

**Stickstoffinduzierte Bandbildung in den
metastabilen Halbleitersystemen
Ga(N,As) und (Ga,In)(N,As)**



DISSERTATION

zur

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

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Heiko Grüning
aus Rauschenberg

Marburg/Lahn 2004

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am:.....28.09.2004

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Heimbrod
Zweitgutachter: Dr. habil. W. Stolz

Tag der mündliche Prüfung: 13.10.2004

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Elektronische Struktur von III/V-Halbleitern	5
2.1. Kristallstruktur	5
2.2. Bandstruktur	7
2.3. Quantenschichtstrukturen	10
2.3.1. Quasibandstruktur	12
2.3.2. Verspannung und hydrostatischer Druck	16
3. Optische Charakterisierung von Halbleitern	21
3.1. Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungsspektroskopie	22
3.2. Photomodulierte Reflexion	25
3.2.1. Methode	27
3.2.2. Anpassung der Spektren	30
3.2.3. Experimenteller Aufbau	34
3.3. Piezospektroskopie	35
4. Herstellung des metastabilen Halbleitersystems (Ga,In)(N,As)	37
4.1. Metallorganische Gasphasenepitaxie	39
4.2. Tempern und Hydrogenierung	44
5. Bandbildung in einkristallinen Ga(N,As) Schichten	47
6. Lokale Stickstoffumgebung und Bandstruktur von (Ga,In)(N,As)	57
6.1. Veränderung der lokalen Umgebung des Stickstoffs durch Hydrogenierung	58
6.2. Veränderung der lokalen Umgebung des Stickstoffs durch Tempern	64
6.3. Stickstoffinduzierte Unordnung und Lokalisierungseffekte	73

7. Bandstruktur von Ga(N,As)/GaAs Quantenschichtstrukturen	79
7.1. Nicht-Parabolizität des Leitungsbandes	79
7.2. Theoretische Beschreibung der optischen Quantenschichtübergänge	85
7.2.1. Erweitertes 8-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell	85
7.2.2. Analytisches Modell	89
7.2.3. Effektive Masse der Elektronen	91
7.3. Vergleich zwischen Theorie und Experiment	94
8. Interbandübergänge in (Ga,In)(N,As)/Ga(N,As) Quantenschichtstrukturen	103
8.1. Leitungsbandstruktur und Banddiskontinuität	103
8.2. Übergang von Typ I zu Typ II Banddiskontinuität	105
9. Zusammenfassung und Ausblick	123
Literaturverzeichnis	129
A. Publikationsliste	143
B. Danksagung	147
C. Lebenslauf	149

Abbildungsverzeichnis

1.1. Dämpfungscharakteristik einer Glasfaser.	2
2.1. Zinkblende- und Wurtzitstruktur.	5
2.2. Brillouin-Zone und die Symmetriepunkte eines fcc-Gitters.	7
2.3. Darstellung der Bandstruktur von GaAs und GaN.	8
2.4. Darstellung der Bandstruktur am Γ -Punkt.	9
2.5. Schematische Darstellung der möglichen Banddiskontinuitäten.	12
2.6. Energieniveau und Wellenfunktion im Potentialtopf.	14
2.7. Bestimmung der Leitungsbandanordnung von (Al,Ga)As/GaAs.	15
2.8. Tensile- und kompressive Verspannung.	17
2.9. Veränderung der Bandlücke durch tensile Verspannung.	18
2.10. Verlauf der Bänder als Funktion des Atomabstands.	19
3.1. Mögliche lineare optische Prozesse an einem Halbleiter.	21
3.2. Darstellung der Photolumineszenz und der Zustandsdichte am Γ -Punkt.	23
3.3. Messplatzaufbau für Photolumineszenz und Photolumineszenz-anregung.	24
3.4. Vergleich zwischen normaler Reflexion und elektromodulierter Reflexion.	26
3.5. Darstellung des Effekts der photomodulierten Reflexion.	27
3.6. Verlauf des Imaginärteils der dielektrischen Funktion ε	29
3.7. Einfluss einer symmetrieerhaltenden Störung und eines elektrischen Feldes auf die Bandstruktur und ε_2	31
3.8. Realteil und Ableitungen der dielektrischen Funktion.	33
3.9. Messplatzaufbau für Reflexion und photomodulierte Reflexion.	34
3.10. Optische Flüssigkeits-Klemmdruckzelle LOC20.	36
4.1. Freie Energie und Phasendiagramm einer metastabilen Verbindung.	38

4.2.	Kristallwachstum in der MOVPE.	40
4.3.	Schematische Darstellung einer MOVPE Anlage.	41
4.4.	Röntgenbeugungssimulation und mögliche Strukturinformationen.	43
4.5.	Darstellung einer Ionenquelle nach Kaufman.	44
5.1.	Druckabhängige Untersuchung der Stickstoffstörstelle N_X in GaAs.	48
5.2.	PL-Spektren einkristalliner Ga(N,As) Schichten bei $T = 2$ K.	50
5.3.	PR-Spektren einkristalliner Ga(N,As) Schichten bei $T = 300$ K.	52
5.4.	Reflexionsspektren einkristalliner Ga(N,As) Schichten bei $T = 80$ K.	54
5.5.	Energiepositionen für E_- und E_+ in Abhängigkeit von x_N	55
6.1.	PL-Spektren einer Ga(N,As) Schicht vor und nach dem Hydrogenieren.	58
6.2.	Ramanspektren einer Ga(N,As) Schicht vor und nach dem Hydrogenieren.	60
6.3.	Verschiedene Atomgeometrien für mögliche NH-Komplexe in Ga(N,As)	61
6.4.	PR-Spektren einer Ga(N,As) Schicht vor und nach dem Hydrogenieren.	62
6.5.	XRD-Spektren dreier Ga(N,As) Schichten vor und nach dem Hydrogenieren.	63
6.6.	PR-Spektren von (Ga,In)(N,As)/GaAs QSS vor und nach dem unstabilisierten Ausheizen.	66
6.7.	PL-Spektren von (Ga,In)(N,As)/GaAs QSS für unterschiedliche Ausheiztemperaturen.	67
6.8.	Superezellen Rechnungen der Leitungsbanstruktur für verschiedene NN-Umgebungen in Abhängigkeit von y_{In}	69
6.9.	Superezellen Rechnungen der Leitungsbanstruktur für verschiedene NN-Umgebungen in Abhängigkeit von x_N	71
6.10.	PR-Spektren einer (Ga,In)(N,As)GaAs QSS vor und nach dem Ausheizen und vor und nach dem Hydrogenieren.	73
6.11.	Temperaturabhängige PL-Spektren einer (Ga,In)(N,As) QSS.	75
6.12.	PL- und PLE-Spektren einkristalliner Ga(N,As) Schichten.	76
7.1.	PR-Spektren von Ga(N,As)/GaAs QSS mit unterschiedlicher Schichtbreite.	81
7.2.	Druckabhängige PR-Spektren zweier Ga(N,As)/GaAs QSS.	82
7.3.	PR-Spektren einer Serie Ga(N,As)/GaAs QSS mit unterschiedlichen x_N	84

7.4.	Leitungsband- und Stickstoffbandcharakter der Wellenfunktion des ersten Elektronenüberganges.	91
7.5.	Anpassung der Übergangsenergien in Abhängigkeit von der Schichtbreite.	95
7.6.	Anpassung der Druckabhängigkeit der Übergangsenergien für unterschiedliche Schichtbreiten.	97
7.7.	Anpassung der Druckabhängigkeit der Übergangsenergien für unterschiedliche x_N	98
7.8.	Effektive Elektronenmasse $m_{\parallel}^*(k_{\parallel} = 0)$ in Abhängigkeit von der Energiedifferenz $E_{c,n}(k_{\parallel} = 0) - E_{-}$	99
7.9.	Berechnete effektive Elektronenmasse als Funktion der Schichtbreite.	101
8.1.	Darstellung einer Typ I und einer Typ II Bandstruktur mit den optischen Übergängen.	106
8.2.	PR-Spektren einer Serie (Ga,In)As/Ga(N,As) QSS bei $T = 300$ K und 80 K.	107
8.3.	Temperaturabhängige, PR-Spektren dreier (Ga,In)As/Ga(N,As) QSS.	110
8.4.	Temperaturabhängige, EA-Spektren einer $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstruktur mit $x_N = 0.72\%$	111
8.5.	PR-Spektren zweier (Ga,In)As/Ga(N,As) QSS vor und nach dem Hydrogenieren.	113
8.6.	Übergangsenergien der Serie (Ga,In)As/Ga(N,As) QSS in Abhängigkeit von x_N	114
8.7.	PR-Spektren zweier (Ga,In)(N,As)/Ga(N,As) QSS bei $T = 300$ K.	116
8.8.	Serie von EA-Spektren einer $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_{0.008}\text{As}_{0.992}$ QSS bei $T = 80$ K.	118
8.9.	Serie von EA-Spektren einer $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_{0.024}\text{As}_{0.976}$ QSS bei $T = 80$ K.	119
8.10.	Übergangsenergien der Serie (Ga,In)(N,As)/Ga(N,As) QSS in Abhängigkeit von x_N	120

Tabellenverzeichnis

2.1. Unabhängige Elastizitätsmodule für Zinkblende GaN und GaAs.	17
3.1. Die möglichen Arten der kritischen Punkte in einer kombinierten Zustandsdichte.	29
7.1. Wichtige Materialparameter für die binären Verbindungshalbleiter GaAs, InAs, GaN und InN.	100
7.2. Stickstoffartige Modellparameter für $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($T = 300 \text{ K}$). . .	100
8.1. Stickstoffartige Modellparameter für $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ ($T = 300 \text{ K}$). . .	104

1. Einleitung

In der Physik nimmt das Teilgebiet der Halbleiterphysik eine besondere Rolle ein. Kein anderer Bereich der Physik beeinflusst das Leben des Menschen so gravierend und entwickelt sich so rasant weiter wie die Halbleiterphysik. So kann in vielen Bereichen des Lebens ihre praktische Anwendung wiedergefunden werden. Sie bildet die Grundlage für die moderne Elektronik wie Mikroprozessoren, Speicherchips, Solarzellen etc. und gehört somit zum Lebensstandard eines jeden Menschen. Die modernen Verbindungshalbleiter aus Elementen der III. und V. Hauptgruppe (III/V Verbindungen) finden ihre Anwendung in der Optoelektronik. Die Vorteile dieser Verbindungen im Vergleich zu den herkömmlichen Gruppe IV-Halbleitern (z.B. Silizium) liegt in ihrer direkten Bandlücke. So wurden mit III/V Halbleitern in letzter Zeit sehr effiziente Laser entwickelt und hergestellt. Sie werden unter anderem in der Medizin eingesetzt und finden auch in der Wissenschaft, wo sie als „Werkzeug“ zur Untersuchung von neuen physikalischen Phänomenen dienen, ein breites Anwendungsfeld.

In letzter Zeit wurde die Bedeutung des Lasers aber auch im Bereich der Telekommunikation immer größer. Mit ihm lassen sich die immer größer werdenden Datenmengen über Glasfaserkabel um die ganze Welt senden. Um dies effizient durchführen zu können, muss der Laser eine Wellenlänge besitzen, welche minimal in dem Glasfaserkabel gedämpft wird. In Abbildung 1.1 ist die Dämpfungscharakteristik einer Glasfaser schematisch dargestellt. Die schraffierten Bereiche um die Minima bei $1.3\ \mu\text{m}$ und $1.55\ \mu\text{m}$ kennzeichnen die für die Telekommunikation relevanten Wellenlängenbereiche. Das erste Minimum befindet sich bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.3\ \mu\text{m}$ und stellt den Bereich der minimalen Dispersion da. Das zweite Minimum bei $\lambda = 1.55\ \mu\text{m}$ ist der Bereich der minimalen Dämpfung. Somit ist es wichtig, Laser für diese Wellenlängenbereiche zu entwickeln.

Um Laser für diesen Wellenlängenbereich zu realisieren, wurde bisher das quaternäre Materialsystem $(\text{Ga,In})(\text{P,As})$ als aktives Material benutzt. Solche Laser wurden auf InP Substratmaterial gewachsen. Laser basierend auf diesem Materialsystem haben jedoch einige Nachteile: (1) das InP Substrat ist teuer und von schlechterer Qualität als vergleichbare GaAs Substrate, (2)

1. Einleitung

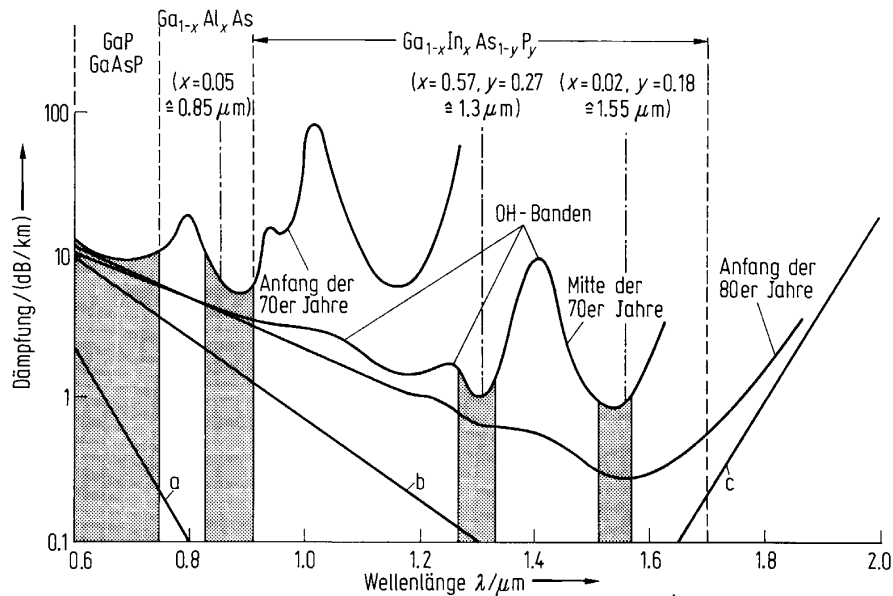


Abbildung 1.1.: Dämpfungscharakteristik einer Glasfaser; zeitliche Entwicklung; schraffiert bei $1.3 \mu\text{m}$ und $1.55 \mu\text{m}$ die „Telekommunikationsfenster“ - Bereiche minimaler Dispersion ($1.3 \mu\text{m}$) und minimaler Dämpfung ($1.55 \mu\text{m}$). (nach [1]).

(Ga,In)(As,P)/InP Quantenschichtstrukturen haben aufgrund ihrer Bandstruktur keine optimalen optoelektronischen Eigenschaften, was auf einen geringen Einfang (engl. confinement) der Ladungsträger in den Potentialtöpfen im Leitungsband zurückzuführen ist, (3) Strukturen für oberflächenemittierende Laser (engl. Vertical Cavity Surface Emitting Laser, VCSEL) aus diesem Materialsystem lassen sich aufgrund des zu geringen Brechungsindexkontrastes in den Braggspiegeln nur schwer herstellen oder müssen mittels Waferfusion mit GaAs/AlAs Braggspiegeln verbunden werden und (4) die elektrischen Eigenschaften dieses Materialsystems sind nicht optimal. Aus diesen Gründen wird versucht, das neue quaternäre Materialsystem (Ga,In)(N,As), auf dem Substratmaterial GaAs gewachsen, in der aktiven Region solcher Laser für $1.3 \mu\text{m}$ und $1.55 \mu\text{m}$ [2] einzusetzen. Dieses Materialsystem zeigt eine starke nichtlineare Verschiebung (engl. bowing) der Bandlücke mit steigender Stickstoffkonzentration, was hoffen lässt, dass durch Erhöhung des Stickstoffeinbaus der Wellenlängenbereich bis zu $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ erschlossen werden kann. Das starke Bowing der Energielücke des (Ga,In)(N,As) wurde in jüngster Zeit in meh-

renen Arbeiten untersucht [3–6]. Für viele Mischkristalle verschiebt sich die Energielücke mit Erhöhung der Fremdatomkonzentration fast linear zwischen der einen und der anderen Randkomponente. Wenn die zwei Randmaterialien sehr unterschiedliche Gitterkonstanten besitzen und Unordnungseffekte aufgrund der Mischkristallbildung eine große Rolle spielen, wird ein Bowing der Bandlücke erwartet. Dieses Bowing ist bei den meisten Mischkristallsystemen nur sehr schwach ausgeprägt. Bei den Materialsystemen Ga(N,As) und (Ga,In)(N,As) wurde jedoch ein riesiges Bowing gefunden, welches bis heute nicht vollständig verstanden ist. Ein Teil der Ursache ist jedoch auf den signifikanten Größen- und Elektronegativitätsunterschieden zwischen Stickstoff und Arsen zurückzuführen. Um Laserstrukturen basierend auf diesem Materialsystem optimieren zu können, ist eine gute Kenntnis der Bandstruktur notwendig. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Veränderung der Bandstruktur durch den Einbau von Stickstoff in die Materialsysteme Ga(N,As) und (Ga,In)(N,As) vom Störstellenbereich bis zu Stickstoffkonzentrationen von mehreren Prozent zu untersuchen und den Bandbildungsprozess zu verstehen.

Den Anfang der vorliegenden Arbeit bildet eine Einführung in die physikalischen Grundlagen der Halbleiterphysik, die zum Verständnis der Arbeit nötig sind. Danach werden die verwendeten optischen Untersuchungsmethoden beschrieben. Einen Hauptteil dieses Kapitels bildet die Beschreibung der Reflexion und der photomodulierten Reflexion, welche in dieser Arbeit eine der wesentlichen Untersuchungsmethoden darstellt. Es wird aber auch auf die Photolumineszenz- und die Photolumineszenzanregungsspektroskopie eingegangen. Die Herstellung des metastabilen Halbleitermaterials (Ga,In)(N,As) steht im Mittelpunkt des darauffolgenden Kapitels. Nachdem der Begriff der Metastabilität erläutert wurde, wird das Wachstumsverfahren der metallorganischen Gasphasenepitaxie vorgestellt. Die Ergebnisse der Arbeit gliedern sich in vier Teile und sind nach physikalischen Effekten gegliedert. Im ersten Ergebnisteil werden Untersuchungen zu der stickstoffinduzierten Bandbildung in einkristallinen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten vorgestellt. Den zweiten Teil bildet eine einzigartige intrinsische Eigenschaft des quaternären Halbleitersystems (Ga,In)(N,As), den starken Einfluss der Stickstoffumgebung auf die globale Bandstruktur. Diese lokale Umgebung des Stickstoffatoms kann durch die Implantation von Wasserstoff oder nachträgliches Ausheizen der Schichten gezielt manipuliert werden. Der dritte Ergebnisteil geht auf die stickstoffinduzierten Veränderungen der Bandstruktur in den ternären $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen ein und die damit verbundene Veränderung des Leitungsbandes. Dabei wird auf die Nichtparabolizität der Leitungsbandkante und die starke Zunahme der effektiven Elektronenmasse eingegangen. Es wer-

1. Einleitung

den theoretische Modelle, welche die gefundenen Veränderungen in diesen Quantenschichtstrukturen beschreiben, vorgestellt. In dem letzten Ergebnisteil wird die starke Rotverschiebung der Bandlücke durch den Stickstoffeinbau gezielt genutzt, um die Leitungsbandstruktur in $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen zu verändern und so eine Aussage über die Banddiskontinuitäten zwischen diesen zwei Materialien zu treffen. Den Abschluss bildet eine Zusammenfassung der Hauptaspekte der Arbeit, und es wird ein Ausblick auf zukünftige Untersuchungen gegeben.

2. Elektronische Struktur von III/V-Halbleitern

2.1. Kristallstruktur

Ein Kristall besteht aus einer periodischen Anordnung von identischen Baueinheiten. Diese sind räumlich fest angeordnet und bilden das Kristallgitter. Dieses Gitter besitzt eine hohe Symmetrie und lässt sich mathematisch mit Hilfe von primitiven Translationen beschreiben. Auch Dreh- und Spiegelsymmetrien sind möglich. Bei den klassischen, halbleitenden Kristallen, die aus Elementen der IV. Hauptgruppe gebildet werden, wie z.B. Ge oder Si, enthält eine solche Baueinheit (auch Basis) zwei gleiche Atome. Diese Atome sind in der Diamantstruktur angeordnet, die aus zwei fcc-Untergittern aufgebaut wird. Das fcc-Gitter hat eine kubische Einheitszelle und liegt vielen optisch und elektronisch wichtigen Halbleiterkristallen zugrunde. In der Diamantstruktur liegt jedes einzelne Atom der Basis auf einem eigenem fcc-Gitter, so dass die Struktur durch zwei fcc-Gitter gebildet wird, die um ein Viertel der Gitterkonstanten

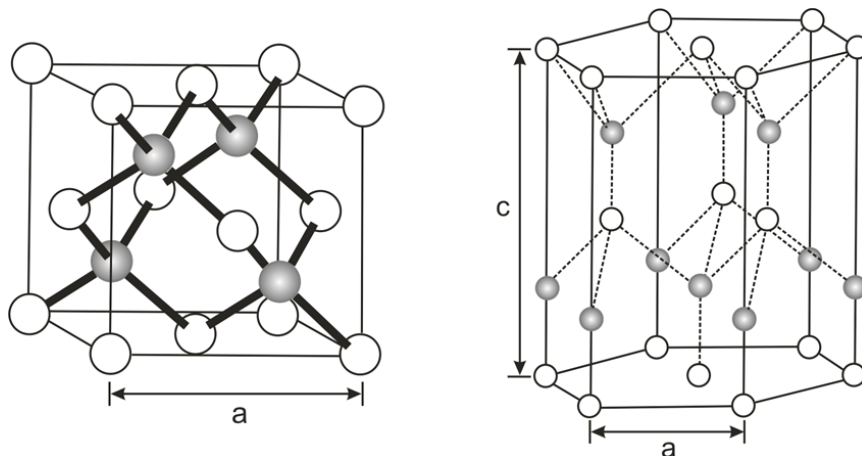


Abbildung 2.1.: Zinkblende- (links) und Wurzitstruktur (rechts).

entlang der Raumdiagonalen des Kubus durch die Struktur verschoben sind.

Zwei verschiedene Atome pro Basis besitzen die binären Materialsysteme Galliumarsenid (GaAs) und Galliumnitrid (GaN). Abbildung 2.1 linker Teil zeigt die Zinkblendestruktur, in der das GaAs kristallisiert. Diese Struktur entsteht aus der Diamantstruktur, wenn jedes fcc-Gitter nur von einer Sorte Atome besetzt wird. Somit liegt jedes Atom einer Sorte im Zentrum eines regelmäßigen Tetraeders, an dessen Ecken sich je ein Atom der anderen Sorte befindet.

Das GaN kann in zwei Arten von Kristallstrukturen kristallisieren, was von den Wachstumsbedingungen abhängt. Wenn GaN auf ein kubisches Substrat, wie Si oder GaAs, aufgebracht wird, kann es auch in der Zinkblendestruktur kristallisieren. Im Allgemeinen kristallisiert GaN jedoch in der hexagonalen Wurzitstruktur (Abbildung 2.1, rechter Teil). Diese Struktur hat eine hexagonale Einheitszelle und somit zwei Gitterkonstanten. Sie besteht aus zwei überlagerten hcp Gittern, welche je eine Sorte von Atomen enthält. Die beiden hcp Gitter sind entlang der Höhe der Struktur um $5/8$ der Gitterkonstanten c verschoben. Die Zinkblendestruktur und die Wurzitstruktur sind sehr ähnlich. In beiden Strukturen umgeben vier Galliumatome in tetraedrischer Anordnung ein Stickstoffatom und umgekehrt. Wenn diese Atome zu einem Kristall zusammengesetzt werden, überlappen die einzelnen atomaren Zustände und bilden eine sog. Bandstruktur.

Oft ist es günstig für die mathematische Beschreibung der Eigenschaften des Kristalls, von dem Ortsraum in den k -Raum zu wechseln. So ergibt sich aus dem realen das sogenannte reziproke Gitter. Die Vektoren des Gitters können durch eine einfache Translation in diesen Raum überführt werden:

$$\vec{b}_i = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.1)$$

wobei $(i, j, k) = (1, 2, 3)$ und zyklische Vertauschungen sind. Die Einheitszelle in diesem k -Raum ist die Brillouin Zone, die in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Sie gibt die hohe Symmetrie des Kristalls in diesem Raum wieder. In ihr sind Punkte hoher Symmetrie zu finden. So wird z.B. das Zentrum $(0, 0, 0)$ als Γ -Punkt bezeichnet, welcher in der Bandstruktur des Kristalls eine wichtige Rolle spielt.

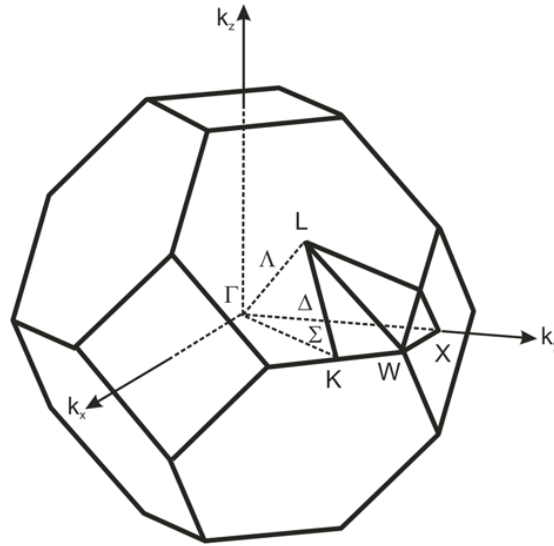


Abbildung 2.2.: Brillouin-Zone und die Symmetriepunkte eines fcc-Gitters.

2.2. Bandstruktur

Die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters liegen wegen der unterschiedlichen Energiezustände zwischen denen des Metalls und des Isolators. Durch die periodische Anordnung der Atome in dem Kristall bilden sich Energiebänder. Diese Energiebänder bilden die Bandstruktur und beschreiben die elektronischen Eigenschaften des Kristalls. Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung können diese bestimmt werden:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Hier ist $V(\vec{r})$ ein gitterperiodisches Potential. Die Elektronenzustände in diesen Bändern sind delokalisiert und besitzen die Translationsinvarianz des Kristalls. Aus dem Bloch-Theorem geht hervor, dass die Wellenfunktion des Elektrons durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (2.3)$$

Die Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ besitzt die Periodizität des Kristalls in dieser Gleichung. Die sog. Blochzustände, die mit der Gleichung 2.3 beschrieben werden, sind

2. Elektronische Struktur von III/V-Halbleitern

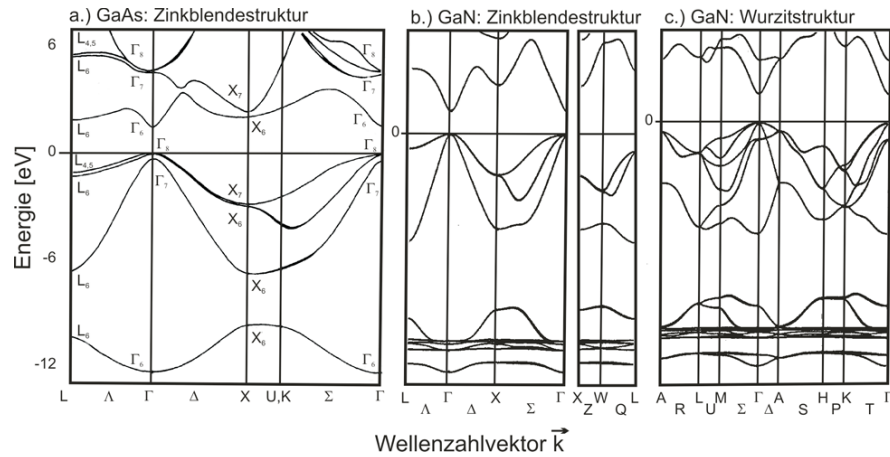


Abbildung 2.3.: Darstellung der Bandstruktur von (a) GaAs und GaN, welches in (b) Zinkblendestruktur oder in (c) Wurzitstruktur kristallisieren kann [7, 8].

modulierte Wellen in Schichtebene. Jedes Elektronenband besitzt eine unterschiedliche gitterperiodische Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, welche den Atomcharakter der Zustände beinhalten, aus denen das Band gebildet wird. Durch Lösen der Gleichung 2.2 mit Gleichung 2.3 können für jeden Wellenvektor \vec{k} die diskreten Energiewerte $E_n(\vec{k})$ bestimmt werden.

Durch die Periodizität des Kristalls kann die Betrachtung der Bandstruktur auf die erste Brillouin Zone beschränkt werden. Abbildung 2.3 zeigt die Bandstruktur von GaAs und die des GaN. Durch die zwei möglichen Kristallstrukturen des GaN bedingt (Zinkblende- oder Wurzitstruktur), gibt es auch zwei unterschiedliche Bandstrukturen dieses Kristalls. Durch die niedrigere Symmetrie des Gitters bedingt, ist die Bandstruktur GaN in Wurzitstruktur wesentlich komplexer. In der Bandstruktur eines Kristalls gibt es eine Region, wo kein Band verläuft und sich somit auch kein Elektron befinden kann. Dieser verbotene Bereich wird Energielücke genannt. Unterhalb dieser Energielücke befindet sich bei $T = 0 \text{ K}$ ein mit Elektronen voll besetztes Energieband, das Valenzband. Oberhalb dieses Valenzbandes liegt das Leitungsband, in dem bei $T = 0 \text{ K}$ alle Zustände unbesetzt sind.

Wenn der Spin des Elektrons bei der Berechnung der Energiebänder berücksichtigt wird, gilt nach dem Pauli-Prinzip, dass jeder Zustand mit zwei Elektronen unterschiedlicher Spinrichtung besetzt werden kann. Wird die Spin-Bahn Wechselwirkung berücksichtigt, so spaltet das Valenzband bei $k = 0$ auf, und

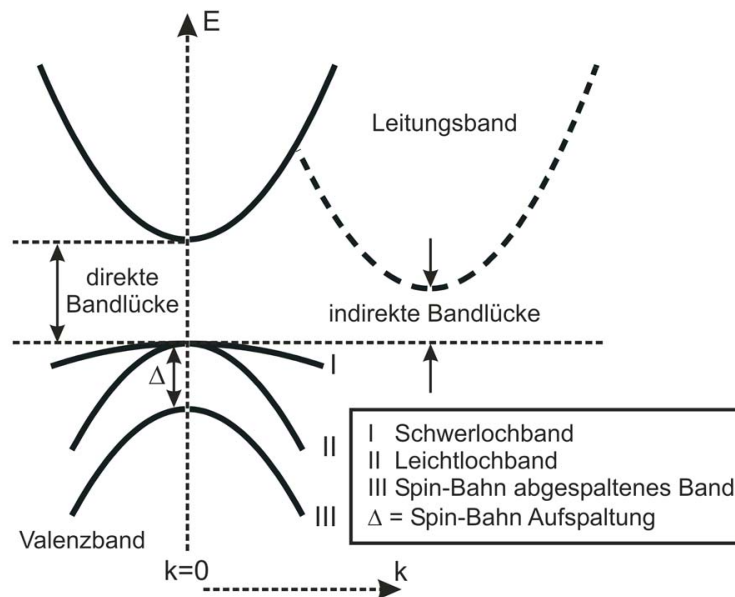


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Bandstruktur am Γ -Punkt eines Halbleiters mit Zinkblendestruktur.

es entsteht das durch Spin-Bahn Wechselwirkung abgespaltene Band bei der Energie $E_0 + \Delta_0$ (siehe Abbildung 2.4).

Die Symmetriepunkte der Brillouin Zone können in der Bandstruktur wiedergefunden werden. Diese kritischen Punkte sind in der optischen Spektroskopie wichtig, da an ihnen hohe Übergangswahrscheinlichkeiten auftreten, also die kombinierte Zustandsdichte Singularitäten aufweist. Am Γ -Punkt von GaAs liegt die direkte Bandlücke E_0 , die für alle hier diskutierten Halbleiter charakteristisch ist und die optoelektronischen Eigenschaften des Halbleiters bestimmen.

Bei einer direkten Bandlücke wie im GaAs, wo das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes an dem Γ -Punkt liegen, genügt die Absorption eines Photons, um ein Elektron in das höher gelegene Leitungsband anzuregen. Bei einer indirekten Bandlücke (z.B. Si) ist das Leitungsbandminimum vom Γ -Punkt weg verschoben bei $k \neq 0$. Hier kann nur ein Elektron vom Valenzbandmaximum in das Leitungsbandminimum angeregt werden, wenn sich gleichzeitig zur Photonabsorption der Elektronenimpuls $\hbar k$ ändert. Dies ist wegen der Impulserhaltung nur unter Mitwirkung von Gitterschwingungen, den Phononen, möglich. Dadurch haben Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke eine kleinere Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination als

die mit einer direkten Bandlücke.

Übergänge zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband können in einem Halbleiter durch Absorption eines Photons hervorgerufen werden. Durch diese Photonenanregung wird ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angehoben und hinterlässt im Valenzband ein sogenanntes Loch, welches die entgegengesetzte Ladung des Elektrons trägt. Dies geht nur, wenn ein Zustand im Leitungsband frei ist. Technologisch relevant sind vor allen Dingen die Interbandübergänge in der Nähe der fundamentalen Energielücke am Γ -Punkt eines direkten Halbleiters. Die entgegengesetzt geladenen Partikel (Elektron und Loch) werden an dem selben Punkt des k -Raumes gebildet und können durch die Coulombwechselwirkung sich gegenseitig anziehen. Die Coulombwechselwirkung zwischen dem Loch und dem Elektron vergrößert die Wahrscheinlichkeit ein Elektron-Lochpaar zu bilden und somit auch die optische Übergangswahrscheinlichkeit. Dieses sogenannte Exziton ist neutral geladen und kann theoretisch wie ein Wasserstoffatom beschrieben werden. In den meisten Halbleitern ist die Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch sehr schwach, so dass der räumliche Abstand zwischen Elektron und Loch im Exziton groß ist und sich über mehrere Einheitszellen erstrecken kann. Da diese sogenannten Wannier-Mott- oder freien Exzitonen eine sehr kleine Bindungsenergie besitzen, treten diese meistens nur bei sehr kleinen Temperaturen T auf, wo die Exzitonen-Bindungsenergie größer als die thermische Energie $k_B T$ ist.

Um viele Prozesse der Elektronen in den Bändern zu beschreiben, wird die effektive Masse benutzt. Sie ist umgekehrt proportional zur zweiten Ableitung der Energie (parabolische Näherung):

$$m_{\text{eff}} \propto \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (2.4)$$

Die unterschiedlichen Krümmungen am Γ -Punkt des entarteten Valenzbandes entsprechen somit verschiedenen effektiven Massen. Diese werden je nach Krümmung entweder Leichtlochband oder Schwerlochband genannt.

2.3. Quantenschichtstrukturen

Mit den modernen Wachstumsverfahren wie z.B. der Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy, MBE) und der metallorganischen Gasphase-epitaxie (engl. metal organic vapor phase epitaxy, MOVPE) kann von dem Wachstum eines Halbleiters abrupt auf einen anderen Halbleiter gewechselt

werden. So können fast beliebig viele Schichten beliebiger Dicke bis hinunter zu wenigen Monolagen auf ein Substratmaterial kristallin abgeschieden werden. In diesen Halbleiterstrukturen können Elektronen und Löcher in einer oder mehr Richtungen eingeschlossen (engl. confined) sein. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Quantenschichtstrukturen untersucht, in denen die Ladungsträger nur in einer Richtung eingeschlossen sind. Die Idee einer Quantenschicht wurde 1970 von Esaki *et al.* [9] vorgeschlagen und ist heute ein sehr wichtiger Bestandteil der Halbleiterphysik. Die durch die Dimensionsreduzierung veränderten elektronischen und optischen Eigenschaften werden in vielen Applikationen der Optoelektronik ausgenutzt.

Die optischen Eigenschaften eines Halbleiters hängen im Allgemeinen nicht von ihrer Größe ab. Diese Aussage ist nur richtig, wenn man von großen Dimensionen spricht. Wenn man zu sehr kleinen Strukturen übergeht, gilt dies jedoch nicht mehr. Die Größen-abhängigkeit in sehr kleinen Kristallen macht sich unter anderem in dem sogenannten Quantenconfinement Effekt bemerkbar. Die Unschärferelation von Heisenberg besagt, dass, wenn ein Teilchen auf der x -Achse der Länge Δx eingeschlossen ist, dann besitzt der Impuls des Teilchens eine gewisse Unschärfe, die gegeben ist durch:

$$\Delta p_x \sim \frac{\hbar}{\Delta x}. \quad (2.5)$$

Wenn das Teilchen in den anderen Richtungen frei beweglich ist und die Masse m besitzt, so führt der Einschluss in x -Richtung zu einer zusätzlichen kinetischen Energie von der Größe

$$E_{\text{confinement}} = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2}. \quad (2.6)$$

Diese als Confinementenergie bekannte Energie wird relevant, wenn sie vergleichbar oder größer ist als die des Teilchens, welche es durch die thermische Bewegung in x -Richtung erhält. Dieser Zusammenhang kann geschrieben werden als:

$$E_{\text{confinement}} \sim \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} > \frac{1}{2}k_B T. \quad (2.7)$$

Diese Beziehung zeigt, dass die Quantendimensionseffekte erst wichtig werden, wenn für den Einschluss des Teilchens gilt:

$$\Delta x \sim \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk_B T}} \quad (2.8)$$

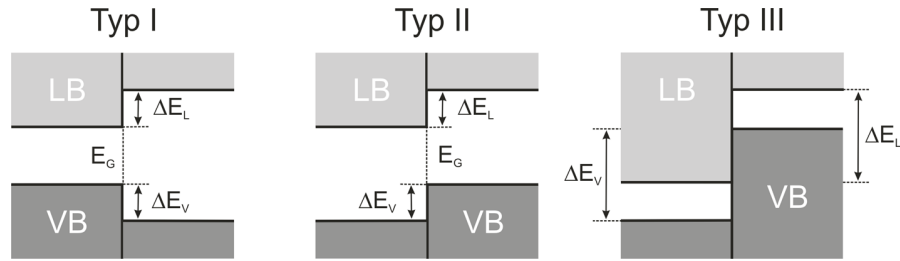


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der möglichen Banddiskontinuitäten.

Dies ist äquivalent zu der Aussage, dass Δx , also die Breite des das Teilchen einschliessenden Potentials, von der selben Größenordnung sein muss wie die de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_{\text{deB}} = p_x/h$ für die thermische Bewegung des Teilchens. Das Kriterium aus Gleichung 2.8 zeigt, dass Quantenconfinement Effekte für ein Elektron der effektiven Masse $m_e^* = 0.1m_0$ bei Raumtemperatur erst auftreten, wenn die Länge des Einschlusses $\Delta x \sim 5 \text{ nm}$ beträgt. Bei Quantenschichtstrukturen sind die Elektronen und Löcher in einer Richtung, der Wachstumsrichtung, eingeschlossen und frei in den zwei anderen Richtungen. Somit haben die Elektronen und Löcher zwei Freiheitsgrade in diesen Quantenschichtstrukturen und bewegen sich quasi zwei-dimensional. In Quantendrahtstrukturen erfolgt ein Einschluss in einer weiteren Richtung (Ladungsträger bewegen sich also quasi ein-dimensional) und in Quantenpunktstrukturen ist die Bewegung der Elektronen und Löcher in alle drei Richtungen (Dimensionen) quantisiert, so dass diese in den Quantenpunkten stark lokalisiert sind.

2.3.1. Quasibandstruktur

Durch das sukzessive Aufwachsen verschiedener Halbleiter ändert sich die resultierende Bandstruktur in der Wachstumsrichtung. Wenn zwei Halbleiter mit einer direkten Bandlücke zusammengebracht werden und die Bandstruktur am Γ -Punkt betrachtet wird, gibt es drei Möglichkeiten, wie die zwei Bandstrukturen sich auf einer absoluten Energieskala anordnen können (siehe Abbildung 2.5). Bei Typ I sind Elektronen und Löcher in der selben Quantenschicht eingeschlossen. Dies ist für optische Anwendungen vorteilhaft, da die Wahrscheinlichkeit zur strahlenden Rekombination der in der gleichen Schicht gebundenen Elektronen und Löcher groß ist.

Wenn die Elektronen in der einen Schicht und die Löcher in der anderen Schicht eingeschlossen sind, entsteht eine Bandanordnung des Typs II. Typ

III ist ein Spezialfall von Typ II. Er entsteht, wenn das Leitungsband des einen Halbleiters unter der Valenzbandkante des anderen liegt. Hier ist eine Energielücke zwischen den Elektronen in der einen Schicht und den Löchern in der anderen Schicht nicht vorhanden. Die Kenntnis über die Art und Größe der Banddiskontinuität ist für die Herstellung von optischen Bauelementen von großer Bedeutung, da z.B. bei großer Diskontinuität der Ladungsträgerfang größer ist.

Ein Potentialtopf in Wachstumsrichtung entsteht bei den Quantenschichtstrukturen, wenn ein Halbleiterkristall mit einer kleineren Bandlücke von einem mit einer größeren eingeschlossen wird. In der x - y Ebene der Schicht können sich die Elektronen weiterhin frei bewegen, so dass ein zwei-dimensionales Ladungsträgersystem entsteht. In dem so geschaffenen Potentialtopf spielt die Quantisierung des Energiespektrums eine wesentliche Rolle. Die Elektronen können nur diskrete Energiewerte annehmen, die aus der eindimensionalen Schrödingergleichung in Wachstumsrichtung gewonnen werden können:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(z) \right] \psi = E\psi. \quad (2.9)$$

Hier ist m^* die effektive Masse des Elektrons. Wird die Annahme gemacht, dass das Potential im Quantentopf Null und in der Barriere unendlich ist, folgt durch Lösen der Gleichung 2.9 für die Gesamtenergie des Elektrons:

$$E(n, k_x, k_y) = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m^* L_z^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*}. \quad (2.10)$$

Darin ist z die Wachstumsrichtung des Kristalls und L_z die Dicke des Potentialtopfs. Es entstehen eine Reihe von Subbändern für $n = 1, 2, 3, \dots$. In Abbildung 2.6(a) sind die ersten drei Energieniveaus mit den dazugehörigen Wellenfunktionen eines unendlich tiefen eindimensionalen Potentialtopfes dargestellt. Das Energieniveau, welches mit der Quantenzahl $n = 1$ bezeichnet wird, ist der Grundzustand. Alle anderen Energieniveaus mit höheren n werden die angeregten Zustände des Systems genannt. Wenn dieser Potentialtopf im Leitungsband angenommen wird, so betragen die Energien der ersten zwei Niveaus für ein Elektron mit der effektiven Masse $m_e^* = 0.1m_0$ in einer 10 nm breiten Quantenschicht 38 meV und 150 meV. Wenn diese Werte mit der thermischen Energie $k_B T$ bei Raumtemperatur (etwa 25 meV) verglichen wird, so ist zu sehen, dass die Quantisierungsenergie größer als die thermische Energie ist und somit eine quantenmechanische Beschreibung dieses Systems notwendig ist. Wird nun ein Potentialtopf mit einer endlichen Tiefe betrachtet (dargestellt

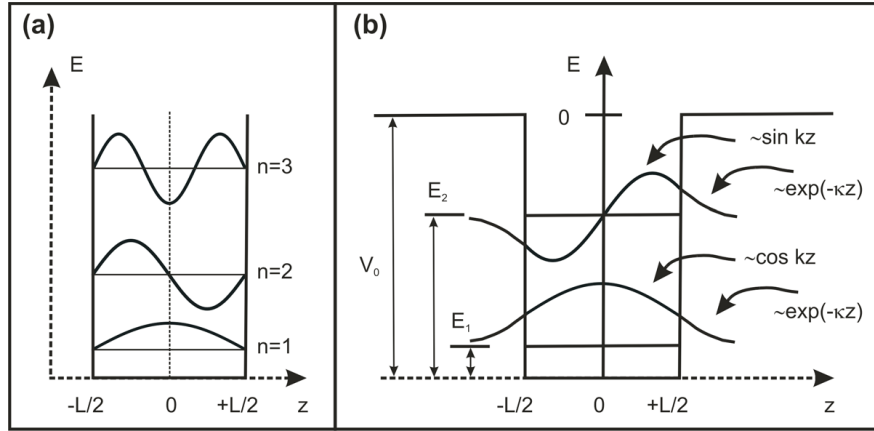


Abbildung 2.6.: (a) Der unendlich tiefe eindimensionale Potentialtopf. Es sind die ersten drei Energieniveaus und die dazugehörigen Wellenfunktionen gezeigt. (b) Die ersten zwei gebundenen Energieniveaus mit den entsprechenden Wellenfunktionen eines endlichen Potentialtopfs der Tiefe V_0 und der Breite L nach Weisbuch und Vinter [10].

in Abbildung 2.6(b)), so existiert nur eine endliche Anzahl von gebundenen Zuständen mit $E < V_0$ die in diesem Potentialtopf liegen. Die Zustände oberhalb ($E > V_0$) sind ungebundene Zustände. Wenn nun die diskreten Energiewerte mit der eindimensionalen Schrödingergleichung (Gleichung 2.9) für den endlich tiefen Potentialtopf mit der Breite L berechnet werden, so führt dies auf zwei Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \frac{k}{m_w^*} \tan(kL) &= \frac{\kappa}{m_b^*} && \text{für gerade Lösungen} \\ \frac{k}{m_w^*} \cot(kL) &= -\frac{\kappa}{m_b^*} && \text{für ungerade Lösungen.} \end{aligned} \quad (2.11)$$

mit

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_w^* E} \quad \text{in dem Potentialtopf}$$

und

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_b^* (V_0 - E)} \quad \text{in der Barriere.}$$

Hier ist m_w^* die effektive Masse in dem Potentialtopf und m_b^* in der Barriere. Diese zwei effektiven Massen sind meistens nicht gleich, da die zwei Halbleiterkristalle eine unterschiedliche Bandstruktur aufweisen. Aus diesen zwei

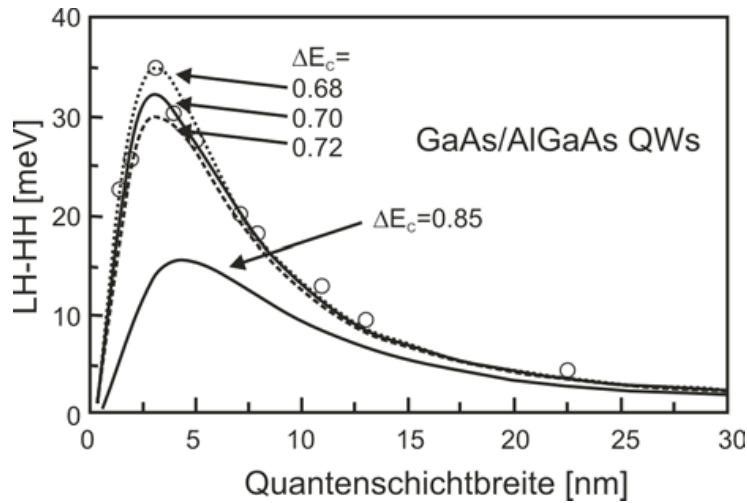


Abbildung 2.7.: Leichtloch- Schwerlochaufspaltung in Abhängigkeit von der Potentialtopfbreite. Bestimmung der Leitungsbanddiskontinuität ΔE_C am Beispiel von (Al,Ga)As/GaAs Quantenschichtstrukturen [11].

Gleichung lassen sich nun numerisch oder grafisch die Energien für die gebundenen Zustände bestimmen. Wenn die Lösungen für den unendlich tiefen mit dem endlich tiefen Potentialtopf verglichen werden, so ist zu sehen, dass die Wellenfunktion der Zustände des endlich tiefen Potentialtopfes in die Barriere hineinreichen, was die Quantenconfinementenergie im Vergleich zu dem unendlich tiefen Potentialtopf verringert. Wenn eine Typ I Bandanordnung der zwei Halbleiterkristalle vorliegt, kann ein Potentialtopf im Valenzband und in dem Leitungsband angenommen werden. Unter Berücksichtigung der Banddiskontinuität und der unterschiedlichen Massen für Löcher und Elektronen können nun die Übergangsenergien der einzelnen Quantenschichtübergänge berechnet werden.

In einer Quantenschichtstruktur ist die Tiefe des Potentialtopfes für die Elektronen gleich der Banddiskontinuität ΔE_C . Die Banddiskontinuität wird häufig als Prozentsatz angegeben, welcher angibt, wie viel Prozent des Unterschiedes der direkten Bandlücken im Leitungs- oder Valenzband liegen. Somit gilt für die Leitungsband- (ΔE_L) und Valenzbanddiskontinuität (ΔE_V):

$$\Delta E_L + \Delta E_V = 1 \quad (2.12)$$

Eine Möglichkeit, um die Diskontinuität der Bandstruktur zu bestimmen,

ist, die Aufspaltung zwischen Schwerloch- und Leichtlochenergiezustand in Abhängigkeit der Potentialtopfbreite zu betrachten. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Energie des Grundzustandes des leichten Lochs sich in Abhängigkeit von der Topfbreite wegen der kleineren Masse stärker ändert als die des schweren Lochs. Um dieses Verfahren zur Bestimmung der Diskontinuität benutzen zu können, muss die Breite des Potentialtopfes genau bekannt sein. Abbildung 2.7 zeigt am Beispiel von (Al,Ga)As/GaAs die Aufspaltung zwischen Leichtloch und Schwerloch für verschiedene Leitungsbanddiskontinuitäten. Diese Methode funktioniert aber nur für unverspannte Quantenschichtsysteme.

2.3.2. Verspannung und hydrostatischer Druck

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die optischen Eigenschaften einer Quantenschichtstruktur ist die Verspannung, die bei dem Zusammenbringen zweier Halbleiter mit verschiedenen Gitterkonstanten entsteht. Ist der Unterschied der Gitterkonstanten weniger als 10%, passt sich die Struktur des aufgewachsenen Halbleiters bis zu einer kritischen Dicke dem Substrat an. Wenn diese kritische Schichtdicke überschritten wird, so relaxiert die Verspannung und es entstehen Versetzungen. Die optischen Eigenschaften werden dadurch stark verändert. Dies kann auch gezielt eingesetzt werden, um nulldimensionale Strukturen herzustellen, das sogenannte Stranski-Krastanow Wachstum. Zug- oder tensile Verspannung der Schicht entsteht, wenn die Gitterkonstante des Substrates größer ist als die der Schicht. Druck- oder kompressive Verspannung der Schicht entsteht, wenn die Gitterkonstante des Substrates kleiner als die der Schicht ist. In Abbildung 2.8 sind diese beiden Arten schematisch dargestellt.

