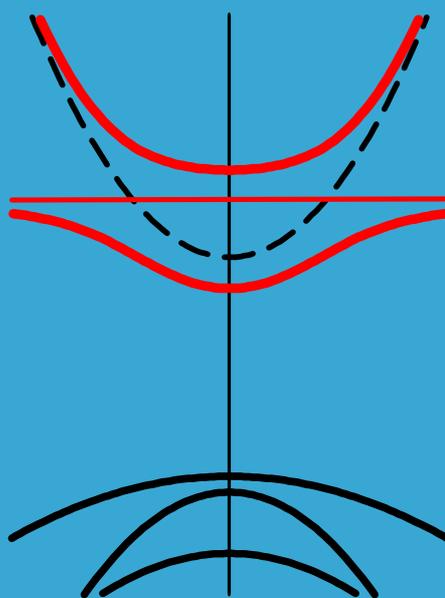


Andreas W. Grau

Physik

**Bandstrukturuntersuchungen an
Ga(In)NAs-basierten
Halbleiterheterostrukturen
mittels Modulations- und
magnetooptischer Spektroskopie**



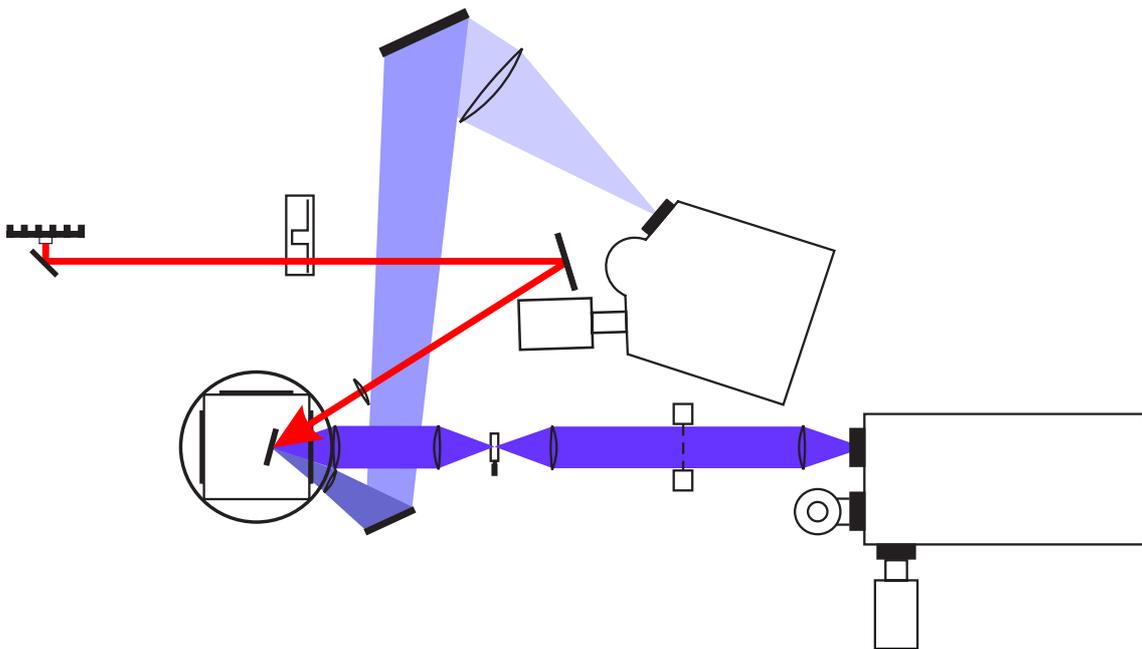
Cuvillier Verlag Göttingen

BANDSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN
GA(IN)NAS-BASIERTEN
HALBLEITER-HETEROSTRUKTUREN
MITTELS MODULATIONS- UND
MAGNETOOPTISCHER SPEKTROSKOPIE

