Lineare optische Untersuchungen an Halbleiter Heterostrukturen

Björn Metzger



Gießen, 2017

Lineare optische Untersuchungen an Halbleiter Heterostrukturen

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

am I. Physikalischen Institut des Fachbereichs 07 der Justus-Liebig-Universität Gießen

> vorgelegt von **Björn Metzger** aus Marburg/Lahn

> > Gießen, 2017

Betreuer: Prof. Dr. Sangam Chatterjee Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung				
2	Physikalische Grundlagen von Halbleitern mit Zinkblendestruktur 2.1 Elektronische Bandstruktur				
		2.1.1 Elektronen im periodischem Kristallpotential	11		
		2.1.2 Exzitonen	14		
		2.1.3 Zustandsdichte	14		
		2.1.4 Heterostrukturen und Quantenfilme	15		
		2.1.5 Verspannung	17		
		2.1.6 Band-Gap Engineering und Gitteranpassung	19		
	2.2	Optische Eigenschaften	20		
		2.2.1 Reflexion, Transmission, Absorption	21		
		2.2.2 Photolumineszenz	23		
	2.3	Unordnung	24		
		2.3.1 BET-Modell	25		
		2.3.2 Erweitertes BET-Modell	28		
3	Exp	erimentelle Methoden	31		
	3.1	Photolumineszenzspektroskopie	31		
		3.1.1 Messung der Photolumineszenz	31		
		3.1.2 Messung der absolute Photolumineszenz	31		
	3.2	Reflexionsspektroskopie	33		
	3.3	Modulationsspektroskopie	35		
		3.3.1 Photomodulierte Reflexion	35		
		3.3.2 Elektromodulierte Reflexion	36		
		3.3.3 Experimenteller Aufbau der photomodulierten Reflexion \ldots	43		
4	Das	Materialsystem Ga(N,As,P)	45		
	4.1	Aufbau der Ga(N.As.P) Quantenfilme	45		
	4.2	Photolumineszenz Messungen an Ga(N.As.P) Quantenfilmen	46		
	4.3	Quanteneffizienz von Ga(N.As.P) Quantenfilmen	52		
	4.4	Zusammenfassung	58		
5	Das	Materialsystem GeSi	61		
-	5.1	Probenstruktur	62		
	5.2	Optische Charakterisierung GeSi Mischkristalle	62		
		• 0			

	5.3	Zusammenfassung	67			
6	Das	Materialsystem (Al,Ga,In)(As,Sb)	69			
	6.1	Probenstrukturen	69 70			
	0.2	6.2.1 Auswortung der Photomodulierten Beflevionsspektreskopie	70 72			
	63	Charakterisierung von (Al Ga In)Sb VECSEL Strukturen auf Ga As Sub-	12			
	0.0	strat	80			
		6.3.1 Temperaturabhängige Photolumineszenz	82			
		6.3.2 Thermisches Löschen der Photolumineszenz	87			
	6.4	Zusammenfassung	92			
7	Das	Materialsystem TiO	03			
•	7 1	Methoden der Oberflächenbehandlung	93			
	1.1	7.1.1 Sputtern	93			
		7.1.2 Thermisches Ausheizen - Tempern	94			
	7.2	Probenstruktur	94			
	7.3	Reflexionsspektroskopie an Titandioxid	95			
	7.4	Zusammenfassung	98			
8	Zus	ammenfassung	99			
AI	obildu	ıngsverzeichnis	101			
Та	belle	nverzeichnis	107			
Literaturverzeichnis						
Wissenschaftliche Veröffentlichungen						
Danksagung						
Erklärung						

1 Einleitung

Kaum ein anderes Teilgebiet der Physik hat unser tägliches Leben durch rasante Entwicklung und deren technische Umsetzung so stark beeinflusst wie die Halbleiterphysik. Die daraus resultierenden technischen Anwendungen, welche sich in der modernen Industrie, Forschung, Telekommunikation und auch in unseren Haushalten wiederfinden, sind heute nicht mehr weg zu denken. So verdanken wir dieser nicht nur Computer und elektronisch gesteuerte "intelligente" Produktionsmaschinen, sondern auch die neusten Trends der Unterhaltungselektronik wie sog. Smart TVs oder Smartphones. Möglich wurde dies durch eine immer weitere Miniaturisierung elektronischer Strukturen, die es ermöglichten, immer kleinere und leistungsfähigere integrierte elektronische Schaltkreise herzustellen. Jedoch sind einer immer weitergehenden Miniaturisierung solcher Strukturen physikalische Grenzen gesetzt. Zum einen wird die Produktion von immer kleineren Strukturen aufwendiger und zum anderen spielen umso mehr Quanteneffekte eine Rolle (je kleiner die Strukturen werden), die die Funktion des gewünschten Bauteils stören oder gänzlich zunichte machen. Somit ist klar, dass in absehbarer Zukunft eine weitere Miniaturisierung nicht mehr erreicht werden kann. Eine Möglichkeit zu einer weiteren Leistungssteigerung ist die Nutzung von Photonen als Informationsträger. Die monolithische Integration von optoelektronischen Schaltkreisen in Silizium basierende Mikroelektronik würde auch ohne weitere Miniaturisierung einen enormen Zuwachs an Leistung und Funktionalität bringen. So könnte Licht für die "Chip zu Chip" oder auch "Chip interne Kommunikation" genutzt werden, was enorm hohe Datenübertragungsraten ermöglicht - bei gleichzeitig geringerer Wärmeerzeugung. Des Weiteren könnten bestehende, auf Silizium ausgerichtete Produktionsverfahren weiter genutzt werden. Um dies jedoch zu erreichen, ist ein Materialsystem notwendig, welches sich zum einem als optisch effizientes Material für aktive Bauelemente nutzen und zum anderen sich in hoher kristalliner Güte auf Silizium epitaktisch abscheiden lässt. Silizium selbst besitzt auf Grund seiner Bandstruktur mit indirekter Energielücke nicht die notwendige optische Effizienz, um als aktives Bauteil für optische Prozesse genutzt zu werden.

Ein vielversprechender Ansatz dafür bietet der quaternäre Mischkristall Ga(N,As,P), da dieser verspannt auf GaP gewachsen werden kann [52], welches sich wiederum auf Grund seiner zu Silizium sehr ähnlichen Gitterkonstanten problemlos auf diesem abscheiden lässt [31]. Darüber hinaus kann durch Variation der Konzentration der Elemente N, As und P die Bandlücke und der Grad der Verspannung gezielt manipuliert werden, so erzielt man durch einen hohen As-Anteil eine direkte Bandlücke [52], wäh-

1 Einleitung

rend durch Variation von N und P die Gitterkonstante des Mischkristalls an die von GaP angepasst werden kann [96][17]. Dadurch ist es möglich Ga(N,As,P)/GaP Quantenfilmstrukturen hoher kristalliner Güte auf GaP Substrat zu wachsen [54][14]. Auch ein Wachstum solcher Quantenfilmstrukturen direkt auf Silizium konnte inzwischen erreicht, sowie modaler Gewinn bei optischer und elektrischer Anregung entsprechender Teststrukturen nachgewiesen werden [49][57]. Daher befasst sich Kapitel 4 mit dem Materialsystem Ga(N,As,P) hinsichtlich seiner internen optischen Quanteneffizienz, und analysiert in welcher Richtung ein weiterer Optimierungsbedarf besteht.

Ein weiterer Kandidat für die Integration optisch effizienter Materialien in bestehende Silizium basierende Schaltkreise ist das Material Germanium sowie die binären Mischkristalle aus Germanium und Silizium (GeSi). Diese lassen sich mit den heutigen Wachstumstechniken problemlos auf Silizium Substrat abscheiden [58] und erfüllen somit ebenfalls die Voraussetzung, mit bestehende auf Silizium ausgerichtete Produktionsverfahren hergestellt zu werden. Zwar ist reines Germanium wie Silizium ein indirekter Halbleiter und zeigt damit als optischer Emitter eine geringere Effizienz gegenüber direkten III-V Halbleitern, jedoch liegt die indirekte Bandlücke (am L-Punkt) nur 140 meV unterhalb der untersten direkten Bandlücke (Γ -Punkt) [94], was es ermöglicht durch gezielte n-Dotierung die untersten elektronischen Zustände am L-Punkt soweit aufzufüllen, dass ein quasidirekter Halbleiter entsteht. Obwohl Germanium und Germanium reiche GeSi Mischkristalle eine vielversprechende Alternative für die Integration in bestehende Silizium Schaltkreise darstellen, existieren bis heute nur wenige optische Untersuchungen an Germanium reichen GeSi Mischkristallen [95], daher widmet sich Kapitel 5 mit optischen Untersuchungen in Abhängigkeit des Si-Gehalts diesem Materialsystem.

In Kapitel 6 wird das Materialsystem (Al,Ga,In)(As,Sb) untersucht, welches für Laserstrukturen, die im Bereich von 1,8 µm bis 4 µm arbeiten, Verwendung findet [77][82] [78]. Einige Anwendungsgebiete solcher Laser sind zum Beispiel kohärente optische Datenübertragung durch die Atmosphäre, Materialbearbeitung und auch medizinische Anwendungen wie Laserchirugie [76][92] oder die nicht invasive Bestimmung des Blutzuckerspiegels [67]. Es wurden schon entsprechende (Al,Ga,In)(As,Sb) Laserstrukturen realisiert, jedoch gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit den fundamentalen optoelektronischen Eigenschaften des (Al,Ga,In)(As,Sb) Materialsystems befassen [35][87][10][25] [15], welche unabdingbar für eine weitere Optimierung hin zu wirtschaftlichen und effizienten Bauteilen sind, daher soll mit diesem Kapitel ein weiterer Einblick in diese Prozesse gegeben werden.

Der letzte Teil dieser Arbeit, Kapitel 7, befasst sich mit kristallinem TiO_2 in der Rutil-Struktur. TiO_2 ist ebenfalls ein Halbleiter und ein sehr beliebtes Modellsystem im Bereich der Grundlagenforschung, welche sich im speziellen mit Oberflächen und deren Reaktivität befasst[21]. Im technischen Bereich dient TiO_2 z.B. als Korrosionsschutz und als (Photo-) Katalysator. Darüber hinaus wird die TiO_2 -(110)-Oberfläche auf Grund ihrer Struktur als Templat zum Aufwachsen von anderen organischen Materialien genutzt. Für die zwei letztgenannten Anwendungen ist es jedoch enorm wichtig, den genauen Oberflächenzustand zu kennen, zu wissen ob es sich um eine stöchiometrische Oberfläche handelt, oder ob diese z.B. sauerstoffverarmt ist, da sich die Oberflächenstruktur bei diesen letztgenannten Prozessen direkt auf die Ergebnisse auswirkt.

1 Einleitung

2 Physikalische Grundlagen von Halbleitern mit Zinkblendestruktur

Dieses Kapitel erläutert die für diese Arbeit notwendigen physikalischen Grundlagen von Halbleitern mit Zinkblendestruktur insbesondere jene mit direkter Bandlücke. Es sollte daher beachtet werden, dass die hier dargestellten physikalischen Grundlagen nur Gültigkeit bei dieser Art von Halbleitern haben.

2.1 Elektronische Bandstruktur

Die elektronische Bandstruktur von Halbleitern mit Zinkblendestruktur ist ein Thema, welches in vielen Lehrbüchern ausführlich behandelt wird. Diese Herleitung orientiert sich daher an [46][30][97][9].

2.1.1 Elektronen im periodischem Kristallpotential

Durch die periodische Anordnung von Atomen in einem Kristall erfahren die Elektronen ein periodisches Potential, welches sich in der Wellenfunktion widerspiegelt. Des Weiteren ergeben sich Energiebereiche mit sehr vielen möglichen Zuständen, die energetisch so extrem nah liegen, dass diese als quasi-kontinuierliche Energiebänder betrachtet werden können. Diese Energiebänder können durch Lösen der Schrödingergleichung bestimmt werden:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$
(2.1)

Wobei $V(\vec{r})$ hier das periodische Potential des Kristalls beschreibt. Die Lösung dieser Gleichung kann mit sog. Bloch-Wellen ($\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, Gleichung: 2.2, siehe [46]) erreicht werden. Die zugehörigen Energieeigenwerte $E(\vec{k})$ im reziproken Raum besitzen die gleiche Periodizität wie das reziproke Gitter, auf Grund der Randbedingungen der Gitterperiodizität ergeben sich sog. verbotene Energiebereiche in denen keine stationären Zustände existieren. Die Gesamtheit der Energiebänder $E_n(\vec{k})$ eines kristallinen Festkörpers bezeichnet man als "Bandstruktur".

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{ik\vec{r}} \tag{2.2}$$

Betrachtet man nun die Möglichkeiten der Elektronen sich durch den Kristall zu bewegen (elektrische Leitfähigkeit), erkennt man, dass nur die Bänder dazu beitragen können, die teilweise, jedoch nicht vollständig, mit Elektronen besetzt sind. Bei hinreichend niedriger Temperatur sind alle Zustände unterhalb der Fermienergie¹ mit Elektronen besetzt und alle darüberliegenden Zustände leer. Liegt die Fermienergie innerhalb eines Bandes, ist dieses teilweise besetzt, und es handelt sich um ein Metall mit endlicher Leitfähigkeit bei der Temperatur T = 0 K. Liegt nun die Fermienergie innerhalb eines verbotenen Energiebereichs, existieren nur komplett gefüllte sowie komplett leere Bänder und man spricht von einem "Isolator, bzw. einem "Halbleiter". Dieser verbotene Bereich zwischen gefüllten Valenz- und unbesetzten Leitungsbändern (engl.: valence bands, VB und engl.: conduction bands, CB) nennt man "Bandlücke, Je nach Breite dieser Bandlücke unterscheidet man zwischen Halbleiter und Isolator. Halbleiter besitzen eine Bandlücke in der Größenordnung, dass Elektronen durch thermische oder optische Anregung von dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden können, was zu einer gewissen Leitfähigkeit dieser Materialklasse bei Raumtemperatur führt, während dies bei Isolatoren Auf Grund der wesentlich größeren Bandlücke nicht zu beobachten ist. In Abbildung 2.1 ist die Bandstruktur von GaAs und GaP dargestellt. Das globale Maximum des Valenzbands liegt bei allen Halbleitern bei k = 0, auch Γ -Punkt genannt. Liegt das globale Leitungsbandminimum ebenfalls am Γ -Punkt so spricht man von einem "direkten Halbleiter" bzw. Halbleiter mit "direkter Bandlücke", trifft dies nicht zu (globale Leitungsbandminimum bei $k \neq 0$) handelt es sich um einen "indirekten Halbleiter" bzw. Halbleiter mit "indirekter Bandlücke".

Zur einfachen Beschreibung vieler optischer Prozesse der Elektronen in den Bändern wird das Modell der effektiven Masse als Näherung verwendet. Hierbei wird die Dispersionsrelation des freien Elektrons genutzt und dahingehend erweitert, dass es keine konstante Masse hat, sondern die Masse abhängig vom Wellenvektor \vec{k} ist. Somit erhält man folgende Dispersionsrelation:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{m^*} \tag{2.3}$$

 mit

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)^{-1} \tag{2.4}$$

¹Die Fermienergie E_F ist die höchste Energie, die ein Fermion (hierbei ein Elektron) haben kann, sofern sich das Gesamtsystem im Grundzustand (bei T = 0 K) befindet. Ist die Temperatur T > 0 K, so gibt die Fermienergie die Energie an, bei der im thermodynamischen Gleichgewicht die Besetzungswahrscheinlichkeit 50% beträgt



Abbildung 2.1: Bandstruktur von GaAs und Gap, man erkennt deutlich, dass es sich bei GaAs um einen direkten und bei GaP um einen indirekten Halbleiter handelt.

Anhand von Gleichung 2.4 erkennt man, dass die effektive Masse m^* von der Krümmung der Energiebänder abhängt.

Da die Bandlücke eine Konsequenz des periodischen Potentials der Gitteratome ist, und der Abstand der Gitteratome voneinander (sog. Gitterabstand) einen maßgeblichen Einfluss auf dieses Potential hat, hängt die Bandlücke direkt von dem Abstand der Gitteratome ab. Dies hat zur Folge, dass eine Änderung des Gitterabstands auch zu einer Änderung der Bandlücke führt. Durch Erhöhung der Kristalltemperatur nimmt die Bewegung (Schwingung) der Gitteratome zu, was zu einer Änderung des mittleren Abstands der Gitteratome zueinander führt und somit auch zur Änderung, in diesem Fall eine Absenkung oder Rotverschiebung, der Bandlücke. Eine phänomenologische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit (T) der Bandlücke (E_g) gibt die sog. Varshni-Formel [89] an:

$$E_g(T) = E_0 - \alpha \frac{T^2}{T + \beta} \tag{2.5}$$

Hierbei stellen die beiden Größen α und β Materialkonstanten dar, wobei β häufig im Bereich der Debye-Temperatur² liegt.

²Die Debye-Temperatur ist ein Maß für die Größe der vorkommenden Phononenfrequenzen in einem Material. Dieser materialabhängige Parameter bezeichnet die Temperatur, bei der alle möglichen Zustände gerade besetzt sind.

2.1.2 Exzitonen

Durch Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband erhält man nicht nur ein Elektron, dass sich als freier Ladungsträger durch den Kristall bewegen kann, sondern auch ein Loch im Valenzband, welches quantenmechanisch als Quasi-Teilen beschrieben wird, mit entgegengesetzter Ladung eines Elektrons. Dieses Loch kann ebenfalls durch den Kristall wandern, und auf Grund von Coulombwechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Loch und dem negativ geladenen Elektron ein Elektron-Loch Paar bilden. Solche Elektron-Loch Paare werden als "Exzitonen" bezeichnet und können quantenmechanisch wie das Wasserstoffproblem behandelt werden (Gleichung 2.6). Jedoch muss hier das mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ korrigierte Coulomb Potential $V(r)_{kor}$ verwendet werden, wie auch die effektiven Massen für Elektronen und Löcher:

$$\left[\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_r^2}{2\mu^*} + V(r)_{kor}\right] \psi_\nu(r) = E_\nu \psi_\nu(r)$$
(2.6)

Hieraus ergeben sich schließlich folgende exzitonischen Bindungsenergien:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\,\mu^* a_B^2 n^2} \tag{2.7}$$

Wobei E_g die Bandlücke des Halbleiters, $a_B = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{\mu^*e^4}$ den exzitonischen Bohrradius, μ^* die effektive reduzierte Masse des Elektron-Loch Paars und n die Quantenzahl des Bindungszustands angeben.

Dies hat zur Folge, dass eine Photonenabsorption nicht erst ab Erreichen der Bandlückenenergie E_g möglich ist, sondern bereits bei Energien E_{Ph} , die um die exzitonische Bindungsenergie niedriger liegen.

$$E_{Ph} = E_g - E_n \tag{2.8}$$

2.1.3 Zustandsdichte

Eine wichtige Größe in der quantenmechanischen Beschreibung von Festkörpern und Halbleitern ist im Speziellen die sog. Zustandsdichte. Diese gibt die Anzahl dN(E) der Zustände in einem Energieintervall [E, E + dE] an.

$$dN(E) = D(E)dE \iff D(E) = \frac{dN(E)}{dE}$$
(2.9)

Unter Verwendung der Effektive-Masse Näherung (Formel 2.4) erhält man für die elektronische Zustandsdichte in einem Festkörper folgenden Ausdruck (Herleitung siehe z.B. [46]):

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$$
 (2.10)

Da es in intrinsischen³ Halbleitern keine erlaubten Zustände innerhalb der Bandlücke gibt, betrachtet man die Zustandsdichte für Leitungsband und Valenzband getrennt:

$$D(E)_{C} = \frac{V}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{e}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_{C}}$$
(2.11)

$$D(E)_{V} = \frac{V}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{h}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} \sqrt{E_{V} - E}$$
(2.12)

2.1.4 Heterostrukturen und Quantenfilme

Mittels moderner Wachstumstechniken (siehe hierzu z.B. "Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials" [43]) ist es möglich unterschiedliche Halbleitermaterialien in beliebiger Dicke (bis auf wenige Monolagen dick) aufeinander abzuscheiden. Diese Schichtkombination verschiedener Halbleitermaterialien bezeichnet man als "Heterostrukturen". Kombiniert man nun auf diese Weise Halbleitermaterialien mit unterschiedlicher Bandlücke, so kann man in Wachstumsrichtung stufenförmige Potentialverläufe erzeugen, welche die Bewegungsfreiheit der Ladungsträger (in diesem Falle Elektronen und Löcher) in einer Raumdimension einschränken, so dass eine uneingeschränkte Bewegung nur noch in der Ebene senkrecht zur Wachstumsrichtung möglich ist. Solche Halbleiterstrukturen werden als Quantenfilme (engl. "quantum wells", kurz QW) bezeichnet. Die Dicke dieser Quantenfilme beeinflussen maßgeblich die quantenmechanischen Zustände, die die Ladungsträger einnehmen können. Dies führt insbesondere zur Ausbildung von Energie-Niveaus (Subbändern), was zur Folge hat, dass die Energie der Ladungsträger in senkrechter Richtung zur Schicht nur diskrete Werte annehmen. Man unterscheidet bei Quantenfilmen je nach Bandversatz zwischen Typ I und Typ II Strukturen (siehe Abb. 2.2).

In Abbildung 2.3 ist eine Typ I Struktur mit den dazugehörigen einhüllenden Wellenfunktionen dargestellt, bei dieser schematischen Darstellung wird die Bandkantenenergie des jeweiligen Bandes über dem Ort aufgetragen. Für optische Halbleiterbauelemente sind vor allem QW's des Typs I von Bedeutung, da hierbei die höchste kombinierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen und Löcher am gleichen Ort erreicht wird, was zu einer höheren Rekombinationswahrscheinlichkeit führt. Auf Grund der Einschränkung der Elektronen und Löcher im Ortsraum und dem daraus resultierenden größeren Überlapp der Wellenfunktionen, spielen in solchen zweidimensionalen Strukturen exzitonische Effekte (Exzitonen siehe 2.1.2) eine größere Rolle.

Beim Entwurf von Heterostrukturen mit dem Ziel eines Typ I Quantenfilms ist es nicht nur wichtig die genauen Bandlücken der aufeinander abzuscheidenden Halbleiterma-

³Intrinsische Halbleiter, auch eigenleitende Halbleiter genannt, sind Halbleiter bei denen nur die thermisch aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregten Elektronen und Löcher zu einem Ladungstransport beitragen.



Abbildung 2.2: Elektronisches Potential senkrecht zur Wachstumsebene am Γ-Punkt der Brillouin Zone für direkte HL



Abbildung 2.3: Vereinfachte Darstellung der niedrigsten Energieniveaus und ihrer einhüllenden Wellenfunktionen im rechteckigen Potential einer Quantenschicht

terialien zu kennen, sondern auch die relative energetische Lage der Leitungs-, wie auch Valenzbänder zwischen diesen Materialien. Um nun die dafür notwendige absolute energetische Lage der elektronische Bänder eines Halbleiters zu beschreiben, wird häufig das Vakuumniveau als Basis herangezogen [93]. Davon ausgehend wir meist ein Mittelwert, $E_{V,av}$, der aus den Energieeigenwerten der drei Valenzbänder am Γ -Punkt (k = 0) ermittelt wird, angegeben. Die Energie am Γ -Punkt des obersten Valenzbands erhält man über folgende Beziehung:

$$E_V = E_{V,av} + \frac{\Delta_0}{3} \tag{2.13}$$

 Δ_0 beschreibt die Aufspaltung zwischen den obersten Valenzbändern und dem SO-Band (engl.: split off band). Die Lage des untersten Leitungsbandes E_C erhält man durch Aufaddieren der Bandlückenenergie E_g auf die energetische Lage des Valenzbands E_V ,

$$E_C = E_V + E_g. (2.14)$$

Bei einer Grenzfläche zwischen zwei Halbleitermaterialien A und B innerhalb einer Heterostruktur kann man somit die Banddiskontinuität (Bandoffset) zwischen den Valenzund Leitungsbändern, sofern $E_{V,av}^A$, Δ_0^A , $E_{V,av}^B$ und Δ_0^B bekannt sind, wie folgt bestimmen:

$$\Delta E_V = E_V^A - E_V^B = E_{V,av}^A - E_{V,av}^B + \frac{1}{3} \left(\Delta_0^A - \Delta_0^B \right)$$
(2.15)

$$\Delta E_C = E_V + E_g^A - E_g^B \tag{2.16}$$

2.1.5 Verspannung

Wächst man eine dünne Schicht eines Material auf ein Substrat mit einer abweichenden Gitterkonstanten, so erhält man ein "pseudomorphen Wachstum". Dies bedeutet, dass das Material die Gitterkonstante des Substrats in der Wachstumsebene annimmt. Die daraus resultierende Deformation des Kristallgitters nennt man Verspannung. Pseudomorphes Wachstum ist jedoch nur bis zu einer bestimmten kritischen Schichtdicke möglich, diese Schichtdicke ist abhängig von der Stärke der Verspannung. Oberhalb dieser kritischen Schichtdicke entstehen sogenannte Versetzungen (siehe hierzu auch Abbildung 2.8 Beispiel d), mit deren Hilfe die Verspannung innerhalb der Kristallschicht abgebaut wird, man bezeichnet diesen Vorgang auch als Relaxation des Kristalls. Diese Versetzungen sind unerwünscht, da sie die elektronischen und optischen Eigenschaften eines Halbleiterkristalls meist negativ beeinflussen.

Je nachdem ob die Gitterkonstante a des aufzuwachsenden Materials (im Folgenden als Heterostruktur bezeichnet) größer oder kleiner als die Gitterkonstante des Substrats $a_{Substrat}$ ist, spricht man von kompressiver bzw. tensiler Verspannung. Im Fall von kompressiver Verspannung ($a > a_{Substrat}$), siehe Abbildung 2.4, wird in Wachstumsebene die Gitterkonstante a der Heterostruktur auf die Größe der Gitterkonstanten des Substrats⁴ ($a \implies a_{\parallel} = a_{Substrat}$) verringert, was somit zu einer biaxialen kompressiven Verspannung führt, gleichzeitig wird senkrecht zur Wachstumsebene die Gitterkonstante der Heterostruktur ($a_{\perp} > a$) gedehnt. Bei der tensilen Verspannung ($a < a_{Substrat}$) verhält es sich genau entgegengesetzt, die Gitterkonstante a der Heterostruktur wird auf die Größe der Gitterkonstanten des Substrats ($a \implies a_{\parallel} = a_{Substrat}$) vergrößert, und gleichzeitig wird senkrecht zur Wachstumsebene die Gitterkonstante der Heterostruktur ($a_{\perp} < a$) gestaucht.

Für Proben, die auf Substrat mit (100)-Orientierung gewachsen wurden, kann die Verspannung bei Kenntnis der Gitterkonstanten der beteiligten Materialien wie folgt bestimmt werden:

⁴Da das Substrat üblicherweise eine Stärke von mehreren hundert Mikrometern und die verspannten Schichten in der Regel nur Stärken von wenigen Nanometern aufweisen, kann in guter Näherung die Gitterkonstante des Substrats als konstant angenommen werden.



Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Kristallgitters bei einer pseudomorph gewachsenen Schicht im Fall von kompressiver und tensiler Verspannung.

Die Verspannung in der Wachstumsebene ε_{\parallel} der Heterostruktur definiert sich über die relative Änderung der Gitterkonstanten in dieser Ebene:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{\Delta a_{\parallel}}{a} = \frac{a_{Substrat} - a}{a}$$
, da $a_{\parallel} = a_{Substrat}$ (2.17)

Die daraus resultierende Gitterkonstante a_{\perp} senkrecht zur Wachstumsebene steht mit der Verspannung in Wachstumsebene in folgender Beziehung:

$$a_{\perp} = a \left(1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{\parallel} \right), \qquad (2.18)$$

wobei C_{11} und C_{12} die Elastizitätskonstanten des entsprechenden Kristalls (hier der Heterostruktur) bezeichnen. Mit a_{\perp} kann nun auch die Verspannung senkrecht zur Wachstumsebene ε_{\perp} bestimmt werden:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\Delta a_{\perp}}{a} = \frac{a_{\perp} - a}{a} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{\parallel}$$
(2.19)

Da, wie in Abschnitt 2.1.1 bereits erwähnt, die Bandlücke maßgeblich von den Abständen der Gitteratome abhängt, wirkt sich die Verspannung auf Grund der veränderten Gitterkonstanten direkt auf die Bandlücke und auch auf die absolute energetische Lage der elektronischen Bänder aus. Diese Verschiebung der absoluten energetischen Lage der Bänder kann mit der Verspannung und den hydrostatischen Deformationspotentialen a_c und a_V bestimmt werden [5][93]:

$$\Delta E_{hy}^{C} = a_{c} \left(2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp} \right) = 2a_{C} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{\parallel}$$

$$\Delta E_{hy}^{V} = a_{v} \left(2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp} \right) = 2a_{V} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{\parallel}$$

$$(2.20)$$

Da durch die Verspannung erzeugte Deformation des Kristalls die Symmetrie verändert wird, kommt es zu einer Aufhebung der Entartung der Valenzbänder, was somit zu einer weiteren Verschiebung der energetischen Lage der Valenzbänder führt, welche mit Hilfe des Deformationspotentials b bestimmt werden kann:

$$\begin{split} \Delta E_{sh}^{HH} &= -\frac{1}{2} \,\delta E^{sh} \\ \Delta E_{sh}^{LH} &= -\frac{1}{2} \Delta_0 + \frac{1}{4} \,\delta E^{sh} + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0 \,\delta E^{sh} + \frac{9}{4} \,(\delta E^{sh})^2} \\ \Delta E_{sh}^{LH} &= -\frac{1}{2} \Delta_0 + \frac{1}{4} \,\delta E^{sh} - \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0 \,\delta E^{sh} + \frac{9}{4} \,(\delta E^{sh})^2} \end{split}$$
(2.21)

Die energetische Verschiebung δE^{sh} ist Richtungsabhängig und ergibt sich bei einer Verspannung in (100)-Richtung des Kristalls wie folgt:

$$\delta E^{sh} = 2 b \left(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} \right) \tag{2.22}$$

Mit den Gleichungen 2.20 - 2.22 ergibt sich nun die gesamte energetische Verschiebung des Leitungsbandes ΔE^C und des obersten Valenzbandes ΔE^V wie folgt:

$$\Delta E^{\mathbb{C}} = \Delta E^{\mathbb{C}}_{hy}$$

$$\Delta E^{V} = \Delta E^{V}_{hy} + max(\Delta E^{HH}_{sh}, \Delta E^{LH}_{sh})$$
(2.23)

2.1.6 Band-Gap Engineering und Gitteranpassung

Für die Entwicklung und Herstellung optoelektronischer Bauteile mit gezielten Eigenschaften (z.B. die Farbe/Emissionswellenlänge einer LED oder eines Halbleiterlasers) ist es unabdingbar, die elektronische Struktur und insbesondere die Größe der Bandlücke von Halbleitermischkristallen kontrollieren zu können. Dieses direkte Anpassen der Bandlücke bezeichnet man als "Band-Gap Engineering". Die einfachste Methode dies in III-V Verbindungshalbleitern zu erreichen, ist das teilweise Substituieren eines Elements eines binären III-V Halbleiters durch ein Drittes, wodurch ein ternärer III-V Halbleiter entsteht. So kann beispielsweise die Bandlücke von GaAs durch Zugabe von Aluminium (bei gleichzeitiger Reduktion von Ga) erhöht werden. Da bei Änderungen der Zusammensetzung des Mischkristalls sich nicht einfach nur die Bandlücke ändert, sondern die ganze Bandstruktur, kann ein indirekter Halbleiter bei Erreichen einer gewissen Konzentration des Substituts in einen Direkten übergehen, und umgekehrt.

