

# 1. Einleitung

Zur Verwendung in optoelektronischen oder elektronischen Bauelementen werden in bestimmten Anwendungsbereichen die klassischen Halbleitermaterialien Si und GaAs immer mehr verdrängt. Zwar sind diese weiterhin erste Wahl zur Herstellung von Bauelementen für einen Massenmarkt, in manchen Bereichen können jedoch aufgrund ihrer fundamentalen Materialeigenschaften nicht die geforderten Funktionen erreicht werden. Man denke zum Beispiel an Leuchtdioden und Laserdioden für den sichtbaren Spektralbereich oder auch gegen Strahlung besonders resistente Bauelemente. Auch Transistoren, die sowohl für hohe Frequenzen als auch für höchste Leistungen geeignet sind, überfordern Si und GaAs. An dieser Stelle kommen andere Halbleitermaterialien ins Spiel, namentlich die heutzutage weit verbreiteten III-Nitride, ZnO und seine ternären Verbindungen oder auch Diamant.

Obwohl teilweise bereits kommerzielle Bauelemente aus diesen Materialien gefertigt werden (im Fall von GaN bereits seit über zehn Jahren) sind viele ihrer physikalischen Zusammenhänge noch unverstanden. In dieser Arbeit werden daher grundlegende physikalische Effekte behandelt, die zum Verständnis der elektronischen Prozesse in diesen Halbleitern notwendig sind. Diese Effekte sollen hier kurz angerissen werden, um schon im Vorfeld die Motivation zur Untersuchung der halbleiterphysikalischen Phänomene zu geben.

Diese Arbeit widmet sich der Untersuchung fundamentaler physikalischer Gegebenheiten in polaren Halbleitern mittels optischer Spektroskopie. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Materialsystem GaInN (siehe Kapitel 3), das in Form von blauen Quantenfilm-Leuchtdioden sehr weit verbreitet ist. In diesen Quantenfilmen wirken extrem starke Polarisationsfelder, die für einen effizienten Betrieb der Leuchtdioden genauso hinderlich sind, wie für eine Ausdehnung der verfügbaren

Wellenlängen in den grünen Spektralbereich. Obwohl diese Felder bereits 1998 als relevant erkannt wurden [Han98] und auch bald die ersten vorläufigen Messungen der Feldstärken veröffentlicht wurden [Tak98] dauert die wissenschaftliche Debatte um die Größe der Polarisationsfelder immer noch unvermindert an. Ein neuer Ansatz diese zu umgehen, die Herstellung von semipolaren Strukturen, bietet zugleich die Möglichkeit, die Felder und damit den piezoelektrischen Tensor von GaInN mit hoher Genauigkeit zu bestimmen: Durch systematische optische Messungen an Diodenstrukturen, deren Übergangsenergie via „Quantum Confined“ Stark Effekt außer vom Aufbau der Struktur von der Verzerrung und extern angelegten Feldern abhängt, kann Stärke und Richtung der intrinsischen elektrischen Felder ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Felder an polaren und semipolaren GaInN-Quantenfilmen gemessen. Damit kann die Verlässlichkeit verschiedener Parametersätze aus der Literatur für den piezoelektrischen Tensor überprüft und diskutiert werden.

Semi- und unpolare Lichtquellen, die auf hexagonalen Halbleitern basieren, emittieren immer linear polarisiertes Licht. Dies ist ein interessanter Effekt um zum Beispiel die Hintergrundbeleuchtung von Flachbildschirmen effizienter zu gestalten. Die physikalische Ursache für das beobachtete Phänomen wurde bisher nicht gründlich erforscht. Zwar wurde korrekt das Valenzband als Urheber vermutet, in dieser Arbeit kann jedoch gezeigt werden, dass die relativen Stärken der Matrix-Übergangselemente Ursache für die lineare Polarisation sind und nicht etwa die Valenzbandaufspaltung alleine (siehe Abschnitt 3.8).

Für binäres Indium-Nitrid, den Endpunkt des bereits angesprochenen GaInN-Systems, wird die Größe der fundamentalen Bandlücke immer noch kontrovers diskutiert. Oft passen Lumineszenzdaten nicht in ein konsistentes Bild der Eigenschaften des Halbleiters. Aufgrund einer extrem kleinen effektiven Elektronenmasse spielt die Bandauffüllung bei Entartung im Zusammenspiel mit Bandkanten-Renormierung bei InN eine entscheidende Rolle. Hier werden die optischen Eigenschaften mit dem Vielteilchen-Effekt des sogenannten „Mahan“-Exzitons konsistent beschrieben (Kapitel 4). Dieses erstmals auf einen hexagonalen Halbleiter angewandte Konzept erklärt viele in der Literatur veröffentlichte Daten hervorragend und liefert damit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Gruppe-III-Nitride.