DISSERTATION

von

Andreas W. Grau



UNIVERSITÄT KARLSRUHE (TH)
INSTITUT FÜR ANGEWANDTE PHYSIK

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2006

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2006

ISBN 3-85637-854-4

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2006

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2006

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-854-4

Bandstrukturuntersuchungen an Ga(In)NAs-basierten Halbleiter-Heterostrukturen mittels Modulations- und magnetooptischer Spektroskopie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der Fakultät für Physik
der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Andreas Wolfgang Grau
aus Offenburg (Baden)

Tag der mündlichen Prüfung : 10.02.2006
Referent : Prof. Dr. C. F. Klingshirn
Korreferent : Prof. Dr. H. Kalt
Betreuer : Dr. M. Hetterich

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Gliederung der Arbeit	2
2	Allgemeine Grundlagen zu Halbleitern	5
2.1	Kristall- und Bandstruktur von stickstoffbasierten III-V-Halbleitern	6
2.1.1	Wachstum und Kristallstruktur	6
2.1.2	Bandstruktur	8
2.1.3	Galliumarsenid	10
2.1.4	Einfluss von Kristallgitterverspannungen auf die Bandstruktur	11
2.1.5	Einfluss von Stickstoff auf die Bandstruktur	15
2.1.6	Das Band-Anticrossing-Modell (BAC-Modell)	16
2.1.7	Wirkung des Stickstoffs auf das Valenzband	18
2.2	Temperatureffekte	20
2.2.1	Varshni-Modell	21
2.2.2	Bose-Einstein-Modell	21
2.3	Elektronische Zustände in Halbleitern	22
2.3.1	Elektronische Zustände in Heterostrukturen	23
2.4	Exzitonen	24
2.4.1	Exzitonen im Volumenmaterial	25
2.4.2	Exzitonen in Quantenfilmen	27
2.4.3	Lokalisierung und Stokes-Shift	28
3	Experimentelle Methoden	31
3.1	Photolumineszenz (PL)	31
3.1.1	PL-Aufbau	33
3.1.2	Magnetophotolumineszenz (MPL)	36
3.2	Transmissionsmessungen	38
3.3	Modulationsspektroskopie	41
3.3.1	Physikalischer Mechanismus der Modulation	42
3.3.2	Charakterisierung der spektralen Linienformen	45

3.4	Verwendete Modulationsverfahren	50
3.4.1	Photomodulierte Reflexion (PR)	50
3.4.2	Elektromodulierte Reflexion (ER)	53
4	Probenbeschreibung	57
4.1	Probenwachstum	58
4.2	Aufbau der Proben	58
5	Charakterisierung von GaAsN-Volumenschichten	63
5.1	Photolumineszenz von GaAsN	63
5.1.1	Photolumineszenz bei geringem Stickstoffgehalt	64
5.1.2	Photolumineszenz bei höherem Stickstoffgehalt	67
5.2	Tempereffekte in GaAsN	72
5.2.1	Verschiebung der Bandlücke	72
5.2.2	Auswirkungen auf die Linienform	74
5.3	Band-Anticrossing-Parameter E_N und C_{MN} in GaAsN-Volumenmaterial	76
5.3.1	Verfahren zur Auswertung von PR-Spektren	76
5.3.2	Temperaturabhängigkeit von GaAsN spezifischen Materialpa- rametern	81
6	Messungen zur Bandstruktur von GaInNAs/GaAs-Quantenfilmen	91
6.1	Temperatureffekte in GaInNAs/GaAs-Heterostrukturen	92
6.1.1	Lokalisierung in GaInNAs/GaAs-Quantenfilmen	92
6.2	Die effektive Bandlücke in GaInNAs-MQWs	99
6.2.1	Modellierung der Bandlücke	99
6.2.2	E_N in GaInNAs/GaAs-MQWs	100
6.3	Einfluss von Indium auf die Bandstruktur von GaInNAs	103
6.3.1	Elektronische Übergänge in GaInNAs/GaAs-Quantenfilmen .	103
6.3.2	Der Wechselwirkungsparameter C_{MN}	105
6.4	Bandoffset in GaInNAs/GaAs-Quantenfilmen	109
6.4.1	Messprinzip der Oberflächen-Photospannung (SPV)	110
6.4.2	Bandoffset quantisierter Zustände	111
7	Magnetooptische Effekte in GaInNAs-MQWs	119
7.1	Elektronenenergien im Magnetfeld	119
7.1.1	Landau-Niveaus und diamagnetische Verschiebung	120
7.1.2	Transmissionsmessungen an Quantenfilmen	121
7.2	Effektive Massen in GaInNAs/GaAs-Heterostrukturen	123
7.2.1	Effektive Lochmasse in GaInNAs	123
7.2.2	Exzitonenbindungsenergie in GaInNAs/GaAs-MQWs	129