Neben der Änderung der Bandlücke ist auch die Änderung der Gitterkonstanten zu beachten, da es bei zu großen Unterschieden der Gitterkonstanten zweier unterschiedlicher III-V Materialkompositionen beim Abscheiden aufeinander zu hohen Verspannungen bis hin zu Gitterfehlern kommen kann. Solche Störungen im Halbleiterkristall



Abbildung 2.5: Übersicht der Bandlücken am Γ-Punkt von verschiedenen III-V Halbleitern und deren Gitterkonstante bei Raumtemperatur [91].

wirken sich negativ auf die Effizienz optischer Bauteile aus. Aus diesem Grund muss neben der Änderung der Bandlücke auch die Änderung der Gitterkonstanten beachtet werden, das Verhalten zueinander ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

2.2 Optische Eigenschaften

Die im Folgenden beschriebenen optischen Eigenschaften beziehen sich nur auf Halbleiter mit Zinkblendestruktur.

Treffen Lichtwellen auf einen Halbleiterkristall können folgende komplexe Prozesse auftreten (Streuung an der Oberfläche wird vernachlässigt):

- die Lichtwellen werden teilweise (unter bestimmten Voraussetzungen auch vollständig) von der Kristalloberfläche reflektiert
- der nicht reflektierte Anteil der Lichtwellen dringt in den Kristall ein und wird zum Teil absorbiert, zu einem geringen Teil gestreut und der Rest transmittiert
- der absorbierte Anteil übergibt seine Energie an die Elektronen, welche anschließend thermisch relaxieren und/oder strahlend rekombinieren (spontane Emission, erfolgt dies, wie hier beschrieben, durch optische Anregung spricht man von Photolumineszenz)



Abbildung 2.6: lineare optische Prozesse eines Halbleiterkristalls

Somit gilt für die Intensität einer einfallenden Lichtwelle (unter Vernachlässigung der Streuung, da dieser Effekt in Halbleitern mit hoher kristalliner Güte sehr gering ausfällt):

$$I_0(\omega) = I_R(\omega) + I_T(\omega) + I_A(\omega)$$
(2.24)

 I_0 steht für die Intensität der einfallenden Welle , I_R für die der reflektierten Welle, I_T der transmittierten Welle und I_A der absorbierten Welle. Führt man nun den Reflexionskoeffizienten $R = \frac{I_R(\omega)}{I_0(\omega)}$ ein sowie analog die Koeffizienten der anderen genannten Prozesse, so erhält man mit Gleichung 2.24:

$$1 = R(\omega) + T(\omega) + A(\omega)$$
(2.25)

Durch Bestimmung dieser Koeffizienten können Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften der Halbleiterstruktur gezogen werden, da die optischen Eigenschaften durch die dielektrische Funktion bestimmt werden, die wiederum maßgeblich von der elektronischen Bandstruktur des Festkörpers abhängt.

2.2.1 Reflexion, Transmission, Absorption

Reflexion

Die Reflexion von Halbleitermaterialien kann mit den Fresnelschen Formeln (2.26) beschrieben werden.

$$R_{s} = \left(\frac{\tilde{n}_{1}\cos(\alpha) - \tilde{n}_{2}\cos(\beta)}{\tilde{n}_{1}\cos(\alpha) + \tilde{n}_{2}\cos(\beta)}\right)^{2}$$

$$R_{p} = \left(\frac{\tilde{n}_{2}\cos(\alpha) - \tilde{n}_{1}\cos(\beta)}{\tilde{n}_{2}\cos(\alpha) + \tilde{n}_{1}\cos(\beta)}\right)^{2}$$
(2.26)

Wobei \tilde{n}_1 , \tilde{n}_1 die komplexen Brechungsindizes, α , β die Winkel der einfallenden und der gebrochenen Wellen bezeichnen, und R_s den Anteil senkrecht sowie R_p parallel

polarisiert zur Einfallsebene beschreibt. Bei senkrechtem Einfall vereinfachen sich die Fresnel Formeln zu (gilt für beide polarisations Richtungen):

$$R = \frac{(\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2)^2}{(\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2)^2} \tag{2.27}$$

Über Gleichung 2.28 (nur für nicht magnetische Materialien gültig) ist der komplexe Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$ direkt mit der komplexen dielektrischen Funktion $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ verknüpft, welche maßgeblich von der Bandstruktur des Halbleiters abhängt, und die Antwort eines Kristalls auf ein elektromagnetisches Feld der Frequenz ω beschreibt:

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 \Rightarrow \varepsilon_1 = n^2 + \kappa^2 ; \ \varepsilon_2 = 2 \, n \, \kappa$$
 (2.28)

Mittels der Kramers-Kronig-Relationen (2.29) sind der reale und der imaginäre Anteil der dielektrischen Funktion miteinander verknüpft, so kann durch Kenntnis des Einen auf den Anderen geschlossen werden (durch Ellipsometrie, oder durch Kombination aus Reflexions- und Transmissionsmessung kann die dielektrische Funktion experimentell bestimmt werden).

$$\varepsilon_{1}(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_{0}^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_{2}(\omega')}{\omega'^{2} - \omega^{2}} d\omega'$$

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{1}(\omega')}{\omega^{2} - \omega'^{2}} d\omega'$$
(2.29)

Bei einer mikroskopischen Betrachtung der dielektrischen Funktion eines Kristalls erhält man folgenden Ausdruck für den Imaginärteil ε_2 [97]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 |P_{vc}|^2 \sum_{\vec{k}} \delta\left(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega\right)$$
(2.30)

 $(|P_{vc}|^2$ bezeichnet das Dipolmatrixelement für Übergänge zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband), woraus sich schließlich folgender Zusammenhang ergibt:

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \frac{1}{\omega^2} D(\omega)$$
 (2.31)

Anhand der obigen Beziehung lässt sich leicht erkennen, dass der Imaginärteil der dielektrischen Funktion annähernd den Verlauf der kombinierten Zustandsdichte von Valenz- und Leitungsband wiedergibt. Den Realteil der dielektrischen Funktion ε_1 erhält man, wie schon erwähnt, über die Kramers-Kronig-Relationen (2.29).

Somit zeigt die dielektrische Funktion in Abhängigkeit der Energie Strukturen, welche elektronischen Übergängen in der Bandstruktur des Halbleiterkristalls zugeordnet werden können. Diese Energien entsprechen Extrema der kombinierten Zustandsdichte von Valenz- und Leitungsband (sog. kritischen Punkten).

2.2.2 Photolumineszenz

Als Lumineszenz bezeichnet man das Emittieren von Licht. Damit ein Halbleiter Licht emittiert, muss dieser angeregt werden, bzw. Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden. Dies kann auf mehrere Arten geschehen. Wird dies durch Bestrahlen des Halbleiters mit Licht erreicht, nennt man diesen Gesamtvorgang (optische Anregung und Emission) Photolumineszenz. Damit ein Halbleiter optisch angeregt werden kann, werden Photonen mit einer Energie, die gleich oder größer der Energie der Bandlücke ist, benötigt, da sonst keine Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt werden können. Die folgenden Erläuterungen beziehen sich zur Vereinfachung lediglich auf Halbleiter mit direkter Bandlücke.



Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der drei Prozesse der Photolumineszenz in einem Halbleiter. (1) Absorption eines Photons mit Energie $h\nu_1$ und Anregung eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband, (2) thermische Relaxation des Elektrons zur unteren Leitungsbandkante sowie des Lochs zur oberen Valenzbandkante und (3) strahlende Rekombination des Elektrons mit dem Loch durch Emission eines Photons mit Energie $h\nu_2$

Nach Absorption von Photonen und daraus resultierender Anregung von Elektronen in das Leitungsband sowie der damit verbunden Generation von Löchern im Valenzband, beginnen die Elektronen thermisch zur unteren Leitungsbandkante, und die Löcher entsprechend zur oberen Valenzbandkante zu relaxieren. Dabei geben sie ihre überschüssige Energie und ihren Impuls an Phononen ab. Auf Grund der starken Elektron-Phonon Kopplung läuft dieser Prozess innerhalb kürzester Zeit ab (~ 100 fs). Parallel dazu beginnt die strahlende Rekombination, diese ist jedoch bei den meisten Halbleitern im Vergleich zur thermischen Relaxation wesentlich langsamer, weshalb die Photolumineszenz zu einem großen Teil von Elektron-Lochpaaren im Bereich um $k \simeq 0$ gespeist wird (im Fall von direkten Halbleitern).

Da nach Einstein^[23] die spontane Emission zwischen zwei Zuständen direkt propor-

tional zu der Anzahl der angeregten Zustände ist, und das Produkt aus kombinierter Zustandsdichte der Löchern und Elektronen (D_C) mit den entsprechenden Fermiverteilungsfunktionen $(f_e \text{ u. } f_h)$ dieser entspricht, erhält man für das Photolumineszenzspektrum (I_{PL}) folgende Beziehung:

$$I_{PL}(\hbar\omega) \propto \begin{cases} D_C(\hbar\omega) \ f_e(\hbar\omega) f_h(\hbar\omega) & \text{wenn } \hbar\omega > E_g \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$
(2.32)

Unter der Annahme geringer Anregung, so dass stimulierte Emission vernachlässigt werden kann, und Annäherung der Fermiverteilung durch die Boltzmannverteilung, erhält man schließlich (für eine detailliert Herleitung siehe z.B. [97]):

$$I_{PL}(\hbar\omega) \propto \begin{cases} \sqrt{\hbar\omega - E_g} \ e^{-\frac{\hbar\omega - E_g}{k_B T}} & \text{wenn } \hbar\omega > E_g \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$
(2.33)

2.3 Unordnung

Die in diesem Abschnitt diskutierten Modelle sind in der hier vorgestellten Form lediglich für direkte Halbleiter mit Zinkblendestruktur gültig.

Die Erläuterungen der vorherigen Abschnitte beziehen sich auf ideale Halbleiterkristalle, da dies auf Grund der perfekten Fernordnung und somit Periodizität eine Vielzahl an mathematischen Vereinfachungen und Näherungen ermöglicht. Jedoch entsteht weder in der Natur noch bei künstlichen Herstellungsverfahren ein solcher idealer Halbleiterkristall. Allein schon durch die Tatsache, dass die kristallinen Festkörper nur eine endliche Größe besitzen, erzeugt Grenzflächen, welche die perfekte Fernordnung bzw. Periodizität stören. Hinzu kommen weitere Defekte, auch Störstellen genannt, wie zum Beispiel Fremdatome (durch Verunreinigung) oder Fehlstellen (siehe Grafik 2.8).



Abbildung 2.8: Beispiele möglicher Gitterfehler in einem Halbleiterkristall (nicht Vollständig). (a) Fremdatom auf einem Zwischengitterplatz (b) Fehlstelle (c) Fremdatom auf einem Gitterplatz (d) Versetzung

Diese Fehler oder auch Unordnungen im Kristallgitter beeinflussen direkt die Bandstruktur und somit die elektronischen und optischen Eigenschaften eines Halbleiters, da sie zu ortsabhängigen Fluktuationen der Bandlücke bzw. zusätzlichen lokalen Energieniveaus innerhalb der Bandlücke führen. Insbesondere optische Bauelemente wie LEDs und Halbleiter-Laser können durch solche Kristallfehler an Effizienz verlieren oder teilweise unbrauchbar werden. Daher sollten solche Kristallfehler beim Wachstum weitestgehend vermieden bzw. durch nachträgliche Prozesschritte minimiert werden, z.B. durch sog. Ausheizen (engl. annealing). Für solche Prozesse ist es natürlich wichtig, die Unordnung in einem Kristall zu messen und auch zu quantifizieren. Eine einfache und geeignete Methode für dieses Problem stellt die Photolumineszenzspektroskopie dar (3.1), welche mit Hilfe eines phänomenologischen Modells von S.D. Baranovskii, R. Eichmann und P. Thomas [11] (im Folgendem mit BET-Modell abgekürzt) qualitative und quantitative Aussagen zum Maß der Unordnung in direkten Halbleiterstrukturen ermöglicht.

2.3.1 BET-Modell

Betrachtet man temperaturabhängige Photolumineszenzspektren von Halbleitern mit direkter Bandlücke, so entspricht der temperaturabhängige Verlauf des Maximums dieser Spektren dem der Bandlücke und somit der der Varshni-Formel 2.5. Bei zunehmenden Maß der Unordnung und somit einer Häufung von Fluktuationen der Bandlücke bzw. innerhalb der Bandlücke zeigt sich jedoch ein anderer Verlauf, welcher in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt ist und vor allem bei Halbleitern mit hohen Indiumund Stickstoffgehalten zu sehen ist [73].

Das Maximum des PL-Spektrums erfährt bei tiefen Temperaturen eine Rotverschiebung gegenüber der Bandlückenenergie, dieser Effekt wird "Stokes-Verschiebung" (engl. Stokes-Shift) genannt. Der Grund für diesen Effekt sind Störstellen, die zu lokalisierten Energieniveaus innerhalb der Bandlücke führen, in welche die Exzitonen thermisch relaxieren und nun von diesen energetisch tieferen Niveaus strahlend rekombinieren. Dieser Stokes-Shift erreicht bei leichter Temperaturerhöhung ein Maximum, da auf Grund der erhöhten thermischen Energie die Beweglichkeit der in den Störstellen gefangenen Exzitonen steigt und sie sich somit zwischen den lokalisierten Niveaus bewegen können (durch sog. Hopping-Transporte, englisch für "hüpfen"), wodurch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass die Exzitonen erst nach Erreichen des tiefsten lokalisierten Niveaus strahlend rekombinieren. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur erfährt das Maximum der PL eine Blauverschiebung (Verringerung des Stokes-Shifts) bis es sich dem durch die Varshni-Formel beschriebenem Verlauf der Bandlücke annähert. Dieses Verhalten begründet sich in der weiteren Zunahme der thermischen Energie der Exzitonen, die dadurch in der Lage sind die energetisch tieferen Störstellen Niveaus in das Leitungsband zu verlassen und sich somit frei durch den kompletten Kristall bewegen können. Die mindestens hierfür benötigte Energie wird als Mobilitätskante



Abbildung 2.9: a) Temperaturabhängiger Verlauf des PL-Maximums (durchgezogene Linie) und der Bandlücke (gestrichelte Linie), die Differenz zwischen der Energie des PL-Maximums und der Bandlücke nennt man Stokes-Verschiebung. b) Temperaturabhängiger Verlauf der PL-Linienbreite, sowie Definition des Faktors β anhand der Steigung des logarithmisch aufgetragenen PL-Spektrums im Tieftemperatur Bereich[42]

bezeichnet. Haben alle Exzitonen die notwendige Energie, folgt das Maximum der PL dem Verlauf der Bandlücke. Dieser temperaturabhängige Verlauf des PL-Maximums wird auch "S-Shape" genannt (englisch für "Form").

Des Weiteren beeinflusst die Unordnung nicht nur den temperaturabhängigen Verlauf des PL-Maximums sondern darüber hinaus auch den Verlauf der PL-Linienbreite. In einem perfekten Kristall nimmt die PL-Linienbreite mit steigender Temperatur zu, auf Grund der zusätzlichen thermischen Energie der Ladungsträger. Bei einem Kristall mit unordnungsbedingten energetischen Fluktuationen hingegen nimmt die PL-Linienbreite mit steigender Temperatur stark zu, und fällt nach Erreichen einer charakteristischen Temperatur T_2 (siehe Abbildung 2.9) bei weiterer Temperaturerhörung stark ab. Daran anschließend verhält sich die Linienbreite bei noch weiterer Temperaturerhöhung wie bei einem perfekten Kristall und nimmt moderat nach Durchschreiten eines lokalen Minimums zu. Dieses Verhalten lässt sich wie auch die Blauverschiebung der PL bei steigender Temperatur dadurch erklären, dass durch die steigende thermische Energie die Ladungsträger die Mobilitätskante erreichen und somit die strahlende Rekombination nicht mehr durch die tiefer liegenden Störstellen gespeist wird.

Eine erste theoretische Modellierung dieses Sachverhalts wurde wie bereits erwähnt von Baranovskii, R. Eichmann und P. Thomas durchgeführt, indem Sie mit Hilfe einer Monte Carlo Simulation die Hopping-Mechanismen (thermisch aktiviertes Tunneln) der Exzitonen innerhalb der lokalisierten Zustände sowie die Strahlende Rekombination analysierten [11]. Die Übergangsrate eines Exzitons vom lokalisierten Zustand i in den

lokalisierten Zustand j mit dem Abstand r_{ij} wird hierbei mit dem Miller-Abrahams Ausdruck [64]

$$\nu_{ij} = \nu_0 e^{-\frac{2r_{ij}}{\alpha} - \frac{E_j - E_i + |E_j - E_i|}{2k_B T}}$$
(2.34)

berechnet. Wobei E_i und E_j die Energie des jeweiligen Zustands angeben, T die Gittertemperatur und α die räumliche Ausdehnung des Exzitons. ν_0 ist die Rate, wie oft ein Exziton pro Sekunde versucht, einen Übergang durchzuführen. Die lokalisierten Zustände werden zufällig im Ortsraum verteilt, die energetische Verteilung der lokalisierten Zuständen (Zustandsdichte der lokalisierten Zustände) erfolgt mit der folgenden Funktion:

$$g(E) = \frac{N}{E_0} f\left(\frac{E}{E_0}\right) \tag{2.35}$$

N gibt hierbei die Konzentration der lokalisierten Zustände, E_0 die zugehörige Energieskala auf der diese Zustände verteilt sind und die Funktion f die eigentliche Form dieser Zustandsdichte an. Für den Fall von Strukturen mit Quantenfilmen hat sich eine Gaußsche Verteilung als sinnvoll erwiesen [80], jedoch für stickstoffhaltige Halbleiterstrukturen hat sich eine rein exponentielle Verteilung als sinnvoll ergeben [74].

$$f\left(\frac{E}{E_0}\right) = e^{\frac{E}{E_0}} \tag{2.36}$$

Mit diesen Annahmen kann nun die Verteilung der Exzitonen und somit eine PL-Spektrum simuliert werden, indem man ein Exziton mit zufälligen Anfangszustand betrachtet und bestimmt, ob es in einen anderen Zustand hüpft oder rekombiniert. Im Falle der Rekombination wird die Energie dieses Zustands gespeichert und mit einem neuen Exziton von vorne begonnen. Für den Fall, dass es hüpft, wird diese Prozedur so lange fortgeführt bis das Exziton rekombiniert. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Methode sei auf Baranovskii et. al. [11] verwiesen.

Rubel et. al. [79] konnten nun mit Hilfe von Simulationen nach dieser Methode und Vergleich der Ergebnisse mit Messdaten Relationen finden, die es ermöglichen direkt aus den temperaturabhängigen Photolumineszenzspektren die Energieskala der Verteilung der lokalisierten Zustände zu bestimmen. Diese Relationen sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Merkmal	Bezeichnung	Relation
T der max. Stokes-Verschiebung	$k_B T_1$	$(0, 6 - 0, 8)E_0$
T der max. PL-Linienbreite	$k_B T_2$	$(1, 0 - 1, 2)E_0$
PL-Linienbreite bei tiefen T	$\Delta E_{FWHM}(T \longrightarrow 0)$	$\approx 2, 5E_0$

 Tabelle 2.1: Zusammenhang zwischen der Energieskala und charakteristischen Merkmalen temperaturabhängiger PL-Spektren

Durch diese Relationen ist es nun möglich aus den gemessenen PL-Spektren, ohne aufwendige Monte-Carlo-Simulationen, Aussagen über die Unordnung zu fällen.

2.3.2 Erweitertes BET-Modell

Obwohl das BET-Modell bei vielen direkten Halbleiterstrukturen gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment lieferte, waren diesem auch Grenzen gesetzt. Kazlauskas et. al. [44] fand in Al_{0,1}In_{0,01}Ga_{0,89}N Halbleiterschichten typische Anzeichen für Unordnung in den gemessenen PL-Spektren wie die monotone Stokes-Verschiebung (Sshape Verhalten) und eine plötzliche Linienverbreiterung. Das BET-Modell konnte für dieses Materialsystem zwar mit einer Gaußschen Verteilung die entsprechende Stokes-Verschiebung reproduzieren, jedoch lag die Linienbreite der simulierten Spektren unterhalb der gemessenen. Da schon bekannt war, dass sich in (Ga,In)N Halbleiterstrukturen In-reiche Bereiche ausbilden [18] (sog. In-Cluster), wurde das BET-Modell durch Faltung mit einer zweiten Gaußschen Verteilung dahingehend erweitert, dass eine weitere, weitreichendere, unordnungsbedingte Energieskala eingeführt wurde, welche dem Cluster Effekt in In-haltigen Halbleitern Rechnung trägt. Mit diesem zweiskaligen Modell konnten somit die experimentellen Spektren erfolgreich simuliert werden. Imhof et. al. [36] konnten ebenfalls mit einem zweiskaligen Modell, jedoch mit dem Unterschied, dass sie eine Kombination aus einer exponentiellen und gaußschen Verteilung nutzen, erfolgreich die PL-Spektren von Ga(As,Bi) Halbleitermaterialien simulieren. Auf Grund der Neigung zur Bildung von Bi-Clustern in Ga(As,Bi) Halbleitern ergaben sich hierbei anfangs die gleichen Probleme mit dem einskaligen BET-Modell, wie bei den Al_{0.1}In_{0.01}Ga_{0.89}N Halbleiterschichten.



Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der zu Clustern geformten unordnungsbedingten lokalisierten Zustände und die entsprechenden energetischen Verteilungen g_1 und g_2 nach [36] und [42]

Darauf aufbauend haben Karcher et. al. [42] ein zweiskaliges BET-Modell mit zwei rein exponentiellen anstelle von gaußschen Verteilungen aufgestellt, da es ebenfalls bei Ga(N,As,P) Quantenfilmen zu entsprechenden Abweichungen zwischen einskaligen

BET-Modell und experimentellen Daten kommt, wobei bei den stickstoffverdünnten Halbleitermaterialien die Ursache in einer Dickenfluktuation der Quantenfilme vermutet wird [66][41]. Der rein exponentielle Ansatz wurde hierbei gewählt, da die gemessenen tieftemperatur PL-Spektren einen starken exponentiellen Verlauf auf der niederenergetischen Seite zeigen. Die theoretische Modellierung ist hierbei wie folgt: Der Quantenfilm wird in einzelne Segmente zerlegt und diese bekommen eine Basisenergie zugeteilt, so dass jedes Segment für sich ein einskaliges BET-Modell repräsentiert (die Basisenergie dieser Segmente kann hierbei als lokale Mobilitätskante innerhalb des Segments verstanden werden, deren Ursprung in der Dickenfluktuation der Quantenfilme vermutet wird [42]). Innerhalb dieser Segmente sind die lokalen Zustände mit der kurzreichweitigen energetischen Verteilungsfunktion g_2 (Gl. 2.38, mit B als Normierungsfaktor und der charakteristischen Energieskala E_0) verteilt (Zustandsdichte der lokalisierten Zustände pro Segment), während die Basisenergien der Segmente analog mit der energetischen Verteilungsfunktion g_1 (Gl.2.38, mit A als Normierungsfaktor und der charakteristischen Energieskala ϵ_0) innerhalb des Quantenfilms verteilt sind (Zustandsdichte der durch die Segmente hervorgerufenen Basisenergie bzw. lokalen Mobilitätskante). Diese Energien beziehen sich als Abweichung auf das ideale System, welches als Null definiert wird.

$$g_1(\epsilon) = A \, e^{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \tag{2.37}$$

$$g_2(E-\epsilon) = B e^{\frac{E-\epsilon}{E_0}}$$
(2.38)

Die gesamte Zustandsdichte G(E) bestehend aus den lokalisierten Zustandsdichten aller Segmente ergibt sich aus dem Integral über dem Produkt der beiden Zustandsdichten g_2 und g_1 :

$$G(E) = C \int_{E}^{0} g_1(\epsilon) g_2(E - \epsilon) d\epsilon, \qquad (2.39)$$

der Normierungsfaktor C wird über die Gesamtzahl der lokalisierten Zustände N_0 bestimmt:

$$\int_{-\infty}^{0} G(E) \, dE = N_0 \tag{2.40}$$

Mit Gleichung 2.37 bis 2.40 erhält man schließlich

$$G(E) = \frac{N_0}{\epsilon_0 - E_0} \left[e^{\frac{E}{\epsilon_0}} - e^{\frac{E}{E_0}} \right]$$
(2.41)

Im Vergleich zum einskaligen BET-Modell, bei dem nur exzitonische Übergänge zwischen den lokalisierten Zuständen (durch Gleichung 2.34) betrachtet werden, kommen nun noch Übergänge zwischen den einzelnen Segmenten hinzu. Diesen liegen hauptsächlich Diffusionsvorgänge und den entgegenwirkende Streuprozesse zugrunde, welche von der Temperatur und der Basisenergie der Segmente abhängen. Karcher et. al. [42] haben für die Übergangswahrscheinlichkeit der Exzitonen zwischen diesen Segment folgenden Ausdruck eingeführt:

$$\xi(T,\epsilon) = A\,\xi_0(T)\,e^{\frac{\sqrt{|\epsilon|}}{\eta}} \tag{2.42}$$

Der Faktor η ist ein Skalierungsparameter und A dient zur Normierung. Die genaue Temperaturabhängigkeit von $\xi_0(T)$ wird an die entsprechenden temperaturabhängigen Messreihen der Stokes-Verschiebung und der dazugehörigen Linienbreite angepasst.

Merkmal	Bezeichnung	Relation
T der max. Stokes-Verschiebung	$k_B T_1$	$(0,75-0,8)E_0$
T der max. PL-Linienbreite	$k_B T_2$	$(1, 1 - 1, 15)E_0$
Steigung des niederenergetischen		
Ausläufers der PL bei tiefen T	eta	ϵ_0^{-1}

Tabelle 2.2: Zusammenhang zwischen den Energieskalen und den charakteristischen Merk-
malen temperaturabhängiger PL-Spektren von Ga(N,As,P) Quantenfilmen [42]

Wie auch bei dem einskaligen BET-Modell ist es hierbei möglich, durch Vergleiche von Simulationen und Messreihen gewisse Relationen zwischen den zwei unordnungsbedingten Energieskalen und den charakteristischen Merkmalen der temperaturabhängigen Spektren aufzustellen (siehe Tabelle 2.2).

3 Experimentelle Methoden

3.1 Photolumineszenzspektroskopie

Um Zugang zur elektronischen Struktur von Halbleitern zu bekommen, bieten sich optische Charakterisierungsmethoden besonders an, da die optischen Prozesse maßgeblich von der elektronischen Struktur des Halbleiters abhängen. Die Photolumineszenzspektroskopie, welche die Emission einer elektromagnetischen Welle zur Grundlage haben, ist relativ einfach durchzuführen, jedoch ist die Interpretation der gemessenen Spektren schwierig (siehe auch Abschnitt 2.2.2).

3.1.1 Messung der Photolumineszenz

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau zur Messung der Photolumineszenz, wie er für diese Arbeit verwendet wurde, dargestellt. Die zu messende Probe befindet sich in einem Helium-Durchfluss Kryostaten, welcher über einen geschlossenen Heliumkreislauf verfügt. Mit diesem können Messungen im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K durchgeführt werden. Die Probe wird mit einem Laser optisch angeregt, das von der Probe emittierte Licht wird mittels des Hohlspiegels 1 auf den Eingangsspalt des Doppelprismen Monochromators abgebildet. Nach dem Durchlaufen des Monochromators wird das Licht mittels eines Planspiegels und dem Hohlspiegel 2 auf einen Detektor abgebildet, welcher direkt mit einem Lock-in Verstärker verbunden ist. Da der Monochromator für einen Wellenlängenbereich von 360 nm bis 2,5 μ m konzipiert ist, wurden nur achromatische Optiken verwendet um das emittierte Licht der Probe auf den Detektor abzubilden, um so den kompletten Wellenlängenbereich des Monochromators ohne weitere Änderungen nutzen zu können. Lediglich der Detektor muss entsprechend den zu messenden Wellenlängenbereichen angepasst werden.

