

Ultraschnelle optoelektronische und Materialeigenschaften von Stickstoff-haltigem GaAs

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

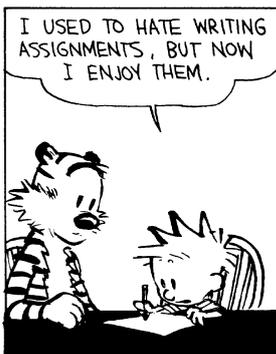
im Fach Physik

vorgelegt von: Steffen Sinning

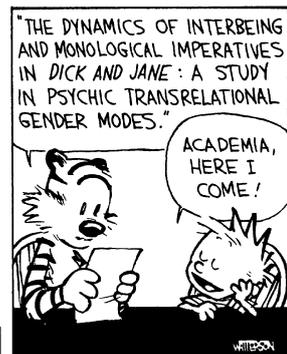
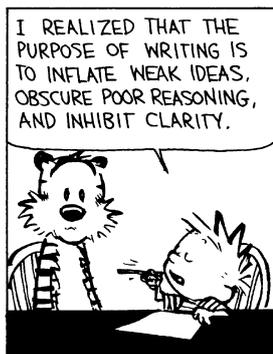
eingereicht an der: Fakultät
Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität
Dresden

eingereicht im: Juli 2005

Gutachter: Prof. M. Helm (TU Dresden)
Prof. K. Leo (TU Dresden)
Prof. T. Dekorsy (U Konstanz)



by Watterson



mit freundlicher Genehmigung und ©: Universal Press Syndicate

Zum Geleit

Die Zitierung von Literatur im Text (z.B.: Vurgaftman und Meyer (2003)) erfolgt in Übereinstimmung mit der (nicht sehr schönen aber praktischen) DIN 1505.

Die digitale Form des vorliegenden Dokuments nutzt das von Adobe entwickelte „portable document file“-Format (.pdf). Dieses Format bietet u.a. die Möglichkeit, Verknüpfungen sowohl zu Objekten *im* Dokument als auch zu Internetseiten einzubinden. So sind hier sämtliche Querverweise im Dokument (zu Abbildungen, Gleichungen, Literaturangaben etc.) als Verknüpfung ausgeführt und führen bei Klicken zum Bezug. Zum Ausgangspunkt des Sprunges kehrt man mit der Tastenkombination [Alt]+[←] oder mit der Schaltfläche  zurück. Die *Titel* der zitierten Quellen im Literaturverzeichnis beinhalten eine Internetverknüpfung, die direkt zur Zusammenfassung des Artikels führt. Das Auffinden der Artikel unabhängig von eventuellen Umgestaltungen der Internetseiten der Journale wird ermöglicht durch die Zuordnung eines „DOI“-Codes (digital object identifier), der den Artikel eindeutig und beständig identifiziert. Artikel aus Journalen, die ihren Artikeln keinen DOI-Code zuordnen (in dieser Arbeit: „IEEE Photonics Technol. Lett.“, „Opt. Lett.“, „Proc. Roy. Soc.“ und „Europhys. Lett.“ (vor 1996)) verweisen auf keine Internetseite. Zusätzlich verweisen die Zahlen am Ende jeder Zitierung auf die Seiten, auf denen die entsprechende Quelle zitiert wird.

Die Verknüpfungen heben sich vom laufenden Text nur durch eine Änderung des Mauszeigers ab, der sich beim Überstreichen einer solchen Verknüpfung von  nach  ändert, bei Internetverknüpfungen nach  (siehe z.B. Literaturangabe oben und Namenszug „Adobe“ am Beginn dieses Absatzes).

Diese Arbeit ist in \LaTeX gesetzt.

Die hier verwendete Schriftart „Bera“, die die Vorliebe des Autors für serifenlose Schriftarten zeigt, ist die freie \LaTeX -Portierung der bekannten Schriftart „Frutiger“¹.

Der Autor möchte hiermit allen Mitgliedern der \LaTeX -Gemeinde danken, die durch unermüdliches Engagement die Ansprüche des Autors in fast vollständigem Umfang befriedigt haben.

Steffen Sinning

Dresden, 27. Juli 2005

¹geschaffen 1976 vom schweizer Designer Adrian Frutiger, heutiger Inhaber der Kopierrechte: Adobe Systems Inc.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Zusammenfassung	9
	Ziele und Aufgabenstellungen	9
	Resultate	9
3	Das Materialsystem GaAsN	11
3.1	Eigenschaften	11
	Reduktion der Bandlücke	11
	LVM	13
	Bestimmung des Stickstoffgehalts	13
	Weitere Effekte	14
	Einfluss von Wasserstoff	14
3.2	Bandstruktur	15
	Band Anticrossing Model	15
	Zustandsdichte im Leitungsband	17
	Effektive Masse	18
	Andere Ansätze	18
4	Probenpräparation	20
4.1	Ionenimplantation	20
	Probenpräparation	20
4.2	MBE	23
	Probenpräparation	23
5	Experimentelle Methoden	26
5.1	Photomodulierte Reflexion	26
	Low field limit	28
	Informationstiefe	32
	Elektrotransmission	34
5.2	Raman-Spektroskopie	34
	Messaufbau	34
	Informationstiefe	35
5.3	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	35
5.4	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie	35
5.5	Ultrakurzzeitspektroskopie	37
	Messprinzip	37
	Weitere Einflussgrößen	40
	Zustandsdichten	40
	Abschirmung der polaren Wechselwirkung	42

Messaufbau	43
6 Implantationsschäden	47
Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	47
Raman-Streuung	48
RBS	52
Zusammenfassung	55
7 Bandlückenenergien	56
Einfluss des Temperns auf Spektren	56
Ausheildauer	56
0,5 % N	58
1 % N	60
2 % N	60
4 % N	62
Implantation bei höheren Temperaturen	62
E+	64
MBE-Proben	65
Zusammenfassung	66
8 Ladungsträgerrelaxation	68
8.1 Vorbemerkungen	68
Analysierte Größen	68
Einfluss weiterer Effekte	70
Reflexion vs. Transmission	71
8.2 Stickstoff-implantiertes GaAs	73
8.3 MBE-gewachsenes GaAsN	80
8.4 Ladungsträger-Phonon-Streuung	86
8.5 Zusammenfassung	92
A Daten GaAs-Substrat	93
B Wesentliche Eigenschaften von GaAs	94
C Prozessierung und Kontaktierung der freistehenden Schicht	95
Reinigung	95
Ohmscher Kontakt auf Rückseite	95
Schottky-Kontakt auf Vorderseite	95
Ätzen des überflüssigen Substrates	96
D Messanordnungen	97
D.1 Photomodulierte Reflexion	97
D.2 Parameter Lasersystem	99

1 Einleitung

Seit vielen Jahren gilt Stickstoff-haltigen III-V-Halbleitern ständig wachsendes Interesse. Ursachen hierfür sind einerseits in den günstigen Materialeigenschaften vieler III-V-Halbleiter zu finden. So hat z.B. Galliumarsenid (GaAs) im Vergleich zu Silizium eine höhere Elektronen-Beweglichkeit (GaAs: $8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur (Adachi, 1992), Si: $1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Morin und Maita, 1954)), was den Einsatz in elektronischen Bauteilen bei sehr hohen Frequenzen (typ. 100 GHz) ermöglicht. So finden sich GaAs-basierte Bauelemente z.B. in LNBS (engl.: Low Noise Block Converter, Empfangsmodul in der Satellitentechnik) und beim Abstandswarnradar in PKWs. Ein weiterer Vorteil vieler III-V-Halbleiter ist die im Vergleich zu Silizium größere Bandlücke (GaAs: 1,426 eV, Si: 1,1 eV), die den Einsatz bei höheren Verlustleistungen und Temperaturen ermöglicht.

Daneben sind III-V-Halbleiter im Gegensatz zu Silizium in der Regel direkte Halbleiter, weshalb sie in LEDs (engl.: Light Emitting Diode, Licht emittierende Diode) Anwendung finden. Im Infraroten emittierende LEDs bzw. Laser in Fernbedienungen und CD-Playern basieren auf AlGaAs, heute übliche Materialien zur Herstellung sog. „superheller“ LEDs sind für rot AlGaInP, für grün und blau InGaN.

Der Einbau des Stickstoffs bietet eine effektive Möglichkeit, in einem weiten Bereich gezielt Parameter des Halbleiters, insbesondere des GaAs, zu modifizieren. Neben anderen Parametern ist die Bandlücke, die u.a. die Wellenlänge des emittierten Lichts bestimmt, in vielen III-V-Halbleitern stark vom Stickstoffgehalt des Materials abhängig: wird zum Beispiel in GaAs ein Teil der As-Atome durch Stickstoff-Atome ersetzt, verkleinert sich die Bandlücke entsprechend dem Stickstoffgehalt: 1 % Stickstoff zum Beispiel reduziert die Bandlücke um 15 % (Uesugi u. a., 1999). Dies ermöglicht es, mit Materialien, für die bereits etablierte Technologien existieren, in technologisch interessante Bereiche vorzustoßen: so hatte der in München ansässige Mikroelektronik-Produzent Infineon zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit einen VCSEL (engl.: Vertical Cavity Surface Emitting Laser, oberflächenemittierender Halbleiterlaser) mit InGaAsN als aktivem Medium auf GaAs-Substrat zur Serienreife gebracht (Riechert, 2004). Die Emissionswellenlänge des Lasers konnte durch den Einbau von 1,8 % Stickstoff auf die für Telekommunikation und LAN-Anwendungen (engl.: Local Area Network, lokales Netzwerk bis wenige km Übertragungsstrecke) interessante Wellenlänge von $1,3 \mu\text{m}$ eingestellt werden (Riechert u. a., 2002).

Eine weitere Anwendung für ein solches Material ist die Herstellung sättigbarer Absorber für passive Modenkoppler². Kürzlich wurden mit einem GaInNAs-basierten sättigbaren Absorber in Verbindung mit einem Glasfaserlaser Laserpulse mit einer Pulslänge von 11 ps erzeugt (Okhotnikov u. a., 2004).

Daneben kann dieses Stickstoff-haltige Materialsystem auf Grund der verringerten Bandlückenenergie Anwendung in Fotodetektoren für den Nah-Infrarot-Bereich (bis $1,5 \mu\text{m}$) (Héroux u. a., 1999), in Solarzellen mit erweitertem Absorptionsbereich (Kurtz u. a., 1999)

²Bauelement für Laser im Puls-Betrieb

und in bipolaren Heterostrukturtransistoren³ finden, die im Vergleich zu AlGaAs/GaAs-basierten Transistoren mit niedrigeren Schaltspannungen betrieben werden können (Chang u. a., 2000).

Neben epitaktischen⁴ Methoden können Stickstoff-haltige Materialien auch durch Ionen-Implantation hergestellt werden. Neben der ausgezeichneten Elementkontrolle dieser Methode ist eine wesentliche Eigenschaft der Ionenimplantation der zugefügte Gitterschaden (s. Kapitel 4). Am Beispiel der Herstellung von sättigbaren Absorbern käme dem Stickstoff damit eine Doppelfunktion zu. Zum einen kann der Absorber auf Grund der verschobenen Bandkante in einem erweiterten Wellenlängenbereich betrieben werden. Zum anderen reduziert der Schaden, den die Ionen-Implantation im Substrat hervorruft, die Ladungsträger-Lebensdauer und damit die Erholzeit des Absorbers (Tan u. a., 1999; Lederer u. a., 2001).

Ultrakurze Laser-Pulse durch aktive Modenkopplung (engl.: mode locking) zu erzeugen, wurde erstmals 1964 (Hargrove u. a., 1964), durch passive Modenkopplung 1966 (DeMaria u. a., 1966) demonstriert.

Mit im Jahre 1974 entwickelten (Shank und Ippen, 1974) Farbstofflasern konnten bereits Pulsdauern von unter 1 ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) realisiert werden. Das Selbst-Modenkoppeln (engl.: self mode locking) (Spence u. a., 1991a,b) in den sehr breitbandig verstärkenden Ti:Saphir-Kristallen⁵ ermöglicht Pulse mit einer Dauer von weniger als 10 Femtosekunden (fs, $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) (Ell u. a., 2001). Von solchen Lichtquellen gespeiste parametrische Systeme ermöglichen die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse bis in den mittelinfraroten bzw. durch Wellenmischen bis in den ultravioletten Spektralbereich, mit der Generation eines „Superkontinuums“ in Hohlfasern kann gepulstes Weißlicht erzeugt werden. Verstärkersysteme erzielen Peakleistungen im Bereich einiger Terawatt und ermöglichen neben „kalter“ Materialbearbeitung⁶ auch neue Forschungsthemen wie laserinduzierte Kernprozesse und Teilchenbeschleunigung.

Solche Kurzpuls-Lasersysteme ermöglichen durch drei wesentliche Eigenschaften die Untersuchung nichtlinearer optischer Phänomene in Anrege-Abfrage-Experimenten unter höchster zeitlicher Auflösung: die Eigenschaft, Licht in Form von Pulsen zu emittieren, ermöglicht stroboskopische Momentaufnahmen und damit durch Anwendung von Abtast-Methoden („Sampling“-Methoden) Untersuchungen mit sehr hoher zeitlicher Auflösung, die Zeitauflösung ist dabei durch die Dauer der Pulse gegeben. Die Pulsdauer von Kurzpulslasern beträgt bis zu wenige Femtosekunden und liegt damit mehrere Größenordnungen unter den Schaltzeiten elektronischer Bauelemente, mit denen deshalb solche Prozesse zeitlich nicht aufgelöst werden können. Die Signalamplitude nichtlinearer optischer Prozesse ist verknüpft mit der zweiten bzw. höheren Potenzen des elektrischen Feldes des Laserlichts, die hohen Peakintensitäten gepulster Lichtquellen ermöglichen somit nichtlineare Untersu-

³Multischicht-Bauelement, bei dem Basis, Kollektor und Emitter aus verschiedenen III-V-Halbleitern bestehen können

⁴Epitaxie: geordnetes Kristallwachstum, abgel. von epi (griech: gleich) und taxis (griech: in militärisch geordneter Weise)

⁵mit Titan dotierter Saphir (Al_2O_3)

⁶kein Aufschmelzen, Abtragen des Materials erfolgt durch direkte Verdampfung (Ablation)

chungen. Die hohe, durch die Umlaufzeit eines Pulses in der Kavität gegebene Wiederholrate (typ. 100 MHz) ermöglicht die häufige Wiederholung und damit schnelle Mittelung des Vorganges.

Mit der auch kommerziellen Verfügbarkeit solcher stabiler, leistungsstarker und in weitem Wellenlängen-Bereich einstellbarer Ultra-Kurzpuls-Lasersysteme wurde auch die auf so kurzen Zeitskalen ablaufende Relaxationsdynamik hochangeregter Ladungsträger zum Gebiet intensiver Forschung. Durch einen sich von 1,05 eV bis 1,88 eV (1180 nm bis 660 nm) erstreckenden Verstärkungsbereich eignen sich Ti:Saphir-Laser insbesondere zur Erzeugung sehr kurzer Pulse (wenige fs) und zur Untersuchung vieler Halbleiter, deren Bandlücken in diesem Energiebereich liegen.

Die Untersuchung der Relaxationsdynamik hoch in das Leitungsband angeregter Ladungsträger liefert wertvolle Informationen über die Mechanismen der Intradbandrelaxation und ermöglicht vertiefte Einsichten in elementare Wechselwirkungen im Festkörper. Die Modellierung dieser Prozesse erlaubt die Voraussage technologisch bedeutsamer physikalischer Parameter. Obwohl die ultraschnellen Eigenschaften von GaAs seit langem Gegenstand intensiver Untersuchungen sind, wurden bisher an GaAsN, nach bestem Wissen des Autors, keine zeitaufgelösten Untersuchungen durchgeführt. Solche Informationen sind jedoch für das Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse sehr hilfreich. Die Femtosekunden-Spektroskopie zeigt beispielsweise, dass der Einbau von Stickstoff in GaAs bereits in geringen Konzentrationen zu starker Modifikation der Dynamik angeregter Ladungsträger führt. Diese Eigenschaft wiederum erlaubt Rückschlüsse auf weitere physikalische Parameter wie Wechselwirkungsmechanismen, Relaxationsdynamik und Bandstruktur. Die Kenntnis der Relaxationsdynamik und die Schaffung eines konsistenten Bildes der Relaxationsprozesse ermöglicht die Optimierung auf diesem Materialsystem beruhender Applikationen wie Laser und Absorber und kann neue optoelektronische Anwendungsgebiete schaffen.

2 Zusammenfassung

Ziele und Aufgabenstellungen Im Rahmen dieser Arbeit werden Resultate von mit verschiedenen Methoden hergestelltem Stickstoff-haltigen GaAs präsentiert: zum einen wird mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestelltes GaAsN untersucht, darüber hinaus ermöglichen die Ionenstrahl-Anlagen im Forschungszentrum Rossendorf die Herstellung von Stickstoff-implantiertem GaAs. Parallel werden entsprechende Resultate von Stickstoff-freiem GaAs diskutiert.

Dies zeigt einerseits wesentliche Materialeigenschaften für GaAs und GaAsN. Weiterhin ermöglicht der Vergleich Aussagen über den Einfluss des Stickstoffs auf die untersuchten Parameter und den direkten Vergleich zwischen beiden Herstellungsmethoden.

An den Stickstoff-implantierten Proben wird zur nachträglichen Minimierung des während der Ionenimplantation verursachten Gitterschadens im Anschluss an die Implantation ein thermischer Ausheilschritt durchgeführt. Die Aktivierungseffizienz des Stickstoffs und die Entwicklung des Gitterschadens werden in Abhängigkeit der Parameter des Ausheilschrittes untersucht.

Neben der strukturellen Charakterisierung und der Untersuchung wesentlicher Parameter der Bandstruktur liegt das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit auf der Untersuchung der Relaxationsdynamik hoch angeregter Ladungsträger im Nicht-Gleichgewicht. Kenntnisse über die ultraschnelle Dynamik hochangeregter Ladungsträger in GaAsN sind in zweifacher Hinsicht von eminenter Bedeutung.

Zum einen ermöglichen die hier gewonnenen Daten neue Einblicke in die Physik dieser Materialien, dabei liefern insbesondere Vergleiche mit Stickstoff-freiem Material Hinweise auf Stickstoff-bezogene Modifikationen.

Zum anderen bestimmt die Ladungsträgerrelaxation das Leistungsverhalten und Geschwindigkeit von optoelektronischen Bauelementen. Damit ermöglichen solche Untersuchungen das Modellieren und Entwickeln von unter Nichtgleichgewichts-Bedingungen betriebenen Materialien und das Finden neuer Anwendungsgebiete.

Viele experimentelle und theoretische Untersuchungen für GaAs, insbesondere zur initialen Ladungsträgerdynamik innerhalb der ersten 200 Femtosekunden nach Anregung sind veröffentlicht. Für die Ladungsträgerrelaxation in GaAsN sind, nach bestem Wissen des Autors, für die hier untersuchte zeitliche Auflösung keine Resultate veröffentlicht.

Resultate Im ersten Abschnitt wird der Einfluss der Implantationsparameter auf die Qualität des Kristallgitters und die Dynamik während des thermischen Ausheilens unter Temperaturen von 400 °C bis 850 °C mit verschiedenen Methoden untersucht. Eine deutliche Reduktion des bei der Ionenimplantation verursachten Schadens kann für Ausheiltemperaturen oberhalb von 600 °C erreicht werden, ein vollständiges Ausheilen der Gitterschäden ist nicht möglich.

Der zweite Abschnitt widmet sich der Abhängigkeit der Bandlückenenergie von Implan-

tations- und Ausheilparametern. Ausheiltemperaturen um 650 °C optimieren den Stickstoffeinbau auf Arsen-Gitterplätze. Für 0,5 % N wurden etwa 50 % des Stickstoff aktiviert, die höchste aktivierte Stickstoffkonzentration mit 0,3 % N wurde bei der Implantation von 1 % N erreicht.

Im dritten Teil werden zeitaufgelöste Anrege-Abfrage-Untersuchungen zur Intraband-Ladungsträger-Relaxation in mit o.a. Methoden hergestelltem GaAsN vorgestellt und mit Resultaten von GaAs verglichen. Die verschiedenen Herstellungsmethoden resultieren in jeweils verschiedenen dominanten Relaxationsprozessen der optisch generierten Ladungsträger. In implantierten Proben werden im Vergleich zu GaAs deutlich geringere induzierte Reflexionsänderungen und kürzere Relaxationszeiten festgestellt. Dies ist auf die Formierung von Gitterschäden während der Prozessierung zurückzuführen, die zu schnellem Ladungsträger-einfang in die mit den Gitterstörungen verknüpften Störstellen führen.

In mittels MBE gewachsenem GaAsN sind die maximalen Änderungen von Reflexion und Transmission gleichfalls kleiner als in GaAs, des Weiteren verläuft die Ladungsträgerrelaxation in GaAsN im Vergleich zu GaAs deutlich verlangsamt ab. Beide Ergebnisse lassen sich mit einer modifizierten Bandstruktur (BAC-Modell, s. Kapitel 3.2) verstehen. Dazu werden experimentell bestimmte Zeiten der initialen Ladungsträgerrelaxation mit berechneten Streuzeiten der von Phononen-Streuung dominierten Ladungsträgerrelaxation verglichen. Dabei wurde die Emission polar-optischer Phononen als dominanter Relaxationsmechanismus in MBE-gewachsenem GaAsN identifiziert.

Die Ergebnisse zeigen, dass MBE-gewachsenes GaAsN für optoelektronische Anwendungen geeignet ist, die auf Ausnutzung strahlender Übergänge über die durch den Stickstoffeinbau in das Gitter reduzierte Bandlücke beruhen. Für solche Anwendungen ist Stickstoffimplantiertes GaAs auf Grund der dominierenden nichtstrahlenden Übergänge ungeeignet, dieses Material könnte zur Herstellung schneller sättigbarer Absorber eingesetzt werden.

3 Das Materialsystem GaAsN

In der Literatur gebräuchliche Darstellungen für das GaAs-artige Stickstoff-haltige Materialsystem sind: $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, **$\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$** , $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$ und $\text{GaAs}:\text{N}$. Die hier gewählte Darstellung entspricht der oben hervorgehobenen, da dies den hier untersuchten Bereich geringer Stickstoff-Konzentrationen oberhalb üblicher Dotierkonzentrationen widerspiegelt.

Ein frei verfügbarer Artikel über wesentliche Eigenschaften von GaInAsN kann unter (Buyanova u. a., 2001) gefunden werden. Grundlegende Eigenschaften der III-V-N-Halbleiter wurden in einer Spezialausgabe der Zeitschrift „Semiconductor Science and Technology“ zusammengefasst (Semiconductor Science and Technology, 2002).

3.1 Eigenschaften

Reduktion der Bandlücke Die bemerkenswerteste Stickstoff-zugeordnete Modifikation des Volumenhalbleiters GaAs ist die starke Verkleinerung der Bandlücke. Der Einbau von 1 % Stickstoff in GaAs führt zur Reduktion der Bandlücke um 15 %.

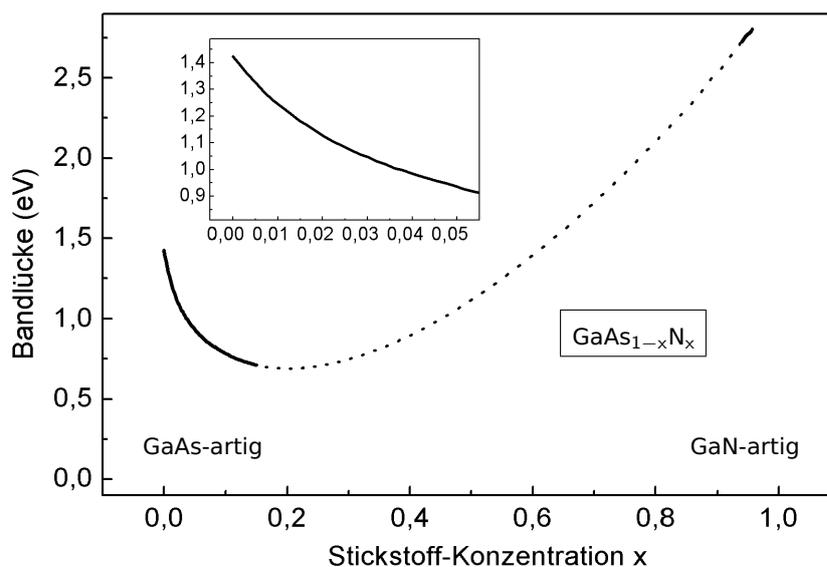


Abbildung 1: Abhängigkeit der Bandlückenenergie vom Stickstoffgehalt in GaAsN.

Durchgezogene Linien kennzeichnen den experimentell bestätigten Bereich (nach: Wu u. a. (2004)). Die eingesetzte Abbildung zeigt eine Detailansicht des GaAs-artigen Bereichs.

Diese seit Beginn der 90iger Jahre bekannte Tatsache (Weyers u. a., 1992) steht im Kontrast zur üblichen „Virtual-Kristall-Näherung“ (engl.: virtual crystal approximation, VCA), die eine lineare Abhängigkeit der Parameter von der Komposition angibt. Viele ternäre Verbindungshalbleiter zeigen leichte Abweichungen von der VCA: der Verlauf der Bandlücke mit der Komposition wird mit einer Parabel angenähert, deren quadratischer Koeffizient mit dem

sog. Biegefaktor b (engl.: bowing coefficient) die Abweichung ΔE_g von der VCA-Näherung angibt:

$$\Delta E_g = bx(x - 1) \quad (1)$$

Typische Werte für solche Biegefaktoren sind wenige Elektronenvolt (GaAs_{1-x}Sb_x: 1,2 eV (Ioffe Institute), GaAs_{1-x}P_x: 0,21 eV (Adachi, 1992)), für GaAs_{1-x}N_x beträgt der Biegefaktor 16 eV (Wu u. a., 2004; Kimura u. a., 2004). Dies wird als riesenhafte Bandlückenverbiegung (engl.: giant bandgap bowing) bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Konzentration des eingebauten Stickstoffs und der Bandlückenenergie in GaAsN ist in Abbildung 1 dargestellt, eine Detailansicht für geringe Stickstoffkonzentrationen ist in der Einsatz-Abbildung gegeben. Der Verlauf der Bandlückenenergie bestimmt sich hier durch eine lineare Wichtung aus den im jeweiligen Limit (GaAs-artig bzw. GaN-artig) gültigen Modellen (Wu u. a., 2004). Durchgezogene Linien kennzeichnen den aktuell experimentell zugänglichen Konzentrationsbereich, deren Eigenschaften für $x \rightarrow 1$ ebd. und für $x \rightarrow 0$ in (Bi und Tu, 1997) zusammengefasst sind. Die Bandlücke von GaAs_{1-x}N_x konvergiert für $x \rightarrow 1$ gegen 2,8 eV, obwohl die Bandlücke von GaN 3,4 eV beträgt: der Einbau von Arsen in geringen Konzentrationen führt zum Erscheinen einer Emissionslinie bei 2,8 eV, deren Position sich mit steigendem Arsengehalt zu niedrigeren Energien verschiebt (Novikov u. a., 2002). Diese Linie entsteht durch den Übergang von Ladungsträgern aus dem Leitungsband in Arsen-zugeordnete Zustände, die ca. 0,6 eV über dem Valenzbandmaximum liegen. Die Wechselwirkung dieser lokalisierten Arsen-zugehörigen Zustände mit ausgedehnten Valenzbandzuständen des Wirtskristalls (GaN) führt in Analogie zum unten beschriebenen BAC-Modell zur Umstrukturierung des Valenzbandes (Wu u. a., 2004) und durch Abstoßung dieser Zustände zu steigender Reduktion der Bandlücke mit steigendem Arsengehalt.

Eine ähnlich starke Bandverbiegung wird auch in weiteren ternären und quaternären III-V-N-Halbleitern (Vurgaftman und Meyer, 2003) und II-VI-N-Halbleitern (Yu u. a., 2002; Wu u. a., 2003, und Referenzen darin) beobachtet.

Die Formierungsenergie eines Stickstoffatoms auf einem Ga-Gitterplatz N_{Ga} ist deutlich größer als die Formierungsenergie eines N_{As} -Substituenten (Orellana und Ferraz, 2001), weshalb bei epitaktischem Wachstum Stickstoff präferenziell auf Arsen-Gitterplätzen eingebaut wird (Foxon u. a., 1995). Ahlgren u. a. (2002) zeigen, dass in epitaktisch gewachsenem GaAsN die Konzentration des N auf Zwischengitterplätzen c_{N_i} durch einen RTA-Prozessschritt deutlich zugunsten der Konzentration von N auf As-Gitterplätzen c_{N_s} reduziert werden kann. Dies könnte über einen „Kick out“-Mechanismus $N_i \rightleftharpoons N_{As} + As_i$ (Bösker u. a., 1998) erfolgen, der auch den Einbau des Stickstoffs auf Arsengitterplätzen in Stickstoff-implantiertem GaAs bewirken kann.

Tempern unter optimalen Bedingungen bei 850 °C für 60 s (Mussler u. a., 2003) baut Gitterdefekte ab. Als solche Formationen, die die Effizienz strahlender Übergänge mindern, werden Stickstoffpaare (mit zwei Stickstoffatomen besetzter Arsen-Gitterplatz) und Stickstoffcluster diskutiert (Zhang u. a., 2001; Luo u. a., 2003; Matsuda u. a., 2004, und Refe-

renzen darin). Weitere intrinsische Defekte, die teilweise mittels Tempern abgebaut werden können, sind Gallium-Vakanzen V_{Ga} und Arsen-Antisite-Defekte As_{Ga} ⁷ (Toivonen u. a., 2003).

Die höchste aktuell erreichte Stickstoffkonzentration in GaAsN beträgt 20 % (Foxon u. a., 1995), wobei mit steigendem Stickstoffgehalt auf Grund der wachsenden Gitterfehlpassung und der Reduktion des Matrixelementes des Interbandübergangs die technologische Nutzbarkeit sinkt (Tomic und O' Reilly, 2003). Resultate verschiedener Arbeiten deuten auf die Existenz eines Löslichkeitslimits des Stickstoffs und Phasenseparation (Zhang und Wei, 2001; Foxon u. a., 1995) hin.

LVM In Raman- und Infrarotabsorptions-Messungen wird eine Raman- und infrarotaktive lokale Stickstoffmode LVM (engl.: local vibrational mode) bei ca. 470 cm^{-1} beobachtet, die aus einer gestreckten (und damit im Vergleich zur Gleichgewichtsposition in GaN rotverschobenen) Ga-N-Schwingungsmode resultiert (Kurtz u. a., 2001). Die Fläche unter dieser Schwingungsmode in Absorptions- bzw. Ramanmessungen ist direkt proportional zur Anzahl der involvierten Oszillatoren und somit zur Konzentration des Stickstoffs auf As-Gitterplätzen x_{LVM} (Alt u. a., 2000).

Neben der Zunahme der integrierten Absorption (Fläche unter der Kurve) mit steigendem Stickstoffgehalt wird simultan eine Blauverschiebung des Maximums der Mode mit einer Rate von ca. $1,36 - 1,53 \text{ cm}^{-1}/\%N$ beobachtet (Prokofyeva u. a., 1998; Seong u. a., 2001). Ursache dieser Verschiebung ist die Zunahme von Zugspannung mit steigendem Stickstoffgehalt.

Die LVM wurde in Absorptionsmessungen an MBE-gewachsenem und Stickstoff-implantiertem GaAsN nachgewiesen (Kurtz u. a., 2001; Alt u. a., 2003b,a). Da die Fläche unter der Kurve ein Maß für die Konzentration des aktiven Stickstoffs darstellt, ist die Amplitude der Mode für Stickstoff-implantierte Proben im Vergleich zum MBE-Wachstum für nominell gleiche Stickstoffkonzentrationen durch die geringe Aktivierungseffizienz des Stickstoffs in implantierten Proben deutlich geringer (Alt u. a., 2000).

Da diese Mode gleichfalls Raman-aktiv ist, kann sie in Raman-Messungen nachgewiesen werden, allerdings wird in nur wenigen Veröffentlichungen diese Methode verwandt (Prokofyeva u. a., 1998; Seong u. a., 2001; Ramsteiner u. a., 2004). Nach bestem Wissen des Autors wurde in der Literatur in N-implantiertem GaAs mit Raman-Messungen diese Schwingungsmode nicht beobachtet.

Bestimmung des Stickstoffgehalts Eine übliche Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes in III-V-N-Halbleitern ist die Bestimmung der Gitterkonstante mittels Röntgenbeugung (engl.: x-ray diffraction, XRD) und die anschließende Berechnung von x_{XRD} unter der Annahme, die Gitterkonstante variiere linear mit x_{XRD} zwischen den Werten von GaAs und (Zinkblende-)GaN (VCA bzw. Vegards Gesetz). Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des aktiven Stickstoffgehalts bietet die Analyse der LVM-Schwingungsmode (s.o.). Der Ver-

⁷ V_{Ga} : Gitter-Leerstelle, As_{Ga} : As-Atom auf einem Ga-Gitterplatz

gleich zwischen x_{XRD} und x_{LVM} zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für kleine Stickstoffkonzentrationen. Für $x > 0,03$ weichen beide Werte jedoch mit steigendem Stickstoffgehalt zunehmend voneinander ab (Alt u. a., 2000; Seong u. a., 2001).

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Ausnutzung der starken Abhängigkeit der Bandlückenenergie vom Stickstoffgehalt. Das BAC-Modell beschreibt u.a. diesen Zusammenhang (s. Kapitel 3.2). Bei gegebener Bandlücke kann die Konzentration des aktiven Stickstoffs berechnet werden. Kalibriert wurde dieses Modell mit XRD-Messungen (Shan u. a., 1999b; Uesugi u. a., 1999). Dieses Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffgehalts wird hier genutzt.

Die große Differenz der Gitterkonstanten von GaAs und GaN von ca. 20 % führt bei Wachstum auf GaAs-Substrat zur Zugverspannung in GaAsN. Diese kann durch Beimengung von Indium kompensiert werden: $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ mit $y \approx 3x$ kann gitterangepasst auf GaAs gewachsen werden. Auf Grund dieser Eigenschaft besitzt dieses Materialsystem große technologische Bedeutung für die Herstellung z.B. von Halbleiterlasern auf III-V-N-Basis.

Weitere Effekte Neben der starken Reduktion der Bandlücke wird im Vergleich zu Stickstoff-freien Halbleitern die Modifikation weiterer Eigenschaften beobachtet:

- eine signifikant größere Freie-Ladungsträger-Konzentration in n-dotierten III-V-N - Halbleitern (Yu u. a., 2000)
- eine reduzierte Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie (Suemune u. a., 2000; Polimeni u. a., 2002)
- eine reduzierte Druckabhängigkeit der Bandlückenenergie (Shan u. a., 1999a)
- eine stark vergrößerte effektive Elektronenmasse im Leitungsband m_c^* (Hai u. a., 2000; Zhang u. a., 2000)
- eine reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit (1 % N: $1000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ (Fahy und O'Reilly, 2003))
- Formierung isolierender Schichten (Xiong u. a., 1989) in N-implantierten III-V-Halbleitern
- Implantation führt zu starker, mit dem Ionenfluss steigender Absorption unterhalb der Bandlücke (Wesch u. a., 1989)

Die gezielte Modifizierbarkeit dieser breiten Palette elektronischer und optischer Eigenschaften in Verbindung mit der ausgezeichneten Beherrschung der o.a. Herstellungsmethoden kennzeichnen III-V-N-Halbleiter als ideale Materialien für einen weiten Bereich optoelektronischer Anwendungen.

Leibiger u. a. präsentieren gefittete Parameter für parametrische Funktionen zur Modellierung der dielektrischen Funktion von GaAsN für Stickstoffkonzentrationen bis 3,7 % in einem weiten Wellenlängenbereich (280 nm bis 1650 nm) (Leibiger u. a., 2001).

Einfluss von Wasserstoff Der zusätzliche Einbau von Wasserstoff H in III-V-N-Halbleiter resultiert in weiteren interessanten Effekten. Wasserstoff führt durch Formierung von N-

H-Komplexen zur Passivierung des Stickstoffs und damit zur Vergrößerung der Bandlücke. Dies geht einher mit einer Verbesserung der optischen Eigenschaften wie Linienbreite von Photolumineszenz-Messungen (Izadifard u. a., 2004). In Raman- und Absorptionsmessungen werden hochfrequente Schwingungsmoden bei 3110 cm^{-1} und bei 3910 cm^{-1} beobachtet, die auf die N-H-Bindung zurückgeführt werden (Kurtz u. a., 2001; Klar u. a., 2003). Amore Bonapasta u. a. (2003) führen eine umfassende Analyse von Struktur und elektronischen Eigenschaften verschiedener N-H-Komplexe in GaAsN durch.

Der Einbau von Wasserstoff kann in metall-organische (MO) und Gas- (engl.: GS, gas source) Quellen verwendenden Herstellungsverfahren (MOMBE, MOVPE, GSMBE) nicht verhindert werden, da der atomare Wasserstoff direkt an der Probenoberfläche durch Aufspalten des Precursors entsteht. Die hier verwendeten Proben wurden in einer mit Feststoff-Quellen ausgestatteten MBE-Anlage hergestellt, ungewollter Einbau von Wasserstoff kann vernachlässigt werden. Durch die hervorragende Elementkontrolle bei der Ionenimplantation wird in implantierte Proben ebenfalls kein Wasserstoff eingebracht.

3.2 Bandstruktur

Zur Beschreibung der durch Stickstoffeinbau in das Gitter stark modifizierten Bandstruktur werden mehrere Ansätze vorgeschlagen.

Band Anticrossing Model Trotz unvermindert andauernder Diskussion um seine Gültigkeit hat sich das halbempirische „Band Anticrossing Model“ (BAC-Modell) zur Beschreibung der modifizierten elektronischen Bandstruktur in III-V-N-Halbleitern durchgesetzt und wurde seit seiner Veröffentlichung (Shan u. a., 1999a) kontinuierlich weiterentwickelt (Lindsay und O'Reilly, 1999; Wu u. a., 2002, 2004; O'Reilly u. a., 2004) und auch auf ternäre II-VI-Halbleiter erweitert (Walukiewicz u. a., 2000). Die Darstellung in Abbildung 1 basiert auf dem BAC-Modell. Mit diesem Modell lassen sich die Bandkantenverschiebung, Druck- und Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie und weitere Effekte in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration beschreiben. Dabei ist die Bandstruktur in einfachen, analytisch behandelbaren Gleichungen gegeben.

Stickstoff befindet sich wie Arsen in der fünften Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente und bildet somit eine isoelektronische Störstelle, wenn das isovalente Arsen durch den Stickstoff ersetzt wird. Dabei sind Stickstoffatome kleiner und haben eine größere Elektronegativität als Arsenatome. Die Neuordnung des Leitungsbandes im BAC-Modell ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen dem (ausgedehnten) Leitungsband des ungestörten Wirtskristalls $E_c(\mathbf{k})$ und einem lokalisierten Stickstoff-zugehörigen Zustand E_N . Die Existenz eines solchen lokalisierten Zustands in GaAs wird von Hjalmarson u. a. (1980) vorausgesagt, der *unabhängig vom Stickstoffgehalt* bei $E_N = 1,65\text{ eV}$ bzgl. des Valenzbandmaximums liegt. Da die Bandlückenenergie von GaAs $1,426\text{ eV}$ beträgt, liegt dieser Zustand etwa 220 meV über dem Leitungsband-Minimum, also resonant mit Zuständen des Leitungs-

bands. Die Wechselwirkung zwischen dem ausgedehnten Leitungsband des Wirts und dem lokalisierten Stickstoffzustand führt zum „Anticrossing“ und damit, wie in Abbildung 2 gezeigt, zur Formierung von zwei Subbändern $E_-(k)$ und $E_+(k)$. Punktierter dargestellte Linien repräsentieren den als Parabel dargestellten Verlauf des Leitungsbandes des ungestörten (Stickstoff-freien) GaAs $E_c(k)$ und das Stickstoff-Niveau E_N , durchgezogene Linien kennzeichnen den Verlauf des neu strukturierten isotropen Leitungsbandes mit den zwei Subbändern $E_-(k)$ und $E_+(k)$. Das Valenzband wird als unverändert angenommen, da die Verschiebung des Valenzbandes $|\Delta E_v|$ zu niedrigeren Energien nur wenige Prozent der Modifikation des Leitungsbandes beträgt ($|\Delta E_v| < 20 \text{ meV}/\%N$ (Wu u. a., 2002)).

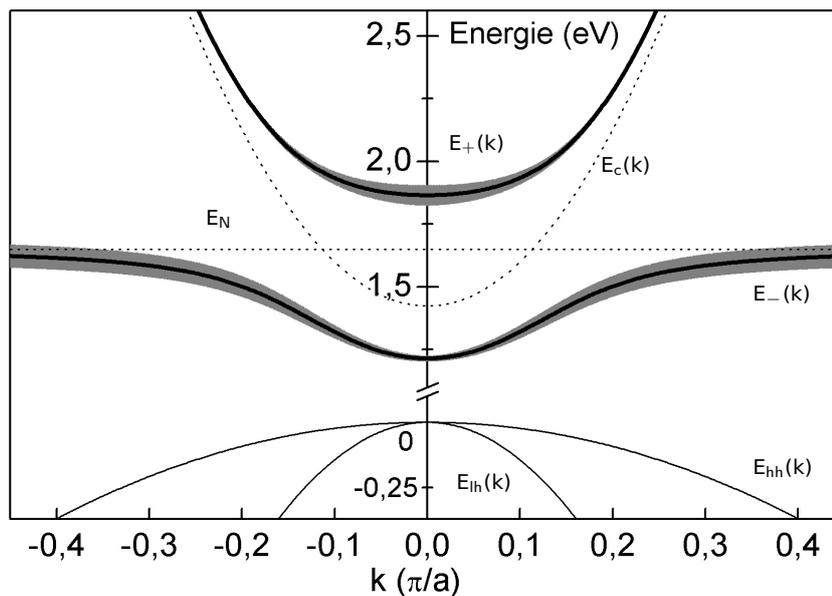


Abbildung 2: Bandstruktur von GaAsN (1,3 %N) in der Umgebung des Zonenzentrums (BAC-Modell). Grau hinterlegte Bereiche kennzeichnen dabei die Verbreiterung des energetischen Zustands (s. Text). Zusätzlich eingezeichnet sind das Leitungsband von GaAs $E_c(k)$ und der resonante Stickstoff-zugehörige Zustand E_N (· · ·) und die Schwerloch- $E_{hh}(k)$ und Leichtlochvalenzbänder $E_{lh}(k)$ (—).

Wesentliche Folgerungen können sofort dem Bild entnommen werden:

- Das Material bleibt ein *direkter* Halbleiter.
- Das vormals aus *einem* Band bestehende Leitungsband wird in *zwei* Subbänder $E_+(k)$ und $E_-(k)$ aufgespalten.
- Der unterste besetzbare Zustand in GaAsN liegt tiefer als in GaAs (Verkleinerung der Bandlücke).

Die Störungstheorie erster Ordnung führt auf folgendes Eigenwertproblem:

$$\begin{vmatrix} E_c(k) - E(k) & V \\ V & E_N - E(k) \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

dessen Eigenlösungen die Dispersion der zwei Subbänder $E_+(k)$ und $E_-(k)$ darstellen:

$$E_{\pm}(k) = \frac{E_c(k) + E_N \pm \sqrt{[E_c(k) - E_N]^2 + 4C^2x}}{2} \quad (3)$$

$E_c(k)$ bzw. E_N sind das Leitungsband des ungestörten Wirts bzw. das im Leitungsband liegende Stickstoff-Niveau. Die Wechselwirkung dieser Zustände wird bestimmt vom Matrixelement $V = C\sqrt{x}$ (Lindsay und O'Reilly, 1999), dabei sind C eine Koppelkonstante und x die Stickstoffkonzentration.

Für ein parabolisches Leitungsband in GaAs (effektive Masse s. Anhang B), $E_N=1,65$ eV, $C=2,7$ eV und $x=0,013$ (Vurgaftman und Meyer, 2003) ergibt sich Abbildung 2. Basierend auf einem „Viel-Störstellen“-Modell, welches eine energetische Zustandsverbreiterung für das Störstellenniveau E_N angibt, folgt mit dem BAC-Modell eine analoge Verbreiterung der Zustände $E_+(k)$ und $E_-(k)$, die als grau hinterlegte Bereiche dargestellt sind (für eine detaillierte Ableitung s. Wu u. a., 2002). Während die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Bandlückenenergie im Rahmen Bandstruktur-Modells quantitativ beschrieben werden können, sagt das Modell die Vergrößerung der Elektronenmasse nur qualitativ (durch die Bildung flacherer Bänder und somit größerer Elektronenmasse) voraus und unterschätzt die experimentell bestimmten Werte (Zhang u. a., 2000; Hai u. a., 2000).

Zustandsdichte im Leitungsband Ausgehend von dieser modifizierten Bandstruktur kann die Zustandsdichte im Leitungsband (engl.: density of states, DOS) von GaAsN berechnet werden (Wu u. a., 2002). Die Zustandsdichte für GaAs (parabolisches Band) kann geschrieben werden als:

$$\rho_{\text{GaAs}}(E_c) = 4\pi \frac{\sqrt{E_c - E_g}}{E_B^{3/2}} \quad (4)$$

wobei

$$E_B = \frac{\hbar^2}{2m_c} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \quad (5)$$

ist. E_g ist die Bandlückenenergie, m_c die effektive Masse der Leitungsbandelektronen und a ist die Gitterkonstante. Damit kann die Zustandsdichte des Leitungsbandes in GaAsN für das BAC-Modell wie folgt dargestellt werden (Wu u. a., 2002):

$$\rho_{\text{GaAsN}}(E) = \frac{1}{\pi} \int_{E_g}^{\infty} \rho_{\text{GaAs}}(E_c) \text{Im} \left[\left(E - E_c - \frac{C^2x}{E - E_N - i\beta C^2 \rho_{\text{GaAs}}(E_N)} \right)^{-1} \right] dE_c \quad (6)$$

Der Vorfaktor beträgt $\beta=0,26$, alle weiteren Werte sind oben aufgeführt bzw. können Anhang B entnommen werden. Die so bestimmten Zustandsdichten pro Einheitszelle für GaAs und $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x=0,004$ und $0,013$) sind in Abbildung 3 bzgl. des Valenzbandmaximums dargestellt.