8 Zusammenfassung	133
8.1 Fazit	133
8.2 Ausblick	135
Literaturverzeichnis	137
Publikationen	147
Danksagung	151

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Die Speicherung, Verwaltung und Übertragung von Nachrichten oder Daten spielt schon seit jeher eine herausragende Rolle in einer Gesellschaft. Dabei haben die verschiedenen Möglichkeiten der Datenübertragung mit der Entwicklung der Halbleitertechnologie rasante Fortschritte gemacht. Anfangs war die bevorzugte Übertragungsweise rein elektronischer Art. Aufgrund des technologischen Fortschritts basiert die Übertragungsmethode, die heute in allen Lebensbereichen immer mehr Einzug hält, aber häufig auf optischen Signalen.

Bei der gebräuchlichen Datenübertragung über Lichtwellenleiter können viel größere Datenmengen in kürzerer Zeit mit weniger Verlusten übertragen werden. In diesem Bereich der Optoelektronik sind Halbleiterbauelemente aus Quantenheterostrukturen besonders wichtig. Zur Datenübertragung werden elektrische Signale in optische umgewandelt, die dann durch Halbleiterlaser in Glasfaserkabel eingekoppelt werden.

Glas ist physikalisch gesehen eine erstarrte Flüssigkeit. Es muss daher als optisch inhomogenes Material angesehen werden, da die Brechzahl aufgrund der Dichteänderungen im Material örtlich schwankt. Zusätzlich zu diesen Verlusten durch Streuung wird das eingespeiste Licht z.T. auch absorbiert und damit die Lichtenergie in eine andere Energieform umgewandelt. Ausschlaggebend hierfür ist aber nicht die vernachlässigbar kleine Eigenabsorption des Quarzglases, aus dem Glasfasern bestehen, sondern der sogenannte Wassergehalt (OH^- -Ionen). Die OH^- -Verunreinigungen haben Absorptionsmaxima bei verschiedenen Wellenlängen, woraus sich gleichzeitig auch Dämpfungsminima bei sogenannten optischen Fenstern ergeben, u.a. bei Wellenlängen von 1300 nm bzw. 1550 nm (Siehe [1]). Es wurde somit das Interesse der Forschung für die Aufgabe geweckt, Halbleiterlaser zu entwickeln, die in diesem Wellenlängenbereich Licht emittieren.

Gute Ergebnisse konnten für den Wellenlängenbereich um $1,1\ \mu\text{m}$ - $1,55\ \mu\text{m}$ mit dem Materialsystem GaInPAs/InP erzielt werden [2, 3]. Die verwendeten Mehrfachquantenheterostrukturen haben jedoch verschiedene Nachteile, von denen einer ein unvorteilhaftes Temperaturverhalten ist. Dieser Nachteil wird u.a. von dem geringen Unterschied der energetischen Lage der Leitungsbandkanten der beteiligten Materialien hervorgerufen, was zu einem nur schwachen Elektron-Confinement¹ führt. Letzteres ist für Laserapplikationen aber von großer Wichtigkeit. Für viele Anwendungen ist deshalb starke Kühlung erforderlich.

