz-Spektren in Abb. 5.19). Die Variation betrug 0.4μm/h für die langsamste untersuchte Wachstumsrate über 0.9μm/h bishin zu einer maximalen Wachstumsrate von 1.3μm/h. Motivation der Untersuchungen waren die positiven Effekte langsamer Wachstumsraten auf die op-

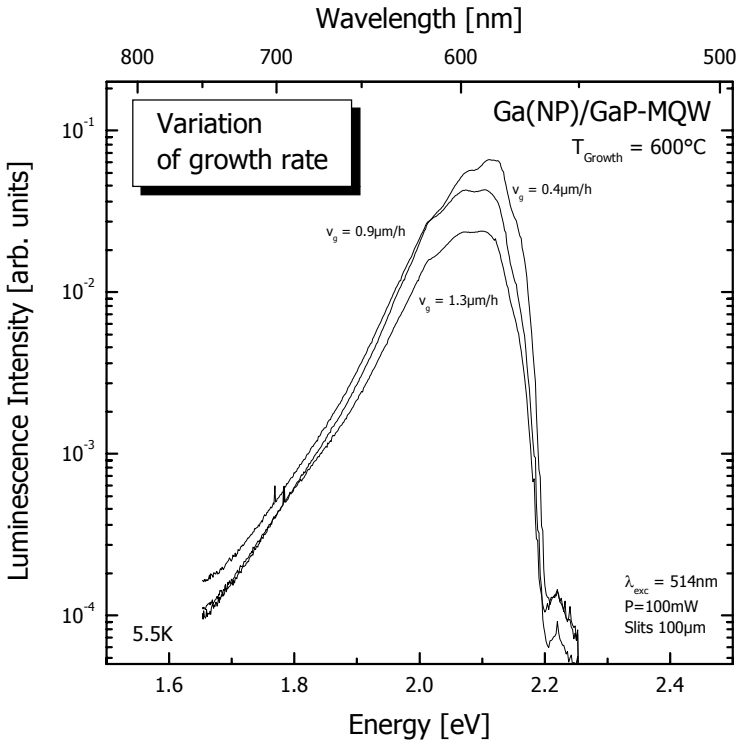

Abbildung 5.19: Photolumineszenzmessungen an Ga(NP)/GaP Vielfachquantenfilmen – durchgeführt bei tiefen Temperaturen; variiert wird die Wachstumsrate.

tischen Eigenschaften im Materialsystem (GaIn)(NAs). Eine ähnliche Tendenz zeichnet sich auch bei der Betrachtung der Messungen in Abb. 5.19 ab. Die Reduzierung der Wachstumsrate führt zu einer Steigerung der Photolumineszenzintensität und zum Auftreten weiterer Peaks und mehr Struktur in den Spektren, welches auf eine höhere Probenqualität hindeutet. Um die optische Qualität der Proben weiterhin zu verbessern, sind weitergehende Wachstumsexperimente durchzuführen, um für den Wachstumsprozess optimale Bedingungen herauszuarbeiten, d.h. es muß ein tieferes Verständnis für die komplexen Wachstumsmechanismen dieses neuartigen Materialsystems erarbeitet werden. Was heißt, daß im iterativen Prozeß von Schichtabscheidung und optischer sowie struktureller Charakterisierung ein eingehendes Bild der Epitaxiebedingungen zu gewinnen ist.

Ein Vergleich der Photolumineszenz Spektren von (GaIn)(NP) und den ternären Verbindungen (GaIn)P und Ga(NP) zeigt die Unterschiedlichkeit der verschiedenen Materialsysteme und gibt einen ersten Eindruck der elektronischen

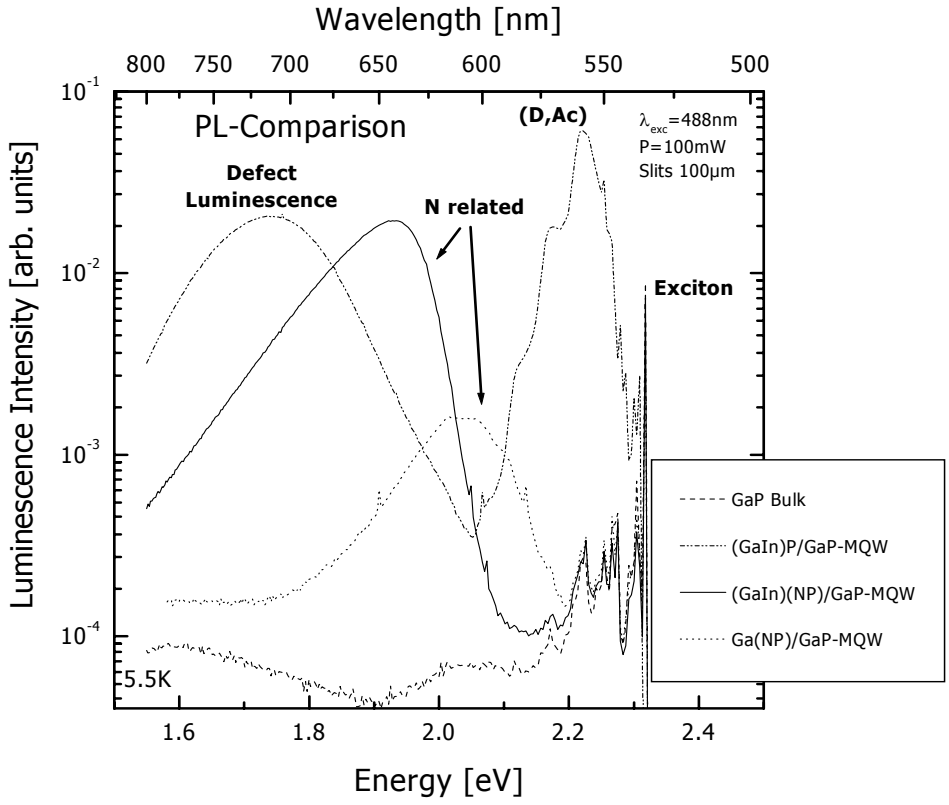

Abbildung 5.20: Vergleich von Tieftemperatur Photolumineszenz-Spektren unterschiedlicher GaP basierender Verbindungen, (GaIn)(NP), Ga(NP), (GaIn)P anhand von Vielfachquantenfilmen.

Struktur – die Spektren sind vergleichend in Abb. 5.20 zusammengestellt. Die in Abb. 5.20 dargestellten Spektren wurden bei tiefen Temperaturen von 5.5K aufgenommen. Die ternären und quaternären Heterostrukturen zeigen eindeutige Abweichungen von den optischen Eigenschaften einer GaP Bulkschicht, die sich durch die Ausbildung neuer Struktur in den Photolumineszenzspektren ausdrückt.

Betrachtet man zunächst die Photolumineszenz einer GaP-Volumenkristallschicht, so ist sie bei hohen Energien von exzitonischen Übergängen dominiert (scharfe Linien bei ∼2.3eV in Abb. 5.20). Aufgrund von Stickstoffverschleppungen können auch nominelle GaP Schichten Verunreinigungen im Dotierbereich enthalten, so daß sich gebundene Exzitonen an dieser isolektronischen Störstelle bilden können. Bei ca. 2.2eV ist eine Lumineszenzbande diesen exzitonischen Übergängen überlagert. Diese kann, wie im vorangegangen Abschnitt bereits erläutert, auf Donator-Akzeptor-Rekombination an Kohlenstoffverunreinigungen

zurückgeführt werden.

Geht man nun über zu indiumhaltigen Systemen, hier sei beispielhaft ein (GaIn)P/GaP-MQW diskutiert, so ist zuächst die intensive Kohlenstoff-Donator-Akzeptor Bande bei 2.2eV auffällig, deren Hintergrund in der nicht optimalen Wahl der Wachstumsbedingungen liegen kann. Wiederum treten Stickstoff korrelierte exzitionische Übergänge, hervorgerufen durch Verschleppung, auf. Deren energetische Lage skaliert jedoch mit der Indiumkonzentration und verschiebt zu niedrigeren Energien. Dies ist einsichtig, da die Energien der Stickstoffzustände sicherlich eine Abhängigkeit vom Wirtskristall aufweisen. Das Auftreten der Lumineszenzbande bei 1.7eV ist bisher unverstanden, könnte aber aufgrund ihrer Lage, Linienbreite und symmetrischen Form einer Defektlumineszenz zugeordnet werden.

Betrachtet man nun Stichstoff haltige Strukturen, so lassen sich die höher energetischen Übergänge der Ga(NP)/GaP-MQW und (GaIn)(NP)/GaP-MQW Struktur entsprechend obiger Beschreibung wiederum exzitonischen oder donator-akzeptorartigen Übergängen zuordnen. Die Lumineszenz des Stickstoffbandes findet sich im Falle von Ga(NP) bei 2.05eV und für (GaIn)(NP) bei 1.9eV.

Weitergehende Aussagen bzgl. der Bandstruktur sind allein anhand von Photolumineszenzuntersuchungen nicht möglich. Zur näheren Charakterisierung sind daher zukünftig zusätzlich Absorptions- und Anregungsspektroskopie-Messungen durchzuführen, um im Vergleich stichhaltige Aussagen über die Bandstruktur treffen zu können.

5.7 Wachstumsuntersuchungen an Ga(NAs)-Bulkschichten basierend auf GaP

Stellt man rein strukturelle Überlegungen bzgl. der Gitterkonstanten an oder betrachtet die "Landkarte" des Epitaktikers (Abb. 2.10), so erscheint die Heteroepitaxie stickstoffhaltiger Strukturen auf GaP "trivial". Kubisches GaN und GaAs zeichnen sich durch eine kleinere, respektive größere Gitterkonstante in Bezug auf GaP aus. Somit läßt sich nach Vegard [14]:

$$y_N \cdot a_{GaN} + (1 - y_N) \cdot a_{GaAs} = a_{GaP} \tag{5.3}$$

Ga(NAs) für eine Stickstoffkonzentration von 17.9% gitterangepaßt auf GaP abscheiden. Hohe Stickstoffkonzentrationen führen jedoch aufgrund der erheblichen Unterschiede in den Gitterkonstanten von GaN und GaAs zu großen mikroskopischen Verspannungen, die zu unterscheiden sind von den makroskopischen Verspannungen des Films. Diese würden im Falle der Gitteranpassung verschwinden. Durch die Metastabilität des Materialsystems können Separationen

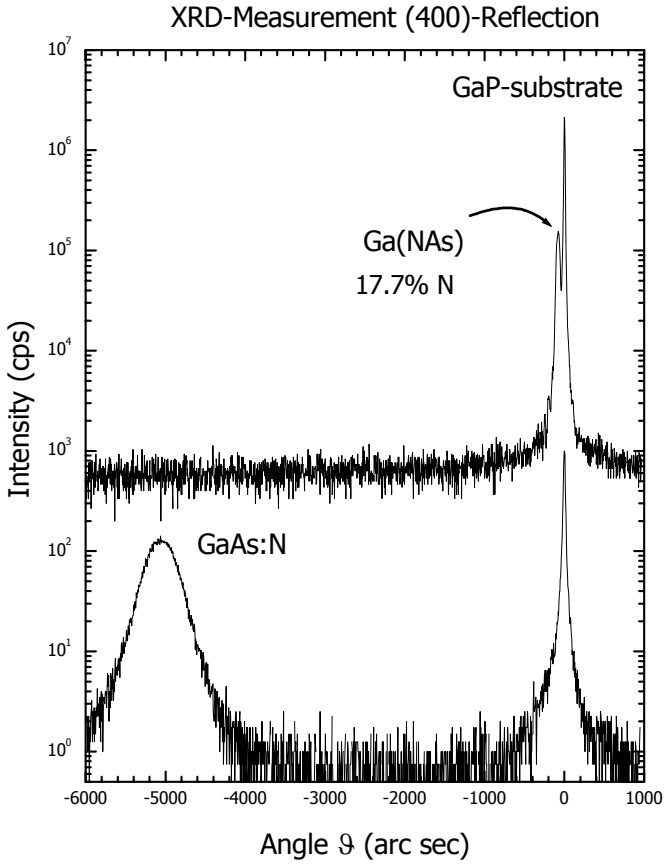

Abbildung 5.21: Röntgenbeugungsprofile einer gitterangepaßten Ga(NAs)/GaP sowie einer Stickstoff dotierten GaAs:N Volumenkristallschicht basierend auf GaP.

in die thermodynamisch stabilen Phasen eintreten, was bei höheren Stickstoffkonzentrationen immer wahrscheinlicher wird.