Die hervorgehobenen Punkte kennzeichnen dabei die Energien E_+ und E_- der entsprechenden Bänder im Zonenzentrum (\diamond) und des resonanten Stickstoffniveaus E_N (∇). Offensichtlich ist einerseits die im Vergleich zum GaAs starke Vergrößerung der Zustandsdichte für

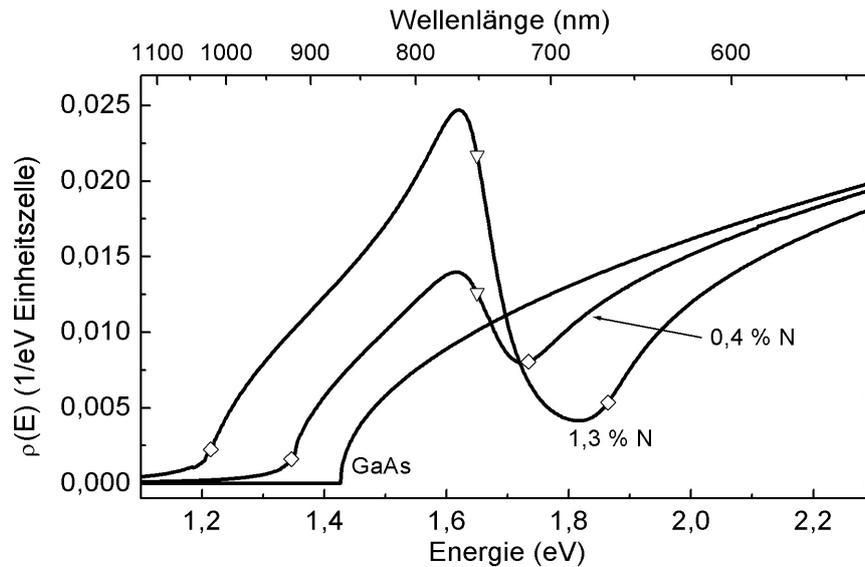


Abbildung 3: Zustandsdichte des Leitungsbandes von GaAs und GaAsN (0,4 % bzw. 1,3 % N). Die eingezeichneten Punkte kennzeichnen E_+ und E_- (\diamond) bzw. E_- (∇).

Zustände wenig oberhalb der Bandkante und andererseits ein Minimum in der Umgebung der E_+ -Zustände resultierend aus dem verbotenen Bereich um E_N (vgl. Abbildung 2).

Effektive Masse Die effektive Masse ist mit der Dispersion des Bandes $E(k)$ wie folgt verknüpft:

$$m^*(k) = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2}{\partial k^2} E(k)}. \quad (7)$$

Abbildung 4 zeigt die isotropen effektiven Massen des Leitungsbandes in GaAs bzw. des unteren Leitungsbandes E_- in $\text{GaAs}_{0,987}\text{N}_{0,013}$ und der für beide Materialien identischen Valenzbänder.

Die Singularität im Verlauf der Masse des E_- resultiert aus dem Wendepunkt der Bandverlaufes (vgl. Abbildung 2).

Andere Ansätze Weitere Zugänge zur Modellierung der Bandstruktur von GaAsN bestehen in Bandstrukturrechnungen basierend auf Pseudopotenzial-Methoden, auf $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Methoden und der „Methode der starken Bindung“ (engl.: tight binding) (O’Reilly u. a., 2004). Eine kurze Zusammenfassung dieser Methoden kann z.B. in (Yu und Cardona, 1996, S.54-91) gefunden werden. Diese Rechnungen bestätigen die experimentellen Fakten wie Reduktion der Bandlücke und Vergrößerung der effektiven Masse.

Viele Pseudopotenzial-Rechnungen resultieren im Gegensatz zum BAC-Modell in einer signifikanten Beimengung von Anteilen weiterer Punkte hoher Symmetrie der Brillouinzone

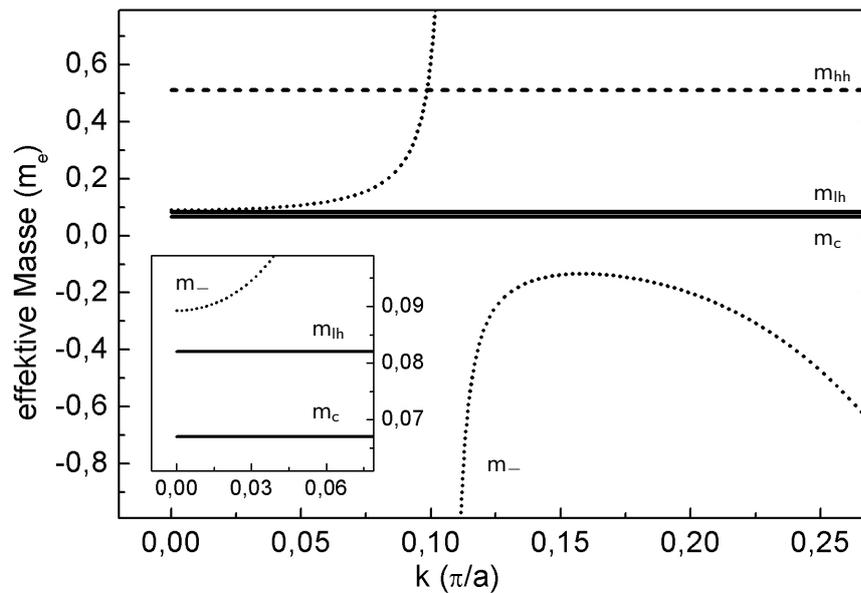


Abbildung 4: Effektive Massen des Schwerloch- (m_{hh} , - - -) und Leichtloch- (m_{lh} , —) -Valenzbandes in GaAs bzw. in GaAsN (1,3 % N) und der Leitungsbänder in beiden Materialsystemen (m_c , —) bzw. (m_- , ···). Für GaAsN ist nur das E_- -Band angegeben. Der Einsatz zeigt m_- , m_{lh} und m_c nahe dem Zonenzentrum.

(X-Punkt (100) und L-Punkt (111)) zum Γ -Punkt (000) (Al-Yacoub und Bellaiche, 2000; Wang, 2001; Gorczyca u. a., 2002, und Referenzen darin). Resonante Raman-Untersuchungen stützen dieses Vermischen der Zustände (Mascarenhas und Seong, 2002; Seong u. a., 2003). Dies wird von anderen Rechnungen nicht bestätigt (Bellaiche u. a., 1997). Gleichfalls können die Stickstoff-zugeordneten Modifikationen der Bandstruktur in der Nähe der energetisch höherliegenden Übergänge E_1 und $E_1 + \Delta_1$ (L-Punkt der Brillouin-Zone) im Rahmen der Virtuellen-Kristall-Näherung unter Einschluss von Gitterverspannung sehr gut beschrieben werden (Leibiger u. a., 2000). Hier wird somit kein Einfluss einer Vermischung der Zustände innerhalb der Brillouinzone beobachtet, wie es o.a. Rechnungen folgend zu erwarten wäre.

Die Beschreibung der Bandstruktur mit diesen Methoden ist jedoch komplex und umfasst mehr, als im Rahmen dieser experimentellen Arbeit dargestellt werden kann. Deshalb beschränken sich diese Ausführungen auf das analytisch einfach auswertbare BAC-Modell.

4 Probenpräparation

Für die Herstellung von III-V-N-Halbleitern gibt es mehrere Methoden. Im Folgenden werden die Methoden kurz charakterisiert, mit denen die hier verwendeten Materialien hergestellt wurden. Im Anschluss werden jeweils die Prozessparameter und -schritte erläutert.

In dieser Arbeit beziehen sich prozentuale Angaben in Übereinstimmung mit der Literatur *nicht* auf die atomare Dichte, sondern auf die molekulare Dichte (entspricht den Anzahlen der primitiven Einheitszelle bzw. Ga-Atome pro Volumen). In GaAs bedeutet damit 30 % N: GaAs_{0,7}N_{0,3} wie auch 100 % N: GaN entspricht.

4.1 Ionenimplantation

Ionenstrahlen haben sich seit vielen Jahrzehnten als Methode zur Materialbearbeitung, -modifikation und -analyse bewährt. Neben epitaktischen Methoden, die durch Anlagern der Elemente in atomarer Form das Material *auf* einem Substrat abscheiden, bietet die Ionenimplantation eine weitere Möglichkeit der Herstellung von III-V-N-Halbleitern. Bei dieser Methode wird der Stickstoff nachträglich *in* das Substrat eingebracht. Dies geschieht in Form beschleunigter Ionen, die je nach Beschleunigungsspannung (typ.: 10 - 1000 keV) in unterschiedlicher Tiefe im Material zur Ruhe kommen. Durch geeignete Wahl der Beschleunigungsspannungen ist es mit mehrfachen Implantationen möglich, gezielt Materialprofile im Substrat zu erzeugen. Vorteil dieser Methode sind die im Gegensatz zur MBE geringen Anforderungen an die Prozessumgebung. So werden Implantationen in der Regel bei Raumtemperatur und nicht unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen ausgeführt. Die Konzentration des implantierten Elements kann durch Messen des Ionenstromes einfach bestimmt werden. Ein weiterer Vorteil ist die gleichfalls sehr gute Element-Kontrolle: durch den Einsatz magnetischer Dipole als Massenseparatoren kann die ungewollte Implantation weiterer Elemente und Isotope verhindert werden. Nur molekulare Verbindungen mit gleicher Masse und Ladungszustand wie das zu implantierende Element oder mehrfach geladene Elemente mit entsprechend vielfacher Masse werden ungewollt implantiert.

Die kinetische Energie des Ions wird in Stoßkaskaden an die Atome des Gitters übertragen. Für Energien größer als die Verlagerungsenergie (engl.: displacement energy, $E_D=18$ eV in GaAs) können Atome ihren Gitterplatz irreversibel verlassen. Folgen sind Implantationsschäden wie Punktdefekte und Punktdefektkomplexe (Wesch u. a., 1989). Ein sich an die Implantation anschließender thermischer Ausheilsschritt (Tempern) kann die Schädigung des Gitters nachträglich wieder reduzieren.

Probenpräparation Durch Ionenimplantation wurde ein annähernd homogenes Stickstoffprofil in GaAs über einen etwa der optischen Eindringtiefe im Bereich des sichtbaren Lichts (für GaAs 600 nm bei $\lambda = 750$ nm (Referenz: Theiss) entsprechenden Tiefenbereich erzeugt. Die Parameter des als Substrat verwendeten Materials sind in Anhang A zusam-

mengefasst.

In vier Implantationsschritten wurden Stickstoffionen mit jeweils verschiedenen Energien und Ionenflüssen implantiert. Tabelle 3 fasst Ionenenergien, -flüsse und -ströme der zur Probenherstellung ausgeführten Implantationen zusammen. Der Ionenfluss ist für eine Probe angegeben, die nach der Implantation 1 % Stickstoff im implantierten Volumen enthält, für andere Stickstoffkonzentrationen wurden entsprechende Vielfache verwendet. Es wurden Proben mit nominell 0,5 %, 1 %, 2 % und 4 % Stickstoff hergestellt. Die Implantationsschritte wurden in der gegebenen Reihenfolge ausgeführt, um ein Ionen-induziertes Mischen im Material zu vermeiden.

Schritt	Ionenenergie (keV)	Ionenfluss (10^{14} / cm^2)	Stromdichte ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	300	67	0,5
2	150	35,2	0,45
3	80	21,1	0,3
4	30	9,4	0,1

Tabelle 3: Kinetische Energie der Ionen, Ionenfluss und Ionenstromdichte für eine Implantation von 1 % Stickstoff.

Die Implantationen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, zur Vermeidung von Gitterführung⁸ wurde die (100)-orientierte Oberfläche um 7° zum Ionenstrahl geneigt. Die mit Hilfe von TRIM (Transport of Ions in Matter, Ziegler und Biersack) simulierten Implantationsprofile und das resultierende Stickstoffprofil sind in Abbildung 5 zusammengefasst.

Eine Möglichkeit zur Minimierung der Gitterschäden besteht in der Implantation bei erhöhten Temperaturen: durch thermisch aktivierte Defektdiffusion kommt es bereits innerhalb des Volumens der Stoßkaskade zum Ausheilen von Defekten (Wendler u. a., 1999). Für Temperaturen oberhalb eines Schwellwertes, der von der Anzahl der pro Ion und Einheitstiefe versetzten Gitteratome (und damit u.a. von Substrat, Ionenspezies und Implantationsenergie) und Ionenstromdichte abhängt, findet für Ionenflüsse bis 2×10^{16} / cm^2 keine Amorphisierung⁹ des Substrates statt. Diese Schwellentemperatur liegt in GaAs bei den hier verwendeten Implantationsbedingungen für Stickstoff mit 305 K (Wendler u. a., 1999) etwas über der Raumtemperatur. Für die Untersuchung von Gitterqualität und Effizienz des Stickstoffeinbaus in das Gitter bei erhöhten Implantationstemperaturen wurden Implantationen bei höheren Temperaturen durchgeführt. Hierbei ist anzumerken, dass die Substrattemperatur bei der Implantation von 4 % Stickstoff auf Grund der in Wärme umgewandelten kinetischen Energie bereits etwa 100°C betrug. Bei sonst unveränderten Implantationsparametern wurde die oben beschriebene Implantation bei 200°C , 300°C und 400°C für nominelle Stickstoffkonzentrationen von 1 und 2 % N durchgeführt.

⁸engl.: channeling, Führung der Ionen entlang der Netzebenen

⁹definiert als: relative Konzentration der versetzten Gitter-Atome (engl.: displaced lattice atoms) $n_{\text{da}} = 1$

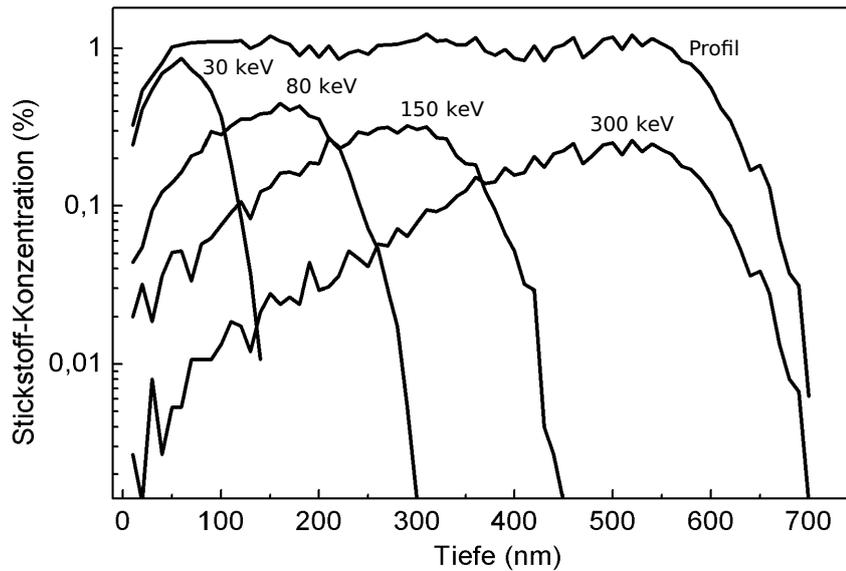


Abbildung 5: Implantationsprofile und resultierendes Profil für eine Implantation von 1 % Stickstoff.

Nach der Implantation befinden sich die Stickstoffatome im Wesentlichen auf Zwischen-gitterplätzen. Um den Stickstoff auf Arsen-Gitterplätzen zu aktivieren und um die während der Implantation verursachten Gitterschäden nachträglich zu minimieren, wurden die Proben bei Temperaturen zwischen 400 °C und 850 °C für Zeiten zwischen 10 s und 300 s thermisch ausgeheilt. Die Temperung erfolgte in einer kommerziellen RTA-Anlage¹⁰ (JetFirst100 der Firma Jipilec) unter Stickstoff-Schutzatmosphäre. Abbildung 6 zeigt den typischen Temperaturverlauf eines Temperschlittes. Stickstoff-Diffusion und -umverteilung während des Temperns kann vernachlässigt werden (Shan u. a., 1999b).

Nach einem Vorheisschritt bei einer Temperatur von 120 °C zur Verdampfung der Restfeuchte auf der Probe und im Ofen wird die Temperatur entsprechend der thermischen Trägheit des Systems schnellstmöglich auf den Zielwert erhöht, ein von einem Thermoelement an der Probenrückseite kontrollierter Regelkreis steuert dabei die von Halogenlampen abgegebene Leistung. Der Temperaturgradient K/s des Temperaturanstiegs muss dabei so gewählt werden, dass ein Überschwingen (s. Abbildung 6 nahe $t = 90$ s) weitgehend vermieden wird. Generell wird ein Überschreiten von 40 K/s nicht empfohlen. Da bei Temperaturen oberhalb 650 °C das Arsen in GaAs sehr mobil wird und stark ausdiffundiert, wurde zur Limitierung des Gasflusses zur Probenoberfläche und damit zur Vergrößerung des Arsen-Partialdrucks an der Probenoberfläche diese mit einem GaAs-Wafer abgedeckt. Dazu wurde die Probe zum Tempern mit der implantierten Seite nach unten auf einen gereinigten und unbehandelten GaAs-Wafer gelegt. Dies reduziert die Ausdiffusion von Elementen und bietet Schutz vor Dekomposition des GaAs. Nach maximal 3 Temperungen (in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur) wurde diese Unterlage ausgetauscht.

¹⁰rapid thermal annealing, engl. für schnelles thermisches Ausheizen/Tempern

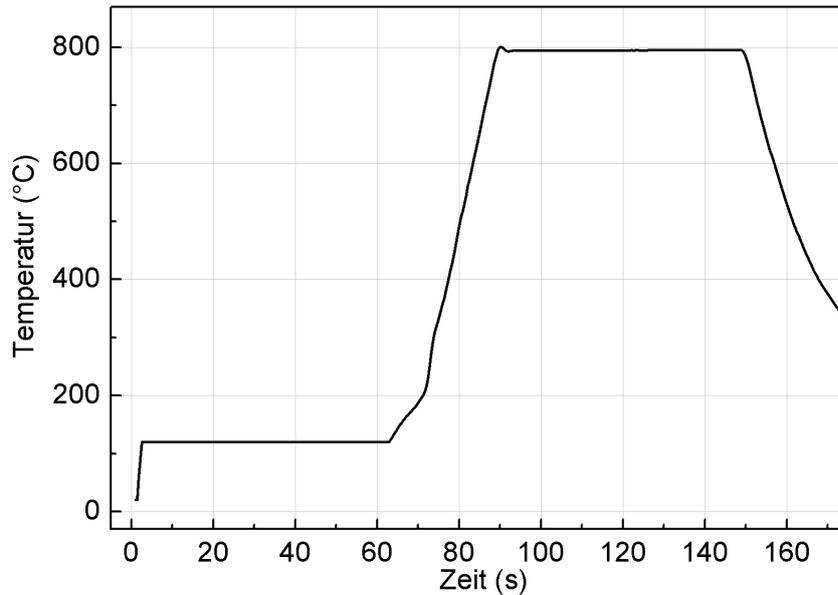


Abbildung 6: Temperaturverlauf während einer Temperung bei 800 °C für 60 s.

Der untersuchte Temperaturbereich wird von der thermischen Stabilität von GaAs auf ca. 850 °C limitiert. Bei dieser Temperatur zeigen die Proben bereits deutliche Verfärbungen und Rückstände auf der Oberfläche, die auf eine beginnende thermische Zersetzung zurückzuführen sind.

4.2 MBE

Die Anfang der 70er Jahre entwickelte (Cho, 1971) Molekularstrahl-Epitaxie (engl.: molecular beam epitaxy, MBE) ist neben der Gasphasen-Epitaxie (engl.: vapor phase epitaxy, VPE¹¹) die am weitesten verbreitete Epitaxie-Methode. Unter Ultrahochvakuum-Bedingungen werden von Plasmaquellen oder Effusionszellen freigesetzte Elemente auf einem geheizten Substrat abgeschieden. Damit können neben hochqualitativen Schichten mit ausgezeichneter Kontrolle von Dicke, Zusammensetzung und Dotierung abrupte Grenzflächen mit atomarer Rauigkeit hergestellt werden. Die MBE bietet im Gegensatz zur VPE einen weiteren Parameterbereich und bessere Kontrolle über die eingebauten Elemente, jedoch sind die Wachstumsgeschwindigkeiten bedeutend geringer.

Probenpräparation Die hier untersuchten Proben wurden am PDI (Paul-Drude-Institut, Referenz: PDI) in Berlin gewachsen. Die Probenstruktur ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt, die aktive Schicht besteht dabei aus GaAs (GaAs-Probe) bzw. aus Ga_{0,987}AsN_{0,013} (GaAsN-Probe).

Der atomare Stickstoff wurde in einer RF-Plasmaquelle erzeugt, alle anderen Gruppe-III- und Gruppe-V-Elemente wurden von Feststoffquellen bereitgestellt. Abbildung 7 zeigt einen

¹¹auch: chemical vapour deposition, CVD

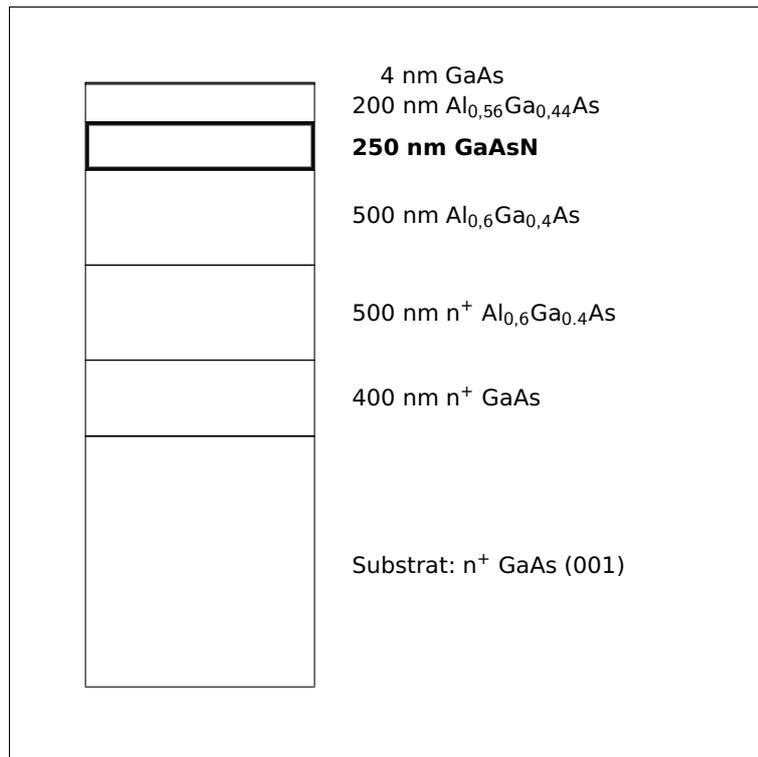


Abbildung 7: Struktur der MBE-Probe ($n^+ = 2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$). Der aktive Bereich ist fett hervorgehoben.

Querschnitt durch die Probe. Die Substrattemperaturen betragen 510°C für GaAs und AlGaAs und 420°C für GaAsN, die Wachstumsgeschwindigkeiten betragen 1 ML/s (ML: Monolage) für AlGaAs und GaAsN bzw. 0,5 ML/s für GaAs. Die Bandlückenenergie wurde mittels photomodulierter Reflexionsänderung (s. Kapitel 5.1) bestimmt. Der daraus auf Grundlage des BAC-Modells (s. Kapitel 3.2) bestimmte Stickstoffgehalt in der GaAsN-Schicht (hier bezeichnet als aktive Schicht) beträgt 1,3 %. Dieser Wert wird von Röntgenbeugungs-Experimenten (s. Kapitel 3.1) bestätigt. Zur Homogenisierung der Stickstoffkonzentration in der aktiven Schicht (Grenouillet u. a., 2002) und zur Beseitigung von mit doppelt besetzten Gitterstellen assoziierten Störstellen (Krispin u. a., 2003) wurde die Probe bei 800°C für 60 s (Mussler u. a., 2003) getempert. Die Bandlückenenergie nach dem Tempersschritt betrug 1,21 eV.

Eine Stickstoff-freie Referenzprobe mit analogen Parametern wurde gleichfalls hergestellt. Der Aluminiumgehalt der AlGaAs-Schichten in dieser Probe beträgt im Unterschied zur Stickstoff-haltigen Probe 56 %.

Die Verwendung sehr selektiver Ätzen ermöglicht es, in der Schichtstruktur von Abbildung 7 das Substrat selektiv zu entfernen. In einem zusätzlichen Schritt kann die AlGaAs-Schicht entfernt werden. Dies erlaubt die Durchführung von Transmissionsexperimenten an der somit freistehenden aktiven Schicht (Al_{0,56}Ga_{0,44}As ist transparent für Wellenlängen größer als 615 nm). Kontaktiert man die Probe elektrisch, ermöglicht die hohe Dotierung der Materialien das Anlegen elektrischer Felder an die aktive Schicht. Dazu wird das Substrat

mit einem ohmschen Kontakt versehen (für ein lateral homogenes Feld im aktiven Bereich muss die dotierte AlGaAs-Schicht erhalten bleiben). Die Kontaktierung der Probenoberseite erfolgt mit einem semitransparenten Schottkykontakt, um das über der aktiven Schicht abfallende Feld zusätzlich zu vergrößern. Diese Art der Kontaktierung ermöglicht die Untersuchung optischer Eigenschaften der Probe unter dem Einfluss eines externen elektrischen Feldes (Elektromodulierte Reflexion / Transmission). Eine detaillierte Anleitung sowohl zur Prozessierung der freistehenden Schicht als auch der Kontaktierung findet sich in Anhang C.

5 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel sind die in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Methoden und jeweils das zugrundeliegende Messprinzip beschrieben. Details der Messanordnungen werden in Anhang D zusammengefasst.

5.1 Photomodulierte Reflexion

Das Messprinzip von Modulationstechniken beruht auf der periodischen Modulation eines Parameters, Messgröße ist die damit induzierte Änderung eines Materialparameters. Wird beispielsweise in einem Halbleiter die *Temperatur* periodisch moduliert (i.d.R. durch periodisch unterbrochenes Laserlicht), kommt es in der Umgebung der Bandkantenenergie zu starker Modulation der Absorption, da die Bandlücke in Halbleitern von der Temperatur abhängt. Bereiche weit unter- oder oberhalb der Bandlücke bleiben unverändert. Das resultierende Differenzspektrum („mit Laser“ minus „ohne Laser“) zeigt somit eine relativ scharfe Struktur in der Nähe der Bandkante. Scharfe Strukturen an kritischen Punkten der Bandstruktur¹² sind ein generelles Merkmal der Modulationstechniken, die sich damit zur sehr genauen Bestimmung der kritischen Punkte eignen.

Der modulierte Parameter bei der Photomodulierten Reflexion (PR) ist das *elektrische Feld* in der Probe. In GaAs wird das an der Oberfläche des Halbleiters entstehende Feld durch die Bandverbiegung erzeugt, die bestimmt wird von der Lage des Fermiveneaus im Halbleiter (in dotiertem GaAs nahe des entsprechenden Störstellenniveaus) und von der Lage des durch Oberflächenzustände nahe der Mitte der Bandlücke „gepinnten“ Fermiveneaus an der Oberfläche (n-artiges GaAs, (110)-Oberfläche: $\Phi(z=0) = 0,75 \text{ eV}$ (Spicer u. a., 1979)). Das mit der Tiefe z vom Oberflächenwert \mathcal{E}_{\max} linear auf null ($z = d$) abfallende Feld wird bestimmt durch:

$$\mathcal{E}(z) = \frac{\partial}{\partial z} \Phi(z) = \frac{\partial}{\partial z} \frac{2\pi N e}{\epsilon_0} (z - d)^2, \quad (8)$$

wobei d die Dicke der Raumladungszone und N die Dotierungskonzentration sind. Für $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich ein Oberflächenfeld von $\mathcal{E}_{\max} = \mathcal{E}(z=0) = 1,6 \times 10^4 \text{ V/cm}$, die Raumladungszone hat eine Ausdehnung von ca. $d = 950 \text{ nm}$. Abbildung 8 zeigt den Potenzialverlauf Φ und den entsprechend Gleichung 8 daraus berechneten Verlauf des Oberflächenfeldes \mathcal{E} in GaAs für eine Ladungsträgerdichte $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Abbildung 9(a) zeigt den Verlauf des Leitungsbandes der in Kapitel 4.2 beschriebenen Schichtstruktur (GaAs-Probe) mit und ohne Vorspannung (1 V).

Das elektrische Feld in der aktiven Schicht beträgt bei einer Ladungsträgerdichte von $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ im GaAs ca. 4000 V/cm für den unvorspannten Fall, bei Anlegen einer Vorspannung von 1 V beträgt das Feld ca. $1,5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ (1D Poisson solver, Referenz: Snider).

¹²kritischer Punkt: Singularität in der kombinierten Zustandsdichte

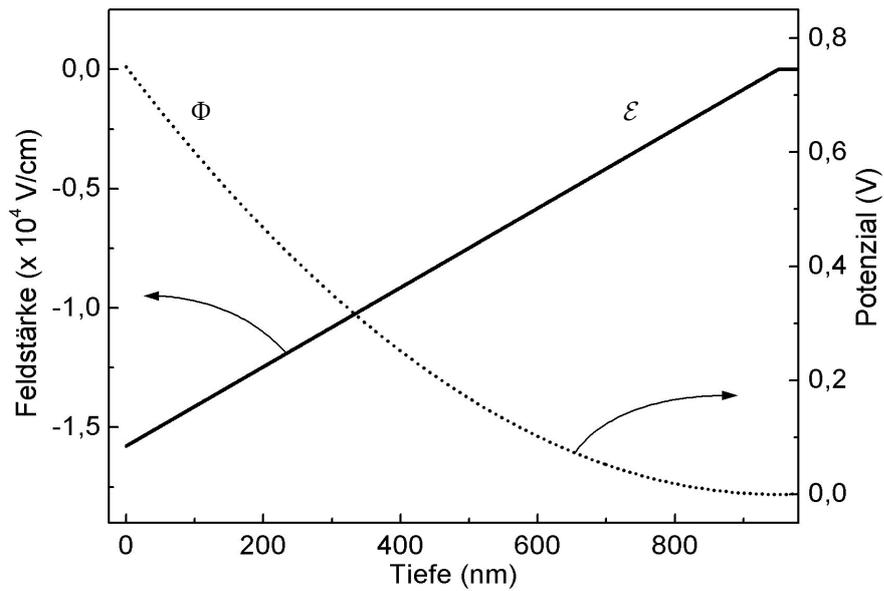


Abbildung 8: (a) Potenzialverlauf Φ (···) und Verlauf des elektrischen Feldes \mathcal{E} (—) über der Tiefe für GaAs ($N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Das elektrische Feld an der Oberfläche beträgt $1,6 \times 10^4$ V/cm, die Ausdehnung der Raumladungszone beträgt 950 nm.

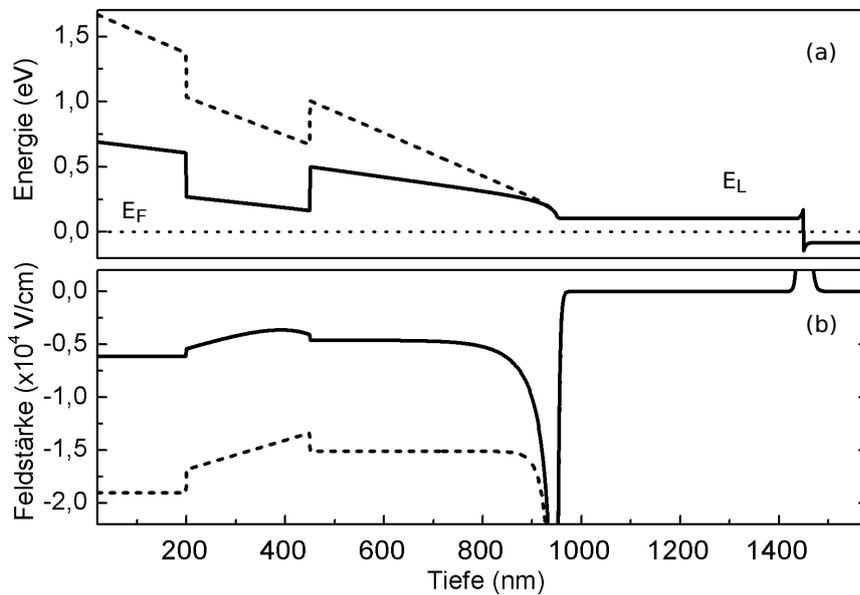


Abbildung 9: (a) Schematischer Verlauf des Leitungsbandes E_L der MBE-Probe (vgl. Kapitel 4.2) ohne (—) und mit (- - -) Vorspannung (1 V). Zusätzlich eingezeichnet ist die Fermienergie E_F (···).

(b) Betrag des elektrischen Feldes ohne (—) und mit (- - -) Vorspannung (1 V).

Wird ein periodisch unterbrochener (gechoppter) Laserstrahl auf die Oberfläche gerichtet, separieren die so generierten Ladungsträger im Feld und schirmen dieses damit ab. Dies führt zur periodischen Modulation des Feldes in der Probe.

Mit Hilfe der dielektrischen Funktion $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$ wird der Brechungsindex $n+ik$ definiert als:

$$n(E) + ik(E) = \sqrt{\varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)}. \quad (9)$$

Für parabolische Bänder kann die dielektrische Funktion $\varepsilon(E, \Gamma)$ in der Umgebung eines 3D-kritischen Punkts (M_0 -Typ) geschrieben werden als (Aspnes, 1980):

$$\varepsilon(E, \Gamma) = A^* \Gamma^{-\frac{1}{2}} e^{i\theta^*} (E - E_g + i\Gamma)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

wobei E die Photonenergie, Γ ein Verbreiterungsparameter, A^* ein Amplitudenfaktor, θ^* ein Phasenprojektionsfaktor und E_g die Bandlückenenergie sind. Eine Änderung der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon$ führt unter Vernachlässigung von Feldinhomogenitäten in der Probe und exzitonischen Effekten zur Modifikation der Reflexion entsprechend

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[\frac{2}{n(\varepsilon - 1)} \Delta\varepsilon \right]. \quad (11)$$

Dabei kann die Reflexionsänderung $\Delta R/R$ in Änderungen der (über die Kramers-Kronig-Beziehung miteinander verknüpften) Real- und Imaginärteile $\Delta\varepsilon_1$ bzw. $\Delta\varepsilon_2$ separiert werden:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta\varepsilon_1 + \beta \Delta\varepsilon_2 = \frac{\partial \ln R}{\partial \varepsilon_1} \Delta\varepsilon_1 + \frac{\partial \ln R}{\partial \varepsilon_2} \Delta\varepsilon_2. \quad (12)$$

Der natürliche Logarithmus $\ln R$ in Gleichung 12 folgt aus der Darstellung des Totalen Differenzials ΔR bezogen auf R . Abbildung 10 stellt die Seraphin-Koeffizienten $\alpha(E)$ und $\beta(E)$ für GaAs dar.

Wie man der Abbildung sofort entnimmt, kann β im Spektralbereich nahe der Bandkante vernachlässigt werden. Da $\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$ von derselben Größenordnung sind, dominiert die Modifikation des Realteiles der dielektrischen Funktion das Reflexionsspektrum. Die Bildung des Totalen Differenzials von $\varepsilon_1(n, k)$ für kleine Änderungen führt auf die wesentlichen Beiträge zur Reflexionsänderung:

$$\frac{\Delta R}{R} = 2\alpha(n\Delta n - k\Delta k), \quad (13)$$

α ist dabei der Seraphin-Koeffizient aus Abbildung 10.

Low field limit Definiert man die elektrooptische Energie Θ mit

$$\Theta(\mathcal{E}) = \left(\frac{e^2 \mathcal{E}^2 \hbar^2}{8m_{cv}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

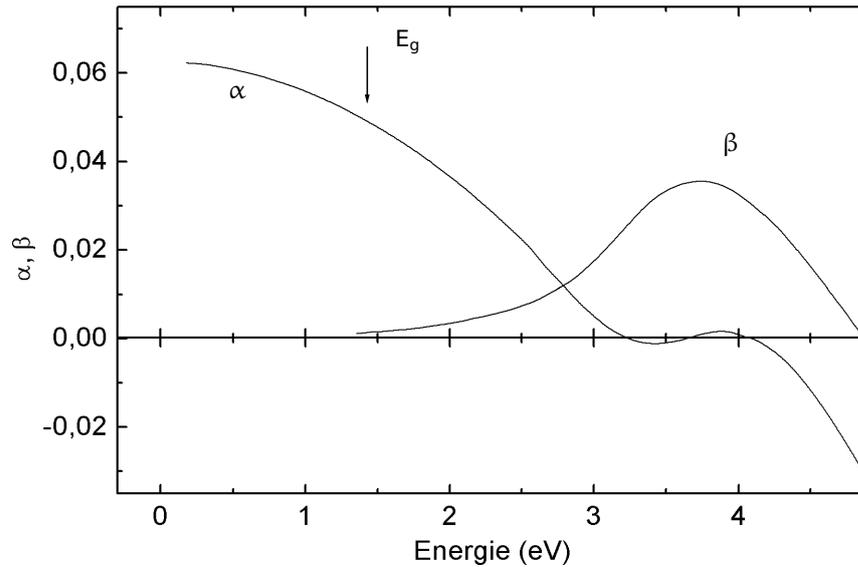


Abbildung 10: Spektrale Abhängigkeit der Seraphin-Koeffizienten α und β von GaAs (aus: Seraphin und Bottka, 1966).

als Funktion des anliegenden elektrischen Feldes \mathcal{E} , wobei e die Elementarladung und m_{cv} die reduzierte Interbandmasse in Feldrichtung ($1/m_{cv} = 1/m_c + 1/m_{hh}$ bzw. $1/m_c + 1/m_{lh}$) sind, so folgt für $\Gamma \gg \Theta$ (im Limit kleiner Felder, „Low field limit“):

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Theta^3}{3E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} E^2 \varepsilon(E, \Gamma), \quad (15)$$

eine detaillierte Ableitung kann in (Yu und Cardona, 1996, S. 317) gefunden werden.

Zwei Punkte seien hier hervorgehoben.

Erstens: wegen $\Theta^3 \sim \mathcal{E}^2$ hängt auch $\Delta\varepsilon$ quadratisch vom Feld \mathcal{E} ab. Dabei skaliert das Feld die gesamte Kurve, hat jedoch keinen Einfluss auf die Kurvenform. Das ermöglicht die einfache Analyse der PR-Daten, da das Oberflächenfeld von mit Dauerstrichlasern erzeugten Ladungsträgerdichten nur moduliert, aber nicht vollständig abgeschirmt werden kann.

Zweitens: die vom elektrischen Feld induzierte Modifikation $\Delta\varepsilon$ der dielektrischen Funktion ε ist verknüpft mit der *dritten Ableitung der dielektrischen Funktion* ε . Dies resultiert, wie oben bereits qualitativ diskutiert, in sehr scharfen Merkmalen an kritischen Punkten der Bandstruktur, an denen die dielektrische Funktion selbst sehr breite Merkmale aufweisen kann.

Die Reflexionsänderung, die entsprechend Gleichung 11 im Wesentlichen von der dritten Ableitung der dielektrischen Funktion nach der Energie bestimmt wird, kann wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{\Delta R}{R}(E, \Gamma) = \text{Re} \left[A e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-\frac{5}{2}} \right], \quad (16)$$

wobei in Analogie zu Gleichung 10 A ein Amplitudenparameter, θ ein Phasenfaktor und Γ ein Verbreiterungsparameter sind, E_g ist die Bandlückenenergie. Die Diskussion dieser hier

nur in seinen wesentlichen Punkten zusammengefassten Ableitung kann in (Aspnes, 1973) gefunden werden.

Abbildung 11 zeigt schematisch den Verlauf der Realteile von $\varepsilon(E)$ mit und ohne Feld und den Verlauf des resultierenden PR-Spektrums.

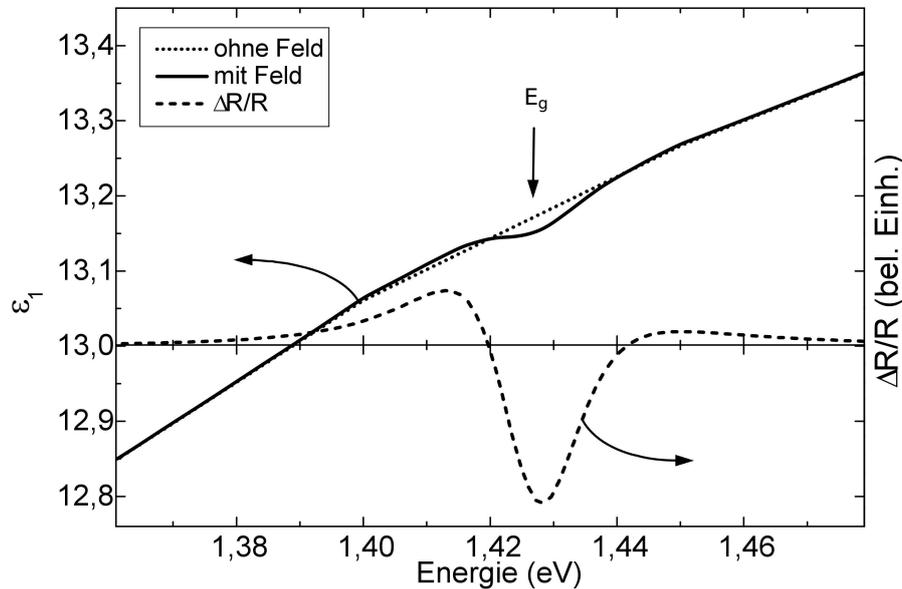


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Realteils der dielektrischen Funktion

ε_1 von GaAs im „Low field limit“ für den ungestörten Fall (···), mit elektrischem

Feld (—) und das resultierende PR-Spektrum (- - -).

Gleichung 16 führt, wie in Abbildung 11 gezeigt, zu einer energetisch eng um die Bandlückenenergie lokalisierten Modulation der Reflexion mit zwei Nulldurchgängen. Aus der Lage und relativen Amplitude der Extrema kann die Lage der Bandlückenenergie einfach bestimmt werden (siehe z.B. Aspnes, 1980).

Zeigt der experimentelle Kurvenverlauf starke Abweichungen von der Theorie in der Höhe der Extrema, führt das zu Fehlern in der Bestimmung der Bandlückenenergie. Da jedoch die vier Parameter aus Gleichung 16 die Eigenschaften der Reflexionskurve jeweils unabhängig voneinander beeinflussen (A skaliert ausschließlich, θ beeinflusst das Verhältnis der Amplituden der Extrema, Γ bestimmt den Abstand der Extrema und E_g die Position der Kurve auf der Energieskala), bietet sich die Simulation der Reflexionsänderung per Gleichung 16 und eine Anpassung der Parameter an die experimentellen Daten an. Das wird ermöglicht durch eine im Rahmen dieser Arbeit erstellte Computeranwendung, die aus den vier Parametern die theoretische Reflexionsänderung berechnet und diese zusammen mit dem experimentell bestimmten Verlauf der Reflexionsänderung darstellt. Manuelles Einstellen der Parameter ermöglicht eine optimale Anpassung der simulierten Kurve an den gemessenen Kurvenverlauf. Eine automatisierte Kurvenanpassung nach der „Methode der kleinsten Quadrate“ lieferte auf Grund des schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses für viele Proben kein sinnvolles Ergebnis und wurde deshalb verworfen.

Abbildung 12 zeigt den Verlauf von $\Delta R/R$ für eine Stickstoff-implantierte GaAs-Probe (1 % N, getempert bei 600 °C) zusammen mit dem per Gleichung 16 simulierten Verlauf (Parameter: $\theta = 1,275 \pi$, $\Gamma = 60$ meV und $E_g = 1,36$ eV).

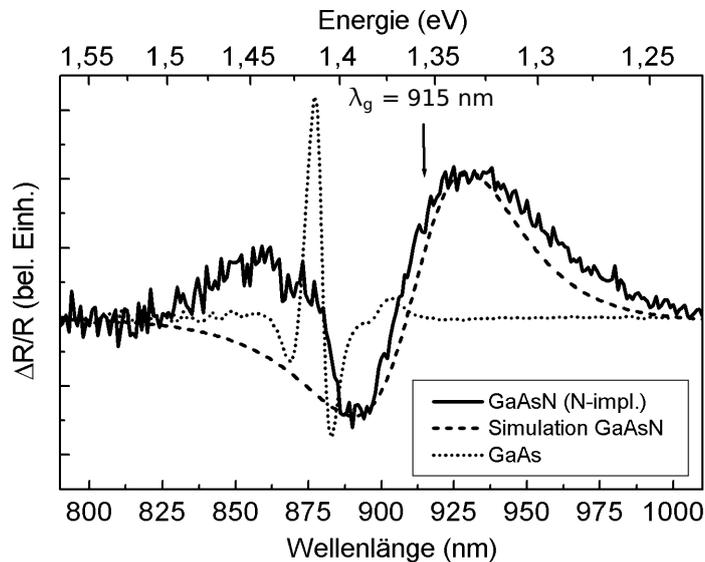


Abbildung 12: PR-Spektrum einer Stickstoff-implantierten Probe (—) für 1 % N und Simulation (- - -). Zusätzlich dargestellt ist das PR-Spektrum von GaAs (· · ·).

Die aus der Simulation bestimmte Wellenlänge der Bandlücke λ_g ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Zusätzlich eingezeichnet ist der Verlauf der Reflexionsänderung für GaAs.

Typische Verbreiterungsparameter Γ sind für LEC¹³-gewachsenes GaAs 8,5 meV, für MBE-gewachsenes GaAs 29 meV, für MBE-gewachsenes GaAsN 39 meV und für Stickstoff-implantiertes GaAs 40 - 70 meV.