Aufgrund der genannten Probleme wurde nach neuen, geeigneteren Materialsystemen gesucht und die Forschung auf diese ausgerichtet. Vor ca. 9 Jahren wurde das Materialsystem GaInNAs als neue Möglichkeit für die Anwendung als optisch aktives Material in Lasern mit einer Emissionswellenlänge um 1300 nm vorgeschlagen [4]. Die Eigenschaften von stickstoffbasierten Halbleitern sind sehr speziell. So führt schon das Einbringen von wenigen Prozent Stickstoff in InGaAs zu einer drastischen Reduktion der Bandlücke, was eine Lichtemission im gerade benannten Wellenlängenbereich möglich macht. Ausschlaggebend war auch das zu erwartende starke Confinement der Elektronen bei einem Wachstum auf GaAs. Zusätzlich zu den somit besseren Temperatureigenschaften besteht auch die Möglichkeit, durch Aufwachsen von DBRs² aus AlGaAs/GaAs VCSEL³-Strukturen herzustellen. Bis heute wurden schon von vielen Gruppen kantenemittierende Laserstrukturen demonstriert (siehe z.B. [5]), aber auch VCSEL, z.B. von Infineon Technologies München [6], hergestellt.

Die Forschungsaktivitäten am Materialsystem GaInNAs sind aufgrund der Aktualität sehr intensiv. Einige grundlegende Eigenschaften und Materialgrößen, die die optischen Eigenschaften oder die Bandstruktur beschreiben, sind schon bekannt oder in eigenen Vorarbeiten untersucht worden [7]. Trotzdem sind noch einige Fragen grundlegender physikalischer Natur offen, bzw. es müssen aufgrund der speziellen Eigenschaften von GaInNAs die Modelle zur Beschreibung der Bandstruktur immer wieder überprüft und verbessert werden. Diesem Zweck dient diese Arbeit.

1.2 Gliederung der Arbeit

Zunächst werden in Kapitel 2 die wichtigsten grundlegenden Eigenschaften von Halbleitern im Allgemeinen und stickstoffbasierten Materialien im Speziellen besprochen. Dabei wird zuerst auf die Bandstruktur des untersuchten Materialsystems eingegangen und dann der Einfluss des Stickstoffs auf diese betrachtet. Im zweiten

¹Confinement = Einschluss

²DBR = **D**istributed **B**ragg **R**eflector

³Vertical **C**avity **S**urface **E**mitting **L**aser

Teil des Kapitels folgen einige Betrachtungen verschiedener Effekte in Halbleiterheterostrukturen.

Da im Rahmen dieser Arbeit einige Zeit für den Aufbau geeigneter Experimente aufgewendet wurde, werden in Kapitel 3 diese Aufbauten beschrieben. In einem Unterkapitel (3.3) werden die theoretischen Voraussetzungen hinsichtlich der Auswertung von Spektren, die mit modulationsspektroskopischen Verfahren aufgenommen wurden, besprochen.

Nach einem kurzen Kapitel 4, in dem das Wachstum und der Aufbau der verwendeten Proben beschrieben wird, folgen in Kapitel 5 einige Ergebnisse zur Bandlücke und charakteristischen Materialparametern des Systems GaAsN.

Nachdem die Eigenschaften von ternärem GaAsN erörtert wurden, soll zum quaternären Material GaInNAs übergegangen werden. In Kapitel 6 werden Lokalisierungseffekte, der Einfluss von Indium auf die Bandstruktur und materialspezifische Größen anhand von Messungen an GaInNAs/GaAs-Quantenfilmen erörtert.

In Kapitel 7 folgt zunächst ein Abschnitt mit theoretischen Betrachtungen zur Auswertung von Spektren, die man mit Messmethoden unter Einwirkung eines äußeren magnetischen Feldes erhält. Daran schließen sich durch Photolumineszenz- und Transmissionsmessungen erhaltene Ergebnisse zu charakteristischen Größen im Materialsystem GaInNAs/GaAs an.

Zum Schluss folgt in Kapitel 8 eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse und ein Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen.

Kapitel 2

Allgemeine Grundlagen zu Halbleitern

In diesem einführenden Kapitel werden einige grundlegende Eigenschaften von Festkörpern erläutert, die für das Verständnis der Arbeit und deren Ergebnisse von Bedeutung sind. Dabei wird nicht nur auf allgemeine Eigenschaften von Halbleitern eingegangen, sondern insbesondere auch auf die speziellen Eigenschaften des hauptsächlich untersuchten Materialsystems GaAsN bzw. GaInNAs.

Die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern bzw. Halbleiterheterostrukturen werden entscheidend durch deren Bandstruktur festgelegt. Die Bandstruktur jedoch wird sehr stark durch die kristalline Struktur und die Symmetrie des Halbleiterkristalles bestimmt, welche ihrerseits von den beteiligten Elementen und deren Mischungsverhältnis abhängen. Es ergeben sich dabei sehr unterschiedliche Kristallstrukturen und Bandanordnungen für Elementhalbleiter wie Si oder Ge und für Verbindungshalbleiter der Gruppen I und VII (z.B. CuBr), II und VI (z.B. ZnSe, ZnS) oder III und V (z.B. GaAs, InP).

Da im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen an Halbleiterheterostrukturen durchgeführt wurden, die auf dem binären III-V-Halbleiter GaAs basieren, wird dieser als Ausgangspunkt genommen, um die strukturellen Veränderungen durch den Einbau von Indium bzw. Stickstoff ins Kristallgitter zu beleuchten. Die genaue Anordnung bzw. der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die strukturellen und optischen Eigenschaften wird im weiteren Rahmen dieser Arbeit besprochen. Das Kapitel beginnt mit den kristallinen Eigenschaften eines Halbleitermaterials, der Kristallstruktur. Ausgehend davon ergibt sich die Bandstruktur für die Elektronen, die für das binäre Material GaAs und für materialspezifisch ähnliche ternäre III-V-Vertreter, wie z.B. InGaAs, beschrieben wird. Für die Betrachtung von stickstoffbasierten III-V-Halbleitermaterialien muss der besondere Einfluss von Stickstoff auf die Bandstruktur einbezogen werden. Als allgemeine Beschreibung dafür dient

das Band-Anticrossing-Modell (BAC), auf das später eingegangen wird. In weiteren Unterkapiteln geht es um das Verhalten und die Eigenschaften von Ladungsträgern in Heterostrukturen. Dabei werden die für die Auswertung und das Verständnis der Messungen und Ergebnisse wichtigen elektronischen Zustände, das Exzitonbild und Temperatureffekte besprochen.

2.1 Kristall- und Bandstruktur von stickstoffbasierten III-V-Halbleitern

2.1.1 Wachstum und Kristallstruktur

Halbleiterverbindungen, die aus Elementen der III. und V. Hauptgruppe bestehen, kristallisieren in der Regel in Zinkblendestruktur. Zu diesen gehört auch GaAs. Als Abweichung davon sind die Nitride wie z.B. GaN oder AlN anzusehen, für welche die Kristallisation in Wurtzitstruktur energetisch günstiger ist. Unter bestimmten Wachstumsbedingungen kann man jedoch auch hier ein Wachstum in Zinkblendestruktur erreichen.

Durch die Wahl der kristallographischen Orientierung des Substrates, auf welches die nitridbasierte Heterostruktur durch epitaktisches Wachstum aufgebracht wird, kann man die Kristallstruktur der Wachstumsschicht beeinflussen. So wächst GaN auf GaAs-Substrat, das in [111]-Richtung orientiert ist, in Wurtzitstruktur auf, durch Wachstum auf der (100)-Oberfläche erreicht man dagegen eine Zinkblendestruktur. Zusätzlich zur Substratorientierung hat auch der Stickstoffgehalt und die Wachstumstemperatur einen Einfluss. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Strukturen, die hauptsächlich aus GaAs bzw. InGaAs bestehen und denen nur wenig Stickstoff zugefügt wurde, wodurch sich ein Wachstum in Zinkblendestruktur ergibt.

Die Zinkblende Kristallstruktur

Die Zinkblende (ZB) Struktur erhält man formal, indem man 2 kubisch flächenzentrierte Gitter (**FCC**¹) um ein Viertel der Länge der Raumdiagonalen entlang dieser verschiebt. Das Gitter entspricht dem von Diamant. Bei Diamant sind die beiden Untergitter jedoch mit der selben Atomsorte besetzt, nämlich Kohlenstoff (C). Für die Zinkblendestruktur werden die beiden Untergitter mit verschiedenen Elementen besetzt. Die Anionen der Verbindung, z.B. As bei GaAs, nehmen die Plätze des einen Untergitters ein und die jeweiligen Kationen die des anderen (in Abbildung 2.1 links dargestellt). Es handelt sich also um eine fcc-Struktur mit zweiatomiger Basis, deren Atome bei (0,0,0) und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ eingebaut sind. Fügt man Atome zur

¹FCC = **F**ace **C**entered **C**ubic

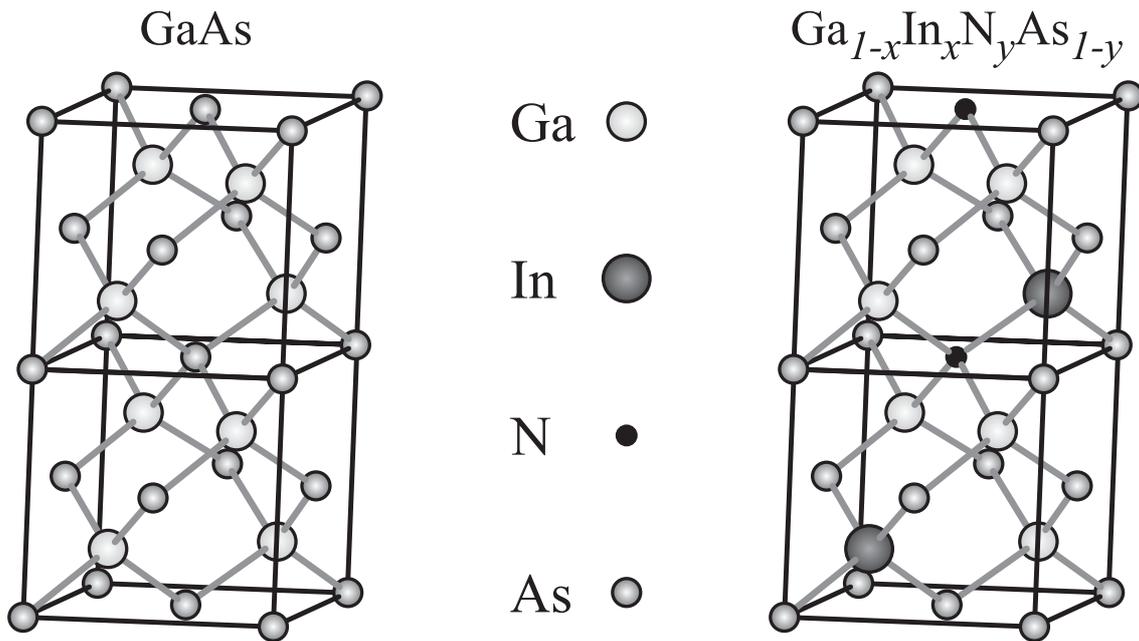


Abbildung 2.1: Links: Zinkblendestruktur eines binären Halbleiters, dargestellt mit Anionen (As) und Kationen (Ga) in ihren Untergittern. Rechts: Gleiche Kristallstruktur in einem quaternären Halbleiter. Die beiden verschiedenartigen Kationen (Ga und In) und die Anionen (As und N) besetzen das jeweilige Untergitter vollständig.

Zinkblendestruktur zusammen, so ist jedes Atom von vier weiteren in tetraedrischer Konfiguration umgeben, die sich die verfügbaren Elektronen teilen [8]. Dies ist in Abbildung 2.1 durch die grauen Linien dargestellt. Diese Anordnung kommt zustande, weil die Bindungen hauptsächlich kovalent sind und dieser Anteil durch eine sp^3 -Hybridisierung beschrieben wird. Weitere bekannte Vertreter außer GaAs, die in ZB-Struktur kristallisieren sind AlAs und aus dem II-VI-Bereich z.B. ZnS und ZnSe [9].

Der polare oder ionische Anteil ist in Halbleiterverbindungen der III. und V. Gruppe im Allgemeinen schwächer ausgeprägt als in II-VI-Halbleitern aber stärker als bei Gruppe-IV-Halbleitern. Stärkere ionische Anteile würden auch eine Kristallisation in der Wurtzitstruktur bevorzugen.

Geht man nun zu ternären bzw. quaternären III-V-Halbleitern über, so teilen sich die Kationen (z.B. Ga und In in $\text{GaIn}(\text{N})\text{As}$) das eine der Untergitter und die Anionen (hier As und N) das andere (Abbildung 2.1 rechts). Im Bild wird schematisch die Verteilung der Atome im Gitter gezeigt. Gleichzeitig soll auch der Größenunterschied der beteiligten Atome deutlich gemacht werden. Die Verteilung der Gruppe-III- bzw. -V-Atome ist im Idealfall rein statistisch. In der Zeichnung wird angedeutet, dass es auf-

grund verschiedener chemischer Eigenschaften wie z.B. Größe, Bindungslänge oder Elektronegativität der beteiligten Atome bevorzugte Anordnungen geben kann. Zum Beispiel bevorzugen die eingebauten Stickstoffatome im thermodynamischen Gleichgewicht eine relativ indiumreiche Umgebung, was die Bandstruktur beeinflusst.

2.1.2 Bandstruktur

Bei bekannter Kristallstruktur kann man, um die Elektronen in einem Festkörper zu beschreiben, Bandstrukturrechnungen durchführen. Man macht dazu üblicherweise einige vereinfachende Annahmen. Die Atome sollen fest auf ihren Gitterplätzen sitzen und sich nicht bewegen. Die Bewegung der Elektronen ist im Vergleich zu der der Atome sehr schnell, so dass die Atombewegung keine Rolle spielt. Eine weitere Vereinfachung ist die, dass man nur die Wechselwirkung von einem Elektron mit dem umgebenden Atomgitter betrachtet (so genannte Ein-Elektronen-Näherung) und die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen im Kristall in einem effektiven Potenzial zusammengefasst wird. Um die Elektronenzustände im Festkörper zu bestimmen gibt es mehrere Ansätze, die in Literatur zur Festkörperphysik [10, 11, 12, 13] beschrieben werden. Als Lösungen ergeben sich für die Elektronenenergien Bänder (z.B. Valenz- und Leitungsband), in denen Elektronenzustände erlaubt sind und die z.B. bei Halbleitern durch Bandlücken voneinander getrennt sind. Bei Halbleitern bewegt sich die Bandlücke im Bereich von 0,4 eV bis 4,0 eV.

Valenz- und Leitungsband

Ein Bandschema für die Zinkblendestruktur ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Links ist die Brillouinzone im reziproken Raum mit eingezeichneten Linien und Punkten hoher Symmetrie dargestellt, rechts die Bänder am Γ -Punkt, dem Zentrum der Brillouinzone. Die einzelnen Symmetriepunkte und Linien werden wichtig, wenn man z.B. die berechnete Bandstruktur von GaAs betrachtet (Abbildung 2.3).

Zu den verschiedenen Bändern tragen Elektronen aus verschiedenen Orbitalen bei. Durch die Wechselwirkung und gegenseitige Kopplung der diskreten Energieniveaus der ursprünglichen s- und p-Orbitale (sp^3 -Hybridisierung), bilden sich Orbitale, die abhängig von ihrer Bindung verschiedene energetische Lagen haben. Bei Halbleitern wie GaAs liegen die bindenden sp^3 -Orbitale energetisch unter der Fermienergie und die anti-bindenden sp^3 -Orbitale darüber. Das Valenzbandmaximum am Γ -Punkt hat dabei p-, das Leitungsbandminimum s-Charakter [14, 15].

Man kann sich die Entartung der Bänder anhand der Kopplung von Drehimpulsen, wie bei isolierten Atomen, klar machen. Man betrachtet die Bänder am Γ -Punkt. Das Leitungsband wird aus s-Orbitalen gebildet, hat also $L = 0$ und mit dem Spin ergibt sich ein Gesamtdrehimpuls $J = \frac{1}{2}$, mit einer zweifachen Entartung. Das