Gelänge jedoch die Realisierung derartiger Strukturen, wäre dies von großem Interesse für grundlegende Untersuchungen und nicht zuletzt für die Anwendung. Betrachtet man zunächst die Abscheidung stickstoffdotierter GaAs Bulkschichten auf GaP, so erhält man extrem glatte und metallisch spiegelnde Filme, welche für Licht undurchlässig sind. Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen klar den relaxierten, epitaktischen GaAs:N Film (Abb. 5.21 unten) bei $\sim$ -5000 Bogensekunden auf der kompressiven Seite, d.h. der aufgebrachte Film zeigt eine größere Gitterkonstante als das GaP Substrat und kann eindeutig mit GaAs:N identifiziert werden. Aufgrund der hohen Gitterfehlanpassung und der Abscheidung einer dicken Volumenkristallschicht ist die Schicht vollständig relaxiert.

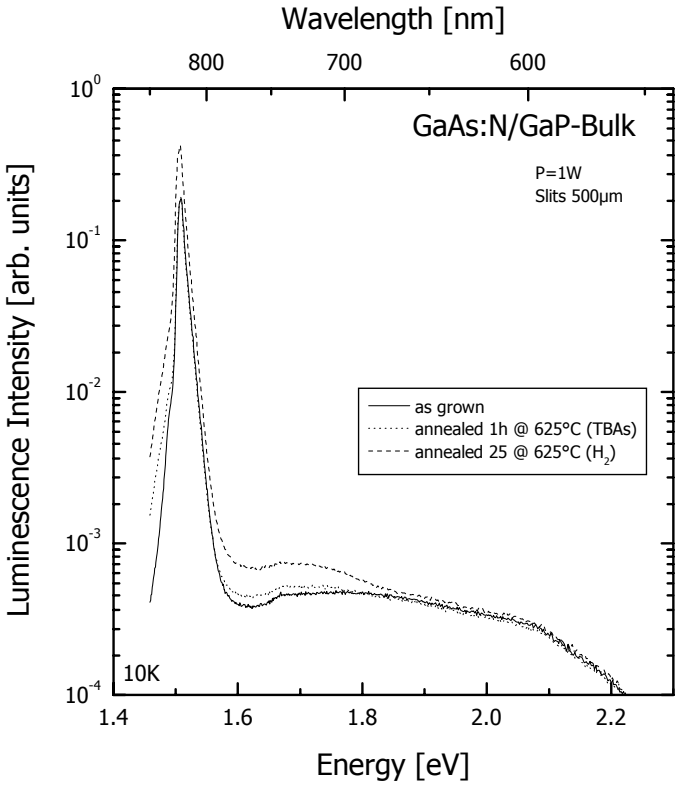

Abbildung 5.22: Tieftemperatur Photolumineszenz Messungen einer GaAs:N/GaP Volumenkristall Schicht. Zusätzlich zur wie gewachsenen wurden ausgeheizte Proben untersucht.

Um nun pseudomorphe Filme zu erzeugen, muß die Stickstoffkonzentration der Strukturen merklich erhöht werden. Erste Wachstumsexperimente wurden nun durchgeführt, um gitterangepaßt Ga(NAs) auf GaP zu realisieren. Die abgeschiedene Probe zeigt eine ähnliche glatte Morphologie wie die GaAs:N Struktur. Wiederum ist die Oberfläche metallisch spiegelnd und der transparente Charakter des GaP Substrats ist verschwunden. Betrachtet man eine Spaltkante der Probe erkennt man sehr eindrucksvoll das rötlich abgesetzte Substrat und den dunklen epitaktischen Film.

Mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde die Stickstoffkonzentration des aufgebrachten Films zu 17.7% bestimmt (Abb. 5.21 oben). Das Röntgenbeugungsprofil zeigt eindeutig den Reflex der gitterangepassten Schicht auf der kompressiven Seite. Im vorliegenden Fall kann es sich nicht um eine Ga(NP) Schicht halten, die durch mögliche Stickstoffverschleppung in der GaP-Buffer-

schicht hervorgerufen werden könnte, da ein solcher Film eine kleinere Gitterkonstante hätte und somit einen Reflex rechts vom Substrat also auf der tensilen Seite erzeugen würde. Ferner ist eine stickstoffdotierte GaAs:N Schicht auszuschließen, da der bei $\sim$ -5000 Bogensekunden zu erwartenden Reflex nicht vorhanden ist, d.h. der diskutierte Film ist ein nahezu gitterangepaßter Ga(NAs) Volumenkristall basierend auf GaP. Dies ist deutlich im direkten Vergleich in Abb. 5.21 zu erkennen.

Um diese Strukturen eingehender zu charakterisieren, wurden Photolumineszenz-Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die stickstoffdotierte GaAs:N Volumenkristallschicht zeigt eine mit GaAs korrelierte Lumineszenz (siehe Abb. 5.22).

Neben den wie gewachsenen Strukturen, wurden zudem Probenstücke thermisch ausgeheilt und in die Studien mit aufgenommen. Das Ausheizen der Proben wurde in erster Linie als Mittel für die Ausheilung von Punktdefekten eingesetzt, natürlich in Bezug auf die Ergebnisse, die im Rahmen der Ausheilexperimente an (GaIn)(NAs) Heterostrukturen erzielt wurden. Dazu wurden zwei Ausheilexperimente durchgeführt: zum einen wurde ein Probenstück im Wachstumsreaktor einer Temperatur von 625°C für eine Stunde unter Arsen-Stabilisierung ausgesetzt, zum anderen wurde zusätzlich ein 25 minütiger Temperschritt bei der gleichen Temperatur, jedoch ohne Arsen Stabilisierung durchgeführt. Im Falle der GaAs:N Struktur führt der stabilisierte Ausheizschritt zu keiner Änderung der Photolumineszenz Eigenschaften. Weder Peaklage noch Photolumineszenzintensität erfahren eine Beeinflußung. Wird der zusätzliche, unstabilisierte Ausheizschritt angewandt, so führt dies zu einer leichten Erhöhung der Photolumineszenzintensität. Zusammenfassend werden durch die verwendeten Ausheilprozeduren jedoch keine signifikanten Änderungen der optischen Eigenschaften erzielt.

Betrachtet man hingegen die optischen Eigenschaften der Ga(NAs) Volumenkristallschicht, so weist deren Photolumineszenzspektrum signifikante Unterschiede zur eben diskutierten stickstoffdotierten GaAs:N Schicht auf (siehe Abb. 5.23). Der scharfe Peak bei ca. 1.5eV ist einer breiten Lumineszenzbande um 1.7eV gewichen. Inwiefern diesem Übergang Band-Band Charakter zuzuordnen ist, müssen weitergehende Messungen wie Absorption oder Anregungsspektroskopie zeigen. Die energetische Lage würde jedoch in das Bild des Ga(NAs) Mischkristalls mit ca. 20% Stickstoff passen, da trotz des Bowings der Bandlückenenergie für derartig hohe Stickstoffkonzentrationen ein Ansteigen der Emissionsenergie zur binären Komponente GaN zu erwarten wäre. Die enorme Linienbreite und schwache Lumineszenzausbeute sprechen jedoch für hohe Defektdichte und unzureichende kristalline Qualität.

Um die optischen Eigenschaften positiv zu beeinflußen, wurden wiederum Ausheilexperimente durchgeführt. Die Ausheizbedingungen waren analog denen, die bei der stickstoffdotierten Schicht angewandt wurden. Beide Ausheizschritte,

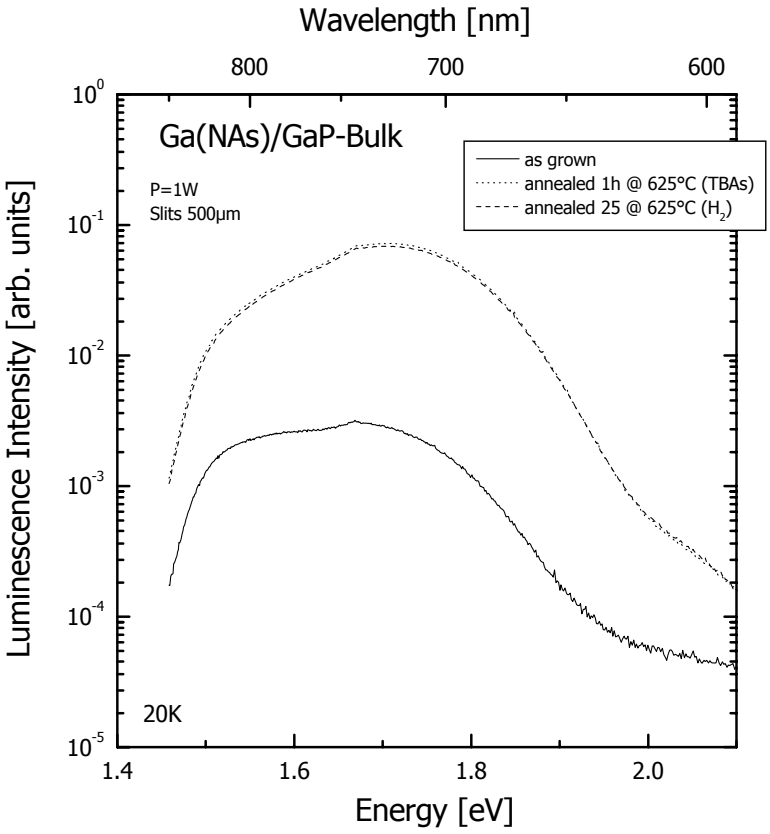

Abbildung 5.23: Tieftemperatur Photolumineszenz Messungen einer Ga(NAs)/GaP Volumenkristall Schicht. Zusätzlich zur wie gewachsenen wurden ausgeheizte Proben untersucht.

stabilisiert sowie unstabilisiert, führen zu einer deutlichen Erhöhung der Photolumineszenzintensität um eineinhalb Größenordnungen. Ferner lassen sich zwei überlagerte Übergänge unterscheiden.

Für ein umfassenderes Verständis sind jedoch weitere Epitaxieexperimente notwendig, um Schichten höherer Qualität und unterschiedlicher Stickstoffkonzentrationen für optische Untersuchungen zur Verfügung zu haben. Die Möglichkeit, derartige Strukturen abscheiden zu können, ist jedoch von großer Bedeutung für das Verständis dieser metastabilen Materialsysteme. So vermag man z.B. das Bowing der Energielücke über einen weiten Kompositionsbereich experimentell zu untersuchen.

5.8 Epitaxie und Charakterisierung hochverspannter pentanärer Mischkristalle

Die zuvor diskutierten Wachstums-, Einbau- und Struktur-Untersuchungen bilden die Basis für die Realisierung pentanärer (GaIn)(NPAs) Strukturen. Wie zuvor beschrieben, ist die Abscheidung komplexer, metastabiler Systeme bedingt durch einen multidimensionalen Parameterraum mit zum Teil wechselseitiger Beeinflussung.