Die im Vergleich zu GaAs signifikante Verbreiterung des Merkmals im MBE-gewachsenen GaAsN ist eine Folge des Stickstoffeinbaus, der zu einer Zustandsverbreiterung des E_{-} -Zustands (s. Kapitel 3.2) führt. Zusätzlich vergrößert wird der Effekt in implantierten Proben durch die bei der Ionenimplantation verursachte Gitterunordnung und die damit verbundene Verbreiterung der Zustände, so wird bei Implantation von Ga in GaAs eine analoge Verbreiterung festgestellt (Shan u. a., 1999b). Eine weitere Ursache für die Verbreiterung können Stickstoff-Inhomogenitäten in der Probe (Abweichungen vom projektierten Rechteckprofil) sein. Ersichtlich ist die Verschiebung der Bandkante gegenüber dem Wert von GaAs zu größeren Wellenlängen (s. Kapitel 3). Die für viele der untersuchten Spektren typische Abweichung vom simulierten Verlauf resultiert aus der starken Inhomogenität des elektrischen Feldes (Aspnes, 1980) im untersuchten Tiefenbereich (siehe nächster Abschnitt). Auf Grund der geringen Dicke der zu untersuchenden Schicht ist das elektrische Feld in den MBE-gewachsenen Proben deutlich homogener (vgl. Abbildung 9), die beobachteten Abweichungen der Reflexionsänderung vom simulierten Verlauf sind geringer als für das

¹³liquid encapsulated Czochralski: Herstellungsmethode für Halbleiter

implantierte GaAs (hier nicht gezeigt).

In Gallium implantiertem GaAs wurde keine Verschiebung der Bandlückenenergie gegenüber dem nicht implantierten Material festgestellt (Shan u. a., 1999b). Die Modifikation der Bandlückenenergie ist somit Resultat des Stickstoff-Einbaus und kein Artefakt der Ionenimplantation.

Gleichung 15 gilt, wie bereits angeführt, im Limit kleiner Felder $\Gamma \gg \Theta(\mathcal{E})$; in der Praxis gilt:

$$\Gamma \geq \Theta(\mathcal{E})/3. \quad (17)$$

Für GaAs bzw. im Stickstoff-implantierten GaAs beträgt das intrinsische Oberflächenfeld $1,6 \times 10^4$ V/cm (s.o.), womit sich für die elektrooptische Energie $\Theta = 7$ meV ergibt. Mit den oben gegebenen Werten für Γ ist Gleichung 17 erfüllt. In den MBE-gewachsenen Proben betragen die aus den über der GaAs- bzw. GaAsN-Schicht abfallenden Feldern bestimmten elektrooptischen Energien ca. 3 meV und sind damit deutlich kleiner als die an diesen Materialien bestimmten Verbreiterungsparameter Γ . Alle hier untersuchten Materialien werden somit im Limit kleiner Felder untersucht.

Eine Prinzipskizze des experimentellen Aufbaus und detaillierte Erläuterungen zur Messung finden sich in Anhang D.1. Weitergehende Ausführungen sowohl zu theoretischen als auch zu praktischen Aspekten können beispielsweise in (Aspnes, 1980) gefunden werden.

Informationstiefe Im Falle der PR-Messungen wird die Informationstiefe einerseits limitiert durch den Tiefenbereich, in dem das elektrische Feld moduliert werden kann, dieser Bereich ist durch die Ausdehnung der Raumladungszone gegeben. Diese beträgt für GaAs und Stickstoff-implantiertes GaAs ca. 1 μm (s. vorheriger Abschnitt). In der MBE-gewachsenen Probe fällt das Feld über dem gesamten undotierten Bereich und damit bis in eine Tiefe von gleichfalls ca. 1 μm ab (vgl. Abbildung 9 auf Seite 27).

Zusätzlich wird die Informationstiefe begrenzt von jener Tiefe im Material, aus der noch mit ausreichender Intensität Licht zur Oberfläche zurückgestreut wird. Diese Beiträge zur Reflexion werden von der Absorption des Lichts im Material bestimmt. Die Intensität des rückgestreuten Lichts I_d , integriert von der Oberfläche bis zur Tiefe d , beträgt:

$$I_d = \int_0^d I_0 A e^{-2\alpha x} dx = \frac{I_0 A}{2\alpha} (1 - e^{-2\alpha d}), \quad (18)$$

dabei sind I_0 und α die Intensität und der Absorptionskoeffizient des einfallenden Lichts. A ist ein u.a. von der Messgeometrie abhängiger Faktor, der die Größe des Anteils des in die Beobachtungsrichtung zurückgestreuten Lichts bestimmt. Der aus größeren Tiefen $x > d$ rückgestreute Anteil I_∞ beträgt damit:

$$I_\infty = \int_d^\infty I_0 A e^{-2\alpha x} dx = \frac{I_0 A}{2\alpha} e^{-2\alpha d}. \quad (19)$$

Definiert man die Informationstiefe d_I als den Tiefenbereich, aus dem 90 % des rückgestreuten Lichts kommen, so folgt aus:

$$\frac{I_{d_I}}{I_{d_I} + I_{\infty}} = 0,9 \quad \text{bzw.} \quad e^{-2\alpha d_I} = 0,1 \quad (20)$$

für die Informationstiefe d_I :

$$d_I = \frac{-\ln 0,1}{2\alpha}. \quad (21)$$

Die entsprechend Gleichung 21 bestimmten Informationstiefen für $\text{Al}_{0,59}\text{Ga}_{0,41}\text{As}$, GaAs und $\text{GaAs}_{0,016}\text{N}_{0,984}$ sind in Abbildung 13 als Funktionen der Wellenlänge des Lichts zusammengetragen, die Absorptionskoeffizienten α für GaAs und AlGaAs bzw. GaAsN wurden (Theiss) bzw. (Leibiger u. a., 2001) entnommen.

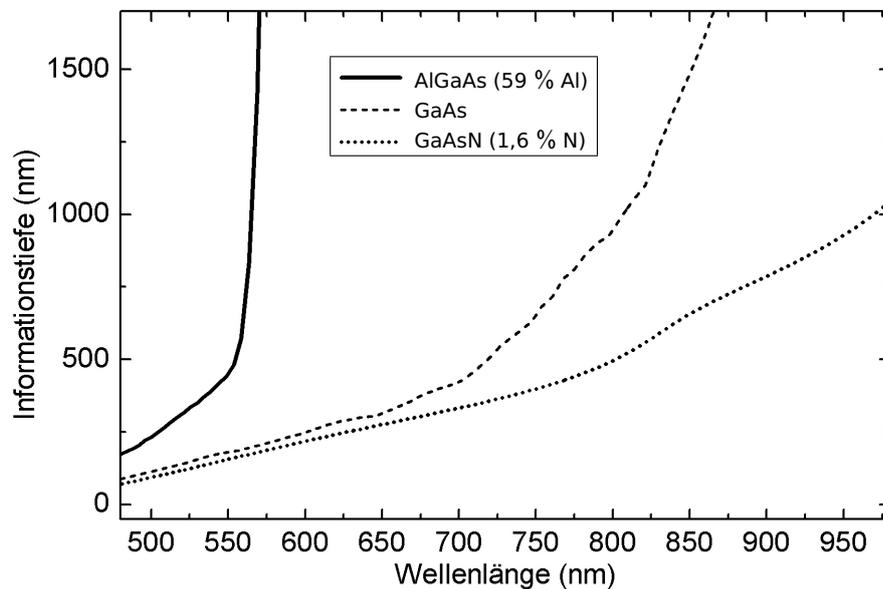


Abbildung 13: Informationstiefen für AlGaAs, GaAs und GaAsN als Funktion der Lichtwellenlänge.

Für Stickstoff-implantiertes GaAs werden auf Grund der im Vergleich zu GaAs relativ geringen Bandlückenreduktion gleiche Absorptionskoeffizienten und damit Informationstiefen angenommen. Die Informationstiefen dieser Materialien sind für Wellenlängen oberhalb von ca. 810 nm größer als die Raumladungszone. Für Wellenlängen größer als 810 nm limitiert somit die Ausdehnung der Raumladungszone die Informationstiefe auf ca. 1 μm , in den unten vorgestellten Messungen nahe der Bandkante von GaAs gewinnt man somit Informationen des gesamten implantierten Bereichs, Beiträge aus nicht implantierten Tiefenbereichen sind nicht zu erwarten.

In den MBE-gewachsenen Proben übersteigt in GaAs für Wellenlängen größer als ca. 600 nm und in GaAsN (1,6 %N) für Wellenlängen größer als ca. 630 nm der Betrag der Informationstiefe die Schichtdicke der aktiven Schicht. Unter Vernachlässigung der Absorption

im AlGaAs gewinnt man für diese Wellenlängenbereiche Informationen der gesamten aktiven Schicht, Beiträge vom Substrat können auch beobachtet werden.

Elektrotransmission In PR-Messungen wird, wie bereits ausgeführt, das elektrische Feld von periodisch generierten Ladungsträgern moduliert. Eine Probenstruktur wie die in Abbildung 7 auf Seite 24 gegebene ermöglicht die elektrische Kontaktierung und damit die Modulation des elektrischen Feldes über eine extern angelegte Spannung und damit die Verwendung beliebiger elektrischer Felder. Die Prozessierung einer freistehenden Schicht (s. Anhang C) ermöglicht zusätzlich die Aufnahme Substrat-freier Spektren.

5.2 Raman-Spektroskopie

In Raman-Messungen werden Schwingungsmoden (Phononen) des Kristalls nahe dem Zentrum der Brillouinzone detektiert. Energie- und Impulserhaltung resultieren zusammen mit der geometrischen Anordnung des Experiments relativ zu den Kristallachsen in Raman-Tensoren, welche die Auswahlregeln festlegen. Die resultierenden Spektren zeigen um die Phononenenergie gegen die Laserlinie verschobene, homogen verbreiterte (Lorentz-förmige) Linien. Bei *Emission* eines Phonons ist die Linie zu niedrigeren Frequenzen verschoben (Stokes-Linie), bei *Absorption* zu höheren Frequenzen (Anti-Stokes-Linie). Der Gesamtimpuls setzt sich aus den Wellenzahlvektoren des ein- und ausfallenden Lichts und dem Quasiimpuls des beteiligten Phonons zusammen. Im Falle von Gitterstörungen bricht die Impulserhaltung zusammen und der Quasiimpuls ist keine gute Quantenzahl mehr. Damit verlieren die Auswahlregeln ihre Gültigkeit, alle Schwingungsmoden werden beobachtbar und das gemessene Spektrum wird bestimmt von der Zustandsdichte der Phononen. Allerdings eignet sich Raman-Streuung erster Ordnung wegen möglicher lokaler Reorientierung der kristallografischen Achsen während des Temperns und der damit verbundenen Modifikation des Raman-Tensors nur bedingt zur quantitativen Analyse von Gitterschäden (Artús u. a., 1997).

Neben den Phononen des Wirtskristalls können in dotierten Materialien Schwingungsmoden des Dotierelements mit Atomen des Wirtskristalls beobachtet werden. In GaAsN beobachtet man z.B. eine Ga-N-Schwingungsmode (s. Kapitel 3.1).

Messaufbau Die Raman-Messungen wurden an einem kommerziellen Raman-Spektrometer LabRAM der Firma *Jobin Yvon* (Referenz: Jobin Yvon) durchgeführt. Anregende Lichtquelle war ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (polarisiert) mit einer Anregungswellenlänge von 532,4 nm und einer Anregungsleistung (auf der Probenoberfläche) von 10 mW. Der Laser wird mit einem Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert, welches ebenfalls das rückgestreute Licht aufnimmt (Rückstreugeometrie). Für das verwendete Objektiv (50x, Fokus-Durchmesser: 50 μm) ergibt sich eine Flächenleistung von 130 W/cm². In einem schmalbandigen Kerbfilter (engl.: notch filter) wird der elastisch (Rayleigh-) gestreute Anteil ausgefiltert. Die niederfrequente Komponente des rückgestreuten Licht (Stokes-Linie,

Phononen-Absorption) wird mit einem Gitter spektral zerlegt und auf eine CCD-Zeile abgebildet. Die spektrale Auflösung beträgt für das hier verwendete Gitter (1800 Striche/mm) 2 cm^{-1} .

Das rückgestreute Licht wird unpolarisiert analysiert. In der Porto-Notation entspricht diese Streugeometrie $z(x\star)\bar{z}$, dabei steht „ \star “ für beliebige Polarisationsrichtungen $\star \perp z$. Für $z \parallel (001)$ sind die transversal-optischen Moden verboten, nur longitudinal-optische werden beobachtet. Dies gilt für beliebige Polarisationsrichtungen¹⁴ $x \perp z$ (European Commission, 1998).

Informationstiefe Entsprechend Abbildung 13 beträgt die Informationstiefe bei der zur Messung genutzten Wellenlänge für GaAs ca. 150 nm, für Stickstoff-implantiertes GaAs werden auf Grund der nur geringen Verschiebung der Bandkante gegenüber dem Wert von GaAs ähnliche Werte angenommen.

In der MBE-gewachsenen Probe trägt zusätzlich die bei dieser Wellenlänge signifikante Absorption im AlGaAs zur Reduktion der an der GaAs- bzw. GaAsN-Schicht rückgestreuten Intensität bei. Hier werden Beiträge sowohl vom AlGaAs als auch von der GaAs- bzw. GaAsN-Schicht beobachtet, Beiträge vom GaAs-Substrat werden nicht erwartet.

5.3 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) wurde an einem Philips CM300 durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung des Geräts beträgt 300 kV. Das Mikroskop liefert eine Punktauflösung von 0,20 nm und eine maximale Vergrößerung von 10^7 . Neben räumlichen Abbildungen werden Elektronenbeugungs-Bilder dargestellt, zusätzlich können für mittelschwere Kerne Röntgenfluoreszenz-Spektren aufgenommen werden.

Probenpräparation und TEM-Untersuchungen wurden nicht vom Autor durchgeführt.

5.4 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

Bei der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl.: Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) wird die Anzahl rückgestreuter Ionen nach Beschuss des zu untersuchenden Materials mit hochenergetischen und leichten Ionen nach ihrer verbliebenen kinetischen Energie aufgelöst.

Die maximale Energie (größte Kanalnummer) der elastisch am Coulombpotenzial rückgestreuten Ionen erlaubt dabei Rückschlüsse auf die vorhandenen Atomsorten.

Für eine zufällige Ausrichtung des Ionenstrahls relativ zu den kristallografischen Achsen des Materials (Random-Konfiguration) repräsentiert das Spektrum den Fall vollständiger Amorphisierung. Bei Einschuss *in Richtung* der kristallografischen Achsen (Channeling-

¹⁴Für $x \parallel (100)$ gilt: LO-Mode beobachtbar für $\star \perp x$, für $x \parallel (110)$ gilt: LO-Mode beobachtbar für $\star \parallel x$.

Konfiguration) reduziert sich die Anzahl der rückgestreuten Ionen auf Grund der Gitterführung, Gitterdefekte wiederum führen zu erhöhter Rückstreuung. Dem Verlust der kinetischen Energie bei der Rückkehr zur Oberfläche kann über die Energie-Tiefe-Beziehung eine Tiefe zugeordnet werden, in der der Streuprozess stattfindet. Damit erlaubt RBS eine tiefenaufgelöste quantitative Analyse von Gitterschäden.

Für die RBS-Untersuchungen wurden He^+ -Ionen der Energie 1,7 MeV eines Van de Graaf-Beschleunigers verwendet, der Ionenstrom bzw. die eingetragene Gesamtladung betragen 20 nA bzw. 10 μC . In Channeling-Konfiguration wurde der Ionenstrahl entlang der (100)-Richtung des zu untersuchenden Kristalls ausgerichtet.

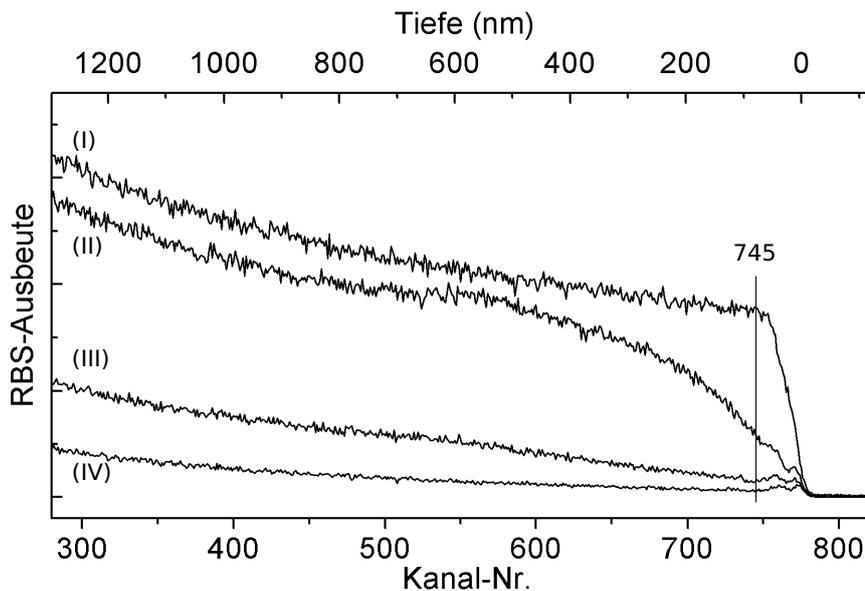


Abbildung 14: RBS-Spektren von GaAs in Random-Konfiguration (I), mit 4 bzw. 1 % N implantiertes und nicht getempertes GaAs (II bzw. III) und GaAs in Channeling-Konfiguration (IV). Gekennzeichnet ist die zur Bestimmung der Minimumausbeute herangezogene Kanal-Nr. 745.

In Abbildung 14 repräsentiert (I) (GaAs in Random-Konfiguration), wie oben bereits erwähnt, das vollständig amorphisierte Material, die im Vergleich dazu bedeutend geringere Ausbeute bei (IV) (GaAs in Channeling-Konfiguration) zeigt die sehr geringe Schadensdichte des Substrats. Die Implantation von 1 % N führt durch eine erhöhte Dichte von bei der Implantation verursachten Gitterdefekten zu erhöhter Rückstreuerausbeute (vgl. III).

In Channeling-Konfiguration kann die Minimumausbeute (engl.: minimum yield) Y_{\min} , bezogen auf den entsprechenden Wert der Random-Konfiguration als Maß für die Schädigung der oberflächennahen Regionen des Kristalls angesehen werden, bei homogenem Schadenprofil stellt dieser Wert damit ein Maß der Gitterschädigung des gesamten untersuchten Bereichs dar. Die Minimum-Ausbeute wird bestimmt an der Kanal-Nr. der geringsten Ausbeute im Spektrum, d.h. für GaAs direkt neben den von den Ga- und As-Kopfatomen an der

Oberfläche verursachten kleinen Maxima bei Kanal-Nr. 760 bzw. 770, die Minimumausbeuten wurden bestimmt zu $Y_{\min}(\text{GaAs}) = 0,033$ und $Y_{\min}(1\% \text{ N}) = 0,084$.

Bei inhomogenen Schadensprofilen kann diese Methode nicht angewendet werden. Spektrum II (4 % N, ungetempert) zeigt im Tiefenbereich um 500 nm stärker geschädigte Regionen als im Tiefenbereich um 200 nm. Hier liefert die an oben gekennzeichnete Stelle bestimmte Minimumausbeute kein repräsentatives Maß der Schädigung, es können nur qualitative Vergleiche zwischen den Spektren zur Schadensanalyse herangezogen werden.

Die Tiefenskala bezieht sich auf Arsen, die Tiefenskala bzgl. Gallium verläuft auf Grund der ähnlichen atomaren Masse sehr ähnlich.

Die Datenaufnahme wurde nicht vom Autor durchgeführt.

5.5 Ultrakurzzeitspektroskopie

Mit der Verfügbarkeit stabiler und leistungsstarker Kurzpulslaser hat sich der Umfang des verfügbaren Wissens über auf einer Femtosekunden-Zeitskala ablaufende Prozesse enorm vergrößert. Ein solches Gebiet mit großer Relevanz für Simulation und Planung optoelektronischer Komponenten ist die Untersuchung der Intraband-Relaxationsdynamik hoch im Band angeregter Ladungsträger. Diese Ladungsträger werden von einem Laserpuls (Anregepuls) entsprechender Energie (größer als die Bandlückenenergie E_g) aus dem Valenzband hoch in das Leitungsband angeregt. Diese Ladungsträger besetzen freie Zustände im Leitungsband. Während und nach einer Thermalisierungsphase, die unten näher beschrieben ist, geben diese Ladungsträger ihre Überschussenergie (bezüglich des Leitungsbandminimums) über verschiedene Wechselwirkungsmechanismen ab und relaxieren damit entlang der Banddispersion in das Minimum des Leitungsbandes. Diese Prozesse haben typische Zeitkonstanten in der Größenordnung weniger hundert Femtosekunden. Die Untersuchung solcher Prozesse ist eine Aufgabe der Ultrakurzzeit-Spektroskopie.

Messprinzip Abbildung 15 zeigt das Prinzip der Anrege-Abfrage-Methode am Beispiel der GaAs-Bandstruktur. Ein intensiver Anrege-Puls mit einer Photonenenergie E größer als die Bandlückenenergie E_g (hier: $E = 1,49$ eV, $E_g = 1,43$ eV) regt Elektronen aus den Schwerloch- (E_{hh}) und Leichtloch- (E_{lh}) -Valenzbändern hoch in das Leitungsband E_c an, dabei verteilt sich die Überschussenergie $E - E_g$ entsprechend des Bandverlaufes auf Elektronen und Löcher.

Die vom Anregepuls hoch angeregten Ladungsträger modifizieren die dielektrische Funktion. Wesentlicher Prozess ist dabei das Füllen des Phasenraumes:

Die Ladungsträger besetzen Zustände im Phasenraum und blockieren diese entsprechend dem Pauli'schen Ausschlussprinzip¹⁵, so dass keine weiteren Ladungsträger in diesen Zustand angeregt werden können, dies führt zum Ausbleichen der Absorption. Das resultiert

¹⁵Keine zwei Fermionen besetzen den selben Zustand (ohne Spinartung).

für eine gegebene Anregungsdichte N in einer Abhängigkeit der Absorption von der Zustandsdichte: bei großer Zustandsdichte wird relativ ein geringer Teil der Zustände besetzt, dies führt durch vermindertes Ausbleichen der Absorption zu einer relativ kleinen Absorptionsänderung, eine kleine Zustandsdichte korreliert mit einer großen Absorptionsänderung. Verbunden mit einer Absorptionsänderung ist eine Änderung des Imaginärteiles der dielektrischen Funktion, und, entsprechend der Kramers-Kronig-Beziehung, eine Änderung des Realteiles der dielektrischen Funktion und damit aller optischen Konstanten einschließlich der Reflexion.

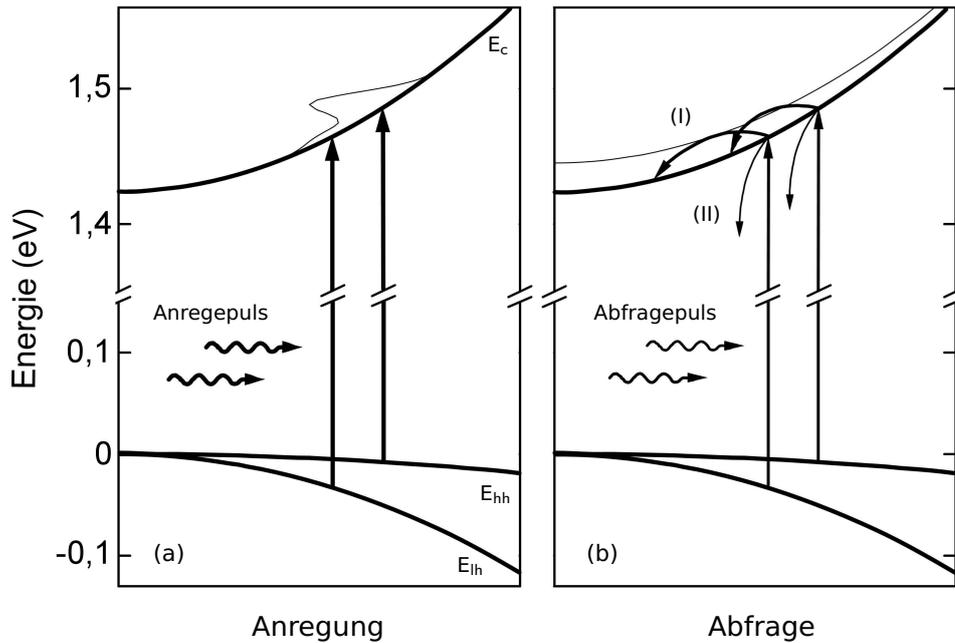


Abbildung 15: Messprinzip der Anrege-Abfrage-Methode am Beispiel von GaAs. E_c stellt das Leitungsband und E_{lh} bzw. E_{hh} stellen die Leichtloch- bzw. Schwerloch-Valenzbänder dar. Die Elektronenverteilungen sind schematisch dargestellt (—). (a) zeigt schematisch den Anregeprozess um $t = 0$ ps, (b) stellt mögliche Relaxationsprozesse nach der Thermalisierung der Ladungsträgerverteilung ($t > 200$ fs in GaAs) dar.

Die initial nichtthermische Verteilung der Ladungsträger (s. (a)) thermalisiert in GaAs im Wesentlichen durch Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung innerhalb von 200 fs (s. (b)). Diese angeregten Ladungsträger geben ihre Überschussenergie ab und relaxieren dabei innerhalb der Bandstruktur, diese Energie wird in III-V-Halbleitern hauptsächlich an das Kristallgitter abgegeben, wobei Phononen erzeugt werden. Diese Relaxation geschieht überwiegend (Ehrenreich, 1960) durch Emission von longitudinal-optischen (LO) Phononen, vermittelt von der Fröhlich-Wechselwirkung (Fröhlich, 1937). Die LO-Phononen haben in GaAs und in GaAsN (unter Vernachlässigung der Phononendispersion und für kleine Anregungsdichten) eine Energie von 36 meV. Durch Erzeugung eines solchen Phonons mit dieser Energie und (entsprechend der Bandstruktur) passendem Wellenzahlvektor $\mathbf{q} = \Delta\mathbf{k}$ relaxieren

die Elektronen in Richtung Minimum der Bandstruktur (s. (I) in Abbildung 15). Dieser Prozess geschieht durch die effiziente Fröhlich-Wechselwirkung sehr schnell (in GaAs: ≈ 200 fs, s. Kapitel 8.4); auf einer bedeutend längeren Zeitskala (in GaAs: mehrere Nanosekunden) rekombinieren die Elektronen anschließend strahlend mit den Löchern im Valenzband. Je nach Materialeigenschaft können andere Streukanäle (II) deutlichen Einfluss haben: tiefe Störstellen in der Mitte der Bandlücke fangen über Multi-Phononen-Emission Ladungsträger aus dem Leitungsband ein und entleeren damit die angeregten Zustände gleichfalls sehr schnell.

Mit einer zeitlichen Verzögerung τ trifft der weniger intensive Abfragepuls ($P_{\text{Anrege}} / P_{\text{Abfrage}} \approx 5 \dots 10$) auf die Probe und „fragt“ die Anregepuls-induzierte Änderung eines optischen Parameters ab. Durch variabel gestaltete Verzögerung wird dies als Funktion von τ detektiert (Transiente).

Entgegen dieser vereinfachten Darstellung oben ist der Relaxationsprozess i.d.R. vielschichtiger und kann in mehrere, sich zeitlich teilweise überlappende Phasen unterteilt werden (aus: Shah, 1999):

Kohärentes Zeitregime Der intensive Laserpuls prägt den Wellenfunktionen der Anregung (Ladungsträger, Phonon oder Polarisation) eine feste Phasenbeziehung mit seinem elektrischen Feld auf. Eine Vielzahl solcher kohärenter Phänomene sind bekannt (ebd., S.27 ff).

Nichtthermisches Zeitregime Die Wellenfunktionen der Anregung verlieren die feste Phasenbeziehung. Die Dephasierungszeiten variieren stark mit der betrachteten Anregung. Die Verteilung der angeregten Ladungsträger kann durch eine Gauß-Verteilung beschrieben werden.

Regime heißer Ladungsträger Das System nähert sich durch Stöße zwischen Ladungsträgern, die zu einer Umverteilung der Energie führen, dem thermodynamischen Gleichgewicht. Dieser Übergang in ein thermalisiertes System ist in GaAs in weniger als 200 fs nach der Anregung abgeschlossen (Collet u. a., 1994; Leitenstorfer u. a., 1996). Den Ladungsträgern kann eine Temperatur (i.A. größer als die Gittertemperatur und verschieden für Elektronen und Löcher) zugeordnet werden, ihre Verteilung entspricht der Fermi-Dirac-Verteilung. Die Ladungsträger relaxieren durch Emission von Phononen in der Banddispersion.

Isothermales Zeitregime Die Temperatur der Ladungsträger entspricht der Gittertemperatur, die Verteilung der Ladungsträger wird durch eine Fermi-Dirac-Verteilung mit dieser Temperatur beschrieben. Die Elektronen und Löcher rekombinieren über die Bandlücke.

Viele experimentelle und theoretische Veröffentlichungen existieren für GaAs insbesondere zur initialen, im wesentlichen von Ladungsträger-Ladungsträger-Wechselwirkungen ver-

mittelten Dynamik für $\tau < 200$ fs (Camescasse u. a., 1997; Manzke u. a., 1997, und Literaturangaben darin). Ridley (1999) berechnet mit dem Hamilton-Operator der Fröhlich-Wechselwirkung Streuraten für die LO-Phononen-Emission. Für die Ladungsträgerrelaxation in GaAsN sind, nach besten Wissen des Autors, keine Resultate veröffentlicht.

Das kohärente Regime und der Thermalisierungsprozess sind auf Grund der zeitlichen Auflösung des Lasersystems (> 50 fs) hier nicht zugänglich. Da die Ladungsträgerlebensdauer in GaAs mehrere Nanosekunden beträgt, erhält man mit dem hier verwendeten Aufbau Informationen über die Relaxationsdynamik der heißen Ladungsträger.

Weitere Einflussgrößen Neben dem o.a. Ausbleichen der Absorption modifizieren weitere Effekte die optischen Eigenschaften: eine Zusammenfassung wichtiger Eigenschaften von Bandlückenrenormierung und Freier-Ladungsträger-Absorption kann in (Bennett u. a., 1990) gefunden werden, Ladungsträger-Ladungsträger-Steuerung modifiziert die Parameter der Verteilung und für sehr kurze Laserpulse können kohärent erzeugte Phononen die Polarisation des Abfragestrahls ändern (Dekorsy u. a., 1993a). Eine weitere starke Modifikation der Absorption von Bandkanten-nahen Zuständen resultiert aus der Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung von Exzitonen durch angeregte Ladungsträger (Leitenstorfer u. a., 1996). Ein zusätzlicher Effekt, der aus nicht thermalisierten Ladungsträger-Verteilungen resultiert, ist die Modifikation der Absorption durch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung. Nahe der energetischen Position der generierten Ladungsträger erfährt die Absorption entsprechend $\alpha(\omega) = \alpha_0(\omega) F_c(\omega)$ eine Modifikation, wobei $\alpha_0(\omega)$ der wechselwirkungsfreie (wurzelförmige) Verlauf der Absorption ist. Die Sommerfeld-Überhöhung F_c (engl.: Coulomb enhancement factor) ist für eine Anregungsdichte von $N = 3,2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ (—) und für $N = 2 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ (- - -) in Abbildung 16 (a) dargestellt (Collet u. a., 1994).

Das Ansteigen der Sommerfeld-Überhöhung für hohe wie niedrige Anregungsdichten in Richtung der Bandkante resultiert aus der oben bereits angesprochenen Abschirmung der Exzitonen. Im Bereich hoher Anregungsdichten findet man für Energien niedriger als die Anregungsenergie induzierte *Transmission* (zusätzlich zum Phasenraum-Füllen), für größere Energien findet man induzierte *Absorption*. Abbildung 16 (b) zeigt ein resultierendes Differenz-Absorptionsspektrum für hier typische Versuchsbedingungen (—): Anregungsdichte $N = 4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, zusätzlich eingezeichnet ist der Anregepuls (· · ·) mit $E = 1,51$ eV (820 nm). Hervorzuheben sind hier der Bereich verstärkter Absorption für Energien wenig oberhalb der Zentralenergie des Pulses und, resultierend aus der oszillierenden Struktur der Absorption, das rotverschobene Maximum der Absorptionsänderung.

Weiteren Einfluss auf die Relaxationsdynamik hat die Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung, die zur Umverteilung der Ladungsträger in der Brillouinzone und damit zum Wiederbesetzen von Zuständen höherer Energie führen kann.

Zustandsdichten Wie in Anhang D.2 gezeigt wird, erfolgt in den hier untersuchten GaAsN-Proben die Anregung von Ladungsträgern ausschließlich in das untere Leitungsband

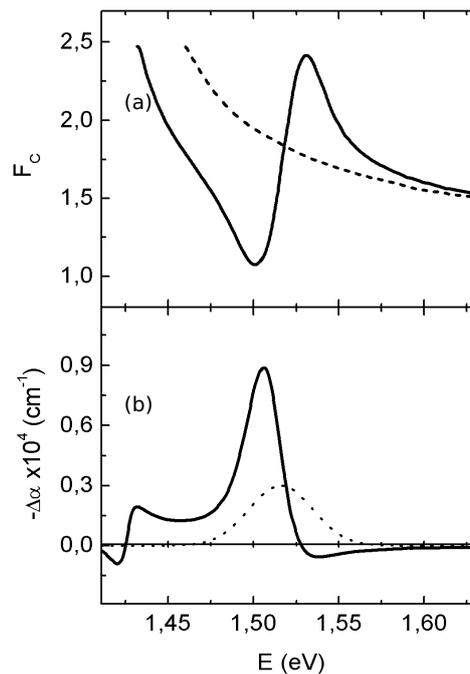


Abbildung 16: (a) zeigt die Sommerfeld-Überhöhung nichtthermalisierter Ladungsträger für Anregungsdichten $N = 3,2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ (—) bzw. $N = 2 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ (- - -).

(b) zeigt die resultierende Absorptionsänderung für $N = 4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ (—) und den Anregepuls für (a) und (b) (1,51 eV, Halbwertsbreite: 20 meV) (· · ·) (nach: Collet u. a., 1994).

E...

Abbildung 17 zeigt die Zustandsdichten der in dieser Messung relevanten Bänder als Funktion der anregenden Wellenlänge des Lasers, dargestellt sind die Bänder von GaAs, der Einsatz zeigt die relevanten Bänder von GaAsN. Alle Bänder werden als isotrop und (mit Ausnahme von E_-) parabolisch angenommen, die Zustandsdichten der Leitungsbander ρ_c bzw. ρ_{GaAsN} von GaAs bzw. GaAsN sind gegeben durch Gleichung 4 und 6 aus Kapitel 3.2, die Zustandsdichten der (in beiden Materialien identischen) Schwerloch- bzw. Leichtloch-Valenzbander ρ_{hh} bzw. ρ_{lh} werden aus Gleichung 4 bestimmt (unter Verwendung der entsprechenden effektiven Masse in Gleichung 5).

Für eine feste Anregungswellenlänge entsprechen dabei ρ_{lh} und ρ_{hh} den Dichten derjenigen Zustände, aus denen bei dieser Anregungswellenlänge Ladungsträger angeregt werden. ρ_c bzw. ρ_{GaAsN} sind die Zustandsdichten der Zielzustände im Leitungsband der jeweiligen Materialien (hier gegeben jeweils für eine Anregung aus dem Schwerlochband). Diese Darstellung ermöglicht durch direkten Vergleich die Bestimmung der dominanten Beiträge zum Anrege-Abfrage-Signal: wie der Vergleich der Zustandsdichten der Valenzbander ρ_{lh} (- - -) und ρ_{hh} (· · ·) zeigt, ist über den gesamten Wellenlängenbereich (720 nm bis 870 nm) die Zustandsdichte im Schwerlochband bedeutend größer als die im Leichtlochband. Damit ist der Übergang Schwerlochband \rightarrow Leitungsband der dominante Übergang. Die geringe Zustandsdichte des Leichtlochbandes liefert auf Grund der hohen Zustandsdichte im Schwerlochband einen etwa im Verhältnis 2:5 kleineren Beitrag zum Ausbleichen der Absorption (Leitenstorfer u. a., 1996). Der Vergleich von ρ_c und ρ_{hh} zeigt, dass der dominante Beitrag zur Absorptionsänderung vom Besetzen der Zustände im Leitungsband kommt, die Entleerung der Zustände des Valenzbandes (Löcher) spielt eine untergeordnete Rolle.

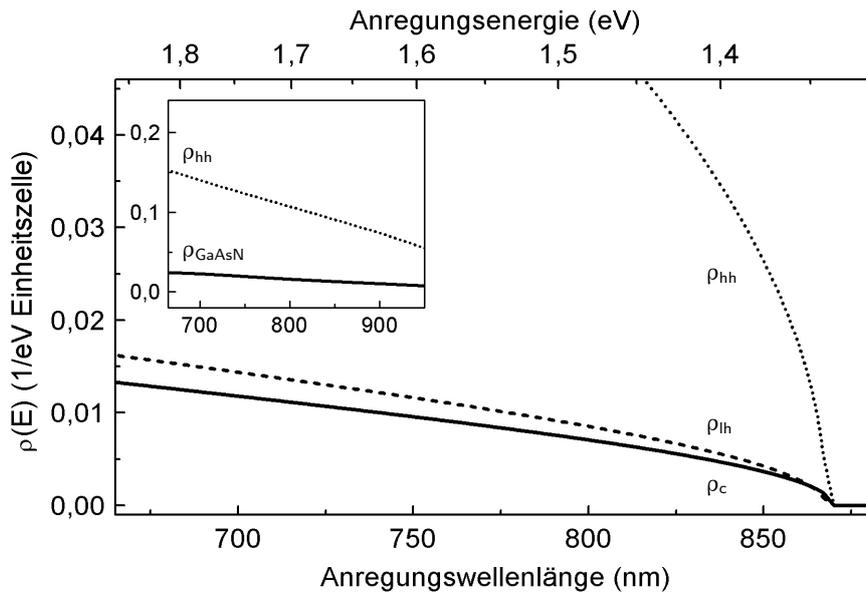


Abbildung 17: Zustandsdichten des Leitungsbandes ρ_c (—) und der Schwerloch- ρ_{hh} (···) bzw. Leichtloch-Valenzbänder ρ_{lh} (- - -) von GaAs als Funktion der anregenden Wellenlänge (s. Text). Der Einsatz zeigt die Zustandsdichten des Leitungsbandes ρ_{GaAsN} (—) und die des Schwerlochvalenzbandes ρ_{hh} (···) für GaAsN (1,3 % N).

Analoge Aussagen gelten für GaAsN: der Einsatz zeigt, dass die Zustandsdichte des Schwerlochvalenzbandes ρ_{hh} auch hier deutlich größer als die des Leitungsbandes ρ_{GaAsN} ist. Experimentelle Untersuchungen belegen jedoch, dass in GaAs signifikante Beiträge von Anregungen aus dem Leichtlochband zur Absorptionsänderung zu beobachten sind (Camescasse u. a., 1997). Die Energie-Verteilung der Ladungsträger verbreitert sich jedoch durch o.a. Prozesse innerhalb weniger 100 fs sehr stark (Leitenstorfer u. a., 1996), im Folgenden werden deshalb nur Anregungen aus dem Schwerlochband angenommen.

Vernachlässigt man die o.a. weiteren Einflüsse auf die Absorptionsänderung, kann im entarteten Anrege-Abfrage-Experiment die Änderung der Reflexion bzw. der Absorption als Maß für die Ladungsträgerkonzentration im abgefragten Zustand angesehen werden. Die Beobachtung dieser Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Verzögerung τ ermöglicht so die Untersuchung der Relaxationsdynamik dieser Ladungsträger mit einer von der Pulslänge gegebenen zeitlichen Auflösung.

Abschirmung der polaren Wechselwirkung Für hohe Anregungsdichten kann die Kopplung der longitudinalen Eigenschwingung der angeregten Ladungsträger (Plasmonen) mit den, gleichfalls longitudinalen, Gitterschwingungen der LO-Phononen nicht vernachlässigt werden. Longitudinale Wellen in einem Plasma (Plasmawellen) schwingen mit der Plasmafrequenz ω_p (die Abhängigkeit der Frequenz vom Wellenzahlvektor der Plasmawelle wird

vernachlässigt):

$$\omega_p(N) = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 m_{\text{eff}}}}, \quad (22)$$

wobei N die Ladungsträgerkonzentration und m_{eff} die effektive Masse der Ladungsträger sind. Die mit dieser Frequenz schwingende longitudinale Welle wechselwirkt mit der LO-Gitterschwingung der Frequenz ω_{LO} (deren Dispersion gleichfalls vernachlässigt wird) und resultiert in modifizierten Schwingungsmoden. Die Frequenzen dieser gekoppelten Phonon-Plasmon-Moden ω_+ und ω_- sind gegeben durch (siehe z.B.: Yu und Cardona, 1996):

$$\omega_{\pm}(N) = \sqrt{\frac{\omega_p(N)^2 + \omega_{\text{LO}}^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_p(N)^2 + \omega_{\text{LO}}^2}{2}\right)^2 - \omega_p(N)^2 \omega_{\text{TO}}^2}}. \quad (23)$$

In GaAsN ist die effektive Masse und damit die Plasmafrequenz abhängig vom Wellenvektor \mathbf{k} (s. Abbildung 4 auf Seite 19). Die Thermalisierung der Ladungsträger führt zur Ladungsträgerumverteilung im Phasenraum, so dass ein weiter Bereich der Phasenraumzustände besetzt ist (vgl. Abbildung 15). Damit kann dem Ensemble keine einheitliche Plasmafrequenz zugeordnet werden. Zur weiteren Diskussion wird in GaAsN deshalb willkürlich die Plasmafrequenz der bei einer Anregung mit 800 nm besetzten Zustände gewählt, diese Wellenlänge entspricht der zentralen Wellenlänge des hier untersuchten Wellenlängenbereichs.

Die Frequenzen ω_+ und ω_- sind für GaAs und GaAsN (1,3 % N) in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration N in Abbildung 18 dargestellt. Die vertikalen Linien kennzeichnen die im Experiment angeregte Ladungsträgerdichte (s.u.).

Für Anregungsdichten $N < 10^{17} / \text{cm}^3$ sind Plasma- und LO-Phonon-Frequenz ausreichend verschieden und beide Anregungen werden als unabhängig betrachtet. Für $N > 10^{17} / \text{cm}^3$ resultiert die Wechselwirkung zwischen den zwei longitudinalen Anregungen in einer starken Modifikation der Phonon-Frequenzen, für sehr hohe Anregungsdichten ($N > 4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$) wird die ionische Komponente der Gitterbindung vollständig abgeschirmt, das Gitter schwingt (longitudinal) mit der Frequenz der transversalen Schwingungsmode ω_{TO} .

N_0 bezeichnet die Anregungsdichte, bei der die Plasmafrequenz der Phononfrequenz entspricht: $\omega_p(N_0) \simeq \omega_{\text{LO}}$. Theoretische Untersuchungen von Collet (1989) zeigen, dass für Anregungsdichten $N < N_0$ die Abschirmung der Fröhlich-Wechselwirkung keinen signifikanten Einfluss auf die Emissionsraten von LO-Phononen hat und für die hier untersuchten Anregungsdichten somit vernachlässigt werden kann.

Messaufbau Im hier verwendeten Messaufbau haben Anrege- und Abfragepuls dieselbe Energie (Ein-Farben- bzw. degenerierter Aufbau). Somit werden dieselben Zustände angeregt wie abgefragt, man gewinnt Informationen über die Dynamik der *Entleerung* der angeregten Zustände.

Der hier verwendete Kurzpuls-Laser (modengekoppelter Ti:Saphir-Laser) emittiert Licht im Wellenlängenbereich von 720 nm bis 880 nm (1,72 eV bis 1,41 eV). Die damit zugäng-

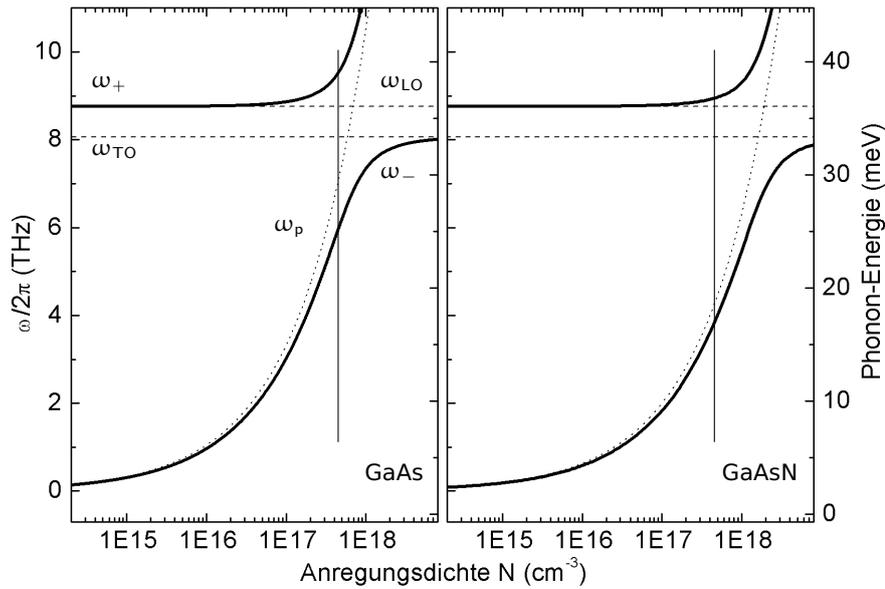


Abbildung 18: Frequenzen der gekoppelten Plasmon-LO-Phonon-Anregungen von GaAs und GaAsN (Anregungswellenlänge 800 nm) als Funktion der Ladungsträgerkonzentration N . Eingezeichnet sind die Phononenfrequenzen ω_{LO} und ω_{TO} (---), die Plasmafrequenz ω_p (···) und die resultierenden Frequenzen ω_+ und ω_- (—). Die vertikale Linie kennzeichnet die Anregungsdichte im Experiment.

lichen Bereiche der Bandstrukturen von GaAs bzw GaAsN zeigt Abbildung 19. Um eine Rasterweite des Wellenlängenbereiches von 10 nm zu erlauben, wurde die Pulsbreite (Halbwertsbreite) auf diesen Wert (entspricht ≈ 20 meV) limitiert. Die entsprechend vergrößerten Pulsdauern liegen im Bereich von 60 - 150 fs (s. Abbildung D-3 auf Seite 101) und sind damit größer als eine halbe Phononenschwingungsdauer ($\mathcal{T}_{1/2} = 57$ fs), das schließt die Anregung kohärenter Phononen aus. Die Verzögerung τ kann über einen Bereich von etwa 10 ps variiert werden. Die Eindringtiefe in GaAs beträgt 500 nm bei einer Wellenlänge von 720 nm und wird größer mit steigender Wellenlänge. In GaAsN liegen die Eindringtiefen für o.a. Wellenlängen im Bereich von 300 nm bis 650 nm (Leibiger u. a., 2001). Die Fokusbereich Durchmesser von Anrege- und Abfragestrahl betragen für eine Anregungswellenlänge von 830 nm 80 μm . Die mittlere Leistung im Anrege- bzw. Abfragestrahl beträgt 80 mW bzw. 8 mW, dies entspricht bei o.a. Fokusbereich einer Anregungsdichte¹⁶ an der Probenoberfläche von $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$. Eine räumliche Verbreiterung der Elektronenverteilung innerhalb des untersuchten Zeitintervalls wird vernachlässigt (Dekorsy u. a., 1993b). Die Polarisation von Anrege- und Abfragestrahl sind orthogonal zueinander ausgerichtet, der Anregestrahl fällt senkrecht, der Abfragestrahl unter einem Winkel von ca. 6° dazu ein.