Die elastischen Eigenschaften eines Kristalls werden durch die elastischen Konstanten beschrieben, welche über das Hooksche Gesetz definiert sind. Demnach gilt für kleine Verzerrungen, dass die Verformung des Kristalls proportional zu der Verspannung ist. Durch die kubische Symmetrie des Kristalls reduzieren sich die 21 Elastizitätsmodule auf 3 unabhängige Elastizitätskonstanten C_{11} , C_{12} und C_{44} . So vereinfacht sich der Elastizitätstensor C zu:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

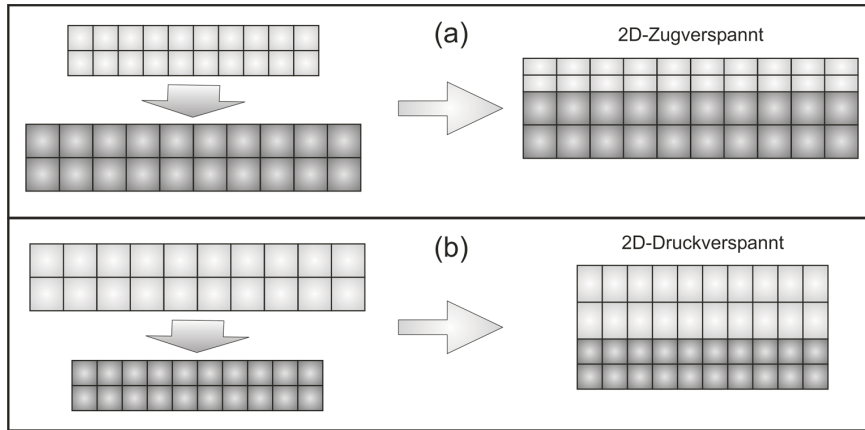


Abbildung 2.8.: Mögliche Verspannung an der Grenzfläche: **(a)** Zug- oder tensile Verspannung und **(b)** Druck- oder kompressive Verspannung.

mit σ für die Verspannungskraft und ε für die Verzerrung. In Tabelle 2.1 sind die Werte der drei unabhängigen Elastizitätskonstanten für GaAs und GaN (Zinkblendestruktur) angegeben.

Durch die Verzerrung der Einheitszelle auf Grund der Verspannung wird die Symmetrie des Kristalls verringert. Für die biaxiale Verspannung der Schichten gilt:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_S - a_L}{a_L} \quad (2.14)$$

dabei steht a_S für die Gleichgewichtsgitterkonstante des Substrates und a_L für die der aufgebrachtten Schicht. Die Deformation senkrecht zur Oberfläche ist proportional zu ε_{\parallel} , da die Schicht in senkrechter Richtung unverspannt ist, hat

Tabelle 2.1.: Unabhängige Elastizitätsmodule für Zinkblende GaN und GaAs.

	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{44} [GPa]
GaAs	119	53.8	59.5
GaN (ZB)	264	153	68

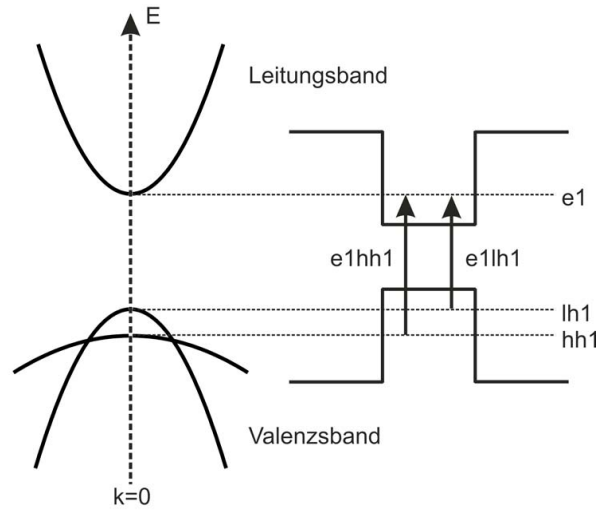


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der Aufhebung der Valenzbandentartung und Veränderung der Bandlücke bei tensiler Verspannung und die dazugehörigen optischen Übergänge des ersten Elektronenzustandes einer Quantenschichtstruktur.

aber ein umgekehrtes Vorzeichen:

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{C_{11}}{2 \cdot C_{12}} \cdot \varepsilon_{\parallel} \quad (2.15)$$

Die Bandlücke verschiebt sich mit der Verspannung des Kristalls. Abhängig von der Art der Verspannung, tensil (zugverspannt) oder kompressiv (druckverspannt), vergrößert oder verkleinert sich die Bandlücke. Auch wird die Entartung des Valenzbandes am Γ -Punkt aufgehoben. So liegt bei tensiler Verspannung das Leichtlochband energetisch über dem Schwerlochband, bei kompressiver Verspannung genau umgekehrt. In Abbildung 2.9 ist eine Bandstruktur bei tensiler Verspannung und die dazugehörigen optischen Übergänge dargestellt. Diese Bandverschiebungen lassen sich durch die elastischen Konstanten beschreiben

$$\Delta E_{el} = 2a_c \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{\parallel}. \quad (2.16)$$

$$\Delta E_{lh, hh} = \left(2a_v \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \mp b \frac{C_{11} - 2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{\parallel} \quad (2.17)$$

Hier ist ΔE_{el} die hydrostatische Verschiebung des Leitungsbandes und $\Delta E_{lh, hh}$ die Verschiebung des Leicht- und Schwerlochbandes. a_c und a_v sind die Deformationspotentiale für den hydrostatischen Anteil der biaxialen Verspannung

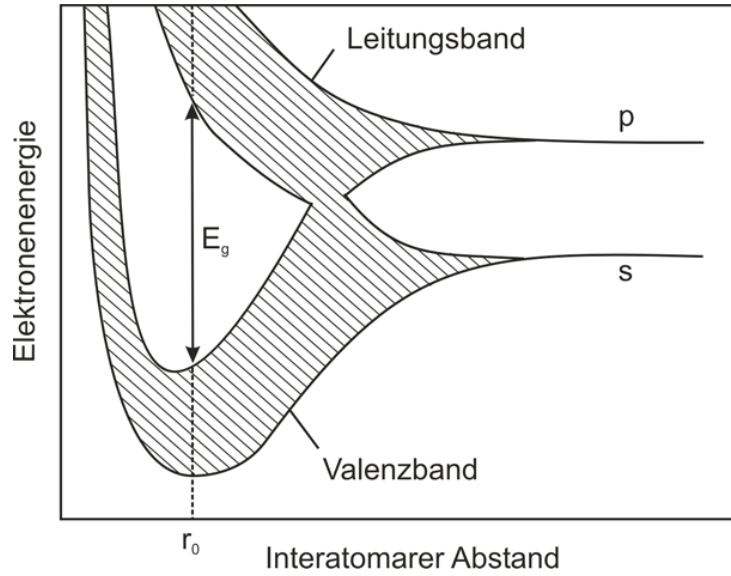


Abbildung 2.10.: Verlauf der Bänder als Funktion des Atomabstands. Bei einer Verkleinerung der Gitterkonstanten steigt die energetische Lage des Leitungsbandes schneller als die des Valenzbandes, was eine Vergrößerung der Bandlücke E_g bewirkt. (nach [12]).

für das Leitungs- und Valenzband. b beschreibt den nicht hydrostatischen Anteil des Deformationspotentials. Daraus ergibt sich für die komplette Verschiebung der Bänder in diesem Kristall:

$$E_g^S = E_g^U + \Delta E_{el} + \Delta E_{lh, hh}, \quad (2.18)$$

wobei E_g^S die Bandlücke des verspannten Kristalls ist und E_g^U die des unverspannten.

Wird der Kristall einem hydrostatischem Druck ausgesetzt, wie es im Rahmen der Arbeit gemacht wurde, sind die Kräfte in alle Kristallrichtungen gleich, d.h. $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{hyd}$. Durch Einsetzen dieser Bedingung in Gleichung 2.13 vereinfacht sich der Elastizitätstensor C weiter zu:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{hyd} \quad (2.19)$$

und

$$\sigma_{hyd} = (C_{11} + 2C_{12})\varepsilon_{hyd}. \quad (2.20)$$

Der wichtigste auftretende Effekt durch das Anlegen von hydrostatischen Druck an einen Halbleiter ist die Verringerung der Gitterkonstanten. Diese Verringerung der Gitterkonstante macht sich in einer Vergrößerung der energetischen Bandlücke E_g bemerkbar. Dies ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Hier ist der schematische Verlauf der Bandaufspaltung als Funktion des interatomaren Abstandes für tetraedrisch gebundene Halbleiter zu sehen. Beim Gleichgewichtsabstand r_0 ist der energetische Abstand zwischen dem mit Elektronen besetztem Valenzband und dem unbesetzten Leitungsband durch die Bandlückenenergie E_g gegeben. Wird jetzt die Gitterkonstante des kubischen Kristalls verkleinert, wie z.B. durch Anlegen von hydrostatischem Druck oder durch Erniedrigung der Temperatur, so vergrößert sich die Bandlückenenergie E_g . Diese Bandlückenverschiebung wird in eine Verschiebung der Leitungsbandkante und der Valenzbandkante aufgeteilt und ist gegeben durch:

$$E_c(P) = E_{c0} + a_c \cdot P \quad (2.21)$$

$$E_v(P) = E_{v0} + a_v \cdot P. \quad (2.22)$$

Hier stellen E_{c0} und E_{v0} die Energien des Leitungs- und Valenzbandes bei $P=0$ dar. a_c und a_v sind die Deformationspotentiale für den hydrostatischen Anteil der biaxialen Verspannung, welche schon in Gleichung 2.16 und 2.17 eingeführt wurden.

3. Optische Charakterisierung von Halbleitern

Die optischen Eigenschaften eines Halbleiters lassen sich mittels seiner Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen untersuchen. Dabei treten mehrere komplexe Prozesse auf, die in Abbildung 3.1 dargestellt sind. An der Oberfläche können Lichtwellen reflektiert werden, oder aber sie können in das Medium eindringen. Dort wird ein Teil absorbiert, ein anderer Teil kann transmittiert werden, also durch das Medium hindurch gehen. Dadurch gilt für die Intensität einer einfallenden Welle:

$$I_0(\omega) = I_R(\omega) + I_T(\omega) + I_A(\omega) \tag{3.1}$$

mit den Intensitäten der einfallenden Welle I_0 , der reflektierten Welle I_R , der transmittierten Welle I_T und der absorbierten Welle I_A . Daraus ergibt sich sofort:

$$1 = R(\omega) + T(\omega) + A(\omega) \tag{3.2}$$

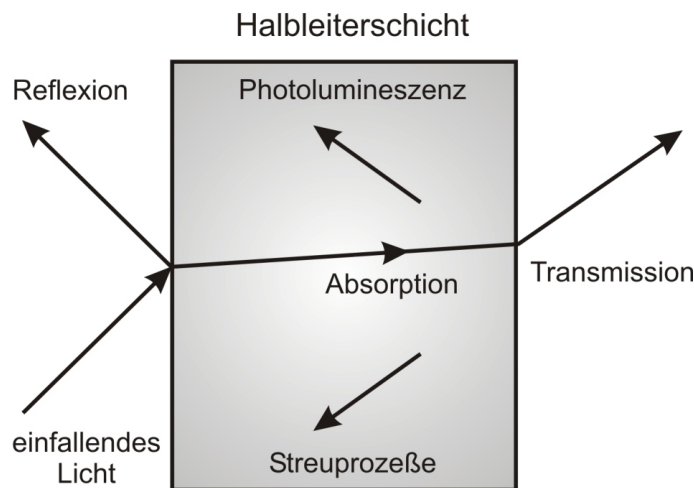


Abbildung 3.1.: Mögliche lineare optische Prozesse an einem Halbleiter.

hier ist $R(\omega)$ das Reflexionsvermögen, $T(\omega)$ das Transmissionsvermögen und $A(\omega)$ die Absorption bei der Frequenz ω . Innerhalb des Kristalls kann es auch zu Streuung kommen. Der absorbierte Teil des einfallenden Lichts kann wiederum nach Relaxationsprozessen in dem Kristall emittiert werden. Durch die Analyse dieser Prozesse können Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters gezogen werden.

Um physikalische Eigenschaften von Halbleitern zu untersuchen, gibt es unterschiedliche Charakterisierungsmethoden. Zu diesen gehört die Photolumineszenz- (PL) und die Photolumineszenzanregungsspektroskopie (PLE), welche die Emission einer elektromagnetischen Welle zur Grundlage haben. Diese Spektroskopiearten, die oft bei tiefen Temperaturen ($T < 100$ K) durchgeführt werden, werden im ersten Teil des Kapitels vorgestellt. Eine weitere weitverbreitete Methode zur Untersuchung von Quantenschichtstrukturen ist die photomodulierte Reflexion. Sie ist besonders geeignet, da keine besondere Probenpräparation nötig ist und sie schon wertvolle Informationen über das Halbleitersystem bei Raumtemperatur liefert. Auf die Vorstellung dieser Art der Modulationsspektroskopie wird im zweiten Teil des Kapitels eingegangen. Es wird die Methode ausführlich vorgestellt und auch auf die theoretische Anpassung der Spektren eingegangen. Diese experimentellen Messungen wurden temperatur- und druckabhängig durchgeführt, weshalb eine Beschreibung der hier benutzten Druckzelle den Abschluß des Kapitels bildet.

3.1. Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungsspektroskopie

Die Prozesse in der Bandstruktur, welche der Photolumineszenz zu Grunde liegen, sind in Abbildung 3.2 für einen Halbleiter mit direkter Bandlücke dargestellt. Eine Anregungsquelle wie z.B. ein Laser oder eine Lampe injiziert Photonen in den Halbleiter, wo diese absorbiert werden. Wenn die Frequenz der Anregung so gewählt wird, dass $h\nu$ größer ist als die Bandlücke E_g des Halbleiters, kann ein Absorptionsprozess stattfinden und ein Elektron vom Leitungsband ins Valenzband angeregt werden. Im Valenzband bleibt dann ein Loch zurück. Die Elektronen werden oberhalb der Bandlücke eingebracht, von wo sie durch Abgabe von Phononen ihre Energie sehr schnell verlieren und bis zur Bandlücke bei $k=0$ relaxieren. Dies ist in Abbildung 3.2(a) mit den Pfeilen im Leitungsband angedeutet. Jeder Pfeil repräsentiert die Emission eines Phonons mit der richtigen Energie und dem richtigen Impuls, um die

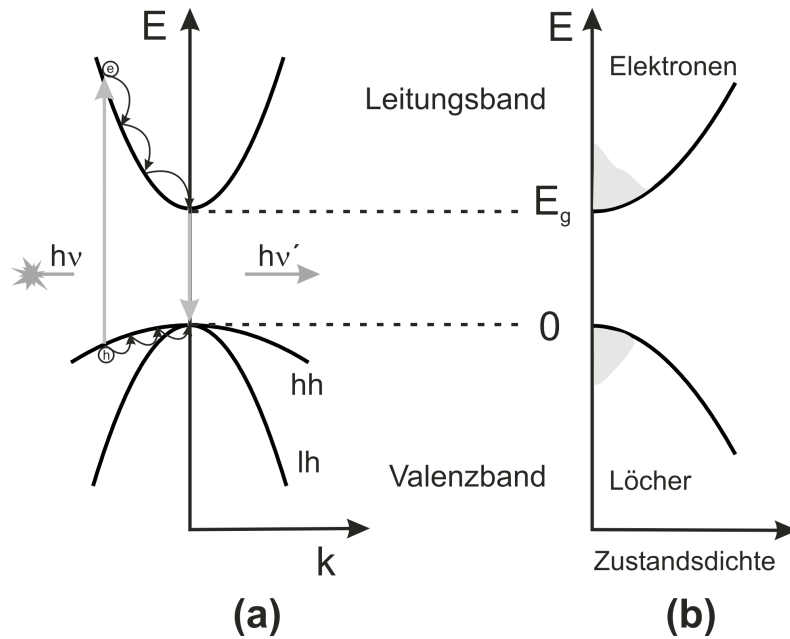


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Photolumineszenz (a) und der Zustandsdichte an den Bandstrukturextrema am Γ -Punkt (b).

Erhaltungssätze zu erfüllen. Die Elektron-Phonon Kopplung in den meisten Halbleitern ist sehr stark und ein solcher Relaxationsprozess läuft auf einer sehr kurzen Zeitskala von ~ 100 fs ab. Dies ist viel schneller als die strahlende Rekombination, welche im Piko- bis Nanosekundenbereich abläuft. Dadurch können die Elektronen bis zum Minimum der Leitungsbandkante relaxieren, bevor sie rekombinieren. Die selben Prozesse gelten auch für die Relaxation der Löcher in dem Valenzband. Nachdem die Elektronen und Löcher bis an die Extrema der Bandstruktur am Γ -Punkt unter Abgabe von Phononen relaxiert sind, werden Elektron und Loch dort rekombinieren, entweder strahlend unter Abgabe eines Photons oder nichtstrahlend. Die unterschiedlichen Zeitskalen für Relaxation und Rekombination führen zur Ausbildung einer thermischen Verteilung, die in Abbildung 3.2(b) als schraffierte Fläche dargestellt ist. Die Fläche gibt die Besetzung der Zustände an.

In Abbildung 3.3 ist der Aufbau des Photolumineszenz-Messplatzes skizziert. Es wurde mit Lock-In-Technik (Chopper und Lock-In-Verstärker) gemessen. Durch diese phasensensitive Art der Messung ist es möglich, das Signal-Rauschverhältnis um mehrere Größenordnungen zu verbessern. Trotz dieses

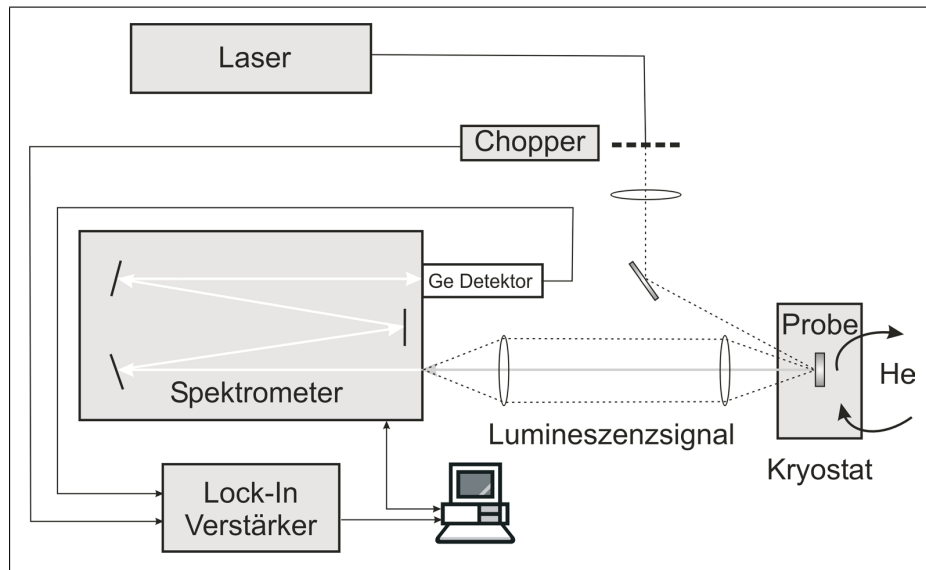


Abbildung 3.3.: Messplatzaufbau für Photolumineszenz und Photolumineszenzanregung.

Aufbau wurde in einer verdunkelten Umgebung gemessen, um das Rauschen des Untergrundsignals so klein wie möglich zu halten. Die Halbleiterstrukturen wurden mit der grünen Linie eines Ar^+ -Lasers ($\lambda_{\text{ex}} = 514.5 \text{ nm}$) angeregt. Die Anregungsenergie von $E_{\text{ex}} = 2.41 \text{ eV}$ war somit höher als die Bandlückenenergie von GaAs bei tiefen Temperaturen ($E_{\text{GaAs}} = 1.52 \text{ eV}$). Ein Kantenfilter wurde vor den Laser gestellt, um Plasmalinen zu unterdrücken. Die Halbleiterstrukturen befanden sich in einem Oxford Bad-Kryostaten, mit dem die Proben-temperatur zwischen $T = 5 \text{ K}$ und 300 K stufenlos geregelt werden konnte. Mit zwei Bikonvexlinsen wurde das Lumineszenzsignal, welches von der Schicht in alle Richtungen emittiert wird und unpolarisiert ist, aufgesammelt und auf den Spalt eines 0.5 m langen Spektrometers fokussiert. Am Ausgang des Spektrometers diente ein Ge-Detektor zur Detektion des Signals, welcher in dem Bereich von 800 nm bis 1600 nm sensitiv ist. Mit einem Computer wurde die Schrittmotorsteuerung des Spektrometers gesteuert und das Signal am Lock-In-Verstärker ausgelesen. Das so erhaltene optische Photolumineszenzspektrum lässt sich im allgemeinen nicht einfach interpretieren. So kann die optische Emission nicht nur von einem Übergang Leitungsband-Valenzband hervorgerufen werden, sondern auch von Störstellen, die durch gezielte Dotierung oder durch Verunreinigungen des Mischkristalls entstehen, d.h. das Maximum der Emission entspricht nicht dem Maximum der kombinierten Zu-

standsdichte, sondern ist gegenüber diesem zu niedrigeren Energien verschoben (Stokes Verschiebung). Weitere Aspekte die berücksichtigt werden müssen, sind Verspannung der Schichten, lokale Erwärmung durch starke Anregung und bei Quantenschichtstrukturen können mehrere mögliche Schichtübergänge zur Photolumineszenz beitragen.

Bei der Photolumineszenzanregungsspektroskopie (PLE) wird die Halbleiterstruktur mit einer durchstimmbaren Quelle angeregt, und die Intensität der Lumineszenz wird an der Position der Emissionsbande detektiert. Als Quelle kann ein durchstimmbarer Laser, wie ein Farbstoff- oder Titan-Saphir-Laser, oder eine durchstimmbare Lichtquelle aus Weißlichtlampe und Monochromator benutzt werden. Wenn die Form des Emissionsspektrums unabhängig von der Anregungsenergie der Ladungsträger ist, ist die Signalstärke im wesentlichen in erster Näherung proportional zu der kombinierten Zustandsdichte, welche den Absorptionskoeffizienten bestimmt. Dadurch ist das PLE-Signal bei Anregungswellenlänge λ auch proportional zum Absorptionskoeffizienten bei dieser Wellenlänge. Im Vergleich zur Absorptionsmessung ist die Photolumineszenzanregungsspektroskopie verhältnismäßig komplizierter. Der Vorteil ist jedoch, daß PLE auch bei dünnen Schichten auf dicken Substraten ein Resultat liefert, wo eine Transmissionsmessung nicht möglich ist.

3.2. Photomodulierte Reflexion

Modulationsspektroskopie wird seit Mitte des letzten Jahrhunderts eingesetzt und gilt seitdem als eine sehr nützliche Technik um Halbleitermaterialien zu charakterisieren. Eine Ableitung eines optischen Spektrums (wie hier eines Reflexionsspektrums) kann durch viele Arten von Modulationstechniken gemessen werden. So kann die Halbleiterstruktur mit den verschiedensten Größen moduliert werden. Dazu zählt unter anderem die Temperatur, Druck, ein angelegtes äußeres elektrisches Feld oder Laserlicht, das das eingebaute elektrische Feld moduliert. Alle Arten von Modulationsspektroskopie haben gemeinsam, dass die optischen Signale von der kombinierten Zustandsdichte abhängen und diese Methoden dadurch sehr sensibel für Übergänge an den kritischen Punkten der Brillouinzone des untersuchten Materials sind. Im Falle der photomodulierten Reflexion weist das daraus resultierende Spektrum auf einem konstanten PL-Untergrund scharfe Ableitungssignale auf. So können Übergänge, welche z.B. in der Reflexion nur sehr breit und schwach zu sehen sind, deutlich aufgelöst werden und eine genaue Energieposition für diese bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Hier ist ein Vergleich zwischen der einfachen Re-

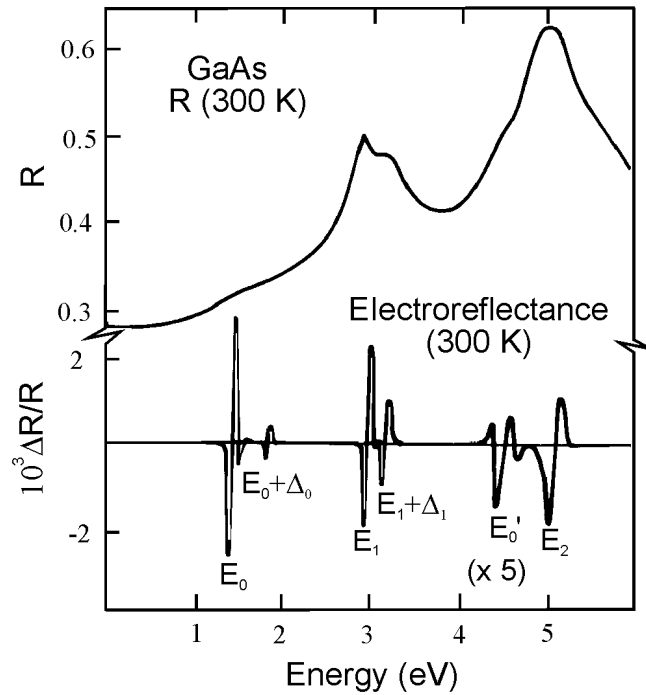


Abbildung 3.4.: Vergleich zwischen normaler Reflexion und elektromodulierter Reflexion an GaAs bei Raumtemperatur [13].

flexion und der elektromodulierten Reflexion an GaAs bei einer Temperatur von $T = 300$ K dargestellt. Wo z.B. bei der E_0 Bandlücke in der normalen Reflexion nur eine schwache Änderung des Spektrums zu sehen ist, kann man in der elektromodulierten Reflexion ein großes Ableitungssignal sehen.

Photomodulierte Reflexion wurde das erste Mal in der Literatur 1968 von Wang *et al.* [14] erwähnt. Es wurde angenommen, daß die Reflexion durch die Änderung des eingebauten Oberflächenfeldes moduliert wird, welches periodisch durch die Erzeugung von freien Ladungsträgern durch den intensiven Lichtstrahl neutralisiert wird. Eine andere Gruppe um Gay *et al.* [15] vermutet, daß der Effekt, welcher der photomodulierten Reflexion zugrunde liegt, auf der Veränderung der effektiven Zustandsdichte beruht, welche durch die angeregten Ladungsträger gemäß dem Pauli-Prinzip hervorgerufen wird, wie z.B. durch das Füllen von Bändern. Eine neuere Arbeit von Misiewicz *et al.* [16] erklärt den Effekt wie folgt: durch Licht angeregte Elektron-Loch Paare, werden durch eine Pumpquelle (meistens einen Laser) mit einer gegebenen Frequenz erzeugt. Die Photonenenergie der Modulationsquelle ist dabei normalerweise

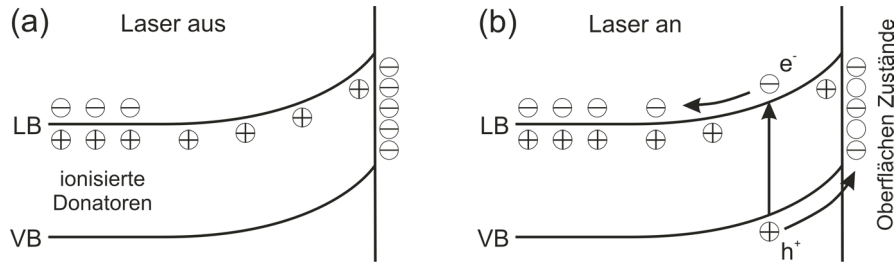


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung des Effekts der photomodulierten Reflexion an n-dotierten Halbleitern.

se oberhalb der Bandlücke des Materialsystems, welches untersucht wird. Es gibt auch Möglichkeiten eine Modulation unterhalb der Bandlücke zu benutzen, wobei dann Störstellen oder Oberflächenzustände angeregt werden. Eine schematische Darstellung der photoinduzierten Modulation des eingebauten elektrischen Feldes F_{DC} ist in Abbildung 3.5 für einen n-dotierten Halbleiter gezeigt. Wenn die Modulationsquelle (hier ein Laser) aus ist, besetzen Elektronen aus der epitaktischen, dicken Schicht die Oberflächenzustände (siehe Abbildung 3.5(a)). Wenn nun der Modulationslaser angeschaltet wird, werden die durch Licht angeregten Elektron-Loch Paare durch das eingebaute elektrische Feld getrennt und die Minoritätsladungsträger (in diesem Fall die Löcher) wandern zur Oberfläche. Auf der Oberfläche neutralisieren die Löcher die festgehaltenen Elektronen und reduzieren dadurch das eingebaute elektrische Feld von F_{DC} auf $F_{DC} - F_{AC}$, wobei F_{AC} die Veränderung des eingebauten elektrischen Feldes ist.

3.2.1. Methode

Die Antwort eines Kristalls auf ein elektromagnetisches Feld der Frequenz ω wird durch die dielektrische Funktion beschrieben. Diese hängt sehr von der jeweiligen Bandstruktur des Kristalls ab. Die dielektrische Funktion hat einen Real- und einen Imaginäranteil:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega) \quad (3.3)$$

Durch die Kramers-Kronig-Relationen sind der reale und der imaginäre Anteil der dielektrischen Funktion verknüpft.

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (3.5)$$

Durch diese zwei Relationen kann von dem einen Teil der dielektrischen Funktion auf den anderen geschlossen werden, wenn dieser in dem gesamten Frequenzbereich bekannt ist. Der Real- und der Imaginärteil der dielektrischen Funktion kann z.B. mit Hilfe von spektroskopischer Ellipsometrie experimentell ermittelt werden. Ansonsten ist neben einer Reflexionsmessung noch eine Transmissionsmessung nötig. Die dielektrische Funktion in Abhängigkeit der Energie zeigt Strukturen, welche einzelnen optischen Übergängen in der Bandstruktur des Halbleiters zugeordnet werden können. Diese Energien entsprechen Extrema einer kombinierten Zustandsdichte, die eine Verknüpfung zwischen der Zustandsdichte des Valenzbandes und der des Leitungsbandes darstellt. Solche markanten Punkte treten auf, wenn Bandkanten entlang Richtungen hoher Symmetrie parallel verlaufen oder wenn an der Stelle $k = k'$ für die Energie gilt:

$$E(k - k') = E(0) + \alpha_1 \cdot (k_x - k'_x)^2 + \alpha_2 \cdot (k_y - k'_y)^2 + \alpha_3 \cdot (k_z - k'_z)^2 \quad (3.6)$$

Diese Punkte sind als kritische Punkte der Bandstruktur bekannt. Von diesen als Van-Hove-Singularitäten bezeichneten Punkten gibt es im dreidimensionalen k -Raum vier Arten. Diese werden durch die Anzahl der negativen Koeffizienten α_i in Gleichung 3.6 klassifiziert und mit M_0 , M_1 , M_2 und M_3 bezeichnet. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Arten und deren zugehörige grafische Beschreibung. Jeder kritische Punkt hat eine andere Linienform, was in Abbildung 3.6 dargestellt ist. So beschreibt M_0 z.B. ein Minimum in der kombinierten Zustandsdichte, was z.B. dem direkten optischen Übergang am Γ -Punkt in einem direkten Halbleiter entspricht. Die nächste Singularität, der kritische Punkt M_1 , ist ein Sattelpunkt in der kombinierten Zustandsdichte, welches beispielsweise dem optischen E_1 -Übergang am L-Punkt zugeordnet werden kann. Die Zustandsdichte unterhalb von M_1 fällt zu kleineren Energien wurzelförmig ab und ist oberhalb konstant.

Das Reflexionsvermögen $R(\omega)$ kann durch die dielektrische Funktion beschrieben werden:

$$R(\omega, \Theta) = R(\varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2(\omega), \Theta) \quad (3.7)$$

mit Θ für den Einfallswinkel des Lichtes. Ein Reflexionsspektrum von einem Halbleiter zeigt in der Energieregion oberhalb der Bandlücke Signale, die den einzelnen kritischen Punkten zugeordnet werden können. Bei der photomodulierten Reflexion wird die durch Laserlicht verursachte Änderung der Reflexion

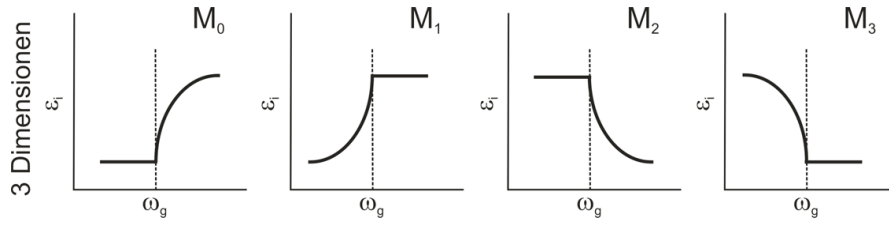


Abbildung 3.6.: Schematischer Verlauf des Imaginärteils der dielektrischen Funktion ε bzw. der Zustandsdichte von verschiedenen kritischen Punkten.

gemessen. Diese Veränderung der Reflektivität kann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{aus} - R_{an}}{R_{aus}}. \quad (3.8)$$

Hier sind die Ausdrücke R_{an} und R_{aus} die Reflexionskoeffizienten, wenn die Modulationsquelle (hier Laser) an oder aus ist. Diese normierte Veränderung der Reflexion kann durch die Störung der dielektrischen Funktion (Gleichung 3.3) ausgedrückt werden:

$$\frac{\Delta R(\omega, \Theta)}{\Delta E} = \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \frac{\Delta \varepsilon_1}{\Delta F} + \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \frac{\Delta \varepsilon_2}{\Delta F} + \frac{\partial R}{\partial \Theta} \frac{\Delta \Theta}{\Delta F}, \quad (3.9)$$

wobei ΔF die Modulation des elektrischen Feldes, ΔR die Änderung der Reflexion, $\Delta \varepsilon_1$ und $\Delta \varepsilon_2$ die Veränderung der dielektrischen Funktion ist. Da der Einfallswinkel Θ bei der Messung konstant gehalten wird, ist der dritte Ausdruck der Gleichung $\Delta \Theta / \Delta E$ Null. Dadurch ergibt sich aus Gleichung 3.9 nach Seraphin *et al.* [17]:

$$\frac{\Delta R(\omega)}{R} = \alpha(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_1(\omega) + \beta(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \Delta \varepsilon_2(\omega) \quad (3.10)$$

Tabelle 3.1.: Die möglichen Arten der kritischen Punkte in einer kombinierten Zustandsdichte.

	M_0	M_1	M_2	M_3
Art	Minimum	Sattelpunkt	Sattelpunkt	Maximum
Anzahl der negativen α	0	1	2	3

mit

$$\alpha(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \quad ; \quad \beta(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \quad (3.11)$$

α und β sind die sogenannten Seraphin-Koeffizienten. Die Gleichung 3.10 gibt die Veränderung der Reflexion an, welche durch die Änderung der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon$ verursacht wird. Sie ist die grundlegende Gleichung der Modulationsspektroskopie.

3.2.2. Anpassung der Spektren

Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes an einen Einkristall bricht die Symmetrie in Richtung des angelegten Feldes zusammen. Deshalb ändert sich der Wellenvektor des Blochzustandes k in $k + eFt/\hbar$, mit F für das elektrische Feld. Dies hat die Beschleunigung der Elektron-Loch Paare in der Schicht zur Folge. Bei Quantenschichtstrukturen sind die Elektron-Loch Paare in der Schicht eingeschlossen, und können faktisch nicht beschleunigt werden, was somit vernachlässigt werden kann. Auch können Interferenzen durch Reflexion an den einzelnen Schichten entstehen. Um ein Spektrum der photomodulierten Reflexion anzupassen, wird Gleichung 3.10 benutzt. Da die Signale der einzelnen optischen Übergänge getrennt sind, können diese nur mit jeweils einem Oszillator beschrieben werden.

Die Modulation des Kristallsystems kann in drei Kategorien eingeteilt werden, die von der relativen Stärke einer charakteristischen Energie abhängen. Diese charakteristische Energie ist die sog. elektrooptische Energie, welche gegeben ist durch:

$$\Theta = \left(\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{2\mu} \right)^{1/3} \sim F^{2/3} \quad (3.12)$$

mit F für das elektrische Feld und μ für die reduzierte Masse in der Richtung des Feldes. In dem Bereich für hohe Felder, in dem diese elektrooptische Energie wesentlich größer ist als die Verbreiterung Γ der optischen Übergänge, die durch die Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen oder Störstellen hervorgerufen wird, und $qFa_0 \approx E_g$ mit a_0 für die Gitterkonstante, treten Stark Verschiebungen auf. In einen Zwischenbereich für den $|\hbar\Omega| \geq \Gamma$ und $qFa_0 \ll E_g$ ist, treten Franz-Keldysch Oszillationen in den Spektren auf. In dem Bereich von niedrigen Feldern gilt $|\hbar\Omega| \leq \Gamma$, d.h. für sehr große Werte von Γ , verschwinden die Franz-Keldysch Oszillationen ganz. Dies ist erfüllt, wenn für die elektrooptische Energie gilt:

$$|\Theta| \leq \frac{\Gamma}{3} \quad (3.13)$$

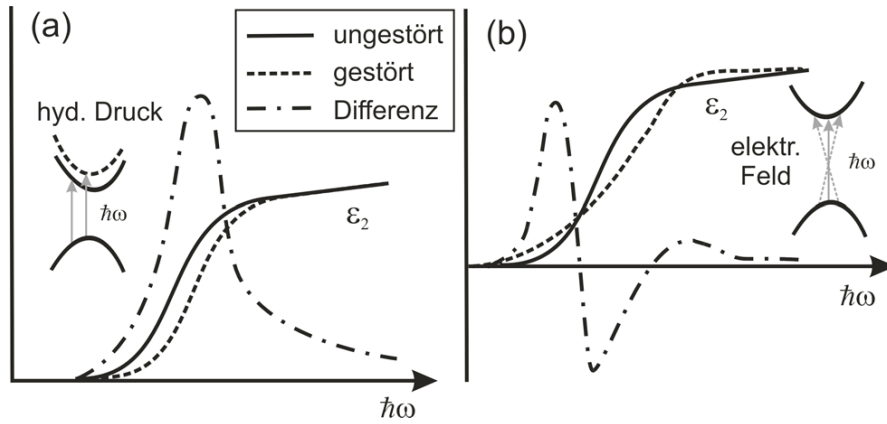


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung des Einflusses einer symmetrieeerhaltenden Störung (hier hydrostatischer Druck) **(a)** und eines elektrischen Feldes **(b)** auf die Bandstruktur (Einschub) und den imaginären Anteil der dielektrischen Funktion ε_2 aus [18].

In diesem Niedrigfeldfall läßt sich die Veränderung des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion ε auf folgende Form vereinfachen:

$$\Delta\varepsilon_1(\omega, \Gamma, F) \sim F^2 \left[\frac{\partial^3 \omega^2 \varepsilon_1(\omega, \Gamma, 0)}{\partial \omega^3} \right] \quad ; \quad \Delta\varepsilon_2(\omega, \Gamma, F) \sim F^2 \left[\frac{\partial^3 \omega^2 \varepsilon_2(\omega, \Gamma, 0)}{\partial \omega^3} \right] \quad (3.14)$$

Daraus ergibt sich eine Linienform, die der dritten Ableitung von ε_1 bzw. ε_2 nach der Energie $E = \hbar\omega$ entspricht. Auch ist zu sehen, dass in diesem Niedrigfeld-Fall ein quadratischer Zusammenhang zwischen der Energie E und der Änderung von ε_1 bzw. ε_2 besteht. Das Entstehen einer Linienform vom dritten Ableitungstyp ist in Abbildung 3.7(b) für den imaginären Anteil der dielektrischen Funktion ε_2 zur Veranschaulichung dargestellt. Es sind die Änderung von ε_2 , der Verlauf von dem gestörten ε_2 und dem ungestörten ε_2 abgebildet. Als Inset ist die Aufweichung der k -Erhaltung aufgrund der Aufhebung der Translationssymmetrie durch das angelegte elektrische Feld angedeutet. In Abbildung 3.7(a) ist der Einfluss einer symmetrieeerhaltenden Störung (hier hydrostatischer Druck) auf ε_2 gezeigt, was auf eine Linienform vom ersten Ableitungstyp der dielektrischen Funktion führt.

Modulationsspektren in diesem Niedrigfeldbereich zeigen typischer Weise ein positives und negatives Extremum für jeden kritischen Punkt. So wird zur Anpassung der Lorentz-förmigen dielektrischen Funktion in diesem Bereich

3. Optische Charakterisierung von Halbleitern

unter der Annahme von parabolischen Bändern folgende Gleichung benutzt:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[A e^{i\phi} (E - E_g + i\Gamma)^{-n} \right] \quad (3.15)$$

mit E_g für die Energie der Bandlücke des untersuchten Halbleiters und Γ ist der Parameter für die Verbreiterung ($\Gamma \sim \hbar/\tau$). Der Ausdruck $A e^{i\phi}$ gibt die Stärke der Oszillation an mit A für die Amplitude und ϕ für den Phasenfaktor. Der Parameter n in dem Linienformfaktor hängt von dem Typ des kritischen Punktes ab. In einem drei-dimensionalen System ist $n = 5/2$ (entspricht einem kritischen Punkt vom Typ M_0) und für ein zwei-dimensionalen kritischen Punkt gilt $n = 3$. Wenn diese Gleichung in den realen und den imaginären Anteil der dielektrischen Funktion unterteilt wird und die Seraphin Koeffizienten in der Nähe eines kritischen Punktes als konstant angenommen werden, ergeben sich drei Variablen, mit denen man das Spektrum anpassen kann. Diese sind die Übergangsenergie, die Linienbreite und die Intensität. Letzter ist in beiden Seraphin Koeffizienten enthalten (Gleichung 3.14).

Für optische Übergänge in Quantenschichtstrukturen wird angenommen, dass die erhaltenen Signale in den photomodulierten Reflexionsspektren der ersten Ableitung der dielektrischen Funktion zugeordnet werden können. Demnach gilt für die Veränderung der dielektrischen Funktion [19]:

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial F} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma} \frac{\partial\Gamma}{\partial F} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial F} \right) \Delta F \quad (3.16)$$

mit F für das elektrische Feld. Wird der Real- und der Imaginärteil der dielektrischen Funktion mit berücksichtigt, wird die von der Modulation bewirkte Veränderung der Funktion durch sechs Ableitungen beschrieben. Hier sind die drei Parameter die Intensität I , die Übergangsenergie E_g und die Linienbreite Γ . Das Aussehen des Signals der dielektrischen Funktion in den Spektren ist nach Gleichung 3.16 durch die Summe einzelner Formen gegeben. Oft nimmt man einen komplexen Lorentz-Oszillator für ε an. Abhängig von der Art der Linienverbreiterung (z.B. Temperatur) kann die ungestörte dielektrische Funktion entweder eine Lorentz- oder eine Gauss-Form besitzen. Abbildung 3.8 zeigt mögliche Beiträge der einzelnen Komponenten. (a) zeigt den Realteil der dielektrischen Funktion, (b)-(d) veranschaulicht den jeweiligen Anteil der einzelnen Variablen an dem Spektrum von $\Delta\varepsilon_1$, die durch die Ableitung des Realteils der dielektrischen Funktion nach den jeweiligen Variablen gegeben ist. Für erlaubte Übergänge in den Quantenschichtstrukturen wird angenommen, dass die dielektrische Funktion einen exzitonischen Charakter hat

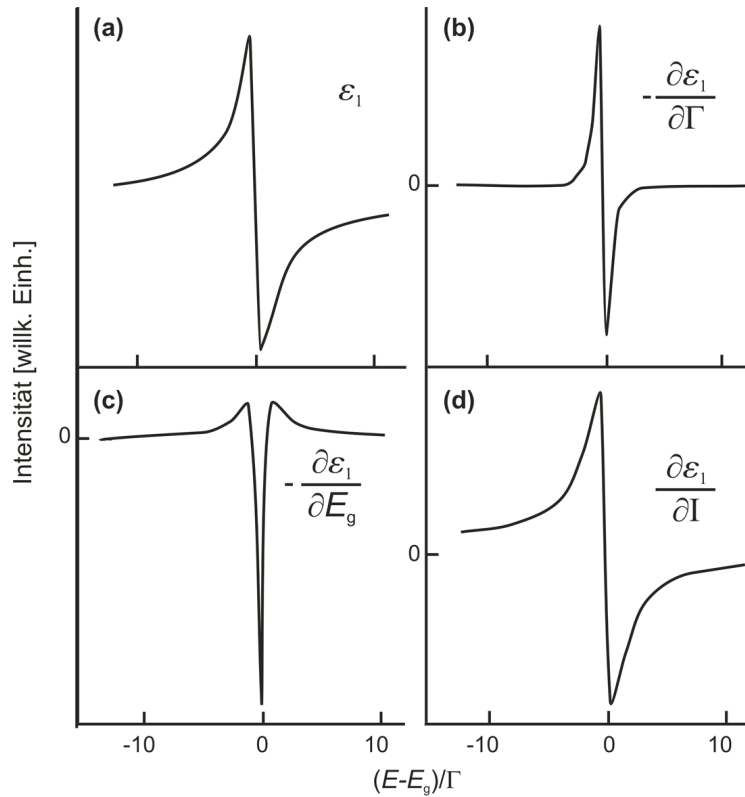


Abbildung 3.8.: (a) Spektrum des realen Teils der dielektrischen Funktion dargestellt durch einen Lorentz-Oszillator; (b)-(d) Ableitung der selben unter Berücksichtigung der einzelnen Variablen [19].

und die gesamte Änderung der dielektrischen Funktion durch die Änderung der Übergangsenergie E_g bestimmt wird. Somit kann für die erste Ableitung der dielektrischen Funktion unter Berücksichtigung, dass die beiden Seraphin Koeffizienten nicht verschwinden, eine komplexe Lorentz-Form angenommen werden [19]:

$$\varepsilon(E) \propto \frac{I}{E - E_g + i\Gamma} \quad (3.17)$$

Interferenzen durch Reflexion an einzelnen Schichten der Quantenschichtstrukturen wurden im Rahmen der Arbeit nicht beobachtet. Dies lag an der geringen Anzahl von Schichten und an der im Verhältnis zu der Wellenlänge des auf die Probe fallenden Lichtes geringen Gesamtdicke der Strukturen.

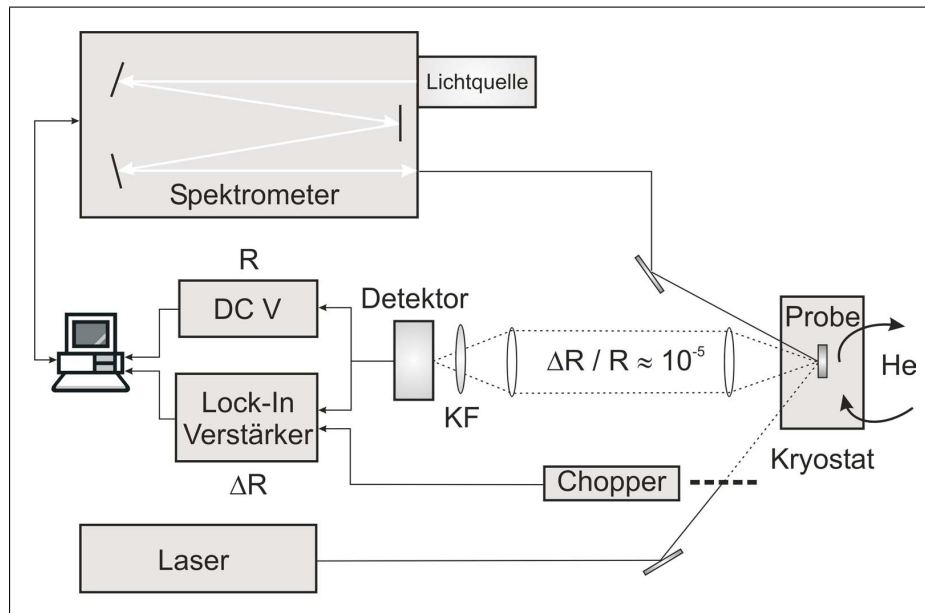


Abbildung 3.9.: Messplatzaufbau für Reflexion und photomodulierte Reflexion.

3.2.3. Experimenteller Aufbau

Die Reflexionsmessungen wurden entweder bei Raumtemperatur freistehend oder temperaturabhängig in einem Helium-Durchflusskryostaten ($T = 10 \text{ K}$ bis 300 K) durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Für die Reflexion wurde das Licht einer Halogenlampe auf den Spalt eines 25 cm Monochromators fokussiert. Die Öffnung des Spaltes des Monochromators ließ sich von 0.2 mm bis 2 mm variieren und der Spektralbereich reichte von 400 nm bis 1600 nm. Nach Durchgang durch den Monochromator wurde das spektral aufgelöste Licht mit einem Chopper moduliert. Die Frequenz des Choppers betrug 280 Hz. Der auf die Probe fokussierte Lichtstrahl wurde nach der Reflexion wieder auf einen Detektor geführt. Je nach Wellenlängenbereich wurde eine Si-Diode, ein Stickstoff gekühlter Ge- oder ein thermoelektrisch-gekühlter (Ga,In)As-Detektor benutzt. Das Signal der Reflexion wurde mittels Lock-In Technik gemessen und mit einem Computer, welcher auch das Spektrometer steuerte, aufgenommen. Als Referenz für die Reflexion diente ein Aluminium-Spiegel, um die Antwort des Detektors und des Aufbaus aus den Spektren herauszukorrigieren.