Die Epitaxie derartiger Strukturen wird um so herausfordernder, je mehr Konstituenten in den Kristallaufbau involviert sind. Bei pentanären Systemen wächst daher durch die Anzahl der Atome, die den Kristall bilden, die Menge der Parameter, und der Grad der Unordnung erhöht sich, welches gesteigerte Anforderungen an den Wachstumsprozeß stellt und die detaillierte Charakterisierung der Strukturen erschwert. Dennoch ist es im Rahmen dieser Arbeit, basierend auf der Vielzahl an Experimenten, die bereits an stickstoffhaltigen Heterostrukturen durchgeführt wurden, gelungen, erste pentanäre (GaIn)(NPAs) Filme mit hoher kristalliner Qualität und bemerkenswerten optischen Eigenschaften zu realisieren.

Zur weiteren Diskussion wird an dieser Stelle die theoretische Behandlung der Bandstruktur Modifikation in Abschnitt 5.1 wieder aufgegriffen und darauf aufbauend erste experimentelle Resultate präsentiert. Von der Motivation getrieben, möglichst weitreichende Eingriffe in die Bandstruktur vorzunehmen, wurden die Wachstumsexperimente auf die Untersuchung pentanärer Strukturen erweitert, von denen die einfachen, theoretischen Vorüberlegungen aus Abschnitt 5.1 den größten Effekt versprechen. Demnach sollte es durch geschicktes Zusammenwirken von Komposition und Verspannung möglich sein, Γ- und X-Punkt unterschiedlich stark zu verschieben und Schichten abzuscheiden, für die der Unterschied zwischen Γ- und X-Punkt möglichst gering wird, oder gar der Überschneidungspunkt erreicht wird.

In der folgenden Diskussion werden zunächst strukturelle Aspekte angesprochen und im Anschluß erste optische Messungen wie Absorption, Photolumineszenz und Anregungsspektroskopie im Vergleich dargestellt. Aufgrund der Komplexität des Systems und da es sich um die ersten Strukturen dieses neuartigen Materialsystems überhaupt handelt, muß sich zunächst die Angabe der Komposition auf ungefähre Werte und qualitative Aussagen beschränken. Bei den ersten Experimenten für die Realisation dieser Strukturen wurden in erster Linie Machbarkeitsstudien angestrebt, die zur Auslotung des Potentials derartiger Heterostrukturen dienten, d.h. inwiefern die Epitaxie der Materialsysteme möglich ist und inwieweit Modifikationen der Bandstruktur durchgeführt werden können. In weiterführenden Untersuchungen steht dann in erster Linie die detaillierte Analyse der chemischen Zusammensetzung und deren Korrelation mit den elektronischen Eigenschaften im Vordergrund.

Für die im folgenden präsentierten (GaIn)(NPAs) Filme liegen die Indium bzw. Arsenkonzentrationen zwischen 20% und 30%, die Stickstoffkonzentrationen liegen im Prozentbereich.

Um den Einbau von Stickstoff zunächst qualitativ zu bestätigen, dient der Vergleich zweier pentanärer Strukturen mit variierendem Stickstoffangebot in der Gasphase. Anhand von Röntgenbeugungsprofilen läßt sich nun der Einfluß der Verdopplung des N/P-Verhältnisses von zwei auf vier auf die Kristallzusam-

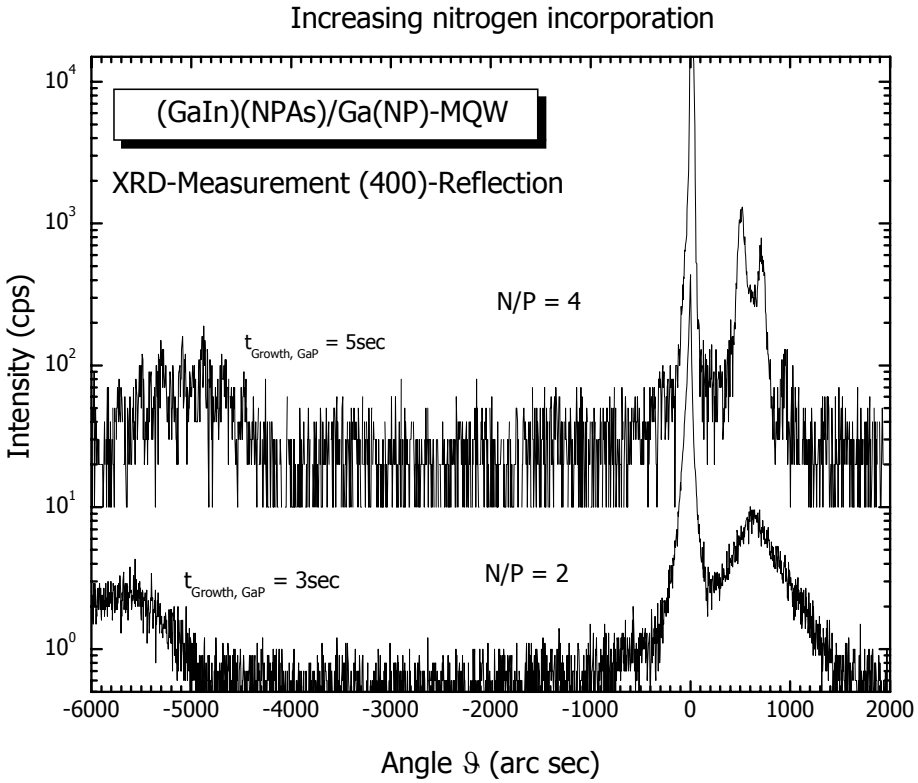

Abbildung 5.24: Röntgenbeugungsprofile von (GaIn)(NPAs)/Ga(NP) dreifach Quantenfilmen. Variiert wurde das Stickstoffgasphasenangebot zur Erhöhung der Stickstoffkonzentration.

mensetzung untersuchen. Der Vergleich ist in Abb. 5.24 gezeigt. Das Mehrangebot an Stickstoff in der Gasphase führt zu einer deutlichen Reduzierung der kompressiven Verspannung, welches mit einer Erhöhung der Stickstoffkonzentration korreliert werden kann. Inwiefern das Gasphasenangebot an Stickstoffspezies zur Beeinflussungen der Konzentrationen der übrigen Konstituenten führt, ist bislang noch nicht bekannt.

Diesbezügliche Untersuchungen des Materialsystems (GaIn)(NAs) haben jedoch gezeigt, daß man derartige Effekte nicht ausschließen und unter gewissen Wachstumsbedingungen nicht vernachlässigen kann. Dennoch spricht das Ausmaß der Verspannungsreduzierung für eine Erhöhung der Stickstoffkonzentration, die jedoch von anderen Effekten überlagert sein kann, wie der Senkung des Indium bzw. Arsengehaltes.

Ferner beobachtet man beim Vergleich der Röntgenbeugungsprofile drastische Unterschiede der strukturellen Qualität. Zum einen hat die hohe kompres-

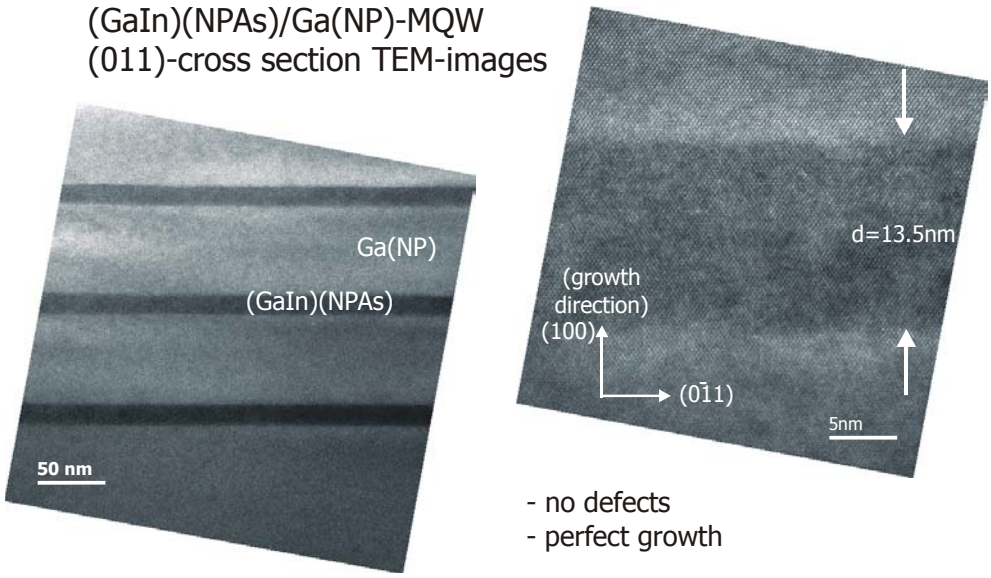

Abbildung 5.25: TEM Aufnahmen an (GaIn)(NPAs)/Ga(NP) dreifach Quantenfilmen.

sive Verspannung der Schicht mit der niedriegeren Stickstoffkonzentration zur Teilrelaxation der Schicht geführt, welches sich in der Verbreiterung des Substratreflexes und der Verschmierung der Satellitenreflexe zeigt. Zum anderen kann die Verschmierung der Satellitenreflexe durch eine Aufrauhung der Grenzflächenmorphologie hervorgerufen werden. Da die Dicke der GaP-Schicht zwischen dem pentanären (GaIn)(NPAs) und der ternären Barriere Ga(NP) erheblichen Einfluß auf die Grenzfächenmorphologie zu haben scheint wie erste Untersuchungen zeigen.

Bei der Auswertung der Röntgenbeugungsprofile muß jedoch, so zeigen neueste Untersuchungen, ein artefaktischer Aspekt berücksichtigt werden, da die Strukturen eine laterale Anisotropie aufweisen können. Diese hat natürlich zur Folge, daß Röntgenbeugungsuntersuchungen nicht mehr unabhängig vom Drehwinkel Φ sind und so Mißinterpretationen nach sich ziehen können. Derzeit werden eingehende Untersuchungen durchgeführt, um diesen Effekt aufzuklären, der mög-

licherweise mit einer Fehlorientierung der Substratkristalle verknüpft sein kann.

Durch Optimierung einer Vielzahl an Wachstumsparametern sind hochverspannte pentanäre Schichten mit hervorragenden strukturellen Eigenschaften abgeschieden worden. Dies zeigen unter anderem erste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen an einem (GaIn)(NPAs)/G(NP) dreifach Quantenfilm (In Abb. 5.25 sind vergleichend Hellfeld und hochauflösende Aufnahmen dargestellt). In der Hellfeldaufnahme erkennt man eindeutig die dunkel abgesetzten pentanären Schichten. Alle drei Schichten sind klar aufgelöst und es existieren keinerlei ausgedehnten Defekte im kristallinen Aufbau. Anhand von hochauflösenden Aufnahmen zeigen sich beim Übergang der 13.5nm dicken (GaIn)(NPAs) Filme zu den Ga(NP) Barrieren nahezu atomar abrupte Grenzflächen, welche durch den kontrollierten Wachstumsprozeß erzielt wurden.