Abbildung 18 zeigt, dass eine Reduzierung der Anregungsdichte von $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ auf $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ in einer Verkleinerung der Frequenz der gekoppelten Mode ω_- in GaAs von

¹⁶ $\alpha \approx 1,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bei 830 nm für GaAs und GaAsN (Leibiger u. a., 2001)

5,7 THz auf 3,6 THz und in GaAsN von 3,1 THz auf 1,8 THz resultiert, während die entsprechenden Werte von ω_+ nur wenig variieren. Mit Gleichung 35 auf Seite 89 können die Streuraten für diese Frequenzen ω_- berechnet werden: bei niedrigen Anregungsdichten ergeben sich im Vergleich zur hohen Anregungsdichte für GaAsN um 15 % und für GaAs um 27 % reduzierte Streuraten. Im Experiment jedoch werden weder für GaAs noch für GaAsN im Vergleich zur hohen Anregungsdichte signifikante Modifikationen der Transiente und der daraus bestimmten Zeitkonstanten der Ladungsträgerrelaxation beobachtet. Eine Anregungsdichte von $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ resultiert in GaAs entsprechend Gleichung 23 in Energien der gekoppelten Phonon-Plasmon-Anregung von $E_{PP+} = 38,9 \text{ meV}$ bzw. $E_{PP-} = 23,6 \text{ meV}$. ω_+ weist damit keine signifikante Änderung im Vergleich zum ungekoppelten Fall auf. Der deutlich kleinere Wert von ω_- würde die Ladungsträgerrelaxation per Emission von gekoppelten Phonon-Plasmon-Moden der Energie E_{PP-} erlauben, dieser Prozess wäre damit für Überschussenergien größer als E_{PP-} der dominante Relaxationsprozess. Wie in Kapitel 8.4 diskutiert wird, liefert die Emission von LO-Phononen jedoch nur bei größeren Überschussenergien signifikante Beiträge zur Ladungsträgerrelaxation, womit in GaAs die Streuung an Phononen der Frequenz ω_- vernachlässigt werden kann. Somit werden in beiden Materialien Beiträge mit der Frequenz ω_- vernachlässigt.

Wie bereits erwähnt, zeigt die Zeitkonstante der Ladungsträgerrelaxation im hier untersuchten Bereich keine Abhängigkeit von der Anregungsdichte der Ladungsträger. Dies bekräftigt die oben getroffene Annahme, dass die Abschirmung der polar-optischen Wechselwirkung durch die generierten Ladungsträger vernachlässigt werden kann.

Abbildung 19 zeigt die Leitungsbänder E_c von GaAs und E_- und E_+ von GaAsN (1,3 % N). Dabei stellen mit durchgezogenen Linien gekennzeichnete Abschnitte jene Zustände dar, die mit o.a. Lasersystem durch Anregung aus dem Schwerlochvalenzband mit Elektronen besetzt werden können. Punktiert dargestellt sind Zustände, die *nicht* erreicht werden können. Die gestrichelten Linien sind um den entsprechenden Energiebetrag verschobene Schwerlochvalenzbänder, deren Schnittpunkte mit dem entsprechenden Band somit jene Zustände kennzeichnen, die bei Laseranregung mit der gegebenen Wellenlänge besetzt werden.

In GaAs können alle Zustände oberhalb des Minimums des Leitungsbandes bis zu einer Überschussenergie von ca. 280 meV angeregt werden. In GaAsN wird das Minimum des Leitungsbandes nicht erreicht, hingegen können Zustände nahe des Wendepunktes der Bandstruktur besetzt und abgefragt werden.

Unmittelbar einsichtig ist, dass das nach oben abgespaltene Leitungsband E_+ mit dem hier verwendeten Laser nicht besetzt werden kann. Analoges gilt für die Interpretation der Resultate der implantierten Probe, deren Separation des E_+ -Zustands bedeutend geringer, aber groß genug ist, dass dieser Zustand nur von der höherenergetischen Flanke des Laser besetzt werden kann und deshalb in den Betrachtungen hier vernachlässigt wird.

Weitere wesentliche Parameter und eine schematische Darstellung des Messaufbaus sind in Anhang D.2 zusammengefasst.

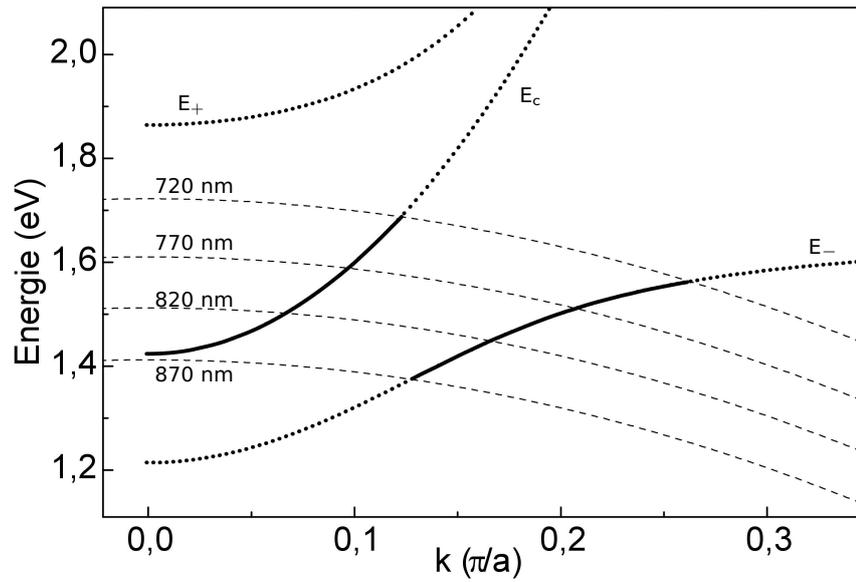


Abbildung 19: Leitungsbänder von GaAs (E_c) und GaAsN (1,3 % N) (E_- und E_+), dabei kennzeichnet sind Bereiche, in die mit diesem Lasersystem Ladungsträger angeregt werden können (—) bzw. nicht angeregt werden können (· · ·). Gestrichelte Linien (- - -) zeigen Anregungsbereiche für verschiedene Laser-Wellenlängen (von oben nach unten: 720 nm, 770 nm, 820 nm und 870 nm).

6 Implantationsschäden

Die Molekularstrahlepitaxie ist bekannt für die hohe Qualität der mit ihr hergestellten Materialien. Die Ionenimplantation hingegen führt durch die Deposition der kinetischen Energie der Ionen zu Schäden im Wirtskristall.

In diesem Kapitel wird die Ausheildynamik der während der Stickstoffimplantation verursachten Schäden bei thermischer Ausheilung untersucht.

Transmissions-Elektronen-Mikroskopie Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahme (TEM) in Abbildung 20 zeigt eine Übersicht über den implantierten Bereich in Stickstoff-implantiertem GaAs. Die hier untersuchte, ungetemperte Probe wurde mit 4 % N implantiert und stellt somit von den hier untersuchten Proben die am schwersten geschädigte dar. Details der Implantation werden in Kapitel 4 gegeben.

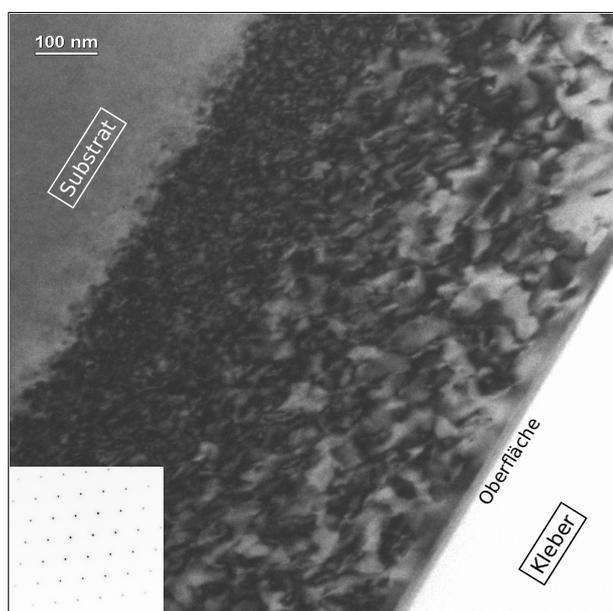


Abbildung 20: TEM-Übersichtsbild einer implantierten Probe (4 % N). Der Einsatz zeigt das Elektronenbeugungsbild des geschädigten Bereichs entlang der (110)-Richtung.

Da in TEM-Aufnahmen über mehrere Atomlagen gemittelt wird, werden Stickstoff- und Gallium- bzw. Arsen-Atome nicht mit ausreichend verschiedenem Kontrast dargestellt, lokale Stickstoffformationen können somit nicht beobachtet werden. An den während der Implantation verursachten Gitterschäden streuen die Elektronen; dies führt im TEM-Bild zu den beobachteten typischen Strukturen. Unterhalb einer ca. 10 nm dicken Oberflächenschicht (Oxid) erkennt man einen sich bis in eine Tiefe von 680 nm erstreckenden geschädigten Bereich. Dabei wird das Versetzungsnetzwerk mit steigender Tiefe enger bzw. dichter. Da die Stickstoffverteilung ein nur wenig zu größeren Tiefen verschobenes Maximum besitzt als die Verteilung der Gitterschäden (dargestellt durch die relative Konzentration der versetzten Gitter-Atome n_{da} , s. z.B. Wendler u. a. (1999)), bestätigt die TEM-Untersuchung die Simulation (s. Abbildung 5 auf Seite 22).

Der Einsatz zeigt ein Elektronen-Beugungsbild des implantierten Bereichs der selben Probe. Da diese Probe mit den höchsten hier verwendeten Ionenflüssen implantiert und nicht

getempert wurde, erwartet man von allen anderen Proben eine zumindestens gleichwertige Gitterqualität. Das Beugungsbild des implantierten Bereichs ist identisch zum Beugungsbild des Substrats (hier nicht gezeigt). D.h. es existieren (in durch TEM erfassbarem Umfang) weder Ausscheidungen noch amorphe Gebiete. Die Konzentration bzw. der Typ der Schäden, die zur Modifikation der optischen Eigenschaften führen, kann mit TEM nicht bestimmt werden.

Raman-Streuung Raman-Messungen sind u.a. ein sensitives Werkzeug zur nichtinvasiven Untersuchung der Kristallqualität. Abbildung 21 zeigt normierte¹⁷ Ramanspektren für mit verschiedenen Ionenflüssen implantiertes GaAs.

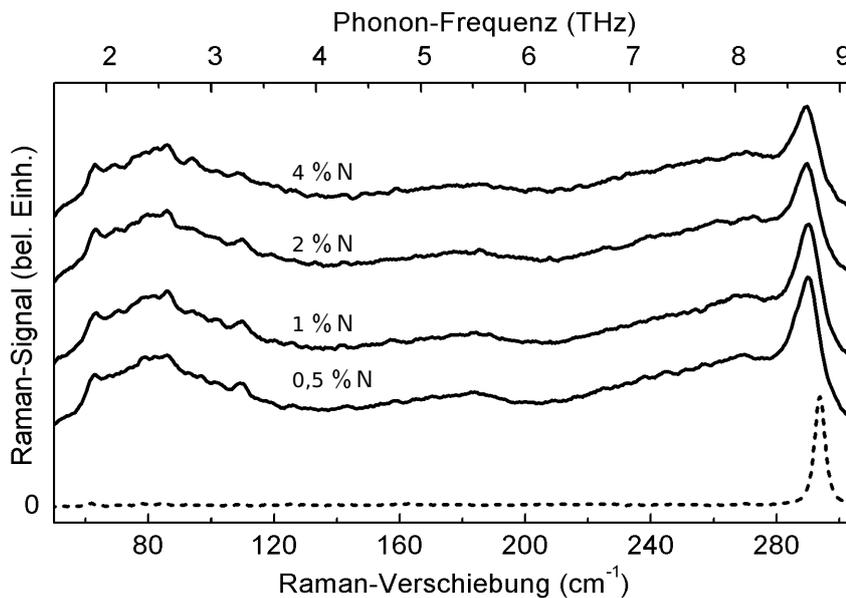


Abbildung 21: Ramanspektren von GaAs (- - -) und Stickstoff-implantiertem GaAs (—, ungetempert) für verschiedene Stickstoff-Konzentrationen. Die Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Für GaAs können in der hier verwendeten Streugeometrie nur LO-Phononen beobachtet werden (s. Kapitel 5.2). Dies resultiert für nicht implantiertes GaAs in einer scharfen Linie bei 291 cm^{-1} (- - -). Gegenüber dem unimplantierten GaAs zeigen die bemerkenswert uniformen Spektren des implantierten GaAs (—) eine dominante Linie bei 285 cm^{-1} und mehrere schwach ausgeprägte Maxima bei geringeren Raman-Verschiebungen. Der Rückgang der rückgestreuten Intensität unterhalb von 80 cm^{-1} wird verursacht vom um 0 cm^{-1} zentrierten Kerbfilter (s. Kapitel 5.2). Die kaum unterscheidbaren Ramanspektren zeigen, dass bereits Schädigungen niedriger Ionenflüsse ausreichend zum völligen Zusammenbruch der Auswahlregeln sind.

Abbildung 22 zeigt neben dem Ramanspektrum der mit 4 % N implantierten Probe aus Abbildung 21 die aus dem Schalen-Modell (s. z.B. Yu und Cardona, 1996) bestimmte Zu-

¹⁷Falls normiert, sind alle Spektren dieses Kapitels auf die LO-Linie bezogen.

standsdichte der Phononen für GaAs (nach Dolling und Cowley, 1966).

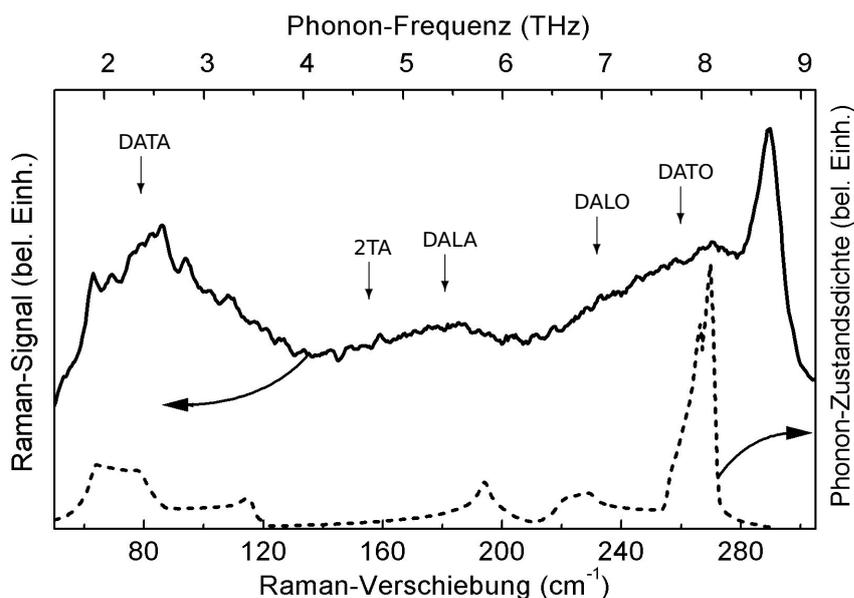


Abbildung 22: Ramanspektrum von implantiertem GaAs (—) und Phonon-Zustandsdichte von GaAs (- - -) (nach Dolling und Cowley, 1966). Die wesentlichen Beiträge zum Spektrum sind gekennzeichnet.

Die gute Übereinstimmung zeigt, dass Phononen aus der gesamten Brillouinzone beobachtet werden. Die Merkmale resultieren somit aus Phononen, die in Folge der bei der Implantation verursachten Gitterunordnung beobachtbar sind (engl.: disorder activated, DA). Die wesentlichen Beiträge sind gekennzeichnet, dabei steht LA bzw. TA für longitudinal- bzw. transversal-akustisch und LO bzw. TO für longitudinal- bzw. transversal-optisch. Im Bereich um 160 cm^{-1} können zusätzliche Beiträge von Multi-Phonon-Absorption auftreten: gekennzeichnet ist der Bereich für die Absorption von 2 transversal-akustischen Phononen 2TA.

Nahe 290 cm^{-1} beobachtet man die auf Grund des geschädigten Gitters verbreiterte und (gegen die Position des Zonenzentrum-Phonons) leicht rotverschobene LO-Phonon-Linie. Dieses Merkmal resultiert aus LO-Phononen aus Bereichen außerhalb des Zentrums Γ der Brillouinzone, deren Frequenzen, gegeben durch die Phonon-Dispersion, typischerweise unter der Frequenz der $\text{LO}(\Gamma)$ -Phononen liegen (Brafman und Manor, 1995). Die deutlich gegen die Position maximaler Zustandsdichte (bei ca. 270 cm^{-1}) verschobene Position dieser Linie zeigt, dass im Wesentlichen zentrumsnahe Phononen zum LO-Signal beitragen.

Einfluss des Temperns

Zur Untersuchung der Effizienz der Oberflächenabdeckung während des Temperns wurden die Ramanspektren abgedeckter Proben mit denen nicht abgedeckter verglichen. Bei den nicht abgedeckten Proben zeigen sich, verursacht von der Gitterunordnung in Folge der Ausdiffusion des Arsens, für Temperaturen oberhalb von $500\text{ }^\circ\text{C}$ scharfe Merkmale bei 200 cm^{-1} und 255 cm^{-1} nahe der Positionen der Zonenrand-Phononen $\text{LA}(X)$ und $\text{TO}(X)$, deren Intensitäten bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ die der LO-Linie erreichen (hier nicht gezeigt). Bei abgedeckten Proben

werden diese Merkmale bei keiner der hier untersuchten Temperaturen beobachtet. Dies zeigt, dass das Abdecken der Proben ein einfacher und wirkungsvoller Mechanismus zur Unterbindung der Dekomposition der Oberfläche ist.

Abbildung 23 zeigt die Ausheildynamik von implantiertem GaAs. Im Einsatz sind Raman-spektren von ungetempertem (- - -) und bei 800 °C / 10 s getempertem (—) GaAs dargestellt. Das Erscheinen der TO-Linie wird nicht der Dekomposition des Materials zugeschrieben (s. Diskussion oben), sondern ist Resultat einer lokalen Missorientierung der Kristallachsen während des Temperns (Artús u. a., 1997). Zwischen den Temperbedingungen und der Intensität der TO-Linie wird kein Zusammenhang beobachtet.

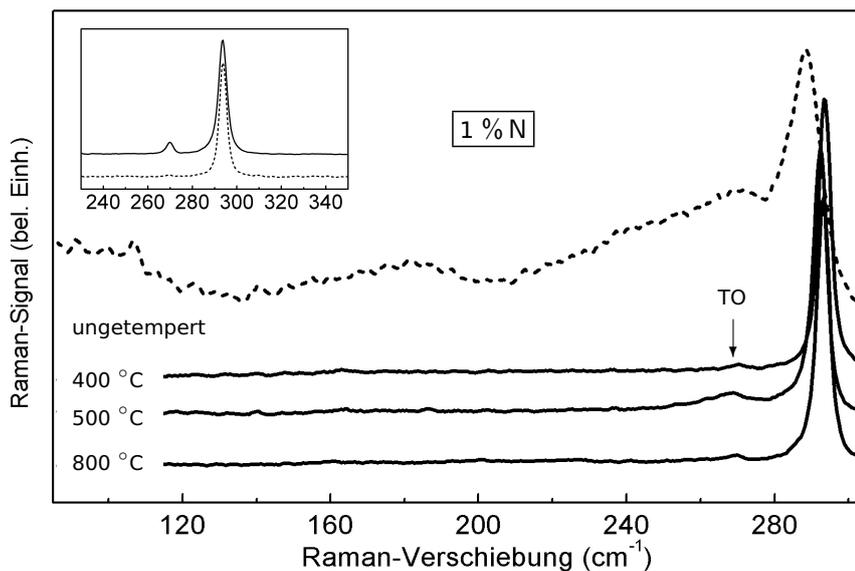


Abbildung 23: Normierte Ramanspektren von implantiertem (1 % N) und ungetempertem (- - -) bzw. getempertem (—) GaAs für 400 °C, 500 °C und 800 °C (Ausheildauer: 10 s). Die Kurven wurden vertikal verschoben. Die Position des TO-Phonons ist gekennzeichnet. Der Einsatz zeigt das Ramanspektrum von nicht implantiertem GaAs vor (- - -) und nach (—) dem Tempern (800 °C für 10 s). Die Kurven wurden vertikal verschoben.

Die Ramanspektren der mit 1 % N implantierten Proben reduzieren sich bereits bei einer Temperung unter 400 °C für 10 s auf die LO-Linie. Der analoge Kurvenverlauf in nicht implantierten Proben zeigt, dass bereits bei diesen Temperbedingungen im getemperten Material die Translationssymmetrie des Gitters wieder hergestellt ist. Das Erscheinen der TO-Linie wird gleichfalls bei den implantierten und getemperten Proben beobachtet.

Abbildung 24 zeigt die Entwicklung der Ramanspektren getempertter Proben (500 °C für 10 s) mit steigendem Ionenfluss (bzw. zunehmender Gitterschädigung). Bei moderaten Temperbedingungen wird für hohe Ionenflüsse das Spektrum der unimplantierten Probe nicht wieder hergestellt: für 2 % N und 4 % N erkennt man die in Abbildung 22 beschriebenen

breiten Maxima. Das bedeutet, dass bei diesen Temperbedingungen das Gitter dieser Proben signifikante Schäden aufweist. Diese Merkmale werden für geringere Ionenflüsse nicht beobachtet und heilen bei höheren Ionenflüssen gleichfalls für höhere Temperaturen aus.

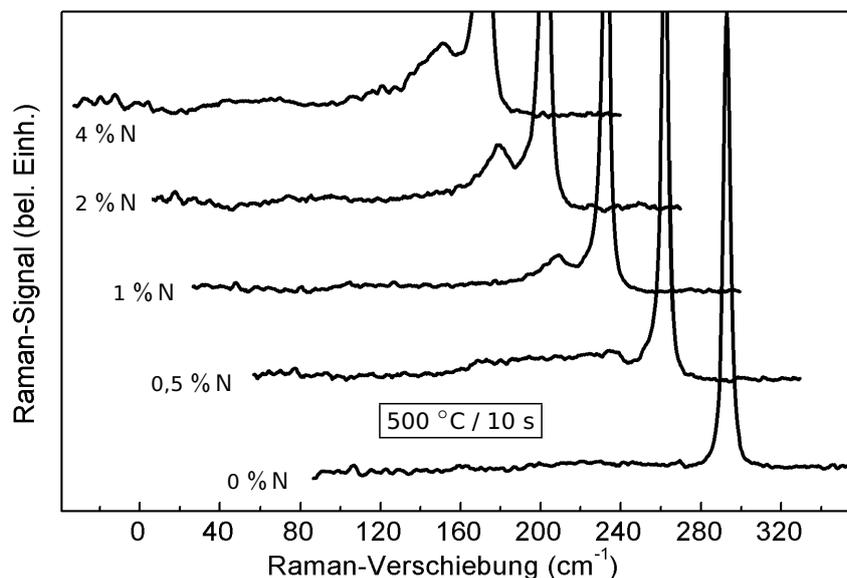


Abbildung 24: Normierte Ramanspektren von implantiertem GaAs für verschiedene Stickstoffkonzentrationen. Die Proben wurden unter 500 °C für 10 s getempert.

Die Kurven wurden horizontal und vertikal verschoben.

LVM

In Abbildung 25 sind normierte Ramanspektren der Umgebung der Stickstoffmode LVM für MBE-gewachsenes GaAsN mit verschiedenen Stickstoffkonzentrationen gezeigt. Die Stickstoffmode ist zusammen mit beobachteten Phononenrepliken gekennzeichnet.

Bei 0,4 % N beobachtet man die 2TO(Γ)- und 2TO(Γ)-Phononen, die LVM wird nicht beobachtet. In guter Übereinstimmung mit der Literatur (Alt u. a., 2000) findet man für 1,3 % N bzw. 4 % N 474 cm^{-1} bzw. 480 cm^{-1} . Verbunden mit dem Anstieg der Stickstoffkonzentration ist eine Vergrößerung der integralen Raman-Intensität (Fläche unter der Kurve) (Alt u. a., 2003a). Für 4 % N sind die Ramanspektren ungetemperter (- - -) und getemperter (—) Proben gegeben. Die Vergrößerung der Ramanintensität ist eine Folge des Einbaus des Stickstoffs in das Gitter und des Defekt-Abbaus durch die Temperung (s. Kapitel 3.1).

Die Raman-Spektren für 1,3 % N wurden an der in Abbildung 7 auf Seite 24 dargestellten Struktur aufgenommen, somit können Beiträge der AlGaAs-Schichten beobachtet werden. So stellt der Anstieg unterhalb von 420 cm^{-1} eine Flanke der um 390 cm^{-1} zentrierten (AlAs-artigen) LO-Linie dar (Menéndez, 2000, S. 93 ff.). Die Merkmale bei 515 cm^{-1} und 545 cm^{-1} können nicht eindeutig identifiziert werden, es kommen die GaAs-artigen 2TO- bzw. 2LO-Linien und DA-Phononen in Betracht.

In den Ramanspektren von Stickstoff-implantiertem GaAs wird diese Schwingungsmode nicht beobachtet. Neben der geringeren Aktivierungseffizienz für implantierten Stickstoff

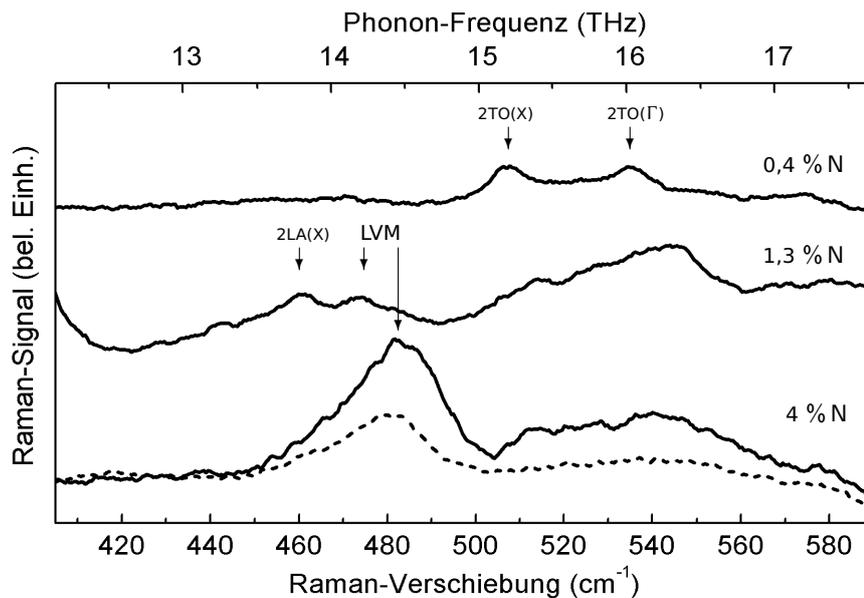


Abbildung 25: Normierte Ramanspektren der Umgebung der LVM für MBE-gewachsene Proben mit (von oben) 0,4 % N, 1,3 % N und 4 % N. Für 4 % N sind die Spektren vor (---) und nach (—) dem Tempern dargestellt. Die Kurven wurden vertikal verschoben. Die Phononen mit wesentlichen Beiträgen sind gekennzeichnet.

sind die hier vorgestellten Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt worden, dies führt im Vergleich zu Tieftemperaturmessungen zu einer leichten Temperaturverbreiterung der Mode. Daneben ist die Amplitude von der Messgeometrie abhängig: die LVM-Mode wird nur in $z(x,x)\bar{z}$ beobachtet (Güngerich, 2003). Dies führt zur Reduktion der Amplitude relativ zu Linien, die in beliebiger Geometrie erscheinen. Beide Argumente sind auch für Messungen an MBE-gewachsenem GaAsN gültig.

RBS In Tabelle 4 ist die Minimumausbeute Y_{\min} für verschiedene Ausheiltemperaturen für eine Implantation von 1 % N (bei Raumtemperatur) zusammengefasst.

Eine vollständige Amorphisierung entspräche einer Minimumausbeute von $Y_{\min} = 1$. Die Y_{\min} -Werte sind für alle Ausheiltemperaturen und insbesondere auch für das nicht ausgeheilte Material kleiner als 1 %, was auf eine geringe Gitterschädigung hindeutet. Für eine Temperatur von 600 °C zeigt sich mit einer geringen Reduktion von Y_{\min} eine leichte Verringerung der Dichte der Gitterschäden, mit steigender Temperatur nimmt die Schadensdichte weiter ab. Die Minimumausbeute des nicht implantierten Materials wird jedoch nicht erreicht, es verbleiben Schäden im Gitter. Diese Ausheilbedingungen führen offenbar bereits in solchem Maße zur Umgestaltung von Punkt- in ausgedehnte Defekte, dass in Ramanspektren ausschließlich die Merkmale des ungeschädigten Kristalls beobachtet werden (vgl. vorheriger Abschnitt). Für Temperaturen oberhalb von 750 °C steigt die Minimumausbeute

te wieder an, dies wird auch bei Implantationen mit 0,5 % N beobachtet. Ursache dafür ist die bei diesen Temperaturen erhöhte Mobilität des Arsens, die wahrscheinlich zur vorzugsweisen Besetzung der Arsengitterplätze mit Arsen und der damit verbundenen Verdrängung des Stickstoffs von diesen Gitterplätzen führt (vgl. Kapitel 7). Diese Stickstoffatome auf Zwischengitterplätzen können dann zu leicht erhöhter Rückstreurrate führen.

Ausheiltemperatur (°C)	Y_{\min} (10^{-3})
ungetempert	87
600	84
750	48
800	59
GaAs	33
GaAsN (MBE)	39

Tabelle 4: Minimumausbeute von Stickstoff-implantiertem GaAs (1 % N) für verschiedene Ausheiltemperaturen. Zusätzlich angegeben ist die Minimumausbeute von nicht implantiertem GaAs und MBE-gewachsenem GaAsN (1,3 % N).

Die Minimumausbeute für mit 0,5 % N implantiertes GaAs beträgt für das ungetemperte Material $Y_{\min} = 32 \times 10^{-3}$. Diese im Vergleich zur Implantation von 1 % N reduzierte Ausbeute deutet auf eine deutlich geringere Schädigung des Gitters für geringere Ionenflüsse hin.

Abbildung 26 zeigt RBS-Spektren für ungetempertes (II) und mit 700 °C getempertes (III) GaAs (Implantation: 2 % N bei Raumtemperatur).

Im Gegensatz zur Implantation geringerer Stickstoffkonzentrationen besitzt mit 2 % N oder mehr implantiertes GaAs in Übereinstimmung mit TEM-Untersuchungen (s.o.) oberflächennah relativ gering geschädigte Bereiche mit zunehmender Schadensdichte für größere Tiefen (vgl. (II) bzw. Abbildung 14 auf Seite 36). Dabei verliert die Größe Y_{\min} ihre Aussagekraft als Maß für die Schädigung des Materials, diese Spektren werden deshalb nur qualitativ interpretiert. Die annähernd gleiche Ausbeute für Random- und Channeling-Konfiguration in Tiefen ab 300 nm deutet auf eine annähernde Amorphisierung dieser Bereiche hin. Ein Ausheilschritt mit 700 °C reduziert die Schäden in oberflächennahen Bereichen deutlich. Die Gitterstruktur stärker geschädigter (tiefer liegender) Regionen wird nur minimal verbessert. In Spektrum III ist auf Grund der inhomogenen Tiefenverteilung der verbliebenen Schäden die Minimumausbeute gleichfalls keine aussagekräftige Größe.

Der Einsatz in Abbildung 26 zeigt RBS-Spektren des oberflächennahen Bereichs von mit 2 % N implantiertem und getempertem (700 °C) GaAs für Implantationen bei Raumtemperatur (—) und bei 200 °C (—■). Auffällig ist die deutliche Reduzierung der Ausbeute bei höheren Implantationstemperaturen, die die erwartete Verbesserung der Kristallstruktur widerspiegelt. Im Bereich um Kanal-Nr. 770 findet sich statt der erwarteten 2 Maxima der

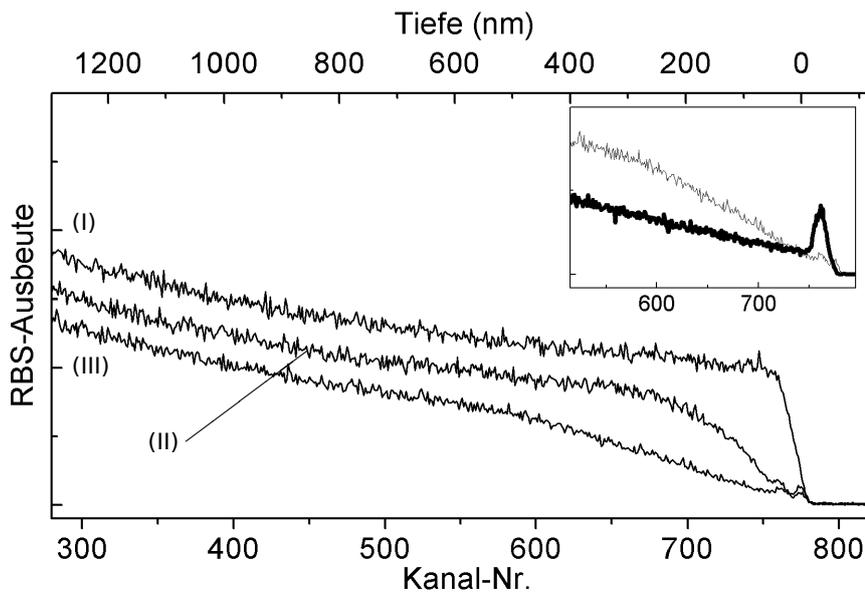


Abbildung 26: RBS-Spektren für mit 2 % N implantiertes GaAs in Random-Konfiguration: ungetempert (I) und in Channeling-Konfiguration: ungetempert (II) und mit 700 °C getempert (III). Der Einsatz zeigt nochmals (III) (—) und bei 200 °C implantiertes GaAs (—) (bei ansonsten identischen Prozessbedingungen).

Kopfatome ein breites Maximum. Dieses ist auf eine amorphisierte Oberflächenschicht zurückzuführen, die sich wahrscheinlich durch verstärkte Ausdiffusion des Arsens während der Implantation formiert hat. Die Breite dieses Maximums verhindert eine Bestimmung der Minimumausbeute an der oben zur Bestimmung von Y_{\min} verwendeten Kanal-Nummer. Die RBS-Spektren von bei noch höheren Implantationstemperaturen prozessierten Proben sind nahezu identisch mit dem der bei 200 °C implantierten (hier nicht gezeigt). Somit führt eine weitere Erhöhung der Implantationstemperatur zu keiner weiteren Abnahme der Gitterschädigung. Dies ist in Übereinstimmung mit dem von Wendler u. a. (1999) publizierten Wert der kritischen Temperatur, oberhalb dessen die Amorphisierung des Wirtskristalls vermieden wird (s. dazu auch Kapitel 4.1).

Bei der Implantation höherer Stickstoffkonzentrationen bleibt das Schadensprofil unverändert: die RBS-Spektren des ungetemperten Materials für 2 % und 4 % N sind nahezu identisch. Ursache kann hier die in das Material eingetragene kinetische Energie sein, die zu thermischen Ausheilprozessen während der Implantation führt. RBS-Spektren dieser Stickstoffkonzentration für eine Ausheiltemperatur von 800 °C konnten nicht erstellt werden: offensichtlich führt die oben beschriebene erhöhte Mobilität des Arsens bei diesen Temperaturen in solchem Maße zum Anstieg der Schadensdichte, dass sich die integrale Ausbeute in Channeling-Konfiguration nur wenig von der in Random-Konfiguration unterscheidet.

Die Rückstreuerausbeute des MBE-gewachsenen GaAsN ist geringer als die Werte des implantierten Materials und deutet damit auf eine weniger geschädigte Gitterstruktur hin. Der

im Vergleich zum LEC-gewachsenen GaAs erhöhte Wert zeigt die leicht höhere Schadensdichte im MBE-gewachsenen Material.

Zusammenfassung Die Ionenimplantation verursacht starke Schäden an der Gitterstruktur des Wirtskristalls. Dabei steigt die Schadensdichte mit dem Ionenfluss stark an. Für Stickstoffkonzentrationen ab 2 % N sind tieferliegende Bereiche ($d > 200$ nm) nahezu amorphisiert. Der verursachte Schaden kann in einem thermischen Ausheilschritt bei Temperaturen größer als 600 °C deutlich reduziert werden, jedoch wird die ursprüngliche Struktur des Gitters nicht wieder vollständig hergestellt. Der bei der Implantation verursachte Gitterschaden kann gleichfalls durch Implantation oberhalb der Raumtemperatur reduziert werden.

7 Bandlückenenergien

Da die Verschiebung des Leitungsbandminimums zu niedrigeren Energien die technologisch bedeutsamste Funktion des Stickstoffs in GaAsN darstellt, ist die Bestimmung der Bandlückenenergie für Stickstoff-implantiertes GaAs und die Untersuchung der Abhängigkeit der Aktivierungseffizienz von Implantations- und Ausheilparametern eine der zentralen Aufgaben dieser Arbeit. Zur Verbesserung der Kristallstruktur und zur Aktivierung des Stickstoffs wurden die mit Stickstoff implantierten Proben bei Temperaturen zwischen 400 °C und 850 °C thermisch ausgeheilt. Die Dauer der Temperung öffnet zusammen mit diesem Temperaturbereich einen weiten zu analysierenden Parameterraum, der zusätzlich noch erweitert wird von Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aktivierungseffizienz für Stickstoff-Implantationen bei erhöhten Temperaturen bis 400 °C.

Die Photolumineszenz (PL) als Standardverfahren zur Messung der Bandlückenenergie kann hier nicht angewendet werden, da durch Implantationsschäden erzeugte Störstellen strahlende Übergänge über die Bandlücke in solchem Maße unterbinden, dass für implantiertes GaAs an keiner der Proben PL beobachtet werden konnte. Auch Ausheilung konnte für keine Wahl der Parameter die Gitterqualität in solchem Maße verbessern, dass Lumineszenz beobachtet wurde (vgl. Kapitel 6).

Photomodulierte Reflexionsmessungen (PR) ermöglichen auch an den hier untersuchten Proben die Bestimmung der energetischen Lage kritischer Punkte der Bandstruktur und damit der Bandlückenenergie. Eine detaillierte Beschreibung der Methode kann in Kapitel 5.1 gefunden werden.

Einfluss des Temperns auf Spektren Abbildung 27 zeigt PR-Spektren von ungetempertem GaAs und von unter 800 °C für 10 s getempertem GaAs.

Zusätzlich eingezeichnet ist die aus den Spektren bestimmte und für beide Spektren identische Bandlückenenergie E_g . Die Verbreiterungsparameter Γ (vgl. Gleichung 16) beider Strukturen betragen 8,5 meV (5,3 nm bei E_g). Einflüsse des Temperns auf Bandlückenenergie und Verbreiterungsparameter können somit vernachlässigt werden.

Ausheildauer Abbildung 28 zeigt die Abhängigkeit der Bandlückenenergie E_g und des Verbreiterungsparameters Γ von der Ausheildauer für Stickstoff-implantiertes und anschließend thermisch ausgeheiltes GaAs (Implantation: 1 % N bei Raumtemperatur, Ausheiltemperatur: 600 °C). Angegebene Fehlerbalken entsprechen Unsicherheiten resultierend aus Abweichungen vom im „Low field limit“ angepassten Kurvenverlauf und dem kleinen Signal-Rausch-Verhältnis.

Die Bandlückenenergie zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Ausheildauer, bereits für 10 s Temperung ist die maximale Stickstoffaktivierung erreicht. Der Verbreiterungsparameter Γ hingegen wird bereits innerhalb von 60 s deutlich reduziert, was auf eine Homogenisierung des Gitters während dieser Zeitspanne hindeutet. Weitere Vergrößerung der

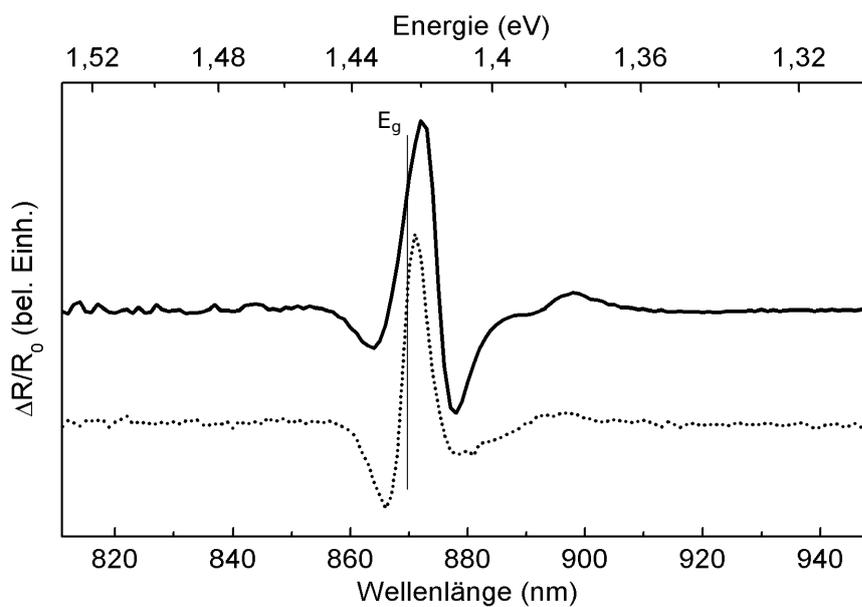


Abbildung 27: PR-Spektren für GaAs vor (···) und nach dem Tempern (—) bei 800 °C für 10 s.

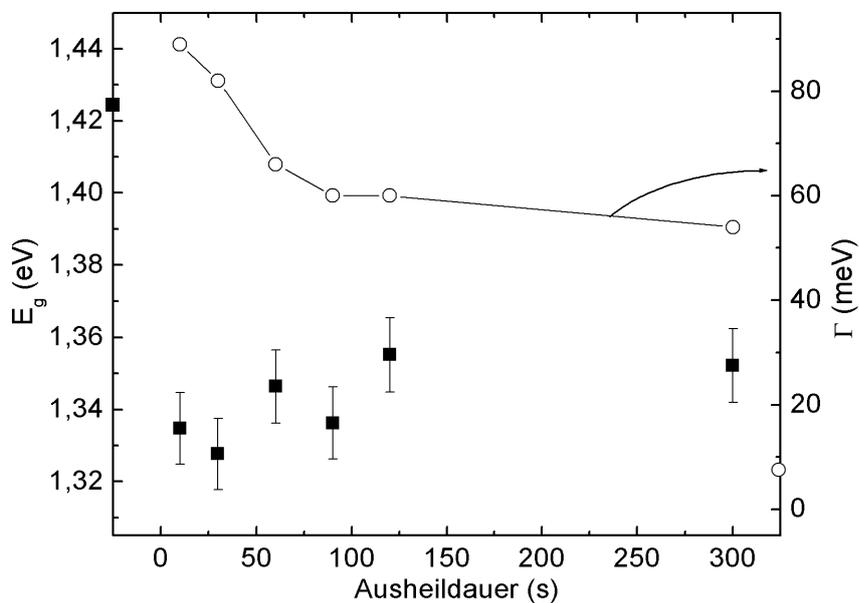


Abbildung 28: Abhängigkeit der Bandlückenenergie E_g (■) und des Verbreiterungsparameters Γ (○) von der Ausheildauer (Ausheiltemperatur: 600 °C, nomineller Stickstoffgehalt: 1 % N). Die Bandlücke und der Verbreiterungsparameter Γ von GaAs sind auf den Achsen gekennzeichnet.

Ausheildauer führt zu keinen signifikanten Änderungen.

0,5 % N Abbildung 29 zeigt PR-Spektren von Stickstoff-implantiertem GaAs mit einer nominellen Stickstoffkonzentration von 0,5 % für verschiedene Ausheiltemperaturen.