---

Das ebenfalls hexagonale Zinkoxid wird oft als technische Alternative zu Gallium-Nitrid angepriesen. Sein Durchbruch als kommerzielles Bauelement in Form von Dioden oder Transistoren lässt jedoch nach wie vor auf sich warten. Dies hat auch mit der unverstandenen Physik zu tun. So gilt zum Beispiel die Valenzbandordnung immer noch als nicht abschließend geklärt, aber auch die Natur der bandkanten-nahen Rekombination ist teilweise noch offen. Hierzu wird in dieser Arbeit (Kapitel 5) mit nicht statistisch verteilten Donator-Akzeptor-Paarbanden ein gänzlich neues Modell vorgestellt.

Hochauflösende Experimente auf der Nanometer-Skala an ZnO-Nanosäulen, die ein Stehwellenfeld zeigen, werden zum ersten Mal in Abschnitt 5.2 erklärt. Es handelt sich dabei um die Grundmode in einem dreidimensionalen hexagonalen Nano-Resonator, die sich bei der Wellenlänge der ZnO-Bandkante ausbilden kann. Solche Nano-Resonatoren weisen extrem kleine Modenvolumina auf, was sie interessant für nichtlineare optische Experimente macht. Sie könnten in Zukunft auch zu Bausteinen für eine Nano-Optoelektronik werden, daher werden die Moden in Nano-Resonatoren verschiedener geometrischer Abmessungen modelliert.

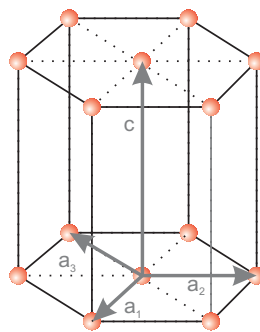


## 2. Hexagonale Halbleiter

### 2.1. Kristallstruktur

Die stabilste Kristallstruktur der III-Nitride und von ZnO ist die hexagonale Wurtzit-Struktur, benannt nach dem Elsässer Physiker Adolphe Wurtz. Die Wurtzit-Struktur wird bei den III-Nitriden und bei ZnO auch  $\alpha$ -Phase genannt, während die Zinkblende-Kristallstruktur  $\beta$ -Phase heißt. Auf die weniger stabile  $\beta$ -Phase wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen, mit Ausnahme von kubischem InN, das gesondert beschrieben wird.

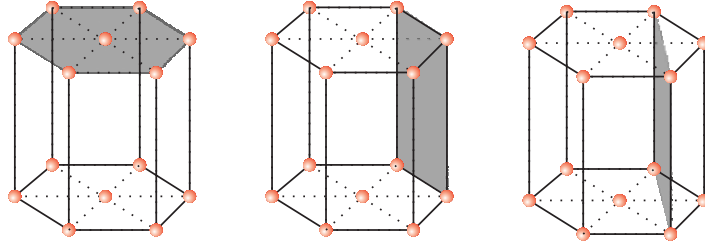
Die hexagonale Einheitszelle wird mit vier Basisvektoren beschrieben, von denen stehen definitionsgemäß die ersten drei im Winkel von  $120^\circ$  zueinander, während der vierte senkrecht zu den drei anderen steht (siehe Abbildung 2.1). Für die vier



**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung einer hexagonalen Einheitszelle mit den vier Basisvektoren.

Millerschen Indices ( $hijk$ ) folgt, dass ein Index nicht frei wählbar ist, da die Struktur ja lediglich dreidimensional ist. Man setzt daher  $j = -(h + i)$ . Die ausgezeichneten Ebenen des hexagonalen Kristalls, welche in Abbildung 2.2 eingezeichnet

sind, sind daher die  $\{0001\}$ -Ebene, auch  $c$ -Ebene genannt, die  $\{1\bar{1}00\}$ -Ebene oder  $m$ -Ebene und schließlich die  $\{11\bar{2}0\}$ -Ebene oder  $a$ -Ebene. Die Basis der III-Nitride



**Abbildung 2.2.:** Darstellung der drei wichtigsten ausgezeichneten Ebenen des hexagonalen Kristalls. Von links nach rechts: die  $\{0001\}$   $c$ -Ebene, die  $\{1\bar{1}00\}$   $m$ -Ebene und die  $\{11\bar{2}0\}$   $a$ -Ebene.

besteht aus je einem Stickstoff- und einem Metallatom, die entlang der  $c$ -Achse oder  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung gegeneinander verschoben sind. Jedes Atom hat damit vier nächste Nachbarn der jeweils anderen Spezies in tetraedrischer Anordnung. Entsprechend erhält man entweder eine Oberfläche, die nur von der einen oder nur von der anderen Atomspezies besetzt ist. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Oberflächenterminierung. Hiervon zu unterscheiden ist die Polarität des Kristalls. Sie beschreibt die Abfolge der Bindungen und wirkt sich daher auf die Polarisierung des Kristalls aus (siehe 2.5). Für ZnO gilt prinzipiell das selbe, da es ebenfalls in der hexagonalen Wurtzit-Struktur kristallisiert.