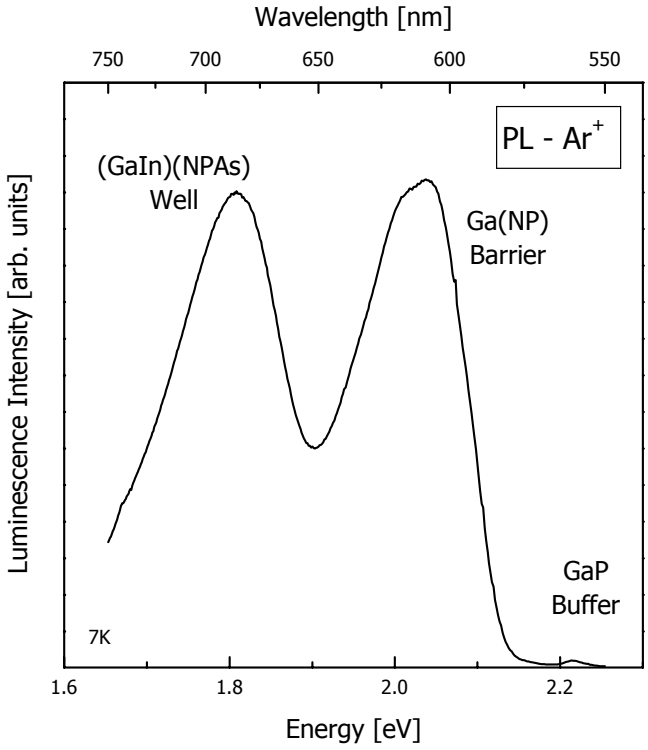

Abbildung 5.26: Tieftemperatur PL-Messungen an (GaIn)(NPAs)/Ga(NP)-MQW.

Um nun die elektronische Struktur zu charakterisieren, wurden unterschiedliche optische Messungen zum Vergleich durchgeführt. Alle Messungen wurden

bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Tieftemperatur Photolumineszenzspektren von (GaIn)(NPAs)/Ga(NP) Heterostrukturen, die durch Anregung mit der 514.5nm Linie eines Argon-Ionen-Lasers aufgenommen wurde sind in Abb. 5.26 gezeigt. Die Spektren sind geprägt von zwei Übergängen bei 2.05eV und 1.8eV, die wie die folgenden Untersuchungen bestätigen werden der Ga(NP) Barriere und den (GaIn)(NPAs) Quantenfilmen zugeordnet werden können.

Wählt man zur Anregung eine größere Wellenlänge, so ist es möglich, nur den niederenergetischen Übergang gesondert anzuregen. Diese Messungen sind in Abb. 5.27 neben Anregungsspektren präsentiert. Für diese Untersuchung wurden Photolumineszenzmessungen mit einer Anregungswellenlänge von 620nm durchgeführt, wobei ein Farbstofflaser als Anregungsquelle eingesetzt wurde.

Um nun diesen niederenergetischen Übergang näher zu untersuchen, wurden

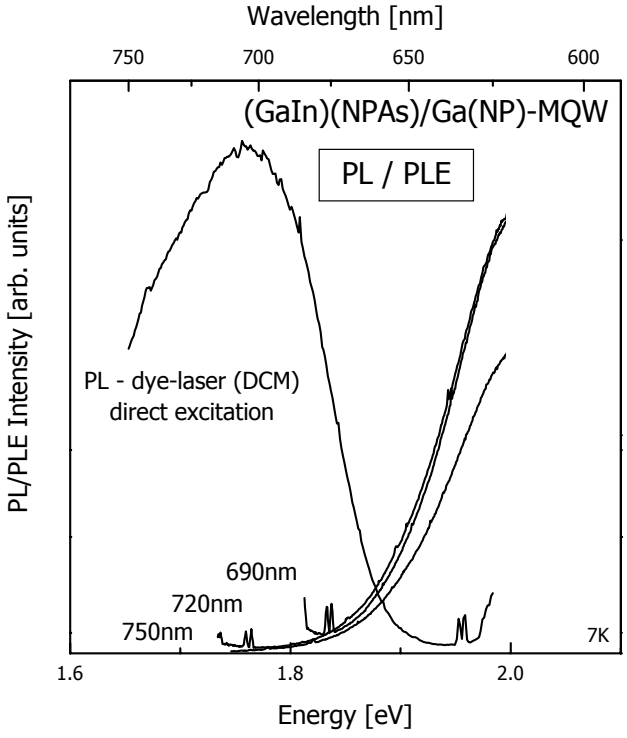

Abbildung 5.27: Tieftemperatur PLE-Untersuchungen an (GaIn)(NPAs)/Ga(NP)-MQW.

Anregungspektroskopie-Messungen durchgeführt. Als Detektionswellenlängen wurden 750nm, 720nm und 690nm gewählt. Man erkennt sehr deutlich für alle Spektren den Einsatz der Absorption an der höherenergetischen Flanke der Pho-

tolumineszenz. Wählt man als Detektionswellenlänge 750nm, detektiert man an der niederenergetischen Flanke der Lumineszenz, welches die geringere Intensität des Anregungsspektrums erklärt. Zur weiteren Aufklärung des Absorptionprozesses wurde die Absorption der Schicht direkt in Transmissionsanordnung quantitativ bestimmt (Abb. 5.28).

Die Größenordnung des Absorptionskoeffizienten α von $\sim 10^4 \mathrm{cm}^{-1}$ zeigt deutlich eine direkte Absorptionskante bei $\sim$1.95eV. Die energetische Lage dieses

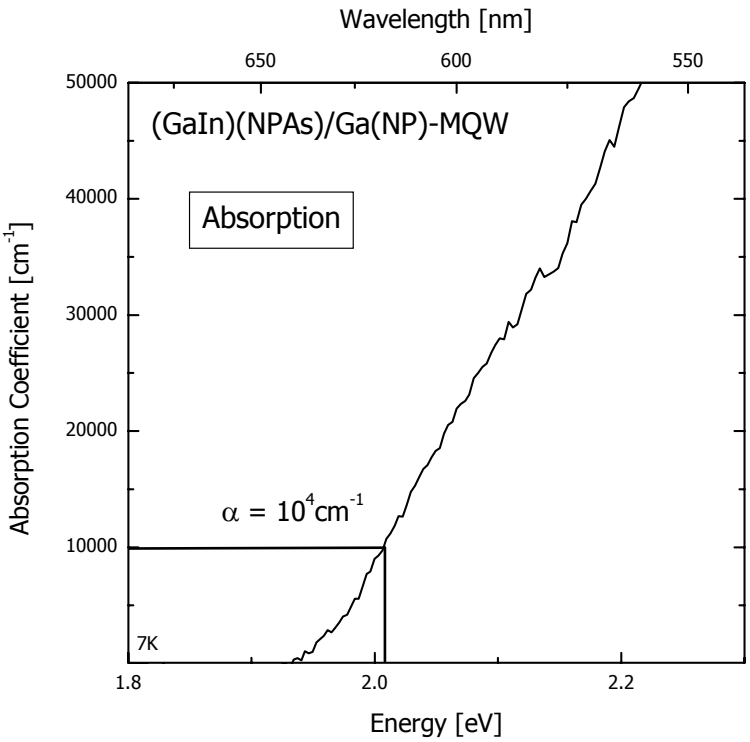

Abbildung 5.28: Absorptionsvermögen einer (GaIn)(NPAs)/Ga(NP)-Heterostruktur.

direkten Überganges zeigt, daß durch Modifikation der Zusammensetzung die direkte Energielücke von 2.9eV in GaP um bemerkenswerte 1eV gesenkt werden konnte. Diese experimentellen Daten sind im Einklang zu den theoretischen Vorüberlegungen in Abschnitt 5.2.

Um nun die verschiedenen optischen Messungen geschlossen beschreiben zu können, ergeben sich zwei Modellvorstellungen, welche in Abb. 5.29 schematisch dargestellt und mit Modell A bzw. B gekennzeichnet sind.

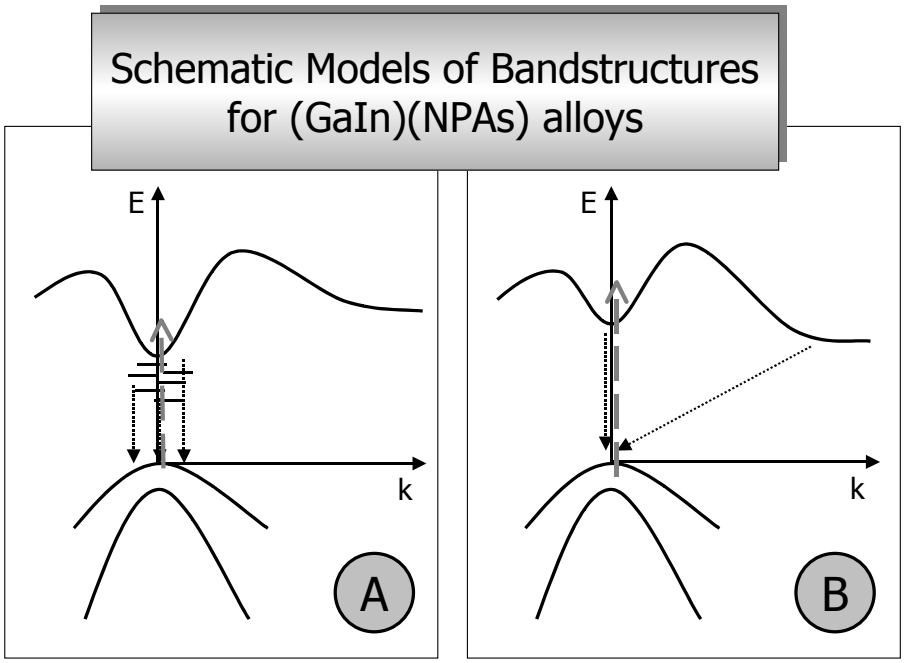

Abbildung 5.29: Verschiedene Modelle des Bandstrukturverlaufs von pentanären (GaIn)(NPAs) Heterostrukturen. (A): direkter Halbleiter mit Störstellenübergängen; (B): indirekter Halbleiter mit geringem Abstand von Γ- und X-Niveau.

Modell A: Die Bandstruktur des pentanären Mischkristalls ist direkt. Unterhalb der Leitungsbandkante weist der Kristall jedoch Zustände auf, die vermutlich der Ausbildung eines Stickstoffbandes zuzuordnen und für die Lumineszenz unterhalb der Bandlückenenergie verantwortlich sind.

Im Modell B ist die Bandstruktur des Mischkristalls nach wie vor indirekt. Die niederenergetische Lumineszenz stammt aus dem indirekten X-Niveau, dessen Energie nur leicht unterhalb des Γ-Niveaus liegt.

Beide Modelle vermögen die optischen Messungen zu beschreiben, da die bisher durchgeführten Messungen nicht sensitiv auf die Art der Übergänge sind.

Weitere Messungen müssen nun angewandt werden, um Aufschluß über den tatsächlichen Bandstrukturverlauf zu gewinnen. Dabei bieten sich unter anderem zeitaufgelöste Spektroskopie Methoden an, da die Zeitkonstanten der Emissionsvorgänge für die obig diskutierten Modelle unterschiedlich sind. Außerdem ist der Einfluß von Stickstoff auf die Bandstruktur von großem Interesse, so daß Methoden, die sensitiv auf die optische Dichte sind, Aufschluß über weitere As-

pekte der Bandstrukturmodifikation liefern können.

Zusammenfassend stellt sich das neuartige pentanäre Materialsystem (GaIn)(NPAs) als extrem interessantes Studienobjekt mit großem Potential für die Anwendung dar. Die ersten in dieser Arbeit vorgestellten Wachstums- und Charakterisierungexperimente haben gezeigt, daß strukturell hochwertige, hochverspannte Heterostrukturen mit der MOVPE abgeschieden werden können, die ein erhebliches Potential in der Modifikation des Leitungsbandes eröffnen.