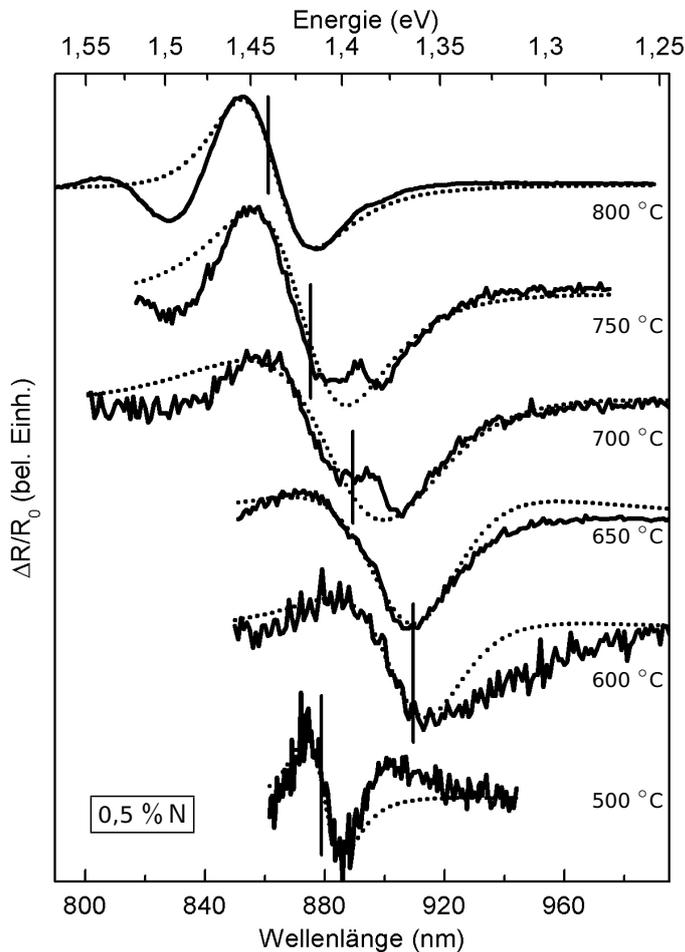


Abbildung 29: PR-Spektren von Stickstoff-implantiertem GaAs (0,5 %N) für verschiedene Ausheiltemperaturen (—). Zusätzlich eingezeichnet sind die simulierten Kurvenverläufe (···). Die Ausheildauer beträgt 60 s. Die Kurven wurden vertikal verschoben. Vertikale Linien kennzeichnen die Bandlückenenergien.

Mit steigender Temperatur vergrößert sich das Signal/Rausch-Verhältnis. Diesen Effekt erwartet man auf Grund des Ausheilens von Gitterdefekten und der Verbesserung der Gitterstruktur mit steigender Temperatur (s. Kapitel 6).

Ausheiltemperaturen von 500 °C reduzieren die unter diesen Implantationsbedingungen verursachten Gitterschäden in solchem Maße, dass eine signifikante Modulation der optischen Eigenschaften beobachtbar wird, für geringere Temperaturen konnte im PR-Spektrum keine Struktur identifiziert werden. Bei 500 °C zeigt die Bandlücke neben der Verbreiterung des Merkmals eine leichte Verschiebung zu größeren Wellenlängen gegenüber der Bandlücke von GaAs, dies entspricht einer Reduktion der Bandlücke. Diese Verschiebung ist jedoch kleiner als für 600 °C. Dies zeigt, dass hier der Stickstoff unvollständig aktiviert ist. Für Temperaturen um 600 °C beobachtet man eine größere Reduktion der Bandlücke. Bei noch höheren Temperaturen sind die Verschiebungen kleiner und reduzieren sich mit steigender Temperatur. Offensichtlich wird bei höheren Temperaturen weniger Stickstoff auf

Arsen-Gitterplätzen eingebaut. Ursache könnte hier die bei diesen Temperaturen erhöhte Mobilität des Arsens sein, welche die Stickstoffkonzentration in Richtung des thermodynamischen Löslichkeitslimits verschiebt.

Die Merkmale um 885 nm für 700 °C und 750 °C sind Artefakte von Bereichen, die, wie der kleine Verbreiterungsparameter angibt, kristallin sind. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um die durch das Ausheilen wiederhergestellte oberflächliche GaAs-Schicht. Insbesondere für hohe Temperaturen beobachtet man die vom hohen Oberflächenfeld hervorgerufene signifikante Abweichung vom Kurvenverlauf im „Low field limit“ für Energien oberhalb der Bandlücke (s. Kapitel 5.1).

Abbildung 30 fasst die wesentlichen Resultate aus Abbildung 29 zusammen.

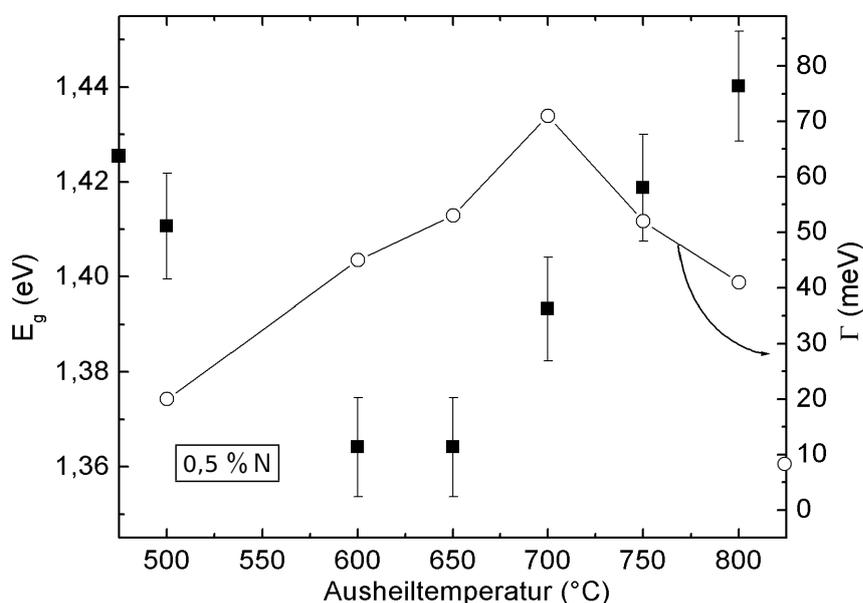


Abbildung 30: Bandlücke E_g (■) und Verbreiterungsparameter Γ (○) von Stickstoff-implantiertem (0,5 % N) und ausgeheiltem GaAs für verschiedene Ausheiltemperaturen. Die Ausheildauer beträgt 60 s. Auf den Achsen sind die entsprechenden Werte von nicht implantiertem GaAs markiert.

Der Einbau des Stickstoffs in das Gitter ist optimal für Temperaturen um 600 °C. Für höhere Temperaturen nimmt die Aktivierungseffizienz wieder ab, die Bandlücke erreicht den Wert von GaAs. Die scheinbare Vergrößerung der Bandlücke über den Wert von GaAs hinaus wird auch bei anderen Stickstoffkonzentrationen beobachtet (s.u.) und kann eine Folge von Druckverspannung, ausgelöst durch Stickstoffatome auf Zwischengitterplätzen, sein. Mit steigender Temperatur beobachtet man eine Vergrößerung von Γ bis ca. 700 °C und einen Abfall für Temperaturen darüber hinaus. Die Reduzierung von Γ für höhere Temperaturen deutet auf eine verstärkte Homogenisierung des Materials hin. Ursache des Anstiegs des Verbreiterungsparameters für Temperaturen unterhalb von 700 °C könnte die mit steigender Temperatur zunehmende Wiederbesetzung der Arsengitterplätze mit Arsen sein, die

Stickstoffatome auf Zwischengitterplätze verdrängt.

1 % N Die PR-Spektren der mit 1 % N implantierten Proben (hier nicht gezeigt) zeigen prinzipiell gleiche Merkmale wie die in Abbildung 29 gegebenen Spektren für 0,5 % N. Die Spektren zeigen ebenfalls eine Vergrößerung des Signal/Rausch-Verhältnisses mit steigender Temperatur und bei hohen Temperaturen typische Abweichungen vom theoretischen Kurvenverlauf für Wellenlängen unterhalb der Bandlückenwellenlänge. Gleichfalls zeigt das PR-Spektrum für Temperaturen unterhalb von 500 °C keine Struktur.

Die Temperaturabhängigkeit von Bandlücke E_g und Verbreiterungsparameter Γ zeigt Abbildung 31.

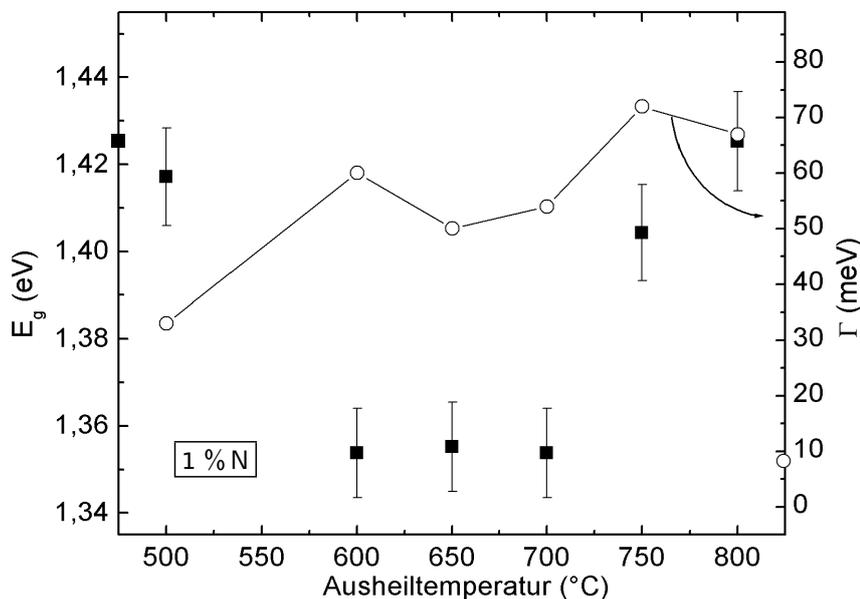


Abbildung 31: Bandlücke E_g (■) und Verbreiterungsparameter Γ (○) von Stickstoff-implantiertem (1 % N) und ausgeheiltem GaAs für verschiedene Ausheiltemperaturen. Die Ausheildauer beträgt 60 s. Markiert sind die entsprechenden Werte von nicht implantiertem GaAs.

Offensichtlich ist auch hier die starke Reduktion der Bandlücke für Temperaturen oberhalb eines Schwellwertes. Der Absolutwert der maximalen Bandlückenreduktion ist größer als für 0,5 % N, dies erwartet man auch auf Grund der größeren Konzentration des Stickstoffs. Wie für 0,5 % N beobachtet man einen Anstieg von Γ , allerdings ist die Gitterschädigung im Falle der Implantation mit 1 % N so groß, dass die hohen Ausheiltemperaturen nicht mehr zu deutlicher Reduktion des Verbreiterungsparameters führen.

2 % N Abbildung 32 zeigt PR-Spektren für mit 2 % N implantiertem GaAs. Im Unterschied zu bisher gezeigten Spektren zeigen diese Daten zwei ausgeprägte Merkmale bei deutlich verschiedenen Wellenlängen.

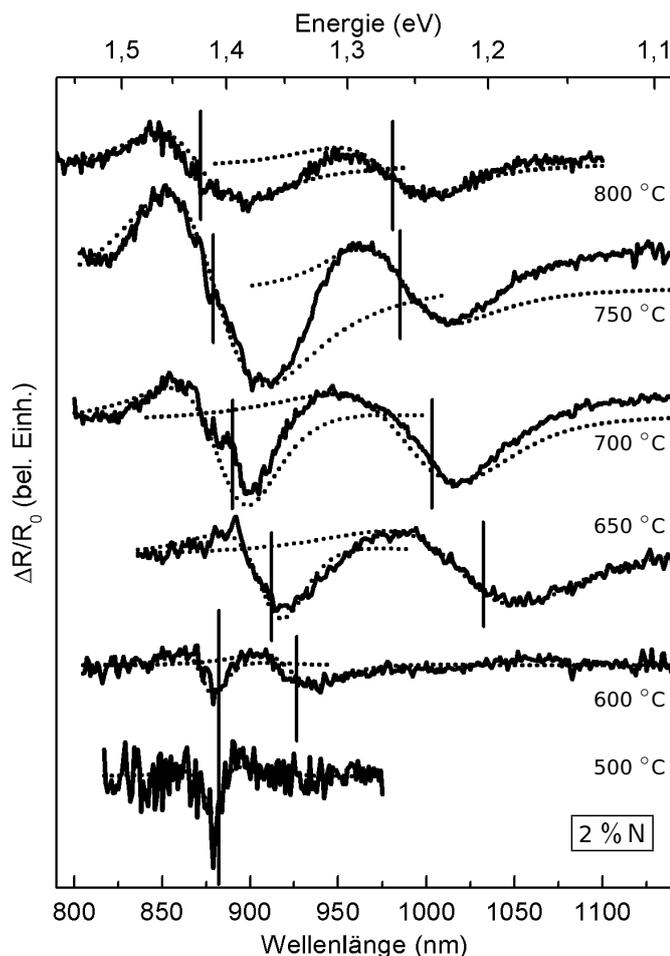


Abbildung 32: PR-Spektren von Stickstoff-implantiertem GaAs (2 %N) für verschiedene Ausheiltemperaturen (—). Zusätzlich eingezeichnet sind die simulierten Kurvenverläufe (···). Die Ausheildauer beträgt 60 s. Die Kurven wurden vertikal verschoben. Vertikale Linien kennzeichnen die Energien der kritischen Punkte.

Eine solche Doppelstruktur wird gleichfalls bei mit 4 % N implantiertem GaAs beobachtet (s.u.), Fehlimplantationen sind somit auszuschließen. Laterale Inhomogenitäten der Stickstoffverteilung können gleichfalls ausgeschlossen werden, da alle Spektren von verschiedenen Stellen des implantierten Materials stammen.

Die RBS-Spektren der mit 2 % N implantierten Proben zeigen oberflächennah relativ gering geschädigte Bereiche und nahezu amorphe Bereiche in tieferliegenden Regionen (vgl. Abbildung 26 auf Seite 54), diese Tiefenabhängigkeit der Gitterschädigung wird auch bei Stickstoffimplantationen von 4 % N beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigen die mit 1 % N (und weniger) implantierten Proben ein homogenes Schadensprofil (nicht gezeigt). Diese Unterschiede lassen jedoch keine Interpretation der beobachteten Doppelstruktur zu. In der Literatur beschreiben, nach bestem Wissen des Autors, keine Publikationen eine solche Beobachtung. Beide Merkmale sind (für Temperaturen zwischen 650 °C und 750 °C) deutlich gegen die Position der Bandlücke von GaAs verschoben und sind somit nicht dem Substrat zuzuordnen. Die Phasenlage θ (vgl. Gleichung 16) ist für beide Merkmale gleich. Das zeigt, dass es sich bei beiden Merkmalen um M_0 -kritische Punkte handelt (der direkte Bandübergang E_0 (Bandlücke) ist z.B. ein M_0 -kritischer Punkt). Die Energieseparation beider Merkmale ist nicht konstant für alle Temperaturen (vgl. mit 600 °C ausgeheilte Probe), Franz-Keldysh-

Oszillationen kommen daher nicht in Betracht.

Abbildung 33 fasst die aus den simulierten Kurvenverläufen bestimmten Energien und Verbreiterungsparameter aus Abbildung 32 zusammen.

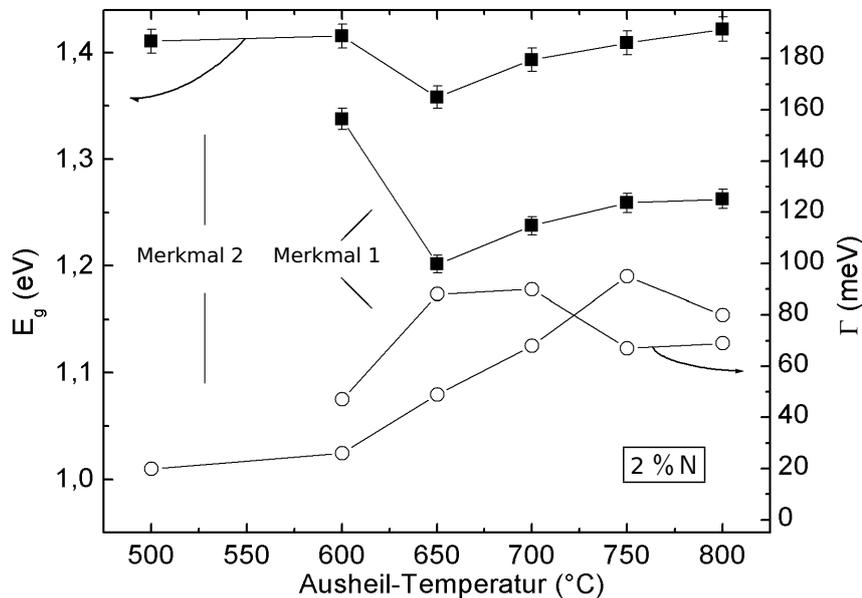


Abbildung 33: Bandlücke E_g (■) und Verbreiterungsparameter Γ (○) von Stickstoff-implantiertem (2 % N) und ausgeheiltem GaAs beider Merkmale für verschiedene Ausheiltemperaturen. Die Ausheildauer beträgt 60 s.

Der Temperaturverlauf beider Strukturen folgt dem oben bereits diskutierten Verlauf Stickstoff-implantierter Proben, ebenso der Anstieg des Verbreiterungsparameters Γ . Die Merkmale sind somit auf Stickstoff-haltige Bereiche zurückzuführen. Wahrscheinlich formieren sich unter diesen Implantations- und Ausheilbedingungen innerhalb der Informationstiefe Bereiche mit höherer und niedrigerer Stickstoffkonzentration.

Auf Grund der nicht vollständig verstandenen Struktur werden diese Proben nicht zur Untersuchung der Relaxationsdynamik (s. Kapitel 8.2) herangezogen.

4 % N Für Implantationen mit 4 % N verkleinert sich das Signal/Rausch-Verhältnis deutlich. Bei Ausheiltemperaturen unterhalb von 750 °C wird keine Reflexionsänderung detektiert.

Für höhere Temperaturen werden, wie im Falle der Implantation mit 2 % N, zwei Merkmale beobachtet (hier nicht gezeigt), von denen eines nahe der Bandlücke von GaAs liegt, das andere ist deutlich rotverschoben (ca. 30 nm). Das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis verhindert eine detailliertere Analyse.

Implantation bei höheren Temperaturen Ein wesentliches Problem bei der Herstellung von Stickstoff-haltigen III-V-Halbleitern ist der während der Implantation verursachte Gitterschaden. Eine Möglichkeit zur Reduzierung dieser Schäden durch thermisch ak-

tierte Diffusionsprozesse während der Implantation bietet die Implantation bei höheren Temperaturen (vgl.: Kapitel 4.1).

Abbildung 34 zeigt den Einfluss der Implantationstemperatur auf die PR-Spektren. Alle Proben wurden mit 2 % N implantiert und bei 700 °C für 60 s ausgeheilt. Der Einsatz fasst die Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Implantationstemperatur zusammen.

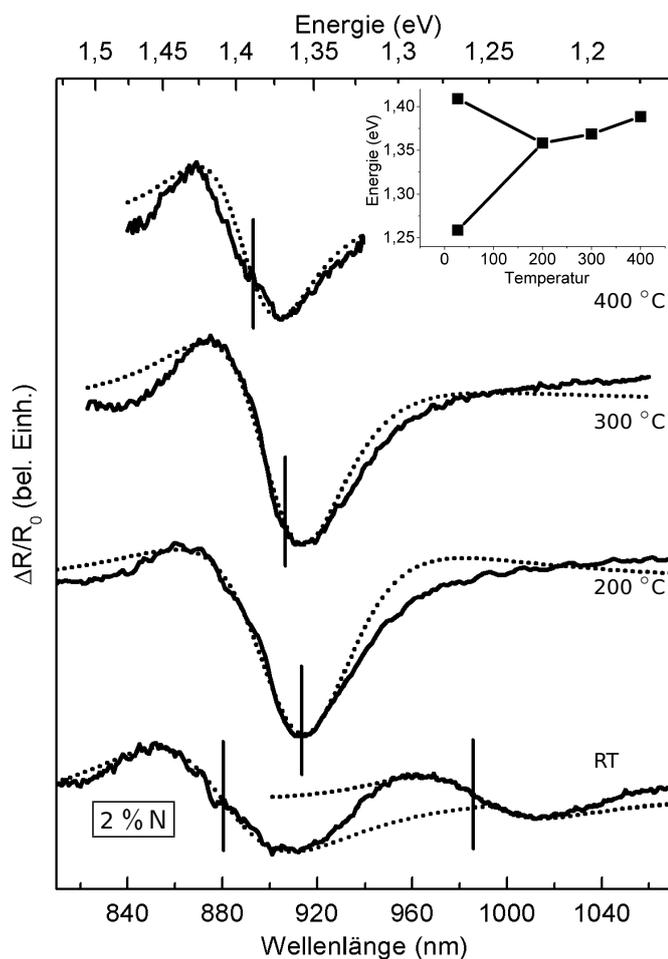


Abbildung 34: PR-Spektren von Stickstoff-implantiertem GaAs (2 % N) für verschiedene Implantationstemperaturen (—). Zusätzlich eingezeichnet sind die simulierten Kurvenverläufe (···). Die Kurven wurden vertikal verschoben. Vertikale Linien kennzeichnen die Energien der kritischen Punkte. Der Einsatz zeigt die Bandlückenenergien als Funktion der Implantationstemperatur.

Die bei Raumtemperatur (RT) implantierte Probe zeigt die oben bereits diskutierte Doppelstruktur, bei Implantationen unter höheren Temperaturen wird dieses Doppelmerkmal nicht beobachtet. Die Bandlückenenergien dieser bei höheren Temperaturen implantierten Proben sind vergleichbar mit den Energien der mit 1 % N bei RT implantierten Proben, mit dieser Methode kann somit keine Steigerung der Aktivierungseffizienz erreicht werden.

Die Bandlückenenergien nähern sich mit steigender Implantationstemperatur dem Wert von GaAs an. Diese Tendenz wird gestützt von Untersuchungen an bei 77 K implantiertem GaAs, an dem eine im Vergleich zur Implantation bei Raumtemperatur vergrößerte Aktivierungseffizienz beobachtet wird (Alt u. a., 2003b). Diese Tendenz bestätigt die oben getroffene Annahme, dass in den Materialien, deren Spektren eine Doppelstruktur aufweisen, insbesondere das weiter rotverschobene Merkmal aus Stickstoff-haltigen Bereichen stammt.

Die Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Ausheiltemperatur für Implantationen

von 1 % und 2 % N bei 200 °C sind in Abbildung 35 zusammengefasst.

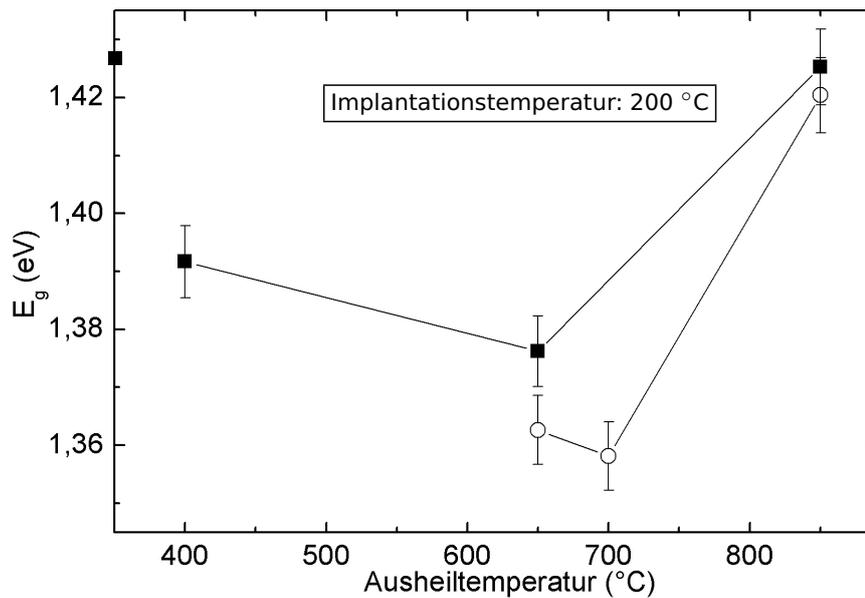


Abbildung 35: Abhängigkeit der Bandlückenenergie E_g von der Ausheiltemperatur für Implantationen bei 200 °C. Dargestellt sind die Bandlücken für 1 % N (■) und 2 % N (○). Auf der Achse ist die Bandlückenenergie von GaAs gekennzeichnet.

Für die mit 2 % N implantierte Probe wurden Merkmale im PR-Spektrum nur für Temperaturen oberhalb von 650 °C detektiert.

Auch hier wird bei beiden Stickstoffkonzentrationen ein Maximum der Bandlückenreduktion bei Temperaturen um 650 °C und eine Verringerung der Verschiebung für höhere Temperaturen festgestellt. Dabei ist die maximale Verschiebung für die Probe mit der höheren Stickstoffkonzentration etwas höher.

Die Darstellungen für weitere Implantationstemperaturen (300 °C und 400 °C, hier nicht gezeigt) zeigen einen tendenziell ähnlichen Verlauf, wenn auch mit reduzierter Bandlückenverschiebung, wie oben bereits diskutiert.

E+ Resultierend aus der Aufspaltung des Leitungsbandes in zwei Subbänder E_+ und E_- in Stickstoff-haltigen III-V-Halbleitern (s. Kapitel 3.2) ist in PR-Messungen neben dem Übergang in das nach unten abgespaltene Band E_- (Bandlücke E_g) auch der Übergang in das nach oben abgespaltene Band E_+ beobachtbar. Jedoch ist die Signalamplitude deutlich kleiner als für den E_- -Übergang (Shan u. a., 2000). Aus diesem Grunde wird der E_+ -Übergang nur in Proben mit großer Signalamplitude bzw. Signal/Rausch-Verhältnis beobachtet. Die Untersuchung dieses Überganges könnte hilfreich sein bei die Bestätigung der gewonnenen Daten über die Bandlückenreduktion und der Analyse der nicht eindeutig interpretierbaren Daten für Implantationen von 2 und 4 % N.

Entsprechend dem BAC-Modell (Shan u. a., 2000) kann aus der Verschiebung der Bandkante die erwartete Position des E_+ -Übergangs bestimmt werden. Für die hier beobach-

teten (minimalen) Bandlückenenergien würde demnach der E_+ -Zustand bei Energien um 1,75 eV (710 nm) liegen. Diese Energie entspricht auch etwa dem Übergang vom durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung nach unten abgespaltenen Valenzband (so-Band) in das E_- -Band, der im PR-Spektrum eine ähnliche Verbreiterung Γ wie der direkte Bandübergang hat. Diese relativ große Verbreiterung und die energetische Nachbarschaft verhindern eine spektrale Auflösung dieser beiden Merkmale im PR-Spektrum. Abbildung 36 zeigt ein typisches PR-Spektrum des relevanten Wellenlängenbereichs.

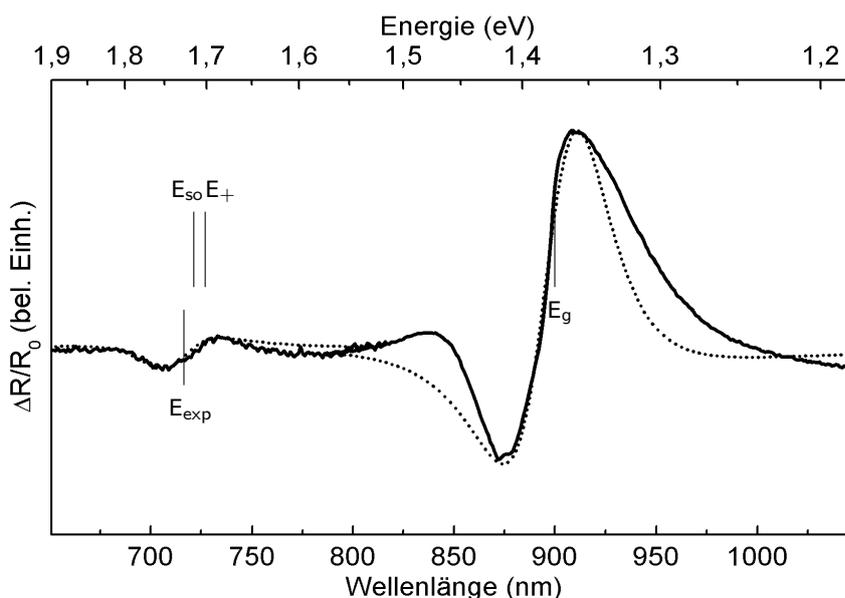


Abbildung 36: PR-Spektrum für Stickstoff-implantiertes (1 % N, Implantation bei 200 °C) und getempertes (650 °C für 30 s) GaAs. Gekennzeichnet sind die im Text diskutierten Übergänge.

Gekennzeichnet sind die Übergänge E_- (E_g) und der daraus mit dem BAC-Modell bestimmte Übergang E_+ . Zusätzlich eingezeichnet ist die Position des Übergangs vom so-Band in das E_- -Band (E_{so}). E_{exp} bezeichnet die experimentell ermittelte Energie.

Implantationen bei Raumtemperatur mit geringen Stickstoffkonzentrationen (0,5 % N) und Implantationen unter erhöhten Temperaturen verursachen relativ geringe Gitterschädigungen, deshalb wurde dieses Merkmal nur bei diesen Implantationsbedingungen beobachtet. Die energetische Position entsprach in allen Proben etwa der erwarteten Position für E_{so} .

MBE-Proben Zur Bestimmung der Materialparameter der mit MBE gewachsenen Proben wurden an diesen PR-Untersuchungen durchgeführt. Die Spektren in Abbildung 37 wurden an den in Abbildung 7 auf Seite 24 beschriebenen Strukturen aufgenommen. Die aktive Schicht besteht dabei entweder aus $\text{Ga}_{0,987}\text{AsN}_{0,013}$ oder aus GaAs.

Aus den simulierten Spektren wurden die Materialparameter bestimmt. Die Bandlücke von GaAs beträgt demnach $E_{g1} = 877 \text{ nm}$ (1,414 eV) und stimmt damit im Rahmen der Messun-

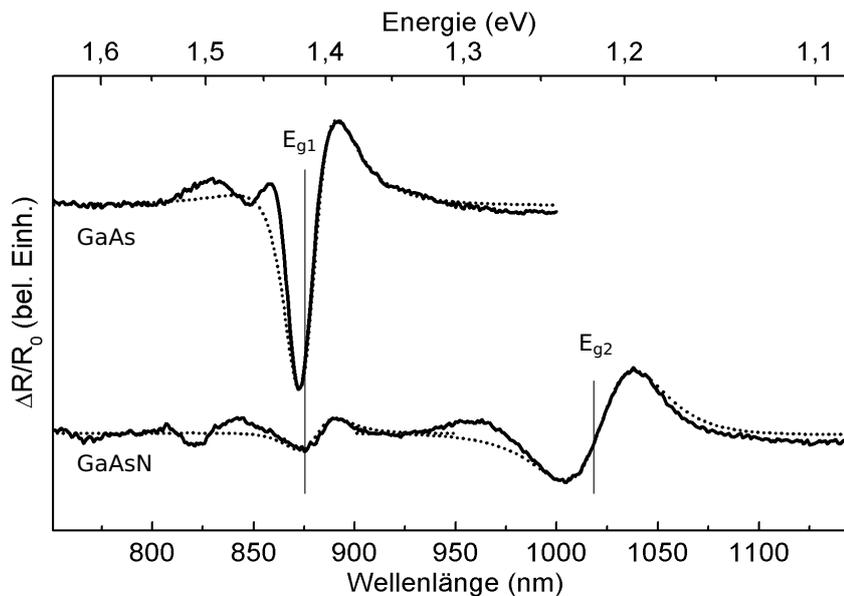


Abbildung 37: PR-Spektren von GaAs und GaAsN (1,3 % N) (—) und simulierte Kurvenverläufe (···). Eingezeichnet sind die jeweiligen Bandlückenenergien E_g .

genauigkeit mit dem in Anhang B gegebenen Wert überein. Der Verbreiterungsparameter beträgt $\Gamma = 29$ meV und ist damit deutlich größer als der Wert von per LEC hergestelltem GaAs (8,5 meV).

Die Bandlücke von GaAsN beträgt $E_{g2} = 1026$ nm (1,21 eV). Aus Gleichung 3 auf Seite 17 kann mit Hilfe der dort gegebenen Parameter die aktive Stickstoffkonzentration zu 1,3 % bestimmt werden. Diese Stickstoffkonzentration stimmt mit dem per XRD (vgl. Kapitel 3.1) bestimmten Wert überein, die XRD-Messung wurde am Paul-Drude-Institut (Referenz: PDI) durchgeführt. Der Verbreiterungsparameter ist mit $\Gamma = 39$ meV deutlich größer als der Wert von GaAs. Die Ursache für diese zusätzliche Verbreiterung im Stickstoff-haltigen Material wurde bereits in Kapitel 5.1 diskutiert.

Im Stickstoff-haltigen Material beobachtet man in der Nähe der Bandlücke von GaAs E_{g1} ein im Phasenwinkel θ mit der Struktur bei E_{g2} übereinstimmendes Merkmal. Die energetische Position zeigt, dass es sich hierbei um Beiträge von GaAs handelt. Die Quelle dieser Beiträge ist sehr wahrscheinlich die GaAs-Deckschicht auf der Probe.

Die in beiden Spektren beobachtete Struktur um 830 nm konnte keinem Übergang zugeordnet werden.

Zusammenfassung Für alle untersuchten Implantations- und Ausheilparameter wurde eine maximale Reduktion der Bandlücke und damit eine maximale Aktivierung des Stickstoffs auf Arsen-Gitterplätzen für Temperaturen um 650 °C festgestellt. Dies ist konsistent mit in der Literatur gegebenen Untersuchungen (Alt u. a., 2003b; Yu u. a., 2001). Tabelle 5 stellt für diese Ausheiltemperatur die Bandlückenenergie E_g , die daraus mittels des BAC-Modells bestimmte *aktive* Stickstoffkonzentration c_N (Stickstoff auf Arsen-Gitterplätzen) und

die Aktivierungseffizienz, gegeben durch das Verhältnis c_N/c_{impl} zusammen. Die größte erreichte Aktivierungseffizienz beträgt 51 % und wurde bei der geringsten nominell implantierten Stickstoffkonzentration c_{impl} gefunden (vgl. Zeile 1).

Für Implantationen bei Raumtemperatur fällt die Aktivierungseffizienz für größere Stickstoffkonzentrationen c_{impl} (vgl. Zeilen 1 und 2). Dies wird bestätigt von Implantationen bei höheren Temperaturen (vgl. Zeile 4 und 6). Diese Sättigung des Stickstoffeinbaus könnte auf ein Löslichkeitslimit von Stickstoff in GaAs hindeuten. Vor diesem Hintergrund kann die in Abbildung 32 beschriebene Doppelstruktur neu interpretiert werden (vgl. Zeile 3 in Tabelle 5). Im Gegensatz zur aus Abbildung 34 gewonnenen Schlussfolgerung deuten die Daten hier darauf hin, dass eine Aktivierungseffizienz von 70 % unrealistisch ist und dass damit nur das Merkmal mit der geringeren Bandlückenreduktion auf den Einbau von Stickstoff in das Gitter zurückzuführen ist. Die Natur des weiter rotverschobenen Merkmals ist weiterhin ungeklärt. In Folge dieser Interpretation zeigt sich, dass unter keinen Implantations- und Ausheilbedingungen die Konzentration des aktiven Stickstoffs 0,3 % übersteigt.

	T_{impl} (°C)	c_{impl} (% N)	E_g eV	c_N (% N)	Aktivierungseffizienz (%)
1	RT	0,5	1,364	0,26	51
2	RT	1	1,355	0,3	29,9
3	RT	2	1,201 / 1,358	1,4 / 0,28	70 / 14,2
4	200 °C	1	1,376	0,2	19,9
5	300 °C	1	1,384	0,17	8,3
6	200 °C	2	1,363	0,26	13,1
7	300 °C	2	1,369	0,23	11,7
8	400 °C	2	1,389	0,15	7,3

Tabelle 5: Zusammenfassung der Bandlückenenergien E_g und aktiven Stickstoffkonzentrationen für verschiedene Implantationsbedingungen. Die Ausheiltemperatur beträgt bei allen Proben 650 °C.

Die Aktivierungseffizienz fällt des Weiteren mit der Implantationstemperatur (vgl. Zeile 2, 4 und 5 bzw. Zeile 3, 6, 7 und 8).

Die größte aktive Stickstoffkonzentration (unter Vernachlässigung der in Zeile 3 dokumentierten Probe) beträgt 0,3 % N für eine nominelle Implantation von 1 % N. Die daraus resultierende Aktivierungseffizienz von etwa 30 % liegt deutlich über veröffentlichten Werten vergleichbarer Stickstoff-Konzentrationen (Alt u. a., 2003b; Yu u. a., 2001).

Die Bandlückenreduktion zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Ausheildauer.

8 Ladungsträgerrelaxation

In diesem Kapitel wird die Intraband-Relaxationsdynamik von hoch in das Leitungsband angeregten Ladungsträgern in GaAsN untersucht. Dazu wird die zeitliche Entwicklung der Depopulation von besetzten Zuständen detektiert, eine detaillierte Beschreibung der Messmethode kann in Kapitel 5.5 gefunden werden. Vorgestellt werden Ergebnisse von unter verschiedenen Bedingungen Stickstoff-implantiertem GaAs und per MBE gewachsenem GaAsN. Die Ergebnisse werden mit parallel dazu unter identischen Versuchsbedingungen aufgenommenen Daten von Stickstoff-freiem GaAs verglichen. Dazu werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede interpretiert.

Der deutlich kleinere Betrag der maximalen Transmissionsänderung in GaAsN (MBE-gewachsene Probe) im Verhältnis zum Wert von GaAs deutet auf eine erhöhte Zustandsdichte im Stickstoff-haltigen Material hin. Gleichfalls läuft in GaAsN die Ladungsträgerrelaxation im Vergleich zu GaAs deutlich verlangsamt ab, berechnete Streuraten bestätigen die experimentellen Ergebnisse und identifizieren die Streuung an optischen Phononen als dominanten Relaxationsprozess.

In Stickstoff-implantiertem GaAs wird die Ladungsträgerdynamik dominiert vom Ladungsträgereinfang in Störstellenzustände, die durch Implantationsschäden formiert werden.

8.1 Vorbemerkungen

Analysierte Größen Abbildung 38 zeigt die transiente Reflexionsänderung von Stickstoff-implantiertem GaAs bzw. Transmissionsänderung von MBE-gewachsenem GaAsN für eine Anregungswellenlänge von 800 nm als Funktion der Verzögerung des Abfragepulses relativ zum Anregepuls. Für positive Verzögerungen trifft der Abfragepuls *nach* der Anregung ein, für negative Verzögerungen *vor* dem Anregepuls (Details der untersuchten Proben werden an entsprechender Stelle gegeben). Die gegebenen Transienten sind repräsentativ für die genannten Materialien im gesamten hier untersuchten Bereich der Anregungswellenlänge.

Die Transmissionsänderung der MBE-gewachsenen Probe hat ausschließlich positive Werte und zeigt nahe 0 ps einen schnellen Anstieg mit einem bzgl. 0 ps zu positiven Zeiten verschobenem Maximum und einen deutlich langsameren Rückgang der Amplitude für größere Zeiten. Die vom Anregepuls generierten Ladungsträger im Leitungsband modifizieren durch Besetzung von Phasenraumzuständen die dielektrische Funktion und damit die optischen Größen wie Transmission und Reflexion. Während und nach einer Thermalisierungsphase (typ. 200 fs) relaxieren diese Ladungsträger unter Energieabgabe im Leitungsband, dies führt zur Entleerung der abgefragten Zustände im Phasenraum und damit zum Rückgang der Änderung der optischen Parameter. Der dominante Relaxationsprozess in GaAs ist die Emission polar-optischer Phononen (LO-Phononen) über die Fröhlich-Wechselwirkung. Dieser effektive Streuprozess führt zur Ladungsträgerrelaxation mit Zeitkonstanten von ty-

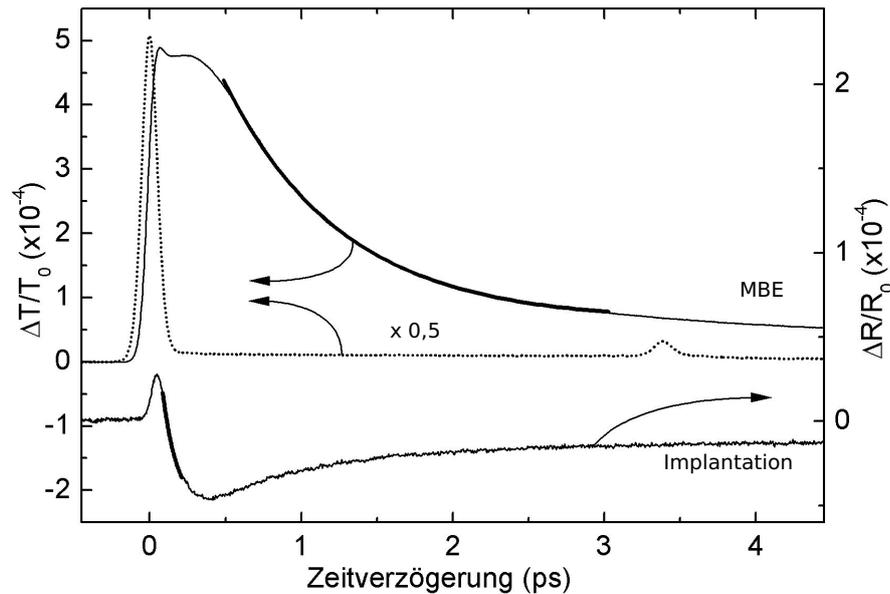


Abbildung 38: Zeitaufgelöste Transmissionsänderungen von GaP ((...)), invertiert und skaliert mit Faktor 0,5) und MBE-gewachsenem GaAsN (—) und Reflexionsänderung von Stickstoff-implantiertem GaAs (—). Für die Stickstoff-haltigen Materialien ist zusätzlich jeweils die monoexponentielle Abnahme gekennzeichnet (—). Die Anregungswellenlänge beträgt 800 nm (1,55 eV).

pischerweise 200 fs. Details des Relaxationsprozesses werden in Kapitel 5.5 gegeben. Die Transmissionsänderung erreicht im hier untersuchten Messbereich (bis ca. 12 ps) den Wert 0 nicht, Ursache ist die mehrere Größenordnungen größere Ladungsträgerlebensdauer (in GaAs ca. 4 ns). Die Reflexionsänderung $\Delta R/R_0$ der implantierten Probe zeigt ein zu positiven Zeiten verschobenes Maximum mit schnellem Abfall und nachfolgend ein Minimum mit negativer Reflexionsänderung. Eine Diskussion der beobachteten Merkmale erfolgt an entsprechender Stelle.

Zur quantitativen Erfassung des Relaxationsprozesses wurde die initiale Relaxationsdynamik untersucht. Dazu wurde im Zeitbereich nach der Thermalisierung ein monoexponentieller Abfall an die Abnahme der Reflexion bzw. Transmission angepasst (vgl. Abbildung 38). Dabei wurde das maximale Zeitintervall ausgeschöpft, der die Anpassung eines monoexponentiellen Abfalls ohne sichtbare Abweichungen vom Kurvenverlauf erlaubte.

Die analysierten Größen sind für alle Materialien:

- I) die Höhe des Maximums nahe 0 ps („Peakhöhe“)
- II) die Zeitkonstante τ des angepassten monoexponentiellen Abfalls

Die Größe der maximalen Änderung der Reflexion bzw. Transmission („Peakhöhe“) wird von mehreren Prozessen beeinflusst:

Unter Ausschluss kohärenter Beiträge (s. nächster Abschnitt) wird der Betrag des initialen Maximums bei gegebener Anregungsdichte wesentlich bestimmt von der Zustandsdichte

des abgefragten Zustands. Wie in Kapitel 5.5 erläutert, ist eine kleine Zustandsdichte dabei verknüpft mit großer Änderung der Reflexion und Transmission und umgekehrt. Weiterer Einfluss wird von der von Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung dominierten Besetzungsdynamik während der Thermalisierungsphase erwartet. Über dieses Zeitintervall wird auf Grund der unzureichenden Zeitauflösung stark gemittelt, gleichfalls gemittelt wird über das von der spektralen Breite des Laserpulses gegebene Energieintervall. Auf Grund dieser Beiträge ist eine Modellierung der Beiträge der Maxima im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll, es wird nur der qualitative Zusammenhang mit der Zustandsdichte interpretiert.

Für thermalisierte Ladungsträgerverteilungen wird die Änderung der Reflexion $\Delta R/R$ bzw. der Transmission $\Delta T/T$ als Maß für die Besetzung des abgefragten Zustands angenommen, die Zeitkonstante τ ist somit ein Maß für die Depopulationsrate dieses Zustands und kann zur Quantifizierung der Intradband-Relaxationsdynamik herangezogen werden.

Weitere Betrachtungen zur Interpretation der Größen werden, falls notwendig, an Ort und Stelle gegeben.

Zusätzlich zeigt Abbildung 38 die (invertiert dargestellte) Transmissionsänderung in GaP. Die Bandlücke von GaP ist mit 2,35 eV (Vurgaftman u. a., 2001) größer als die Photonenergie des anregenden Lasers; das Signal wird von der Zwei-Photonen-Absorption bei Präsenz des Anregepulses bestimmt, die Kurvenform spiegelt somit das (Intensitäts-)Autokorrelations-signal des Laserpulses wider. Dies ermöglicht die Bestimmung der Pulsdauer, die für diese Anregungswellenlänge 83 fs beträgt, und die Positionierung des Anregepulses bei 0 ps. Die aus den Autokorrelationsdaten bestimmten Pulsdauern sind für alle Wellenlängen in Abbildung D-3 auf Seite 101 zusammengestellt. Das Maximum nahe 3,5 ps stammt vom durch Reflexion an Vorder- und Rückseite im GaP umgelaufenen Anregepuls.