3.1.2 Messung der absolute Photolumineszenz

Die Messung der absoluten Photolumineszenz unterscheidet sich im wesentlichen von der Messung der Photolumineszenz, wie sie im vorherigen Abschnitt beschrieben wird,



Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau zur Messung der Photolumineszenz

durch die Verwendung einer Ulbricht-Kugel. Dies ermöglicht das Messen des von der Probe emittierten Lichts über den kompletten Raumwinkel von 4π . Die schematische Darstellung eines solchen Messaufbaus wie er in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die hierfür verwendete Ulbricht-Kugel der Firma SphereOptics GmbH hat einen Innendurchmesser von 2" und besteht aus dem Material Zenith $Polymer^1$, welches eine starke diffuse Reflexion von über 95% in einen Spektralbereich von $250 - 2500 \,\mathrm{nm}$ aufweist [85]. Diese ist hierbei in einem Helium-Durchfluss Kryostaten mit geschlossenem Heliumkreislauf untergebracht, dies ermöglicht die Messung der absoluten PL in einem Temperaturbereich von $10 - 300 \,\mathrm{K}$. Sie besitzt drei Offnungen, durch eine wird der Kaltfinger des Kryostaten geführt, auf welchem die Probe platziert wird, durch die anderen Öffnungen wird zum einem der zur Anregung verwendete Laserstrahl geführt (und mit Linse L_1 kollimiert) und zum anderen das von der Probe emittierte Licht mittels Linse L_2 auf das Spektrometer abgebildet. Als Spektrometer kommt hierbei ein HR4000 von der Firma Ocean Optics zum Einsatz, welches das einfallende Licht mittels eines optischen Gitters spektral aufweitet und auf ein CCD-Array zur Detektion abbildet. Die optische Auflösung dieses Geräts liegt bei 0,13 nm pro Pixel in einem Spektralbereich von 670 - 1100 nm.

¹Eingetragener Markenname des Unternehmens SphereOptics GmbH, dieser Werkstoff basiert auf dem Material Polytetrafluorethylen (kurz: PTFE)



Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau zur Messung der absoluten Photolumineszenz

Die Einflüsse der verwendeten Optiken (wie z. B. Dispersion, Reflexion etc.) sowie die spektrale Empfindlichkeit des CCD-Array auf das Messergebnis werden mithilfe einer Wolfram-Eichlampe, deren Emissionsspektrum bekannt ist, gemessen. Durch Vergleichen der Messwerte mit dem bekannten Emissionsspektrum kann nun für jede gemessene Wellenlänge ein Korrekturfaktor bestimmt werden und somit diese Einflüsse eliminiert werden.

3.2 Reflexionsspektroskopie

Wie schon in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, hängt das Reflexionsvermögen direkt von der dielektrische Funktion ab $(R(\omega, \alpha) = R(\varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2(\omega), \alpha))$, somit lassen sich die elektronischen Strukturen zum Teil in einem reinen Reflexionsspektrum wiederfinden, wodurch Aussagen zur Bandlücke, oder zu Zuständen in Quantenschichten gemacht werden

3 Experimentelle Methoden

können. Der Aufbau zur Reflexionsmessung ist in Abbildung 3.3 dargestellt.



Abbildung 3.3: Experimenteller Aufbau zur Messung von Reflexionsspektren

Die zu messende Probe befindet sich in einem Helium-Durchfluss Kryostaten, welcher über einen geschlossenen Heliumkreislauf verfügt. Mit diesem können Messungen im Temperaturbereich von 10 K bis 325 K durchgeführt werden. Als Weißlichtquelle dient eine Halogenlampe, welche mit einem Doppelprismen Monochromator spektral aufgelöst wird (Wellenlängenbereich von 360 nm bis 2,5 µm) und mit einem Chopper (engl.: Zerhacker) moduliert. Mit Hilfe des Hohlspiegels 1 wird das spektral aufgelöste Licht auf die Probe fokusiert, das reflektierte Licht wird mit dem Hohlspiegel 2 auf den Detektor abgebildet. Der Detektor ist mit einem Lock-in Verstärker verbunden, durch Verwendung der Lock-In-Technik ist es möglich, ein besseres Signal zu Rausch-Verhältnis zu bekommen, und somit auch sehr schwache Signale zu messen. Da hierbei nur achromatische Optiken (Hohlspiegel) zum Einsatz kommen, kann bei diesem Aufbau ebenfalls der ganze Wellenlängenbereich des Monochromators genutzt werden.

3.3 Modulationsspektroskopie

Wie im letzten Abschnitt angedeutet, haben reine Reflexionsspektren sowie Absorptions- und Transmissionsspektren verschiedene Nachteile. Zwar lassen sich aus diesen Spektren Übergänge höherer Ordnung an kritischen Punkten erkennen, jedoch der Übergang des Grundzustands (im Bereich der fundamentalen Bandlücke) lässt sich meist nur schwer und ungenau aus solchen Spektren bestimmen.

Das Modulationsspektrum zeigt die relative Änderung eines optischen Spektrums $\Delta R/R$ (dies kann ein Reflexions-, Transmissions- oder Absorptionsspektrum sein), hervorgerufen durch eine gewisse Störung. Es gibt hierbei verschiedene Modulationstechniken, z.B. Modulierung von Temperatur, Druck oder Anlegen eines elektrischen Feldes (siehe Abb. 3.4). Wird eine Halbleiter-Probe mittels externer Störungen moduliert, so werden die Energiepositionen der kritischen Punkte (auch van Hove Singularitäten genannt) moduliert, dieses wiederum hat direkten Einfluss auf die dielektrische Funktion. Somit erhält man eine starke relative Änderung $\Delta R/R$ des optischen Signals, auch wenn das reine optische Signal R sich nur wenig ändert.



Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Einflusses einer Störung, (a) hydrostatischer Druck (symmetrieerhaltend) und (b) elektrisches Feld, auf die Bandstruktur und den imaginären Anteil der dielektrischen Funktion [8].

3.3.1 Photomodulierte Reflexion

Die photomodulierte Reflexion (kurz PR) ist eine Variante der Elektroreflexion [7], in diesem Fall wird kein externes elektrisches Feld an die Probe angelegt, sondern man nutzt aus, dass bei einem Halbleiter die Bänder im Bereich der Oberfläche gekrümmt sind und somit, ohne äußere Einflüsse, ein internes elektrisches Feld im Bereich der

3 Experimentelle Methoden

Oberfläche der Probe existiert (im Fall von Heterostrukturen im Bereich der Grenzfläche). Dies kommt durch Ladungsträger (aus Störstellen oder Dotierung) zustande, welche von den Oberflächenzuständen eingefangen werden (der Ladungstransfer zur Oberfläche kommt durch das Angleichen der Fermienergie zustande). Durch photoinduzierte Ladungsträger mittels Beleuchtung der Probe durch eine intensive Lichtquelle (meist Laser, aber auch LEDs können hierfür verwendet werden), deren Energie oberhalb der Bandlücke der Halbleiterprobe liegen sollte, wird das interne elektrische Feld abgeschwächt (siehe Grafik 3.5). Somit erhält man mittels periodischen Einschaltens und Ausschaltens der Lichtquelle im Prinzip den gleichen Effekt wie bei der Elektroreflexion, eine Änderung des Reflexionsvermögens auf Grund eines modulierten elektrischen Feldes. P. J. Klar et al. [47] konnte an Zn_{1-x}Mn_xTe/ZnTe Quantenschichten zeigen, dass photomodulierte Reflexion auch mit modulierter optischer Anregung unterhalb der Bandlücke möglich ist, eine mögliche Erklärung hierfür ist optische Anregung von Ladungsträgern aus Störstellen heraus.



Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der photoinduzierten Änderung der Bänder im Bereich der Oberfläche bei Photomodulation oberhalb der Bandlücke

Die Spektren einer photomodulierten Reflexionsmessung lassen sich mit den gleichen Funktionen, welche für Elektromodulationsreflexionsspektren bestimmt wurden, beschreiben, daher wird im Folgenden die Methode der elektromodulierten Reflexion beschrieben.

3.3.2 Elektromodulierte Reflexion

Durch Anlegen eines homogenen elektrischen Wechselfeldes kann auf technisch sehr einfache Weise ein moduliertes Reflexionsspektrum gewonnen werden. Das elektrische Wechselfeld dient hierbei als modulierte Störung, somit kann man durch Messen der Reflexion bei eingeschaltetem und abgeschaltetem Feld ein solches Modulationsspektrum erzeugen. Die relative Änderung des Reflexionsspektrums ergibt sich wie folgt:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{Feld} - R}{R},\tag{3.1}$$
mit Gleichung 2.28 kann die relative Änderung der Reflexion durch die Änderungen der dielektrischen Funktion ausgedrückt werden:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \,\Delta \varepsilon_1 + \beta \,\Delta \varepsilon_2, \tag{3.2}$$

 mit

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2}, \tag{3.3}$$

 α , β werden Seraphin-Koeffizienten genannt, und können mit der Fresnel-Formel (2.26) und bekanntem \tilde{n} analytisch berechnet werden (siehe Gl. 3.4 für senkrechten Einfall). Gl. 3.2 ist die grundlegende Gleichung der Modulationsspektroskopie.

$$\alpha = 2n \frac{n^2 - 3\kappa^2 - 1}{((n^2 + \kappa^2 + 1)^2 - 4n^2)(n^2 + \kappa^2)}$$

$$\beta = 2\kappa \frac{3n^2 - \kappa^2 - 1}{((n^2 + \kappa^2 + 1)^2 - 4n^2)(n^2 + \kappa^2)},$$
(3.4)



Abbildung 3.6: Seraphin Koeffizienten von GaAs Volumenmaterial bei Zimmertemperatur, man beachte die geringe Änderung der Koeffizienten im Bereich der Bandlücke bei 1,42 eV [83].

Anhand der graphischen Darstellung der Seraphin Koeffizienten (Abb. 3.6) für GaAs Volumenmaterial lässt sich erkennen, dass sich die Koeffizienten im Bereich der Bandlücke nur wenig mit der Energie ändern, weshalb diese bei dem Anpassen der Spektren näherungsweise als konstant behandelt werden. Diese Näherung behält ihre Gültigkeit bei exzitonischen Effekten, welche vor allem in Heterostrukturen vorkommen. Auf Grund des Verhaltens der Seraphin Koeffizienten, kann man folgern, dass die Signale der Modulationsspektren hauptsächlich auf $\Delta \varepsilon_1$ und $\Delta \varepsilon_2$ beruhen.

Modulation bei hohen Feldstärken - Franz-Keldysh-Effekt

Um nun $\Delta \varepsilon = \varepsilon(\omega, F) - \varepsilon(\omega, 0)$ (F: elektrisches Feld) zu erhalten, betrachtet man die Bewegungsgleichung eines angeregten Elektrons im Leitungsband bzw. des zugehörigen Lochs im Falle eines an einen Volumenhalbleiter angelegten Feldes (exzitonische Effekte werden hier nicht berücksichtigt, somit ist diese theoretische Beschreibung nur gültig wenn exzitonische Effekte vernachlässigbar gering sind). Das Feld sei in z-Richtung angelegt, somit ergibt sich folgende Schrödinger-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu}\vec{\nabla}^2 - e\,F\,z\right]\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r}) \tag{3.5}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist ein Produkt aus einer ebenen Welle (da senkrecht zum Feld keine Änderungen auftreten) und der sog. Airy-Funktion $Ai(\xi)$

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{x,y}^0 \ e^{i(k_x x + k_y y)} \ Ai\left(-\frac{e F z + E_z}{\theta}\right), \tag{3.6}$$

 mit

$$Ai(\xi) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos\left(\frac{1}{3}s^3 + \xi s\right) ds \,, \tag{3.7}$$

sowie der elektrooptischen Energie

$$\theta = \left(\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{2 \mu}\right)^{\frac{1}{3}} \sim F^{\frac{2}{3}}.$$
(3.8)



Abbildung 3.7: Die Airy-Funktion $Ai(\xi)$

Durch Einsetzen der Wellenfunktion 3.6 in Gleichung 2.30 und längerer Rechnung (siehe [6] oder [97]) erhält man schließlich:

$$\varepsilon_2 \sim \frac{\theta^{\frac{1}{2}}}{\omega^2} [Ai'^2(\xi) - \xi Ai^2(\xi)]$$
(3.9)

 mit

$$Ai'(\xi) = \frac{dAi(\xi)}{d\xi} , \ \xi = \frac{E_0 - \hbar\omega}{\theta}.$$
(3.10)

Somit kann nun die Änderung des Imaginärteils der dielektrischen Funktion bestimmt werden:

$$\Delta \varepsilon_2 \sim \frac{\theta^{\frac{1}{2}}}{\omega^2} F\left(\frac{E_0 - \hbar\omega}{\theta}\right),\tag{3.11}$$

wobei $F(\xi)$ die elektrooptische Funktion 1. Art bezeichnet.

$$F(\xi) = \pi [Ai'^2(\xi) - \xi Ai^2(\xi)] - (-\xi)^{\frac{1}{2}} H(-\xi)$$
(3.12)

Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation erhält man schließlich auch $\Delta \varepsilon_1$

$$\Delta \varepsilon_1 \sim \frac{\theta^{\frac{1}{2}}}{\omega^2} G\left(\frac{E_0 - \hbar\omega}{\theta}\right) \tag{3.13}$$

mit $G(\xi)$ elektrooptische Funktion 2. Art

$$G(\xi) = \pi [Ai'(\xi) Bi'(\xi) - \xi Ai(\xi) Bi(\xi)] + (\xi)^{\frac{1}{2}} H(\xi)$$
(3.14)



Abbildung 3.8: Die elektrooptischen Funktionen 1. und 2. Art $F(\xi), G(\xi)$

Die Oszillationen von $F(\xi)$ und $G(\xi)$ bei $\xi < 0 \Rightarrow \hbar \omega > E_0$ nennt man Franz-Keldysh-Oszillationen.

Anschaulich lässt sich dieser Effekt wie folgt verstehen: Das elektrische Feld verkippt das Valenzband sowie das Leitungsband, wodurch die elektronischen Wellenfunktionen teilweise und exponentiell abklingend in die Bandlücke tunneln können, beschreibbar als Besetzung virtueller Zustände innerhalb der Bandlücke. Dadurch werden optische Übergänge unterhalb der Bandlücke möglich. Mit Gleichung 3.2, 3.13 und 3.11 lässt sich die Linienform der Franz-Keldysh-Oszillationen eines Modulationsspektrum beschreiben. Man erkennt, dass das Modulationsspektrum einen scharfen Peak im Bereich der Bandlücke aufweist, welcher bei Energien unterhalb der Bandlücke schnell abfällt, und oberhalb dieser oszilliert. Allerdings stimmt diese nur begrenzt mit gemessenen Spektren überein, da die auf Grund von Elektron-Phonon Wechselwirkungen sowie Störstellen bedingte Lebensdauerverbreiterung Γ der optischen Übergänge Einfluss auf die Extremstellen der elektrooptischen Funktionen $F(\xi)$ und $G(\xi)$ nimmt und für eine Dämpfung der Franz-Keldysh-Oszillationen sorgt. Bei großen Werten von Γ können die Franz-Keldysh-Oszillationen schließlich komplett verschwinden, dies ist der Fall, wenn folgende Bedingung erfüllt ist (siehe auch [8]):

$$\theta| \le \frac{\Gamma}{3} \tag{3.15}$$

Ist dies der Fall, so spricht man auch vom sog. Niedrig-Feld Fall, welcher im nächsten Abschnitt behandelt wird.

Modulation bei niedrigen Feldstärken

Ist der Parameter der Lebensdauerverbreiterung Γ wesentlich größer als die elektrooptische Energie θ (siehe Gleichung 3.15), verschwinden die Oszillationen, und nur ein scharfer Peak im Bereich der Bandlücke bleibt erhalten. Dieser so genannte Niedrig-Feld Fall wird durch die vorherige Theorie beschrieben, allerdings muss diese modifiziert werden, um die Lebensdauerverbreiterung Γ hinzu zu fügen.

Nach D. E. Aspnes [8] kann die Linienform von $\Delta \varepsilon$ und somit auch von ΔR mit der dritten Ableitung, bezüglich der Energie, der ungestörten dielektrischen Funktion ε beschrieben werden. Hierzu betrachtet er die Änderung der Energie eines Elektrons an der Leitungs- bzw. Valenzbandkante, hervorgerufen durch das elektrische Feld. Daraus resultiert eine Änderung der Bandlücke ($\Delta(E_0) = E_0 - E_{0 Feld}$), welche die dielektrische Funktion ε beeinflusst. Nach längeren Rechnungen (detaillierte Herleitung siehe [8] oder [97]) erhält man folgenden einfachen Ausdruck für $\Delta \epsilon$:

$$\Delta \epsilon = \frac{d\epsilon}{d(E_0)} \,\Delta(E_0) = \frac{1}{6 E^2} \,\theta^3 \,\frac{\partial^3 E^2 \,\varepsilon}{\partial E^3} \tag{3.16}$$

Zum Anpassen der gemessenen Spektren benutzt man meist eine Näherung von ε mittels eines komplexen Lorentz-Oszillators und Gleichung 3.16. Somit ergibt sich nach [8] unter Annahme parabolischer Bänder folgender einfacher Ausdruck zur Beschreibung der Linienform eines elektromodulierten Reflexionsspektrums:

$$\frac{\Delta R}{R} = Re \left[A e^{i\varphi} (E - E_g + i\Gamma)^{-m} \right]$$
(3.17)

Der Parameter m ist abhängig von der Art des kritischen Punktes, A ist die Amplitude und φ der Phasenfaktor. Diese Funktion zur Beschreibung des elektromodulierten Reflexionsspektrums wird wegen Gl. 3.16 TDFF (Aspnes's third-derivative functionalform) genannt. Da, wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt, bei der photomodulierten Reflexion ebenfalls eine Modulation von elektrischen Feldern stattfindet, kann somit diese Funktion ebenfalls zur Anpassung eines PR-Spektrums genutzt werden.

Art des kritischen Punktes	m
3-D	5/2
2-D	3
1-D	$^{7/2}$
Exziton	2

Tabelle 3.1: Die Werte des Parameters m für verschiedene kritische Punkte



Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Real- u. Imaginärteils der modulierten dielektrischen Funktion einer Quantenschichtstruktur

Handelt es sich um Quantenschichtstrukturen, so ist der quantenunterstützte Stark-Effekt (engl. quantum confined Stark effect, kurz QCSE) und nicht der Franz-Keldysh-Effekt verantwortlich für die Modulation der dielektrischen Funktion. Zwar tritt wie beim Franz-Keldysh-Effekt eine Verkippung der Bandkanten auf, zusätzlich verändert sich jedoch die Form der Quantentöpfe. Hierdurch verschiebt sich die Absorptionskante bei gleichzeitiger Abnahme der Oszillatorstärke. Unter Beachtung dieses Effekts auf die gebundenen (meist exzitonischen) Zustände in den Quantenschichten, bei der Bestimmung von ε , haben O. J. Glembocki und B. V. Shanabrook [28] gezeigt, das $\Delta \varepsilon$ nicht proportional zur 3. Ableitung der ungestörten dielektrischen Funktion ε , sondern proportional zur 1. Ableitung von ε ist. Diese Funktion (Gl. 3.18) wird daher FDFF

3 Experimentelle Methoden

(engl. "first-derivative functional-form") genannt.

$$\Delta \varepsilon = \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial I} \frac{\partial I}{\partial F} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial F} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial F} \right] \Delta F$$
(3.18)

Bleibt noch zu erwähnen, dass Shanabrook [84] zeigen konnte, dass auch mit der TDFF Methode eine sinnvolle Analyse von Modulationsspektren an Quantenschichtstrukturen möglich ist, obwohl diese für solche Strukturen physikalisch unsachgemäß ist.

Das modulierte Spektrum einer Quantenschichtstruktur ist nach Gleichung 3.2 die Summe aus dem Real- und Imaginärteil der modulierten dielektrischen Funktion (siehe Abb. 3.9) multipliziert mit den jeweiligen Seraphinkoeffizienten. Klipstein und Apsley [48] konnten mittels Simulationen zeigen (Abb. 3.10), dass die Linienform des Elektroreflexionssignals einer einzelnen, sowie auch bei mehreren, Quantenschichten abhängig ist von der Anzahl und Dicke der darüber liegenden Schichten (experimentell gezeigt von Thorn [88]).



Abbildung 3.10: Simulation des Einflusses optischer Interferenz bei der Elektroreflexions Spektroskopie einer Quantenschichtstruktur [48]

3.3.3 Experimenteller Aufbau der photomodulierten Reflexion

Der Aufbau der photomodulierten Reflexion ist dem der Reflexionsspektroskopie sehr ähnlich. Die zu messende Probe befindet sich in einem Helium-Durchfluss Kryostaten, welcher über einen geschlossenen Heliumkreislauf verfügt. Mit diesem können Messungen im Temperaturbereich von 10-300 K durchgeführt werden. Als Weißlichtquelle dient eine Halogenlampe, welche mit einem Doppelprismen Monochromator spektral gefiltert wird (Wellenlängenbereich von 360 nm bis 2,5 µm). Mit Hilfe des Hohlspiegels 1 wird das spektral aufgelöste Licht auf die Probe fokussiert, das reflektierte Licht wird mit dem Hohlspiegel 2 auf den Detektor abgebildet. Zeitgleich erfolgt die Modulation der Probe mit einem Laserstrahl, der mittels eines mechanischen Choppers moduliert wird. Der Detektor ist gleichzeitig mit einem Voltmeter und mit einem Lock-In Verstärker verbunden, der Lock-In Verstärker erhält zusätzlich noch die Modulationsfrequenz des Choppers. Somit kann der Lock-In Verstärker das modulierte ("gestörte") Signal bezüglich der Reflexionsmessung messen, während das Voltmeter das ungestörte Signal der Reflexionsmessung misst. Hierbei kommen wie auch schon beim Aufbau der



Abbildung 3.11: Experimenteller Aufbau zur Messung der photomodulierten Reflexion.

Reflexionsspektroskopie nur achromatische Optiken (Hohlspiegel) zum Einsatz, daher kann bei diesem Aufbau ebenfalls der ganze Wellenlängenbereich des Monochromators genutzt werden.

3 Experimentelle Methoden

4 Das Materialsystem Ga(N,As,P)

Heutzutage ist Silizium das Basismaterial für fast alle elektronischen Bauteile und integrierten Schaltkreise, wie eingangs schon erwähnt. Da jedoch Silizium ein indirekter Halbleiter ist, eignet es sich nicht als Material für Halbleiterlaser, welche für die schnelle und effiziente Datenübertragung notwendig sind. Auf Grund dieser Tatsache werden verschiedene Halbleitermaterialsysteme untersucht, welche sich als aktive Bauteile mit guter optischer Effizienz eignen und zugleich monolithisch auf Silizium integrieren lassen, um somit z. B. Halbleiterlaser direkt in elektronische Schaltkreise zu integrieren. Dies eröffnet einem die Möglichkeit, neben weiterer Miniaturisierung elektronischer Bauelemente, eine optische Datenübertragung innerhalb integrierte Schaltkreise zu realisieren, wodurch die gegenwärtigen Taktraten der Signalübertragung, welche momentan durch elektrische Pulse gegeben sind, wesentlich zu erhöhen.

Ein geeignetes Materialsystem, welches die notwendige optische Effizienz besitzt und gleichzeitig die Möglichkeit bietet auf Silizium abgeschieden zu werden, ist das Materialsystem Ga(N,As,P) [52].

4.1 Aufbau der Ga(N,As,P) Quantenfilme

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialproben sind alle auf in (001)-orientierten GaP-Substrat mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) gewachsen. Direkt auf das GaP Substrat wurde eine 300 nm dicke GaP Bufferschicht aufgebracht, auf welche im Wechsel mehrere Ga $(N_{0,04}As_{0,90}P_{0,06})$ Quantenschichten mit GaP Barrieren abgeschieden wurden (Details zu den Wachstumsbedingungen können aus [53] entnommen werden). Der schematische Aufbau der Probe ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Proben unterscheiden sich hauptsächlich in der Quantenfilm- und Barrierendicke, siehe Tabelle 4.1. Lediglich die Probe mit Nummer 15605 unterscheidet sich ein wenig im Aufbau von den restlichen Proben. Bei dieser Probe wurde zusätzlich eine 20 nm starke (B,Ga)P-Barriereschicht zur Spannungskompensation eingefügt [33], des Weiteren enthält dies Probe lediglich 3 Quantenfilme, während die anderen Proben jeweils 5 Quantenfilme enthalten.



Abbildung 4.1: Schematischer Probenaufbau der Ga(N,As,P) Quantenfilme

Proben-Nr.	QW-Dicke	Barriere-Dicke	Anz. Wdh.	Abweichungen
15130	$5,\!6\mathrm{nm}$	$98,2\mathrm{nm}$	5	-
15605	$5,\!2\mathrm{nm}$	$22,1\mathrm{nm}$	3	(B,Ga)P u. GaP Barriere
23473	$7,\!3\mathrm{nm}$	$106,0\mathrm{nm}$	5	weniger N im QW
23475	$6,7\mathrm{nm}$	$107,\!2\mathrm{nm}$	5	-
23582	$5,8\mathrm{nm}$	$96,1\mathrm{nm}$	5	-
23586	$6,3\mathrm{nm}$	$102,7\mathrm{nm}$	5	-

Tabelle 4.1: Eigenschaften der untersuchten Ga(N,As,P) Quantenfilm-Proben

4.2 Photolumineszenz Messungen an Ga(N,As,P) Quantenfilmen

Um erste qualitative Eindrücke über die in dieser Arbeit untersuchten Ga(NAsP)-Quantenfilmen zu erhalten, werden in diesem Kapitel die temperaturabhängigen Photolumineszenzspektren (im Folgendem mit PL-Spektren abgekürzt) analysiert und mit Hilfe des zweiskaligen BET-Modells ausgewertet.

Da die Bandlücke von Ga(N,As,P)-Quantenfilmen im Bereich von 1,45 eV und weniger liegt [55], muss zur optischen Anregung dieser Quantenfilme ein Laser verwendet werden, dessen emittierte Strahlung energetisch über diesem Wert liegt. Des Weiteren sollte möglichst wenig dieses Laserlichts von den Barrierenmaterialien GaP (2,26 eV,[37]) und (B,Ga)P (>2,1 eV,[40]) sowie dem Substrat (ebenfalls GaP) absorbiert werden, da mit diesen Messreihen auch die Quanteneffizienz bestimmt werden soll (siehe Abschnitt 4.3), was eine genaue Kenntnis der vom Quantenfilm absorbierten Leistung notwendig macht. Aus diesen genannten Gründen wurde eine Laserdiode verwendet, welche bei einer Energie von 1,59 eV emittiert. Die maximale Leistung dieser Diode liegt bei 70 mW, was nicht ausreicht, um die Proben merklichen zu erwärmen, daher konnte die Diode bei den Messungen mit voller Leistung betrieben werden. Die absoluten PL-Messungen wurden mit dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Aufbau in einem Temperaturbereich von 12 K bis 300 K durchgeführt. In Abbildung 4.2 ist eine kom-



Abbildung 4.2: Temperaturabhängige Photolumineszenz der Ga(N,As,P) Quantenfilmschichtstruktur mit der Nummer 15130. Deutlich zu erkennen ist der sog. S-Förmige Verlauf des PL Maximums in Abhängigkeit der Temperatur, was ein Indiz für Unordnung ist (siehe Abschnitt 2.3.1) ebenfalls zu erkennen ist eine Doppelstruktur im Temperaturbereich von 100 K.

plette temperaturabhängige PL-Messreihe der Probe 15130 exemplarisch dargestellt. Es ist deutlich ein S-förmiger Verlauf des PL-Maximums in Abhängigkeit der Temperatur zu erkennen, was ein erstes Indiz für eine hohes Maß an Unordnung ist. Des Weiteren ist eine Doppelstruktur im Bereich um 100 K erkennbar. Da das zweiskalige BET-Modell ebenfalls solche Doppelstrukturen liefert, nachdem die Möglichkeit von Übergängen der Exzitonen von einer Zelle in eine andere in die Simulationen aufgenommen wurde, liegt die Vermutung nahe, dass diese Doppelstruktur ihren Ursprung in diesen Prozessen hat.



Abbildung 4.3: Temperaturabhängiger Verlauf des PL Maximums, gemessen an der Probe 15130, welche fünf 5,6 nm breite Ga(N,As,P)-Quantenfilme mit GaP Barrieren besitzt. Deutlich zu erkennen ist der S-förmige Kurvenverlauf, welcher im Bereich um 100 K ein Minimum aufweist, bzw. die maximale Stokes-Verschiebung bei dieser Temperatur besitzt.

Um den S-förmigen Verlauf des PL-Maximums hervorzuheben und die Energieskala der kurzreichweitigen Unordnung zu bestimmen ist in Abb. 4.3 das PL-Maximums gegen die Temperatur aufgetragen. Bei dieser Darstellung kann nun die Temperatur der maximale Stokes-Verschiebung ermittelt werden, und somit gemäß Tabelle 2.2 die charakteristische Energieskala E_0 der kurzreichweitigen Fluktuation bzw. Unordnung bestimmt werden. Im Fall der Probe 15130 liegt der Wert von E_0 somit zwischen 10,77 meV und 11,49 meV. In Abbildung 4.4 sind die entsprechenden Graphen der weiteren Proben, und in Tabelle 4.2 die zugehörigen Energieskalen dargestellt.