Für die photomodulierte Reflexion wurde ein ähnlicher Aufbau benutzt. Hier

wurde jedoch die Probe zusätzlich mit einem durch einen Chopper modulierten Laser angeregt. Als Laser wurde entweder ein HeNe-Laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $E_{\text{HeNe}} = 1.96 \text{ eV}$) oder ein HeCd-Laser ($\lambda = 442 \text{ nm}$, $E_{\text{HeCd}} = 2.81 \text{ eV}$) gewählt, so dass die Energie des modulierenden Lasers immer größer als die Bandlücke der untersuchten Halbleiterstruktur war. Das Signal des hier unmodulierten Weißlichts wurde mit einem DC-Voltmeter gemessen. Mit dem Lock-In Verstärker wurde der Untergrund (PL) und die darüberliegenden Signale aufgenommen. Hier wurde eine Chopperfrequenz von 280 Hz gewählt. Durch die Wahl dieser hohen Frequenz zur Modulation der Oberfläche des Halbleiters kann ein Effekt der Temperatur ausgeschlossen werden, da thermische Prozesse in der Regel auf Sekunden-Zeitskalen ablaufen. Zusätzlich wurden Versuche mit unterschiedlichen Modulationsfrequenzen durchgeführt, um die Frequenz zu finden, bei der am wenigsten Untergrundrauschen auftrat. Da die Signale ziemlich breit waren (Halbwertsbreite etwa $\sim 20 \text{ meV}$), konnte eine Spaltbreite von 1 mm oder 2 mm für den Monochromator gewählt werden, um möglichst viel Weißlicht auf der Probe zu haben.

3.3. Piezospektroskopie

Im Rahmen der Arbeit wurden druckabhängige Messungen durchgeführt. Die hierzu benutzte Druckzelle wird im Folgenden vorgestellt.

In Abbildung 3.10 ist die verwendete Druckzelle vom Typ LOC20 schematisch dargestellt. Der Probenraum sitzt in der Mitte eines zylindrischen Körpers, welcher aus Maraging-Stahl (Werkstoff Nr. 1.6358) hergestellt wurde. Auf der einen Seite wird der Probenraum mit dem optischen Stempel, welcher eine konische Öffnung besitzt, abgedichtet. Auf diesem optischen Stempel wurde ein Saphirfenster für die optische Einkopplung mit Vakuumfett geklebt. Zum Abdichten der Zelle wurden Gummidichtungen für den ersten Druck und für höhere Drücke mit Indium überzogene Metalledichtungen benutzt. Eine Feststellschraube hält den optischen Stempel in dem Zylinder fest. Auf der anderen Seite wird die Probe auf den Probenstempel mechanisch durch eine Krone mit einem Loch gehalten. Zu diesem Probenhalter gingen 10 elektrische Leitungen durch den Probenstempel, wobei 4 davon für die Druckbestimmung benutzt wurden. Der Druck wurde über die Änderung des elektrischen Widerstandes eines InSb Halbleiterelementes, welches sich direkt unterhalb der Probe befand, bestimmt. Häufig wurde bei den hier durchgeführten Messungen auch die bekannte, druckinduzierte energetische Verschiebung des GaAs-Signals (11.6 meV/kbar) zur Druckbestimmung benutzt. Der Probenstempel

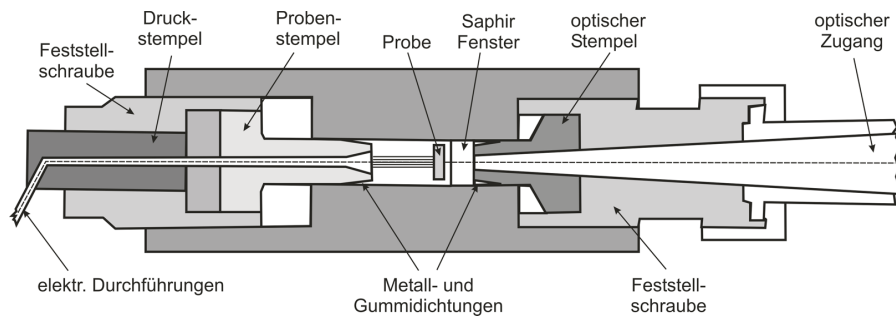


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung der optischen Flüssigkeits-Klemmdruckzelle LOC20.

wird durch eine Feststellschraube gehalten. Der hydrostatische Druck wurde auf dieser Seite durch eine hydraulische Presse, welche mit einer geeigneten Vorrichtung auf den Druckstempel Druck ausübte, verändert. Ein neu eingestellter Druck wurde durch Festschrauben der Feststellschraube konserviert. Als Druckmedium wurde eine 1:4 Mischung aus Ethanol:Methanol verwendet. Diese Art von Druckzellen ist für maximale Drücke bis zu 20 kbar ausgelegt. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass zum Entladen der Zelle, der bestehende Druck nochmals erhöht werden muss. Somit betrug der maximale Arbeitsdruck etwa 19 kbar. Es stand noch eine zweite Druckzelle des Typs LOC10 zur Verfügung. Diese Druckzelle war etwas kleiner und aus der Metallegierung Cu:Be gefertigt und somit nichtmagnetisch. Durch das Verwenden dieser Metallegierung Cu:Be, die eine geringere Zugfestigkeit als der Maraging-Stahl der Druckzelle LOC20 aufweist, wurde der mögliche Arbeitsdruck auf ca 9-10 kbar reduziert. Der Aufbau dieser kleineren Druckzelle ist identisch mit dem der großen des Typs LOC20.

4. Herstellung des metastabilen Halbleitersystems (Ga,In)(N,As)

In diesem Teil der Arbeit steht die Herstellung des metastabilen Halbleitersystems (Ga,In)(N,As) und die in dieser Arbeit untersuchten Proben im Mittelpunkt. Da die meisten epitaktischen Schichten und Quantenschichtstrukturen mit Hilfe der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt wurden, wird nur auf dieses Wachstumsverfahren eingegangen. Das andere, weitverbreitete Herstellungsverfahren, die Molekularstrahl Epitaxie (MBE), soll hier nicht diskutiert werden. Im zweiten Teil des Kapitels geht es um unterschiedliche Behandlungsmethoden, welche nach dem Wachstum ausgeführt werden. So ist es üblich, die Quantenschichtstrukturen nach dem Wachstum zu tempern, um die optischen Eigenschaften zu verbessern.

Das Wachstumsverfahren der MOVPE und auch der MBE läuft nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht ab. Die Prozesse dieser Nichtgleichgewichts-Verfahren lassen sich somit nur näherungsweise mit Hilfe der Thermodynamik beschreiben. Eine genaue Beschreibung dieses Sachverhaltes ist z.B. in [20] zu finden. So wird durch die Thermodynamik eine Beziehung zwischen den Verteilungen der verschiedenen Phasen in einem Gleichgewichtssystem bei konstanten Parametern wie der Temperatur T und dem Druck P hergestellt. Hier wird der Zustand als Gleichgewicht angesehen, bei dem die Gibbs'sche freie Energie G pro Mol einen minimalen Wert annimmt. Diese Gibbs'sche freie Energie G ist durch die Enthalpie H und die Entropie S gegeben:

$$G = H - T \cdot S, \quad (4.1)$$

wobei die Enthalpie H durch die Gleichung $H = E + P \cdot V$ mit der inneren Energie E , dem Volumen V und dem Druck P des Systems verknüpft ist. Verbindungen aus zwei oder mehr Halbleiterkomponenten werden durch diese thermodynamischen Größen beeinflusst. So gibt es Halbleiterverbindungen, die eine komplette Mischbarkeit aufweisen, d.h. Verbindungen beliebiger Komposition sind thermodynamisch stabil. Wenn jedoch die Größen der Atome, aus

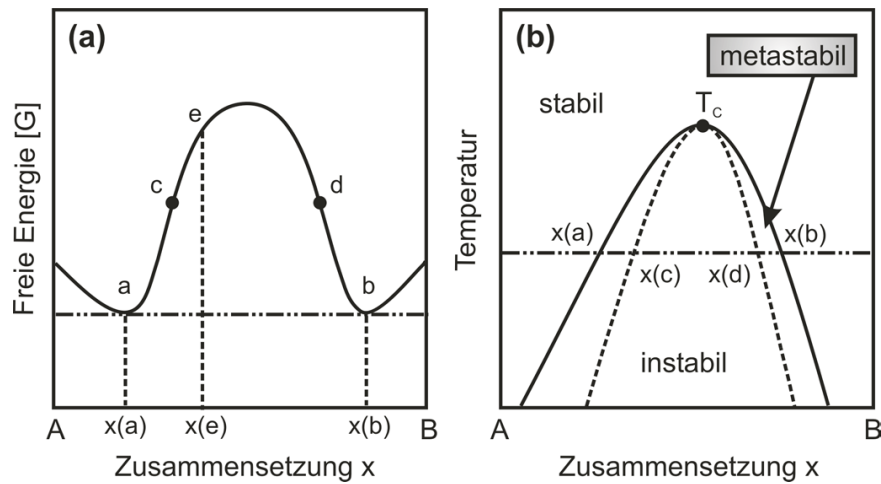


Abbildung 4.1.: (a) Freie Energie einer Verbindung mit Mischungslücke als Funktion der Zusammensetzung.
 (b) Schematische Darstellung des Phasendiagramms einer metastabilen Verbindung. Die durchgezogene Linie entspricht der binodalen bzw. die gestrichelte der spinodalen Kurve.

denen der Mischkristall zusammengesetzt wird, z.B. sehr unterschiedlich sind, entsteht eine Mischungslücke. Dies bedeutet, dass der Mischkristall nicht mehr homogen zusammenwächst, sondern es zu einer Separation in unterschiedliche Phasen kommt, in denen der Kristall Gebiete mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aufweist. In Abbildung 4.1(a) ist schematisch der Verlauf der freien Energie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für ein solches metastabiles Kristallsystem dargestellt. Es sind vier charakteristische Punkte zu sehen. Für die Phasen der Zusammensetzungen $x(a)$ und $x(b)$ weist der Kristall eine geringe freie Energie auf. An den Punkten c und d befinden sich Wendepunkte der Kurve, die bestimmen, ob die Separation die Nukleation der neuen Phase erfordert oder die Verbindung spontan und kontinuierlich separieren kann. Wenn nun eine Kristallverbindung mit der Zusammensetzung $x(e)$ betrachtet wird, kann diese, da ihre freie Energie oberhalb des Wendepunktes der Kurve liegt, ohne Energieaufwand kontinuierlich separieren bis die Minima der Kurve erreicht sind. Wenn eine Zusammensetzung zwischen $x(a)$ und $x(e)$ gewählt wird, also energetisch niedriger als der Wendepunkt c , so kommt es auch hier zu einer Phasenseparation. Jedoch muss eine Aktivierungsbarriere überwunden werden, was dazu führt, dass Verbindungen zwischen den Wen-

depunkten und den Minima der freien Energie einen metastabilen Zustand bilden. In Abbildung 4.1(b) ist ein Phasendiagramm einer Verbindung mit Mischungslücke dargestellt. Die ausgezeichneten Punkte des Verlaufs der freien Energie aus Abbildung 4.1(a) sind auch hier wieder zu finden. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Temperaturabhängigkeit der zwei Gleichgewichtspunkte $x(a)$ und $x(b)$. Die Temperaturabhängigkeit der zwei Wendepunkte, die angeben, ob das System spontan separieren kann oder aber eine Aktivierungsbarriere überschritten werden muss, ist als gestrichelte Linie dargestellt. In diesem Phasendiagramm sind drei Bereiche zu erkennen: in dem Bereich unter der gestrichelten Linie existieren Verbindungen, die spontan separieren. Der Bereich ausserhalb der durchgezogenen Linie kennzeichnet stabile Verbindungen. Der Punkt T_C , welcher im Maximum der beiden Kurven liegt, spielt eine wichtige Rolle in dem Phasendiagramm. Oberhalb dieser kritischen Temperatur T_C sind die Verbindungen vollständig mischbar und es gibt keine Mischungslücke mehr. Die berechneten Werte für die kritische Temperatur T_C von Ga(N,As) liegen oberhalb von 10000 K [21] und für Ga(N,P) bei $T_C = 8591$ K [20]. Diese Temperaturen sind so hoch, dass es unmöglich ist, diese Verbindungshalbleiter im stabilen Bereich des Phasendiagramms herzustellen. Um solche Kristalle dennoch herstellen zu können, müssen sehr niedrige Wachstumstemperaturen und extreme Nichtgleichgewichtsbedingungen gewählt werden.

4.1. Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die metallorganische Gasphasen Epitaxie (MOVPE) ist eine der Hauptwachstumsmethoden zur Herstellung von Halbleiterheterostrukturen in der heutigen Zeit. Unter den Epitaxieverfahren wird das Aufbringen von monokristallinem Material auf ein Substrat verstanden, wobei im Allgemeinen die Kristallstruktur beibehalten wird. Bei dem MOVPE Verfahren liegen die Atome, welche auf das Substrat aufgebracht werden sollen, in metallorganischen Verbindungen vor. Zum Wachstum des metastabilen Halbleitersystems (Ga,In)(N,As) wurden Triethylgallium (TEGa) und Trimethylindium (TMIn) als Gruppe III Vorläuferverbindungen und die alternativen metallorganischen Verbindungen Tertiärbutylarsin (TBAs) als Ersatz für die hochgiftigen Vorläuferverbindung Arsin und 1,1 Dimethylhydrazin (UDMHy) als Gruppe V Vorläuferverbindung eingesetzt. Mit einem Wasserstoff-Trägergas werden diese Vorläuferverbindungen in einen Reaktionsraum transportiert, in dem sie thermisch vorzerlegt werden. In Abbildung 4.2 ist der darauf folgende Wachstumsprozess skizziert. Wenn die Moleküle über das Substrat geführt werden, diffundieren diese in der

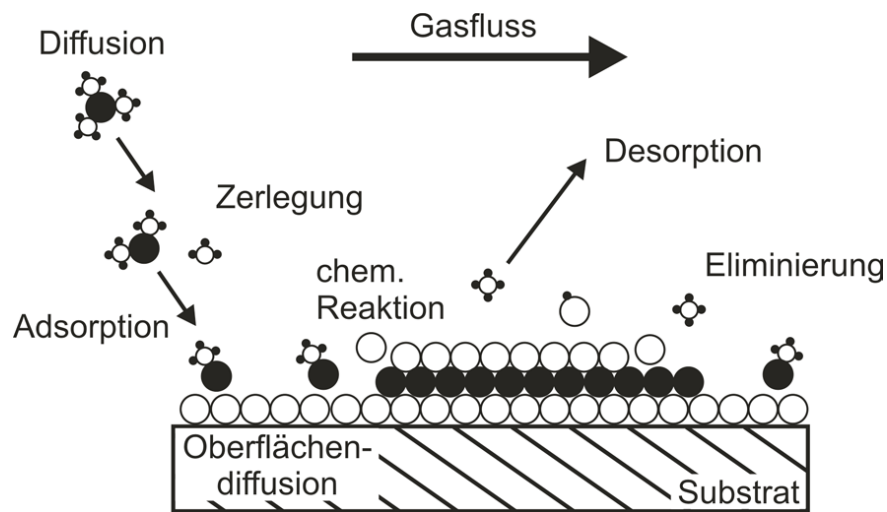


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Kristallwachstums in der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE).

Nähe der Oberfläche durch eine Grenzschicht. Die in der Gasphase vorzerlegten Molekülfragmente gelangen daraufhin auf die Oberfläche, wo die übrigen Restgruppen abgespalten werden. Nun diffundieren die Gruppe-III- und Gruppe-V-Atome auf die Oberfläche und sammeln sich dort an. In welcher Orientierung sich die Atome auf der Oberfläche anlagern, gibt die Orientierung des Substrates vor. Die Proben, die für diese Arbeit verwendet wurden, sind alle auf (100) orientierten GaAs Substraten gewachsen worden. Da die Gruppe-V-Komponenten einen höheren Gleichgewichtsdampfdruck als die Gruppe-III-Komponenten aufweisen, ist die Desorptionsrate der Gruppe-V-Atome von der Oberfläche größer. Dadurch ist zum Wachstum von III/V Halbleitern ein Überschuss von Gruppe-V-Atomen notwendig. So wird auch die Wachstumsrate von dem Angebot an Gruppe-III-Ausgangsstoffen bestimmt. Dieses sog. V/III-Verhältnis hängt zusätzlich von der Temperatur, dem Material und den Ausgangsstoffen ab. Zur Herstellung des metastabilen Halbleitersystems $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ wurden dafür Wachstumstemperaturen von ca. 525°C bis etwa 600°C gewählt.

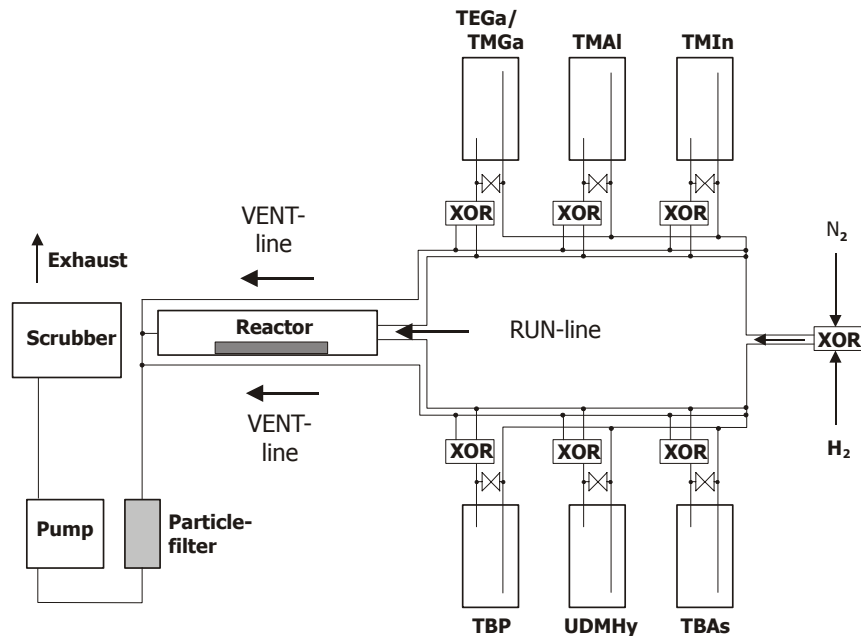


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung einer MOVPE Anlage.

Die Herstellung des metastabilen Halbleitersystems $(\text{Ga},\text{In})(\text{N},\text{As})$ wurde in der Arbeitsgruppe von Dr. W. Stolz gemacht. Dort wurde eine MOVPE-Anlage AIX200 der Firma Aixtron verwendet. Diese Anlage hat einen horizontalen Reaktor, welcher für 2" Substratkristallscheiben geeignet ist. Der schematische Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die metallorganischen Vorläuferverbindungen befinden sich in Edelstahlgefäßen, den sog. Bublern. Um ein kontrolliertes Wachstum zu gewährleisten, ist es entscheidend, dass diese Bubbler die Wachstumsspezies in genau definierter Menge abgeben können und dies auch reproduzierbar ist. Dazu gehört es, dass die Größen, die die Entnahmemenge der Substanz beeinflussen, wie Druck, Temperatur und Trägergasfluss genau kontrolliert und an den Wachstumsprozess angepasst werden können. Wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, strömt das Trägergas zuerst durch die Bubbler und transportiert von dort die Wachstumsspezies in den Reaktor. Dort findet die Zerlegung der Vorläuferverbindungen, wie oben beschrieben statt, und die Atome werden auf dem Substrat aufgewachsen. Von dort geht das Trägergas mit den Resten der Wachstumsspezies durch einen Skrubber, der giftige Anteile des Gases herausfiltert.

Um die strukturellen Eigenschaften der hergestellten Halbleiterschichten zu vermessen, wurde hochauflösende Röntgenbeugungsspektroskopie (HR-XRD) benutzt. Diese elektromagnetischen Wellen der Röntgenstrahlung besitzen eine Wellenlänge, die die gleiche Größenordnung ($\lambda \sim 1\text{\AA}$) besitzt wie der atomare Abstand in einem Festkörper ($\sim 1\text{\AA}$). Um eine möglichst hohe Auflösung der Röntgenbeugungsmessung zu erlangen, wird ein monochromatischer Röntgenstrahl mit einer sehr geringen Winkeldivergenz benötigt. So wird zur Messung ein Dreikristalldiffraktometer benutzt, dessen Auflösungsvermögen in dem Bogenkundenbereich liegt. Die charakteristische $\text{CuK}_{\alpha 1}$ Linie ($\lambda = 0.154052\text{ nm}$) der Röntgenstrahlung wird aus einer Kupfer-Feinfokusröhre auf zwei Silizium Einkristalle gegeben, welche als Monochromator und Kollimator dienen. Der so erzeugte, monochromatische und parallele Röntgenstrahl trifft darauf auf die zu untersuchende Halbleiterschicht, welche senkrecht zum Strahl drehbar gehalten ist. Ein Detektor (Proportionalzählrohr) detektiert die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel auf die Halbleiterschicht.

Ein Intensitätsmaximum ergibt sich in dem Röntgenbeugungsspektrum unter dem Winkel ϑ_B , wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung ist. Dies wird von der sog. Bragg-Bedingung beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\vartheta_B) \quad (4.2)$$

mit n für die Beugungsordnung, λ für die verwendete Wellenlänge, d für den Netzebenenabstand und ϑ_B für den Einfallswinkel. Somit besitzt ein homogener Einkristall zu jedem n einen Winkel ϑ , an dem konstruktive Interferenz auftritt. Wenn nun die Wellenlänge der gebeugten Strahlung bekannt ist, kann sofort der Netzebenenabstand d und daraus dann, unter Berücksichtigung der verschiedenen Einfallswinkel ϑ , die Gitterkonstante der untersuchten Halbleiterschicht bestimmt werden. Als Nullpunkt der Messung wird der Beugungswinkel des Substrates genommen. Bei der Untersuchung von Quantenschichtstrukturen treten zusätzliche Reflexe neben dem großen Substratreflexes auf, welche durch die Beugung an den vorhandenen Epitaxieschichten hervorgerufen werden, die eine vom Substrat abweichende Gitterkonstante haben. Aus dem Abstand des Beugungsreflexes einer Schicht und des Substrates läßt sich auf die Gitterfehlpassung und somit auf die Gitterkonstante des aufgebracht Materials schließen. Wenn eine Quantenschichtstruktur untersucht wird, entstehen durch die Mehrfachreflexion an den Grenzflächen zusätzliche Interferenzen im XRD-Spektrum, die sog. Satelitenreflexe. In Abbildung 4.4 ist ein Beugungsprofil einer Simulationsrechnung einer (Ga,In)As/GaAs Quanten-

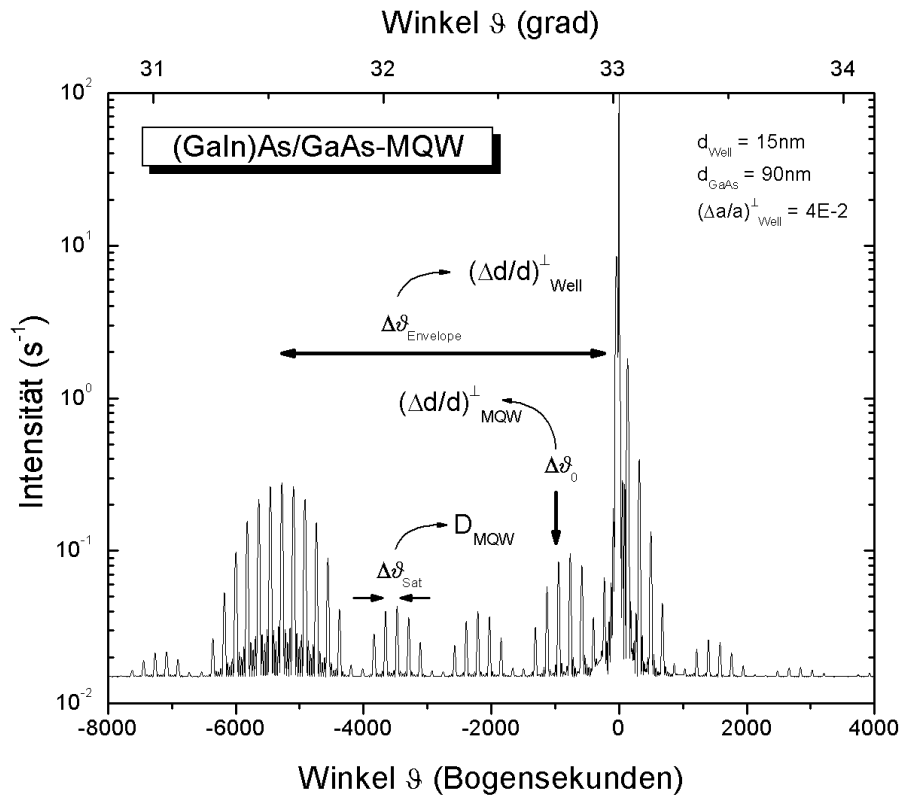


Abbildung 4.4.: Hochauflösende Röntgenbeugungssimulation einer hochverspannten Übergitterstruktur und Übersicht der möglichen Strukturinformationen.

schichtstruktur dargestellt. Es können aus einem solchen Beugungsspektrum weitere Informationen gewonnen werden, wie z.B. die Dicke der Barriere und der Quantenschicht und aus der Gitterfehlانpassung $(\Delta a/a)^{\perp}$ lässt sich in diesem Beispiel die Indiumkonzentration bestimmen.

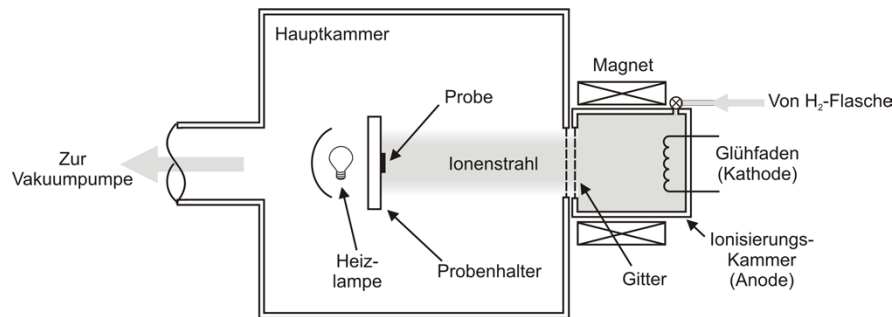


Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung der Wasserstoffimplantation mittels einer Ionenquelle nach Kaufman.

4.2. Tempern und Hydrogenierung

Wie am Anfang des Kapitels schon erwähnt, spielt die nachträgliche Behandlung des metastabilen Halbleitermaterialsystems (Ga,In)(N,As) eine wichtige Rolle. So werden die auf (Ga,In)(N,As) basierenden Strukturen für Laserapplikationen nachträglich getempert, um durch die Reduzierung von Störstellen eine effizientere Photolumineszenzausbeute zu erzielen. Die Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind nachträglich unterschiedlich lange (30 min - 120 min) und bei unterschiedlichen Temperaturen (600°C - 750°C) in dem Reaktor der MOVPE-Anlage getempert worden. Dabei wurden unterschiedliche Umgebungen benutzt. Zum einen wurde unter konstantem Arsenpartialdruck in dem Reaktor, also unter konstantem Angebot des Gruppe-V-Precursors die Proben bei hohen Temperaturen getempert. Der Zweck dieser arsenstabilisierten Umgebung war, dass freie Gruppe-V-Gitterplätze besetzt werden und so kein diffundieren über das Gruppe V Gitter möglich ist.

Das Wasserstoffatom ist das kleinste Atom und besitzt nur ein Elektron in seiner einzigen besetzten Schale. Deshalb diffundiert dieses Atom leicht und besitzt eine hohe chemische Reaktivität. Diese Eigenschaften des Wasserstoffatoms können benutzt werden, um Defekte in Halbleiterlegierungen zu passivieren. Um die Wasserstoffatome in den Kristall einzubauen, wurde bei dieser Arbeit das Ionenimplantationsverfahren mit einer Kaufmanquelle benutzt. Dazu wurden die Schichten auf etwa 300°C aufgeheizt und mit Protonen beschossen. In Abbildung 4.5 ist eine Ionenquelle nach Kaufman schematisch dargestellt. Die Wasserstoffatome werden in Form von molekularem Wasserstoff (H_2) in die Ionisationskammer geleitet. Dort wird dieser durch die von der wendelförmigen Glühkathode zur als Anode wirkenden Wand beschleunigten

Elektronen mittels Stoßionisation positiv aufgeladen. Das negativ aufgeladene Gitter beschleunigt die Protonen (H^+), wobei die Form des Strahls durch Magnetkollimatoren so geregelt wird, daß ein Gaußsches Profil mit etwa 25 mm Durchmesser entsteht. Während des Prozesses wird durch die Vakuumpumpe ein sehr geringer Gasdruck (etwa 10^{-4} Pa) aufrechterhalten. Aufgrund der zahlreichen Variationsmöglichkeiten, etwa des Kathodenstroms, des H_2 -Flusses und der Bestrahlungsdauer, kann die Ionendosis präzise geregelt werden. Die Ionenenergien und die Stromdichten wurden mit 100 eV bzw. 10 mA/cm² niedrig gehalten, um der Ordnung des Kristallgitters möglichst geringen Schaden zuzufügen. Um eine vollständige Hydrogenierung zu erreichen, wurden hohe Ionendosen angewendet, die zwischen 10^{18} und 10^{19} Ionen/cm² lagen.

4. Herstellung des metastabilen Halbleitersystems (Ga,In)(N,As)

5. Bandbildung in einkristallinen Ga(N,As) Schichten

Wenn Fremdatome in ein Materialsystem eingebaut werden, wirken diese als Störstellen und können die optischen und elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters beeinflussen. Es wird im Groben zwischen zwei Arten von Störstellen unterschieden. Die erste Art bildet Energiezustände in der Nähe einer Bandkante und werden deshalb auch „flache“ Störstellen genannt. Beispiele sind Donatorzustände in der Nähe des Leitungsbandes und Akzeptorzustände in der Nähe des Valenzbandes. Die zweite Art von Störstellen bildet Energiezustände in der Nähe der Mitte der Bandlücke. Sie sind als „tiefe“ Störstellen bekannt. Diese Störstellen sind stark lokalisiert und gehen einher mit einer Relaxation der umliegenden Atome (Liganden). Eine besondere Art von Störstelle ist die isovalente (oft auch isoelektronische) Störstelle, die die gleiche Anzahl Valenzelektronen besitzt wie das Atom, welches sie ersetzt. Sie entstehen z.B., wenn die Elektronegativitäten der Störstelle und des ersetzten Atoms sehr unterschiedlich sind. Diese isoelektronische Störstelle kann aufgrund ihrer höheren (niedrigeren) Elektronegativität lokal negativ (positiv) geladen sein, was wie ein zusätzliches Elektron (Loch) wirkt. Über Coulomb Wechselwirkung kann nun ein Loch (Elektron) gebunden werden, welches mit der negativ (positiv) geladenen Störstelle ein gebundenes Exziton bildet. Die isoelektronische Störstelle kann in zwei unterschiedlichen Arten auftreten. Zum einen kann sie lokalisierte, diskrete Zustände innerhalb der Bandlücke bilden. Es kann jedoch vorkommen, dass die isoelektronische Störstelle Zustände bildet, die innerhalb eines Bandes liegen. Sie bewirkt dort eine kontinuierliche Bandlückenverschiebung in Abhängigkeit der Störstellenkonzentration. In einigen Systemen ändert sich die Art der isoelektronischen Störstelle mit der Konzentration, so dass bei einer bestimmten Konzentration die lokalisierte Störstelle in einen Bandzustand übergeht.

Die Stickstoffstörstelle in GaAs ist eine solche isovalente Störstelle, bei der sogar eine strahlende Rekombination beobachtbar ist. Experimentell wurde sie zu erst von Wolford *et al.* 1984 mittels Photolumineszenzmessungen un-

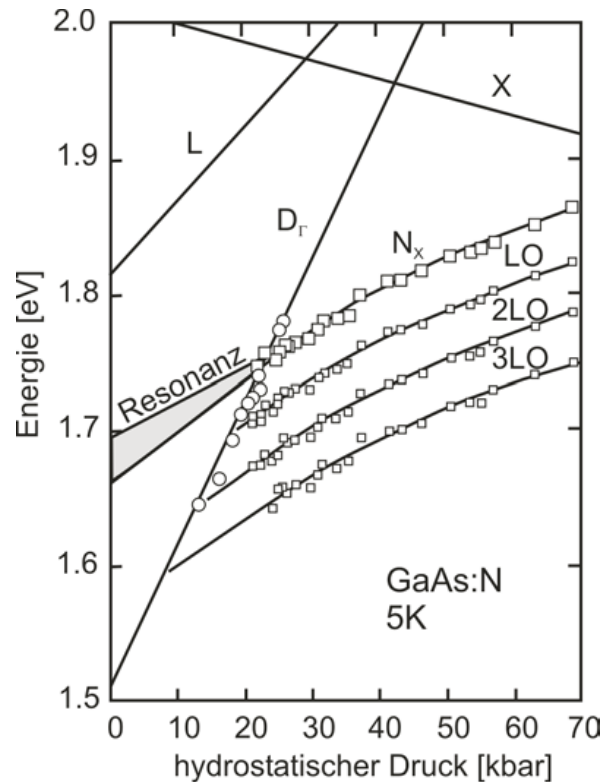


Abbildung 5.1.: Untersuchung der Stickstoffstörstelle N_x in GaAs mit Hilfe von hydrostatischem Druck aus [22]

ter hydrostatischem Druck untersucht [22]. Es handelte sich hierbei um eine mit Stickstoff dotierte GaAs Schicht ($10^{15}\text{cm}^{-3} - 10^{16}\text{cm}^{-3}$). Das Ergebnis der druckabhängigen Photolumineszenzmessung bei tiefen Temperaturen ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Bei atmosphärischem Druck konnten keine Signale in dem PL-Spektrum dem Stickstoff zugeordnet werden. Bei einem Druck von etwa 24 kbar schiebt der N-Zustand N_x in die Bandlücke und das Emissions-Spektrum verändert sich deutlich. Ein Duplett von scharfen Null-Phononen Linien mit einem Abstand von etwa 1 meV ('A-Linie': erlaubte Übergänge von einem angeregtem Zustand mit einem Gesamtdrehimpuls $J = 1$ in den Grundzustand; 'B-Linie': Dipolverbotener Übergänge von einem angeregten Zustand mit Gesamtdrehimpuls $J = 2$ in den Grundzustand) und die dazugehörigen akustischen und optischen Phononenwiederholungen, die von dem N-Zustand kommen, dominieren jetzt das PL-Spektrum. Die schwache Druckabhängigkeit des Stickstoff-Zustandes (2-3 meV/kbar) zeigt, dass dieser nicht irgendeiner

Leitungsbandkante bei L, X oder Γ folgt. Dies lässt auch eine starke und sehr kurzreichweitige Bindung vermuten, was typisch für eine „tiefe“ Störstelle ist. Stickstoff stellt also eine starke Störung des Kristalls da und die Zustände des ungestörten Kristalls aus der gesamten Brillouinzone mischen mit diesem Störstellenzustand. Wenn man den Stickstoffzustand zu Normaldruck interpoliert, so liegt dieser etwa 180 meV oberhalb der Leitungsbandkante am Γ -Punkt des ungestörten GaAs-Kristalls. Ähnliche Experimente wurden von Liu *et al.* an $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten mit einer Stickstoffkonzentration von $x \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ durchgeführt [23]. In diesem Konzentrationsbereich werden Stickstoffpaare und Clusterzustände gebildet, deren Energien etwa in einem Bereich von 150 meV unterhalb des einzelnen Stickstoffzustandes liegen. Die Phononenwiederholungen, die zu diesen Clusterzuständen führen, sind in die Bandlücke verschoben und somit in dem PL Spektrum sichtbar. Bei diesen Stickstoffkonzentrationen ist keine Verschiebung der PL, die der Bandlücke zugeordnet wird, sichtbar.

In dem Stickstoffkonzentrationsbereich oberhalb von 10^{18} cm^{-3} führt der Einbau von Stickstoff in GaAs zu der von vielen Gruppen berichteten Rotverschiebung der Bandlücke. Als Beispiel sind in Abbildung 5.2.(a) PL-Spektren einer Serie $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ einkristalliner Schichten mit einer Stickstoffkonzentration von $x_{\text{N}} = 0.043\%$, 0.095% und 0.21% bei atmosphärischem Druck dargestellt. Deutlich ist die starke Rotverschiebung der PL des bandlückenartigen E_- Bandes mit steigender Stickstoffkonzentration zu sehen. Sie verschiebt von etwa $E = 1.50 \text{ eV}$ für $x_{\text{N}} = 0.043\%$ nach 1.43 eV für $x_{\text{N}} = 0.21\%$ [24]. PL Anregungsspektroskopie [3, 25] und Absorptionmessungen [4–6] bestätigen, dass das E_- PL-Band die Stokes-verschobene Emission der Bandlücke des $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ Mischkristalls ist. Neben der E_- Bandkante sind noch weitere Signale in den Spektren zu sehen, die dem Stickstoffzustand zugeordnet werden. Die Schichten mit niedriger Stickstoffkonzentration ($x_{\text{N}} = 0.043\%$ und 0.095%) zeigen zusätzliche scharfe PL-Signale (gekennzeichnet mit senkrechten Pfeilen in Abbildung 5.2), die den LO-Phononenwiederholungen der N-Clusterzustände zugeordnet werden können [23]. Die Schicht mit einer Konzentration von $x_{\text{N}} = 0.21\%$ zeigt nur ein breites $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ Band ohne irgendwelche Signale der LO-Phononenwiederholungen. In den Spektren der Schichten mit wenig Stickstoff ($x_{\text{N}} = 0.043\%$ und 0.095%) wird eine Gruppe bestehend aus drei Peaks wiederholt, was mit den horizontalen Strichen verdeutlicht wird. Der Abstand, mit dem diese Gruppen jeweils verschoben werden, entspricht dem n -fachen der GaAs LO Phononenenergie von 35 meV. Die Gruppen wurden deshalb mit $(n+1)\text{LO}$, $n\text{LO}$, $(n-1)\text{LO}$ bezeichnet. Der Wert für n ist nicht notwendigerweise der selbe für die drei einzelnen Peaks, da die Bindungsenergie der einzelnen N-Paare oder Clusterzustände einen Energiebereich von etwa

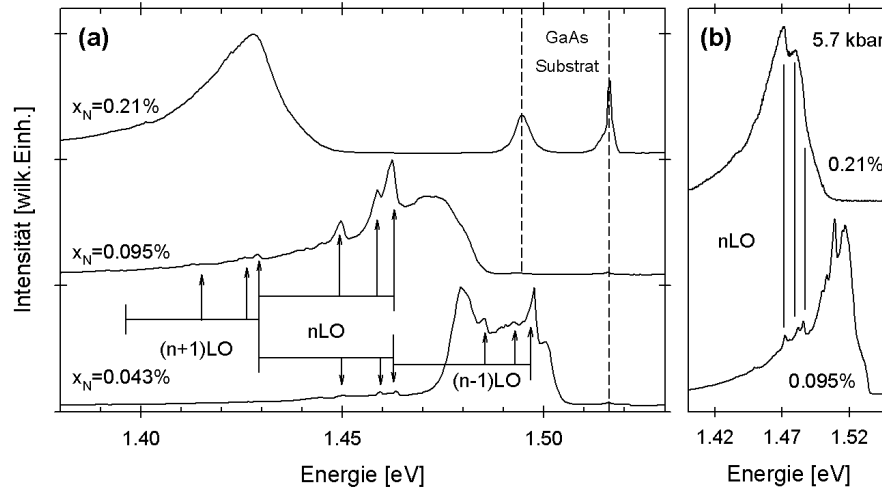


Abbildung 5.2.: (a) Photolumineszenzspektren einer Serie einkristalliner Ga(N,As) Schichten mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt. Die Spektren wurden bei $T = 2$ K und einer Laseranregung von 718 nm (1.73 eV) aufgenommen. (b) Vergleich von PL-Spektren ($T = 2$ K und 515 nm (2.41 eV)) zweier Schichten mit $x_N = 0.095\%$ und 0.21% bei einem hydrostatischen Druck von 5.7 kbar.

150 meV überstreicht. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Peakpositionen der einzelnen LO-Phononenwiederholungen für beide Schichten die selben sind, nur die Intensität der drei Peaks verändert sich von Schicht zu Schicht und sogar innerhalb der Gruppen, die mit n bezeichnet sind. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass die drei Peaks ihren Ursprung bei drei unterschiedlichen Nullphononenlinien haben und somit zu drei unterschiedlichen Clusterzuständen gehören. Auch ist zu sehen, dass die Rotverschiebung der E_- Bandlücke schon bei sehr kleinen Stickstoffkonzentrationen einsetzt, bei denen die Struktur der N-Cluster Zustände unverändert bleibt (z.B. keine Verschiebung in ihrer Energie) und sie auch keine Verbreiterung zeigen [3, 26]. Die Clusterzustände bilden sogar noch oberhalb einer Stickstoffkonzentration von $x_N = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ lokalisierte Zustände. Dies wurde auch sowohl mit druckabhängigen Experimenten [24] als auch mit resonanter Anregungsspektroskopie [27] gezeigt. In Abbildung 5.2.(b) werden PL-Spektren von den zwei Ga(N,As) Schichten mit einer Stickstoffkonzentration von $x_N = 0.095\%$ und 0.21% bei einem Druck von 5.7 kbar gezeigt. Die PL Peaks der LO Phononenwiederholungen in dem Spektrum der Schicht

mit $x_N = 0.21\%$ sind an der selben energetischen Stelle wie bei der Schicht mit $x_N = 0.095\%$, jedoch deutlich verbreitert. Somit ist die Position der LO Phononenwiederholungen von der Stickstoffkonzentration unabhängig, was zeigt, dass die Position des lokalisierten Stickstoffzustandes im Bezug auf die Valenzbandkante (VB) des $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Verbindungskristalls mindestens bis $x_N = 0.21\%$ unverändert bleibt. Ein weiteres Ergebniss dieses Experiments ist, dass die Druckabhängigkeit der E_- Bandlücke des $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ für $x_N = 0.095\%$ und 0.21% mit einer Rate von 8 und 8.5 meV/kbar verschiebt, was im Vergleich zu GaAs (≈ 12 meV/kbar) wesentlich geringer ist. Zhang und Mascarenhas [27,28] zeigten, dass die Rotverschiebung der Ga(N,As) Leitungsbandkante in diesem N-Konzentrationsbereich etwa $\delta E_- \propto x^{\frac{2}{3}}$ ist, was zwischen $x^{\frac{1}{3}}$ für stark dotiertes GaAs wie GaAs:Si und x^1 für amalganartige Verbindungshalbleiter wie GaAs:In liegt. Sie vermuteten, dass die Rotverschiebung durch ein Band bewirkt wird, welches aus flachen Stickstoffpaarzustände gebildet wird. Die tiefen Stickstoffpaarzustände bilden lokalisierte, diskrete Zustände oberhalb des Leitungsbandes.

Der Einbau von Stickstoff in GaAs verändert in diesem mittleren und auch höheren Konzentrationsbereich nicht nur die E_- Bandkante, sondern auch andere kritische Punkte der Brillouin Zone. In Abbildung 5.3 sind Spektren der Photomodulierten Reflexion (PR) einer Serie von einkristallinen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten mit $x_N = 0.0\%$ bis 2.8% bei Raumtemperatur dargestellt [24]. Als Modulationsquelle diente ein HeCd-Laser ($\lambda_{\text{mod}} = 442$ nm (2.8 eV)). Es können drei Signale in den Spektren erkannt werden, die der Ga(N,As) Schicht zugeordnet werden können: die $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Bandkante E_- , das durch Spin-Bahn Wechselwirkung abgespaltene Band $E_- + \Delta_0$ und ein neues E_+ Band. Die Signalintensität des Überganges zwischen dem durch Spin-Bahn Wechselwirkung abgespaltenen Band und der Leitungsbandkante erhöht sich um mehrere Größenordnungen in dem Konzentrationsbereich von $x_N = 0.0\%$ und 0.21% , wobei die Signalstärke bei noch höheren Konzentrationen ungefähr gleich stark bleibt. Der energetische Abstand zwischen der E_- Bandkante und dem durch Spin-Bahn Wechselwirkung abgespaltenen Band $E_- + \Delta_0$ hängt nicht von der Stickstoffkonzentration ab, was zeigt, dass der Einbau von Stickstoff fast ausschließlich das Leitungsband verändert und nur einen kleinen Effekt im Valenzband hat. Wesentlich interessanter ist die Verschiebung des E_+ Bandes mit zunehmender Stickstoffkonzentration. Die Position des E_+ Bandes ist in Abbildung 5.3 mit Pfeilen gekennzeichnet. Zuerst wurde dieses neue, stickstoffinduzierte Band von Perkins *et al.* [29] gefunden. In der Abbildung 5.3 sieht man, dass in dem Spektrum der Schicht mit $x_N = 0.21\%$ erste Anzeichen

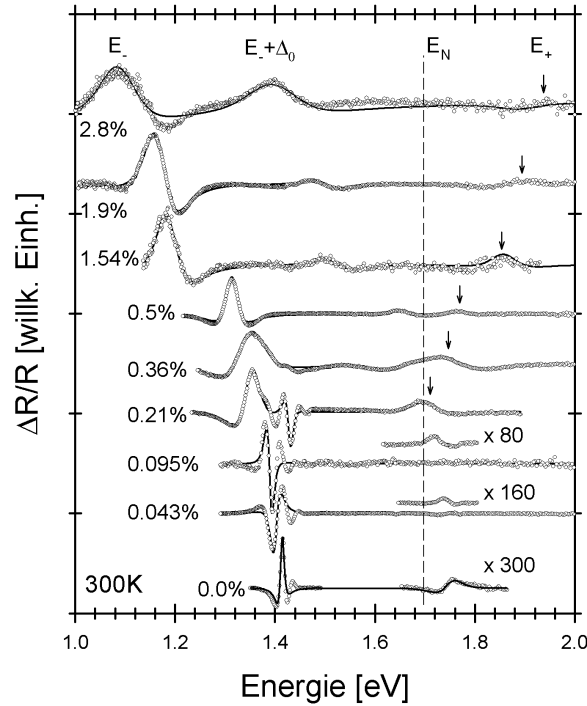


Abbildung 5.3.: Eine Serie PR-Spektren von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten mit $x_N = 0.0\%$ bis 2.8% bei Raumtemperatur. Es wurde ein HeCd-Laser (442 nm) zur Modulation benutzt.

des E_+ Bandes zu sehen sind und bei Konzentrationen $x_N \geq 0.36\%$ dann ein deutliches Signal zu sehen ist. So ein Signal ist in den Spektren der Ga(N,As) Schichten mit $x_N < 0.21\%$ nicht zu finden. Diese Bildung eines neuen E_+ Bandes und das Verbreitern der LO Phononenwiederholungen in den PL-Spektren der Ga(N,As) Schicht mit $x_N = 0.21\%$ deutet darauf hin, dass die Bereiche des GaAs Kristalls, die von den Stickstoffclustern verändert wurden, anfangen sich zu überschneiden. Daraus ergibt sich, dass bei einer Stickstoffkonzentration von $x_N \approx 0.21\%$ ein Übergang zwischen Stickstoff als isoelektronische Störstelle zu einem Stickstoff induzierten Band stattfindet. Der dazugehörige mittlere Abstand zwischen den einzelnen Stickstoffatomen beträgt etwa 30\AA . Dies ist vergleichbar zu GaP mit Stickstoff, wo der Übergang von isoelektronischer Stickstoffstörstelle zu einem $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ Mischkristall Bandzustand in dem Konzentrationsbereich zwischen $x_N = 0.2\%$ und 1% stattfindet [30, 31]. Resonante Ramanspektroskopie der Phononen in der Umgebung des neugebil-

deten E_+ Bandes wurden durchgeführt, um den Ursprung dieses Überganges zu untersuchen. Wagner *et al.* fanden in $\text{GaN}_{0.01}\text{As}_{0.99}$ eine resonante Verstärkung des GaN-artigen LO_2 Phonons (lokale Mode) in der Umgebung des E_+ Bandes, jedoch keine Resonanzen dieser Mode an den E_1 und $E_1 + \Delta_1$ Übergängen [32]. Dies wurde als Bestätigung der starken Lokalisierung des stickstoffartigen E_+ Bandes und der GaN-artigen Mode interpretiert. Seong *et al.* [33] und Cheong *et al.* [34] untersuchten auch Phononenresonanzen in $\text{GaN}_{0.01}\text{As}_{0.99}$ in der Umgebung des E_+ Bandes mittels Ramanspektroskopie. Ihr spezielles Interesse galt der Untersuchung der Zonenrand Phononen. Sie fanden heraus, dass die L- und X-Zonenrand Phononen (welche die einzigen sichtbaren bei resonanter Anregung waren) dieselbe Resonanzverstärkung bei E_+ haben wie die Γ -Zonenrand Phononen. Das vollständige Verschwinden der Ramansignale der nicht resonanten Zonenrand Phononen weist darauf hin, dass ihr Erscheinen in den Spektren durch die Symmetrie des resonanten elektronischen Zustandes hervorgerufen wird und nicht durch die Unordnung in diesem Kristall. Dies zeigt, dass die Wellenfunktion des stickstoffinduzierten E_+ Band auch X und L Charakter hat.