Einfluss weiterer Effekte Wie bereits in Kapitel 5.5 diskutiert wurde, kommt der wesentliche Beitrag zum transienten Signal vom Ausbleichen der Absorption durch Besetzen der Zustände im Leitungsband. Weitere mögliche Beiträge werden dort gleichfalls diskutiert. Um solche Beiträge auszuschließen, wurde bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm die Anregungsleistung von 80 mW bis auf 20 mW (entspricht einer Reduktion der Anregungsdichte von $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ auf $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$) verringert. Die maximale Amplitude skaliert leicht sublinear mit der Anregungsleistung, auf die Zeitkonstante hat die Reduktion der Anregungsleistung keinen Einfluss (hier nicht gezeigt).

Zur Bestimmung von Beiträgen der Sommerfeld-Überhöhung (vgl. Abbildung 16 auf Seite 41) wurde der Abfragepuls spektral zerlegt und die Transiente des höherenergetischen Bereichs (bezüglich der Zentralenergie der Anregung) mit der des niedrigerenergetischen Bereichs verglichen. Im Transientenverlauf wurden keine Unterschiede festgestellt. Ursache hier kann die sehr effektive Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung sein, die für diese Anregungsdichten sehr schnell zur Thermalisierung der Verteilung der angeregten Elektronen führt.

Weitere Beiträge zur maximalen Amplitude könnten insbesondere von instantanen op-

tischen Nichtlinearitäten („kohärente Artefakte“) wie zum Beispiel der Zwei-Photonen-Absorption kommen. Nichtlineare Beiträge höherer Ordnung $\chi^{(2)}$ bzw. $\chi^{(3)}$ sind maximal zum Zeitpunkt der Präsenz des maximalen Feldes, müssten somit für Zeitverzögerungen um 0 ps maximal sein. Die maximale Änderung der Reflexion bzw. Transmission wird jedoch bei deutlich größeren Zeiten (ca. 60 fs, vgl. Abbildung 38) beobachtet. Sie folgt damit dem *Integral* des Pulses und ist somit Resultat der Besetzung der Zustände des Leitungsbandes. Kohärente Beiträge werden nicht beobachtet.

Reflexion vs. Transmission Beobachtbare Größen in Anrege-Abfrage-Experimenten in der hier gewählten Geometrie (s. Kapitel 5.5) sind Reflexion und Transmission. Die Probenanforderungen für Messungen der Reflexionsänderung sind relativ gering, gefordert wird nur eine polierte Oberfläche zur Vermeidung diffuser Streuung. Die Probenpräparation zur Transmissionsmessung hingegen ist deutlich aufwändiger: um die teilweise Transparenz zu gewährleisten muss das Material für die hier untersuchten Wellenlängen in einem so dünnen Film vorliegen (wenige 100 Nanometer), dass die mechanische Stabilität nur gewährleistet ist, wenn dieser Film von einem (transparenten) Halter gestützt wird. Die in Abbildung 7 auf Seite 24 gezeigte Struktur wurde dazu auf eine Saphir-Scheibe aufgebracht, um anschließend in mehrfachen Ätzschritten das Substrat zu entfernen, Details zur Prozessierung können in Anhang C gefunden werden. Eine solche Prozessierung und damit eine Untersuchung der Transmission ist jedoch nur an entsprechenden Schichtstrukturen und nicht an Volumenhalbleitern möglich.

Der deutlich höhere Prozessierungsaufwand wird durch die einfachere Interpretierbarkeit der Resultate gerechtfertigt, wie im Folgenden diskutiert:

Abbildung 39 zeigt Reflexions- und Transmissionsdaten der MBE-gewachsenen GaAsN-Probe, analoge Aussagen gelten für GaAs. Während die vom Ausbleichen der Absorption dominierten Transmissionsänderungen geringe Modifikationen bei Veränderung der Anregungswellenlänge erfahren, zeigen die Transienten der Reflexion schnelle Änderungen einschließlich Vorzeichenwechsel und signifikante Variationen bei nur geringer Änderung der Anregungswellenlänge. Aus dem Energieerhaltungssatz:

$$1 = R + T + A \quad (24)$$

folgt für die relativen Änderungen $\Delta R/R$, $\Delta T/T$ und $\Delta A/A$ von Reflektivität R, Transmission T und Absorption A:

$$0 = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta A}{A}. \quad (25)$$

$\Delta R/R$ hängt für diese Wellenlängen von der Änderung des Realteils der dielektrischen Funktion $\Delta \varepsilon_1 = n^2 - k^2$ (vgl. Kapitel 5.1) und damit von Änderungen des Real- und Imaginärteils des Brechungsindex n und k ab, $\Delta A/A$ jedoch nur vom Imaginärteil k . Damit hängt $\Delta T/T$ gleichfalls von n und k ab. Ändert sich die Reflexion als Funktion der Verzögerung τ , werden

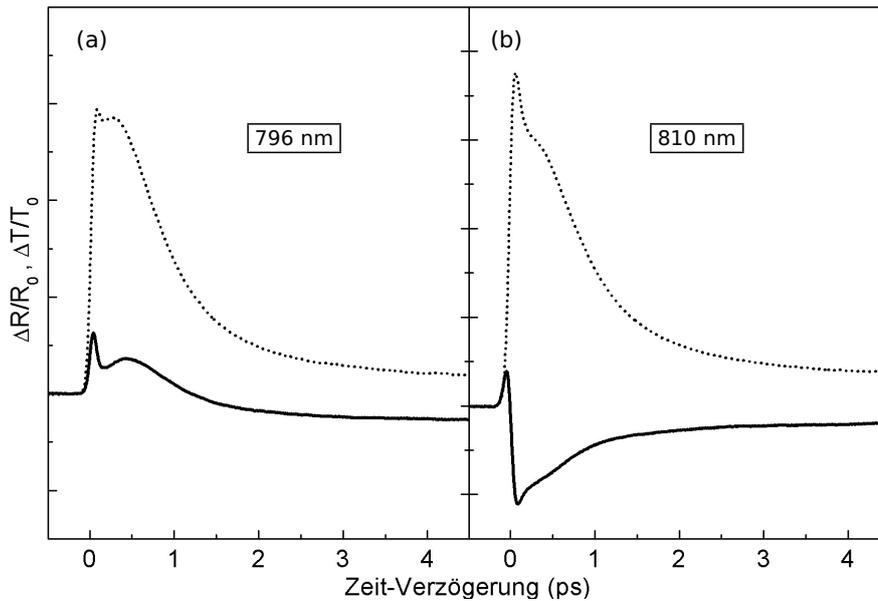


Abbildung 39: Reflexions- (—) und Transmissions-Transienten (· · ·) in GaAsN für Anregungswellenlängen von 796 nm (a) und 810 nm (b). Die Nulllinie für alle Transienten wird gegeben vom Verlauf bei negativen Zeit-Verzögerungen.

somit entsprechend Gleichung 25 analoge Änderungen der Transmission beobachtet. Die beobachteten Transmissionsänderungen sind im untersuchten Wellenlängenbereich jedoch konsistenter und einfacher zu interpretieren als die entsprechenden Reflexionsdaten.

Mögliche Ursachen für negative Reflexionsänderungen werden in Kapitel 8.2 diskutiert. Im Volumen-GaAs sind Anregepuls-induzierte Reflexionsänderungen ΔR für diese Versuchsbedingungen jedoch immer positiv (s.u.), die Annahme des Autors ist somit, dass die hier beobachteten negativen Reflexionsänderungen durch Interferenz zwischen an verschiedenen Grenzflächen der Schichtstruktur rückreflektierten Partialwellen verursacht werden. Abbildung 40 zeigt schematisch die Struktur der GaAsN-Probe, an der die hier vorgestellten Untersuchungen durchgeführt wurden (vgl. Abbildung 7 auf Seite 24).

Eingezeichnet sind die Lichtwege bedeutender Beiträge zur Reflexion $R_0 \dots R_3$. Mehrfachreflexionen können auf Grund der geringen Differenzen der Brechungsindizes der Halbleiter vernachlässigt werden. So würde z.B. der Beitrag des an der obersten (AlGaAs-Luft-) Grenzfläche in das Material zurückreflektierten Lichts den Betrag von R_0 um 3×10^{-6} erhöhen.

Neben der zu messenden Größe R_0 tragen weitere von den in der GaAsN-Schicht generierten Ladungsträgern beeinflusste Komponenten zur gesamten Reflexion bei, die Werte betragen für eine Wellenlänge von 800 nm:

$$R_0 = 0,0022, R_1 = 0,0007, R_2 = 0,0209 \text{ und } R_3 = 0,0090.$$

Beiträge aus tiefer liegenden Schichten übertreffen R_0 teilweise um ein Vielfaches. Das Ausbleichen der Absorption in der aktiven Schicht führt zu vergrößerter Transmission und damit auch zu höherer Intensität der rückreflektierten Beiträge R_1 bis R_3 . Destruktive Interferenz zwischen diesen Komponenten der Reflexion reduziert die Intensität des reflektierten Lichts

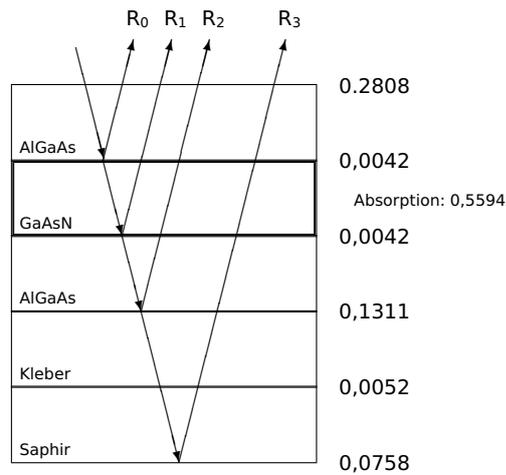


Abbildung 40: Schematische Darstellung der MBE-gewachsenen GaAsN-Probe (die optischen Konstanten von GaAs sind ähnlich). Eingezeichnet sind die Reflexivitäten der Grenzschichten für eine Wellenlänge von 800 nm und Lichtwege bedeutender Beiträge zur Reflexion $R_0 \dots R_3$.

(siehe z.B. Giehler u. a., 2003) und führt damit zu negativen Reflexionsänderungen. Neben der Erhöhung der Intensität des transmittierten Lichts kann die Änderung der Länge des optischen Lichtwegs $\Delta L = 2d\Delta n$ (d ist die Dicke der aktiven Schicht) durch die Änderung des Brechungsindex Δn die Interferenzbedingungen modifizieren.

Die Änderungen $\Delta R/R$ setzen sich somit aus Änderungen von Reflektivität *und* Transmission zusammen, wobei die Partialwellen der verschiedenen Beiträge interferieren. Dies erschwert die Interpretation der gewonnenen Daten, aus diesem Grund finden zur Bestimmung der Ladungsträgerdynamik der Schichtstrukturen ausschließlich Transmissionsmessungen Berücksichtigung.

Die Werte der Stickstoff-haltigen Probe in Abbildung 40 sind auf Grund des ähnlichen Brechungsindex $n + ik$ nur wenig von den entsprechenden Werten für GaAs verschieden, analoge Aussagen gelten somit für GaAs.

8.2 Stickstoff-implantiertes GaAs

Die Untersuchung der Relaxationsdynamik angeregter Ladungsträger in Stickstoff-implantiertem GaAs wurde an mit 1 % N implantiertem und bei 650 °C thermisch ausgeheiltem GaAs untersucht. Diese Prozessbedingungen stellen optimale Parameter dar (vgl. Kapitel 7), die Konzentration des aktiven Stickstoffs beträgt dabei 0,3 % N. Diese Resultate für Implantationen bei Raumtemperatur werden im Anschluss ergänzt durch Untersuchungen an bei höheren Temperaturen implantiertem GaAs.

Abbildung 41 zeigt transiente Reflexionsänderungen der hier untersuchten Anregungswellenlängen von (Stickstoff-freiem) GaAs.

Die schnelle Besetzung der Zustände im Leitungsband durch den Anregepuls führt zu schnell-

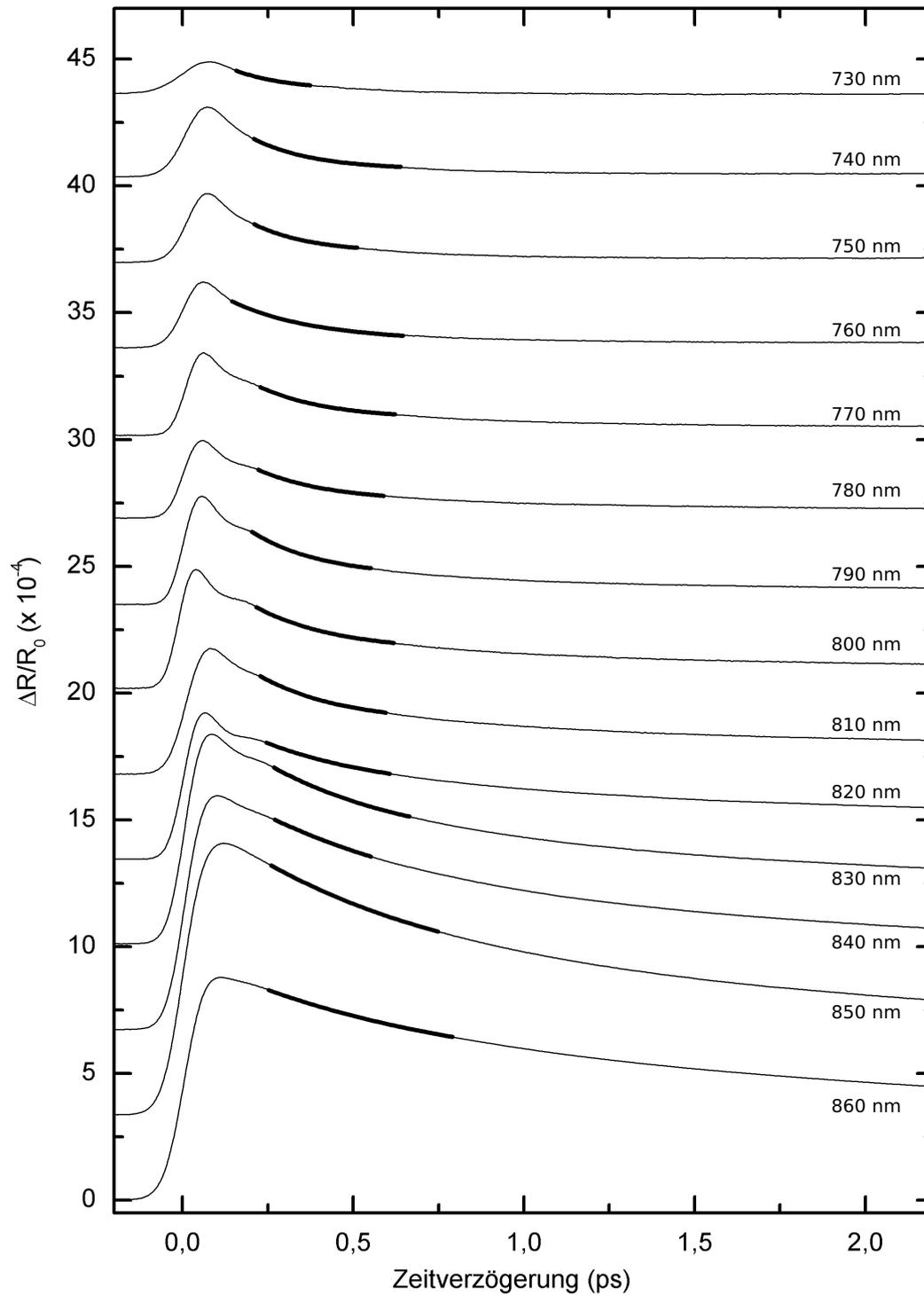


Abbildung 41: Zeitaufgelöste Reflexionsänderungen in GaAs (—) für verschiedene Anregungswellenlängen. Der Anregepuls ist zentriert um 0 ps. Zusätzlich eingezeichnet ist jeweils der monoexponentielle Abfall (—).

ler Erhöhung der Reflexion nahe 0 ps. Die maximale Reflexionsänderung steigt dabei deutlich mit steigender Anregungswellenlänge an. Diese maximale Nichtlinearität ist verknüpft mit der Zustandsdichte des angeregten Zustands, dabei resultiert eine *große* Zustandsdichte in *kleinen* Reflexionsänderungen und umgekehrt. Weitere mögliche Beiträge werden in Kapitel 5.5 diskutiert. Der Rückgang der Reflexion folgt aus der Depopulation des angeregten Zustandes: die hoch angeregten Ladungsträger geben dabei die Überschussenergie vorwiegend über die Emission von LO-Phononen an das Gitter ab. Die initiale zeitliche Entwicklung dieser Relaxation wird durch die im Diagramm angegebene exponentielle Abnahme erfasst, deren Zeitbereich für jede Wellenlänge gekennzeichnet ist (—). Die Wellenlängenabhängigkeit der Peakhöhen bzw. der Zeitkonstanten der exponentiellen Abnahme sind mit den entsprechenden Werten für Stickstoff-implantiertes GaAs in Abbildung 43 bzw. Abbildung 44 zusammengefasst.

Abbildung 42 zeigt die transienten Reflexionsänderungen für bei Raumtemperatur Stickstoff-implantiertes GaAs.

Beobachtet wird mit Einsetzen des Anregepulses ein schneller Anstieg der Reflexion zu einem Maximum, dessen Amplitude sich mit steigender Anregungswellenlänge deutlich vergrößert. Die Beträge der maximalen Reflexionsänderung sind deutlich kleiner als die in GaAs beobachteten Werte. Anschließend nimmt die Reflexionsänderung bereits in dem Zeitintervall, in dem in GaAs die Ladungsträger thermalisieren, mit sehr kleiner Zeitkonstante ab und erreicht ein Minimum mit *negativen* Reflexionsänderungen.

Abbildung 43 fasst die maximalen Reflexionsänderungen nahe 0 ps (Peakhöhen) der in Abbildung 41 bzw. 42 gegebenen Transienten zusammen.

In GaAs werden wachsende Peakhöhen mit steigender Anregungswellenlänge beobachtet, die im untersuchten Wellenlängenbereich für Wellenlängen größer als 850 nm wieder abfallen. Wie oben bereits diskutiert, hat die Zustandsdichte des abgefragten Leitungsbandzustands einen deutlichen Einfluss auf den Betrag des Maximums: für großen Zustandsdichten erwartet man kleine Peakhöhen und umgekehrt. Der Einsatz in Abbildung 43 zeigt die Leitungsband-Zustandsdichten von GaAs (\cdots) und GaAsN (0,3 % N) (—) als Funktion der anregenden Wellenlänge für die in Kapitel 3.2 diskutierten Bandstrukturen. Die Zustandsdichte in GaAs nimmt für Wellenlängen kleiner als die Bandlücke mit steigender Wellenlänge stetig ab, weshalb man der Argumentation oben folgend für konstante Anregungsdichte gleichfalls ein Ansteigen der Peakhöhen erwartet. Dies wird auch beobachtet.

Der Rückgang der Peakhöhe bei 860 nm resultiert aus der spektralen Breite des Laserpulses, die zu teilweiser Transmission der langwelligen Komponenten und damit zum Rückgang der erzeugten Ladungsträgerdichte führt.

Die Peakhöhen der implantierten Probe steigen gleichfalls mit steigender Anregungswellenlänge an, jedoch wird auf Grund der rotverschobenen Bandkante keine Reduktion für 860 nm beobachtet. Die maximalen Reflexionsänderungen der implantierten Probe sind deutlich kleiner als die entsprechenden Werte von GaAs. Auf Grund der wenig größeren Zustandsdichte des Stickstoff-haltigen Materials (vgl. Einsatz in Abbildung 43) erwartet man

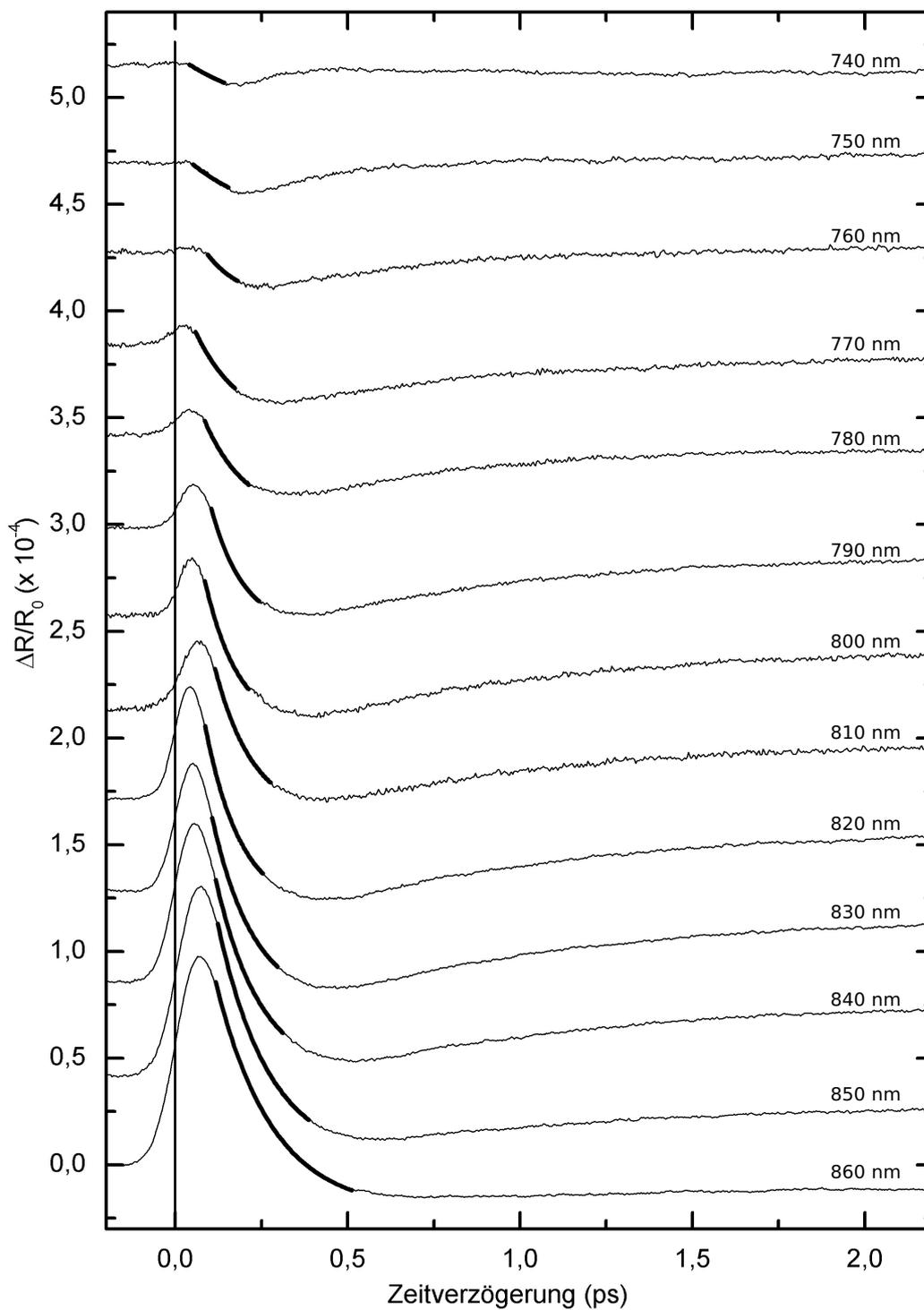


Abbildung 42: Zeitaufgelöste Reflexionsänderungen für bei Raumtemperatur Stickstoff-implantiertes GaAs (—) für verschiedene Anregungswellenlängen. Der Anregepuls ist zentriert um 0 ps. Zusätzlich eingezeichnet ist jeweils der monoexponentielle Abfall (—).

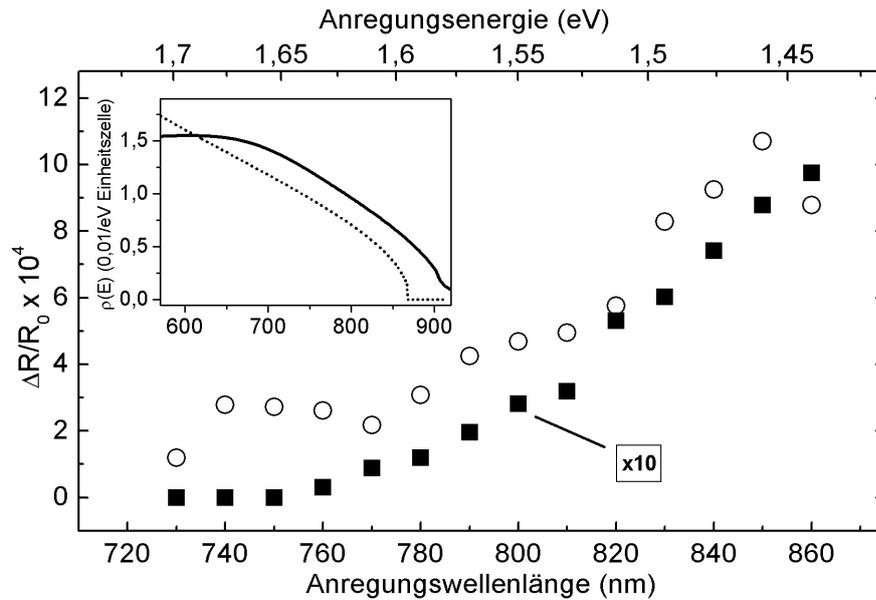


Abbildung 43: Maximale Reflexionsänderungen nahe 0 ps von GaAs (○) und bei Raumtemperatur Stickstoff-implantiertem GaAs (■) für die untersuchten Wellenlängen. Die Werte des implantierten GaAs wurden mit dem Faktor 10 skaliert. Der Einsatz zeigt die Zustandsdichten der Leitungsbänder von GaAs (···) und GaAsN (0,3 % N) (—), gleichfalls als Funktion der Anregungswellenlänge.

kleinere Peakhöhen, der Vergleich mit dem MBE-gewachsenen GaAsN (s. Abbildung 48) zeigt jedoch, dass nicht ausschließlich die größere Zustandsdichte zur Erklärung dieser Diskrepanz herangezogen werden kann.

Abbildung 44 fasst die Zeitkonstanten der an die transienten Reflexionsänderungen angepassten monoexponentiellen Abnahme in Abbildung 41 bzw. 42 zusammen.

Die Zeitkonstanten für GaAs betragen über einen weiten Wellenlängenbereich etwa 200 fs, für Anregungswellenlängen ab 820 nm steigen die Zeiten stark an. Die Fehlerbalken wurden aus den χ^2 -Werten der Anpassung des exponentiellen Abfalls bestimmt und spiegeln somit die Genauigkeit dieser Anpassung wider.

Der dominante Relaxationsmechanismus der Intrabandrelaxation in GaAs ist die Emission longitudinal-optischer (LO) Phononen über die Fröhlich-Wechselwirkung. Dieser effiziente Prozess führt in GaAs zu o.a. Zeitkonstanten. Der Anstieg der Relaxationszeiten ab ca. 820 nm hat seine Ursache im Betrag der Überschussenergie der angeregten Ladungsträger für diese Wellenlängen: für Anregungswellenlängen größer als 840 nm beträgt die Überschussenergie weniger als die Energie eines LO-Phonons (36 meV in GaAs), womit dieser Streukanal verhindert wird und andere, weniger effiziente Streumechanismen wie z.B. die Emission akustischer Phononen an Bedeutung gewinnen.

Die Zeitkonstanten im Stickstoff-implantierten Material sind über einen weiten Wellenlängenbereich deutlich kleiner als die entsprechenden Werte von GaAs und zeigen keine si-

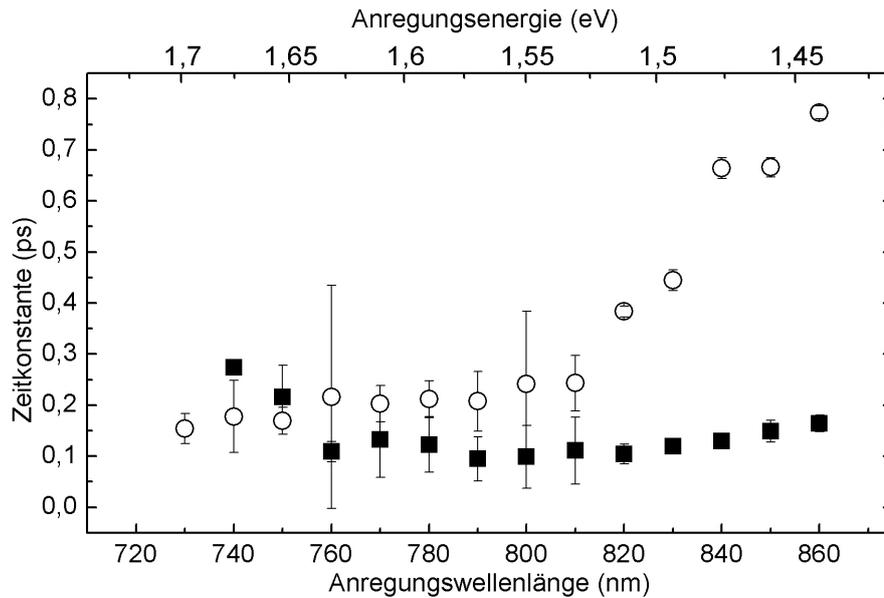


Abbildung 44: Zeitkonstanten der exponentiellen Abnahme der Reflexionsänderung für GaAs (○) und bei Raumtemperatur Stickstoff-implantiertes GaAs (■) bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

gnifikante Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Werte für 740 nm und 750 nm sind durch die geringen Amplituden der maximalen Reflexionsänderung stark fehlerbehaftet.

Auf Grund der deutlich kleineren Zeitkonstanten muss neben der Ladungsträgerrelaxation durch Emission polar-optischer Phononen ein weiterer, deutlich schnellerer Prozess zur Entleerung der angeregten Zustände beitragen.

Die Annahme des Autors ist, dass bei der Ionenimplantation verursachte Gitterdefekte nach der Ausheilung im Material verbleiben bzw. während des Ausheilschrittes ausgedehnte Defekte formiert werden. Diese Defekte bilden, wenn sie elektrisch aktiv sind, ein Störstellenband in der Bandlücke des Halbleiters. Diese Störstellen können sehr effizient Ladungsträger aus angeregten Zuständen einfangen. Dies ist schematisch in Abbildung 45 dargestellt.

Der effektive Ladungsträgereinfang führt einerseits zu den beobachteten sehr kurzen Zeitkonstanten. Andererseits kann ein solcher Mechanismus gleichfalls eine geringe Peakhöhe verursachen, da der Ladungsträgereinfang bereits während der Anregungs- und Thermalisierungsphase den abgefragten Zustand entleert.

Diese Annahme wird gestützt von analogen Untersuchungen zur Ladungsträger-Relaxationsdynamik in Tieftemperatur-gewachsenem GaAs (LT-GaAs). In diesem Material wird in ähnlichen Transienten ein Rückgang der Änderung der optischen Parameter auf gleichen Zeitskalen mit anschließenden negativen Änderungen beobachtet (siehe z.B. Siegner u. a., 1996; Loukakos u. a., 2002). Diese Diskrepanz zu bei höheren Temperaturen (500 - 600 °C statt 200 - 300 °C) gewachsenem GaAs wird in Analogie zu o.a. Betrachtungen mit der Bildung von Gitterdefekten (vorwiegend Arsen-Antisite-Defekte) während des Wachstums beschrieben, die ein Störstellenband in der Bandlücke bilden (Stellmacher u. a., 2000). Ne-

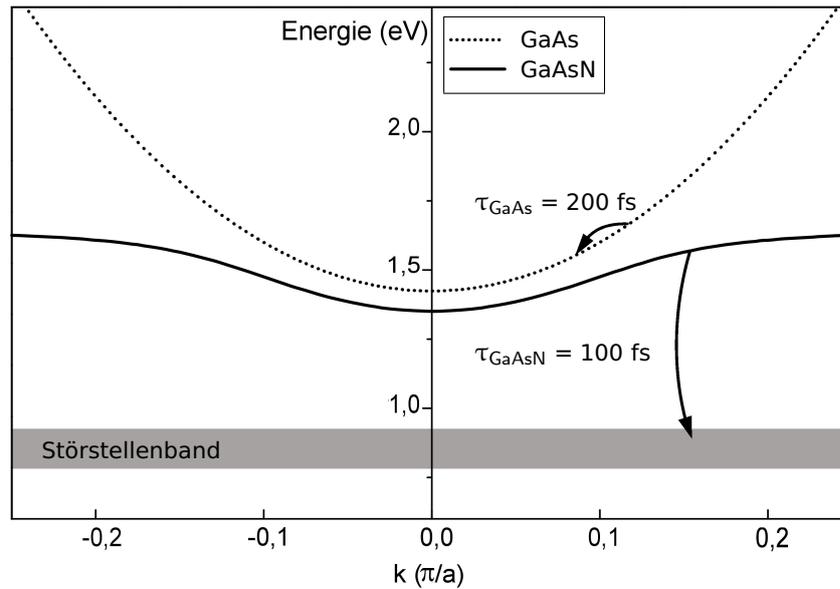


Abbildung 45: Schematische Darstellung der Leitungsbander von GaAs (· · ·) bzw. GaAsN (—) und jeweils wesentlicher Relaxationsmechanismen für GaAs und Stickstoff-implantiertes GaAs.

gative Beiträge zur Reflexionsänderung liefern entsprechend Gleichung 13 auf Seite 28 der Moss-Burstein-Effekt (Verschiebung der Absorptionskante durch Bandfüllen), die Bandlückenrenormierung und die Freie-Ladungsträger-Absorption (Bennett u. a., 1990). Diese Beiträge können auch die Reflexionsänderung in GaAs beeinflussen, jedoch dominieren dort die deutlich größeren positiven Beiträge vom Ausbleichen der Absorption. In LT-GaAs führt ein im Vergleich zu Löchern schnellerer Einfang der Elektronen aus angeregten Zuständen zu (im Vergleich zum Leitungsband) stärkerer Besetzung des Valenzbandes, Bandfüllen und Bandlückenrenormierung führen damit zu negativen Änderungen des Realteils des Brechungsindex (Ortiz u. a., 2002). Weiterhin resultieren negative Reflexionsänderungen aus induzierter Absorption durch Elektronen in Störstellenzuständen (Siegner u. a., 1996).

Gleichfalls untermauert wird diese Annahme von Untersuchungen an Stickstoff-implantiertem GaAs, dessen Implantationsparameter eine geringere Schädigung des Substrates verursachen (vgl. Kapitel 6). Dazu wurden analoge Untersuchungen an mit 1 % N bei 200 °C implantiertem GaAs durchgeführt (identische Ausheilbedingungen). In diesem Material wurde eine Annäherung der hier untersuchten Größen an die entsprechenden Werte des nicht implantierten GaAs gefunden (hier nicht gezeigt): die Peakhöhen sind etwa um den Faktor 4 kleiner als die entsprechenden Werte des GaAs, die Zeitkonstanten hingegen haben etwa denselben Betrag wie in GaAs. Gleichfalls wird ein Minimum in der Reflexionsänderung mit negativen Werten beobachtet. Dies deutet auf Gitterdefekte als Ursache der modifizierten Relaxationsdynamik hin. Die leicht reduzierte Stickstoffkonzentration (vgl. Kapitel 7) hingegen kann durch Vergleich mit Resultaten von GaAsN mit deutlich höherer Stickstoffkonzentration des folgenden Kapitels als Ursache ausgeschlossen werden.

Die Ladungsträger-Relaxation in Stickstoff-implantiertem GaAs wird dominiert vom Ladungsträgerereinfang in Störstellen, die sich während der Implantation bzw. des Ausheilprozesses formieren. Eine Modifikation der Relaxationsdynamik durch das umgestaltete Leitungsband wie im epitaktisch gewachsenem Material wird auf Grund des dominanten Ladungsträgerereinfangs nicht beobachtet.

8.3 MBE-gewachsenes GaAsN

Epitaktisch gewachsenes GaAsN weist deutlich geringere Schadensdichten als implantiertes Material auf, wie die Untersuchungen in Kapitel 6 belegen. In diesem Material erfolgt die Ladungsträgerrelaxation somit im Wesentlichen über die Intrabandrelaxation, die von der Bandstruktur beeinflusst wird. Auf Grund der analogen Probenstruktur und -prozessierung sind die beobachteten Unterschiede zwischen GaAs und GaAsN Stickstoff-bezogenen Modifikationen zuzuordnen und werden im Rahmen der vom BAC-Modell (s. Kapitel 3.2) gegebenen Bandstruktur interpretiert.

In Analogie zum Stickstoff-implantierten GaAs werden auch hier die Resultate äquivalenter Untersuchungen an Stickstoff-freiem und Stickstoff-haltigem Material verglichen. Der Stickstoffgehalt der hier untersuchten Probe beträgt 1,3 % N, dies entspricht einer Bandlückenwellenlänge von 1026 nm. Die Prozessierung einer frei stehenden Schicht des zu untersuchenden Materials (GaAs bzw. GaAsN) erlaubt die Durchführung von Transmissionsuntersuchungen.

Abbildung 46 zeigt transiente Transmissionsänderungen der untersuchten Wellenlängen für GaAs. Das Ausbleichen der Absorption führt zu positiven Transmissionsänderungen, dabei nimmt der Betrag der maximalen optischen Nichtlinearität wie in den oben gegebenen Reflexionsänderungen mit steigender Wellenlänge zu, für Werte nahe der Bandlücke wird gleichfalls ein Rückgang beobachtet. Bei Wellenlängen größer als ca. 830 nm erfahren die Transienten eine deutliche Modifikation der Zeitkonstanten für größere Zeiten ($\tau > 1$ ps). Die Transienten können nach der Thermalisierung nur in einem kurzen Zeitbereich mit einer monoexponentiellen Abnahme beschrieben werden, eine Ausweitung des Zeitbereichs führt zu signifikanten Abweichungen vom beobachteten Verlauf. Dies deutet auf die Beteiligung weiterer Prozesse neben der Entleerung des angeregten Zustands hin, dies wird im nächsten Kapitel im Zusammenhang mit berechneten Streuraten diskutiert. Die Peakhöhen und initialen Zeitkonstanten werden mit den entsprechenden Werten für GaAsN in Abbildung 48 bzw. Abbildung 50 zusammengefasst, eine Diskussion erfolgt an selber Stelle.

Abbildung 47 zeigt die transienten Transmissionsänderungen für hier untersuchte Wellenlängen in GaAsN (Stickstoffgehalt: 1,3 % N).

Im Vergleich zu GaAs werden gleichfalls ausschließlich positive Transmissionsänderungen mit jedoch deutlich kleineren Absolutwerten beobachtet. Für Wellenlängen zwischen 720 nm und ca. 770 nm wird die maximale Transmissionsänderung bei ca. 250 fs beobachtet. Ab ca. 760 nm beobachtet man nahe 100 fs ein weiteres Maximum, welches für Wellenlängen

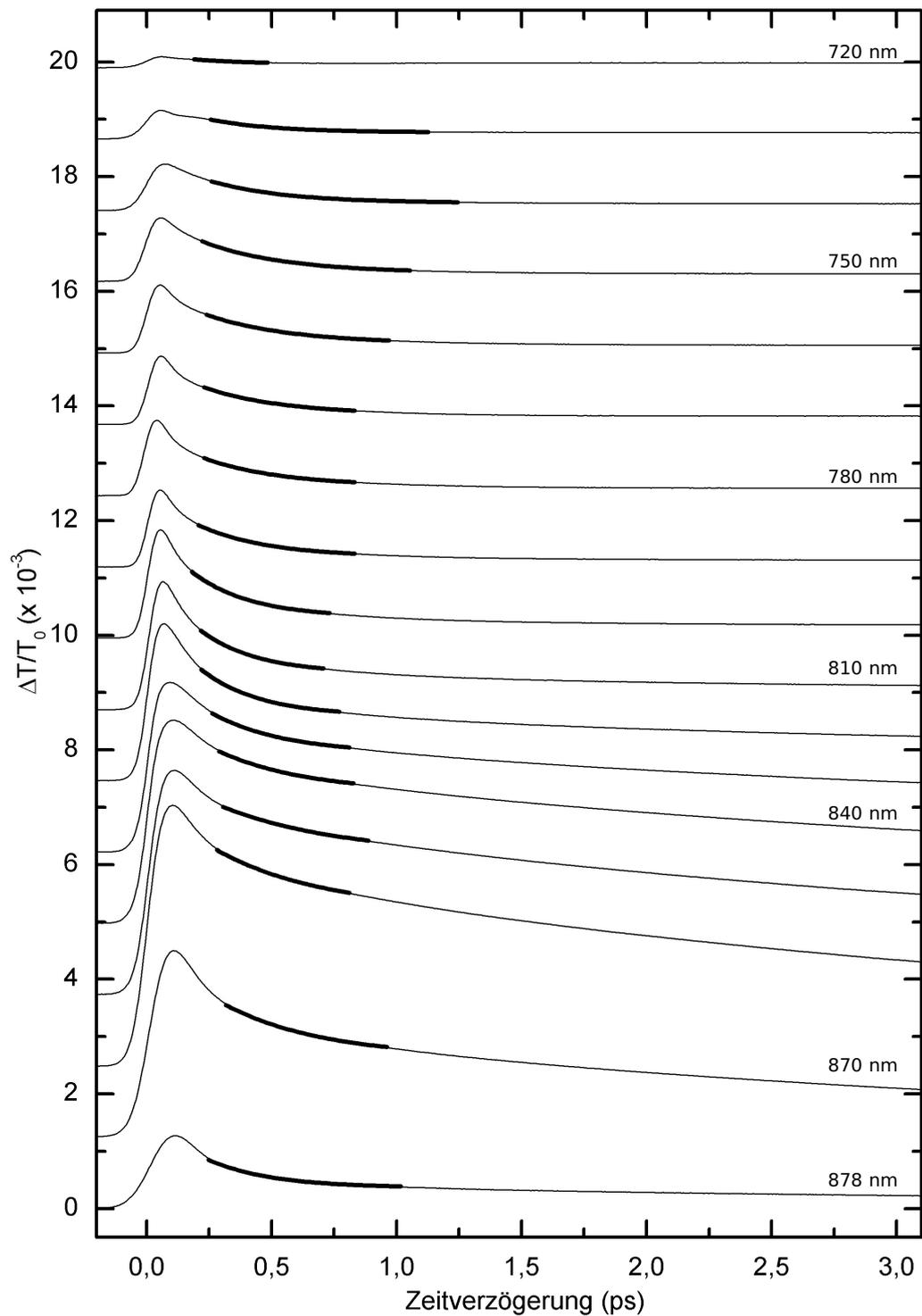


Abbildung 46: Zeitaufgelöste Transmissionsänderungen in GaAs (—) für verschiedene Anregungswellenlängen (das Rastermaß für nicht gekennzeichnete Wellenlängen beträgt 10 nm). Der Anregepuls ist zentriert um 0 ps. Zusätzlich eingezeichnet ist jeweils der monoexponentielle Abfall (—).

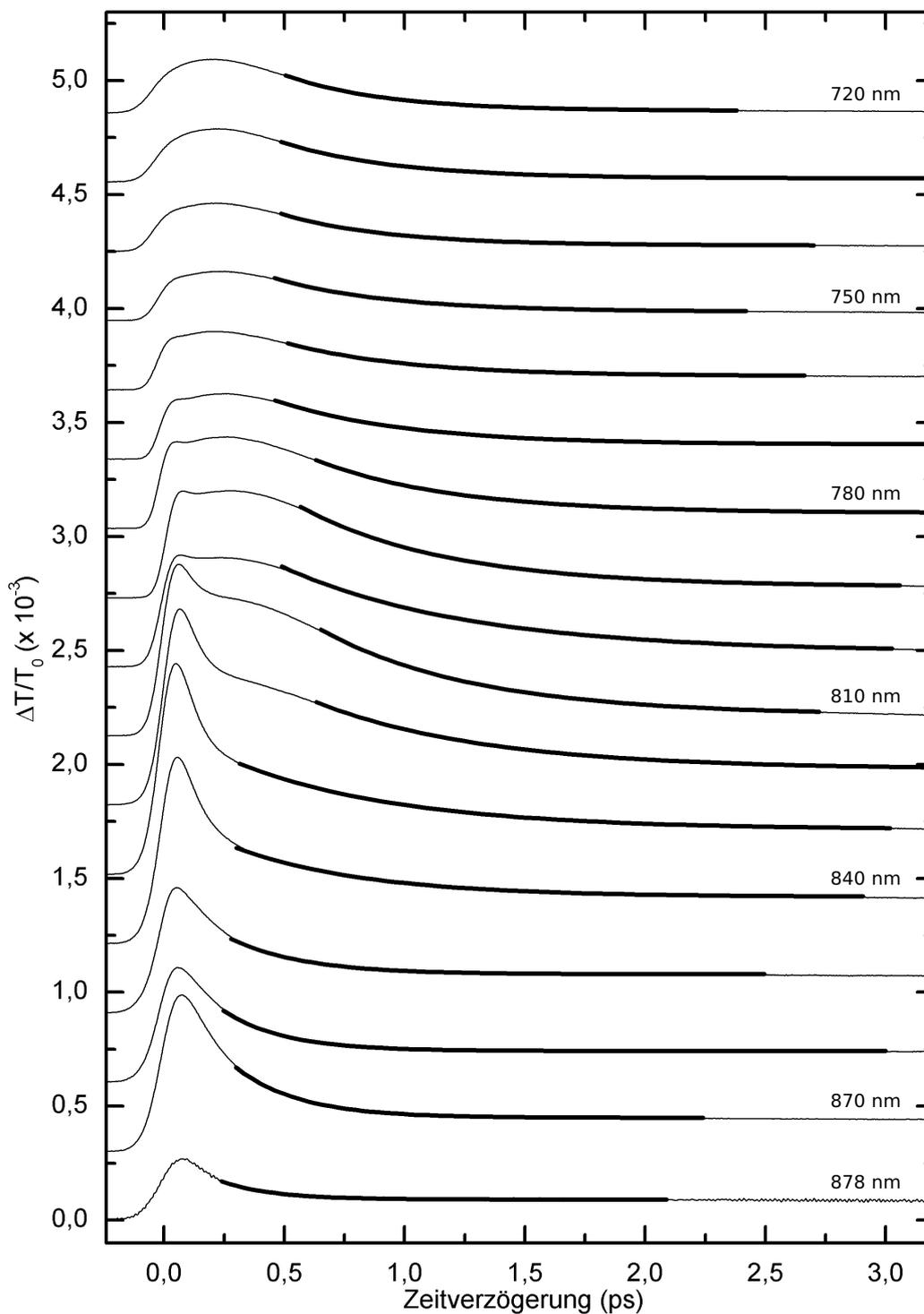


Abbildung 47: Zeitaufgelöste Transmissionsänderungen in GaAsN (—) (1,3 % N) für verschiedene Anregungswellenlängen (das Rastermaß für nicht gekennzeichnete Wellenlängen beträgt 10 nm). Der Anregepuls ist zentriert um 0 ps. Zusätzlich eingezeichnet ist jeweils der monoexponentielle Abfall (---).

gen größer 800 nm im Betrag dominiert. Dieses kann in Analogie zu GaAs der Besetzung der Leitungsbandzustände durch thermalisierte Elektronen zugeordnet werden. Das zeitlich versetzte Maximum hingegen wird nur im Stickstoff-haltigen Material beobachtet. Ursache könnte eine auf Grund der höheren Zustandsdichte (vgl. Einsatz in Abbildung 48) im Vergleich zu GaAs längere Thermalisierungsphase sein, die zu verzögerter Ladungsträgerumverteilung im Phasenraum führt. Zur Bestimmung der Peakhöhen wurde für jede Wellenlänge die maximale Transmissionsänderung herangezogen. Die unten diskutierten Eigenschaften beziehen sich damit ausschließlich auf Transienten, deren Maximum bei 100 fs liegt. Die Transiente im Stickstoff-haltigen Material wird über einen im Vergleich zu GaAs deutlich weiteren Zeitbereich mit einer monoexponentiellen Abnahme beschrieben. Dies deutet auf die Existenz *eines* dominanten Relaxationsprozesses hin.