Ein hexagonaler Kristall wird mit seinen Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  beschrieben, wobei  $a$  z.B. von der Mitte des Grund-Hexagons zu einem Eckpunkt gemessen wird, während  $c$  das Maß entlang der langen Achse der Einheitszelle ist. Im idealen hexagonalen Kristall, der der dichtesten Kugelpackung mit Stapelfolge ABAB... entspricht, ist das Verhältnis von  $c$  zu  $a$  exakt  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ . In einigen Literaturstellen wird auch das inverse Quadrat dieses Wertes zur Charakterisierung der Idealität eines hexagonalen Kristalls genannt. Dieser dimensionslose Gitterparameter wird  $u$  genannt und ist im Idealfall  $u = (a/c)^2 = 0.375$ . Die Gitterkonstanten der hier behandelten III-Nitride und von ZnO sind zusammen mit den Gitterparametern in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Durch Vergleich der Gitterparameter sieht man sofort, dass insbesondere GaN einen fast idealen hexagonalen Kristall bildet. Außerdem ist sehr bemerkenswert, dass ZnO und GaN fast identische Gitterkonstanten haben. Dies lässt sich bei der Heteroepitaxie von ZnO auf GaN (oder

**Tabelle 2.1.:** Gitterabstände und Verhältnisse der Gitterparameter in hexagonalen Halbleitern bei Raumtemperatur (nach [Vur03, Ree70]).

	InN	GaN	AlN	ZnO	ideal
$a$ (Å)	3.454	3.189	3.112	3.250	
$c$ (Å)	5.703	5.185	4.982	5.206	
$c/a$	1.651	1.626	1.601	1.602	1.633
$u$	0.367	0.378	0.390	0.390	0.375

auch umgekehrt) zunutze machen, bei der daher fast ebenso gute Ergebnisse erzielt werden können wie bei der entsprechenden Homoepitaxie.

## 2.2. Verspannung und Verzerrung

Die Verzerrung eines Halbleitergitters, die eine Änderung der Gitterkonstanten meint, hat starke Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des Materials. Solche Verzerrungen können zustande kommen durch anisotrope externe Verspannung der Probe, z.B. durch Druck, Zug oder Biegung, oder auch durch die epitaktische Definiton. Dabei wird ein Halbleiter pseudomorph auf einen Fremdkristall mit einer anderen Gitterkonstanten aufgewachsen. Die Gitterkonstante parallel zur Kontaktfläche der Materialien muss dabei konstant sein, was den aufgewachsenen Kristall verzerrt. Dieser Effekt ist höchst unerwünscht bei der Herstellung von Substraten für die weitere Epitaxie [Brü06], wird jedoch auch gezielt eingesetzt, z.B. bei der Herstellung von HEMTs (engl.: High Electron Mobility Transistor) oder dem Quantenpunkt看stum.

### 2.2.1. Grundlagen

Die Definition der Verzerrung ist bei pseudomorpher Heteroepitaxie

$$\epsilon = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Film}}}{a_{\text{Film}}}. \quad (2.1)$$

Hier meint  $a_{\text{Substrat}}$ , bzw.  $a_{\text{Film}}$  die jeweilige Gitterkonstante parallel zur Grenzfläche von Unterlagen- und Schichtmaterial. Der Zusammenhang zwischen Verzerrung  $\epsilon$  und Spannung  $\sigma$  ist durch das Hookesche Gesetz gegeben

$$\sigma = \mathbf{C}\epsilon. \quad (2.2)$$

Dabei sind alle Grössen Tensoren, wobei  $\mathbf{C}$  der materialspezifische Elastizitätstensor ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Zahlenwerte für dessen Komponenten sind in Tabelle (2.2) gegeben. Mit dem Wissen, dass die Spannung  $\sigma$  in die Richtung, in die der Kristall wächst, null ist, lässt sich bei bekanntem  $\mathbf{C}$  die Verzerrung auch für alle nicht zur Kontaktfläche parallelen Komponenten bestimmen. Man geht in der Literatur für Wurtzit-Halbleiter von paralleler  $c$ -Richtung und  $z$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems aus.  $x$ - und  $y$ -Achse liegen dann in der  $c$ -Ebene. Gleichung (2.2) kann dann in Voigtscher Notation vereinfacht geschrieben werden als

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Hierbei sind die Komponenten von sechsdimensionalen Verspannungs- und Verzerrungsvektoren wie folgt definiert

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_{xx} & \sigma_1 &= \sigma_{xx} \\ \epsilon_2 &= \epsilon_{yy} & \sigma_2 &= \sigma_{yy} \\ \epsilon_3 &= \epsilon_{zz} & \sigma_3 &= \sigma_{zz} \\ \epsilon_4 &= 2\epsilon_{yz} & \sigma_4 &= \sigma_{yz} \\ \epsilon_5 &= 2\epsilon_{xz} & \sigma_5 &= \sigma_{xz} \\ \epsilon_6 &= 2\epsilon_{xy} & \sigma_6 &= \sigma_{xy}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Zu beachten ist dabei der Faktor 2, der bei den gemischten Verzerrungsvektorelementen erscheint.