Im Unterschied zu dem E_- , $E_- + \Delta_0$ und E_+ Übergang verschieben die höheren Übergänge E_1 , $E_1 + \Delta_1$ am L-Punkt, und E'_0 am Γ -Punkt und E_2 und $E_2 + \Delta_2$ am X-Punkt mit zunehmender Stickstoffkonzentration fast gar nicht in der Energie, sondern zeigen im wesentlichen eine starke Verbreiterung. Dies wurde auch mit Elipsometrie, Reflexion und elektromodulierter Reflexion bestätigt [25, 32, 35–37]. Eine ähnliche Verbreiterung wurde auch in stark dotierten Halbleitern gefunden [38, 39] und spiegelt die starke Störung des GaAs Kristalls durch den Einbau des Stickstoffs wieder. Als Beispiel sind in Abbildung 5.4 Reflexionsspektren einer Serie $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Blauverschiebung, die für Übergänge am L-Punkt berichtet wurden [32, 36, 37], bei den Übergängen des X-Punktes nicht auftreten. Perkins *et al.* fanden in Elektroreflexionsexperimenten Hinweise auf einen zusätzlichen Übergang E^* auf der niederenergetischen Seite des E_1 -Signals, welches für $x > 0.1\%$ in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ entsteht [35]. Es wurde vermutet, dass es sich bei diesem E^* Übergang um einen Übergang handelt, der vom L-Punkt stammt, wo das Leitungsband durch den Stickstoff verändert wurde. Wenn man $x \rightarrow 0$ extrapoliert, sieht man, dass der Leitungsbandzustand von E_+ und E^* vom selben N induzierten Leitungsbandzustand herrühren. In den Reflexionsspektren der Abbildung 5.4 ist kein Signal des E^* zu sehen. Vielleicht bewirkt dieser E^* Übergang die Verbreiterung der Reflexion an der niederenergetischen Seite des E_1 Überganges für $x > 1\%$.

Die Herkunft des E_+ Bandes ist immer noch nicht vollständig geklärt. Die

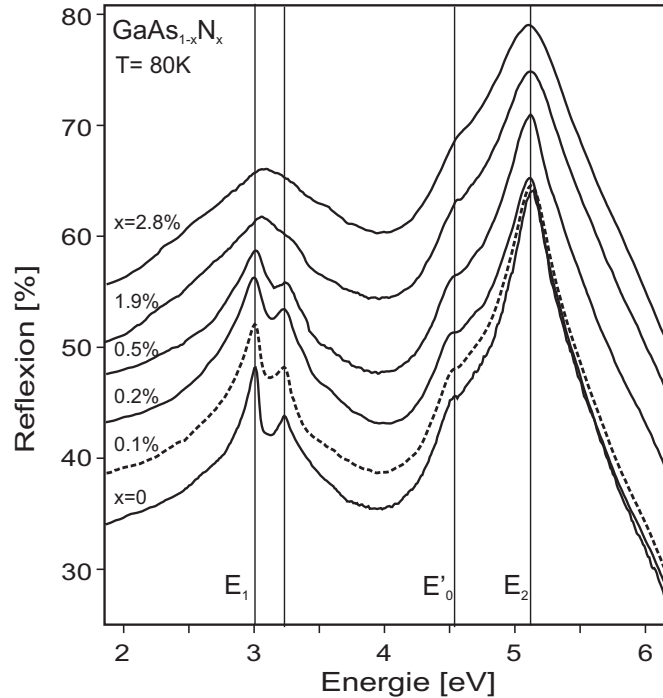


Abbildung 5.4.: Eine Serie Reflexionsspektren von GaN_xAs_{1-x} Schichten mit $x_N = 0.0\%$ bis 2.8% bei $T = 80\text{ K}$.

Kenntnis über die Entstehung dieses stickstoffinduzierten Bandes E_+ ist wichtig für das Verständnis der Bandstruktur des Materialsystems $(Ga,In)(N,As)$, da dies stark mit der Veränderung der Leitungsbandkante am Γ -Punkt verknüpft ist. Es existieren zur Zeit zwei Modelle über die Herkunft dieses E_+ Bandes:

- Das neue E_+ Band wird durch lokalisierte Stickstoffzustände mit A_1 Symmetrie gebildet. Diese Stickstoffzustände wechselwirken durch die Bandabstoßung mit der s-artigen Leitungsbandkante am Γ -Punkt und bilden somit das E_- - und das E_+ -Band des Mischkristalls. Viele der ungewöhnlichen Eigenschaften von $Ga(N,As)$ und $(Ga,In)(N,As)$ lassen sich im Rahmen des Band-Abstoßungs-Modells beschreiben. Beispiele dafür sind die Beschreibung der Rot- und Blauverschiebung des E_- - und des E_+ -Bandes mit Erhöhung der Stickstoffkonzentration [24], die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Bandlücke [40, 41] und die Zunahme der effektiven Masse des Elektrons [42].

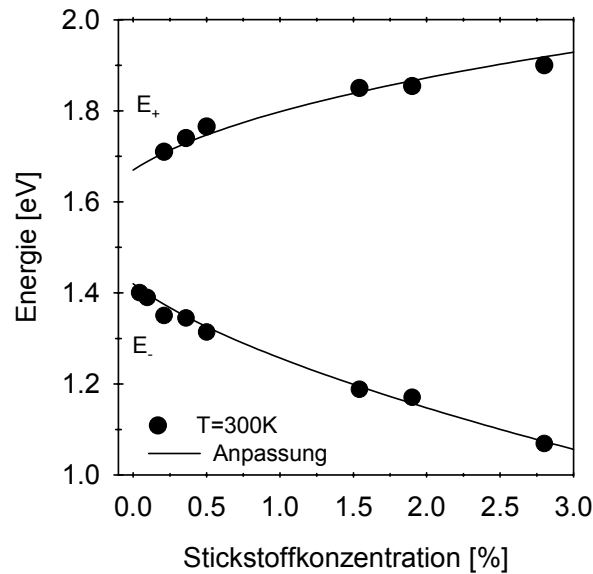


Abbildung 5.5.: Experimentell bestimmte Energiepositionen für E_- und E_+ aus Abbildung 5.3. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Anpassung bei $k=0$ mit einem analytischen 2 Band Abstoßungsmodell aus [24]

- Der E_+ Zustand wird durch das stickstoffinduzierte Mischen der Γ , L und X Zustände gleicher Symmetrie des Ausgangskristalls gebildet, wobei die Stickstoffzustände selbst nur einen geringen Teil zur Zustandsdichte beitragen [43–45]. Zusätzlich entsteht ein Störstellenband unterhalb der Leitungsbandkante des Ausgangskristalls, welches aus flachen Stickstoffclusterzuständen gebildet wird, das neue E_- Band [27,28].

Aus theoretischen Rechnungen geht hervor, dass beide Modelle ihre Berechtigung bei der Beschreibung der Bandbildung in dem Halbleitersystem (Ga,In)(N,As) besitzen und sich die Gewichtung der Beiträge der einzelnen Modelle mit der Stickstoffkonzentration höchstwahrscheinlich ändert [46–48]. Es hat sich gezeigt, dass das einfache Band-Abstoßungs-Modell eine brauchbare Parametrisierung der Bandstruktureffekte ist. Als Beispiel sind in Abbildung 5.5 die Energiepositionen des E_- - und des E_+ -Bandes, welche aus Abbildung 5.3 gewonnen wurden in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind eine Anpassung mit dem Band-Abstoßungs-Modell. Bei $k=0$ ergibt sich folgende Gleichung für E_{\pm} als

Funktion von x :

$$E_{\pm}(x) = \frac{1}{2} \left\{ (E_N + E_c) \pm \sqrt{(E_N - E_c)^2 + 4V_{Nc}^2} \right\} \quad (5.1)$$

mit $E_N(x) = E_{N0} - \gamma' x$, $E_c(x) = E_{c0} - \alpha' x$, $V_{Nc} = \beta\sqrt{x}$

Hier sind $E_N(x)$ und $E_c(x)$ die Energien des nicht wechselwirkenden Stickstoffzustandes, und die Leitungsbandkante mit Bezug auf die obere Valenzbandkante von GaN_xAs_{1-x} und V_{Nc} beschreibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen diesen beiden Bändern [24,49,50]. Bei einer Temperatur von $T = 300$ K wurden folgende Parameter aus der Anpassung der experimentellen Werte gewonnen:

$$E_{N0} = 1.67 \text{ eV}, \quad E_{c0} = 1.42 \text{ eV}, \quad \alpha' = 3.5 \text{ eV}, \quad \gamma' = 0.0 \text{ eV}, \quad \beta = 2.3 \text{ eV}$$

Es muss erwähnt werden, dass verschiedene Sätze von Parametern, die aus der Anpassung der experimentellen Werte mit dem Band-Abstoßungs-Modell gewonnen wurden, den Verlauf wiedergeben können. So gibt es eine gute Anpassung der experimentell bestimmten Energiepositionen von (E_+, E_-) für mehrere Sätze von Parametern $(\alpha', \beta, \gamma')$. Die hier ermittelten Werte für die Parameter $(\alpha', \beta, \gamma')$ sind vergleichbar mit Werten, die mit Hilfe von tight-binding Rechnungen vorhergesagt wurden (siehe z.B. [49]).

6. Lokale Stickstoffumgebung und Bandstruktur von (Ga,In)(N,As)

Das Stickstoffatom, welches beim Einbau in GaAs oder (Ga,In)As auf dem Platz des Arsenatoms eingebaut wird, ist sehr unterschiedlich in Elektronegativität und Größe zum Arsenatom. Dadurch wirkt das Stickstoffatom in diesem Kristall als sehr starke lokalisierte Störung, obwohl es die gleiche Valenzelektronenverteilung besitzt. Mischkristalle, bei denen eine solche isoelektronische Störstelle eingebaut wurde, wie z.B. GaAs:N oder GaP:N mit einer Stickstoffkonzentration im Dotierbereich, wurden schon früher ausgiebig untersucht [22, 51, 52]. Erst in letzter Zeit ist es möglich geworden, Mischkristalle herzustellen, die eine Stickstoffkonzentration von über einem Prozent aufweisen. Bei diesen Konzentrationen treten dann die in dem letzten Kapitel beschriebenen Effekte (z.B. ungewöhnlich große Rotverschiebung der Bandlücke, Neubildung eines stickstoffinduzierten E_+ -Bandes) auf. Weiterhin rufen die Unterschiede in Elektronegativität und Größe zwischen dem Stickstoffatom und dem Arsenatom eine große Unordnung in dem Kristall hervor, welche die Translationssymmetrie des Kristalls lokal stark stört.

In diesem Teil der Arbeit werden Effekte diskutiert, die die direkte Umgebung des Stickstoffatoms in GaAs und (Ga,In)As betreffen. Es werden Experimente an Ga(N,As) und (Ga,In)(N,As) Strukturen beschrieben, bei denen die Stärke der Unordnung in der Umgebung des lokalisierten Stickstoffatoms verändert wird. Dies kann einmal durch nachträglichen Einbau von Wasserstoff (Hydrogenierung) erreicht werden oder durch nachträgliches Ausheizen (Tempern) der Probe. Die daraus resultierenden Änderungen der lokalen Umgebung des Stickstoffs im Kristall wurden mit Ramanspektroskopie und die Veränderungen der Bandstruktur wurden mit Photolumineszenzspektroskopie und photomodulierter Reflexion untersucht. Die Unordnung in Ga(N,As) und (Ga,In)(N,As) durch den Einbau von Stickstoff, die um Größenordnungen größer in diesem System ist als in herkömmlichen Materialsystemen, wird am

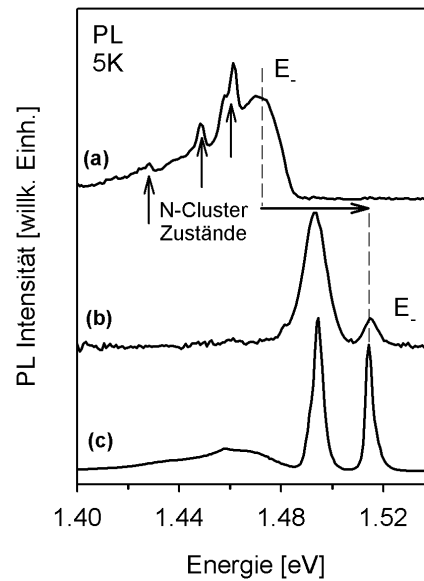


Abbildung 6.1.: PL-Spektren bei $T = 5 \text{ K}$ einer epitaktische $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schicht mit $x_{\text{N}} = 0.095\%$ vor (a) und nach (b) dem Hydrogenieren und einer GaAs Referenzschicht (c).

Ende des Kapitels behandelt.

6.1. Veränderung der lokalen Umgebung des Stickstoffs durch Hydrogenierung

Die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters werden durch die nachträgliche Ionenimplantation von Wasserstoff stark verändert. Das Wasserstoffatom ist chemisch sehr reaktiv und wird meistens an freien Bindungen im Kristall eingebaut. Da Stickstoff eine isoelektronische Störstelle in diesem Materialsystem ist und somit die gleiche Valenzelektronenanzahl aufweist wie das Atom, welches ersetzt wird, sind in $\text{Ga}(\text{N,As})$ oder $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ keine freien Bindungen vorhanden. So müssen bei der Ionenimplantation bestehende Bindungen aufgebrochen werden, um das Wasserstoffatom einzubauen. Es werden Stickstoff-Wasserstoff Komplexe gebildet, die fast zur vollständigen Wiederherstellung der Bandstruktur des stickstofffreien GaAs Kristalls führen. Als Beispiel sind in Abbildung 6.1 Photolumineszenzspektren einer $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schicht mit $x_{\text{N}} = 0.095\%$ gezeigt. Das obere PL-Spektrum (a) ist von der un-

6.1. Veränderung der lokalen Umgebung des Stickstoffs durch Hydrogenierung

behandelten Ga(N,As) Schicht. In der Mitte (b) ist das Spektrum der hydrogenierten Ga(N,As) Schicht dargestellt. Zum Vergleich ist unten (c) in der Abbildung ein PL-Spektrum einer GaAs Schicht gezeigt. Es sind zwei Effekte durch das Hydrogenieren sichtbar: die E_- -Bandkante der unbehandelten Ga(N,As) Schicht verschiebt durch das Hydrogenieren zu höheren Energien und zeigt das Signal der GaAs Bandlücke bei $E = 1.515$ eV und ein weiteres bei $E = 1.49$ eV, welches dem Kohlenstoffakzeptor in GaAs zugeordnet werden kann. Dies zeigt, dass die Rotverschiebung der Bandlücke durch den Einbau von Stickstoff fast vollständig rückgängig gemacht wurde. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch die PL-Spektren an einer $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schicht mit $x_N = 0.043\%$. Der zweite Effekt in den PL-Spektren, der durch das nachträgliche Hydrogenieren auftritt, ist das Verschwinden der scharfen PL-Linien, welche in der unbehandelten Schicht den N-Clusterzuständen zugeordnet werden. Dies zeigt, dass die Stickstoff-Clusterzustände durch den Einbau von Wasserstoff verändert wurden und sich wahrscheinlich Stickstoff-Wasserstoff Komplexe gebildet haben. Ein weiterer Hinweis auf die Bildung solcher Komplexe ist in Abbildung 6.2 zu sehen. Hier ist in Abbildung 6.2(a) gezeigt, dass die lokale Mode der Ga-N Bindung (LVM) bei 475 cm^{-1} , die in nicht hydrogenierten $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten mit $x_N = 0.5\%$ und 1.9% gefunden wurde, verschwunden ist. Dies wurde auch mit Infrarotabsorptionsmessungen an hydrogenierten p-Typ Ga(N,As) Schichten bestätigt [53]. Bei dem Ramanspektrum der hydrogenierten $\text{GaN}_{0.019}\text{As}_{0.981}$ Schicht sind drei Signale bei 1041 cm^{-1} , 3111 cm^{-1} und 3912 cm^{-1} zu sehen, die in der unbehandelten Schicht nicht gefunden wurden (Abbildung 6.2(c)). Die hohe Frequenz des dritten Ramansignals (3912 cm^{-1}) weist auf eine sehr kleine Masse hin, wie sie nur bei einem Wasserstoffmolekül H_2 vorkommt. Leitch *et al.* [54] fanden durch Ramanspektroskopie für interstitielle H_2 -Moleküle in stickstofffreiem GaAs eine Schwingung der selben, hohen Frequenz. Das Auftreten dieser hochfrequenten H_2 Molekülmode und das Verschwinden der lokalen Mode des Ga-N in den Ramanspektren zeigt, dass die Schichten zumindest in der obersten Schicht vollständig hydrogeniert sind. Die Moden bei 1041 cm^{-1} und 3111 cm^{-1} , die in den Ramanspektren unserer n-Typ Schichten nach der Hydrogenierung zu sehen waren, sind nicht von anderen Gruppen gefunden worden [55–57]. Diese Signale gehören wahrscheinlich zu einer Biege- und einer Streck-NH Mode. Ob diese Moden nur in n-Typ Schichten auftreten und ob es sich hierbei um NH oder NH_2 Komplexe handelt, muss noch durch weiterführende Experimente bestätigt werden. Es beweist jedoch, dass unterschiedliche NH Komplexe in Ga(N,As) gebildet werden können, was z.B. von der Art der Implementierung und der Konzentration des Wasserstoffs abhängen kann. Die GaAs-artige Mode wird nur sehr wenig von der

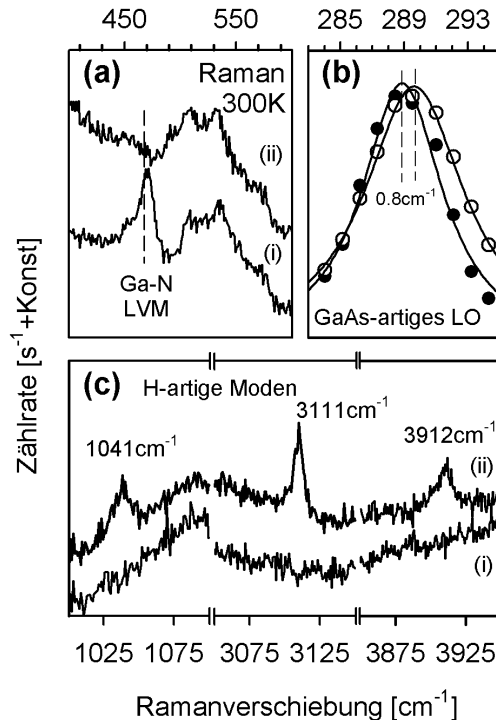


Abbildung 6.2.: Phononen Ramanspektren von einer $\text{GaN}_{0.019}\text{As}_{0.981}$ Schicht mit einer Laseranregung von $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ (2.41 eV) bei $T = 300 \text{ K}$. **(a)** in der Umgebung der lokalen Stickstoffmode (LVM) vor (i) und nach (ii) der Hydrogenierung (Streugeometrie $x(y', y')\bar{x}$), **(b)** in der Region des GaAs-artigen LO-Phonons vor dem Hydrogenieren (volle Kreise) und danach (offene Kreise); die durchgezogene Linie repräsentiert eine Lorentzianpassung (Streugeometrie $x(y, z)\bar{x}$), und **(c)** im Bereich der wasserstoff-artigen Mode vor (i) und nach (ii) dem Hydrogenieren (unpolarisiert in Rückstreugeometrie).

Hydrogenierung verändert. In Abbildung 6.2(b) ist eine kleine Verschiebung der LO-Phononenenergie einer $\text{GaN}_{0.019}\text{As}_{0.981}$ Schicht um 0.8 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen zu sehen, was auf eine Verringerung der tensilen Verspannung des Kristalls durch das Hydrogenieren schließen läßt.

Einige theoretisch mögliche Atomgeometrien der Stickstoff-Wasserstoff Verbindungen sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Clerjaud *et al.* [56] folgerten aus IR-Experimenten an hydrogenierten GaN und GaAs Schichten, dass zwei Wasserstoffatome an ein Stickstoffatom gebunden werden. Theoretiker, die

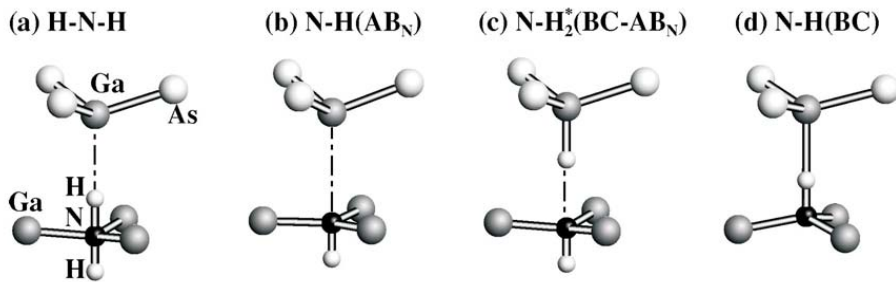


Abbildung 6.3.: Verschiedene Atomgeometrien für mögliche NH-Komplexe in Ga(N,As) aus [58]

sich mit den Schwingungsfrequenzen und dem Stabilitätsverhalten von N-H-Komplexen beschäftigten, fanden jedoch heraus, dass dieser H-N-H Komplex, welcher in Abbildung 6.3(a) dargestellt ist, instabil ist. Das Ergebnis dieser theoretischen Überlegungen war, dass die N-H-Komplexbildung von der Art und der Stärke der Dotierung und somit von der Lage des Fermiveaus in den Schichten abhängt und schlugen eine N-H(AB_N) Struktur vor (Abbildung 6.3(b)). Bei diesem Komplex wird das Wasserstoffatom an der nichtbindenden Seite eines Stickstoffatoms eingebaut. Im wesentlichen werden jedoch zwei N-H Komplex in GaAs für stabil erachtet. In n-dotiertem Ga(As,N) wird der neutrale N-H $_2^*$ (BC- AB_N) Komplex (Abbildung 6.3(c)) als energetisch bevorzugt angenommen [58, 59]. Bei dieser energetisch neutralen Bindung wird ein Wasserstoffatom zwischen einem Ga-Atom und einem N-Atom am Ga-Atom gebunden und ein weiteres auf der antibindenden Seite des N-Atoms. Der energetisch positiv geladene N-H(BC) Komplex tritt hingegen bei p-dotiertem Ga(N,As) auf. Bei diesem Komplex wird das Wasserstoffatom in der Mitte zwischen dem Ga- und dem N-Atom gebunden.

Durch Hydrogenierung werden alle Effekte, die durch den Einbau von Stickstoff in GaAs oder (Ga,In)As an der Bandstruktur hervorgerufen wurden, fast vollständig rückgängig gemacht. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Hier sind photomodulierte Reflexionsspektren bei Raumtemperatur von einer einkristallinen GaN_xAs_{1-x} Schicht mit $x_N = 0.5\%$ gezeigt. Das PR Spektrum der unbehandelten GaN_xAs_{1-x} Schicht (Abbildung 6.4(a)) zeigt die schon deutlich rotverschobene E_- Bandkante und das stark vergrößerte Signal des durch Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespaltenen Bandes $E_- + \Delta_0$. Desweiteren ist das neue stickstoffinduzierte E_+ Band bei 1.7 eV zu sehen. Nachdem diese Schicht hydrogeniert wurde, verschiebt das Signal der E_- Bandkante zu höheren Energien (Abbildung 6.4(b)). Das dritte Spektrum (c) in dieser Ab-

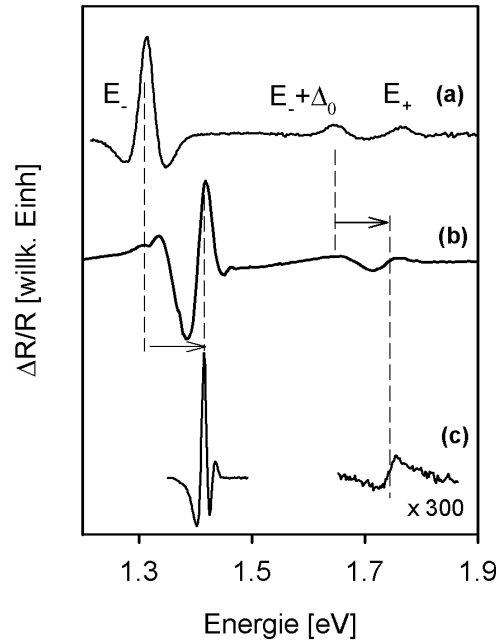


Abbildung 6.4.: PR-Spektren einer epitaktische $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schicht mit $x_N = 0.5\%$ vor (a) und nach (b) dem Hydrogenieren. (c) zeigt das PR-Spektrum einer GaAs Referenzschicht.

bildung zeigt das PR-Spektrum einer Referenz GaAs-Schicht. Vergleicht man das Spektrum der hydrogenierten Schicht (b) mit dem GaAs Referenzspektrum (c), so sieht man, dass das Signal der E_- Bandlücke an die Stelle der E_0 Bandlücke des GaAs verschoben ist. Das E_- Signal zeigt eine inhomogene Verbreiterung auf der niederenergetischen Seite nach dem Hydrogenieren. Dies zeigt, dass die einkristalline Schicht nicht vollständig hydrogeniert wurde. Da die Energielücke des nicht vollständig hydrogenierten $\text{Ga}(\text{N,As})$ energetisch unterhalb der der Schicht liegt, die vollständig mit Wasserstoffatomen gesättigt ist, wird das Anregungslicht nicht in der vollständig hydrogenierten Oberflächenschicht reflektiert, sondern in einem tieferliegenden Bereich. Dies führt zu der angesprochenen inhomogenen Verbreiterung des E_- Signals. Der $E_- + \Delta_0$ Übergang wird weniger stark durch tieferliegende Schichten beeinflusst, da in diesem Energiebereich das Anregungslicht aufgrund seiner höheren Absorption im wesentlichen nur von den oberflächennahen Regionen reflektiert wird. Dies ist auch der Grund dafür, dass das E_+ Band nach dem Hydrogenieren verschwunden ist. Dieses Neutralisieren von der stickstoffinduzierten

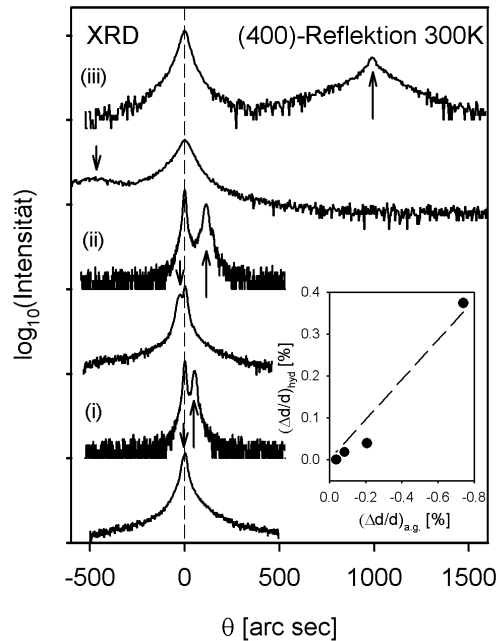


Abbildung 6.5.: Paare von Röntgenbeugungsspektren ($T = 300\text{ K}$) der (400) Reflexion von drei verschiedenen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten vor (oberes Spektrum) und nach (unteres Spektrum) dem Hydrogenieren für $x_{\text{N}} = 0.095\%$ (i), 0.21% (ii) und 1.9% (iii). Die gestrichelte vertikale Linie zeigt die Position der (400) Reflexion des GaAs an. Die Pfeile geben die Position der (400) Reflexion der $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schicht an. Einschub: Auftragung der relativen Veränderung der Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung nach dem Hydrogenieren $(\Delta d/d)_{\text{hyd}}$ gegen die vor dem Hydrogenieren $(\Delta d/d)_{\text{a.g.}}$ für die $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schicht mit $x_{\text{N}} = 1.9\%$.

Bandstrukturveränderung wurde auch bei einer einkristallinen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schicht mit $x_{\text{N}} = 1.9\%$ gefunden. Die Signale in den PR Spektren von allen hydrogenierten Schichten zeigen eine deutliche Verbreiterung der Linienbreite, die vergleichbar mit der von der unbehandelten Schicht ist bzw. die der von gestörtem GaAs entspricht. Das Signal des durch Spin-Bahn Wechselwirkung abgespaltene Band $E_- + \Delta_0$ der hydrogenierten Proben zeigt auch eine zu den unbehandelten Ga(N,As) Schichten vergleichbare Signalintensität und somit wesentlich größer als in reinem GaAs.

Röntgenspektren der (400)-Reflexion vor und nach dem Hydrogenieren sind in Abbildung 6.5 von drei $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten mit $x_N = 0.095\%$, 0.21% und 1.9% dargestellt. Die Spektren sind paarweise angeordnet, wobei das obere Spektrum vor und das untere nach dem Hydrogenieren gemessen wurde. Die gestrichelte Linie von oben nach unten repräsentiert die Position des GaAs (400) Reflexes, was als Referenzpunkt genommen wurde. Der (400) Reflex von der unbehandelten und der hydrogenierten Ga(N,As) Schicht ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die pseudomorph gewachsenen Schichten sind vor der Hydrogenierung biaxial tensil verspannt. Wenn man von der Vegardschen Regel ausgeht, so ist die tensile Verspannung proportional zu der Stickstoffkonzentration x_N in den $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten. Durch die Hydrogenierung verändert sich die biaxial tensile Verspannung zu einer biaxial kompressiven Verspannung. Die relative Veränderung der Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung nach dem Hydrogenieren $(\Delta d/d)_{hyd}$ ist in dem Inset von Abbildung 6.5 gegen die vor dem Hydrogenieren $(\Delta d/d)_{a.g.}$ für die $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten mit $x_N \geq 0.095\%$ aufgetragen. Diese Auftragung zeigt, dass die kompressive Verspannung in den hydrogenierten Schichten mit der Erhöhung der Stickstoffkonzentration x_N größer wird. Diese Abhängigkeit ist ein weiteres Indiz dafür, dass N-H Komplexe gebildet wurden. Diese N-H Komplexe führen zu einer Veränderung der lokalen Umgebung des Stickstoffatoms, d.h. das Kristallgitter wird vergrößert, weil die lokale tensile Verspannung aufgehoben wird. Diese Veränderung der Verspannung $\Delta\varepsilon_{zz}$ erklärt die Frequenzverschiebung des LO-Phonons, gezeigt in Abbildung 6.2(b) für die epitaktische $\text{GaN}_{0.019}\text{As}_{0.981}$ Schicht. Eine erste Näherung mit GaAs Parametern (aus [60]) liefert für $\Delta\nu \approx 2 \text{ cm}^{-1}$ für $\Delta\varepsilon_{zz} \approx 1.1\%$. Unter der Berücksichtigung der Fehler in den Materialparameter, ist dies eine gute Übereinstimmung mit der beobachteten Verschiebung von 1 cm^{-1} .

6.2. Veränderung der lokalen Umgebung des Stickstoffs durch Tempern

Das nachträgliche Tempern von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ Strukturen ist eine verbreitete Methode, um die Effizienz der Photolumineszenz zu erhöhen. Dabei wurde neben der Verringerung von nichtstrahlenden Rekombinationszentren, was die Ursache der Erhöhung der Photolumineszenzeffizienz ist, auch eine starke Blauverschiebung der Bandlücke der quaternären Schichten beobachtet. Diese Blauverschiebung betrug in einigen Schichten bis zu 100 meV und war in

den quaternären (Ga,In)(N,As) Schichten deutlich größer als in dem ternären Ga(N,As) Materialsystem. Als Ursache dieser Blauverschiebung können verschiedene Mechanismen angeführt werden. So führt ein Mischen der Barriere mit der Quantenschicht an der Grenzfläche, Umordnung von Indium, inhomogene Stickstoffverteilung und Clusterbildung und Umordnung der Stickstoffumgebung zu so einer energetischen Verschiebung der Bandlücke. Auch ist diese Verschiebung von den Wachstumsbedingungen (MBE oder MOVPE) als auch von den Temperbedingungen (Temperatur, Umgebung und Dauer) abhängig. Die Umordnung der Umgebung des Stickstoffatoms ist unter den genannten möglichen Ursachen die einzige, bei der es sich um einen intrinsischen, mikroskopischen Effekt handelt, bei dem sich die mittlere Zusammensetzung des Mischkristalls nicht verändert. Bei einem Mischen der Barriere mit der Quantenschicht z.B. verändern sich die Stickstoff- und Indiumkonzentrationen in beiden Teilen der Quantenschichtstruktur.

Im Folgendem wird auf die direkte Umordnung der Umgebung des Stickstoffatoms eingegangen. Das (Ga,In)(N,As) Materialsystem besitzt eine Zinkblendstruktur wobei vier Atome ein anderes umgeben. Somit gibt es fünf verschiedene mögliche Nächste-Nachbar Umgebungen des Stickstoffatoms. Es wird gezeigt, dass jede Umgebung zu einer anderen lokalen Bandlücke führt. Diese fünf verschiedenen lokalen Bandlücken können bis zu 100 meV für die selben Konzentrationen (x, y) des $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ Mischkristalls auseinander liegen. Der Effekt der Umordnung der Nächsten-Nachbar Umgebung trägt direkt zu der großen Blauverschiebung der Bandlücke nach dem nachträglichen Tempern der Proben bei, welche in der Photolumineszenz von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ Strukturen gefunden wurde, die sowohl mittels MBE als auch mit MOVPE hergestellt wurden. In Abbildung 6.6 sind photomodulierte Reflexionsspektren bei Raumtemperatur von ungetemperten und den dazugehörigen bei 625°C unstabilmäßig ausgeheizten Quantenschichtstrukturen gezeigt. Für die wie gewachsenen $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ MQW Schichten mit $x \approx 2\%$ (Abbildung 6.6(a)) ist in dem Bereich unter $E = 1 \text{ eV}$ eine Doppelstruktur zu sehen, welche zu dem energetisch niedrigsten Quantenschichtübergang gehört. Mit Erhöhung der Indiumkonzentration nimmt die Intensität des niederenergetischen Peaks der Doppelstruktur zu. In den Spektren der selben Schichten nach dem Tempern (Abbildung 6.6(b)) hat sich diese Struktur verändert. Das niederenergetische Signal, welches mit Erhöhung der Indiumkonzentration stärker geworden ist, ist nun für $y_{\text{In}} = 20\%$ vollständig verschwunden. Bei dem höherenergetischen Signal hingegen ist die Oszillatorstärke des Signals deutlich größer geworden. Der energetische Abstand zwischen diesen zwei Peaks beträgt etwa 30-40 meV und ist in erster Näherung unabhängig von der Indiumkonzentration. Das

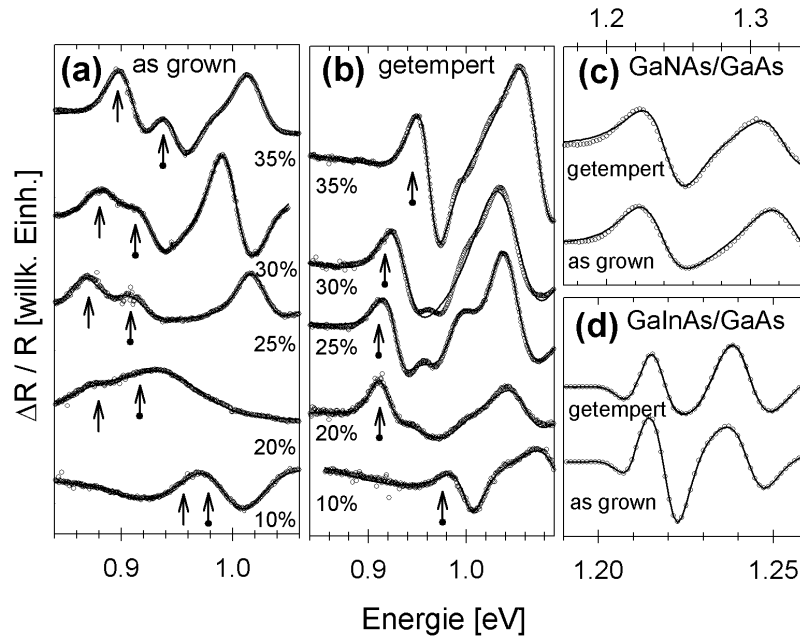


Abbildung 6.6.: Spektren der photomodulierten Reflexion bei Raumtemperatur von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen unbehandelt und unstabilisiert bei 625°C getempert. **(a)**, **(b)** $x_{\text{N}} \approx 2\%$, verschiedene y_{In} , **(c)** $x_{\text{N}} = 1.5\%$, $y_{\text{In}} = 0\%$, **(d)** $x_{\text{N}} = 0\%$, $y_{\text{In}} = 20\%$.

Verschwinden des niederenergetischen Peaks in den photomodulierten Reflexionsspektren ist auch in den PL-Spektren zu sehen. Dort ist eine Blauverschiebung der PL-Bande auszumachen. Die ternären Materialsysteme verhalten sich dagegen ganz anders, wie in der Abbildung 6.6(c) und (d) zu sehen ist. Weder für das ternäre Randmaterialsystem $\text{GaN}_{0.015}\text{As}_{0.985}/\text{GaAs}$ noch für $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{As}/\text{GaAs}$ ist eine Blauverschiebung oder eine Veränderung des Signals nach dem Tempern der Schichten zu sehen. Dies wird auch von PL-Spektren dieser Schichtstrukturen (die hier nicht gezeigt werden) bestätigt.

Die Blauverschiebung des PL-Peaks wird in Abbildung 6.7(a) gezeigt. Hier sind PL-Spektren bei Raumtemperatur einer $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstruktur dargestellt, welche bei verschiedenen Temperaturen unter As-stabilisierten Bedingungen getempert wurde. Neben der starken Intensitätserhöhung des PL-Peaks, was hauptsächlich durch die Reduzierung von nicht-strahlenden Zentren durch das Tempnen hervorgerufen wird, ist die starke Blauverschiebung des PL-Maximums und eine signifikante Veränderung der Li-

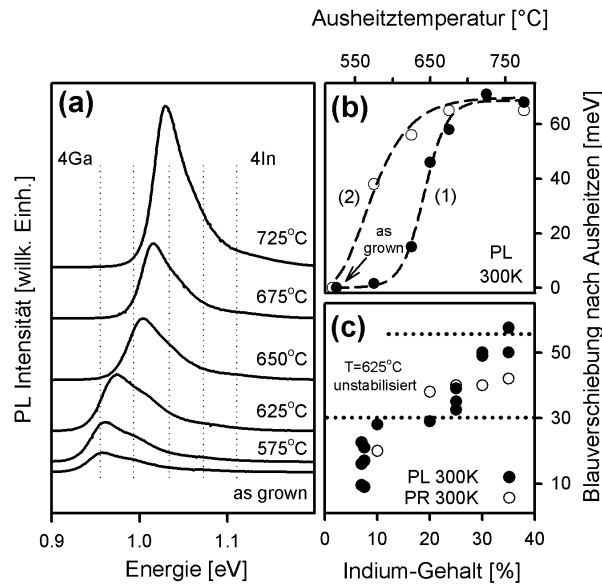


Abbildung 6.7.: (a) PL-Spektren bei Raumtemperatur einer Serie $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen bei unterschiedlichen Ausheiztemperaturen behandelt. (b) PL Blauverschiebung von einem $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur (As-stabilisiert (1) und As-unstabilisiert (2)). (c) Blauverschiebung nach unstabilisiertem Ausheizen bei 625°C von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen in Abhängigkeit von y_{In} .

nienform zu sehen. Die PL-Bande besteht aus einzelnen, übereinanderliegenden Banden, die um etwa 30 meV verschoben sind. Die relative Intensität jeder einzelnen Bande verändert sich während des Ausheizens, so dass das Maximum des PL-Peaks zu höheren Energien verschoben wird. Diese PL-Banden müssen bei Raumtemperatur von einem Band zu Band-Übergang kommen, was durch die vernachlässigbare Stokes-Verschiebung zwischen dem PL- und PR-Signal bestätigt wird. Deshalb ist die Verschiebung des PL-Maximums auch ein Maß für die Umordnung der kombinierten Zustandsdichte an der Bandlücke von (Ga,In)(N,As). Die Abhängigkeit der Blauverschiebung aus den Spektren ist als Kurve (1) in Abbildung 6.7(b) dargestellt. Unter einer kritischen Temperatur T_C von etwa 600°C bleibt beim Tempern die Bandlücke stabil. Bei höheren Temperaturen verschiebt die Bandlücke bis zu 70 meV (für

T 700 °C) zu höheren Energien. Die Kurve (2) in Abbildung 6.7(b) zeigt die Blauverschiebung nach dem Tempern der selben $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstruktur wie zuvor, diesmal jedoch wurden die Schichten in As-unstabilisierter Umgebung ausgeheizt. Die kritische Temperatur T_C der Kurve (2) ist kleiner als die von Kurve (1) und die Blauverschiebung der Bandlücke erreicht schon bei niedrigeren Temperaturen ihr Maximum. Eine Auftragung der Blauverschiebung für verschiedene $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ MQWs und $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ epitaktischen Schichten mit $x_N = 1\% - 2\%$ nach unstabilisiertem Ausheizen bei 625 °C als Funktion der Indiumkonzentration gemessen mit PL und PR bei Raumtemperatur, ist in Abbildung 6.7(c) zu sehen. Bei einer Indiumkonzentration von $y_{\text{In}} \approx 7\%$ macht die Energieverschiebung einen Sprung. Nach einem Plateau von etwa 30 meV vergrößert sich die Blauverschiebung, wenn die In-Konzentration weiter erhöht wird, um weitere 30 meV auf 60 meV.

Um die Bandstruktur von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ besser zu verstehen, wurden sp^3s^* tight-binding Superzellen Berechnungen in Zusammenarbeit mit der Theoriegruppe von Eoin O'Reilly durchgeführt, in denen dem zentralen Gruppe V Platz, der entweder mit Stickstoff oder mit Arsen besetzt wurde, eine bestimmte Anzahl m ($m = 0$ bis $m = 4$) von nächsten Ga-Nachbarn gegeben wurde. Weitere Indium- und Galliumatome wurden zufällig auf dem jeweiligen Gruppe V Gitter verteilt, um die gegebenen Indiumkonzentrationen zu simulieren. Der Hamiltonoperator war dann gegeben durch $H_1 = H_0 + \Delta H$, wobei H_0 den Hamiltonoperator von (Ga,In)As und ΔH die Veränderung durch den Stickstoffeinbau darstellt. Paare von Superzellen H_0 und H_1 wurden durch Platzieren von Arsen und Stickstoff auf den zentralen Gruppe V Platz definiert. Wenn nun die Wellenfunktionen ψ_{c0} und ψ_{c1} getrennt für H_0 und H_1 berechnet werden, kann eine Wellenfunktion für den resonanten Stickstoffzustand $\psi_N \propto (\psi_{c1} - \langle \psi_{c0} | \psi_{c1} \rangle \psi_{c0})$ bestimmt werden. Dies erlaubt dann einen Vergleich der Superzell Berechnungen mit dem einfacheren Band Abstoßungsmodell durch $V_{Nc} = \langle \psi_N | H_1 | \psi_{c0} \rangle$, $E_N = \langle \psi_N | H_1 | \psi_N \rangle$ und $E_c = \langle \psi_{c0} | H_1 | \psi_{c0} \rangle$ [49]. In Abbildung 6.8(a) sind die Ergebnisse der 216-Atome beinhaltenden Superzellen Berechnung, was $x_N \approx 1\%$ entspricht, gezeigt. Bei fester Indiumkonzentration sind die so berechneten Energien des Stickstoffniveaus E_N für alle fünf nächste Nachbarkonfigurationen des Stickstoffs deutlich verschieden. Die Konfiguration mit vier Gallium nächsten Nachbarn liegt immer etwa 220 meV unterhalb der Konfiguration mit vier Indium nächsten Nachbarn. Die dazwischenliegenden nächste Nachbarkonfigurationen sind fast energetisch äquidistant über die 220 meV verteilt. So eine starke energetische Abhängigkeit der isolierten, stark lokalisierten Störstellen von der nächsten Nachbar Umgebung ist nor-

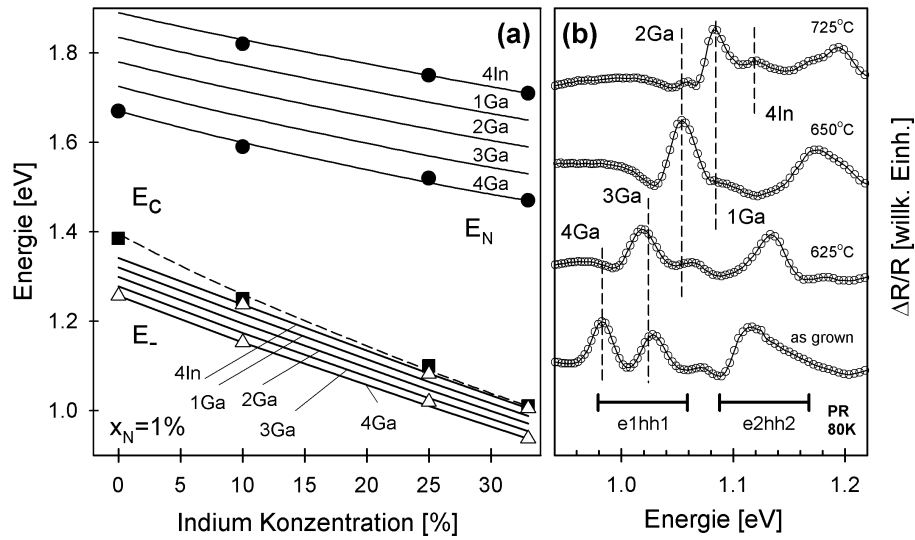


Abbildung 6.8.: (a) Ergebnisse der Supercellen Berechnung der Leitungsbandstruktur von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ für unterschiedliche Nächste-Nachbar Umgebungen des Stickstoffplatzes in Abhängigkeit von der Indiumkonzentration bei gleichbleibendem Stickstoffgehalt. (b) PR Spektren bei $T = 80\text{ K}$ einer Serie $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen wie gewachsen und As-stabilisiert ausgeheizt bei 625, 650 und 750 °C.

mal [61]. Nach Berechnungen verschiebt der E_N Zustand um $\pm 20\text{ meV}$, wenn die atomare Anordnung in der zweiten Gruppe III Schale und höheren Schalen verändert wurde. Dies stimmt mit Experimenten an $\text{Ga}(\text{As,P})\text{:N}$ überein, wo eine Verbreiterung von 30 meV des lokalisierten Stickstoffzustands beobachtet wurde, aufgrund der Unordnung in dem Gruppe V Untergitter [62]. Das berechnete Matrixelement V_{Nc} , welches die Wechselwirkung zwischen dem resonanten Stickstoffzustand und der Leitungsbandkante beschreibt, verändert sich von etwa $2.00\text{ eV}\cdot\sqrt{x}$ für vier Ga nächste Nachbarn zu etwa $1.35\text{ eV}\cdot\sqrt{x}$ für vier Indium nächste Nachbarn, d.h. auch die Stärke der Störung des Kristalls nimmt mit Zunahme der Anzahl der Indium nächsten Nachbarn ab. Der große Unterschied der fünf nächsten Nachbar Umgebungen zeigt sich auch in den berechneten Energien für die Leitungsbandkante E_- . Für jede Indiumkonzentration bei einer konstanten Stickstoffkonzentration von $x_N = 1\%$ sind die Energiewerte für die E_- Bandkante für die fünf Konfigurationen der nächsten

Nachbarumgebung gleichmäßig in einem Bereich von etwa 80 meV unterhalb der ungestörten E_c Bandkante des (Ga,In)As verteilt, wobei die Konfiguration mit vier Ga nächsten Nachbarn die energetisch niedrigste ist. Die Wirkung der verschiedenen Nachbarumgebung auf die Valenzbandkante ist im Vergleich zu der auf die Leitungsbandkante sehr gering.

In Abbildung 6.8(b) ist ein experimenteller Befund gezeigt, der den diskreten Charakter der fünf resultierenden Bandlücken illustriert. Hier sind photomodulierte Reflexionsspektren von Stücken einer $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaAs}$ Quantenschicht bei $T = 80\text{ K}$ gezeigt, welche bei drei unterschiedlichen Temperaturen unter As-stabilisierten Bedingungen getempert wurden. Die optischen Übergänge e1hh1 und e2hh2 dominieren die Spektren. Wegen der Verspannung und der Confinementsituation sind Leichtlochübergänge nicht zu beobachten. Das Signal des e1hh1 Überganges zeigt eine deutliche Feinstruktur, welche den verschiedenen Leitungsbandzuständen der unterschiedlichen Stickstoffumgebungen zugeordnet werden kann. In der wie gewachsenen Schicht sind so z.B. die Leitungsbandkanten zu sehen, die aus den Umgebungen mit vier Ga und drei Ga erzeugt werden. Über die ganze Serie hin, verändert sich die Energieposition der fünf Bänder nicht, die Signalintensität jedoch wird mit steigender Tempertemperatur zwischen den einzelnen Maxima umverteilt, so dass die indiumreicheren Umgebungen bei hoher Tempertemperatur dominieren. Diese Umverteilung ist auch in dem Signal des e2hh2 Überganges zu sehen, welcher aus überlagerten Teilen der einzelnen Umgebungen besteht. Diese sind jedoch stark verbreitert, so dass kein einzelnes Signal ausgemacht werden kann, was vergleichbar mit der dazugehörigen Raumtemperatur PL ist (Abbildung 6.7(a)). Die Leitungsbandkante wird von Wellenfunktionen charakterisiert, welche in der Nähe der Stickstoffzentren stark lokalisiert sind, was zu einer großen Energieaufspaltung zwischen den dazugehörigen Leitungsbandkanten führt. Trotz der herrschenden Unordnung in diesem Materialsystem gibt es fünf verschiedene, sich überlagernde Bandlücken, die durch die dazugehörigen Umgebungen des Stickstoffatoms hervorgerufen werden und spektroskopisch mittels Modulationsspektroskopie aufgelöst werden können.

Die Größe der Aufspaltung von $E_-(4\text{Ga})-E_-(4\text{In})$ hängt nicht nur von der Indiumkonzentration ab, sondern auch von der Stickstoffkonzentration. Dies wird in Abbildung 6.9 gezeigt. Hier sind in Abbildung 6.9(a) drei berechnete Kurven dargestellt, bei denen die Anzahl der Atome in der Superzelle zwischen 1728 (entspricht $x_N = 0.1\%$) und 64 (entspricht $x_N = 3.1\%$) variiert wurde. Der Einschub von Abbildung 6.9(a) zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion ψ_{c1} an der Bandkante. Etwa 40% der Wellenfunktion ψ_{c1} ist um die Stickstoffstörstelle und seine vier nächsten Nachbarn

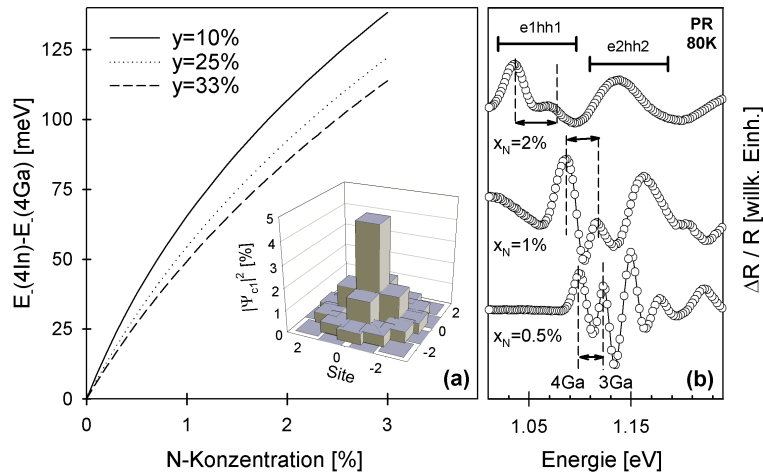


Abbildung 6.9.: (a) Ergebnisse der Superzellen Berechnung der Leitungsbandstruktur von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ für unterschiedliche Nächste-Nachbar Umgebungen des Stickstoffplatzes in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration. Einschub: Wahrscheinlichkeit der Wellenfunktion ψ_{c1} der Leitungsbandkante um den Stickstoffplatz. (b) PR Spektren bei $T = 80\text{K}$ einer Serie $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_N = 0.5\%$, 1% und 2% .

lokalisiert. Wenn die Nächste-Nachbar Umgebung des Stickstoffs modifiziert wird, verändert dies auch die lokalisierte Wellenfunktion an der Bandkante sehr stark. So ein starkes störstellenartiges Bandlückenverhalten wurde auch in $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ [63] und $(\text{Ga},\text{In})\text{N}$ [64] gefunden. Es erklärt den starken Effekt der Stickstoffstörstellenumgebung auf die Bandstruktur von $(\text{Ga},\text{In})(\text{N},\text{As})$. PR Spektren von drei unbehandelten $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichten mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt von $x_N \approx 0.5\%$, 1% und 2% sind in Abbildung 6.9(b) gezeigt. In allen Spektren zeigt das Signal des $e1\text{hh}1$ Überganges eine Feinstruktur, welche von den Umgebungen mit vier Ga und drei Ga nächsten Nachbarn herrührt. Mit der Erhöhung der Stickstoffkonzentration schieben alle Quantenschichtübergänge zu niedrigeren Energien, wie es aufgrund der Bandabstoßung erwartet wird. Der energetische Abstand zwischen den zwei Maxima der Feinstruktur vergrößert sich auch mit der Erhöhung des Stickstoffgehaltes von etwa 20meV für $x_N \approx 0.5\%$ bis auf etwa 40meV für $x_N \approx 2\%$. Die daraus resultierende absolute Aufspaltung $E_-(4\text{Ga})-E_-(4\text{In})$ stimmt gut mit den berechneten Werten aus Abbildung 6.9(a) überein, wenn

eine Verstärkung des Effektes bei tiefen Temperaturen angenommen wird, weil die Bandlücke E_- sich dem Stickstoffzustand E_N nähert.

Sowohl die Doppelpeakstruktur im Bereich des energetisch niedrigsten Quantenschichtzustandes e1hh1 in den $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen der PR-Spektren (Abbildung 6.6) als auch die Veränderung der PL-Linienform (Abbildung 6.7(a)) sind ein Hinweis auf die Existenz von verschiedenen lokalen Bandlücken, die von unterschiedlichen Nächsten-Nachbar Umgebungen der Stickstoffstörstelle gebildet werden. Die Abhängigkeit des Tempereffektes von dem Arsendampfdruck (Abbildung 6.7(b) und (c)) zeigt, dass durch ein zusätzliches Angebot von Arsenleerstellen dieser Tempereffekt vergrößert werden kann. Die Umkonfigurierung der Stickstoffumgebung geschieht also auf dem Gruppe V Untergitter. Bei dieser Umkonfiguration sucht sich das Stickstoffion durch einen Hoppingprozess eine bevorzugte, indiumreichere Umgebung über Arsenleerstellen. Diese Resultate mit einer Ionenstatistik kombiniert zeigen, dass dieser Hoppingprozess eine sehr kurze Reichweite hat und fast ausschließlich zwischen den Nachbarplätzen geschieht. Die Ursache dieses Prozesses ist die Rivalität zwischen der chemischen Bindung und der lokalen Verspannung der unterschiedlichen Stickstoffumgebungen in dem Kristall. Während des Kristallwachstums dominieren chemische Bindungen an der Oberfläche, wo die Ga-N Bindungen anstelle der In-N Bindungen bevorzugt werden [65]. Diese Oberflächenzustände werden während des Nichtgleichgewichtswachstumsprozesses in dem Kristall „eingefroren“. Im Unterschied zur Oberfläche, werden im Kristall selber die indiumreicheren Nächste-Nachbar Umgebungen von dem Stickstoff bevorzugt, da hier die lokalen Verspannungseffekte dominieren. Deshalb kann dieses „eingefrorene“ Ungleichgewicht von chemischer Bindung und der lokalen Verspannung durch Hinzuführung von Energie, wie es z.B. beim Tempern geschieht, verändert werden.

Ein weiterer Hinweis auf eine Feinstruktur der Bandlücke in diesem metastabilen Halbleitersystem (Ga,In)(N,As) ist durch das Hydrogenieren der Quantenschichtstrukturen zu sehen. Abbildung 6.10 zeigt photomodulierte Reflexionsspektren der gleichen $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaAs}$ Quantenschicht bei Raumtemperatur für eine wie gewachsene (a) und eine bei 725°C unter arsenstabilisierten Bedingungen ausgeheizten Schicht (b) vor (unten) und nach (oben) dem Hydrogenieren. Es sind in den PR-Spektren die gewöhnlichen Signale einer Quantenschichtstruktur zu sehen. Der energetisch niedrigste Übergang verschiebt nach dem Tempern zu höheren Energien und durch die Hydrogenierung der Schichten verschwindet die Doppelstruktur des Signales. Nach dem Hydrogenieren, wenn der Effekt des Stickstoffs auf die Bandstruktur virtuell rückgängig gemacht worden ist, ist die Bandlücke von beiden Schichten an

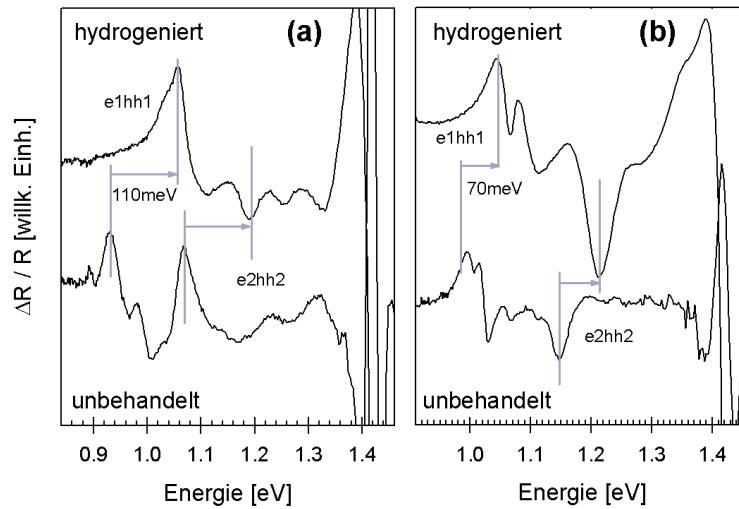


Abbildung 6.10.: PR-Spektren bei Raumtemperatur einer $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstruktur wie gewachsen (a) und bei 725°C As-stabilisiert ausgeheizt (b), vor dem Hydrogenieren (jeweils unten) und danach (jeweils oben).

die selbe energetische Position verschoben. Dies bedeutet, dass nach dem Hydrogenieren die Energielücke der wie gewachsenen Schicht stärker verschiebt als die der ausgeheizten Schicht und zwar zu der Energie, die dem Grundzustand einer unbehandelten, stickstofffreien Quantenschicht entspricht. Dies bestätigt abermals, dass die Feinstruktur der Bandlücke von unterschiedlichen Stickstoffumgebungen in diesen Proben abhängt und dass die große Blauverschiebung der Bandlücke nach dem Tempern fast ausschließlich auf die Umordnung der Nächsten-Nachbar Umgebung zurückzuführen ist und dass Diffundieren von Ga und In oder der Verlust von Stickstoff in der Schicht vernachlässigbar sind.

6.3. Stickstoffinduzierte Unordnung und Lokalisierungseffekte

Der Einbau von Stickstoff in GaAs oder (Ga,In)As führt durch den großen Unterschied in Elektronegativität und Größe zwischen dem Stickstoff- und dem Arsenatom, welches ersetzt wird, zu einer großen, lokalen Störung des Kristalls. Auch die starke Abhängigkeit der globalen Bandstruktur von der

lokalen Stickstoffumgebung (siehe letztes Unterkapitel) und die Koexistenz von Bandzuständen und lokalisierte Stickstoffclusterzuständen in der elektronischen Bandstruktur dieses Kristalls, zeigt, dass Unordnungs- und Lokalisierungseffekte eine wichtige Rolle in diesem nicht-amalgamartigen Halbleitersystem spielen. Schon in den photomodulierten Reflexionsspektren aus Abbildung 5.3 war eine deutliche Linienverbreiterung der Signale der E_- Bandlücke mit zunehmender Stickstoffkonzentration zu sehen.

Ein weiteres Beispiel für Unordnungs- und Lokalisierungseffekte ist in Abbildung 6.11 dargestellt. In Teil (a) der Abbildung ist die Temperaturverschiebung der Photolumineszenz einer $\text{Ga}_{0.63}\text{In}_{0.37}\text{N}_{0.01}\text{As}_{0.99}/\text{GaN}_{0.017}\text{As}_{0.983}$ Quantenschichtstruktur gezeigt, angeregt durch einen Argonionen-Laser ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$, $E_{\text{Ar}} = 2.41 \text{ eV}$) mit sehr kleinen Anregungsdichten. Die normierten Photolumineszenzspektren zeigen eine ungewöhnliche nichtmonotone Temperaturverschiebung, eine sogenannte s-artige Verschiebung. In Abbildung 6.11(b) sind die Peakpositionen der Photolumineszenzbande und die Energiepositionen des dazugehörigen energetisch tiefsten Quantenschichtübergangs, welcher mit Hilfe von photomodulierter Reflexion ermittelt wurde, in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Energiepositionen der Bandlücke wurden mit der empirischen Varshni-Formel [66] angepasst (durchgezogene Linie). Die Energiepositionen der Photolumineszenzverschiebung sind zur besseren Verdeutlichung der s-artigen Verschiebung nur mit einer Linie verbunden. Die dazugehörige Stokes-Verschiebung (\circ) und die Linienbreite der Photolumineszenzbanden (\bullet) in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbildung 6.11(c). Die Linienbreite zeigt in einem sehr kleinen Temperaturbereich eine sprunghafte Vergrößerung, bevor sie ab ca 90 K bis 140 K stabil bleibt und somit temperaturunabhängig ist. Gleichzeitig ist in der Kurve der Stokes-Verschiebung die s-artige Temperaturverschiebung der Photolumineszenzbande wiederzufinden. Dieses Verhalten der Stokes-Verschiebung und der Linienbreite wurde schon ausführlich für das Materialsystem $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ untersucht [67–71]. Lokalisierungseffekte in der Photolumineszenz in dem ternären $\text{Ga}(\text{N,As})$ Materialsystem wurden von verschiedenen Gruppen untersucht [72–74] und auch in anderen Verbindungshalbleitern wie $(\text{Ga,In})\text{As}/\text{InP}$ [75], $(\text{Ga,In})\text{As}/(\text{Al,In})\text{As}$ [76] und $(\text{Al,Ga})\text{N}$ [77] gefunden. Eine Erklärung für die s-artige Temperaturverschiebung und die Veränderung der Linienbreite wurde von Skolnick *et al.* [75] gegeben. Diese Effekte wurden auf die Bewegung der Exzitonen über lokalisierte Zustände zurückgeführt, die durch die Unordnung in den Quantenschichtstrukturen hervorgerufen werden. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Beweglichkeit des Exzitons, wodurch die Möglichkeit, einen Platz mit niedrigerer Energie zu besetzen, größer wird. Das bedeutet, dass die Zustände mit

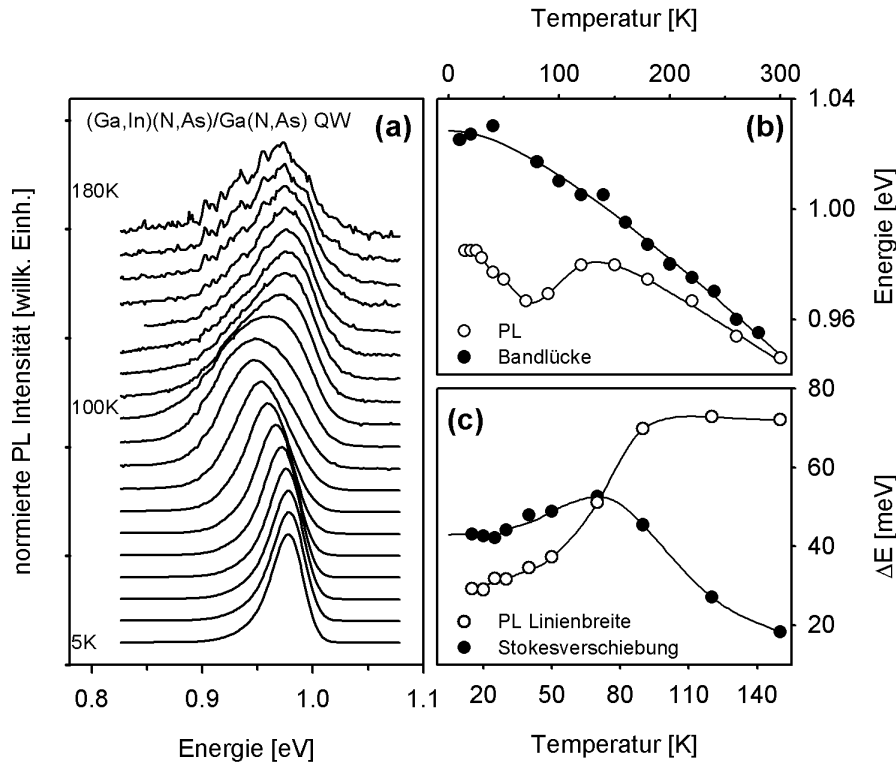


Abbildung 6.11.: (a): normierte PL-Spektren einer $\text{Ga}_{0.63}\text{In}_{0.37}\text{N}_{0.017}\text{As}_{0.983}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur. (b): energetische Position der Bandlücke (\bullet) und der PL-Bande (\circ) als Funktion der Temperatur. Die Bandlücke wurde mit der empirischen Formel nach Varshni angepasst (durchgezogene Linie); Die Daten der PL-Bande wurden zur besseren Verdeutlichung nur mit einer Linie verbunden. (c): Temperaturabhängigkeit der Stokes Verschiebung (\bullet) und der Linienbreite (\circ). Die Linien sind wieder nur zur besseren Verdeutlichung des Verlaufes.

niedrigerer Energie mit steigender Temperatur zunächst stärker besetzt werden, was die Stokes-Verschiebung vergrößert. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur wird die Beweglichkeit der Exzitonen über die lokalisierten Zustände immer größer, bis sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt, was zu einer höherenergetischen Photolumineszenz und somit zu einer kleineren Stokes-Verschiebung führt. Der abrupte Sprung in der Linienbreite mit zunehmenden-

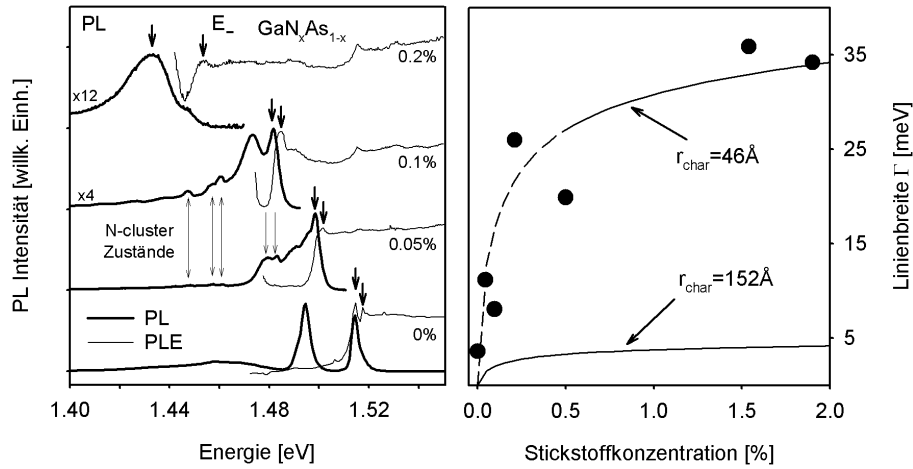


Abbildung 6.12.: (a): normierte PL- und PLE-Spektren von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ epitaktischen Schichten mit kleiner Stickstoffkonzentration x_N bei $T = 8\text{ K}$. Die Pfeile kennzeichnen die Peakposition der PL und der E_- Bandkante. (b): Vergleich der Linienbreite Γ des E_- Überganges in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ epitaktischen Schichten in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration x_N mit einem statistischen Modell. Die Linienbreiten wurden aus der Anpassung der PR-Spektren aus Abbildung 5.3 gewonnen.

der Temperatur wird der höheren Beweglichkeit der Exzitonen zugeschrieben. Über einen breiteren Energiebereich der lokalisierten Zustände ist die Rekombinationsrate von bewegten Exzitonen bei hoher Temperatur größer als bei niedriger. Theoretisch kann dieses „Hoppingverhalten“ des Exzitons über lokalisierte Zustände mit Monte Carlo Computersimulationen modelliert werden [78]. Der Algorithmus dieser Monte Carlo Computersimulation ist in der Literatur beschrieben [79]. Diese Unordnungs- und Lokalisierungseffekte sind in diesem metastabilen Materialsystem wesentlich größer als in herkömmlichen Halbleitersystemen und zeigen sogar Ähnlichkeiten mit amorphen Halbleitersystemen.

In Abbildung 6.12 ist ein weiteres Beispiel für die Unordnungs- und Lokalisierungseffekte in diesem Halbleitersystem zu sehen. Der linke Teil der Abbildung 6.12 zeigt Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungsspektren bei tiefen Temperaturen für eine Serie epitaktischer $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten mit $x_N = 0\%$ (Referenz GaAs-Schicht) bis 0.2% . Aus den Spektren geht hervor, dass die Stokes-Verschiebung und die Linienbreite mit steigender Stick-

stoffkonzentration x_N größer wird. Die ungewöhnliche Größe dieser zwei Effekte schon bei sehr geringen Stickstoffkonzentrationen zeigt wieder deutlich die starke Unordnung in diesem Materialsystem durch den Einbau von Stickstoff. In dem rechten Teil der Abbildung 6.12 ist die Linienbreite Γ des E_- Überganges der Bandlücke in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration x_N aufgetragen. Die Linienbreite Γ wurde durch Anpassung der Signale der E_- Bandlücke in den photomodulierten Spektren der Abbildung 5.3 einer Serie $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ epitaktischen Schichten mit $x_N = 0\%$ bis 2.8% bei $T = 300\text{ K}$ gewonnen. Mit einem einfachen statistischen Modell, welches auf der Statistik der Anionen in einem charakteristischen Volumens V_{char} basiert, kann die Linienbreite in Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration x_N angegeben werden als [80, 81]:

$$\Gamma(x) = 2.36 \cdot \frac{\partial E_-(x)}{\partial x} \sqrt{\frac{x(1-x)}{N_{\text{an}}}}, \quad (6.1)$$

wobei N_{an} die Anzahl der Anionen in dem charakteristischen Volumen V_{char} angibt. Für $N_{\text{an}} = 9000$ ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment für Stickstoffkonzentrationen $x_N > 0.5\%$, was ein charakteristisches Volumen V_{char} mit einem Radius von $r_{\text{char}} = 46\text{ \AA}$ ergibt. Dieses charakteristische Volumen V_{char} für $x_N > 0.5\%$ ist wesentlich kleiner als das, welches für das exzitonische Volumen von GaAs mit einem Bohrradius von $r_B = r_{\text{char}} = 152\text{ \AA}$, was einer Anionenanzahl von $N_{\text{an}} = 325000$ entspricht, erwartet wird. Die so berechneten Veränderungen der Linienbreiten in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration sind für beide Anionenanzahlen N_{an} in dem rechten Teil der Abbildung 6.12 eingezeichnet. Der charakteristische Radius r_{char} kann für Stickstoffkonzentrationen $x_N < 0.5\%$ nicht eindeutig angegeben werden, da eine kontinuierliche Änderung der Linienbreite erwartet wird. Diese starke Verringerung des charakteristischen Volumens V_{char} mit steigender Stickstoffkonzentration x_N zeigt die starke Lokalisierung der Exzitonen in diesem Halbleitersystem schon bei Raumtemperatur.

6. Lokale Stickstoffumgebung und Bandstruktur von $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$

7. Bandstruktur von Ga(N,As)/GaAs Quantenschichtstrukturen

In diesem Kapitel wird die elektronische Bandstruktur von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen beschrieben. Die ungewöhnlichen Effekte durch den Einbau von Stickstoff in GaAs, wie die Bildung des neuen stickstoffinduzierten Bandes E_+ und die ungewöhnlich starke Rotverschiebung der E_- Bandkante, führen zu einer sehr komplexen Bandstruktur der $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen. Es wird hier nur auf die ternären Quantenschichtstrukturen eingegangen, da bei diesen die Bandstruktur nur von der Stickstoffkonzentration x_N abhängt. Viele Gruppen haben $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten und $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mittels optischer Spektroskopie untersucht und haben übereinstimmende Ergebnisse erzielt [3–6, 24, 25, 29, 82]. Im Vergleich dazu ist die Bandstruktur des quaternären Materialsystems $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ wesentlich komplexer, da es hier sogar auf die Wachstumsbedingungen oder die Behandlung nach dem Wachstum (siehe vorhergehendes Kapitel) ankommt. Das Verständniss der Bandstruktur des ternären $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Materialsystems ist sehr hilfreich, um die des quaternären Materialsystems $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ zu verstehen. Dieses Kapitel schließt nach der Beschreibung der Theorie eines 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ -Modells und eines analytischen Modells zur Beschreibung der elektronischen Zustände in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit einem Vergleich zwischen Experiment und Theorie.

7.1. Nicht-Parabolizität des Leitungsbandes

Ein weiterer stickstoffinduzierter Effekt in Ga(N,As) ist die Veränderung der effektiven Elektronenmasse mit zunehmender Stickstoffkonzentration und die damit verbundene Nichtparabolizität der Leitungsbanddispersion bei festem $x \neq 0$. Beide Effekte wurden in der Theorie von Lindsay und O'Reilly [49, 50]

vorhergesagt. Es wurde berechnet, dass die effektive Elektronenmasse im Vergleich zu GaAs sich um 50% vergrößert bei $k=0$ für eine Stickstoffkonzentration $x_N \approx 1\%$ und noch größer wird für $k \neq 0$. Experimentell wurde dies bisher nur wenig untersucht. So fanden Skierbiszewski *et al.* [42] eine starke Zunahme der effektiven Elektronenmasse bis zu $0.4 m_0$ am Fermi-niveau in (Ga,In)(N,As):Se mit der Erhöhung der freien Elektronenkonzentration auf $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Hai *et al.* [83, 84] zeigten mit Zyklotronresonanz, dass die effektive Elektronenmasse an der Leitungsbandkante in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ mit Erhöhung der Stickstoffkonzentration x_N zunimmt, wohingegen die effektive Masse der Löcher gleich bleibt und vergleichbar mit der in GaAs ist. Als Ergebnis fanden sie, dass die effektive Elektronenmasse auf $0.12 m_0$ und $0.19 m_0$ für $x_N = 1.2\%$ und 2.0% ansteigt. Auch Wu *et al.* [85] zeigten, dass die gebundenen Zustände in Ga(N,As)/GaAs Quantenschichten nur richtig beschrieben werden können, wenn eine Zunahme der effektiven Elektronenmasse mit der Stickstoffkonzentration berücksichtigt wird. Baldassari Höger von Högerstal *et al.* [86] ermittelten eine effektive Elektronenmasse von $0.15 \cdot m_0$ für eine Stickstoffkonzentration von $x_N = 1.6\%$ durch Magneto-Photolumineszenzmessungen. Die Nicht-Parabolizität der Dispersion der Leitungsbandkante in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ kann auch durch die hydrostatische Druckabhängigkeit von Quantenschichtübergängen nachgewiesen werden. Dies kann im Rahmen des Band-Abstoßungsmodelles verstanden werden. Da die druckinduzierte Verschiebung der Leitungsbandzustände größer ist als die des Stickstoffniveaus, wird die Bandabstoßung immer stärker. Dies hat zur Folge, dass die effektive Elektronenmasse von der Stickstoffkonzentration, der Quantenschichtbreite und der Confinementenergie abhängt.

In Abbildung 7.1 sind PR-Spektren einer Serie $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit unterschiedlicher Schichtbreite bei $T = 300 \text{ K}$ (a) und $T = 80 \text{ K}$ (b) bei atmosphärischem Druck dargestellt. Als Modulationsquelle wurde ein HeCd-Laser benutzt ($\lambda = 442 \text{ nm}$). In Abbildung 7.1(a) wird das Signal bei $E = 1.42 \text{ eV}$ der GaAs-Barriere zugeordnet. Der energetisch tiefste Schwerlochzustand e1hh1 schiebt zu niedrigeren Energien mit größer werdenden Quantenschichtbreite von 1.3 eV für die Schicht mit einer Breite von 2 nm nach 1.17 eV für die Schicht mit einer Breite von 16 nm . Diese Verschiebung des e1hh1 Zustandes ist Ausdruck von Confinement und weist gleichzeitig darauf hin, dass eine Typ I Bandanordnung vorliegen muß. Ein höherer Quantenschichtzustand ist in dem Spektrum der Schicht mit einer Breite von 8 nm und drei weitere Zustände in der 16 nm breiten Schicht zu sehen. Die Anzahl der höheren Quantenschichtzustände für die unterschiedlichen Schichtbreiten und deren vergleichbare Oszillatorstärke zeigen, dass dies alles erlaubte $enhhn$

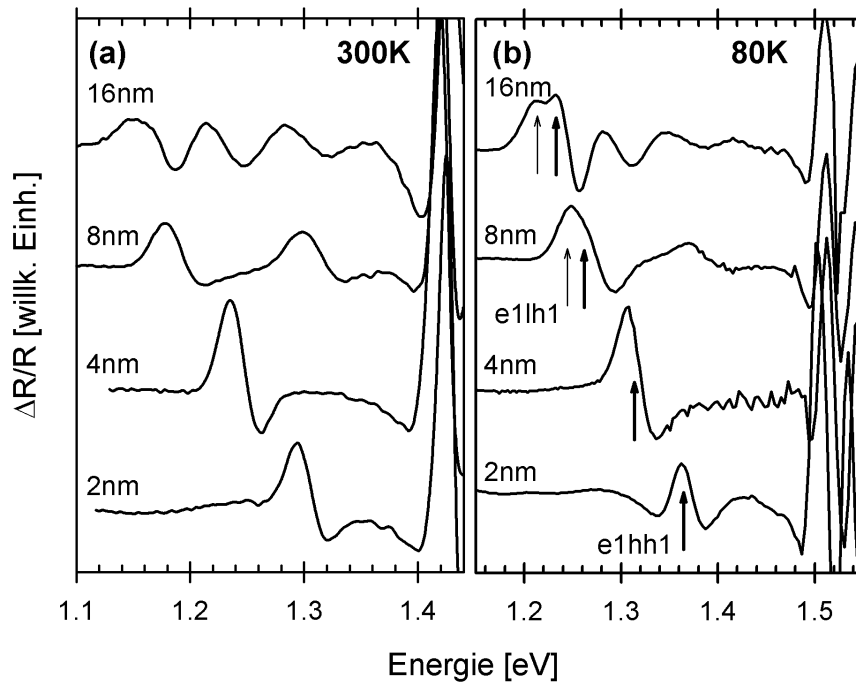


Abbildung 7.1.: PR-Spektren einer Serie $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit unterschiedlicher Schichtbreite bei $T = 300\text{ K}$ (a) und bei $T = 80\text{ K}$ (b).

Zustände sind.

Da die $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}$ Schichten biaxial tensil zu den GaAs Schichten verspannt sind, haben die Leichtloch-Übergänge ein tieferes Confinementpotential, so dass diese energetisch unterhalb der Schwerloch-Übergänge liegen. In den Spektren der Abbildung 7.1(a) und (b) sind nur wenige Anzeichen von Leichtloch-Übergängen zu finden, da diese Übergänge durch inhomogene Spannungsfelder stark verbreitert sind und zusätzlich noch eine wesentlich kleinere Oszillatorstärke besitzen als die Schwerloch-Übergänge. So kann ein Leichtlochübergang nur in den Spektren gesehen werden, wenn dieser energetisch tiefer liegt als der erste Schwerlochübergang. Bei den Raumtemperaturspektren ist eine asymmetrische Verbreiterung des e1hh1 Signales mit einer Schulter auf der niederenergetischen Seite bei den zwei breiten Schichten zu sehen. Für die 16 nm Schicht ist diese Schulter bei tiefen Temperaturen (siehe Abbildung 7.1(b)) ein deutliches Signal geworden. Diese Schulter kann dem e1lh1 Zustand zugeordnet werden, welcher bei tensiler Verspannung der energetisch tiefste Zustand ist, wenn Confinementeffekte vernachlässigt wer-

7. Bandstruktur von Ga(N,As)/GaAs Quantenschichtstrukturen

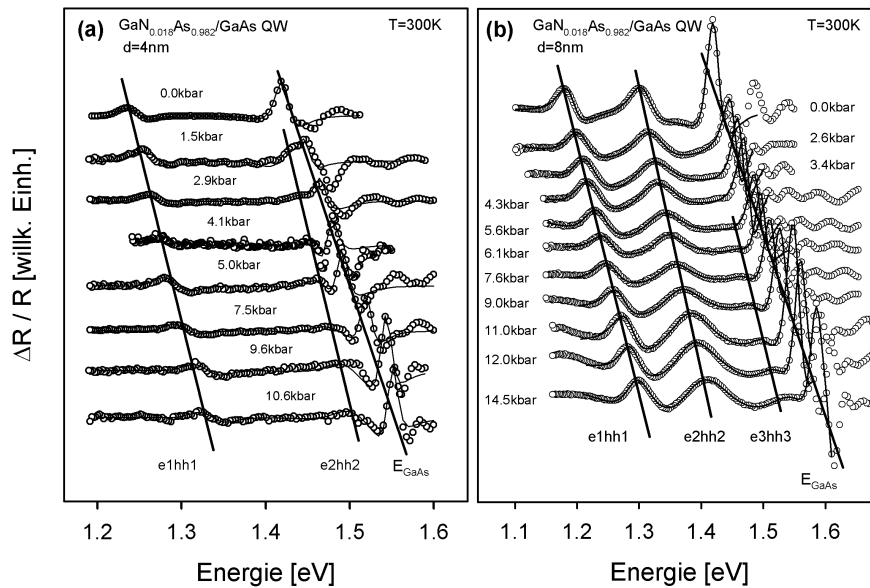


Abbildung 7.2.: Druckabhängige PR-Spektren zweier $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit einer Quantenschichtbreite von 4 nm (a) und 8 nm (b) bei Raumtemperatur. Als Modulationsquelle wurde ein HeCd-Laser benutzt ($\lambda = 442$ nm).

den können. In den Spektren der zwei schmalen Quantenschichten ist diese Schulter nicht zu sehen, da der Leichtlochzustand sich dem Schwerlochzustand angenähert hat und mit abnehmender Schichtbreite Confinementeffekte immer ausgeprägter werden. Die Oszillatorstärke des tiefsten Zustandes ist in der 4 nm Schicht wesentlich größer geworden als in der 2 nm Schicht. Dies alles sind Anzeichen dafür, dass es ein Kreuzen zwischen dem Leichtloch- und dem Schwerlochzustand bei 4 ± 2 nm gibt. Dies mit der dazugehörigen Photolumineszenz weist auf eine Typ I Banddiskontinuität von GaAs und $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}$ hin. Dies stimmt auch mit theoretischen Berechnungen überein [87]. Für eine Typ I Banddiskontinuität wird ein solches Kreuzen von Leicht- und Schwerlochübergang erwartet, da die Confinementenergie des Leichtlochübergangs wegen der kleineren effektiven Masse empfindlicher auf eine Schichtbreitenveränderung reagiert als der Schwerlochübergang. Die Größe des Confinementeffekts bei den Löchern hängt stark von der chemischen Valenzbanddiskontinuität ab. Deshalb kann der Punkt, an dem der Leichtloch- mit dem Schwerlochzustand kreuzt, zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität benutzt werden.

Serien von druckabhängigen Photoreflexionsspektren, welche bei $T = 300$ K für zwei $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit einer Schichtbreite von 4 nm (a) und 8 nm (b) aufgenommen wurden, sind in Abbildung 7.2 dargestellt. In den Spektren der 4 nm breiten Schicht (a) sind zwei Signale bei atmosphärischem Druck zu sehen: das GaAs-Signal der Barriere bei 1.42 eV und das Signal des Quantenschichtüberganges e1hh1 bei etwa 1.25 eV. Beide Signale verschieben zu höheren Energien mit größer werdendem hydrostatischen Druck. Die Linienform der GaAs-Barriere verändert sich stark in dem Bereich zwischen 1.5 und 2.9 kbar. Diese Veränderung kommt durch die Interferenz zwischen dem GaAs-Signal der Barriere und dem Signal des e2hh2 Quantenschichtüberganges. Da die Wechselwirkung zwischen dem resonanten Stickstoffzustand und der Leitungsbandkante stärker wird, wenn der energetische Abstand zwischen diesen durch den Druck geringer wird, wird ein zweiter Elektronenzustand gebunden. Bei höheren Drücken kann der zu diesem neuen Zustand gehörige erlaubte Übergang als schwaches Signal auf der niedere energetischen Seite des GaAs-Signals gesehen werden. Abbildung 7.2(b) zeigt druckabhängige Photoreflexionsspektren einer $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit einer Schichtbreite von 8 nm, bei der die Ergebnisse ähnlich sind. Hier können drei Signale den drei Schwerlochübergängen e1hh1, e2hh2 und e3hh3 zugeordnet werden, die mit größer werdendem Druck zu höheren Energien verschieben. Bei einem Druck von etwa 7 kbar ist auf der niedere energetischen Seite des GaAs-Barrierensignals ein neues Signal zu sehen. Durch die unterschiedlichen druckinduzierten Verschiebungen von GaAs und Ga(N,As) ist die GaAs-Leitungsbandkante stärker verschoben als die von Ga(N,As) und ein neuer Elektronenzustand wird im Leitungsband gebunden. Dieser bildet mit dem dritten Schwerlochzustand im Valenzband das neue Signal e3hh3. Die Druckabhängigkeit der $enhhn$ Übergänge (≈ 8 meV/kbar) ist geringer als die der GaAs-Barriere (12 meV/kbar). Es ist auch zu sehen, dass die druckabhängige Verschiebung für höhere Übergänge immer schwächer wird und sich nicht der von der GaAs-Barriere annähert. Dieser experimentelle Befund ist ein starker Hinweis dafür, dass die effektive Elektronenmassen der einzelnen Subbänder unterschiedlich sind [88–90].

Abbildung 7.3(a) zeigt photomodulierte Reflexionsspektren bei $T = 300$ K einer Serie $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit einer Stickstoffkonzentration von $x_N = 1\%$ bis 3.5% und einer Schichtbreite von ≥ 20 nm. Als Modulationsquelle wurde ein HeCd-Laser ($\lambda = 442$ nm) verwendet. Da die Quantenschichten so breit sind, ist neben dem Signal der GaAs-Barriere bei $E = 1.42$ eV eine große Anzahl von Quantenschichtübergängen zu sehen. Der energetisch tiefste Übergang ist wieder der vom ersten Elektronenzustand im

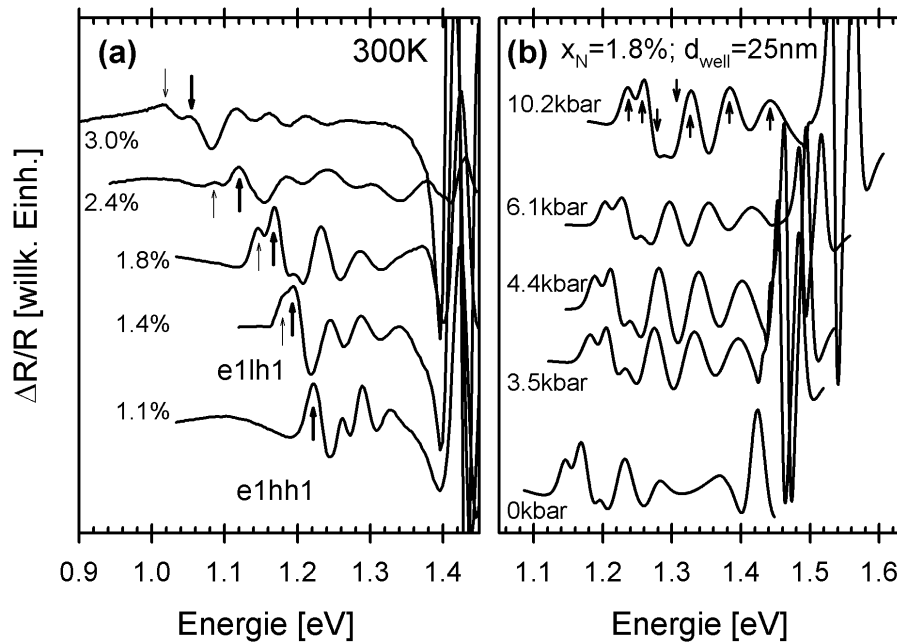


Abbildung 7.3.: (a) PR-Spektren einer Serie GaN_xAs_{1-x}/GaAs Quantenschichtstrukturen mit unterschiedlicher Stickstoffkonzentration x_N und einer Quantenschichtbreite von $d_{\text{well}} > 20$ nm bei Raumtemperatur. (b) Druckabhängige PR-Spektren bei $T = 300$ K einer GaN_xAs_{1-x}/GaAs Quantenschichtstruktur mit $x_N = 1.8\%$ und $d_{\text{well}} = 25$ nm .

Leitungsband zu dem ersten Leichtlochzustand im Valenzband e1lh1 gefolgt von den erlaubten enhhn Quantenschichtübergängen ($n \geq 1$). Mit steigender Stickstoffkonzentration wird der energetische Abstand zwischen dem Leichtlochzustand e1lh1 und dem ersten Schwerlochzustand e1hh1 größer, da auch die tensile Verspannung der GaN_xAs_{1-x}/GaAs Quantenschichtstrukturen mit größer werdender Stickstoffkonzentration steigt. In Abbildung 7.3(b) sind exemplarisch druckabhängige photomodulierte Reflexionsspektren bei Raumtemperatur einer GaN_{0.018}As_{0.982}/GaAs Quantenschichtstruktur mit einer Schichtbreite von 25 nm dargestellt. Die Energiepositionen des ersten Leichtlochzustandes e1lh1 und der Schwerlochzustände enhhn ($n = 1 - 6$) sind in dem Spektrum für 10.2kbar gekennzeichnet. In dem Druckbereich, der hier untersucht wurde, ist die Druckabhängigkeit der einzelnen Bandübergänge in etwa linear und ein „Bowling“-Effekt durch die Bandabstoßung, wie er bei hohen Drücken

in Diamant-Stempelzellen gefunden wurde [40, 85], hat eine vernachlässigbare Bedeutung. Die Druckabhängigkeit der einzelnen Quantenschichtübergänge $e_n h h_n$ ist, wie auch schon in Abbildung 7.2 beobachtet wurde, geringer als die von GaAs. Zusätzlich ist zu sehen, dass die druckabhängige Verschiebung mit zunehmendem n abnimmt (≈ 8 meV für $e_1 h h_1$ und ≈ 6.5 meV für $e_6 h h_6$), obwohl die Druckverschiebung der GaAs-Barriere größer ist als die des Quantenschichtmaterials. Diese starke Abnahme des Druckkoeffizienten mit größer werdender Quantenzahl n zeigt wieder die starke nicht-parabolische Dispersion der Leitungsbandkante in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. So ist die effektive Elektronenmasse desto schwerer, je höher sie von der Leitungsbandkante energetisch entfernt ist. Dieser nichtparabolische Effekt ist hier viel größer als in $\text{GaAs}/(\text{Al,Ga})\text{As}$ [91].

7.2. Theoretische Beschreibung der optischen Quantenschichtübergänge

Um die stickstoffinduzierten Effekte theoretisch zu beschreiben, reicht eine herkömmliche Theorie mit einem 8-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ -Hamiltonoperator, wie sie für direkte Zinkblende III-V Halbleiter angewendet wird, nicht aus. Mit einer Erweiterung des 8-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ -Hamiltonoperator zu einem 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ -Hamiltonoperator, bei dem die herkömmlichen 8-Bänder mit zwei zusätzlichen spinentarteten stickstoffartigen Bändern, welche direkt an die zwei Γ_6 -Leitungsbänder ankoppeln, ergänzt werden, können die elektronischen Zustände von ternären $\text{Ga}(\text{N,As})/\text{GaAs}$ und quaternären $(\text{Ga,In})(\text{N,As})/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen beschrieben werden. Dieser 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ -Ansatz wurde durch tight-binding und Pseudopotential Rechnungen für die $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ Bandstruktur motiviert, die anderswo im Detail beschrieben wurden [49, 50, 92, 93]. In vielen Fällen kann das Ergebnis des 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ -Hamiltonoperator mit einem einfacheren analytischen Modell angenähert werden, um die Leitungsbandzustände solcher Quantenschichtstrukturen zu beschreiben.

7.2.1. Erweitertes 8-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell

Die $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ und Enveloppenfunktionsmethode sind zur Beschreibung der Bandstruktur von III-V Halbleiterheterostrukturen weit verbreitet [94]. Um die starke Wechselwirkung zwischen dem resonanten Stickstoffzustand und der Leitungsbandkante in $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ und die Veränderung der Energie der Leitungsbandkante mit der Stickstoffkonzentration [49, 93] zu berücksichtigen, muss die herkömmliche 8-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ -Methode [95] erweitert werden und zwei

7. Bandstruktur von Ga(N,As)/GaAs Quantenschichtstrukturen

zusätzliche spinentartete stickstoffartige Zustände hinzugefügt werden. Der so modifizierte 10 Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ -Hamiltonoperator für (Ga,In)(N,As) ist dann gegeben durch:

$$H = \begin{pmatrix} E_N & V_{Nc} & -\sqrt{3}T_{N+} & \sqrt{2}U_N & -U_N & 0 & 0 & 0 & -T_{N-} & -\sqrt{2}T_{N-} \\ & E_c & -\sqrt{3}T_+ & \sqrt{2}U & -U & 0 & 0 & 0 & -T_- & -\sqrt{2}T_- \\ & & E_{hh} & \sqrt{2}S & -S & 0 & 0 & 0 & -R & -\sqrt{2}R \\ & & & E_{lh} & Q & T_{N+}^* & T_+^* & \sqrt{2}R & 0 & \sqrt{3}S \\ & & & & E_{SO} & \sqrt{2}T_{N+}^* & \sqrt{2}T_+^* & \sqrt{2}R & -\sqrt{3}S & 0 \\ & & & & & E_N & V_{Nc} & -\sqrt{3}T_{N-} & \sqrt{2}U_N & -U_N \\ & & & & & & E_c & -\sqrt{3}T_- & \sqrt{2}U & -U \\ & & & & & & & E_{hh} & \sqrt{2}S^* & -S^* \\ & & & & & & & & E_{lh} & Q \\ & & & & & & & & & E_{SO} \end{pmatrix}, \quad (7.1)$$

wobei hier nur der obere Dreiecksblock der Matrix gezeigt ist, da diese hermitisch ist. Die Matrixelemente sind im einzelnen:

$$\begin{aligned} E_c &= E_{c0} + \frac{\hbar^2}{2m_0} s_c (k_{\parallel}^2 + k_z^2) + \delta E_c^{\text{hy}} \\ E_{hh} &= E_{v0} - \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 + \gamma_2) k_{\parallel}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 - 2\gamma_2) k_z^2 + \delta E_v^{\text{hy}} - \zeta \\ E_{lh} &= E_{v0} - \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 - \gamma_2) k_{\parallel}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} (\gamma_1 + 2\gamma_2) k_z^2 + \delta E_v^{\text{hy}} + \zeta \\ E_{SO} &= E_{v0} - \Delta_0 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 (k_{\parallel}^2 + k_z^2) + \delta E_v^{\text{hy}} \\ T_{\pm} &= \sqrt{\frac{1}{6}} P (k_x \pm ik_y) \\ U &= \sqrt{\frac{1}{3}} P k_z \\ S &= \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\hbar^2}{m_0} \gamma_3 k_z (k_x - ik_y) \\ R &= \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\hbar^2}{2m_0} [(\gamma_2 + \gamma_3)(k_x - ik_y)^2 - (\gamma_3 - \gamma_2)(k_x + ik_y)^2] \\ Q &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar^2}{m_0} \gamma_2 k_{\parallel}^2 + \sqrt{2} \frac{\hbar^2}{m_0} \gamma_2 k_z^2 - \sqrt{2} \zeta \end{aligned} \quad (7.2)$$

wobei die Indizes N, c, hh, lh und SO für stickstoffresonantes, Leitungs-, Schwerloch-, Leichtloch- und durch Spin-Bahn Wechselwirkung abgespaltenes Band bei $k=0$ stehen. Δ_0 ist die Größe der Spin-Bahn Aufspaltung und P ist das Kane Matrixelement [96]. Die Parameter γ_i sind modifizierte Luttinger-Kohn-Parameter γ_i^L des Valenzbandes, welche durch folgende Beziehungen verknüpft sind:

$$\gamma_1^L = \gamma_1 + \frac{E_P}{3 \cdot E_g} \quad ; \quad \gamma_2^L = \gamma_2 + \frac{E_P}{6 \cdot E_g} \quad ; \quad \gamma_3^L = \gamma_3 + \frac{E_P}{6 \cdot E_g}. \quad (7.3)$$

Hier ist E_g die Energie der fundamentalen Bandlücke und E_P die Kane-Energie, die durch die Beziehung $P = \sqrt{2m_0E_P/\hbar^2}$ mit dem Kane Matrixelement verknüpft ist. Der Parameter s_c bei der Leitungsbandenergie E_{CB} wird über die experimentell bestimmte effektive Masse des Leitungsbandes m_c^* durch folgende Gleichung ermittelt:

$$s_c = \frac{1}{m_c^*} - \frac{E_P}{3} \left[\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_0} \right]. \quad (7.4)$$

Das resonante Stickstoffband, welches mit dem Index N bezeichnet wird, wird beschrieben durch

$$E_N = E_{N0} + \delta E_N^{hy}. \quad (7.5)$$

Die Kopplung zwischen dem Stickstoffzustand und der Leitungsbandkante wird durch das von der Stickstoffkonzentration abhängige Wechselwirkungspotential

$$V_{Nc} = -\beta\sqrt{x} \quad (7.6)$$

ausgedrückt. Die Ga(N,As)/GaAs Quantenschichtstrukturen sind, da die Gitterkonstanten von GaAs und Ga(N,As) sehr unterschiedlich sind, biaxial tensil verspannt. Dies wird durch folgende zwei Formeln berücksichtigt:

$$\delta E_b^{hy} = -2a_b \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \varepsilon_{xx} \quad \text{und} \quad \zeta = -b_{ax} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \varepsilon_{xx}. \quad (7.7)$$

Sie beschreiben den Einfluss der hydrostatischen und der Scherverspannung auf die Bandstruktur. Hier sind C_{11} und C_{12} die elastischen Konstanten, b_{ax} das axiale Deformationspotential, a_b das hydrostatische Deformationspotential mit dem Index $b = N, c$ und v für Stickstoff-, Leitungs- und Valenzband und ε_{xx} die Verspannung in der Schichtebene. In dem Hamiltonoperator von Gleichung 7.1 sind noch weitere Parameter, die die Veränderung der Bandstruktur durch den Einbau von Stickstoff beschreiben, enthalten. Diese müssen durch Experimente ermittelt werden. Aus Symmetriegründen müssen sich die Matrixelemente $T_{N\pm}$ und U_N linear mit dem Wellenvektor k verändern, da sie das Stickstoffband mit dem Valenzband koppeln. Aus sp^3s^* tight-binding Rechnungen können Hinweise auf die wichtigsten Parameter gewonnen werden (siehe Ref. [93]). Die dominierenden Ausdrücke in dem Hamiltonoperator 7.1 zur Beschreibung der Veränderung der Energielücke mit der Stickstoffkonzentration sind unabhängig von dem Wellenvektor k , weswegen auch $T_{N\pm}$ und U_N in erster Näherung Null gesetzt werden können.

Für die Bandanordnung in (Ga,In)(N,As)/GaAs wurde zuerst eine Typ II Bandanordnung postuliert, was durch Banddiskontinuitätsrechnungen mit dem

dielektrischen Modell für das ternäre Materialsystem Ga(N,As)/GaAs motiviert wurde [97]. In letzter Zeit wurde jedoch durch first-principle Berechnungen [98] eine Typ I Bandanordnung favorisiert, was auch durch Experimente bekräftigt wurde [83, 88]. Die benutzten Parameter für diese Bandstrukturberechnungen wurden durch Vergleich der Modellrechnungen mit den Übergangsenergien von GaN_xAs_{1-x} Schichten und GaN_xAs_{1-x}/GaAs Quantenschichtstrukturen angepasst [90, 99]. Es wurde desweiteren für die Bandstrukturberechnung die Annahme gemacht, dass die Energien des unverspannten Stickstoffniveaus E_{N0} , der Leitungsbandkante E_{c0} und der Valenzbandkante E_{v0} am Γ -Punkt sich linear mit der Stickstoffkonzentration x_N verändern.

$$E_{N0}(x) = E_{N0} - (\gamma - \kappa)x$$

$$E_{c0}(x) = E_{c0} - (\alpha - \kappa)x$$

$$E_{v0}(x) = E_{v0} + \kappa x, \quad (7.8)$$

wobei α und γ die Veränderung der Bandlückenenergie von GaN_xAs_{1-x} mit der Stickstoffkonzentration beschreiben. κ berücksichtigt die chemische Valenzbanddiskontinuität, welche die Verschiebung der Valenzbandkante von unverspanntem GaN_xAs_{1-x} auf einer absoluten Energieskala zu GaAs darstellt. Es wird weiter angenommen, dass die Energien der Bandkanten die selbe Veränderung mit der eingebauten hydrostatischen Verspannung und angelegten hydrostatischem Druck zeigen wie GaAs. Nachdem die Energien der Banddispersion durch Lösen des 10-Band Hamiltonoperators aus Gleichung 7.10 gewonnen wurden, kann in k_z - oder k_{\parallel} -Richtung für epitaktische Schichten oder in k_z -Richtung für Quantenschichtstrukturen die effektive Masse der Bandkante entlang der jeweiligen Richtung bestimmt werden. Dies geschieht durch die Ableitung der $E(k)$ Kurven bei $k = 0$:

$$\frac{1}{m_{\perp(\parallel)}^*} = \frac{1}{\hbar^2 k_{\perp(\parallel)}} \left| \frac{\partial E(k_{\perp(\parallel)})}{\partial k_{\perp(\parallel)}} \right| \quad (7.9)$$

und analog für jedes weitere gebundene Energieband der Quantenschichtstrukturen.

7.2.2. Analytisches Modell

Für die Entwicklung eines analytischen Modells ist es wichtig, den Bandabstoßungseffekt zwischen dem Stickstoffniveau und den Leitungsbandzuständen zusammen und das Valenzband einzeln zu betrachten [100]. Die Struktur der Leitungsbandkante der Quantenschicht und der Barrierenschicht können beide durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$H(x) = \begin{pmatrix} E_N + ak^2 & V_{\text{Nc}} \\ V_{\text{Nc}} & E_c + b_k^2 \end{pmatrix}, \quad (7.10)$$

wobei E_c die Energie des Zustandes der Leitungsbandkante von der GaAs Matrix ist und E_N die Energie des Zustandes der resonanten, lokalisierten Stickstoffstörstelle. Diese beiden Zustände werden mit dem Matrixelement V_{Nc} verknüpft, welches die Wechselwirkung zwischen diesen beschreibt. Die Banddispersion wird durch die zwei Diagonalausdrücke beschrieben, in denen $b = \hbar^2/2m_0m_c^*$ ist, wobei m_c^* eine geeignet gewählte effektive Elektronenmasse für die Leitungsbandkante der GaAs-Matrix ist, und a , welches normalerweise zu Null gesetzt wird, die Dispersion des resonanten Stickstoffbandes beschreibt. Wenn pseudomorph gewachsenes $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ auf GaAs angenommen wird, so verändern sich E_c und E_N mit der Stickstoffkonzentration x und dem hydrostatischen Druck p wie

$$E_N = E_{N0} - (\gamma - \kappa)x + 2a_N(1 - C_{12}/C_{11})\varepsilon_{xx} + (dE_N/dp)p$$

und

$$E_c = E_{c0} - (\alpha - \kappa)x + 2a_c(1 - C_{12}/C_{11})\varepsilon_{xx} + (dE_c/dp)p.$$

Die lineare Verschiebung $(\alpha - \kappa)x$ und $(\gamma - \kappa)x$ beschreiben die „normale“ Mischkristallbildung. Das Wechselwirkungsmatrixelement $V_{\text{Nc}} = \beta\sqrt{x}$ stellt die Stickstoffkonzentrationsabhängigkeit des Bandabstoßungseffektes dar. Der 2-Band Hamiltonoperator aus Gleichung 7.10 ist auch für die Beschreibung der GaAs Barrierenschicht gültig, wenn man den resonanten Stickstoffzustand und die Leitungsbandkante entkoppelt, indem man $V_{\text{Nc}} = 0$ setzt. Der Summand $2a_{\text{N(c)}}(1 - C_{12}/C_{11})\varepsilon_{xx}$ berücksichtigt die Verschiebung des Stickstoff- und des Leitungsbandes durch die hydrostatische Komponente der Verspannung. In $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen ist $a_{\text{N(c)}}$ das hydrostatische Deformationspotential, C_{11} und C_{12} die elastischen Konstanten und ε_{xx} die Verspannung in Schichtrichtung, welche durch die Gitterfehlpassung unter Berücksichtigung des GaAs Substrats entsteht. Die Summanden $(dE_c/dp)p$ und $(dE_N/dp)p$ beschreiben die Verschiebung der Leitungsbandkante und des

Stickstoffniveaus durch angelegten hydrostatischen Druck. Der Bandabstoßungseffekt beschreibt die Kopplung dieser zwei Bänder in dem Bereich der Quantenschicht, was zu zwei gemischten Zuständen führt, wobei der energetisch tiefere Zustand die Energie

$$E_- = \frac{E_N + E_c}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(E_N - E_c)^2 + 4V_{Nc}^2}. \quad (7.11)$$

hat. Das dazugehörige Eigenwertproblem $[H - EI]\psi = 0$, wobei I die Einheitsmatrix und ψ eine Wellenfunktion aus den zwei gemischten Anteilen des Stickstoff- und des ungestörten Leitungsbandzustandes sind, kann für alle Schichten gelöst werden. Wenn die Zwei-Komponenten Wellenfunktion und ihre Ableitung stetig an dem Quantenschicht-Barriere Übergang sind, können analytische Ausdrücke für die Energien und die Eigenfunktionen der Subbänder des Leitungsbandes der Quantenschichtstruktur gewonnen werden, die denen ähnlich sind, die mit einem gewöhnlichen 1-Band effektive Masse Modell berechnet werden. Die Eigenenergien einer Quantenschicht der Breite L können ermittelt werden, wenn folgende Gleichungen gelöst werden:

$$\begin{aligned} \frac{k_{z-}}{m_{cw}^*} \tan(k_{z-}L) &= \frac{\kappa_{z-}}{m_{cb}^*} && \text{für gerade Lösungen} \\ \frac{k_{z-}}{m_{cw}^*} \cot(k_{z-}L) &= -\frac{\kappa_{z-}}{m_{cb}^*} && \text{für ungerade Lösungen.} \end{aligned} \quad (7.12)$$

Die Beziehung zwischen der Energie E und dem Wellenvektor k_{z-} in der Quantenschicht bzw. κ_{z-} in der Barriere ist durch die Lösung des 2×2 Hamiltonoperators aus Gleichung 7.10 gegeben:

$$\begin{aligned} bk_{z-}^2 &= \frac{V_{Nc}^2}{E_N - E} + E - E_c \\ \kappa_{z-}^2 &= \frac{1}{b_b} (E_{cb} - E). \end{aligned} \quad (7.13)$$

Der Leitungsbandcharakter $|f_c(z)\rangle$ (durchgezogene Linie) und der Stickstoffbandcharakter $|f_N(z)\rangle$ des Grundzustandes (gestrichelte Linie) der mit dem 2-Bandmodell berechnete Wellenfunktion im Leitungsband einer 7 nm breiten GaN_{0.02}As_{0.98}/GaAs Quantenschichtstruktur ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Insbesondere $|f_N(z)\rangle$ bleibt immer in der Quantenschicht lokalisiert und dringt nicht in die Barriere ein. Dies führt zu einem stärkeren Elektronenconfinement als im 1-Bandmodell (siehe Abbildung 2.6), wo die Einteilchenwellenfunktion

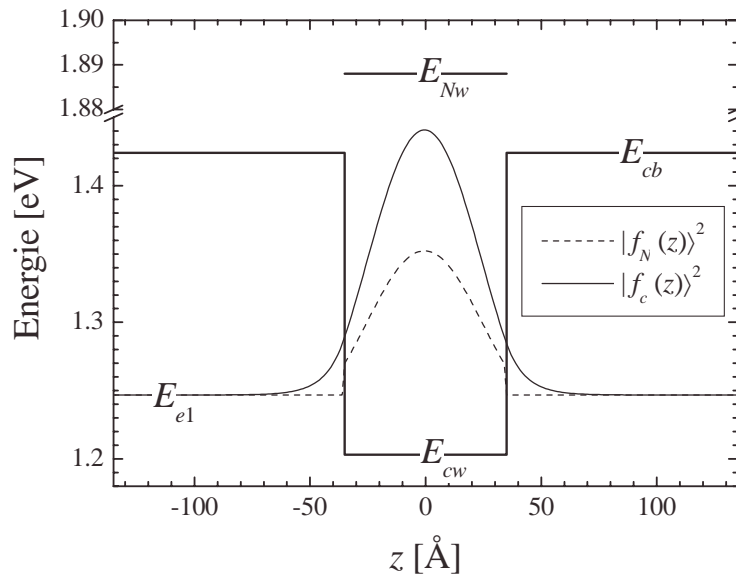


Abbildung 7.4.: Leitungsbandcharakter $|f_c(z)\rangle$ (durchgezogene Linie) und Stickstoffbandcharakter $|f_N(z)\rangle$ (gestrichelte Linie) der Wellenfunktion des ersten Elektronenüberganges in dem Leitungsband einer 7 nm breiten $\text{GaN}_{0.02}\text{As}_{0.98}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstruktur [100].

mit abnehmender Quantenschichtbreite immer barrierenartiger wird. Diese Lokalisierung im 2-Bandmodell ist eine der Ursachen für die starke Abhängigkeit der effektiven Masse der Elektronen von der Confinementsituation. Vergleiche zwischen dem 2-Bandmodell der Gleichung 7.10 und dem komplexeren 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Hamiltonoperator zeigen, dass die Confinementenergien der angeregten Zustände in guter Übereinstimmung berechnet werden können und es so möglich ist, analytische Ausdrücke für die effektive Elektronenmasse in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten und $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen herzuleiten.

7.2.3. Effektive Masse der Elektronen

Das Mischen zwischen dem Stickstoffzustand und des Leitungsbandes reduziert die Banddispersion in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ relativ zu der Masse des ungekoppelten Leitungsbandes, mit der inversen Bandkantenmasse $(m_-^*)^{-1}$, welche durch den

2-Band Hamiltonoperator aus Gleichung 7.10 gegeben ist:

$$\frac{1}{m_-^*} = \frac{2m_0}{\hbar^2} (|\alpha_{c-}|^2 b + |\alpha_N|^2 a), \quad (7.14)$$

wobei $|\alpha_{c-(N)}|^2$ die Amplitude der Zustände der ungestörten Leitungsbandkante (des resonanten Stickstoffbandes) ist, mit $|\alpha_{N\pm}|^2 + |\alpha_{c\pm}|^2 = 1$. Wenn $a = 0$ in Gleichung 7.10 gesetzt wird, vereinfacht sich die Gleichung 7.14 zu

$$\frac{1}{m_{c-}^*(k_{z-})} = |\alpha_{c-}|^2 \frac{1}{m_{cw}^*}, \quad (7.15)$$

wobei m_{cw}^* die effektive Elektronenmasse, die in Gleichung 7.10 eingeführt wurde, ist. Für das Quadrat der stickstoffabhängigen Amplitude der Leitungsbandzustände ergibt sich mit Gleichung 7.11:

$$|\alpha_{c-}|^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{E_N - E_c - bk_{z-}^2}{\sqrt{[E_N - E_c - bk_{z-}^2]^2 + 4V_{Nc}^2}} \right]. \quad (7.16)$$

Durch die Beziehung $|\alpha_{N-}|^2 = 1 - |\alpha_{c-}|^2$ ergibt sich das Quadrat der dazugehörigen stickstoffabhängigen Amplitude des stickstoffartigen E_+ Bandkantenzustandes. Aus den Berechnungen geht hervor, dass der Stickstoffcharakter der Bandkantenzustände in epitaktischen GaN_xAs_{1-x} Schichten in dem Bereich zwischen $x_N = 0$ und 1% stark zunimmt und das Amplitudenquadrat einen Wert von $|\alpha_{N-}|^2 \sim 0.40 - 0.45$ für große x_N erreicht. Dieses Mischen ist zum großen Teil für die beobachtete Zunahme der effektiven Masse in GaN_xAs_{1-x} Schichten verantwortlich. Diese Zunahme hängt sowohl von der Stickstoffkonzentration als auch von der Confinementenergie in GaN_xAs_{1-x}/GaAs Quantenschichtstrukturen ab.

Die effektive Masse der Bandkante in der Schichtebene $m_{\parallel i}^*$ und senkrecht dazu $m_{\perp i}^*$ ist für den i -ten gebundenen Zustand in dem Ein-Band-Modell gegeben durch [101, 102]:

$$\frac{1}{m_{\parallel i}^*} = \frac{P_i^{(w)}}{m_{\parallel cw}^*} + \frac{P_i^{(b)}}{m_{\parallel cb}^*}, \quad (7.17)$$

wobei $m_{\parallel cw}^*$ die Leitungsbanddispersion in der Schichtebene des Quantenschichtmaterials (Barriere) beschreibt. P_i^w und $P_i^b = 1 - P_i^w$ sind die Wahrscheinlichkeiten, den i -ten gebundenen Zustand in der Quantenschicht oder in der Barriere zu finden. Für P_i^w gilt:

$$P_i^w = \int_{-L}^L |\psi_i(z)|^2 dz, \quad (7.18)$$

wobei $|\psi_i(z)|^2$ die normierte zwei-dimensionale Wellenfunktion ist. Wenn diese zweidimensionale Wellenfunktion über die Breite L der Quantenschicht integriert wird, erhält man für die Wahrscheinlichkeiten:

$$P^w = \frac{\frac{1}{2k_{z-}} \sin(k_{z-} \cdot L) + \frac{L}{2}}{\frac{|\alpha_{c-}|^2}{\kappa_{z-}} \cos^2\left(\frac{k_{z-} \cdot L}{2}\right) + \frac{1}{2k_{z-}} \sin(k_{z-} \cdot L) + \frac{L}{2}} \quad \text{für gerade Lösungen}$$

$$P^w = \frac{\frac{-1}{2k_{z-}} \sin(k_{z-} \cdot L) + \frac{L}{2}}{\frac{|\alpha_{c-}|^2}{\kappa_{z-}} \sin^2\left(\frac{k_{z-} \cdot L}{2}\right) + \frac{1}{2k_{z-}} \sin(k_{z-} \cdot L) + \frac{L}{2}} \quad \text{für ungerade Lösungen.}$$
(7.19)

Die Eindringtiefe der berechneten Wellenfunktion und die effektive Masse der Bandkante in der Schichtebene $m_{\parallel-i}^*$ und senkrecht dazu $m_{\perp-i}^*$ kann in dem 2-Band Modell aus Gleichung 7.10 mit Hilfe von Störungstheorie 1.Ordnung bestimmt werden:

$$\frac{1}{m_{\parallel(\perp)-i}^*} = \frac{|\alpha_{c-}|^2 P_i^{(w)}}{m_{\parallel(\perp)cw}^*} + \frac{P_i^{(b)}}{m_{\parallel(\perp)cb}^*}. \quad (7.20)$$

Im Vergleich zu Gleichung 7.17 führt dies zu einem deutlich unterschiedlichen Verhalten. Zum einen hat die Wellenfunktion wesentlich weniger Eindringtiefe in die Barriere, da nur ein Überlapp der Wellenfunktion mit der E_- Leitungsbandkomponente der zweidimensionalen Wellenfunktion besteht. Zusätzlich wird die relative Größe der stickstoffartigen Komponente (erster Summand auf der rechten Seite der Gleichung 7.20) immer wichtiger, wenn die Confinementenergie zunimmt. Dies verringert die Eindringtiefe der Wellenfunktion in die Barriere und vergrößert die mittlere effektive Masse m_{\perp}^* oder m_{\parallel}^* in der Quantenschicht. Daher hat die effektive Masse die Tendenz sich mit schmaler werdender Quantenschichtbreite zu vergrößern.

Die dazugehörigen Energien der Leicht- und Schwerlochbänder lassen sich durch ein einfaches 1-dimensionales Quantenschichtmodell berechnen. Es muss berücksichtigt werden, dass die unverspannte Valenzbandkante mit $E_V = E_{V0} + \kappa x$ in unverspanntem $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ verschiebt. Desweiteren können parabolische Bänder für Schwer- und Leichtloch mit den dazugehörigen effektiven Massen

$$m_{hh} = \frac{1}{\gamma_1 - 2 \cdot \gamma_2} \quad \text{und} \quad m_{lh} = \frac{1}{\gamma_1 + 2 \cdot \gamma_2}, \quad (7.21)$$

wobei γ_1 und γ_2 die Luttinger-Kohn Parameter sind, angenommen werden. Die biaxiale tensile Verspannung in den Schichten führt zu einer zusätzlichen Verschiebung um $-\zeta$ für das Schwerloch- und $+\zeta$ für das Leichtlochband. Wenn

nun die Eigenenergien des Leitungsbandes mit denen des Valenzbandes kombiniert werden, bekommt man die Übergangsenergien der einzelnen Quantenschichtübergänge.

7.3. Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Die im letzten Kapitel beschriebenen, theoretischen Modelle wurden mit experimentell bestimmten Übergangsenergien von 21 GaN_xAs_{1-x}/GaAs Quantenschichtstrukturen mit Quantenschichtbreiten von 2 nm bis 25 nm und Stickstoffkonzentrationen von $1\% \leq x_N \leq 4\%$, die mit den Wachstumsverfahren MBE oder MOVPE gewachsen wurden, verglichen. Abbildung 7.5 zeigt die gefitteten Energiepositionen von GaN_{0.018}As_{0.982}/GaAs Quantenschichtstrukturen mit unterschiedlicher Quantenschichtbreite gewachsen mit den Herstellungsverfahren MBE (○) und MOVPE (●). Ein Teil der Spektren, aus denen die Energiepositionen ermittelt wurden, sind in Abbildung 7.1 gezeigt worden. Anzumerken ist, dass die experimentellen Daten von GaN_{0.018}As_{0.982}/GaAs Quantenschichtstrukturen, die mit MBE gewachsen wurden, sehr gut zu denen passen, die mit MOVPE gewachsen wurden. Dies zeigt, dass bei dem ternären Materialsystem GaN_xAs_{1-x} die Metastabilität, die im quaternären Materialsystem Ga_{1-y}In_yN_xAs_{1-x} gefunden wurde (Kapitel 6), keine große Rolle spielt. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Berechnung mit Hilfe des 10-Band **k·P** Modells und die durchgezogenen Linien die mit dem analytischen Modell, welches im letzten Kapitel vorgestellt wurde. Die Anpassung mit dem 10-Band **k·P** Modell zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Übergangsenergien. Der Vergleich zwischen den zwei Modellen zeigt, dass das analytische Modell die Confinementenergien der Elektronenzustände und damit der Übergangsenergien bis zu dem dritten Schwerlochübergang in guter Übereinstimmung mit dem komplexeren 10-Band **k·P** Modells wiedergeben kann. Für höhere Übergänge weist das analytische Modell Abweichungen gegenüber dem 10-Band **k·P** Modell auf. Dies kommt daher, dass der 2-Band Hamiltonoperator von Gleichung 7.10 die Nicht-Parabolizität des Leitungsbandes nicht stark genug berücksichtigt und dadurch die Übergangsenergien für die höheren Übergänge *enhhn* mit $n > 3$ zu groß werden.

Ob die Löcher in der Ga(N,As) Quantenschicht sind (Typ I Banddiskontinuität) oder in der GaAs Barrierenschicht (Typ II) ist immer noch umstritten. Beide möglichen Bandanordnungen werden in der Literatur diskutiert [83, 88, 103–106]. Die Experimente, die in dieser Arbeit beschrieben werden, zeigen, dass es sich um eine Typ I Bandanordnung für das Materialsystem

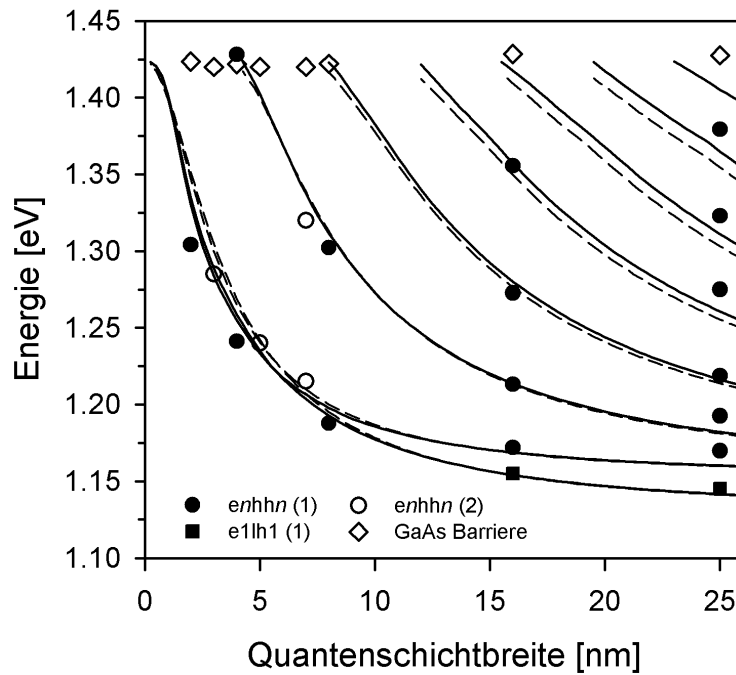


Abbildung 7.5.: Vergleich der Übergangsenergien von $GaN_{0.018}As_{0.982}/GaAs$ Quantenschichtstrukturen mit unterschiedlicher Schichtbreite gewonnen aus PR-Experimenten mit den Berechneten, die mit Hilfe des 10 Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modells (gestrichelte Linie) und des analytischen Modells (durchgezogene Linie) berechnet wurden. Atmosphärischer Druck und $T = 300$ K.

$Ga(N,As)/GaAs$ handelt. Die veröffentlichten Valenzbanddiskontinuitäten unterscheiden sich sehr stark. Dies hat hauptsächlich den Grund, dass kein Unterschied zwischen der absoluten Banddiskontinuität, welche die Verspannung berücksichtigt, und der chemischen Banddiskontinuität, bei der die Verspannungseffekte heraus korrigiert wurden, gemacht wird. Ein weiterer Grund ist, dass die Nichtlinearität der Bandlücke in $Ga(N,As)$ dazu führt, dass die ermittelten Valenzbanddiskontinuitäten nur für eine spezielle Stickstoffkonzentration x_N gültig sind und nicht für alle x_N . Die Veränderung der Valenzbanddiskontinuität und auch die Veränderung der effektiven Elektronenmasse haben einen starken Einfluss auf die Übergangsenergien der einzelnen Quantenschichtzustände. Wenn angenommen wird, dass die effektiven Massen des Schwerloch- und Leichtlochzustandes in $Ga(N,As)$ in etwa die selben sind wie die in $GaAs$, können diese zwei Effekte getrennt betrachtet werden. Diese An-

nahme kann gemacht werden, da der Einbau von Stickstoff fast ausschließlich die Leitungsbandkante beeinflusst (Kapitel 5). Wie der Leichtloch- und der Schwerlochzustand im Valenzband gebunden sind, hängt vor allem von der Valenzbanddiskontinuität, den effektiven Lochmassen und der vorliegenden Verspannung ab. Die $GaN_xAs_{1-x}/GaAs$ Quantenschichtstrukturen sind biaxial tensil verspannt, so dass bei $k=0$ am Γ -Punkt die Lochentartung aufgehoben wird und der Leichtlochzustand energetisch über dem Schwerlochzustand liegt, was bedeutet, dass der tiefste Leichtlochübergang eine niedrigere Energie hat als der tiefste Schwerlochübergang. Wenn nun die Quantenschichtbreite schmaler wird, nähern sich die beiden Übergänge $e1lh1$ und $e1hh1$ an und kreuzen, da bei sehr schmalen Quantenschichten Confinementeffekte stärker sind als Verspannungseffekte. Da der Leichtlochzustand eine wesentlich kleinere Masse als der Schwerlochzustand hat, sind die Confinementeffekte für das Leichtloch größer. Da beide Zustände an den ersten Elektronenzustand im Leitungsband koppeln, ist das Kreuzen von Leicht- und Schwerlochzustand unabhängig von der effektiven Elektronenmasse. So kann die Valenzbanddiskontinuität in erster Näherung unabhängig von der effektiven Elektronenmasse bestimmt werden. Das Kreuzen des ersten Leichtlochübergangs $e1lh1$ und des ersten Schwerlochübergangs $e1hh1$, welches in den photomodulierten Reflexionsspektren der Serie $GaN_{0.018}As_{0.982}/GaAs$ Quantenschichtstrukturen mit unterschiedlicher Schichtbreite gefunden wurde (vergleiche Abbildung 7.1 und 7.5), diente als markantes Merkmal, um die Valenzbandparameter des 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modells anzupassen. Die theoretischen und experimentellen Übergangsenergien für die beste Anpassung sind in Abbildung 7.5 gezeigt. Als Ergebnis wurde eine chemische Valenzbanddiskontinuität von $30\% \pm 15\%$ für diese GaN_xAs_{1-x} Quantenschichtstrukturen mit $x_N = 1.8\%$ ermittelt [88]. Krispin *et al.* fanden eine absolute Valenzbanddiskontinuität von nur 5% für $GaN_{0.03}As_{0.97}/GaAs$ Quantenschichtstrukturen, was durch Kapazitäts-Spannungsmessungen ermittelt wurde [105, 106]. Nachdem die Valenzbanddiskontinuität bestimmt ist, kann die Veränderung der effektiven Elektronenmasse der $enhhn$ Übergänge quasi unabhängig von dieser betrachtet werden. Die effektive Elektronenmasse des n -ten Subbandes im Leitungsband bei $k_{\parallel} = 0$ hängt dann im Sinne des Abstoßungsmodells von der Energiedifferenz zwischen dem Minimum des Subbandes $E_{c,n}$ und der Energie E_N des Stickstoffbandes ab. In dem 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell (Kapitel 7.2.1) bestimmt der Kopplungsparameter zwischen der Leitungsbandkante und dem Stickstoffzustand und die Energiedifferenz zwischen diesen beiden die Größe der Bandabstoßung und somit auch die Stärke der Veränderung der effektiven Elektronenmasse und der Nicht-Parabolizität des Leitungsbandes. Hydrostatische Druckexperimente [40, 88, 89] sind ein sehr gu-

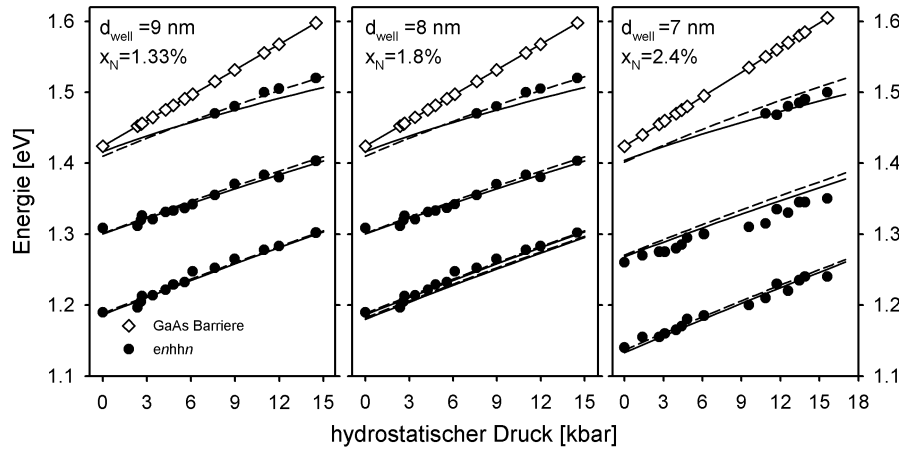


Abbildung 7.6.: Vergleich der hydrostatischen Druckabhängigkeit der Übergangsenergien von einer 9nm breiten $\text{GaN}_{0.013}\text{As}_{0.987}/\text{GaAs}$, einer 8nm breiten $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}/\text{GaAs}$ und einer 7nm breiten $\text{GaN}_{0.024}\text{As}_{0.976}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstruktur gewonnen aus PR-Spektren. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Anpassung mit dem 10 Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell und die gestrichelte Linie eine Anpassung mit dem analytischen Modell, $T = 300 \text{ K}$.

tes Mittel, um die Parameter des Leitungsbandes und des Stickstoffbandes des Modells zu testen. Durch Druck kann die Bandabstoßung dieser zwei Bänder kontinuierlich verändert werden, weil durch die unterschiedliche Druckkoeffizienten die Leitungsbandkante sich dem Stickstoffband nähert. Wenn die Quantenschichtbreitenabhängigkeit und Druckabhängigkeit der Übergangsenergien für alle $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}$ Quantenschichtstrukturen [99, 107] mit einer Valenzbanddiskontinuität von 30% [88] mit den selben Modellparametern mit Hilfe des 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modells angepasst werden kann und diese Parameter durch tight-binding Rechnungen [49, 50, 93] bestätigt werden können, kann ein Parametersatz gewonnen werden, der eine gute theoretische Beschreibung der Dispersion der Elektronenniveaus im Leitungsband in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen erlaubt.

Abbildung 7.6 zeigt die hydrostatische Druckabhängigkeit der aus photomodulierten Reflexionsspektren bei $T = 300 \text{ K}$ gewonnenen Übergangsenergien dreier unterschiedlicher $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit einer Schichtbreite von $d_{\text{well}} \sim 8 \text{ nm}$. Diese Energiepositionen werden mit den

7. Bandstruktur von Ga(N,As)/GaAs Quantenschichtstrukturen

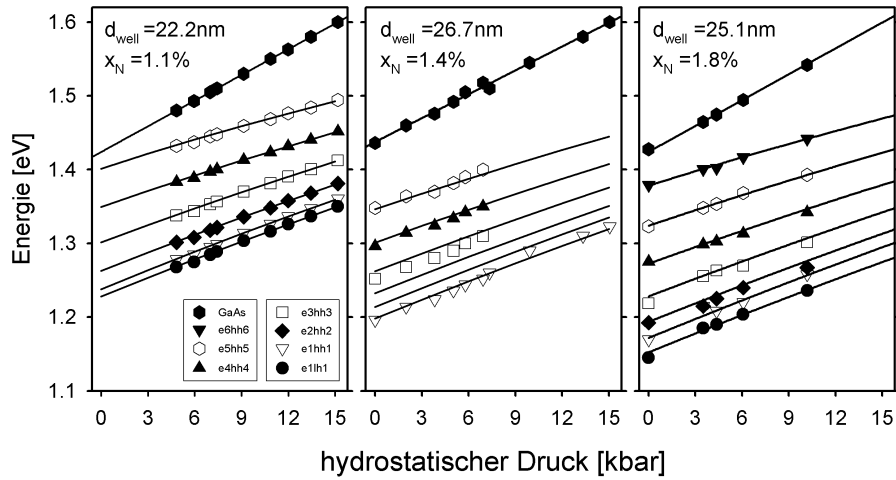


Abbildung 7.7.: Druckabhängigkeit der Bandübergänge ermittelt durch Anpassung der PR-Spektren von drei $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit unterschiedlichen Stickstoffkonzentrationen und einer Schichtbreite $d_{\text{well}} \geq 20$ nm. Die durchgezogenen Linien repräsentieren eine theoretische Anpassung der Werte mit dem 10 Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell, $T = 300$ K.

berechneten aus den zwei Modellen verglichen. Dabei repräsentiert die durchgezogene Linie das 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell und die gestrichelte Linie das analytische Modell. Wie schon bei dem Anpassen der Schichtbreitenabhängigkeit ist auch hier eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu sehen. In Abbildung 7.7 sind die Übergangsenergien der druckabhängigen photomodulierten Reflexionsspektren an breiten ($d_{\text{well}} \geq 20$ nm) $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit unterschiedlicher Stickstoffkonzentration x_N dargestellt. Exemplarisch sind die Spektren einer Quantenschichtstruktur mit $x_N = 1.8\%$ in Abbildung 7.3 gezeigt. Schon bei der Druckabhängigkeit der schmalen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen ist eine Abnahme des Druckkoeffizienten zu sehen. Bei der Serie der breiten $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen ist diese Abnahme der hydrostatischen Druckabhängigkeit für höhere Übergänge $enhhn$ deutlicher zu sehen. Die Anpassung der Energiepositionen aus Abbildung 7.7 wurde mit dem 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell mit den selben Parametern berechnet wie vorher und liefert auch hier eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Werte für die Parameter α , β und γ wurden durch vollständige tight-binding Berechnungen gewonnen [49, 50, 93] und dann mit dem 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ modell durch das

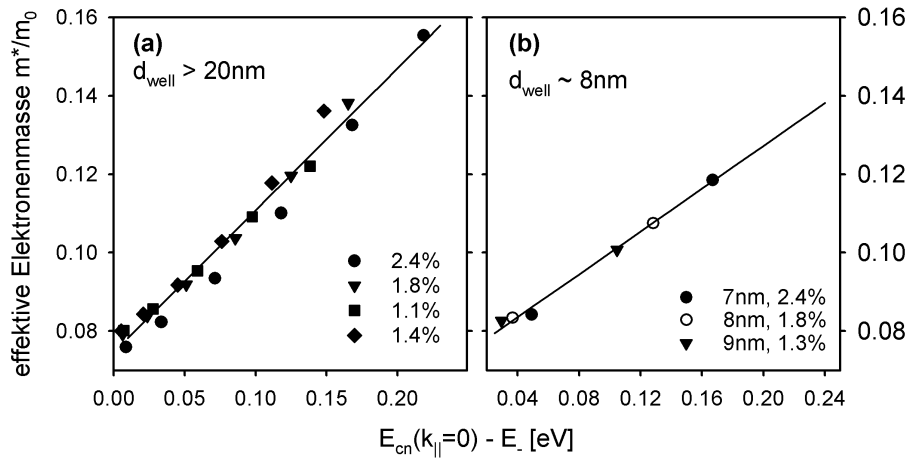


Abbildung 7.8.: Werte für die effektive Elektronenmasse $m_{||}^*(k_{||} = 0)$ für die Elektronsubbänder gewonnen durch eine parabolische Anpassung der Minima der dazugehörigen theoretischen Dispersion in Schichtebene. Die so gewonnenen Werte für die effektive Elektronenmasse $m_{||}^*(k_{||} = 0)$ sind in Abhängigkeit von der Energiedifferenz zwischen dem zugehörigen Subbandminimum $E_{c,n}(k_{||} = 0)$ und der Bandlücke E_c von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ epitaktischen Schichten aufgetragen.

Anpassen an das Experiment verfeinert, so dass sie die experimentell beobachtete, stickstoffabhängige Verschiebung der E_- und der E_+ Übergangsenergien richtig beschreiben. Die benutzten Werte für die wirtsartigen Modellparameter, die sich durch Interpolation aus denen der binären Randkomponenten GaAs und GaN ergeben, sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die Werte für die stickstoffartigen Modellparameter sind in Tabelle 7.2 zu finden.

Die gute Beschreibung des Experiments mit der Theorie des 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ und des analytischen Modells erlaubt es, Werte für die effektive Elektronenmasse $m_{||}^*(k_{||} = 0)$ der Elektronsubbänder anzugeben. Dies geschieht durch die parabolische Anpassung der Minima der dazugehörigen theoretischen Dispersion in Schichtebene. Die so gewonnenen Werte für die effektive Elektronenmasse $m_{||}^*(k_{||} = 0)$ sind in Abbildung 7.8 in Abhängigkeit von der Energiedifferenz zwischen dem Subbandminimum $E_{c,n}(k_{||} = 0)$ und der Bandlücke E_- dargestellt. Alle Quantenschichtstrukturen, die untersucht wurden, zeigen mit Zunahme dieser Energiedifferenz eine Zunahme der effektiven Elektronenmasse.

In Abbildung 7.9 sind die berechneten Veränderungen der effektiven Elektro-

Tabelle 7.1.: Wichtige Materialparameter für die binären Verbindungshalbleiter GaAs, InAs, GaN und InN, aus [108–110].

	GaAs	GaN	InAs	InN
a_0 [Å]	5.6533	4.50	6.0853	4.98
E_g [eV]	1.424		0.355	
E_P [eV]	25.7		22.2	
m_c^*	0.0665		0.024	
c_{11} [GPa]	122.1	293	83.3	182
c_{12} [GPa]	56.6	159	45.3	125
a_c [eV]	-7.17	-2.2	-5.08	-2.5
a_v [eV]	1.16	5.2	-1.0	-0.5
b_{ax} [eV]	-2.0	-2.2	-1.8	-1.3
Δ_{SO} [eV]	0.341		0.38	
$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$	6.98, 2.06, 2.93		19.7, 8.4, 9.3	

Tabelle 7.2.: Stickstoffartige Modellparameter für $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ($T = 300$ K).

Leitungsband		Valenzband	
E_{c0} [eV]	1.424	E_{v0} [eV]	0.00
α [eV]	1.55	κ [eV]	3.00
β [eV]	2.45	Stickstoffband	
α' [eV ⁻¹]	2.52 (für $x \approx 2\%$)	E_{N0} [eV]	1.65
β' [eV ⁻¹]	0.65	γ [eV]	3.00

nenmasse in Schichtebene m_{\parallel}^* als Funktion der Quantenschichtbreite für zwei unterschiedliche Stickstoffkonzentrationen $x_N = 1\%$ und 2% für $T = 4$ K und $T = 300$ K dargestellt. Die Berechnungen wurden mit dem 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell (gestrichelte Linie), mit dem 2-Band Hamiltonoperator aus Gleichung 7.10 (offene Kreise) und durch Anwendung des analytischen 2-Band Modells aus Gleichung 7.20 (durchgezogene Linie) durchgeführt. Die Übereinstimmung der drei Modelle bei der Berechnung der effektiven Elektronenmasse in Schichtebene für den Grundzustand ist gut. Für höhere Übergänge werden jedoch von dem numerischen 2-Band und dem analytischen Modell im Vergleich zu dem

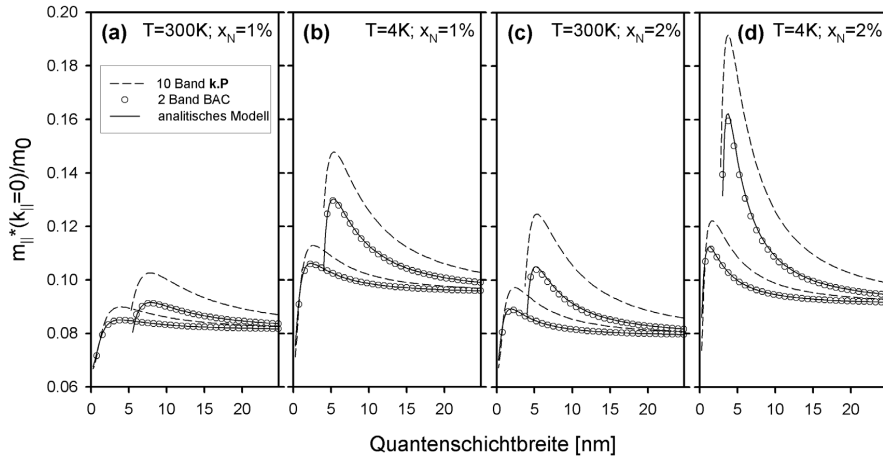


Abbildung 7.9.: Berechnung der effektiven Elektronenmasse in der Schichtebene für den Leitungsbandgrundzustand und für den ersten angeregten Zustand als Funktion der Quantenschichtbreite für $x_N = 1\%$ und 2% bei tiefen und hohen Temperaturen. Gestrichelte Linie: 10 Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell; offene Kreise: numerische Lösung des 2-Band Bandabstoßungsmodells; durchgezogene Linie: analytische Lösung der Gleichung 7.20.

10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell die Energiewerte zu niedrig berechnet. Die Berechnungen mit allen drei Modellen zeigen die gleiche Tendenz in Abhängigkeit von der Schichtbreite: in breiten Quantenschichten wird die effektive Elektronenmasse gleich der parallelen Masse von verspannten epitaktischen Ga(N,As). Wegen der starken Nichtparabolizität des Leitungsbandes in Ga(N,As) zeigt die effektive Elektronenmasse zwei Tendenzen: zum einen vergrößert sie sich mit zunehmender Confinementenergie bei gleichbleibender Schichtbreite und zum anderen wird sie auch größer für schmalere Quantenschichtbreiten für denselben Energiezustand. Das Maximum der effektiven Elektronenmasse in Schichtebene für den Grundzustand wird bei einer relativ schmalen Schichtbreite erreicht ($d_{\text{well}} \approx 2\text{-}4\text{ nm}$), wobei die effektive Elektronenmasse des ersten angeregten Zustandes ihr Maximum bei etwas breiteren Quantenschichten ($d_{\text{well}} \approx 5\text{-}8\text{ nm}$) hat. Die berechnete Masse wird in schmalen Quantenschichten leichter und nähert sich der von GaAs an, da die Wellenfunktion des Quantenschichtzustandes auch bis in die Barriere hineinreicht. Diese Ergebnisse stimmen auch sehr gut mit denen aus anderen Arbeiten überein. So fanden Wu *et al.* [85] bei $T = 300\text{ K}$ in Quantenschichtstrukturen mit einer Schichtbreite von weniger als 10 nm für die effektive Elektronenmasse einen

Wert von $0.11 \cdot m_0$ für $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ mit $x_N = 1.2\% - 2.8\%$, was sehr gut mit den hier bestimmten übereinstimmt. Die von Hai *et al.* [83, 84] berichteten Werte von $0.12 \cdot m_0$ und $0.19 \cdot m_0$ für $x_N = 1.2\%$ und 2.0% , die durch optisch detektierte Zyklotronresonanz an 7 nm breiten $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen bei $T = 5 \text{ K}$ ermittelt wurden, zeigen auch eine deutliche Zunahme der effektiven Elektronenmasse. Die Werte für die effektive Elektronenmasse, welche durch Magneto-Photolumineszenz bei tiefer Temperatur bestimmt wurden [111, 112], sind auch größer. Es zeigt sich die Tendenz, dass bei tiefen Temperaturen die experimentell ermittelten effektiven Elektronenmassen grundsätzlich größer sind, als die bei $T = 300 \text{ K}$ ermittelten. Ein Grund dafür ist, dass die Leitungsbandkante und das Stickstoffniveau unterschiedliche Temperaturverschiebungen haben und diese sich somit bei tiefen Temperaturen annähern und der Bandabstoßungseffekt größer wird und es dadurch zu einer Zunahme der effektiven Elektronenmasse kommt. Obwohl dieser Effekt in die Berechnungen mit dem 10-Band $\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}$ Modell berücksichtigt wird, sind die berechneten effektiven Elektronenmassen noch immer zu niedrig [100]. Des Weiteren können bei tiefen Temperaturen Lokalisierungseffekte am Minimum der Leitungsbandkante durch stickstoffartige Clusterzustände [92], die bei diesen Temperaturen resonant zur Leitungsbandkante liegen, zur Zunahme der effektiven Elektronenmasse beitragen. Diese Lokalisierungseffekte sind in den drei Modellen noch nicht berücksichtigt, können aber zu einer starken Vergrößerung der effektiven Elektronenmasse führen.

8. Interbandübergänge in (Ga,In)(N,As)/Ga(N,As) Quantenschichtstrukturen

Der erste Teil dieses Kapitels stellt eine kurze Einführung über die optischen Eigenschaften von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen dar. Die optischen Übergänge in den Quantenschichtstrukturen werden mit dem $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Model beschrieben, was einen ersten Versuch darstellt, das $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Model, welches für $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ im vorherigen Kapitel entwickelt wurde, auf das quaternäre $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ System zu übertragen. Auf die Besonderheiten der auf $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ basierenden Quantenschichtstrukturen, bei denen in den Barrieren zusätzlich noch Stickstoff eingebaut wurde, wird im zweiten Teil des Kapitels eingegangen. Da der Stickstoff einen lokalisierten Zustand oberhalb der Leitungsbandkante in $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ bildet (siehe Kapitel 5) wird dadurch hauptsächlich das Leitungsband der Barriere verändert. Durch diese stickstoffinduzierte Leitungsbandveränderungen kann der Einschluss der Elektronen im Leitungsband entscheidend beeinflusst werden. Es kann die Leitungsbandstruktur in $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen so weit verändert werden, dass es zu einem Übergang von einer Typ I zu einer Typ II Banddiskontinuität kommen kann.

8.1. Leitungsbandstruktur und Banddiskontinuität

Bis heute sind die Interbandübergänge in $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen nur wenig untersucht. In den meisten Veröffentlichungen wird nur auf die Bandstruktur von $(\text{Ga},\text{In})(\text{N},\text{As})/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen eingegangen. Die wichtigsten Resultate letzterer Untersuchungen sind, dass die effektive Elektronenmasse im Vergleich zu der in $(\text{Ga},\text{In})\text{As}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen größer geworden ist [113–117] und mit steigendem Leitungsband Subband Index n größer wird [107, 117]. All diese Untersuchungen belegen, dass es sich bei der Banddiskontinuität von $(\text{Ga},\text{In})(\text{N},\text{As})/$

Tabelle 8.1.: Stickstoffartige Modellparameter für $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ ($T = 300 \text{ K}$).

Leitungsband		Stickstoffband	
$E_N - E_{c0} [\text{eV}]$	0.485	$E_{N0} [\text{eV}]$	1.65
$\alpha [\text{eV}]$	1.55	$\beta [\text{eV}]$	1.68
$\kappa [\text{eV}]$	3.50	$\gamma [\text{eV}]$	3.50

GaAs um Typ I handelt. Es ist leicht einzusehen, dass die gleichen Probleme, die bei der Analyse der gemessenen Interbandübergänge in Ga(N,As)/GaAs Quantenschichten auch hier auftreten. Wichtig ist es auch hier, den Zusammenhang zwischen effektiver Elektronenmasse und Banddiskontinuität zu beschreiben. Zusätzlich zu diesen Problemen muss die Zusammensetzung des quaternären Materialsystems genau bestimmt werden, da nur ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Stickstoffkonzentration die Bandlücke entscheidend verändern kann und auch die effektive Elektronenmasse stark beeinflusst. Um die Quantenschichtstrukturen reproduzierbar herzustellen, muss auch die intrinsische Eigenschaft der Metastabilität dieses Halbleitersystems beachtet werden. Eine Grundvoraussetzung für eine sinnvolle Beschreibung von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen ist, dass nach dem Tempern eine elektronische Bandstruktur eingestellt werden kann, die im wesentlichen unabhängig von der Vorgeschichte der Probe ist, d.h. nur von (x, y) abhängt. So muss die elektronische Struktur der (Ga,In)(N,As) Schichten nach dem Tempern gut definiert, stabil und vergleichbar mit anderen Schichten, welche eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen oder auch mit anderen Methoden hergestellt wurden, sein. Das 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Model, welches in Kapitel 7.2.1 für ternäre $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen entwickelt wurde und ausgiebig an diesen getestet werden konnte, wurde bisher nur auf unbehandelte $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen angewendet [107]. Unter Benutzung der selben Materialparameter für die binären Randmaterialien (siehe Tabelle 7.1) wurde ein vorläufiger Satz stickstoffartiger Parameter für unbehandelte $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen gewonnen [107], welcher in Tabelle 8.1 aufgelistet ist. Es bedarf jedoch weiterer Anpassungen, um diesen Parametersatz zu verfeinern.

8.2. Übergang von Typ I zu Typ II Banddiskontinuität

Die Kenntnis der Banddiskontinuitäten in metastabilen $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaN}_z\text{As}_{1-z}$ Halbleiterheterostrukturen ist wichtig, um auf GaAs-basierende Laser auf Basis dieses Materialsystems für Anwendungen in dem spektralen Bereich von $1.3\ \mu\text{m}$ bis $1.5\ \mu\text{m}$ in der aktiven Region zu optimieren. In Kapitel 7.1 wurde schon eine Möglichkeit zur Ermittlung der Banddiskontinuität in dem ternären Ga(N,As) Materialsystem vorgestellt. Dort wurde die Aufspaltung zwischen dem ersten Leichtloch- mit dem ersten Schwerlochzustand ausgenutzt, um eine Aussage über die Bandanordnung zu treffen. Es wurde eine Valenzbanddiskontinuität von $30\% \pm 5\%$ für die Quantenschichtstrukturen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ mit einer Stickstoffkonzentration von $x_{\text{N}} = 1.8\%$ gefunden. In diesem Kapitel wird eine andere Möglichkeit ausgenutzt, um die Bandanordnung in den Quantenschichtstrukturen zu bestimmen. Es wurden Quantenschichtstrukturen gewachsen, bei denen als Barrierenmaterial das ternäre Ga(N,As) eingesetzt wurde. So kann unter anderem durch die Wahl einer geeigneten Höhe der Barriere in der aktiven Region von elektrisch gepumpten Laserstrukturen das Verhältnis zwischen dem Ladungsträgereinfang in den einzelnen Quantenschichtstrukturen und einer homogenen Verteilung der Elektronen und Löcher über die gesamte aktive Region, die in der Regel aus mehreren gleichen Quantenschichten besteht, optimiert werden. Nun kann durch die Veränderung der Stickstoffkonzentration in der Barriere die Höhe der Barriere verändert werden. Wenn die Energielücke des Quantenschichtmaterials groß genug ist, kann die starke Rotverschiebung des Barrierenmaterials mit der Erhöhung der Stickstoffkonzentration genutzt werden, um den Potentialtopf im Leitungsband flacher zu machen. Es kann sogar zu einem Kreuzen von der Leitungsbandkante der Barriere mit der der Quantenschicht kommen, also zu einem Übergang von einer Typ I zu einer Typ II Banddiskontinuität. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 8.1(a) schematisch dargestellt. Wenn nun die Leitungsbanddiskontinuität der Quantenschicht zu dem GaAs-Substratmaterial bekannt ist, können Aussagen über die Banddiskontinuität von Ga(N,As) zu der Quantenschicht gemacht werden. Eine Typ I Banddiskontinuität ist in Abbildung 8.1(b) schematisch dargestellt. Es sind nur die Übergänge zwischen dem ersten Schwerlochzustand der Barriere oder der Quantenschicht und dem ersten Elektronenzustand im Leitungsband der Barriere oder der Quantenschicht skizziert. Durch den großen räumlichen Überlapp der Elektronen- mit der Loch-Wellenfunktion in der selben Quantenschicht ist der Übergang von

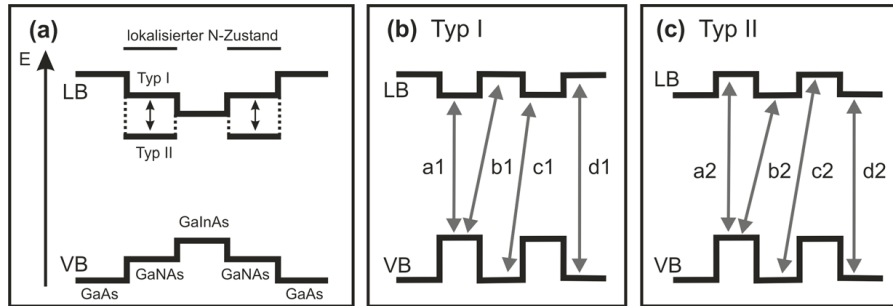


Abbildung 8.1.: (a) Schematische Darstellung einer $\text{Ga}(\text{N,As})/(\text{Ga,In})\text{As}$ Bandstruktur und mögliche direkte und indirekte optische Übergänge in einer Typ I (b) und einer Typ II Bandstruktur (c).

dem ersten Elektronenzustand in dem Leitungsband der Quantenschicht zu dem ersten Lochübergang im Valenzband der Quantenschicht (a1) am wahrscheinlichsten für diese Typ I Struktur. Die indirekten Übergänge (b1) und (c1) sind entsprechend unwahrscheinlich. Das gleiche gilt auch für eine Typ II Situation dargestellt in Abbildung 8.1(c). In Absorption ändert sich sonst faktisch nichts. In Emission, nachdem die Elektronen und Löcher in die jeweils tiefsten Zustände relaxiert sind, sind die Elektronen und Löcher in der Typ I Struktur in der gleichen Schicht lokalisiert (a1), d.h. starke Photolumineszenz, während sie in der Typ II Situation räumlich getrennt sind (b2), d.h. schwache und langsame Photolumineszenz. Interessant ist insbesondere der Zwischenbereich, wo für die Elektronen eine Flachbandsituation auftritt, d.h. die Elektronen in Quantenschicht und Barriere gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben. In diesem Fall sind direkte und indirekte Übergänge faktisch gleich wahrscheinlich und in Absorption beobachtbar. Ein solcher Übergang von einer Typ I zu einer Typ II Banddiskontinuität erfolgt nicht abrupt. Das im Schema angedeutete abrupte Verhalten wird durch die Coulomb Anziehung zwischen Elektron und Loch aufgeweicht. So ist ein Übergangsbereich zu erwarten, in dem beide Arten von optischen Übergängen zu sehen sind.

Um die Veränderung der optischen Eigenschaften durch die Wahl von unterschiedlichen Barrierenhöhen zu untersuchen, wurde eine Serie $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_{\text{N}} = 0.48\%$ bis 2.2% mittels MOVPE hergestellt. Es wurden drei Perioden gewachsen, wobei die Quantenschichtbreite 10 nm und die der Barriere 35 nm betragen hat. Diese Strukturen wurden mit photomodulierter Reflexion untersucht, wobei ein HeCd-Laser als Modula-

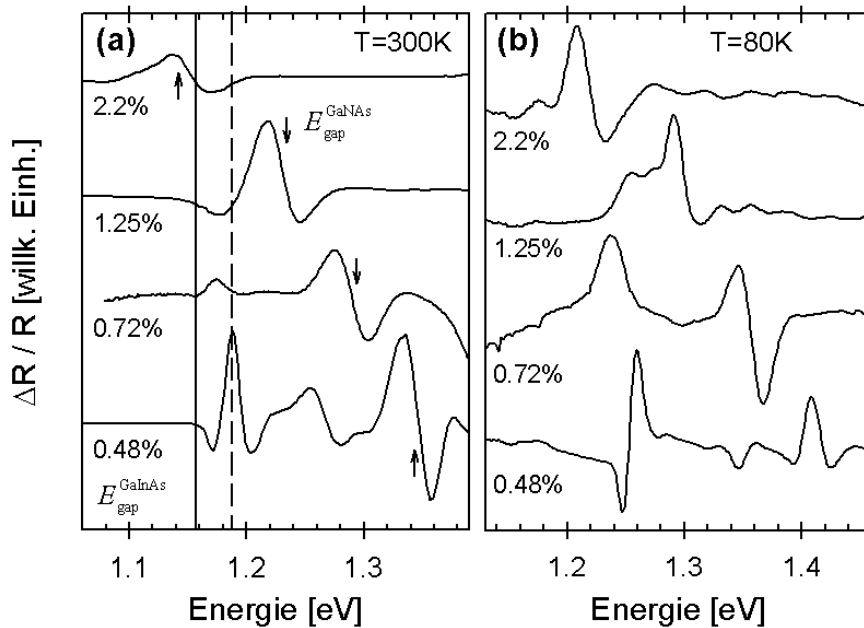


Abbildung 8.2.: Photomodulierte Reflexionsspektren einer Serie $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_{\text{N}} = 0.48\%$ bis 2.2% bei Raumtemperatur (a) und bei $T = 80\text{ K}$ (b). Als Modulationsquelle diente ein HeCd-Laser ($\lambda_{\text{mod}} = 442\text{ nm}$).

tionsquelle eingesetzt wurde. Abbildung 8.2 zeigt die Spektren bei Raumtemperatur (a) und bei $T = 80\text{ K}$ (b). Die starke stickstoffinduzierte Rotverschiebung der Ga(N,As) Barriere mit der Erhöhung der Stickstoffkonzentration, welche in der Abbildung 8.2(a) mit Pfeilen gekennzeichnet ist, ist deutlich zu sehen. Die durchgezogene Linie in Abbildung 8.2(a) gibt die Energieposition der Bandlücke von $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}$ an, welches pseudomorph auf (100) orientiertem GaAs gewachsen wurde. Die gestrichelte Linie gibt die Energieposition des energetisch tiefsten Quantenschichtzustandes in der Schicht mit $x_{\text{N}} = 0.48\%$ an. Das photomodulierte Reflexionsspektrum dieser Schicht ist ein typisches Spektrum einer Quantenschichtstruktur mit einer Typ I Banddiskontinuität. Der energetisch tiefste Quantenschichtübergang bei $E = 1.19\text{ eV}$ wird dem e1hh1 Übergang, also einem Übergang von dem ersten gebundenen Elektronenzustand zu dem ersten gebundenen Schwerlochzustand in der (Ga,In)As Quantenschicht, zugeordnet. Wenn die Bandlücke des verspannten (Ga,In)As betrachtet wird (durchgezogene Linie), ist der e1hh1-Übergang

von dieser wegen des Quantenconfinementeffekts blau verschoben. Ein zweiter Quantenschichtübergang ist bei einer Energie von $E = 1.26$ eV deutlich zu sehen und wird dem e2hh2 Übergang zugeordnet. Die Oszillatorstärke der beiden Schwerlochübergänge ist mit der der Ga(N,As) Barriere vergleichbar. Durch die kompressive Verspannung in der (Ga,In)As Schicht und der tensilen Verspannung der Ga(N,As) Schicht sind die Potentiale für die Leichtlochzustände sehr flach und um etwa ~ 100 meV zu höheren Energien verschoben, so dass Leichtlochübergänge in diesen Spektren nicht zu sehen sind. Die deutlich zu erkennenden Schwerlochübergänge e1hh1 und e2hh2 weisen darauf hin, dass in diesen Quantenschichtstrukturen mit $x_N = 0.48\%$ beide Elektronen- und beide Schwerlochzustände gut in der (Ga,In)As Quantenschicht eingeschlossen sind. Wenn nun der Stickstoffgehalt in der Barriere erhöht wird, führt dies zu einer Verkleinerung der dazugehörigen Bandlücke und somit auch zu einer Verringerung der Potentialhöhe des die Elektronen einschließenden Potentials in der Quantenschicht. Die Rotverschiebung der Bandlücke von Ga(N,As) mit der Erhöhung des Stickstoffgehaltes beträgt etwa ~ 150 meV pro Prozent Stickstoff. Dies zeigt, dass schon bei einem geringen Stickstoffgehalt die Bandlücke von Ga(N,As) unter die von (Ga,In)As geschoben werden kann. Dies ist deutlich in dem Spektrum der $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstruktur mit $x_N = 2.2\%$ zu sehen. Hier ist nur ein breites Signal zu sehen, welches energetisch unterhalb der Bandlücke von epitaktischem (Ga,In)As liegt. Dieses Signal besteht aus zwei Übergängen: das Signal der Bandlücke des Ga(N,As) Barrierenmaterials auf der höherenergetischen Seite und einer kleinen Schulter auf der niederenergetischen Seite, welche von einem indirekten Übergang zwischen Elektronen, die sich in der Ga(N,As) Barriere befinden und schweren Löchern, die sich in der (Ga,In)As Quantenschicht befinden, herrührt (Abbildung 8.1(c), Übergang b2). Solch ein Übergang ist charakteristisch für eine Typ II Banddiskontinuität.

Wegen der Coulomb Anziehung zwischen den Elektronen im Leitungsband und den Löchern im Valenzband ist ein klarer Übergang von einer Typ I zu einer Typ II Bandanordnung nicht zu erwarten. Deshalb ist es schwer, die genaue Stickstoffkonzentration, bei der eine Flachbandsituation im Leitungsband vorliegt, zu ermitteln. Dies ist an den Spektren der $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_N = 0.72\%$ und 1.25% deutlich zu sehen. In dem Spektrum der Quantenschicht mit $x_N = 0.72\%$ ist deutlich eine Rotverschiebung des energetisch tiefsten Zustandes e1hh1 und eine starke Abnahme der Oszillatorstärke zu sehen. Zusätzlich ist der zweite Übergang e2hh2 nicht mehr detektierbar. Dies alles sind deutliche Anzeichen dafür, dass das einschließende Potential für die Elektronen, die immer noch in der (Ga,In)As Quantenschicht

gebunden sind, sehr flach geworden ist und somit die Confinementenergie stark reduziert wurde. Wenn nun die Stickstoffkonzentration auf $x_N = 1.25\%$ erhöht wird, ist zwar die Ga(N,As) Bandlückenenergie immer noch größer als die der (Ga,In)As Quantenschicht, es ist jedoch kein klares Signal zwischen diesen zwei Bandlücken zu finden, welches einem Quantenschichtübergang zugeordnet werden kann. Dies ist ein weiteres, typisches Merkmal für eine Typ II Bandanordnung. Diese Anzeichen legen nahe, dass ein Übergang von einer Typ I zu einer Typ II Banddiskontinuität in den $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen in dem Stickstoffkonzentrationsbereich von $0.72\% < x_N < 1.25\%$ stattfindet. Dies belegen auch die photomodulierten Reflexionsmessungen dieser Serie bei $T = 80\text{ K}$, die in Abbildung 8.2(b) zu sehen sind. Das Spektrum der Quantenschichtstruktur mit einer Stickstoffkonzentration von $x_N = 0.42\%$ in der Barriere zeigt immer noch das Barrierensignal bei $E = 1.41\text{ eV}$ und die zwei Quantenschichtübergänge e1hh1 und e2hh2. Wenn man jedoch die Oszillatorstärke der einzelnen Übergänge mit denen in den Spektren, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, vergleicht, sieht man deutliche Unterschiede. So hat die Oszillatorstärke des zweiten Überganges e2hh2 im Vergleich zu dem energetisch tieferen Übergang e1hh1 stark abgenommen. Dies zeigt, dass der Einschluss der Elektronen in dem Leitungsband kleiner geworden ist, da die (Ga,In)As Barriere eine größere Temperaturverschiebung aufweist als die Ga(N,As) Barriere. Das Spektrum der Quantenschicht mit $x_N = 0.72\%$ zeigt wiederum nur ein Quantenschichtsignal, das Signal des tiefsten Zustandes e1hh1. In dem Spektrum der $x_N = 1.25\%$ Schicht ist jetzt deutlich das Signal der Ga(N,As) Barriere zu sehen, und es können bei diesen tiefen Temperaturen die indirekten Übergänge aufgelöst werden. Es kann jetzt auch die Schulter des Signals der Schicht mit $x_N = 2.2\%$ aufgelöst werden, und man sieht ein deutliches Signal eines indirekten Überganges auf der niederenergetischen Seite des großen Ga(N,As) Barrierensignals.

Aus dem Vergleich der Abbildung 8.2(a) und (b) ist ersichtlich, dass sich der Einschluss der Elektronen im Leitungsband auch durch die Temperatur stark verändern lässt, da die temperaturinduzierte energetische Verschiebung der Ga(N,As) Bandlücke kleiner ist als die der (Ga,In)As Quantenschicht. Dies ist noch mal in Abbildung 8.3 zu sehen. Serien von temperaturabhängigen photomodulierte Reflexionsspektren der $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_N = 0.72\%$ (a), 1.25% (b) und 2.2% (c) sind hier aufgetragen. In Abbildung 8.3(a) ist eine normale, temperaturinduzierte Blauverschiebung der Ga(N,As) Barriere und des Quantenschichtzustandes e1hh1 zu sehen. An dem Signal des optischen Überganges ändert sich nur die Intensität zu tiefen Temperaturen hin. Dies zeigt, dass das Potential, welches die Elektronen im

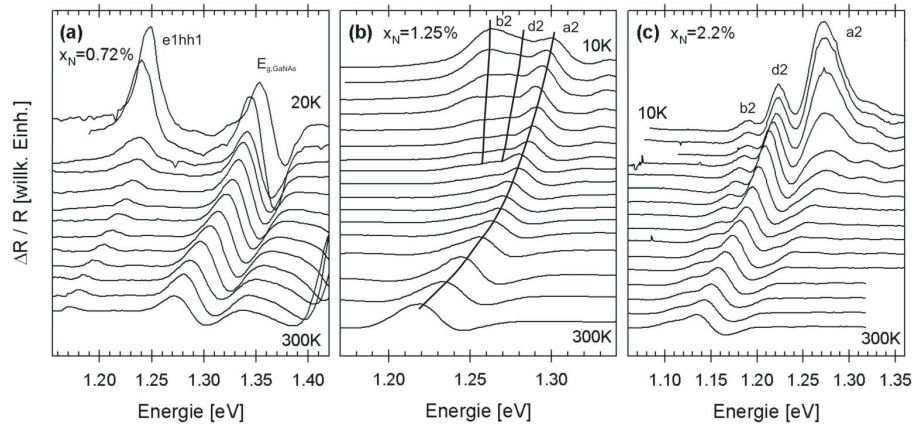


Abbildung 8.3.: Temperaturabhängige, photomodulierte Reflexionsspektren von drei $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_N = 0.72\%$ (a), 1.25% (b) und 2.2% (c). Die optischen Übergänge sind mit den in Abbildung 8.1 eingeführten Bezeichnungen versehen.

Leitungsband einschließt, noch zu groß ist, um einen Typ I-Typ II Übergang durch die unterschiedlichen Temperaturverschiebungen des Barrieren- und des Quantenschichtmaterials hervorzurufen. Diese Quantenschichtstruktur hat bei jeder Temperatur eine Typ I Banddiskontinuität. Bei der Quantenschichtstruktur mit einem Stickstoffgehalt von $x_N = 1.25\%$ in der Barriere (siehe (b)) ist deutlich die temperaturinduzierte Blauverschiebung der $(\text{Ga},\text{In})\text{As}$ Bandlücke zu sehen. Diese Quantenschichtstruktur besitzt schon eine Typ II Bandanordnung und die Bandlücke von der $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ Barriere und der $(\text{Ga},\text{In})\text{As}$ Quantenschicht haben in etwa die selbe Energie bei Raumtemperatur (d.h. es sind die Energien der Übergänge a2 und d2 aus Abbildung 8.1(c) gleich groß). Wenn nun die Temperatur reduziert wird, machen sich die unterschiedlichen Temperaturverschiebungen bemerkbar, und man sieht bei $T = 10\text{ K}$ deutlich, dass die zwei Bandlücken auseinander geschoben sind. Zusätzlich ist noch ein indirekter Übergang zu sehen, der energetisch tiefer liegt als die zwei Bandlücken. Dies und die geringe Temperaturverschiebung weisen darauf hin, dass die Elektronen des indirekten Überganges im Leitungsband der Barriere eingeschlossen sind und die Löcher im Valenzband der $(\text{Ga},\text{In})\text{As}$ Quantenschicht (entspricht dem Übergang b2 aus Abbildung 8.1(c)). Die temperaturabhängigen photomodulierten Reflexionsspektren der Quantenschichtstruktur mit $x_N = 2.2\%$ zeigen eine Typ II Bandanordnung. Hier ist schon bei Raumtemperatur der indirekte

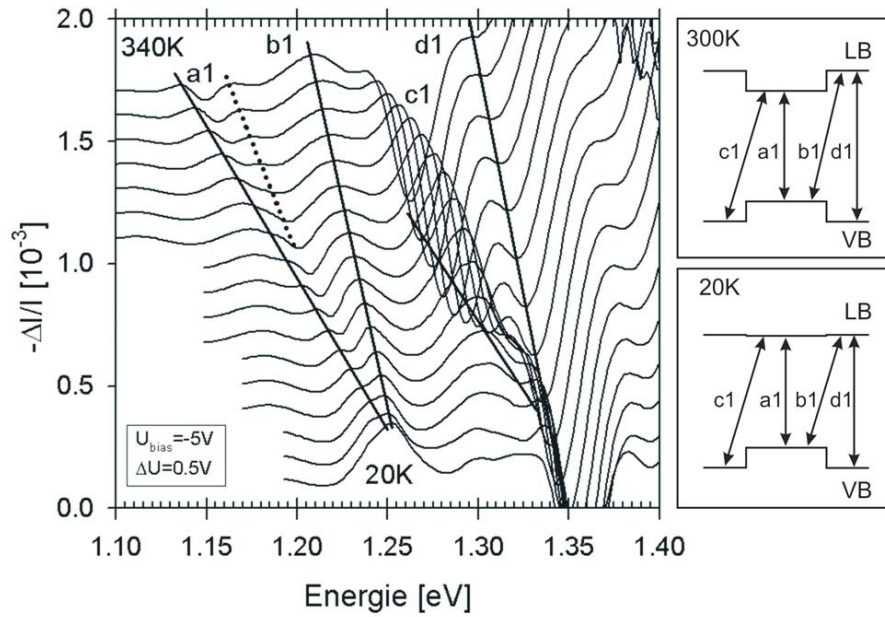


Abbildung 8.4.: Temperaturabhängige, elektromodulierte Absorptionsspektren einer $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstruktur mit $x_N = 0.72\%$. Als Gleichspannung wurde $U_{\text{bias}} = -5\text{ V}$ und als Modulationsspannung $U_{\text{mod}} = \pm 0.3\text{ V}$ gewählt. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Temperaturverschiebung der einzelnen Quantenschichtübergänge. Die zwei schematischen Abbildungen zeigen die vorliegende Bandanordnung bei $T = 300\text{ K}$ (oben) und 20 K (unten).

Übergang b2 zu sehen, welcher parallel mit der $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ Bandlücke (d2) zu niedrigeren Energien mit abnehmender Temperatur verschiebt. Erst bei Temperaturen unterhalb von etwa $T = 100\text{ K}$ ist eine Bande zu sehen, die einem Übergang der $(\text{Ga},\text{In})\text{As}$ Quantenschicht (a2) zugeordnet werden kann. Diese Befunde zeigen deutlich, dass bei einer Stickstoffkonzentration von $x_N > 1.25\%$ die $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen eine Typ II Banddiskontinuität aufweisen.

Ein weiterer Versuch in den $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen einen Bandanordnungs-Typ-Wechsel hervorzurufen, besteht darin zu der Variation der Temperatur zusätzlich die Bandstruktur mit einem angelegtem elektrischen Feld so stark zu verkippen, dass es zu einem solchen Typ-Wechsel kommt. In Abbildung 8.4 ist das Ergebnis von temperaturabhängigen,

elektromodulierten Absorptionsmessungen an der $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstruktur mit $x_{\text{N}} = 0.72\%$ gezeigt. Als Gleichspannung wurden $U_{\text{bias}} = -5\text{ V}$ gewählt und als Modulationsspannung $U_{\text{mod}} = 0.5\text{ V}$. Es ist auch hier deutlich zu sehen, dass der e1hh1 Quantenschichtübergang (bezeichnet mit einem a) stärker verschiebt als das Signal der Ga(N,As) Barriere (bezeichnet mit einem d). Die kleinere Temperaturverschiebung des Überganges, welcher in der Abbildung mit b bezeichnet ist, weist darauf hin, dass das Leitungsband so weit verkippt wurde, dass die Elektronen im Leitungsband der Ga(N,As) Barriere eingeschlossen sind und die Löcher im Valenzband der (Ga,In)As Quantenschicht. Bei einer Temperatur von etwa $T = 90\text{ K}$ sieht man zu höheren Temperaturen hin einen neuen Zustand, welcher einem Übergang zwischen den Elektronen im Leitungsband der (Ga,In)As Quantenschicht und den Löchern im Valenzband der Ga(N,As) Barriere zugeordnet werden kann. Gleichzeitig ist bei hohen Energien ein zweiter Quantenschichtübergang zu sehen, der mit einer gepunkteten Linie gekennzeichnet ist. Dieser kann dem e2hh2 Zustand zugeordnet werden. Das energetische Zusammenlaufen des Quantenschichtüberganges e1_{Well}hh1_{Well} (a1) mit dem indirekten Überganges e1_{Barriere}hh1_{Well} (b1) und des Barrieren Signals (d1) mit dem indirekten Übergang e1_{Well}hh1_{Barriere} (c1) mit kleiner werdender Temperatur deutet darauf hin, dass bei einer Temperatur von $T = 20\text{ K}$ eine Flachbandsituation im Leitungsband vorliegt. Dieser Sachverhalt ist in den zwei kleineren schematischen Zeichnungen der Abbildung 8.4 dargestellt. Es reicht also die unterschiedliche Temperaturverschiebung der Barriere und der Quantenschicht und die zusätzliche Feld-Verkipfung, um das Leitungsband in der $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_{0.0072}\text{As}_{0.9928}$ Quantenschichtstruktur annähernd flach zu machen.

Eine Möglichkeit eine Typ II Bandanordnung in $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit einer Stickstoffkonzentration größer $x_{\text{N}} > 1\%$ nachzuweisen, besteht darin, den Effekt der nachträglichen Implantation von Wasserstoff in diese Quantenschichtstrukturen, der in Kapitel 6.1 ausführlich beschrieben wurde, auszunutzen. Hierbei kann durch die Implantation von Wasserstoff in die Typ II Quantenschichtstrukturen der Effekt des Einbaus von Stickstoff auf die Bandstruktur der Ga(N,As) Barriere virtuell rückgängig gemacht werden und die Leitungsbandkante wieder energetisch über die der Quantenschicht geschoben werden. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 8.5 zu sehen. Hier sind photomodulierte Reflexionsspektren von zwei $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_{\text{N}} = 1.25\%$ (a) und 2.2% (b) bei Raumtemperatur dargestellt. Das obere Spektrum zeigt jeweils das Ergebnis an den unbehandelten Quantenschichtstrukturen, welches schon in Abbildung 8.2(a) zu sehen waren. Es ist nur ein schwaches Signal ener-

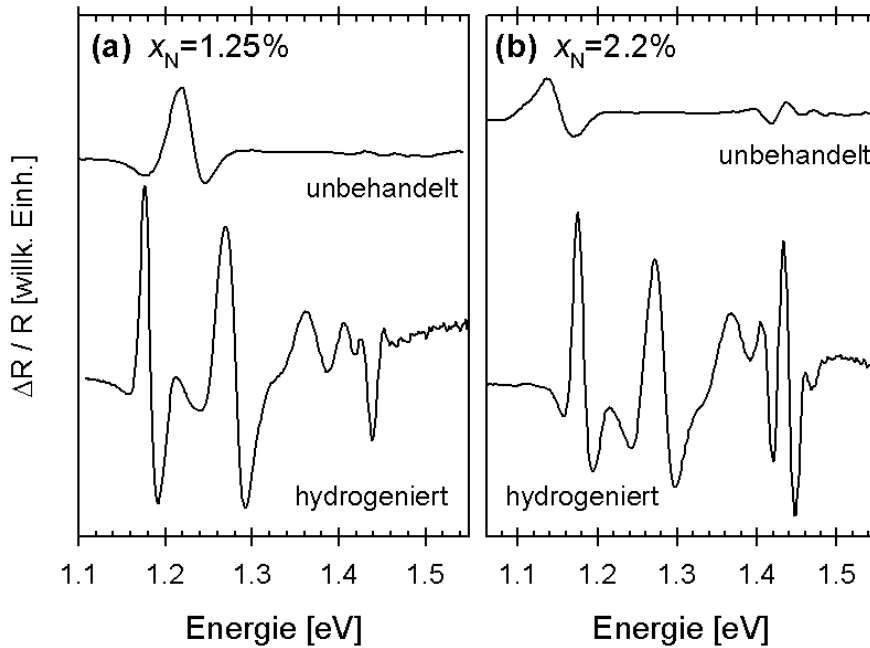


Abbildung 8.5.: Photomodulierte Reflexionsspektren zweier $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_N = 1.25\%$ (a) und 2.2% (b) vor (oben) und nach (unten) dem Hydrogenieren. $T = 300\text{ K}$, HeCd-Lasermodulation ($\lambda_{\text{mod}} = 442\text{ nm}$).

getisch unterhalb der $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}$ Bandlücke der Quantenschicht zu sehen. Es gibt in beiden Spektren keine Anzeichen von Signalen, die einem Quantenschichtzustand zugeordnet werden können. Die unteren Spektren sind das Ergebnis der photomodulierten Reflexion, nachdem diese Schichten hydrogeniert wurden. Es ist deutlich in beiden Teilabbildungen zu sehen, dass die Bandlücke der $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Barriere durch die Hydrogenierung etwa zu einer Energie von $E = 1.42\text{ eV}$ blauverschoben ist, was der energetischen Position von stickstofffreiem GaAs entspricht. Es sind deutliche Signale zu sehen, die charakteristisch für eine Typ I Bandanordnung sind. Diese Signale können den Quantenschichtübergängen $e1hh1$ und $e2hh2$ zugeordnet werden. Wenn die Spektren der hydrogenierten Typ II Quantenschichtstrukturen mit denen der kompletten unhydrogenierten Serie verglichen werden (Abbildung 8.2(a)), so wird deutlich, dass die Spektren der hydrogenierten Proben einer stickstofffreien $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstruktur entsprechen. Es ist also möglich,

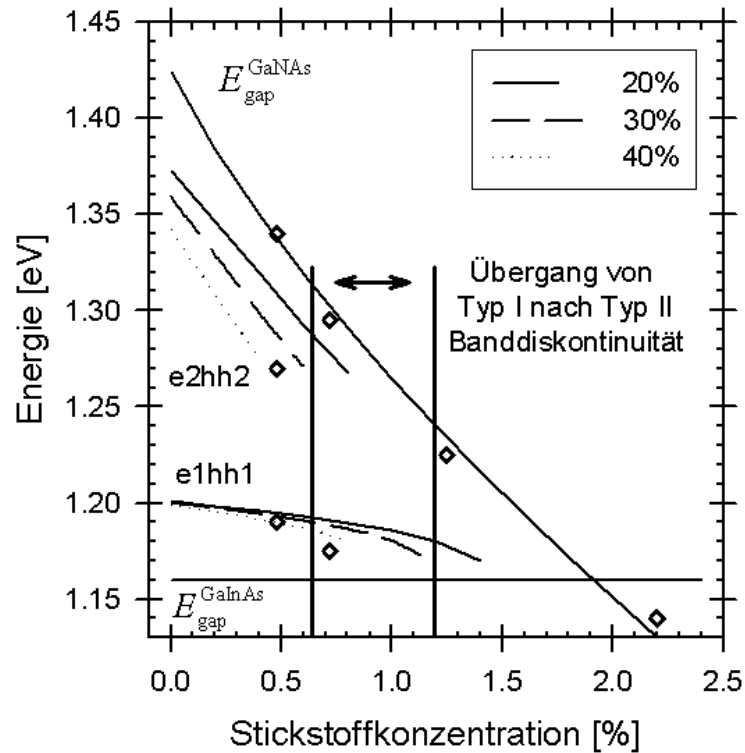


Abbildung 8.6.: Auftragung der Übergangsenergien (Symbole) der Serie $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration x_N . Die durchgezogenen Linien repräsentieren Berechnungen, in denen die einschließenden Potentiale der Löcher konstant gehalten wurden und als Höhe der Lochpotentiale 20%, 30% bzw. 40% der Bandlückendifferenz zwischen GaAs und verspanntem $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}$ angenommen wurde.

durch die Implantation von Wasserstoff in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}$ Quantenschichtstrukturen mit einer Stickstoffkonzentration größer $x_N > 1\%$ die Typ II Bandanordnung wieder in eine Typ I Bandanordnung zurück zu führen.

In Abbildung 8.6 sind Energiepositionen der Quantenschichtübergänge der Serie von $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration x_N in der Barriere aufgetragen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Berechnungen der Übergangsenergien, bei welchen die Annahme gemacht wurde, dass die die Löcher einschließenden Potentiale

tiale konstant und nicht von der Stickstoffkonzentration abhängig sind. Weiter wurde für die Höhe der Potentiale der Löcher 20%, 30% und 40% der Bandlückendifferenz von 260 meV zwischen GaAs ($x_N = 0\%$) und verspanntem $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}$ gewählt. Zur Vereinfachung wurden für die effektiven Elektronenmassen die konstanten Werte $0.1 m_0$ und $0.05 m_0$ (wobei m_0 die freie Elektronenmasse darstellt) für die Elektronen in der Ga(N,As) Barriere und der (Ga,In)As Quantenschicht angenommen. Dies ist eine große Näherung, da die starke Nicht-Parabolizität des Leitungsbandes aufgrund des Einbaus von Stickstoff in der Ga(N,As) Barriere (siehe Kapitel 7.1) vernachlässigt wird. Für die effektive Schwerlochmasse wurde $0.35 m_0$ gewählt. Die Veränderung der $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Bandlücke mit der Stickstoffkonzentration wurde mit dem 2 Band-Abstoßungs-Modell beschrieben. Durch diese vielen Annahmen stellen die theoretischen Kurven in Abbildung 8.6 nur einen ersten Versuch dar, die Abhängigkeit der Übergangsenergien von der Valenzbanddiskontinuität in dem Bereich des Typ I zu Typ II Überganges wiederzugeben. Diese einfachen Berechnungen zeigen jedoch schon deutlich, wie stark die Quantenschichtübergänge von der Valenzbanddiskontinuität abhängig sind. So ist deutlich zu sehen, dass das Verschwinden des e2hh2 Überganges und die starke Rotverschiebung des e1hh1 Überganges empfindlich von der Valenzbanddiskontinuität abhängen. Die zwei durchgezogenen, vertikalen Linien geben den Stickstoffkonzentrationsbereich an, in dem die Typ I Banddiskontinuität in eine vom Typ II übergeht.

Auf die selbe Weise kann in $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit unterschiedlicher Stickstoffkonzentration x_N in der Barriere die Banddiskontinuitäten untersucht werden. Dazu stand eine Serie von $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen und Laserstrukturen mit $x_N = 0\%$ bis 3% zur Verfügung. Wieder besitzt die Quantenschichtstruktur mit $x_N = 0\%$ in der Barriere eine Typ I Banddiskontinuität. Im Unterschied zu der $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturserie ist bei dieser Serie das einschließende Potential der Elektronen in der Quantenschicht durch den Einbau des Stickstoffes und wegen der etwas größeren Indiumkonzentration ($y_{\text{In}} = 30\%$) wesentlich größer. Daraus kann schon geschlossen werden, dass der Übergang von einer Typ I zu einer Typ II Bandanordnung erst bei höheren Stickstoffkonzentrationen in der Barriere geschieht. Dies wird auch von Abbildung 8.7 bestätigt, wo photomodulierte Reflexionsspektren zweier $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_N = 0\%$ und 2.7% dargestellt sind. Die Spektren wurden bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ aufgenommen, und ein HeCd-Laser diente als Modulationsquelle. Das Spektrum der Quantenschichtstruktur mit der stickstofffreien Barriere

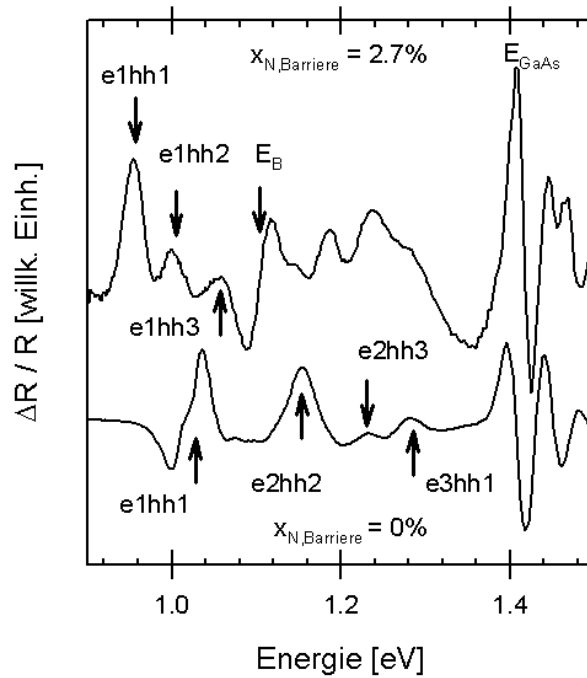


Abbildung 8.7.: Photomodulierte Reflexionsspektren von zwei $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen mit $x_{\text{N}} = 2.7\%$ (oben) und 0% (unten) bei Raumtemperatur. Die Signale der Quantenschichtübergänge und der Barriere sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

zeigt bei etwa $E = 1.0$ eV das Signal des energetisch tiefsten Zustandes $e1hh1$. Zwischen diesem Zustand und der GaAs Barriere bei $E = 1.42$ eV sind weitere, höhere Quantenschichtübergänge zu sehen, welche den $e2hh2$, $e2hh3$ und $e3hh1$ Zuständen zugeordnet werden können. Es sind auch in diesem Spektrum keine Anzeichen für einen optischen Übergang zu sehen, bei dem das Signal einem Leichtlochübergang zugeordnet werden kann. Wenn nun Stickstoff in die Barriere eingebaut wird, reduziert sich das die Elektronen im Leitungsband einschließende Potential und das Signal der Ga(N,As) Barriere verschiebt an eine Energie von 1.1 eV, was in dem Spektrum der Quantenschichtstruktur mit $x_{\text{N}} = 2.7\%$ in der Barriere deutlich zu sehen ist. Das Signal bei einer Energie von 1.42 eV kommt von dem GaAs-Substrat, auf welches die Quantenschichtstruktur gewachsen wurde. Der energetisch tiefste Zustand $e1hh1$ ist deutlich im Vergleich zu dem aus der Schicht mit der stickstofffreien Barriere zu niedrigeren Energien verschoben. Dies deutet auf eine wesentliche Reduktion des

Elektronenpotentials im Leitungsband hin. Das Signal des zweiten Elektronenzustandes $e2hh2$ ist verschwunden und nur die verbotenen Übergänge, die mit dem ersten Elektronenzustand gebildet werden, $e1hh2$ und $e1hh3$, sind in dem Spektrum sichtbar. Diese $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstruktur mit $x_N = 2.7\%$ besitzt noch eine Typ I Banddiskontinuität. Das Verschwinden des $e2hh2$ Zustandes und die starke Rotverschiebung des energetisch tiefsten Zustandes $e1hh1$ legen jedoch nahe, dass sich das die Elektronen einschließende Potential stark verändert hat und man sich in der Nähe des Typ-Umschlags befindet. Die Rotverschiebung der Bandlücke der Barriere, wenn diese von GaAs zu $\text{GaN}_{0.027}\text{As}_{0.973}$ verändert wird, bestätigt, dass sich die Bandanordnung fast ausschließlich im Leitungsband verändert.

Um diesen Bandanordnungs-Typ-Übergang näher zu untersuchen, wurde an Laserstrukturen elektromodulierte Reflexion durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen an einer $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_{0.008}\text{As}_{0.992}$ Laserstruktur ist in Abbildung 8.8 zu sehen. Die Spektren wurden bei unterschiedlichen Rückwärtsgleichspannungen von -2 V bis -13 V bei einer Temperatur von $T = 80\text{ K}$ aufgenommen. Es sind einige Signale in den Spektren zu sehen, die durch die Variation der Gleichspannung zugeordnet werden können. Die Oszillationen oberhalb einer Energie von 1.2 eV , deren Periodizität mit steigender Gleichspannung größer wird, sind typisch für die elektromodulierte Absorption und kommen von der Ga(N,As) Barriere. Diese sog. Franz-Keldysh-Oszillationen sind typisch für schichtartige Halbleiter, können aber auch in dünnen Filmen beobachtet werden, wie hier in der 20 nm breiten Ga(N,As) Barriere, wenn das elektrische Feld groß genug ist, um eine große Anzahl von Subbändern zu mischen [118]. Der energetisch niedrigste Quantenschichtübergang $e1hh1$ weist eine Doppelstruktur wegen der Feinstruktur der Bandlücke des metastabilen (Ga,In)(N,As) Halbleitersystems (siehe Kapitel 6) bei $E = 1.02\text{ eV}$ und 1.05 eV auf. Die hier beobachtete Rotverschiebung des $e1hh1$ -Zustandes mit steigender Gleichspannung wird durch den zwei-dimensionalen Stark-Effekt bewirkt und zeigt, dass die Bandanordnung zwischen der (Ga,In)(N,As) Quantenschicht und der Ga(N,As) Barriere Typ I ist. Das Auftreten der Quantenschichtsignale bei einer Rückwärtsspannung zeugt von einem Einschluss von Elektronen und Löchern. Zwischen dem $e1hh1$ Signal und dem Signal der Barriere sind Anzeichen eines weiteren, höheren Quantenschichtübergangs sichtbar.

Wie sich die Bandstruktur ändert, wenn mehr Stickstoff in die Barriere eingebaut wird, ist in Abbildung 8.9 dargestellt. Hier sind elektromodulierte Absorptionsspektren einer Laserstruktur, welche in der aktiven Region eine $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_{0.024}\text{As}_{0.976}$ Quantenschichtstruktur besitzt, für

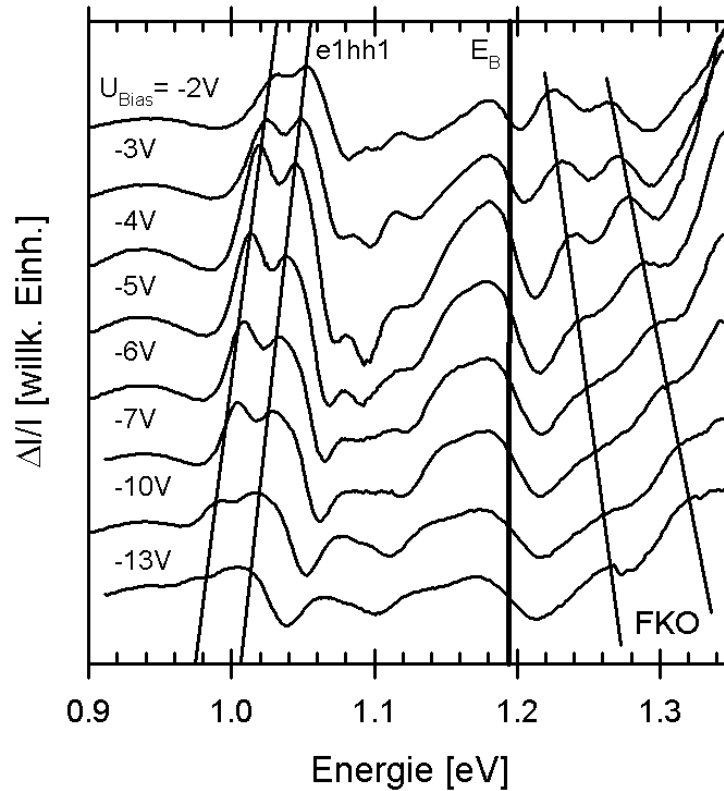


Abbildung 8.8.: Serie von elektromodulierten Absorptionsspektren von einer $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_{0.008}\text{As}_{0.992}$ aktiven Region einer auf $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ -basierenden Laserstruktur. Die Spektren wurden bei $T = 80\text{ K}$ und für unterschiedliche Rückwärtsspannungen aufgenommen.

unterschiedliche Gleichspannungen in dem Bereich von $+1\text{ V}$ (Vorwärtsspannung) bis -5 V (Rückwärtsspannung) bei einer Temperatur von $T = 80\text{ K}$ dargestellt. Als Modulationsspannung wurde $U_{\text{mod}} = \pm 0.3\text{ V}$ gewählt. Bei einer angelegten Vorwärtsspannung von $U_{\text{bias}} = +1\text{ V}$ sieht das Spektrum der elektromodulierten Absorption dieser Quantenschichtstruktur wie ein normales Spektrum einer Quantenschichtstruktur mit einer Typ I Banddiskontinuität aus. Es ist das Barrierensignal bei einer Energie von 1.18 eV sichtbar und drei Zustände, welche den Übergängen $e1hh1$, $e1hh2$ und $e1hh3$ zugeordnet werden. Bis zu einer Rückwärtsspannung von -2 V zeigen alle drei Quanten-

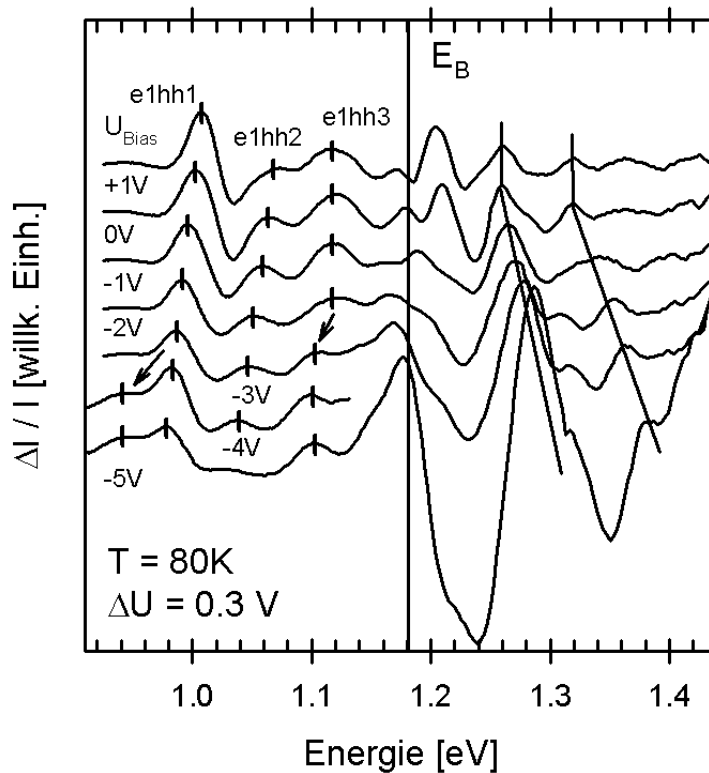


Abbildung 8.9.: Serie von elektromodulierten Absorptionsspektren von einer $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_{0.024}\text{As}_{0.976}$ aktiven Region einer auf (Ga,In)(N,As)-basierenden Laserstruktur. Die Spektren wurden bei $T = 80\text{ K}$ und bei unterschiedlichen Gleichspannungen aufgenommen. Durchgezogene Linien markieren den Verlauf der Quantenschichtübergänge.

schichtübergänge die typische Rotverschiebung durch den zwei-dimensionalen Stark-Effekt, was ein Beweis für eine Typ I Banddiskontinuität ist. Bei einer Rückwärtsspannung von -3 V jedoch zeigt der e1hh3 Übergang eine plötzliche Verschiebung zu niedrigeren Energien. In den Spektren bei noch höheren Rückwärtsspannungen, also bei -4 V und -5 V , ist eine zusätzliche Bande auf der niederenergetischen Seite des e1hh1 Signals zu sehen. Diese Änderung in der modulierten Reflexion oder Absorption sind typische Anzeichen für einen Typ I zu Typ II Übergang [119]. In diesem Fall ist die Schulter auf der niederenergetischen Seite des e1hh1 Signals ein Anzeichen für einen indirekten Übergang von dem ersten Schwerlochzustand in dem Valenzband der $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}$

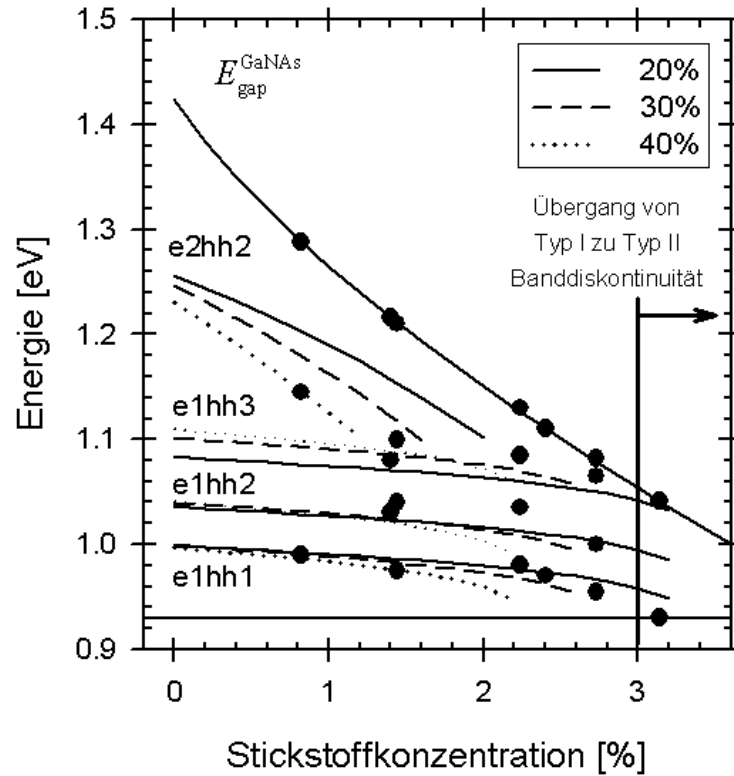


Abbildung 8.10.: Auftragung der Übergangsenergien (Symbole) der Serie $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_{0.024}\text{As}_{0.976}$ Quantenschichtstrukturen in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration x_{N} . Die durchgezogenen Linien repräsentieren Berechnungen, in denen die einschließenden Potentiale der Löcher konstant gehalten wurden und als Höhe der Lochpotentiale 20%, 30% bzw. 40% der Bandlückendifferenz zwischen GaAs und verspanntem $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}$ festgehalten wurde.

Quantenschicht in den ersten Elektronenzustand in dem Leitungsband der $\text{GaN}_{0.024}\text{As}_{0.976}$ Barriere. Eine grobe Abschätzung über die Höhe des Potentials im Leitungsband kann unter der Annahme gemacht werden, dass die Gleichspannung über den gesamten aktiven Bereich der Laserstruktur (etwa ~ 450 nm) abfällt. Die dazugehörige Energieverschiebung zwischen der linken und der rechten durch das elektrische Feld verkippten Barriere der 8 nm breiten Quantenschichtstruktur beträgt in etwa 70 meV für eine Rückwärtsspannung

von -4 V. Die Höhe des einschließenden Potentials bei einer Spannung von 0 V kann abgeschätzt werden, wenn angenommen wird, dass der indirekte Übergang auftritt, wenn die obere Kante der linken Leitungsbandkante der Barriere auf gleicher Höhe mit dem untersten Punkt der rechten Leitungsbandkante der Barriere ist.

Die Ergebnisse legen nahe, dass der Übergang von einer Typ I zu einer Typ II Banddiskontinuität in den $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen bei einer Stickstoffkonzentration von ungefähr $x_N \approx 3\%$ stattfindet. Dies bestätigen auch erste einfache analytische Berechnungen, deren Ergebnisse in Abbildung 8.10 dargestellt sind. Hier sind Übergangsenergien in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration x_N in der Barriere aufgetragen. Die Linien repräsentieren Berechnungen, bei denen die einschließenden Potentiale der Löcher konstant gehalten wurden und die Größe der Lochpotentiale im Valenzband als 20%, 30% bzw. 40% der Bandlückendifferenz zwischen GaAs und verspanntem $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}$ festgehalten wurde. Für $(\text{Ga},\text{In})(\text{N},\text{As})$ wurde für die effektive Elektronenmasse $0.07 m_0$, für die effektive Schwerlochmasse $0.35 m_0$ und für die Bandlücke der Schicht eine Energie von $E = 0.93 \text{ eV}$ angenommen. Für die Parameter der $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ Barriere wurden die selben benutzt wie für die Berechnungen, die in Abbildung 8.6 dargestellt sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein Übergang von einer Typ I zu einer Typ II Banddiskontinuität in beiden, in der $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und in der $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturserie, bei einer Stickstoffkonzentration von $x_N \approx 1\%$ bzw. 3% auftritt. Eine genauere und ausführlicher Berechnung auf der Basis des 10 Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modells, welches in Kapitel 7.2.1 hergeleitet wurde, wobei die stickstoffartigen Veränderungen der effektiven Masse des Elektrons, die Verspannung und die Leitungsbandstruktur und Coulombeffekte berücksichtigt werden, kann weitere Informationen über die Valenzbanddiskontinuität in diesen Halbleiterstrukturen liefern.

8. Interbandübergänge in $(\text{Ga,In})(\text{N,As})/\text{Ga}(\text{N,As})$ Quantenschichtstrukturen

9. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende physikalische Eigenschaften des metastabilen Halbleitersystems (Ga,In)(N,As) vorgestellt, die dazu beitragen können, die optischen Eigenschaften von optischen Bauelementen basierend auf diesem Materialsystem zu verstehen und somit auch zu verbessern. Der große Unterschied in Größe und Elektronegativität zwischen der isoelektronischen Störstelle Stickstoff und dem Arsenatom, welches ersetzt wird, führt zu starken Veränderungen der Bandstruktur.

In dem erste Teil der Arbeit wurde die elektronische Bandstruktur von epitaktischen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten untersucht. Dieses ternäre Materialsystem bildet eine Randkomponente des quaternären $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ Materialsystems und somit ist die Kenntnis der Bandstruktur dieser Randkomponente wichtig zum Verständnis des quaternären Materialsystems. So wurden im ersten Ergebnisteil auf einkristalline $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Schichten mit einer Stickstoffkonzentration von $0\% < x_{\text{N}} < 2.8\%$ eingegangen. Es wurde gefunden, dass die stickstoffartigen, lokalisierten Zustände bis zu einer Stickstoffkonzentration von fast $x_{\text{N}} \approx 1\%$ existieren, wobei die stickstoffinduzierte Rotverschiebung der Bandlücke des $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Mischkristalls schon bei sehr kleinen Konzentrationen einsetzt. Schon für eine Stickstoffkonzentration von $x_{\text{N}} = 0.043\%$ ist eine deutliche Rotverschiebung der Bandlücke zu beobachten. Ein neues stickstoffinduziertes Band wurde für Konzentrationen $x_{\text{N}} \geq 0.21\%$ gefunden, welches mit der Erhöhung der Stickstoffkonzentration x_{N} zu höheren Energien verschiebt. Alle weiteren höheren Leitungsbänder werden von dem Einbau von Stickstoff nicht wesentlich verändert und die dazugehörigen Übergänge sind in erster Näherung die selben wie in GaAs, jedoch stark verbreitert. Die Rotverschiebung der Bandlücke des Mischkristalls und die Blauverschiebung des neuen stickstoffinduzierten Band kann qualitativ durch eine Bandabstoßung zwischen der ungestörten Bandkante des stickstofffreien Materials (hier GaAs) und dem lokalisierten isoelektronischen Störstellenzustand (N), welcher etwa ≈ 200 meV oberhalb der Leitungsbandkante liegt, beschrieben werden. Die Eigenwerte des dazugehörigen 2×2 Hamiltonoperators werden gewöhnlich mit E_- für die Mischkristallbandlücke und E_+ für das stickstoffinduzierte Band bezeichnet. Theoretische Arbeiten von verschiedenen Gruppen bestätigen, dass

das Bandabstoßungsmodell eine brauchbare Näherung ist, um eine gute Parametrisierung der Bandstruktur anzugeben. Das Abstoßungsverhalten ist eine Eigenschaft dieser neuen metastabilen III(N,V) Halbleitersysteme. Der hier beobachtete Vorgang der Bandbildung legt nahe, dass die Größe der Bandstrukturveränderungen stark von der Größe der Störung des Gitters des Wirtskristalls durch die isoelektronische Störstelle abhängt. Alle diese experimentellen Ergebnisse zeigen, dass $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ kein amalgamartiger Mischkristall ist.

Der große Zusammenhang zwischen der lokalen Umgebung der isoelektronischen Störstelle und der globalen Bandstruktur wurde im zweiten Ergebnisteil der Arbeit untersucht. Es wurde auf die Veränderung der Bandstruktur von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ durch Hydrogenierung und auf die Bandstrukturveränderungen des quaternären Halbleitersystems $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ durch nachträgliches Ausheizen eingegangen.

Bei der Hydrogenierung geht das Wasserstoffatom fast ausschließlich Bindungen mit dem Stickstoffatom ein, und es werden unterschiedliche N-H_n Komplexe gebildet. Durch die nachträgliche Implantation von Wasserstoff bleiben die Wirtsatome fast unverändert. Die Bildung dieser N-H_n Komplexe kompensiert den Größenunterschied zwischen dem Arsen- und dem Stickstoffatom und sättigt die Elektronenbindungen des Stickstoffatoms ab. Es wird also die große Störung des Kristallgitters durch den Einbau der isoelektronischen Störstelle verringert oder komplett aufgehoben. Die Folge daraus ist, dass die beobachtete elektronische Bandstruktur des vollständig hydrogenierten $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ gleich der von stickstofffreiem GaAs ist, z.B. ist das neugebildete stickstoffinduzierte Band E_+ verschwunden und die E_- Bandlücke an die energetische Position von der GaAs Bandlücke zurückverschoben.

Bei dem Ausheizen von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ sind die Veränderungen der elektronischen Bandstruktur ähnlich. Bei kontrollierten Ausheizbedingungen (z.B. Minimierung der Indiumdiffusion und Entmischung), ist es möglich, eine Umordnung der lokalen Stickstoffumgebung hervorzurufen. So kann das Stickstoffatom von einer galliumreicheren Umgebung, welche bei dem Wachstum des Kristalls bevorzugt wird, zu einer indiumreicheren Umgebung, welche in der Schicht des Mischkristalls bei thermischen Gleichgewicht bevorzugt wird, durch sogenannte Hoppingprozesse über Arsenfehlstellen auf dem Gruppe-V Untergitter umgesetzt werden. So ist in einer indiumreicheren Umgebung des Stickstoffatoms die lokale Störung des Kristallgitters durch das Stickstoffatom kleiner im Vergleich zu einer galliumreicheren Umgebung, da Indiumatome größer als Galliumatome sind und die Bindungen zwischen dem Indium- und dem Stickstoffatomen schwächer sind als die Bindungen zwischen Gallium- und Stickstoffatomen. Unter diesen Bedingungen bewirkt das Ausheizen ei-

ne Reduzierung der Störung in dem Kristall und dadurch eine Blauverschiebung der $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ Bandlücke in Richtung der von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$. Jede Konfiguration der nächsten-Nachbar-Umgebung des Stickstoffatoms besitzt eine unterschiedliche Bandlückenenergie, was mittels Modulationsspektroskopie aufgelöst und somit nachgewiesen werden konnte. Beide Beispiele, die Hydrogenierung von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und das Ausheizen von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$, zeigen die starke Abhängigkeit der globalen Bandstruktur von der lokalen Stickstoffumgebung. Dies ist eine intrinsische Eigenschaft dieser Klasse von Halbleitermischkristallen und bietet einen neuartigen Weg der gezielten Bandstrukturmanipulation.

Das hier gefundene Ausheizverhalten von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ weist deutlich auf die Metastabilität dieses Mischkristallsystems hin. Halbleiterheterostrukturen, welche dieses quaternäre $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ beinhalten, sind im Vergleich zu Strukturen, die auf dem ternären $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ basieren, metastabil und deshalb hängt die Struktur der elektronischen Zustände nicht nur von der Stickstoffkonzentration x_{N} und der Indiumkonzentration y_{In} ab sondern auch von der Herstellungsgeschichte der Schicht. Es kann jedoch unter kontrollierten Ausheizbedingungen eine stabile elektronische Konfiguration des Systems erreicht werden, die reproduzierbar und in einem gewissen Rahmen unabhängig von der Herstellungsmethode, wie z.B. MBE und MOVPE, ist. Um dies eindeutig zu beweisen, sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig.

Um eine theoretische Beschreibung für die elektronische Bandstruktur des metastabilen Halbleitersystems $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ zu entwickeln und diese zu parametrisieren, ist eine stabile elektronische Konfiguration des Mischkristalls unbedingt erforderlich. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Parametrisierung der elektronischen Bandstruktur ist der starke Einfluss der stickstoffinduzierten Unordnung in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$. Eine Folge dieser Unordnung ist die starke Störung der Translationssymmetrie des Gitters und der elektronischen Potentiale. Auch zeigen die hier diskutierte Abhängigkeit der Bandstruktur von der lokalen Stickstoffumgebung, dass eine Beschreibung der Bandstrukturänderungen durch den Einbau von Stickstoff mit der gebräuchlichen virtuellen Kristallapproximation (VCA) nicht anwendbar ist. Auch ist zu sehen, dass bestehende theoretische $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Beschreibungen von herkömmlichen III-V Halbleitern nicht einfach anwendbar sind. Diese Modelle müssen modifiziert werden, so dass sie den starken Einfluss der Störung durch den Einbau von Stickstoff berücksichtigen. Obwohl der mikroskopische Mechanismus hinter der ungewöhnlichen Bandbildung in einkristallinem $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ nicht vollständig verstanden ist, wird gewöhnlich die Parametrisierung der Bandstruktur auf der Basis des Bandabstoßungsmodells,

welches von Shan *et al.* [40] eingeführt wurde, akzeptiert und benutzt. Eine theoretische Beschreibung durch ein $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell wird zur Modellierung von Strukturen für Bauelemente in der Zukunft jedoch benötigt.

Unter der Annahme, dass eine theoretische Beschreibung der elektronischen Bandstruktur des quaternären $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ Materialsystems und der dazugehörigen Heterostrukturen, wie $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$, $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ und $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaN}_z\text{As}_{1-z}$ Quantenschichtstrukturen mit Hilfe von einem $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell möglich ist, stehen im dritten Ergebnisteil der Arbeit die elektronischen Zustände von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen und deren theoretische Beschreibung im Mittelpunkt. Da der Prozess der Bandbildung und die Bandstruktur im Prinzip ähnlich in dem ternären $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und dem quaternären $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ Materialsystem sind, können die hier entwickelten, theoretischen Modelle auf quaternäre $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -basierende Quantenschichtstrukturen übertragen werden. Alleine mit dem einfachen Bandabstoßungsmodell kann eine große Anzahl von experimentell gefundenen Bandstrukturveränderungen durch den Einbau von Stickstoff in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ beschrieben werden. Diese stickstoffinduzierten Veränderungen sind in den Quantenschichtstrukturen die Nicht-Parabolizität der Leitungsbanddispersion und die starke Abhängigkeit der effektiven Elektronenmasse von der Stickstoffkonzentration. Deshalb können existierende $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modelle zur Beschreibung der elektronischen Zustände in herkömmlichen III-V Quantenschichtstrukturen mit dem Bandabstoßungsmodell kombiniert werden. Dieser Ansatz wurde hier gemacht, indem das für herkömmliche III-V Mischkristalle existierende 8-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell um zwei zusätzliche Spin-entartete, stickstoffartige Zustände erweitert wurde, die direkt an die Γ_6 Leitungsbandzustände gekoppelt sind. Es wurde durch den Vergleich der Ergebnisse dieses 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modells mit experimentellen Daten für Interbandübergänge von verschiedenen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen ein Satz Materialparameter gewonnen. Dieser Parametersatz liefert in Verbindung mit dem $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell eine gute Beschreibung und auch Vorhersage der elektronischen Zustände von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit einer Stickstoffkonzentration $1\% < x_N < 4\%$ und einer Quantenschichtbreite zwischen 2 nm und 20 nm. Zusätzlich wurde, ausgehend von dem 2 Band Abstoßungsmodell, ein analytisches Modell zur Beschreibung der Leitungsbandzustände in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen entwickelt. Dieses analytische Modell wurde mit dem 10 Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell verglichen und beide Modelle zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. Dieses einfache Modell berücksichtigte schon die Änderungen der effektiven Elektronenmasse mit der Stickstoffkonzentration x_N und Quantenschichtbreite. Mit dem analytischen Modell exi-

stiert eine einfache Methode zur Beschreibung von stickstoffhaltigen III-V Quantenschichtstrukturen, ohne den aufwendigen 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Formalismus durchführen zu müssen.

Durch die Metastabilität des quaternären $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ Materialsystems bedingt, existiert noch kein zu $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ vergleichbarer Parametersatz für $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$, um die elektronischen Zustände in $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ Quantenschichtstrukturen mit dem 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modell oder dem analytischen Modell zu beschreiben. So wurde im vierten Ergebnisteil nur ein erster Materialparametersatz für $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ aus der Anpassung von ersten Experimenten gewonnen, der jedoch durch weitere Experimente weiter verfeinert werden muss. Der Hauptteil dieses letzten Ergebniskapitels handelte von $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturen. Es wurde hier die stickstoffinduzierte Rotverschiebung gezielt genutzt, um das Leitungsband der Barriere unter das von der Quantenschicht zu schieben und so die Confinementsituation für die Elektronen entscheidend zu verändern. Es ist sogar möglich einen Bandanordnungswechsel von einer Typ I zu einer Typ II Banddiskontinuität hervorzurufen. Solch ein Typ I zu Typ II Übergang kann auch durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes oder durch die unterschiedlichen Temperaturverschiebungen von $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$ und $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ hervorgerufen werden. So wurde für die $\text{Ga}_{0.77}\text{In}_{0.23}\text{As}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und die $\text{Ga}_{0.70}\text{In}_{0.30}\text{N}_{0.005}\text{As}_{0.995}/\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Quantenschichtstrukturserien ein Übergang von einer Typ I zu einer Typ II Banddiskontinuität bei einer Stickstoffkonzentration von $x_{\text{N}} \approx 1\%$ bzw. 3% gefunden. Eine genauere Beschreibung der gefundenen Quantenschichtübergänge mit Hilfe des 10-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$ Modells kann wertvolle Informationen über die Banddiskontinuitäten in diesem Halbleitersystem liefern.

Ausblickend kann gesagt werden, dass durch verschiedene optische Spektroskopiemethoden und auch durch die Untersuchung von Temperatur- und Druckabhängigkeit viele Informationen über Bandstrukturen gesammelt werden können. Das Verständnis der Bandstruktur des ternären $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ lässt Rückschlüsse auf das verwandte quaternäre $(\text{Ga},\text{In})(\text{N},\text{As})$ zu. So kann die Rotverschiebung der E_0 Bandlücke des $(\text{Ga},\text{In})(\text{N},\text{As})$ mit dem hier vorgestellten Modell beschrieben werden. Nicht nur aufgrund der interessanten physikalischen Eigenschaften des $(\text{Ga},\text{In})(\text{N},\text{As})$ Materialsystems sondern auch wegen seines großen technologischen Anwendungspotentials gibt es hier noch viel Forschungsbedarf.

Literaturverzeichnis

- [1] L. BERGMANN und C. SCHÄFER. In: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 6, de Gruyter (1992).
- [2] F. HÖHNSDORF, J. KOCH, C. AGERT und W. STOLZ: Investigations of (GaIn)(NAs) bulk layers and (GaIn)(NAs)/GaAs multiple quantum well structures grown using tertiarybutylarsine (TBAs) and 1,1-dimethylhydrazine (UDMHy). In: *J. Crystal Growth* **195** (1998), S. 391.
- [3] T. MAKIMOTO, H. SAITO, T. NISHIDA und N. KOBAYASHI: Excitonic luminescence and absorption in dilute GaAs_{1-x}N_x alloy ($x \leq 0.3\%$). In: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), S. 2984.
- [4] M. WEYERS, M. SATO und H. ANDO: Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992), S. L853.
- [5] G. POZINA, I. IVANOV, B. MONEMAR, J.V. THORDSON und T.G. ANDERSSON: Properties of molecular-beam epitaxy-grown GaNAs from optical spectroscopy. In: *J. Appl. Phys.* **84** (1998), S. 3830.
- [6] W.G. BI und C.W. TU: Bowing parameter of the band-gap energy of GaN_xAs_{1-x}. In: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), S. 1608.
- [7] E.P. O'REILLY. In: *Properties of Gallium Arsenide*, Inspec (1996), S. 145.
- [8] B. GIL. In: *Group III Nitride Semiconductor Compounds: Physics and Applications*, Oxford (1997).
- [9] L. ESAKI und R. TSU: Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. In: *IBM Journal of Research and Development* **14** (1970), S. 61.

- [10] C. WEISBUCH und B. VINTER. In: *Quantum Semiconductor Structures*, Academic Press (1991), S. 13.
- [11] E.S. KOTELES: Determining energy-band offsets in quantum wells using only spectroscopic data. In: *J. Appl. Phys.* **73** (1993), S. 8480.
- [12] H. IBACH und H. LÜTH. In: *Festkörperphysik*, Springer (1999).
- [13] H.R. PHILLIP und H. EHRENREICH: Optical properties of semiconductors. In: *Phys. Rev.* **129** (1963), S. 1550.
- [14] E.Y. WANG, W.A. ALBERS und C.E. BLEIL. In: *Proceedings of the International Conference on II-VI Semiconducting Compounds* (1968), S. 136.
- [15] J.G. GAY und L.T. KLAUDER JR.: Mechanism for the Photoreflectance Effect. In: *Phys. Rev.* **172** (1968), S. 811.
- [16] J. MISIEWICZ, P. SITAREK, G. SEK und R. KUDRAWIEC: Semiconductor heterostructures and device structures investigated by photoreflectance spectroscopy. In: *Mat. Sci.* **21** (2003), S. 263.
- [17] B.O. SERAPHIN und N. BOTTKA: Band-Structure Analysis from Electro-Reflectance Studies. In: *Phys. Rev.* **145** (1966), S. 628.
- [18] D.E. ASPNES: Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance. In: *Surf. Sci.* **37** (1973), S. 418.
- [19] B.V. SHANABROOK, O.J. GLEMOCKI und W.T. BEARD: Photoreflectance modulation mechanisms in GaAs-Al_xGa_{1-x}As multiple quantum wells. In: *Phys. Rev. B* **35** (1984), S. 2540.
- [20] G.B. STRINGFELLOW. In: *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*, Academic Press (1999).
- [21] D. SCHLENKER, T. MIYAMOTO, Z. PAN, F. KOYAMA und K. IGA: Miscibility gap calculation for Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y} including strain effects. In: *J. Crystal Growth* **196** (1999), S. 67.
- [22] D.J. WOLFORD, J.A. BRADLEY, K. FRY und J. THOMPSON: The nitrogen isoelectronic trap in GaAs. In: *Proc. 17th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors(Springer)* (1984), S. 627.

-
- [23] X. LIU, M.E. PISTOL, L. SAMUELSON, S. SCHWETLICK und W. SEIFERT: Nitrogen pair luminescence in GaAs. In: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990), S. 1451.
- [24] P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, J. KOCH, F. HÖHNSDORF, W. STOLZ, P.M.A. VICENTE und J. CAMASSEL: From N isoelectronic impurities to N-induced bands in the GaN_xAs_{1-x} alloy. In: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000), S. 3439.
- [25] H. GRÜNING, L. CHEN, TH. HARTMANN, P.J. KLAR, W. HEIMBRODT, F. HÖHNSDORF, J. KOCH und W. STOLZ: Optical Spectroscopic Studies of N-Related Bands in Ga(N,As). In: *phys. stat. sol. (b)* **215** (1999), S. 39.
- [26] S. FRANCOEUR, S.A. NIKISHIN, C. JIN, Y. QIU und H. TEMKIN: Excitons bound to nitrogen clusters in GaAsN. In: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999), S. 1538.
- [27] Y. ZHANG, A. MASCARENHAS, J.F. GEISZ, H.P. XIN und C.W. TU: Discrete and continuous spectrum of nitrogen-induced bound states in heavily doped GaAs_{1-x}N_x. In: *Phys. Rev. B* **63** (2001), S. 085205.
- [28] Y. ZHANG und A. MASCARENHAS: Scaling of band-gap reduction in heavily nitrogen doped GaAs. In: *Phys. Rev. B* **63** (2001), S. 161303(R).
- [29] J.D. PERKINS, A. MASCARENHAS, Y. ZHANG, J.F. GEISZ, D.J. FRIEDMAN, J.M. OLSON und S.R. KURTZ: Nitrogen-Activated Transitions, Level Repulsion, and Band Gap Reduction in GaAs_{1-x}N_x with $x < 0.03$. In: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), S. 3312.
- [30] Y. ZHANG, B. FLUEGEL, A. MASCARENHAS, H.P. XIN und C.W. TU: Optical transitions in the isoelectronically doped semiconductor GaP:N: An evolution from isolated centers, pairs, and clusters to an impurity band. In: *Phys. Rev. B* **62** (2000), S. 4493.
- [31] S. MIYOSHI, H. YAGUCHI, K. ONABE, R. ITO und Y. SHIRAKI: Intermediate range between N-doped GaP and GaP_{1-x}N_x alloys: difference in optical properties. In: *J. Crystal Growth* **145** (1994), S. 87.
- [32] J. WAGNER, K. KÖHLER, P. GANSER und N. HERRES: GaAsN interband transitions involving localized and extended states probed by

- resonant Raman scattering and spectroscopic ellipsometry. In: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), S. 3592.
- [33] M.J. SEONG, A. MASCARENHAS und J.F. GEISZ: $\Gamma - L - X$ mixed symmetry of nitrogen-induced states in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ probed by resonant Raman scattering. In: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001), S. 1297.
- [34] H.M. CHEONG, Y. ZHANG, A. MASCARENHAS und J.F. GEISZ: Nitrogen-induced levels in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ studied with resonant Raman scattering. In: *Phys. Rev.* **B 61** (2000), S. 13687.
- [35] J.D. PERKINS, A. MASCARENHAS, J.F. GEISZ und D.J. FRIEDMAN: Conduction-band-resonant nitrogen-induced levels in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ with $x < 0.03$. In: *Phys. Rev.* **B 64** (2001), S. 121301(R).
- [36] W.K. HUNG, M.Y. CHERN, Y.F. CHEN, Z.L. YANG und Y.S. HUANG: Optical properties of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ on GaAs. In: *Phys. Rev.* **B 62** (2000), S. 13028.
- [37] G. LEIBIGER, V. GOTTSCHALCH, B. RHEINLÄNDER, J. SIK und M. SCHUBERT: Nitrogen dependence of the GaAsN interband critical points E_1 and $E_1 + \Delta_1$ determined by spectroscopic ellipsometry. In: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), S. 1650.
- [38] F. LUKES, S. GOPALAN und M. CARDONA: Effect of heavy doping on the optical properties and band structure of GaAs. In: *Phys. Rev.* **B 47** (1993), S. 7071.
- [39] L. VIÑA und M. CARDONA: Effect of heavy doping on the optical properties and the band structure of silicon. In: *Phys. Rev.* **B 29** (1984), S. 6739.
- [40] W. SHAN, W. WALUKIEWICZ, J.W. AGER III, E.E. HALLER, J.F. GEISZ, D.J. FRIEDMAN, J.M. OLSON und S.R. KURTZ: Band Anti-crossing in GaInNAs Alloys. In: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), S. 1221.
- [41] I. SUEMUNE, K. UESUGI und W. WALUKIEWICZ: Role of nitrogen in the reduced temperature dependence of band-gap energy in GaNAs. In: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), S. 3021.

-
- [42] C. SKIERBISZEWSKI, P. PERLIN, P. WISNIEWSKI, W. KNAP, T. SU-SKI, W. WALUKIEWICZ, W. SHAN, K.M. YU, J.W. AGER, E.E. HALLER, J.F. GEISZ und J.M. OLSON: Large, nitrogen-induced increase of the electron effective mass in $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$. In: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000), S. 2409.
- [43] N. GONZALEZ SZWACKI und P. BOGUSLAWSKI: GaAs:N vs GaAs:B alloys: Symmetry-induced effects. In: *Phys. Rev.* **B 64** (2001), S. 161201(R).
- [44] E.D. JONES, N.A. MODINE, A.A. ALLERMAN, S.R. KURTZ, A.F. WRIGHT, S.T. TOZER und X. WEI: Band structure of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ alloys and effects of pressure. In: *Phys. Rev.* **B 60** (1999), S. 4430.
- [45] T. MATTILA, S.-H. WEI und A. ZUNGER: Localization and anticrossing of electron levels in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys. In: *Phys. Rev.* **B 60** (1999), S. 11245(R).
- [46] P.R.C. KENT und A. ZUNGER: Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys. In: *Phys. Rev.* **B 64** (2001), S. 115208.
- [47] P.R.C. KENT und A. ZUNGER: Evolution of III-V Nitride Alloy Electronic Structure: The Localized to Delocalized Transition. In: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), S. 2613.
- [48] A. LINDSAY und E.P. O'REILLY: Influence of nitrogen resonant states on the electronic structure of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. In: *Solid State Commun.* **118** (2001), S. 313.
- [49] A. LINDSAY und E.P. O'REILLY: Theory of enhanced bandgap non-parabolicity in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ and related alloys. In: *Solid State Commun.* **112** (1999), S. 443.
- [50] E.P. O'REILLY und A. LINDSAY: $k \cdot P$ Model of Ordered $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. In: *phys. stat. sol. (b)* **216** (1999), S. 131.
- [51] D.G. THOMAS, J.J. HOPFIELD und C.J. FROSCH: Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phosphide. In: *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965), S. 857.

- [52] O. GOEDE und W. HEIMBRODT: Isoelectronic Impurity Te in $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ Mixed Crystals. In: *phys. stat. sol. (b)* **110** (1982), S. 175.
- [53] G. BALDASSARRI HÖGER VON HÖGERSTAL, M. BISSIRI, M. CAPIZZI, A. FROVA, A. POLIMENI, A. AMORE BONAPASTA, F. JIANG, M. STAVOLA, D. GIUBERTONI, M. BAROZZI, M. BERSANI, D. GOL-LUB, M. FISCHER, und A. FORCHEL. In: *Proc. 26th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (IOP Publishing Ltd, Bath)* (2003).
- [54] A.W.R. LEITCH und J. WEBER: Raman spectroscopy of hydrogen molecules in GaAs. In: *Phys. Rev. B* **60** (1999), S. 13265.
- [55] M. CAPIZZI, A. POLIMENI, G. BALDASSARRI HÖGER VON HÖGERSTAL, M. BISSIRI, A. AMORE BONAPASTA, F. JIANG, M. STAVOLA, M. FISCHER, A. FORCHEL, I.K. SOU und W.K. GE: Photoluminescence and Infrared Absorption Study of Isoelectronic Impurity Passivation by Hydrogen. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **719** (2003), S. 251.
- [56] B. CLERJAUD, D. CÔTE, W.-S. HAHN, A. LEBKIRI, W. ULRICI und D. WASIK: On the Way to the Investigation of Hydrogen in GaN: Hydrogen in Nitrogen Doped GaP and GaAs. In: *phys. stat. sol. (a)* **159** (1997), S. 121.
- [57] S. KURTZ, J. WEBB, L. GEDVILAS, D. FRIEDMAN, J. GEISZ, J. OLSON, R. KING, D. JOSLIN und N. KARAM: Structural changes during annealing of GaInAsN. In: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), S. 748.
- [58] Y.-S. KIM und K.J. CHANG: Nitrogen-monohydride versus nitrogen-dihydride complexes in GaAs and $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys. In: *Phys. Rev. B* **66** (2002), S. 073313.
- [59] A. AMORE BONAPASTA, F. FILIPPONE, P. GIANNOZZI, M. CAPIZZI und A. POLIMENI: Structure and Passivation Effects of Mono- and Dihydrogen Complexes in $\text{GaAs}_y\text{N}_{1-y}$ Alloys. In: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), S. 216401.
- [60] F. CERDEIRA, C.J. BUCHENAUER, F.H. POLLAK und M. CARDONA: Stress-Induced Shifts of First-Order Raman Frequencies of Diamond- and Zinc-Blende-Type Semiconductors. In: *Phys. Rev. B* **5** (1972), S. 580.

-
- [61] L. SAMUELSON, S. NILSSON, Z.-G. WANG und H. G. GRIMMEISS: Direct Evidence for Random-Alloy Splitting of Cu Levels in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. In: *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), S. 1501.
- [62] H. MARIETTE, J. CHEVALLIER und P. LEROUX-HUGON: Local-environment effect on the nitrogen bound state in $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ alloys: Experiments and coherent-potential approximation theory. In: *Phys. Rev.* **B 21** (1980), S. 5706.
- [63] S.-H. WEI und A. ZUNGER: Giant and Composition-Dependent Optical Bowing Coefficient in GaAsN Alloys. In: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), S. 664.
- [64] L. BELLAICHE und A. ZUNGER: Effects of atomic short-range order on the electronic and optical properties of GaAsN, GaInN, and GaInAs alloys. In: *Phys. Rev.* **B 57** (1998), S. 4425.
- [65] T. MATSUOKA, T. SASAKI und A. KATSUI: Growth and Properties of wide-gap semiconductor InGaN. In: *Optoelectronics-Devices and Technol.* **5** (1990), S. 53.
- [66] Y.P. VARSHNI: Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. In: *Physica* **34** (1967), S. 149.
- [67] A. HIERRO, J.-M. ULLOA, J.-M. CHAUVEAU, A. TRAMPERT, M.-A. PINAULT und E. TOURNIÉ: Annealing effects on the crystal structure of GaInNAs quantum wells with large In and N content grown by molecular beam epitaxy. In: *J. Appl. Phys.* **94** (2003), S. 2319.
- [68] I.A. BUYANOVA, W.M. CHEN und C.W. TU: Magneto-optical and light-emission properties of III-As-N semiconductors. In: *Semicond. Sci. and Technol.* **17** (2002), S. 815.
- [69] M.-A. PINAULT und E. TOURNIÉ: On the origin of carrier localization in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ quantum wells. In: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), S. 1562.
- [70] A. KASCHNER, T. LITGERT, H. BORN und A. HOFFMANN: Recombination mechanisms in GaInNAs/GaAs multiple quantum wells. In: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), S. 1391.

- [71] S. SHIRAKATA, M. KONDOW und T. KITATANI: Temperature-dependent photoluminescence of high-quality GaInNAs single quantum wells. In: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002), S. 2087.
- [72] I.A. BUYANOVA, W.M. CHEN, G. POZINA, J.P. BERGMAN, B. MONEMAR, H.P. XIN und C.W. TU: Mechanism for low-temperature photoluminescence in GaNAs/GaAs structures grown by molecular-beam epitaxy. In: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999), S. 501.
- [73] K. MATSUDA, T. SAIKI, M. TAKAHASHI, A. MOTO und S. TAKAGISHI: Near-field photoluminescence study of GaNAs alloy epilayer at room and cryogenic temperature. In: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), S. 1508.
- [74] R. KUDRAWIEC, G. SEK, J. MISIEWICZ, L.H. LI und J.C. HARMAND: Influence of carrier localization on modulation mechanism in photoreflectance of GaAsN and GaInAsN. In: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003), S. 1379.
- [75] M.S. SKOLNICK, P.R. TAPSTER, S.J. BASS, A.D. PITT, N. APSLEY und S.P. ALDRED: Investigation of InGaAs-InP quantum wells by optical spectroscopy. In: *Semicond. Sci. and Technol.* **1** (1986), S. 29.
- [76] S.T. DAVEY, E.G. SCOTT, B. WAKEFIELD und G.J. DAVIES: A photoluminescence study of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$ quantum wells grown by MBE. In: *Semicond. Sci. and Technol.* **3** (1986), S. 365.
- [77] Y.-H. CHO, G.H. GAINER, J.B. LAM und J.J. SONG: Dynamics of anomalous optical transitions in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. In: *Phys. Rev.* **B 61** (2000), S. 7203.
- [78] H. GRÜNING, K. KOHARY, S.D. BARANOVSKII, O. RUBEL, P.J. KLAR, A. RAMAKRISHNAN, G. EBBINGHAUS, P. THOMAS, W. HEIMBRODT, W. STOLZ und W.W. RÜHLE: Hopping relaxation of excitons in GaInNAs/GaNAs quantum wells. In: *phys. stat. sol. (c)* **1** (2004), S. 109.
- [79] S.D. BARANOVSKII, R. EICHMANN und P. THOMAS: Temperature-dependent exciton luminescence in quantum wells by computer simulation. In: *Phys. Rev.* **B 58** (1998), S. 13081.
- [80] O. GOEDE, L. JOHN und D. HENNIG: Compositional disorder-induced broadening for free excitons in II-VI semiconducting mixed crystals. In: *phys. stat. sol. (b)* **89** (1978), S. K183.

-
- [81] E.F. SCHUBERT, E.O. GÖBEL, Y. HORIKOSHI, K. PLOOG und H. J. QUEISSER: Alloy broadening in photoluminescence spectra of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. In: *Phys. Rev.* **B 30** (1984), S. 813.
- [82] M. KONDOW, K. UOMI, K. HOSOMI und T. MOZUME: Gas-Source Molecular Beam Epitaxy of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ Using a N Radical as the N Source. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994), S. L1056.
- [83] I.A. BUYANOVA, G. POZINA, P.N. HAI, W.M. CHAN, H.P. XIN und C.W. TU: Type I band alignment in the $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ quantum wells. In: *Phys. Rev.* **B 63** (2000), S. 033303.
- [84] P.N. HAI, W.M. CHEN, I.A. BUYANOVA, H.P. XIN und C.W. TU: Direct determination of electron effective mass in GaNAs/GaAs quantum wells. In: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), S. 1843.
- [85] J. WU, W. SHAN, W. WALUKIEWICZ, K.M. YU, J.W. AGER III, E.E. HALLER, H.P. XIN und C.W. TU: Effect of band anticrossing on the optical transitions in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ multiple quantum wells. In: *Phys. Rev.* **B 64** (2001), S. 085320.
- [86] G. BALDASSARRI HÖGER VON HÖGERSTAL, M. BISSIRI, A. POLIMENI, M. CAPIZZI, M. FISCHER, M. REINHARDT und A. FORCHEL: Hydrogen-induced band gap tuning of $(\text{InGa})(\text{AsN})/\text{GaAs}$ single quantum wells. In: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), S. 3472.
- [87] L. BELLAICHE, S.-H. WEI und A. ZUNGER: Localization and percolation in semiconductor alloys: GaAsN vs GaAsP . In: *Phys. Rev.* **B 54** (1996), S. 17568.
- [88] P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, J. KOCH, W. STOLZ, P.M.A. VICENTE, A.M. KAMAL SAADI, A. LINDSAY und E.P. O'REILLY: Pressure and temperature dependent studies of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ quantum well structures. In: *phys. stat. sol. (b)* **223** (2001), S. 163.
- [89] H. GRÜNING, P.J. KLAR, W. HEIMBRODT, J. KOCH, W. STOLZ, A. LINDSAY, S. TOMIĆ und E.P. O'REILLY: N-composition and pressure dependence of the interband transitions of $\text{Ga}(\text{N,As})/\text{GaAs}$ quantum wells. In: *High Pressure Research* **22** (2002), S. 293.

- [90] P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, J. KOCH, W. STOLZ, S. TOMIĆ und E.P. O'REILLY: Monitoring the non-parabolicity of the conduction band in GaN_{0.018}As_{0.982}/GaAs quantum wells. In: *Solid State Electron.* **47** (2003), S. 437.
- [91] A. KANGARLU, H.R. CHANDRASEKHAR, M. CHANDRASEKHAR, Y.M. KAPOOR, F.A. CHAMBERS, B.A. VOJAK und J.M. MEESE: High-pressure studies of GaAs-Al_xGa_{1-x}As quantum wells at 300 and 80K using photoreflectance spectroscopy. In: *Phys. Rev.* **B 38** (1988), S. 9790.
- [92] P.R.C. KENT, L. BELLAICHE und A. ZUNGER: Pseudopotential theory of diluted III-V nitrides. In: *Semicond. Sci. and Technol.* **17** (2002), S. 851.
- [93] E.P. O'REILLY, A. LINDSAY, S. TOMIĆ und M. KAMAL-SAAD: Tight-binding and **k**·**P** models for the electronic structure of Ga(In)NAs and related alloys. In: *Semicond. Sci. and Technol.* **17** (2002), S. 870.
- [94] E.O. KANE: The **k**·**P** Method. In: *Semicond. & Semimet.* **1** (1966), S. 75.
- [95] A.T. MENEY, B. GONUL und E.P. O'REILLY: Evaluation of various approximations used in the envelope-funktion method. In: *Phys. Rev.* **B 50** (1994), S. 10893.
- [96] E.O. KANE. In: *Handbook on Semiconductors*, Vol. 1, Springer (1982), S. 193.
- [97] S. SAKAI, Y. UETA und Y. TERAUCHI. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993), S. 4413.
- [98] L. BELLAICHE, S.-H. WEI und A. ZUNGER: Band gaps of GaPN and GaAsN alloys. In: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997), S. 3558.
- [99] P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, G. WEISER, J. KOCH, K. VOLZ, W. STOLZ, S.W. KOCH, S. TOMIĆ, S.A. CHOULIS, T.J.C. HOSEA, E.P. O'REILLY, M. HOFMANN, J. HADER und J.V. MOLONEY: Interband transitions of quantum wells and device structures containing Ga(N,As) and (Ga,In)(N,As). In: *Semicond. Sci. and Technol.* **17** (2002), S. 830.

- [100] S. TOMIĆ, E.P. O'REILLY, P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, W.M. CHEN und I.A. BUYANOVA: The influence of conduction-band nonparabolicity on electron confinement and effective mass in GaNAs/GaAs quantum wells. In: *Phys. Rev. B* **69** (2004), S. 245305.
- [101] U. EKENBERG: Enhancement of nonparabolicity effects in a quantum well. In: *Phys. Rev. B* **36** (1987), S. 6152.
- [102] U. EKENBERG: Nonparabolicity effects in a quantum well: Sublevel shift, parallel mass, and Landau levels. In: *Phys. Rev. B* **40** (1989), S. 7714.
- [103] B.Q. SUN, D.S. JIANG, X.D. LUO, Z.Y. ZU, Z. PAN, L.H. LI und R.H. WU: Interband luminescence and absorption of GaNAs/GaAs single-quantum-well structures. In: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000), S. 2862.
- [104] T. KITATANI, M. KONDOW, T. KIKAWA, Y. YAZAWA, M. OKAI und K. UOMI: Analysis of Band Offset in GaNAs/GaAs by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999), S. 5003.
- [105] P. KRISPIN, S.G. SPRUYTTE, J.S. HARRIS und K.H. PLOOG: Admittance dispersion of n-type GaAs/Ga(As,N)/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy. In: *J. Appl. Phys.* **90** (2001), S. 2405.
- [106] P. KRISPIN, S.G. SPRUYTTE, J.S. HARRIS und K.H. PLOOG: Electrical depth profile of p-type GaAs/Ga(As,N)/GaAs heterostructures determined by capacitance-voltage measurements. In: *J. Appl. Phys.* **88** (2000), S. 4153.
- [107] S.A. CHOULIS, T.J.C. HOSEA, S.TOMIĆ, M. KAMAL-SAAD, A.R. ADAMS, E.P. O'REILLY, B.A. WEINSTEIN und P.J. KLAR: Electronic structure of $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ multiple quantum wells in the dilute-N regime from pressure and $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ studies. In: *Phys. Rev. B* **66** (2002), S. 165321.
- [108] I. VURGAFTMAN, J.R. MEYER und L.R. RAM-MOHAN: Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. In: *J. Appl. Phys.* **89** (2001), S. 5815.
- [109] K. KIM, W.R.L. LAMBRECHT und B. SEGALL: Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. In: *Phys. Rev. B* **53** (1996), S. 16310.

- [110] K. KIM, W.R.L. LAMBRECHT und B. SEGALL: Erratum: Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN [Phys. Rev. B 53, 16310 (1996)]. In: *Phys. Rev.* **B 56** (1997), S. 7018.
- [111] F. MASIA, A. POLIMENI, G. BALDASSARI HÖGER VON HÖGERSTAL, M. BISSIRI, M. CAPIZZI, P.J. KLAR und W. STOLZ: Early manifestation of localization effects in diluted Ga(AsN). In: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003), S. 4474.
- [112] Y.J. WANG, X. WEI, Y. ZHANG, A. MASCARENHAS, H.P. XIN, Y.G. HONG und C.W. TU: Evolution of the electron localization in a nonconventional alloy system GaAs_{1-x}N_x probed by high-magnetic-field photoluminescence. In: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003), S. 4453.
- [113] Z. PAN, L.H. LI, Y.W. LIN, B.Q. SUN, D.S. JIANG und W.K. GE: Conduction band offset and electron effective mass in GaInNAs/GaAs quantum well structures with low nitrogen concentration. In: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), S. 2217.
- [114] G. DUMITRAS, H. RIECHERT, H. PORTEANU und F. KOCH: Surface photovoltage studies of In_xGa_{1-x}As and In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y quantum well structures. In: *Phys. Rev.* **B 66** (2002), S. 205324.
- [115] H.D. SUN, M HETTERICH, M.D. DAWSON, A.Y. EGOROV, D. BERNKLAU und H. RIECHERT: Optical investigations of GaInNAs/GaAs multi-quantum wells with low nitrogen content. In: *J. Appl. Phys.* **92** (2002), S. 1380.
- [116] M. HETTERICH, M.D. DAWSON, A.Y. EGOROV, D. BERNKLAU und H. RIECHERT: Electronic states and band alignment in GaInNAs/GaAs multi-quantum well structures with low nitrogen content. In: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000), S. 1030.
- [117] H.D. SUN, M.D. DAWSON, M. OTHMAN, J.C.L. YONG, J.M. RORISON, P. GILET, L. GRENOUILLET und A. MILLION: Optical transitions in GaInNAs/GaAs multi-quantum wells with varying N content investigated by photoluminescence excitation spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003), S. 376.

- [118] H.J. KOLBE, C. AGERT, W. STOLZ und G. WEISER: Coherence in real space: the transition range from bulk to confined states studied by the Franz-Keldysh effect. In: *Physica E* **6** (2000), S. 173.
- [119] P.J. KLAR, J.R. WATLING, D. WOLVERSON, J.J. DAVES, D.E. ASHENFORD und B. LUNN: Magnetic-field induced type I to type II transition in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ multiple quantum well samples. In: *Semicond. Sci. and Technol.* **12** (1997), S. 1240.

A. Publikationsliste

1. S. TOMIĆ, E.P. O'REILLY, P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, W.M. CHEN UND I.A. BUYANOVA: Influence of conduction-band nonparabolicity on electron confinement and effective mass in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ quantum wells. In: *Phys. Rev.* **B 69** (2004), S. 245305.
2. H. GRÜNING, K. KOHARY, S.D. BARANOVSKII, O. RUBEL, P.J. KLAR, A. RAMAKRISHNAN, G. EBBINGHAUS, P. THOMAS, W. HEIMBRODT, W. STOLZ UND W.W. RÜHLE: Hopping relaxation of excitons in $\text{GaInNAs}/\text{GaNAs}$ quantum wells. In: *phys. stat. sol. (c)* **1** (2004), S. 109.
3. H. GRÜNING, P.J. KLAR, W. HEIMBRODT, S. NAU, B. KUNERT, K. VOLZ, W. STOLZ UND G. WEISER: Evidence for a type I to type II transition in $(\text{Ga,In})(\text{N,As})/\text{Ga}(\text{N,As})$ quantum well structures. In: *Physica E* **21** (2003), S. 666.
4. P.J. KLAR, H. GRÜNING, M. GÜNGERICH, W. HEIMBRODT, J. KOCH, T. TORUNSKI, W. STOLZ, A. POLIMENI UND M. CAPIZZI: Global changes of the band structure and the crystal lattice of $\text{Ga}(\text{N,As})$ due to hydrogenation. In: *Phys. Rev.* **B 67** (2003), S. 121206 (R).
5. P.J. KLAR, H. GRÜNING, L. CHEN, T. HARTMANN, D. GOLDE, M. GÜNGERICH, W. HEIMBRODT, J. KOCH, K. VOLZ, B. KUNERT, T. TORUNSKI, W. STOLZ, A. POLIMENI, M. CAPIZZI, GH. DUMITRAS, L. GEELHAAR UND H. RIECHERT: Unusual properties of metastable $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ containing semiconductor structures. In: *IEEE Proc.-Optoelectron.* **150** (2003), S. 28.
6. H. GRÜNING, P.J. KLAR, W. HEIMBRODT, G. WEISER, J. KOCH, S. NAU, W. STOLZ, R. FEHSE, A.R. ADAMS, A. RAMAKRISHNAN UND G. EBBINGHAUS: Correlation of lasing properties and band alignment of edge emitting lasers with $(\text{Ga,In})(\text{N,As})/\text{Ga}(\text{N,As})$ active regions. In: *phys. stat. sol. (b)* **235** (2003), S. 417.

7. P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, J. KOCH, W. STOLZ, S. TOMIĆ UND E.P. O'REILLY: Monitoring the non-parabolicity of the conduction band in $\text{GaN}_{0.018}\text{As}_{0.982}/\text{GaAs}$ quantum wells. In: *Solid State Electron.* **47** (2003), S. 437.
8. P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, G. WEISER, J. KOCH, K. VOLZ, W. STOLZ, S.W. KOCH, S. TOMIĆ, S.A. CHOULIS, T.J.C. HOSEA, E.P. O'REILLY, M. HOFMANN, J. HADER UND J.V. MOLOONEY: Interband transitions of quantum wells and device structures containing $\text{Ga}(\text{N,As})$ and $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$. In: *Semicond. Sci. and Technol.* **17** (2002), S. 830.
9. H. GRÜNING, P.J. KLAR, W. HEIMBRODT, J. KOCH, W. STOLZ, A. LINDSAY, S. TOMIĆ UND E.P. O'REILLY: N-composition and pressure dependence of the interband transitions of $\text{Ga}(\text{N,As})/\text{GaAs}$ quantum wells. In: *High Pressure Research* **22** (2002), S. 293.
10. W. HEIMBRODT, H. GRÜNING, P.J. KLAR, J. KOCH, S. SCHÄFER, W. STOLZ, A.M. KAMAL SAADI, A. LINDSAY UND E.P. O'REILLY: The band structure of $\text{Ga}(\text{N,As})$ and $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ semiconductors and their heterostructures. In: *IPAP Conf. Series* **2** (2001), S. 289.
11. P.J. KLAR, H. GRÜNING, J. KOCH, S. SCHÄFER, K. VOLZ, W. STOLZ, W. HEIMBRODT, A.M. KAMAL SAADI, A. LINDSAY UND E.P. O'REILLY: $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ - fine structure of the band gap due to nearest-neighbor configurations of the isovalent nitrogen. In: *Phys. Rev.* **B 64** (2001), S. 121203 (R).
12. P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, P.M.A. VICENTE, J. KOCH, W. STOLZ, A.M. KAMAL SAADI, A. LINDSAY UND E.P. O'REILLY: Pressure and temperature dependent studies of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}/\text{GaAs}$ quantum well structures. In: *phys. stat. sol. (b)* **223** (2001), S. 163.
13. P.J. KLAR, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, J. KOCH, F. HÖHNSDORF, W. STOLZ, P.M.A. VICENTE UND J. CAMASSEL: From N isoelectronic impurities to N-induced bands in the $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ alloy. In: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000), S. 3439.

-
14. P.J. KLAR, P.M.A. VICENTE, H. GRÜNING, W. HEIMBRODT, J. KOCH, F. HÖHNSDORF, W. STOLZ UND J. CAMASSEL: Nitrogen-induced band formation in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ studied by photoluminescence under hydrostatic pressure and photomodulated reflectance. In: *High Pressure Research* **18** (2000), S. 29.
 15. H. GRÜNING, L. CHEN, TH. HARTMANN, P.J. KLAR, W. HEIMBRODT, F. HÖHNSDORF, J. KOCH UND W. STOLZ: Optical spectroscopic studies of N-related bands in $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$. In: *phys. stat. sol. (b)* **215** (1999), S. 39.

A. Publikationsliste

B. Danksagung

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt besonders:

- Prof. Dr. Wolfram Heimbrodts für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die hervorragende Betreuung während meiner Dissertation, sein großes Interesse, die vielen Diskussionen und für die Zeit, die er sich für mich genommen hat.
- Dr. Peter J. Klar, da er in vielfältiger Weise zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. Für seine intensive Betreuung, unzählige Besprechungen und immer neue Ideen bin ich sehr dankbar.
- Dr. habil. W. Stolz für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.
- Prof. Dr. Gerd Weiser für die Einführung in die Welt der elektromodulierten Absorption und die vielen Reflexionsmessungen.
- Prof. Dr. Eoin P. O'Reilly, Dr. Stanko Tomić und Dr. A.M. Kamal Saadi für die Entwicklung der vielen Theorien.
- Den weiteren Mitgliedern der AG Heimbrodts, Horst Falk, Robin Fehse, Martin Güngerich, Thorsten Hartmann, Jens Kampmann, Limei Klar, Thomas Kurz, Jörg Teubert und Shuangli Ye (in alphabetischer Reihenfolge), die immer hilfsbereit, freundlich und kameradschaftlich waren und für eine nette Atmosphäre in der Arbeitsgruppe sorgten. Es hat Spaß gemacht, mit ihnen zu arbeiten.
- Falko Höhnsdorf, Jörg Koch, Bernadette Kuhnert, Thorsten Turunski, Kerstin Volz und Dr. habil. Wolfgang Stolz für die Bereitstellung der Proben. Durch die enge Zusammenarbeit und den Erfahrungsaustausch wurden schrittweise die Eigenschaften des neuen Materialsystems ans Licht gebracht.

B. Danksagung

- Den Sekretärinnen Anne Ehlers, Helga Wege, Marina Koch, Sabine Klapper, Ursula Stoffregen und Annegret Webel für ihre unbürokratische Hilfe bei organisatorischen Dingen.
- Rüdiger Rink, Hermann Günther, Manfred Preis und der gesamten feinmechanischen Werkstatt.
- Matthias Born und der gesamten elektronischen Werkstatt.
- Dem Graduiertenkolleg „Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“ und dessen Sprecher Prof. Dr. Peter Thomas, dem European graduate college „Electron-Electron Interactions in Solids; Marburg - Budapest“ und dessen Sprecher Prof. Dr. Florian Gebhard sowie der DFG-Forschergruppe „Metastable Compound Semiconductors and Heterostructures“ für die finanzielle Unterstützung, welche erst die Teilnahme an Konferenzen ermöglichte.
- Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Helga und Erhard, die mir das Studium meiner Wahl ermöglicht haben und mich in vielerlei Hinsicht unterstützen, sowie meiner Freundin Yu, die immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir den nötigen Rückhalt gab.

C. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Heiko Grüning
Geburtsdatum: 14. Februar 1970
Geburtsort: Marburg

Schulbildung

08/1976 – 07/1977 Grundschole in Rauschenberg
08/1977 – 05/1989 Freie Waldorfschule Marburg, Abschluß Abitur

Studium

10/1989 – 12/1999 Studium der Physik an der Philipps Universität Marburg mit Abschluß Diplom-Physiker.
Titel der Arbeit: *Optische Spektroskopie an einkristallinen Ga(N,As) Schichten und Ga(N,As)/GaAs Quantenschichtstrukturen.*
01/2000 – 05/2000 Stipendiat des Graduiertenkolleg "Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter"
06/2000 – heute Promotion

Praktikum

06/1989 – 09/1989 Steuerbüro Grüning, Aushilfstätigkeit
10/1992 – 09/1993 Praktikum Steuerberatersozietät Grebing u. Partner, Marburg