Die Beträge der initialen Maxima nahe 0 ps (Peakhöhen) von GaAs und GaAsN sind in Abbildung 48 zusammengefasst.

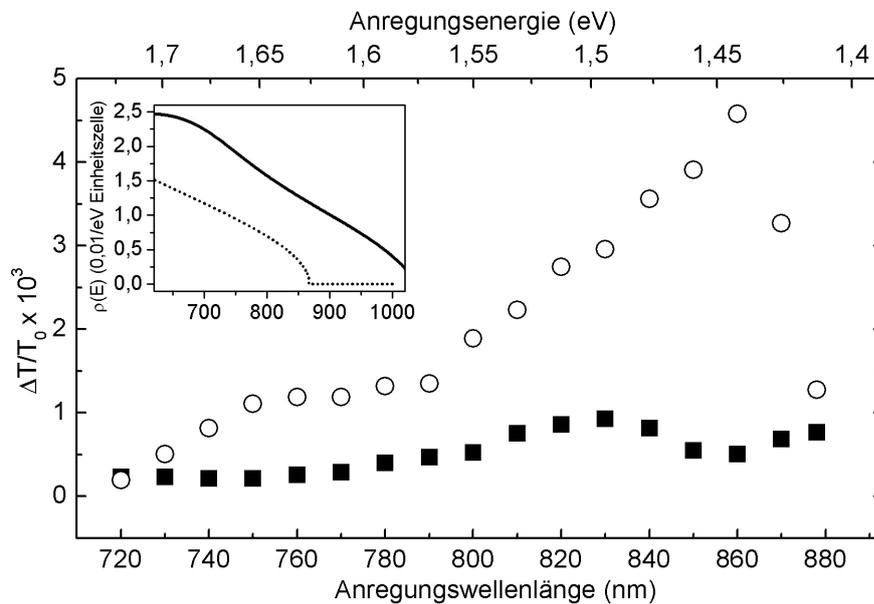


Abbildung 48: Maximale Transmissionsänderungen nahe 0 ps von GaAs (○) und GaAsN (■) für die untersuchten Wellenlängen. Der Einsatz zeigt die Zustandsdichten der Leitungsbander von GaAs (···) und GaAsN (1,3 % N) (—), gleichfalls als Funktion der Anregungswellenlänge.

Für GaAs wird, in Analogie zur Reflexion, ein Anstieg der Peakhöhe mit steigender Wellenlänge beobachtet. Bei Wellenlängen größer als 860 nm wird der mit steigender Wellenlänge wachsende spektrale Anteil des Anregespektrums mit Wellenlängen größer als die Bandlückenwellenlänge transmittiert, was zur Reduktion der Anregungsdichte und damit der Peakhöhe führt. Die Peakhöhen des Stickstoff-haltigen Materials weisen signifikante Unterschiede zu denen des GaAs auf:

Einerseits sind die Peakhöhen in GaAsN deutlich reduziert, was, wie oben diskutiert, sei-

ne Ursache in der größeren Zustandsdichte des Leitungsbandes hat. Die Zustandsdichten der Leitungsbänder beider Materialien sind im Einsatz von Abbildung 48 dargestellt: die Zustandsdichte für GaAsN ist im untersuchten Wellenlängenbereich deutlich größer als für GaAs. Eine Reduktion der Peakhöhe bei größeren Wellenlängen wie in GaAs wird für GaAsN auf Grund der rotverschobenen Bandkante nicht beobachtet.

Zum Anderen besitzen die Peakhöhen im Stickstoff-haltigen Material nahe einer Anregungswellenlänge von 830 nm ein lokales Maximum. Abbildung 49(a) zeigt schematisch die Bandstruktur von GaAsN, zusätzlich gekennzeichnet ist die Anregung mit dieser Wellenlänge.

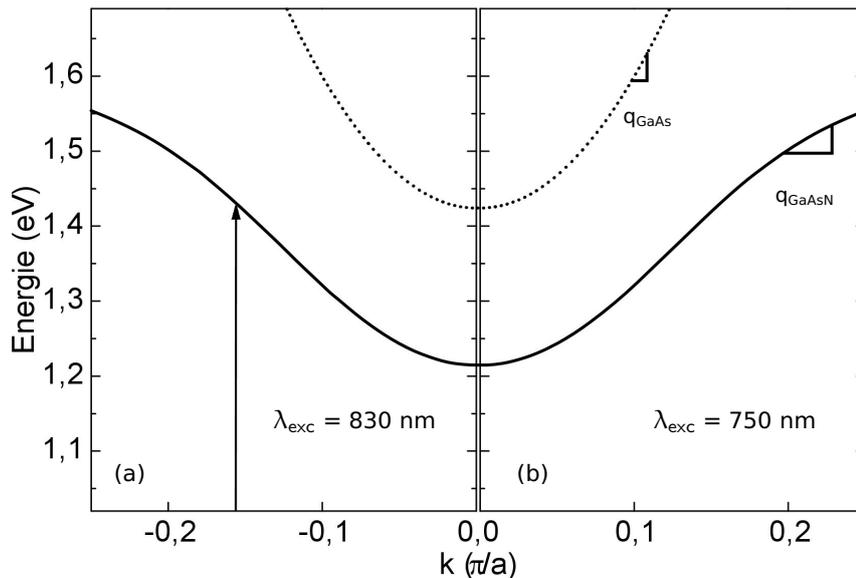


Abbildung 49: Leitungsbander von GaAs (\cdots) und GaAsN (—). (a) stellt schematisch eine Anregung mit der Wellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 830$ nm in GaAsN dar. (b) zeigt die Wellenzahlen q_{GaAs} bzw. q_{GaAsN} der emittierten LO-Phononen ($E_{\text{LO}} = 36$ meV) in GaAs bzw. GaAsN für eine Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 750$ nm.

Eine Anregung mit Wellenlängen um 830 nm generiert Ladungsträger nahe dem Wendepunkt der Bandstruktur, der sich im Vergleich zu benachbarten Zuständen durch relativ steilen Bandverlauf auszeichnet. In der Regel sind dies Zustände mit bezüglich benachbarter Zustände geringerer Zustandsdichte, die wiederum in vergleichsweise großen Peakhöhen resultiert. Dies könnte eine Ursache des beobachteten Maximums sein. Die Zustandsdichte hingegen nimmt mit steigender Wellenlänge monoton ab (vgl. Einsatz in Abbildung 48), nahe 830 nm wird eine leichte Modulation des Anstiegs der Zustandsdichte beobachtet. Der weitere Anstieg für Wellenlängen oberhalb von 860 nm resultiert analog zu den Beobachtungen in GaAs aus dem weiteren Rückgang der Zustandsdichte für diese Wellenlängen.

Abbildung 50 fasst die aus Abbildung 46 bzw. 47 gewonnenen Zeitkonstanten der initialen Ladungsträgerrelaxation für GaAs bzw. GaAsN zusammen.

Die Zeitkonstanten von GaAs betragen analog zu Reflexionsmessungen ca. 200 fs für Wel-

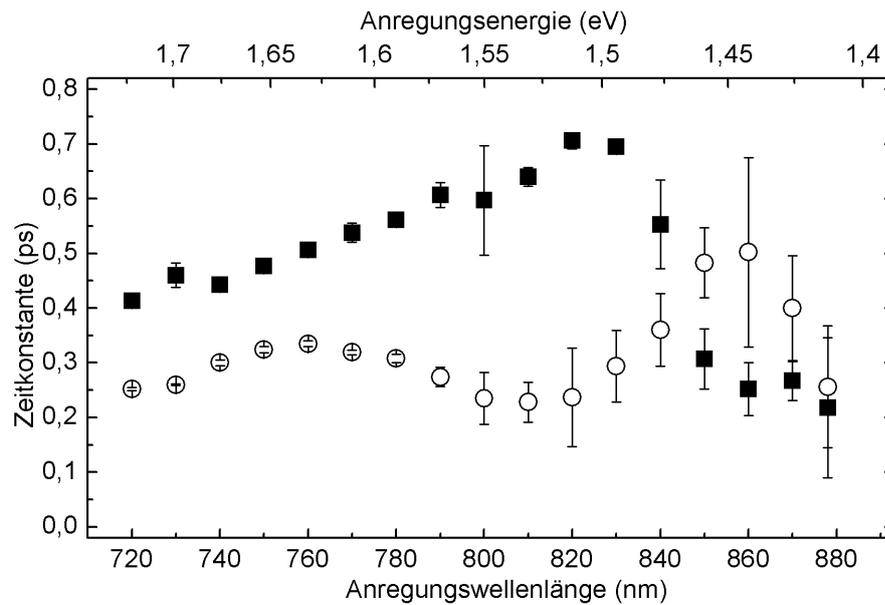


Abbildung 50: Zeitkonstanten der initialen Ladungsträgerrelaxation in GaAs (○) und GaAsN (■) für die untersuchten Wellenlängen.

Wellenlängen kleiner als 820 nm. Bei Wellenlängen um 760 nm wird ein lokales Maximum der Zeitkonstanten beobachtet, dessen mögliche Ursache im Zusammenhang mit berechneten Streuraten im sich anschließenden Abschnitt diskutiert wird. Für Wellenlängen größer als 830 nm steigen die Zeitkonstanten stark an. Ursache ist, wie oben diskutiert, der zur Emission von LO-Phononen unzureichende Betrag der Überschussenergie für diese Anregungswellenlängen. Für Wellenlängen größer 860 nm fällt die Zeitkonstante wieder ab. Eine Anregung in diese Bandkanten-nahen Zustände resultiert in mittlerer Überschussenergie der Elektronen geringer als die kinetische Energie kT_R bei Raumtemperatur T_R . Die Thermalisierung unter Energieaufnahme führt zu größeren Thermalisierungszeiten (Tommasi u. a., 1995), so dass die Thermalisierung im untersuchten Zeitbereich nicht abgeschlossen ist und diese verlangsamte Dynamik im untersuchten Zeitbereich Einfluss besitzen kann.

In GaAsN werden in einem weiten Wellenlängenbereich deutlich größere Relaxationszeiten beobachtet, die bis 830 nm monoton ansteigen. Eine weitere Vergrößerung der Wellenlänge führt zur starker Reduktion der Zeitkonstanten im untersuchten Bereich.

Die nachfolgenden Betrachtungen zeigen, dass die Intrabandrelaxation angeregter Ladungsträger in GaAsN durch Streuung an polar-optischen Phononen beschrieben werden kann und dass dieser Prozess somit, wie in GaAs, der dominante Relaxationsmechanismus ist. Die Energie der LO-Phononen beträgt in beiden Materialien 36 meV, diese Energie wird an das Phonon abgegeben. Der Wellenzahlvektor \mathbf{q} des erzeugten Phonons wird bestimmt durch die Bandstruktur:

Abbildung 49(b) vergleicht schematisch eine mögliche Relaxation in GaAs und GaAsN für eine Anregungswellenlänge von 750 nm. Bei gleicher Energie des emittierten Phonons ist der Betrag des Wellenvektors in GaAsN q_{GaAsN} mehr als dreimal größer als der entsprechende

Wert in q_{GaAs} . Zusätzlich ist der Radius der Fermikugel, auf deren Oberfläche die Zielzustände dieser Relaxation liegen, in GaAsN größer als in GaAs (vgl. Abbildung 49(b)). Somit können die Wellenvektoren der beteiligten Phononen in GaAsN deutlich größere Beträge als in GaAs besitzen.

Der Operator \hat{H}_{e-po} der Wechselwirkung zwischen Elektronen und polar-optischen Phononen („Fröhlich-Wechselwirkung“) kann unter Vernachlässigung der Abschirmung durch Ladungsträger geschrieben werden als (Ridley, 1999):

$$\hat{H}_{e-po} = -\frac{e e^*}{\sqrt{VV_0\epsilon_0}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q} \left[i Q_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} + \text{c.c.} \right]. \quad (26)$$

Dabei sind \mathbf{q} der Wellenvektor des Phonons, q dessen Betrag und $Q_{\mathbf{q}}$ die Normalkoordinate der Mode \mathbf{q} . e ist die Elementarladung (einschl. Vorzeichen) und e^* ist die effektive Ladung der Ionen in polaren Halbleitern:

$$e^* = \sqrt{\mu V_0 \omega_{LO}^2 \epsilon_0^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right)}. \quad (27)$$

Die reduzierte Masse μ ist in GaAs definiert als:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{Ga}}} + \frac{1}{m_{\text{As}}}, \quad (28)$$

für GaAsN wird der Wert von GaAs verwendet. V_0 bzw. V sind die Volumina der Einheitszelle bzw. des Kristalls und ω_{LO} ist die Frequenz des LO-Phonons (bzw. der gekoppelten Phonon-Plamon-Mode). Bedeutsam hier ist, dass im Nenner des Bruches die Wellenzahl des Phonons steht. Dies resultiert in geringerer Streuwahrscheinlichkeit für Phononen mit großen Wellenzahlvektoren und damit zu den beobachteten reduzierten Steuerraten in GaAsN.

Diese qualitative Argumentation wird im nächsten Abschnitt durch Berechnung der Steuerraten der Fröhlich-Wechselwirkung quantifiziert.

8.4 Ladungsträger-Phonon-Streuung

Auf Grund des Vielteilchencharakters und der vielfältigen Wechselwirkungen eines angeregten Ladungsträgerplasmas finden zur Modellierung solcher Systeme i.d.R. komplexe Modelle und entsprechend aufwändige mathematische Verfahren Anwendung. In diesem Abschnitt hingegen wird die Relaxationsdynamik im Modell der Emission polar-optischer Phononen in den analytisch einfach erfassbaren Leitungsbändern von GaAs und GaAsN beschrieben. Diese Modellierung setzt die Vernachlässigung bedeutsamer Wechselwirkungsmechanismen voraus. Die ausreichende Beschreibung der experimentellen Daten mit diesem Modell rechtfertigt jedoch diese Vereinfachungen und zeigt gleichzeitig, dass die polar-optische Wechselwirkung der wesentlichste Prozess bei der Intradband-Relaxation von Elektronen ist. Zur Modellierung werden wesentliche Vereinfachungen getroffen:

Ein-Elektronen-Näherung

Die Bänder werden als leer angenommen, Vielteilcheneffekte wie Ladungsträgerumverteilung durch Elektron-Elektron-Streuung und Energietransfer durch Elektron-Loch-Streuung werden vernachlässigt. Gleichfalls wird die durch die spektrale Halbwertsbreite des Lasers hervorgerufene Verteilung der Elektronen im Phasenraum vernachlässigt, die Anregung wird als monochromatisch angenommen. Die Abschirmung der polaren Wechselwirkung durch das erzeugte Ladungsträgerplasma wird vernachlässigt (vgl. Kapitel 5.5).

Beiträge von LO-Phononen

Zur Relaxation der Ladungsträger tragen nur longitudinal-optische Phononen bei. Beiträge anderer Relaxationsmechanismen wie die Emission akustischer Phononen werden nicht erfasst, da die LO-Phonon-Emission die dominante Wechselwirkung darstellt. Der Einfluss der Absorption von LO-Phononen auf die Streurrate wird vernachlässigt, nur die Emission wird betrachtet. Die Dispersion der LO-Phononen ist flach in der gesamten Brillouinzone und wird gleichfalls vernachlässigt. Die sich aus der Phonon-Plasmon-Wechselwirkung ergebenden Phononenenergien sind bei der vorliegenden Anregungsdichte von $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ somit: 39,2 meV für GaAs bzw. 36,9 meV für GaAsN (vgl. Kapitel 5.5).

Leitungsbänder

Für die Bandstruktur werden in GaAs ein parabolisches Leitungsband und in GaAsN die im BAC-Modell gegebene Struktur des Leitungsbandes (vgl. Kapitel 3.2) verwendet.

Nicht-Gleichgewichts-Phononen

Die schnelle Relaxation der Ladungsträger unter Emission von LO-Phononen erzeugt in einer schmalen Kugelschale des Phasenraumes eine Phononenverteilung hoher Dichte, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Gitter befindet. Diese sog. heißen Phononen können reabsorbiert werden und damit zu deutlich reduzierter Relaxationsrate führen (Zhou u. a., 1992; Pötz und Kocevar, 1983). Diese Beiträge gehen in die Berechnung der Streuraten nicht ein.

Die mit der Energieunschärfe (LO-Phonon-Energie) aus der Unschärferelation bestimmte Zeitunschärfe ist mit 9 fs deutlich kleiner als die hier untersuchten Streuzeiten. Dies erlaubt mit o.a. Vereinfachungen die Anwendung von Fermi's Goldener Regel zur Berechnung der Streuraten für die Erzeugung von LO-Phononen, die die reziproken Zeitkonstanten der Ladungsträgerrelaxation bestimmen.

Im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung kann die Streurrate geschrieben werden als Summe über alle Endzustände \mathbf{k}_f :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_f} \left| \langle f | \hat{H}_{e-p_0} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (29)$$

dabei kennzeichnen i bzw. f die Anfangs- bzw. Endzustände mit den entsprechenden Energien E_i bzw. E_f , \hat{H}_{e-p_0} ist der Wechselwirkungsoperator aus Gleichung 26.

Diese Streurrate ist unter Vernachlässigung von Umklappprozessen äquivalent zu (hier nur Emission) (Ridley, 1999):

$$W(\mathbf{k}_i) = \frac{V_0}{8\pi^2\mu} \int \frac{C_{\mathbf{q}}^2 I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)^2}{\omega_{\text{LO}}} \delta_{\mathbf{k}_i - \mathbf{q} - \mathbf{k}_f} (n(\omega_{\text{LO}}) + 1) \delta(E(\mathbf{k}_f) - E(\mathbf{k}_i) + \hbar\omega_{\text{LO}}) d\mathbf{k}_f. \quad (30)$$

Die Phononenbesetzungszahl $n(\omega_{\text{LO}}) = 0,319$ (bei $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$) ist durch die Bose-Einstein-Verteilung gegeben. Die Wellenfunktion des Anfangs- bzw. Endzustands wird als Produkt einer Blochfunktion $\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ und Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators angesetzt. Das Integral $C_{\mathbf{q}} I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ ist definiert als Integral über die Elementarzelle EZ:

$$C_{\mathbf{q}} I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \int_{\text{EZ}} \psi_{\mathbf{k}_f}^*(\mathbf{r}_{\text{EZ}}) \hat{H}'_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_{\text{EZ}}) \psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_{\text{EZ}}) d\mathbf{r}_{\text{EZ}}, \quad (31)$$

dabei ist $\hat{H}'_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_{\text{EZ}})$ die vom Ort \mathbf{r}_{EZ} abhängige Komponente des Hamiltonoperators $\hat{H}_{e-\text{po}}$ für ein gegebenes Phonon \mathbf{q} . Eine detaillierte Ableitung ist in (Ridley, 1999) zusammengefasst.

Für polare Wechselwirkungen ist der Hamiltonoperator nahezu konstant in der gesamten Elementarzelle (Ridley, 1999, S. 85), mit $\hat{H}'_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \hat{H}'_{\mathbf{q}}(0)$ ergibt sich deshalb:

$$C_{\mathbf{q}} I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \left(\frac{e e^*}{V_0 \epsilon_0} \right) \frac{1}{q} I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f), \quad (32)$$

dabei ist:

$$I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \int_{\text{EZ}} \psi_{\mathbf{k}_f}^*(\mathbf{r}_{\text{EZ}}) \psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_{\text{EZ}}) d\mathbf{r}_{\text{EZ}}. \quad (33)$$

Damit kann Gleichung 30 nach Konvertierung des Integrals in ein Integral über q (ZR: Zonenrand) geschrieben werden als:

$$W(\mathbf{k}_i) = \frac{V_0}{8\pi^2\mu \omega_{\text{LO}}} \left(\frac{e e^*}{V_0 \epsilon_0} \right)^2 (n(\omega_{\text{LO}}) + 1) \int_0^{q_{\text{ZR}}} dq \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\phi \cdot I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \delta_{\mathbf{k}_i - \mathbf{q} - \mathbf{k}_f} (n(\omega_{\text{LO}}) + 1) \delta(E(\mathbf{k}_f) - E(\mathbf{k}_i) + \hbar\omega_{\text{LO}}). \quad (34)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen \mathbf{k}_i und \mathbf{q} und somit wie \mathbf{k}_f eine Funktion von \mathbf{q} , diese Beziehungen werden unten im Zusammenhang mit Energie- und Impulserhaltung untersucht. Die Schreibweise als Integral über $\cos\theta$ statt über θ wird sich im Zusammenhang mit den Betrachtungen zu Impuls- und Energieerhaltung als nützlich erweisen. Die Integration über ϕ kann sofort ausgeführt werden und liefert einen Faktor von 2π .

In parabolischen Bändern variieren die zellperiodischen Komponenten der Blochfunktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ nur wenig mit \mathbf{k} , aus $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx u_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ folgt für das Überlappintegral $I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = 1$, für nichtparabolische Bänder ist das Integral kleiner als 1 (Ridley, 1999, S. 85). Für GaAs kann somit $I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = 1$ angenommen werden.

Für GaAsN kann das Überlappintegral nur bei Kenntnis der mit numerischen Methoden bestimmten Bandstruktur berechnet werden (s. Kapitel 3.2). Um die analytische Behandelbarkeit der Betrachtungen fortsetzen zu können, wird für die Bestimmung von $I(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ die \mathbf{q} -Abhängigkeit von \mathbf{k}_f fallengelassen, damit kann wie für GaAs das Überlappintegral in Gleichung 34 vor die Integrale gezogen werden. $I(\mathbf{k}_i)$ verbleibt somit als über die Oberfläche der

Phasenraumkugel der Zielzustände gemittelter Wert und wird aus experimentellen Daten bestimmt. Auf Grund der starken Nichtparabolizität des Leitungsbandes in GaAsN erwartet man Werte kleiner als 1. Mit diesen Vereinfachungen haben die Streuraten folgende Gestalt:

$$W(\mathbf{k}_i) = \frac{V_0}{4\pi\mu\omega_{LO}} \left(\frac{e e^*}{V_0\epsilon_0} \right)^2 (n(\omega_{LO}) + 1) I(\mathbf{k}_i)^2 \quad (35)$$

$$\cdot \int_0^{q_{ZR}} dq \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \delta_{\mathbf{k}_i - \mathbf{q} - \mathbf{k}_f} (n(\omega_{LO}) + 1) \delta(E(\mathbf{k}_f) - E(\mathbf{k}_i) + \hbar\omega_{LO}).$$

Die folgenden Betrachtungen zu Impuls- und Energieerhaltung werden am Beispiel von GaAs diskutiert. Analoge Aussagen gelten auch für GaAsN, auf Grund der komplexeren Bandstruktur (s. Kapitel 3.2) wird die Diskussion jedoch deutlich unübersichtlicher. Für parabolische Bänder ergibt die Energieerhaltung (die vektorielle Schreibweise wird auf Grund der isotropen Bänder in GaAs und GaAsN aufgegeben):

$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_{eff}} + \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_{eff}}. \quad (36)$$

Die Impulserhaltung liefert (vgl. Einsatz in Abbildung 51):

$$k_f^2 = k_i^2 + q^2 - 2 k_i q \cos\theta, \quad (37)$$

dabei ist θ der Winkel zwischen \mathbf{k}_i und \mathbf{q} . Kombination von Gleichung 36 und Gleichung 37 resultiert in:

$$\cos\theta = \frac{q}{2k_i} + \frac{m_{eff}\omega}{\hbar k_i q}. \quad (38)$$

Ist Gleichung 38 erfüllt, gelten somit Impuls- und Energieerhaltung. Für (durch die Anregungswellenlänge) gegebenes k_i können Phononen der Wellenzahlen q emittiert werden, der mögliche Wellenzahlbereich $[q_{min}, q_{max}]$ wird dabei bestimmt von $\cos\theta \in [-1, 1]$. Abbildung 51 zeigt $\cos\theta$ als Funktion der Phononenwellenzahl in GaAs und GaAsN (1,3 % N).

Der Einsatz in Abbildung 51 zeigt, dass die Emission von Phononen nur in Vorwärtsrichtung ($\cos\theta > 0$) stattfindet.

q_{min} und q_{max} ergeben sich für $\cos\theta = 1$ aus Gleichung 38 zu:

$$q_{min} = k_i - k_f \text{ bzw. } q_{max} = k_i + k_f \quad (39)$$

Die minimalen und maximalen q -Werte und somit der mittlere Wert sind für die gegebene Anregungswellenlänge in GaAsN deutlich größer als in GaAs (siehe auch Abbildung 49(b)).

Für gegebenes k_i (Anregungswellenlänge) und festes q kann k_f und damit $E(k_f)$ als Funktion von $\cos\theta$ ausgedrückt werden, dies ermöglicht die Integration der δ -Funktion in Gleichung 35 über $d(\cos\theta)$. Für das Integral einer δ -Funktion $\delta(f(x))$ gilt:

$$\int \delta(f(x)) dx = \int \frac{1}{|\sum_i f'(x_i)|} \delta(x) dx = \frac{1}{|\sum_i f'(x_i)|}, \quad (40)$$

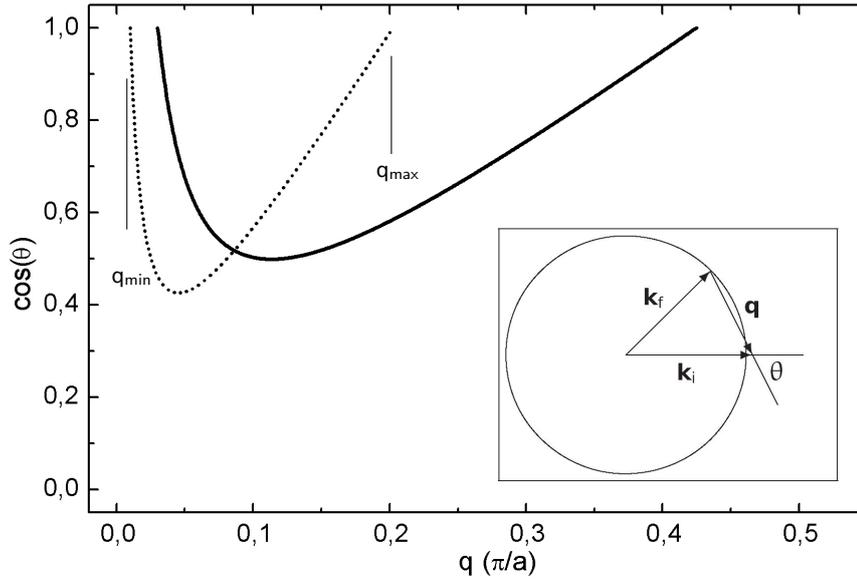


Abbildung 51: $\cos\theta$ als Funktion der Wellenzahl q des emittierten Phonons für GaAs (\cdots) und GaAsN (\longrightarrow) bei einer Anregungswellenlänge von 750 nm. Die Werte q_{\min} und q_{\max} sind für GaAs gekennzeichnet. Der Einsatz zeigt schematisch die Impulserhaltung im Phasenraum.

dabei sind x_i die Nullstellen von $f(x)$. Somit ergibt sich für Gleichung 35:

$$W(k_i) = \frac{V_0}{4\pi\mu} \left(\frac{e e^*}{V_0 \epsilon_0} \right)^2 I(k_i)^2 \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{1}{\left| \frac{\partial}{\partial \cos\theta} (E(k_f(\cos\theta)) - E(k_i) + \hbar\omega_{LO}) \right|} dq, \quad (41)$$

die vom Kroneckersymbol $\delta_{k_i - q - k_f}$ geforderte Impulserhaltung wird durch Einsetzen von $\cos\theta(q)$ gesichert. Für GaAs ergibt sich beispielsweise:

$$\frac{\partial}{\partial \cos\theta} (E(k_f(\cos\theta)) - E(k_i) + \hbar\omega_{LO}) = -\frac{\hbar^2}{m_c} k_i q, \quad (42)$$

und damit:

$$W(k_i) = \frac{V_0}{4\pi\mu} \left(\frac{e e^*}{V_0 \epsilon_0} \right)^2 \frac{m_c}{\hbar^2 k_i} \ln \left(\frac{q_{\max}(k_i)}{q_{\min}(k_i)} \right). \quad (43)$$

Mit den in Kapitel 5.5 gegebenen Werten für die Frequenz der gekoppelten Phonon-Plasmon-Mode ω_{LO} können entsprechend Gleichung 41 die Streuraten der Phononemission in GaAs und GaAsN berechnet werden. Die Streuzeiten (inverse Streuraten) sind zusammen mit den Zeitkonstanten aus Abbildung 50 in Abbildung 52 dargestellt. Für GaAsN wurde dabei $I(k_i)$ als Fitparameter aus den experimentell bestimmten Zeitkonstanten bestimmt, dargestellt sind die Werte für ein konstantes $I(k_i) \equiv 0,36$. Der Einsatz zeigt die Werte $I(k_i)$, mit denen die berechneten Streuzeiten den gemessenen Werten entsprechen.

Für GaAs werden deutlich kleinere Streuzeiten berechnet als gemessen. Ursache für diese Diskrepanz kann die in dieser Rechnung vernachlässigte Absorption heißer Phononen

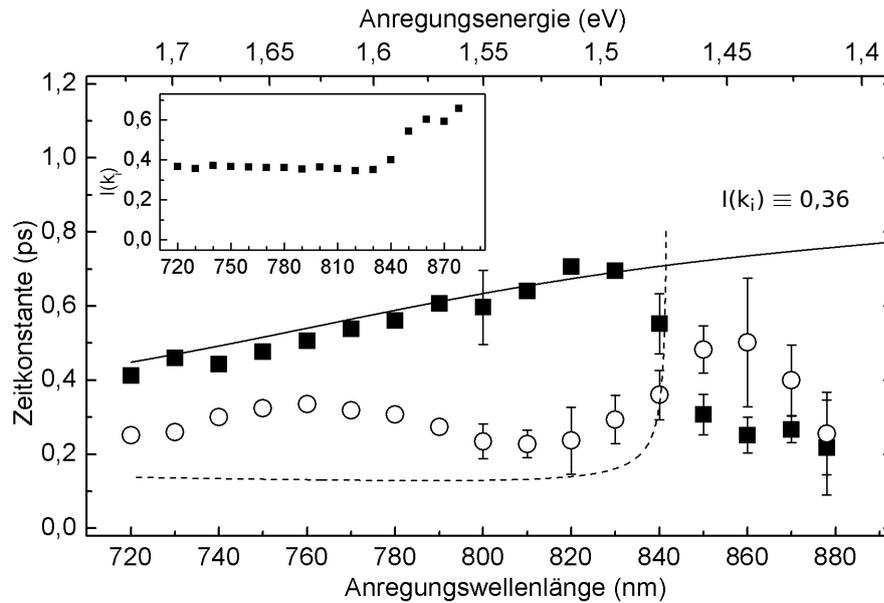


Abbildung 52: Zeitkonstanten der initialen Ladungsträgerrelaxation bzw. berechnete Streuzeiten in GaAs (○) bzw. (- - -) und GaAsN (■) bzw. (—), die Streuzeiten für GaAsN wurden mit $I(k_i) = 0,36$ berechnet. Der Einsatz stellt $I(k_i)$ im untersuchten Wellenlängenbereich dar.

durch die Ladungsträger sein, die zur Verringerung der Streurrate führt. Zusätzlich beitragen kann die gleichfalls vernachlässigte Abschirmung der Fröhlich-Wechselwirkung.

Die transienten Transmissions- und Reflexionsänderungen in GaAs werden nur in einem kurzen Zeitintervall durch eine monoexponentielle Abnahme beschrieben (vgl. Abbildung 46), mit doppelt-exponentiellem Zerfall und größerer zweiten Zeitkonstante ist eine Anpassung über einen deutlich weiteren Zeitbereich möglich. Allerdings ist die physikalische Interpretation dieses zusätzlichen Parameters konsistent im gesamten Wellenlängenbereich unsicher, deshalb wird auf diese Art der Interpretation verzichtet. Solche zusätzlichen Beiträge können von in der Rechnung vernachlässigten Vielteilcheneffekten verursacht werden, so könnte die Besetzung der Zielzustände der Ladungsträger durch Phasenraumfüllen zu verlangsamer Relaxation führen. Für Überschussenergien der Elektronen kleiner als die Phononenergie divergiert die Streuzeit, die in der Rechnung vernachlässigten weiteren Streuprozesse resultieren im Experiment in größerer, aber endlicher Streuzeit. Würde in GaAs die Emission von Phononen der Frequenz ω_- (vgl. Diskussion in Kapitel 5.5) signifikanten Anteil an der Ladungsträgerrelaxation haben, würden die Streuzeiten entsprechend der kleineren Energie der Phononen erst bei kleineren Überschussenergien bzw. größeren Wellenlängen ansteigen. Für den in Kapitel 5.5 gegebenen Wert von ω_- würden die Streuzeiten bei Wellenlängen von 860 nm divergieren, ein deutliches Ansteigen der Zeitkonstanten wird jedoch bereits bei kleineren Wellenlängen beobachtet.

Die Transienten von GaAsN können über einen deutlich größeren Zeitbereich mit einer

monoexponentiellen Abnahme beschrieben werden, dies deutet auf die Existenz nur eines dominanten Relaxationsprozesses hin, dieser ist wie in GaAs die Emission polar-optischer Phononen. Damit erwartet man deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Streuzeitberechnung und Experiment.

In Abbildung 52 sind für GaAsN die berechneten Streuzeiten für *konstantes* Überlappintegral $I(k_i)$ zusammen mit den experimentell gewonnenen Zeitkonstanten gegeben. Mit $I(k_i) \equiv 0,36$ werden die experimentellen Daten über einen weiten Wellenlängenbereich beschrieben. Im Einsatz ist $I(k_i)$ für die untersuchten Wellenlängen gegeben, diese Werte sind für Wellenlängen bis 830 nm nahezu konstant. Bei diesen Wellenlängen werden Ladungsträger in stark nichtparabolische Bereiche des Leitungsbandes angeregt (vgl. Abbildung 19 auf Seite 46).

Für Wellenlängen größer als 830 nm steigt $I(k_i)$ mit steigender Wellenlänge an. Diese Wellenlängen generieren Ladungsträger im Leitungsband in Zustände unterhalb des Wendepunktes der Bandstruktur und damit in Bereiche, in denen der parabolische Charakter des ungestörten (GaAs-artigen) Bandverlaufes beibehalten wird. Da in parabolischen Bändern $I(k_i, k_f) = 1$ gilt (s. Diskussion oben), erwartet man einen solchen Anstieg für sich der Bandlücke nähernde Wellenlängen.

8.5 Zusammenfassung

Stickstoff-implantierte Proben zeigen im Vergleich zum nicht implantierten Material eine deutlich kleinere maximale Änderung der Reflexion und einen sehr schnellen Rückgang der Änderung. Für geringere Gitterschädigung gleichen sich die Resultate an die Werte des nicht implantierten Materials an. Dies zeigt, dass die beobachteten Modifikationen der Gitterschädigung zuzuordnen sind. Der dominante Relaxationsprozess im Stickstoff-implantierten Material ist somit der Einfang der angeregten Ladungsträger in Störstellen, die aus während der Implantation und der thermischen Ausheilung formierten Gitterstörungen resultieren. Dies wird auch durch die Ähnlichkeit der beobachteten Transienten mit Untersuchungen an Tieftemperatur-gewachsenem (LT-)GaAs unterstützt.

Im MBE-gewachsenen GaAsN wird im Vergleich zum GaAs eine aus der größeren Zustandsdichte des Leitungsbandes resultierende kleinere maximale Änderung der Transmission beobachtet. Die Zeitkonstanten der Ladungsträgerrelaxation innerhalb der ersten Piko-sekunde läuft in GaAsN deutlich langsamer als in GaAs ab. Der Vergleich zwischen diesen experimentell gewonnenen Zeitkonstanten und aus Streuzeiten mit longitudinal-optischen (LO) Phononen berechneten Streuzeiten zeigt, dass der dominante Relaxationsprozess die Emission von LO-Phononen ist und dass die Relaxation im Rahmen der vom BAC-Modells gegebenen Bandstruktur beschrieben werden kann.

A Daten GaAs-Substrat

Als Substrat zur Implantation des Stickstoffs wurden kommerzielle LEC-gewachsene Wafer verwendet.

Auszug aus dem Datenblatt:

Durchmesser	50,8 ± 8 mm (2 ")
Dicke	400 ± 15 µm
Orientierung	(100)
Polierung	epoliert (Vorder- und Rückseite)
Dotierung	/
Leitungstyp	n
Widerstand	0,7... 1,3 × 10 ⁸ Ω cm
Vertrieb	Crystec GmbH
Charge	S 3273

Tabelle A-1: Technische Spezifikationen des für die Implantation verwendeten Substrates.

B Wesentliche Eigenschaften von GaAs

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Angaben (Blakemore, 1982) entnommen.

Bandlücke	E_g	: 1,426 eV	(Vurgaftman u. a., 2001)
Separation „split off“ Band	Δ_{so}	: 0,341 eV	
Dichte	ρ	: 5,317 g/cm ³	(Adachi, 1992)
Gitterkonstante	a	: 5,65325 Å	
Gitterstruktur		: Zinkblende	
Schmelzpunkt		: 1240 °C	(Ioffe Institute)
Verlagerungsenergie	E_D	: 17 eV	(Grimshaw und Banbury, 1964)
Phononenergien			
LO-Phonon	E_{LO}	: 36,1 meV (291 cm ⁻¹)	
TO-Phonon	E_{TO}	: 33,2 meV (268 cm ⁻¹)	
effektive Massen (300 K)			
Leitungsband	m_c	: 0,063 m_0	
Schwerlochband	m_{hh}	: 0,5 m_0	
Leichtlochband	m_{lh}	: 0,076 m_0	
ionische Massen			
Ga	m_{Ga}	: 69,720 au	
As	m_{As}	: 74,922 au	
Dielektrizitätskonstante			
statisch	ϵ_s	: 12,85	
Hochfrequenz-	ϵ_∞	: 10,88	

C Prozessierung und Kontaktierung der freistehenden Schicht

Reinigung

1. Trichlorethylen
2. Azeton
3. Methanol
4. Trockenblasen mit N₂

Ohmscher Kontakt auf Rückseite

1. Aufbringen des Fotoresists mit entsprechender Maske (lift off)
(alternativ kann das Loch mit Fotoresist gezeichnet werden)
2. Ränder der Probe mit Fotoresist nachzeichnen
(um Kurzschluss durch Metallisierung vermeiden)
3. Oberflächenreduktion mit HCl : DI H₂O – 1 : 5
(verbessert die Haftung der Metallisierung)
4. Metallisierung:
20 nm Ge, 40 nm Au, 20 nm Ni (Diffusionsbarriere für Au), 150 nm Au
(Ge führt nach Eindiffusion aus dem Au/Ge-Eutektikum in den Halbleiter durch Substitution des Ga zu entarteter Dotierung und so zu einem Schottky-Kontakt mit schmaler Barriere, die durchtunnelt werden kann)
5. Einlegieren Metallisierung bei 400 °C für 30 s
(Diffusion Ge in GaAs bei 380 °C / 20 s: ca. 300 nm)
6. lift off (falls nötig Azeton erhitzen)

Schottky-Kontakt auf Vorderseite

1. Aufbringen und Belichten des Fotoresists mit entsprechender Maske (lift off)
(Maske nicht zu gross (3x3 mm²), um „Lecks“ zu vermeiden,
alternativ kann der Umriss des Loches mit Fotoresist gezeichnet werden)
2. Oberflächenreinigung mit gepufferter HF (40 % NH₄F : 40 % HF : DI H₂O) für 10 s
3. SOFORT Spülen mit deionisiertem (DI-) H₂O
4. SOFORTIGER Übergang zur Metallisierung des Schottky-Kontakts
1nm Cr, 5nm Au (ohne Pause)
(Cr: Benetzungs- und Haftsicht, da Gold bis 30 nm Schichtdicke auf GaAs Cluster bildet)
5. 25 µm Golddraht mit Silberleitlack an Schottky-Kontakt anbringen,
mind. 1 h trocknen lassen
6. Probe mit Schottky-Kontakt / Golddraht auf gereinigtes Saphir-Plättchen aufkleben
(Norland Optical Adhesive 65: ca. 30 min unter UV-Licht härten,
über Nacht aushärten lassen)

7. Kleber und Probenrand mit Apiezon W abdecken, mehrere Stunden trocknen lassen
(Apiezon mit CHCl_3 (Chloroform) oder CCl_4 (Tetra) streichfähig machen)
8. Fotospannung: ca. 0,4 V (bei Taschenlampen-Intensität)
Durchbruchspannung: ca. 5 V

Ätzen des überflüssigen Substrates

1. Ätzen des Substrates mit nichtselektiver Ätze bis auf ca. 50 μm Restdicke
150 ml H_2O , 50 ml 30 %iges H_2O_2 , 50 ml 95-97 %ige H_2SO_4
abkühlen lassen und nicht länger als 3 h benutzen!
Ätzrate: 5,1 $\mu\text{m}/\text{min}$
2. Ätzen des Substrates mit selektiver Ätze ($\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As} : \text{GaAs}$ 1:40)
300 ml 30 %iges H_2O_2 , 10 ml 25 %iges NH_4OH
Ätzrate GaAs: 1,1 $\mu\text{m}/\text{min}$
→ nach Freilegung des AlGaAs max. 10 min weiterätzen
Fortschritt ist optisch erkennbar: $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ ist transparent für rotes Licht
3. Entfernen des AlGaAs-Ätzstops (bei Bedarf)
10 %ige HF (Ätzrate $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As} : \text{GaAs}$ $10^6:1$ (Yablonovitch u. a., 1987))

D Messanordnungen

D.1 Photomodulierte Reflexion

Den im Rahmen dieser Promotion aufgebauten PR-Messaufbau zeigt schematisch Abbildung D-1.

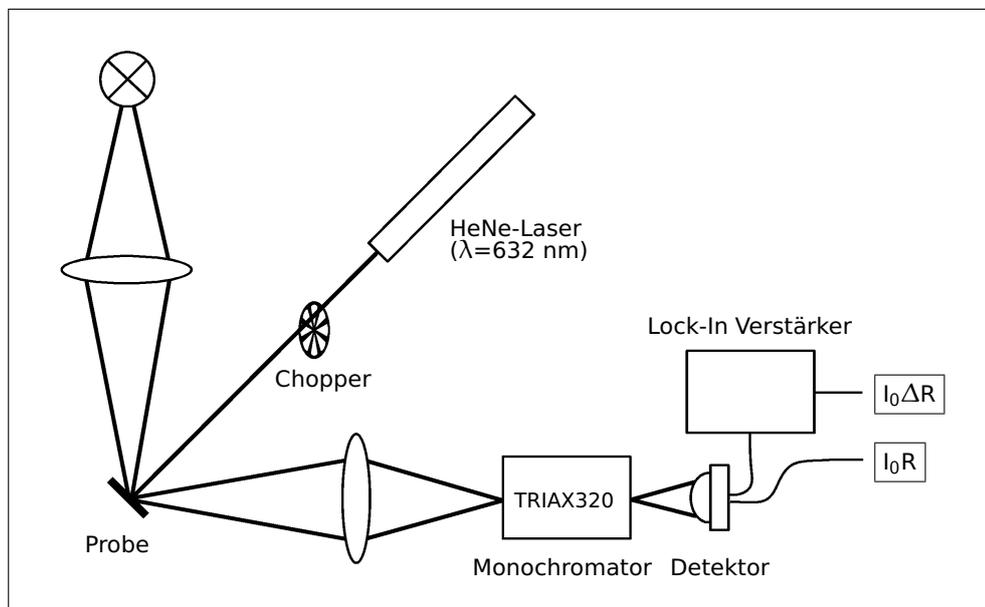


Abbildung D-1: Experimenteller Aufbau für PR-Messungen.

Lichtquelle für den hier untersuchten Spektralbereich ist eine Halogenlampe mit einer nominalen Leistung von 75 W. Es wurde unpolarisiertes Licht verwendet, da für einen isotropen kritischen Punkt keine Polarisationsabhängigkeit erwartet wird (Aspnes und Studna, 1973). Das elektrische Feld in der Probe entsteht durch eine von Oberflächenzuständen erzeugte Bandverbiegung (Fermilevel pinning). Das elektrische Feld wird durch optisch generierte Ladungsträger moduliert, die im Feld separieren und dieses damit abschirmen. Die Ladungsträger werden von einem gepulsten HeNe-Laser erzeugt ($\lambda = 632 \text{ nm}$, Anregungsintensität: 480 mW/cm^2). Die Modulationstechniken fordern und ermöglichen die Datenaufnahme über die untergrundfreie Lock-In-Technik. Deshalb erfolgte die Datenaufnahme hier mit dem digitalen Zwei-Phasen Lock-In-Verstärker SR830 der Firma Stanford Research Systems.