Proben-Nr.	QW-Dicke	$E_0 \; (\text{meV})$			
		$k_B T_1 / 0,75$	$k_B T_1 / 0, 8$	$k_B T_2 / 1,10$	$k_B T_2 / 1,15$
15605	$5,2\mathrm{nm}$	9,42	8,83	$7,\!6$	$7,\!27$
15130	$5,\!6\mathrm{nm}$	$11,\!49$	10,77	$8,\!62$	8,24
23582	$5{,}8\mathrm{nm}$	$12,\!64$	$11,\!85$	9,4	$8,\!99$
23586	$6{,}3\mathrm{nm}$	13,79	$12,\!93$	$10,\!18$	9,74
23475	$6,7\mathrm{nm}$	$11,\!49$	10,77	9,4	$8,\!99$

Tabelle 4.2: Tabellarische Darstellung der mit Hilfe der Relationen aus Tabelle 2.2 be-
stimmten Unordnungsskalen für die einzelnen Proben. Es wurden jeweils der
untere und obere Wert aus Tabelle 2.2 genutzt.



Abbildung 4.4: Temperaturabhängiger Verlauf der PL Maxima, gemessen an unterschiedlich dicken Ga(N,As,P)-Quantenfilmen (Details siehe Tabelle 4.1). Wieder sehr deutlich erkennbar ist der S-förmige Kurvenverlauf der je nach Probe im Bereich um 100 K bis 120 K ein Minimum aufweist.

Da eine Bestimmung der Unordnung ebenfalls über die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der PL möglich ist (siehe Tabelle 2.2), wird auch diese Methode zur Prüfung der vorherigen Ergebnisse durchgeführt. In Abbildung 4.5 ist der temperaturabhängige Verlauf der Halbwertsbreite der PL von Probe 15130 dargestellt, es ist deutlich ein Maximum der Halbwertsbreite bei einer Temperatur von 110 K zu erkennen. Gleiches Verhalten zeigen auch die anderen Proben, je nach Probe liegt das Maximum im Bereich zwischen 97 K und 130 K, wie den Graphen in Abbildung 4.6 zu entnehmen ist. In Tabelle 4.2 sind die mit Hilfe der Relationen aus Tabelle 2.2 bestimmten Unordnungsskalen für die einzelnen Proben dargestellt. Es wurden jeweils der untere und obere Wert aus Tabelle 2.2 genutzt.

Betrachtet man die Energieskala E_0 , ermittelt aus der maximalen Stokes-Verschiebung, mit den Werten ermittelt aus der maximalen Halbwertsbreite, aufgetragen in Abhängigkeit der Quantenfilmdicke (Abbildung 4.7), erkennt man, dass die Verläufe der Kurven beider Methoden nahezu den gleichen Verlauf zeigen, und lediglich eine Ab4 Das Materialsystem Ga(N,As,P)



Abbildung 4.5: Temperaturabhängiger Verlauf der Halbwertsbreite der PL, gemessen an Probe 15130 (Struktur: siehe Tabelle 4.1). Sehr gut zu erkennen ist das Maximum der Halbwertsbreite bei der Temperatur von 110K.



Abbildung 4.6: Temperaturabhängiger Verlauf der Halbwertsbreite der PL, gemessen an unterschiedlich dicken Ga(N,As,P)-Quantenfilmen (Details siehe Tabelle 4.1). Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass das Maximum der Halbwertsbreite, je nach Probe, bei 97 K bis 130 K liegt.

weichung von ca. 2 meV bis 4 meV aufweisen (siehe auch Tabelle 4.2). Des Weiteren ist eine Zunahme der Unordnung bei steigender Quantenfilmdicke bis 6,4 nm zu sehen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei zunehmender Schichtdicke die Wahrscheinlichkeit einer Relaxation des verspannten Gitters (Versetzung) steigt, was somit zu weitere Störstellen im Kristall führt. Die Verringerung der Unordnung im Bereich der Quantenfilmdicke von 6,4 nm auf 6,7 nm passt jedoch nicht in dieses Bild. Ob es sich hierbei nur um einen Einzellfall handelt, oder ob es einen Trend andeutet, kann mit den vorliegenden PL-Daten allein nicht näher untersucht werden.



Abbildung 4.7: Der Graph zeigt die über die Auswertung der max. Stokes-Verschiebung und Halbwertsbreite ermittelten Energieskalen der kurzreichweitigen Unordnung E_0 , aufgetragen gegen die Quantenfilmdicke der Probenserie aus Tabelle 4.1. Die blaue und die grüne Kurve zeigen hierbei den Verlauf von E_0 ermittelt aus der max. Stokes-Verschiebung, die rote und die schwarze Kurve den Verlauf von E_0 ermittelt aus der max. Halbwertsbreite. Es wurden für beide Auswertungen jeweils der obere und untere Grenzwert aus Tabelle 2.2 genutzt.

Die Energieskala der langreichweitigen Unordnung ε_0 in Abhängigkeit der Quantenfilmdicke (Abbildung 4.8) zeigt ein ähnliches Verhalten wie die kurzreichweitige Energieskala E_0 . Auch hier erkennt man einen Anstieg der Unordnung bei steigender Quantenfilmdicke, und auch hier kommt es zu einer Verringerung der Unordnung im Bereich von 6,4 nm auf 6,7 nm. Des Weiteren fällt auch die Probe mit der kleinsten Quantenfilmdicke von 5,2 nm aus der Reihe, und weist eine höhere langreichweitige Unordnung auf, im Vergleich zu den Proben mit 5,6 nm und 5,8 nm Quantenfilmdicke. Wie auch im Fall der kurzreichweitigen Unordnung können hierbei ohne weitere Messreihen keine weiteren Aussagen zu den genannten Abweichungen gegeben werden.



Abbildung 4.8: Der Graph zeigt die über die Auswertung der Steigung des niederenergetischen Ausläufers der PL bei tiefen Temperaturen ermittelten Energieskala der langreichweitigen Unordnung ε_0 aufgetragen gegen die Quantenfilmdicke der Probenserie aus Tabelle 4.1

4.3 Quanteneffizienz von Ga(N,As,P) Quantenfilmen

Ein wesentliches Kriterium für optische Halbleiterbauelemente ist deren Quanteneffizienz, das Verhältnis von extern zugeführter Energie zu im gewünschten Spektralbereich abgestrahlter Energie. Um die Quanteneffizienz eines Halbleiters zu bestimmen, ist somit eine genaue Kenntnis über die, dem Kristall zugeführte Energie, und von ihm im gewünschtem Spektralbereich abgestrahlter Energie notwendig. Diese Voraussetzungen können mit dem Messaufbau der absoluten PL (siehe Abschnitt 3.1.2) erfüllt werden. Die zusätzlich notwendige Kalibrierung der Leistungsabhängigkeit der elektrischen Antwort des CCD Sensors wird erreicht, indem der Photonenfluss $F'_w(\omega)$ gemessen und spektral integriert¹ wird, welcher die Ulbrichtkugel durch die zweite Öffnung in Richtung CCD Sensor verlässt, während diese durch die erste Öffnung mit einem Photonenfluss F^{exc}_w eines Laser bei definierter Leistung bestrahlt wird (siehe Grafik 4.9).

¹die Integration wird numerisch durchgeführt, eine Integration über den kompletten Raumwinkel von 4π entfällt, da dies von der Ulbrichtkugel übernommen wird.

Die dritte Öffnung des Probenhalters wird hierbei mittels eines Stopfens gleicher Reflektionscharakteristik wie die der Innenfläche der Ulbrichtkugel (in diesem Fall PTFE) verschlossen. Die Messung von $F'_w(\omega)$ erfolgt mittels des Spektrometer in Kombination mit dem CCD Sensor und die Integration wird über den spektralen Bereich des Lasers durchgeführt. Der Photonenfluss F^{exc}_w des Lasers wird über die Wellenlänge und Intensität des Lichts bestimmt und mittels eines Leistungsmessgerätes gemessen (dabei ist jedoch darauf zu achten, dass der Laserstrahl unter einem kleinen Winkel auf die Oberfläche im Inneren der Ulbrichtkugel trifft, da bei senkrechtem Auftreffen der Rückreflex durch die gleiche Öffnung die Ulbrichtkugel wieder verlassen würde). Das Verhältnis dieser Messgrößen ergibt den notwendigen Faktor K_{Norm} zur Kalibrierung des Versuchsaufbaus:

$$K_{Norm} = \frac{F_w^{exc}}{\int_{exc} F'_w(\omega) \, d\omega} \tag{4.1}$$



Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Kalibrierung der Leistungsabhängigkeit der elektrischen Antwort des CCD Sensors mit Hilfe eines Lasers.

Die emittierte Leistung der Photolumineszenz P^{PL} einer Halbleiterprobe über die komplette spektrale Breite entspricht dem spektral integrierten Photonenflusses $F'_s(\omega)$ der Lumineszenz multipliziert mit K_{Norm} :

$$P^{PL} = \int_{lum} K_{Norm} F'_s(\omega) \, d\omega \tag{4.2}$$

Der von der Probe absorbierte Anteil A der Leistung der optischen Anregung des Lasers wird wie folgt bestimmt:

$$A = 1 - \frac{\int_{exc} K_{Norm} F'_s(\omega) \, d\omega}{F^{exc}_s},\tag{4.3}$$

damit ergibt sich die von der Probe absorbierte Leistung P_{abs} aus:

$$P_{abs} = A F_s^{exc}, \tag{4.4}$$

wobei hier die Integration über den spektralen Bereich des Lasers durchgeführt wird, was der Leistung des reflektierten Anteils des Laserstrahls entspricht. Der Photonenfluss des anregenden Lasers F_s^{exc} wird, wie auch bei der Kalibrierung, über die Wellenlänge und Intensität des Lichts bestimmt und mittels eines Leistungsmessgerätes gemessen. Die externe Quanteneffizienz η_{ext} kann nun durch Vergleich der von der Probe absorbierten Leistung P^{PL} bestimmt werden:

$$\eta_{ext} = \frac{P^{PL}}{P_{abs}} \tag{4.5}$$

Um nun die Quanteneffizienz unabhängig von der Emissionscharakteristik der Proben betrachten zu können, wird nun von der externen Quanteneffizienz η_{ext} auf die interne Quanteneffizienz η_{int} zurückgerechnet. Dies ist möglich, da die externe Quanteneffizienz direkt von der internen Quanteneffizienz abhängt. Die externe Quanteneffizienz bestimmt sich dabei über eine Ratengleichung aus der internen Quanteneffizienz nach folgendem Schema[81][26]:

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \frac{\gamma_{esc}}{\sum_{i} \gamma_{i}} = \eta_{int} \frac{Fluchtrate}{Summe \ aller \ m\"{o}glichen \ Raten}$$
(4.6)

Die Fluchtrate (der Faktor γ_{esc}) gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Photon den Kristall verlässt und wird von der dielektrischen Struktur der Probe bestimmt. Da der Brechungsindex *n* bei anorganischen Halbleitern im Vergleich zur umgebenden Atmosphäre relativ hoch ist (n > 3), spielt die im Probeninneren auftretende Totalreflexion an den Grenzflächen eine große Rolle. Somit kann lediglich Licht den Kristall verlassen, das innerhalb eines sogenannten Fluchtkegels auf die Grenzfläche trifft (siehe auch Abbildung 4.10). Der Öffnungswinkel dieses Fluchtkegels bestimmt sich aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion Θ_c (auch kritischer Winkel genannt), die Wahrscheinlichkeit γ_{cone} , dass das emittierte Licht innerhalb dieses Fluchtkegels auf die Grenzfläche trifft und den Kristall verlässt, bestimmt sich aus dem Verhältnis der doppelten Fläche



Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Fluchtkegels, innerhalb welchem das Licht in der Lage ist den Kristall zu verlassen. Licht das mit einem Winkel größer Θ_c auf die Grenzfläche trifft erleidet eine Totalreflexion, nur Licht mit einem Auftreffwinkel kleiner oder gleich Θ_c kann den Kristall verlassen.

des Fluchtkegels A_{cone} (da das Licht an der Ober- und Unterseite des Kristalls auf die Grenzfläche treffen kann) zu der Fläche der Einheitskugel A_{sphere} [16]:

$$\gamma_{cone} = \frac{A_{cone}}{A_{sphere}} = 2 \frac{2\pi r^2 (1 - \cos(\Theta_c))}{4\pi r^2} = (1 - \cos(\Theta_c)).$$
(4.7)

Das emittierte Licht, welches außerhalb des Fluchtkegels auf die Grenzflächen trifft, erfährt Totalreflexion, der Kristall wirkt in diesem Fall wie ein Wellenleiter, bis das Licht reabsorbiert wird, oder über die seitlichen Facetten austritt. Letzteres kann bei der Berechnung vernachlässigt werden, da das Verhältnis der Quantenfilmoberfläche zu den entsprechenden seitlichen Facetten minimal ist. Darüber hinaus erfährt das Licht innerhalb des Fluchtkegels noch Reflexionsverluste beim passieren der Grenzfläche, welche ebenfalls beachtet werden müssen. Mit diesen Überlegungen erhält man für die Wahrscheinlichkeit, dass das emittierte Licht den Kristall verlässt folgenden Ausdruck:

$$\gamma_{esc} = \gamma_{cone} \left(1 - R \right). \tag{4.8}$$

Die Summe der möglichen Raten setzt sich aus folgenden möglichen Prozessen zusammen: Der Fluchtrate $\gamma_{esc} \eta_{int}$, der nicht optischen Rekombination $(1 - \eta_{int})$ sowie der Reabsorption im Quantenfilm $\eta_{int} (1 - \gamma_{esc})$. Die Absorption durch die weiteren Halbleiterschichten (Barriere und Substrat) kann hierbei vernachlässigt werden, da die Bandlücke der den Quantenfilm umgebenden Materialien wesentlich größer ist, als die Energie der hierbei betrachteten Photonen. Des Weiteren handelt es sich dabei um undotiertes Material, weshalb eine Absorption durch freie Ladungsträger ebenfalls

4 Das Materialsystem Ga(N,As,P)

ausgeschlossen werden kann.

$$\sum_{i} \gamma_{i} = \gamma_{esc} \ \eta_{int} + (1 - \eta_{int}) + \eta_{int} \ (1 - \gamma_{esc}).$$

$$(4.9)$$

Der letzte Term (Reabsorption im Quantenfilm) in Gleichung 4.9 führt hauptsächlich zu einer erneuten Reemission und ist somit irrelevant. Daher ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen interner und externer Quanteneffizienz:

$$\eta_{ext} = \frac{\gamma_{esc} \ \eta_{int}}{\gamma_{esc} \ \eta_{int} + (1 - \eta_{int})} \Leftrightarrow \eta_{int} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_{esc}}{\eta_{ext}} - \gamma_{esc}}$$
(4.10)

Für die zu untersuchenden Probenstrukturen (siehe Abb. 4.1 und Tab. 4.1) werden für die Berechnung der internen Quanteneffizienz zwei Fluchtkegel betrachtet. Einmal von der optisch aktiven Quantenfilmschicht Ga(N,As,P) in die Barrierenschicht GaP und von dieser aus dem Kristall heraus in die Luft. Mit den Brechungsindizes $n_{\text{GaP}} = 3, 14$ und $n_{\text{Ga}(N,\text{As},\text{P})} = 3, 3$ [12] erhält man somit mit Gleichung 4.7 die Wahrscheinlichkeit betreffend des Fluchtkegels für den Übergang von GaP zur Luft $\gamma_{cone \text{ GaP}} = 5, 2\%$ und für den Übergang von Ga(N,As,P) zu GaP $\gamma_{cone \text{ Ga}(N,\text{As},\text{P})} = 69, 2\%$. Da die Brechungsindizes der beiden Materialien sich nur gering unterscheiden, können die Reflexionsverluste beim Übergang von Ga(N,As,P) zu GaP vernachlässigt werden, und lediglich die Reflexionsverluste von GaP zur Luft werden bei den weiteren Berechnungen beachtet. Die Reflexionsverluste von GaP zur Luft können mit Hilfe der Fresnelschen Formeln bestimmt werden. Da das Licht innerhalb des Fluchtkegels mit einem Winkel zwischen 0° und 18,558° auf die Grenzfläche treffen kann, werden die Reflexionsverluste mit einem Mittelwert von R = 27,7% angenähert. Von diesen Überlegungen ausgehend ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, dass das Licht den Kristall verlässt (γ_{esc}):

$$\gamma_{esc} = \gamma_{cone \text{ GaP}} \gamma_{cone \text{ Ga}(N, \text{As}, P)} (1 - R) \approx 2.7\%$$
(4.11)

Mit Gleichung 4.10 und 4.11 erhält man schließlich aus den experimentell ermittelten externen Quanteneffizienzen die internen Quanteneffizienzen, welche in Abbildung 4.11 für die in Tabelle 4.1 beschriebenen Proben grafisch in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt sind. Bei der Berechnung der internen Quanteneffizienz wurden lediglich die Brechungsindizes bei Raumtemperatur genutzt, zwar ändern sich diese bei tiefen Temperaturen hin zu geringeren Werten, dies führt jedoch lediglich zu Abweichungen in einer Größenordnung von 10^{-5} .

Bei genauerer Betrachtung der temperaturabhängigen Darstellung der internen Quanteneffizienzen (siehe Abbildung 4.11) erkennt man, dass alle Proben im Temperaturbereich unterhalb 50 K eine interne Quanteneffizienz von über 90 % aufweisen. Im Temperaturbereich über 50 K fällt die interne Quanteneffizienz bei der Probe mit den zusätzlichen (B,Ga)P-Barrieren schnell auf Werte unter 10 % ab (Probe Nr. 15605, Quantenfilmdicke von 5,2 nm). Die Proben ohne zusätzliche (B,Ga)P-Barriere fallen langsamer ab, bis auf 4 % bei der Probe mit 5,8 nm dicken Quantenfilmschicht und auf



Abbildung 4.11: Temperaturabhängige interne Quanteneffizienz der Probenserie aus Tabelle 4.1. Die Werte der Probe mit den zusätzlichen (B,Ga)P-Barrieren und lediglich 3 Quantenfilmen sind mit den schwarzen Rauten, die Werte der Probe mit einem Stickstoffgehalt von nur 2% sind mit den lila Quadraten dargestellt.

38 % bei der Probe mit 7,3 nm dicken Quantenfilmschicht. Da die interne Quanteneffizienz stark von der Materialqualität der Quantenfilme abhängt, und diese wiederum von der Quantenfilmdicke, ist es sinnvoll, die Stärke des Effizienzrückgangs zu betrachten, siehe vorherigen Abschnitt 4.2. Hierzu ist in Abbildung 4.12 die Differenz der internen Quanteneffizienz ($\Delta \eta$) bei einer Temperatur von 10 K und 300 K über die Dicke der Quantenfilme aufgetragen (rote Symbole und rote Achse). Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Differenz der Quanteneffizienzen von Tief- zu Raumtemperatur sich mit steigender Quantenfilmdicke verringern. Dieser Trend ist jedoch bei der langreichweitigen Unordnung nicht erkennbar (schwarze Symbole und schwarze Achse in Abbildung 4.12). Zwar fallen die zwei Proben mit den höchsten Werten bei der langreichweitigen Unordnung auch am stärksten mit der Effizienz bei Raumtemperatur ab, jedoch ist kein eindeutig fallender Trend der langreichweitigen Unordnung bei steigender Quantenfilmdicke zu erkennen. Somit scheint die Skala der langreichweitigen Unordnung nur bedingt dafür geeignet zu sein, Aussagen über optische Effizienzen zu treffen. Des Weiteren ist nicht nur erkennbar, dass die dickere Quantenfilmschichten zu besseren Effizienzen bei Raumtemperatur führen, sondern auch, dass das Schichtdesign eine entscheidende Rolle spielt. Wie schon erwähnt fällt die Effizienz der Probe mit den zusätzlichen (B,Ga)P-Barrieren am schnellsten bei Temperaturerhöhung ab (deutlich erkennbar in Abb. 4.11). Da diese Probe die meisten Grenzflächen im Verhältnis zur Zahl der Quantenfilme aufweist, kann dieses Verhalten auf Grenzflächendefekte und/oder auf ein ungünstigeres Quanten-Confinement zurückgeführt werden.



Abbildung 4.12: Der Graph zeigt die Energieskala der langreichweitigen Unordnung ε_0 (schwarze Kurve) sowie die Differenz der internen Quanteneffizienz bei einer Temperatur von 10K und 300K (rote Kurve) jeweils aufgetragen gegen die Quantenfilmdicke der Probenserie aus Tabelle 4.1

4.4 Zusammenfassung

Es wurden temperaturabhängige absolute Photolumineszenzmessungen an Ga(N,As,P) Quantenfilmen durchgeführt und im ersten Schritt mit Hilfe des zweiskaligen BET-Models analysiert. Wie zuvor schon an solchen Materialsystemen beobachtet [42], wurden auch bei diesen Proben unordnungsbedingte Effekte gemessen. Es konnte bei dieser Probenserie jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Quantenfilmdicke und den Energieskalen der kurz- wie auch langreichweitigen Unordnung ermittelt werden.

In einem nächsten Schritt wurde aus den Photolumineszenzmessungen die externe Quanteneffizienz ermittelt, aus welcher wiederum mit Hilfe der Kenntnis über den gesamten strukturellen Aufbau der Probe die interne Quanteneffizienz bestimmt wurde. Alle Proben zeigten bei Temperaturen unterhalb 50 K eine interne Effizienz von über 90 %, welche jedoch bei Raumtemperatur auf unter 40 % teilweise auch auf unter 10 % abfallen. Dabei zeigte sich, dass dickere Quantenfilme einen geringeren Abfall aufweisen, bzw. eine höhere Effizienz bei Raumtemperatur besitzen und auch die Anzahl der Grenzflächen eine Rolle spielt. So zeigte die Probe mit den meisten Grenzflächen die geringste Effizienz bei Raumtemperatur. Ein direkter Vergleich der ermittelten Energieskalen der kurz- wie auch langreichweitigen Unordnung bringt keine erkennbaren Zusammenhänge, was jedoch auch nicht wirklich verwundert, da die hierbei zugrunde liegenden Prozesse vor allem einen Einfluss auf die spektrale Verteilung der Lumineszenz haben, jedoch nicht das thermische Löschen beschreiben, welches verantwortlich für den Rückgang der Effizienz zu höheren Temperaturen ist.

Auf Grund der extrem hohen Effizienzen, welche bei niedrigen Temperaturen ermittelt werden konnten, zeigt dieses Material ein hohes Potential für die künftige Verwendung als optisches Medium für auf Silizium integrierte Laserdioden, wobei die starke Abhängigkeit von der Quantenfilmdicke sowie die Anzahl der Grenzflächen einen Hinweis auf die Notwendigkeit von Grenzflächen hoher Güte als zukünftige Herausforderung gibt. 4 Das Materialsystem Ga(N,As,P)

5 Das Materialsystem GeSi



Abbildung 5.1: Bandstrukturen von Silizium (links) und Germanium (rechts). Sowohl Silizium wie auch Germanium kristallisieren in der Diamantstruktur und besitzen eine indirekte Bandlücke, bei Silizium befindet sich das Leitungsbandminimum nahe dem X-Punkt, bei Germanium am L-Punkt.

Da die siliziumbasierte Mikroelektronik durch die fortgeschrittene Miniaturisierung an fundamentale physikalische Grenzen stößt, kommt der Integration von Silizium-Germanium Mischkristallen (GeSi) in bestehende Siliziumschaltkreise ein besonders großes Interesse zu. Auf Grund der überlegenen elektronischen Eigenschaften des Germaniums verglichen mit Silizium sowie die Möglichkeit der gezielten Manipulation dieser mithilfe von GeSi Mischkristallen, kann die Leistungsbandbreite der Si-Technologie unter teilweiser Beibehaltung bestehender Prozesstechnologien enorm gesteigert werden. Momentan kommerziell erhältliches Bauteil ist zum Beispiel der "heterojunction bipolar transistor" (engl. HBT, dt. Bipolartransistor mit Heteroübergang), welcher Schaltfrequenzen von über 100 GHz schafft [71]. Darüber hinaus sind Germanium und auch stark germanium-haltige GeSi Mischkristalle für optische Anwendungen als Detektor und auch als Emitter interessant, welche das Potential bieten direkt in bestehende Si-CMOS Technologie integriert zu werden. Zwar ist reines Germanium wie Silizium ein indirekter Halbleiter und zeigt damit als optischer Emitter eine geringere Effizienz gegenüber direkten III-V Halbleitern, jedoch liegt die indirekte Bandlücke (am L-Punkt) nur 140 meV unterhalb der untersten direkten Bandlücke (Γ -Punkt) [94], was es ermöglicht durch gezielte n-Dotierung die untersten elektronischen Zustände am L-Punkt soweit aufzufüllen, dass ein quasidirekter Halbleiter entsteht. Des Weiteren ist es möglich durch tensile Verspannung Germanium in einen direkten Halbleiter zu transformieren, da die direkte Bandlücke am Γ -Punkt unter Druck stärker schiebt als die indirekte Bandlücke am L-Punkt, jedoch sind dafür Verspannungen im Bereich von über 1,9 % nötig [24].

5.1 Probenstruktur

Bei den zu untersuchenden Proben handelt es sich um tensil verspannte Germanium und Germanium reiche $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Mischkristalle, welche auf Silizium gewachsen wurden. Die Proben unterscheiden sich neben dem Silizium-Gehalt auch in der Wachstumstemperatur und der thermischen Nachbehandlung, dem Ausheizen (engl. Annealing) zur Reduzierung der Kristalldefekte, sowie der Schichtdicke. In Tabelle 5.1 sind die einzelnen Proben mit Ihren Merkmalen dargestellt. Die Verspannung und der Anteil an Silizium wurde mittels XRD bestimmt. Auffällig ist, dass die Proben ohne eine thermische Nachbehandlung nur eine minimale Verspannung von 0.02% bis 0.04% aufweisen, während die Proben mit thermischer Nachbehandlung eine Verspannung von 0.15% bis 0.19% aufweisen.

Proben Nr.	x [%]	Verspannung [%]	$[^{\circ}C]$	Schichtdicke [µm]	Bemerkung
56521	$0,\!50$	0,02	400	1	unannealed
56523	$0,\!13$	$0,\!19$	600	1	annealed
56529	$0,\!00$	$0,\!15$	500	3	annealed
56530	$0,\!34$	$0,\!15$	500	3	annealed
56531	$0,\!65$	0,04	500	3	unannealed

Tabelle 5.1: Probenstruktur der verspannten $Ge_{1-x}Si_x$ Schichten auf Si-Substrat

5.2 Optische Charakterisierung GeSi Mischkristalle

Die im Folgenden gezeigten photomodulierten Reflexionsspektren wurden mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Zur Modulation wurde ein diodengepumpter Festkörperlaser genutzt, welcher bei einer Emissionswellenlänge von 532 nm mit 35 mW betrieben wurde. Als Detektor kam hierbei eine (Ga,In)As PIN-Photodiode von Hamamatsu zum Einsatz (Details siehe Abschnitt 6.2), welche im Wellenlängenbereich von $1,2 \,\mu\text{m}$ bis $2,5 \,\mu\text{m}$ eine ausreichende Empfindlichkeit besitzt (siehe hierzu auch Abbildung 6.1).



Abbildung 5.2: Übersicht der photomodulierten Reflexionsspektren der Probenserie 565xx aufgenommen bei 300 K. Die Offsets der einzelnen Kurven wurden zur besseren Übersicht künstlich hinzu addiert. Der Silizium-Gehalt nimmt von unten (schwarze Kurve) nach oben (rote Kurve) zu. Eine Blauverschiebung der Signale mit zunehmenden Silizium-Gehalt ist deutlich zu erkennen.

Abbildung 5.2 zeigt eine Übersicht photomodulierter Reflexionsspektren von $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Mischkristallen (Probenserie 565xx) bei 300 K. Die Offsets der einzelnen Kurven wurden zur besseren Übersicht künstlich hinzu addiert, dabei nimmt der Silizium-Gehalt von unten (schwarze Kurve) nach oben (rote Kurve) zu. Es sind deutlich Signale im Bereich von 0,8 eV zu erkennen, welche mit zunehmenden Silizium-Gehalt zu höheren Energien schieben. Des Weiteren fällt auf, dass die Probe 56523 eine deutlich erkennbare Doppelstruktur im Modulationsspektrum aufweist. Zur weiteren Analyse der Modulationsspektren wurden diese mit Hilfe des TDFF Linienformmodells nach Aspnes[8] für den 3-D Fall (siehe Formel 3.17, TDFF) angepasst, um die Übergangsenergien zu ermitteln, in Abbildung 5.3 sind die Modulationsspektren inklusive der TDFF-Anpassung dargestellt. Dabei fällt auf, dass neben der Probe Nr. 56523 auch die Probe 56529 ein Signal aufweist, das aus der Überlagerung zweier energetisch dicht zusammen liegender Signale entsteht.

Um die gemessenen Signale den elektronischen Übergängen zuordnen zu können, wurde



Abbildung 5.3: Photomodulierte Reflexionsspektren der Probenserie 565xx. Die schwarzen Kreise sind experimentelle Daten, die schwarzen Kurven sind das Ergebnis der TDFF-Linienform Anpassung, im Fall von Probe 56529 und 56523 besteht diese aus der Summe zweier Oszillatoren (grüne und lila Kurve).

mit den Materialparametern aus Tabelle 5.2 und Gleichung 2.23 die Lage der Übergänge von Schwerloch und Leichtloch zum Leitungsband am Γ -Punkt bestimmt. Die Materialparameter der GeSi-Mischkristalle wurden dabei gemäß der Vegard'schen Regel [90] (siehe Gleichung 6.2) linear interpoliert. Vergleicht man die mittels PR ermittelten Übergangsenergien mit den theoretisch zu erwartenden Energien (siehe Abbildung 5.4), fällt auf, dass die Schwerloch-Leichtloch-Aufspaltung der Bandlücke nicht aufgelöst werden kann, da die Aufspaltung geringerer ausfällt (~ 10 meV) als die Halbwertsbreite der gemessenen Signale (~ 20 meV). Bei den Proben mit dem geringsten Si-Gehalt (Probe Nr. 56529 mit 0,0 % Si und Nr. 56523 mit 0,13 % Si) kann das niederenergetische Signal den Übergängen von Schwer- und Leichtloch ins Leitungsband am Γ -Punkt zugeordnet werden, das höher energetische Signal könnte von der energetischen Lage dem indirekten Übergang vom Valenzband am Γ -Punkt zum lokalen Leitungsband Minimum nahe dem X-Punkt zugeordnet werden (~ 0,85 eV bei reinem



Abbildung 5.4: Der Graph zeigt die mittels PR bestimmten (grüne und schwarze Kreuze) sowie die theoretisch zu erwartenden Übergangsenergien (blaue und rote Kreise) der Probenserie 565xx bei 300 K aufgetragen über den Siliziumgehalt.



Abbildung 5.5: Übersicht der photomodulierten Reflexionsspektren der Probenserie 565xx aufgenommen bei 85 K. Die Offests der einzelnen Kurven wurden zur besseren Übersicht künstlich hinzu addiert. Der Silizium-Gehalt nimmt von unten (schwarze Kurve) nach oben (grüne Kurve) zu.

unverspanntem Germanium [38]), jedoch bleibt bei dieser Zuordnung die Frage offen, weshalb dieser indirekte Übergang eine vergleichbare Signalstärke aufweist wie der direkte Übergang. Bei den Proben mit höheren Si-Gehalten (Probe Nr. 56530 mit 0,34 % Si und Nr. 56521 mit 0,50 % Si) konnte jeweils nur ein Übergang ermittelt werden, welcher auf Grund seiner Lage ebenfalls den Übergängen von Schwer- und Leichtloch ins Leitungsband am Γ -Punkt zugeordnet werden kann. Wobei allerdings der experimentell ermittelte Wert der Probe Nr. 56521 (0,50 % Si) stärker von den theoretischen Werten abweicht. Die Messung an der Probe Nr. 56531 (0,65 % Si) lieferte bei Raumtemperatur keine auswertbaren Daten.



Abbildung 5.6: Photomodulierte Reflexionsspektren der Probenserie 565xx gemessen bei 85 K

Betrachten man die photomoduliertern Reflexionsspektren bei 85 K (Abbildung 5.5 und 5.6, die Probe Nr. 56521 mit 0,50 % Si lieferte keine auswertbaren Ergebnisse), zeigt sich eine komplexere Struktur der Signale verglichen mit den Raumtemperatur Messungen. Es sind drei sich teilweise überlagernde Signale erkennbar, das niederenergetischste Signal kann der indirekten Bandlücke zugeordnete werden, außer bei der Probe Nr.

Parameter	Ge		Si
Biegeparameter C_{E_0} (eV)		0,080	
$E_0 (\text{eV}) [300\text{K}]$	0,800		$4,\!093$
$E_0 ({\rm eV}) [85{\rm K}]$	$0,\!845$		$4,\!176$
$\Delta_0 (eV) [300 K]$	$0,\!289$		$0,\!04$
C_{11} (GPa)	$128,\!5$		$165,\! 6$
C_{12} (GPa)	48,3		$63,\!9$
a (eV)	-8,97		-0,48
$b (\mathrm{eV})$	-1,88		-2,1

Tabelle 5.2: Materialparameter der Halbleiter Germanium und Silizium. Die Parameter a, b, C_{11} , C_{12} und Δ_0 für Ge stammen aus [59], a, b und Δ_0 für Si aus [93], C_{11} und C_{12} für Si aus [60]. Der Wert der direkten Bandlücke bei 300 K für Ge und Si wie auch der Biegeparameter C_{E_0} wurde von [95] entnommen, die entsprechenden Werte für 85 K stammen aus [56].

56529 (mit 0,0 % Si), hierbei ist das Signal der indirekten Bandlücke nicht sichtbar. Das höherenergetischste Signal, welches auch die größte Signalstärke aufweist, kann dem direkten Übergang zugeordnet werden (Übergang vom Schwerloch und Leichtloch zum Leitungsband am Γ -Punkt), das mittlere Signal hingegen kann keinem bekannten Übergang zugeordnet werden. Da es sich jedoch ebenfalls in Abhängigkeit der Siliziumkonzentration ändert, muss dieses Signal von der Ge_{1-x}Si_x Schicht stammen. Xu et. al [95] konnte ebenfalls bei Raumtemperatur Photolumineszenzmessungen ein starkes Signal an verspannten Ge_{1-x}Si_x Schichten messen, welches ca. 60 meV unterhalb des direkten Übergangs liegt, eine genaue Zuordnung konnten auch sie nicht liefern, vermuten jedoch, dass das Signal seinen Ursprung in Defektzuständen innerhalb der Bandlücke hat.

5.3 Zusammenfassung

Es wurden verspannte Ge-reiche $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Mischkristalle auf Si Substrat mit Hilfe der photomodulierten Reflexionsspektroskopie untersucht. Die Proben zeigten bei Raumtemperatur deutliche Signale in den Spektren, welche vom direkten Übergang am Γ -Punkt des Valenzbands in das Leitungsband stammen. Die auf Grund der Verspannung zu erwartende Aufspaltung von Leicht- und Schwerloch konnte nicht aufgelöst werden, da die Halbwertsbreite der Signale größer war, als die Aufspaltung zwischen diesen. Bei den Tieftemperaturmessungen konnte zusätzlich der unterste indirekte Übergang von Valenzband ins Leitungsband detektiert werden, wie ein weiterer Übergang, welcher ca. ~ 30 meV unterhalb des untersten direkten Übergangs liegt. Der Ursprung



Abbildung 5.7: Der Graph zeigt die mittels PR bestimmten sowie theoretisch zu erwartenden Übergangsenergien der Probenserie 565xx bei 85K aufgetragen über den Siliziumgehalt.

dieses Signals konnte mit den vorliegenden Messungen nicht endgültig bestimmt werden, jedoch liegt die Vermutung nah, dass es sich hierbei um Störstellen nahe der Leitungsbandkante handelt.

Die gute Übereinstimmung der theoretischen Abschätzungen mit den gemessenen Signalen zeigt, dass eine lineare Interpolierung der Materialparameter auch bei Gereichen $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Mischkristallen sinnvolle Ergebnisse erzielt, jedoch bedarf es weitere optischer Untersuchungen, um $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Mischkristalle in Zukunft für optische Anwendungen nutzbar zu machen.

6 Das Materialsystem (Al,Ga,In)(As,Sb)

Das bisher recht wenig untersuchte Materialsystem (Al,Ga,In)(As,Sb) wurde erfolgreich für verschiedene Laserstrukturen, wie Diodenlaser oder optisch gepumpte VECSEL-Strukturen, die im Bereich von 1,8 µm bis 4 µm arbeiten, verwendet [45][77][82][72][78]. Potentielle Anwendungsgebiete solcher Laser mit diesem Wellenlängenbereich sind zum Beispiel kohärente optische Datenübertragung durch die Atmosphäre, Materialbearbeitung und auch medizinische Anwendungen wie Laserchirugie [76][92] oder die nicht invasive Bestimmung des Blutzuckerspiegels [67]. Obwohl es diese interessanten Anwendungsgebiete gibt und auch schon vielversprechende Laserstrukturen vorgestellt wurden, gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit den fundamentalen optoelektronischen Eigenschaften des (Al,Ga,In)(As,Sb) Materialsystems befassen [35][87][10][25][15].

6.1 Probenstrukturen

In diesem Kapitel werden zwei verschiedene Probenserien von (Ga,In)Sb-Quantenfilm-Strukturen untersucht. Bei der ersten Serie (siehe Tabelle 6.1) handelt es sich um Proben mit kompressiv verspannten $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x$ Sb-Quantenfilmen, welche sich zum einem im In-Gehalt unterscheiden (In-Gehalt mit 10 % sowie mit 25 %) und zum anderen in der Quantenfilmbreite (9 nm bis 11 nm). Die Quantenfilme befinden sich zwischen Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb Barrieren. Des Weiteren wurden diese Strukturen auf zwei unterschiedliche Substrate, GaAs und GaSb, gewachsen. Da die Gitterkonstante von GaAs 5,653 Å beträgt [1], und die von GaSb 6,0959 Å [86], wurde bei den Proben welche auf GaAs Substrat gewachsen wurden eine sogenannte IMF-Schicht (eng.: interfacial misfit array)[34] auf das Substrat gewachsen, auf welche eine 500 nm breite GaSb-Pufferschicht folgt.

Die zweite Probenserie (Tabelle 6.2) enthält Quantenfilmstrukturen mit In-Gehalten von 20 % bis 28 % und Schichtstärken von 10 nm bis 13 nm. Diese Proben wurden als sog. VECSEL Strukturen gewachsen (vertical-external cavity surface emitting Laser), wobei die Quantenfilme so positioniert wurden, dass diese Resonant mit der optischen Struktur sind (der Bragg-Bedingung genügend), um eine gute Kopplung zwischen Licht

Proben Nr.	Substrat	In-Gehalt (x)	QW-Dicke	Barriere
L7-23	GaSb	0,1	$10\mathrm{nm}$	AlGaSb
L7-28	GaAs	0,1	$10\mathrm{nm}$	AlGaSb
L7-153	GaSb	$0,\!25$	$9\mathrm{nm}$	AlGaSb
L7-156	GaSb	$0,\!25$	$10\mathrm{nm}$	AlGaSb
L7-157	GaSb	$0,\!25$	$10,8\mathrm{nm}$	AlGaSb
L7-333 (Pendant zu L7-153)	GaAs	0,25	$9\mathrm{nm}$	AlGaSb
L7-334 (Pendant zu L7-156)	GaAs	$0,\!25$	$10\mathrm{nm}$	AlGaSb
L7-335 (Pendant zu L7-157)	GaAs	$0,\!25$	$11\mathrm{nm}$	AlGaSb

und den optisch aktiven Quantenfilmen zu bekommen. Ein weiterer Teil dieser Proben wurde mit gleicher Struktur jedoch ohne den unteren Bragg-Spiegel gewachsen, um optische Messungen der Quantenschichten zu erleichtern.

 Tabelle 6.1:
 Probenstruktur mit Unterschieden im In-Gehalt, Quantenfilmbreite sowie

 Substrat

Proben Nr.	Substrat	In(x)	QW-Dicke (nm)	Barriere	Bemerkung
R8-115	GaAs	0,26	10	$Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb$	
R8-122	GaAs	$0,\!26$	10	$Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb$	DBR
R8-127	GaAs	$0,\!26$	10	$\mathrm{Al}_{0,3}\mathrm{Ga}_{0,7}\mathrm{Sb}$	DBR
R8-120	GaAs	$0,\!2$	13	$\mathrm{Al}_{0,25}\mathrm{Ga}_{0,75}\mathrm{Sb}$	
R8-126	GaAs	0,2	13	$\mathrm{Al}_{0,25}\mathrm{Ga}_{0,75}\mathrm{Sb}$	DBR
R8-130	GaAs	$0,\!2$	13	$\mathrm{Al}_{0,25}\mathrm{Ga}_{0,75}\mathrm{Sb}$	DBR

Tabelle 6.2: Probenserie der VECSEL Strukturen

6.2 Vergleich von (Ga,In)Sb Quantenfilmen auf GaSb und GaAs Substraten

Ein Problem von GaSb basierten Diodenlasern ist die geringe Ausgangsleistung verglichen mit den auf GaAs basierenden. Dies ist vor allem der schlechteren Wärmeleitfähigkeit von GaSb im Vergleich zu GaAs geschuldet [4]. Eine Möglichkeit diesem Problem zu begegnen ist das Wachsen von GaSb basierenden Laserstrukturen auf GaAs Substrat anstelle von GaSb. Wie im vorherigen Abschnitt 6.1 schon erläutert, ist hierzu eine sog. IMF-Schicht nötig, da es andernfalls zu starken Versetzungen kommen würde, welche eine hohe Defektdichte zur Folge haben, die eine nichtstrahlende Rekombination begünstigen. Um die eventuell bei dieser Methode auftretenden Auswirkungen auf den Quantenfilm oder sogar die gesamte Laserstruktur zu untersuchen, wurden jeweils gleiche Laserstrukturen auf GaAs Substrat mit IMF-Schicht und GaSb Substrat gewachsen (siehe Proben Tabelle 6.1), welche im Folgenden mit Photolumineszenz- und Photomoduliertenreflexionsspektroskopie analysiert werden (Photolumineszenzspektroskopie Aufbau siehe Abschnitt 3.1, Aufbau der Photomoduliertenreflexionsspektroskopie siehe Abschnitt 3.3).



Abbildung 6.1: Spektrale Empfindlichkeit der (GaIn)As PIN-Photodiode (Grafik entnommen aus dem Datenblatt "InGaAs PIN Photodiode - G8423 / G8373 / G5853 series" von Hamamatsu, Stand 2008)

Wie bereits in den Abschnitten zu den Versuchsaufbauten erläutert, wurden vor allem achromatische Optiken verwendet, um im Wellenlängenbreich von 1 μ m bis 2,5 μ m, welcher bei diesen Halbleiterstrukturen von Interesse ist, ohne Nachjustierung die Messung in einem Messdurchlauf durchführen zu können. Als Detektor wurde für alle Messungen, die in diesem Kapitel erläutert werden, eine (Ga,In)As PIN-Photodiode von Hamamatsu verwendet. Diese Photodiode ist im Wellenlängenbreich von 1,2 µm bis 2,5 µm ausreichend empfindlich (siehe Abbildung 6.1). Nachteil solcher für den Nahinfrarotbereich empfindlichen Dioden ist der höhere Dunkelstrom und die höhere Anfälligkeit für thermisches Rauschen auf Grund der geringen Bandlücke des aktiven Materials (Ga,In)As. Dies lässt sich durch aktives Kühlen der Diode reduzieren, jedoch verschiebt sich dadurch auch der sensitive Spektralbereich zu kürzeren Wellenlängen hin, was bei diesen Messungen nicht wünschenswert ist. Aus diesem Grund wurde die Diode lediglich auf eine Temperatur von -20 °C gekühlt, da sich bei dieser Temperatur der besten Kompromiss zwischen Empfindlichkeit bei 2,5 µm, geringem Rauschen und geringem Dunkelstrom bei den Testmessungen zeigte.

6.2.1 Auswertung der Photomodulierten Reflexionsspektroskopie



Abbildung 6.2: Photomodulierte Reflektion, gemessen an den Proben Nr. L7-23 (linker Graph) und L7-28 (rechter Graph) (siehe Tabelle 6.1). Beide Proben bestehen aus jeweils vier 10 nm dicken Ga_{0,9}In_{0,1}Sb-Quantenfilmen, welche durch 20 nm dicke Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb Barrieren voneinander getrennt sind. Der Unterschied zwischen diesen beiden Proben liegt im verwendeten Substrat, Probe Nr. L7-23 ist auf GaSb Substrat aufgewachsen, Probe Nr. L7-28 dagegen auf GaAs Substrat. Die blaue Kurve zeigt jeweils das gemessene photomodulierte Reflexionsspektrum, die grüne Kurve zeigt eine mikroskopische Simulation¹ eines photomodulierten Reflexionsspektrums für die entsprechende Quantenfilmstruktur.

Abbildung 6.2 zeigt die Spektren der photomodulierten Reflektion gemessen an den Proben Nr. L7-23 und L7-28 (blaue Kurve), die grüne Kurve zeigt eine mikroskopische

¹Die mikroskopische Simulation wurde von Christina Bückers aus der Arbeitsgruppe von Stephan W. Koch (Philipps-Universität Marburg) durchgeführt.
Simulation eines entsprechenden photomodulierten Reflexionsspektrums. Zur Modulation wurde ein Helium-Neon Laser mit einer Ausgangsleistung von 18 mW verwendet, welcher mit einer Frequenz von 666 Hz moduliert wurde. Beide Proben enthalten vier 10 nm dicke Ga_{0,9}In_{0,1}Sb-Quantenfilme, welche durch 20 nm dicke Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb Barrieren voneinander getrennt sind. Diese Proben unterscheiden sich lediglich im verwendeten Substrat, bei Probe L7-23 wurde GaSb als Substrat verwendet, bei Probe Nr. L7-28 GaAs. Beide Proben zeigen ein deutliches Signal im Bereich um 0,72 eV, welches durch Vergleich mit den theoretischen Rechnungen (grüne Kurve und Abbildung 6.3) dem untersten Quantenfilmübergang (e₁-h₁) zugeordnet werden kann. Jedoch muss beachtet werden, dass reines GaSb eine Bandlücke bei 0,72 eV hat [2], und somit ebenfalls zur Signalbildung in diesem Bereich beiträgt, da der zur Modulation verwendete Helium-Neon Laser energetisch über den Bandlücken aller in diesen Proben vorkommenden Halbleitermaterialien liegt. Somit setzt sich das gemessene Signal bei 0,72 eV aus den Übergängen des Quantenfilms und der Bandlücke von GaSb zusammen. Des



Abbildung 6.3: Theoretisches Absorptionsspektrum² eines 10 nm dicken $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ -Quantenfilms entsprechend der Proben Nr. L7-23 und L7-28, die Balken zeigen die Oszillatorstärke der möglichen Quantenfilmübergänge an (in willkürlichen Einheiten angegeben).

Weiteren ist bei beiden Proben ein starkes Signal im Bereich um 1,1 eV zu erkennen, dies resultiert auf der niederenergetischen Seite aus der Überlagerung der Signale des Quantenfilmübergangs e_3-h_3 und der Bandlücke der Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb Barrierenschichten,

²Die mikroskopische Simulation wurde von Christina Bückers aus der Arbeitsgruppe von Stephan W. Koch (Philipps-Universität Marburg) durchgeführt.

und auf der höher energetischen Seite aus der Überlagerung der $Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb$ Barrierenschichten mit dem Quantenfilmübergang e_4 - h_4 (siehe hierzu die Oszillatorstärke der einzelnen Quantenfilmübergänge in Abbildung 6.3). Bei der Probe Nr. L7-28 sind zudem noch weitere Quantenfilmübergänge sichtbar, welche nach Vergleich den theoretischen Spektren den Übergängen e_1 - h_3 und e_2 - h_2 zugeordnet werden können.



Abbildung 6.4: Direkter Vergleich der photomodulierten Spektren der Proben L7-23 (blaue Kurve) und L7-28 (grüne Kurve)

Vergleicht man nun die modulierten Reflexionsspektren der beiden Proben Nr. L7-23 und L7-28 direkt miteinander (siehe Abbildung 6.4), fällt auf, dass zum einen die Signalstärke des untersten Quantenfilmübergangs bei der Probe auf GaSb Substrat (L7-23) größer ist, was jedoch auf die Überlagerung mit dem Signal der Bandlücke des GaSb Substrats erklärt werden kann, und zum anderen, die Spektren im Bereich von 0,5 eV bis 0,68 eV sich unterscheiden. So zeigt die Probe L7-28 eine negative Resonanz bei 0,62 eV, welche bei der Probe L7-23 nicht auftaucht, jedoch besitzt L7-23 bei 0.55 eV wiederum eine positive Resonanz, welche sich nicht bei L7-28 zeigt. Betrachtet man zusätzlich die reinen Reflexionsspektren, welche in Abbildung 6.5 dargestellt sind, erkennt man, dass das Reflexionsspektrum der Probe L7-28 ein Interferenzmuster zeigt, bedingt durch den großen Unterschied der Brechungsindizes von GaAs, Brechungsindex von n = 3,36 [62], und GaSb, Brechungsindex von n = 4 [70], bei einer Energie von 0,7 eV. Da für die photomodulierten Reflektionsspektren die 632 nm Emissionslinie (entspricht 1,96 eV) eines HeNe-Lasers verwendet wurde, wurden somit die GaSb und GaAs Schichten ebenfalls moduliert (Bandlücke von GaAs liegt bei 1,42 eV [3]), was dazu führt, dass das modulierte Spektrum ebenfalls Interferenzmuster aufweist (die Modulation führt zu Änderung der Seraphinkoeffizienten [27], siehe hierzu Formel 3.3). Für die Resonanz bei 0,55 eV der Probe L7-23 gibt es keine Erklärung die sich an der Struktur festmachen lässt. Eine mögliche Ursache für diese Resonanz können Defekte des GaSb Substrats sein [39][61], was auch erklärt warum diese Resonanz bei der Probe L7-28, welche auf GaAs Substrat gewachsen wurde, nicht auftritt.



Abbildung 6.5: Vergleich der photomodulierten Spektren (blaue Kurve) und der zugehörigen Reflexionsspektren (rote Kurve, nicht Response korrigiert) der Proben L7-23 (links) und L7-28 (rechts)

Die Proben L7-153, L7-156 und L7-157 besitzen einen ähnlichen strukturellen Aufbau wie L7-23, sie enthalten vier Ga_{0.75}In_{0.25}Sb-Quantenfilme, jedoch mit unterschiedlichen Quantenfilm-Breiten (L7-153: 9 nm, L7-156: 10 nm, L7-157: 10,8 nm), welche wiederum durch 20 nm dicke Al_{0.3}Ga_{0.7}Sb Barrieren voneinander getrennt sind. Die Proben L7-333, L7-334 und L7-335 sind die entsprechenden Pendants auf GaAs Substrat. Zur ersten Charakterisierung der Proben L7-15x wurden PL-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen und im Anschluss modulierte Reflexionsspektren (ebenfalls bei Raumtemperatur). In beiden Messungen wurde ein Helium-Neon Laser mit einer Ausgangsleistung von 18 mW zur optischen Anregung verwendet, welcher mit einer Frequenz von 666 Hz moduliert wurde. Die Ergebnisse dieser Messreihen sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Da bei diesen Proben der Indium-Gehalt im Quantenfilm um 15% höher liegt (Indium-Gehalt von 25%), verglichen mit den Proben L7-23 und L7-28, verschiebt sich der unterste Quantenfilmübergang zu niedrigeren Energien hin (siehe hierzu Abbildung 2.5). Dies zeigt sich experimentell auch in den aufgenommenen Spektren. Anhand des Vergleichs der PL-Spektren mit den modulierten Spektren lässt sich bei allen drei Proben der unterste Quantenfilmübergang (e1-h1) identifizieren. Der Übergang befindet sich bei (der Reihe nach L7-153, L7-156 und L7-157) 0,66 eV, 0,62 eV und 0,61 eV. Wie auch von der Theorie her zu erwarten ist, schiebt der Quantenfilmübergang mit zunehmender Quantenfilmbreite zu niedrigeren Energien hin. Die Signalform des Quantenfilmübergangs im modulierten Spektrum der Probe L7-153 (Abb. 6.6(a)) unterscheidet sich deutlich von denen der anderen zwei Proben. Dies ist auf eine Überlagerung der Signale von dem untersten Quantenfilmübergang und der Bandlücke des GaSb Substrats zurückzuführen, da diese energetisch dichter zusammen liegen. Energetisch unterhalb des tiefsten Quantenfilmübergangs zeigen die modulierten Spektren der drei Proben L7-153, L7-156 und L7-157 bei 0,55 eV die gleiche Resonanz, wie auch die Probe L7-23.



(a) Probe L7-153 mit 9 nm breiten $Ga_{0,75}In_{0,25}Sb$ -Quantenfilm, der unterste Quantenfilmübergang (e₁-h₁) ist bei 0,66 eV deutlich erkennbar, die extreme Verbreiterung des modulierten Signals im Vergleich zur PL entsteht durch Überlagerung mit dem moduliertem Signal der Bandlücke des GaSb Substrats, welche bei 0,72 eV liegt.



(b) Probe L7-156 mit 10 nm breiten $Ga_{0,75}In_{0,25}Sb$ -Quantenfilm, der unterste Quantenfilmübergang (e₁-h₁) ist bei 0,62 eV erkennbar, jedoch kein Signal des GaSb Substrats sichtbar.



(c) Probe L7-157 mit 10,8 nm breiten Ga_{0,75}In_{0,25}Sb-Quantenfilm, der unterste Quantenfilmübergang (e₁-h₁) ist bei 0,61 eV erkennbar sowie weitere höhere Übergänge, auch bei dieser Probe ist kein bzw. eventuell nur ein schwaches Signal des GaSb Substrats sichtbar.

Abbildung 6.6: Photomodulierte Reflexionsspektren (blaue Kurven), sowie Photolumineszenzspektren (rote Kurven) der Proben (a) L7-153, (b) L7-156 und (c) L7-157. Diese Messreihen wurden bei Raumtemperatur aufgenommen

Die Pendants der Probenserie L7-15x auf GaAs Substrat, die Proben mit den Nummern L7-333, L7-334 und L7-335 (der Reihe nach Pendant zu L7-153, L7-156 und L7-157), wurden ebenfalls mit der Methode der photomodulierten Reflexion unter gleichen Bedingungen untersucht. Die Spektren dieser Proben sind zum direkten Vergleich zusammen mit den entsprechenden Spektren der Proben L7-15x und einer theoretischen





(a) Probe L7-153 (blaue Kurve) mit 9 nm breiten $Ga_{0,75}In_{0,25}Sb$ -Quantenfilm sowie Probe L7-333 (pinke Kurve, Pendant zu L7-153 auf GaAs Substrat) und zugehörige Simulation eines photomodulierten Reflexionsspektrums (grüne Kurve).

(b) Probe L7-156 (blaue Kurve) mit 10 nm breiten $Ga_{0,75}In_{0,25}Sb$ -Quantenfilm sowie Probe L7-334 (pinke Kurve, Pendant zu L7-156 auf GaAs Substrat) und zugehörige Simulation eines photomodulierten Reflexionsspektrums (grüne Kurve).



(c) Probe L7-157 mit 10,8 nm breiten $Ga_{0,75}In_{0,25}Sb$ -Quantenfilm, sowie Probe L7-335 (pinke Kurve, Pendant zu L7-157 auf GaAs Substrat) und zugehörige Simulation eines photomodulierten Reflexionsspektrums (grüne Kurve).

Abbildung 6.7: Photomodulierte Reflexionsspektren der Probenserie L7-15x (blaue Kurven) und deren Pendants auf GaSb Substrat, Probenserie L7-33x (pinke Kurven) sowie simulierte Photolumineszenzspektren³ (grüne Kurven)

Simulation in Abbildung 6.7 dargestellt. Es fällt auf, dass die theoretische Simulation mit den Spektren der Proben L7-334 und L7-156 sowie L7-335 und L7-157 gut übereinstimmt, der unterste Quantenfilmübergang ist bei den genannten Proben deutlich zu erkennen, bei Probe L7-157 ist zudem der nächste höhere Quantenfilmüber-

³Die mikroskopische Simulation wurde von Christina Bückers aus der Arbeitsgruppe von Stephan W. Koch (Philipps-Universität Marburg) durchgeführt.

6 Das Materialsystem (Al,Ga,In)(As,Sb)

gang (e_2-h_2) zu sehen (siehe hierzu zum Vergleich das simulierte Absorptionsspektrum für einen 11 nm breiten Ga_{0,75}In_{0,25}Sb-Quantenfilm in Abbildung 6.8). Lediglich bei der Probe L7-153 liefert die Simulation etwas zu niedrige Energien für den untersten Quantenfilmübergang, und bei Probe L7-333 ist auf Grund der Interferenzstruktur im Spektrum keine eindeutige Zuordnung einer Resonanz zum untersten Quantenfilmübergangs möglich. Alle drei Proben mit GaAs Substrat (L7-33x Serie) zeigen eine Interferenzstruktur in den Spektren, wie auch schon Probe L7-28, dies kann bei diesen Proben ebenfalls auf den hohen Unterschied zwischen den Brechungsindizes von GaSb und GaAs zurückgeführt werden. Das bei den Proben auf GaSb Substrat vorhandene Defekt-Signal scheint bei den Proben auf GaAs Substrat der Serie L7-33x ebenfalls nicht vorzukommen, zwar zeigen diese Proben in dem entsprechenden Energiebereich ebenfalls deutliche Signale, doch auf Grund einer wesentlich geringeren Halbwertsbreite dieser, verglichen mit den Defekt-Signalen der auf GaSb gewachsenen Proben, scheint es sich hierbei lediglich um die eben erwähnten Interferenzstrukturen zu handeln.



Abbildung 6.8: Theoretisches Absorptionsspektrum⁴ eines 11 nm breiten Ga_{0,75}In_{0,25}Sb-Quantenfilms entsprechend der Proben Nr. L7-157 und L7-335, die Balken zeigen die Oszillatorstärke der möglichen Quantenfilmübergänge an (in willkürlichen Einheiten angegeben).

Mit dem Linienformmodell nach Aspnes [8] (Formel 3.17, TDFF) lässt sich die energetische Position des unterste Übergang des Quantenfilms aus den photomodulierten Spektren genau bestimmen (siehe Abbildung 6.9). Auf Grund der erwähnten Überlagerung der modulierten Signale bei der Probe mit 9 nm breiten Quantenfilm (L7-153), ist das Ergebnis bei dieser Anpassung mittels TDFF mit einer gewissen Unsicherheit verbunden. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Abbildung 6.10 über die Quan-

⁴Die mikroskopische Simulation wurde von Christina Bückers aus der Arbeitsgruppe von Stephan W. Koch (Philipps-Universität Marburg) durchgeführt.



 $Ga_{0,75}In_{0,25}Sb$ -Quantenfilm)

Abbildung 6.9: Photomodulierte Reflektionsspektren, gemessen an den Proben Nr. L7-153, L7-156 und L7-157. Durchgezogene blaue Linie: TDFF Linienform Anpassung an die photomodulierten Spektren aus Abbildung 6.7 (Formel 3.17, mit Parameter m=3, für 2-D kritische Punkte). Schwarze Kreise: experimentelle Daten.

tenfilmbreite dargestellt. Man erkennt deutlich die zu erwartende Rotverschiebung hin zu breiteren Quantenfilmen. Ausgehend von den bis hier untersuchten Strukturen und den daraus gewonnenen Kenntnissen, scheint es keine strukturellen Nachteile zu geben, beim Wachsen von (Al,Ga,In)Sb Strukturen mittels einer IMF-Schicht auf GaAs Substrat. Es konnten keine Unterschiede in der energetischen Lage der Quantenfilmübergänge festgestellt werden, beide Varianten zeigen zudem eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Simulationen. Auf Grund des hohen Unterschieds der Brechungsindizes zwischen GaAs und GaSb wird jedoch die optische Charakterisierung bei Nutzung eines GaAs Substrats durch Interferenzen erheblich erschwert.



Abbildung 6.10: Energie des untersten Quantenfilmübergangs, ermittelt aus den photomodulierten Spektren (siehe Abbildung 6.9), aufgetragen über die Quantenfilmbreite.

6.3 Charakterisierung von (Al,Ga,In)Sb VECSEL Strukturen auf GaAs Substrat

Im Nachfolgende werden Proben mit (Ga,In)Sb- Quantenschichten untersucht, welche als VECSEL-Struktur gewachsen wurden (Proben R8-122, R8-123, R8-126, R8-127 und R8-130) und Proben, welche nur die aktive Region einer VECSEL-Struktur enthalten (der Quantenfilm und die Barrieren werden in einer Bragg-Geometrie angeordnet) ohne den DBR Spiegel (Proben R8-115 und R8-120). Als Substrat wurde bei all diesen Proben GaAs verwendet. Des Weiteren unterscheiden sich die Proben in der Wachstumstemperatur, Indium Konzentration sowie Breite des Quantenfilms (siehe Tabelle 6.2). Auf Grund dieser Probengeometrie ist es nicht möglich optische Charakterisierungen der Quantenschicht-Übergänge mit Transmissions- und Reflexionsspektroskopie zu untersuchen, da starke Interferenzerscheinungen die Signale überlagern und somit eine vernünftige Analyse verhindern. In Abbildung 6.11 ist ein experimentelles sowie ein mit der Transfermatrix Methode simuliertes Reflexionsspektrum der Probe R8-115, welche nur die aktive Region eines VECSELs enthält, dargestellt. Man kann deutlich die Interferenzmaxima in der Reflexion erkennen, welche durch Interferenz der Reflexion an der Probenoberfläche (Grenzfläche Luft und GaSb-Schicht) mit der Reflexion an der Grenzfläche AlSb-Barriere und GaSb-Puffer entstehen. Abbildung 6.12 zeigt auf der rechten Seite zwei photomodulierte Reflexionsspektren (das Obere bei einer Temperatur von 300 K, das Untere bei 70 K), ebenfalls aufgenommen an der Probe R8-115 sowie auf der linken Seite ein für 300 K theoretisch simuliertes photomodulier-



Abbildung 6.11: Experimentelles (linker Graph) und theoretisches (rechter Graph) Reflexionsspektrum der Probe R8-115.



<u>AR/R (10⁻⁵)</u> 300 -8 0,7 0,8 0,9 0,5 0,6 1,0 1,1 Energie (eV) 15 <u>AR/R (10⁻²)</u> 10 5 70k 0 0,7 0,8 0,5 0.6 0,9 1,0 1,1 Energie (eV)

(a) Schwarze Kurve: theoretisches moduliertes Reflexionsspektrum des Quantenfilms der Probe R8-115, blaue gestrichelte Kurve: theoretisches moduliertes Reflexionsspektrum mit zusätzlicher Änderung des Brechungsindex des Barrierenmaterials der Probe R8-115.

(b) Oberer Graph: moduliertes Reflexionsspektrum bei $300 \,\mathrm{K}$, unterer Graph: moduliertes Reflexionsspektrum bei $70 \,\mathrm{K}$ der Probe R8-115.

Abbildung 6.12: Theoretisches (rechter Graph) und experimentelles (linker Graph) moduliertes Reflexionsspektrum der Probe R8-115

tes Reflexionsspektrum mit zwei unterschiedlichen Annahmen: 1. nur die aktive Schicht wird moduliert (schwarze Kurve) und 2. zusätzlich zur aktiven Schicht wird noch eine Modulation der Barrierenschichten simuliert (blaue gestrichelte Kurve). Man kann deutlich erkennen, dass im zweiten Fall nicht nur die Übergänge der Quantenschicht ein deutliches Signal zeigen, sondern auch, dass sich die Interferenzmaxima im modulierten Reflexionsspektrum wiederfinden. Der Vergleich mit den experimentellen Spektren zeigt, dass die 2. Annahme zutrifft, wodurch es nicht möglich ist, genaue Aussagen zur energetischen Lage der Quantenfilmübergänge mit Hilfe der modulierten Spektren zu treffen. Um weitere Charakterisierungen der Proben durchführen zu können, werden daher im Folgenden PL Messungen genutzt.







(a) Probe Nr. R
8-115 gewachsen bei einer Substrattemperatur von $465\,^{\circ}\mathrm{C}$

(b) Probe Nr. R
8-122 gewachsen bei einer Substrattemperatur von 460 $^{\circ}\mathrm{C}$



(c) Probe Nr. R
8-127 gewachsen bei einer Substrattemperatur von $485\,^{\rm o}{\rm C}$

Abbildung 6.13: Photolumineszenzspektren, gemessen an den Proben R8-115, R8-122 und R8-127 bei Temperaturen von 30 K bis 230 K. Alle drei Proben besitzen einen 10 nm breitem Ga_{0,74}In_{0,26}Sb-Quantenfilm und unterscheiden sich lediglich bei der Wachstumstemperatur des Quantenfilms. Gut zu erkennen ist die Blauverschiebung mit sinkender Temperatur sowie die Zunahme der Intensität der Photolumineszenz zu tieferen Temperaturen hin.

Abbildung 6.13 zeigt temperaturabhängige Photolumineszenzspektren der Probenserie R8 mit 10 nm breitem $Ga_{0.74}In_{0.26}Sb$ -Quantenfilm (R8-115, R8-122 und R8-127). Die

Messungen wurden mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Messaufbau durchgeführt. Zur Anregung wurde ein frequenzverdoppelter Dioden gepumpter Nd:YAG-Festkörperlaser (kurz DPSS-Laser, von engl. diode pumped solid state Laser) genutzt, welcher eine Ausgangsleistung von 100mW bei 532 nm besitzt. Bei allen drei Proben ist eine Änderung der PL-Linienform zu höheren Temperaturen zu erkennen. Im Temperaturbereich von 30 K bis 80 K ist diese symmetrisch, ab einer Temperatur von 80 K zeigt die PL eine asymmetrisch Linienform. Die symmetrische Linienform im unteren Temperaturbereich lässt den Schluss zu, dass in diesem Temperaturbereich die PL aus der Rekombination von Exzitonen gespeist wird, während die asymmetrisch Linienform im oberen Temperaturbereich durch die Rekombination von Exzitonen und die Rekombination von freien Ladungsträgern erzeugt wird [20]. Dieses Ergebnis deckt sich mit früheren Untersuchungen an Quantenfilmen des gleichen Materialsystems, welche von Kudrawiec et. al. [51] durchgeführt wurden. Des Weiteren ist die Blauverschiebung sowie die Abnahme der Halbwertsbreite zu tieferen Temperaturen gut erkennbar.





(a) Temperaturabhängiger Verlauf des PL Maximums

(b) Temperaturabhängiger Verlauf der Halbwertsbreite der PL

Abbildung 6.14: Temperaturabhängiger Verlauf des PL Maximums (linker Graph) und der zugehörigen Halbwertsbreite (rechter Graph) gemessen an den Proben R8-115, R8-122 und R8-127.

Betrachtet man das Temperaturverhalten der PL dieser Proben genauer, Abbildung 6.14 (a), fällt auf, dass die Maximas der PL der einzelnen Proben bei unterschiedlichen Energien liegen, obwohl diese Proben die gleiche Quantenfilmstruktur besitzen. Eine mögliche Erklärung liefert die unterschiedliche Wachstumstemperatur des Quantenfilms, so wurde die Probe R8-127 (grüne Kurve), welche die höchstenergetischsten PL Maximas aufweist, bei einer Temperatur von 485 °C gewachsen, Probe R8-115 (schwarze Kurve) bei 465 °C und Probe R8-122 (rote Kurve) bei 460 °C. Da mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit der Rückverdampfung des Indiums steigt, könnte somit eine geringere Indiumkonzentration im Quantenfilm bei höheren Wachstumstemperaturen die Blauverschiebung der PL verursachen. Der Verlauf der Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Temperatur, Abbildung 6.14 (b), deutet bei den Proben R8-122

und R8-127 auf Unordnung hin, da die Halbwertsbreite ab einer Temperatur im Bereich von 180 K bis 200 K zu höheren Temperaturen abnimmt (siehe Abschnitt 2.3.1).



(a) Probe Nr. R
8-120 gewachsen bei einer Substrattemperatur von $472\,^{\circ}\mathrm{C}$

(b) Probe Nr. R
8-126 gewachsen bei einer Substrattemperatur von 475 °C

0,68

Energie (eV)

0,72

0,76



(c) Probe Nr. R
8-130 gewachsen bei einer Substrattemperatur von $467\,^{\circ}\mathrm{C}$

Abbildung 6.15: Photolumineszenzspektren, gemessen an den Proben R8-120, R8-126 und R8-130 bei Temperaturen von 30 K bis 230 K. Alle drei Proben besitzen einen 13 nm breitem Ga_{0,8}In_{0,20}Sb-Quantenfilm und unterscheiden sich lediglich bei der Wachstumstemperatur des Quantenfilms. Gut zu erkennen ist die Blauverschiebung mit sinkender Temperatur sowie die Zunahme der Intensität der Photolumineszenz zu tieferen Temperaturen hin. Lediglich die Probe R8-130 verhält sich anders im Tieftemperaturbereich.

In Abbildung 6.15 wird die temperaturabhängigen Photolumineszenzspektren der Proben Serie R8 mit 13 nm breitem $Ga_{0,80}In_{0,20}Sb$ -Quantenfilm (R8-120, R8-126 und R8-130) gezeigt. Die Messung dieser Proben wurde mit den gleichen Parametern durchgeführt wie bei den Proben mit 10 nm breitem $Ga_{0,74}In_{0,26}Sb$ -Quantenfilm (R8-115, R8-122 und R8-127). Auch bei diesen drei Proben ist eine Änderung der PL-Linienform zu

höheren Temperaturen zu erkennen, welche im Temperaturbereich von 30 K bis 80 K symmetrisch ist, und ebenfalls ab einer Temperatur von 80 K in eine asymmetrisch Linienform übergeht. Somit kann auch bei diesen Proben davon ausgegangen werden, dass die PL im niederen Temperaturbereich aus der Rekombination von Exzitonen gespeist wird, während sie im höheren Temperaturbereich durch die Rekombination von Exzitonen und freien Ladungsträgern erzeugt wird [20]. Lediglich die Probe R8-130 verhält sich anders im Tieftemperaturbereich, verglichen mit allen anderen Proben der Serie R8. Bei einer Temperatur von 30 K fällt die Intensität der PL unterhalb der Intensität der PL bei 80 K was auf nichtstrahlende Störstellen hindeutet, aus welchen die Ladungsträger unterhalb einer Temperatur von 80 K nicht mehr entkommen können.



(a) Temperaturabhängiger Verlauf des PL Maximums

(b) Temperaturabhängiger Verlauf der Halbwertsbreite der PL

Abbildung 6.16: Temperaturabhängiger Verlauf des PL Maximums (linker Graph) und der zugehörigen Halbwertsbreite (rechter Graph) gemessen an den Proben R8-120, R8-126 und R8-130.

Eine genauere Betrachtung des Temperaturverhaltens der PL zeigt Abbildung 6.16. Im Gegensatz zu den Indium reicheren Proben R8-115, R8-122 und R8-127, siehe hierzu Abbildung 6.14 (a), ist bei den Proben R8-120, R8-126 und R8-130 die energetische Abweichung der Maximas der PL nicht so stark, wobei auch die Unterschiede der Wachstumstemperaturen bei diesen drei Proben geringer ausfallen (Probe R8-130, grüne Kurve, bei 467 °C, Probe R8-120, schwarze Kurve, bei 472 °C und Probe R8-126, rote Kurve, bei 475 °C). Probe R8-130 zeigt beim Verlauf der Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Temperatur, Abbildung 6.16 (b), ebenfalls wie die Proben R8-122 und R8-127, ein für Unordnung typisches Verhalten, die Halbwertsbreite nimmt auch hier ab einer Temperatur im Bereich von 180 K bis 200 K zu höheren Temperaturen ab.



(a) Arrheniusplot der temperaturabhängigen Photolumineszenz der Proben R8-115, R8-122 und R8-127 mit 10 nm breitem $Ga_{0,74}In_{0,26}Sb$ -Quantenfilm



(b) Arrheniusplot der temperaturabhängigen Photolumineszenz der Proben R8-120, R8-126 und R8-130 mit 13 nm breitem $Ga_{0.80}In_{0.20}Sb$ -Quantenfilm

Abbildung 6.17: Integrierte PL Intensität der temperaturabhängigen Quantefilm Emission der Probenserie R8, aufgetragen über den Kehrwert der Temperatur 1/T.

6.3.2 Thermisches Löschen der Photolumineszenz

Um das sog. thermische Löschen der PL (der Intensitätsverlust der Emission bei steigender Temperatur, engl. "thermal quenching") bei diesen Proben zu analysieren, sind in Abbildung 6.17 (a) und (b) die integrierten PL Intensitäten der Quantenfilmemissionen über den Kehrwert der Temperatur, als sog. Ahrreniusplot, aufgetragen (nicht ausgefüllte Kreise). Mit Hilfe eines thermischen Aktivierungsmodells mit zwei Aktivierungsenergien (E_i) nach Gleichung 6.1 lassen sich die thermischen Aktivierungsenergien der für die nichtstrahlende Rekombination verantwortlichen Prozesse durch Anpassen an die experimentellen Daten ermitteln [26]:

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + \tau_r / \tau_{nr}^1 e^{\frac{E_1}{k_B T}} + \tau_r / \tau_{nr}^2 e^{\frac{E_2}{k_B T}}}.$$
(6.1)

I(T) entspricht der temperaturabhängigen spektral integrierten PL Intensität, I(0) ist die spektral integrierten PL Intensität bei einer Temperatur von 0 K. Die Faktoren τ_r und $\tau_{nr}^{1,2}$ entsprechen der temperaturunabhängigen strahlenden sowie den temperaturabhängigen nichtstrahlenden Rekombinationslebensdauern. Das Verhältnis dieser Lebensdauern $\tau_r/\tau_{nr}^{1,2}$ wird ebenfalls wie die Aktivierungsenergien $E_{1,2}$ und I(0) als Parameter zur Anpassung an die experimentellen Daten verwendet. Die daraus resultierenden Ergebnisse dieser Anpassung sind ebenfalls in Abbildung 6.17 (a) und (b) als durchgezogene Linie dargestellt, die ermittelten Werte bezüglich der Parameter befinden sich in Tabelle 6.3. Die Aktivierungsenergien dieser Probenserie liegen alle im

Probe	I_0	E_1	τ_r / τ_{nr}^1	E_2	τ_r / τ_{nr}^2
	10^{-4}	(meV)		(meV)	
R8-122 (460 °C)	$5,\!15$	10	19,75	31	248
R8-115 (465 °C)	$7,\!45$	8,4	2,8	66	130
R8-127 (485 °C)	16	7,8	$2,\!4$	61	294
R8-130 (467 °C)	0,73	58	9	100	200
R8-120 (472 °C)	$1,\!3$	6,2	2,8	74	558
R8-126 (475 °C)	7,75	8	$2,\!6$	67	440

Tabelle 6.3: Thermische Aktivierungsenergien der nicht strahlenden Prozesse, ermittelte
über eine Ausgleichungsrechnung mit Hilfe der Formel 6.1 und den experimen-
tellen PL-Daten aus Abbildung 6.17

gleichen Energiebereich um ca. 5-10 meV für E_1 und 60-74 meV für E_2 . Lediglich die Probe R8-122 (10 nm breiter Ga_{0,74}In_{0,26}Sb-Quantenfilm), welche bei der niedrigsten Wachstumstemperatur von 460 °C gewachsen wurde, weicht bei der zweiten Aktivierungsenergie E_2 mit einem Wert von 31 meV nach unten ab. Die Probe R8-130 weicht hingegen mit beiden Aktivierungsenergien ab ($E_1 = 58 \text{ meV}$ und $E_2 = 100 \text{ meV}$), welche bei der niedrigsten Wachstumstemperatur von 467 °C innerhalb der Probenreihe mit lediglich 20% In-Gehalt im Quantenfilm gewachsen wurde. In Abbildung 6.18 sind diese Ergebnisse zur besseren Übersicht nochmals graphisch dargestellt.



(a) Aktivierungsenergien der nicht strahlenden (b) Aktivierungsenergien der nicht strahlenden Prozesse der Proben R8-115, R8-122 und R8-127 Prozesse der Proben R8-120, R8-126 und R8-130 mit 10 nm breitem $Ga_{0,74}In_{0,26}Sb$ -Quantenfilm mit 13 nm breitem $Ga_{0,80}In_{0,20}Sb$ -Quantenfilm

Abbildung 6.18: Aktivierungsenergien der nicht strahlenden Prozesse der Probenserie R8, aufgetragen über die Wachstumstemperatur.

Parameter	GaSb	AlSb	InSb
a (Å) 300 K	6,0959	6,1355	6,4794
E_g^{Γ} (eV) 0 K	0,812	$2,\!386$	0,235
E_g^{Γ} (eV) 300 K	0,726	2,3	$0,\!174$
$E_{V,av}$ (eV)	-6,25	-6,66	-6,09
$\Delta_0 \ (eV) \ 300 K$	$0,\!82$	$0,\!65$	0,81
C_{11} (GPa)	884	877	685
C_{12} (GPa)	403	434	374
$a_C \; (eV)$	-6,85	-6,97	-6,17
$a_V \; (eV)$	0,79	$1,\!38$	$0,\!36$
b~(eV)	-2	-1,4	-2,1
$m_e^*(\Gamma)(m_0)$	0,039	$0,\!14$	0,0135
$m_{hh}^*(\Gamma)(m_0)$	$0,\!25$	$0,\!36$	$0,\!26$

Tabelle 6.4: Materialparameter der genannten binären Halbleiter, welche genutzt wurden um die Parameter der ternären verspannten Verbindungshalbleiter $Ga_{1-x}In_xSb$ und $Al_{1-x}Ga_xSb$ zu berechnen (Werte entnommen von [50][91])

Qian et al. [75] sowie Motyka et al. [65] haben an $Ga_{1-x}In_xSb$ -Quantenfilmen mit GaSb Barrieren gezeigt, dass das thermische Löschen der PL durch thermische Anregung der Ladungsträger in die Barrierenschichten zustande kommt. Diese Schlussfolgerung beruht auf Vergleichen der thermischen Aktivierungsenergien mit den Bandoffsets zwischen Quantenfilm und Barrierenschicht unter Beachtung von Confinementenergie und Verspannung. Um zu prüfen, in wie weit dies auch auf die hier untersuchten $Ga_{1-x}In_xSb$ -Quantenfilme mit $Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb$ Barrieren ebenfalls zutrifft, werden für diese Strukturen mit Hilfe eines quadratische Quantentopf-Modells die Confinementenergien für die Ladungsträger bestimmt. Die hierfür notwendigen Bandoffsets des untersten Leitungsbands sowie obersten Valenzbands zwischen Quantenfilm und Barriere werden nach van de Walle [93] mit Gleichung 2.15 und 2.16, die zusätzlichen energetischen Verschiebungen der Bänder auf Grund der Verspannung durch die Gitterfehlanpassung der Quantenfilme und Barrieren bezüglich der GaSb Pufferschicht mit Gleichung 2.23 berechnet. Die Materialparameter, welche für diese Berechnungen notwendig sind, sind in Tabelle 6.4 aufgeführt, dabei werden die Parameter der ternären Materialien durch lineare Interpolation der Parameter der binären Materialien ermittelt (Vegardsche Regel [90], Gleichung 6.2):

$$A_{Ga_{1-x}In_{x}Sb} = (1-x)A_{GaSb} + xA_{InSb}.$$
(6.2)

 $A_{Ga_{1-x}In_{x}Sb}$ bezeichnet hierbei den zu bestimmenden Parameter des Mischkristalls $Ga_{1-x}In_{x}Sb$, A_{GaSb} und A_{InSb} die entsprechenden Parameter der binären Materialien. Die Bandlücke E_{g} , die Aufspaltung zwischen den obersten Valenzbändern und dem SO-Band Δ_{0} und die effektive Masse der Elektronen der ternären Materialien m_{e}^{*} werden mit Gleichung 6.3 bestimmt. Diese Gleichung unterscheidet sich von der linearen Interpolation (Gleichung 6.2) durch einen zusätzlichen quadratischen Term, welcher den sog. "Biegeparameter" (engl.: Bowing-Parameter) enthält (Werte siehe Tbelle 6.5). Dieser Biegeparameter trägt den durch Messungen bestätigten Abweichungen zu einer linearen Interpolation Rechnung.

$$A_{Ga_{1-x}In_{x}Sb} = (1-x)A_{GaSb} + xA_{InSb} + x(1-x)C_{Ga_{1-x}In_{x}Sb}$$
(6.3)

Die Parameter des Mischkristalls $Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb$ werden auf gleiche Weise ermittelt, lediglich die effektive Elektronenmasse wird hierbei auch linear mit Gleichung 6.2 interpoliert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 6.6 dargestellt.

Parameter	$Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb$	$Ga_{1-x}In_xSb$
$C_{E_g^{\Gamma}}$ (eV)	0,044+1,22x	$0,\!415$
C_{Δ_0} (eV)	$0,\!3$	$_{0,1}$
$C_{m_e^*(\Gamma)}(m_0)$		0,0092

Tabelle 6.5: Biegeparameter der genannten ternären Halbleiter (Werte entnommen von [91])

Parameter	$\mathrm{Al}_{0,3}\mathrm{Ga}_{0,7}\mathrm{Sb}$	$\mathrm{Ga}_{0,8}\mathrm{In}_{0,2}\mathrm{Sb}$	$\mathrm{Ga}_{0,74}\mathrm{In}_{0,26}\mathrm{Sb}$
a (Å)	6,1078	$6,\!1726$	$6,\!1956$
$E_g^{\Gamma} \mathrm{eV} 0 \mathrm{K}$	1,217	$0,\!63$	0,5821
$E_g^{\Gamma} \mathrm{eV} 300 \mathrm{K}$	$1,\!131$	0,549	0,503
$E_{V,av}$ eV	-6,37	-6,22	-6,21
$\Delta_0 \mathrm{eV}$	0,706	0,80	0,798
C_{11} (GPa)	882	844	832
C_{12} (GPa)	412	397	395
$a_C \mathrm{eV}$	-6,89	-6,71	-6,67
$a_V \mathrm{eV}$	0,97	0,70	0,68
$b \mathrm{eV}$	-1,8	-2	-2
$m_e^*(\Gamma)(m_0)$	0,0693	0,0324	0,0306
$m_{hh}^*(\Gamma)(m_0)$	0,283	0,252	0,2526

Tabelle 6.6: Materialparameter der ternären Halbleiter, welche mit Gleichung 6.2 und 6.3sowie den Parameter der binären Halbleitern aus Tabelle 6.4 ermittelt wurden.

	$13\mathrm{nm}~\mathrm{Ga}_{0,8}\mathrm{In}_{0,2}\mathrm{Sb}$	$10{\rm nm}~{\rm Ga}_{0,74}{\rm In}_{0,26}{\rm Sb}$
Proben Nr.	R8-120, R8-126, R8-130	R8-115, R8-122, R8-127
bei 0 K		
$\Delta E_C \mathrm{eV}$	0,325	$0,\!341$
$\Delta E_{e_1} \mathrm{eV}$	0,291	$0,\!290$
$\Delta E_V \text{ eV}$	0,221	$0,\!242$
$\Delta E_{hh_1} \mathrm{eV}$	0,214	$0,\!231$
$E_{e_1-hh_1}$ eV	0,721	0,705
bei $300\mathrm{K}$		
$\Delta E_C \mathrm{eV}$	0,320	$0,\!334$
$\Delta E_{e_1} \mathrm{eV}$	$0,\!286$	0,283
$\Delta E_V \text{ eV}$	$0,\!221$	$0,\!242$
$\Delta E_{hh_1} \mathrm{eV}$	0,214	0,231
$E_{e_1-hh_1}$ eV	0,640	0,626

Tabelle 6.7: (Sub-)Bandoffsets der $Ga_{1-x}In_xSb/Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb$ Quantenfilmstrukturen sowie der unterste elektronische Übergang $E_{e_1-hh_1}$, die Confinementenergien der Ladungsträger wurden mit Hilfe eines quadratische Quantentopf-Modells bestimmt. Die Zuordnungen der Energiedifferenzen sind Abbildung 6.19 zu entnehmen.

Mit diesen Materialparametern ergeben sich die in Tabelle 6.7 angegebenen Bandoffsets ΔE_C und ΔE_V für die Ga_{1-x}In_xSb/ Al_{0,3}Ga_{0,7}Sb Quantenfilmstrukturen bzw. ΔE_{e_1} und ΔE_{hh_1} unter Hinzunahme der Confinementenergie des untersten Zustands. Die Offsets und Übergänge bei 0 K wurden mit den Materialparametern für 300 K bestimmt, es wurden lediglich für E_g^{Γ} die Werte für 0 K genommen, daher sollten diese Ergebnisse nur als Abschätzung verstanden werden.



Abbildung 6.19: Schematische Darstellung des Quantentopfs der Probenstrukturen R8-x. Die hier dargestellten Energien sind in Tabelle 6.7 und 6.6 angegeben.

Wie in Abbildung 6.19 zu erkennen ist, muss ein Elektron (Loch) durch thermische Anregung mindestens den Energiebetrag ΔE_{e_1} (ΔE_{hh_1}) erhalten, um aus dem Quantentopf in die Barriere zu gelangen. Vergleicht man nun die Energien ΔE_{e_1} (ΔE_{hh_1}) aus Tabelle 6.7 mit den thermische Aktivierungsenergien aus Tabelle 6.3, erkennt man, dass selbst bei der Probe R8-130, welche die höchste thermische Aktivierungsenergie von 0,1 eV aufweist, ein thermisches Entkommen der Ladungsträger aus dem Quantentopf als Ursache des thermischen Löschens der PL ausgeschlossen werden kann. Dies bedeutet, dass die Ursache des thermischen Löschens der PL auf Störstellen beruhen muss, welche innerhalb des Quantenfilms liegen, oder auf sehr tief liegenden Störstellen innerhalb der Barrieren zurückzuführen ist, welche im Bereich der Schichtgrenze lokalisiert sind und somit durch Tunnelprozesse erreichbar sind.

6.4 Zusammenfassung

(Ga,In)Sb basierte Quantenfilmstrukturen wurden mittels photomodulierter Reflexionsspektroskopie untersucht. Die Proben unterscheiden sich nicht nur im In-Gehalt des Quantenfilms und dessen Breite, sondern auch in der Wahl des Substrats. So sind jeweils zwei identische Quantenfilmstrukturen auf GaSb und auf GaAs Substrat gewachsen worden. Durch direkte Vergleiche der gemessenen Spektren der Proben mit den unterschiedlichen Substraten und einer theoretischen Simulation konnten die untersten Quantenfilmübergänge sowie teilweise auch höhere Übergänge zugeordnet werden. Dies zeigt, dass es möglich ist (Ga,In)Sb basierte Quantenfilmstrukturen mit Hilfe einer IMF-Schicht direkt auf GaAs Substrat zu wachsen. Auf Grund des erhöhten Unterschieds zwischen den Brechungsindizes des GaAs Substrats sowie den $Ga_{1-x}In_xSb$ und $Al_{1-x}Ga_xSb$ Schichten wird jedoch eine spektroskopische Untersuchung, welche auf Reflexions- oder Transmissionsmechanismen beruht, erheblich durch auftretende Interferenzen erschwert. Aus diesem Grund wurden die weiteren Probenserien, welche aus (Ga,In)Sb basierte Quantenfilmstrukturen auf GaAs Substrat bestehen, lediglich mittels temperaturabhängiger Photolumineszenz charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die optimale Wachstumstemperatur ein sensibler Parameter ist, der sich direkt auf die optischen Eigenschaften des Quantenfilms auswirkt. Des Weiteren konnte durch Ermittlung der Aktivierungsenergien und Abschätzung der Bandoffsets sowie Confinementenergien der Quantenfilme das thermische Löschen der Photolumineszenz analysiert werden. Da die ermittelten Aktivierungsenergien wesentlich geringer sind, als die Bandoffsets der Barrieren zu den untersten Energieniveaus der Ladungsträger, kann ein Entkommen der Ladungsträger aus den Quantenfilmen in die Barrieren ausgeschlossen werden. Daher kann das thermische Löschen nur seinen Ursprung in nichtstrahlenden Störstellen besitzen, welche entweder innerhalb des Quantenfilms lokalisiert sind, oder innerhalb der Barrieren nahe der Schichtgrenze, so dass diese durch Tunnelprozesse erreichbar sind.

7 Das Materialsystem TiO

Kristallines TiO₂ in der Rutil-Struktur (die stabilste Kristallstruktur des TiO₂) ist ein gut untersuchtes und sehr beliebtes Modellsystem im Bereich der Grundlagenforschung welche sich im Speziellen mit Oberflächen und deren Reaktivität befasst[21]. Des Weiteren ist es ein in vielen technologischen Bereichen einsetzbares Halbleitermaterial. Unter anderem findet es sich, auf Grund seiner nicht vorhandenen Toxizität, als weißes Pigment in einer Vielzahl von Alltagsprodukten, wie zum Beispiel Farbe und Papier sowie Creme und Zahnpasta. Im technischen Bereich dient TiO₂ als Korrosionsschutz und als (Photo-) Katalysator. Darüber hinaus wird die TiO₂-(110)-Oberfläche auf Grund ihrer Struktur als Templat zum Aufwachsen von anderen organischen Materialien genutzt. Gerade für die zwei letztgenannten Anwendungen ist es wichtig, den Oberflächenzustand zu kennen, zu wissen ob es sich um eine stöchiometrische Oberfläche handelt, oder ob diese z.B. sauerstoffverarmt ist.

7.1 Methoden der Oberflächenbehandlung

Die Oberflächen von Kristallen können durch verschiedenste Methoden in ihrer Struktur verändert und manipuliert werden. Bei den in diesem Kapitel zu untersuchenden TiO_2 -Proben wurde die Oberflächen lediglich durch Sputtern und Tempern in unterschiedlichen Atmosphären präpariert, daher werden nur diese zwei Methoden im Folgenden kurz erläutert.

7.1.1 Sputtern

Bei dem sog. Sputtern wird die Oberfläche einer Probe mit hochenergetischen Ionen beschossen. Dadurch kommt es zwischen den Ionen und den an der Oberfläche befindlichen Atomen zu einer Serie an elastischen und inelastischen Stößen, bei welchen die Ionen ihre kinetische Energie auf die Atome der Probe übertragen. Diese wiederum können ebenfalls durch Sekundärkollisionen eine Kollisionskaskade auslösen. Sofern der Energieübertrag die Bindungsenergie eines Atoms übersteigt, können somit oberflächennahe Atome aus dem Kristall gerissen werden. Der typische Aktionsradius beträgt ca. 10 nm bzw. 5 Atomlagen [29]. Somit ist dies eine Methode mit der nur die Oberfläche einer Probe verändert wird. Im Fall von metallischen Oxiden, wie auch bei TiO₂, werden bei dieser Methode vermehrt die Sauerstoffatome aus der Oberfläche entfernt, da diese eine wesentlich geringere Masse gegenüber den Metallatomen aufweisen [63]. Jedoch ist dieser Effekt auch abhängig von der Art und kinetischen Energie der Verwendeten Ionen. Dies hat zur Folge, dass durch diese Art der Oberflächenbehandlung von TiO₂ vor Allem eine reduzierte (sauerstoffverarmte) Oberfläche erzeugt wird [19].

7.1.2 Thermisches Ausheizen - Tempern

Tempern ist ein Prozess, bei dem ein Festkörper auf eine bestimmte Temperatur, welche unterhalb der Schmelztemperatur des Festkörpers liegt, erhitzt wird. Die Zeitdauer, die der Festkörper auf dieser Temperatur gehalten wird, kann je nach gewünschtem Effekt wenige Minuten oder auch mehrere Tage dauern. Bedingt durch die erhöhte Temperatur und der damit verbunden höhere Beweglichkeit der Atome, können somit im Festkörper Kristalldefekte ausgeheilt, und auch Konzentrationsgradienten (sofern vorhanden) durch Diffusion vermindert werden. Des Weiteren ist es möglich, mittels Tempern gezielt die Oberfläche zu beeinflussen, so kann zum Beispiel durch Tempern von TiO₂ in Ultrahochvakuum die Oberfläche reduziert werden, sofern die thermische Energie die Bindungsenergie übersteigt. Darüber hinaus kann mithilfe des Temperns in einer Sauerstoffatmosphäre der gegenteilige Effekt erzielt werden: Eine durch Tempern in UHV oder durch Sputtern reduzierte TiO₂ Oberfläche kann in eine stöchiometrische Oberfläche zurück verwandelt werden, da die Reaktivität der Oberfläche mit Hilfe der thermischen Energie gesteigert wird [69].

7.2 Probenstruktur

Da die (110)-Oberfäche des TiO₂ von besonderem technischen Interesse ist [22], befasst sich dieses Kapitel ausschließlich mit dieser Oberflächenorientierung.

Die hier vorliegenden TiO₂-Proben liegen in der Rutil-Kristallstruktur vor, die Titan-Ionen sind oktaedrisch von sechs Oxid-Ionen und die Oxid-Ionen trigonal-planar von drei Titan-Ionen umgeben [32] (siehe Abbildung 7.1). Die Oberfläche der Proben sind mittels Sputtern und Tempern so präpariert, dass eine Probe eine stöchiometrische Oberfläche und zwei Weitere eine reduzierte sowie eine stark reduzierte Oberfläche aufweisen.



Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des TiO_2 in der Rutil Kristallstruktur, die Titanatome sind in Blau, die Sauerstoffatome in Rot dargestellt.

7.3 Reflexionsspektroskopie an Titandioxid

Die folgenden Reflexionsmessungen wurden mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Reflexionsspektroskopie Aufbau vorgenommen, wobei die Reflexion zum einen unter einem steilen Einfallswinkel von 10° gegenüber der Oberflächennormale gemessen wurde und zum anderen unter einem flachen Einfallswinkel von 80° . Alle Messreihen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, als Detektor wurde ein Silizium Photomultiplier verwendet. Da der interessante Messbereich von 1.5 eV bis 3.2 eV im transparenten Bereich des TiO₂ liegt, muss bei der Auswertung die Reflexion der rückseitigen Grenzfläche von TiO₂ zu Luft herausgerechnet werden, da diese ebenfalls vom Detektor erfasst wird und somit zu erhöhten Werten führt. Zur Vereinfachung wurde im Fall des steilen Einfallswinkel von 10° die Reflexion der Rückseite mit Hilfe der Fresnelschen Formel für senkrechten Einfall (Gleichung 2.27) ohne Vielfachreflexion bestimmt, da durch diese Vereinfachung lediglich ein Fehler von ca. 0.5% zustande kommt. Für den Fall des flachen Einfallswinkel von 80° kann der Reflex der Rückseite vernachlässigt werden, da bei dieser Geometrie der Rückreflex im Inneren der Probe im Winkelbereich der Totalreflexion liegt (Grenzfläche vom Probeninneren nach außen).

In Abbildung 7.2 sind die Reflexionsspektren bei einem Einfall von 10° der unterschiedlichen TiO₂ Proben dargestellt (rote durchgängige Kurve: Reflexionsgrad einer stöchiometrischen, grün gepunktete Kurve: Reflexionsgrad einer sauerstoffverarmten und blau gestrichelte Kurve: Reflexionsgrad einer stark sauerstoffverarmten TiO₂ Probe) sowie ein theoretisches Reflexonsspektrum bei senkrechtem Einfall (rot gestrichelte Kurve - bestimmt mittels Fresnelschen Formeln und Brechungsindizes von [13]). Als Referenz sind zusätzlich noch die Reflexionsspektren von Titan (gemessenes Spektrum durchgängige schwarze Kurve, theoretisches Spektrum gestichelte schwarze Kurve - be-

7 Das Materialsystem TiO

rechnet mit Fresnelschen Formeln und Brechungsindizes von [68]) und die Absorption von TiO₂ (graue durchgängige Kurve - zugehörige Y-Achse in grau rechts) dargestellt. Die Abweichung des gemessenen Titan Reflexionsspektrums zum zugehörigen theoretischen Reflexionsspektrums kommt durch eine dünne natürliche Oxidschicht zustande, welche sich in kürzester Zeit auf Titanoberflächen in sauerstoffhaltigen Atmosphären bildet. Alle drei TiO₂ Proben zeigen die charakteristische Änderung des Reflexions-



Abbildung 7.2: Raumtemperatur Reflexionsspektrum aufgenommen unter einem Winkel von 10° an verschiedenen TiO₂ Proben sowie einem Titanspiegel. Die Absorption einer TiO₂ Probe ist als Referenz in Grau mit der zugehörigen Skala (rechts) dargestellt. Die durchgängige schwarze Kurve zeigt den Reflexionsgrad eines Titanspiegels inklusive einer dünnen natürlichen oberflächlichen Oxidschicht, die gestrichelte schwarze Kurve gibt den zugehörigen theoretisch zu erwartenden Reflexionsgrad des Titans an (ermittelt mit den Fresnelschen Formeln und Brechungsindizes von [68]). Die rote durchgängige Kurve zeigt den Reflexionsgrad einer stöchiometrischen, die grün gepunktete einer sauerstoffverarmten und die blau gestrichelte einer stark sauerstoffverarmten TiO₂ Probe. Die rot gestrichelte Kurve gibt den theoretischen Reflexionsgrad des TiO₂s an (bestimmt mit den Fresnelschen Formeln und Brechungsindizes von [13]).

grads im Bereich der Bandlücke bei ca. 3,06 eV. Die stöchiometrische Probe zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Spektrum, während die Spektren der sauerstoffverarmten Proben hingegen einen reduzierten Reflexionsgrad über die komplette, gemessene spektrale Breite aufweisen. Diese Reduzierung des Reflexionsgrads beruht auf einer zusätzliche Streuung des einfallenden Lichts an Titancluster, welche sich durch die Sauerstoffverarmung der Oberfläche bilden. Um dies nochmals zu überprüfen sind in Abbildung 7.3 die Reflexionsspektren dieser Proben bei flachem Einfall von 80° dargestellt, da die Reflexion bei dieser Geometrie wesentlich oberflächen empfindlicher ist als bei einem steilen Einfall des Lichts, auf Grund der geringeren Eindringtiefe des elektrischen Feldes. Der Reflexionsgrad der sauerstoffverarmten Proben (grün gepunktete und blau gestrichelte Kurve) ist geringer als der Reflexionsgrad der stöchiometrischen Probe (rote durchgezogen Kurve). Des Weiteren fällt auf, dass die stark sauerstoffverarmte Probe den geringsten Reflexionsgrad aufweist, was auf eine stärkere Streuung, bedingt durch eine vermehrte Titanclusterbildung, verglichen mit der sauerstoffverarmten Probe hindeutet.



Abbildung 7.3: Raumtemperatur Reflexionsspektrum aufgenommen unter einem Winkel von 80° an verschiedenen TiO₂ Proben. Die rote, durchgängige Kurve zeigt den Reflexionsgrad einer stöchiometrischen, die grün gepunktete einer sauerstoffverarmten und die blau gestrichelte einer stark sauerstoffverarmten TiO₂ Probe.

7.4 Zusammenfassung

Es wurden Reflexionsmessung an TiO₂ Proben durchgeführt. Die Oberflächen der Proben wurden mittels Sputtern und Tempern so präpariert, dass bei einer der Proben eine stöchiometrische Oberfläche und bei den anderen eine reduzierte sowie eine stark reduzierte Oberfläche erzeugt wurde. Anhand der Ergebnisse der Reflexionsmessungen und Vergleiche dieser mit den theoretisch zu erwartenden Reflexionsspektren konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, durch Messen der Reflexion der (110)-Oberflächen von TiO₂ Kristallen, zu identifizieren, ob es sich um eine stöchiometrische Oberfläche handelt bzw. ob diese sauerstoffverarmt ist.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden lineare optische Untersuchungen an Halbleiter Heterostrukturen durchgeführt, hierbei stand hauptsächlich der zukünftige Nutzen der entsprechenden Strukturen als optisches Bauelement für die Halbleiterindustrie im Vordergrund.

Das 4. Kapitel befasste sich daher mit Ga(N,As,P) Strukturen, welche auf Grund der zu Silizium ähnlichen Gitterkonstanten monolithisch auf dieses gewachsen werden können [52]. Die Proben der untersuchten Probenserie unterschieden sich vor Allem in der Dicke der Quantenfilme. Bei temperaturabhängigen absoluten Photolumineszenzmessungen zeigten alle Proben unordnungsbedingte Effekte (Potentialfluktuationen), wie sie schon zuvor an solchen Materialsystemen beobachtet wurden [42]. Durch weitere Analyse dieser Spektren konnte die externe optische Quanteneffizienz dieser Proben ermittelt und darüber auf die interne Quanteneffizienz geschlossen werden. Alle Proben wiesen bei Temperaturen unterhalb von 50K eine interne Quanteneffizienz von über 90 % auf, welche jedoch bei Raumtemperatur auf unter 40 %, teilweise auch auf unter 10% sank. Dabei zeigte sich, dass die Proben mit dickeren Quantenfilmen einen etwas geringeren Abfall aufwiesen, bzw. eine höhere Effizienz bei Raumtemperatur besaßen. Die geringste Effizienz bei Raumtemperatur wurde an der Probe mit den zusätzlichen (B,Ga)P Barrieren (und somit auch mit den meisten Grenzflächen) gemessen. Dies deutet daraufhin, dass vor Allem ein Augenmerk auf die Güte und Anzahl der Grenzflächen bei diesem Materialsystem gelegt werden muss, um ausreichend hohe Effizienzen in einem Anwendungsnahen Temperaturbereich zu erzielen.

Kapitel 5 befasste sich mit verspannten Ge-reiche $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Mischkristallen auf Silizium Substrat, welche auf Grund des geringen energetischen Unterschieds zwischen indirekter und direkter Bandlücke ebenfalls einen aussichtsreichen Kandidat für optisch aktive Bauelemente auf Siliziumbasis darstellen. Zur Charakterisierung wurden diese Proben mit photomodulierter Reflexionsspektroskopie untersucht. Dabei zeigte der Übergang vom Valenzband in das Leitungsband am Γ -Punkt deutliche Signale in den Spektren bei Raumtemperatur. Die auf Grund der Verspannung zu erwartende Aufspaltung von Leicht- und Schwerloch konnte nicht aufgelöst werden, da die Halbwertsbreite der Signale größer war, als die Aufspaltung zwischen diesen. Darüber hinaus zeigte sich bei den Proben mit den geringsten Si-Gehalten ein weiteres Signal bei 0,85 eV, welches jedoch nicht genau zugeordnet werden konnte. Die Spektren der Tieftemperaturmessungen zeigten neben dem untersten direkten Übergang ein weiteres Signal ca.

8 Zusammenfassung

 $\sim 30~{\rm meV}$ unterhalb des direkten Übergangs. Der Ursprung dieses Signals konnte mit den vorliegenden Messungen ebenfalls nicht endgültig bestimmt werden, jedoch liegt die Vermutung nah, dass es sich hierbei um Störstellen nahe der Leitungsbandkante handelt. Ein direkter Vergleich der energetischen Lage des direkten Übergangs in Abhängigkeit der Siliziumkonzentration mit theoretischen Abschätzungen zeigt, dass eine lineare Interpolierung der Materialparameter auch bei Ge-reichen GeSi Mischkristallen sinnvolle Ergebnisse erzielt, jedoch bedarf es weiteren Untersuchungen, um dieses Materialsystem in Zukunft für optische Anwendungen nutzbar zu machen.

Im 6. Kapitel wurden (Ga,In)Sb basierte Quantenfilmstrukturen mittels photomodulierter Reflexionsspektroskopie und Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Die Proben unterscheiden sich nicht nur im In-Gehalt des Quantenfilms und dessen Breite, sondern auch in der Wahl des Substrats. So wurden jeweils zwei identische Quantenfilmstrukturen auf GaSb und auf GaAs Substrat gewachsen. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist intakte (Al,Ga,In)Sb Quantenfilmstrukturen auf GaAs Substrat mit Hilfe einer IMF-Schicht zu wachsen, welches im Vergleich zu GaSb eine wesentlich stärkere Wärmeleitung bietet und somit eine bessere Nutzung für den Betrieb als Laserdiode ermöglicht. Da GaAs und GaSb unterschiedliche Brechungsindizes besitzen, was zu starken optischen Interferenzen führt, konnten die weiteren Probenserien auf GaAs Substrat nicht mit (modulierter) Reflexions- oder Transmissionsspektroskopie untersucht werden. Eine weitere Analyse mittels temperaturabhängiger Photolumineszenz zeigte, dass die optimale Wachstumstemperatur ein sensibler Parameter ist, der sich direkt auf die optischen Eigenschaften des (Al,Ga,In)Sb Quantenfilms auswirkt. Darüber hinaus konnten aus den temperaturabhängigen Verläufen der Photolumineszenzspektren das thermische Löschen der Photolumineszenz analysiert werden. Dabei zeigte sich, dass das thermische Löschen seinen Ursprung in nichtstrahlenden Störstellen hat, welche entweder innerhalb des Quantenfilms lokalisiert sind, oder innerhalb der Barrieren nahe der Schichtgrenze, so dass diese durch Tunnelprozesse erreichbar sind. Dies bedeutet, dass in Zukunft eine weitere Optimierung bei den Wachstumstechniken notwendig ist, um eine Reduzierung der nichtstrahlenden Störstellen zu erreichen, welche momentan für eine verringerte optische Effizienz verantwortlich sind.

Die Oberflächengüte von TiO₂ Kristallen wurde in Kapitel 7 mit Reflexionsmessung untersucht. Dazu wurden die Oberflächen der Proben mittels Sputtern und Tempern derart präpariert, dass bei einer der Proben eine stöchiometrische Oberfläche und bei den anderen eine reduzierte sowie eine stark reduzierte Oberfläche erzeugt wurde. Durch Vergleiche der gemessenen Reflexionsspektren mit den theoretisch zu erwartenden Spektren konnten signifikante Unterschiede festgestellt werden, welche es erlauben, zu identifizieren, ob es sich um stöchiometrische Oberflächen handelt bzw. ob diese sauerstoffverarmt sind. Somit könnte in Zukunft die fehleranfällige Rastertunnelmikroskopie [22] durch die einfache und schnell durchführbare Reflexionsspektroskopie, bei der Überprüfung von stöchiometrischen Oberflächen an TiO₂ Kristallen, ersetzt werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bandstruktur von GaAs und Gap, man erkennt deutlich, dass es sich bei	
	GaAs um einen direkten und bei GaP um einen indirekten Hableiter handelt	13
2.2	Elektronisches Potential senkrecht zur Wachstumsebene am Γ -Punkt der Brillouin Zone für direkte HL	16
2.3	Vereinfachte Darstellung der niedrigsten Energieniveaus und ihrer ein- hüllenden Wellenfunktionen im rechteckigen Potential einer Quanten-	10
	schicht	16
2.4	Schematische Darstellung des Kristallgitters bei einer pseudomorph ge-	
05	wachsenen Schicht im Fall von kompressiver und tensiler Verspannung.	18
2.5	Ubersicht der Bandlucken am I-Punkt von verschiedenen III-V Halblei- tern und deren Citterkenstente bei Paumtemperatur [01]	20
2.6	lineare optische Prozesse eines Halbleiterkristalls	$\frac{20}{21}$
2.0 2.7	Schematische Darstellung der drei Prozesse der Photolumineszenz in	21
	einem Halbleiter. (1) Absorption eines Photons mit Energie $h\nu_1$ und	
	Anregung eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband, (2) ther-	
	mische Relaxation des Elektrons zur unteren Leitungsbandkante sowie	
	des Lochs zur oberen Valenzbandkante und (3) strahlende Rekombi-	
	nation des Elektrons mit dem Loch durch Emission eines Photons mit	
	Energie $h\nu_2$	23
2.8	Beispiele möglicher Gitterfehler in einem Halbleiterkristall (nicht Voll- ständig) (a) Fremdatem auf einem Zwischengitterplatz (b) Fehlstelle	
	(c) Fromdatom auf einem Citterplatz (d) Versetzung	24
29	a) Temperaturabhängiger Verlauf des PL-Maximums (durchgezogene	24
2.0	Linie) und der Bandlücke (gestrichelte Linie), die Differenz zwischen	
	der Energie des PL-Maximums und der Bandlücke nennt man Stokes-	
	Verschiebung. b) Temperaturabhängiger Verlauf der PL-Linienbreite,	
	sowie Definition des Faktors β anhand der Steigung des logarithmisch	
	aufgetragenen PL-Spektrums im Tieftemperatur Bereich[42]	26
2.10	Schematische Darstellung der zu Clustern geformten unordnungsbeding-	
	ten lokalisierten Zustände und die entsprechenden energetischen Vertei-	
	lungen g_1 und g_2 nach [36] und [42] $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	28
3.1	Experimenteller Aufbau zur Messung der Photolumineszenz	32
3.2	Experimenteller Aufbau zur Messung der absoluten Photolumineszenz .	33

34
35
36
37
38
39
11
12
13
16
1 7
48
19
50
50

4.7	Der Graph zeigt die über die Auswertung der max. Stokes-Verschiebung und Halbwertsbreite ermittelten Energieskalen der kurzreichweitigen Un- ordnung E_0 , aufgetragen gegen die Quantenfilmdicke der Probenserie aus Tabelle 4.1. Die blaue und die grüne Kurve zeigen hierbei den Ver- lauf von E_0 ermittelt aus der max. Stokes-Verschiebung, die rote und die schwarze Kurve den Verlauf von E_0 ermittelt aus der max. Halb- wertsbreite. Es wurden für beide Auswertungen jeweils der obere und	
4.8	untere Grenzwert aus Tabelle 2.2 genutzt. \ldots Der Graph zeigt die über die Auswertung der Steigung des niederenerge- tischen Ausläufers der PL bei tiefen Temperaturen ermittelten Energies- kala der langreichweitigen Unordnung ε_0 aufgetragen gegen die Quan-	51
4.9	tenfilmdicke der Probenserie aus Tabelle 4.1	52 53
4.10	Schematische Darstellung des Fluchtkegels, innerhalb welchem das Licht in der Lage ist den Kristall zu verlassen. Licht das mit einem Winkel größer Θ_c auf die Grenzfläche trifft erleidet eine Totalreflexion, nur Licht	
4.11	mit einem Auftreffwinkel kleiner oder gleich Θ_c kann den Kristall verlassen. Temperaturabhängige interne Quanteneffizienz der Probenserie aus Ta- belle 4.1. Die Werte der Probe mit den zusätzlichen (B,Ga)P-Barrieren und lediglich 3 Quantenfilmen sind mit den schwarzen Rauten, die Wer- te der Probe mit einem Stickstoffgehalt von nur 2% sind mit den lila	55
4.12	Quadraten dargestellt	57
5.1	Bandstrukturen von Silizium (links) und Germanium (rechts). Sowohl	00
5.2	Silizium wie auch Germanium kristallisieren in der Diamantstruktur und besitzen eine indirekte Bandlücke, bei Silizium befindet sich das Leitungsbandminimum nahe dem X-Punkt, bei Germanium am L-Punkt. Übersicht der photomodulierten Reflexionsspektren der Probenserie 565xx aufgenommen bei 300 K. Die Offsets der einzelnen Kurven wurden zur	61
	besseren Übersicht künstlich hinzu addiert. Der Silizium-Gehalt nimmt von unten (schwarze Kurve) nach oben (rote Kurve) zu. Eine Blauver- schiebung der Signale mit zunehmenden Silizium-Gehalt ist deutlich zu orkennen	62
5.3	Photomodulierte Reflexionsspektren der Probenserie 565xx. Die schwar- zen Kreise sind experimentelle Daten, die schwarzen Kurven sind das Ergebnis der TDFF-Linienform Anpassung, im Fall von Probe 56529 und 56523 besteht diese aus der Summe zweier Oszillatoren (grüne und	03
	lila Kurve).	64

5.4	Der Graph zeigt die mittels PR bestimmten (grüne und schwarze Kreu- ze) sowie die theoretisch zu erwartenden Übergangsenergien (blaue und rote Kreise) der Probenserie 565xx bei 300 K aufgetragen über den Sili- ziumgehalt.	65
5.5	Übersicht der photomodulierten Reflexionsspektren der Probenserie 565xx aufgenommen bei 85 K. Die Offests der einzelnen Kurven wurden zur besseren Übersicht künstlich hinzu addiert. Der Silizium-Gehalt nimmt von unten (schwarze Kurve) nach oben (grüne Kurve) zu	65
5.6	Photomodulierte Reflexionsspektren der Probenserie 565xx gemessen bei 85 K	66
5.7	Der Graph zeigt die mittels PR bestimmten sowie theoretisch zu erwar- tenden Übergangsenergien der Probenserie 565xx bei 85 K aufgetragen über den Siliziumgehalt.	68
6.1	Spektrale Empfindlichkeit der (GaIn)As PIN-Photodiode (Grafik ent- nommen aus dem Datenblatt "InGaAs PIN Photodiode - G8423 / G8373 / G5853 series" von Hamamatsu, Stand 2008)	71
6.2	Photomodulierte Reflektion, gemessen an den Proben Nr. L7-23 (linker Graph) und L7-28 (rechter Graph) (siehe Tabelle 6.1). Beide Proben bestehen aus jeweils vier 10 nm dicken Ga _{0,9} In _{0,1} Sb-Quantenfilmen, wel- che durch 20 nm dicke Al _{0,3} Ga _{0,7} Sb Barrieren voneinander getrennt sind. Der Unterschied zwischen diesen beiden Proben liegt im verwendeten Substrat, Probe Nr. L7-23 ist auf GaSb Substrat aufgewachsen, Probe Nr. L7-28 dagegen auf GaAs Substrat. Die blaue Kurve zeigt jeweils das gemessene photomodulierte Reflexionsspektrum, die grüne Kurve zeigt eine mikroskopische Simulation ¹ eines photomodulierten Reflexi- onsspektrums für die entsprechende Quantenfilmstruktur.	72
6.3	Theoretisches Absorptionsspektrum ² eines 10 nm dicken $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ -Quantenfilms entsprechend der Proben Nr. L7-23 und L7-28, die Balken zeigen die Oszillatorstärke der möglichen Quantenfilmübergänge an (in willkürlichen Einheiten angegeben).	73
6.4	Direkter Vergleich der photomodulierten Spektren der Proben L7-23 (blaue Kurve) und L7-28 (grüne Kurve)	74
6.5	Vergleich der photomodulierten Spektren (blaue Kurve) und der zuge- hörigen Reflexionsspektren (rote Kurve, nicht Response korrigiert) der Proben L7-23 (links) und L7-28 (rechts)	75
6.6	Photomodulierte Reflexionsspektren (blaue Kurven), sowie Photolumi- neszenzspektren (rote Kurven) der Proben (a) L7-153, (b) L7-156 und (c) L7-157. Diese Messreihen wurden bei Raumtemperatur aufgenommen	76
6.7	Photomodulierte Reflexionsspektren der Probenserie L7-15x (blaue Kurven) und deren Pendants auf GaSb Substrat, Probenserie L7-33x (pinke Kurven) sowie simulierte Photolumineszenzspektren ³ (grüne Kurven) .	77

6.8	Theoretisches Absorptionsspektrum ⁴ eines 11 nm breiten $Ga_{0,75}In_{0,25}Sb$ - Quantenfilms entsprechend der Proben Nr. L7-157 und L7-335, die Bal- ken zeigen die Oszillatorstärke der möglichen Quantenfilmübergänge an (in willkürlichen Einheiten angegeben).	78
6.9	Photomodulierte Reflektionsspektren, gemessen an den Proben Nr. L7- 153, L7-156 und L7-157. Durchgezogene blaue Linie: TDFF Linienform Anpassung an die photomodulierten Spektren aus Abbildung 6.7 (For- mel 3.17, mit Parameter m=3, für 2-D kritische Punkte). Schwarze Krei-	
6.10	se: experimentelle Daten	79 80
6.11	Experimentelles (linker Graph) und theoretisches (rechter Graph) Re- flexionsspektrum der Probe B8 115	81
6.12	Theoretisches (rechter Graph) und experimentelles (linker Graph) mo-	01
6.13	duhertes Reflexionsspektrum der Probe R8-115 $\dots \dots \dots \dots$ Photolumineszenzspektren, gemessen an den Proben R8-115, R8-122 und R8-127 bei Temperaturen von 30 K bis 230 K. Alle drei Proben be- sitzen einen 10 nm breitem Ga _{0,74} In _{0,26} Sb-Quantenfilm und unterschei- den sich lediglich bei der Wachstumstemperatur des Quantenfilms. Gut zu erkennen ist die Blauverschiebung mit sinkender Temperatur sowie die Zunahme der Intensität der Photolumineszenz zu tieferen Tempera-	81
6.14	Temperaturabhängiger Verlauf des PL Maximums (linker Graph) und der zugehörigen Halbwertsbreite (rechter Graph) gemessen an den Pro- ben B8-115 B8-122 und B8-127	82
6.15	Photolumineszenzspektren, gemessen an den Proben R8-120, R8-126 und R8-130 bei Temperaturen von 30 K bis 230 K. Alle drei Proben be- sitzen einen 13 nm breitem $Ga_{0,8}In_{0,20}Sb$ -Quantenfilm und unterscheiden sich lediglich bei der Wachstumstemperatur des Quantenfilms. Gut zu erkennen ist die Blauverschiebung mit sinkender Temperatur sowie die Zunahme der Intensität der Photolumineszenz zu tieferen Temperaturen hin. Lediglich die Probe R8-130 verhält sich anders im Tieftemperatur-	
6.16	Temperaturabhängiger Verlauf des PL Maximums (linker Graph) und der zugehörigen Halbwertsbreite (rechter Graph) gemessen an den Pro-	84
6.17	Integrierte PL Intensität der temperaturabhängigen Quantefilm Emissi- on der Probenserie R8, aufgetragen über den Kehrwert der Temperatur	85
6.18	$^{1/T}$	86
6.19	Ro, augetragen uber die Wachstumstemperatur	88 91

7.1 Schematische Darstellung des TiO_2 in der Rutil Kristallstruktur, die Titanatome sind in Blau, die Sauerstoffatome in Rot dargestellt.

95

- 7.2 Raumtemperatur Reflexionsspektrum aufgenommen unter einem Winkel von 10° an verschiedenen TiO₂ Proben sowie einem Titanspiegel. Die Absorption einer TiO₂ Probe ist als Referenz in Grau mit der zugehörigen Skala (rechts) dargestellt. Die durchgängige schwarze Kurve zeigt den Reflexionsgrad eines Titanspiegels inklusive einer dünnen natürlichen oberflächlichen Oxidschicht, die gestrichelte schwarze Kurve gibt den zugehörigen theoretisch zu erwartenden Reflexionsgrad des Titans an (ermittelt mit den Fresnelschen Formeln und Brechungsindizes von [68]). Die rote durchgängige Kurve zeigt den Reflexionsgrad einer stöchiometrischen, die grün gepunktete einer sauerstoffverarmten und die blau gestrichelte einer stark sauerstoffverarmten TiO₂ Probe. Die rot gestrichelte Kurve gibt den theoretischen Reflexionsgrad des TiO₂s an (bestimmt mit den Fresnelschen Formeln und Brechungsindizes von [13]). 96

Tabellenverzeichnis

2.12.2	Zusammenhang zwischen der Energieskala und charakteristischen Merk- malen temperaturabhängiger PL-Spektren	27 30
3.1	Die Werte des Parameters m für verschiedene kritische Punkte \hdots	41
4.1 4.2	Eigenschaften der untersuchten Ga(N,As,P) Quantenfilm-Proben Tabellarische Darstellung der mit Hilfe der Relationen aus Tabelle 2.2 bestimmten Unordnungsskalen für die einzelnen Proben. Es wurden je- weils der untere und obere Wert aus Tabelle 2.2 genutzt	46 48
5.1 5.2	Probenstruktur der verspannten $\operatorname{Ge}_{1-x}\operatorname{Si}_x$ Schichten auf Si-Substrat Materialparameter der Halbleiter Germanium und Silizium. Die Para- meter a, b, C_{11}, C_{12} und Δ_0 für Ge stammen aus [59], a, b und Δ_0 für Si aus [93], C_{11} und C_{12} für Si aus [60]. Der Wert der direkten Bandlücke bei 300 K für Ge und Si wie auch der Biegeparameter C_{E_0} wurde von [95] entnommen, die entsprechenden Werte für 85 K stammen aus [56].	62 67
6.1	Probenstruktur mit Unterschieden im In-Gehalt, Quantenfilmbreite so- wie Substrat	70
6.2 6.3	Probenserie der VECSEL Strukturen	70 87
6.4	Materialparameter der genannten binären Halbleiter, welche genutzt wurden um die Parameter der ternären verspannten Verbindungshalblei- ter $Ga_{1-x}In_xSb$ und $Al_{1-x}Ga_xSb$ zu berechnen (Werte entnommen von [50][91])	88
6.5	Biegeparameter der genannten ternären Halbleiter (Werte entnommen	
66	von [91])	89
0.0	und 6.3 sowie den Parameter der binären Halbleitern aus Tabelle 6.4 ermittelt wurden.	90

Tabellenverzeichnis
Literaturverzeichnis

- [1] ADACHI, S. : GaAs, AlAs, and $Al_xGa_{1-x}As$: Material parameters for use in research and device applications. In: *Journal of Applied Physics* 58 (1985), Nr. 3, S. R1–R29
- [2] ADACHI, S. : Optical dispersion relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, Al_xGa_{1-x}As, and In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}. In: *Journal of Applied Physics* 66 (1989), Nr. 12, S. 6030–6040
- [3] ADACHI, S. (Hrsg.): Properties of Aluminium Gallium Arsenide. Institution of Engineering and Technology, 1992
- [4] AHIRWAR, P. : Design, Growth and Optimization of 2 μm InGaSb/AlGaSb quantum well based VECSELs on GaAs/AlGaAs DBRs, The University of New Mexico, Phd Thesis, May 2013
- [5] ASAI, H.; OE, K.: Energy band-gap shift with elastic strain in $Ga_x In_{1-x}P$ epitaxial layers on (001) GaAs substrates. In: Journal of Applied Physics 54 (1983), Nr. 4, S. 2052–2056
- [6] ASPNES, D. E.: Electric-Field Effects on the Dielectric Constant in solids. In: *Physical Review* 153 (1967), S. 972
- [7] ASPNES, D. : Dependence of Photoreflectance on Space Charge electric Fields in Ge. In: Solid State Communications 8 (1970), S. 267
- [8] ASPNES, D. : Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance. In: Surf. Sci. 37 (1973), S. 418
- BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F.: Semiconductor Physics and Applications. first. Oxford University Press, 2000
- [10] BARANOV, A. N.; CUMINAL, Y.; BOISSIER, G.; NICOLAS, J. C.; LAZZARI, J. L.; ALIBERT, C.; JOULLIE, A.: Electroluminescence of GaInSb/GaSb strained single quantum well structures grown by molecular beam epitaxy. In: Semiconductor Science and Technology 11 (1996), Nr. 8, S. 1185

- [11] BARANOVSKII, S. D. ; EICHMANN, R. ; THOMAS, P. : Temperature-dependent exciton luminescence in quantum wells by computer simulation. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Nov, S. 13081–13087
- [12] BASS, M.; DECUSATIS, C.; ENOCH, J.; LAKSHMINARAYANAN, V.; LI, G. ; MACDONALD, C.; MAHAJAN, V.; STRYLAND, E. V.: Handbook of Optics, Volume: II: Design, Fabrication and Testing, Sources and Detectors, Radiometry and Photometry. 3rd. McGraw-Hill Professional, 2009
- [13] BASS, M. (Hrsg.): Handbook of Optics. Bd. 2. 2nd. McGraw-Hill, 1994
- [14] BORCK, S. ; CHATTERJEE, S. ; KUNERT, B. ; VOLZ, K. ; STOLZ, W. ; HEBER, J. ; RÜHLE, W. W. ; GERHARDT, N. C. ; HOFMANN, M. R.: Lasing in optically pumped Ga(NAsP)/GaP heterostructures. In: Applied Physics Letters 89 (2006), Nr. 3, S. 031102
- [15] BOTTAZZI, C. ; PARISINI, A. ; TARRICONE, L. ; MAGNANINI, R. ; BARALDI, A. : Optical properties of GaSb/Al_{0.4}Ga_{0.6}Sb multiple quantum wells. In: *Phys. Rev.* B 62 (2000), Jul, S. 2731–2736
- [16] BUSS, I.; CRYAN, D. M. a. M. andHo; NASH, G.; HAIGH, M.; CRADDOCK, I. ; RAILTON, C.; RARITY, J.: 3D modelling of enhanced surface emission using surface roughening. In: 2006 Conference on Lasers and Electro-Optics and 2006 Quantum Electronics and Laser Science Conference, IEEE, 2006, S. 1–2
- [17] CHAMINGS, J.; AHMED, S.; ADAMS, A. R.; SWEENEY, S. J.; ODNOBLYUDOV, V. A.; TU, C. W.; KUNERT, B.; STOLZ, W.: Band anti-crossing and carrier recombination in dilute nitride phosphide based lasers and light emitting diodes. In: *physica status solidi* (b) 246 (2009), Nr. 3, S. 527–531. ISSN 1521–3951
- [18] CHICHIBU, S. ; WADA, K. ; NAKAMURA, S. : Spatially resolved cathodoluminescence spectra of *InGaN* quantum wells. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 16, S. 2346–2348
- [19] COBURN, J. : The influence of ion sputtering on the elemental analysis of solid surfaces. In: *Thin Solid Films* 64 (1979), Nr. 3, S. 371–382. – ISSN 0040–6090
- [20] COLOCCI, M.; GURIOLI, M.; VINATTIERI, A.: Thermal ionization of excitons in GaAs/AlGaAs quantum well structures. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1990), Nr. 6, S. 2809–2812
- [21] DIEBOLD, U.: The surface science of titanium dioxide. In: Surface Science Reports 48 (2003), S. 53. – ISSN 0167–5729

- [22] DIEBOLD, U.; ANDERSON, J. F.; NG, K.-O.; VANDERBILT, D.: Evidence for the Tunneling Site on Transition-Metal Oxides: TiO₂(110). In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Aug, S. 1322–1325
- [23] EINSTEIN, A.: Strahlungs-emission und -absorption nach der Quantentheorie. In: Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 18 (1916), S. 318–323
- [24] EL KURDI, M. ; FISHMAN, G. ; SAUVAGE, S. ; BOUCAUD, P. : Band structure and optical gain of tensile-strained germanium based on a 30 band kp formalism. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 1
- [25] FERRINI, R.; GEDDO, M.; GUIZZETTI, G.; PATRINI, M.; FRANCHI, S.; BOCCHI, C.; MUKHAMEDZHANOV, E. K.; BARALDI, A.; MAGNANINI, R.: Optical study of Al_{0.4}Ga_{0.6}Sb/GaSb single quantum wells. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Jun, S. 15395–15401
- [26] FLECK, T. ; SCHMIDT, M. ; KLINGSHIRN, C. : Absolute external luminescence quantum efficiency of $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ multiple quantum wells. In: *phys. stat.* sol. (a) 198 (2003), June, Nr. 1, S. 248 254
- [27] GHOSH, S. ; HOSEA, T. J. C. ; CONSTANT, S. B.: Photoreflectance line shape symmetry and quantum-well ground-state exciton energy in vertical-cavity surface-emitting laser structures. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), May, Nr. 21, S. 3250–3252
- [28] GLEMBOCKI, O. J.; SHANABROOK, B. V.: Photoreflectance Spectroscopy of Microstructures. In: SEILER, D. G. (Hrsg.); LITTLER, D. L. (Hrsg.): *The Spectroscopy of Semiconductors, Semiconductors and Semimetals* Bd. 36. Academic Press, New York, 1992, Kapitel 4
- [29] HARRISON, D. E.; KELLY, P.; GARRISON, B. J.; WINOGRAD, N.: Low energy ion impact phenomena on single crystal surfaces. In: *Surface Science* 76 (1978), Nr. 2, S. 311–322. – ISSN 0039–6028
- [30] HAUG, H.; KOCH, S. W.: Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors. fourth. 5 Toh Tuck Link, Singapore 596224 : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004
- [31] HIROO, Y.: Control of structural defects in group III-V-N alloys grown on Si. In: Semiconductor Science and Technology 17 (2002), Nr. 8, S. 762
- [32] HOLLEMAN, F.; WIBERG, E.; WIBERG, N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, 1995

- [33] HOSSAIN, N. ; HOSEA, T. J. C. ; SWEENEY, S. J. ; LIEBICH, S. ; ZIMPRICH, M. ; VOLZ, K. ; KUNERT, B. ; STOLZ, W. : Band structure properties of novel $B_xGa_{1-x}P$ alloys for silicon integration. In: *Journal of Applied Physics* 110 (2011), Nr. 6, S. –
- [34] HUANG, S. H.; BALAKRISHNAN, G.; KHOSHAKHLAGH, A.; JALLIPALLI, A.; DAWSON, L. R.; HUFFAKER, D. L.: Strain relief by periodic misfit arrays for low defect density GaSb on GaAs. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 13, S. –
- [35] HWANG, J. ; TYAN, S. ; LIN, M. ; SU, Y. : Studies of interband transitions and thermal annealing effects on ion-implented (100) GaSb by photoreflectance and Raman spectra. In: *Solid State Communications* 80 (1991), Nr. 10, S. 891 896. ISSN 0038–1098
- [36] IMHOF, S. ; THRÄNHARDT, A. ; CHERNIKOV, A. ; KOCH, M. ; KÖSTER, N. S. ; KOLATA, K. ; CHATTERJEE, S. ; KOCH, S. W. ; LU, X. ; JOHNSON, S. R. ; BEATON, D. A. ; TIEDJE, T. ; RUBEL, O. : Clustering effects in Ga(AsBi). In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 13
- [37] IOFFE INSTITUTE: *Physical Properties of Semiconductors*. http://www.ioffe. ru/SVA/NSM/Semicond/GaP/bandstr.html. Version: September 2011
- [38] IOFFE INSTITUTE: *Physical Properties of Semiconductors*. http://www.ioffe. ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/bandstr.html. Version: September 2016
- [39] JAKOWETZ, W.; RÜHLE, W.; BREUNINGER, K.; PILKUHN, M.: Luminescence and photoconductivity of undoped p-GaSb. In: *physica status solidi* (a) 12 (1972), Nr. 1, S. 169–174. – ISSN 1521–396X
- [40] JENICHEN, A.; ENGLER, C.: Stability and band gaps of InGaP, BGaP, and BInGaP alloys: Density-functional supercell calculations. In: *physica status solidi* (b) 247 (2010), Nr. 1, S. 59–66. – ISSN 1521–3951
- [41] KARCHER, C. : Über den Einfluss von isoelektronischen Störstellen auf Bandbiegung und Unordnung in Verbindungshalbleitern. Marburg/Lahn, Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg, Diss., 2011
- [42] KARCHER, C. ; JANDIERI, K. ; KUNERT, B. ; FRITZ, R. ; ZIMPRICH, M. ; VOLZ, K. ; STOLZ, W. ; GEBHARD, F. ; BARANOVSKII, S. D. ; HEIMBRODT, W. : Peculiarities of the photoluminescence of metastable Ga(N,As,P)/GaP quantum well structures. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), Dec, S. 245309
- [43] KASAP, S. (Hrsg.); CAPPER, P. (Hrsg.): Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Science+Business Media, Inc., 2006

- [44] KAZLAUSKAS, K. ; TAMULAITIS, G. ; ŽUKAUSKAS, A. ; KHAN, M. A. ; YANG, J. W. ; ZHANG, J. ; SIMIN, G. ; SHUR, M. S. ; GASKA, R. : Double-scaled potential profile in a group-III nitride alloy revealed by Monte Carlo simulation of exciton hopping. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), Nr. 18, S. 3722–3724
- [45] KIM, J. G. ; SHTERENGAS, L. ; MARTINELLI, R. U. ; BELENKY, G. L. ; GARBUZOV, D. Z. ; CHAN, W. K.: Room-temperature 2.5 μ m InGaAsSb/AlGaAsSb diode lasers emitting 1 W continuous waves. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 17, S. 3146–3148
- [46] KITTEL, C. : Introduction to Solid State Physics. 7. John Wiley & Sons, Inc., 1996
- [47] KLAR, P. J.; TOWNSLEY, C. M.; WOLVERSON, D.; DAVIES, J. J.; ASHENFORD, D. E.; LUNN, B.: Photomodulated reflectivity of $Zn_{1-x}Mn_xTe/ZnTe$ multiplequantum wells with below-bandgap excitation. In: Semiconductor Science and Technology 10 (1995), S. 1568–1577
- [48] KLIPSTEIN, P. C. ; APSLEY, N. : A theory for the electroreflectance spectra of quantum well structures. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 19 (1986), S. 6461
- [49] KOUKOURAKIS, N.; BÜCKERS, C.; FUNKE, D. A.; GERHARDT, N. C.; LIEBICH, S.; CHATTERJEE, S.; LANGE, C.; ZIMPRICH, M.; VOLZ, K.; STOLZ, W.; KUNERT, B.; KOCH, S. W.; HOFMANN, M. R.: High room-temperature optical gain in Ga(NAsP)/Si heterostructures. In: *Applied Physics Letters* 100 (2012), Nr. 9, S. 092107
- [50] KRIJN, M. P. C. M.: Heterojunction band offsets and effective masses in III-V quaternary alloys. In: Semiconductor Science and Technology 6 (1991), Nr. 1, S. 27
- [51] KUDRAWIEC, R. ; BRYJA, L. ; MISIEWICZ, J. ; FORCHEL, A. : Temperature evolution of photoluminescence from an In0.22Ga0.78Sb/GaSb single quantum well. In: *Materials Science and Engineering: B* 110 (2004), Nr. 1, S. 42 – 45. – ISSN 0921–5107
- [52] KUNERT, B. ; VOLZ, K. ; KOCH, J. ; STOLZ, W. : Direct-band-gap Ga(NAsP)material system pseudomorphically grown on GaP substrate. In: Applied Physics Letters 88 (2006), S. 182108
- [53] KUNERT, B.; VOLZ, K.; KOCH, J.; STOLZ, W.: MOVPE growth conditions of the novel direct band gap, diluted nitride Ga(NAsP) material system pseudomor-

phically strained on GaP-substrate. In: Journal of Crystal Growth 298 (2007), Nr. 0, S. 121 – 125. – ISSN 0022–0248

- [54] KUNERT, B.; VOLZ, K.; NEMETH, I.; STOLZ, W.: Luminescence investigations of the GaP-based dilute nitride Ga(NAsP) material system. In: *Journal of Luminescence* 121 (2006), December, S. 361–364
- [55] KUNERT, B.; VOLZ, K.; STOLZ, W.; EROL, A. (Hrsg.): Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems. Bd. 105. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. - 317 - 341 S.
- [56] LAUTENSCHLAGER, P. ; ALLEN, P. B. ; CARDONA, M. : Temperature dependence of band gaps in Si and Ge. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), Feb, S. 2163 – 2171
- [57] LIEBICH, S.; ZIMPRICH, M.; BEYER, A.; LANGE, C.; FRANZBACH, D. J.; CHATTERJEE, S.; HOSSAIN, N.; SWEENEY, S. J.; VOLZ, K.; KUNERT, B.; STOLZ, W.: Laser operation of Ga(NAsP) lattice-matched to (001) silicon substrate. In: Applied Physics Letters 99 (2011), Nr. 7, S. 071109
- [58] LIETEN, R.; MA, Q.-B.; GUZMAN, J.; AGER, J.; HALLER, E.; LOCQUET, J.-P.
 Solid phase epitaxy of Germanium on Silicon substrates. In: *MRS Proceedings* 1339 (2011), June, Nr. 15
- [59] LIU, J. ; CANNON, D. D. ; WADA, K. ; ISHIKAWA, Y. ; DANIELSON, D. T. ; JONGTHAMMANURAK, S. ; MICHEL, J. ; KIMERLING, L. C.: Deformation potential constants of biaxially tensile stressed Ge epitaxial films on Si(100). In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), Oct, S. 155309
- [60] Kapitel Silicon (Si) elastic moduli of Si-I. In: MADELUNG, O. (Hrsg.); RÖSS-LER, U. (Hrsg.); SCHULZ, M. (Hrsg.): Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Bd. 41A1a: Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a -Lattice Properties. Springer Berlin Heidelberg, 2001
- [61] MADELUNG, O. (Hrsg.): Semiconductors Basic Data. 2nd. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1996
- [62] MARPLE, D. T. F.: Refractive Index of GaAs. In: Journal of Applied Physics 35 (1964), Nr. 4, S. 1241–1242
- [63] MARTIN, P. J.: Ion-based methods for optical thin film deposition. In: Journal of materials science 21 (1986), S. 1–25
- [64] MILLER, A. ; ABRAHAMS, E. : Impurity Conduction at Low Concentrations. In: *Phys. Rev.* 120 (1960), Nov, S. 745–755

- [65] MOTYKA, M. ; KUDRAWIEC, R. ; MISIEWICZ, J. ; HÜMMER, M. ; RÖSSNER, K. ; LEHNHARDT, T. ; MÜLLER, M. ; FORCHEL, A. : Photoreflectance and photoluminescence study of Ga_{0.76}In_{0.24}Sb/GaSb single quantum wells: Band structure and thermal quenching of photoluminescence. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Nr. 11
- [66] NÉMETH, I.; TORUNSKI, T.; KUNERT, B.; STOLZ, W.; VOLZ, K.: Microstructural analysis of Ga(NAs)/GaP heterostructures. In: Journal of Applied Physics 101 (2007), Nr. 12, S. –
- [67] OLESBERG, J. T.: Noneinvasive blood glucose monitoring in the $2.0 2.5 \,\mu\text{m}$ wavelength range. In: *IEEE/LEOS Conference Proceedings 2*, 2001, S. 529
- [68] ORDAL, M. A.; BELL, R. J.; ALEXANDER, R. W.; NEWQUIST, L. A.; QUER-RY, M. R.: Optical properties of Al, Fe, Ti, Ta, W, and Mo at submillimeter wavelengths. In: Appl. Opt. 27 (1988), Mar, Nr. 6, S. 1203–1209
- [69] PAN, J.; MASCHHOFF, B. L.; DIEBOLD, U.; MADEY, T. E.: Interaction of water, oxygen, and hydrogen with TiO2(110) surfaces having different defect densities. In: Journal of Vacuum Science & Technology A 10 (1992), Nr. 4, S. 2470–2476
- [70] PASKOV, P. P.: Refractive indices of InSb, InAs, GaSb, $InAs_xSb_{1-x}$, and $In_{1-x}Ga_xSb$: Effects of free carriers. In: Journal of Applied Physics 81 (1997), Nr. 4, S. 1890–1898
- [71] PAUL, D. J.: Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits. In: Semiconductor Science and Technology 19 (2004), Nr. 10, S. R75
- [72] PEASE, E. A.; DAWSON, L. R.; VAUGHN, L. G.; ROTELLA, P.; LESTER, L. F.: 2.5 – 3.5 μm optically pumped GaInSb/AlGaInSb multiple quantum well lasers grown on AlInSb metamorphic buffer layers. In: Journal of Applied Physics 93 (2003), Nr. 6, S. 3177–3181
- [73] PINAULT, M.-A. ; TOURNIÉ, E. : On the origin of carrier localization in $Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}/GaAs$ quantum wells. In: Applied Physics Letters 78 (2001), Nr. 11, S. 1562–1564
- [74] POTTER, R. J.; BALKAN, N.: Optical properties of GaNAs and GaInAsN quantum wells. In: Journal of Physics: Condensed Matter 16 (2004), Nr. 31, S. S3387
- [75] QIAN, L. Q. ; WESSELS, B. W.: Optical properties of strained-layer $In_xGa_{1-x}Sb/GaSb$ heterostructures with $x \leq 0.4$. In: Journal of Vacuum Science & Technology B 11 (1993), Nr. 4, S. 1652–1655

- [76] RATTUNDE, M. : 2.X μm-Hochleistungs-Dioden-Laser. In: Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik (Hrsg.): Jahresbericht 2005 Freiburg (2006)
- [77] RATTUNDE, M. ; SCHMITZ, J. ; KAUFEL, G. ; KELEMEN, M. ; WEBER, J. ; WAGNER, J. : GaSb-based 2.X μ m quantum-well diode lasers with low beam divergence and high output power. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 8, S. 081115
- [78] ROTTER, T. J. ; TATEBAYASHI, J. ; SENANAYAKE, P. ; BALAKRISHNAN, G. ; RATTUNDE, M. ; WAGNER, J. ; HADER, J. ; MOLONEY, J. V. ; KOCH, S. W. ; DAWSON, L. R. ; HUFFAKER, D. L.: Continuous-Wave, Room-Temperature Operation of 2-μm Sb-Based Optically-Pumped Vertical-External-Cavity Surface-Emitting Laser Monolithically Grown on GaAs Substrates. In: Applied Physics Express 2 (2009), Nr. 11, S. 112102
- [79] RUBEL, O. ; GALLUPPI, M. ; BARANOVSKII, S. D. ; VOLZ, K. ; GEELHAAR, L. ; RIECHERT, H. ; THOMAS, P. ; STOLZ, W. : Quantitative description of disorder parameters in (GaIn)(NAs) quantum wells from the temperature-dependent photoluminescence spectroscopy. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 6, S. –
- [80] SCHNABEL, R. F. ; ZIMMERMANN, R. ; BIMBERG, D. ; NICKEL, H. ; LÖSCH, R. ; SCHLAPP, W. : Influence of exciton localization on recombination line shapes: $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ quantum wells as a model. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), Oct, S. 9873–9876
- [81] SCHNITZER, I. ; YABLONOVITCH, E. ; CANEAU, C. ; GMITTER, T. J.: Ultrahigh spontaneous emission quantum efficiency, 99.7and 72In: Appl. Phys. Lett. 62 (1993), January, Nr. 2, S. 131–133
- [82] SCHULZ, N.; RÖSENER, B.; MOSER, R.; RATTUNDE, M.; MANZ, C.; KÖHLER, K.; WAGNER, J.: An improved active region concept for highly efficient GaSbbased optically in-well pumped vertical-external-cavity surface-emitting lasers. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), Nr. 18, S. 181113
- [83] SERAPHIN, B. O. ; BOTTKA, N. : Band-Structure Analysis from Electro-Reflectance Studies. In: *Physical Review* 145 (1966), S. 628–636
- [84] SHANABROOK, B. V. ; GLEMBOCKI, O. J. ; BEARD, W. T.: Photoreflectance modulation mechanisms in GaAs-Al_xGa_{1-x}As multiple quantum wells. In: *Physical Review B* 35 (1987), February, Nr. 5, S. 2540–2543
- [85] SPHEREOPTICS GMBH (Hrsg.): General Purpose Integrating Sphere Instruction Manual. SphereOptics GmbH, 2010

- [86] STRAUMANIS, M. E.; KIM, C. D.: Lattice Parameters, Thermal Expansion Coefficients, Phase Width, and Perfection of the Structure of GaSb and InSb. In: *Journal of Applied Physics* 36 (1965), Nr. 12, S. 3822–3825
- [87] SU, Y. K.; JUANG, F. S.; SU, C. H.: Photoluminescence in strained GaSb/InGaSb quantum wells by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 71 (1992), Nr. 3, S. 1368–1372
- [88] THORN, A. P. ; SHIELDS, A. J. ; KLIPSTEIN, P. C. ; APSLEY, N. ; KERR, T. M.: The electro-reflectance lineshape for a quantum well: the dependence on angle of incidence and temperature. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 20 (1987), S. 4229–4239
- [89] VARSHNI, Y. : Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. In: *Physica* 34 (1967), Nr. 1, S. 149 – 154. – ISSN 0031–8914
- [90] VEGARD, L. : Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. In: Zeitschrift für Physik 5 (1921), January, Nr. 1, S. 17–26. – ISSN 0044–3328
- [91] VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R.; RAM-MOHAN, L. R.: Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), Nr. 11, S. 5815–5875
- [92] WAGNER, J. : Infrarot-Halbleiterlaser für sensorische und medizinische Anwendungen. In: Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik (Hrsg.): Jahresbericht 2003 Freiburg (2004)
- [93] WALLE, C. G. d.: Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. In: Phys. Rev. B 39 (1989), Jan, S. 1871–1883
- [94] WU, P.-H. ; HUANG, Y.-S. ; HSU, H.-P. ; LI, C. ; HUANG, S.-H. ; TIONG, K.-K. : The study of temperature dependent strain in Ge epilayer with SiGe/Ge buffer layer on Si substrate with different thickness. In: *Applied Physics Letters* 104 (2014), Nr. 24
- [95] XU, C. ; GALLAGHER, J. D. ; SENARATNE, C. L. ; MENÉNDEZ, J. ; KOUVETAKIS, J. : Optical properties of Ge-rich $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ alloys: Compositional dependence of the lowest direct and indirect gaps. In: *Phys. Rev. B* 93 (2016), Mar, S. 125206
- [96] YU, K. M. ; WALUKIEWICZ, W. ; AGER, J. W. ; BOUR, D. ; FARSHCHI, R. ; DUBON, O. D. ; LI, S. X. ; SHARP, I. D. ; HALLER, E. E.: Multiband GaNAsP quaternary alloys. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 9, S. 092110

[97] YU, P. Y.; CARDONA, M.: Fundamentals of Semiconductor. third. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- Klar P. J., Karcher C., Metzger B. and Hosea T. J. C.: Characterization of vertical-cavity surface-emitting laser structures by modulation spectroscopy: A status report; Phys. stat. sol. (a) (2005), 202: 1185
- Lange C., Schwalm M., Metzger B. and Chatterjee S.: Carrier-depletion in the stripe-length method: Consequences for gain measurement; Journal of Applied Physics (2010), 108(10), 103119
- Roseman N. W., Metzger B., Kunert B., Volz K., Stolz W. and Chatterjee S.: Temperature-dependent quantum efficiency of Ga(N,As,P) quantum wells; Applied Physics Letter (2013), 103, 252105
- Amann T., Kailer A., Beyer-Faiß S., Stehr W., Metzger B.: Development of sintered bearings with minimal friction losses and maximum life time using infilltrated liquid crystalline lubricants; Tribology International (2016), 98, 282-291

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen besonderen Dank aussprechen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit in vielfacher Hinsicht unterstützt haben:

- An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Sangam Chatterjee für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die tolle Betreuung und Unterstützung während meiner Doktorarbeitszeit bedanken.
- Auch den übrigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Optik gilt mein Dank für die angenehme Atmosphäre und schönen Momente während dieser Zeit.
- Besonderer Dank gebührt Rüdiger Rink und den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt und des Elektroniklabors des Fachbereichs Physik der Philipps-Universität Marburg. Ohne ihre schnellen und kompetenten Hilfen wäre eine Arbeit im Labor unmöglich gewesen.
- Danken möchte ich Caroline Strohm für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- All meinen Freunden und Bekannten danke ich für die unphysikalischen Freizeitgestaltungen während der ganzen Zeit.
- Des weiteren danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung und Rücksichtnahme während meines kompletten Studiums.
- Zu guter Letzt danke ich noch meiner Freundin Lisa, für ihre unermüdliche Geduld mit mir und natürlich auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit

Danksagung

Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der "Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis" niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 22. Juni 2017

Björn Metzger