An dieser Stelle sei der Begriff des *conduction band engineerings* angeführt, dessen Pendant das bandgap engineering als geflügeltes Wort die Gestaltungsmöglichkeiten der modernen Epitaxie beschreibt. Mit den hier angesprochenen Methoden ist es möglich, in erheblichem Maße auf Leitungsbandzustände im gesamten k-Raum gezielt Einfluß zu nehmen, um so in geschickter Weise Kristalle mit neuartigen Eigenschaften zu präparieren.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die Beschäftigung mit der neuartigen Klasse stickstoffhaltiger, metastabiler Materialsysteme eröffnet ein weites Feld, sowohl für die grundlegende Forschung, als auch für die industrielle Anwendung.

Das Materialsystem (GaIn)(NAs) birgt – aufgrund des starken Bowings der Bandlückenenergie als Funktion der Stickstoffkonzentration – immense Vorteile im Einsatz als aktives Medium in langwelligen, oberflächenemitierenden Lasern, . Dieses ermöglicht auch die Realisation höchsteffektiver Mehrschicht-Solarzellenstrukturen mit theoretischen Rekord-Wirkungsgraden. Darüberhinaus verspricht man sich niedrige Einsatzspannungen bei HBT's, verwendet man (GaIn)(NAs) als Materialsystem für die Basis derartiger Bauelemente. Von grundlegendem Interesse ist das Einbauverhalten von Stickstoff und die damit korrelierten Effekte auf struktureller und elektronischer Seite.

Die eingehenden Untersuchungen GaAs-basierender Strukturen wurden hier vertieft und auf GaP-basierende Strukturen erweitert und die Eigenschaften verglichen. Bei der Untersuchung GaP basierender Strukturen liegt ein weiterer Reiz in der Bandstrukturmodifikation. Da GaP ein indirekter Halbleiter ist, war nun die Motivation, durch geschickte Heteroepitaxie Filme mit direkter Bandlücke zu erzeugen, was ein immenses Anwendungpotential aufschließen würde. Hierbei sei an die Integration von Optoelektronik und Silizium basierender Elektronik gedacht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige fundamentale Aspekte von III/(NV)-Heterostrukturen vorgestellt, im Hinblick auf obige Motivationen diskutiert und in ersten Experimenten verifiziert.

Die Epitaxie metastabiler Materialsysteme, und das Verständis des Einbauverhaltens von Stickstoff ist einer der Kernpunkte der Arbeiten gewesen. Im Vergleich der GaAs und GaP basierenden Materialsysteme zeigt der Stickstoffeinbau eine starke Temperaturabhängigkeit. In beiden Fällen führt die Reduzierung der Abscheidetemperaturen zu einer Erhöhung des eingebauten Stickstoffs, was unter dem Aspekt der Metastabilität der Systeme verstanden werden kann. Für (GaIn)(NAs) läßt sich dieses Verhalten durch einen Desorptionsprozess

beschreiben, da die Stickstoffkonzentration mit der Wachstumsrate skaliert, also eine Verdopplung der Wachstumsrate die Verdopplung des Stickstoffgehaltes bedingt. Für die ternären Systeme Ga(NAs) und Ga(NP) wird der Effekt in dieser Form nicht beobachtet. Man hat jedoch auch zu berücksichtigen, daß Gasphasenzusammensetzungen im NP-Materialsystem einen viel kritischeren Stellenwert einehmen und gewisse Eigenschaften überdecken können. Festzuhalten ist, daß in beiden Fällen der Stickstoffhaftkoeffizient eine wichtige Rolle spielt.

Neben der Temperaturabhängigkeit beobachtet man ein weiteres Analogon für indiumhaltige (GaIn)(NAs) bzw. (GaIn)(NP) Systeme. Stellt man doch eine Abnahme der Stickstoffkonzentration mit steigender Indiumkonzentration fest, was sich mit einem geringeren Haftkoeffizienten des Stickstoffs an den Oberflächen erklärt.

Um die intrinsischen Eigenschaften des Stickstoffeinbaus detailliert herauszuarbeiten, werden derzeit weitere Experimente, auch im Vergleich zu MBE gewachsenen Proben, durchgeführt. Gerade im Hinblick auf Anwendung ist die genaue Kenntnis des Einbauverhaltens für die Prozeßkontrolle unerläßlich, ebenso die Kenntnis der Kristallzusammensetzung, deren genaue Bestimmung aufgrund der Komplexität des Systems bislang verwehrt geblieben ist. Daher sind Konzentrationsangaben mit relativ großen Fehlerbalken behaftet. So liegt die Genauigkeit der Werte für das Materialsystem (GaIn)(NAs) bei $\pm 2\%$ für die Indiumkomposition und $\pm 0.5\%$ in der Bestimmung der Stickstoffkonzentration.

Mit dem Zusammenwirken von Indium und Stickstoff in (GaIn)(NAs) sind einige neuartige Effekte verknüpft, von denen zwei eingehend vorgestellt und diskutiert wurden. Überschreitet die Stickstoffkonzentration in quaternären (GaIn)(NAs) Filmen einen bestimmten kritischen Wert – dieser ist abhängig von der Indiumkonzentration und liegt zwischen 3..4% – erfährt die Schicht einen morphologischen Phasenübergang. Bei Quantenfilmen dieser Systeme beobachtet man beim Überschreiten des kritischen Stickstoffgehaltes eine Aufrauhung der Grenzfläche in der Form, daß der Quantenfilm an gewissen Stellen nahezu verschwunden ist, an anderen Stellen aber die doppelte Dicke aufweist. Diese Beobachtungen können nicht durch Relaxationseffekte der makroskopischen Verspannung hervorgerufen werden, da die kompressiven Filme durch die Erhöhung der Stickstoffkonzentration eine weniger große integrale Verspannung aufweisen. Die Unstetigkeit des Auftretens motiviert den Begriff des morphologischen Phasenübergangs.

Ähnliche Beobachtungen der Morphologieänderung treten bei Wachstumsunterbrechungen auf dem quaternären Material auf. Erhöht man sukzessiv die Wachstumsunterbrechungszeit, beobachtet man zunächst eine stetige Aufrauhung der Grenzfläche. Ab einem gewissen Punkt erfährt die Schicht jedoch eine vollständige Umgestaltung, welches sich in der Ausbildung von Plateaus, getrennt von tiefen Grabenstrukturen, äußert. Auch in diesem Fall kann man vom

Auftreten eines morphologischen Phasenübergangs sprechen.

Neueste Untersuchungen zeigen für höhere Stickstoffkonzentrationen ähnliche Strukturänderungen im Materialsystem (GaIn)(NP). Die eingehende Analyse steht jedoch bisher noch aus und ist Gegenstand zukünftiger Arbeiten. Das Auftreten der Morphologieänderungen ist in beiden Fällen – kritischer Stickstoffgehalt, Wachstumsunterbrechungen – an das Zusammenwirken von Indium und Stickstoff gebunden.

Ein weiterer, diesmal elektronischer Effekt, der korreliert ist mit Strukturen, die Indium und Stickstoff enthalten, ist der Annealing Effekt, bzw. die Blauverschiebung der Emissionswellenlänge thermisch ausgeheilter (GaIn)(NAs) Schichten. Dieser völlig einzigartige und neuartige Effekt kann beschrieben werden durch die Konformation der Stickstoffatome. So zeigen theoretische Berechnungen, daß die Nächste-Nachbar-Umgebung der Stickstoffatome signifikanten Einfluß auf die Bandlücke quaternärer Systeme hat. So weist eine (GaIn)(NAs) Struktur bei gleicher Kristallzusammensetzung in einer indiumreichen Konformation der Stickstoffatome eine größere Bandlücke auf, als in einer indiumarmen. Dies zeigt sich in sehr eindrucksvoller Weise im Experiment. Durch geschickte Wahl der Ausheilbedingungen, lassen sich beliebige Konformationen einstellen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß während des Wachstumsprozesses die galliumreiche Umgebung der Stickstoffatome aufgrund der starken Ga–N Bindung favorisiert wird. Im Kristallverband hingegen bewirkt die geringere Kristalldeformation einer indiumreichen Konformation deren energetische Begünstigung. Durch thermische Behandlung der Strukturen werden nun Platzwechselvorgänge angestoßen, die von Arsenleerstellendiffusionen getrieben werden und Stickstoffatomen die Möglichkeit der Einnhame der energetisch günstigeren Position verschafft.

Diese neuartige Eigenschaft des Materialsystems (GaIn)(NAs) ermöglicht es nun, die Bandlücke eines Kristalls durch Wahl der Ausheiztemperatur gezielt einzustellen.

Neben dem Vergleich des Einbauverhaltens von Stickstoff wurden die Anstrengungen der Epitaxie GaP basierender Systeme vom Gedanken der Realisation eines direkten Halbleiters auf GaP getrieben. Als Motivation dient hier die Schaffung der Möglichkeit, tiefgreifenden Einfluß auf Leitungsbandzustände nehmen zu können. Durch geschickte Ausnutzung der Kompositions- und Druckabhängigkeit der kritischen Γ- und X-Punkte der Bandstruktur und nicht zuletzt durch die hohe Beeinflussung des Leitungsbandes durch den Einbau von Stickstoff, lassen sich entscheidende Modfikationen am Leitungsbandverlauf erzielen.

Die Abscheidung auf GaP Substraten gestaltet sich jedoch äußerst komplex. Dies liegt vor allem an der mangelnden Substratqualität und dem geringeren Wissen über die Epitaxie GaP basierender Systeme. So liegt zum einen in der Vorbehandlung der Substrate innerhalb und außerhalb des Reaktors ein Schlüssel

in der Abscheidung morphologisch glatter Schichten. Zum anderen sind Faktoren wie das V/III-Verhältnis bereits beim Wachstum des binären GaP entscheidend.

Den Wachtumsexperimenten einher gingen theoretische Überlegungen, inwieweit sich Leitungsbandzustände durch Komposition und Verspannug in geschickter Art und Weise modifizieren lassen. Zum einen besteht die Möglichkeit, hochstickstoffhaltige Systeme wie Ga(NAs) gitterangepaßt auf GaP abzuscheiden. Die optische Qualität der Filme ist jedoch äußerst gering, was auf die starke mikroskopische Deformation des Kristallgitters zurückgeführt werden kann.

Weitere Epitaxie-Experimente und optische Messungen sind daher notwendig, um weitere Informationen über diese Schichten zu erzielen, vermögen sie doch das bowing der Bandlückenenergie als Funktion der Stickstoffkonzentration über einen weiten Kompositionsbereich experimentell zu bestimmen. Zum anderen versprechen hochverspannte, pentanäre (GaIn)(NPAs) Systeme ein immenses Potential. Augrund eingehender Untersuchungen des Wachstums GaP basierender Systeme wie (GaIn)P, Ga(NP), (GaIn)(NP), und (GaIn)(PAs) ist es gelungen, (GaIn)(NPAs) Filme mit hoher kristalliner Perfektion abzuscheiden. Erste optische Messungen dokumentieren vielversprechende Eigenschaften dieser metastabilen Heterostrukturen. Absorptionsmessungen haben gezeigt, daß es gelungen ist, das Γ-Niveau von 2.9eV in GaP auf 1.95eV in einer (GaIn)(NPAs)/Ga(NP)-MQW Struktur zu senken. Die bemerkenswerte Absenkung um ca. 1eV wurde erzielt durch die geschickte Kombination von kompositions- und verspannungsinduzierten Effekten und unterstreicht das weite Potential dieser pentanären Strukturen.

Die vorgestellten Messungen haben ergeben, daß es möglich ist, weitreichende Einflüsse auf die Leitungsbandstruktur auszuüben, was zur Begriffsbildung des *conduction band engineering* führt, was als Analogon zum bandgap engineering das hohe Potential der Gestaltungsmöglichkeiten unterstreichen soll. Die hier durchgeführten Untersuchungen dienen nun als Grundlage weiterer Experimente, die zur Auffindung der optimalen Wachstumsparameter führen sollen, um auf experimentellem Wege die Komposition und Verspannung von Strukturen zu ermitteln, mit denen es möglich wäre, Bauelemente wie Laser auf GaP und damit auch auf Silizium zu realisieren.

Das Feld der metastabilen Materialsysteme birgt ein großes Potential für die Verbesserung bestehender Anwendungen und die Realisation neuartiger Bauelemente und beflügelt die zukünftige Forschung in der Ergründung bisher unbekannter Effekte.

Anhang A

Defekte – Abweichungen vom Idealkristall

Da gerade bei der Entwicklung neuer Materialsysteme und deren Heterostrukturen das Auftreten von Defekten, aufgrund nicht optimaler Wachstumsbedingungen, inhärent ist, sei an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung über die Vielzahl an Kristalldefekten gegeben.

Betrachtet man den Idealkristall, so ist dies ein unendlich ausgedehntes Gebilde mit strenger periodischer Anrodnung seiner Atome. Der Realkristall hingegen besitzt zumindest einen Defekt – seine Oberfläche. Es lassen sich folgende Defektformen unterscheiden:

- Punktdefekte (Fehlstellen, Zwischengitteratome, Verunreinigungen)
- Liniendefekte (Versetzungen)
- planare Defekte (Oberflächen, Stapelfehler, Korngrenzen, Grenzflächen)
- Volumendefekte (Löcher, Risse etc.)

Auch wenn man die Oberfläche eines Kristall vernachlässigt, führt die nicht verschwindende Entropie des Kristalls bei endlicher Temperatur zur Bildung von Fehlordnungen (Punktdefekte) im Kristall.

Die moderne Halbleitertechnologie erfordert sogar die gezielte Zugabe von Verunreinigungen (Dotierstoffe) und die Schaffung von künstlichen Grenzflächen (z. B. Quantenfilme) im Kristall. Im folgenden werden einige der oben genannten Defekte betrachtet und deren Eigenschaften diskutiert.

A.1 Punkt-Defekte

Fehlen in einer Kristallstruktur Atome oder sitzen sie auf Zwischengitterplätzen, so spricht man von Punktdefekten, welche schematisch in Abbildung A.1 dargestellt sind. Punktdefekte sind insbesondere verantwortlich für nichtstrahlende Rekombinationzentren in III/V-Halbleitern und wirken daher störend für optische Bauelemente. Diese nulldimensionalen Baufehler sind thermodynamisch

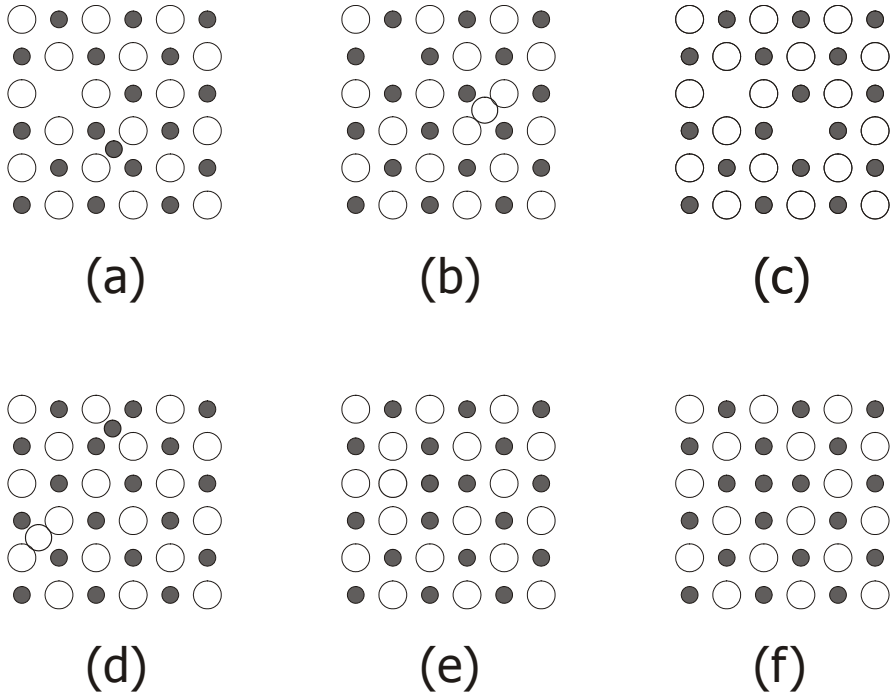

Abbildung A.1: Punktdefekte in binären Ionenkristallen: (a) *Frenkel-Defekt*: Leerstellen im Kationengitter und Kationen auf Zwischengitterplätzen; (b) *Anti-Frenkel-Defekt:* Leerstellen im Anionengitter und Anionen auf Zwischengitterplätzen; (c) *Schottky-Defekt:* Leerstellen im Kationen- und im Anionengitter; (d) *Anti-Schottky-Defekt:* Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen; (e) *Anti-Lagen-Defekt, Anti-Phasen-Defekt:* Platztausch zwischen Kationen und Anionen; (f) *Anti-Struktur-Defekt:* Stöchiometrieverändernder gegenseitiger Ersatz von Ionen.

stabil. Für jede Temperatur existiert eine endliche Anzahl an Punktedefekten. Dies ist nicht der Fall für Linien-, Planar- oder Volumen-Defekte – näheres im nächsten Abschnitt. Die Anzahl der Punktdefekte N_X (X bezeichnet die Art des Punktdefekts) zeigt eine charakteristische exponentielle Temperaturabhängigkeit:

$$N_X \sim e^{\frac{1}{T}} \ . \tag{A.1}$$

Darüber hinaus können sie z.B. durch Neutronen- und Ionenbeschuss oder mechanische Einwirkungen entstehen.

Häufig relaxiert das Gitter in der Umgebung eines Punktdefekts, wobei auch die lokale Punktsymmetrie gebrochen werden kann. Die Konzentration der Punktdefekte im thermodynamischen Gleichgewicht verhält sich exponentiell mit steigender Temperatur. Unterhalb einer bestimmten Temperatur bleibt jedoch die Zahl der Punktdefekte konstant, da die für die Gleichgewichtseinstellung nötigen Diffusions- und Platzwechselvorgänge nicht mehr ablaufen können. Die Ausheilung überschüssiger Punktdefekte kann durch *Annihilation*, also Rekombination von zueinanderpassenden Leerstellen und Zwischengitteratomen, erfolgen, aber auch durch Abwandern an Korngrenzen, Versetzungen und anderen Baufehlern. Daher wirken sich thermische Ausheilschritte meist positiv auf die Reduktion von Punktdefekten aus, was sich z.B. in der Erhöhung der Photolumineszenzintensität äußern kann. Bei Ionenkristallen muss bei der Erzeugung von Punktdefekten immer Elektroneutralität gewahrt bleiben. Dies kann durch entsprechend geladene Ionen (Dotierung von Halbleitern) oder auch durch einzelne Elektronen (Farbzentren) erfolgen

A.2 Versetzungen

Versetzungen sind eindimensionale Baufehler, die sich längs einer Versetzungslinie bemerkbar machen. Es ist nicht richtig eine Versetzung als Aneianderreihung von Punktdefekten zu verstehen, da Versetzung thermodynamisch nicht stabil sind. D.h. durch thermisches Ausheilen ist es möglich Versetzungen aus dem Kristall zu entfernen.

Formal kann eine *Schraubenversetzung* so konstruiert werden, daß man einen Kristallblock zur Hälfte "aufschneidet", eine Seite um einen Gittervektor b (*Burgers-Vektor*, gesprochen "Byrchers") parallel zur Versetzungslinie verschiebt und dann den Block wieder zusammensetzt (Volterra-Prozess). Führt man die Verschiebung senkrecht zur Versetzungslinie durch, erhält man eine *Stufenversetzung*. Im Real-Kristall besitzen Versetzungen jedoch Stufen- und Schraubenanteile. Versetzungslinien sind, bei konstantem Burgers-Vektor, im allgemeinen nicht geradlinig. Versetzungen können im Innern eines perfekten Kristalls weder beginnen noch enden; sie müssen in sich selbst zurückführen (Versetzungsring) oder die Oberfläche unter Bildung einer Versetzungsschleife durchstossen. Da Versetzungen in ihrer Umgebung eine Gitterverzerrung hervorrufen, tragen sie zur Erhöhung der Gitterenergie bei. Da die Energie einer Versetzung proportional zum Quadrat der Länge des Burgers-Vektors ist, sind Versetzungen mit großem Burgers-Vektor instabil. Die Energie der Versetzungen, selbst mit kleinstmöglichen Burgers-Vektoren, übertrifft die unterhalb des Schmelzpunkts möglichen thermischen Energien bei weitem, so daß Versetzungen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stehen.

Versetzungen können während des Kristallwachstums durch plastische Ver-

formung, d.h. durch Relaxation, oder durch Kondensation von Punktdefekten entstehen. Umgekehrt können Leerstellen durch *Annihilation* zweier Versetzungen entgegengesetzten Vorzeichens erzeugt werden. Versetzungen können z.B in der TEM sichtbar gemacht werden und deren Auftreten mit den Epitaxiebedingungen korreliert werden, um so im iterativen Prozeß die optimalen Wachstumsparameter für neuartige Materialsysteme zu finden.

Anhang B

Platzwechselvorgänge

Zur Beschreibung des "Annealing-Effektes" in Abschnitt 4.3.3 wurden Platzwechselvorgänge andiskutiert als Erklärung für die Blauverschiebung der Emissionswellenlänge nach thermischem Ausheilen. Als treibende Kraft für diesen Prozeß sind Arsen-Lehrstellen von großer Bedeutung, als Ausangspunkt für Platzwechselvorgänge. Das folgende Kapitel dient zur grundlegenden Beschreibung von Diffusions- und Platzwechselmechanismen.

B.1 Diffusion und Platzwechsel

Im allgemeinen werden durch Diffusionsprozesse im Realkristall Ausscheidungen und Umwandlungen, Sintervorgänge und Festkörperreaktionen (z.B. Korrosion, Zunderung) bestimmt. Diffusionsprozesse sind mit einer Erhöhung der Entropie verbunden und damit irreversibel. In Kristallen ist die Diffusion nur über Platzwechselvorgänge (Abb. B.1) möglich.Der direkte Austausch (Abb. B.1(a)) ist mit einer starken Gitterverzerrung verbunden. Die dazu nötige Aktivierungsenergie läßt sich unterhalb des Schmelzpunkts kaum thermisch aufbringen, dieser Mechanismus ist damit sehr unwahrscheinlich. Die Leerstellendiffusion (Abb. B.1 (b)) benötigt als Aktivierungsenergie lediglich die vergleichsweise geringe Ablösearbeit der Gitterbausteine, hängt jedoch von der vorhandenen Gleichgewichtskonzentration an Leerstellen ab. Die Ringdiffusion (Abb. B.1 (c)), ein korrelierter Platzwechsel, benötigt ebenfalls nur relativ geringe Aktivierungsenergien, da die resultierenden Gitterverzerrungen sehr gering ausfallen. Mit der Zwischengitterdiffusion (Abb. B.1 (d)) sind starke Gitterverzerrungen verbunden, die diesen Mechanismus unwahrscheinlich machen. In einem Einlagerungsmischkristall dagegen, benötigt ein derartiger Platzwechselvorgang zumeist nur eine geringe Aktivierungsenergie (Abb. B.1 (e)). Die Diffusion im Festkörper spielt in vielen technischen Anwendungen eine wichtige Rolle: Dotierung von Halbleitern, Oberflächenbeschichtung, Superionenleitung, Wasserstoffspeicherung, Korrosionsprozesse, etc.

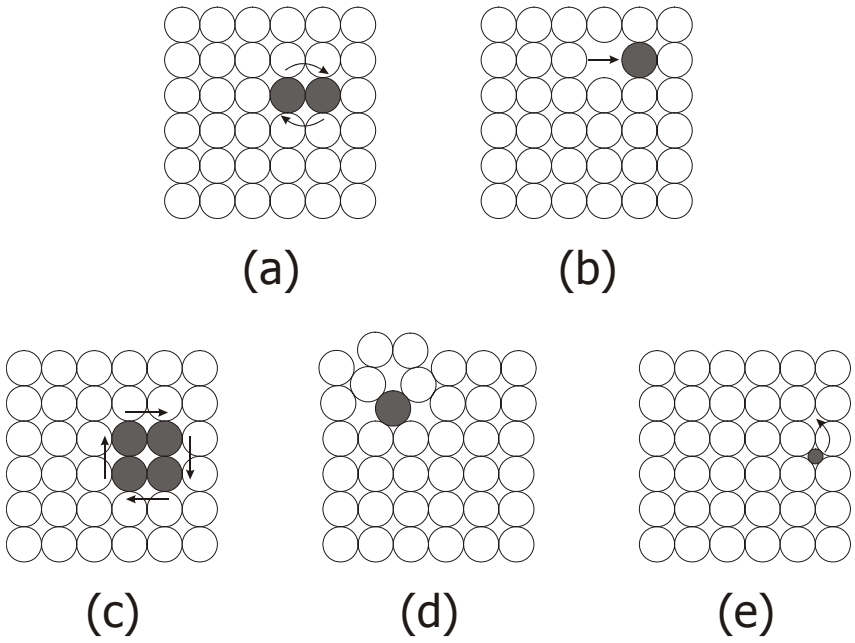

Abbildung B.1: Schematische Darstellung der wichtigsten Platzwechselmechanismen: (a) direkter Austausch, (b) Leerstellendiffusion, (c) Ringdiffusion, (d) Zwischengitterdiffusion, (e) Zwischengitterdiffusion im binären Einlagerungsmischkristall

Literaturverzeichnis

[1] I. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, (1993) 266

[2] Ashcroft, N., Mermin, N., *Solid State Physics.*
Saunders Company, Philadelphia, Pensylvania, USA, 1976

[3] Chelikowsky, J.R., Cohen, M.L.: *Phys. Rev. B* 14 (1976) 556

[4] Solal, F., Jezequel, G., Houzay, W., Barski, A., Pinchaux, R.,
Solid State Commun. 52 (1984) 37

[5] Yu, P.Y., Cardona, M., *Fundamentals of Semiconductors*
Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996

[6] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by O. Madelung and M. Schulz, Landolt-Börnstein, New Series, Group III. Vol. 22 Semiconductors Subvolume a,
Springer Verlag, Berlin, 1987

[7] Gavrilenko, V. I., Wu, R. Q., *Phys. Rev. B* 61 (2000) 2632

[8] Vogel, D., Krüger, P., Pollmann, J., *Phys. Rev. B* 55 (1997) 12 836

[9] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai,and A. Yamaguchi,
Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L899

[10] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *J. of Crystal Growth* 27 (1974) 118

[11] R. People, J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett*. 47 (1985) 322

[12] S. M. Hu, *J. Appl. Phys*. 69 (1991) 7901

[13] P. M. J. Marée, J. C. Barbour, J. F. van der Veen, K. L. Kavanagh, C. W. T. Bulle-Lieuwma, M. P. A. Viegers, *J. Appl. Phys*. 62 (1987) 4413

[14] L. Vegard, *Zeit. f. Physik* 5, (1921) 17-26

[15] F. Capasso, *Science*, New Series, Vol. 235 (1987) 172

[16] H. J. McSkimin and P. Andreatch, Jr., *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 2161

[17] H. J. McSkimin and P. Andreatch, Jr., *J. Appl. Phys.* 35 (1963) 651

[18] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 16310

[19] Yogurtcu, Y. K., K., Miller, A. J., Saunders, G.A.,
J. Phys. Chem. Solids 42 (1981) 49

[20] Blakemore, J. S., *J. Appl. Phys.* 53 (1982) R123

[21] Nichols, D. N., Rimai, D. S., Sladek, R. J.,
Solid State Commun. 36 (1980) 667

[22] Gerlich, D., *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2915

[23] E. Estop, A. Izrael, M. Sauvage, *Acta Cryst.* A32 (1976) 627

[24] K. Ishida, J. Matsui, T. Kamejima, I. Sakuma,
Phys. Status Solidi (a) 31 (1975) 255

[25] J. Hornstra, W. J. Bartels, *J. Cryst. Growth*, 44 (1978) 513

[26] Bardeen, J. and Shockley, W. ,*Phys. Rev.*, B80, (1950) 72

[27] H. Asai, and K. Oe, *J. Appl. Phys.* 54/4, (1983) 2052

[28] Nolte, D.D., Walukiewicz, W. and Haller, E.E.,
Phys. Rev. Lett., 59 (1987), 501

[29] Stringfellow, G. B. "Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice", Academic Press (1999)

[30] D. Schlenker, T. Miyamoto, Z. Pan, F. Koyama, K. Iga, *J. Cryst. Growth*, 196 (1999) 67

[31] A. Segmüller, I. C. Noyan, V. S. Speriosu,
Prog. Cryst. Growth and Char.,
Vol. 18 (Pergamon, Oxford, 1989) 21-66

[32] A. Segmüller, M. Murakami,
"X-ray Diffraction Analysis of Stresses and Strains in Thin Films",
in *Analytical Techniques for Thin Films, Treatise on Materials Science and Technology*,
K. N. Tu and R. Rosenberg, Eds., pp. 143-200,
Academic Press, New York (1988)

[33] Volmer, M., Weber, A., Z., "Keimbildung in übersättigten Gebilden",
Phys. Chem. 119 (1926) 277

[34] Stranski, J. N., Krastanov, L., *Ber. Akad. Wiss.*, 146 (1938) 797

[35] M. G. Astles, *Liquid-Phase Epitaxial Growth of III/V Compound Semiconductor Materials and their Device Applications*, Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New York

[36] R. F. C. Farrow, *Molecular Beam Epitaxy*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA

[37] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* 12, (1968) 156

[38] Frank, F. C., van der Merwe, J. H.,
Proc. Roy. Soc. (London), A198 (1949) 205

[39] T. Marschner, *Dissertation* Universität Marburg (1995)
ISBN 3-89588-164-3

[40] R. Zaus, *Dissertation*, München (1992)

[41] L. Tapfer, K. Ploog, *Phys. Rev. B* 40, (1989) 9802

[42] S. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan*, 26 (1969) 1239

[43] D. Taupin, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* 87 (1964) 469

[44] Bergmann, Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Bd. 6 Festkörper*, Berlin, New York : de Gruyter, (1992) ISBN 3-11-012605-2

[45] G. Zimmermann, Z. Spika, T. Marschner, W. Stolz, E. O. Göbel, P. Gimmnich, R. Becker, J. Lorberth, A. Greiling, A. Salzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, (1996) 2035

[46] G. Zimmermann, H. Protzmann, W. Stolz, E. O. Göbel, P. Gimmnich, A. Greiling, J. Lorberth, C. Thalmann, K. Rademann, *J. Cryst. Growth*, 124 (1992) 136

[47] R. A. Fischer, Chem. in unserer Zeit, Nr.3, (1995) 141

[48] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, *Proc. 1995 Solid State Device and Mater.*, Osaka, Japan, (1995) 1016

[49] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, (1996) 1273

[50] F. Höhnsdorf, *Doktorarbeit*, Philipps Universität Marburg, (2001)

[51] T. Torunski, *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, (2001)

[52] B. Kunert, *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, (2001)

[53] K. Volz, J. Koch, W.Stolz *to be published...*

[54] H. Riechert, A. Yu. Egorov, D. Livshits, B. Borchert, S. Illek, *Nanotechnology* 11 (2000) 201

[55] S.G. Spruyttea, M.C. Larson, W. Wampler, C.W. Coldren, H.E. Petersen, J.S. Harris, *J. Cryst. Growth* 227-228 (2001) 506

[56] K. Uesugi, I. Suemune, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, (1997) 1572

[57] Y. Qiu, C. Jin, S. Francoer, S. A. Nikishin, H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* 72(16) (1998) 1999

[58] A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, E. V. K. Rao, M. Juhel, L. Leprince, G. Patriarche, *Appl. Phys. Lett.* 70(21), (1997) 2861

[59] F. Höhnsdorf, J. Koch, C. Agert, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* 195, (1998) 391

[60] K. Volz, A. K. Schaper, A. Hasse, T. E. Weirich, F. Höhnsdorf, J. Koch, W. Stolz *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 619 (2000) 291

[61] G. Bernatz, *Doktorarbeit*, Philipps Universität Marburg, (2000)

[62] G. Bernatz et al., *J. Appl. Phys.* 86, (1999) 6752

[63] R. Rettig and W. Stolz, *Physica E* 2, (1998) 277

[64] S. Nau, Diplomarbeit, Philipps Universität Marburg, (1999)

[65] J. W. Orton, D. E. Lacklison, N. Baba-Ali, C. T. Foxon, T. S. Cheng, S. V. Novikov, D. F. C. Johnston, S. E. Hopper, L. C. Jenkins, L. J. Challis, Tansley, *J. Elec. Mater.* 24 (1994) 263

[66] M. Weyers, M. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 62, (1993) 1396

[67] M. Weyers, M. Sato, H. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, (1992) L853

[68] M. Sato, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 395, (1996) 285

[69] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, T. Mozume, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, (1994) L1056

[70] S. Sakai, Y. Ueta, Y. Terauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, (1993) 4413

[71] S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 664

[72] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 54, (1996) 17568

[73] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 70, (1997) 3558

[74] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 10233

[75] H. Grüning, L. Chen, T. Hartmann, P. J. Klar, W. Heimbrodt, F. Höhnsdorf, J. Koch, W. Stolz, *Phys. Stat. Sol. b* 215, (1999) 39

[76] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999), 3312

[77] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, *J. Appl. Phys.* 86, (1999) 2349

[78] E. D. Jones, N. A. Modine, A. A. Allerman, S. R. Kurtz, A. F. Wright, S. T. Torez, X. Wei, *Phys. Rev. B* 60, (1999) 4430

[79] H. P. Xin, K. L. Kavanagh, C. W. Tu, *J. Cryst. Growth* 208 (2000) 145

[80] W. Shan, W. Walukiewicz, and J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Physical Review Letters* , 82 (1999) 1221-1224

[81] A. Lindsay, E. P. O'Reilly, *Solid State Comm.* 112, (1999) 443

[82] Diplomarbeit, Philipps Universität Marburg, (2001)

[83] 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, *Phys. Rev. B* 64, 121203(R) (2001)

[84] J. Koch, S. Schäfer, B. Kunert, K. Volz, W. Stolz, *J. Cryst. Growth,* to be published

[85] K. Volz, J. Koch, W. Stolz, to be published..

[86] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, C. J. Frosch, *Phys. Rev. Lett.* 15, (1965) 857

[87] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* 150, (1966) 680

[88] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford, J. D. Dow, *Phys. Rev. Lett.* 44, (1980) 910

[89] R. A. Faulkner, P. J. Dean, *J. Lumin.* 12, (1970) 552

[90] E. Cohen et al., *Phys. Rev. Lett.* 35, (1975) 1591

[91] E. Cohen, M. D. Sturge, *Phys. Rev. B* 15, (1977) 1039

[92] D. J. Wolford, J. A. Bradley, K. Fry, J. Thompson, *Proceedings of the 17th International Conference of the Physics of Semiconductors*, Springer, New York, (1984) 627

[93] J. D. Perkins et al, *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999) 3312

[94] X. Liu et al, *Appl. Phys. Lett.* 56, (1990) 1451

[95] X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, *Phys. Rev. B* 42, (1990) 7504

[96] H. Yaguchi et al., *J. Cryst. Growth* 170, (1997) 353

[97] X. Liu, S. G. Bishop, J. N. Baillargeon, K. Y. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 63, (1993) 1993

[98] H. P. Xin, C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000) 1267

[99] M. Kondow, T. Kitatani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, (2001) 108

[100] T. Kitatani, M. Kondow, T. Tanaka, *J. Cryst. Growth* 221, (2000) 491

[101] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, N. Karam, *Appl. Phys. Lett.* 78, (2001) 748

[102] W. Li, J. Turpeinen, P. Melanen, P. Savolainen, P. Uusimaa, M. Pessa, *Appl. Phys. Lett.* 78, (2001) 91

[103] Z. Pan, L. H. Li, W. Zhang, Y. W. Lin, R. H. Wu, W. Ge, *Appl. Phys. Lett.* 77, (2000) 1280

[104] T. Kitatani, K. Nakahara, M. Kondow, K. Uomi, T. Tanaka, *J. Cryst. Growth* 209, (2000) 345

[105] T. Kageyama, T. Miyamoto, S. Makino, F. Koyama, K. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, (1999) L298

[106] A. Ougazzaden, E. Rao, B. Sermage, L. Leprince, M. Gauneau, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, (1999) 1019

[107] J.-S. Wang, H.-H. Lin, *J. Vac. Technol. B* 17(5) (1999) 1997

[108] Kondow et al., *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, (1997), 3

[109] Sato et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997)

[110] Sato et al, *J. Cryst. Growth* 192, (1998)

[111] Sato et al., *Electron. Lett.* 34, (1998)

[112] Sato et al., *IEEE 16th Int. Semi. Laser Conf.*

[113] Egorov et al., *J. Cryst. Growth* 227-228, (2001)

[114] Fischer et al., *Electron. Lett.* 36, (2000)

[115] N. Tansu, L. J. Mawst, *IEEE Photon. Tech. Lett.* 14 (2002) 444

[116] Steven. R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas, B. E. Hammons, *Appl. Phys. Lett.* 74, (1999) 729

[117] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, J. M. Olson, *2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (1998)

[118] D. J. Friedman, A. G. Norman, J. F. Geisz, Sarah. R. Kurtz, *J. Cryst. Growth* 208, (2000) 11

[119] A. Balcioglu, R. K. Ahrenkiel, D. J. Friedman, *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000) 2397

[120] P. C. Chang, A. G. Baca, N. Y. Li, X. M. Xie, H. Q. Hou, E. Armour, *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000) 2262

[121] F. Höhnsdorf, J. Koch, S. Leu, W. Stolz, B. Borchert, M. Druminski, *Electron. Lett.* 35 (7) (1999)

[122] C. Ellmers, F. Höhnsdorf, J. Koch, C. Agert, S. Leu, D. Karaiskaj, M. Hofmann, W. Stolz, W. W. Rühle, *Appl. Phys. Lett.* 74, (1999) 2271

[123] A. Wagner, C. Ellmers, F. Höhnsdorf, J. Koch, C. Agert, S. Leu, M. Hofmann, W. Stolz, W. W. Rühle, *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000) 271

[124] A. Ramakrishnan, G. Steinle, D. Supper, C. Degen, G. Ebbinghaus, *Elec. Lett.* 38 (2002) 322

[125] R. A. Logan, H. G. White, W. Wiegman, *Appl. Phys. Lett.* 13, (1968) 139

[126] W. O. Goves, A. H. Herzog, M. G. Craford, *Appl. Phys. Lett.* 19. (1971) 184

[127] R. Schwabe et al., *Solid State Commun.* 55, (1985) 167

[128] T. Makimoto, H. Saito, T. Nishida, N. Kobayashi,
Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2984

[129] T. Makimoto, H. Saito, N. Kobayashi,
Jpn. J. Appl. Phys. Part1 36, (1997) 1694

[130] H. Saito, T. Makimoto, N. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* 170, (1997) 372

[131] P. Klar, *Appl. Phys. Lett.* 76, (2000) 3439

[132] W. G. Bi, C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* 70(12), (1997), 1608

[133] J. Koch, *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, (1999)

[134] J. Toivonen, T. Hakkarainen, M. Sopanen, H. Lipsanen,
J. Cryst. Growth. 221, (2000) 456

[135] H. Grüning, *Diplomarbeit*, Philipps Universität Marburg, (2000)

[136] P. R. C. Kent, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 64, (2001) 115208

[137] N. Gonzales Szwacki, P. Boguslawski, *Phys. Rev. B* 64, (2001) 161201(R)

[138] H. M. Cheong, Y. Zhang, A. Mascarenhas, J. F. Geisz,
footnote{estimated}1, (2000) 13687

[139] J. A. Van Vechten, *Phys. Rev.* 182 (1969) 891

[140] J. N. Baillargeon, K. Y. Cheng, G. E. Hofler, P. J. Pearah, K. C. Hsieh,
Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2540

[141] J. N. Baillargeon, K. Y. Cheng, K. C. Hsieh, G. E. Stillman,
J. Appl. Phys. 68 (5), (1990) 2133

[142] D. R. Scifres, H. M. Macksey, N. Holonyak, Jr., R. D. Dupuis, G. W. Zack,
C. B. Duke, G. G. Kleiman, A. B. Kunz, *Phys. Rev B* 5, (1972) 2206

[143] W. G. Bi, C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* 69 (24), (1996) 3710

[144] S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito, Y. Shiraki,
Appl. Phys. Lett. 63 (25), (1993) 3506

[145] G. B. Stringfellow, *J. Electrochem. Soc.* 119, (1972) 1780

[146] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* 27, (1974) 21

[147] S. Miyoshi, H. Yaguchi, K.Onabe, R. Ito, A. Shiraki,
J. Cryst. Growth 145, (1994) 87

[148] P. J. Dean, C. J. Frosch, C. H. Henry, *J. Appl. Phys.* 39, (1968) 5631

[149] P. J. Dean, J. D. Cuthbert, R. T. Lynch, Phys. Rev. 179, (1969) 754

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere, daß ich meine Dissertation

Epitaxie metastabiler III-NAs/NP Mischkristallsysteme und Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften

selbstständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Lebenslauf

Geburtsdatum	05. November 1973
Geburtsort	Marburg
Sommer 80 – Sommer 84	Besuch der Grundschule "Mittelpunktschule Buchenau" in Dautphetal/Buchenau
Sommer 84 – Sommer 86	Besuch der Förderstufe "Mittelpunktschule Dautphetal" in Dautphetal/Friedensdorf
Sommer 86 – Sommer 93	Besuch des Gymnasiums "Lahntalschule Biedenkopf" in Biedenkopf
Juni 1993	Abitur
Sommer 93 – Frühling 99	Studium der Physik an der Philipps Universität Marburg
März 1999	Diplom, Titel der Arbeit :"Herstellung von (GaIn)(NAs) mit neuartigen Gruppe-V-Quellen und Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften"
April 99 – März 02	Stipendiat des Graduiertenkollegs "Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter" an der Philipps Universität Marburg
Januar 01 – März 02	Beratervertrag mit MOCHEM GmbH, Marburg
seit April 2002	Manager Compound Semiconductor Division; MOCHEM GmbH, Marburg

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen herzlich bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. habil. W. Stolz für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die unermüdliche Diskussionsbereitschaft auf dem Gebiet der metastabilen Materialsysteme.

Herrn Prof. Dr. W. Heimbrodt für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. P. Thomas unter anderem stellvertretend für das Graduiertenkolleg mesoskopischer Halbleiter, dem ich als Stipendiat angehörte und welchem ich nicht zuletzt wegen der finanziellen Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet bin. Die Diskussionen über physikalische und weniger physikalische Themen in Riezlern und Rackeve sind unvergessen.

Herrn Prof. Dr. J. Harris von der Universität Stanford für die nette Zeit an seinem Institut während der Zeit des Zusammenschreibens.

Herrn Thomas Ochs für die hervorragende technische Unterstützung und die Hilfe bei organisatorischen Dingen.

Herrn Stefan Reinhard für so manch gestartete Epitaxieschicht in den frühen Morgenstunden.

Herrn Markus Zschau für die technische Unterstützung.

Herrn Dr. Falko Höhnsdorf für die gute Zusammenarbeit, die leider viel zu kurz war.

Frau Bernardette Kunert - meiner Diplomandin - für die überdurchschnittliche Frage- und Arbeitsbereitschaft. Ohne Ihren Arbeitseinsatz wäre das letzte Kapitel dieser Arbeit wohl nicht so aussagekräftig geworden.

Herrn Stephan Schäfer für die vielen Annealing Experimente.

Herrn Torsten Torunski für die Einblicke in die mikroskopische Struktur der Proben, sowie für die Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop - und die vielen schönen Bilder.

Herrn Siegfried Nau für die vielen Diskussionen, wenn es um Grenzflächen und Laser geht und das er immer zur Stelle war, wenn wir dem Kühlschrank zu Leibe gerückt sind.

Herrn Michael Lampalzer für den nimmermüden Eifer bei Rechnerproblemen jeglicher Art und die gesamte Zeit des Physikstudiums, das wir gemeinsam bestritten haben.

Dem gesamten WZMW-Team (inklusive der Ehemaligen und Externen in alphabetischer Reihenfolge) für das tolle Arbeitsklima und so manchen Abend, der mit dem Kühlschrankspiel begann...: Dr. Carsten Agert, Dr. Georg Bernatz, Dr. Lars Gottwald, Andreas Hasse, Dr. Falko Höhnsdorf, Bernardette Kunert, Michael Lampalzer, Simone Leu, Siegfried Nau, Thomas Ochs, Arun Ramakrishnan, Stefan Reinhard, Stephan Schäfer, Dr. Wolfgang Stolz, Torsten Torunski, Dr. Kerstin Volz, Markus Zschau.

Herrn Dr. Peter Klar und Herrn Heiko Grüning für die gute Zusammenarbeit und die vielen aussagekräftigen optischen Messungen an allen stickstoffhaltigen Strukturen.

Der Arbeitsgruppe Halbleiter-Physik (theoretisch und experimentell) für die nette Atmosphäre und rege Hilfsbereitschaft und einige längere Abende in der Bar in Riezlern.

Herrn Dr. G. Ebbinghaus, Herrn Dr. M. Druminski, Herrn Dr. G. Steinle und Herrn A. Ramakrishnan von Infineon Technologies für die Zusammenarbeit und Kooperation auf dem Gebiet der (GaIn)(NAs)-VCSEL.

Der Firma Mochem GmbH für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

Meinen Eltern für die aufbauenden Worte und für die Möglichkeit des Studiums der Physik und der Promotion.

Meiner lieben Frau Kerstin für die vielen interessanten TEM-Bilder (Schichtdickenbestimmungen), XRD-Profile, Diskussionen, das anstrengende Korrekturlesen, aber viel wichtiger für die vielen, vielen Stunden, die das Leben außerhalb der Physik so lebenswert und schön machen.