Die Auflösung des Monochromators (Drei-Achsen-Monochromator TRIAX320 der Firma Jobin Yvon, Referenz: Jobin Yvon) beträgt $0,3 \text{ nm}$, als Detektor wird ein Flüssigstickstoffgekühlter Ge-Detektor verwendet, alle Messungen erfolgen bei Raumtemperatur.

Messgrößen sind die Reflektivität der Probe $R(\omega)$ und die durch Verminderung des Feldes erzeugte Änderung dieser Reflektivität $\Delta R(\omega)$ (s. Abbildung D-1); ΔR ist phasengleich zum gepulsten Laser. Beide sind verknüpft mit I_0 , welches apparative Größen wie Charakteristiken von Lampe, Gitter und Detektor usw. enthält. Beide Größen werden detektiert und durcheinander dividiert. Die resultierende Größe, $\Delta R/R_0$, enthält keine apparativen Charak-

teristiken mehr.

Der Übersichtlichkeit wegen in Abbildung D-1 nicht eingezeichnete Komponenten sind:

- Zerstreuungs- und Zylinderlinse zur Erzeugung eines länglichen Laserspots
- Kantenfilter zum Blocken der Laserwellenlänge vor Monochromator
- zusätzliche Sammellinse nach Probe (maximale Apertur)
- Monochromator zwischen Lampe und Probe (synchron mit TRIAX320)
- Vorverstärker für Ge-Detektor (I-U-Wandler)
- A/D-Wandler zur Detektion von I_0R

Die Datenaufnahme und -aufbereitung erfolgte mit einer im Rahmen dieser Promotionsarbeit erstellten Software. Aufgabe dieser in LabVIEW 6 der Firma *National Instruments* (Referenz: National Instruments) programmierten Applikation (Kommunikationsprotokoll: IEEE488 / IEEE488.2 (GPIB)) ist neben Steuerung der beiden Monochromatoren und Setzen der Messparameter des Lock-In Verstärkers das Auslesen des A/D-Wandlers (I_0R) und des Lock-In Verstärkers ($I_0\Delta R$) und die Datenaufbereitung und -speicherung. Zusätzlich ermöglicht die Software das Erstellen einer simulierten Reflexionskurve und das manuelle Anpassen dieser an die experimentellen Daten.

Als günstig hat sich folgende Vorgehensweise herausgestellt:

1. Bestimmung des maximalen $I_0R(\omega)$, Intensität so wählen, dass Detektor nicht übersteuert (*nach* Probe abschwächen)
2. maximale Laserleistung benutzen (Intensität des Signals steigt monoton, sublinear mit modulierender Intensität)
3. Finden der Phasenbeziehung zwischen Signal (gechoppt) und Referenz:
 - Aufnahme des (von Phase φ unabhängigen) Betragsquadrates der Modulation R ($R^2 = X(\varphi)^2 + X(\varphi+90^\circ)^2$) \rightarrow Doppelpeak-Struktur
 - Phasenbeziehung an Position maximaler Intensität bestimmen (die Phasenbeziehung muss bei automatischem Finden der Phasenbeziehung für mehrere Versuche konstant bleiben)
 - Aufnahme der vorzeichenbehafteten Modulation X ($I_0\Delta R$)
 - Aufnahme des Reflexionsspektrums (I_0R)
4. Günstige Parameter (Ge-Detektor):
 - Eintrittsspalt Monochromator: 0,3 mm
 - Austrittsspalt Monochromator: 2 mm
 - Zeitkonstante Lock-In: 1000 ms
 - Pause vor Datenaufnahme: 4x Zeitkonstante Lock-In
 - Chopperfrequenz: 230 Hz
 - Anzahl der Mittelungen: 100

D.2 Parameter Lasersystem

In dem kommerziellen System der Firma *SpectraPhysics* (Referenz: SpectraPhysics) wird der Ti:Saphir-Kristall von einem diodengepumpten und frequenzverdoppelten Nd:Vanadat-Laser gepumpt. Wesentliche Parameter des verwendeten Lasersystems und Messaufbaus fasst folgende Tabelle zusammen:

Pumpwellenlänge Dioden	:	805 nm
Pumpleistung Dioden	:	2x 40 W
Emissionswellenlänge Nd:Vanadat (nach Frequenzverdopplung)	:	532 nm
Pumpleistung Nd:Vanadat	:	max. 10 W
Repetitionsrate	:	78 MHz
Wellenlängenbereich	:	720 nm bis 878 nm
mittlere Ausgangsleistung (@ 800 nm)	:	1,3 W
Pulslänge (@ 800 nm)	:	45 fs
spektrale Breite (@ 800 nm)	:	36 nm (Fourierlimit: ¹⁸ 20 nm)
Schwingfrequenz der Verzögerungsstrecke	:	65 Hz
Sample-Rate	:	500 kS/s (Auflösung: 1,4 fs)
Daten an Probenoberfläche		
Pulsenergie (bei 80 mW)	:	1,3 nJ
ϕ Laserspot (@ 800 nm)	:	80 μ m
Peakleistung (bei 80 mW)	:	500 MW/cm ²

Abbildung D-2 stellt schematisch den Messaufbau des Anrege-Abfrage-Messplatzes dar. Das in Form kurzer Laserpulse von links einfallende Licht wird am Strahlteiler 1 in den Anrege- und Abfragestrahl aufgespalten. Der Anregestrahl wird mit Linse 3 auf die Probe 4 fokussiert. Die Pulse generieren in der Probe hochangeregte Ladungsträger. Die Pulse des Abfragestrahls erhalten in der Verzögerungsstrecke 2 je nach Position der Strecke einen längeren bzw. kürzeren Laufweg als die des Anregestrahls, treffen somit nach bzw. vor dem Anregepuls ein. Die Linse fokussiert den Anregestrahl auf dieselbe Probenposition.

Sorgfältige Parallel-Ausrichtung von Anrege- und Abfragestrahl vor der Linse sichern maximalen Überlapp und minimale Spotgröße (maximale Anregungsdichte). Ein Teil des Abfragestrahls wird mit einem Strahlteiler ausgekoppelt und detektiert (nicht eingezeichnet). Dieses Referenzsignal wird in einem Differenzverstärker vom Messsignal (ΔR bzw. ΔT) abgezogen und die Differenz verstärkt. Das Ausgangssignal des Verstärkers wird detektiert. Dies ermöglicht die optimale Ausnutzung des Dynamik-Bereiches der Detektionshardware (s.u.).

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind folgende Komponenten in Abbildung D-2 nicht eingezeichnet:

¹⁸gegeben durch die Fouriertransformation des Pulses

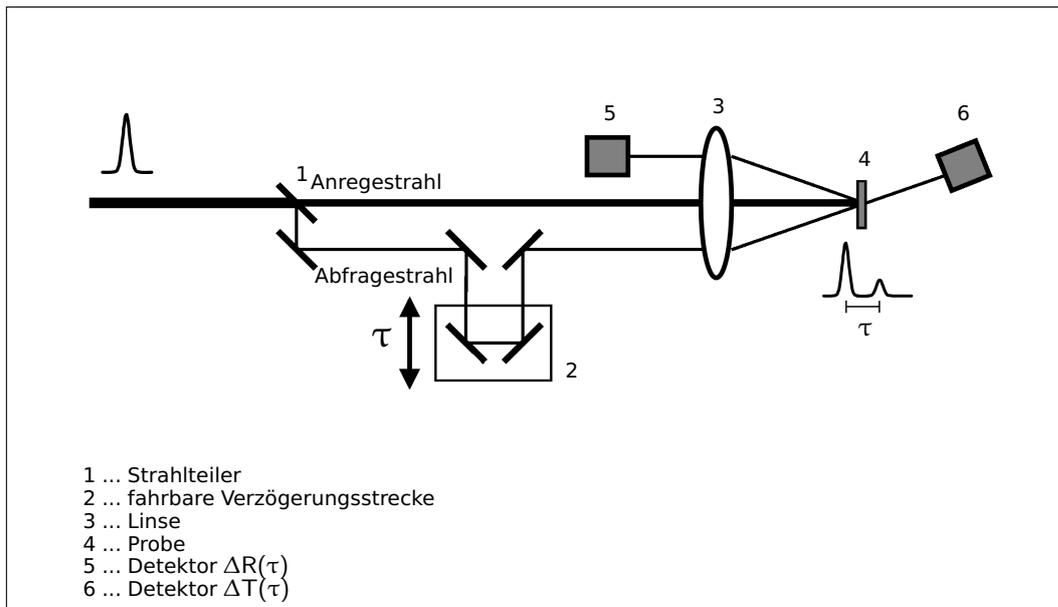


Abbildung D-2: Schematische Darstellung Anrege-Abfrage-Messplatzes.

- Sammellinse vor Strahlteiler 1 (Kompensation der Divergenz des Lasers)
- Sammellinse zwischen Probe (4) und Detektor für Transmission (6) (Refokussierung)
- Polarisatoren im Anrege- (\uparrow) und Abfragestrahl (\leftarrow) und vor dem Detektor (\leftarrow)
 (Blocken des Streulichts vom Anregestrahl)
- Strahlteiler und Detektor zur Aufnahme des Referenzsignals
 (aus Abfragestrahl ausgekoppelt)
- verschiedene Neutraldichtefilter

Zur Abtastung des gesamten vom Laser ermöglichten Wellenlängenbereiches wurde in den in Kapitel 8 diskutierten Untersuchungen eine Wellenlängenschrittweite von 10 nm gewählt, dazu wurde die Halbwertsbreite des Laserspektrums für jede zu untersuchende Wellenlänge auf diesen Wert beschränkt. Die unter diesen Bedingungen resultierenden Halbwertsbreiten der Pulse in der Zeitdomäne, die die zeitliche Auflösung der Messungen bestimmen, sind in Abbildung D-3 zusammengestellt. Die Werte wurden aus dem Intensitäts-Autokorrelationssignal der Zwei-Photonen-Absorption in GaP bestimmt.

Eine konventionelle Technik zur Aufnahme transients Änderungen optischer Parameter ist die Lock-In-Technik, bei der bei fester Verzögerung der Anregestrahl periodisch unterbrochen (gechoppt) und die Reflexionsänderung mit einem Lock-In-Verstärker detektiert wird; durch Verfahren der Verzögerungsstrecke wird anschließend eine andere Verzögerung gewählt.

Im Gegensatz dazu wird hier die sog. „Fast-Scan“-Technik angewendet. Hierbei schwingt die Verzögerungsstrecke mit einer Frequenz von einigen 10 Hz mit einer Auslenkung von ca. 1 mm. Damit oszilliert die Verzögerung τ mit einer Amplitude von wenigen Pikosekunden periodisch um die Verzögerung in der Ruhelage τ_0 . Die Messwertaufnahme erfolgt durch

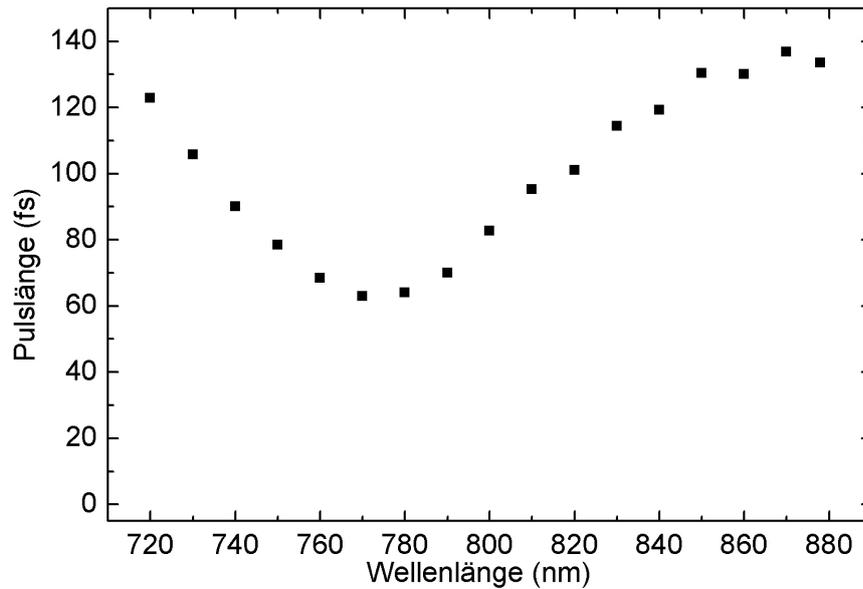


Abbildung D-3: Zeitliche Auflösung (gegeben durch die Halbwertsbreite der Pulse) der Untersuchungen zur Ladungsträgerdynamik.

schnelle Datenaufnahme per PC mit typ. 500 kSamples/s bei einer Auflösung von 12 bit (± 1 V).

Diese Methode der Datenaquisition ermöglicht die Aufnahme 10000-fach gemittelter Daten in wenigen Minuten. Durch die relativ schnelle Datenaufnahme haben die typischen Schwankungen der Laserintensität auf der Zeitskala einiger Minuten keine signifikante Bedeutung, ausserdem zeigen Ti:Saphir-Laser bei o.a. Frequenzen ein relativ geringes Amplitudenrauschen. Dies führt zu einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis.

Im hier verwendeten Messaufbau befindet sich die oszillierende Verzögerungsstrecke (im Gegensatz zur Abbildung) im Anregestrahl. Eine zusätzliche, langsam verfahrbare Verzögerungsstrecke an der in der Abbildung gegebenen Position ermöglicht das Einstellen der Ruhelage-Verzögerung τ_0 über einen weiten Bereich.

Literaturverzeichnis

- [Adachi 1992] Adachi, Sadao: *Physical Properties of III-V-Semiconductor Compounds*. 1. New York : John Wiley & Sons, 1992. – ISBN 0-471-57329-9 6, 12, 94
- [Ahlgren u. a. 2002] Ahlgren, T. ; Vainonen-Ahlgren, E. ; Likonen, J. ; Li, W. ; Pessa, M.: Concentration of interstitial and substitutional nitrogen in GaN_xAs_{1-x}. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 2314–2316 12
- [Al-Yacoub und Bellaïche 2000] Al-Yacoub, A. ; Bellaïche, L.: Quantum mechanical effects in (Ga,In)(As,N) alloys. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 10847–10851 19
- [Alt u. a. 2000] Alt, H.Ch. ; Egorov, A. Y. ; Riechert, H. ; Wiedemann, B. ; Meyer, J.D. ; Michelmann, R.W. ; Bethge, K.: Infrared absorption study of nitrogen in N-implanted GaAs and epitaxially grown GaAs_{1-x}N_x layers. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), S. 3331–3333 13, 14, 51
- [Alt u. a. 2003a] Alt, H.Ch. ; Gomeniuk, Y. ; Ebbinghaus, G. ; Ramakrishnan, A. ; Riechert, H.: Quantitative spectroscopy of substitutional nitrogen in GaAs_{1-x}N_x epitaxial layers by local vibrational mode absorption. In: *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003), S. 303–306 13, 51
- [Alt u. a. 2003b] Alt, H.Ch. ; Gomeniuk, Y.V. ; Lenk, G. ; Wiedemann, B.: GaAsN formation by implantation of nitrogen into GaAs studied by infrared spectroscopy. In: *Physica B: Condensed Matter* 340-342 (2003), S. 394–398 13, 63, 66, 67
- [Amore Bonapasta u. a. 2003] Amore Bonapasta, A. ; Filippone, F. ; Giannozzi, P.: Nitrogen passivation by atomic hydrogen in GaAs_yN_{1-y} and In_xGa_{1-x}As_yN_{1-y} alloys. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 115202 15
- [Artús u. a. 1997] Artús, L. ; Cuscó, R. ; Ibáñez, J. ; Martín, J.M. ; González-Díaz, G.: Raman-scattering criteria for characterization of anneal-restored zinc blende single crystals: Application to Si⁺-implanted InP. In: *J. Appl. Phys.* 82 (1997), S. 3736–3739 34, 50
- [Aspnes 1980] Aspnes, D. ; Balkanski, M. (Hrsg.): *Handbook on Semiconductors*. Bd. 2 - Optical Properties of Solids. Amsterdam : North Holland Publishing Company, 1980. – S. 109–154. – ISBN 0444852735 28, 30, 31, 32
- [Aspnes 1973] Aspnes, D.E.: Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance. In: *Surf. Sci.* 37 (1973), S. 418–442 30
- [Aspnes und Studna 1973] Aspnes, D.E. ; Studna, A.A.: Schottky-Barrier Electroreflectance: Application to GaAs. In: *Phys. Ref. B* 7 (1973), S. 4605–4625 97
- [Bellaïche u. a. 1997] Bellaïche, L. ; Wei, Su-Huai ; Zunger, A.: Composition dependence of interband transition intensities in GaPN, GaAsN, and GaPAs alloys. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 10233–10240 19

- [Bennett u. a. 1990] Bennett, B.R. ; Soref, R.A. ; Del Alamo, J.A.: Carrier-induced change in refractive index of InP, GaAs and InGaAsP. In: *IEEE J. Quantum Electron.* 26 (1990), S. 113–122 40, 79
- [Bi und Tu 1997] Bi, W.G. ; Tu, C.W.: Bowing parameter of the band-gap energy of $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. In: *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), S. 1608–1610 12
- [Blakemore 1982] Blakemore, J.S.: Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. In: *J. Appl. Phys.* 53 (1982), S. R123–R181 94
- [Brafman und Manor 1995] Brafman, O. ; Manor, R.: Raman line asymmetry in alloys and in ion-implanted polar crystals. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), S. 6940–6946 49
- [Böscher u. a. 1998] Böscher, G. ; Stolwijk, N.A. ; Thordson, J.V. ; Södervall, U. ; Andersson, T.G.: Diffusion of Nitrogen from a Buried Doping Layer in Gallium Arsenide Revealing the Prominent Role of As Interstitials. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 3443–3446 12
- [Buyanova u. a. 2001] Buyanova, I.A. ; Chen, W.M. ; Monemar, B.: Electronic Properties of Ga(In)NAs Alloys. In: *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 6 (2001), Nr. 2 11
- [Camescasse u. a. 1997] Camescasse, F.X. ; Alexandrou, A. ; Hulin, D.: Ultrafast Electron Relaxation through Coulomb Collisions in GaAs. In: *phys. stat. sol.* 204 (1997), S. 293–299 40, 42
- [Chang u. a. 2000] Chang, P.C. ; Baca, A.G. ; Li, N.Y. ; Sharps, P.R. ; Hou, H.Q. ; Laroche, J.R. ; Ren, F.: InGaAsN/AlGaAs P-n-p heterojunction bipolar transistor. In: *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), S. 2788–2790 7
- [Cho 1971] Cho, A.: Film Deposition by Molecular-Beam Techniques. In: *J. Vac. Sci. Tech.* 8 (1971), S. S31–S38 23
- [Collet 1989] Collet, J.H.: Dynamical screening in the cooling theory of high-density electron-hole plasmas. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), S. 7659–7665 43
- [Collet u. a. 1994] Collet, J.H. ; Hunsche, S. ; Heesel, H. ; Kurz, H.: Influence of electron-hole correlations on the absorption of GaAs in the presence of nonthermalized carriers. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), S. 10649–10655 39, 40, 41
- [Dekorsy u. a. 1993a] Dekorsy, T. ; Kütt, W. ; Pfeifer, T. ; Kurz, H.: Coherent Control of LO-Phonon Dynamics in Opaque Semiconductors by Femtosecond Laser Pulses. In: *Europhys. Lett.* 23 (1993), S. 223–228 40
- [Dekorsy u. a. 1993b] Dekorsy, T. ; Pfeifer, T. ; Kütt, W. ; Kurz, H.: Subpicosecond carrier transport in GaAs surface-space-charge fields. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), S. 3842–3849 44
- [DeMaria u. a. 1966] DeMaria, A.J. ; Stetser, D.A. ; Heynau, H.: Self mode-locking of lasers with saturable absorbers. In: *Appl. Phys. Lett.* 8 (1966), S. 174–176 7

- [Dolling und Cowley 1966] Dolling, G. ; Cowley, R.A.: The thermodynamic and optical properties of germanium, silicon, diamond and gallium arsenide. In: *Proc. Phys. Soc.* 88 (1966), S. 463–494 49
- [Ehrenreich 1960] Ehrenreich, H.: Band Structure and Electron Transport of GaAs. In: *Phys. Rev.* 120 (1960), S. 1951–1963 38
- [Ell u. a. 2001] Ell, R. ; Morgner, U. ; Kärtner, F.X. ; Fujimoto, J.G. ; Ippen, E.P. ; Scheuer, V. ; Angelow, G. ; Tschudi, T. ; Lederer, M.J. ; Boiko, A. ; Luther-Davies, B.: Generation of 5-fs pulses and octave-spanning spectra directly from a Ti:sapphire laser. In: *Opt. Lett.* 26 (2001), S. 373–375 7
- [European Commission 1998] European Commission: *Raman and Luminescence Spectroscopy for Microelectronics*. 1. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities : European Commission, Directorate General, Science, Research and Development, EUR 18595, 1998. – ISBN 92-828-5011-0 35
- [Fahy und O'Reilly 2003] Fahy, S. ; O'Reilly, E.P.: Intrinsic limits on electron mobility in dilute nitride semiconductors. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), S. 3731–3733 14
- [Foxon u. a. 1995] Foxon, C.T. ; Cheng, T.S. ; Novikov, S.V. ; Lacklison, D.E. ; Jenkins, L.C. ; Johnston, D. ; Orton, J.W. ; Hooper, S.E. ; Baba-Ali, N. ; Tansley, T.L. ; Tret'yakov, V.V.: The growth and properties of group III nitrides. In: *J. Cryst. Growth* 150 (1995), S. 892–896 12, 13
- [Fröhlich 1937] Fröhlich, H.: Theory of Electrical Breakdown in Ionic Crystals. In: *Proc. Roy. Soc.* A160 (1937), S. 230–241 38
- [Giehler u. a. 2003] Giehler, M. ; Herfort, J. ; Ploog, K.H.: Optical interference effect of a thick absorbing LT-GaAs layer on a Bragg reflector. In: *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 6 (2003), S. 257–261 73
- [Güngerich 2003] Güngerich, M.: *Ramanspektroskopie an Phononen und Plasmonen in epitaktischen Ga(As,N)-Schichten*, Philipps-Universität Marburg/Lahn, Diplomarbeit, 2003 52
- [Gorczyca u. a. 2002] Gorczyca, I. ; Skierbiszewski, C. ; Suski, T. ; Christensen, N.E. ; Svane, A.: Pressure and composition dependence of the electronic structure of GaAs_{1-x}N_x. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), S. 081106 19
- [Grenouillet u. a. 2002] Grenouillet, L. ; Bru-Chevallier, C. ; Guillot, G. ; Gilet, P. ; Ballet, P. ; Duvaut, P. ; Rolland, G. ; Million, A.: Rapid thermal annealing in GaN_xAs_{1-x}/GaAs structures: Effect of nitrogen reorganization on optical properties. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), S. 5902–5908 24
- [Grimshaw und Banbury 1964] Grimshaw, J.A. ; Banbury, P.C.: The displacement energy in GaAs. In: *Proc. Phys. Soc.* 84 (1964), S. 151–162 94

- [Hai u. a. 2000] Hai, P.N. ; Chen, W.M. ; Buyanova, I.A. ; Xin, H.P. ; Tu, C.W.: Direct determination of electron effective mass in GaNAs/GaAs quantum wells. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), S. 1843–1845 14, 17
- [Hargrove u. a. 1964] Hargrove, L.E. ; Fork, R.L. ; Pollack, M.A.: Locking of He-Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation. In: *Appl. Phys. Lett.* 5 (1964), S. 4–5 7
- [Hjalmarson u. a. 1980] Hjalmarson, H.P. ; Vogl, P. ; Wolford, D.J. ; Dow, J.D.: Theory of Substitutional Deep Traps in Covalent Semiconductors. In: *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980), S. 810–813 15
- [H eroux u. a. 1999] H eroux, J.B. ; Yang, X. ; Wang, W.I.: GaInNAs resonant-cavity-enhanced photodetector operating at 1.3 μm . In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), S. 2716–2718 6
- [Ioffe Institute] Ioffe Institute: . – URL <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/>. – Zugriffsdatum: 02.05.2005 12, 94
- [Izadifard u. a. 2004] Izadifard, M. ; Buyanova, I.A. ; Chen, W.M. ; Polimeni, A. ; Capizzi, M. ; Tu, C.W.: Role of hydrogen in improving optical quality of GaNAs alloys. In: *Physica E* 20 (2004), S. 313–316 15
- [Jobin Yvon] Jobin Yvon: . – URL <http://www.jobinyvon.de/>. – Zugriffsdatum: 06.01.2005 34, 97
- [Kimura u. a. 2004] Kimura, A. ; Paulson, C.A. ; Tang, H.F. ; Kuech, T.F.: Epitaxial GaN_{1-y}As_y layers with high As content grown by metalorganic vapor phase epitaxy and their band gap energy. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 1489–1491 12
- [Klar u. a. 2003] Klar, P.J. ; Gr uning, H. ; G ungerich, M. ; Heimbrodt, W. ; Koch, J. ; Torunski, T. ; Stolz, W. ; Polimeni, A. ; Capizzi, M.: Global changes of the band structure and the crystal lattice of Ga(N,As) due to hydrogenation. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 121206 15
- [Krispin u. a. 2003] Krispin, P. ; Gambin, V. ; Harris, J.S. ; Ploog, K.H.: Nitrogen-related electron traps in Ga(As,N) layers ($\leq 3\%$ N). In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), S. 6095–6099 24
- [Kurtz u. a. 2001] Kurtz, S. ; Webb, J. ; Gedvilas, L. ; Friedman, D. ; Geisz, J. ; Olson, J. ; King, R. ; Joslin, D. ; Karam, N.: Structural changes during annealing of GaInAsN. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), S. 748–750 13, 15
- [Kurtz u. a. 1999] Kurtz, S.R. ; Allerman, A.A. ; Jones, E.D. ; Gee, J.M. ; Banas, J.J. ; Hammons, B.E.: InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 729–731 6
- [Lederer u. a. 2001] Lederer, M.J. ; Kolev, V. ; Luther-Davies, B. ; Tan, H.H. ; Jagadish, C.: Ion-implanted InGaAs single quantum well semiconductor saturable absorber mirrors for passive mode-locking. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001), S. 2455–2464 7

- [Leibiger u. a. 2000] Leibiger, G. ; Gottschalch, V. ; Rheinländer, B. ; Šik, J. ; Schubert, M.: Nitrogen dependence of the GaAsN interband critical points E_1 and $E_1 + \Delta_1$ determined by spectroscopic ellipsometry. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), S. 1650–1652 19
- [Leibiger u. a. 2001] Leibiger, G. ; Gottschalch, V. ; Rheinländer, B. ; Šik, J. ; Schubert, M.: Model dielectric function spectra of GaAsN for far-infrared and near-infrared to ultraviolet wavelengths. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 4927–4938 14, 33, 44
- [Leitenstorfer u. a. 1996] Leitenstorfer, A. ; Fürst, C. ; Laubereau, A. ; Kaiser, W. ; Tränkle, G. ; Weimann, G.: Femtosecond Carrier Dynamics in GaAs Far from Equilibrium. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), S. 1545–1548 39, 40, 41, 42
- [Lindsay und O'Reilly 1999] Lindsay, A. ; O'Reilly, E.P.: Theory of enhanced bandgap non-parabolicity in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ and related alloys. In: *Solid State Commun.* 112 (1999), S. 443–447 15, 17
- [Loukakos u. a. 2002] Loukakos, P.A. ; Kalpouzos, C. ; Perakis, I.E. ; Hatzopoulos, Z. ; Sfendourakis, M. ; Kostantinidis, G. ; Fotakis, C.: Role of As precipitates on ultrafast electron trapping in low-temperature-grown GaAs and AlGaAs alloys. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), S. 9863–9868 78
- [Luo u. a. 2003] Luo, X.D. ; Huang, J.S. ; Xu, Z.Y. ; Yang, C.L. ; Liu, J. ; Ge, W.K. ; Zhang, Y. ; Mascarenhas, A. ; Xin, H.P. ; Tu, C.W.: Alloy states in dilute $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys ($x < 1\%$). In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), S. 1697–1699 12
- [Manzke u. a. 1997] Manzke, G. ; Moldzio, U. ; Henneberger, K.: Strong Dephasing in a Laser Excited Semiconductor Due to Carrier-Plasmon Scattering. In: *phys. stat. sol. (b)* 202 (1997), S. 961–976 40
- [Mascarenhas und Seong 2002] Mascarenhas, A. ; Seong, M.J.: Raman and resonant Raman studies of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. In: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), S. 823–829 19
- [Matsuda u. a. 2004] Matsuda, K. ; Saiki, T. ; Yamada, T. ; Ishizuka, T.: Direct optical observation of compositional fluctuation in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ by near-field photoluminescence spectroscopy and microscopy with high spatial resolution. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), S. 3077–3079 12
- [Menéndez 2000] Menéndez, J. ; Weber, W.H. (Hrsg.) ; Merlin, R. (Hrsg.): *Raman Scattering in Materials Science*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2000. – S. 55–103. – ISBN 3-540-67223-0 51
- [Morin und Maita 1954] Morin, F.J. ; Maita, J.P.: Electrical Properties of Silicon Containing Arsenic and Boron. In: *Phys. Rev.* 96 (1954), S. 28–35 6
- [Mussler u. a. 2003] Mussler, G. ; Däweritz, L. ; Ploog, K.H. ; Tomm, J.W. ; Talalaev, V.: Optimized annealing conditions identified by analysis of radiative recombination in dilute $\text{Ga}(\text{As},\text{N})$. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), S. 1343–1345 12, 24

- [National Instruments] National Instruments: . – URL <http://www.ni.com/labview/>. – Zugriffsdatum: 06.01.2005 98
- [Novikov u. a. 2002] Novikov, S.V. ; Winser, A.J. ; Bell, A. ; Harrison, I. ; Li, T. ; Campion, R.P. ; Staddon, C.R. ; Davis, C.S. ; Ponce, F.A. ; Foxon, C.T.: The transition from As-doped GaN, showing blue emission, to GaNAs alloys in films grown by molecular beam epitaxy. In: *J. Cryst. Growth* 240 (2002), S. 423–430 12
- [Okhotnikov u. a. 2004] Okhotnikov, O. ; Grudinin, A. ; Pessa, M.: Ultra-fast fibre laser systems based on SESAM technology: new horizons and applications. In: *New J. Phys.* 6 (2004), S. 177 6
- [O'Reilly u. a. 2004] O'Reilly, E.P. ; Lindsay, A. ; Fahy, S.: Theory of the electronic structure of dilute nitride alloys: beyond the band-anti-crossing model. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004), S. S3257–S3276 15, 18
- [Orellana und Ferraz 2001] Orellana, W. ; Ferraz, A.C.: *Ab initio* study of substitutional nitrogen in GaAs. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), S. 1231–1233 12
- [Ortiz u. a. 2002] Ortiz, V. ; Nagle, J. ; Alexandrou, A.: Influence of the hole population on the transient reflectivity signal of annealed low-temperature-grown GaAs. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 2505–2507 79
- [PDI] PDI: *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*. Hausvogteiplatz 5-7, 10117 Berlin, Deutschland: . – URL <http://www.pdi-berlin.de/>. – Zugriffsdatum: 02.05.2005 23, 66
- [Polimeni u. a. 2002] Polimeni, A. ; Bissiri, M. ; Augieri, A. ; Baldassarri Höger von Högersthal, G. ; Capizzi, M. ; Gollub, D. ; Fischer, M. ; Reinhardt, M. ; Forchel, A.: Reduced temperature dependence of the band gap in GaAs_{1-y}N_y investigated with photoluminescence. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), S. 235325 14
- [Prokofyeva u. a. 1998] Prokofyeva, T. ; Saucy, T. ; Seon, M. ; Holtz, M. ; Qiu, Y. ; Nikishin, S. ; Temkin, H.: Raman studies of nitrogen incorporation in GaAs_{1-x}N_x. In: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), S. 1409–1411 13
- [Pötz und Kocevar 1983] Pötz, W. ; Kocevar, P.: Electronic power transfer in pulsed laser excitation of polar semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), S. 7040–7047 87
- [Ramsteiner u. a. 2004] Ramsteiner, M. ; Jiang, D.S. ; Harris, J.S. ; Ploog, K.H.: Nonradiative recombination centers in Ga(As,N) and their annealing behavior studied by Raman spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 1859–1861 13
- [Ridley 1999] Ridley, Brian K.: *Quantum Processes in Semiconductors*. 4. Oxford : Clarendon Press, 1999. – ISBN 0-19-850579-5 40, 86, 87, 88
- [Riechert u. a. 2002] Riechert, H. ; Ramakrishnan, A. ; Steinle, G.: Development of InGaAsN-based 1.3µm VCSELs. In: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), S. 892–897 6

- [Riechert 2004] Riechert, Henning: präsentiert auf der DPG Tagung : Regensburg, Deutschland, 2004 6
- [Semiconductor Science and Technology 2002] Semiconductor Science and Technology: Special Issue: III-N-V Semiconductor Alloys. In: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), Nr. 8 11
- [Seong u. a. 2003] Seong, M.J. ; Cheong, H.M. ; Yoon, S. ; Geisz, J.F. ; Mascarenhas, A.: Symmetry of GaAs_{1-x}N_x conduction-band minimum probed by resonant Raman scattering. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 153301 19
- [Seong u. a. 2001] Seong, M.J. ; Hanna, M.C. ; Mascarenhas, A.: Composition dependence of Raman intensity of the nitrogen localized vibrational mode in GaAs_{1-x}N_x. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 3974–3976 13, 14
- [Seraphin und Bottka 1966] Seraphin, B.O. ; Bottka, N.: Band-Structure Analysis from Electro-Reflectance Studies. In: *Phys. Rev.* 145 (1966), S. 628–636 29
- [Shah 1999] Shah, Jagdeep: *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*. 2. Berlin Heidelberg New York : Springer Verlag, 1999. – ISBN 3-540-64226-9 39
- [Shan u. a. 1999a] Shan, W. ; Walukiewicz, W. ; Ager III, J.W. ; Haller, E.E. ; Geisz, J.F. ; Friedman, D.J. ; Olson, J.M. ; Kurtz, S.R.: Band Anticrossing in GaInNAs Alloys. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 1221–1224 14, 15
- [Shan u. a. 2000] Shan, W. ; Walukiewicz, W. ; Yu, K.M. ; Ager III, J.W. ; Haller, E.E. ; Geisz, J.F. ; Friedman, D.J. ; Olson, J.M. ; Kurtz, S.R. ; Nauka, C.: Effect of nitrogen on the electronic band structure of group III-N-V alloys. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 4211–4214 64
- [Shan u. a. 1999b] Shan, W. ; Yu, K.M. ; Walukiewicz, W. ; Ager III, J.W. ; Haller, E.E. ; Ridgway, M.C.: Reduction of band-gap energy in GaNAs and AlGaInAs synthesized by N⁺ implantation. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), S. 1410–1412 14, 22, 31, 32
- [Shank und Ippen 1974] Shank, C.V. ; Ippen, E.P.: Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser. In: *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974), S. 373–375 7
- [Siegner u. a. 1996] Siegner, U. ; Fluck, R. ; Zhang, G. ; Keller, U.: Ultrafast high-intensity nonlinear absorption dynamics in low-temperature grown gallium arsenide. In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), S. 2566–2568 78, 79
- [Snider] Snider, Gregory: *1D Poisson*. – URL <http://www.nd.edu/~gsnider/>. – Zugriffsdatum: 02.05.2005 26
- [SpectraPhysics] SpectraPhysics: . – URL <http://www.spectra-physics.com/>. – Zugriffsdatum: 24.11.2004 99

- [Spence u. a. 1991a] Spence, D.E. ; Evans, J.M. ; Sleat, W.E. ; Sibbett, W.: Regeneratively initiated self-mode-locked Ti:sapphire laser. In: *Opt. Lett.* 16 (1991), S. 1762–1764 7
- [Spence u. a. 1991b] Spence, D.E. ; Kean, P.N. ; Sibbett, W.: 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser. In: *Opt. Lett.* 16 (1991), S. 42–44 7
- [Spicer u. a. 1979] Spicer, W.E. ; Chye, P.W. ; Skeath, P.R. ; Su, C.Y. ; Lindau, I.: New and unified model for Schottky barrier and III-V insulator interface states formation. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1979), S. 1422–1433 26
- [Stellmacher u. a. 2000] Stellmacher, M. ; Nagle, J. ; Lampin, J.F. ; Santoro, P. ; Vaneecloo, J. ; Alexandrou, A.: Dependence of the carrier lifetime on acceptor concentration in GaAs grown at low-temperature under different growth and annealing conditions. In: *J. Appl. Phys.* 88 (2000), S. 6026–6031 78
- [Suemune u. a. 2000] Suemune, I. ; Uesugi, K. ; Walukiewicz, W.: Role of nitrogen in the reduced temperature dependence of band-gap energy in GaNAs. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), S. 3021–3023 14
- [Tan u. a. 1999] Tan, H.H. ; Jagadish, C. ; Lederer, M.J. ; Luther-Davies, B. ; Zou, J. ; Cockayne, D.J.H. ; Haiml, M. ; Siegner, U. ; Keller, U.: Role of implantation-induced defects on the response time of semiconductor saturable absorbers. In: *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999), S. 1437–1439 7
- [Theiss] Theiss, M.: *Scout 2 - Spectrum simulation program.* – URL <http://www.mtheiss.com/>. – Zugriffsdatum: 02.05.2005 20, 33
- [Toivonen u. a. 2003] Toivonen, J. ; Hakkarainen, T. ; Sopanen, M. ; Lipsanen, H. ; Oila, J. ; Saarinen, K.: Observation of defect complexes containing Ga vacancies in GaAsN. In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), S. 40–42 13
- [Tomic und O' Reilly 2003] Tomic, S. ; O' Reilly, E.P.: Optimization of material parameters in 1.3 μm InGaAsN-GaAs lasers. In: *IEEE Photonics Technol. Lett.* 15 (2003), S. 6–8 13
- [Tommasi u. a. 1995] Tommasi, R. ; Langot, P. ; Vallée, F.: Femtosecond hole thermalization in bulk GaAs. In: *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), S. 1361–1363 85
- [Uesugi u. a. 1999] Uesugi, K. ; Morooka, N. ; Suemune, I.: Reexamination of N composition dependence of coherently grown GaNAs band gap energy with high-resolution x-ray diffraction mapping measurements. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 1254–1256 6, 14
- [Vurgaftman und Meyer 2003] Vurgaftman, I. ; Meyer, J.R.: Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. In: *J. Appl. Phys.* 94 (2003), S. 3675–3696 3, 12, 17
- [Vurgaftman u. a. 2001] Vurgaftman, I. ; Meyer, J.R. ; Ram-Mohan, L.R.: Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 5815–5875 70, 94

- [Walukiewicz u. a. 2000] Walukiewicz, W. ; Shan, W. ; Yu, K.M. ; Ager III, J.W. ; Haller, E.E. ; Miotkowski, I. ; Seong, M.J. ; Alawadhi, H. ; Ramdas, A.K.: Interaction of Localized Electronic States with the Conduction Band: Band Anticrossing in II-VI Semiconductor Ternaries. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 1552–1555 15
- [Wang 2001] Wang, Lin-Wang: Large-scale local-density-approximation band gap-corrected GaAsN calculations. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), S. 1565–1567 19
- [Wendler u. a. 1999] Wendler, E. ; Breeger, B. ; Schubert, Ch. ; Wesch, W.: Comparative study of damage production in ion implanted III-V-compounds at temperatures from 20 to 420 K. In: *Nucl. Instr. and Meth. B* 147 (1999), S. 155–165 21, 47, 54
- [Wesch u. a. 1989] Wesch, W. ; Wendler, E. ; Götz, G. ; Kekelidse, N.P.: Defect production during ion implantation of various $A_{III}B_V$ semiconductors. In: *J. Appl. Phys.* 65 (1989), S. 519–526 14, 20
- [Weyers u. a. 1992] Weyers, M. ; Sato, M. ; Ando, H.: Red Shift of Photoluminescence and Absorption in Dilute GaAsN Alloy Layers. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992), S. L853–L855 11
- [Wu u. a. 2002] Wu, J. ; Shan, W. ; Walukiewicz, W.: Band anticrossing in highly mismatched III-V semiconductor alloys. In: *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002), S. 860–869 15, 16, 17
- [Wu u. a. 2003] Wu, J. ; Walukiewicz, W. ; Yu, K.M. ; Ager III, J.W. ; Haller, E.E. ; Miotkowski, I. ; Ramdas, A.K. ; Su, Ching-Hua ; Sou, I.K. ; Perera, R.C.C. ; Denlinger, J.D.: Origin of the large band-gap bowing in highly mismatched semiconductor alloys. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 035207 12
- [Wu u. a. 2004] Wu, J. ; Walukiewicz, W. ; Yu, K.M. ; Denlinger, J.D. ; Shan, W. ; Ager III, J.W. ; Kimura, A. ; Tang, H.F. ; Kuech, T.F.: Valence band hybridization in N-rich $GaN_{1-x}As_x$ alloys. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 115214 11, 12, 15
- [Xiong u. a. 1989] Xiong, F. ; Tombrello, T.A. ; Chen, T.R. ; Wang, H. ; Zhuang, Y.H. ; Yariv, A.: Formation of buried high-resistivity layers in InP crystals by MeV nitrogen ion implantation. In: *Nucl. Instr. and Meth. B* 39 (1989), S. 487–491 14
- [Yablonovitch u. a. 1987] Yablonovitch, E. ; Gmitter, T. ; Harbison, J.P. ; Bhat, R.: Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films. In: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987), S. 2222–2224 96
- [Yu u. a. 2000] Yu, K.M. ; Walukiewicz, W. ; Shan, W. ; Wu, J. ; Beeman, J.W. ; Ager III, J.W. ; Haller, E.E.: Increased electrical activation in the near-surface region of sulfur and nitrogen coimplanted GaAs. In: *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), S. 3607–3609 14
- [Yu u. a. 2002] Yu, K.M. ; Walukiewicz, W. ; Wu, J. ; Beeman, J.W. ; Ager III, J.W. ; Haller, E.E. ; Miotkowski, I. ; Ramdas, A.K. ; Becla, P.: Band anticrossing in group II-O_x-VI_{1-x} highly mismatched alloys: $Cd_{1-x}Mn_yO_xTe_{1-x}$ quaternaries synthesized by O ion implantation. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 1571–1573 12

- [Yu u. a. 2001] Yu, K.M. ; Walukiewicz, W. ; Wu, J. ; Beeman, J.W. ; Ager III, J.W. ; Haller, E.E. ; Shan, W. ; Xin, H.P. ; Tu, C.W. ; Ridgway, M.C.: Formation of diluted III-V nitride thin films by N ion implantation. In: *J. Appl. Phys.* 90 (2001), S. 2227–2234 66, 67
- [Yu und Cardona 1996] Yu, Peter Y. ; Cardona, Manuel: *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*. 1. Berlin Heidelberg New York : Springer Verlag, 1996. – ISBN 3-540-58307-6 18, 29, 43, 48
- [Zhang und Wei 2001] Zhang, S.B. ; Wei, Su-Huai: Nitrogen Solubility and Induced Defect Complexes in Epitaxial GaAs:N. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 1789–1792 13
- [Zhang u. a. 2001] Zhang, Y. ; Mascarenhas, A. ; Geisz, J.F. ; Xin, H.P. ; Tu, C.W.: Discrete and continuous spectrum of nitrogen-induced bound states in heavily doped GaAs_{1-x}N_x. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 085205 12
- [Zhang u. a. 2000] Zhang, Y. ; Mascarenhas, A. ; Xin, H.P. ; Tu, C.W.: Formation of an impurity band and its quantum confinement in heavily doped GaAs:N. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 7479–7482 14, 17
- [Zhou u. a. 1992] Zhou, X.Q. ; van Driel, H.M. ; Rühle, W.W. ; Ploog, K.: Direct observation of a reduced cooling rate of hot carriers in the presence of nonequilibrium LO phonons in GaAs:As. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 16148–16151 87
- [Ziegler und Biersack] Ziegler, J.F. ; Biersack, J.P.: *TRIM 90 - Transport of Ions in Matter (Version 6)*. – URL <http://www.srim.org/>. – Zugriffsdatum: 02.05.2005 21

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die wichtige Beiträge zum Gelingen meiner Tätigkeit am Forschungsstandort Rossendorf geleistet haben und die Erstellung meiner Dissertation in dieser Form ermöglichten.

Besonderer Dank für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung gilt dabei meinem Doktorvater M. Helm und meinem Betreuer T. Dekorsy für die zahlreichen Anregungen, hilfreichen Diskussionen und vielen Vorschläge zur Ausgestaltung der während meiner Promotion untersuchten Inhalte und ihr Engagement bei technischen Fragestellungen bezüglich der verwendeten Messapparaturen und -verfahren. Gleichfalls danke ich meinen Kollegen S. Winnerl und A. Dreyhaupt für die vielen Hilfestellungen, gemeinsamen Problembewältigungen und die vielen Tassen Tee.

Weiterhin möchte ich mich bei dem Personal des Forschungszentrums für die sehr kollegiale Zusammenarbeit bei Abteilungs-übergreifenden Aufgaben bedanken. Besonderer Dank gilt dabei R. Grötzschel und A. Mücklich für die Durchführung der Untersuchungen auf ihren jeweiligen Spezialgebieten und der geduldigen Darlegung der entsprechenden Grundlagen.

Weiterer spezieller Dank für verschiedene Hilfestellungen, Diskussionen, Hinweise ect. geht an B. Schmidt, M. Mißbach und A. Kunz und an die vielen Mitarbeiter der technischen Dienste.

Ein großes Dankeschön für die hervorragende Prozessierung der Proben im Reinraum und geduldige Hilfe bei der Ausführung spezieller Anforderungen gilt H. Felsmann.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Steffen Sinning

Dresden, 27. Juli 2005

Diese Arbeit wurde am Forschungszentrum Rossendorf und unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Manfred Helm angefertigt.

M. Helm ist Professor im Institut für Angewandte Physik der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden.