

Optische Eigenschaften von InN und InN-basierten Halbleitern

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Fakultät für
Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von

Dipl.-Ing. Pascal Schley
geboren am 30.07.1978 in Schleiz

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2010000415

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch
(Technische Universität Ilmenau)

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Rüdiger Goldhahn
(Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg)

3. Gutachter: apl. Prof. Dr. tech. Donat J. As
(Universität Paderborn)

Tag der Einreichung: 18. Juni 2010

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 05. November 2010

Gewidmet meinem Vater
Udo P. E. Schley († 1997)

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neue Wege zur experimentellen Bestimmung der optischen Eigenschaften von InN und seinen In-reichen Mischkristallen mit GaN und AlN sowie zur Interpretation der Daten vorgestellt. Spektroskopische Ellipsometrie im Spektralbereich vom mittleren Infrarot (MIR) über nahes Infrarot (NIR) bis hin zu Vakuumultraviolett (VUV) hat sich als ein sehr leistungsfähiges Instrument zur Untersuchung der absorptionsbezogenen Eigenschaften dieser Materialien herausgestellt.

Auf der Basis eines Vielschicht-Modells und unter Einbezug von Oberflächenrauigkeit und Grenzflächenschichten in die Datenanalyse erhält man im ersten Schritt eine verlässliche dielektrische Funktion (DF), welche die grundlegenden optischen Eigenschaften des Materials widerspiegelt. Die Interpretation des spektralen Verlaufes repräsentiert den zweiten Schritt der Studien, von denen man probenabhängige Parameter wie zum Beispiel die Frequenzen der gekoppelten Phononen-Plasmonen-Moden, die Aufspaltung zwischen Valenz- und Leitungsband am Fermi-Wellenvektor oder die Übergangsenergien an Van-Hove-Singularitäten der Bandstruktur bestimmen kann. Durch Korrektur dieser Daten in Hinblick auf durch Ladungsträger induzierte Bandlückenrenormierung und Burstein-Moss-Verschiebung sowie Verzerrung erlangt man abschließend erstmalig die intrinsischen Eigenschaften der Verbindungen.

Aufgrund einer Akkumulationsschicht von Elektronen an der Oberfläche ist es erforderlich, die Elektronenkonzentration im Volumen mittels Infrarot-Ellipsometrie zu bestimmen. Die aus den MIR-Daten extrahierte Plasmafrequenz wird für eine sorgfältige Bestimmung dieser Elektronendichte genutzt.

Weiterhin ist bei InN der Bereich der Absorptionskante stark geprägt von der Gegenwart hoher Elektronenkonzentrationen und der Nichtparabolizität des Leitungsbandes. Die NIR-Daten müssen deshalb selbstkonsistent analysiert werden (gekoppelt mit den MIR-Resultaten), indem der Imaginärteil der DF über Fermi's Goldene Regel berechnet wird. Die Methode erzielt 0,675 eV für die fundamentale Bandlücke von hexagonalem InN bei Raumtemperatur. Der Wert für kubisches InN liegt 80 meV niedriger und beträgt 0,595 eV. Durch die Analyse der DFs von hexagonalen InGaN- und InAlN-Mischkristallen auf die gleiche Art und Weise erhält man die *Bowing*-Parameter der fundamentalen Bandlücken E_A . Sie betragen $b_A = 1,71$ eV (InGaN) und $b_A = 4,0$ eV (InAlN).

Ein weiteres wichtiges Resultat ist die Bestimmung der DF im UV-VUV-Spektralbereich und ihr Vergleich mit theoretischen Berechnungen. Die theoretischen Resultate in Bezug auf den Imaginärteil der DF von InN sind nur dann in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wenn Elektron-Loch-Wechselwirkungen (exzitonische Effekte) berücksichtigt werden. Die Coulomb-Korrelation führt zu einer Rotverschiebung der Absorptionspeaks und einer Umverteilung der dazugehörigen Oszillatorstärken in Kontrast zur Einteilchen-DF.

Abstract

In this work, new methods were presented to determine experimentally the optical properties of InN and its alloys with GaN and AlN and to analyse the obtained data. Spectroscopic ellipsometry from the mid-infrared (MIR) via the near-infrared (NIR) towards the vacuum-ultraviolet (VUV) spectral region has been proven as a very powerful tool for studying the absorption related properties of those materials.

Taking for the data analysis surface roughness and interface layers into account, a reliable dielectric function (DF) is obtained in the primary step which reflects the essential features of the materials. The interpretation of the spectral dependence represents the second step of the studies from which sample-dependent parameters such as the frequencies of the coupled phonon-plasmon modes, the spacing between the conduction and valence bands at the Fermi wave vector, or the transition energies at the Van Hove singularities are determined. The intrinsic properties of the compounds were attained in the final step by correcting these data for carrier-induced band-gap renormalization and the Burstein-Moss shift as well as for strain for the first time.

Due to an electron accumulation layer at the surface of the films, the electron density in the bulk-like part is determined by Infrared ellipsometry. From the MIR data the plasma frequency is extracted. It can be used for an accurate determination of the electron concentration in the bulk-like part of the layers.

The fundamental interband absorption edge in the NIR range is affected by the presence of high electron concentrations and band non-parabolicity. The NIR data have to be self-consistently analysed (coupled to MIR results) by calculating the imaginary part of the DF via Fermi's Golden rule. The method yields 0.675 eV for the zero-density strain-free gap of hexagonal InN at room temperature. The value for the cubic counterpart is by 80 meV lower and was determined to be 0.595 eV. Analyzing the DF of hexagonal InGa_xN_{1-x} and InAl_xN_{1-x} alloys in a similar way, the bowing parameters of the E_A gaps were obtained. They amount to $b_A = 1,71$ eV (InGa_xN_{1-x}) and $b_A = 4,0$ eV (InAl_xN_{1-x}).

A main result of this work is the determination of the DFs in the UV-VUV spectral region and their comparison to results of the theoretical calculations. Theory results on the imaginary part of the DF of InN are only in excellent agreement with the experimental data if electron-hole interaction (exciton effects) is consequently taken into account. The Coulomb correlation leads to redshift of the absorption peaks and a redistribution of oscillator strength in comparison to the independent quasi-particle DF.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Eigenschaften von Gruppe-III-Nitriden	7
2.1 Kristallstruktur und Polarität	7
2.2 Gitterschwingungen – Phononen	10
2.3 Bandstruktur von InN	12
2.4 Elektronenakkumulation an InN-Oberflächen	14
2.5 Einfluss von Verzerrung auf die optischen Eigenschaften	17
2.6 Valenzbandreihenfolge und optische Auswahlregeln für Wurtzit-Mischkristalle	25
3 Die dielektrische Funktion von direkten Halbleitern	29
3.1 Einführung	29
3.2 Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung auf die dielektrische Funktion	36
3.3 Einfluss von Vielteilchen-Effekten auf die Absorptionskante	40
4 Optische Untersuchungsmethoden	49
4.1 Spektroskopische Ellipsometrie	49
4.1.1 Grundlagen	49
4.1.2 Experimenteller Aufbau des Ellipsometers „ <i>Woollam VASE</i> “	54
4.1.3 Experimenteller Aufbau des BESSY-Ellipsometers	56
4.1.4 Infrarot-Spektralellipsometrie	58
4.1.5 Analyse der ellipsometrischen Daten	59
4.1.5.1 Parametrisches Modell der DF	61
4.1.5.2 Infrarot-Modell der DF	63
4.2 Photolumineszenzspektroskopie	64
5 Bestimmung und Analyse der optischen Eigenschaften von hexagonalem InN	67
5.1 Probenstrukturen und Vorcharakterisierungen	69
5.1.1 InN mit nicht-polaren Oberflächen	69
5.1.2 InN mit polaren Oberflächen	70
5.2 Ergebnisse der Infrarot-Ellipsometrie	73

5.2.1	InN mit nicht-polaren Oberflächen	74
5.2.2	InN mit polaren Oberflächen	77
5.3	Die dielektrische Funktion im Bereich der Interband-Übergänge	79
5.3.1	InN mit nicht-polaren Oberflächen	80
5.3.2	InN mit polaren Oberflächen	82
5.4	Die DF im Bereich der Bandkante: Auswirkung und Analyse der Vielteilchen-Effekte	84
5.4.1	InN mit nicht-polaren Oberflächen	84
5.4.2	InN mit polaren Oberflächen	95
5.5	Hochenergetische kritische Punkte der Bandstruktur	104
5.5.1	Temperaturabhängigkeit der DF	104
5.5.2	Bestimmung der Übergangsenergien der KPBS	105
6	Experimentelle Ergebnisse der In-reichen hexagonalen Mischkristalle	113
6.1	Bestimmung und Analyse der optischen Eigenschaften von hexagonalem InGaN	114
6.1.1	Probenstrukturen und Vorcharakterisierungen	114
6.1.2	Die dielektrische Funktion im Bereich der Interband-Übergänge	116
6.1.3	Die dielektrische Funktion im Bereich der Bandkante	118
6.1.4	Analyse der bandkantennahen DF	119
6.1.5	Hochenergetische kritische Punkte der Bandstruktur	123
6.2	Bestimmung und Analyse der optischen Eigenschaften von hexagonalem InAlN	125
6.2.1	Probenstrukturen und Vorcharakterisierungen	126
6.2.2	Die dielektrische Funktion im Bereich der Interband-Übergänge	127
6.2.3	Analyse der bandkantennahen DF	128
6.2.4	Hochenergetische kritische Punkte der Bandstruktur	130
7	Bestimmung und Analyse der optischen Eigenschaften von kubischem InN	133
7.1	Probenstrukturen und Vorcharakterisierungen	133
7.2	Ergebnisse der Infrarot-Ellipsometrie	135
7.3	Die dielektrische Funktion im Bereich der Interband-Übergänge	137
7.4	Die dielektrische Funktion im Bereich der Bandkante	138
7.5	Analyse der bandkantennahen DF	140
7.6	Hochenergetische kritische Punkte der Bandstruktur	142
7.7	<i>Bowing</i> -Parameter von <i>zb</i> -InGaN	145
8	Zusammenfassung	147
	Literaturverzeichnis	151
	Danksagung	xiii

Im Rahmen der Promotion veröffentlichte Arbeiten

Buchkapitel

- [1] R. Goldhahn, C. Buchheim, P. Schley, A.T. Winzer, H. Wenzel, *Optical constants of wurtzite group-III nitrides*, in J. Piprek (Hg.), *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation*, 95-115 (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).
- [2] R. Goldhahn, P. Schley, M. Röppischer, *Ellipsometry of InN and related alloys*, in T. D. Veal, C. F. McConville, W. J. Schaff (Hg.), *Indium Nitride and Related Alloys*, 315-375 (CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, London, New York, 2009).

Referierte Artikel in Zeitschriften

- [3] R. Goldhahn, P. Schley, A. T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, H. Lu, W. J. Schaff, *Detailed analysis of the dielectric function for wurtzite InN and In-rich InAlN alloys*, Phys. Status Solidi A **203**, 42 (2006).
- [4] R. Goldhahn, P. Schley, A.T. Winzer, C. Rakel, M. Cobet, N. Esser, H. Lu, W.J. Schaff, *Critical points of the band structure and valence band ordering at the Γ point of wurtzite InN*, J. Cryst. Growth **288**, 273 (2006).
- [5] P. Schley, R. Goldhahn, A.T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, H. Lu, W.J. Schaff, *Transition energies and Stokes shift analysis for In-rich InGaN alloys*, Phys. Status Solidi B **243**, 1572 (2006).
- [6] J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, H. Kalt, *Molecular Beam Epitaxy of phase pure cubic InN*, Appl. Phys. Lett. **89**, 261903 (2006).
- [7] P. Schley, R. Goldhahn, A. T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, H. Lu, W. J. Schaff, M. Kurouchi, Y. Nanishi, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, *Dielectric function and Van Hove singularities for In-rich $In_xGa_{1-x}N$ alloys: Comparison of N- and metal-face materials*, Phys. Rev. B **75**, 205204 (2007).
- [8] P. D. C. King, T. D. Veal, C. F. McConville, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, P. Schley, R. Goldhahn, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, D. Muto, H. Naoi, Y. Nanishi, H. Lu, W. J. Schaff, *Universality of electron accumulation at wurtzite c- and a-plane and zinc-blende InN surfaces*, Appl. Phys. Lett. **91**, 092101 (2007).

-
- [9] P. Schley, R. Goldhahn, C. Napierala, G. Gobsch, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, M. Feneberg, K. Thonke, *Dielectric function of cubic InN from the mid-infrared to the visible spectral range*, *Semicond. Sci. Technol.* **23**, 055001 (2008).
- [10] P. Schley, C. Napierala, R. Goldhahn, G. Gobsch, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, M. Feneberg, K. Thonke, F. Fuchs, F. Bechstedt, *Band gap and effective electron mass of cubic InN*, *Phys. Status Solidi C* **5**, 2342 (2008).
- [11] M. Feneberg, J. Däubler, K. Thonke, R. Sauer, P. Schley, R. Goldhahn, *Mahan excitons in degenerate wurtzite InN: Photoluminescence spectroscopy and reflectivity measurements*, *Phys. Rev. B* **77**, 245207 (2008).
- [12] P. Schley, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Feneberg, K. Thonke, X. Wang, A. Yoshikawa, *Influence of strain on the band gap energy of wurtzite InN*, *Phys. Status Solidi B* **246**, 1177 (2009).
- [13] M. Feneberg, J. Däubler, K. Thonke, R. Sauer, P. Schley, R. Goldhahn, *Near band-gap photoluminescence of InN due to Mahan excitons*, *Phys. Status Solidi C* **6**, S385 (2009).
- [14] M. Röppischer, R. Goldhahn, R. Rossbach, P. Schley, C. Cobet, N. Esser, T. Schupp, K. Lischka, D. J. As, *Dielectric function of zinc-blende AlN from 1 to 20 eV: Band gap and van Hove singularities*, *J. Appl. Phys.* **106**, 076104 (2009).
- [15] P. Schley, J. Räthel, E. Sakalauskas, G. Gobsch, M. Wieneke, J. Bläsing, A. Krost, G. Koblmüller, J. S. Speck, R. Goldhahn, *Optical anisotropy of A- and M-plane InN grown on free-standing GaN substrates*, *Phys. Status Solidi A* **207**, 1062 (2010).
- [16] E. Sakalauskas, P. Schley, J. Räthel, T. A. Klar, R. Müller, J. Pezoldt, K. Tonisch, J. Grandal, M. A. Sánchez-Gracia, E. Calleja, A. Vilalta-Clemente, P. Ruterana, R. Goldhahn, *Optical properties of InN grown on Si(111) substrate*, *Phys. Status Solidi A* **207**, 1066 (2010).
- [17] T. Schupp, G. Rossbach, P. Schley, R. Goldhahn, K. Lischka, D. J. As, *Growth of atomically smooth cubic AlN by molecular beam epitaxy*, *Phys. Status Solidi C* **7**, 17 (2010).
- [18] G. Rossbach, M. Röppischer, P. Schley, G. Gobsch, C. Werner, C. Cobet, N. Esser, A. Dadgar, M. Wieneke, A. Krost, R. Goldhahn, *Valence-band splitting and optical anisotropy of AlN*, *Phys. Status Solidi B* **247**, 1679 (2010).

-
- [19] T. Schupp, G. Rossbach, P. Schley, R. Goldhahn, M. Röppischer, N. Esser, C. Cobet, K. Lischka, D. J. As, *MBE growth of cubic AlN on 3C-SiC substrate*, Phys. Status Solidi A **207**, 1365 (2010).

Abkürzungsverzeichnis

A, B, C	optische Interbandübergänge $\Gamma_9^v \rightarrow \Gamma_7^c$, $\Gamma_{7+}^v \rightarrow \Gamma_7^c$ bzw. $\Gamma_{7-}^v \rightarrow \Gamma_7^c$
<i>a</i> -Achse	Kristallachse senkrecht zur [0001]-Richtung
AFM	Rasterkraftmikroskopie, <i>Atomic Force Microscopy</i>
BGR	Bandlückenrenormierung, <i>band-gap renormalization</i>
BMS	Burstein-Moss-Verschiebung, <i>Burstein-Moss shift</i>
BS	Bandstruktur
BZ	Brillouinzone
<i>c</i> -Achse	Kristallachse parallel zur [0001]-Richtung
CBM	Leitungsbandminimum, <i>conduction-band minimum</i>
CH	Kristallfeld-abgespaltene Löcher, <i>crystal-field splitt-off holes</i>
CNL	Ladungsneutralitätsniveau, <i>charge neutrality level</i>
DF	dielektrische Funktion
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EMA	Effektiv-Medium-Näherung, <i>effective medium approximation</i>
FTS	Fourier-Transform-Spektrometer
gKS	verallgemeinerter (<i>generalized</i>) Kohn-Sham-Ansatz
GW	Green'sche Funktion
HEMT	Feldeffekttransistor mit hoher Elektronenmobilität, <i>high electron mobility transistor</i>
HH	schwere Löcher, <i>heavy holes</i>
HSE03	Heyd-Scuseria-Ernzerhof (20)03
IR	Infrarot
IR-SE	Infrarot-Spektralellipsometrie
JDOS	Kombinierte Zustandsdichte, <i>joined density of states</i>
KK	Kramers-Kronig
KPBS	Kritische(r) Punkt(e) der Bandstruktur
LB	Leitungsband
LD	Laserdiode
LDA	Lokal-Dichte-Approximation
LED	Lichtemitterdiode, <i>light emitting diode</i>
LH	leichte Löcher, <i>light holes</i>
LO	longitudinal optische Phononenmode
LPP	longitudinal optische Plasmonen-Phononen-Mode
MIR	mittleres Infrarot
NIR	nahes Infrarot
MBE	Molekularstrahlepitaxie, <i>molecular beam epitaxy</i>
MOCVD	metallorganische Gasphasenabscheidung, <i>metal organic chemical vapor phase deposition</i>
MSE	mittlerer quadratischer Fehler, <i>mean-square error</i>
PfP	Punkt-für-Punkt

PL	Photolumineszenz
PM	parametrisches Modell
QP	Quasiteilchen, <i>quasi particle</i>
RHEED	Beugung schneller Elektronen, <i>reflection high-energy electron diffraction</i>
RMS	quadratischer Mittelwert, <i>Root Mean Square</i>
RSM	Abbildung im reziproken Raum, <i>reciprocal space map</i>
RT	Raumtemperatur
SE	spektroskopische Ellipsometrie
SIC	Selbst-Energie-Korrektur, <i>self-energy correction</i>
TO	transversal optische Phononenmode
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VASE	spektroskopische Ellipsometrie unter variablen Einfallswinkeln, <i>variable angle spectroscopic ellipsometry</i>
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
VUV	Vakuumultraviolett
wz	Wurtzit
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, <i>X-ray photoemission spectroscopy</i>
XRC	Rockingkurve, <i>X-ray diffraction rocking curve</i>
XRD	Röntgenbeugung, <i>X-ray diffraction</i>
zb	Zinkblende

Symbolverzeichnis

$\alpha(\hbar\omega)$	Absorptionskoeffizient
Γ	Verbreiterungsenergie der Lorentz- oder der Gauß-Funktion
γ_{LO}	Verbreiterung der LO-Phononenmode
γ_{p}	Verbreiterung der Plasmafrequenz
γ_{TO}	Verbreiterung der TO-Phononenmode
Δ	ellipsometrischer Parameter, Phasenverschiebung
$\Delta_{\text{AB}}, \Delta_{\text{AC}}$	energetische Aufspaltung zwischen den Valenzbändern A und B bzw. A und C
Δ_{b}	Verbreiterungsparameter des Imaginärteils der DF an der Bandkante
Δ_{BGR}	Verminderung der Bandlücke aufgrund des BGR-Effektes
$\Delta_{\text{cf}}, \Delta_{\text{so}}$	Kristallfeld-, bzw. Spin-Bahn-Energie
$\bar{\epsilon}(\hbar\omega), \bar{\epsilon}_{\text{o}}(\hbar\omega), \bar{\epsilon}_{\text{e}}(\hbar\omega)$	isotrope, ordentliche bzw. außerordentliche komplexe dielektrische Funktion
ϵ_{∞}	„Hochfrequenzdielektrizitätskonstante“
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\epsilon_1(\hbar\omega), \epsilon_2(\hbar\omega)$	Real-, bzw. Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Einheiten von ϵ_0
ϵ_{r}	relative Dielektrizitätskonstante des Materials in Einheiten von ϵ_0
ϵ_t	zeitlich abhängige Permittivitätszahl in Einheiten von ϵ_0
ϵ_{kl}	Deformationstensor zweiter Stufe
Θ	Stufenfunktion
$\kappa(\hbar\omega)$	Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
μ	reduzierte effektive Elektronenmasse
μ_0	magnetische Feldkonstante
$\mu_{\text{e}}, \mu_{\text{h}}$	Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher
$\rho_{\text{cv}}(\hbar\omega)$	kombinierte Zustandsdichte
$\phi_n(\vec{r})$	Wellenfunktion des n -ten Zustands
φ	Einfallswinkel zur Probennormalen bei SE-Messungen
$\chi_{e,t}$	elektrische Suszeptibilität
Ψ	ellipsometrischer Parameter, Azimutwinkel
ω	Kreisfrequenz des Lichts
ω_{LO}	Eigenfrequenz der LO-Mode
ω_{p}	Plasmafrequenz
ω_{TO}	Eigenfrequenz der TO-Mode

A_0	Amplitude des Vektorpotenzials
a	Gitterkonstante senkrecht zur [0001]-Richtung
a_{B}^*	effektiver Bohrradius
b	<i>Bowing</i> -Parameter
C_{ij}	Elastizitätstensor zweiter Stufe
c	Gitterkonstante parallel zur [0001]-Richtung
c_0	Vakuumlichtgeschwindigkeit
\vec{D}	Vektor der elektrischen Verschiebungsflussdichte
$D(E)$	Zustandsdichte
D_i	Deformationspotenziale
d	Schichtdicke
\vec{E}	Vektor der elektrischen Feldstärke des Lichts
E_{F}	Fermi-Niveau
$E_{\text{F}}(k_{\text{F}})$	Fermi-Energie am Fermi-Wellenvektor
E_n	Energie des n -ten Zustands
E_0	fundamentale Bandlücke des Halbleiters
E_{ren}	renormierte Bandkante
e	Elementarladung
$f(E_c)$	Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion der Leitungsbandelektronen
$f_{i,\beta}$	relative Oszillatorstärke
$\hbar\omega$	Photonenenergie
\hbar	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
k	Ladungsträgerimpuls
\vec{k}	Wellenzahlvektor
k_{B}	Boltzmannkonstante
k_{F}	Fermi-Wellenvektor
k_{TF}	inverse Thomas-Fermi-Abschirmlänge
M	Impulsmatrixelement zwischen den Blochfunktionen des Valenz- und des Leitungsbandes
m_e^*, m_h^*	effektive Masse der Elektronen bzw. Löcher
m_0	Ruhemasse des Elektrons
N_e	Elektronendichte
N_{S}	Flächenladungsträgerdichte
n	Nummer des quantenmechanischen Zustandes
$\bar{N}(\hbar\omega), n(\hbar\omega)$	komplexe bzw. reelle Brechzahl
\vec{P}	Vektor der elektrischen Polarisierung
R	Reflektivität
R_y, R_y^*	Rydbergenergie bzw. effektive Rydbergenergie
\vec{r}	Vektor der Ortskoordinate
T	Temperatur
t	Zeit

u	Anion-Kationabstand in Einheiten von c in [0001]-Richtung
V	Volumen der Einheitszelle
$V(\vec{r})$	elektrostatistisches Potenzial
x	Indiumgehalt, Ortskoordinate einer Kristallrichtung senkrecht zur Wachstumsrichtung
y	Ortskoordinate einer Kristallrichtung senkrecht zur Wachstumsrichtung
z	Ortskoordinate in Wachstumsrichtung

1 Einleitung

Die Gruppe-III-Nitride mit den binären Vertretern InN, GaN und AlN sowie deren ternären Mischkristallen bilden ein Materialsystem, das sowohl durch seine mechanische und chemische Stabilität als auch durch seine optischen und elektronischen Eigenschaften von großem technologischen Interesse ist. In der thermodynamisch stabilen hexagonalen (Wurtzit – *wz*) Struktur wurden auf der Basis von Ga-reichem InGaN und AlGaIn bereits effiziente Laserdioden (LD), Lichtemitterdioden (LED) und Feldeffekttransistoren mit hoher Elektronenmobilität (HEMT) [20–25] realisiert. Aktuelle Anwendungen sind weiße LEDs für Beleuchtungszwecke sowie blaue [26, 27] und blau-violette LDs [28, 29] zum Lesen und Beschreiben optischer Speichermedien.

InN repräsentiert die am wenigsten untersuchte Verbindung unter den Gruppe-III-Nitriden. Dabei zeigt sie nach ersten theoretischen Abschätzungen einige hervorragende elektronische Eigenschaften, die sie u.a. für chemische [30, 31] und biologische Sensoren [32] interessant macht. Aus Transportsimulationen mittels Monte-Carlo-Methode wurden für *wz*-InN eine Elektronenbeweglichkeit von bis zu $14000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [33] und eine maximale Driftgeschwindigkeit von $5 \times 10^7 \text{ cm/s}$ [33, 34] ermittelt, welche die höchsten Werte unter den Nitriden darstellen. Die kubische (Zinkblende – *zb*) Kristallstruktur von InN offenbart ähnlich hohe Werte für diese Größen [35], was somit beide Polytypen für den Einsatz als Hochfrequenz-Bauelemente [36] prädestiniert.

Ein Grund für die geringere Beachtung von *wz*- und *zb*-InN ist das schwierige Kristallwachstum. Es resultiert sowohl aus der niedrigen Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Indium als auch aus der hohen Schmelz- [37], aber niedrigen Dekompositionstemperatur [38]. In polykristallinen und epitaktischen Schichten kann es leicht zur Bildung von Indiumclustern oder einem Mangel an Stickstoff kommen. Kubisches InN wiederum ist metastabil und kann nur in einem engen Fenster an Prozessbedingungen gewachsen werden [39, 40]. Sind die Wachstumsbedingungen nicht optimal, können Phasenmischungen der metastabilen kubischen und der hexagonalen Phasen auftreten, welche die Bestimmung der fundamentalen Materialparameter beeinflussen.

Bis zur Jahrtausendwende wurden fast alle bekannten Eigenschaften von InN an reaktiv gesputterten Proben bestimmt [41]. Die direkte Bandlücke des gesputterten Materials wurde mit 1,89 eV angegeben [42, 43]. Für die Simulation der elektronischen Eigenschaften und für Vergleiche mit den theoretischen Berechnungen diente dieser Wert als Grundlage.

Ein bedeutender Fortschritt gelang durch den Einsatz von Molekularstrahlepitaxie (MBE) [44–47] und chemischer Gasphasenabscheidung aus metall-organischen Verbindungen (MOCVD) [48–50]. Es wurden dadurch erstmals epitaktische und stöchiometrische InN-Schichten abgeschieden. Untersuchungen an solchen Schichten im Jahr 2002 resultierten in eines der erstaunlichsten Ergebnisse der Nitridforschung. Photolumineszenz-Messungen an hexagonalem InN [50–52] zeigten starke Emission im Energiebereich von 0,6 bis 0,8 eV, welche bis Raumtemperatur (RT) erhalten blieb. Nahezu phasenreines *zb*-InN steht erst seit letzter Zeit zur Verfügung [6]. Theoretische Berechnungen sagen für die kubische Verbindung eine kleinere Bandlücke als für *wz*-InN voraus [53–55].

Daraus resultiert eine Ausweitung des für Gruppe-III-Nitride zugänglichen Spektralbereichs vom fernen Ultraviolett bis nunmehr ins nahe Infrarot, d.h. von ~ 6 eV (AlN) bis $\sim 0,7$ eV (InN). Dies macht InN-basierte Mischkristallsysteme neben der Anwendung für Faseroptiken (bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) oder Weißlicht-LEDs [56, 57] insbesondere für den Einsatz in hocheffizienten (Tandem-)Solarzellen [57–60] interessant, da die InGa_{1-x}N-Legierung fast das gesamte Sonnenspektrum abdeckt und mit ihnen Wirkungsgrade von $> 50\%$ erreicht werden können. Dessen ungeachtet erfordert die Korrektur der Bandlücke eine Neubewertung vieler Materialparameter. So ist eine weitere Größe, die sehr stark von den Endpunkten der binären Verbindungen abhängt, der sogenannte *Bowing*-Parameter b , der die nichtlineare Abhängigkeit der Bandlückenenergien der Mischkristalle von der Zusammensetzung x beschreibt. Dessen Kenntnis ist von Bedeutung, wenn man In(Ga,Al)N-basierte Bauteile mit wohldefinierter Bandlücke herstellen möchte.

Trotz aller Fortschritte existiert aus folgenden Gründen in der aktuellen Literatur immer noch eine gewisse Bandbreite von ca. 0,6 bis 0,7 eV für den Wert der Bandlücke: (i) Fast alle untersuchten Schichten beinhalten eine hohe, unbeabsichtigte Elektronenkonzentration N_e . Diskrete exzitonische Zustände an der Bandkante können aufgrund des hochgradig entarteten Materials nicht beobachtet werden [61]. Dagegen spielen Vielteilcheneffekte eine wichtige Rolle. Diese verursachen eine N_e -abhängige Bandlückenrenormierung, wofür zur Zeit zwei Näherungen [62, 63] benutzt werden, die aber unterschiedliche Beiträge für den Effekt liefern. Eine zusätzliche Unsicherheit geht aus der Bestimmung von N_e durch Hall-Messungen hervor, da sich bei InN eine Elektronenakku-

mulationsschicht an Ober- und Grenzfläche ausbildet [64, 65]. Aus diesem Grund wird die aus der Flächenladungsdichte mit Hilfe der Schichtdicke bestimmte Volumendichte zu hoch abgeschätzt [64, 66–69].

(ii) Die Leitungsbandfüllung mit Elektronen bewirkt eine konzentrationsabhängige Blauverschiebung der Absorptionskante [62], was als Burstein-Moss-Verschiebung bezeichnet wird. Unter diesen Bedingungen können weder die renormierte (verringerte) Bandlücke E_{ren} noch die Übergangsenergie am Fermi-Wellenvektor $E_{\text{F}}(k_{\text{F}})$ aus experimentellen Daten unter Einbezug irgendeiner analytischen Formel abgeleitet werden. Man benötigt numerische Berechnungen der optischen Antwort.

(iii) Selbst wenn Elektronendichten im Bereich von 10^{16} cm^{-3} zur Verfügung stünden, können die für gewöhnlich benutzten Extrapolationsmethoden nicht angewandt werden, um E_0 aus der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten über der Photonenenergie zu bestimmen. Die kleine Bandlücke bedingt eine starke Nichtparabolizität des Leitungsbandes [62] und die Zustandsdichte zeigt dann keine quadratwurzelförmige Abhängigkeit $D(E) \sim \sqrt{E - E_c}$ mehr. Weiterhin kann auch die Brechzahl im Bereich der Bandlücke nicht als konstant angesehen werden.

(iv) Schließlich wurde in den meisten Fällen der Einfluss der biaxialen Verspannung [48, 70, 71] vernachlässigt, der aufgrund von Gitterfehlpassung und Unterschieden in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen epitaktischen Schichten und dem Substrat auftritt. Es ist bestens von dem GaN-System bekannt, dass Verspannung die Energieposition der Bänder ändert und damit auch die Übergangsenergien [72]. Dieser Aspekt wurde kürzlich auch für *wz*-InN beschrieben [68, 73, 74].

Dennoch konzentriert sich eine Vielzahl optischer Studien an InN auf die Bestimmung von $\alpha(\hbar\omega)$ als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ aus Transmissionsmessungen. Typische Absorptionskoeffizienten oberhalb $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ begrenzen ohnehin die maximale Filmschichtdicke in diesen Experimenten. Zusätzlich ist außerdem nur ein kleiner Energiebereich in der Nähe der Absorptionskante zugänglich. Diese Begrenzungen können durch Anwendung der spektroskopischen Ellipsometrie (SE) aufgehoben werden. Die SE, als eine auf Reflexion basierende Methode, hat sich als ein sehr zuverlässiges Mittel zur Bestimmung von optischen Materialeigenschaften unabhängig von der Schichtdicke und über einen weiten spektralen Bereich heraus kristallisiert [75]. Die exakte Ermittlung der dielektrischen Tensorkomponenten ist eine Grundvoraussetzung für die anschließende Diskussion der optischen Eigenschaften. Die Abhängigkeit der Tensorkomponenten von der Photonenenergie, bekannt als komplexe dielektrische Funktion (DF, $\bar{\epsilon}_j = \epsilon_{1,j} + i\epsilon_{2,j}$; $j = o, e$), erhält man durch Anpassung der ellipsometrischen Parameter

Ψ und Δ . Die spektrale Abhängigkeit ist eng verknüpft mit der Bandstruktur (BS). Das Einsetzen der Interbandabsorption an der Bandlücke spiegelt sich im Imaginärteil der DF (ε_2) durch einen starken Anstieg wider. Scharfe Resonanzen, welche kritischen Punkten der Bandstruktur (KPBS) (oder auch Van-Hove-Singularitäten) entsprechen, kann man bei höheren Energien beobachten. Diese liegen vor allem im Spektralbereich oberhalb von 6 eV, was den Einsatz von Synchrotronstrahlung am „Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung II“ (BESSY II) notwendig macht. Obwohl nur wenige Studien über Ellipsometrie im mittleren Infrarot (IR-SE) existieren [76–78], wird diese sicherlich in Zukunft mehr Beachtung erlangen. Aus Untersuchungen in diesem Spektralbereich resultieren die transversal optische (TO) und die gekoppelte longitudinal optische Plasmonen-Phononen-Mode (LPP). Die Plasmafrequenz der freien Ladungsträger, ω_p , kann direkt aus letzterer Größe abgeleitet werden. Da ω_p von dem Verhältnis aus Elektronendichte und mittlerer effektiver optischer Elektronenmasse abhängt, bekommt man nur direkten Zugriff auf diese Größen durch eine sorgfältige Datenanalyse. Im Vergleich zu Hall-Messungen erlaubt die IR-SE eine exaktere Bestimmung von N_e im Volumen der InN-Filme [78].

Aus den genannten Punkten leiten sich die Ziele dieser Arbeit ab:

1. Bestimmung einer verlässlichen dielektrischen Funktion von InN und seinen In-reichen Legierungen mit GaN und AlN.
2. Entwicklung eines selbstkonsistenten Ansatzes zur Analyse der bandkantennahen DF, um die fundamentale Bandlücke zu bestimmen, welche frei von Ladungsträger- und Spannungseinflüssen ist.
3. Evaluierung der *Bowing*-Parameter zur Vorhersage der kompositorischen Abhängigkeit der Bandlücke für das InGaN- und InAlN-Mischkristallsystem.
4. hochaufgelöste Bestimmung der Übergangsenergien der kritischen Punkte der Bandstruktur und Vergleich mit theoretischen Berechnungen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach einem Überblick über die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride in Kapitel 2 werden in Kapitel 3 zuerst die für die Experimente wichtigen Zusammenhänge der optischen Eigenschaften, insbesondere der DF, erläutert und dann ein Ansatz zur Auswertung der DF in der Nähe der Bandkante unter Einbezug der oben erwähnten Charakteristika dieses Materials vorgestellt. Den verwendeten optischen Untersuchungsmethoden ist Kapitel 4 gewidmet. Der Fokus liegt dabei auf der SE. Kapitel 5 behandelt die SE-Experimente

an hexagonalem InN. Die Elektronendichte im Volumen des Materials wird über die Plasmafrequenz durch Auswertung der Phononen-Plasmonen-Kopplung im mittleren Infrarot gewonnen. Die DFs der Interbandübergänge werden aus den Messungen mittels eines Vielschicht-Modells extrahiert und mit theoretischen DF-Rechnungen aus der Literatur verglichen. Die bandkantennahen Spektren werden mit dem zuvor eingeführten Modell analysiert, so dass daraus eine intrinsische Bandlücke resultiert, die frei von Verspannungs- und Ladungsträgereinflüssen ist. Für den hochenergetischen Bereich der DF wird eine Methode zur exakten Bestimmung der Übergangsenergien der KPBS aufgezeigt. Danach wird in Kapitel 6 die Vorgehensweise unter Zuhilfenahme der zuvor gewonnenen Erkenntnisse auf die In-reichen InGaN- und InAlN-Mischkristalle angewandt. Daraus resultieren für beide Mischkristallsysteme Bandlücken und Übergangsenergien der KPBS, mit deren Hilfe sich die jeweiligen *Bowing*-Parameter berechnen lassen. Anschließend werden in Kapitel 7 die experimentellen Resultate der kubischen InN-Schichten dargestellt. Die Reihenfolge und Systematik entspricht Kapitel 5. In Kapitel 8 werden die wichtigsten Ergebnisse zusammen mit einem Ausblick auf zukünftige Aufgaben in diesem Forschungsgebiet präsentiert.

2 Eigenschaften von Gruppe-III-Nitriden

2.1 Kristallstruktur und Polarität

Die Gruppe-III-Nitride gehören den polytypen Halbleitern an. Nitridhalbleiter kristallisieren in der hexagonalen Wurtzitstruktur (α -Phase), der kubischen Zinkblendestruktur (β -Phase) und der Kochsalzstruktur, welche jedoch nur unter sehr hohem Druck existiert [79]. Die Kristallanordnung hängt dabei sowohl von den Wachstumsbedingungen als auch von Art und Orientierung des Substrates ab. Die wichtigsten Kristallstrukturen sind die beiden erstgenannten, wobei die Wurtzitstruktur die thermodynamisch stabile ist [80]. Die Bindung besitzt stark ionischen Charakter, da die Elemente große Unterschiede in den Elektronegativitäten aufweisen (In: 1,78 Ga: 1,81 Al: 1,61 N: 3,04). Die Bindungsgeometrie wird durch die sp^3 -Hybridisierung der Valenzelektronen der Bindungspartner vorgegeben: jedes Kation (Indium, Gallium oder Aluminium) befindet sich im Zentrum eines Tetraeders, an dessen vier Ecken sich jeweils ein Anion (Stickstoff) befindet. Das gleiche gilt entsprechend für das Anion. In der hexagonalen und kubischen Kristallstruktur sind die Tetraeder so in Ebenen angeordnet, dass beide Atomsorten die dichteste Kugelpackung einnehmen. Der Unterschied zwischen den beiden Kristallstrukturen liegt darin, wann sich die Stapelreihenfolge wiederholt. In der Wurtzitstruktur (siehe Abb. 2.1(a)) geschieht das nach jeder zweiten Ebene (2H), in der Zinkblendestruktur (siehe Abb. 2.1(b)) erst nach jeder dritten Ebene (3C). Senkrecht zu diesen Ebenen verläuft in der Wurtzitstruktur in hexagonaler Notation die [0001]-Richtung beziehungsweise in der Zinkblendestruktur die [111]-Richtung.

In der Zinkblendestruktur sind die Achsen (a) alle gleich lang, d. h. vertauschbar. Die Symmetrieelemente, welche das Kristallsystem definieren, sind vier dreizählige Achsen durch die Raumdiagonalen und zweizählige Drehachsen durch die Würfelflächen. Im Gegensatz dazu wird die Geometrie der Wurtzitstruktur durch drei Parameter beschrieben: die Gitterkonstanten a und c , welche jeweils die Kantenlänge des Hexagons in der Basalebene bzw. seiner Höhe angeben, sowie durch den internen Gitterparameter u . Letzterer ist durch das Verhältnis des Kation-Anion-Bindungsabstandes entlang der

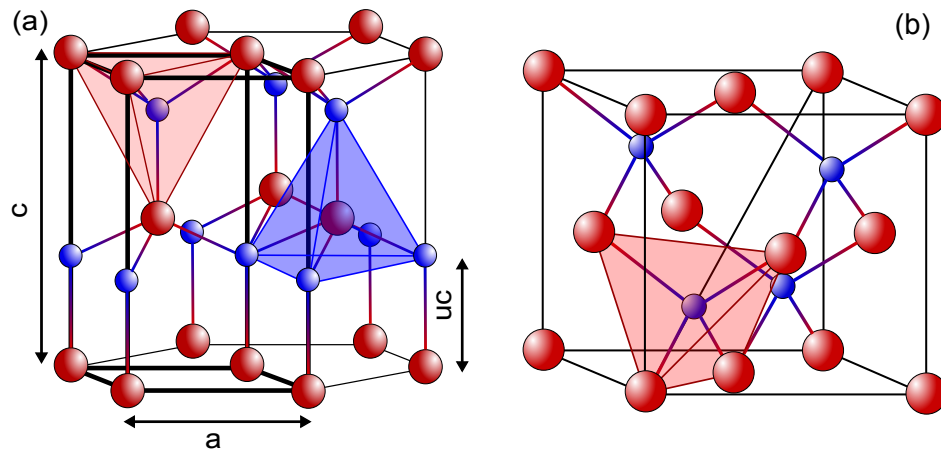


Abb. 2.1: Einheitszelle der Gruppe-III-Nitride mit (a) Wurtzit- oder (b) Zinkblendestructur. Die roten Kugeln stellen die Kationen Indium, Gallium oder Aluminium und die blauen Kugeln das Anion Stickstoff dar.

[0001]-Richtung (z -Richtung) und c definiert. In einem idealen Kristall beträgt sein Wert $u_{\text{ideal}} = 3/8 = 0,375$ und das Verhältnis der Gitterkonstanten ist $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$. Die Bindungslängen und Bindungswinkel zu den nächsten Nachbaratomen stimmen überein, während der Abstand zu den übernächsten Nachbarn entlang der z -Richtung um 13 % kürzer ist als der zu den übernächsten Nachbarn in der Basalebene.

Die experimentell bestimmten Gitterparameter der kubischen und hexagonalen binären Gruppe-III-Nitride sind in Tab. 2.1 aufgeführt. Dabei gilt für die Gitterkonstanten der Mischkristalle die Vegard'sche Regel [81]. Aufgrund der Tatsache, dass hexagonale Nitride keine ideale Wurtzitstruktur besitzen, findet man interne Gitterparameter u , die deutlich größer sind als u_{ideal} . In den ternären Legierungen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bzw. $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (mit $0 \leq x \leq 1$) kann u durch eine quadratische Abhängigkeit mit Hilfe eines *Bowling*-Parameters beschrieben werden [82].

Aufgrund der fehlenden Inversionssymmetrie im hexagonalen Material kommt es zu einer Anisotropie in den optischen, thermischen, mechanischen und piezoelektrischen Eigenschaften, den effektiven Ladungsträgermassen sowie zu einer Aufhebung der Entar-

Tab. 2.1: Gitterparameter der binären Gruppe-III-Nitride in Zinkblende- [6, 83, 84] bzw. Wurtzitstruktur [85, 86].

	InN		GaN		AlN	
	zb	wz	zb	wz	zb	wz
a (Å)	5,01	3,5377	4,504	3,1894	4,38	3,1120
c (Å)		5,7037		5,1861		4,9809
u		0,377		0,379		0,387

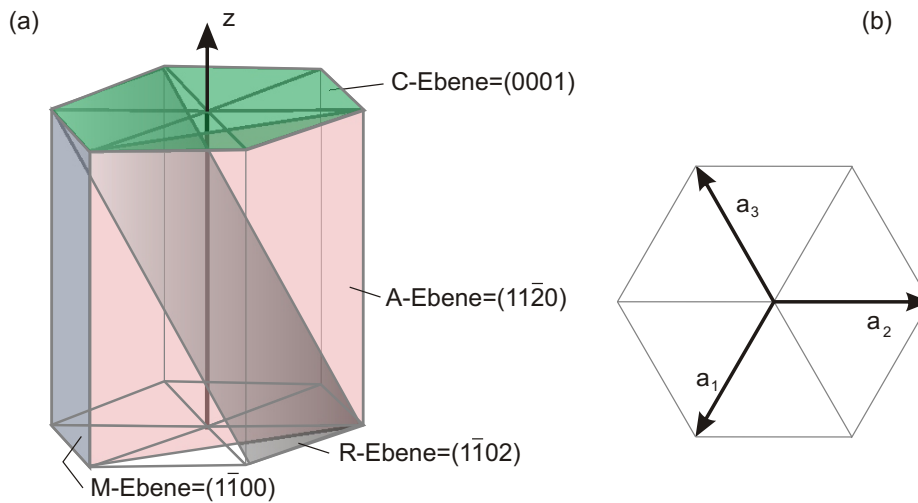


Abb. 2.2: (a) Einheitszelle der hexagonalen Gruppe-III-Nitride mit den verschiedenen Ebenen. (b) Gitterachsen in der Basalebene.

tion der Valenzbänder am Γ -Punkt. Die c -Achse (in z -Richtung) stellt eine bevorzugte optische Achse dar. Die Einheitszelle und die Gitterachsen in der Basalebene sind in Abb. 2.2 gezeigt. Im linken Bild sind einige wichtige Kristallebenen eingezeichnet, die beim Wachstum der in dieser Arbeit untersuchten epitaktischen Schichten oder verwendeten Substrate von Bedeutung sind. Eine Erläuterung der Miller-Bravais-Indizes findet man in Ref. [87]. Es ist möglich, Schichten senkrecht zur $(11\bar{2}0)$ - oder $(1\bar{1}00)$ -Ebene epitaktisch zu wachsen. Dabei liegt die optische Achse (c) in der Oberflächenebene und es ist mit Hilfe von linear polarisiertem Licht möglich, die optischen Eigenschaften senkrecht und parallel zur c -Achse zu bestimmen. Solche nicht-polaren Filme können durch Wachstum auf Substraten wie $[1\bar{1}02]$ -Saphir (R-Saphir) [88] oder freistehendes $[11\bar{2}0]$ -GaN (A-GaN) [89] erzielt werden, wohingegen $[1\bar{1}00]$ -Orientierung der Schichten mittels Abscheidung auf freistehendem $[1\bar{1}00]$ -GaN (M-GaN) [90] oder LiAlO_2 -Substrat [91] erreicht wird.

Die am besten untersuchte Wachstumsrichtung ist diejenige entlang der c -Achse, d.h. senkrecht zur (0001) -Ebene. Der Kristall kann dabei entweder in die $[0001]$ -Richtung oder aber in die entgegengesetzte $[000\bar{1}]$ -Richtung auf dem Substrat aufgewachsen sein. Betrachtet man die Anordnung der Atome entlang dieser entgegengesetzten Richtungen, so findet man unterschiedliche Atomlagensequenzen der beiden polaren „Gesichter“ (siehe Abb. 2.3). Man definiert daher zwei Polaritäten, abhängig davon, welche Atomsorte in den Doppellagen, die durch die Bindungen entlang der c -Achse getrennt sind, oben liegt. Besitzt die Oberschicht Metallpolarität, befinden sich Kationen oben. Dabei zeigt die $[0001]$ -Richtung vom Substrat zur Kristalloberfläche. Im Gegensatz dazu befinden sich

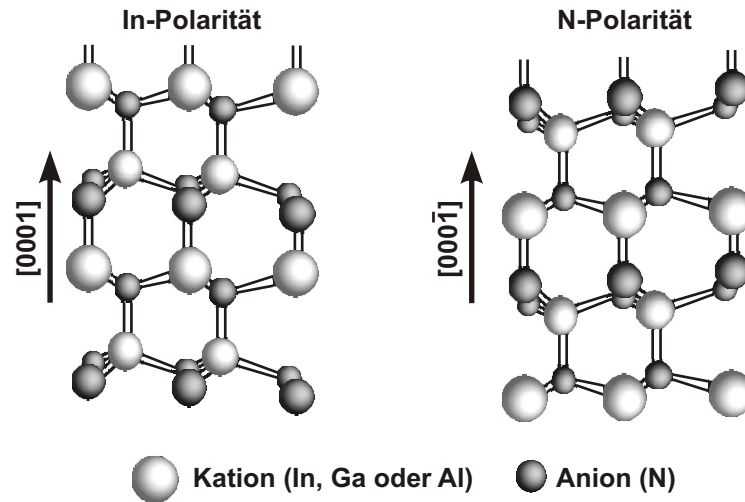


Abb. 2.3: Polarität der c-Ebene der Gruppe-III-Nitride (nach [93]).

bei Stickstoffpolarität (N-Polarität) die Anionen oben und die $[000\bar{1}]$ -Richtung zeigt zur Oberfläche. Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften kann die Polarität eindeutig bestimmt werden [92]. Die Polarität hängt sowohl von der Wahl des Substrates als auch von den Wachstumsbedingungen ab.

Es hat sich herausgestellt, dass bei der Abscheidung von InN und In-reichen InGaN- oder InAlN-Legierungen auf Saphir-Substrat mittels MBE unter Verwendung eines GaN- und/oder AlN-Puffers sowie Wachstumstemperaturen von $T < 550^\circ\text{C}$ bevorzugt Material mit Metallpolarität aufwächst [52, 94, 95]. N-Polarität der Schichten kann hingegen durch vorherige thermische Reinigung und Nitridation des Saphir-Substrates und anschließendem Aufdampfen eines Hochtemperatur-GaN-Puffers [96] oder aber unter der Verwendung eines Niedrigtemperatur-InN-Puffers (LT-InN-Puffer) [97, 98] erzielt werden. Üblicherweise betragen dabei die Wachstumstemperaturen $T \geq 550^\circ\text{C}$ für die abschließende epitaktische Schicht. Vorausgesetzt, es werden keine besonderen Vorkehrungen getroffen, wie z. B. das Einfügen ultradünner Metallschichten [99], ändert sich die Polarität bei weiteren Epitaxieprozessen nicht mehr. Infolgedessen können nitridische Heterostrukturen mit definierter Polarität hergestellt werden.

2.2 Gitterschwingungen – Phononen

Das Phononenspektrum ist ein grundlegendes Charakteristikum eines Kristalls, welches die thermodynamischen Eigenschaften eines Materials, die kinetischen Eigenschaften der

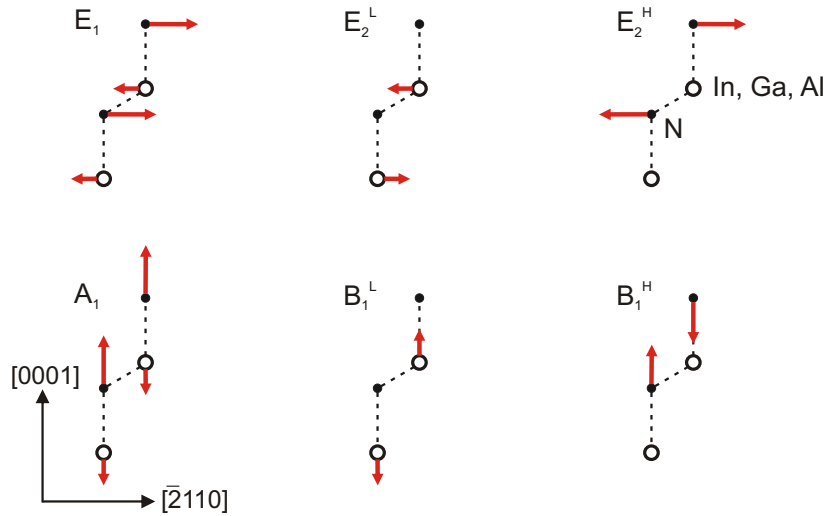


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Kristallschwingungen für die 6 optischen Phononenmoden am Γ -Punkt der Brillouin-Zone von Gruppe-III-Nitriden mit Wurtzitstruktur.

Ladungsträger und phononengestützte optische Übergänge bestimmt. Solche Parameter eines Phononenspektrums, wie die Phononendispersion und die Zustandsdichte der Phononen, geben spezifische Merkmale der Kristallstruktur und interatomaren Wechselwirkungen wieder und liefern wertvolle Informationen über die Kristallgitterdynamik. Diese Informationen werden gewöhnlich durch Experimente mittels Neutronenstreuung gewonnen. Jedoch sind moderne Technologien noch nicht in der Lage, InN Einkristalle in den für diese Experimente nötigen Dimensionen zu wachsen. Zusammen mit der Raman-Spektroskopie bildet die Infrarot-Spektroskopie die am häufigsten genutzten Methoden, um die Kristallgitterdynamik der langwelligen optischen Phononen zu untersuchen [100, 101].

Gemäß der Gruppentheorie besitzen hexagonale Gruppe-III-Nitride acht Phononenmoden am Γ -Punkt: $\Gamma_{\text{ak}} + \Gamma_{\text{opt}} = (A_1 + E_1) + (A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2)$. Darunter sind zwei akustische Moden (siehe erste Klammer im Ausdruck). Die restlichen Phononenmoden (zweite Klammer im Ausdruck) sind optisch [102]. Abbildung 2.4 zeigt eine bildhafte Darstellung der Kristallschwingung dieser optischen Phononen. Parallel zur $[0001]$ -Richtung werden die Gitterschwingungen durch Moden mit A_1 - und B_1 -Symmetrie beschrieben, während E_1 und E_2 den Atomversatz senkrecht dazu und parallel zur $[\bar{2}110]$ -Richtung wiedergeben. Die A_1 - und E_1 -Moden sind polar und spalten sich in transversal optische (TO) und longitudinal optische (LO) Phononen auf. Während A_1 und E_1 beide sowohl

raman- als auch infrarotaktiv sind, weisen die beiden E_2 -Moden nur Ramanaktivität auf. Die zwei B_1 -Phononen sind weder raman- noch infrarotaktiv, so genannte stille Moden.

Nitride in der Zinkblendestruktur besitzen am Γ -Punkt nur eine TO- und eine LO-Phononenmode.

2.3 Bandstruktur von InN

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der Lokal-Dichte-Approximation (LDA) ist eine weit genutzte Methode für Bandstrukturrechnungen. Obwohl die so erhaltenen Grundzustandsenergien eine nützliche Basis für nachfolgende Berechnungen der optischen Eigenschaften von GaN und AlN [103–105] sind, zeigt die DFT-LDA einige Beschränkungen für InN. Werden die In4*d* Elektronen als Valenzelektronen behandelt, so können die Gitterkonstanten korrekt wiedergegeben werden, aber die Berechnungen enden immer mit einer negativen Bandlücke von ungefähr -0,2 eV [106–108]. Dieser Effekt wird einer Überbewertung der *p*-*d*-Abstoßung zwischen den *p*-Valenzzuständen und den flachen *d*-Kernzuständen zugeordnet, welche zu einer „Schließung“ der Bandlücke führt. Die Anwendung der Störungstheorie, z. B. die Methode der Green’schen Funktionen (*GW*) [109], um den Anregungsaspekt (Quasiteilchen-Korrekturen – QP) zu berücksichtigen, macht keinen Sinn, wenn eine negative Bandlücke den Ausgangspunkt solcher Rechnungen bildet. Es ist nicht die Absicht dieses Abschnittes, alle möglichen Abwandlungen von Berechnungen zu vergleichen, die vorgeschlagen wurden, um einen positiven Bandabstand zu erhalten, bevor man anschließend QP-Korrekturen anwendet. Eine ausführliche Darstellung und Diskussion findet man in der Dissertation von F. Fuchs (FSU Jena, 2008) [110].

Eine Methode ist es, die In4*d* Elektronen als eingefrorene Kernelektronen zu behandeln [53, 54]. Unter der Einbeziehung von Pseudo-Potentialen und Rechnungen mit Selbst-Energie-Korrekturen (SIC) ist dieser Effekt berücksichtigt. Das Ergebnis soll hier am Beispiel von InN in der Zinkblendestruktur gezeigt werden, da im Vergleich zur Wurtzitstruktur weniger Bänder betrachtet werden müssen. Man gelangt zu einer Bandstruktur, die in Abb. 2.5(a) durch die roten gestrichelten Linien dargestellt ist. Die Bandlücke beträgt $E_0(\text{SIC}) = 0,43$ eV, sie erhöht sich auf $E_0(\text{QP}) = 0,59$ eV durch nachfolgende QP-Korrekturen (blaue Linien in Abb. 2.5(a)). Man beachte, dass der QP-Störungsansatz nicht zu einer starren Verschiebung der Bänder führt; jedoch vergrößert sich die relative Verschiebung des Leitungsbandes (LB) mit der Energie. Es verstärkt die Energieaufspaltung zwischen den kritischen Punkten der Bandstruktur

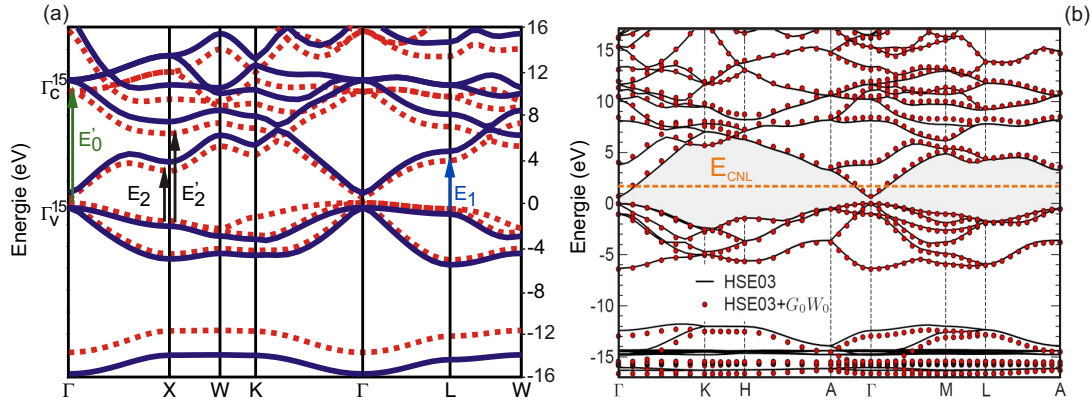


Abb. 2.5: (a) Bandstruktur aus DFT-LDA-Rechnungen (rote gestrichelte Linien) und Quasiteilchen-Korrektur (blaue Linien) für zb -InN unter Berücksichtigung von SIC Pseudo-Potenzialen; entnommen aus Ref. [54]. Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde nicht mit einbezogen. (b) Bandstruktur von wz -InN in den Näherungen HSE03 (schwarze Linien) und HSE03+ G_0W_0 (rote Kreise) nach Ref. [110]. Der Bereich der Bandlücke ist grau hinterlegt; die orange Linie gibt die Position des Ladungsneutralitätsniveaus (E_{CNL}) wieder. In (a) sowie (b) markiert das Valenzbandmaximum (VBM) den Nullpunkt der Energieskala.

(KPBS). Da Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht in die Berechnungen einbezogen wurde, besitzt das Valenzband (VB) Γ_{15}^v -Symmetrie und ist sechsfach entartet. Die Energie des ebenfalls sechsfach entarteten LB (Γ_{15}^c) beträgt 9,7 eV. Optische Übergänge in der Nähe des Γ -Punktes in dieses Band werden mit E_0' bezeichnet. Andere KPs befinden sich am X-Punkt (E_2 und E_2') und am L-Punkt (E_1). Ihre Übergangsenergien sowie deren Bestimmung werden ausführlich in Kapitel 7 behandelt. Wendet man diese Methode zur Bandstrukturberechnung analog auf wz -InN an, so ergeben sich Bandlücken von $E_0(\text{SIC}) = 0,58$ eV und $E_0(\text{QP}) = 0,82$ eV [111].

Ein anderer Ausweg besteht darin, einen verallgemeinerten (*generalized*) Kohn-Sham-Startpunkt (gKS), wie z. B. dem HSE03-Funktional (Heyd-Scuseria-Ernzerhof 03 [112]), anstelle der LDA zu wählen. Die extreme Unterschätzung des Bandabstands wird durch die gKS-Schemata weitestgehend beseitigt und macht eine sinnvolle störungstheoretische QP-Korrektur durch die G_0W_0 möglich [113]. Abbildung 2.5(b) stellt die Bandstruktur von InN in wz -Struktur in den Näherungen HSE03 und HSE03+ G_0W_0 dar. Die QP-Bandlücken innerhalb des HSE03+ G_0W_0 -Schemas ergeben sich zu $E_0(\text{QP}) = 0,71$ eV (Wurtzit) und $E_0(\text{QP}) = 0,47$ eV (Zinkblende). Wie für den wz -Polytyp liefert die Berechnung im Rahmen dieses Ansatzes auch für zb -InN eine Bandlücke im Bereich bisheriger experimenteller Werte.

2.4 Elektronenakkumulation an InN-Oberflächen

InN-Schichten sind gegenwärtig durch hohe Elektronenkonzentrationen N_e gekennzeichnet, so dass die Fermi-Energie E_F im Leitungsband lokalisiert ist. Man sagt, der Halbleiter ist entartet. Auftretende Effekte wie Burstein-Moss-Verschiebung (BMS) und Bandlückenrenormierung (BGR) werden jedoch stark durch N_e beeinflusst. Daher ist eine präzise Bestimmung der Elektronendichte im Volumen notwendig, um die Größen BMS und BGR zu evaluieren. Eine Möglichkeit ist die Hall-Messung, die eine Flächenladungsträgerdichte N_S liefert. Aus dieser wird unter Zuhilfenahme der Schichtdicke d die Volumenkonzentration der Elektronen berechnet. Untersuchungen an Proben mit unterschiedlichen d zeigen aber, dass beim Auftrag von N_S über d das Absolutglied Werte zwischen $2,5 - 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ annimmt [64, 68, 69]. Daraus wurde auf eine Akkumulation von Elektronen an Ober- und Grenzflächen geschlossen, deren erster experimenteller Beweis durch Mahboob *et al.* [65] erfolgte. Dabei ist dieses Phänomen nicht auf Metall- und N-polare Oberflächen beschränkt, sondern betrifft auch nicht-polare [11 $\bar{2}$ 0]-Filme sowie Schichten in zb -Struktur und stellt somit eine universelle Eigenschaft von InN-Oberflächen dar [8].

Die beobachtete Elektronenakkumulation an der Oberfläche von InN existiert infolge der Anwesenheit positiv geladener donatorartiger Oberflächenzustände. Intensive Untersuchungen führten zu der Schlussfolgerung, dass sich dieses Merkmal aus der außergewöhnlichen Bandstruktur von InN ableitet. Diese offenbart ein ungewöhnlich niedriges Leitungsbandminimum (CBM) am Γ -Punkt im Vergleich zu benachbarten Minima am A-, K- oder L-Punkt. Als Folge davon liegt das Ladungsneutralitätsniveau¹ (E_{CNL}), welches der energetische Kreuzungspunkt von donatorartigen zu akzeptorartigen Oberflächenzuständen ist, beträchtlich oberhalb des CBM (siehe Abb. 2.5(b)). Experimentelle Untersuchungen mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) haben einen Wert des Ladungsneutralitätsniveaus von $1,83 \pm 0,10 \text{ eV}$ [115] über dem Valenzbandmaximum (VBM) ergeben, welcher in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung von Tersoff [114] ist. Zustände unterhalb von E_{CNL} haben donatorartigen Charakter, oberhalb sind sie akzeptorartig [116]. Um Ladungsneutralität zu erreichen, erwartet man, dass das Fermi-Niveau an der Oberfläche in der Umgebung von E_{CNL} liegt. Das Oberflächen-Fermi-Niveau wurde mittels XPS auf $1,53 \pm 0,10 \text{ eV}$ [8] oberhalb

¹Dieses Niveau ist nahe der mittleren Energieposition (MG) des Bandlückenbereichs eines Halbleiters fixiert (siehe Abb. 2.5(b)). Diese Energie lässt sich nach Tersoff [114] aus der Bandstruktur grob abschätzen. Sie ergibt sich zu $E_{MG} = 0,5(\bar{E}_v + \bar{E}_c)$, wobei \bar{E}_v ein effektives VBM unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung bezeichnet und \bar{E}_c das indirekte CBM ist. Unter Verwendung des CBM am A-Punkt erhält man für $E_{CNL} = 1,78 \text{ eV}$ über dem VBM und damit $\sim 1,1 \text{ eV}$ über dem CBM am Γ -Punkt.

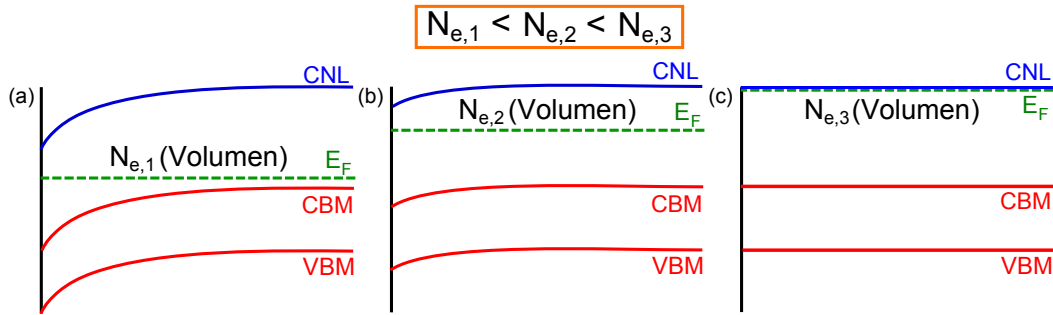


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der resultierenden Bandverbiegung an der Oberfläche bei gegebenem Fermi-Niveau im Volumen. Die Elektronendichte steigt dabei von (a) nach (c).

des VBM bestimmt und befindet sich daher nahe an, aber unterhalb von E_{CNL} . Ähnliche Werte wurden kürzlich durch Feldeffekttransistormessungen an InN-Nanodrähten erhalten, bei denen ein Polymerelektrolyt als *Gate*-Material diente. Khanal *et al.* ermittelten die Position des fixierten (*gepinnten*) Oberflächen-Fermi-Niveaus mit 0,6–0,7 eV oberhalb des Leitungsbandminimums [117], was einer Energie von ungefähr 1,3–1,4 eV über dem VBM entspricht.

Für ein gegebenes Fermi-Niveau im Volumenhalbleiter wird die Fermi-Energie der Oberfläche unter den Gesichtspunkten der Ladungsneutralität bestimmt. Wenn das Oberflächen-Fermi-Niveau unterhalb E_{CNL} angeordnet ist, bleiben einige Donatoroberflächenzustände unbesetzt und damit positiv geladen. Diese Oberflächenladung muss durch eine Raumladung infolge der abwärts gerichteten Bandkrümmung ausgeglichen werden. Dies führt zu einem Anstieg der oberflächennahen Elektronendichte (einer Akkumulationsschicht) [118, 119]. Für nominell undotiertes (niedrige Elektronenkonzentration) InN ist die Bandkrümmung extrem, was zu der beobachteten großen Elektronenakkumulation an der Oberfläche führt. Dieser Sachverhalt wird durch Abb. 2.6(a) verdeutlicht. Erhöht man die Elektronendichte in der Schicht, verschiebt sich das Fermi-Niveau im Volumen in Richtung E_{CNL} , ebenso das Oberflächen-Fermi-Niveau. Infolgedessen sind weniger donatorartige Oberflächenzustände unbesetzt. Um weiter Ladungsneutralität zu gewährleisten, vermindert sich die Bandkrümmung (Abb. 2.6(b)). Nähert sich das Fermi-Niveau im Volumen E_{CNL} an, muss dies auch das Fermi-Niveau an der Oberfläche tun. Dies bedingt, dass die Bandverbiegung nahezu aufgehoben wird und die donatorartige Oberflächenzustände besetzt und demnach neutral sind (Abb. 2.6(c)).

Obwohl das niedrige CBM am Γ -Punkt als das vorrangige Merkmal der Bandstruktur identifiziert wurde, welches für die Elektronenakkumulation an InN-Oberflächen verantwortlich ist, gibt es dazu erst seit kurzem eine mikroskopische Beschreibung des

Ursprungs dieses Phänomens. Basierend auf *ab initio*-Rechnungen wurde von Segev und Van de Walle vorgeschlagen, dass die für die Elektronenakkumulation verantwortlichen donatorartigen Oberflächenzustände mit besetzten In–In-Bindungen oberhalb des CBM verknüpft sind, welche das Fermi-Niveau fixieren (*Fermi level pinning*) [120, 121]. Die Berechnungen zeigen jedoch auch das Fehlen dieser Akkumulationsschicht bei nicht-polaren InN-Oberflächen unter Abwesenheit von In-Adsorbaten. Dies wurde durch Wu *et al.* experimentell bestätigt. Dazu wurden *in situ* gespaltene [11 $\bar{2}$ 0]-orientierte InN-Oberflächen mittels Rasterphotoelektronenmikroskopie und -spektroskopie untersucht [122]. Das berichtete Fermi-Niveau ist tatsächlich niedriger als bei *as-grown* [0001]-, [000 $\bar{1}$]- und [11 $\bar{2}$ 0]-orientierten Oberflächen, was auf ein Fehlen einer Bandkrümmung hinweist. Jedoch entspricht der Wert von 0,50 eV über dem VBM, falls richtig, nicht-entartetem dotierten InN, was der angegebenen Elektronenkonzentration von $1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in dem 2,4 μm dicken InN-Film widersprechen würde. Diese Elektronendichte stimmt mit einer Separation des Fermi-Niveaus von 0,7 – 0,8 eV überein, welche im Einklang mit den im Artikel präsentierten Photoemissionsspektren ist [123]. Die Existenz von flachen Bändern an *in situ* gespaltenen nicht-polaren Oberflächen ist ein lang bekanntes Merkmal aller III-V-Halbleiter [124].

Außer der Beobachtung der Elektronenakkumulation in der Anwesenheit von In-Adsorbaten und seinem Fehlen an *in situ* gespaltenen nicht-polaren Oberflächen ist es ebenso ersichtlich, dass In-Adsorbate zwar ein hinreichender Grund aber keine notwendige Bedingung für das Vorhandensein einer Elektronenakkumulation an InN-Oberflächen sind. Während besagte In–In-Bindungen in In-Adsorbaten denkbare mikroskopische Ursache der Elektronenakkumulation an reinen/sauberen InN-Oberflächen im Ultrahochvakuum sind, müssen Donatoroberflächenzustände auf *ex situ* oxidierten Proben, die ebenfalls eine Akkumulationsschicht aufzeigen, eine alternative mikroskopische Entstehung haben, da die Adsorbate durch die Formation von natürlichem Oxid zerstört sind. Mögliche Kandidaten sind Stufen, Punktdefekte und Störstellen wie Sauerstoff und Wasserstoff, wobei letzterer nach neuesten Erkenntnissen eine bedeutende Rolle spielen soll [125].

Die Elektronenakkumulation an der Oberfläche beeinflusst also die Bestimmung der Elektronendichte mittels Hall-Messungen. Die Folge ist eine gemittelte, aber zu hohe Volumenkonzentration, welche aus der erhaltenen Flächenladungsdichte (inklusive Akkumulationsschicht) geteilt durch die Schichtdicke berechnet wird. Daher ist eine Methode erforderlich, N_e im Volumen, d.h frei von Oberflächeneffekten, zu bestimmen. Eine Möglichkeit bietet die Infrarot-Ellipsometrie (IR-SE), die anhand der Abschnitte 5.2 und 7.2 diskutiert wird.

Ferner bewirkt die Ansammlung der Elektronen an der Oberfläche die Änderung der elektrischen Eigenschaften der InN-Filme. Die umfassende Konsequenz dieses Aspekts auf die Funktion/Arbeitsweise von InN-basierten Bauteilen sind Gegenstand fortdauernder Forschung. Entscheidend wird die offene Frage sein, ob es eine Möglichkeit gibt, die Elektronendichte in der Akkumulationsschicht zu kontrollieren, welche einen starken Einfluss auf das Schaltverhalten in InN-Transistoren hat und auch ein wichtiger Parameter für chemische und biologische Sensoranwendungen ist. Ergebnisse hinsichtlich einer Oberflächenpassivierung lieferten kürzlich Bailey *et al.* [126] und Chang *et al.* [127] mittels XPS-Untersuchungen. Durch eine Behandlung der Oberfläche mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ konnte das Oberflächen-Fermi-Niveau um ca. 0,15 – 0,20 eV reduziert werden, was einer Herabsetzung der Oberflächenladungsdichte um rund 30% entspricht.

2.5 Einfluss von Verzerrung auf die optischen Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften aller hexagonalen Nitride in der Nähe der Bandlücke sind stark mit der Valenzbandstruktur rund um den Γ -Punkt und der Symmetrie der betreffenden Wellenfunktionen verbunden. Das am Γ -Punkt dreifach entartete² Valenzband wird durch die Kristallsymmetrie (üblich als Kristallfeld (Δ_{cf}) bezeichnet) in ein zweifach entartetes VB mit Γ_6 - und in ein nicht entartetes VB mit Γ_1 -Symmetrie aufgespalten. Bei zusätzlicher Spin-Bahn-Wechselwirkung (Δ_{so}) spaltet sich das entartete Γ_6 -VB in die Zustände mit Γ_9 - und Γ_7 -Symmetrie auf und Γ_1 ändert seine Symmetrieeigenschaften zu Γ_7 (siehe Abb. 2.7). Die beiden Parameter Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung bestimmen im quasi-kubischen Modell nach Hopfield [128] die Absolutlagen der drei Valenzbandmaxima:

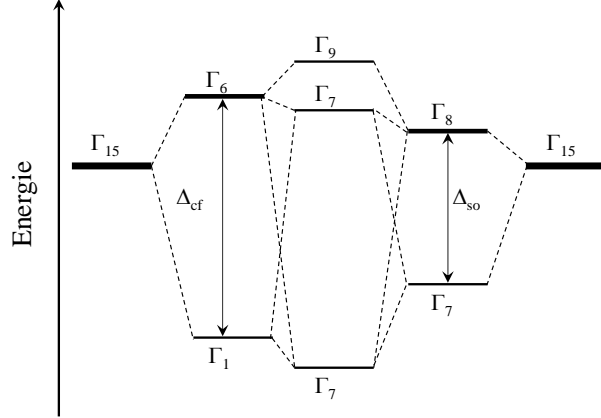
$$\Gamma_9^{\text{v}} = \Delta_{\text{cf}} + \frac{\Delta_{\text{so}}}{3} \quad (2.1a)$$

$$\Gamma_{7\pm}^{\text{v}} = \frac{\Delta_{\text{cf}} - \frac{\Delta_{\text{so}}}{3}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{cf}} - \frac{\Delta_{\text{so}}}{3}}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta_{\text{so}}}{3}\right)^2}. \quad (2.1b)$$

Für die Relativlagen Δ_{AB} und Δ_{AC} der Valenzbänder zueinander gilt:

²Für die Diskussion der Auswahlregeln spielt die Spin-Orientierung (Entartung) keine Rolle.

Abb. 2.7: Aufspaltung der Valenzbänder infolge von Kristallfeld (Δ_{cf}) und Spin-Bahn-Wechselwirkung (Δ_{so}). Der Grad der Entartung ist durch die jeweilige Strichstärke veranschaulicht.



$$\Delta_{\text{AB/AC}} = \Gamma_9^{\text{v}} - \Gamma_{7\pm}^{\text{v}} = \frac{\Delta_{\text{cf}} + \Delta_{\text{so}}}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{\text{cf}} + \Delta_{\text{so}})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{\text{cf}} \Delta_{\text{so}}} . \quad (2.2)$$

Für InN wurde eine Spin-Bahn-Energie von 13 meV berechnet [129]. Carrier und Wei [130] berichten dagegen einen theoretischen Wert von 5 meV. Letztere geben auch einen Wert für die Kristallfeldenergie mit $\Delta_{\text{cf}} = 19$ meV an. Mit Hilfe des Betrages der Spin-Bahn-Wechselwirkung und Gl. (2.2) kann man aus Messungen der Aufspaltung (Anisotropie) an der Bandkante den Kristallfeldparameter für InN experimentell abschätzen (siehe Abschnitt 5.4.1).

Die Nähe der Valenzbänder zueinander aber auch die schmale Bandlücke verursachen starke Abweichungen vom parabolischen Charakter aller Bänder. Um diese Effekte korrekt zu beschreiben, sollte mindestens ein $8 \times 8 \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell angewandt werden. Jedoch wurden völlig konsistente Bandstrukturparameter bis jetzt noch nicht publiziert; die Daten von Rinke *et al.* [131] berücksichtigen die Spin-Bahn-Wechselwirkung leider nicht.

Ein geeigneteres Verfahren, welches für den Nachweis des generellen Verhaltens ausreichend scheint, ist die separate Betrachtung des nicht-parabolischen Leitungsbandes und die Beschreibung der drei Valenzbänder im Rahmen einer 6×6 Matrix. Es kann ebenfalls benutzt werden, um den Einfluss der Verzerrung in der Ebene auf die optischen Eigenschaften zu studieren. Die Verzerrung eines Halbleitergitters, die eine Änderung der Gitterparameter meint, hat starke Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des Materials. Solche Verzerrungen können zustande kommen durch anisotrope externe Verspannung der Probe, z. B. durch Druck, Zug, Biegung, oder auch durch epitaktische Ursachen hervorgerufen werden. Dabei meint letzteres die Deformation einer aufgewachsenen Schicht aufgrund von Unterschieden in den Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu dem darunter liegenden Material. Frühere Untersuchungen

zu GaN zeigten auf, dass durch Verspannung nicht nur die Übergangsenergien in einer charakteristischen Art und Weise verschoben [72], sondern auch die Oszillatorstärken modifiziert werden [132].

Mittels $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Methode kann die Bandstruktur in der Nähe des Γ -Punktes für einen hexagonalen Kristall berechnet werden. Basierend auf dem Modell von Kane [133] wird der Ansatz von Bir und Pikus [134] verwendet, um die Bandstruktur störungstheoretisch zu beschreiben. Verwendung findet der Satz an Basisfunktionen aus der Arbeit von Chuang und Chang [135]. Darin werden auch einige Vereinfachungen gemacht. Die wichtigste davon ist, dass nur ein Leitungsband und drei Valenzbänder betrachtet werden. Die Valenzbänder koppeln nur untereinander. Die hier vernachlässigte LB–VB-Wechselwirkung wird üblicherweise durch Störungstheorie zweiter Ordnung behandelt. Da bei $\mathbf{k} = 0$ die Komponenten dieser Wechselwirkungsmatrix sich auslöschen, können VB- und LB-Hamiltonians auch separat betrachtet werden [74]. Die Valenzbänder werden demnach mit einem 6×6 Hamiltonoperator H_{vv} beschrieben, der folgende Form hat:

$$H_{\text{vv}} = \begin{bmatrix} F & -K^* & -H^* & 0 & 0 & 0 \\ -K & G & H & 0 & 0 & \Delta \\ -H & H^* & \lambda & 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F & -K & H \\ 0 & 0 & \Delta & -K^* & G & -H^* \\ 0 & \Delta & 0 & H^* & -H & \lambda \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$

Die Elemente des Hamiltonoperators sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} F &= \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta \\ G &= \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta \\ K &= \frac{\hbar^2}{2m_0} A_5 (k_x + ik_y)^2 + D_5 (\epsilon_{xx} + 2i\epsilon_{xy} - \epsilon_{yy}) \\ H &= \frac{\hbar^2}{2m_0} A_6 k_z (k_x + ik_y) + D_6 (\epsilon_{zx} + i\epsilon_{yz}) \\ \lambda &= \frac{\hbar^2}{2m_0} [A_1 k_z^2 + A_2 k_t^2] + D_1 \epsilon_{zz} + D_2 (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \\ \theta &= \frac{\hbar^2}{2m_0} [A_3 k_z^2 + A_4 k_t^2] + D_3 \epsilon_{zz} + D_4 (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \\ \Delta &= \sqrt{2} \Delta_3. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Der Wellenvektor in der Ebene ist durch $k_i^2 = k_x^2 + k_y^2$ gegeben. Die Parameter Δ_1 , Δ_2 und Δ_3 stehen mit dem Kristallfeld und der Spin-Bahn-Energie über $\Delta_1 = \Delta_{\text{cf}}$ und $\Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_{\text{so}}/3$ in Beziehung (kubische Näherung). Die A_i -Parameter beinhaltende Terme sind Beiträge der weit entfernten Bänder, welche mittels Löwdin's Störungstheorie berechnet werden [136]. Diese Parameter sind die (bei kubischen Kristall den Luttinger Parametern äquivalenten) effektive-Masse-Parameter des Valenzbandes. Eine Zusammenfassung von häufig genutzten A_i -Parametern ist in Tab. 2.2 enthalten. In den Referenzen [137] und [138] werden sogar zwei Parametersätze vorgeschlagen. Der erste Satz von Parametern stammt aus einer Monte-Carlo-Simulation der $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Bandstruktur an Daten der Pseudo-Potentiale. Die zweite Parameter-Gruppe wird direkt aus den Formeln für die A_i auf der Grundlage von Impulsmatrixelementen und Eigenwerten im Zentrum der Brillouinzone erhalten. Für die nachfolgenden Berechnungen werden die Werte in der rechten Spalte von Tab. 2.2 genommen. D_i sind die Deformationspotenziale, die die Veränderung der Bandstruktur mit den Komponenten des Verzerrungstensors ϵ_{kl} beschreiben.

Betrachtet werden zunächst nur polare InN-Filme, deren Wachstumsrichtung sich entlang der z -Richtung befindet, die parallel zur \mathbf{c} -Achse verläuft. Aus diesem Grund hat der Kristall die Möglichkeit, sich frei entlang dieser Richtung auszudehnen oder zusammenzuziehen. Die Verspannung in der Wachstumsebene ist üblicherweise isotrop ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$), wenn die Schichten auf Substraten mit hexagonaler Symmetrie, wie z. B. [0001]-orientiertes SiC oder Saphir, gewachsen werden. Damit enthält der Verzerrungstensor nur die folgenden von Null verschiedenen Diagonalelemente:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (2.5)$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \epsilon_{xx} , \quad (2.6)$$

Tab. 2.2: A_i -Parameter und Deformationspotenziale für wz -InN.

	Ref. [137]	Ref. [137]	Ref. [138]	Ref. [138]		Ref. [74]	Ref. [139]
A_1	-9.470	-10.841	-9.620	-9.280	$\alpha_{\perp, \parallel}$	-7,20	...
A_2	-0.641	-0.651	-0.720	-0.600	$\alpha_{\parallel} - D_1$	-3,50	-3,62
A_3	8.771	10.100	8.970	8.680	$\alpha_{\perp} - D_2$	-11,70	-4,60
A_4	-4.332	-4.864	-4.220	-4.340	D_3	8,20	2,68
A_5	-4.264	-4.825	-4.350	-4.320	D_4	-4,10	-1,74
A_6	-5.546	-6.556	...	-6.080	D_5	-4,00	-2,07

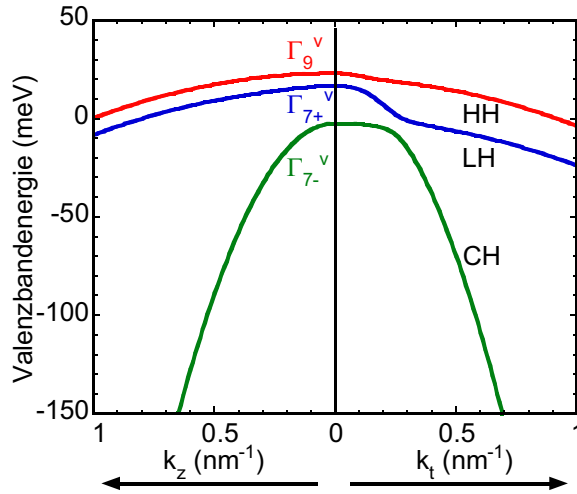


Abb. 2.8: Valenzbanddispersion für unverspannte InN-Kristalle mit Wurtzitstruktur in der Nähe des Γ -Punktes der Brillouinzone.

wobei a_0 sowie a die Gitterparameter im unverspannten Fall bzw. für verspannte InN-Schichten sind, $C_{13} = 92$ GPa und $C_{33} = 224$ GPa bezeichnen die materialspezifischen Elastizitätskonstanten. Die Werte dafür wurden aus Ref. [140] entnommen.

Man betrachtet zunächst die VB-Struktur von unverspanntem *wz*-InN in der Nähe des Γ -Punktes der Brillouinzone (BZ). Die Eigenwerte der Gl. (2.3) repräsentieren die drei dicht beieinander liegenden oberen VB-Zustände. Diese werden auch oft als schweres Loch (HH), leichtes Loch (LH) und Kristallfeld-abgespaltenes Loch (CH) bezeichnet. Ihre Dispersion entlang und senkrecht zur c -Achse (entlang k_z - und k_t -Richtung) ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die Bänder haben die Symmetrie Γ_9^v , Γ_{7+}^v und Γ_{7-}^v bei $k = 0$. Die Energie des obersten VB (Γ_9^v) beträgt $\Delta_1 + \Delta_2 = \Delta_{cf} + \Delta_{so}/3 = 23.3$ meV³. Die Aufspaltung der zwei Γ_7^v -VBs in Bezug auf Γ_9^v ergibt dann nach Gl. (2.2) 6.4 meV und 25.6 meV für $\Gamma_9^v - \Gamma_{7+}^v$ bzw. $\Gamma_9^v - \Gamma_{7-}^v$. Das HH Valenzband ist durch eine nahezu ebene Dispersion charakterisiert, während die Bänder LH und CH typisches Abstoßungsverhalten für kleine k_t -Werte zeigen.

Die energetische Position und die Dispersion des Leitungsbandes wird ebenfalls für die Berechnung der optischen Eigenschaften benötigt. Es besitzt Γ_7^c -Symmetrie im Zentrum der BZ. Vernachlässigt man die geringe Richtungsanisotropie des Leitungsbandes, welche für die leicht unterschiedlichen effektiven Elektronenmassen parallel und senkrecht zur c -Achse [78, 141] verantwortlich ist, erhält man die Abhängigkeit von \mathbf{k} durch

³Dieser Wert ergibt sich unter der Annahme einer Kristallfeldenergie von $\Delta_{cf} = 19$ meV und einer Spin-Bahn-Kopplung von $\Delta_{so} = 13$ meV

$$E_c(\mathbf{k}) = \frac{E_0}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \sqrt{E_0^2 + 4E_P \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}} + \Delta_1 + \Delta_2 + \alpha_{\parallel} \epsilon_{zz} + \alpha_{\perp} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) . \quad (2.7)$$

Die ersten drei Terme berücksichtigen die Nichtparabolizität des Leitungsbandes im Rahmen von Kane's Zwei-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Modell [133]; die fundamentale unverspannte, intrinsische Bandlücke wird mit E_0 bezeichnet. E_P ist ein Energieparameter, der proportional zum Impulsmatrixelement ist; für wz-InN wird der experimentell bestimmte Wert von $E_P = 10$ eV aus Ref. [62] angenommen. Eine Begründung dazu wird in Kapitel 5 gegeben. Die beiden letzten Terme in Gl. (2.7) beschreiben die spannungsinduzierte Verschiebung des Leitungsbandes. Die Koeffizienten α_{\parallel} and α_{\perp} sind dabei die Deformationspotenziale des Leitungsbandes parallel zur c -Achse und senkrecht dazu. Letztlich sind noch die Werte der Deformationspotenziale der Bänder erforderlich. Zwei Parametersätze sind in Tab. 2.2 gegenüber gestellt. Der Ansatz, der von Bhattacharyya *et al.* [73, 74] verfolgt wird, wendet die quasi-kubische Näherung an: $D_3 = D_2 - D_1$, $D_4 = -D_3/2$. Yan *et al.* [139] benutzen einen anderen Ansatz. Die Deformationspotenziale werden theoretisch auf Grundlage des HSE-Funktional berechnet.

Im Folgenden werden die optischen Übergänge von den Bändern HH (Γ_9^v bei $k = 0$), LH (Γ_{7+}^v) und CH (Γ_{7-}^v) ins LB (Γ_7^c) als A, B bzw. C benannt, während die Kennzeichnung der Übergangsenergien bei $k = 0$ mit E_A , E_B bzw. E_C erfolgt. Um zu demonstrieren, wie Verspannung die Übergangsenergien verschiebt und die VB-Aufspaltung ändert, wird die Energiedifferenz $\Gamma_7^c - \Gamma_9^v = E_A = E_0$ für unverspanntes Material als Referenzpunkt benutzt, d. h. das Verhalten von $E_{A,B,C} - E_0$ wird diskutiert. Die berechneten Werte als Funktion der isotropen Verspannung in der Ebene sind in Abb. 2.9(a) unter Zuhilfenahme der D_i -Parameter aus Quelle [74] dargestellt. Die beiden D_i -Sätze aus Tab. 2.2 unterscheiden sich zwar quantitativ, jedoch ist der prinzipielle Verlauf in den Übergangsenergien und Oszillatorstärken ähnlich, so dass das generelle Verhalten in Anwesenheit von Verzerrung unter Verwendung der Werte aus Ref. [74] erklärt werden kann. Für druckverspannte Schichten verschieben sich alle Übergangsenergien kontinuierlich zu höheren Werten. Die Aufspaltung zwischen E_A und E_B bleibt nahezu konstant und beträgt ~ 9 meV. Der dritte Übergang C weist eine stärkere Verschiebung auf. In Richtung der Zugverspannung in der Ebene zeigt das Verhalten eine Besonderheit. Zunächst minimiert sich der Unterschied $E_A \leftrightarrow E_B$. Bei $\epsilon_{xx} \approx 1,3 \times 10^{-3}$ kreuzen schließlich beide Bänder und B wird das energetisch niedrigere. Eine weitere Erhöhung der Zugverspannung verursacht ein zusätzliches Anwachsen der Aufspaltung von B und A. Die beiden Übergänge B

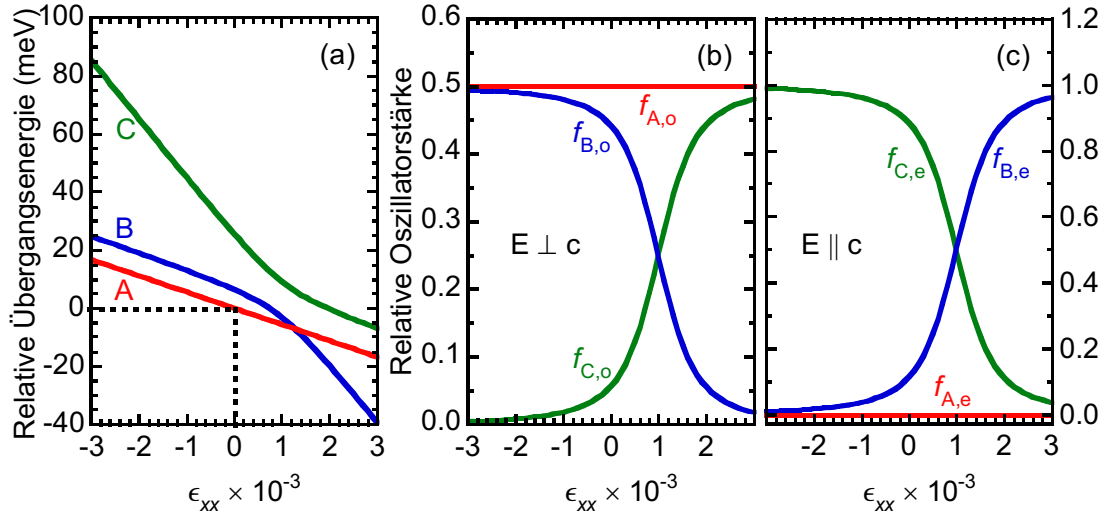


Abb. 2.9: (a) Aufspaltung der Übergangsenergien am Γ -Punkt der Brillouinzone und ihre Verschiebung als Funktion von isotroper Verspannung in der Ebene für wz -InN. Wie im Text beschrieben, sind alle Daten als Differenzbetrag zu dem Wert E_A im unverspannten Fall (entspricht E_0) dargestellt. Die relative Oszillatorstärke der drei Übergänge für Lichtpolarisation $E \perp c$ und $E \parallel c$ ist in (b) bzw. (c) gezeigt.

und C verringern ihren Abstand von druckverspannt bis hin zu kleinen zugverspannten Werten. Ab $\epsilon_{xx} \approx 0,8 \times 10^{-3}$ nimmt ihre Aufspaltung jedoch wieder zu. Dieses Verhaltensweise ist auf eine spannungsinduzierte Modifikation der VB-Struktur zurückzuführen. Abbildung 2.8 zeigt, dass die niedrigste Energie zwischen den LH- und CH-Bändern bei einem relativ kleinen Wert des Wellenvektors von $k_t \approx 0,3 \text{ nm}^{-1}$ gefunden wird. Zugverspannung vermindert die Aufspaltung weiterhin und es kommt bei eben besagten Wert von $\epsilon_{xx} \approx 0,8 \times 10^{-3}$ zu einer ausgeprägten Abstoßung der LH- und CH-Bänder aufgrund von starken Kopplungseffekten, was sich bei weiter steigender Zugverspannung in einer wachsenden Aufspaltung zwischen E_B und E_C widerspiegelt.

Mit der Kenntnis der Bandenergien und der Wellenfunktionen können die Beiträge jedes Übergangs zum Imaginärteil der DF berechnet werden. Diese Methode ist ausführlich in den Referenzen [132] und [135] beschrieben. In der erstgenannten Referenz wurde demonstriert, dass sich das generelle Verhalten nicht ändert, wenn man Elektron-Loch-Wechselwirkung zusätzlich mit einbezieht. Die Summe der Oszillatorstärken für jede Polarisationsrichtung ist gleich Eins, d. h. für beide Polarisationsrichtung, die hier diskutiert werden, ergibt sich

$$f_{A,j} + f_{B,j} + f_{C,j} = 1; \quad j = o, e. \quad (2.8)$$

Die relativen Beiträge ändern sich mit der Verspannung, wie es in Abb. 2.9(b) und (c) für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ($j = o$) bzw. $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ($j = e$) aufgezeigt ist. Betrachtet man zuerst die Ergebnisse für die ordentliche Lichtpolarisation, so ist die Oszillatorstärke des Übergangs A ($f_{A,o}$) im dargestellten Verspannungsbereich konstant und beträgt $f_{A,o} = 0,5$. Unter Druckverspannung ist die fundamentale Absorptionskante entsprechend Abb. 2.9(a) definiert durch die Energie E_A . Übergang B erscheint ebenfalls deutlich, aber die niedrige Aufspaltung zwischen E_B und E_A von nur 6 meV macht es unwahrscheinlich, B separat zu beobachten. Der Beitrag von C ist nur gering für Druckverspannung; ein ausgeprägter Anstieg ist für den Bereich der Zugverspannung zu erwarten (siehe Abb. 2.9(b)). Dort kommt es auch ab $\epsilon_{xx} \approx 1,3 \times 10^{-3}$ zu dem besagten Wechsel der Bänderreihenfolge. Der Übergang mit der kleinsten Energie ist nun E_B gefolgt von E_A . Ein schwaches Einsetzen der Absorption wird demnach aufgrund der kleinen Oszillatorstärke $f_{B,o}$ bei E_B gemessen, gefolgt von einer zweiten, aber jetzt stärkeren Zunahme von $\epsilon_{2,o}$ (oder α_o) bei E_A . Durch Messungen an $[11\bar{2}0]$ - und $[1\bar{1}00]$ -orientierten *wz*-InN-Schichten mittels SE erhält man die spektrale Abhängigkeit von $\bar{\epsilon}_e$ übereinstimmend mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, für welche die Ergebnisse der Oszillatorstärken in Abb. 2.9(c) angewendet werden müssen, solange man von biaxialer Verspannung ausgehen kann. In diesem Fall ist $f_{A,e} = 0$. Für Zugverspannung sind die Oszillatorstärken für $f_{C,e}$ gering und Übergang B bestimmt das Absorptionsverhalten an der Bandkante. Beim Wechsel hin zu Druckverspannung tauschen die Oszillatorstärken von B und C und die Hauptabsorptionskante wird bei E_C gefunden.

Es sollte jedoch beachtet werden, dass die oben diskutierten Eigenschaften auf einen begrenzten Bereich um den Γ -Punkt herum beschränkt sind. Die Oszillatorstärken werden für alle Wurtzitalbleiter k -abhängig, wenn ein ausgedehnterer Bereich betrachtet wird [142]. Jedoch gibt es noch keine hinreichende Verlässlichkeit der experimentellen Daten für *wz*-InN, um dieses Verhalten zu demonstrieren.

Eine detaillierte Berechnung der optischen Eigenschaften von *wz*-InN für beliebig mögliche Verspannungskombinationen, also bei biaxial anisotropen Verzerrungskomponenten, findet man in Ref. [74]. Diese wird noch einmal aufgegriffen, wenn das Absorptionsverhalten an der Bandkante von nicht-polaren InN-Schichten in Abschnitt 5.4.1 diskutiert wird.

2.6 Valenzbandreihenfolge und optische Auswahlregeln für Wurtzit-Mischkristalle

Es wurde im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, dass Nitride mit Wurtzitstruktur eine ausgeprägte Absorptionsanisotropie in der Nähe der fundamentalen Bandlücke aufweisen, die durch die Valenzbandreihenfolge rund um den Γ -Punkt der BZ und die Symmetrie der dazugehörigen Wellenfunktionen verursacht wird. Ähnliches Verhalten sollte man offensichtlich auch für die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ - und $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristalle erwarten. Die Spin-Bahn-Energien der drei beteiligten binären Nitride sind positiv; Werte von 13 meV [129], 18 meV [132] und 19 meV [130] sind sehr wahrscheinlich für InN, GaN bzw. AlN. Daraus wurden Werte für Δ_{cf} von 19 meV [3], 10 meV [132] und -230 meV [143] aus experimentellen Untersuchungen abgeschätzt. Für den Fall, dass beide Größen, Δ_{so} und Δ_{cf} , positiv sind, wird das oberste VB ohne zusätzliche Verspannung immer durch Zustände mit Γ_9^{v} -Symmetrie gebildet. Dies passiert bei InN, GaN und deren Mischkristallen (siehe Abb. 2.10(a)). Betrachtet man AlN mit seinem negativen Kristallfeld ($\Delta_{\text{cf}} = -230$ meV), so bewirkt der Vorzeichenwechsel einen Tausch in der Valenzbandreihenfolge. Das Γ_{7+}^{v} -Band wird zum höchstenergetischen. Abbildung 2.10 liefert eine Zusammenfassung des zu erwartenden Verhaltens für die binären Nitride. Eine hohe Oszillatorstärke der Übergänge der jeweiligen Polarisationsrichtung ist durch \perp und \parallel angedeutet, entsprechend kennzeichnen (\perp) und (\parallel) geringe Übergangswahrscheinlichkeiten.

Die $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Legierung zeigen ein anderes Verhalten. Die Werte für Δ_{so} liegen zahlenmäßig dicht beieinander, aber Δ_{cf} verändert sich beträchtlich mit der Zusammensetzung. Es ist momentan noch nicht bekannt, ob ein *Bowling*-Parameter für die

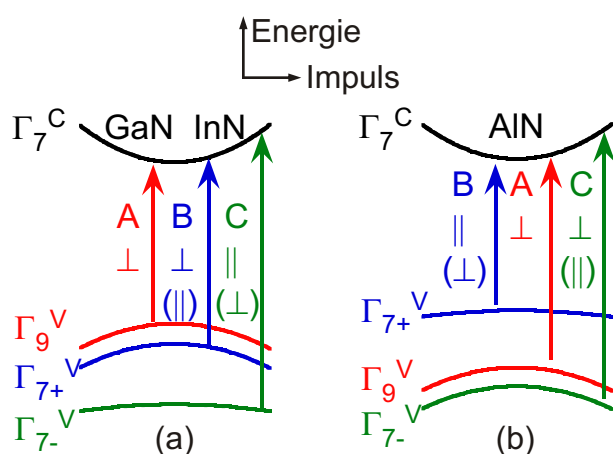
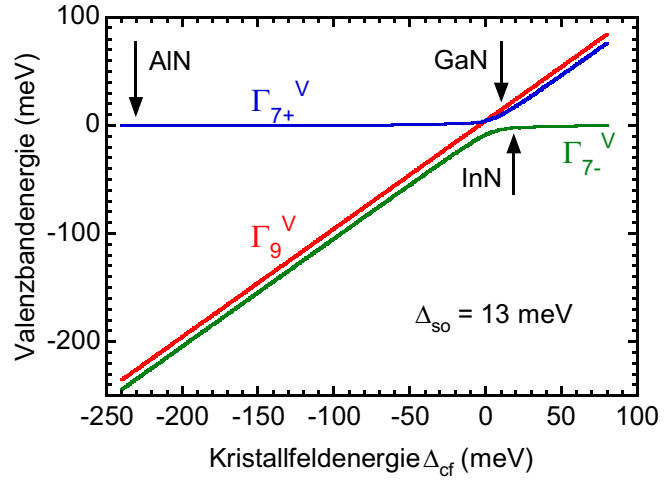


Abb. 2.10: Valenzbandreihenfolge für hexagonal binäre Nitridhalbleiter InN und GaN (a) sowie AlN (b) und dazugehörige Übergangswahrscheinlichkeiten für die zwei Polarisationsrichtungen.

Abb. 2.11: Relative Valenzbandenergien am Γ -Punkt der Brillouinzone als Funktion von Kristallfeld für eine Spin-Bahn-Energie von 13 meV.



Kompositionsabhängigkeit von Δ_{cf} eingeführt werden muss. Deshalb können nur die relativen Valenzbandenergien als Funktion von Kristallfeld berechnet werden. Abbildung 2.11 zeigt dieses Verhalten, indem die relativen Lagen der drei Valenzbänder als Funktion von Δ_{cf} für ein festes $\Delta_{so} = 13 \text{ meV}$ aufgetragen sind. Nimmt man eine lineare Abhängigkeit vom Al-Gehalt an⁴, findet der Wechsel von Γ_9^v auf Γ_{7+}^v als oberstes VB bei $x = 0,08$ statt.

Die optischen Übergänge vom Γ_9^v -VB in das Γ_7^c -LB (wiederum als A bezeichnet) sind nur in der Konfiguration $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ erlaubt, während die Übergänge $\Gamma_{7+}^v \rightarrow \Gamma_7^c$ (B) und $\Gamma_{7-}^v \rightarrow \Gamma_7^c$ (C) in beiden Polarisationsarten (entspricht $\bar{\epsilon}_o$ and $\bar{\epsilon}_e$) beitragen. Sie

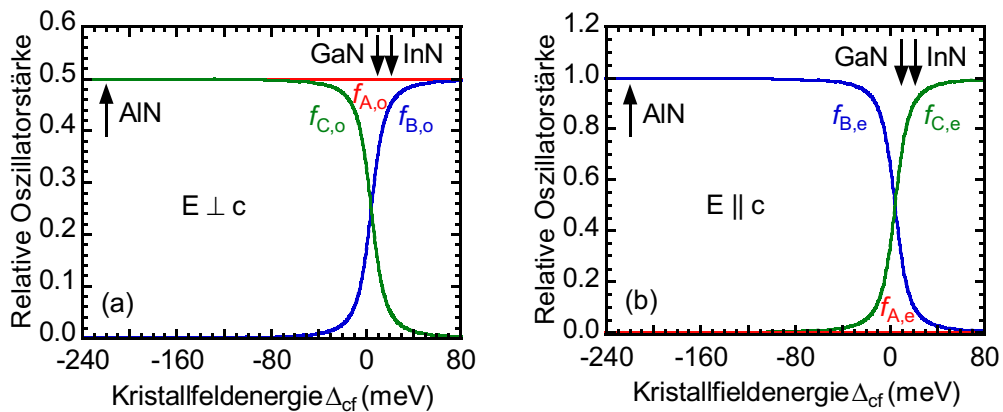


Abb. 2.12: Relative Oszillatorstärke für die Übergänge der drei beteiligten Valenzbänder für Lichtpolarisation $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (a) and $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (b), berechnet mit einer Spin-Bahn-Wechselwirkung von 13 meV.

⁴Zu dieser Abhängigkeit existieren bisher keine exakten Daten.

tun dies jedoch mit vom Polarisationszustand abhängigen Anteilen, wie man in Abb. 2.12 erkennen kann. Zusammen mit den Bandenergien aus Abb. 2.11 ergeben sich folgende fundamentale Zusammenhänge:

1. Ein positives Δ_{cf} resultiert in einer höheren Energie der Absorptionskante für außerordentlich polarisiertes Licht (Übergang B) im Vergleich zu ordentlich polarisiertem (Übergang A).
2. Der relative Anteil von B zur außerordentlichen Absorption ($\bar{\epsilon}_e$) wird schwächer mit wachsendem Δ_{cf} , was bedeutet, dass nur ein ausgeprägtes Absorptionsmerkmal aufgrund von C zu beobachten ist (z. B. im Fall von InN).
3. Für negative Δ_{cf} wird die niedrigste Absorptionskante immer durch den B-Übergang bestimmt! Er dominiert für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, ist aber nur sehr schwach gegenüber A für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Mit abnehmender Spin-Bahn-Energie (sinkt von AlN zu InN) wird dieser Effekt deutlicher.

Die bisherigen Betrachtungen gelten streng nur für unverspannte Nitride. Pseudomorphes Schichtwachstum auf dicken volumenartigen Schichten oder eine Differenz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten führt zu biaxialen Verspannungen in der Ebene. Daraus folgt eine Verschiebung der Übergangsenergien und eine Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeiten in einer nicht zu vernachlässigenden Art und Weise (siehe z. B. Ref. [132]). Der Einbezug von Elektron-Loch-Wechselwirkung (exzitonische Effekte), welcher für die Nitride aufgrund der großen effektiven Rydbergenergie notwendig ist, ändert die generelle Abhängigkeit der relativen Oszillatorstärken im Vergleich zum Einteilchenbild nicht [132].

3 Die dielektrische Funktion von direkten Halbleitern

3.1 Einführung

Das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an ein Dielektrikum induziert in diesem Dipole. Das entstehende volumenbezogene elektrische Dipolmoment bezeichnet man als elektrische Polarisation \vec{P} . Die elektrische Verschiebung \vec{D} ist über folgende Gleichung mit dem äußeren elektrischen Feld \vec{E} verknüpft:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}(\vec{E}). \quad (3.1)$$

Dabei ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Im einfachsten Fall ist der Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und resultierender Polarisation linear, man spricht dann von linearen Medien. In hochfrequenten elektrischen Feldern kann die Polarisation dem erregenden Feld nicht träge folgen und \vec{D} und \vec{E} weisen eine Phasenverschiebung auf. Mit

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi_{e,t} \vec{E}(t), \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_t = 1 + \chi_{e,t}, \quad (3.3)$$

wobei ε_t als Permittivität und $\chi_{e,t}$ als elektrische Suszeptibilität bezeichnet werden, ergibt sich Gl. (3.1) zu:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_t \vec{E}(t). \quad (3.4)$$

Die Größen ε_t und $\chi_{e,t}$ sind einander äquivalent, es wird im weiteren Verlauf aber nur ε_t herangezogen. Dabei handelt es sich um eine tensorielle Größe, die jede Komponente von $\vec{E}(t)$ mit jeder Komponente von $\vec{D}(t)$ verknüpft. Der Index t weist auf die zeitliche Abhängigkeit des elektrischen Feldes hin.

Elektrische Felder kann man in seine spektralen Anteile zerlegen. In linearen Medien beeinflussen sich die Felder gegenseitig nicht. Die Ausbreitung eines monochromatischen Feldes mit der (Kreis-)Frequenz ω_1 ist also unabhängig davon, ob sich am gleichen Ort bereits ein Feld der (Kreis-)Frequenz ω_2 befindet. Daraus erhält man die Verknüpfung der Größen $\vec{D}(t)$ und $\vec{E}(t)$ über die frequenzabhängige Stoffkonstante $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}(\omega)$, auch dielektrischer Tensor genannt. Er setzt sich im Falle isotroper oder kubischer Kristalle (Raumgruppe $F4_3m(T_d^2)$) aus drei identischen Diagonalelementen zusammen. Verzerrungsfreie hexagonale Gruppe–III–Nitride (z. B. InN, GaN und AlN) gehören der $P6_3mc(C_{6v}^4)$ Raumgruppe an und sind optisch uniaxiale Materialien. Dort existiert genau eine bevorzugte optische Achse, die parallel zur kristallographischen \mathbf{c} -Achse (z -Richtung) und senkrecht zur x - y -Ebene steht. Den dielektrischen Tensor kann man dann in folgender Form schreiben:

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \bar{\varepsilon}_x & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\varepsilon}_y & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\varepsilon}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{\varepsilon}_o & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\varepsilon}_o & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\varepsilon}_e \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

Die beiden Größen $\bar{\varepsilon}_o$ und $\bar{\varepsilon}_e$ sind die ordentlichen bzw. außerordentlichen Komponenten des dielektrischen Tensors. Sie beschreiben die Reaktion des Stoffes bei der Wechselwirkung mit linear polarisiertem Licht senkrecht ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) beziehungsweise parallel zur \mathbf{c} -Achse ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). Dabei sind beide Komponenten komplexe und von der Photonenenergie abhängige Größen. In der polaren [0001]- bzw. [000 $\bar{1}$]-Orientierung ist unter üblichen Lichteinfall nur die ordentliche Komponente zugänglich. Isotrope Verzerrung in der Ebene, typisch für heteroepitaktische Schichten, verändert die spektrale Abhängigkeit von $\bar{\varepsilon}_e$ und $\bar{\varepsilon}_o$, aber die Beziehung $\bar{\varepsilon}_x = \bar{\varepsilon}_y = \bar{\varepsilon}_o$ bleibt erhalten. Wenn stattdessen [11 $\bar{2}$ 0]- oder [1 $\bar{1}$ 00]-orientierte Volumenkristalle vorhanden sind, kann man hingegen beide Größen, $\bar{\varepsilon}_o$ und $\bar{\varepsilon}_e$, bestimmen, da die \mathbf{c} -Achse in diesen Fällen in der Oberflächenebene liegt und so in zwei Konfigurationen bezüglich der Lichtpolarisation ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) untersucht werden kann.

Die optischen Eigenschaften, d.h. die Beschreibung der Licht-Materie-Wechselwirkung, eines Halbleiters werden durch seine komplexe dielektrische Funktion bestimmt. Diese ist die spektrale Abhängigkeit der Tensorkomponenten von der Photonenenergie $E = \hbar\omega$ der elektromagnetischen Welle, mit $\hbar = h/2\pi$ als Planck-Konstante. Die DF $\bar{\varepsilon}_j(\hbar\omega)$ setzt sich aus einem Real- ($\varepsilon_{1,j}(\hbar\omega)$) und Imaginärteil ($\varepsilon_{2,j}(\hbar\omega)$) zusammen:

$$\bar{\varepsilon}_j(\hbar\omega) = \varepsilon_{1,j}(\hbar\omega) + i\varepsilon_{2,j}(\hbar\omega); \quad (j = o, e). \quad (3.6)$$

Zur Veranschaulichung dient Abb. 3.1. Sie zeigt die experimentellen Ergebnisse in Form der Real- (a, b) und Imaginärteile (c, d) der DFs von hexagonalem GaN und AlN [144] in einem Spektralbereich von 1 bis 20 eV. Diese Daten wurden durch die Analyse von SE-Spektren (Beschreibung erfolgt in Kap. 4) erhalten. Da es sich in beiden Fällen um Materialien mit Wurtzitstruktur handelt, kann sowohl die ordentliche ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) als auch die außerordentliche ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) Tensorkomponente ermittelt werden. Man beobachtet für beide Halbleiter eine ausgeprägte Anisotropie in den optischen Eigenschaften über den gesamten Spektralbereich. Neben der Struktur der Bandkante (E_A, E_B) treten oberhalb von 6 eV scharfe Übergänge in den Vordergrund, welche in Korrelation zu KPBS stehen. Wie man im weiteren Verlauf dieses Abschnittes noch sehen wird, hängen diese KPBS mit besonderen Stellen in der kombinierten Zustandsdichte zusammen. Während man in der ordentlichen DF bis zu sechs KPBS ($E_1 - E_6$) auflösen kann, sind es in der außerordentlichen bis zu fünf ($T_1 - T_5$) dieser Strukturen. Die unterschiedlich großen Oszillatorstärken vor allem von E_1 und T_1 haben, überlagert von der Struktur der Bandlücke, starken Einfluss auf die Dispersion von $\varepsilon_{1,o}$ und $\varepsilon_{1,e}$ bei niedrigeren Energien. D.h., die optische Anisotropie muss offensichtlich bezüglich der Beiträge der Bandlücke und der KPBS diskutiert werden.

Darüber hinaus sind die Größen $\varepsilon_{1,j}$ und $\varepsilon_{2,j}$ nicht unabhängig voneinander. Sie stehen über die Kramers–Kronig–Beziehung (KK-Relation)

$$\varepsilon_{1,j}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \cdot \varepsilon_{2,j}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_{2,j}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon_{1,j}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.8)$$

miteinander in Zusammenhang. \mathcal{P} ist hier der Cauchy-Hauptwert des Integrals. Die Kramers–Kronig–Beziehung basiert wieder auf der linearen Reaktion des Systems auf ein äußeres Feld. In der Wellengleichung für den elektrischen Feldstärkevektor \vec{E} der elektromagnetischen Strahlung ist die DF $\bar{\varepsilon}_j(\hbar\omega)$ der Materialparameter.

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \bar{\varepsilon}_j(\omega) \ddot{\vec{E}} = 0, \quad (3.9)$$

mit der Permeabilität des Vakuums μ_0 . Deren Lösungen sind ebene Wellen der Form

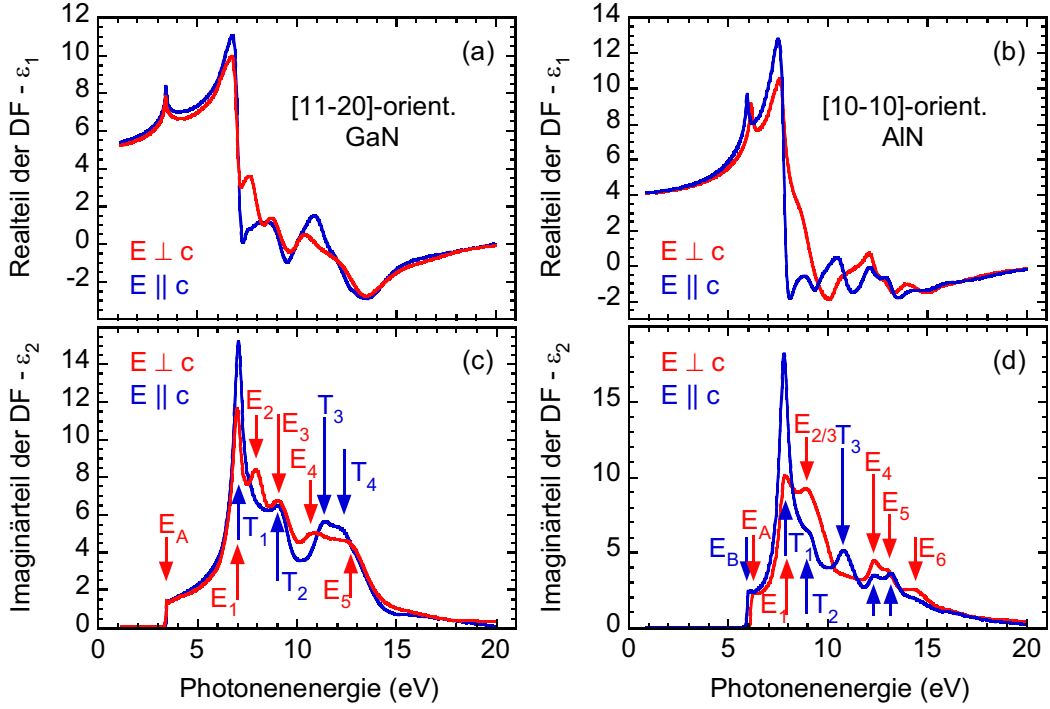


Abb. 3.1: Real- (a, b) und Imaginärteile (c, d) der ordentlichen (rot) und außerordentlichen (blau) Tensorkomponente der DF von hexagonalen GaN (links) und AlN (rechts) [144]. Die Daten wurden durch Messungen mittels SE bei RT an $[11\bar{2}0]$ - bzw. $[10\bar{1}0]$ -orientierten Schichten und anschließende Auswertung gewonnen.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] , \quad (3.10)$$

wobei \vec{E}_0 die Amplitude, \vec{r} der Ort und t die Zeit sind. Der komplexe Wellenzahlvektor \vec{k} steht mit der DF über

$$|\vec{k}| = \bar{k} = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\bar{\varepsilon}_j(\omega)} \quad (3.11)$$

in Beziehung, $c_0 = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1/2}$ ist dabei die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Die DF ist im Falle nicht-magnetischer Materialien durch

$$\bar{N}_j(\hbar\omega) = n_j(\hbar\omega) + i\kappa_j(\hbar\omega) = \sqrt{\bar{\varepsilon}_j(\hbar\omega)} \quad (3.12)$$

bzw.

$$\varepsilon_{1,j}(\hbar\omega) = n_j^2(\hbar\omega) - \kappa_j^2(\hbar\omega) \quad (3.13)$$

und

$$\varepsilon_{2,j}(\hbar\omega) = 2n_j(\hbar\omega)\kappa_j(\hbar\omega) \quad (3.14)$$

mit dem Real- und Imaginärteil (n_j und κ_j) des komplexen Brechungsindex \bar{N}_j verbunden. Eine weitere wichtige Größe ist der Absorptionskoeffizient $\alpha_j(\hbar\omega)$:

$$\alpha_j(\hbar\omega) = \frac{\omega}{n_j(\hbar\omega)c_0} \varepsilon_{2,j}(\hbar\omega) . \quad (3.15)$$

Man erkennt leicht, dass der spektrale Verlauf von $\alpha_j(\hbar\omega)$ nicht nur vom Imaginärteil $\varepsilon_{2,j}(\hbar\omega)$ sondern auch von der Brechzahl $n_j(\hbar\omega)$ abhängt, welche im Allgemeinen nicht konstant ist und vor allem nicht um die fundamentale Absorptionskante! Zur Illustration dient Abb. 3.2. Es zeigt den mit Hilfe von Gleichungen (3.12) – (3.14) aus der DF von InN (a) konvertierten Real- (n) und Imaginärteil (κ) des komplexen Brechungsindex \bar{N} (b) am Beispiel einer $[000\bar{1}]$ -orientierten Schicht und demonstriert, dass $n_j(\hbar\omega)$ im Bereich der Absorptionskante (rote Ellipse) eben nicht als konstant angesehen werden darf. Der Effekt wirkt sich auf die Bestimmung der Bandlücke mittels Transmissionsmessungen aus, ist aber in den meisten Arbeiten vernachlässigt. Darin wird $(\alpha_j(\hbar\omega))^2$ über der

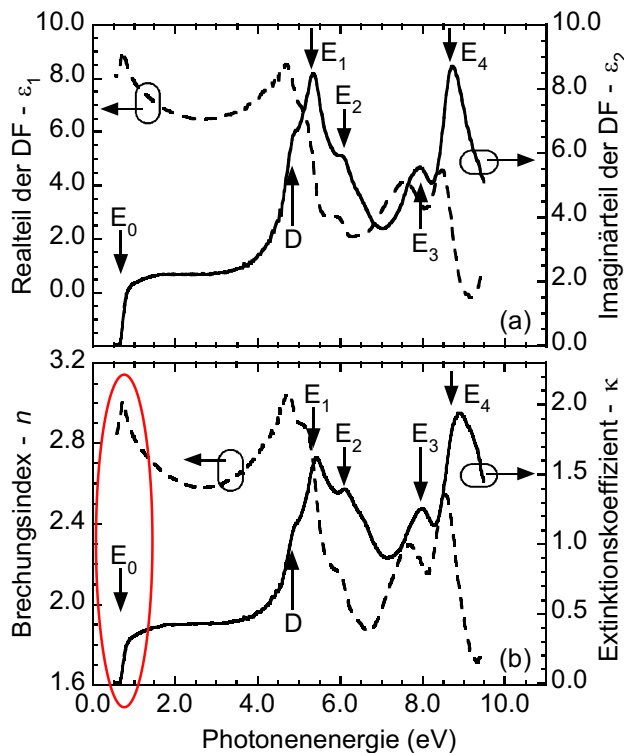


Abb. 3.2: Durch ellipsometrische Untersuchungen an einer $[000\bar{1}]$ -orientierten Schicht (Probe N1b) bestimmte isotrope DF (a) und der über Gleichungen (3.12) – (3.14) aus der DF konvertierte komplexe Brechungsindex (b) von InN. Die Real- und Imaginärteile sind durch gestrichelte bzw. durchgezogene Linien gezeichnet.

Photonenenergie dargestellt, was nur unter Annahme einer konstanten Brechzahl und, wie man nachfolgend sehen wird, im Einteilchenbild gilt. Deshalb ist es im weiteren Verlauf erforderlich, anstelle des Absorptionskoeffizienten den Imaginärteil der DF im Bereich der Bandkante zu interpretieren, um Rückschlüsse auf die intrinsische Bandlücke ziehen zu können.

Im Einteilchenbild führt die Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega \geq E_0$ zum Übergang vom elektronenbesetzten Valenz- ins leere Leitungsband. Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit zu:

$$W_j(\hbar\omega) = \frac{1}{V} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{2m_0} \right)^2 \sum_{\vec{k}_c, \vec{k}_v} |\vec{e}\vec{P}_{vc,j}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega). \quad (3.16)$$

Dabei sind A_0 die Amplitude des Vektorpotenzials, V das Volumen der Einheitszelle, m_0 die Ruhemasse des Elektrons und e die Elementarladung. Die optische Anisotropie wird durch das richtungsabhängige Impulsmatrixelement $|\vec{e}\vec{P}_{vc,j}|^2$ verursacht (für eine ausführliche Diskussion siehe z. B. Ref. [142]), welches die Blochzustände von Valenz- und Leitungsband miteinander verbindet. Zur Beschreibung von optischen Übergängen in der Umgebung des Γ -Punktes der Brillouinzone kann es als impuls- und energieunabhängig angesetzt werden. Die Summation erfolgt über alle Übergänge, d.h. über alle möglichen Wellenvektoren der Elektronen im VB (\vec{k}_v) und im LB (\vec{k}_c) mit den dazu gehörigen Energien $E_v(\vec{k}_v)$ und $E_c(\vec{k}_c)$. Der Absorptionskoeffizient $\alpha_j(\hbar\omega)$ ist dabei folgendermaßen mit $W_j(\hbar\omega)$ verknüpft:

$$\alpha_j(\hbar\omega) = \frac{2\hbar}{\varepsilon_0 c_0 n_j \omega A_0^2} W_j(\hbar\omega). \quad (3.17)$$

Der Impuls des Photons ist im Vergleich zu typischen Wellenvektoren \vec{k} innerhalb der ersten Brillouinzone des Festkörpers sehr klein. Deshalb kann man von einem Übergang ausgehen, der in vertikaler Richtung stattfindet ($\vec{k}_v = \vec{k}_c$). Die Summe über alle \vec{k}_v und \vec{k}_c kann man in eine Integration über alle \vec{k} -Vektoren der ersten BZ umwandeln. Somit kann $\varepsilon_{2,j}$ auf der Grundlage der Gleichungen (3.15) – (3.17) angegeben werden als

$$\varepsilon_{2,j}(\omega) = \frac{\pi e^2}{\varepsilon_0 \omega^2 m_0^2} |\vec{e}\vec{P}_{vc,j}|^2 \frac{2}{8\pi^3} \int_{BZ} \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) d^3k. \quad (3.18)$$

In diesem Zusammenhang führt man die kombinierte Zustandsdichte (JDOS) $\rho_{cv}(\hbar\omega)$ ein:

$$\begin{aligned}
 \rho_{\text{cv}}(\hbar\omega) &= \frac{2}{8\pi^3} \int_{\text{BZ}} \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) d^3k \\
 &= \frac{2}{8\pi^3} \int_{E=E_c-E_v=\text{konst}} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}}(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}))|} ,
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

wobei die Integration über alle \vec{k} -Vektoren der ersten BZ noch durch eine Integration über Flächen konstanter Energie ersetzt wurde. Aus Gleichung (3.19) kann man erkennen, dass die JDOS vom Verlauf von LB und VB abhängig ist. Bei gleichen Anstiegen findet man Singularitäten in der JDOS, das sind die kritischen Punkte der Bandstruktur. Diese werden in Kategorien von M_0 bis M_3 unterteilt. Der Index von M gibt Auskunft, wie viele reduzierte effektive Massen (μ) negativ sind. Diese ergibt sich aus

$$\mu_i = \frac{m_{e,i}^* m_{h,i}^*}{m_{e,i}^* + m_{h,i}^*} \quad \text{mit } i = x, y, z, \tag{3.20}$$

wobei $m_{e,i}^*$ und $m_{h,i}^*$ die effektiven Massen für Elektronen bzw. Löcher sind. Weiterhin wird auch die Dimension der KPBS unterschieden. 3D bedeutet, dass die Gradienten von VB und LB für alle drei Raumrichtungen im Kristall gleich groß sind. Bei 2D sind zwei Gradienten und bei 1D ein Gradient gleich groß. Der Index von M kann dabei nicht größer als die Dimension des KPBS sein. Ein 2D- M_3 KPBS ist also nicht möglich. Unter Annahme einer parabolischen (Anstieg proportional k^2) Bandstruktur kann die Integration über alle \vec{k} -Vektoren in Gleichung (3.18) ausgeführt werden. Man erhält dann für einen 3D- M_0 KPBS (Annahme: gleiche reduzierte Massen für jede Raumrichtung; $\mu_x = \mu_y = \mu_z = \mu$):

$$\varepsilon_{2,j}(\hbar\omega) = \frac{C}{\hbar^2\omega^2} \sqrt{\hbar\omega - E_0} \cdot \Theta(\hbar\omega - E_0) . \tag{3.21}$$

Dabei ist Θ die Stufenfunktion und

$$C = \frac{e^2(2\mu)^{3/2} |\vec{e} \vec{P}_{\text{vc}}|^2}{2\pi\varepsilon_0 \hbar m_0^2} \tag{3.22}$$

eine vom Material abhängige Konstante. In diesem Modell ist die Absorption unterhalb von E_0 null, d.h. das Material ist transparent. Oberhalb von E_0 zeigt $\varepsilon_{2,j}(\hbar\omega)$ bis auf einen Faktor von $1/(\hbar\omega)^2$ einen wurzelförmigen Anstieg. Die damit gewonnene DF gibt

den tatsächlichen experimentellen Verlauf von Halbleitern nur unzureichend wieder, was in Abschnitt 3.2 gezeigt werden wird.

3.2 Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung auf die dielektrische Funktion

Es ist eine gängige Methode, die Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen direkt mit den gefundenen Übergangsenergien in optischen Spektren zu vergleichen. Letzte Resultate der DF von Nitrid-Halbleitern (GaN und AlN) zeigen jedoch, dass ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern bleibt offensichtlich bis zu hohen Photonenenergien bestehen; eine *Exzitonenzustandsdichte* weicht von der kombinierten Zustandsdichte im Einteilchenbild ab [54, 105]. Für *wz-InN* wurde dieser Einfluss ebenfalls theoretisch untersucht, indem DF-Berechnungen für Coulomb-wechselwirkende Elektron-Loch-Paare basierend auf der Bethe-Salpeter-Gleichung ausgeführt wurden [54, 111]. Abbildung 3.3 verdeutlicht den Sachverhalt am Beispiel der berechneten ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) DF. Durch die Berücksichtigung von Elektron-Loch-Wechselwirkung erhält man Spektren (rote Linien), in denen die Hauptabsorptionsstrukturen (Maxima und Schultern) im Vergleich zum Einteilchenbild (schwarze Linien) zu geringeren Energien verschoben sind und außerdem eine Umverteilung ihrer Oszillatorstärken erfahren. Es scheint auch hier so, dass sich dieser Effekt bis zu hohen Photonenenergien fortsetzt. Ein Vergleich der experimentell ermittelten DF zu den hier dargestellten Ergebnissen der Bandstrukturrechnungen mit und ohne Berücksichtigung von exzitonischen Effekten wird in den Kapiteln 5 und 7 vorgestellt und diskutiert.

Kein Zweifel besteht jedoch darin, dass Elektron-Loch-Wechselwirkung die Form von ϵ_2 in der Nähe der Bandkante beeinflusst. Bei der Absorption eines Photons in einem Halbleiter entstehen ein Elektron und ein Loch in unmittelbarer Nähe. Beide wechselwirken durch das Coulombpotenzial miteinander, so dass stabile, gebundene Zustände ähnlich denen des Wasserstoffatoms entstehen können. Ihre Grundzustände liegen energetisch um die Bindungsenergie R_y^* tiefer als E_0 . In Halbleitern ist R_y^* gewöhnlich sehr viel kleiner als E_0 und die Exzitonen sind nicht sehr stark im Kristallgitter lokalisiert sondern über mehrere Einheitszellen ausgedehnt. In diesem Fall spricht man von Wannier-Exzitonen [145], welche mit dem Bild des Wasserstoff-Atoms unter Berücksichtigung der effektiven Masse von Elektron und Loch im Festkörper sowie der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_r behandelt werden können. Im Gegensatz dazu findet man in stark

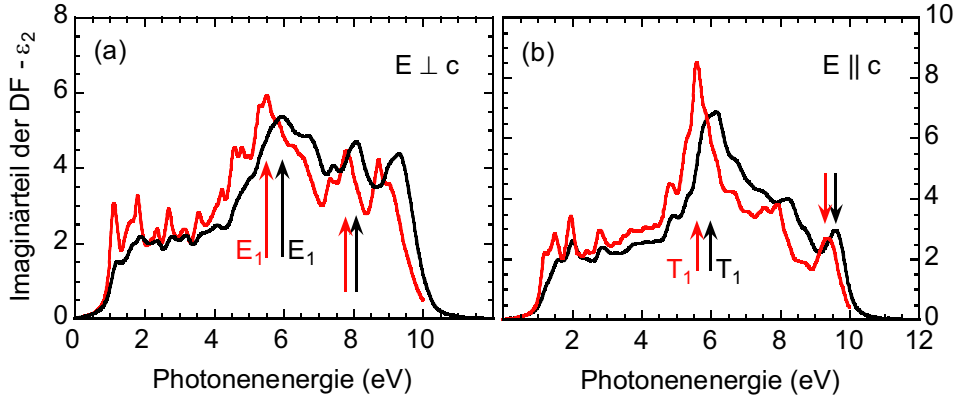


Abb. 3.3: Basierend auf Quasiteilchen-Bandstruktur berechnete Imaginärteile der ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) DF für *wz*-InN. Die schwarzen Linien repräsentieren die Spektren ohne Einbezug von Elektron-Loch-Wechselwirkung (exzitronische Effekte), während diese bei den roten Kurven berücksichtigt wurden. Die Daten entstammen Ref. [54].

ionisch gebundenen Festkörpern, wie z.B. NaCl, Exzitonen, deren Wellenfunktion in einer Einheitszelle lokalisiert sind. Man spricht dann von Frenkel-Exzitonen [146].

Elliott [147] entwickelte bereits 1957 ein grundlegendes Konzept zur Analyse der Wannier-Exzitonen. Die zu lösende Schrödinger-Gleichung zur Beschreibung des Problems unter Berücksichtigung der anziehenden Coulombwechselwirkung ergibt sich zu:

$$\left[E_0 - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_{\vec{R}_e} - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_{\vec{R}_h} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\vec{R}_e - \vec{R}_h|} \right] \Psi(\vec{R}_e, \vec{R}_h) = E \Psi(\vec{R}_e, \vec{R}_h) . \quad (3.23)$$

Durch Transformation in Schwerpunktkoordinaten

$$R = \frac{m_e^* \vec{R}_e + m_h^* \vec{R}_h}{m_e^* + m_h^*} \quad (3.24)$$

und Einführung der reduzierten effektiven Masse nach Gl. (3.20) erfolgt eine Aufteilung des Problems in eine Relativbewegung, beschrieben durch die Relativkoordinate $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$, und eine Schwerpunktsbewegung, durch Ort \vec{R} und Impuls \vec{K} des Schwerpunktes charakterisiert:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = e^{i\vec{K}\vec{R}} \Phi(\vec{r}) . \quad (3.25)$$

Daraus resultiert eine vom Wasserstoff-Problem bekannte Schrödinger-Gleichung, um die Relativbewegung von Elektron und Loch zu beschreiben.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\vec{r}|} \right] \Phi(\vec{r}) = E_{\vec{r}}\Phi(\vec{r}) . \quad (3.26)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist durch die bekannten Wellenfunktionen und Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms gegeben. Man muss allerdings die reduzierte effektive Masse und die Abschirmung des Coulombpotenzials berücksichtigen. Letzterer Einfluss wird in der Dielektrizitätskonstante des Mediums zusammengefasst. Die Lösungen von $E_{\vec{r}} = E_{\vec{r}}(n)$ können sowohl positiv als auch negativ sein und damit Kontinuums- bzw. gebundene Zustände beschreiben. Man erhält dann für die Energieeigenwerte des Elektron-Loch-Paares:

$$E_n(\vec{K}) = E_0 + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - \frac{R_y^*}{n^2} . \quad (3.27)$$

Dabei wird das Exziton durch die effektive Rydbergenergie R_y^* und den effektiven Bohrradius a_B^* charakterisiert. Letzterer zeigt den gemittelten Abstand von Elektron und Loch auf. Beide Größen ergeben sich aus folgenden Gleichungen:

$$R_y^* = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar)^2} , \quad (3.28)$$

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu e^2} \times n . \quad (3.29)$$

Die effektive Elektronenmasse im InN liegt im Bereich von etwa $0,06m_0$ [62, 148], die der Löcher beträgt gemittelt über die errechnete VB-Struktur etwa $0,5m_0$ [140]. Nach Gleichung (3.20) ergibt sich eine reduzierte effektive Masse von $\mu = 0,054m_0$. Mit einem Wert von $\epsilon_r = 9,5$ [149] für die statische Dielektrizitätskonstante resultiert im InN für den Exzitonengrundzustand $n = 1$ eine Bindungsenergie von $R_y^* \approx 8$ meV und ein effektiver Bohrradius von $a_B^* \approx 9$ nm, was einem Wert von ungefähr 15 Gleichgewichtsgitterabständen entspricht. Damit liegt die Bindungsenergie unterhalb der thermischen Energie bei RT $k_B T = 25,86$ meV (Boltzmannkonstante k_B). Eine Beobachtung des Exzitons bei 300 K ist aufgrund der thermischen Verbreiterung also nicht möglich.

Durch die Existenz der Coulomb-Wechselwirkung ändert sich das Aussehen des Imaginärteils der DF im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Einteilchenbild. Ausgehend von der Übergangswahrscheinlichkeit für gebundene Zustände erhält man nun als Ausdruck für ϵ_2 :

$$\varepsilon_2(\hbar\omega) = C \cdot \frac{2\pi\sqrt{R_y^*}}{\hbar^2\omega^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2R_y^*}{n^3} \delta\left(\hbar\omega - E_0 + \frac{R_y^*}{n^2}\right) \quad : \quad \hbar\omega < E_0 \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_2(\hbar\omega) = C \cdot \frac{2\pi\sqrt{R_y^*}}{\hbar^2\omega^2} \cdot \frac{\Theta(\hbar\omega - E_0)}{1 - \exp(-2\pi\sqrt{R_y^*}/\sqrt{\hbar\omega - E_0})} \quad : \quad \hbar\omega > E_0. \quad (3.31)$$

Dabei können nur Exzitonen mit s-Symmetrie ($l=0$) optisch angeregt werden. Ist die Photonenenergie kleiner als die Bandlücke, erhält man ein diskretes Exzitonenspektrum. Die energetische Lage der Niveaus ändert sich mit $1/n^2$, die Intensität mit $1/n^3$. Aus diesem Grund ist im Experiment häufig nur der Grundzustand beobachtbar. Oberhalb der Bandlücke gehen die diskreten Zustände in ein Kontinuum über. Die Grenzwerte $\hbar\omega \rightarrow E_0$ beider Bereiche sind identisch. ε_2 ist also an der Bandkante nicht null, außerdem findet man eine verstärkte Absorption auch oberhalb von E_0 in Bezug auf das Einteilchenbild, was durch den sogenannten Sommerfeld-Faktor beschrieben wird.

Abbildung 3.4 greift die Region der Bandkante aus Darstellung 3.1 noch einmal auf. Zur Übersichtlichkeit wird nur der Imaginärteil der DF von hexagonalem GaN (a) und AlN (b) gezeigt. Man erkennt, dass dieser Bereich in der Realität etwas anders als eben beschrieben aussieht. Homogene und inhomogene Verbreiterungsmechanismen, die zum Teil von der Temperatur abhängen, verschmieren die scharfen Konturen der diskreten Exzitonenzustände bzw. Exzitonenzustände-DF zu einer verbreiterten Resonanz. Dies schildert sich in Abb. 3.4(a) und (b) durch die Erhöhung in ε_2 unterhalb der Bandlücke. Im Kontrast dazu ist im Bild (a) das Absorptionsverhalten illustriert, wie man es im Einteilchenbild erwarten würde. Die Verstärkung im Exzitonenspektrum wird durch den besagten Sommerfeld-Faktor hervorgerufen.

Um einiges differenzierter muss man die DF im Bereich der Absorptionskante unter dem Einfluss von hohen Ladungsträgerkonzentrationen betrachten. Dies ist z.B. für InN und In-reiche Mischkristalle der Fall. Diskrete Exzitonenzustände können in hoch entarteten Materialien nicht beobachtet werden. Das „Elektronenplasma“ schirmt das Coulombpotenzial des Elektron-Loch-Paares ab, wodurch dieses geschwächt wird. Die Folge ist eine Verminderung der exzitonischen Effekte im Spektrum. Der Einfluss des Ladungsträgerplasmas spiegelt sich in einer Abnahme der Exzitonenzustände-Oszillatorstärke wider, da a_B^* mit steigendem N_e wächst. Ab einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration (Mott-Dichte) ist die Exzitonenzustände-Resonanz im Spektrum praktisch nicht mehr existent. Dessen ungeachtet erhöht das vorhandene Coulombpotenzial die Wahrscheinlichkeit, Elektronen und Löcher an der gleichen Position zu finden [61], was eine exzitonische

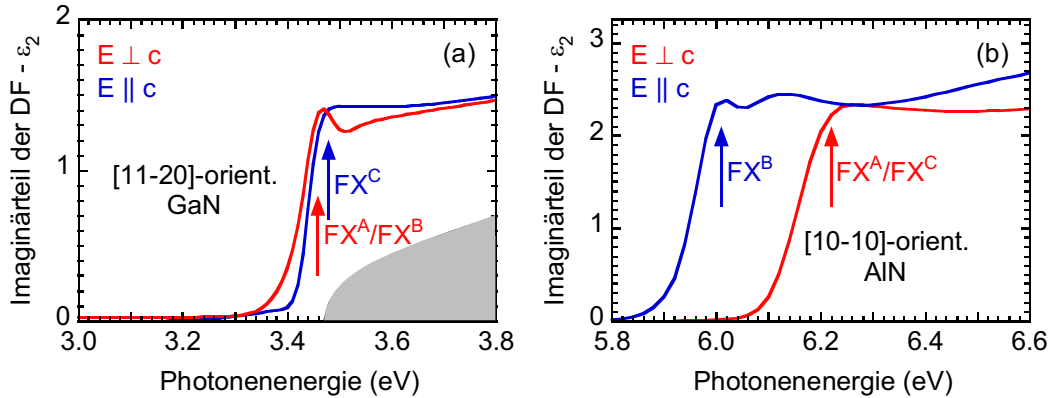


Abb. 3.4: Ausschnitt der Imaginärteile der DFs im Bereich der Bandkante für wz -GaN (a) und wz -AlN (b) aus Abb. 3.1. Die gemäß den optischen Auswahlregeln beobachtbaren Exzitonübergänge sind gekennzeichnet. Der im Teil (a) grau hinterlegte Bereich soll das Absorptionsverhalten im Einteilchenbild illustrieren.

Verstärkung¹ des Spektrums verursacht. Diese ist jedoch für schmallückige Halbleiter relativ schwach aufgrund des kleinen effektiven Exziton-Bohrradius. Daher bestimmen Vielteilcheneffekte, wie die Bandlückenrenormierung und die Burstein-Moss-Verschiebung, die tatsächliche Position der Absorptionskante. Der nächste Abschnitt geht genauer auf beide Effekte ein und präsentiert, basierend auf der Arbeit von Wu *et al.* [62], einen weiterentwickelten, selbstkonsistenten Ansatz, wie BMS und BGR einbezogen werden müssen, um die fundamentale Bandlücke der Halbleiterverbindungen zu gewinnen.

3.3 Einfluss von Vielteilchen-Effekten auf die Absorptionskante

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, haben exzitonische Effekte starken Einfluss auf die DF, besonders im Bereich der Bandlücke. Weiterhin geht aus Abschnitt 3.1 und Gl. (3.15) hervor, dass unter diesen Bedingungen die Bestimmung der Bandlücke über die grafische Darstellung des Absorptionskoeffizienten ($\alpha_j(\hbar\omega)$) ebenfalls nicht korrekt ist, was jedoch in den meisten Arbeiten vernachlässigt wird! Deshalb ist es erforderlich, anstelle des Absorptionskoeffizienten den Imaginärteil der DF im Bereich der Absorptionskante zu analysieren, um Rückschlüsse auf die intrinsische Bandlücke zu ziehen. Dabei soll im Folgenden erstmals ein selbstkonsistenter Ansatz vorgestellt werden,

¹Das bedeutet, dass ε_2 -Spektrum weist im Vergleich zum Einteilchenbild eine erhöhte Amplitude auf, auch wenn die diskreten Exzitonlinien nicht mehr sichtbar sind.

welcher die Auswirkung der Ladungsträgerkonzentration in entarteten Halbleitern mit kleiner Bandlücke und nicht-parabolischem Leitungsband berücksichtigt.

Hohe Elektronenkonzentrationen (ab einige 10^{17} cm^{-3}) bewirken eine Änderung der Bandstruktur in der nahen Umgebung des Γ -Punktes der Brillouinzone und damit verbunden eine Änderung der Absorptionseigenschaften des Halbleiters, was anhand von Abb. 3.5(a) verdeutlicht werden soll. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur das oberste Valenzband gezeigt, was dem der schweren Löcher entspricht. Zwei Effekte müssen hierbei einbezogen werden.

Zunächst führt eine durch Ladungsträger induzierte Vielteilchen-Wechselwirkung zu einer Verkleinerung der Bandlücke (Δ_{BGR}), auch bekannt als Bandlückenrenormierung. Die geringere oder *renormierte* Bandlücke wird im Folgenden als E_{ren} bezeichnet. Zum anderen erzeugen in so einem n-leitenden Material die zusätzlichen Elektronen ein entartetes Fermigas mit einem Fermi-Niveau, welches oberhalb des Leitungsbandminimums liegt. Das bedeutet, dass unter der Annahme von $T = 0 \text{ K}$ alle Zustände im Leitungsband bis zur Fermi-Energie E_{F} besetzt sind. Die Anregung von Elektronen vom Valenzband in diese besetzten Zustände des Leitungsbandes im Bereich $0 \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_{\text{F}}$ (\mathbf{k}_{F} bezeichnet den Fermi-Wellenvektor) durch Absorption von Photonen ist nach dem Pauli-Prinzip verboten. Basierend auf der \mathbf{k} -Erhaltung für die Hauptabsorptionsprozesse verschiebt sich der Anstieg im ε_2 mit steigender Elektronenkonzentration zu höheren Photonenenergien (Burstein-Moss-Verschiebung) [150, 151] und befindet sich bei $E_{\text{F}}(k_{\text{F}})$ (siehe Abb. 3.5(a)). Eine quantitative Beschreibung beider Effekte wird nun im Folgenden gegeben.

Es wurden zwei Ansätze vorgeschlagen, um die BGR für *wz*-InN zu beschreiben. Der erste basiert auf einer semi-empirischen Formel der Form

$$\Delta_{\text{BGR}}^{(1)} = -20 \text{ meV} (N_{\text{e}}/10^{18} \text{ cm}^{-3})^{1/3} . \quad (3.32)$$

Der Vorfaktor wurde mit Hilfe von experimentellen Absorptions- und Photolumineszenzdaten angepasst. Vor Kurzem wurde dieser von einem zuerst vorgeschlagenen Wert von $-11,1 \text{ meV}$ [63] auf nunmehr -20 meV [152] korrigiert. Die zweite Methode zur Darstellung der BGR berechnet die Verschiebung aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Elektronen ($\Delta E_{\text{e-e}}$) sowie zwischen Elektronen und ionisierten Störstellen ($\Delta E_{\text{e-i}}$) separat [62]. In der Summe erhält man eine Minderung der Bandlücke von

$$\Delta_{\text{BGR}}^{(2)} = \Delta E_{\text{e-e}} + \Delta E_{\text{e-i}} . \quad (3.33)$$

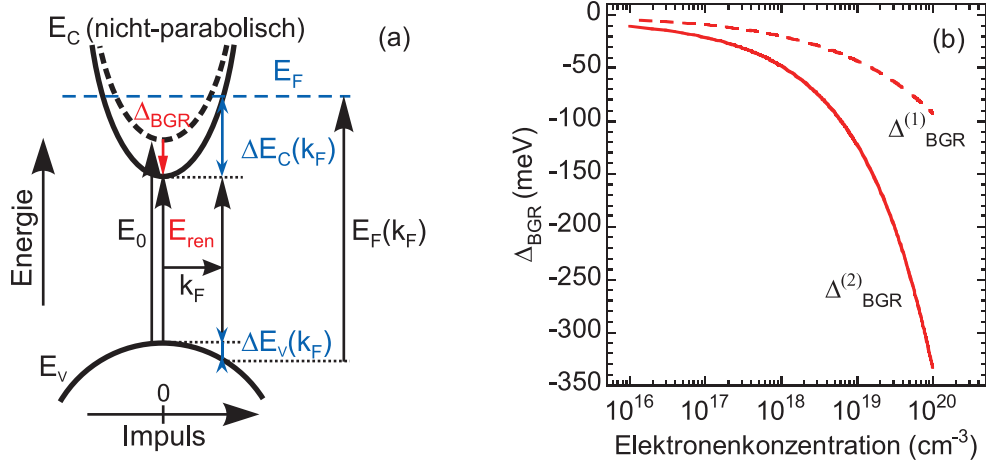


Abb. 3.5: (a) Schematische Darstellung des Bänderverlaufs in der Nähe des Γ -Punktes der BZ verursacht durch den Einfluss von Bandlückenrenormierung (Δ_{BGR}) und Bandfüllungseffekten ($\Delta E_C(k_F)$ und $\Delta E_V(k_F)$), der im Text erläutert wird. (b) Vergleich der berechneten BGR-Verschiebung als Funktion der Elektronenkonzentration entsprechend der zwei unterschiedlichen Ansätze $\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ (gestrichelte Linie) und $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$ (durchgezogene Linie).

Die Abwärtsverschiebung des Leitungsbandes resultierend aus der Elektron-Elektron-Wechselwirkung beträgt

$$\Delta E_{e-e} = -\frac{2e^2 k_F}{4\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r} - \frac{e^2 k_{\text{TF}}}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \left[1 - \frac{4}{\pi} \arctan \left(\frac{k_F}{k_{\text{TF}}} \right) \right]. \quad (3.34)$$

Der Fermi-Wellenvektor ergibt sich aus $k_F = (3\pi^2 N_e)^{1/3}$ und die inverse Thomas-Fermi-Abschirmlänge ist $k_{\text{TF}} = (2/\sqrt{\pi})(k_F/a_B)^{1/2}$. Dabei bezeichnet $a_B = 0,53 \times 10^{-10} \epsilon_r m_0/m_e^*(N_e)$ den skalierten Bohrradius für ein Elektron gemessen in \AA . In Kontrast zu Wu *et al.* [62] wird in dieser Arbeit die mittlere effektive optische Masse $m^*(N_e)$ der kollektiven Elektronenanregung herangezogen. Diese berücksichtigt ferner die nicht-parabolische Dispersion des Leitungsbandes für Materialien mit kleiner Bandlücke und wird nach folgender Gleichung berechnet [153]:

$$\frac{1}{m^*(N_e)} = \frac{1}{12\pi^3 \hbar^2 N_e} \int d\mathbf{k} \frac{\partial^2 E_c(k)}{\partial k^2} f(E_c). \quad (3.35)$$

Das Integral läuft über alle besetzten Zustände im LB. Dabei stellt $f(E_c)$ die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion der Leitungsbandelektronen bei einer Temperatur T dar:

$$f(E_c) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_c(k) - E_F}{k_B T}}}. \quad (3.36)$$

Darin sind $E_c(k) = \hbar\omega + E_v(k)$ und $E_v(k)$ die Valenzbandenergie. Nachfolgend kommt die nächste Änderung im Vergleich zu Wu *et al.* zum Tragen. Die Dispersion des Leitungsbandes $E_c(\mathbf{k})$ sollte hinsichtlich Ref. [62] sowie Gl. (2.7) modifiziert werden. BGR verringert die Bandlücke und verstärkt die Wechselwirkung zwischen dem untersten Leitungsband und den Valenzbändern. Folgerichtig wird in die durch Kane's Zwei-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Modell [133] gegebene Gleichung die renormierte ($E_{\text{ren}} = E_0 + \Delta_{\text{BGR}}$) anstelle der intrinsischen Bandlücke E_0 eingesetzt, um die erhöhte Nichtparabolizität des Leitungsbandes zu berücksichtigen [7, 9]:

$$E_c(\mathbf{k}) = \frac{E_{\text{ren}}}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{1}{2} \sqrt{E_{\text{ren}}^2 + 4E_{\text{P}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}}. \quad (3.37)$$

Dieser Ansatz wurde kürzlich durch DFT-Bandstrukturberechnungen in entarteten dotierten Halbleitern unterstrichen [154]. Ferner und in Übereinstimmung mit jüngsten experimentellen Ergebnissen von Kamińska *et al.* [155] beinhaltet E_{ren} ebenfalls den Einfluss der Verspannung.

Der Beitrag der Elektronen-Störstellen-Wechselwirkung zur Bandlückenverkleinerung kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\Delta E_{e-i} = -\frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r a_{\text{B}} k_{\text{TF}}^3}. \quad (3.38)$$

Für die darauffolgenden Berechnungen der BGR wird ein Wert für ε_r von 9,5 [149] verwendet, der für wz -InN mit einer Bandlücke von 0,67 eV berechnet wurde. Dieser wird ebenfalls in erster Näherung für die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ - und $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Legierungen mit $x \geq 0.67$ benutzt. Zum Vergleich, für GaN und AlN mit ihren deutlich größeren Bandlücken werden in der Literatur Werte von 10,4 [156] bzw. 10,12 [157] berichtet.

Abbildung 3.5(b) zeigt einen Vergleich der berechneten energetischen Absenkung der Übergangsenergien für diese zwei Methoden, $\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ und $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$, als Funktion der Elektronenkonzentration für hexagonale InN-Schichten. Beide Ansätze ergeben deutlich unterschiedliche Ausmaße der BGR, vor allem für hohe Elektronendichten. Dieser Fakt verdeutlicht, dass die Korrektur der BGR bezüglich experimenteller Daten den stärksten Einfluss auf die Bestimmung der intrinsischen Bandlücke hat.

Der zweite Effekt, der hinsichtlich der Interpretation optischer Daten beachtet werden muss, ist die Burstein-Moss-Verschiebung. In entarteten Halbleitern ist das

Fermi-Niveau E_F in Abhängigkeit der Elektronendichte N_e oberhalb des CBM ($\Delta E_c(k_F)$) lokalisiert, was in Abb. 3.5(a) veranschaulicht ist. Beide Größen stehen über das Integral²

$$N_e = \int_{E_{\text{ren}}}^{\infty} f(E_c) D(E) dE, \quad (3.39)$$

mit $D(E)$ als Zustandsdichte der LB-Elektronen, im Zusammenhang. Die Zustandsdichte $D(E)$ erhält man mit Hilfe von Gl. (3.37). Sie ergibt sich zu

$$D(E) = \frac{[k(E)]^2}{\pi^2} \cdot \frac{dk(E)}{dE}. \quad (3.40)$$

Als Folge der LB-Befüllung mit Elektronen findet das Einsetzen der Absorption nicht am Γ -Punkt der BZ (bei $k = 0$) sondern in der Nähe³ des Fermi-Wellenvektors k_F statt. Bei k_F ist die energetische Lage des Valenzbandes geringer im Vergleich zu der am Γ -Punkt, was mit $\Delta E_v(k_F)$ bezeichnet wird (siehe Abb. 3.5(a)). Dies bedeutet, dass ein kleiner Beitrag der BMS ($\Delta E_{cv}(k_F) = \Delta E_c(k_F) - \Delta E_v(k_F) = E_F(k_F) - E_{\text{ren}}$) durch die Krümmung des Valenzbandes verursacht wird. Die dazu benötigte Dispersion des flachen HH-Valenzbandes ($E_v(\mathbf{k})$) kann in parabolischer Näherung mit einer vorgeschlagenen effektiven Löchermasse⁴ von $m_h^* = 0,5 m_0$ [140] beschrieben werden und ergibt sich zu

$$E_v(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}. \quad (3.41)$$

Wie in Abb. 3.5(a) angedeutet, ist die Krümmung des LB viel stärker als die des VB, so dass der Effekt im LB viel größer ist als im VB ($\Delta E_c(k_F) \gg \Delta E_v(k_F)$). Es sei erwähnt, dass für die Analyse der Löchereigenschaften im infraroten Spektralbereich [159] und für die Bestimmung der Löchermobilitäten [160] in Mg-dotierten InN-Schichten sowie für die Auswertung von N_e -abhängiger Abklingdynamik der photoinduzierten Ladungsträger [161] mit $m_h^* = (0,40 - 0,42) m_0$ nur leicht geringere Werte für die effektive Löchermasse zur Anwendung kommen.

Mit den nun eingeführten Gleichungen (3.32)–(3.41) kann der Imaginärteil der DF, welcher über

²Der Nullpunkt dieses Energie-Koordinatensystems wird auf die Leitungsbandkante gelegt, was in diesem Fall identisch mit der Energie des renormierten Gaps E_{ren} ist. Dies kann aus dem Grund geschehen, da die Zustandsdichte der Elektronen für $E < E_c$ null ist [158].

³Bei endlichen Temperaturen stellt die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion keine Stufenfunktion dar, sondern ist entsprechend verbreitert.

⁴Dazu gibt es keine eindeutigen experimentellen Ergebnisse. Die Spannbreite der publizierten Werte für die Masse der schweren Löcher reicht etwa von $0,3 - 1,7 m_0$.

$$\varepsilon_2(\hbar\omega) \sim \frac{1}{(\hbar\omega)^2} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} |P_{cv}|^2 [1 - f(E_c)] \times \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) d^3k \quad (3.42)$$

proportional zur kombinierten Zustandsdichte ist, analysiert werden. Der Term $[1 - f(E_c)]$ berücksichtigt, dass Absorption unbesetzte Zustände im LB benötigt. Die Nichtparabolizität des Leitungsbandes wird einbezogen, indem für $E_c(k)$ Gl. (3.37) eingesetzt wird. Die Integration wird im reziproken (k) Raum über die ganze BZ ausgeführt.

Die ganze Problematik muss selbstkonsistent gelöst werden, da alle benötigten Größen (E_{ren} , E_{F} , $\Delta E_{\text{cv}}(k_{\text{F}})$ und $m^*(N_e)$) über die BGR und/oder BMS von der Elektronenkonzentration abhängen. Letztere und die Elektronenbeweglichkeit resultieren aus der Auswertung von SE-Spektren im mittleren Infrarot (MIR), welche neben den charakteristischen Phononenmoden auch die Plasmafrequenz $\omega_{\text{p},j}$ und deren Verbreiterung $\gamma_{\text{p},j}$ liefert. Die Größen sind über folgende Gleichungen miteinander verknüpft [153]:

$$\omega_{\text{p},j}^2 = \frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty,j} m_j^*(N_e)} \quad (3.43)$$

und

$$\mu_{e,j} = \frac{e}{m_j^*(N_e) \gamma_{\text{p},j}}. \quad (3.44)$$

Es muss beachtet werden, dass nur das Verhältnis $N_e/m^*(N_e)$ direkt aus der Plasmafrequenz bestimmt werden kann [152, 162]. Deshalb müssen die MIR-Daten zusammen mit dem Spektrum im Bereich der Bandlücke analysiert werden. Es soll im Folgenden beispielhaft dargestellt werden, wie man auf der Basis einer ermittelten Plasmafrequenz im MIR und des Verlaufs von $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ in der Nähe der Absorptionskante alle relevanten Größen der BGR und BMS selbstkonsistent berechnen kann. Mit deren Hilfe erhält man anschließend die intrinsische Bandlücke jeder Probe.

Als Ausgangspunkt soll eine experimentell bestimmte Plasmafrequenz von $\omega_{\text{p}} = 700 \text{ cm}^{-1}$ dienen. Man erhält unter der Annahme einer bestimmten effektiven optischen Elektronenmasse über Gl. (3.43) sofort die Elektronendichte im Volumen des Materials. Da die effektive Masse eben nicht genau bekannt ist, soll mit einem Startwert von $m^*(N_e) = 0,07m_0$ aus Ref. [62] begonnen werden. Daraus resultiert⁵ eine Elektronenkonzentration

⁵Für die Berechnung gemäß Gl. (3.43) wird ein $\varepsilon_{\infty} = 7,78$ benutzt. Diese Größe ist ebenfalls Proben- bzw. N_e -abhängig (siehe Abschnitt 5.4).

zentration von $N_e(\text{IR-SE}) = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Im nächsten Schritt löst man das Integral in Gl. (3.39) numerisch. Dabei hat man zwei einstellbare Parameter:

- E_{ren} , welcher über Gl. (3.37)⁶ mit der Zustandsdichte gemäß Gl. (3.40) verknüpft ist.
- Fermi-Energie oberhalb des CBM, bezeichnet als $\Delta E_c(k_F)$.

$\Delta E_c(k_F)$ wird variiert, bis die Elektronendichte mit dem obigen Wert aus der IR-SE-Analyse überein stimmt. Für $N_e(\text{IR-SE}) = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich $\Delta E_c(k_F) = 105 \text{ meV}$. Die Kenntnis von $\Delta E_c(k_F)$ liefert nun drei weitere wichtige Größen:

- Mit Hilfe von Gl. (3.35) lässt sich die mittlere effektive optische Masse $m^*(N_e)$ der kollektiven Elektronenanregung berechnen.
- Über $\Delta E_c(k_F)$ und Umstellen von Gl. (3.37) erhält man den Fermi-Wellenvektor k_F .
- Das Einsetzen von k_F in Gl. (3.41) liefert den Beitrag des VB ($\Delta E_v(k_F)$) zur BMS.

In Bezug auf den ersten Punkt ergibt sich anhand dieses Beispiels ein Wert von $m^*(N_e) = 0,0706m_0$. Dieser wird mit dem Startwert verglichen. Bei Abweichung wird die Prozedur mit dem neuen Wert wiederholt. Zum Vergleich: die effektive Elektronenmasse am CBM beträgt nach dieser Methode $m^*(\text{CBM}) = 0,567m_0$, die an der Fermi-Energie $m^*(E_F) = 0,740m_0$. Aus den Punkten zwei und drei resultiert ein negativer VB-Beitrag von $\Delta E_v(k_F) = -13 \text{ meV}$, da das VBM die Nulllinie bildet.

Mit dem Wissen dieser Größen lässt sich nunmehr die kombinierte Zustandsdichte von VB und LB berechnen, welche über Gl. (3.42) proportional zu $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ ist. Die rote Kurve in Abb. 3.6(a) zeigt den so erhaltenen spektralen Verlauf von $\varepsilon_2(\hbar\omega)$. Dabei wurden diese und alle dargestellten Kurven auf der hochenergetischen Seite auf den Wert 2,2 normiert. In den Kapiteln 5 – 7 dieser Arbeit werden die Amplituden der berechneten Spektren auf die der experimentell gewonnenen ε_2 -Daten normiert und anschließend verglichen. Zeigt sich eine Übereinstimmung, ist die Anpassung damit beendet. Treten Abweichungen der Absorptionskanten beider Verläufe auf, werden die Berechnungen mit veränderten Eingangsparametern (E_{ren} und $\Delta E_c(k_F)$) wiederholt, bis eine Übereinstimmung erzielt wird. Man beachte, dass die neuen Parameter auch Auswirkung auf $m^*(N_e)$ haben und damit ebenfalls N_e selbst und Δ_{BGR} ändern. Das ganze System muss am Ende selbstkonsistent gelöst sein.

⁶Die Energiedispersion wird durch einen mit dem Impulsmatrixelement verknüpften Energieparameter von $E_P = 10 \text{ eV}$ aus Quelle [62] beschrieben.

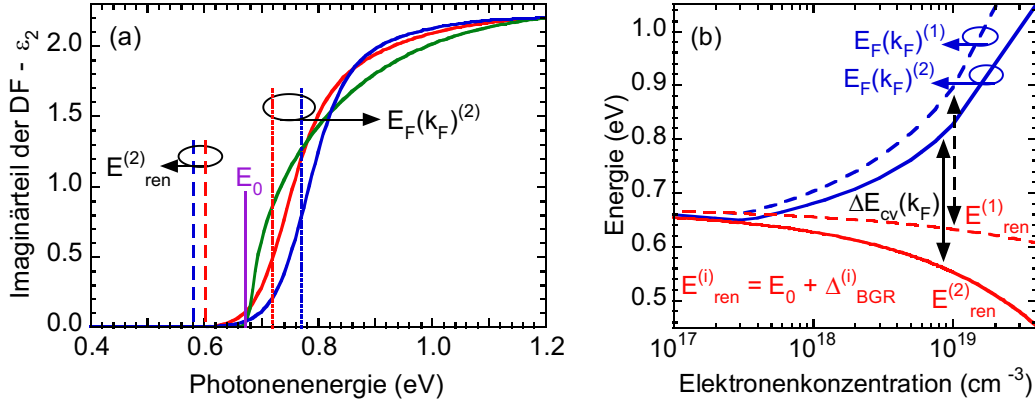


Abb. 3.6: (a) Unter Verwendung einer fundamentalen Bandlücke von $E_0 = 0,675$ eV und eines E_P -Parameters von 10 eV berechneter spektraler Verlauf des Imaginärteils der DF im Bereich der Bandlücke. Die grüne Kurve entspricht dem ε_2 von nicht-entartetem InN mit einer Fermi-Energie 150 meV unterhalb des CBM. Die massive rote und blaue Linie geben das Absorptionsverhalten bei vorhandenen Elektronendichten von $N_e = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $N_e = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wieder. Die unter diesen Bedingungen resultierenden Positionen der Absorptionskante $E_F(k_F)$ und der dazugehörigen renormierten Bandlücke E_{ren} sind durch vertikale Linien entsprechend farblich eingezeichnet. (b) $E_F(k_F)$ (blaue Linien) sowie E_{ren} (rote Linien) für zwei mögliche Ansätze $\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ und $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$ als Funktion der Elektronendichte in hoch entartetem InN. Die Differenz zwischen beiden Kurven, $\Delta E_{\text{cv}}(k_F)$, bezeichnet die bereits eingeführte BMS.

Da diesem Beispielfall keine experimentellen Daten zu Grunde liegen, wird neben ω_p auch E_{ren} vorgegeben. Letztere Größe beträgt 0,602 eV. Der gesamte Beitrag zur BMS stellt sich dar als $\Delta E_c(k_F) - \Delta E_v(k_F) = \Delta E_{\text{cv}}(k_F) = 118$ meV. Die Position der Absorptionskante berechnet sich durch $E_{\text{ren}} + \Delta E_{\text{cv}}(k_F) = E_F(k_F) = 0,720$ meV. Sowohl E_{ren} als auch $E_F(k_F)$ sind in Abb. 3.6(a) durch vertikale Linien gekennzeichnet. Für die Berechnung der Bandlückenrenormierung $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$ werden die Gleichungen (3.34) und (3.38) verwendet. Der Einfachheit halber wird sich zur Erläuterung nur auf den zweiten BGR-Ansatz beschränkt. Als Ergebnis bekommt man einen Wert von $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)} = 73$ meV. Die blaue Kurve in Abb. 3.6(a) zeigt das berechnete $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Spektrum, wenn die MIR-Daten eine Elektronendichte von $N_e(\text{IR-SE}) = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ implizieren. Man erkennt eine deutliche Blauverschiebung mit steigendem N_e . Die N_e -abhängigen Größen betragen $m^*(N_e) = 0,0734m_0$, $E_F(k_F) = 0,771$ eV, $E_{\text{ren}} = 0,580$ eV und $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)} = 95$ meV. In beiden Fällen bekommt man durch die Rückwärtsrechnung – beginnend bei $E_F(k_F)$ – eine intrinsische Bandlücke $E_0 = E_{\text{ren}} - \Delta_{\text{BGR}}^{(2)} = 0,675$ eV. Zum Vergleich, die grüne Kurve entspricht dem Absorptionsverhalten von nicht-entartetem InN mit einer Fermi-Energie, die 150 meV unterhalb des CBM liegt. Man hat demnach keinen Beitrag zur

BMS. Die Absorption setzt nahe am CBM ein, da die BGR nur sehr kleine Werte annimmt und im LB keine besetzten Zustände existieren.

Abbildung 3.6(b) verdeutlicht nochmals grafisch, was in 3.6(a) durch die vertikalen Linien angedeutet ist. Die Abhängigkeit ist hier für beide BGR-Effekte gerechnet. Anhand dieser Abbildung und des vorgestellten Ansatzes lassen sich folgende Rückschlüsse ziehen:

- BGR und BMS nehmen betragsmäßig mit steigender Elektronenkonzentration zu. Dabei wirkt die BGR der Blauverschiebung der BMS im Vergleich zu einer starren Bandstruktur entgegen. Für ausreichend kleine Elektronendichten ($N_e < 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) beobachtet man sogar eine Rotverschiebung der Absorptionskante.
- Bei einem bestimmten N_e (abhängig vom BGR-Ansatz) sind die Beiträge von BGR und BMS gleich groß, so dass die Absorptionskante ungefähr der intrinsischen Bandlücke entsprechen sollte. Ist N_e größer, dominiert die BMS ($\Delta E_{cv}(k_F) > \Delta_{\text{BGR}}$).
- Da mit zunehmender Elektronendichte die Fermi-Energie im LB steigt, werden immer mehr Zustände durch Elektronen besetzt. Das führt zu einer Erhöhung von $m^*(N_e)$ und auch $m^*(E_F)$. Gleichzeitig verringert sich die renormierte Bandlücke E_{ren} und damit auch $m^*(\text{CBM})$.

4 Optische Untersuchungsmethoden

Die verwendeten optischen Untersuchungsmethoden werden in diesem Kapitel vorgestellt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei vor allem auf der spektroskopischen Ellipsometrie. Es wird ein Überblick über die Grundlagen der Ellipsometrie, den experimentellen Aufbau der einzelnen Ellipsometertypen sowie die Herangehensweise zur Auswertung der gewonnenen Spektren gegeben. Die Daten setzen sich dabei aus Messungen von drei Spektralbereichen zusammen. Das Intervall im mittleren Infrarot (MIR) reicht von $300 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ (ca. $0,04 - 0,25 \text{ eV}$) und wird vor allem durch Phononen und freie Ladungsträger bestimmt. Die zweite Spanne deckt die Spektren vom nahen Infrarot (NIR) bis ins nahe Ultraviolett (UV) ab ($0,54 - 6,42 \text{ eV}$). Für den dritten Bereich ($4 - 16 \text{ eV}$) bis ins Vakuumultraviolett (VUV) ist es erforderlich unter Ultrahochvakuum (UHV) zu messen. Dieses Ellipsometer ist am „Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung II“ (BESSY II) angeschlossen. Dieses System erlaubt es auch temperaturabhängige Messungen aufzunehmen. Die Auswertung der Daten liefert die optischen Konstanten eines Materials in Form der dielektrischen Funktion, aus der Rückschlüsse über Phononen- und Plasmafrequenzen sowie die Bandlücke und die hochenergetischen kritischen Punkte der Bandstruktur gezogen werden können. Diese Analyse bildet den Hauptteil dieser Arbeit. Ergänzend dazu wurden ebenfalls Photolumineszenzmessungen durchgeführt, deren Methode im zweiten Teil erläutert wird.

4.1 Spektroskopische Ellipsometrie

4.1.1 Grundlagen

Die spektroskopische Ellipsometrie ist ein wichtiges Messprinzip, um Schichten zu untersuchen und zu charakterisieren. Sie stellt eine Standardmethode zur Bestimmung von Schichtdicken und optischen Konstanten, d.h. der komplexen DF $\bar{\epsilon}_j(\hbar\omega) = \epsilon_{1,j}(\hbar\omega) + i\epsilon_{2,j}(\hbar\omega)$ bzw. des komplexen Brechungsindex $\bar{N}_j(\hbar\omega) = n_j(\hbar\omega) + i\kappa_j(\hbar\omega)$, dar. Dabei wird meist linear polarisiertes Licht auf die Probe eingestrahlt und das von der Probe reflektierte Licht hinsichtlich seiner Polarisationsseigenschaften analysiert. Die

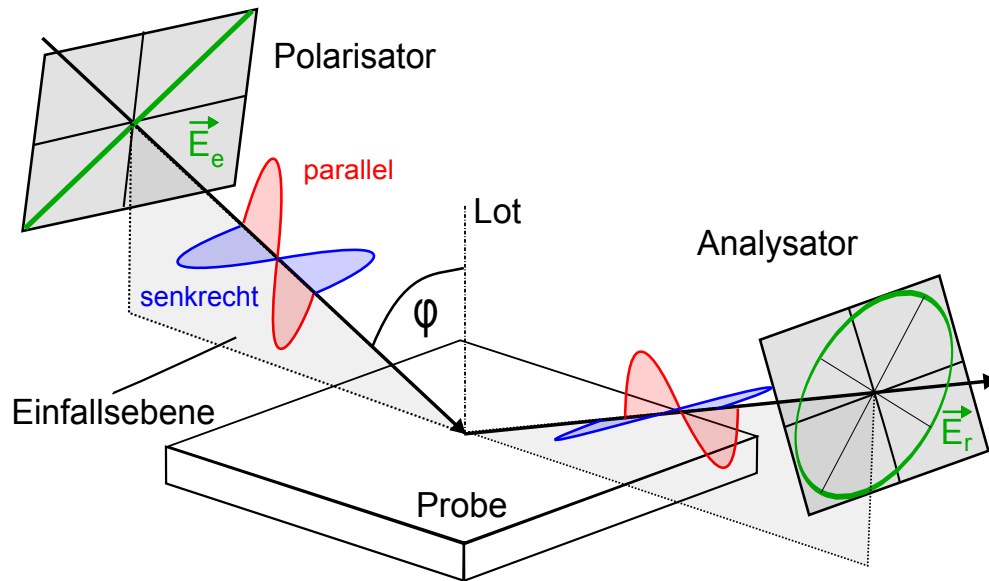


Abb. 4.1: Strahlgeometrie bei ellipsometrischen Messungen; Zerlegung des \vec{E} -Vektors in parallele und senkrechte Komponente bezüglich der Einfallsebene.

Tatsache, dass das Licht im allgemeinen nach der Wechselwirkung mit der Probe elliptisch polarisiert ist, gab dem Verfahren seinen Namen.

Zum Verständnis geht man zunächst von ebenen elektromagnetischen Wellen aus. Diese sind eine Lösung der Maxwellgleichungen und haben die Form

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}. \quad (4.1)$$

Trifft eine ebene Welle auf eine Grenzfläche, so kann man sie immer vektoriell in eine Komponente, bei der das \vec{E} -Feld senkrecht zur Einfallsebene schwingt, und eine Komponente mit parallelem \vec{E} -Feld zerlegen (siehe Abbildung 4.1). Die Einfallsebene wird durch einfallenden Strahl und Lot aufgespannt. Man kann schreiben:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} \bar{E}_p \\ \bar{E}_s \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Trifft eine einfallende Welle (Medium 0) auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes, wird ein Teil reflektiert und ein Teil gebrochen und dringt in das Medium 1 ein. Für parallele und senkrechte Feldkomponenten ergibt sich dabei ein unterschiedliches Verhalten. Die Abläufe an der Grenzfläche werden durch die Gleichungen

$$\begin{pmatrix} \bar{E}_p \\ \bar{E}_s \end{pmatrix}_r = \begin{pmatrix} \bar{r}_p & 0 \\ 0 & \bar{r}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{E}_p \\ \bar{E}_s \end{pmatrix}_e, \quad (4.3)$$

$$\begin{pmatrix} \bar{E}_p \\ \bar{E}_s \end{pmatrix}_t = \begin{pmatrix} \bar{t}_p & 0 \\ 0 & \bar{t}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{E}_p \\ \bar{E}_s \end{pmatrix}_e \quad (4.4)$$

beschrieben. Die Indizes e, r und t stellen einfallende, reflektierte und transmittierte Feldkomponenten dar. Die (2×2) -Matrizen enthalten die komplexen Fresnelkoeffizienten für die Reflexion und die Transmission. Damit kann man das jeweilige Verhältnis von der reflektierten bzw. transmittierten zur einfallenden Komponente angeben:

$$\bar{r}_p \equiv \frac{\bar{E}_{p,r}}{\bar{E}_{p,e}}, \quad (4.5)$$

$$\bar{t}_p \equiv \frac{\bar{E}_{p,t}}{\bar{E}_{p,e}}, \quad (4.6)$$

$$\bar{r}_s \equiv \frac{\bar{E}_{s,r}}{\bar{E}_{s,e}}, \quad (4.7)$$

$$\bar{t}_s \equiv \frac{\bar{E}_{s,t}}{\bar{E}_{s,e}}. \quad (4.8)$$

Aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz

$$\bar{N}_0 \sin \varphi_0 = \bar{N}_1 \sin \bar{\varphi}_1 \quad (4.9)$$

und den Stetigkeitsbedingungen der Feldkomponenten an Grenzflächen lassen sich die Fresnelkoeffizienten gewinnen. Das Medium der einfallenden Welle wird mit dem Index 0 bezeichnet, das Medium der transmittierten Welle mit dem Index 1. φ ist der Winkel zwischen Ausbreitungsrichtung und Einfallslot. \bar{N} stellt den komplexen Brechungsindex des jeweiligen Mediums dar. Damit ergibt sich:

$$\bar{r}_p = \frac{\bar{N}_1 \cos \varphi_0 - \bar{N}_0 \cos \bar{\varphi}_1}{\bar{N}_1 \cos \varphi_0 + \bar{N}_0 \cos \bar{\varphi}_1}, \quad (4.10)$$

$$\bar{r}_s = \frac{\bar{N}_0 \cos \varphi_0 - \bar{N}_1 \cos \bar{\varphi}_1}{\bar{N}_0 \cos \varphi_0 + \bar{N}_1 \cos \bar{\varphi}_1}, \quad (4.11)$$

$$\bar{t}_p = \frac{2\bar{N}_0 \cos \varphi_0}{\bar{N}_1 \cos \varphi_0 + \bar{N}_0 \cos \bar{\varphi}_1}, \quad (4.12)$$

$$\bar{t}_s = \frac{2\bar{N}_0 \cos \varphi_0}{\bar{N}_0 \cos \varphi_0 + \bar{N}_1 \cos \bar{\varphi}_1}. \quad (4.13)$$

Für den Erhalt der Reflektivitäten und Transmittivitäten hat man das Betragsquadrat der komplexen Fresnelkoeffizienten zu bilden.

Die bisherigen Betrachtungen gelten für zwei halbbunendliche Medien. Für ein System aus mehreren ebenen parallelen Schichten werden die Verhältnisse komplizierter. Abbildung 4.2 liefert eine Darstellung für einen einzelnen Film (Medium 1) der Dicke d auf einem halbbunendlichen Substrat (Medium 2) im umgebenden Medium 0. Lässt man auf eine solche Probe einen Lichtstrahl einfallen, kommt es zu Vielfachreflexionen an den Grenzflächen. Die Feldstärke von jedem der eingezeichneten Strahlen ergibt sich durch die entsprechende (gegebenenfalls mehrfache) Multiplikation der oben eingeführten (2×2) -Matrizen (Gleichungen (4.3) und (4.4)) für jeden einzelnen Grenzflächenkontakt. Aufgrund der unterschiedlichen optischen Wege unterscheiden sich die reflektierten Strahlen in ihrer Phasenlage. Da sich die Wegdifferenz aus dem mehrfachen Durchlaufen des Films ergibt, empfiehlt es sich, eine Phasendicke β für den Film einzuführen, die bei gegebenem Einfallswinkel und Wellenlänge durch

$$\begin{aligned} \beta = \bar{N}_1 d \cdot k \cos \bar{\varphi}_1 = kd \cdot \bar{N}_1 \sqrt{1 - \sin^2 \bar{\varphi}_1} &= kd \cdot \bar{N}_1 \sqrt{1 - \frac{\bar{N}_0^2 \sin^2 \varphi_0}{\bar{N}_1^2}} \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} d \cdot \sqrt{\bar{N}_1^2 - \bar{N}_0^2 \sin^2 \varphi_0} \end{aligned} \quad (4.14)$$

bestimmt wird. Die gesamte reflektierte Feldstärke erhält man durch phasenrichtiges Aufsummieren der einzelnen Strahlen:

$$\bar{E}_{r,\text{total}} = \left(\bar{r}_{01} + \bar{t}_{10}\bar{t}_{01} e^{i2\beta} \sum_{\nu=2}^{\infty} (\bar{r}_{10})^{\nu-2} (\bar{r}_{12})^{\nu-2} e^{-i2\nu\beta} \right) \cdot \bar{E}_e. \quad (4.15)$$

Die Indizes der Fresnelkoeffizienten bezeichnen jeweils die Grenzfläche zwischen den entsprechenden Medien. Da mit steigender Anzahl an Grenzflächenkontakten die Feldstärke des betrachteten Strahls schnell abnimmt, ist zu erkennen, dass die Glieder in der Summe von Gl. (4.15) eine konvergente Reihe bilden. Unter Berücksichtigung von Nebenbedingungen erhält man

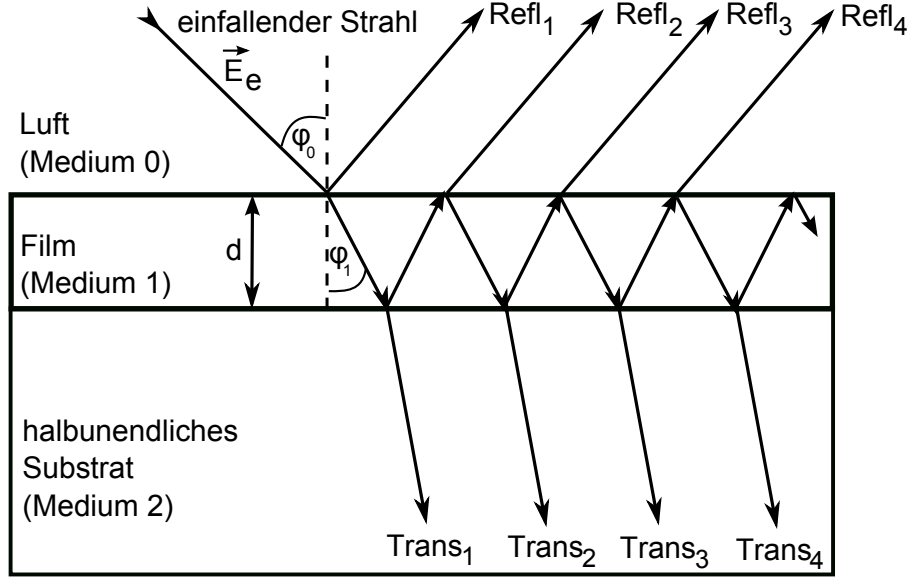


Abb. 4.2: Vielfachreflexion (Refl) und -transmission (Trans) für einen einzelnen dünnen Film auf einem halbusendlichen Substrat.

$$\bar{E}_{r,\text{total}} = \left(\frac{\bar{r}_{01} + \bar{r}_{12}e^{-i2\beta}}{1 + \bar{r}_{01}\bar{r}_{12}e^{-i2\beta}} \right) \cdot \bar{E}_e. \quad (4.16)$$

Hiermit sind die Pseudo-Reflexions-Fresnelkoeffizienten gegeben, die das Gesamtsystem beschreiben:

$$\langle \bar{r}_p \rangle \equiv \frac{\bar{E}_{p,r,\text{total}}}{\bar{E}_{p,e}} = \frac{\bar{r}_{p,01} + \bar{r}_{p,12}e^{-i2\beta}}{1 + \bar{r}_{p,01}\bar{r}_{p,12}e^{-i2\beta}}, \quad (4.17)$$

$$\langle \bar{r}_s \rangle \equiv \frac{\bar{E}_{s,r,\text{total}}}{\bar{E}_{s,e}} = \frac{\bar{r}_{s,01} + \bar{r}_{s,12}e^{-i2\beta}}{1 + \bar{r}_{s,01}\bar{r}_{s,12}e^{-i2\beta}}. \quad (4.18)$$

Die Parameter, die die Probe charakterisieren und die mit Hilfe eines Ellipsometers bestimmt werden, sind Ψ und Δ . Diese zwei Größen stehen mit dem Verhältnis der Pseudo-Reflexions-Fresnelkoeffizienten über nachfolgende Gleichung in Zusammenhang.

$$\bar{\rho} = \frac{\langle \bar{r}_p \rangle}{\langle \bar{r}_s \rangle} = \frac{|\langle \bar{r}_p \rangle|}{|\langle \bar{r}_s \rangle|} \cdot e^{i(\delta_p - \delta_s)} \equiv \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}. \quad (4.19)$$

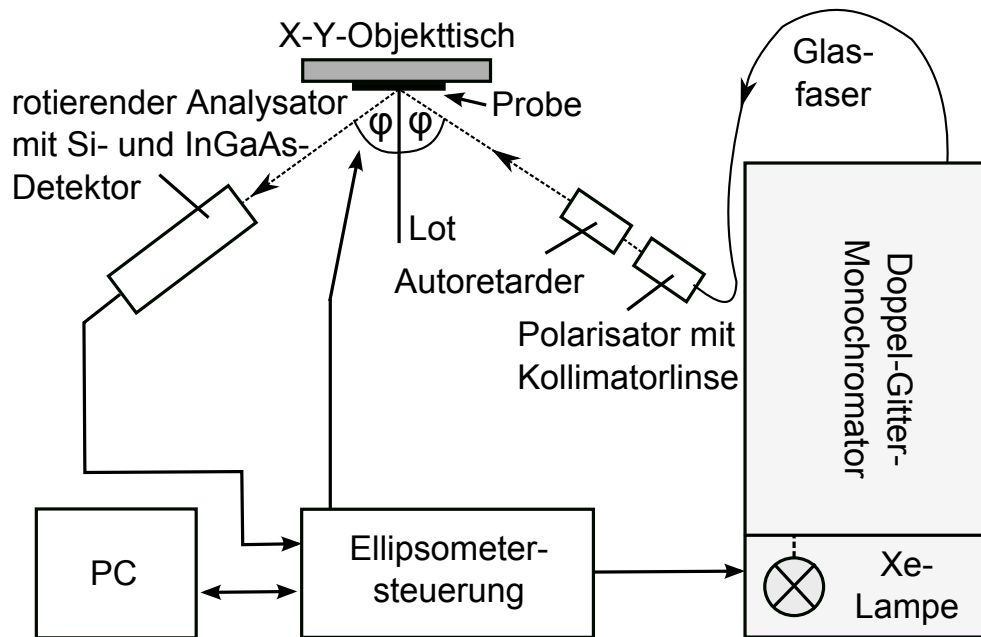


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des Ellipsometers vom Typ „Woollam VASE“.

Darin ist $\delta_{p/s}$ der Phasenunterschied zwischen der reflektierten und einfallenden parallelen (δ_p) bzw. senkrechten (δ_s) elektrischen Feldkomponente und Δ wiederum die Differenz zwischen diesen beiden Phasenunterschieden.

4.1.2 Experimenteller Aufbau des Ellipsometers „Woollam VASE“

Der prinzipielle Aufbau des Ellipsometers vom Typ „Woollam VASE“ (VASE - variable angle spectroscopic ellipsometry) des Herstellers „J. A. Woollam Co., Inc.“ ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Als Lichtquelle dient eine Xenon-Hochdrucklampe mit nachgeschaltetem Monochromator. Der spektrale Bereich reicht von 0,54 bis 6,42 eV. Ein Polarisator mit anschließender Kollimatorlinse sorgt für eine lineare Polarisation und nahezu parallelen Strahlenverlauf des auf die Probe fallenden Lichtes. Mit Hilfe eines rotierenden Analysators (typischerweise 10...60 Hz) und des Detektors (je nach Spektralbereich InGaAs- oder Si-Diode) kann der Polarisationszustand des von der Probe reflektierten Lichtes bestimmt werden.

Das Ellipsometer arbeitet besonders empfindlich, wenn das am Detektor ankommende Licht nahezu zirkular polarisiert ist. Für nahezu linear polarisiertes Licht ist die Empfindlichkeit nur gering. Diese Problematik wird umgangen, indem nach dem

Polarisator noch ein computergesteuerter variabler Verzögerer (Retarder) angebracht wird. So ist es möglich, den Polarisationszustand der einfallenden Welle in definierter Weise so zu verändern, dass die Messung stets mit größtmöglicher Genauigkeit erfolgen kann. Mit Hilfe des Verzögerers kann auch zwischen links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht unterschieden werden. Das Signal enthält einen Gleichanteil, der von einem Wechselfeld überlagert wird. Die Signalform ist dabei vom Polarisationszustand des auf den Analysator auftreffenden Lichtes abhängig. Bei linear polarisiertem Licht ergibt sich ein sinusförmiges, bei zirkular polarisiertem Licht ein konstantes Signal. Bei elliptisch polarisiertem Licht ergibt es die oben erwähnte Überlagerung von beiden. Die Intensität am Detektor ist

$$I_D \propto 1 + \alpha \cos(2A) + \beta \sin(2A), \quad (4.20)$$

mit A als Azimutwinkel des Analysators. Die beiden Größen, die eigentlich vom Ellipsometer gemessen werden, sind die Fourierkoeffizienten α und β . Diese erhält man, indem das Signal fourieranalysiert wird. Sie sind gegeben durch

$$\alpha = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \quad \text{und} \quad (4.21)$$

$$\beta = \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P}, \quad (4.22)$$

mit P als Azimutwinkel des Polarisators. Aus den ermittelten Fourierkoeffizienten können die charakteristischen Größen Ψ und Δ berechnet werden.

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \cdot |\tan P| \quad (4.23)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \cdot \frac{\tan P}{|\tan P|} \quad (4.24)$$

Für eine exakte Auswertung des Messsignals müssen in einem Kalibrierungsverfahren noch drei Parameter bestimmt werden [163]. Diese sind der Absolutwinkel des Analysators A_0 und des Polarisators P_0 sowie die Größe η , welche die Dämpfung des Wechselsignals gegenüber dem Gleichanteil beschreibt, hervorgerufen durch die Auswerteelektronik. Die experimentell bestimmten α und β sind um A_0 und η zu korrigieren. Die modifizierten Fourierkoeffizienten sind dann

$$\alpha' = \eta(\alpha \cos 2A_0 + \beta \sin 2A_0), \quad (4.25)$$

$$\beta' = \eta(\beta \cos 2A_0 - \alpha \sin 2A_0). \quad (4.26)$$

Damit werden die Gleichungen (4.23) und (4.24) zu

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha'}{1 - \alpha'}} \cdot |\tan(P - P_0)| \quad (4.27)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta'}{\sqrt{1 - \alpha'^2}} \cdot \frac{\tan(P - P_0)}{|\tan(P - P_0)|} \quad (4.28)$$

transformiert. Mit den Gleichungen (4.25) - (4.28) ist man nun in der Lage, aus den bestimmten Fourierkoeffizienten des Detektorsignals die ellipsometrischen Größen Ψ und Δ zu gewinnen.

4.1.3 Experimenteller Aufbau des BESSY-Ellipsometers

Für Ellipsometrie im hochenergetischen Bereich wurde Synchrotronstrahlung als Lichtquelle [164] verwendet. Das dafür benutzte Ellipsometer steht am BESSY II in Berlin. Es wurde von der Gruppe um N. Esser und C. Cobet (ISAS Berlin) aufgebaut und nun zusammen mit externen Nutzern betrieben. Die Funktionsweise basiert auf dem Prinzip des rotierenden Analysators. Die Synchrotronstrahlung wird durch Dipolmagnete erzeugt und hat einen Spektralbereich von Infrarot bis zu hochenergetischen Röntgenstrahlen. Der zugängliche Energiebereich hängt dabei vom geometrischen Aufbau des Monochromators und den verwendeten Teilen, wie Prismen oder Fenstern, ab. In diesem Fall reicht der spektrale Bereich von 3 bis 9,8 eV. Dabei wird ein 3m NIM (3 m normal incidence monochromator) mit einem 600 l/mm Gitter (MgF₂/Al-Beschichtung) [165] genutzt. Die spektrale Auflösung des Monochromators ist durch

$$\Delta E_{[\mu\text{eV}]} = 0.448 E_{[\text{eV}]}^2 \sqrt{S_{1[\mu\text{m}]}^2 + S_{2[\mu\text{m}]}^2} \quad (4.29)$$

gegeben, wobei S_1 und S_2 die Eingangs- und Ausgangsspaltbreite bezeichnen. E steht für die momentane Photonenenergie. Für die Experimente wurde eine Spaltbreite von rund 100 μm benutzt, das ergibt eine spektrale Auflösung von ungefähr 5 meV bei einer Photonenenergie von 8 eV. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

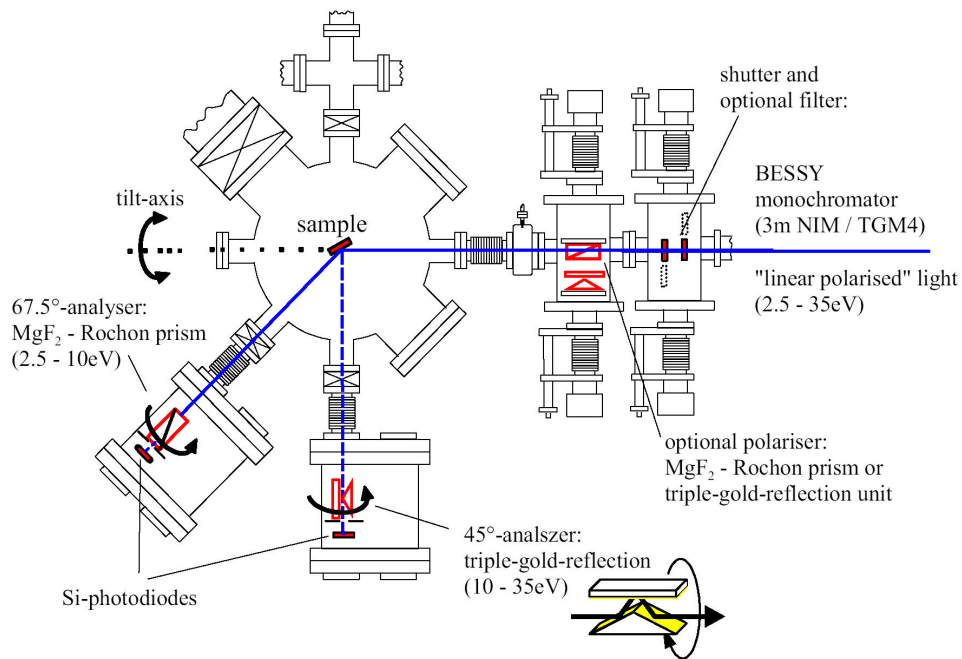


Abb. 4.4: Bildliche Darstellung der Ellipsometeranordnung am BESSY II (nach [166]).

Aufgrund von Messungen bis 9,8 eV ist das gesamte optische System in eine UHV-Kammer eingebettet. Die Kammer ist dabei mit dem UHV-System des Elektronenspeicherrings verbunden. Der Druck in der Hauptkammer, in der die Probe befestigt ist, beträgt 2×10^{-10} mbar. Unter diesen Bedingungen können die zu untersuchenden Proben ausgeheizt werden (bis zu 1500 °C möglich), z.B. für Oberflächenpräparationen. Weiterhin können Tieftemperaturmessungen durchgeführt werden. Hierbei wird das System durch flüssigen Stickstoff abgekühlt.

Vor der Hauptkammer passiert der Strahl zwei kleinere Kammern, die zwei unterschiedliche Polarisatoren, optische Filter und Blenden für die Dunkelstrommessung beinhalten. Anschließend wird der Lichtstrahl an der Probe unter 67,5° reflektiert und trifft, nachdem er den rotierenden Analysator passiert hat, auf eine Si-Photodiode [167]. Dabei kann man im optischen Aufbau auf einen weiteren Spiegel zur zusätzlichen Fokussierung des Strahls aufgrund der intensiven und gebündelten Synchrotronstrahlung verzichten. Darin liegt auch der Hauptvorteil dieses Systems. In Standardsystemen mit rotierendem Analysator oder Polarisator muss das Licht nach oder vor dem rotierenden Element refokussiert werden, was sich auf die Messung auswirken kann. Da ein Gittermonochromator benutzt wird, muss Licht zweiter Ordnung herausgefiltert werden. Für

den Bereich zwischen 3 und 5 eV wird dafür ein Quarzfilter verwendet, zwischen 5 und 9,8 eV agiert der MgF₂-Polarisator als Filter für die zweite Ordnung.

Seit 2009 ist durch die Nutzung einer anderen Strahlführung (Bezeichnung TGM-4) die Möglichkeit gegeben, den oberen Messbereich auf bis zu 20 eV (abhängig von der Probenqualität) zu erweitern. Diese Messungen finden dann unter einem Einfallswinkel von 45° statt (siehe auch Abb. 4.4).

4.1.4 Infrarot–Spektralellipsometrie

Im Vergleich zu einem Ellipsometer, mit einem Messbereich beginnend im nahen Infrarot oder im Sichtbaren, koppelt man das Infrarot-Ellipsometer zur Verstärkung der Lichtwellen im Infrarot (IR) mit einem Fourier-Transform-Spektrometer (FTS) [168], weil die entstehende IR-Strahlung der Strahlungsquelle nicht die nötige Intensität besitzt, um ein brauchbares Ergebnis zu erhalten. Die üblich verwendeten Strahler sind der Nernst-Stift und der Globar. Ersterer ist ein Stab aus Oxiden von Elementen der Lanthanoid-Reihe mit einer Länge von ca. 25 mm und einem Durchmesser von 2,5 mm. Der Globar besteht aus SiC und ist von der Bauart etwas größer als der Nernst-Stift. Um ihn leitfähig zu bekommen, wird er vorgeheizt. Sobald der Stab rotglühend ist, wird die Temperatur und damit auch die Leitfähigkeit aufrecht erhalten [169].

Bei IR-Ellipsometern wird kein rotierender Analysator benutzt, da das Messprinzip des FTS ein zeitlich konstantes Intensitätsspektrum benötigt. Stattdessen nimmt man bei verschiedenen Polarisatorwinkeln ($P = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ und 135°) die Spektren auf. Diese Interferogramme werden mittels Fourier-Transformation in Spektren umgewandelt, in denen die Intensität über der Wellenzahl aufgetragen ist. Man erhält somit für die beiden Messgrößen Ψ und Δ folgenden Zusammenhang:

$$\cos 2\Psi = \frac{I(90^\circ) - I(0^\circ)}{I(90^\circ) + I(0^\circ)}, \quad (4.30)$$

$$\sin 2\Psi \cos \Delta = \frac{I(45^\circ) - I(135^\circ)}{I(45^\circ) + I(135^\circ)}, \quad (4.31)$$

mit I als Intensität des Strahls unter dem jeweiligen Polarisatorwinkel. Wird nun ein rotierender Polarisator eingesetzt, müssen die Polarisationsseigenschaften des verwendeten Michelson-Interferometers berücksichtigt werden. Diese werden mittels Eichmessung vor der eigentlichen Probenuntersuchung ermittelt. Anschließend führt man wieder die Messungen bei den gleichen Winkeleinstellungen durch. Ψ und Δ sind dann durch Erweiterung der Gleichungen (4.30) und (4.31) zu gewinnen:

$$\cos 2\Psi = \frac{\frac{I(90^\circ)}{E(90^\circ)} - \frac{I(0^\circ)}{E(0^\circ)}}{\frac{I(90^\circ)}{E(90^\circ)} + \frac{I(0^\circ)}{E(0^\circ)}}, \quad (4.32)$$

$$\sin 2\Psi \cos \Delta = \frac{\frac{I(45^\circ)}{E(45^\circ)} - \frac{I(135^\circ)}{E(135^\circ)}}{\frac{I(45^\circ)}{E(45^\circ)} + \frac{I(135^\circ)}{E(135^\circ)}}, \quad (4.33)$$

wobei E die elektrische Feldstärke bedeutet. Die Messungen für die Einstellungen von $P = 45^\circ$ und $P = 135^\circ$ müssen bei einer Analysatoreinstellung von 0° bzw. 90° erfolgen, da sonst gekreuzte Polarisatoren vorliegen würden.

4.1.5 Analyse der ellipsometrischen Daten

Die optischen Eigenschaften eines Halbleiters werden durch seine komplexe dielektrische Funktion definiert (siehe Abschnitt 3.1). Es wird allgemein angenommen, dass Ellipsometrie direkt den Real- und Imaginärteil der komplexen DF bestimmt. Diese Aussage ist falsch bis auf einen Fall! Dadurch kommt es in manchen Fällen zu Missinterpretationen der experimentellen Daten. Mit Hilfe der Gleichungen (4.19), (4.23) und (4.24) lässt sich die komplexe DF nur für eine **glatte** Schicht mit definierter Grenzfläche auf einem **halbunendlichen** Substrat durch folgende Gleichung berechnen:

$$\bar{\varepsilon} = \sin^2 \varphi \left[1 + \tan^2 \varphi \left(\frac{1 - \bar{\rho}}{1 + \bar{\rho}} \right)^2 \right], \quad (4.34)$$

wobei φ der Einfallswinkel zur Probenormalen ist. In allen anderen Fällen¹ ergibt die Anwendung von Gl. (4.34) nur die pseudo-DF, welche üblich durch $\langle \bar{\varepsilon} \rangle$ bezeichnet wird. Wie man in Abb. 4.5 erkennen kann, genügen schon allein organische Kontaminationen, um die optische Antwort des Systems zu verändern. Eine hexagonale und eine kubische InN-Schicht wurden bei RT vor und nach dem Ausheizen ($T = 350^\circ\text{C}$ für 10 Min.) unter UHV-Bedingungen gemessen, das dafür bekannt ist, organische Moleküle von der Oberfläche zu entfernen. Nach dieser Behandlung kann man eine starke Zunahme in $\langle \varepsilon_2 \rangle$ im Energiebereich oberhalb von 4,5 eV feststellen. Dieser Einfluss muss berücksichtigt werden, wenn die Proben an Luft gemessen werden.

Oxide [170] oder Oberflächenrauigkeiten [170–172] verursachen ein ähnliches Verhalten in diesem Spektralbereich; eine Abnahme von $\langle \varepsilon_2 \rangle$ und $\langle \varepsilon_1 \rangle$. Demzufolge muss

¹Im Allgemeinen handelt es sich bei den zu untersuchenden Proben nicht um ideal glatte und klar abgegrenzte Schichtsysteme, sondern um Strukturen mit Grenzflächen und Oberflächenrauigkeiten bzw. -kontaminationen.

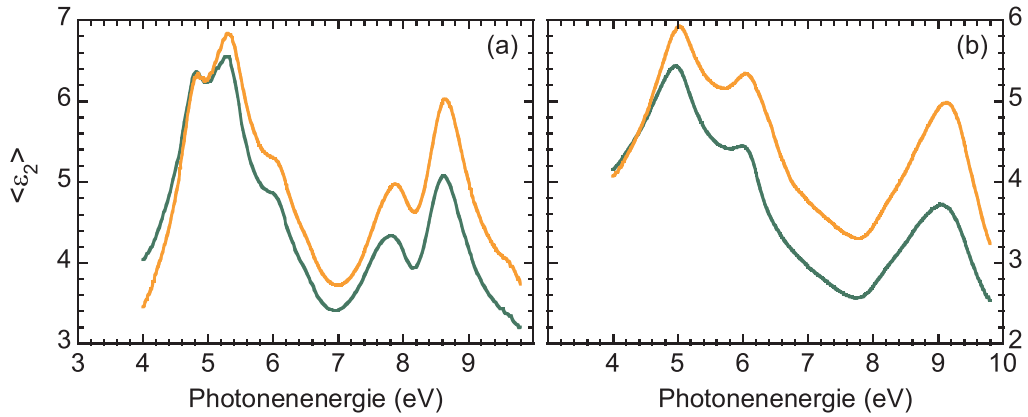


Abb. 4.5: Vergleich der Imaginärteile der pseudo-DF vor (grüne Kurve) und nach (orange Kurve) dem Ausheizen (10 Min.) bei $T = 350^\circ\text{C}$ unter UHV-Bedingung für (a) *wz*- und (b) *zb*-InN. Die Daten wurden bei RT aufgenommen.

eine Datenmodellierung der optischen Antwort der gesamten Probe nach der Messung folgen, um die DF der betreffenden Schicht zu extrahieren.

Die ellipsometrischen Winkel Ψ_{meas} und Δ_{meas} werden gemessen. Danach wird ein geeignetes Schicht-Modell für die zu untersuchende Probe entwickelt und daraus die Größen Ψ_{model} und Δ_{model} generiert. Dieses Schicht-Modell besteht aus den jeweiligen Einzelschichten jeder Probe und enthält als veränderliche Parameter u. a. die optischen Konstanten und die Schichtdicke. Die DF der Oberflächenschicht, die die Probenrauigkeit mit einbezieht, wird durch eine EMA-Schicht (effective medium approximation) in Bruggeman-Näherung beschrieben, indem man eine 1:1-Mischung der obersten Materiallage und Luft annimmt. Als Anhalts- und Startpunkt dient der mittels Rasterkraftmikroskopie auf einer Fläche von einigen μm^2 ermittelte quadratische Mittelwert (RMS) der Oberflächenrauigkeit. Weitere Details zu dieser Prozedur der Datenauswertung sind in Ref. [173] aufgeführt. In den folgenden zwei Abschnitten sollen aber die Modelle vorgestellt werden, die für die Auswertung der Messdaten im MIR und NIR – VUV verwendet wurden.

Die abschließende Anpassung zwischen Modellparameter und den Messwerten erfolgt über den Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Dabei wird die mittlere quadratische Abweichung (MSE) zwischen den generierten Daten und gemessenen Werten minimiert.

$$MSE = \frac{1}{N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_{\text{model}}^i - \Psi_{\text{meas}}^i}{\sigma_{\Psi}^i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{model}}^i - \Delta_{\text{meas}}^i}{\sigma_{\Delta}^i} \right)^2 \right] \quad (4.35)$$

Darin sind N die Anzahl der (Ψ, Δ) -Paare und M die Menge der veränderlichen Parameter im Modell. Die Standardabweichung der experimentellen Datenpunkte wird durch σ bezeichnet.

Das so erhaltene Modell gibt u. a. Auskunft über optische Konstanten, Schichtdicken und Grenzflächen jeder Einzelschicht sowie Rauigkeit der Probenoberfläche.

4.1.5.1 Parametrisches Modell der DF

Die vorgestellte Analyse der ellipsometrischen Daten bezieht sich auf den Bereich der Interbandübergänge, also vom nahen Infrarot bis zu Vakuumultraviolett (0,54 - 16 eV). Die dielektrische Funktion einer Schicht erhält man durch ein zweistufiges Auswerteverfahren. Die Messdaten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben werden als erstes mittels eines parametrischen Modells (PM) angepasst. Ein physikalisch fundiertes und bewährtes Modell wurde von Johns *et al.* eingeführt [174, 175]. Eine detaillierte Beschreibung ist in den angegebenen Referenzen zu finden. Dabei handelt es sich um ein hoch entwickeltes, komplexes Modell, um die DF von Halbleitern zu ermitteln. Es genügt der Kramers-Kronig-Relation nach den Gleichungen (3.7) und (3.8) und beschreibt den Verlauf der DF unter- und oberhalb der Bandlücke sowie die Struktur der kritischen Punkte. Es besteht aus einer Summe über m in einem begrenzten Energiebereich gültigen Gauß-verbreiterten *Spline*-Polynomen und p Polstellen um Absorptionsstellen außerhalb des modellierten Bereichs zu berücksichtigen. Die Anpassung der Parameter an die Messdaten erfolgt über den oben erwähnten Levenberg-Marquardt-Algorithmus.

Handelt es sich bei den zu charakterisierenden Schichten um optisch anisotrope Materialien², wie bei *wz*-InN der Fall, muss auch ein anisotropes Modell zur Anpassung der Messgrößen verwendet werden. Dies geschieht durch eine *Biaxial*-Schicht, welche die Modell-Parameter des PM für Lichtpolarisation senkrecht bzw. parallel zur optischen Achse miteinander verknüpft. Zur Analyse der beiden Messdatensätze³ wird in den *Biaxial*-Schichten der jeweils relevante Winkel der *c*-Achse bezüglich der Einfallsebene angegeben. Auf diese Weise kann man die ordentliche (Konfiguration $\alpha = 90^\circ$) und außerordentliche (Konfiguration $\alpha = 0^\circ$) DF der anisotropen Schichten bestimmen. Wie C. Buchheim in seiner Dissertation bereits gezeigt hat [176] und wie man in Kapitel 5 anhand der experimentellen Daten sehen wird, kann man die DF von Schichten mit $[000\pm 1]$ -Orientierung isotrop modellieren.

²Solche Materialien offenbaren unterschiedliche optische Antworten für Lichtpolarisation senkrecht bzw. parallel zur optischen (*c*-)Achse

³Es wird in den Konfigurationen *c*-Achse senkrecht ($\alpha = 90^\circ$) und parallel ($\alpha = 0^\circ$) zur Einfallsebene gemessen.

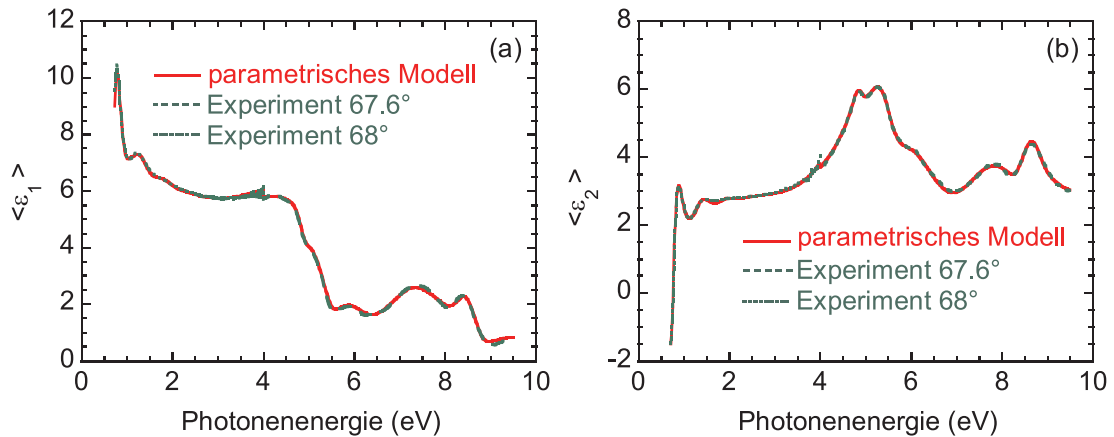


Abb. 4.6: Real- ($\hat{\epsilon}_1$) und Imaginärteil ($\hat{\epsilon}_2$) der Pseudo-DF für die Probe N2, beschrieben durch die grünen Linien. Die Daten unter einem Einfallswinkel von $67,6^\circ$ wurden am BESSY II aufgenommen. Die Anpassung des Modells wird durch die rote Kurve dargestellt.

Abbildung 4.6 zeigt den Real- (a) und Imaginärteil (b) der Pseudo-DF (grüne Linien) von der InN-Probe N2 mit $[000\bar{1}]$ -Orientierung. Daten ab 4 eV wurden am BESSY II in Berlin gemessen. Die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und generierten Daten (rote Kurven) über den gesamten Energiebereich rechtfertigt die Verwendung des PM. Es hat sich außerdem bei ähnlichen wissenschaftlichen Thematiken bewährt [177, 178].

Nach erster guter Anpassung durch das PM wird nun im zweiten Schritt eine Routine gestartet, welche die DF Punkt für Punkt (PfP) aus den Messdaten ermittelt und als Startwerte die Daten aus dem PM heran zieht. Von diesem ausgehend werden die $[\epsilon_1(E); \epsilon_2(E)]$ -Paare für jede Photonenergie einzeln unabhängig voneinander variiert und angepasst. Alle anderen Parameter, wie z. B. Schichtdicken, Schichtdickeninhomogenitäten und Bandbreite, werden während dieses Schrittes konstant gehalten. Für diese Prozedur müssen deshalb Schichtdicke und DF aller anderen Materialschichten dieser Probe bekannt sein. Als Resultat erhält man eine PfP-DF der zu untersuchenden Einzelschicht, die weitere Feinheiten der DF aufzeigt, die durch das PM verborgen bleiben bzw. nicht aufgezeigt werden können. Diese Feinheiten werden u. a. benötigt, wenn man die PfP-DF hinsichtlich seiner kritischen Punkte der Bandstruktur analysieren möchte. In Abbildung 4.7 werden die Ergebnisse der PfP- und PM-DF verglichen. Beide weisen über den gesamten Energiebereich eine gute Übereinstimmung auf. Die Abweichung der PfP-Daten zeigt die Unzulänglichkeiten im PM auf. Der Unterschied am oberen Ende dieses Spektralbereichs entsteht durch das erhöhte Signal-Rausch-Verhältnis der Messungen mit dem Ellipsometer am BESSY II.

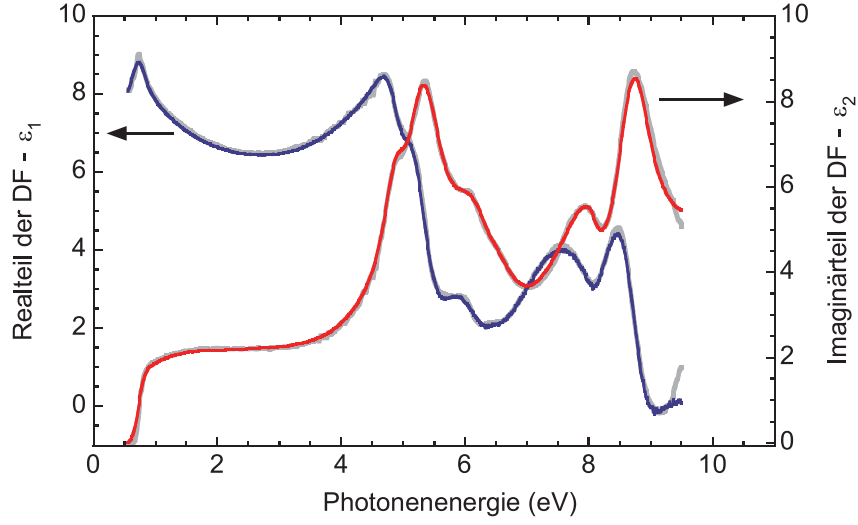


Abb. 4.7: Real- und Imaginärteil der DF für InN (Probe N1b). Die rote und blaue Kurve geben die optischen Konstanten aus dem PM wieder; die grauen Linien zeigen den Verlauf aus der PFP-Anpassung. Beide Datensätze zeigen eine gute Übereinstimmung.

4.1.5.2 Infrarot-Modell der DF

Da die untersuchten Proben hohe Elektronenkonzentrationen ($\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) aufweisen, spielt ihr Einfluss auf die DF im MIR eine wesentliche Rolle. Freie Ladungsträger bilden in Halbleitern kollektive Anregungsmoden, die sogenannten Plasmoden. Plasmonen sind die Quanten dieser longitudinalen Plasmaschwingungen. Befinden sich angeregte LO-Phononen im Kristall, dann wechselwirken Plasmonen mit diesen unter der Bedingung, dass die Plasmafrequenz (ω_p) im Bereich der TO- und LO-Moden liegt. Es entstehen die sogenannten gekoppelten longitudinalen Phonon-Plasmon-Moden (LPP-Moden).

Die anisotrope DF, $\bar{\epsilon}_j(\omega)$, im MIR-Bereich kann für Halbleiter mit freien Ladungsträgern durch ein faktorisiertes Modell basierend auf unharmonischen Kopplungseffekten zwischen LO-Phononen und Plasmonenanregungen beschrieben werden [76, 179]:

$$\bar{\epsilon}_j(\omega) = \epsilon_{\infty,j} \frac{\prod_{v=1}^2 (\omega^2 + i\gamma_{LPP,vj}\omega - \omega_{LPP,vj}^2)}{(\omega^2 + i\gamma_{p,j}\omega) (\omega^2 + i\gamma_{TO,j}\omega - \omega_{TO,j}^2)}. \quad (4.36)$$

Hierbei bezeichnen $\omega_{LPP,vj}$ und $\gamma_{LPP,vj}$ die Eigenfrequenz bzw. die Verbreiterung der v -ten LPP-Mode. Der Parameter $\gamma_{p,j}$ wird als die Verbreiterung der Plasmaanregung betrachtet. Die Frequenz und die Verbreiterung der TO-Phononen sind durch $\omega_{TO,j}$ und $\gamma_{TO,j}$ gegeben. Die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante $\epsilon_{\infty,j}$ berücksichtigt die

verbleibenden Beiträge der Interbandübergänge. Für entartete Halbleiter hängt sie von der Elektronenkonzentration ab, was in Abschnitt 5.4 aufgezeigt wird. Die $\omega_{\text{LPP},vj}$ -Eigenfrequenzen stehen mit der TO-Phononenfrequenz $\omega_{\text{TO},j}$, der LO-Phononenfrequenz $\omega_{\text{LO},j}$ und der Plasmafrequenz $\omega_{\text{p},j}$ über

$$\omega_{\text{LPP},vj}^2 = \frac{1}{2} \left[\omega_{\text{LO},j}^2 + \omega_{\text{p},j}^2 + (-1)^v \sqrt{(\omega_{\text{LO},j}^2 + \omega_{\text{p},j}^2)^2 - 4\omega_{\text{p},j}^2 \omega_{\text{TO},j}^2} \right] \quad (4.37)$$

in Beziehung. Während man bei nicht-polaren Proben die meisten Größen bestimmen kann, werden aufgrund der Kristallachsenorientierung in [0001]- oder [000 $\bar{1}$]-InN-Schichten nicht alle Parameter erhalten. Insbesondere haben die MIR-Daten nur eine geringe Empfindlichkeit auf Resonanzfrequenzen mit Polarisationsvektor parallel zur optischen Achse. Die Werte für $\omega_{\text{TO},e}$ [$A_1(\text{TO})$] und $\omega_{\text{LO},e}$ [$A_1(\text{LO})$] wurden aus Raman-Messungen [180, 181] übernommen und während der Anpassung konstant gehalten. Die Verbreiterung ($\gamma_{\text{TO},e}$) der $A_1(\text{TO})$ -Phononenmode wurde gleich der $E_1(\text{TO})$ -Verbreiterung $\gamma_{\text{TO},o}$ gesetzt. Zusätzlich werden für Schichten mit [000 ± 1]-Orientierung die Parameter $\varepsilon_{\infty,j}$, $\omega_{\text{p},j}$ und $\gamma_{\text{p},j}$ in der MIR-Datenanalyse isotrop behandelt. Damit sind vor allem die Frequenz und Verbreiterung der $\omega_{\text{TO},o}$ -Mode [$E_1(\text{TO})$] und die Plasmafrequenz die veränderlichen Größen dieser MIR-Datenauswertung. Gleichung (4.36) wurde erfolgreich angewandt, um den unharmonischen Charakter der LPP-Moden im Rahmen von Reflexionsintensitäten sowie Ellipsometriedaten von niedrig bis hoch dotierten n - und p -leitenden GaAs [179] als auch hexagonalem n -leitenden GaN [182, 183] zu beschreiben.

4.2 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzmessungen wurden bei Temperaturen zwischen 5 K und 300 K in einem Kryostat durchgeführt, der wahlweise mit flüssigem Helium oder Stickstoff gekühlt werden kann. Der Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 4.8 schematisch dargestellt.

Anregungsquelle war ein Ar^+ -Ionenlaser, der in diesem Fall bei einer Wellenlänge von 514,5 nm (2,41 eV) betrieben wurde. Das gehopperte Licht wurde auf die Probe fokussiert. Durch ein Photoobjektiv wurde die Lumineszenz der Probe dann auf den Eingangsspalt des Monochromators abgebildet und spektral untersucht. Eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Ge-Diode detektiert die Photointensität. Das Wechselstromsignal an ihrem Ausgang wird anschließend im Vorverstärker I-U-gewandelt und um den Faktor 10^8 V/A verstärkt. Das mit einem digitalen Lock-in phasenrichtig verstärkte Signal wird vom PC

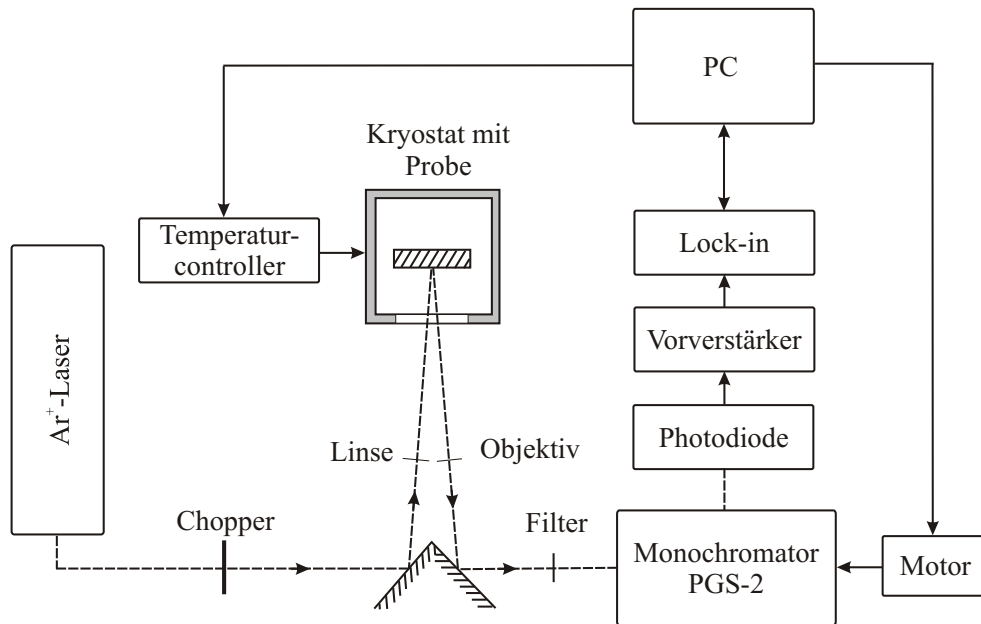


Abb. 4.8: Schema des Messplatzes zur Aufnahme von Photolumineszenzspektren.

ausgelesen, von dem auch der Monochromatormotor und der Temperatur-Controller des Kryostaten gesteuert werden.

Alle in der vorliegenden Arbeit dargestellten Photolumineszenz-(PL)-Spektren sind hinsichtlich der spektralen Empfindlichkeit des Messplatzes korrigiert.

5 Bestimmung und Analyse der optischen Eigenschaften von hexagonalem InN

Hexagonale Materialien, wie *wz*-InN, sind optisch anisotrop. Der dielektrische Tensor setzt sich aus der ordentlichen ($\bar{\epsilon}_o$) und außerordentlichen ($\bar{\epsilon}_e$) Tensorkomponente zusammen (siehe Gl. (3.5)). Die Bestimmung der anisotropen optischen Eigenschaften erfordert Proben, bei denen die *c*-Achse (optische Achse) in der Oberflächenebene liegt (z.B. $[11\bar{2}0]$ - oder $[1\bar{1}00]$ -Orientierung). Dadurch können SE-Messungen in den Konfigurationen \vec{E} -Feld-Vektor senkrecht zur *c*-Achse ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) und parallel dazu ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) durchgeführt werden, mit denen man Zugang zu $\bar{\epsilon}_o$ bzw. $\bar{\epsilon}_e$ bekommt. Die meisten Untersuchungen beziehen sich jedoch auf $[0001]$ - oder $[000\bar{1}]$ -orientierte *wz*-InN-Filme. Ellipsometrische Messungen an diesen Schichten erlauben jedoch nur die Bestimmung einer DF, die nahe an $\bar{\epsilon}_o$ von optisch anisotropem Material ist.

Weiterhin würde die Bestimmung der intrinsischen DF ($\bar{\epsilon}_o$ und $\bar{\epsilon}_e$) Volumenkristalle mit einer Ladungsträgerkonzentration im Bereich von wenigen 10^{16} cm^{-3} und einer exzellenten Oberflächenqualität erfordern. Solche Proben sind momentan nicht verfügbar. Alle bisher publizierten Daten beziehen sich auf epitaktische Schichten. In diesem Fall hängt die Form der aus den SE-Messungen extrahierten DF entscheidend von den Modellen ab, die zur Auswertung des Vielschichtsystems heran gezogen wurden [172]. Die Besonderheiten der Probenoberfläche, wie z. B. Rauigkeit, Oxidschichten oder organische Kontaminationen flossen in einige, in der Vergangenheit erschienene, Publikationen nicht ein. Aus diesem Grund repräsentieren solche Daten mehr oder weniger spezifische Probeneigenschaften.

Die Gewinnung der fundamentalen Bandstrukturparameter ist der zweite Schritt der DF-Analyse. Es zeigt sich, dass einige wichtige Schichteigenschaften, wie Verspannung, nicht berichtet werden oder fraglich sind (z. B. die Elektronenkonzentration im Volumen des Halbleiters). Dies macht einen direkten Vergleich der Ergebnisse schwierig, vor allem im Energiebereich in der Nähe der Bandlücke. Deren Revision in den Jahren 2001-2002

von 1,89 eV [43] auf unter 1 eV [50–52] durch qualitativ bessere Schichten mittels MBE- und MOCVD-Wachstum leitete eine anhaltende intensive Erforschung der fundamentalen Eigenschaften von InN und den In-reichen Legierungen ein. Es ist heute weitgehend akzeptiert, dass die fundamentale Bandlücke unterhalb von 0,7 eV bei RT liegt. Jedoch im Gegenteil zu anderen Nitriden, wie z. B. GaN, wird der präzise Wert E_0 aus den in der Einleitung genannten Gründen diskutiert.

Aufgrund der obigen Fakten kommen deshalb nur solche Proben in Frage, für die die strukturellen Daten vorhanden sind. Die Messungen mittels SE wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Verwendung und Analyse eines Vielschichtmodells (siehe Abschnitt 4.1.5) ergibt die DF. Dazu werden Messungen über drei spektrale Bereiche hinweg kombiniert und ausgewertet. Die Analyse der Daten aus dem MIR und NIR-VIS-UV wird heran gezogen, um die Elektronenkonzentrationen der Schichten zu erhalten und Spektren der bandkantennahen Region zu interpretieren. Aus den VUV-Messungen lassen sich Rückschlüsse über die hochenergetischen kritischen Punkte der Bandstruktur ziehen.

Aus den oben und in der Einleitung geschilderten Punkten ergibt sich zum großen Teil die Gliederung dieses Kapitels, das den Hauptteil dieser Arbeit bildet. Es beginnt mit der Vorstellung der Probenstrukturen und ersten strukturellen und elektrischen Vorcharakterisierungen. Im Abschnitt 5.2 folgen die Ergebnisse der spektroskopischen Ellipsometrie im MIR und wie daraus die Elektronenkonzentration im Volumen (siehe Einleitung Punkt (i)) des Halbleiters bestimmt wird. Abschnitt 5.3 zeigt die DF im Bereich der Interband-Übergänge. Auf den Ausschnitt in der Nähe der Bandkante wird in Abschnitt 5.4 fokussiert, wobei zuerst der Realteil der DF im transparenten Bereich probenabhängig analysiert wird. Ebenso werden Emissionsspektren dargestellt. Der anschließende Teil ist der Auswertung der Spektren unter Betrachtung der in der Einleitung aufgeführten Punkte (ii)–(iv) gewidmet. Es wird die vorgestellte Methode aus Abschnitt 3.3 auf experimentelle Daten aus dem Bereich der Absorptionskante angewandt, bei der die Nichtparabolizität des Leitungsbandes, Bandfüllungseffekte, Bandlückenrenormierung und Verspannung in den Schichten einbezogen sind. Zum Schluss werden im Abschnitt 5.5 die DF im hochenergetischen Bereich hinsichtlich der kritischen Punkte der Bandstruktur untersucht. Da seit Kurzem am BESSY II ein erweiterter Messbereich (bis zu 20 eV) zur Verfügung steht, kann für ausgewählte Proben die DF in diesem Spektralbereich gezeigt und bezüglich der KPBS ausgewertet werden.

5.1 Probenstrukturen und Vorcharakterisierungen

5.1.1 InN mit nicht-polaren Oberflächen

Nachstehend wird ein Überblick über die nicht-polaren Proben ($[11\bar{2}0]$ - und $[1\bar{1}00]$ -Orientierung) gegeben, welche mittels Plasma-unterstützter (*assisted*) Molekularstrahlepitaxie (PA-MBE) auf unterschiedlichen Substraten gezüchtet wurden. Als Ausgangspunkt für Probe A1 (Cornell University, Ithaca) dient $[1\bar{1}02]$ -orientiertes Saphir-Substrat (siehe Abb. 2.2 für die Lage der $(1\bar{1}02)$ -(R-)Ebene). Darauf wurde eine 12 nm AlN-Nukleationsschicht und ein ~ 300 nm dicker GaN-Puffer abgeschieden. In diesem Fall bildeten sich beide Schichten mit $[11\bar{2}0]$ -Orientierung aus. Durch in situ RHEED, d.h. der Beugung schneller Elektronen, und spätere Messungen mittels Röntgenbeugung wurde bestätigt, dass es sich um $[11\bar{2}0]$ -orientiertes GaN handelt. Der darüber gewachsene InN-Film ($T = 470^\circ\text{C}$) folgt der Orientierung des GaN-Puffers [88]. Die Schicht besitzt eine Elektronenkonzentration von N_e (Hall) = $6,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und eine Beweglichkeit μ_e (Hall) = $250 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Eine weitere und kürzlich erst von Koblmüller *et al.* (University of California, Santa Barbara) publizierte Möglichkeit, um nicht-polares InN herzustellen, ist der Einsatz von nicht-polaren freistehenden GaN-Substraten mit $[11\bar{2}0]$ - oder $[1\bar{1}00]$ -Orientierung [89, 90]. Diese Substrate werden von einem GaN Volumenkristall (Mitsubishi Chemical Co.) entlang der c -Achse so abgeschnitten, dass deren Oberfläche durch die A- oder M-Ebene charakterisiert ist. Die Elektronendichte dieser Substrate liegt bei mittleren 10^{17} cm^{-3} . Um bessere Grenzflächeneigenschaften zu erzielen, wurden die GaN-Substrate mit einem 50 nm (20 nm) dicken MBE-GaN-Puffer überwachsen. Die InN-Schicht der $[11\bar{2}0]$ -orientierten ($[1\bar{1}00]$ -orientierten) Probe A2 (M1) wurde anschließend bei $T = 410^\circ\text{C}$ aufgebracht. Ladungsträgerkonzentrationen aus Hall-Messungen liegen momentan leider nicht vor, sind aber in Bearbeitung. XRD $\theta - 2\theta$ -Scans zeigten nur $(11\bar{2}0)$ - und $(1\bar{1}00)$ -Reflexe, während keine (0001) -Domäne gefunden wurde.

Die Schichtstrukturen der eben beschriebenen Proben sind in Abb. 5.1(a)-(c) skizziert. Nähere Details zu den XRD-Untersuchungen der drei Proben sind in den Referenzen [88–90] zu finden. Die wichtigsten Information, auch die im Hinblick auf die Auswertung der SE-Messungen notwendigen Größen, sind in Tab. 5.1 gelistet. Dabei ist die Notation so, dass x , y und z parallel zur $[11\bar{2}0]$ -, $[1\bar{1}00]$ - bzw. $[0002]$ -Richtung verlaufen. A1 ist laut diesen Gitterparametern annähernd unverspannt.

Die durch AFM bestimmte RMS-Rauhigkeit der Oberfläche liegt für diese drei Proben zwischen 2,8 und 6 nm (auf $3 \times 3 \mu\text{m}^2$) und wird in der SE-Datenanalyse berücksichtigt.

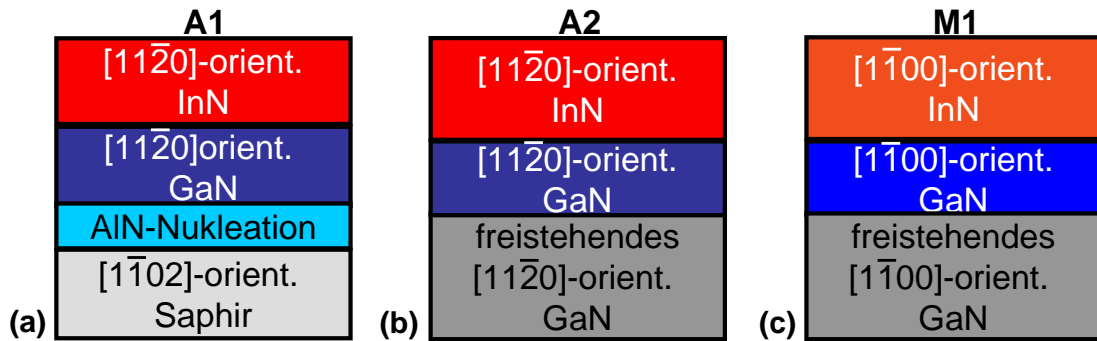


Abb. 5.1: Grafische Veranschaulichung des prinzipiellen Aufbaus der nicht-polaren Proben auf Saphir-Substrat mit $[11\bar{2}0]$ -Orientierung (a) oder auf freistehendem GaN-Substrat mit $[11\bar{2}0]$ - (b) bzw. $[1\bar{1}00]$ -Orientierung (c).

Tab. 5.1: Schichtdicken, Gitterparameter (Toleranzbereich: $\pm 0,0002 \text{ \AA}$) und Deformation der untersuchten nicht-polaren InN-Schichten.

Probennummer	d_{InN} (nm)	Gitterparameter in Wachstumsrichtung		Gitterparameter in der Ebene		Deformation		
		(\AA)	(\AA)	(\AA)	(\AA)	ϵ_{xx}	ϵ_{yy} ($\times 10^{-4}$)	ϵ_{zz}
¹ A1	670	$a=3,5377$	$m=3,0638$	$c=5,7036$		0	0,28	-0,17
² A2	820	$a=3,5426$	$m=3,0524$	$c=5,7144$		13,85	-37,03	18,76
² M1	1150	$m=3,0645$	$a=3,5306$	$c=5,7050$		-20,07	2,49	2,28

¹Cornell University at Ithaca, ²University of California at Santa Barbara

5.1.2 InN mit polaren Oberflächen

In diesem Abschnitt werden alle Probenstrukturen vorgestellt, die auf $[0001]$ -orientiertem Saphir-Substrat abgeschieden wurden. Die Wachstumsmethode ist die PA-MBE. Der Unterschied innerhalb der Proben besteht in der Polarität (Wachstum in $[0001]$ - oder $[000\bar{1}]$ -Richtung) und in den implementierten Pufferschichten. Letztere sind notwendig, da eine Gitterfehlpassung von $\sim 25\%$ zwischen Saphir-Substrat und InN auftritt und die resultierende kristalline Qualität darunter leidet. Zwei unterschiedliche Puffer wurden verwendet.

Die beiden Proben In1 (Cornell University, Ithaca) und In2 (University of California, Santa Barbara) sind In-polar (Wachstum in $[0001]$ -Richtung). Auf dem Substrat wurde bei In1 eine 10 nm dicke AlN-Nukleationsschicht aufgebracht, gefolgt von dem GaN-Puffer mit einer Dicke von rund 220 nm. Darauf wurde abschließend der InN-Film bei einer Wachstumstemperatur von $T = 470^\circ\text{C}$ abgeschieden [52]. Die Probe In2 weist keine AlN-Nukleationsschicht auf, sondern verfügt über ein mittels MOCVD gezüchtetes $3,5 \mu\text{m}$

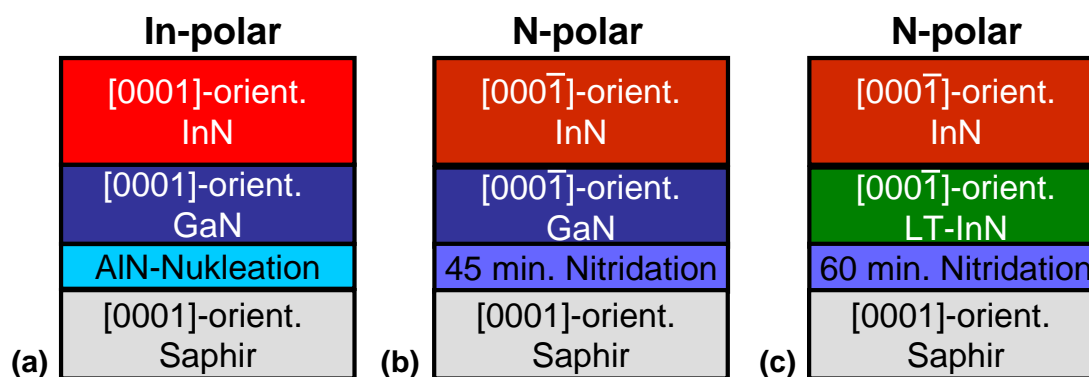


Abb. 5.2: Schematische Abbildung des Schichtaufbaus der *wz*-InN-Proben mit In- (a) bzw. N-Polarität [(b) und (c)]. Weiteres Unterscheidungsmerkmal ist der verwendete GaN- [(a) und (b)] bzw. LT-InN-Puffer (c).

dickes GaN-Quasi-Substrat, auf welchem schlussendlich InN bei $T = 450^\circ\text{C}$ gewachsen wurde [68]. Die prinzipielle Struktur beider Proben ist noch einmal in Abb. 5.2(a) aufgezeigt. Die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit (N_e und μ_e) wurden im Vorfeld anhand von Hall-Messungen¹ ermittelt. Für In1 ergaben sich folgende Werte bei RT: $N_e(\text{Hall}) = 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $\mu_e(\text{Hall}) = 1200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Probe In2 hat folgende Hall-Daten: $N_e(\text{Hall}) = 1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $\mu_e(\text{Hall}) = 1390 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

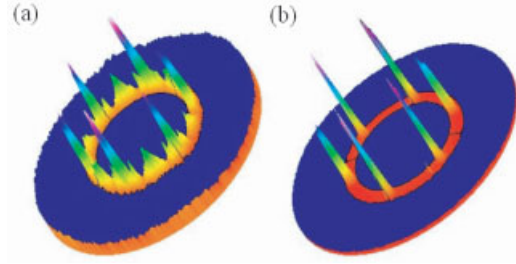
Um den in Abb. 5.2(b) dargestellten Probenaufbau zu erreichen, wurde das Wachstum der [000 $\bar{1}$]-orientierten Schichten mit N-Polarität (Proben N1a und N1b, Chiba Universität) mit einer thermischen Reinigung des Substrates bei 940°C eingeleitet. Danach erfolgte eine Nitridation der Oberfläche bei 400°C für 45 Minuten. Anschließend wurde ein N-polarer Hochtemperatur-GaN-Puffer mit einer Dicke von 500 nm aufgebracht. Daraus resultierte das Wachsen einer N-polaren InN-Schicht bei einer Temperatur von 580°C (N1b) bzw. 610°C (N1a) [96]. Die Polarität der Schichten wurde anhand von Messungen durch Ionenstreuung-Spektroskopie mittels coaxialen Aufpralls bestätigt [184]. Die durch Hall-Messungen² erhaltenen Elektronenkonzentrationen für Probe N1a (N1b) liegen mit $N_e(\text{Hall}) = 3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($N_e(\text{Hall}) = 3,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) etwas über denen der In-polaren Schichten.

Die Probe N2 (Ritsumeikan Universität) mit dem Schichtaufbau gemäß Abb. 5.2(c) zeigt wie die beiden vorherigen Filme N-Polarität und die Vorgehensweise bis zur Aufbringung der Puffer-Schicht ist ähnlich. Die oben erwähnte Nitridation ist erforderlich,

¹Die Daten wurden von den Züchtern zusammen mit den Proben geliefert.

²Die Messungen wurden in der Gruppe um Prof. Yoshikawa, Chiba Universität, durchgeführt und dem Autor bereit gestellt.

Abb. 5.3: Aufnahme einer XRD-Polprofilanalyse ohne (a) und mit (b) Nitridation der Substratoberfläche (nach [97]).



da es sonst zu einem polykristallinen Wachstum kommt. Dabei treten aufgrund der eng beieinander liegenden Werte der Gitterfehlanspassung für $[10\bar{1}0]_{\text{InN}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Saphir}}$ und $[11\bar{2}0]_{\text{InN}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Saphir}}$ (+29,2% bzw. -25,4%) beide Domänen des InN auf. Diese sind 30° um die c -Achse gegeneinander verschoben. Abbildung 5.3 stellt eine Polprofilanalyse unter Verwendung des asymmetrischen $(10\bar{1}2)$ -Reflexes dar, die diesen Sachverhalt verdeutlicht. Im Bild (a) treten neben den sechs großen Peaks u.a. auch sechs kleinere Peaks auf, die jeweils um 30° verschoben sind. Durch die Nitridation kommt es auf der Oberfläche des Saphirs zur Bildung von AlN oder AlON mit $[10\bar{1}0]_{\text{AlN/AlON}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Saphir}}$ [185]. Der für Probe N2 charakteristische LT-InN-Puffer von rund 60 nm wächst infolgedessen mit der gleichen Orientierung auf, ebenso wie der abschließende InN-Film, bei dem die Wachstumstemperatur 550°C betrug [47, 98]. Dieser offenbart nur die $[10\bar{1}0]_{\text{InN}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Saphir}}$ Domäne wie man im Bild (b) erkennen kann. Die Elektronendichte, via Hall-Messung an der Ritsumeikan Universität bestimmt, ist mit $1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ relativ hoch. Die Schichtdicken der untersuchten InN-Filme sowie deren im Vorfeld mittels Hall-Messungen bestimmten Elektronenkonzentrationen und -beweglichkeiten sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

Tab. 5.2: Schichtdicken, elektrische und strukturelle Eigenschaften wie XRD-Halbwertsbreiten der (0002)-Reflexe, Gitterparameter und Verspannung in der Ebene der untersuchten hexagonalen InN-Filme. Die Genauigkeit der Gitterabstände beträgt $\pm 0,0002 \text{ \AA}$.

Probennummer	d_{InN} (nm)	$N_e(\text{Hall})$ (10^{18} cm^{-3})	$\mu_e(\text{Hall})$ (cm^2/Vs)	FWHM		a (\AA)	c (\AA)	ϵ_{xx} ($\times 10^{-4}$)
				XRD $\theta-2\theta$ (")	XRC ω (')			
¹ In1	1070	1,5	1200	302	14	3,5400	5,6990	6,50
² In2	1100	1,0	1390	320	20	3,5335	5,7056	-11,87
³ N1a	2300	3,5	1380	400	17	3,5302	5,7104	-21,20
³ N1b	2300	3,4	1450	340	16	3,5295	5,7081	-23,18
⁴ N2	550	11	780	176	24	3,5385	5,7044	2,26

¹Cornell University at Ithaca, ²University of California at Santa Barbara, ³Chiba Universität, ⁴Ritsumeikan Universität

Die strukturellen Eigenschaften der Proben wurden mittels Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert. Dazu gehören $\theta - 2\theta$ -Messungen und sogenannte ω -Scans oder auch Rockingkurven (XRC) der (0002)- bzw. (10 $\bar{1}$ 0)-Reflexe. Bei XRC werden Einfallswinkel und Ausfallswinkel konstant gehalten und die Probe wird um den Winkel ω bezüglich einer Achse in der Probenebene verkippt. Dadurch kann man die Spannbreite eines bestimmten Reflexes aufzeigen. Weiterhin werden aus der Winkelposition der Reflexe in den $\theta - 2\theta$ -Kurven die Gitterparameter (a und c) jeder Probe mit Hilfe der Bragg-Gleichung bestimmt. Wie in Kapitel 5 demonstriert wird, spielen nicht nur Bandbefüllungseffekte (siehe Abschnitt 3.3) sondern auch Verspannung in der Ebene eine wichtige Rolle für die Auswertung der experimentellen SE-Daten an der Bandkante. Die unverspannten Gitterkonstanten wurden von Paszkowicz *et al.* [86] an InN-Pulver gemessen und betragen $a_0 = 3.5377 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5.7037 \text{ \AA}$. Unter Verwendung des unverspannten Wertes a_0 und Gl. (2.5) erhält man die Verspannung in der Ebene (ϵ_{xx}) für wz -InN, mit der man die verspannungsabhängige Verschiebung der Bandlücke berechnen kann. Die Halbwertsbreiten der jeweiligen XRD-Messungen, Gitterparameter und Verspannungswerte sind in Tab. 5.2 wiedergegeben. Dabei gilt der Dank V. Cimalla (IAF Freiburg), K. Tonisch (Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien) sowie M. Wieneke und J. Bläsing (Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) für die XRD-Messungen und deren Unterstützung bei der Auswertung.

Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde die Oberflächenmorphologie untersucht³. Die RMS-Werte betragen auf einer Fläche von einigen μm^2 für die polaren Proben zwischen 2 und 6,7 nm. Die AFM-Ergebnisse für alle im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Proben werden als Startparameter für die EMA-Schicht herangezogen, welche die Oberflächenrauigkeit in der Ellipsometrieauswertung modelliert.

5.2 Ergebnisse der Infrarot-Ellipsometrie

Hall-Messungen werden gewöhnlich durchgeführt, um die Ladungsträgerkonzentration von InN-Schichten elektrisch zu bestimmen. Daraus resultieren infolge der Elektronenakkumulation an der Ober- [186] und Grenzfläche [187] zu hohe Werte für N_e .

Die spektroskopische Ellipsometrie im mittleren Infrarot (IR-SE) ist eine der komplementären Messmethoden, um die Elektronendichte von Schichten durch optische Untersuchungen zu erhalten. Insbesondere bietet sie eine Möglichkeit, N_e im Volumen

³Die Charakterisierung der Oberfläche wurde für diese und auch alle weiteren vorgestellten Proben an den jeweiligen Universitäten der Züchter vorgenommen.

der Halbleiterschichten zu ermitteln und stellt eine Alternative dar, wenn Hall-Messungen aufgrund von leitenden Pufferschichten/Substraten keine Ergebnisse erzielen.

Die im weiteren Verlauf dargestellten IR-SE-Spektren im MIR-Bereich wurden von J. Pezoldt (ZMN, TU Ilmenau) gemessen.

5.2.1 InN mit nicht-polaren Oberflächen

Mit Hilfe des in Abschnitt 4.1.5.2 eingeführten faktorisierten Modells, welches die Kopplungseffekte zwischen Plasmonenanregung und LO-Phononen beschreibt, können die IR-SE-Daten für Schichten mit hohen Elektronendichten auf der Basis der Gleichungen (4.36) und (4.37) ausgewertet werden. Dazu wird ein Schicht-Modell verwendet, das sich aus dem Schichtaufbau der Proben ableitet. Das heißt, für die $[11\bar{2}0]$ -orientierte (A-Ebene bildet die Oberfläche) Probe A1 besteht dieses anisotrope Schicht-Modell aus A-InN/A-GaN/A-AlN/R-Saphir-Substrat und beinhaltet deren optische Konstanten bzw. charakteristische Phononenfrequenzen für die Lichtpolarisationen senkrecht und parallel zur c -Achse. Im Falle der $[1\bar{1}00]$ -orientierten (M-Ebene bildet die Oberfläche) Probe M1 wird die dielektrische Funktion für das freistehende M-GaN-Substrat und den M-InN-Film anisotrop modelliert. Das bedeutet für beide Proben, dass man durch die Wahl der Lichtpolarisation entweder empfindlich auf die E_1 - oder A_1 -Moden (TO und LO) im Kristall ist. Dabei ist man auf die Bestimmung der TO-Phononen sensibler, da sie im Nenner auftreten und im Realteil (Imaginärteil) des spektralen Verlaufs $\bar{\epsilon}(\omega)$ die Nähe des Nulldurchgangs (Maximums) markieren, während die LO-Frequenzen nur im Zähler auftreten und daher ähnlich einer Amplitude auf das Spektrum wirken.

Abbildung 5.4 gibt die Resultate der analysierten MIR-Spektren exemplarisch für die $[11\bar{2}0]$ -Probe A1 wieder. Modell (rote Linien) und ellipsometrische Messdaten (blaue Linien), die beiden Größen Ψ [(a), (b)] und Δ [(c), (d)], zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung. Auf der linken Seite sind die Kurven für die Messkonfiguration $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und rechter Hand für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ zu sehen. Die Pufferschicht zeigt keine signifikante Anregung von freien Ladungsträgern. Deren Phononenfrequenzen wurden aus den Referenzen [188] und [182] entnommen, während die optischen TO- und LO-Frequenzen des Saphir-Substrates von Schubert *et al.* [189] benutzt wurden. Folglich ergibt die spektrale Anpassung durch das anisotrope LPP-Modell anhand von Gleichungen (4.36) und (4.37) die charakteristischen TO- und LO-Phononenfrequenzen der $[11\bar{2}0]$ -orientierten Probe A1 je nach Polarisationsrichtung der einfallenden elektromagnetischen Welle. Für die ordentlichen und außerordentlichen transversal optischen Moden $\omega_{\text{TO},o}$ und $\omega_{\text{TO},e}$ erhält man 480 bzw. 449 cm^{-1} , während beide longitudinal optischen Phononenmoden ($\omega_{\text{LO},o}$

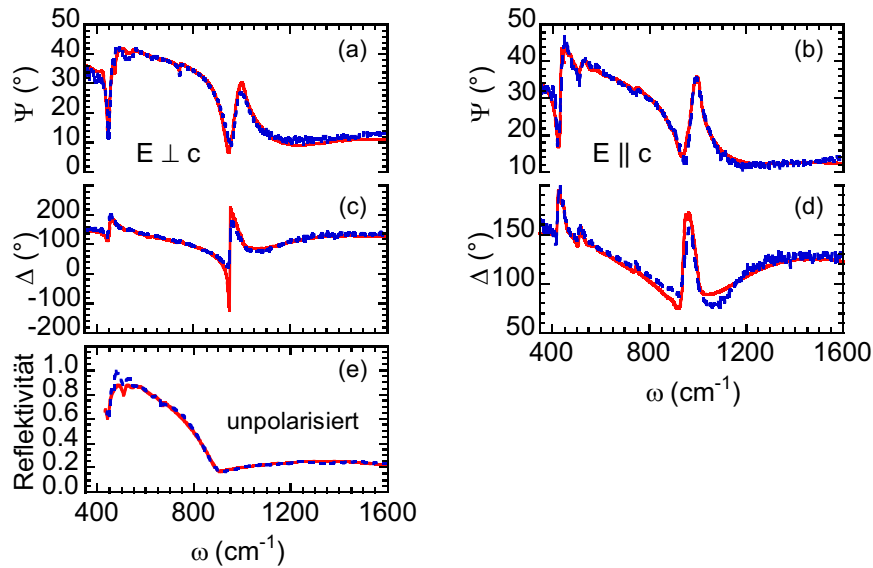


Abb. 5.4: Beispiel (Probe A1) für die Auswertung der anisotropen Ellipsometriedaten im MIR-Bereich für nicht-polares wz -InN. Der Einfallswinkel für die gemessenen $\Psi(\omega)$ - [(a) und (b)] und $\Delta(\omega)$ -Spektren [(c) und (d)] (blaue Linien) betrug 65° . Die aus der Anpassung des anisotropen Modells erhaltenen spektralen Verläufe sind mit Hilfe von roten Linien dargestellt. Dabei repräsentieren die Daten auf der linken Seite die Konfiguration $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, die im rechten Teil $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Das Feld (e) zeigt einen Vergleich der gemessenen und aus dem Modell generierten Reflexionskurve, wenn mit unpolarisiertem Licht eingestrahlt wurde.

und $\omega_{\text{LO},e}$) ihre Frequenzen bei 591 bzw. 581 cm^{-1} besitzen. Somit liegen die Werte im Bereich dessen, was IR-SE-Auswertungen von Kasic *et al.* [76,77] und Raman-Messungen von Davydov *et al.* [180] an ähnlichen Schichten zeigen (siehe Vergleich in Tab. 5.3).

Zusätzlich wurde für Probe A1 ein Reflexionsspektrum⁴ mit unpolarisiertem Licht aufgenommen, welches in Abb. 5.4(e) durch die gestrichelte Linie dargestellt ist. Generiert man aus dem durch Anpassung der Messdaten in (a) – (d) erhaltenen Modell mit seinen charakteristischen Frequenzen ebenfalls ein Reflexionsspektrum unter Annahme von unpolarisiertem Licht, so ergibt sich ein Verlauf, der durch die durchgezogene Linie in Abb. 5.4(e) wiedergegeben wird. Vergleicht man beide Kurven, so stellt man fest, dass es vor allem im Wellenzahlenbereich zwischen 470 und 550 cm^{-1} zu Abweichung bis 10% kommt. Betrachtet man hingegen den abfallenden Verlauf bis 900 cm^{-1} und das anschließende flache Kurvenstück bis 1600 cm^{-1} , kann man eine exzellente Übereinstimmung erkennen. Die Deckung beider Kurven besonders in dem Bereich größerer Wellenzahlen ist bedeutend, da hier die Plasmafrequenz für diese Probe detektiert wird. Sie soll so

⁴Zur Verfügung gestellt von: M. Feneberg (Universität Ulm).

genau wie möglich bestimmt werden, da daraus nachfolgend die Elektronendichte im Volumen der InN-Schicht ermittelt wird.

Wie eben kurz angeführt, lässt sich aus der Anpassung der MIR-Spektren als weitere Größen die Plasmafrequenz $\omega_{p,j}$ und deren Verbreiterung $\gamma_{p,j}$ extrahieren. Die Bestimmung der Elektronenkonzentrationen und -beweglichkeiten aus den ermittelten Werten verkörpert den letzten Schritt der MIR-Datenanalyse. Die Größen sind über die Gleichungen (3.43) und (3.44) miteinander verknüpft. Da nur das Verhältnis $N_e/m^*(N_e)$ direkt aus der Plasmafrequenz bestimmt werden kann, werden die Daten in Kombination mit den Spektren im Bereich der Absorptionskante analysiert. Das ganze Problem muss deshalb selbstkonsistent gelöst werden, was in Abschnitt 3.3 ausführlich dargelegt wurde.

In der Messkonfiguration $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ resultiert für Probe A1 aus einer Plasmafrequenz von $\omega_{p,o} = 912 \text{ cm}^{-1}$ eine Elektronenkonzentration von $N_e(\text{IR-SE}) = 5,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, welche im Vergleich zur Hall-Messung an dieser Probe geringer ist ($N_e(\text{Hall}) = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Aus $\gamma_{p,o}$ wurde eine Elektronenbeweglichkeit von $\mu_{e,\perp}(\text{IR-SE}) = 488 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Mit der nun bekannten Elektronendichte lässt sich aus der Plasmafrequenz, bestimmt für

Tab. 5.3: Ergebnisse der aus der IR-SE-Datenanalyse bestimmten longitudinal und transversal optischen Phononenmoden und Plasmafrequenzen sowie deren Verbreiterungen. Ebenso werden die daraus resultierenden Elektronenkonzentrationen, -beweglichkeiten sowie die für jede Probe spezifische gemittelte effektive Elektronenmasse und Hochfrequenzdielektrizitätskonstante der nicht-polaren *wz*-InN-Schichten gegeben. Diese werden mit Daten aus der Literatur verglichen.

Probennummer	A1		A2		M1		Kasic ¹		Davydov ²	
	\perp	\parallel	\perp	\parallel	\perp	\parallel	\perp	\parallel	\perp	\parallel
$\omega_{\text{TO},j}(\text{cm}^{-1})$	480	449	478	450	479	448	478 ³	443	476	447
$\omega_{\text{LO},j}(\text{cm}^{-1})$	591	581	592	581	590	581	593	590	593	586
$\omega_{p,j}(\text{cm}^{-1})$	912	945	627	651	581	606	1631 ⁴			
$\gamma_{p,j}(\text{cm}^{-1})$	261	327	155	184	104	118	123 ⁴			
$N_e(\text{IR-SE})$ (10^{18} cm^{-3})	5,2		2,4		2,0		28			
$\mu_{e,j}(\text{IR-SE})$ ($\text{cm}^2/(\text{Vs})$)	488	430	863	803	1312	1268				
$\varepsilon_{\infty,j}(N_e)$	7,67	7,89	7,82	8,02	7,83	8,04	6,7 ⁴		8,4	8,4
$m_j^*(N_e)/m_0$	0,0733	0,0664	0,0698	0,0632	0,0684	0,0624	0,14 ⁴			

¹Referenzen [76, 77].

²Referenz [180].

³Die Werte der fünf Proben reichen von 477,4 bis 478,5 cm^{-1} .

⁴Isotrop gemittelt.

$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, über Gl. (3.43) die gemittelte effektive Elektronenmasse für die Bewegungsrichtung parallel zur optischen Achse abschätzen. Man erhält einen Wert von $m_{\parallel}^*(N_e) = 0,0664m_0$, welcher verglichen mit $m_{\perp}^*(N_e) = 0,0733m_0$ etwas kleiner ist. Dieses Ergebnis wird durch magnetooptische Ellipsometriemessungen [78, 141] bestätigt, welche für die effektiven Elektronenmassen am Γ -Punkt der BZ ebenfalls die Beziehung $m_{\perp}^* > m_{\parallel}^*$ aufzeigen.

Tabelle 5.3 fasst noch einmal die typischen Phononenfrequenzen sowie die $\omega_{p,j}$ - und $\gamma_{p,j}$ -Werte der IR-SE-Analyse zusammen. Dort sind ebenso die Resultate der $[11\bar{2}0]$ -orientierten Probe A2 und der $[1\bar{1}00]$ -orientierten Probe M1 gegenüber gestellt. Die von J. Räthel in seiner Diplomarbeit gezeigten Raman-Spektren der Proben A2 und M1 bestätigen die aus IR-SE-Daten extrahierten Phononenfrequenzen für $\omega_{\text{TO},e}$. Aus den Raman-Messungen ergeben sich für diese Mode $451,5 \text{ cm}^{-1}$ (A1) und $450,9 \text{ cm}^{-1}$ (M1) [181]. Für das freistehende A-(M)-GaN-Substrat von Probe A1 (M1) wurde analog zur InN-Schicht das LPP-Modell angewandt, da die Elektronenkonzentration im mittleren Bereich von 10^{17} cm^{-3} [90] liegt. Dies entspricht einer Plasmafrequenz von $\sim 230 \text{ cm}^{-1}$ [181] für das Substrat. Die Plasmafrequenzen dieser InN-Filme betragen $\omega_{p,o} = 627 \text{ cm}^{-1}$ (A2) und $\omega_{p,o} = 581 \text{ cm}^{-1}$ (M1), woraus sich Elektronenkonzentrationen von $N_e(\text{IR-SE}) = 2,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (A2) und $N_e(\text{IR-SE}) = 2,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (M1) ergeben, die sich demnach unterhalb der von Probe A1 befinden.

5.2.2 InN mit polaren Oberflächen

Wie oben stehend für die nicht-polaren Proben aufgezeigt, kann man mit Hilfe des eingeführten LPP-Modells auch die IR-SE-Daten für InN mit polaren Oberflächen auswerten, wobei man für derartige Schichten aufgrund der Lage der optischen Achse ausschließlich auf die Größen $\omega_{\text{TO},o}$, $\omega_{p,o}$ und $\gamma_{p,o}$ empfindlich ist (siehe Abschnitt 4.1.5.2). Dazu wird wiederum ein Vielschicht-Modell (wz -InN/ wz -GaN/ wz -AlN)/Saphir-Substrat) verwendet, das sich aus der Schichtstruktur der Proben ableitet.

Die Ergebnisse der IR-SE-Messungen sollen beispielhaft an einer In-polaren (In1) und einer N-polaren Probe (N1b) demonstriert werden. Abbildung 5.5 zeigt die hervorragende Übereinstimmung zwischen der Anpassung des Modells (durchgezogene Linien) und den ellipsometrischen Daten Ψ [(a), (b)] und Δ [(c), (d)] (gestrichelte Linien) im mittleren Infrarot für die Proben In1 (links) und N1b (rechts). Man kann neben den ausgeprägten spektralen Merkmalen des InN auch die der AlN-Nukleationsschicht, des GaN-Puffers und des Saphir-Substrats beobachten. Für beide Proben zeigen die Pufferschichten keine signifikante Anregung von freien Ladungsträgern. Phononenfrequenzen für die Puffer und Substrat wurden aus den Referenzen [188] und [182] bzw. [189] entnommen.

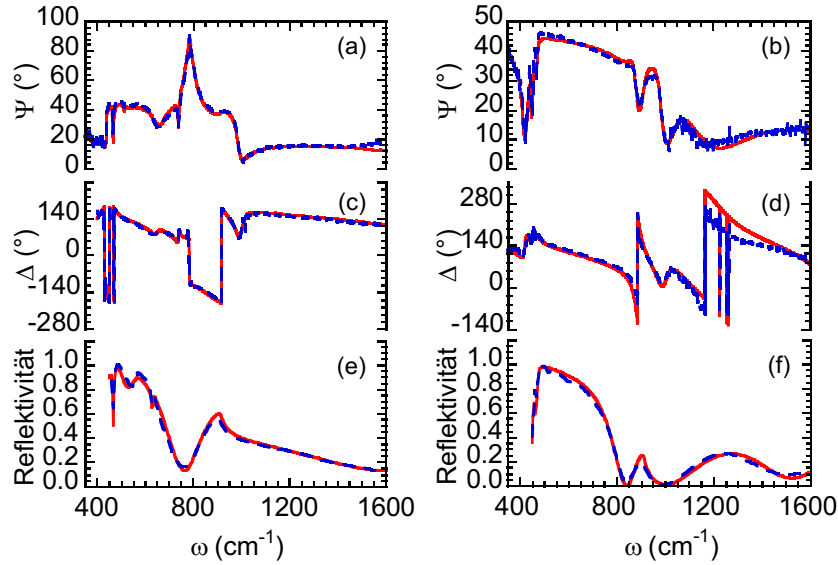


Abb. 5.5: Beispiele (Proben In1 und N1b) für die Auswertung der anisotropen Ellipsometriedaten im MIR-Bereich für polare wz -InN-Filme. Gemessene (blaue Linien) und modellierte (rote Linien) Spektren von $\Psi(\omega)$ [(a) und (b)] und $\Delta(\omega)$ [(c) und (d)] unter 65° Einfallswinkel sowie die Reflexionskurven [(e) und (f)] für die Proben In1 (links) und N1b (rechts).

Die Frequenz $\omega_{LO,o}$ der $E_1(LO)$ -Mode wurde leicht variiert, um die Amplitude in den $\Psi(\omega)$ -Spektren anzugleichen, was sich vor allem auf den Peak bei $\approx 900 \text{ cm}^{-1}$ bemerkbar macht. Die resultierenden Beträge liegen zwischen 586 und 600 cm^{-1} und damit im Bereich der Ergebnisse aus Raman-Messungen an ähnlichen Schichten (z. B. [101, 180, 190]). Die Werte der $E_1(TO)$ -Mode für beide Proben betragen $476,2 \text{ cm}^{-1}$ (In1) und $477,3 \text{ cm}^{-1}$ (N1b), was gleichzeitig auch die Spannbreite für diesen Parameter der charakterisierten Proben darstellt. Die geringe Verbreiterung der $E_1(TO)$ -Phononenmode von $3,1$ – $6,0 \text{ cm}^{-1}$ deutet auf die gute kristalline Qualität der InN-Schichten hin. Tabelle 5.4 gibt einen Überblick über die aus den Spektren extrahierten Positionen der TO-Phononenfrequenzen. Sie stimmen sehr gut mit IR-SE-Auswertungen von Kasic *et al.* [76, 77] und Raman-Messungen von Davydov *et al.* [180] überein (siehe Tab. 5.3). Die in Abb. 5.5(e) und (f) gezeigten MIR-Reflexionsspektren⁵ untermauern die spektrale Abhängigkeit von $\bar{\epsilon}(\omega)$ gemäß Gl. (4.36). Die exzellente Übereinstimmung zwischen den gemessenen und aus dem Modell generierten Daten unterstreicht die Gültigkeit des angewendeten Modells und belegt die qualitative Richtigkeit der extrahierten Parameter.

Im nächsten Schritt kann man nun aus den ebenfalls gewonnenen Plasmafrequenzen und deren Verbreiterungen über die Gleichungen (3.43) und (3.44) die Elektronenkonzen-

⁵Aufgenommen und bereit gestellt durch: M. Feneberg (Universität Ulm).

Tab. 5.4: Werte der aus der IR-SE-Datenanalyse bestimmten Phononen- und Plasmafrequenzen sowie deren Verbreiterungen. Weiterhin werden die daraus resultierenden Elektronenkonzentrationen, -beweglichkeiten sowie die für jede Probe spezifische gemittelte effektive Elektronenmasse und Hochfrequenzdielektrizitätskonstante der polaren *wz*-InN-Schichten gegeben. Zum Vergleich sind die Halldaten ebenfalls aufgezeigt.

Proben- nummer	ω_{TO} (cm^{-1})	ω_{p} (cm^{-1})	γ_{p} (cm^{-1})	IR-SE $N_{\text{e}} (\times 10^{18} \text{cm}^{-3})$	Hall $N_{\text{e}} (\times 10^{18} \text{cm}^{-3})$	IR-SE $\mu_{\text{e}} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	Hall $\mu_{\text{e}} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\varepsilon_{\infty}(N_{\text{e}})$	$m^*(N_{\text{e}})$ $/m_0$
In1	476,2	450	143	1,2	1,5	950	1200	7,84	0,0686
N1a	477,1	705	116	3,1	3,5	1140	1380	7,76	0,0705
N1b	477,3	692	110	3,0	3,4	1200	1450	7,77	0,0706
N2	477,1	1083	198	7,5	11	627	780	7,61	0,0752

trationen und -beweglichkeiten für die polaren Proben ermitteln. Dafür wird die Größe ε_{∞} benötigt. Wie man anhand von Tab. 5.4 erkennen kann, ist diese nicht konstant, sondern Proben- und damit N_{e} -abhängig. Wie man die Werte für jede Probe ermittelt, wird nachfolgend in Abschnitt 5.4 erläutert. In1 weist im Gegensatz zu N1b eine deutlich kleinere Plasmafrequenz auf. Aus diesen berechnen sich damit Elektronendichten von $N_{\text{e}}(\text{IR-SE}) = 1,2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (In1) und $N_{\text{e}}(\text{IR-SE}) = 3,0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (N1b).

Eine Zusammenfassung der Plasmafrequenzen und den daraus extrahierten Elektronenkonzentrationen der polaren Wurtzitproben ist in Tab. 5.4 gegeben. Der Vergleich mit den Halldaten $N_{\text{e}}(\text{Hall})$ in Tab. 5.2 zeigt, dass die optischen Untersuchungen in allen Fällen geringere Werte erzielen. Diese Beobachtung ist konsistent sowohl mit Ergebnissen aus magnetooptischen Ellipsometriemessungen [78] als auch mit Resultaten der Analyse von Photolumineszenzspektren [66].

Die mittels IR-SE-Analyse ermittelten Elektronendichten, die denen im Volumen der Schicht entsprechen, dienen als wichtiger Eingabeparameter für den entwickelten Ansatz zur Auswertung der DF im Bereich der Bandlücke (Abschnitt 3.3), mit dem man nunmehr die experimentell erhaltenen $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Verläufe an der Absorptionskante interpretieren kann (siehe u. a. Abschnitt 5.4).

Die In-polare Probe In2 konnte aufgrund ihrer kleinen Abmaße nicht mit dem IR-Ellipsometer vermessen werden.

5.3 Die dielektrische Funktion im Bereich der Interband-Übergänge

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die dielektrische Funktion von *wz*-InN im Energiebereich von 0,56 bis 15 eV gegeben werden, in welchem Interbandanregungen

die spektrale Form bestimmen. Die meisten Ellipsometriemessungen in diesem Spektralbereich beziehen sich auf nicht-polares Material. Sie wurden entweder von 0,7 bis 6,4 eV [191] oder 0,5 – 6,5 eV [77] aufgenommen und zeigen zum Teil nur die Pseudo-DF der Probenstruktur und nicht die wahre DF des Materials. In der Dissertation von C. Cobet [166] werden ebenfalls nur Pseudo-DF-Spektren von 3 – 9,5 eV für [0001]- und [11 $\bar{2}$ 0]-orientierte InN-Schichten wieder gegeben. Einzig bei Losurdo *et al.* [170] findet man eine DF für *wz*-InN von 0,72 – 6,5 eV, die hinsichtlich der Probengegebenheiten (Mehrschichtsystem, Grenzflächen, Rauigkeiten ...) korrigiert wurde.

Im Folgenden wird nun die „wahre“ DF, welche unter Berücksichtigung der jeweiligen Probenstrukturen und Oberflächenrauigkeiten durch Anpassung der Messdaten mittels Schicht-Modell gewonnen wurde, für nicht-polare und polare Proben erstmalig im gesamten Spektralbereich aufgezeigt und verglichen, um die fundamentalen optischen Eigenschaften des Materials zu demonstrieren. Anschließend folgt eine detaillierte Analyse der verschiedenen Energiebereiche der untersuchten Spektren.

5.3.1 InN mit nicht-polaren Oberflächen

Die in Abschnitt 4.1.5.1 beschriebene Herangehensweise zur Auswertung der Ellipsometriedaten liefert die DF im Bereich der Interband-Übergänge. Abbildung 5.6 zeigt exemplarisch für alle nicht-polaren Schichten die Real- (a) und die Imaginärteile (b) der DF der [1 $\bar{1}$ 00]-orientierten InN-Schicht M1 in einem Spektralbereich von 0,56 bis 15 eV. Dabei sind sowohl die Ergebnisse für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (Konfiguration $\alpha = 90^\circ$) als auch für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (Konfiguration $\alpha = 0^\circ$) dargestellt. Zuerst lässt sich eine charakteristische optische Anisotropie über den gesamten detektierten Spektralbereich beobachten, wie sie ebenfalls für *wz*-GaN und *wz*-AlN in Abb. 3.1 zu sehen ist.

Der Imaginärteil ε_2 steigt für beide Lichtpolarisationen zwischen 0,6 und 1 eV stark an, was die Absorptionskante dieser InN-Schichten markiert. Dem schließt sich ein plateauartiges Verhalten bis etwa 4 eV an. Der nachfolgende Energiebereich bis 15 eV weist ausgeprägte Charakteristika in den Spektren auf, die in Korrelation zu kritischen Punkten der Bandstruktur stehen. Diese Maxima und Schultern treten sowohl in der ordentlichen (bezeichnet als D und $E_1 - E_6$) als auch außerordentlichen (markiert mit $T_1 - T_5$) dielektrischen Tensorkomponente auf. Im Vergleich zu früheren Messungen können aufgrund des erweiterten Spektralbereichs erstmals KPBS oberhalb 9,5 eV für jede Polarisationsrichtung (E_5, E_6 bzw. T_4, T_5) beobachtet werden. Dabei zeigt sich T_3 , welches bisher in ε_2 als Peak wahrgenommen wurde (siehe Abb. 5.7(b)), vielmehr als eine angrenzende Schulter vom Übergang T_4 . Während man also wenigstens sieben KPBS in

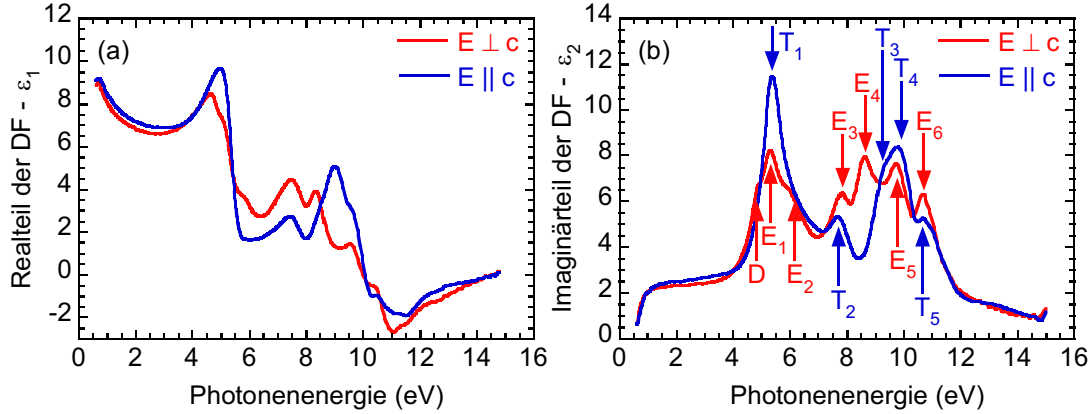


Abb. 5.6: Real- (a) und Imaginärteile (b) der ordentlichen (rote Linien) und außerordentlichen (blaue Linien) Tensorkomponente der DF von Probe M1 im Spektralbereich von 0,55 bis 15 eV. Die Übergangsenergien für beide Polarisationsrichtungen, die in Korrelation zu Van-Hove-Singularitäten stehen, sind durch Pfeile hervorgehoben und E und T bezeichnet (siehe Erklärung im Text).

$\bar{\epsilon}_0$ beobachten kann, dominieren nur fünf KPBS die Linienform der $\bar{\epsilon}_e$ -Spektren in der UV-VUV-Region. Ähnliches Verhalten findet man auch in den GaN- und AlN-Spektren, nur dass deren KPBS bei höheren Energien erscheinen (siehe Abb. 3.1). Der Bestimmung der Übergangsenergien aller KPBS von InN widmet sich Abschnitt 5.5.

Charakteristisch für alle hexagonalen Gruppe-III-Nitride ist weiterhin die starke Erhöhung des Wertes in ϵ_2 in der Nähe von E_1 für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ verglichen mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Das Amplitudenverhältnis beträgt $\sim 12/8$ für InN. Dieser Effekt ist der Hauptgrund für größere $\epsilon_{1,e}$ -Werte im niederenergetischen Bereich unterhalb der Bandlücke im Vergleich zu $\epsilon_{1,o}$ aufgrund der Kramers-Kronig-Relation zwischen ϵ_1 und ϵ_2 (siehe Gleichungen (3.7) und (3.8)).

Abbildung 5.7 zeigt für alle drei untersuchten Proben die Imaginärteile der ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) Tensorkomponente der DF. Alle Schichten zeigen im Prinzip den gleichen Verlauf sowohl in $\epsilon_{2,o}$ als auch in $\epsilon_{2,e}$ und die energetischen Positionen der Maxima stimmen gut überein, was an den vertikal verlaufenden gestrichelten Linien zu erkennen ist. Die Abweichungen oberhalb 8 eV werfen jedoch einige Fragen auf, speziell die Amplitudenänderung der Übergänge E_4 bzw. T_3 von Probe A1 zu M1. Zieht man die Elektronendichten der einzelnen Schichten zu Rate, so stellt man Folgendes fest. Es scheint, dass sich die Amplituden mit N_e ändern. Für $\epsilon_{2,o}$ bedeutet dies mit steigendem N_e eine Abnahme der Amplitude von E_4 . In $\epsilon_{2,e}$ hat T_3 genau die umgekehrte Abhängigkeit. Dieser Fakt wird nochmals im folgenden Abschnitt aufgegriffen, wenn die DF für polare Schichten diskutiert wird.

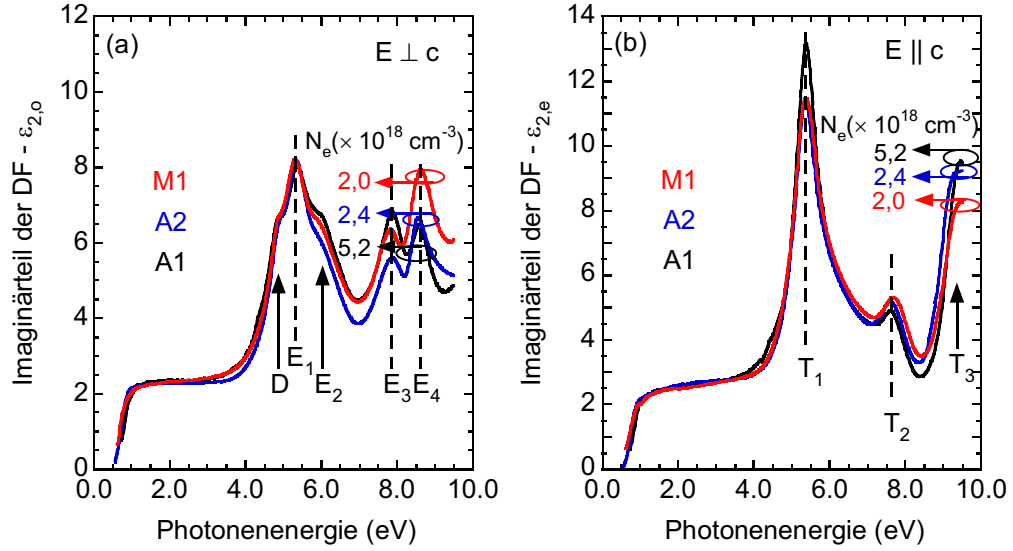


Abb. 5.7: Imaginärteile der ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) DF der nicht-polaren InN-Schichten. Die Amplituden von E_4 bzw. T_3 deuten auf eine N_e -Abhängigkeit hin.

5.3.2 InN mit polaren Oberflächen

Messungen mittels SE an polaren ($[0001]$ - und $[000\bar{1}]$ -Orientierung) wz -InN-Schichten, deren optische Achse senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist, erlauben nur die Bestimmung einer DF, die der ordentlichen dielektrischen Tensorkomponente $\bar{\epsilon}_o$ sehr ähnlich sein sollte. In Abbildung 5.8 sind die Real- (a) und Imaginärteile (b) der DFs von zwei In-polaren und drei N-polaren InN-Proben gegenüber gestellt. Wie zu erwarten, unterscheiden sich die spektralen Verläufe aller DFs nicht, da die Polarität zu keiner zusätzlichen optischen Anisotropie führen sollte. Dieser Sachverhalt liefert einen weiteren Nachweis, dass N-polares Material mit hoher optischer Qualität gewachsen werden kann.

Analog zu den nicht-polaren Filmen steigt der Imaginärteil zwischen 0,6 und 1 eV stark an, gefolgt von einem plateauartigen Fortgang bis 4 eV und charakteristischen Kennzeichen wie Peaks und Schultern im hochenergetischen Teil des Spektrums, die mit D bzw. $E_1 - E_4$ benannt sind. Die vertikalen Linien heben die sehr gut übereinstimmenden Energiepositionen innerhalb aller DFs hervor. Die genaue Bestimmung der Übergangsenergien erfolgt ebenfalls in Abschnitt 5.5.

Wie bereits erwähnt, kann man nur eine isotrope DF durch Auswertung der Messdaten extrahieren, wenn polare Proben mittels SE untersucht werden, da p -polarisiertes Licht immer eine \vec{E} -Feld-Komponente besitzt, die parallel zur c -Achse gerichtet ist. Dieser Anteil ist gering, solange der Brechungsindex groß ist. Ein Vergleich der ordentlichen DF

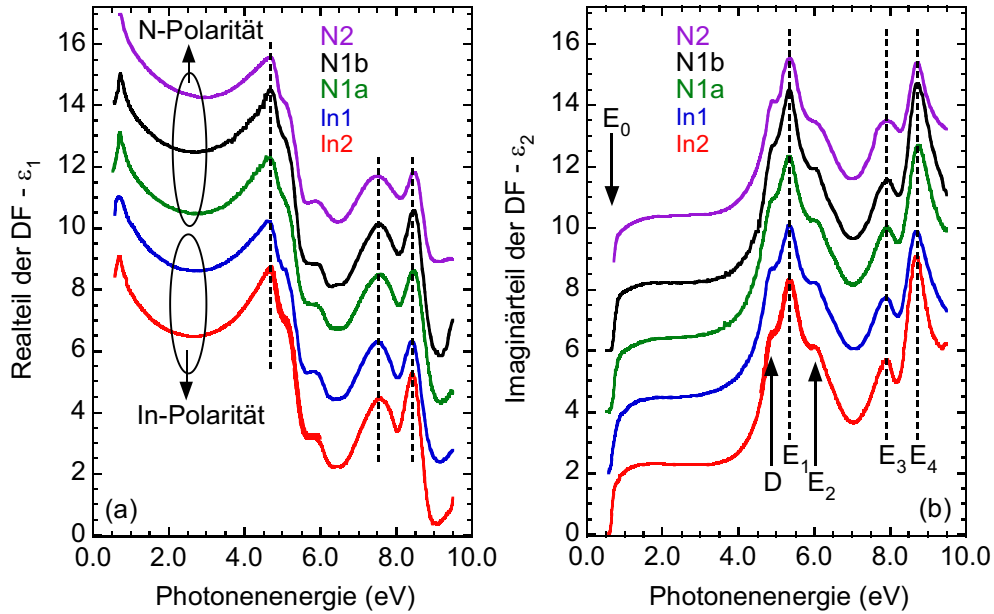


Abb. 5.8: Real- (a) und Imaginärteile (b) der isotropen dielektrischen Funktionen, die durch ellipsometrische Untersuchungen an $[0001]$ - (In-polar) und $[000\bar{1}]$ -orientierten (N-polar) InN-Filmen gewonnen wurden. Die Spektren sind für eine übersichtlichere Darstellung um jeweils +2 vertikal verschoben.

der nicht-polaren Schicht M1 aus Abb. 5.6 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) mit der isotropen DF der polaren Filme aus Abb. 5.8 veranschaulicht den Unterschied. Zum einen differiert das Verhältnis von E_1/E_2 ganz leicht. Zum anderen ist in der isotropen DF nur die Amplitude von E_4 erhöht. Dies geschieht wahrscheinlich durch den verstärkten Einfluss von T_3 aus der außerordentlichen DF. Folglich werden die isotropen DFs aus Untersuchungen der $[0001]$ - und $[000\bar{1}]$ -orientierten Schichten hier als äquivalent zu $\bar{\varepsilon}_o$ im niederenergetischen Spektralbereich behandelt.

Die im Abschnitt 5.3.1 aufgeworfene Frage nach dem Einfluss von N_e auf die Spektren ab ca. 8 eV stellt sich auch hier. In Abb. 5.8(b) sind die Imaginärteile der InN-Filme aufgetragen, und zwar mit steigendem N_e von unten nach oben ($1,0 \times 10^{18} - 7,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Die jeweiligen N_e -Beträge findet man in Tab. 5.4. Für Probe In2 wird der Wert aus der Hall-Messung angenommen (siehe Tab. 5.2), da keine IR-SE durchgeführt werden konnte. Während der ε_2 -Wert von E_3 bei allen polaren Proben nahezu konstant ist, ändert sich die Peakhöhe von E_4 signifikant. Die Amplitude nimmt mit wachsendem N_e im Volumen der Schicht von ca. 9 auf 7,5 ab. Der Einfluss von T_3 aus der außerordentlichen DF auf den Übergang E_4 der vorliegenden isotropen DF kann ausgeschlossen werden, da man bei T_3 mit größer werdender Elektronendichte

eine Zu- und keine Abnahme beobachtet (siehe Abb. 5.6). Ist dieser Effekt nun direkt von der Elektronendichte im Volumen der jeweiligen InN-Schicht abhängig oder wird er nur dadurch impliziert? Für den ersten Fall käme z.B. ein Intraband-Übergang in Frage, der sich mit variierendem N_e energetisch ändern sollte. Die Übergangsenergien von E_4 sind jedoch annähernd identisch. Eine mögliche Deutung für die zweite Aussage liegt in der Bandverbiegung an der Oberfläche. Mit sinkendem N_e verringert sich auch die energetische Position der Fermi-Energie im Volumen. Der Abstand zu E_{CNL} wird größer und damit nimmt auch die Bandverbiegung an der Oberfläche zu. Dies wiederum hat zur Folge, dass sich die Oberflächenakkumulation von Elektronen verstärkt. Da man oberhalb von 8 eV sehr oberflächensensitiv misst, könnte die ε_2 -Amplitude von E_4 einen Aufschluss über die Elektronenakkumulation an der Oberfläche und damit einen indirekten Nachweis der Elektronenkonzentration im Volumen liefern. Dieser Sachverhalt erfordert in Zukunft zur weiteren Klärung zusätzlichen Forschungsbedarf. Dazu müssen Schichten mit einem breiten Spektrum an Elektronendichten untersucht und analysiert werden.

5.4 Die DF im Bereich der Bandkante: Auswirkung und Analyse der Vielteilchen-Effekte

Nachdem im Abschnitt 5.3 ein Überblick der DF im Bereich der Interbandübergänge sowohl für nicht-polare als auch für polare InN-Filme gegeben wurde, soll nun das Interesse auf die Region der Bandkante fokussiert werden.

5.4.1 InN mit nicht-polaren Oberflächen

Abbildung 5.9(a) zeigt eine Vergrößerung des bandkantennahen Bereichs von den Imaginärteilen der ordentlichen und außerordentlichen DFs der Proben M1 (rot) und A1 (blau) aus Abb. 5.7(a) und (b). Vergleicht man zuerst den Beginn der Absorption, kann man eine deutliche Blauverschiebung um ~ 100 meV für beide Polarisationsrichtungen von Probe M1 zu Probe A1 beobachten. Die Hauptursache dieses Effekts liegt in der stärkeren Befüllung des Leitungsbandes mit Elektronen (Burstein-Moss-Verschiebung) aufgrund der höheren Elektronendichte für A1 (siehe Abschnitt 5.2.1). Ein weiterer Grund können uniaxiale Verzerrungen sein, die ebenfalls zu einer Verschiebung in ε_2 führen. Betrachtet man zum zweiten die Spektren für eine Probe, so ist der Beginn der Absorption für Lichtpolarisation $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ in Bezug auf $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ zu höheren Energien verschoben. Dies wird auch als optische Anisotropie der Bandlücke bezeichnet. Die Aufspaltung

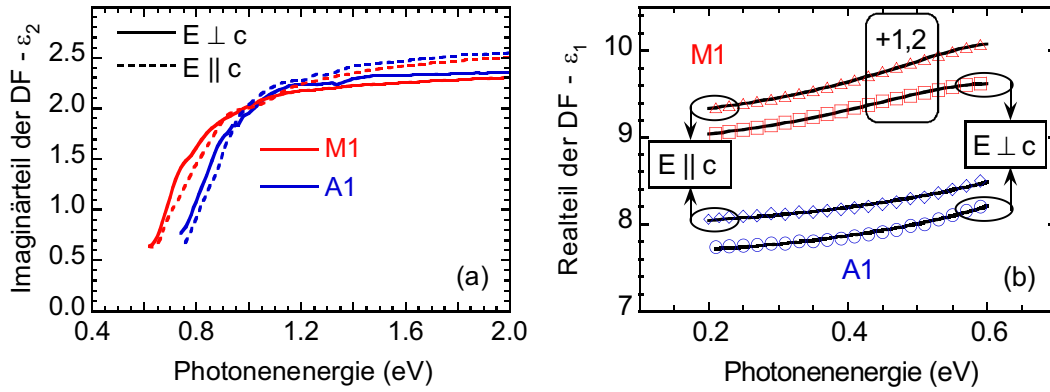


Abb. 5.9: (a) Imaginärteile der ordentlichen (durchgezogene Linien) und außerordentlichen (gestrichelte Linien) dielektrischen Tensorcomponenten der Proben M1 (rot) und A1 (blau). (b) Realteile der Kramers-Kronig transformierten ordentlichen (\circ , \square) und außerordentlichen (\diamond , \triangle) ε_2 -Daten aus (a) unterhalb der Absorptionskante. Diese wurden mittels Gl. (5.1) angepasst (durchgezogene Linien), um daraus das probenabhängige ε_∞ zu bestimmen.

zwischen beiden Kurven wird bei hexagonalen Halbleitern vor allem durch Kristallfeld und Spin-Bahn-Wechselwirkung bestimmt, kann aber zusätzlich noch durch Verspannung beeinflusst sein, welche ferner eine Umverteilung der Oszillatorstärken impliziert. Diese beiden Punkte werden im weiteren Verlauf dieses Abschnitts dargelegt.

Darüber hinaus besitzt $\varepsilon_{2,e}$ einen größeren Wert oberhalb von 1 eV verglichen mit $\varepsilon_{2,o}$, was der starken Erhöhung von ε_2 im Energiebereich bei ca. 5,4 eV für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ gegenüber $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ entspringt (Größenverhältnis $\sim 12/8$). Dieser Fakt ist auch verantwortlich für größere $\varepsilon_{1,e}$ -Werte im niederenergetischen Bereich unterhalb der Bandlücke im Vergleich zu $\varepsilon_{1,o}$ aufgrund der Kramers-Kronig-Relation zwischen ε_1 und ε_2 , wie man in Abb. 5.9(b) deutlich erkennen kann. Dort sind für beide nicht-polaren Proben die Realteile der ordentlichen und außerordentlichen dielektrischen Tensorcomponente im Spektralbereich unterhalb der Bandkante aufgetragen, welche durch KK-Transformation aus den jeweiligen ε_2 -Daten extrahiert wurden. Neben den allgemein niedrigeren Werten für $\varepsilon_{2,o}$ bezogen auf $\varepsilon_{2,e}$ findet man bei der Gegenüberstellung beider Proben für A1 kleinere Werte und zwar für beide Polarisationsrichtungen. Dies kann vom Einfluss der Elektronendichte N_e abgeleitet werden, welcher sich ebenfalls auf die Form von ε_1 auswirkt. Wie in Abb. 5.9(a) gezeigt, verlagert sich die Absorptionskante von A1 aufgrund der höheren Elektronenkonzentration zu größeren Energien. Infolge der KK-Konsistenz von ε_1 und ε_2 verschiebt sich das Maximum von ε_1 in der Nähe der Bandkante ebenso und die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante ε_∞ ist gerade keine Konstante, sondern wird proben- bzw. N_e -abhängig. Um den Wert für jede Probe zu ermitteln, wird der

spektrale Verlauf von ε_1 unterhalb der Absorptionskante angepasst. Für diesen Bereich geschieht das mit Hilfe einer analytischen Formel der Form [1, 192]

$$\varepsilon_1(\hbar\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \left(\frac{A_0}{2} \ln \frac{E_\delta^2 - (\hbar\omega)^2}{E_G^2 - (\hbar\omega)^2} + \frac{A_\delta E_\delta}{E_\delta^2 - (\hbar\omega)^2} \right), \quad (5.1)$$

die sich aus der KK-Transformation des Imaginärteils ableitet. Dieser wird durch einen konstanten Wert A_0 zwischen der effektiven Bandlücke E_G ⁶ und der Deltafunktion bei E_δ mit dazugehöriger Amplitude A_δ repräsentiert. Letztere fasst alle Beiträge von Übergängen der hochenergetischen kritischen Punkte zusammen [192]. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abb. 5.9(b) mittels durchgezogener Linien veranschaulicht. Diese lieferte für alle Proben⁷ Werte von $E_\delta = (4,04 \pm 0,09)$ eV, $A_\delta = (24,28 \pm 3,04)$ eV und $A_0 = (2,64 \pm 0,41)$, während E_G von 0,68 eV (M1) auf 0,78 eV (A1) ansteigt. Da $\varepsilon_{2,e}$ verglichen mit $\varepsilon_{2,o}$ eine um rund 50% höhere Amplitude bei E_1 aufweist (siehe Abb. 5.7), liegt folglich auch der Betrag für die Amplitude der Deltafunktion aus der Anpassung der Realteile der außerordentlichen DFs ($\varepsilon_{1,e}$) mit $A_\delta = 29,3 \pm 0,1$ eV etwas höher als der für $\varepsilon_{1,o}$. Mit diesen Werten kann man nun ε_∞ über Gl. (5.1) im Falle von $\hbar\omega \rightarrow 0$ berechnen. Die bestimmten probenabhängigen Größen betragen 7,67 bzw. 7,83 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) sowie 7,89 bzw. 8,04 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) und sind in Tab. 5.3 gelistet. Sie fließen in die Auswertung der Plasmafrequenz (Gl. (3.43)) mit ein. Die niedrigeren Werte wurden für Probe A1 gefunden, die auch die größere Elektronenkonzentration aufweist. Diese ist ferner auch für die Blauverschiebung der Absorptionskante verantwortlich. Es sollte bemerkt werden, dass Kasic *et al.* [76] einen viel kleineren Wert von nur $\varepsilon_\infty = 6,7 \pm 0,1$ vorgeschlagen haben, welcher in vielen Studien eingesetzt wird, um die Plasmafrequenzen zu analysieren.

Der spektrale Bereich in der Nähe der Bandlücke ist für hexagonale Nitride außerdem durch die Polarisationsanisotropie der Übergänge aus den drei Valenzbändern ins Leitungsband gekennzeichnet. Die Aufspaltung zwischen den drei Valenzbändern wird durch die Größen Kristallfeld und Spin-Bahn-Energie charakterisiert (siehe Abschnitte 2.5 und 2.6). Da bei nicht-polaren Proben die optische Achse in der Ebene der Probenoberfläche liegt, sind somit polarisationsabhängige Untersuchungen möglich. Für unverspannte Schichten kann man mit der im Experiment beobachtbaren Aufspaltung zwischen den Konfigurationen $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ bei Kenntnis der einen Größe die andere bestimmen. Diese beiden Parameter sind, neben anderen, wichtige Eingabewerte für Berechnungen von Übergangsenergien und dazugehörigen Oszillatorstärken als Funktion

⁶Entspricht hier annähernd der Absorptionskante.

⁷Die hier aufgeführten Parametergrößen A_0 , E_δ und A_δ sowie deren Toleranzbereiche gelten ebenso für die Auswertung von ε_1 unterhalb der Bandlücke der polaren Proben in Abschnitt 5.4.2.

der biaxial anisotropen Verspannung. Sie werden deshalb für die fortführende Analyse der Absorptionskante benötigt.

Anhand von Abb. 5.9(a) zeigte sich für nicht-polare Schichten beim Vergleich von $\varepsilon_{2,o}$ und $\varepsilon_{2,e}$ bereits eindeutig, dass der Beginn der Absorption für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ bei höheren Photonenenergien detektiert wird. In Abb. 5.10(a) ist der Imaginärteil der ordentlichen und außerordentlichen DF bis 1,2 eV für Probe A1 wiederholt dargestellt. Daraus wird eine Aufspaltung von 25 meV zwischen beiden Polarisationsrichtungen ersichtlich. Dieser Effekt ist ein direkter Nachweis der Polarisationsanisotropie für die Übergänge aus den drei Valenzbändern ins Leitungsband am Γ -Punkt der BZ (siehe auch Abb. 2.10), da ladungsträgerabhängige Effekte wie Bandlückenrenormierung und Burstein-Moss-Verschiebung $\varepsilon_{2,e}$ in fast gleicher Weise⁸ beeinflussen wie $\varepsilon_{2,o}$. Aus der Analyse von XRD-Daten ergibt sich für diese Probe nahezu keine uniaxiale Verzerrung, welche ihrerseits die drei Übergangsenergien sowie die relativen Oszillatorstärken in Bezug auf unverspanntes Material modifizieren würde.

Es ist nun zuerst zu klären, ob man die Aufspaltung zwischen A und B oder zwischen A und C in den Imaginärteilen beider DFs beobachtet. Für die beiden Größen Kristallfeld (Δ_{cf}) und Spin-Bahn-Wechselwirkung (Δ_{so}), welche den Betrag der energetischen Aufspaltung zwischen den Valenzbändern definieren (siehe Gl. (2.2)), findet man unterschiedliche theoretisch berechnete Werte in der Literatur. Der Parameter Δ_{cf} variiert zwischen 19 meV [130] und 43 meV [53], während man für Δ_{so} Daten im Bereich von 5 meV [130] bis 13 meV [129] findet. Daraus resultieren für die Aufspaltung zwischen Γ_{7+}^y und Γ_9^y Energiedifferenzen von +3 oder +8 meV und zwischen Γ_{7-}^y und Γ_9^y Energieabstände von +21 oder +48 meV. Da sowohl +3 meV als auch +8 meV für die Aufspaltung zwischen den Übergängen A und B dem beobachteten Wert von +25 meV widersprechen, wird vermutet, dass man hier die Aufspaltung zwischen A und C sieht. Zur weiteren Klärung hilft Abb. 2.11 aus Kapitel 2.6, in der die relativen Valenzbandenergien am Γ -Punkt der BZ als Funktion der Kristallfeldenergie für eine Spin-Bahn-Energie von 13 meV dargestellt sind. Basierend auf den Auswahlregeln ist der Übergang A nur für Lichtpolarisation $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ erlaubt. Da sich außerdem die außerordentliche Absorptionskante bei höheren und nicht bei niedrigeren Energien wiederfindet, kommt nur der Bereich positiver Kristallfeldenergien in Frage. Dort beträgt die Differenz zwischen A und B nahezu konstant 8 meV. Die im Experiment gefundenen 25 meV Unterschied entsprechen der Aufspaltung zwischen A und C bei $\Delta_{cf} = 19$ meV. Dieser Fakt wird durch die jeweiligen relativen

⁸Die Auswirkung der anisotropen Werte für die effektive Elektronenmasse und den E_P -Parameter sind zu gering, um die große Aufspaltung zwischen beiden Polarisationsrichtungen zu erklären.

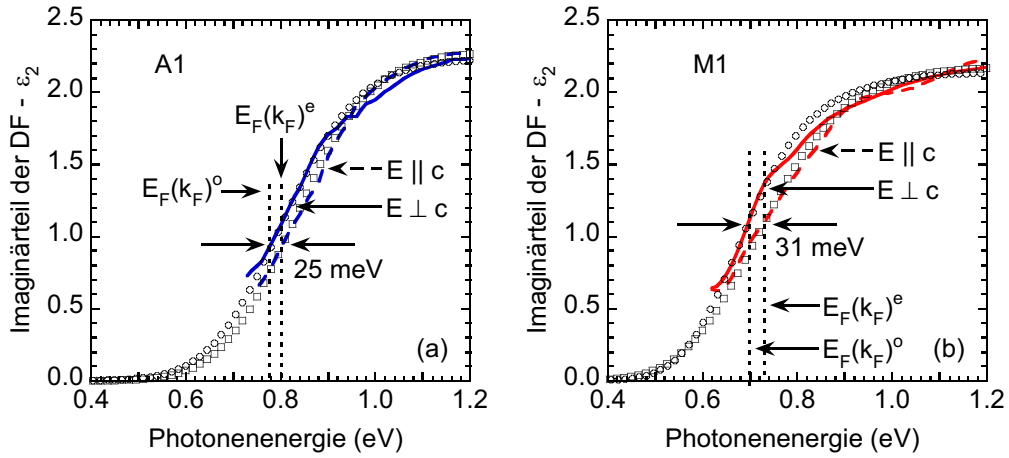


Abb. 5.10: Anpassung des berechneten Verlaufs der ordentlichen (\circ) und außerordentlichen (\square) ε_2 -Komponente der DF an die experimentellen Daten in der Nähe der Bandkante für die Proben A1 (a) und M1 (b). Die durchgezogenen Linien beziehen sich auf die ordentlichen, die gestrichelten auf die außerordentlichen Daten der dielektrischen Tensorkomponente.

Oszillatorstärken der drei Übergänge untermauert. Dazu dient Abb. 2.12, in der die relativen Oszillatorstärken über der Kristallfeldenergie für die beiden Lichtpolarisationen im unverspannten Fall aufgetragen sind. Betrachtet man die Kurven für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, so sind alle drei Übergänge erlaubt, wobei A mit $f_{A,o} = 0,50$ und B mit $f_{B,o} = 0,45$ bei $\Delta_{cf} = 19$ meV am stärksten ausgeprägt sind, während C mit $f_{C,o} = 0,05$ nur schwach zu ε_2 beiträgt. Die Energieaufspaltung zwischen A und B ist mit 6 meV aber zu klein, so dass beide bei Raumtemperatur nicht getrennt aufgelöst werden können. Anders verhält es sich für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Hier sind nur B und C erlaubt, wobei die Oszillatorstärke von C mit $f_{C,e} = 0,89$ deutlich stärker als die von B mit $f_{B,e} = 0,11$ ist, d.h. das Verhalten von $\varepsilon_{2,e}$ wird hauptsächlich durch den Übergang $\Gamma_{7-}^v \rightarrow \Gamma_7^c$ bestimmt. Die Absorptionskante für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ wird also vorwiegend durch den Übergang A (B kann nicht getrennt aufgelöst werden) und für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ maßgeblich durch den Übergang C bestimmt. Die Verschiebung von 25 meV zwischen der ordentlichen und der außerordentlichen Absorptionskurve im Experiment entspricht der Energiedifferenz zwischen dem Γ_9^v - und dem Γ_{7-}^v -Valenzband. Um diese Aufspaltung von 25 meV im Experiment zu deuten gilt: (i) unter der Verwendung von $\Delta_{so} = 13$ meV [129] erhält man demnach ein Kristallfeld von $\Delta_{cf} = 19$ meV; (ii) benutzt man hingegen den Wert von $\Delta_{so} = 5$ meV [130], ergibt sich $\Delta_{cf} = 24$ meV. Bhattacharyya *et al.* studierten die optische Anisotropie einer $[11\bar{2}0]$ -orientierten InN-Schicht mit Hilfe von polarisierter Transmissions- und PL-Spektroskopie [73]. Die Aufspaltung zwischen der ordentlichen und außerordentlichen Absorptionskante wurde bestimmt und betrug

20 meV. Aufgrund von biaxial anisotroper Verspannung in dieser Probe identifizierten sie B und C als vorwiegend beitragende Übergänge für die Konfigurationen $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ bzw. $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Dies ist konsistent mit einer A-C-Aufspaltung von ~ 25 meV, wenn $\Delta_{\text{so}} = 13$ meV und $\Delta_{\text{cf}} = 19$ meV betragen. Diese Ergebnisse unterstützen die beiden letztgenannten Werte für Kristallfeld und Spin-Bahn-Energie, welche deshalb nun für weitere Berechnungen von Übergangsenergien und relativen Oszillatorstärken als Funktion der Verspannung herangezogen werden.

Im weiteren Verlauf soll der bandkantennahe Bereiche der DFs von nicht-polaren InN-Schichten auf der Grundlage des in Abschnitt 3.3 eingeführten selbstkonsistenten Ansatzes detailliert analysiert werden. Dies ist erforderlich, da bis zum heutigen Zeitpunkt keine Filme abgeschieden werden konnten, deren Elektronenkonzentrationen Fermi-Niveaus unterhalb der Leitungsbandkante implizieren. Die so hervor gerufenen N_e -abhängigen Effekte der Bandlückenrenormierung (BGR) und Burstein-Moss-Verschiebung (BMS) wirken sich auf das Absorptionsverhalten in der Nähe der Bandkante aus und können bei der Bestimmung der fundamentalen Bandlücke dieses Materials nicht unberücksichtigt bleiben. Hinzu kommt der Einfluss von uniaxialer Verzerrung, der ebenfalls zur Verschiebung der Absorptionskante führt und deshalb einbezogen werden muss. Für dessen Berechnung werden die eben diskutierten Werte für Kristallfeld und Spin-Bahn-Energie benötigt.

Die Analyse von $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ in der Nähe der Absorptionskante soll anhand von zwei Proben demonstriert werden, deren IR-SE-Auswertung unterschiedliche Elektronenkonzentrationen liefert; die beiden Proben A1 ($N_e(\text{IR} - \text{SE}) = 5,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) und M1 ($N_e(\text{IR} - \text{SE}) = 2,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Hierzu verfährt man wie in Abschnitt 3.3 dargelegt. Durch iteratives Vorgehen variiert man die Parameter E_{ren} und $\Delta E_c(k_F)$ ⁹ solange, bis das Integral aus Gl. (3.39) selbstkonsistent als Ergebnis (1) die Elektronenkonzentration der jeweiligen Probe liefert und (2) die berechnete spektrale Abhängigkeit von $\varepsilon_2(\hbar\omega)$, die man durch Gl. (3.42) erhält, mit den experimentellen Daten überein stimmt. Im letzten Schritt zur Anpassung der berechneten an die experimentellen $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Kurven sollte der Einfluss von inhomogener Linienformverbreiterung beachtet werden. Dazu werden die berechneten Spektren mit einer Gauß-Funktion gefaltet:

$$\varepsilon_{2,b}(\hbar\omega) = \frac{1}{\Delta_b \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_2(E') \exp \left[- \left(\frac{E' - \hbar\omega}{\Delta_b} \right)^2 \right] dE' , \quad (5.2)$$

⁹Aus $\Delta E_c(k_F)$ folgt über k_F und Gl. (3.41) der Wert für $\Delta E_v(k_F)$.

wobei Δ_b der Verbreiterungsparameter dieser Funktion ist. Mit Werten für Δ_b von 75 meV und 55 meV erhält man für die beiden nicht-polaren Proben die Resultate, welche in Abbildungen 5.10(a) bzw. 5.10(b) aufgetragen sind. Die berechneten $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Verläufe sind als Symbole dargestellt, während die experimentellen Spektren für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ durch massive bzw. gestrichelte Linien wiedergegeben werden. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment wurde für beide Proben erreicht. Die inhomogene Verbreiterung hat keinen Einfluss auf die genaue Bestimmung der fundamentalen Bandlücke, da bei k_F alle Kurven (auch die unverbreiterte) übereinander liegen [7]. Der LB–VB-Abstand bei k_F beträgt $E_F(k_F) = 0.768$ eV (A1) und $E_F(k_F) = 0.700$ eV (M1) für $\varepsilon_{2,o}$. D.h., man findet eine deutliche Blauverschiebung mit wachsendem N_e . Wie man anhand von Abb. 5.10 noch erkennen kann, verlagert sich die Fermi-Energie bei k_F um 25 meV (A1) und 31 meV (M1) zu höheren Energien für $\varepsilon_{2,e}$. Damit ergeben sich für die außerordentlichen Komponenten Fermi-Energien von 0,793 meV (A1) und 0,731 meV (M1). Aufgrund des Mangels an Daten für den Wert E_P^{\parallel} und da nur eine kleine Anisotropie in der effektiven Elektronenmasse¹⁰ beobachtet wurde (siehe Tab. 5.3 und Referenzen [78,141]), wird in der Folge der gleiche Satz an Parametern für die Auswertung von $\varepsilon_{2,e}$ angewandt wie für $\varepsilon_{2,o}$. Für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ergibt die Anpassung renormierte Bandkanten von $E_{\text{ren}} = 0,594$ eV (A1) und $E_{\text{ren}} = 0,610$ eV (M1), von denen sich ein gesamtes BMS ($\Delta E_{\text{cv}}(k_F) = \Delta E_c(k_F) - \Delta E_v(k_F) = E_F(k_F) - E_{\text{ren}}$) von 174 meV (A1) und 90 meV (M1) ableitet. Dabei wurde die Fermi-Energie oberhalb von CBM mit $\Delta E_c(k_F) = 153$ meV (A1) und $\Delta E_c(k_F) = 80$ meV (M1) angepasst. Die Energieposition des VB bei k_F ($\Delta E_v(k_F)$) verlagert sich um -21 meV (A1) und -10 meV (M1) verglichen mit jener am Γ -Punkt. Die $E_F(k_F)$ - und E_{ren} -Daten sowie die Beiträge zur BMS sind in Tab. 5.5 für beide Polarisationsrichtungen zusammengefasst. Mit steigender Elektronenkonzentration sinken die renormierten Bandkanten, was hauptsächlich durch die BGR und weniger durch auftretende Verzerrung verursacht wird. Beide Effekte sollen nun anschließend diskutiert werden.

Für den abschließenden Schritt zur Ermittlung der unverspannten fundamentalen Bandlücke für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und der dazugehörigen Übergangsenergie der außerordentlichen Komponente, entspricht Lichtpolarisation $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, müssen der Einfluss von Verspannung und BGR berücksichtigt werden.

Da sich bei Probe M1, abgeleitet aus den XRD-Daten, für alle drei Kristallrichtungen unterschiedliche Verzerrungskomponenten ergeben haben, sind dadurch die Übergangs-

¹⁰Die Auswirkung der leicht verschiedenen effektiven Elektronenmassen m_{\perp}^* und m_{\parallel}^* auf die BGR (Unterschied ca. 1 meV) wird durch Rundung der für die weitere Rechnung genutzten Gesamt-BGR ($\Delta E_{e-e} + \Delta E_{e-i}$) auf ganze meV annähernd kompensiert.

energien und Oszillatorstärken aller drei Übergänge aus dem VB ins LB ebenfalls beeinflusst. Um nun zu klären, wie stark die einzelnen Übergangsenergien verschieben und welchen Übergang man aufgrund der veränderten relativen Oszillatorstärken in der außerordentlichen Tensorkomponente der DF beobachtet, kommt deshalb eine Methode zur Berechnung der Bandstruktur in der Nähe des Γ -Punktes in der Gegenwart von biaxial anisotroper Verzerrung aus Quelle [74] zur Anwendung. Für die Rechnung wird der Parametersatz für die Deformationspotenziale D_i nach Yan *et al.* [139] benutzt und die Elastizitätskonstanten C_{ij} sind Ref. [140] entnommen. Weitere Eingangsparameter sind $\Delta_{cf} = 19$ meV und $\Delta_{so} = 13$ meV (siehe oben) sowie $E_A = 0,675$ eV als Annahme für die unverspannte fundamentale Bandlücke von *wz*-InN. Abbildung 5.11 zeigt als Ergebnis die Verschiebung der drei Übergangsenergien am Γ -Punkt als Funktion der uniaxialen Verzerrungskomponenten. Der Trend, dass sich mit zunehmender Zugverspannung die Übergangsenergien und damit die Bandlücke verringern, ist auch hier zu erkennen. Für die nahezu unverspannte Probe A1 (Symbol \blacktriangle) ergibt sich für den Übergang A logischerweise der Eingangsparameter $E_A = 0,675$ eV. Die Energiedifferenzen zu B und C, Δ_{AB} und Δ_{AC} , betragen 6 bzw. 25 meV und sind, wie zu erwarten, konsistent mit der Aufspaltung der drei Valenzbänder im unverspannten Fall nach Gl. (2.2) unter Verwendung der oben erwähnten Größen für Kristallfeld und Spin-Bahn-Energie. Anders sieht es dagegen für Probe M1 (Symbol \blacksquare) aus. Hier erhält man Abweichungen verglichen zum unverspannten Fall: $E_A = 0,673$ eV, $E_B = 0,687$ eV und $E_C = 0,704$ eV. Daraus ergeben sich verzerrungsbedingte Verschiebungen (ΔE_{strain}) von -2 , $+6$ und $+4$ meV der Übergangsenergien E_A , E_B bzw. E_C .

Bleibt noch die Frage zu klären, welche Übergänge man in der ordentlichen bzw. außerordentlichen DF beobachtet. Aufschluss darüber geben die dazugehörigen relativen Oszillatorstärken, die in Abb. 5.12 für die verschiedenen Polarisationsrichtungen in Abhängigkeit der biaxial anisotropen Verzerrungskomponenten wiedergegeben sind. Wichtig sind dabei in diesem Zusammenhang nur die Werte für Lichtpolarisation in

Tab. 5.5: Experimentell extrahierte Fermi-Energien der ordentlichen und außerordentlichen Tensorkomponenten der DF sowie die verwendeten Beiträge zur Burstein-Moss-Verschiebung um die renormierten Bandabstände E_{ren} zu bestimmen.

Proben- nummer	$N_e(\text{IR-SE})$ ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	$E_F(k_F)$ (eV)	$\Delta E_c(k_F)$ (meV)	$\Delta E_v(k_F)$ (meV)	$\Delta E_{cv}(k_F)$ (meV)	E_{ren} (eV)
A1 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$)	5,2	0,768	153	-21	174	0,594
A1 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$)	5,2	0,793	153	-21	174	0,619
M1 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$)	2,0	0,700	80	-10	90	0,610
M1 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$)	2,0	0,731	80	-10	90	0,641

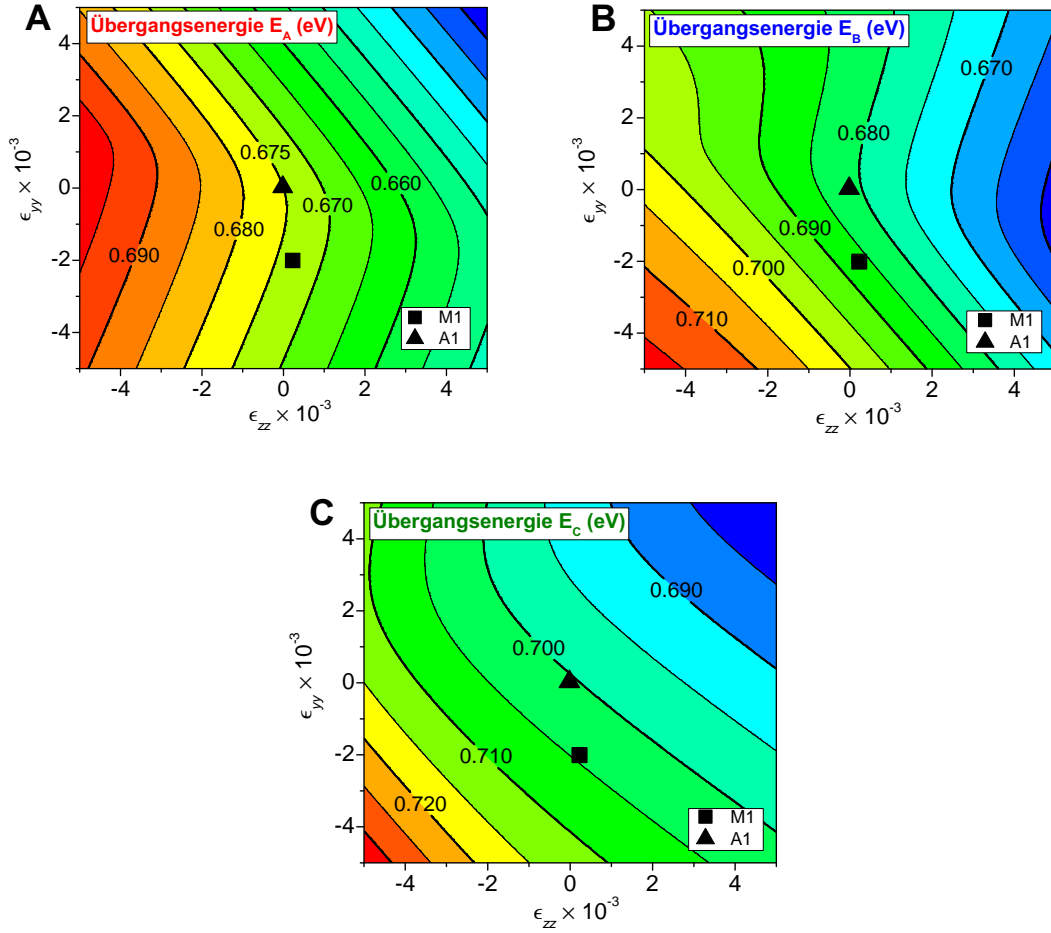


Abb. 5.11: Energien der Übergänge A, B und C von wz -InN in Abhängigkeit der uniaxialen Verzerrung bei $[11\bar{2}0]$ -Orientierung. Ebenfalls eingezeichnet sind die Verzerrungskordinaten der Proben A1 (\blacktriangle) und M1 (\blacksquare). Für $[1\bar{1}00]$ -orientierte Schichten müssen x und y überall miteinander vertauscht werden. Der Wert $E_A = 0,675$ eV für die unverspannte Bandlücke diente als Eingangsparameter für die Berechnungen.

Bezug auf Kristallrichtungen in der Probenebene, f_y und f_z , da man in der verwendeten Messanordnung der SE nicht empfindlich auf Übergänge und deren Oszillatorstärken in Wachstumsrichtung ist (entspricht f_x). Für die annähernd unverspannte Probe A1 (Dreiecke) betragen die relativen Oszillatorstärken für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ $f_{A,y} = 0,50$, $f_{B,y} = 0,45$ und $f_{C,y} = 0,05$, während sie in der Konfiguration $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ die Werte $f_{A,z} = 0$, $f_{B,z} = 0,11$ und $f_{C,z} = 0,89$ annehmen. Folglich werden die oben aufgeführten Oszillatorstärken für unverspannte InN-Schichten bestätigt. Somit sind die in ε_2 beobachteten Absorptionskanten der ordentlichen und außerordentlichen Komponente überwiegend durch die Übergänge A und C charakterisiert; es existiert für beide Spektren faktisch keine

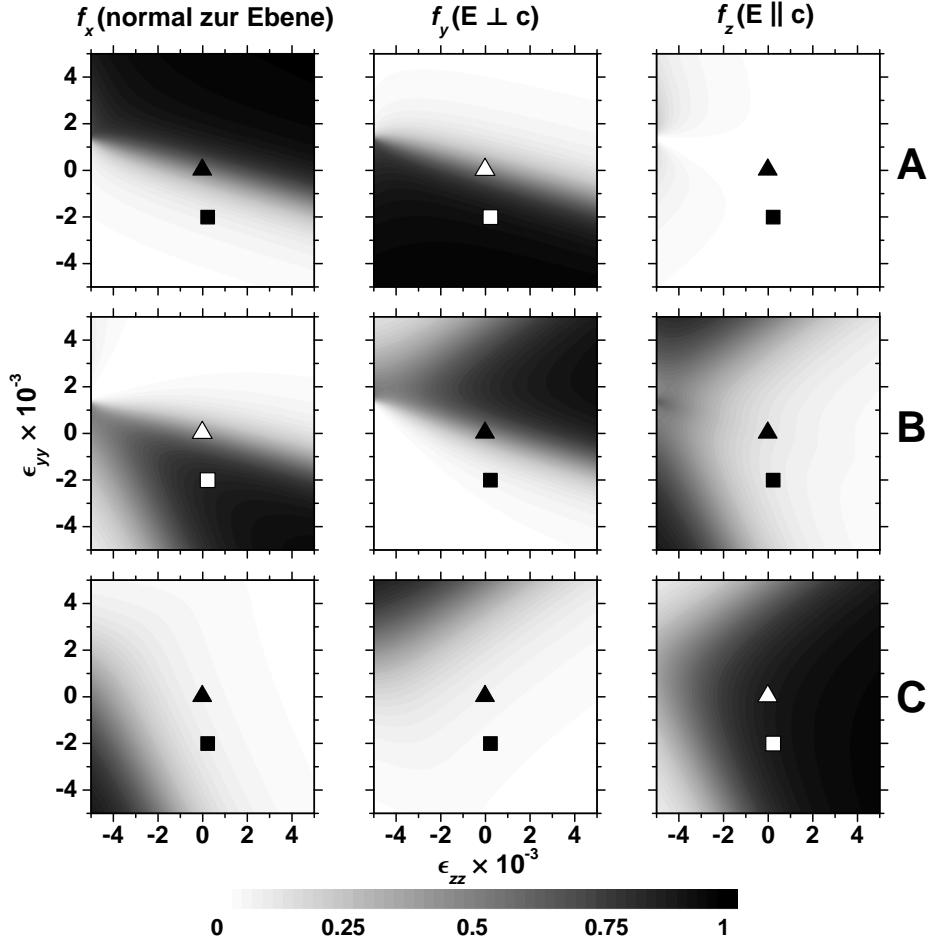


Abb. 5.12: Relative Oszillatorstärken $f_{i,\beta}$ ($i = A,B,C$, $\beta = x,y,z$) der Übergänge A, B und C von wz -InN am Γ -Punkt der BZ für Lichtpolarisation in x -, y - und z -Richtung als Funktion der Verzerrung in der Ebene ϵ_{yy} und ϵ_{zz} bei $[11\bar{2}0]$ -Oberflächenorientierung. Die Dreiecke (Probe A1) markieren die Koordinaten ($\epsilon_{yy} = -0,017 \times 10^{-3}$, $\epsilon_{zz} = 0,028 \times 10^{-3}$) der Verzerrungswerte in der Ebene, während die Quadrate (Probe M1) Punkte bei ($\epsilon_{yy} = 0,228 \times 10^{-3}$, $\epsilon_{zz} = -2,007 \times 10^{-3}$) wiedergeben. Betrachtet man Verspannung in der Ebene bei Schichten mit $[1\bar{1}00]$ -Oberflächenorientierung, erhält man die gleichen Ergebnisse, wenn x und y überall miteinander vertauscht werden.

Verschiebung der Übergangsenergien ΔE_{strain} , da die Verzerrung nahezu null ist. Mit den Verzerrungskomponenten von Probe M1 (Quadrate) erhält man für die dazugehörigen relativen Oszillatorstärken hinsichtlich $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ Werte von $f_{A,y} = 0,92$, $f_{B,y} = 0,05$ und $f_{C,y} = 0,03$, wohingegen bei Lichtpolarisation $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ Beträge von $f_{A,z} = 0,01$, $f_{B,z} = 0,10$ und $f_{C,z} = 0,89$ auftreten. Damit werden, wie bei Probe A1, die beiden Absorptionskurven ebenfalls maßgeblich durch die Übergänge A und C verursacht. Die Verlagerung beider Absorptionskanten durch die auftretende Verzerrung beläuft sich, abgeleitet aus

Abb. 5.11, für E_A auf $\Delta E_{\text{strain}} = -2 \text{ meV}$ und für E_C auf $\Delta E_{\text{strain}} = +4 \text{ meV}$. Diese Größen sind für beide Proben in Tab. 5.6 festgehalten. Ferner sollte aufgrund der höheren Oszillatorstärke von A in der ordentlichen DF bei Probe M1 verglichen mit A1 der Anstieg von ε_2 für erstgenannte Probe bedingt durch den geringeren Anteil von B steiler ausfallen, was man gut in Abb. 5.9(a) erkennen kann. Weiterhin sieht man darin auch, dass der Verlauf von ε_2 in der außerordentlichen DF beider Proben etwa den gleichen Anstieg hat. Dies ist nicht verwunderlich, da die Oszillatorstärken bei dieser Lichtpolarisation für beide Proben ungefähr die gleichen Werte liefern.

Im letzten Schritt wird der Beitrag der BGR spezifiziert. Mit der Kenntnis dieser N_e -abhängigen Werte kann man im Endeffekt die unverspannte, intrinsische Bandlücke für wz -InN bestimmen. Wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt, wurden zwei Ansätze ($\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ und $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$) vorgeschlagen um den BGR-Formalismus zu beschreiben. Somit ergeben sich die unverspannten fundamentalen Bandlücken E_0 ($\hat{=} E_A$) als Funktion der angewendeten BGR-Näherung zu $E_0^{(1)} = E_{\text{ren}} - \Delta_{\text{BGR}}^{(1)} - \Delta E_{\text{strain}}$ und $E_0^{(2)} = E_{\text{ren}} - \Delta_{\text{BGR}}^{(2)} - \Delta E_{\text{strain}}$ im Fall von Methode (1) bzw. (2). Gleiches gilt für die Übergangsenergie E_C in der außerordentlichen Tensorkomponente der DF. Die Beiträge zur BGR sowie die daraus resultierenden Bandlücken sind für die Proben A1 und M1 in Tab. 5.6 zusammengefasst. Die Bandlücken für Übergang A als Funktion der benutzten BGR-Methode schwanken zwischen 0,629 und 0,684 eV (A1) sowie 0,637 und 0,674 eV (M1). Anhand dieser beiden Proben lassen sich noch keine Rückschlüsse ziehen, welche der beiden BGR-Ansätze zur Auswertung herangezogen werden soll. Das soll im folgenden Abschnitt verifiziert werden, wenn eine größere Anzahl an Proben mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen evaluiert wurde. Eine wichtige Erkenntnis in diesem Abschnitt liegt darin, dass für Probe M1 die hinsichtlich der Verzerrung korrigierte Aufspaltung zwischen den Übergängen A und C ebenfalls 25 meV beträgt. Damit wird die gefundene Energiedifferenz der nahezu

Tab. 5.6: Werte der biaxial anisotropen Verzerrung ($\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$) und die daraus resultierende Verschiebung ΔE_{strain} der Übergangsenergien E_A (für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) und E_C (für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). Ebenfalls angegeben sind die durch zwei mögliche BGR-Ansätze hervor gerufenen Renormierungen $\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ und $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$, welche schlussendlich zusammen mit ΔE_{strain} zu unverspannten, intrinsischen Übergangsenergien für die ordentliche ($\hat{=} E_A$) und außerordentliche ($\hat{=} E_C$) DF führen.

Probennummer	ϵ_{xx}	ϵ_{yy} ($\times 10^{-4}$)	ϵ_{zz}	ΔE_{strain} (meV)	$\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ (meV)	$E_A^{(1)}$ (eV)	$E_C^{(1)}$ (eV)	$\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$ (meV)	$E_A^{(2)}$ (eV)	$E_C^{(2)}$ (eV)
A1 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$)	0	0,28	-0,17	~ 0	-35	0,629	-	-90	0,684	-
A1 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$)	0	0,28	-0,17	~ 0	-35	-	0,654	-90	-	0,709
M1 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$)	-20,07	2,49	2,28	-2	-25	0,637	-	-62	0,674	-
M1 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$)	-20,07	2,49	2,28	4	-25	-	0,662	-62	-	0,699

unverspannten Probe A1 ebenso bestätigt wie die extrahierten Parameter von Kristallfeld und Spin-Bahn-Energie.

Unter Verwendung der von Vurgaftman und Meyer [140] vorgeschlagenen Deformationspotentiale für *wz*-InN ergibt sich für Probe M1 mit den gegebenen Verzerrungskomponenten zwischen beiden Polarisationsrichtungen eine Aufspaltung von 41 meV am Fermi-Wellenvektor, welcher der beobachteten von 31 meV widerspricht. Somit erscheinen die Deformationspotentiale nach Yan *et al.* [139] die geeigneteren zu sein.

Für den Bereich der Absorptionskante konnte die DF von Probe A2 dahingehend nicht präzise genug ausgewertet werden, um die hier vorgestellte Analyse der Vielteilchen-Effekte darauf anzuwenden.

5.4.2 InN mit polaren Oberflächen

Die Imaginärteile der DFs aus dem Bereich der Bandlücke für drei polare Proben sowie deren PL-Spektren¹¹ bei Raumtemperatur sind in Abb. 5.13(a) dargestellt. Es werden beispielhaft die Daten für eine In-polare InN-Schicht auf Saphir-Substrat und GaN-Puffer (In1) und für zwei N-polare Filme ebenfalls auf Saphir-Substrat mit GaN-Puffer (N1b) oder LT-InN-Puffer (N2) aufgezeigt. Ein erstes Kennzeichen dieser Spektren ist die Stokes-Verschiebung, die als Differenz zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum definiert wird. Zweitens, die Form von ε_2 rund um die Absorptionskante ist für beide Polaritäten, In- und N-polar, sehr ähnlich. Es zeigt sich ein starker Anstieg bis ~ 1 eV, gefolgt von einem plateauartigen Verlauf. Der Beginn der Absorption verlagert sich zu größeren Energiewerten von Probe In1 über N1b zu N2, was durch (i) eine steigende Burstein-Moss-Verschiebung aufgrund von Leitungsbandbefüllung mit Elektronen und/oder (ii) unterschiedliche Werte für Verspannungen in der Ebene (ϵ_{xx}) hervorgerufen wird. Ähnlich diesen Ergebnissen registrieren Kasic *et al.* für polare *wz*-InN-Schichten eine ausgeprägte Blauverschiebung der Absorptionskante mit steigender Elektronenkonzentration [77]. Weiterhin werden nicht nur die ε_2 -Kurven von N_e beeinflusst, sondern ebenso ε_1 , wie für die nicht-polaren Proben bereits gezeigt. Als Folge der KK-Beziehung verschiebt sich die Peakposition in ε_1 mit steigender Elektronendichte zu höheren Energien und die Größenordnung des niederenergetischen Ausläufers nimmt ab, was man gut anhand von Abb. 5.13(b) nachvollziehen kann. Dadurch ergeben sich auch für die polaren Schichten proben- bzw. N_e -abhängige ε_∞ -Werte. Um diese zu erhalten, geht man wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben vor. Man passt die spektrale Abhängigkeit von ε_1 unterhalb der

¹¹Die PL-Kurven von *wz*-InN wurden, ausgenommen N2, durch M. Feneberg, Universität Ulm, detektiert und hierfür zur Verwendung überlassen.

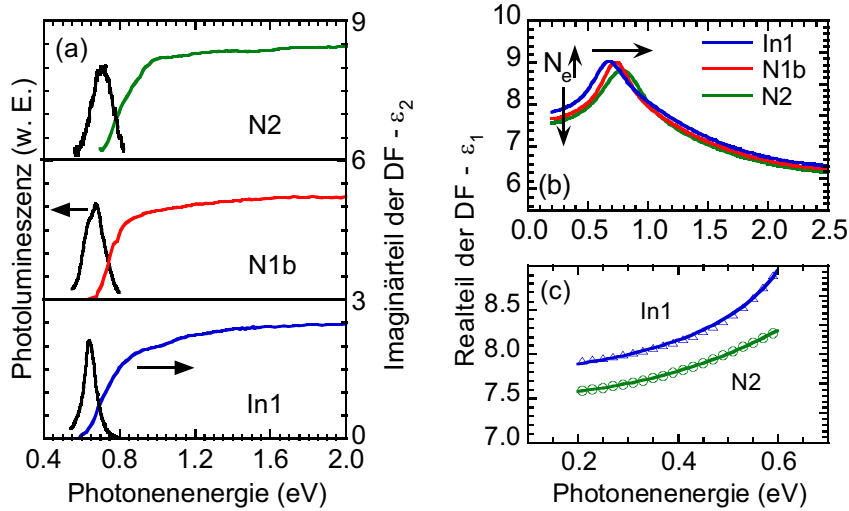


Abb. 5.13: (a) PL-Spektren bei Raumtemperatur und Imaginärteile der DF von drei polaren *wz*-InN-Proben mit unterschiedlichen Elektronendichten. Die Daten für ε_2 sind vertikal verschoben und die PL-Kurven auf gleiche Intensität normiert, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erlangen. Die Realteile der Kramers-Kronig transformierten ε_2 -Daten sind in (b) bis 0,2 eV hinunter gezeigt. (c) Ergebnisse der Anpassung (durchgezogene Linien) von ε_1 (Symbole) unterhalb der Bandkante gemäß Gl. (5.1) für die Probe mit der niedrigsten (In1) bzw. höchsten (N2) Elektronenkonzentration.

Bandkante mit Gl. (5.1) an. Anhand der Proben mit der niedrigsten und der höchsten Elektronenkonzentration werden die Resultate dieser Anpassung in Abb. 5.13(c) durch massive Linien wieder gegeben; Symbole markieren die experimentellen Daten. Die Werte der drei Parameter A_0 , E_δ und A_δ entsprechen denen aus Abschnitt 5.4.1, während E_G von 0,69 eV (In1) auf 0,79 eV (N2) anwächst. Die aus diesen Parametern berechneten ε_∞ -Werte für jede Probe sind in Abschnitt 5.2.2 in Tab. 5.4 aufgeführt; sie variieren zwischen 7,84 und 7,61.

Anhand der im Abschnitt 5.4.1 dargestellten Analyse zur Auswertung der Bandkante von Schichten mit nicht-polarer Orientierung sollen nun analog Filme mit polarer Orientierung untersucht werden. Der Unterschied zwischen beiden Orientierungsarten besteht darin, dass man bei polarer Ausrichtung nicht auf die ordentliche und außerordentliche Tensorkomponente der DF empfindlich ist, sondern nur eine effektive oder isotrope DF ermittelt, welche ähnlich der ordentlichen DF ist (siehe Abschnitt 5.3). Die bandkanten-nahe Analyse geschieht wiederum mit Hilfe zweier Betrachtungsbeispiele: einer In-polaren Probe (In1) mit einer Elektronendichte von $N_e(\text{IR-SE}) = 1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und einer N-polaren Probe (N1b) mit einer Elektronenkonzentration von $N_e(\text{IR-SE}) = 3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Der Ablauf ist der gleiche wie der in Abschnitt 5.4.1. Die inhomogene Linienformverbrei-

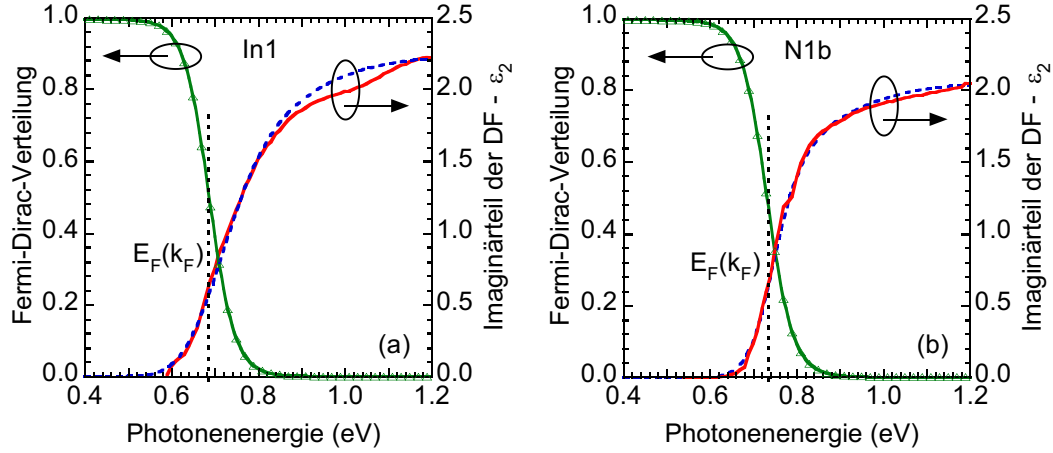


Abb. 5.14: Anpassung des berechneten Imaginärteils der DF (blau) an die experimentellen Daten (rot) in der Nähe der Bandkante für die Proben In1 (a) und N1b (b) mit $N_e(\text{IR-SE}) = 1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $N_e(\text{IR-SE}) = 3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. BMS und BGR sind, wie im Text dargelegt, für die Berechnung einbezogen worden. Die Fermi-Dirac-Verteilung (grün) ist zum Vergleich ebenfalls gegeben.

terung der Spektren findet durch Gl. (5.2) Beachtung. Der hierfür benutzte Parameter Δ_b beträgt 10 meV für beide Proben. Für die anderen untersuchten *wz*-InN-Schichten wurden Werte von $10 \leq \Delta_b \leq 20$ meV bestimmt. Die Ergebnisse der Anpassung für die In- und N-polaren Proben sind in Abb. 5.14 aufgetragen. Für beide Proben wird eine exzellente Übereinstimmung im dargestellten Spektralbereich erreicht. Zum Vergleich ist die kombinierte Fermi-Dirac-Verteilung gezeigt. ε_2 -Werte von 0,47 (In1) und 0,67 (N1b) korrespondieren mit den optischen Übergängen bei k_F (vertikale Linie) für einen Wert von $f(E_{cv}) = 0,5$. Der VB-LB-Abstand dort beläuft sich auf $E_F(k_F) = 0,677$ eV (In1) und $E_F(k_F) = 0,732$ eV (N1b). Das bedeutet, man findet auch hier eine ausgeprägte Blauverschiebung mit steigender Elektronendichte. Die renormierten Bandlücken betragen 0,619 eV (In1) und 0,613 eV (N1b), aus denen sich eine komplette BMS von 58 bzw. 119 meV ergibt. Die aufgeschlüsselten Anteile der BMS ($\Delta E_c(k_F)$ und $\Delta E_v(k_F)$) sowie die $E_F(k_F)$ - und E_{ren} -Werte aller untersuchten polaren Proben findet man in Tab. 5.7 wieder.

Eine zusätzliche Gegebenheit kann in Abb. 5.14 beobachtet werden. Die experimentell bestimmten ε_2 -Spektren in (a) und (b) zeigen eine Abweichung von den Modelldaten im Bereich um 1 eV. Dieser Effekt kann dem Einfluss der Elektronenakkumulationsschicht an der Oberfläche (siehe z. B. [65, 193]) zugeschrieben werden. Die Größe der Abweichung hängt von der relativen Position des Fermi-Niveaus im Volumen in Bezug auf das Oberflächen-Fermi-Niveau ab (siehe dazu auch Kapitel 2.4). Da Probe In1 verglichen

mit N1b aufgrund seiner kleineren Elektronendichte ein niederenergetischeres Fermi-Niveau im Volumen besitzt, sollte dieser Effekt auch stärker ausgeprägt sein, was man in Abb. 5.14 klar erkennen kann.

Eine weitere wichtige Schlussfolgerung kann mit Hilfe von Abb. 5.14 gezogen werden. Eine grafische Darstellung von $(\alpha\hbar\omega)^2$ oder $(\varepsilon_2\hbar^2\omega^2)^2$ in Abhängigkeit der Photonenenergie $\hbar\omega$ und die Extrapolation zu null liefert unter keinen Umständen $E_F(k_F)$, der extrahierte Wert liegt nahe an E_{ren} für kleine Elektronenkonzentrationen.

Abbildung 5.15 zeigt wiederholt die berechneten Verläufe der Absorptionskanten $E_F(k_F)$ und renormierten Bandlücken E_{ren} aus Darstellung 3.6. Diesmal sind zusätzlich die aus der obigen Analyse ermittelten $E_F(k_F)$ -Werte für alle nicht-polaren und polaren InN-Schichten als Funktion der Elektronendichte aufgetragen (rote Kreise) und mit Absorptionsdaten von Wu *et al.* [194] (schwarze Quadrate) verglichen. Beide Datensätze entsprechen übereinstimmend vielmehr dem Verlauf der berechneten Kurve $E_F(k_F)^{(2)}$. Sie geben einen ersten Hinweis, dass der zweite Ansatz der BGR ($\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$) der geeignetere ist.

Wie man in Tab. 5.7 gut erkennt, verringern sich die Beträge der renormierten Bandkanten E_{ren} um rund 50 meV zwischen den InN-Filmen mit der niedrigsten bzw. höchsten Elektronendichte. Dieses Resultat wird vor allem der BGR zugeordnet, der Einfluss der Verspannung ist weniger ausgeprägt. Beide Effekte werden im Folgenden diskutiert.

Die Bestimmung der fundamentalen Bandlücke bildet den letzten Schritt der Analyse, bei dem die Auswirkungen von Verzerrung und BGR beachtet werden müssen. Die biaxial isotrope Verzerrung in der Ebene ε_{xx} wurde aus XRD-Messungen ermittelt. Dabei wurden in den Schichten Druckverspannung (N1a, N1b) und Zugverspannung (In1, N2) gefunden (siehe Tab. 5.8). Die Energiedispersion des Leitungsbandes als Funktion der Verzerrung folgt aus Gl. (2.7). Wie in Abschnitt 2.5 bereits erläutert, vergrößern sich die Übergangsenergien der Bänder am Γ -Punkt der BZ für Druckverspannung und

Tab. 5.7: Experimentell extrahierte Fermi-Energien der effektiven ordentlichen DF für polare *wz*-InN-Schichten sowie die N_e -abhängigen Beiträge zur Burstein-Moss-Verschiebung um die renormierten Bandabstände E_{ren} zu ermitteln.

Proben- nummer	$N_e(\text{IR-SE})$ ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	$E_F(k_F)$ (eV)	$\Delta E_c(k_F)$ (meV)	$\Delta E_v(k_F)$ (meV)	$\Delta E_{cv}(k_F)$ (meV)	E_{ren} (eV)
In1	1,2	0,677	52	-6	58	0,619
N1a	3,1	0,725	107	-14	121	0,604
N1b	3,0	0,732	105	-14	119	0,613
N2	7,5	0,785	192	-27	219	0,566

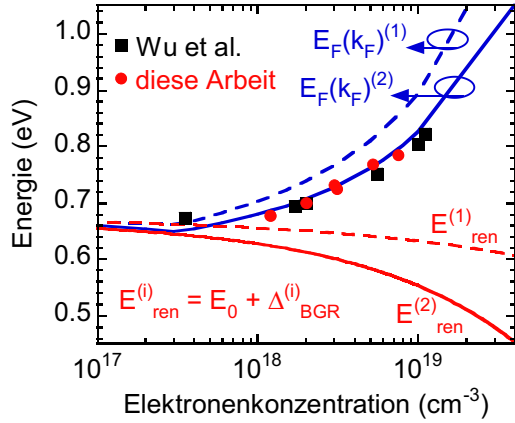


Abb. 5.15: Berechnete Abhängigkeit der renormierten Bandlückenenergien gemäß den Ansätzen $\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ und $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$ (rote Linien) sowie der entsprechenden Absorptionskante $E_{\text{F}}(k_{\text{F}})$ (blaue Linien) als Funktion der Elektronendichte in hoch entartetem InN bei RT. Der Verlauf wird mit experimentellen Daten verglichen. Die Quadrate repräsentieren Absorptionsdaten bei RT von Wu *et al.* [194]. Die Kreise sind Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

verschieben sich analog zu geringeren Werten bei Zugverspannung. Mit der Kenntnis von ϵ_{xx} erhält man die Verschiebung der Leitungsbandenergie $\Delta E_{\text{strain}}^{(i)}$, $i = 1, 2$. Wie in Abschnitt 5.4.1 erläutert, kann die im Experiment beobachtete Aufspaltung zwischen dem A- und C-Übergang der $[1\bar{1}00]$ -orientierten Probe M1 nur gedeutet werden, wenn die zur Analyse der Daten benötigte verzerrungsinduzierte Verschiebung des Leitungsbandes mit Hilfe der Deformationspotenziale nach Yan *et al.* [139] berechnet wird. Die Berechnung mit dem häufig zitierten und zur Auswertung herangezogenen Satz an Deformationspotenzialen von Vurgaftman und Meyer [140] ergibt eine zu große Aufspaltung in diesem Fall. Eine Gegenüberstellung der gelieferten Ergebnisse für isotrope Verspannung in der Ebene soll nun weitere Klarheit bringen. Dabei wurde für $i = 1$ die Verschiebung der Leitungsbandenergie als Funktion der Verzerrung mit den vorgeschlagenen Deformationspotenzialen aus Quelle [140] und für $i = 2$ mit denen aus Ref. [139] berechnet. Für $i = 1$ beträgt diese -4 meV (In1) und 12 meV (N1b), während sie 0 meV (In1) und 1 meV (N1b) im Fall $i = 2$ liefert. Bleibt als nächster Schritt die ladungsträgerabhängige BGR zu bestimmen. Dazu werden, wie im voran gegangenen Abschnitt, zwei mögliche Ansätze

Tab. 5.8: Verspannungswerte in der Ebene (ϵ_{xx}) und die entsprechend verursachte Verschiebung des Leitungsbandes $\Delta E_{\text{strain}}^{(i)}$; $i = 1, 2$, sowie zwei verschiedene Beiträge zur Bandlückenrenormierung, $\Delta_{\text{BGR}}^{(j)}$; $j = 1, 2$, welche eingesetzt wurden, um die intrinsischen Bandlücken $E_0^{(ij)}$ zu bestimmen. Eine Erklärung der Indizes wird im Text gegeben.

Probennummer	ϵ_{xx} ($\times 10^{-4}$)	$\Delta E_{\text{strain}}^{(1)}$ (meV)	$\Delta E_{\text{strain}}^{(2)}$ (meV)	$\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ (meV)	$E_0^{(11)}$ (eV)	$E_0^{(21)}$ (eV)	$\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$ (meV)	$E_0^{(12)}$ (eV)	$E_0^{(22)}$ (eV)
In1	6,50	-4	~ 0	-21	0.644	0,640	-51	0.674	0.670
N1a	-21,12	11	~ 1	-29	0.622	0,632	-74	0.667	0.677
N1b	-23,18	12	~ 1	-29	0.630	0,641	-73	0.674	0.685
N2	2,26	-1	~ 0	-39	0.606	0,605	-104	0.671	0.670

zur Berechnung der BGR ($\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ und $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$) verfolgt, woraus ferner in Kombination mit den zwei möglichen Resultaten für die verzerrungsabhängige Verschiebung ($\Delta E_{\text{strain}}^{(i)}$) vier mögliche fundamentale Bandlücken ($E_0^{(ij)} = E_{\text{ren}} - \Delta E_{\text{strain}}^{(i)} - \Delta_{\text{BGR}}^{(j)}$; $i, j = 1, 2$) hervorgehen. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.8 aufgelistet. Unter Bezugnahme der Daten für $E_A^{(j)}$ aus Tab. 5.6 stellt man dabei für $E_0^{(11)}$ und $E_0^{(21)}$ eine stärkere Bandbreite der Bandlücken von 38 bzw. 36 meV fest im Vergleich zu lediglich 17 bzw. 15 meV für $E_0^{(12)}$ und $E_0^{(22)}$. Aus diesem Grund wird $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$ für die Berechnung der unverspannten Bandlücke $E_0^{(i,2)} := E_0^{(i)}$ bevorzugt. Somit verbleiben für jede Probe zwei mögliche Bandlücken, je nach angewandtem Parametersatz zur Ermittlung von $\Delta E_{\text{strain}}^{(i)}$. Für die In- und N-polaren Proben, In1 und N1b, wurde für $i = 1$ ein gleicher Wert für E_0^1 bestimmt, der 0,674 eV beträgt. Mit Hilfe von $\Delta E_{\text{strain}}^{(2)}$ bekommt man 0,670 eV (In1) und 0,685 eV (N1b). Die erzielten Ergebnisse aller charakterisierten *wz*-InN-Proben reichen von 0,667 eV bis 0,684 eV (für $i = 1$) bzw. von 0,670 eV bis 0,685 eV (für $i = 2$) (siehe Tabellen 5.6 und 5.8). Die gemittelte fundamentale Bandlücke ergibt in beiden Fällen einen Wert von 0,675 eV und stimmt gut mit der von Persson *et al.* berechneten Größe von 0,67 eV [195] überein.

Abbildung 5.16(a) zeigt nochmals die Beiträge zur BGR der zwei vorgestellten Ansätze, diesmal aber als Funktion der dritten Wurzel der auf $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ normierten Elektronendichte der InN-Schichten. Unter der Verwendung der ermittelten fundamentalen Bandlücke von $E_0 = 0,675 \text{ eV}$ und Wahl der Deformationspotenzial-Sätze 1 und 2 können die BGR-Werte als Funktion der Elektronenkonzentration für jede Probe durch $\Delta_{\text{BGR}} = E_{\text{ren}} - E_0 - \Delta E_{\text{strain}}^{(i)}$ berechnet werden. Die Resultate sind in Abb. 5.16(a) für $i = 1$ durch Rhomben und für $i = 2$ durch offene Kreise aufgezeigt und bestätigen darüber hinaus die exzellente Übereinstimmung mit dem zweiten Ansatz der BGR ($\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$). In Bezug auf die beiden Parametersätze der Deformationspotenziale kann man für die Proben mit kleinen Verzerrungen $|\epsilon_{xx}| < 3 \times 10^{-4}$ fast Deckungsgleichheit in den Ergebnissen feststellen. Für beide D_i -Sätze findet man die gleiche Anzahl an Datenpunkten oberhalb bzw. unterhalb der berechneten Linie gemäß $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$.

Schließlich betrachtet man die Übergangsenergien als Funktion der Verzerrung in der Basalebene. Abbildung 2.9(a) stellt lediglich die relativen Übergangsenergien E_B und E_C als Differenz zu dem Wert für E_A im unverspannten Fall dar. Setzt man den oben erhaltenen Wert von $E_0 = 0,675 \text{ eV}$ gleich der unverspannten Bandlücke, so zeigt Abb. 5.16(b) die für die Übergänge A, B und C aus den drei VB ins LB als Funktion der Verzerrung in der Basalebene berechneten Energien mittels Deformationspotenziale aus Vurgaftman und Meyer [140] (durchgezogene Linien) bzw. Yan *et al.* [139] (gestrichelte Linien). Es

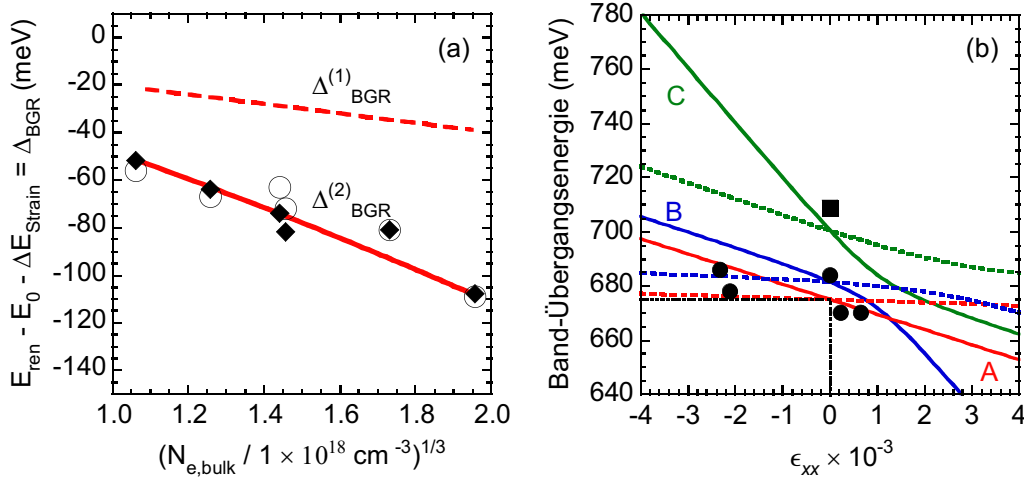


Abb. 5.16: (a) Beiträge zur BGR als Funktion der Elektronenkonzentration für die zwei unterschiedlichen Ansätze $\Delta_{\text{BGR}}^{(1)}$ (gestrichelte Linie) und $\Delta_{\text{BGR}}^{(2)}$ (massive Linie). Die Symbole (◆ und ○) repräsentieren die berechneten BGR-Werte, wie im Text beschrieben. (b) Berechnete Übergangsenergien aus den drei Valenzbändern ins Leitungsband als Funktion der biaxial isotropen Verspannung in der Ebene mittels Deformationspotenziale aus Vurgaftman und Meyer [140] (durchgezogene Linien) bzw. Yan *et al.* [139] (gestrichelte Linien). Die Symbole markieren die experimentellen Daten, die aus der Analyse der ordentlichen (●) und außerordentlichen (■) DF bestimmt wurden.

zeigt auch, warum die Verschiebung der Übergangsenergien $\Delta E_{\text{strain}}^{(2)}$ in Tab. 5.8 trotz stark unterschiedlicher Verzerrung der Schichten nur zwischen 0 und 1 meV liegt. Dies ist in den flacheren Verläufen der Übergangsenergien in Abhängigkeit der Verzerrung nach Yan *et al.* [139] (gestrichelte Kurven) begründet. Weiterhin können in diesem Zusammenhang die drei Übergangsenergien durch $E_{\text{ren}} - \Delta_{\text{BGR}}^{(2)} = E_{A,B,C}$ bestimmt werden. Dies wurde für die vier polaren und eine nicht-polare Probe (A1) durchgeführt, da letztere nahezu unverspannt ist. Für Probe M1 ist diese Darstellung nicht möglich, da diese eine biaxial anisotrope Verzerrung in der Basalebene aufweist. Die annähernd verzerrungsfreie und $[11\bar{2}0]$ -orientierte Probe A1 erlaubt ferner die Bestimmung der Übergangsenergien der ordentlichen ($\hat{=} E_A$) und außerordentlichen ($\hat{=} E_C$) Komponente, während man nur E_A von den $[000\pm 1]$ -orientierten Filmen erhält. Die gewonnenen Energien E_A (schwarze Kreise) und E_C (schwarzes Quadrat) sind in Abb. 5.16(b) als Funktion der Verzerrung in der Ebene wiedergegeben. Die Abweichung zwischen den experimentellen Daten und den beiden theoretischen Abhängigkeiten ist stets unterhalb 10 meV. Für die vorhandene Spanne der Verzerrungsgrößen in den untersuchten Schichten liegen drei experimentell erhaltene Übergangsenergien (E_A) näher am Verlauf der durchgezogenen Linie und ein Ergebnis dichter an der gestrichelten Linie. Für die nahezu unverspannte Probe beträgt

die Abweichung zu beiden Kurven 9 meV, da sie, wie zu erwarten, bei $\epsilon_{xx} = 0$ deckungsgleich sind. Jedoch konnte die beobachtete Aufspaltung zwischen $\epsilon_{2,o}$ und $\epsilon_{2,e}$ für Probe M1 wiederum nur unter Verwendung der Deformationspotenziale aus Quelle [139] erklärt werden. Die Bandbreite der bestimmten Bandlücken aller Proben lässt auch keinen eindeutigen Schluss über die Wahl eines der beiden Parametersätze zu, da sie mit 17 bzw. 15 meV beinahe identisch ist. Abhilfe können Untersuchungen an Schichten mit Verzerrungswerten von $|\epsilon_{xx}| > 3 \times 10^{-3}$, sprich sowohl in Richtung Druck- als auch Zugverspannung, schaffen, da ab diesen Größenordnungen beide Variationen deutlich auseinander driften. Erste Ergebnisse an vornehmlich stärker verspannten *wz*-InN-Filmen auf Si(111) [16] deuten darauf hin, dass wohl geeignete Deformationspotenziale einen verzerrungsabhängigen Verlauf der Übergangsenergien verursachen sollten, der zwischen den beiden in Abb. 5.16(b) eingezeichneten liegt.

Abschließend führt die Kramers-Kronig-Transformation der berechneten ordentlichen $\epsilon_2(\hbar\omega)$ -Kurve mit einer unverspannten fundamentalen Bandlücke von $E_A = E_0 = 0,675$ eV nach Gl. (5.1) zu einem $\epsilon_{\infty}^{\perp}$ von 7,83, während die KK-Transformation der berechneten außerordentlichen $\epsilon_2(\hbar\omega)$ -Kurve ($E_C = 0,700$ eV) ein $\epsilon_{\infty}^{\parallel}$ von 8,03 ergibt.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen:

- (i) Der hier präsentierte selbstkonsistente Ansatz, die Elektronendichten optisch sowie die Position der Fermi-Energien und die renormierten Bandlücken aus der spektralen Abhängigkeit der dielektrischen Funktion zu bestimmen, führt zu einer unverspannten fundamentalen Bandlücke von *wz*-InN bei Raumtemperatur von $E_0 = 0,675$ eV. Wie passt dieser Wert zu Resultaten von anderen Gruppen? Es stellt sich heraus, dass BGR und BMS sich bei einer Elektronenkonzentration von ungefähr $N_e = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ kompensieren. Aus der Analyse von Absorptionsdaten eines 1 μm dicken Films mit $N_e = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermittelten Walukiewicz *et al.* eine Bandlücke von 0,68 eV bei Raumtemperatur [196]. Transmissionsmessungen an Schichten mit $N_e \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, bei denen die BMS kleiner als die BGR ist, ergaben Absorptionskanten von 0,64 eV [197] und 0,65 eV [68]. Es ist denkbar, dass die BMS- und BGR-korrigierte Bandlücke etwas größer ist.
- (ii) Aus dem selbstkonsistenten Ansatz geht mit Hilfe des verwendeten E_P -Parameters von 10 eV hervor, dass ab einer Elektronendichte von $N_e \leq 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ die Fermi-Energie unterhalb des Leitungsbandminimums sinkt. Dieser Wert stimmt sehr gut mit Berechnungen mittels nicht-parabolischen Ladungsträgerstatistiken überein, welche einen Wert von $N_{\text{cal}} \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [198] ergeben.
- (iii) Vernachlässigt man die geringe Richtungsanisotropie des Leitungsbandes und setzt

weiterhin $E_P = 10 \text{ eV}$ und $E_0 = 0,675 \text{ eV}$ statt E_{ren} in Gl. (3.37) ein, so resultiert daraus eine isotrope effektive Elektronenmasse am CBM von $m^* = 0,063m_0$. Wie in Abschnitt 5.2.1 aufgezeigt, liegt der Wert für die bis zur Fermi-Energie aufsummierte und daher gemittelte effektive Elektronenmasse parallel zur optischen Achse etwas niedriger als senkrecht dazu. Somit ist für m_{\parallel}^* auch ein geringerer Betrag am CBM zu erwarten. Diese Ergebnisse werden sowohl durch *ab initio* Berechnung von Rinke *et al.* ($m_{\parallel}^* = 0,065m_0$, $m_{\perp}^* = 0,068m_0$) [131] sowie Carrier und Wei ($m_{\parallel}^* = 0,06m_0$, $m_{\perp}^* = 0,07m_0$) [130] unterstützt als auch durch magnetooptische SE-Messungen von Hofmann *et al.* ($m_{\parallel}^* = 0,037m_0$, $m_{\perp}^* = 0,050m_0$) [78] und Zyklotron-Messungen von Goiran *et al.*, welche nur eine isotrope effektive Masse bestimmen ($m^* = 0,055m_0$) [199], bekräftigt.

Wie aus den gerade eben diskutierten Größen hervorgeht, stehen alle mehr oder weniger mit dem E_P -Parameter in Verbindung. Besonders stehen effektive Elektronenmasse am CBM und E_P über $m^*/m_0 = (1 + E_P/E_0)^{-1}$ in Beziehung. Die experimentell gefundenen Werte von $m_{\perp}^* = 0,050 \dots 0,055m_0$ implizieren ein E_P^{\perp} von rund 11...13 eV. Der Wert für E_P^{\parallel} sollte wegen der geringeren Masse von m_{\parallel}^* noch leicht höher sein. Deshalb ist in diesem Zusammenhang die Wahl des E_P -Parameters in Kontrast zu experimentell bestimmten effektiven Elektronenmassen maßgeblich und soll nun separat erörtert werden. Im Folgenden sollen nachstehende Punkte darlegen, warum in dieser Arbeit $E_P = 10 \text{ eV}$ gewählt wurde:

1. In dem Artikel von Rinke *et al.* [131] präsentieren die Autoren einen konsistenten Satz an Bandparametern für AlN, GaN und InN. Für InN mit einer Bandlücke von 0,69 eV wurde ein E_P^{\perp} von 8,81 eV berechnet. In der vorliegenden Arbeit wird aufgrund der geringeren Bandlücke von $E_0 = 0,675 \text{ eV}$ ein leicht höherer Wert für E_P verwendet.
2. Fu und Chen berichten über effektive Elektronenmassen in epitaktischen InN-Filmen [148]. Sie führten Reflexionsmessungen an Schichten mit variierender Elektronendichte durch. Die effektiven Massen wurden aus den an diesen Schichten bestimmten Plasmafrequenzen als Funktion der Elektronenkonzentration extrahiert. Unter Berücksichtigung der Nichtparabolizität des LB (Kane's Zwei-Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Modell) und der Bandkantenrenormierung wurden die erhaltenen Werte für m^* gefittet, was als Ergebnis einen E_P -Parameter von 9,7 eV liefert; mit einer dazugehörigen effektiven Elektronenmasse am renormierten CBM von $0,05m_0$. Die Daten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten InN-Proben sind in guter

Übereinstimmung mit denen von Fu und Chen. Die erzielten renormierten Bandkanten E_{ren} liegen zwischen 0,566 und 0,619 eV mit entsprechenden effektiven Massen zwischen 0,053 und $0,058m_0$ (bei $k = 0$).

3. Die Anwendung von $E_P = 12$ eV verringert die Werte für E_{ren} um 40 meV und die Unterschiede von E_0 (siehe Tab. 5.8) werden deutlich größer. Benutzt man hingegen $E_P = 15$ eV, verkleinern sich die renormierten Bandkanten sogar um 70 meV. Die Bandbreite von E_0 nimmt weiter zu und die Daten stimmen nicht länger mit bandkantennahen PL-Messungen [11] an diesen Schichten überein.

5.5 Hochenergetische kritische Punkte der Bandstruktur

Neben der Struktur der Bandlücke treten ferner ausgeprägte Charakteristika im hochenergetischen Teil (oberhalb 4,5 eV) der DF auf. Sie stehen mit Besonderheiten der kombinierten Zustandsdichte in der Nähe der kritischen Punkte in Verbindung, auch bekannt als Van-Hove-Singularitäten. Dort besitzen VB und LB bei festem Wellenvektor \mathbf{k} den gleichen Anstieg. Diese auffälligen Stellen in der Bandstruktur verursachen im Spektrum des Imaginärteils der DF Maxima und Schultern.

In der Vergangenheit wurden die Übergangsenergien dieser KPBS für *wz*-InN entweder durch Digitalisieren der Maxima und Schultern im $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Spektrum [4, 170, 171, 200] oder durch Anwendung eines Modells zur DF-Linienformanalyse [77] ermittelt. Letzteres greift dabei auf die zweite Ableitung der pseudo-DF zurück, welche noch durch Oberflächenrauhigkeit und -kontaminationen beeinflusst ist. Im Gegensatz dazu soll hier ein präziser und theoretisch fundierter Ansatz zur Bestimmung der Übergangsenergien der KPBS vorgestellt werden, der die dritte Ableitung der durch Punkt-für-Punkt-Fit erhaltenen DF (nach Korrektur der Oberflächenrauhigkeit) analysiert. Um eine Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergien zu bekommen, wird im ersten Teil am Beispiel zweier Proben die DF zwischen 155 und 440 K gezeigt und diskutiert. Im darauf folgenden Abschnitt wird kurz auf die Auswertemethode eingegangen, bevor die Übergangsenergien der KPBS aus den Spektren bestimmt und verglichen werden.

5.5.1 Temperaturabhängigkeit der DF

Wie in Abschnitt 4.1.5 gezeigt, kann der Einfluss von organischen Kontaminationen durch thermische Oberflächenpräparation stark verringert werden, was zu einem Ansteigen der Amplitude von ε_2 führt.

Am BESSY II in Berlin wurden unter UHV-Bedingungen an den untersuchten Proben nach der thermischen Behandlung beim Abkühlen eine Temperaturstaffel im Spektralbereich von 4 bis 9,5 eV aufgenommen. Tiefe Temperaturen wurden durch Kühlen der Proben mittels flüssigem Stickstoff erreicht. Abbildung 5.17 zeigt die extrahierten PfP-DFs exemplarisch für die In-polare Probe In1 (160 K – 440 K) und die N-polare Probe N1b (155 K – 400 K). Die markanten Kennzeichen in ε_2 (verknüpft mit den KPBS) verschieben mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Energien. Weiterhin erkennt man für beide Polaritäten eine zunehmende Peakschärfe mit sinkender Temperatur aufgrund reduzierter Verbreiterungseffekte. So werden die als D und E_2 bezeichneten Übergänge bei RT als Schultern wahr genommen, während sie bei der niedrigsten Temperatur als Peak auftreten. Eine zusätzliche Feststellung kann man aus beiden Darstellungen ziehen. Nachdem man in den RT-Kurven auf den ersten Blick fünf kritische Punkte beobachtet, erscheinen in den Spektren bei ~ 160 K zwei weitere, schwach ausgeprägte Schultern zwischen 6,5 und 7,4 eV (siehe rote Ellipsen in Abb. 5.17).

5.5.2 Bestimmung der Übergangsenergien der KPBS

Gemäß den Gleichungen (3.18) und (3.19) ist der Imaginärteil der DF multipliziert mit dem Quadrat der Energie direkt proportional zur kombinierten Zustandsdichte. Aspnes zeigte 1972 ebenfalls die quantitative Übereinstimmung zwischen der dritten Ableitung beider und der durch ein angelegtes elektrisches Feld hervorgerufenen Änderung der DF

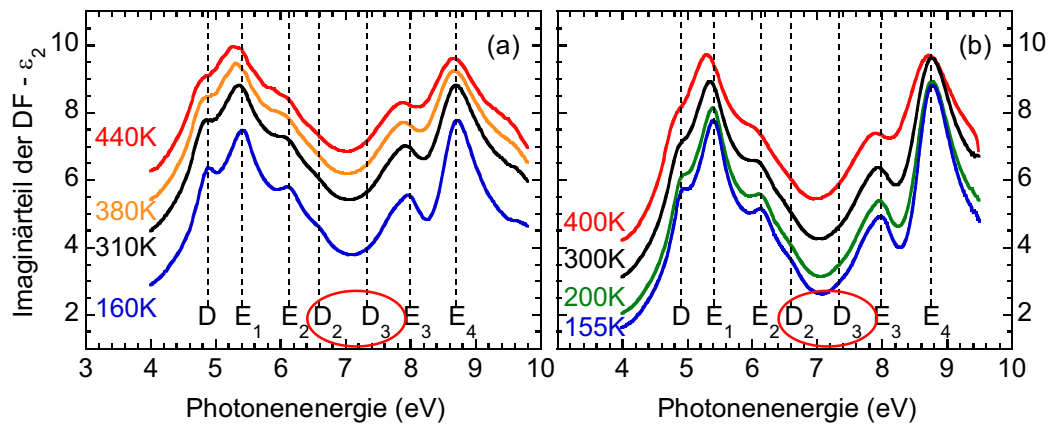


Abb. 5.17: Imaginärteile der DF der [0001]-orientierten Probe In1 (a) und der [000 $\bar{1}$]-orientierten Probe N1b (b) als Funktion der Temperatur. Die Kurven sind entsprechend ihren Temperaturunterschieden zur besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben. Die Lage der kritischen Punkte D bis E_4 ist für die jeweils niedrigste Temperatur durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

$\Delta\bar{\epsilon}$ [201, 202]. Diesen Resultaten folgend wurde die PfP-DF der untersuchten Proben mit E^2 multipliziert und drei mal numerisch abgeleitet. Die Anpassung des resultierenden Spektrums geschieht mit nachstehender Funktion:

$$\frac{d^3}{dE^3} (E^2\bar{\epsilon}) = \sum_{v=1}^l e^{i\phi_v} \frac{C_v}{(E - E_{\text{KP},v} + i\Gamma_v)^{n/2}}. \quad (5.3)$$

Sie beschreibt die Summe über l ebenfalls drei mal abgeleitete Oszillatoren mit dem Phasenwinkel ϕ_v , der Amplitude C_v , der Übergangsenergie des KPBS $E_{\text{KP},v}$ und der Verbreiterung Γ_v . Der Exponent $n/2$ verändert das Erscheinungsbild des Oszillators. Mit dem Wert $n = 8$ erhält man beispielsweise die dritte Ableitung eines Lorentz-Oszillators. Je nach Art und Dimensionalität des KPBS sind nur bestimmte n und ϕ erlaubt (siehe Tab. 5.9). Diese Vorgehensweise ist streng genommen nur für eine Ein-Elektronen-DF mit parabolischen Bändern gültig. Exzitonische Effekte verändern das Aussehen der DF sowohl an der Bandkante als auch im hochenergetischen Bereich. Was das bedeutet, verdeutlicht Abb. 5.18. Dort sind die theoretischen Daten der ordentlichen und außerordentlichen Tensorkomponente der DF aus Abb. 3.3 nochmals aufgegriffen und mit den experimentellen ϵ_2 -Kurven (blaue Linien) von Probe M1 (aus Abb. 5.7) verglichen. Die berechneten Kurven erhält man, wenn Coulombeffekte zwischen Elektron und Loch vernachlässigt (schwarze Linien) bzw. berücksichtigt (rote Linien) werden [54]. Der exzitonische Effekt verursacht eine Rotverschiebung der Peakpositionen über den gesamten Energiebereich sowie eine Umverteilung der Oszillatorstärken in Bezug auf die Einteilchen-Bandstruktur und -DF. Beide theoretischen Spektren beruhen auf der Quasiteilchen-Bandstruktur. Man stellt fest, dass die experimentellen Ergebnisse bezüglich der Anisotropie nur dann mit diesen *ab initio* Rechnungen übereinstimmen, wenn die Elektron-Loch-Wechselwirkung¹² über den gesamten Spektralbereich berücksichtigt wird. Dies führt in erster Linie zu einer besseren Gesamtübereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Nur dann sind die Energien der Hauptabsorptionsmaxima

Tab. 5.9: Erlaubte Werte für n und ϕ in Abhängigkeit der Dimensionalität des kritischen Punktes (nach Ref. [202]).

Dimension	n	ϕ (°)			
		M_0	M_1	M_2	M_3
3	5	90	180	-90	0
2	6	180	-90	0	-
1	7	-90	0	-	-
0	8	0	-	-	-

¹²Die Berechnung der dielektrischen Funktion wird basierend auf der Bethe-Salpeter-Gleichung ausgeführt.

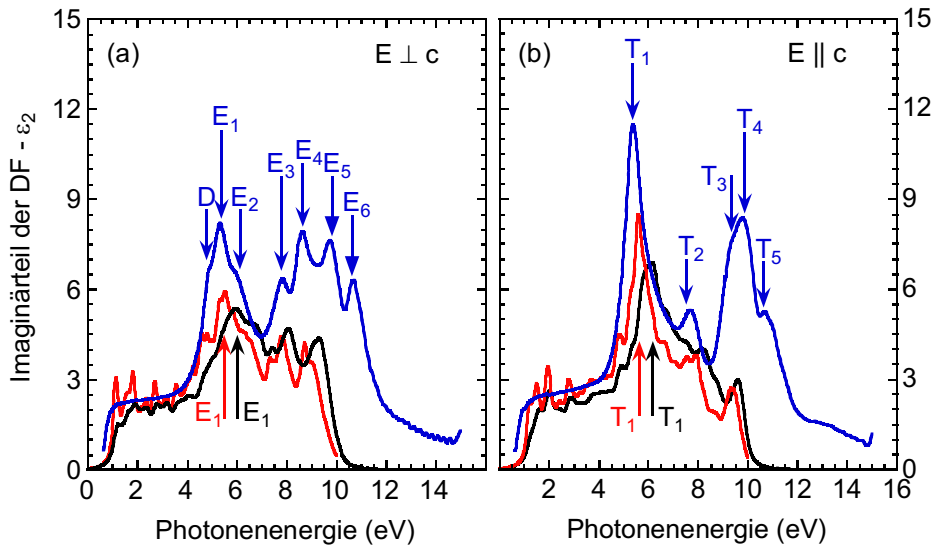


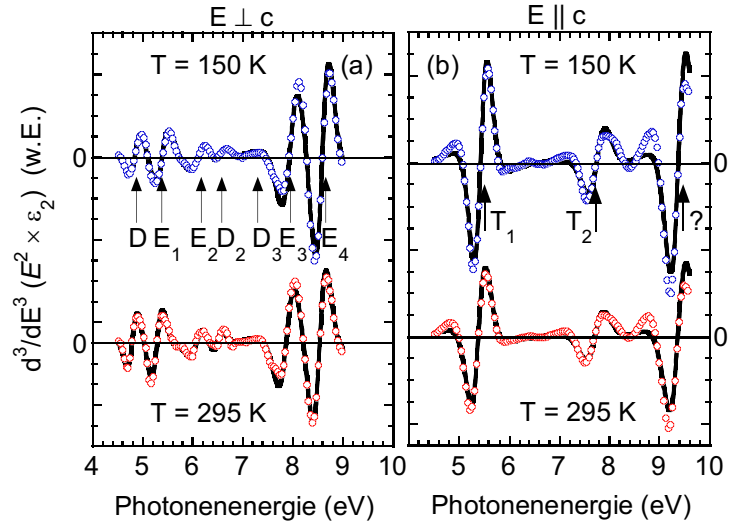
Abb. 5.18: Vergleich der Imaginärteile der ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) DF von InN. Die experimentellen Ergebnisse von Probe M1 sind durch blaue Linien dargestellt. Die roten und schwarzen Kurven repräsentieren die berechneten Spektren mit bzw. ohne Einbezug der Elektron-Loch-Wechselwirkung (exzitonische Effekte) basierend auf der Quasiteilchen-Bandstruktur. Die theoretischen Daten wurden Ref. [54] entnommen.

konsistent mit den experimentellen Daten, das heißt, die Anziehung der Elektronen und Löcher hat Besonderheiten in der *exzitonischen Zustandsdichte* zur Folge, welche bei niedrigeren Energien beobachtet werden verglichen mit der Quasiteilchen-DF. Zweitens sind die exzitonischen Spektren zusätzlich von einer Umverteilung der Oszillatorstärke mit einer Verbesserung der relativen Größe gekennzeichnet. Dennoch sind die berechneten absoluten Peakhöhen für beide Polarisationsrichtungen geringer als die experimentellen Werte. Die Resultate für *wz*-GaN und *wz*-AlN [203] offenbaren ähnliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Unabhängig von diesen Unterschieden unterstreichen die Ergebnisse, dass Coulombeffekte bedeutend für die Interpretation der optischen Spektren sind.

Die Beeinflussung der exzitonischen Effekte auf die Auswertung gemäß Gl. (5.3) und Tab. 5.9 kann teilweise, entgegen den idealen Vorgaben, durch eine Veränderung der Phasenlage ϕ oder ein leichtes Variieren des Exponenten ausgeglichen werden [166, 204].

Wendet man nun Gl. (5.3) auf die Daten der $[000\pm 1]$ -, $[11\bar{2}0]$ - und $[1\bar{1}00]$ -orientierten Schichten an, so können die Übergangsenergien mittels Anpassung extrahiert und mit der Theorie verglichen werden. Die beiden letztgenannten Orientierungen liefern Daten aus der ordentlichen und außerordentlichen dielektrischen Tensorkomponente. Für jede Probe wird der Real- und Imaginärteil der DF angepasst, um die Zuverlässigkeit der

Abb. 5.19: Anpassung der dritten Ableitung des Imaginärteils der ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) DF der $[11\bar{2}0]$ -orientierten InN-Schicht (A1) bei $T = 150$ K (blau) und $T = 295$ K (rot). Die Kreise repräsentieren die experimentellen Daten und die schwarze Linie stellt den besten Fit dar. Die Übergangsenergien der Van-Hove-Singularitäten sind durch Pfeile markiert.



Resultate zu erhöhen. Zuerst werden die Niedrigtemperaturspektren ausgewertet, da dort die Strukturen aufgrund geringerer Verbreiterungseffekte ausgeprägter sind und so eine Anpassung leichter gelingen sollte. Anschließend werden mit diesem Datensatz die RT-Kurven analysiert. Man erwartet eine Verschiebung der Übergangsenergien zu kleineren Werten und eine Zunahme der Verbreiterungsparameter Γ_v .

Abbildung 5.19 zeigt die Anpassung an die experimentellen Daten des Imaginärteils der ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) DF von Probe A1, da für diese Schicht Daten sowohl bei $T = 150$ K (blau) als auch bei RT (rot) vorliegen. Auf eine Darstellung des Realteils wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Mit $n = 6,7$ oder 8 werden alle Übergänge der beiden Komponenten gut wieder gegeben. Bis zu sieben (zwei) Übergänge können in den drei mal abgeleiteten $\varepsilon_{2,o}$ -Spektren ($\varepsilon_{2,e}$ -Spektren) von $4 - 9,5$ eV aufgelöst werden. Die beiden Strukturen D_2 und D_3 bei $\sim 6,6$ eV bzw. $\sim 7,3$ eV in $\varepsilon_{2,o}$, welche man in den Tieftemperaturspektren nur als schwach ausgeprägte Schultern erahnen kann (siehe Abb. 5.17), werden in der dritten Ableitung deutlich erkennbar. Weiterhin stellt man eine zunehmende Verbreiterung der Kurven von $T = 150$ K zu RT fest. So ist der Kurvenverlauf bei D_3 im RT-Spektrum nur noch verschwommen und die Übergangsenergie kann nicht mehr präzise aufgelöst werden. Bei ca. $9,4$ eV erkennt man in der dritten Ableitung von $\varepsilon_{2,e}$ (Bild (b)) eine weitere Struktur. Die Bestimmung der Größen über Gl. (5.3) kann aufgrund der Position am hochenergetischen Ende des Spektrums nicht mehr präzise erfolgen.

Seit kurzer Zeit ist das Ellipsometer am BESSY II mit einer anderen Strahlführung verbunden, so dass es möglich ist, Spektren auch über $9,5$ eV zu detektieren. So konnte

für die $[1\bar{1}00]$ -orientierte InN-Schicht (M1) die DF bis 15 eV in beiden Polarisationsrichtungen, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, mittels SE bestimmt werden (siehe Abb. 5.6). Zwei bzw. drei zusätzliche KPBS für jede Polarisationsrichtung (E_5, E_6 bzw. $T_3 - T_5$) können im Bereich von 9,2 bis 15 eV beobachtet werden, deren Übergangsenergien bisher noch nicht bzw. nicht exakt bestimmt wurden. Man beachte, dass T_3 , welches in den bisherigen Spektren als Peak wahrgenommen wurde (siehe Abb. 5.7(b)), vielmehr eine angrenzende Schulter von Übergang T_4 ist. Da sich T_3 für A1 und A2 am oberen Ende des untersuchten Spektralbereichs befindet, kann das Auftreten als Peak zu einer potenziellen Überschätzung der Übergangsenergie im Spektrum der dritten Ableitung führen. Aus diesem Grund wird T_3 nur aus den Daten von M1 bestimmt und fehlt bei den anderen Proben in Tab. 5.11.

Leider war es aus technischen Gründen für Probe M1 nicht möglich, den Spektralbereich bis 15 eV auch bei tiefen Temperaturen zu detektieren, so dass für diese KPBS nur RT-Daten ermittelt werden konnten.

In Tab. 5.10 sind für die drei untersuchten nicht-polaren Proben alle erhaltenen KPBS-Übergangsenergien aus den $\bar{\varepsilon}_o$ -Spektren (D– E_6) und in Tab. 5.11 die der $\bar{\varepsilon}_e$ -Kurven (T_1 – T_5) sowohl bei $T \approx 150$ K als auch bei RT zusammen gefasst. Vergleicht man die jeweiligen Übergangsenergien aller Proben und Temperaturen, so findet man eine Übereinstimmung innerhalb weniger zehn meV. Obwohl die Größenordnung der Amplitude der Maxima E_3 und E_4 innerhalb der drei Proben leicht schwankt (siehe Abb. 5.7), stimmen doch die dazugehörigen Übergangsenergien sehr gut überein. Die Energieverschiebung von RT zu $T \approx 150$ K beträgt über alle Proben und Übergänge gemittelt ~ 35 meV. Zusätzlich sind noch die resultierenden Werte aus *ab initio* Bandstrukturrechnungen eingetragen. Aufgrund des enormen Rechenaufwands existieren zur Zeit leider keine DF-Daten mit Elektron-Loch-Wechselwirkung größer als 10 eV. Die gemessenen und verfügbaren berechneten Energiepositionen weichen um weniger als 0,2 eV voneinander ab. Momentan kann der theoretisch vorher gesagte Doppelpack bei 7,6/7,9 eV in $\varepsilon_{2,e}$ nicht in den experimentellen Daten aufgelöst werden, wo man nur ein Maximum bei 7,72–7,77 eV beobachtet (siehe dazu auch Abb. 5.18).

Nachdem diese Methode zur Analyse der KPBS auf nicht-polare Proben angewandt wurde, werden damit nun die experimentellen Daten der polaren Schichten, aufgenommen bei tiefen Temperaturen und RT, ausgewertet. Diese liefern eine isotrope DF, welche nahe an der ordentlichen liegt. Abbildung 5.20 zeigt die Anpassung der dritten Ableitung gemäß Gl. (5.3) für InN-Schichten mit In- (a) und N-Polarität (b) bei RT. Messdaten und Anpassung stimmen gut überein. Bemerkenswert ist auch die Gleichartigkeit der Form

Tab. 5.10: Gegenüberstellung von Übergangsenergien (in eV) der KPBS für InN-Schichten mit nicht-polarer Orientierung. Diese wurden aus der ordentlichen ($\hat{=} \mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) Tensorkomponente der DF ermittelt. Die Energien bei $T \approx 150$ K sowie ein Vergleich zu theoretischen Berechnungen sind im oberen Teil aufgelistet. Der untere Teil zeigt die Ergebnisse bei Raumtemperatur.

Proben- nummer	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$								
	D	E ₁	E ₂	D ₂	D ₃	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆
$T \approx 150$ K									
A1	4,85	5,39	6,12	6,55	7,30	7,95	8,59		
A2	4,84	5,37	6,09	6,55	7,1-7,4 ¹	7,95	8,55		
M1	4,85	5,38	6,09	6,55	7,1-7,4 ¹	7,95	8,58		
Theorie ² ($T=0$ K)	4,7	5,5	6,1	$\sim 6,5^3$	7,2	7,8	8,7		
Raumtemperatur									
A1	4,80	5,32	6,09	6,51	7,1-7,4 ¹	7,89	8,54		
A2	4,81	5,33	6,05	6,50	7,1-7,4 ¹	7,91	8,53		
M1	4,80	5,32	6,06	6,52	7,1-7,4 ¹	7,90	8,56	9,74	10,45

¹Wird nur als schwache Struktur im drei mal abgeleiteten Spektrum wahrgenommen und kann nicht präzise aufgelöst werden.

²Referenzen [54] und [111].

³Abgeschätzt aus Abbildung 8 in Referenz [54].

der dritten Ableitung für beide Polaritäten. Dies spricht für eine gute und reproduzierbare optische Qualität der Proben. Ferner können auch für Filme mit polarer Orientierung bis zu sieben Übergänge aufgelöst werden, und zwar unabhängig von ihrer Polarität. Die mittels Anpassung der drei mal abgeleiteten Spektren bestimmten Übergangsenergien

Tab. 5.11: Gleicher Sachverhalt wie in Tab. 5.10, nur dass hier die Übergangsenergien (in eV) der KPBS aus der außerordentlichen ($\hat{=} \mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) Tensorkomponente der DF dargestellt sind. Die Resultate bei $T \approx 150$ K sowie Ergebnisse aus der Theorie findet man im oberen Abschnitt, darunter sind die Daten bei Raumtemperatur gelistet.

Proben- nummer	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$				
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
$T \approx 150$ K					
A1	5,44	7,75			
A2	5,43	7,80			
M1	5,42	7,80	9,31		
Theorie ¹ ($T=0$ K)	5,6	7,6/7,9	9,4		
Raumtemperatur					
A1	5,39	7,72			
A2	5,39	7,77			
M1	5,38	7,77	9,27	9,93	10,52

¹Referenzen [54] und [111].

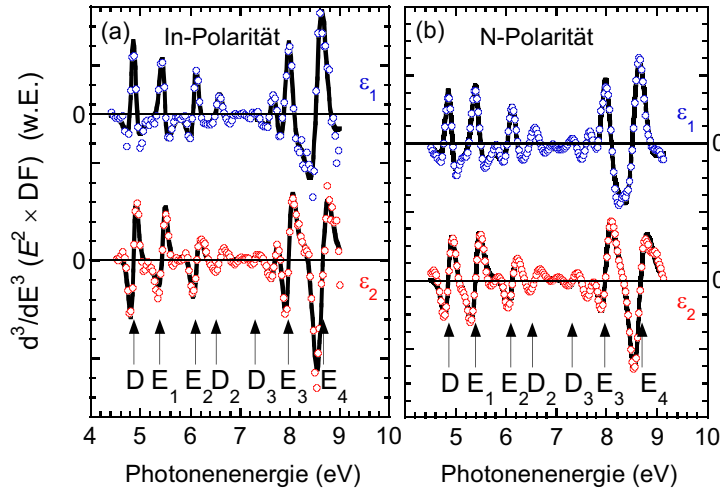


Abb. 5.20: Anpassung der dritten Ableitung von $(E^2 \times DF)$ der In-polaren Probe In1 (a) und der N-polaren N2 (b) bei RT. Die experimentellen Ergebnisse (Kreise) sind zusammen mit der besten Anpassung (schwarze Linien) dargestellt. Die bestimmten Übergangsenergien sind durch Pfeile gekennzeichnet.

aller charakterisierten polaren Schichten sowohl bei $T \approx 160$ K als auch für RT sind in Tab. 5.12 erfasst und werden mit Werten aus den Quellen [77] und [170] verglichen.

Zuerst registriert man, dass die Analyse der dritten Ableitung mit ihrer höheren Genauigkeit einen leicht niedrigeren Wert besonders für Übergang D ergibt, wenn man diesen mit den angegebenen Referenzen vergleicht. Das ist nicht überraschend, da er nur als niederenergetische Schulter von E_1 erscheint, wie man anhand von Abb. 5.8(b) sehen kann. Das Digitalisieren von Schultern führt zu einer Überschätzung der Übergangsenergie. Weiterhin zeigen die InN-Filme mit In- und N-Polarität exzellente Übereinstimmung in ihren KP-Übergangsenergien innerhalb ~ 30 meV sowohl bei RT als auch bei $T \approx 160$ K, das heißt, die Ergebnisse hängen nicht von der Polarität und demzufolge nicht von Wachstumsbedingungen der Schichten ab. Nachdem bereits die DFs beider Polaritäten (siehe Abb. 5.8) eine sehr gute Übereinstimmung liefern, wird durch die Analyse der dritten Ableitung die hervorragende Konformität untermauert. Es verdeutlicht, dass sich In- und N-polares InN in ihren optischen Eigenschaften kaum unterscheiden. Analog zu den nicht-polaren Proben sind die LT-Spektren durch eine über alle Proben und Übergänge gemittelte Blauverschiebung von ebenfalls ~ 35 meV gegenüber RT gekennzeichnet.

Der Vergleich von nicht-polaren mit polaren Proben liefert eine gute Deckung der D- und E_2 -Energien innerhalb weniger zehn meV, während E_1 , D_2 , E_3 und E_4 eine leicht größere Bandbreite aufweisen. Dies kann mit dem Einfluss der außerordentlichen Tensorkomponente der DF auf die isotrope DF der Proben mit polarer Orientierung in Verbindung gebracht werden. Die verbesserte kristalline Qualität der $[000 \pm 1]$ -orientierten Proben und die verminderte thermische Verbreiterung bei $T \approx 160$ K resultieren in einer präziseren Auflösung des KPBS D_2 , während D_3 eindeutig in den LT-Spektren der dritten

Ableitung aufgelöst werden kann. Seine Übergangsenergien wurden mit 7,32–7,34 eV bestimmt.

Zum Schluss sei noch angemerkt, dass die beobachteten Übergänge lediglich durchnummeriert wurden. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie ist es schwierig diese KPBS mit Übergängen an markanten Punkten in der BS (z.B. Γ -, K-, L-Punkt) zu verknüpfen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Spektren im Falle der Gruppe-III-Nitride einen starken exzitonischen Charakter haben, so können theoretische DFs nur in Einklang mit dem Experiment gebracht werden, wenn darin die Elektron-Loch-Wechselwirkung berücksichtigt wird. D.h., diese Wechselwirkung führt zu einer *exzitonischen Zustandsdichte*, welche bei niedrigeren Energien beobachtet wird im Vergleich zur QP-DF. Mit Hilfe der experimentell ermittelten Übergangsenergien und der berechneten Elektron-Loch-DF kann man aber auf die QP-DF und damit auf die QP-BS zurück schließen und vergleichen.

Tab. 5.12: Vergleich der aus der isotropen DF von *wz*-InN mit $[000\pm 1]$ -Orientierung bestimmten Übergangsenergien (in eV) in der Nähe von Van-Hove-Singularitäten der BS. In der oberen Hälfte findet man die Daten für $T \approx 160$ K und die untere Hälfte spiegelt die Werte bei Raumtemperatur wider. Den RT-Daten werden Ergebnisse aus zwei Literaturstellen gegenüber gestellt.

Proben- nummer	D (eV)	E_1 (eV)	E_2 (eV)	D_2 (eV)	D_3 (eV)	E_3 (eV)	E_4 (eV)
$T \approx 160$ K							
In1	4,86	5,43	6,15	6,60	7,32	7,99	8,61
In2	4,85	5,40	6,12	6,56	7,27	7,96	8,61
N1a	4,88	5,41	6,15	6,60	7,34	8,01	8,63
N1b	4,88	5,40	6,15	6,58	7,34	7,99	8,64
N2	4,86	5,41	6,14	6,59	7,34	7,99	8,61
Raumtemperatur							
In1	4,81	5,38	6,12	6,58	7,1–7,4 ¹	7,95	8,57
In2	4,81	5,36	6,09	6,52	7,1–7,4 ¹	7,94	8,59
N1a	4,84	5,36	6,12	6,55	7,29	7,97	8,62
N1b	4,84	5,37	6,12	6,56	7,29	7,96	8,62
N2	4,82	5,39	6,12	6,58	7,1–7,4 ¹	7,95	8,60
InN ²	4,84	5,41	6,10				
InN ³	4,85	5,38	6,18				

¹Wird nur als schwache Struktur im drei mal abgeleiteten Spektrum wahrgenommen und kann nicht präzise aufgelöst werden.

²Referenz [77].

³Referenz [170].

6 Experimentelle Ergebnisse der In-reichen hexagonalen Mischkristalle

Wenngleich die Forschungsarbeit für Anwendungen von Bauelementen auf wz -InN-Basis noch in den Anfängen steckt, so werden die Legierungen mit GaN und AlN schon kommerziell angewandt für LEDs oder Transistoren und Sensoren, um nur einige Beispiele zu nennen. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ - und $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schichten kommen als aktive Bereiche, als optische Wellenleiter oder als Barrierschichten zum Einsatz, für die die grundlegenden Eigenschaften sehr präzise bekannt sein sollten, um die Leistungsfähigkeit der Bauelemente zu optimieren. Es ist erwähnenswert, dass die Korrektur der Bandlücke für hexagonales InN eine starke Auswirkung darauf hat, wie die Bandstrukturparameter in Abhängigkeit der Zusammensetzung dargestellt werden, welche natürlich auch die Basis für die Modellierung bilden. Der *Bowing*-Parameter der fundamentalen Bandlücke b_0 , welcher die Abweichung einer linearen Verschiebung von $E_0(x)$ mit x beschreibt, ist wahrscheinlich am nachhaltigsten untersucht wurden unter diesen Größen. Eine wohl durchdachte Analyse sollte differenzieren, ob $E_0(x)$ dem Übergang $E_A(x)$, $E_B(x)$ oder sogar beiden zugeschrieben werden muss; entsprechend der Valenzbandreihenfolge und optischen Auswahlregeln, die in Kapitel 2.6 geschildert sind. Ein weiterer wichtiger Punkt sind die binären Endpunkte, die einen großen Einfluss auf b haben.

Wie für jedes andere Halbleiter-Mischkristallsystem sollten auch die Übergangsenergien der Van-Hove-Singularitäten ebenfalls eine charakteristische Verschiebung zeigen. Mit der Kenntnis der DF für die binären Nitride und den dazugehörigen *Bowing*-Parametern der hochenergetischen KPBS kann ein Modell entwickelt werden, welches erlaubt, die DF für jede beliebige Zusammensetzung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ - und $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Legierungen vorherzusagen [1].

Die folgenden Abschnitte können natürlich nicht alle diese Aspekte abdecken, da jeweils nur eine kleine Anzahl an In-reichen Schichten vorliegt. Sie stellen eine anfängliche Diskussion der optischen Eigenschaften der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ - und $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Systeme dar, um die allgemeinen Abhängigkeiten zu demonstrieren.

6.1 Bestimmung und Analyse der optischen Eigenschaften von hexagonalem InGaN

Bis 2002 waren die meisten Studien auf die Untersuchung von Ga-reichen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristallen fokussiert. Unter der Annahme einer Bandlücke von 1,89 eV für InN schlugen Wetzl *et al.* ein von der Zusammensetzung unabhängiges b_0 von 3,2 eV vor, welches aus mittels Photoreflexionsspektroskopie erhaltenen Daten bestimmt wurde [205], während ein von der Zusammensetzung abhängiger Wert von 4,8 – 3,8 eV für $0 \leq x \leq 0,1$ in Ref. [206] ermittelt wurde. Letzterer wurde später auf einen von x unabhängigen Wert von $b \sim 2,6$ eV [207] korrigiert unter der Annahme von $E_0 = 0,8$ eV anstelle von 1,89 eV als Bandlücke für *wz*-InN. Die ersten Berichte über eine niedrige Bandlücke für InN waren der Auslöser für eine intensive Forschung, hochqualitative In-reiche Mischkristalle herzustellen. Aus einer vereinfachten Analyse von Absorptionsdaten für Verbindungen im Bereich $0,5 \leq x \leq 1,0$ resultierte ein noch viel kleinerer *Bowling*-Parameter von $\sim 1,4$ eV [94].

6.1.1 Probenstrukturen und Vorcharakterisierungen

Um die optischen Eigenschaften von InGaN mit unterschiedlichem Galliumgehalt zu eruieren, wurden mittels PA-MBE Proben mit Metall- (University Cornell, Ithaca) und N-Polarität (Ritsumeikan Universität) bereit gestellt. Dabei sollen die Untersuchungen auf die systematische Änderung der DF mit steigendem Ga-Gehalt fokussiert werden. Drei Metall-(M-)polare und zwei N-polare $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Filme auf [0001]-orientierten Saphir-Substraten mit insgesamt drei unterschiedlichen Puffern sind vorhanden. Die Wachstumstemperaturen betragen rund 530 °C (M-polar) bzw. ca. 550 °C (N-polar).

Für die beiden M-polaren Proben M077 ($x = 0,77$) und M067 ($x = 0,67$) wurden InGaN-Schichten von 315 nm und 285 nm auf einem ~ 250 nm dicken AlN-Puffer epitaktisch aufgetragen (siehe Abb. 6.1(a)). Der prinzipielle und in Abb. 6.1(b) geschilderte Aufbau der dritten M-polaren Probe (M069) ist folgender: sie besteht aus einer 10 nm dicken AlN-Nukleationsschicht, gefolgt von einem 200 nm dicken GaN-Puffer, auf dem abschließend ein 400 nm dicker $\text{In}_{0,69}\text{Ga}_{0,31}\text{N}$ -Film abgeschieden wurde [94].

Für die zwei N-polaren InGaN-Proben waren folgende Prozessschritte zur Herstellung notwendig [47, 208], um den verdeutlichten Schichtaufbau in Abb. 6.1(c) zu erreichen. Zuerst erfolgte eine thermische Reinigung (bei $T = 800$ °C, 10 min.) mit einer Nitridation (550 °C, 60 min.) des Substrates im Anschluss. Danach wurde ein 60 nm dicker Niedrigtemperatur-(LT-)InN-Puffer und eine 550 nm dicke InN-Schicht

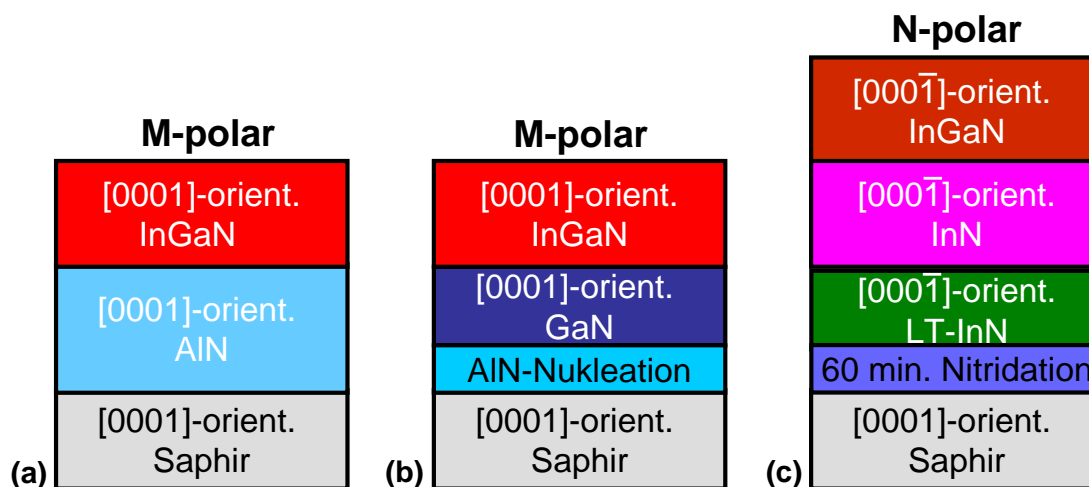


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Schichtreihenfolge der hexagonalen InGaN-Proben mit AlN- (a), GaN- (b) oder LT-InN-Puffer (c).

aufgebracht, bevor in beiden Fällen ein InGaN-Film mit einer Dicke von 210 nm den letzten Epitaxieschritt bildete.

Die XRD-Analyse, welche am ZMN, TU Ilmenau, von V. Cimalla vorgenommen wurde, zeigt für alle Proben hochqualitatives InGaN mit Wurtzitstruktur, dessen c -Achse senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet ist. Aus XRD- und XRC-Messungen wurde die Halbwertsbreite der entsprechenden Peaks erhalten. Dabei stellt man fest, dass der Film auf GaN-Puffer niedrigere Werte als die Schichten auf AlN-Puffer aufweist, was auf eine bessere kristalline Qualität hindeutet. Abb. 6.2 veranschaulicht diesen Sachverhalt noch einmal. Ferner wurde der Indiumanteil (x) durch Messungen von Gitterparametern der a - und c -Achsen unter Benutzung der Vegard'schen Regel unabhängig bestimmt. Die Werte unterscheiden sich um weniger als 0,02. Weiterhin untermauern sie, dass die Schichten nahezu unverspannt sind. Der Mittelwert x aus beiden Messungen ist, ebenfalls

Tab. 6.1: Strukturelle und elektrische Parameter sowie Indiumanteil x der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Filme.

Probennummer	d_{InGaN} (nm)	x	FWHM XRD θ - 2θ (")	FWHM XRC ω (')	N_e (Hall) (10^{18} cm^{-3})	μ_e (Hall) (cm^2/Vs)
¹ M077	315	0.77	350	27	2.5	260
¹ M069	400	0.69	320	16	2.0	140
¹ M067	285	0.67	331	28	3.4	150
² N089	210	0.89	407	26	7.0	190
² N077	210	0.77	720	35		

¹Cornell University at Ithaca, ²Ritsumeikan Universität

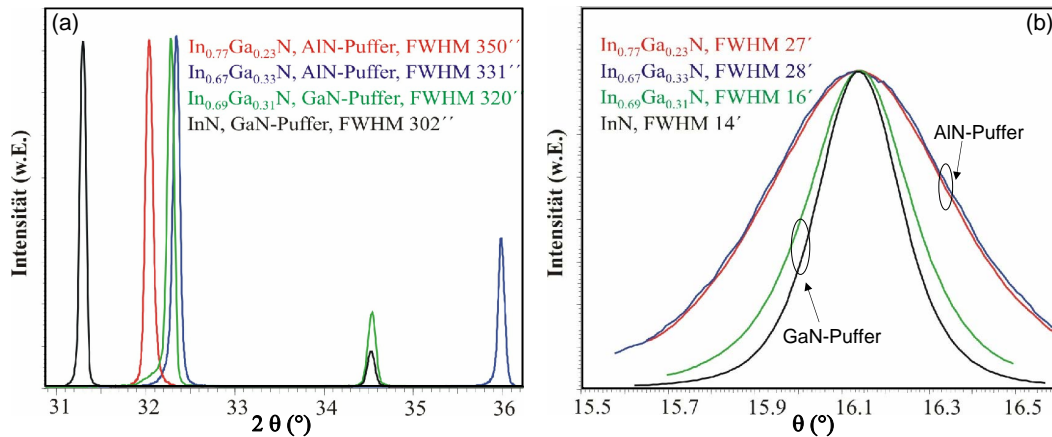


Abb. 6.2: XRD-Daten der (0002)-Reflexe (a) und die dazugehörigen Rockingkurven (b) der Metall-polaren InGaN-Filme. Eine InN-Probe auf GaN-Puffer ist zum Vergleich gezeigt.

wie eine Zusammenfassung aller elektrischen und strukturellen Voruntersuchungen, in Tab. 6.1 gegeben. AFM-Messungen geben zusätzlich Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit der Schichten. Die ermittelten Rauigkeiten offenbaren glatte Filme mit Werten von $\text{RMS} \leq 4 \text{ nm}$.

6.1.2 Die dielektrische Funktion im Bereich der Interband-Übergänge

Um die systematische Änderung der DF mit steigendem Ga-Gehalt zu demonstrieren, wurde eine Probenserie von fünf In-reichen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten ($0,67 \leq x \leq 0,87$) untersucht. Die dielektrischen Funktionen werden, analog zu InN, durch Anwendung und Anpassung eines Vielschicht-Modells an die experimentellen Messdaten Ψ und Δ erhalten. Die Oberflächenrauigkeit (Bruggeman EMA-Schicht: 50% Luft in InGaN-Matrix) wird ebenso berücksichtigt. Als deren Startparameter dienen die Werte aus den AFM-Messungen an diesen Schichten. Da die c -Achse der Schichten senkrecht zur Probenoberfläche orientiert ist, entsprechen die DFs annähernd der ordentlichen Tensorkomponente (siehe als Bsp. wz -InN in Abschnitt 5.3).

Abbildung 6.3 zeigt die extrahierten PfP-DFs in Form der Real- [(a) und (b)] und Imaginärteile [(c) und (d)] für N-polares (links) und M-polares (rechts) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ im gesamten untersuchten Spektralbereich ($0,55 \leq \hbar\omega \leq 9,5 \text{ eV}$). Dabei existiert wiederum kein Einfluss der Polarität auf die optischen Eigenschaften, d.h., die beiden Filme mit unterschiedlicher Polarität aber gleicher In-Konzentration ($x = 0,77$) zeigen annähernd die gleichen spektralen Verläufe mit ihren charakteristischen Merkmalen. Um die zwei folgenden Aussagen zu unterstreichen, ist zum Vergleich jeweils eine Schicht mit $x = 1$

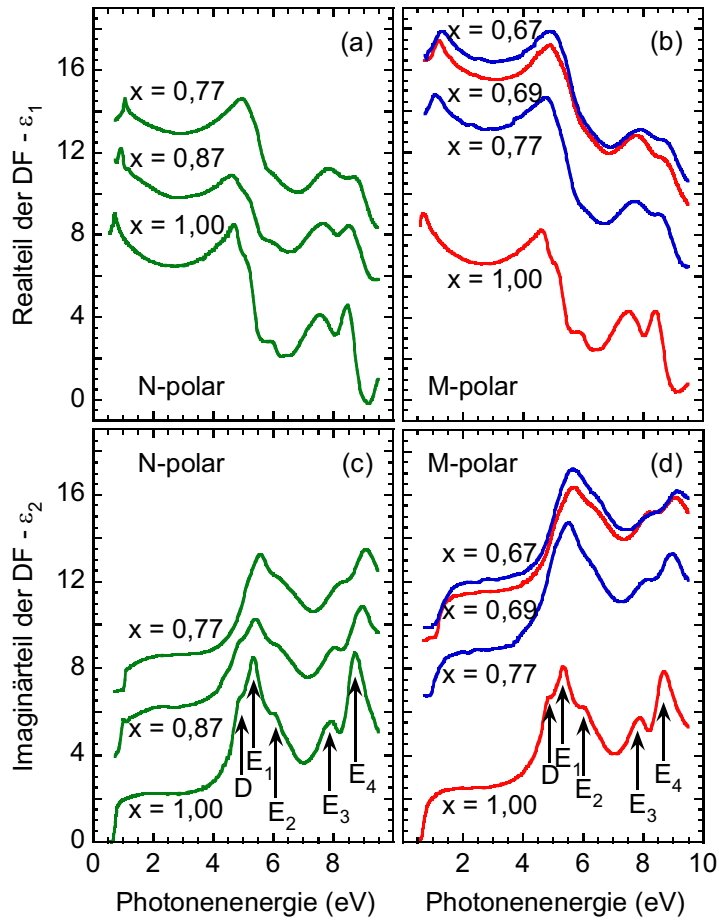


Abb. 6.3: Real- [(a) und (b)] und Imaginärteile [(c) und (d)] der DF für N-polares (links) und M-polares (rechts) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, welche durch die Auswertung der ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ mit Hilfe eines Vielschicht-Modells gewonnen wurden. Die Mischkristalle wurden dabei auf LT-InN-Puffern (grün), AlN-Puffern (blau) und GaN-Puffern (rot) abgeschieden. Zum Vergleich ist jeweils eine Schicht mit $x = 1$ hinzugefügt. Die Spektren sind für eine überschaubarere Darstellung entsprechend ihrem Indiumgehalt vertikal verschoben.

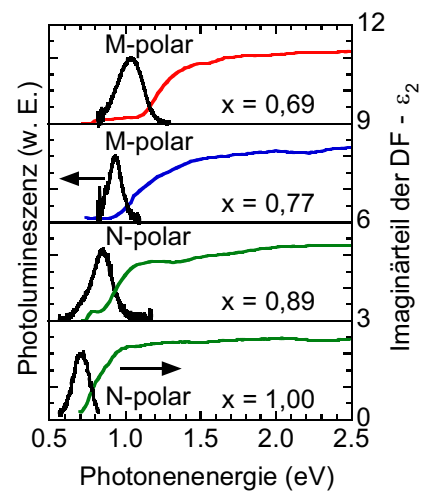
hinzugefügt. Man beobachtet zuerst eine klare Verlagerung des Beginns von ε_2 zu höheren Energien mit sinkenden In-Anteil. Weiterhin wird neben der Struktur der Absorptionskante die Linienform der Spektren oberhalb von 4,5 eV durch Beiträge charakterisiert, die aus mindestens fünf KPBS hervorgehen. All diese Van-Hove-Singularitäten sind für die Mischkristalle, wie bei InN und GaN, klar erkennbar, trotz größerer Verbreiterung, was die gute kristalline Qualität der InGaN-Filme bestätigt. Wie man es für ein Mischkristallsystem erwartet, sind diese KPBS einer kontinuierlichen Verschiebung zu größeren Energien mit sinkendem In-Gehalt ausgesetzt. Die Bestimmung der Übergangsenergien

der KPBS und wie deren energetische Position mit Änderung der Zusammensetzung x beschrieben werden kann, ist Gegenstand von Kapitel 6.1.5.

6.1.3 Die dielektrische Funktion im Bereich der Bandkante

Abbildung 6.4 zeigt bezeichnende Beispiele des Imaginärteils der DF in der Nähe der Bandkante für M- und N-polare InGaN-Filme sowie deren PL-Spektren¹, beide bei RT detektiert. Der Beginn in ε_2 und das Maximum der PL erfahren eine deutliche Blauverschiebung ausgehend von der binären Verbindung InN hin zu steigenden Ga-Anteilen in den Mischkristallen. Wie man weiterhin feststellen kann, offenbaren dabei die InGaN-Schichten auf GaN-Puffer (M069, $x = 0,69$) und LT-InN-Puffer (N089, $x = 0,89$) einen viel schärferen Anstieg in ε_2 gegenüber dem Film (M077, $x = 0,77$), der direkt auf AlN gewachsen wurde. Dies beweist die Auswirkungen der verwendeten Pufferschichten. Beide, GaN- und LT-InN-Puffer, führen zu verbesserten strukturellen Eigenschaften der Legierungen, was auch durch die XRD-Daten (siehe Tab. 6.1) unterstützt wird. Vergleicht man zum Beispiel die Filme mit nahezu identischer In-Menge, so betragen die Halbwertsbreiten der Rockingkurven (ω -Scans) 16 (28) Bogenminuten für Probe M069 (M067), d.h., der auf GaN-Puffer abgeschiedene Film besitzt die schmalere Linienbreite. Zum Vergleich, die InN-Schicht auf GaN-Puffer ist durch eine Halbwertsbreite von 14 Bogenminuten charakterisiert.

Abb. 6.4: PL-Spektren und Imaginärteile der DF bei Raumtemperatur von M- und N-polaren $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben mit variierendem Indiumgehalt. Die Daten für ε_2 sind vertikal verschoben und die PL-Kurven auf gleiche Intensität normiert, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erlangen. Im unteren Teil sind die Kurven für einen N-polaren InN-Film dargestellt, um zu demonstrieren, wie sich PL-Maxima und Absorptionskanten mit steigendem Ga-Anteil zu höheren Energien verlagern.



¹Die PL-Spektren der N-polaren InGaN-Proben wurden von der Gruppe um Prof. Nanishi, Department Photonics, Ritsumeikan Universität, gemessen und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

6.1.4 Analyse der bandkantennahen DF

Die Analyse der DF an der Absorptionskante erfolgt auf die gleiche Art und Weise wie es für InN in Abschnitt 5.4 diskutiert wurde. Für den E_P -Parameter, der bekanntlich die Nichtparabolizität des Leitungsbandes beschreibt, wird eine lineare Abhängigkeit von der Mischkristallzusammensetzung x zwischen den Werten für wz -InN (10 eV) und GaN (13,2 eV) [209] angenommen. Die Anpassung der berechneten an die experimentellen $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Spektren soll wiederum anhand zweier Beispiele mit unterschiedlicher Zusammensetzung vorgestellt werden; der N-polaren Probe N089 mit $x = 0,89$ und der M-polaren Probe M069 mit $x = 0,69$. Wie bereits eingeführt werden dabei E_{ren} und $\Delta E_c(k_F)$ solange abgestimmt, bis die Berechnungen den experimentellen Spektralverlauf und die Elektronenkonzentrationen aus Tab. 6.1 ergeben. Letztere wurden mittels Hall-Messungen bestimmt, da eine optische Ermittlung aufgrund der kleinen Probengröße nicht erfolgreich war. Demnach stellen die Werte infolge der vorhandenen Oberflächenakkumulationsschicht die obere Grenze dar, ihre Größenordnung im Volumen ist wahrscheinlich kleiner. Die Fermi-Energie oberhalb des CBM bei $k = 0$ wurde dadurch mit 59 meV (M069) und 165 meV (N089) bestimmt.

Vernachlässigt man im ersten Schritt zusätzliche Verbreiterungseffekte, erhält man für $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ die Form, die in Abb. 6.5(a) und 6.5(b) durch die grünen Kurven für beide Proben aufgezeigt ist. Eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten (rote Linien) wird in beiden Fällen erreicht. Die VB-LB-Aufspaltung am Fermi-Wellenvektor k_F ist durch die vertikale Linie gegeben. Zieht man anschließend noch inhomogene Linienformverbreiterung gemäß Gl. (5.2) in Betracht, erzielt man mit $\Delta_b = 60$ meV und $\Delta_b = 80$ meV Resultate, die als blaue Linien in (a) bzw. (b) gezeichnet sind. Abbildung 6.5 demonstriert ferner, dass inhomogene Verbreiterung einen unerheblichen Einfluss auf die exakte Bestimmung der intrinsischen Bandlücke hat, d.h., alle Kurven liegen bei $E_F(k_F)$ übereinander. Als eine Konsequenz resultieren ε_2 -Werte von 0,85 (N089) und 0,5 (M069) an den optischen Übergängen bei k_F , wo die Aufspaltung zwischen VB und LB 0,91 eV (N089) und 1,17 eV (M069) beträgt (vertikale Linien). Diese teilt sich in Anteile aus dem Valenz- ($\Delta E_v(k_F)$) und Leitungsband ($\Delta E_c(k_F)$) auf. Die jeweiligen Beiträge zur BMS sowie die extrahierten renormierten Bandlücken sind in Tab. 6.2 aufgelistet.

Die Stokes-Verschiebung, welche die Energiedifferenz zwischen Absorptionskante und dem Maximum in der PL bezeichnet, kann nun mit Hilfe der Emissionsspektren und den ermittelten Übergangsenergien am Fermi-Wellenvektor ($E_F(k_F)$) bestimmt werden. Die Rechnungen ergeben Stokes-Verschiebungen von 70 meV ($x = 0,89$), 110 meV ($x = 0,77$), 120 meV ($x = 0,69$) und 190 meV ($x = 0,67$). Die zunehmende Stokes-

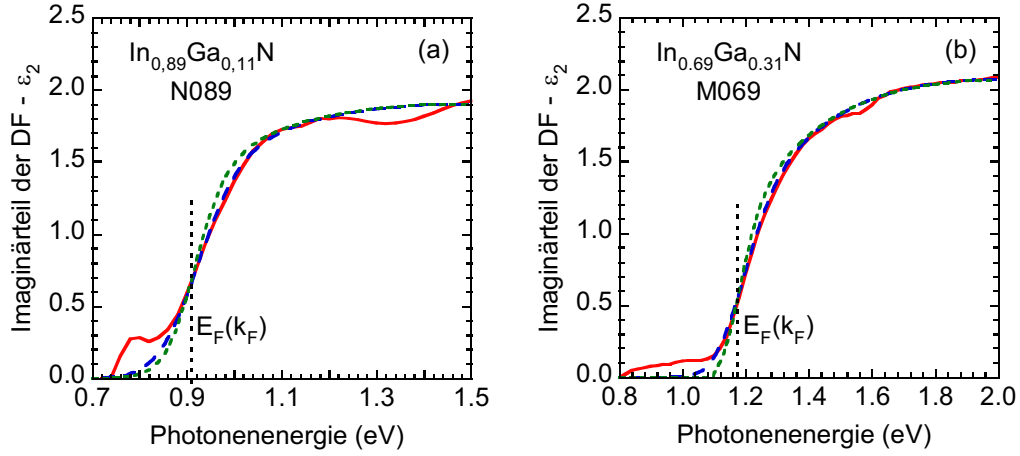


Abb. 6.5: Mit Hilfe der Anpassung an die experimentellen Daten (rot) des N-polaren $\text{In}_{0,89}\text{Ga}_{0,11}\text{N}$ -Films (a) und der M-polaren $\text{In}_{0,69}\text{Ga}_{0,31}\text{N}$ -Schicht (b) erhaltene spektrale Verläufe der berechneten Imaginärteile ohne (grün) und mit (blau) Einbezug von Verbreiterungseffekten. BMS und BGR wurden, wie im Text erläutert, in die Analyse einbezogen.

Verschiebung mit steigendem Ga-Gehalt ist konsistent mit bisherigen Ergebnissen an ähnlichen Schichten [94]. Vergleicht man die Daten der Filme mit $x = 0,69$ und $x = 0,67$, so kann es durchaus sein, dass es eine Tendenz zu einem schwächeren Ansteigen gibt, wenn ein GaN-Puffer verwendet wird.

Im nächsten Schritt der Datenauswertung wird der Renormierungseffekt (Δ_{BGR}) der Bandkante untersucht. Dies geschieht mit Hilfe der Formeln (3.34) und (3.38). Ein ε_r von 9,5 wurde zur Ermittlung dieser Größe für wz -InN mit einer Bandlücke von 0,675 eV angewandt, es wird ebenfalls als erste Näherung für die Mischkristalle mit $x > 0,67$ benutzt. Zum Vergleich, ein Wert von $\varepsilon_r = 10,4$ wurde für wz -GaN publiziert [156], das eine größere Bandlücke von 3,447 eV [210] hat. Die ebenso benötigte und von der Elektronendichte abhängige gemittelte effektive Elektronenmasse $m^*(N_e)$ wird über

Tab. 6.2: Maxima in der PL, aus der Anpassung von ε_2 extrahierte Fermi-Energien sowie die einzelnen Beiträge zu BMS und BGR, die zu den fundamentalen Bandlücken E_A der InGaN-Mischkristalle führen. Die Kürzel M und N stehen für Metall- oder Stickstoff-polare Orientierung der Schichten.

Probennummer	x	PL-Peak (eV)	$E_F(k_F)$ (eV)	$\Delta E_c(k_F)$ (meV)	$\Delta E_v(k_F)$ (meV)	$\Delta E_{cv}(k_F)$ (meV)	E_{ren} (eV)	Δ_{BGR} (meV)	E_A (eV)
M077	0,77	0,94	1,05	65	-11	76	0,97	-66	1,14
M069	0,69	1,05	1,17	59	-11	70	1,10	-60	1,16
M067	0,67	1,08	1,27	72	-15	87	1,18	-72	1,25
N089	0,89	0,84	0,91	165	-26	191	0,72	-101	0,82

Gl. (3.35) berechnet, es ergeben sich für die Legierungen von der Zusammensetzung abhängige Werte zwischen $0,082m_0$ ($x = 0,89$) und $0,109m_0$ ($x = 0,67$). Daraus resultieren für die beiden in Abb. 6.5 dargestellten Proben Δ_{BGR} von -101 meV (N089) und -60 meV (M069) für Ladungsträgerkonzentrationen von $N_e = 7,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $N_e = 2,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Da die InGaN-Legierungen annähernd unverspannt sind, folgen aus den renormierten Bandkanten E_{ren} und Δ_{BGR} über $E_0 = E_{\text{ren}} - \Delta_{\text{BGR}}$ die fundamentalen Bandlücken. Diese entsprechen unter Berücksichtigung von Valenzbandreihenfolge und optischen Auswahlregeln dem A-Übergang ($\hat{=} E_A$), da sowohl Spin-Bahn-Wechselwirkung als auch Kristallfeldenergie bei InN und GaN positive Werte besitzen (siehe Kapitel 2.6). Man erhält Werte von $0,82$ eV (N089, $x = 0,89$) und $1,16$ eV (M069, $x = 0,69$). Alle charakteristischen Größen für die untersuchten Mischkristalle sind noch einmal in Tab. 6.2 zusammen gefasst. Man sollte zur Kenntnis nehmen, dass die ermittelten Werte aller Mischkristalle die untere Grenze für E_A bezeichnen. Die Elektronendichte im Volumen ist wahrscheinlich niedriger, somit E_{ren} etwas größer und demzufolge nimmt E_A je nach N_e um $5 - 10$ meV zu, für Probe N089 wären es sogar $\sim +15$ meV aufgrund der hohen Elektronenkonzentration dieser Schicht. Dennoch wird diese Methode, die intrinsischen Bandlücken zu bestimmen, durch Rastertunnelspektroskopie an Probe M069 untermauert. Veal *et al.* [211] erhalten eine experimentelle VB-LB-Aufspaltung von $1,1 \pm 0,1$ eV. Beachtet man die BGR-Verschiebung von $\Delta_{\text{BGR}} = -60$ meV, entspricht dies einer Bandlücke von $1,16 \pm 0,1$ eV, welche in exzellenter Übereinstimmung mit dem hier vorliegenden Ergebnis ist.

Für die N-polare Schicht mit $x = 0,77$ (N077) konnte die Auswertung der bandkantennahen DF nicht durchgeführt werden, da es nicht gelungen ist, den dafür wichtigen Eingabeparameter N_e weder elektrisch noch optisch zu bestimmen.

Die experimentell bestimmten $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Spektren in Abb. 6.5(a) und 6.5(b) zeigen eine Abweichung von den berechneten Kurven im Bereich von $1,3$ bis $1,4$ eV (N089) und bei $\sim 1,5$ eV (M069). Ein ähnliches Verhalten wird auch in den *wz*-InN-Spektren beobachtet (siehe Abb. 5.14). Dieser Effekt deutet wiederum auf den Einfluss einer Elektronenakkumulationsschicht an der Oberfläche für die Mischkristalle hin. Die Größenordnung der Abweichung hängt nach Kapitel 2.4 von der relativen Position des Fermi-Niveaus (E_F) in Bezug auf das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} ab. In $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit $x > 0,34$ befindet sich die Leitungsbandkante (CBM) unterhalb von E_{CNL} . Deshalb sind die natürlichen Defekte im Wesentlichen donatorartig und heben die Elektronendichte zusammen mit E_F an. Mit steigendem Ga-Anteil verschiebt sich CBM in Richtung E_{CNL} . Dies führt zu einer abnehmenden Beeinflussung der Oberflächenakkumulationsschicht auf die optischen

Messungen. Folglich ist die Abweichung für $\text{In}_{0,69}\text{Ga}_{0,31}\text{N}$ schmaler als für $\text{In}_{0,89}\text{Ga}_{0,11}\text{N}$. Abschließend sei noch angeführt, dass der Beginn der Absorption (rote Linien in Abb. 6.5) unterhalb 0,9 eV (a) und 1,1 eV (b) einer Grenzflächenformation zwischen Pufferschicht und InGaN-Film zugeordnet werden kann und nicht in Verbindung mit den eigentlichen Absorptionseigenschaften der untersuchten InGaN-Mischkristalle steht.

Die endgültigen Werte für die fundamentalen Bandlücken der Mischkristalle aus Tab. 6.2 sind als Funktion der Zusammensetzung in Abb. 6.6(a) dargestellt. Zusätzlich sind hinsichtlich der Verspannung korrigierte Bandlückenenergien von Ga-reichen InGaN-Legierungen eingetragen, welche von McCluskey *et al.* [207] und Pereira *et al.* [212] publiziert wurden. In beiden Fällen wurden die E_A -Werte aus Absorptionsstudien erhalten, wobei aber unterschiedliche Kriterien angesetzt wurden, um die Bandlücke zu definieren. Photoreflexionsmessungen [205] für Zusammensetzungen von $0 \leq x \leq 0,20$ liefern vermutlich die präzisesten Ergebnisse für Ga-reiche Legierungen. Jedoch wurde nur die kompositorische Abhängigkeit berichtet und nicht die quantitativen Beträge der Bandlücken. Aus diesem Grund sind diese Daten nicht in Abb. 6.6(a) eingezeichnet. Dessen ungeachtet reproduziert die Abhängigkeit aus Ref. [205] die Resultate aus Quelle [207]. Unter Einbezug dieser zusätzlichen Datenpunkte für intrinsische Bandlücken kann der *Bowling*-Parameter b_A für das Materialsystem InGaN neu bewertet werden. Die Übergangsenergie E_A als Funktion der Zusammensetzung kann wiedergegeben werden durch:

$$E_A^{\text{InZN}}(x) = xE_A^{\text{InN}} + (1-x)E_A^{\text{ZN}} - b_A x(1-x); \quad Z = \text{Ga, Al}. \quad (6.1)$$

Wie bereits angeführt, hängt b sehr empfindlich von der Wahl der Bandlücken für die binären Verbindungen ab. Die Aufspaltung zwischen dem Γ_9^v -VB und dem Γ_7^c -LB verkörpert die fundamentale Bandlücke für beide, InN und GaN, da Δ_{so} und Δ_{cf} positiv sind. Dies entspricht dem eingeführten Übergang A. Aus homoepitaktischen, unverspannten GaN-Schichten wurde ein Wert von 3,447 eV [210] bei RT extrahiert. Für InN wurde ein Wert von 0,675 eV ermittelt (siehe Abschnitt 5.4). Unter Verwendung der Ergebnisse aus Ref. [207] (\square) erzielt somit die Anpassung der gegenwärtigen Daten einen *Bowling*-Parameter von $b_A = (1,71 \pm 0,08)$ eV für die Übergangsenergie E_A , welcher aufgrund der verzerrungskorrigierten Bandlücke von InN ($E_A = 0,675$ eV) geringfügig kleiner ist als 1,72 eV [7], welcher auf $E_A = 0,68$ eV basiert. Die Anpassung ist durch die rote Linie in Abb. 6.6(a) gezeigt. Zum Vergleich, mit $b_A = 1,50$ eV werden die Daten gut angepasst, wenn man die Bandlücken der Ga-reichen Proben aus Ref. [212] (\blacksquare) und die der hier vorliegenden In-reichen Materialien benutzt. Einige theoretische

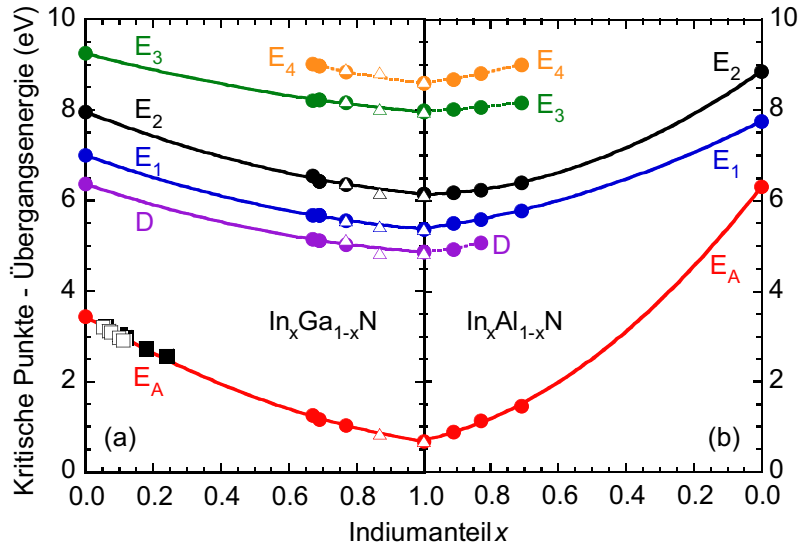


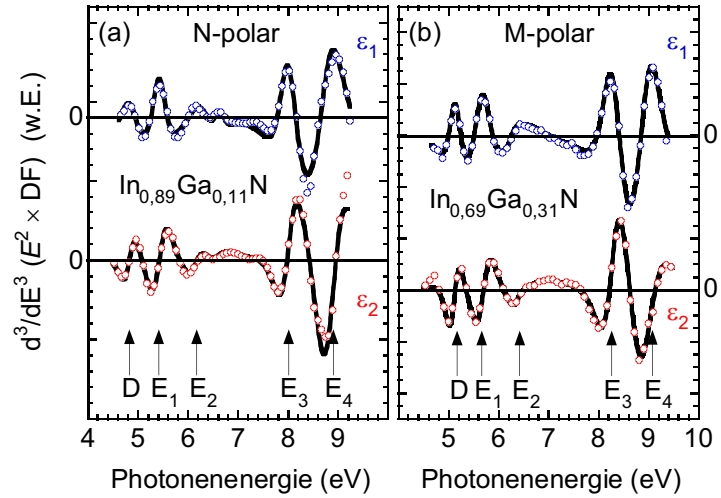
Abb. 6.6: Bandlücken und Übergangsenergien der KPBS bei Raumtemperatur für die Mischkristalle $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (a) und $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ (b) als Funktion des Indiumanteils x . Die Kreise beziehen sich auf Proben mit GaN- oder AlN-Puffer, während die Dreiecke auf Proben mit LT-InN-Puffer verweisen. Für die Bandlücken sind gemessene Werte aus den Quellen [207] (\square) und [212] (\blacksquare) übernommen. Die durchgezogenen Linien präsentieren die besten Ergebnisse der Anpassung, um die *Bowing*-Parameter der einzelnen Übergänge zu bestimmen.

Ergebnisse sollten ebenfalls erwähnt werden. Berechnungen liefern *Bowing*-Parameter von 1,7 eV [213] und 1,44 eV [214].

6.1.5 Hochenergetische kritische Punkte der Bandstruktur

Infolge der vielversprechenden Ergebnisse im Falle der studierten InN-Schichten wird nun die hochauflösende Bestimmung der KP-Übergangsenergien auf die InGaN-Verbindungen angewandt. Auf die gleiche Art und Weise wird die dritte Ableitung jeder PFP-DF der Mischkristalle multipliziert mit E^2 numerisch berechnet. Die entstandenen Spektren werden durch Gl. (5.3) angepasst, um daraus die Übergangsenergien zu erhalten. Mit $n = 6$ für $D - E_3$ und $n = 7$ für E_4 erlangt man für Real- und Imaginärteil eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, welche exemplarisch für eine N(N089) und eine M-polare Probe (M069) in Abb. 6.7(a) und 6.7(b) demonstriert ist. Man beobachtet einen flachen Anstieg der KP-Energien mit steigender Ga-Stoffmenge (siehe Abb. 6.6(a)). In Kontrast zu InN können bei den InGaN-Legierungen die beiden zusätzlichen KPBS D_2 und D_3 im Energiebereich zwischen E_2 und E_3 nicht aufgelöst werden. Einen Überblick über alle bei RT ermittelten KP-Übergangsenergien gibt Tab. 6.3.

Abb. 6.7: Anpassung der dritten Ableitung von ($E^2 \times DF$) der N-polaren Probe (N089) $\text{In}_{0,89}\text{Ga}_{0,11}\text{N}$ (a) und der M-polaren Probe M069 $\text{In}_{0,69}\text{Ga}_{0,31}\text{N}$ (b). Die experimentellen Ergebnisse bei RT (Kreise) sind zusammen mit der besten Anpassung (schwarze Linien) dargestellt. Die bestimmten Übergangsenergien der Van-Hove-Singularitäten sind durch Pfeile markiert.



Die InGaN-Filme mit identischem In-Anteil, aber unterschiedlicher Polarität (M077 und N077) zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung ihrer Übergangsenergien innerhalb weniger zehn meV, d.h., es wird nahezu kein Unterschied in den optischen Eigenschaften von InGaN mit M- bzw. N-polarer Orientierung beobachtet. Diese Resultate sind ebenfalls als Datenpunkte in Abb. 6.6(a) eingezeichnet. Die schmale Streuung der Daten erlaubt es, die *Bowing*-Parameter der KPBS zu bestimmen. Unter Einbezug der in Ref. [215] publizierten KPBS-Übergangsenergien für GaN und den gemittelten Werten der KPBS für InN aus Tab. 5.12 kann man jetzt die Abhängigkeit der Energien von der Zusammensetzung in Analogie zur Bandlücke (Gl. (6.1)) bestimmen:

$$E_{\text{KP}}^{\text{InZN}}(x) = xE_{\text{KP}}^{\text{InN}} + (1-x)E_{\text{KP}}^{\text{ZN}} - b_i x(1-x); \quad Z = \text{Ga, Al}; \quad i = \text{D, 1, 2, 3}. \quad (6.2)$$

Tab. 6.3: Übergangsenergien (in eV) der KPBS von In-reichen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bei Raumtemperatur. Die Kürzel M und N repräsentieren Schichten mit Metall- bzw. Stickstoff-polarer Orientierung.

Probe	x	D	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
M077	0,77	5,03	5,55	6,35	8,17	8,86
M069	0,69	5,12	5,67	6,42	8,22	8,98
M067	0,67	5,14	5,67	6,55	8,21	9,02
N089	0,87	4,84	5,43	6,16	8,01	8,82
N077	0,77	5,05	5,55	6,36	8,20	8,90
wz-GaN ¹	0,00	6,36	7,00	7,96	9,25	

¹Referenz [215].

Die beste Anpassung ist durch massive Linien in Abb. 6.6(a) aufgezeigt. Diese wird durch *Bowling*-Parameter von $b_D = 0,80$, $b_1 = 1,07$, $b_2 = 1,03$ und $b_3 = 0,66$ eV beschrieben, welche außerdem noch einmal in Tab. 6.4 erfasst sind. Die Werte von b_1 und b_2 zeigen eine gute Übereinstimmung mit Daten von Thakur *et al.* [216]. Diese Größen wurden aus der Auswertung von Reflexionsmessungen extrahiert. Die *Bowling*-Parameter der hochenergetischen KPBS sind um einiges kleiner als jener für die Bandlücke. Die DF für GaN wurde vor kurzem bis 20 eV [144] ermittelt (siehe Abb. 3.1). An den Spektren über 10 eV sind jedoch noch keine Übergangsenergien der KPBS bestimmt worden, so dass momentan keine Aussage über b_4 gemacht werden kann.

Die *Bowling*-Parameter der KPBS liefern damit eine genaue Basis für ein parametrisiertes Modell, welches nun die Berechnung der ordentlichen DF für jede beliebige Zusammensetzung erlaubt [1].

Tab. 6.4: *Bowling*-Parameter (in eV) der CP-Übergangsenergien für ternäre, In-reiche Nitride $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ und $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Die Werte für das InGa_N-System werden mit Daten verglichen, die aus Reflexionsmessungen ermittelt wurden.

	b_A	b_D	b_1	b_2	b_3
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	1,71	0,80	1,07	1,03	0,66
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}^1$	1,44		1,11	1,26	
$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	4,0		1,4	2,5	

¹Referenz [216].

6.2 Bestimmung und Analyse der optischen Eigenschaften von hexagonalem InAlN

Gleichwie für das InGa_N-System ist eine Charakterisierung für die InAlN-Legierungen im Hinblick auf die optischen Eigenschaften und die Änderung der DF mit steigendem Aluminiumgehalt eine herausfordernde Aufgabe, da ihre Bandlücken den gesamten durch Gruppe-III-Nitride zugänglichen spektralen Bereich abdecken. Die Aufspaltung von $\Gamma_7^c - \Gamma_9^v = E_A$ bei RT wächst von 0,675 eV (InN) auf 6,213 eV (AlN) an, während die Zunahme der Aufspaltung $\Gamma_7^c - \Gamma_{7+}^v = E_B$ von 0,681 eV bis 5,989 eV [143, 217] leicht schwächer ist. Man beachte, dass sich diese Werte auf den Abstand der Bänder in der Einteilchen-BS beziehen und somit direkt mit Berechnungen verglichen werden können. Wie man außerdem aus den Aufspaltungen der A- und B-Übergänge für AlN erkennen kann, liegt B energetisch niedriger aufgrund des hohen negativen Wertes für

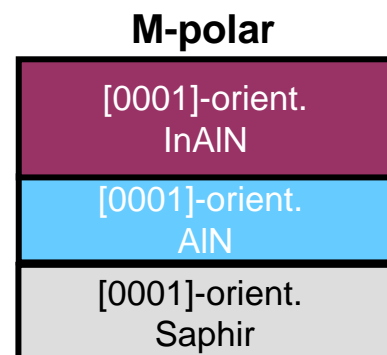
die Kristallfeldenergie ($\Delta_{cf} = -230 \text{ meV}$) bei AlN. Folglich beschreibt das Γ_{7+}^v -VB (B-Übergang) das oberste am Γ -Punkt der BZ (siehe dazu Kapitel 2.6). Ferner wird die Absorptionskante von AlN bei deutlich niedrigeren Energien detektiert aufgrund einer hohen Exzitonenbindungsenergie zwischen 48 und 71 meV [143, 217]; diese muss berücksichtigt werden, wenn Daten von Al-reichen Mischkristallen analysiert werden. Diese Filme sind von besonderem Interesse, da sie bei InN-Konzentration von 16 – 18%² nahezu gitterangepasst auf GaN gewachsen werden können [218]. Man stellt keine Abweichung der Gitterkonstanten von der Vegard'schen Regel fest, welche theoretisch vorhergesagt wurde [213]. Da Al-reiche InAlN-Verbindungen erst seit kurzer Zeit verfügbar sind und sich optische Untersuchungen noch in der Anfangsphase befinden [219], können SE-Studien noch nicht präsentiert werden.

6.2.1 Probenstrukturen und Vorcharakterisierungen

Zu Charakterisierung wurden an der Cornell University, Ithaca anfänglich In-reiche Proben unter Verwendung von PA-MBE gezüchtet und vorcharakterisiert, welche die Formation nach Abb. 6.8 aufweisen. Diese drei rund 400 nm dicken $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schichten (M091 ($x = 0,91$), M083 ($x = 0,83$), M071 ($x = 0,71$)) wurden unter Einbezug eines 200 nm dicken AlN-Puffers auf [0001]-orientiertem Saphir gewachsen [95]. Die Temperatur betrug dabei um die 470 °C. Hall-Messungen zeigten Elektronenkonzentrationen von $2,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,91$), $3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,83$) und $3,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0,71$) auf.

Der Aluminiumgehalt wurde durch XRD-Untersuchungen bestimmt. Die Analyse zeigte beinahe unverspannte epitaktische InAlN-Schichten, deren c -Achse senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Die Zusammensetzung wird aus den Gitterparametern erhalten, indem man die Vegard'sche Regel anwendet.

Abb. 6.8: Prinzipieller Probenaufbau der wz -InAlN-Schichten.



²Der genaue Anteil hängt auch von den Eigenschaften der Pufferschicht ab.

6.2.2 Die dielektrische Funktion im Bereich der Interband-Übergänge

Um ebenfalls die stetige Änderung der DF mit wachsendem Al-Gehalt zu untersuchen, wurden drei In-reiche $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Filme ($0,71 \leq x \leq 0,91$) charakterisiert. Die DFs werden analog zu InN und InGaN unter Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit extrahiert.

Abbildung 6.9 stellt die Real- (a) und Imaginärteile (b) der DF für drei $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schichten im Energiebereich von 0,55 bis 9,5 eV dar. Die Filme weisen [0001]-Orientierung auf, so dass die ermittelten DFs ähnlich der ordentlichen Tensorkomponente sind. Auch hier wird oberhalb der Bandlücke die Form der DF, gleichwie für InN und AlN, durch KPBS stark beeinflusst. Diese sind in Abb. 6.9(b) durch Pfeile betont. Obwohl diese Van-Hove-Singularitäten (D und $E_1 - E_4$) in Kontrast zu InN eine höhere Verbreiterung aufweisen, können sie eindeutig identifiziert werden. Das spricht für eine gute kristalline Qualität der InAlN-Schichten. Wie man es erwartet, verschieben die KPBS mit ansteigendem Al-Anteil zu größeren Energien. Während für $x = 0,91$ die DF noch sehr der von InN gleicht, wird das Spektrum für einen Al-Gehalt von 29% mehr AlN-artig [1], was sich in einer abnehmenden Oszillatorstärke des Übergangs D äußert.

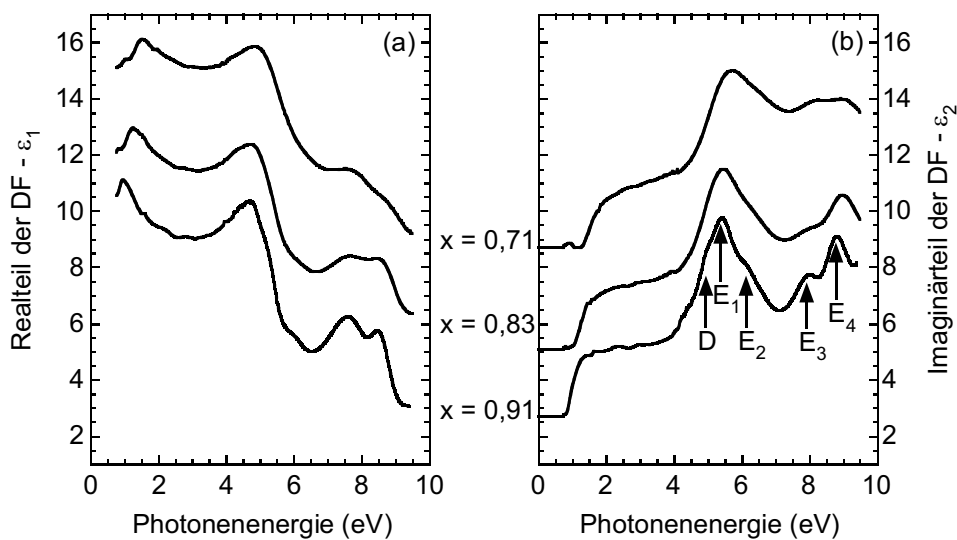


Abb. 6.9: Real- (a)] und Imaginärteile (b) der nahezu ordentlichen DF für $wz\text{-In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristalle, welche durch Ellipsometrie-Messungen erhalten wurden. Die Daten der einzelnen Legierungen sind für eine bessere Übersichtlichkeit entsprechend ihrem Indiumgehalt vertikal verschoben, d.h. um 2,7, 5,1 und 8,7.

6.2.3 Analyse der bandkantennahen DF

Die erhaltenen ε_2 -Daten aller Legierungen sind im bandkantennahen Spektralbereich zusammen mit PL-Spektren bei RT in Abb. 6.10(a) gezeigt. Jede InAlN-Schicht offenbart ausgeprägte PL. Beides, der Beginn von ε_2 und das PL-Maximum, verlagert sich zu größeren Energien mit verringertem In-Anteil, allerdings erhöht sich die Verbreiterung der Absorptionskante ebenfalls. Für die untersuchten Mischkristallzusammensetzungen definiert der $E_B(x)$ -Übergang das Einsetzen der Absorption, aber in der untersuchten Konfiguration mit der optischen Achse senkrecht zur Probenoberfläche ist seine Oszillatorstärke $f_{B,o}$ viel geringer als $f_{A,o}$. Deshalb ist die Absorption dem A-Übergang zugeordnet, während die Emission hauptsächlich durch $E_B(x)$ charakterisiert ist.

Trotz der größeren Verbreiterung der Daten rund um die Absorptionskante mit steigender Al-Konzentration können die Fermi-Energien für alle Filme ermittelt werden, und zwar auf dem gleichen Weg wie für InN und InGaN auch. Der Eingabeparameter N_e resultiert aus Hall-Messungen, da für die InAlN-Schichten aufgrund der Probencharakteristik keine optische Bestimmung möglich war. Der E_P -Parameter wird linear als Funktion der Zusammensetzung von 10 eV (InN) auf 18 eV (AlN) [131] interpoliert. Die Analyse liefert Absorptionskanten ($E_F(k_F)$), welche als vertikale Linien für jede Schicht in Abb. 6.10(a) gezeichnet sind. Man erhält Übergangsenergien bei k_F von 0,905 eV ($x = 0,91$), 1,160 eV ($x = 0,83$) und 1,480 eV ($x = 0,71$). Aus der Differenz zu den dazugehörigen PL-Peaks resultieren Stokes-Verschiebungen von 40 meV ($x = 0,91$), 110 meV ($x = 0,83$) und 210 meV ($x = 0,71$). Der zunehmende Wert ist besonders in der Tatsache begründet, dass für die hier vorliegenden Zusammensetzungen die Emission durch den B-Übergang vom LB ins oberste VB (Γ_{7+}^v) und die Absorption vom Γ_9^v -VB ins LB stattfindet. Die Aufspaltung zwischen Γ_{7+}^v und Γ_9^v nimmt mit steigender Al-Konzentration, gleichbedeutend mit negativer werdenden Δ_{cf} , zu. Gleichzeitig wächst demnach auch der Unterschied zwischen Emission und Absorption an.

Im letzten Schritt findet die Bandkantenrenormierung gemäß Gleichungen (3.34) und (3.38) Beachtung. Hierfür wird abermals in guter Näherung ein $\varepsilon_r = 9,5$ von *wz*-InN für $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Schichten mit $x \geq 0,71$ verwendet. Zum Vergleich, ein $\varepsilon_r = 10,12$ [157] wird für AlN mit einer viel größeren Bandlücke angegeben. Die Größe $m^*(N_e)$ wird über Gl. (3.35) berechnet, es ergeben sich für die Mischkristalle von der Zusammensetzung abhängige Werte zwischen $0,081m_0$ ($x = 0,91$) und $0,108m_0$ ($x = 0,71$). Nach der Berechnung der Beiträge für BMS und BGR betragen die intrinsischen Bandlücken E_A somit 0,88 eV ($x = 0,91$), 1,14 eV ($x = 0,83$) und 1,46 eV ($x = 0,71$). Eine Gegenüberstellung aller erhaltenen Größen kann man in Tab. 6.5 finden. Analog zu InGaN sollte man beachten,

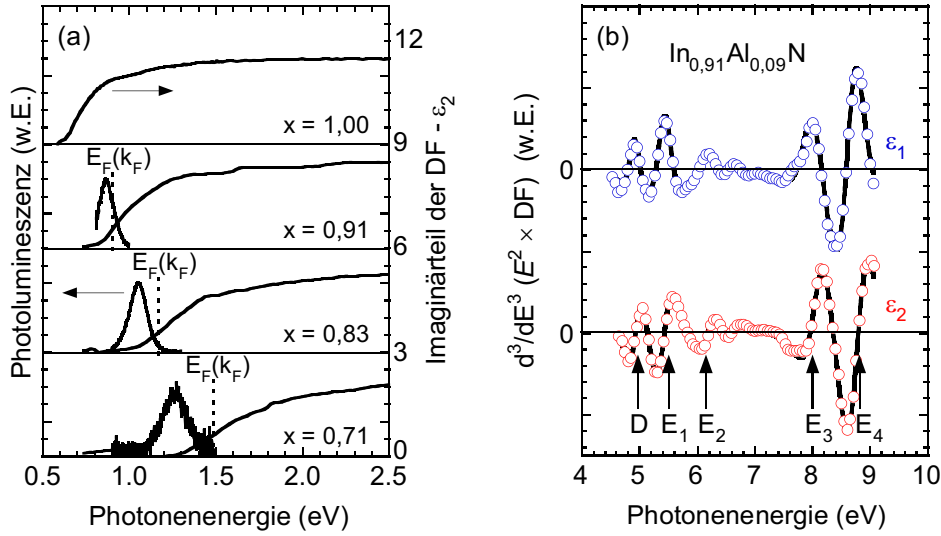


Abb. 6.10: (a) PL-Spektren und Imaginärteile der DF bei Raumtemperatur von drei wz - $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Proben mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt. Ein ε_2 -Spektrum eines wz -InN-Films ist zum Vergleich gegeben. Die ε_2 -Kurven sind vertikal verschoben und die PL-Daten auf gleiche Intensität normiert, um eine übersichtlichere Ansicht zu erlangen. (b) Anpassung der dritten Ableitung der $\text{In}_{0,91}\text{Al}_{0,09}\text{N}$ -Schicht bei RT. ε_1 und ε_2 sind durch Kreise dargestellt, die Linien markieren den besten Fit. Die Position der Übergangsenergien bei Van-Hove-Singularitäten sind durch Pfeile gekennzeichnet.

das die ermittelten Werte für alle InAlN-Legierungen die untere Grenze für E_A darstellen. Die mittels Hall-Messung bestimmte Elektronendichte der Schichten ist aufgrund der Akkumulationsschicht wahrscheinlich etwas zu hoch, somit wird E_{ren} bei kleinerem N_e etwas größer und demzufolge nimmt E_A je nach N_e um 5 – 10 meV zu, was jedoch innerhalb der Messgenauigkeit liegt.

Unter der Berücksichtigung der Band-zu-Band-Übergänge von 0,675 eV (InN) und 6,213 eV (AlN) kann der von der Zusammensetzung abhängige Wert der Bandlücke $E_A(x)$ bezüglich Gl. (6.1) beschrieben werden. Die Anpassung führt zu einem *Bowing*-Parameter von $b_A = (4,0 \pm 0,3)$ eV, was in Abb. 6.6(b) durch die rote Linie wiedergegeben wird.

Tab. 6.5: Maxima in der PL, experimentell extrahierte Fermi-Energien sowie die einzelnen Beiträge zu BMS und BGR, die die fundamentalen Bandlücken E_A der InAlN-Mischkristalle ergeben.

Proben-nummer	x	PL-Peak (eV)	$E_F(k_F)$ (eV)	$\Delta E_c(k_F)$ (meV)	$\Delta E_v(k_F)$ (meV)	$\Delta E_{cv}(k_F)$ (meV)	E_{ren} (eV)	Δ_{BGR} (meV)	E_A (eV)
M091	0,91	0,86	0,90	72	-13	85	0,815	-65	0,88
M083	0,83	1,05	1,16	75	-15	90	1,070	-70	1,14
M071	0,71	1,27	1,48	80	-20	100	1,380	-80	1,46

Dieser Wert liegt innerhalb der Bandbreite anderer publizierter Daten von $b = 3,0$ eV [95], 4,96 eV [220] und 5,3 eV [221], für welche die aus Transmissionsmessungen bestimmte Energie der Absorptionskante analysiert wurde. Die daraus ermittelten Ergebnisse wurden allesamt nicht hinsichtlich BMS, BGR oder eventueller Verspannung in den epitaktischen Schichten korrigiert.

6.2.4 Hochenergetische kritische Punkte der Bandstruktur

Um die Übergangsenergien der in Abb. 6.9(b) eingezeichneten kritischen Punkte exakt zu bestimmen, wird das auf InN und InGaN angewendete Verfahren eingesetzt. Die resultierenden Spektren der dritten Ableitung werden durch Gl. (5.3) angepasst. Unter der Verwendung von $n = 6$ für $D - E_3$ und $n = 7$ für E_4 erhält man eine hervorragende Passgenauigkeit zu den experimentellen Daten, was in Abb. 6.10(b) für den $\text{In}_{0,91}\text{Al}_{0,09}\text{N}$ -Film beispielhaft demonstriert ist. Auch für das InAlN-System beobachtet man eine flache Verschiebung der KP-Energien zu größeren Werten mit Erhöhung des Al-Anteils, was Abb. 6.6(b) veranschaulicht. Auffallend ist die schwache Abhängigkeit des E_3 -Übergangs von der In-Konzentration, welche durch das verzeichnete Zusammenlaufen von E_2 und E_3 bei AlN erwartet wird (siehe dazu Abb. 3.1(d) und Ref. [1]). Ebenso wie für InGaN können auch bei diesen InAlN-Verbindungen die Übergänge D_2 und D_3 , welche normalerweise zwischen E_2 und E_3 bei InN hervortreten, nicht aufgelöst werden. Eine Übersicht über alle evaluierten KPBS-korrelierten Übergangsenergien der studierten Proben bei RT gibt Tab. 6.6. Dort findet man ebenfalls die kürzlich von Roßbach *et al.* [18] bestimmten Werte von E_1 und E_2 für AlN. Diese liegen energetisch etwas tiefer als die von Buchheim *et al.* [215] ermittelten Daten ($E_1 = 7,97$ und $E_2 = 8,95$), werden aber aufgrund der verbesserten Probenqualität (geringere XRD-Halbwertsbreiten, reduzierte Oberflächenrauigkeit) bevorzugt. Zusammen mit den gemittelten RT-Werten der InN-Proben aus Tab. 5.12 kann man nun die *Bowing*-Parameter der hochenergetischen kritischen Punkte und damit ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung in Anlehnung an InGaN mit Gl. (6.2) bestimmen. Die Ergebnisse sind durch massive Linien in Abb. 6.6(b) charakterisiert. Sie werden durch $b_1 = 1,4$ eV und $b_2 = 2,5$ eV spezifiziert und sind, aufgrund der verminderten Übergangsenergien für AlN, etwas kleiner als die vor Kurzem publizierten Parameter von $b_1 = 1,8$ eV und $b_2 = 2,7$ eV [3]. Alle bestimmten *Bowing*-Parameter der KPBS von InAlN sind in Tab. 6.4 hinterlegt. Die DF für AlN steht zwar seit kurzer Zeit bis 20 eV zur Verfügung [144] (siehe Abb. 3.1), jedoch sind die Spektren oberhalb von 10 eV noch nicht hinsichtlich der KPBS-korrelierten Übergangsenergien ausgewertet.

Tab. 6.6: Vergleich der Übergangsenergien (in eV) der KPBS von In-reichen $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristallen bei Raumtemperatur.

Probe	x	D	E_1	E_2	E_3	E_4
M091	0,91	4,92	5,50	6,18	8,02	8,68
M083	0,83	5,07	5,58	6,23	8,06	8,81
M071	0,71		5,78	6,40	8,16	9,01
wz-AlN ¹	0,00		7,75	8,85		

¹Referenz [18].

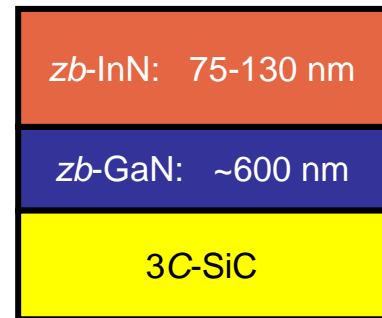
Deshalb kann keine Abschätzung für die *Bowing*-Parameter der Übergänge E_3 und E_4 gemacht werden.

7 Bestimmung und Analyse der optischen Eigenschaften von kubischem InN

Im Vergleich zur hexagonalen Modifikation sind die Eigenschaften von kubischem InN nahezu unbekannt. Das ist vor allem auf die Schwierigkeiten im Wachstum dieser metastabilen Verbindung mit hoher Phasenreinheit zurück zu führen. Aufgrund des Fehlens von verlässlichen experimentellen Daten wurde bisher eine Bandlücke von 1,8 eV angenommen, um einen *Bowling*-Parameter [222] anhand von ersten Ellipsometriestudien von $zb\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Mischkristallen [223] zu bestimmen. In Bezug auf die im Kapitel 5 zusammengefassten Ergebnisse für $wz\text{-InN}$ ist dieses E_0 natürlich zu hoch. Es gibt keinen Zweifel, dass die Bandlücke der binären Nitride mit Zinkblendestruktur stets kleiner ist als für die analoge hexagonale Verbindung. Der Unterschied für GaN zum Beispiel beträgt ~ 200 meV. Bandstrukturberechnungen deuten auf eine Differenz von 80 bis 230 meV für InN hin [53, 54, 130, 131, 195]. Basierend auf dem Fortschritt im Wachstum von einkristallinem $zb\text{-InN}$ [6] wurde kürzlich eine andere Ähnlichkeit der beiden Polymorphe demonstriert, die Formation einer Elektronenakkumulationsschicht an der Oberfläche [8]. Infolgedessen sollte die Analyse der optischen Daten für $zb\text{-InN}$ durch den gleichen Ansatz wie für das hexagonale Material durchgeführt werden.

7.1 Probenstrukturen und Vorcharakterisierungen

Für die optischen Untersuchungen standen drei Proben zur Verfügung. Diese wurden an der Universität Paderborn auf 3C-SiC-Substraten (HOYA Corporation, $N_e \approx 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) durch PA-MBE bei Temperaturen von 434 °C (Probe zb_A), 431 °C (Probe zb_B) und 419 °C (Probe zb_C) gezüchtet. Alle Filme sind nominell undotiert. Vor dem Wachstum der 130 nm (zb_A), 120 nm (zb_B) und 75 nm (zb_C) dicken $zb\text{-InN}$ -Schichten wurden ~ 600 nm dicke $zb\text{-GaN}$ -Puffer ($N_e \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) aufgebracht (siehe Abb. 7.1). Hochaufgelöstes XRD wurde durchgeführt und RSM-Messungen (*reciprocal*

Abb. 7.1: Generelle Probenstruktur der *zb*-InN-Schichten.

space maps) aufgenommen, um die Phasenreinheit der kubischen InN-Schichten zu bestimmen [6]. Diese sind in Abb. 7.2 dargestellt. Bild (a) zeigt Bragg-Peaks der (002)-Reflexe bei $35,8^\circ$, $39,9^\circ$ und $41,3^\circ$, welche zu kubischen InN, GaN und 3C-SiC gehören. Wie man erwartet, werden die Kurven schärfer mit steigender Schichtdicke. Die daraus ermittelten Gitterparameter der drei Proben betragen $(5,01 \pm 0,01) \text{ \AA}$, welche in guter Übereinstimmung mit anderen publizierten Werten von $4,98 \text{ \AA}$ [84] und $4,986 \text{ \AA}$ [224], sowie zu theoretisch berechneten [54, 55] sind. Bild (b) gibt ein RSM der Probe *zb_C* wieder. Man erkennt die hohe Intensität der (002)-Bragg-Reflexe von kubischen InN, GaN und 3C-SiC. Es erscheinen nur schwache $(10\bar{1}1)$ -Reflexe der *wz*-InN-Einschlüsse. Aus dem Intensitätsverhältnis des kubischen (002)- und des hexagonalen $(10\bar{1}1)$ -Reflexes ergibt sich ein Anteil der kubischen Phase von 95%. Weiterhin beobachtet man mit

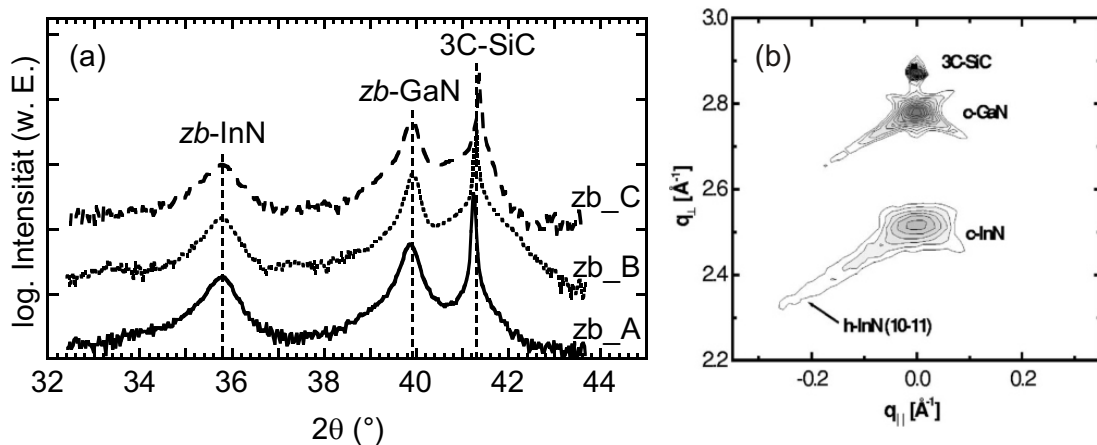


Abb. 7.2: (a) $\theta - 2\theta$ -Scan des (002)-Reflexes der untersuchten *zb*-InN-Filme. Die Daten wurden zur besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben. (b) Aufgenommenes RSM; hohe Intensität der (002)-Bragg-Reflexe von kubischen InN, GaN und 3C-SiC kann beobachtet werden. Es treten nur schwache $(10\bar{1}1)$ -Reflexe der *wz*-InN-Einschlüsse auf, welche für diese Probe (*zb_C*) auf 5% bestimmt wurden.

abnehmender Wachstumstemperatur eine Verringerung der hexagonalen Einschlüsse in den $\theta - 2\theta$ -Scans. Diese betragen 11% (zb_A), 10% (zb_B) und 5% (zb_C) und sind einige der niedrigsten Werte, die bisher für *zb*-InN publiziert wurden. Die Oberflächen der Schichten weisen RMS-Rauhigkeiten von 4 – 6 nm auf.

Die leitenden Substrate und GaN-Puffer erlauben keine zuverlässige Bestimmung der Elektronenkonzentrationen mittels Hall-Messung. Aus diesem Grund sind die durchgeführten IR-SE-Messungen ein komplementärer Zugang, um Elektronendichten zu bestimmen. Die Ergebnisse werden im folgenden Teil vorgestellt.

7.2 Ergebnisse der Infrarot-Ellipsometrie

Analog zu *wz*-InN wird IR-SE eingesetzt, um die Elektronendichte im Volumen des Halbleiters optisch zu bestimmen. Außerdem ist diese komplementäre Messmethode notwendig, da Hall-Messungen an den kubischen Schichten keine zuverlässigen Ergebnisse lieferten. Die isotrope DF¹ $\bar{\epsilon}(\omega)$ erhält man durch die Anpassung der experimentellen Parameter Ψ und Δ im MIR-Spektralbereich, indem man ein Vielschicht-Modell *zb*-InN/*zb*-GaN/3C-SiC einschließlich Oberflächenrauhigkeit im Bereich von 4–6 nm verwendet. Entsprechend zu *wz*-InN benutzt man die Gleichungen (4.36) und (4.37), um die gekoppelten Phononen-Plasmonen-Moden zu beschreiben. Die Hochfrequenz-dielektrizitätskonstante jedes Films hängt wiederum von N_e ab, was in Abschnitt 7.4 analysiert wird. Die zur Auswertung der IR-SE-Daten heran gezogenen Werte für ϵ_∞ sind in Tab. 7.1 aufgeführt. Wie in vorherigen MIR-Untersuchungen [77] wird die Frequenz ω_{LO} bei der Auswertung konstant gehalten. In diesem Fall wird ein Wert von 586 cm^{-1} übernommen, der aus Raman-Messungen an *zb*-InN-Schichten stammt [225]. Damit werden schlussendlich die Frequenzen ω_p und ω_{TO} sowie deren Verbreiterungsparameter angepasst. Abbildung 7.3 zeigt die hervorragende Übereinstimmung zwischen der Anpassung (fortlaufende Linien) und den ellipsometrischen $\Psi(\omega)$ - [(a) – (c)] und $\Delta(\omega)$ -Spektren [(e) – (f)] (unterbrochene Linien) aller drei kubischen Filme. MIR-Reflexionsmessungen² (gestrichelte Linien), die in Abb. 7.3(g)–(i) dargestellt sind, unterstreichen die spektrale Abhängigkeit von $\bar{\epsilon}(\omega)$ für die kubischen Schichten. Die gute Kongruenz der Messdaten zu den aus dem MIR-DF-Modell berechneten Daten (durchgezogene Linien) bestätigt die

¹Im Gegensatz zu hexagonalem Material existiert in der kubischen Struktur keine bevorzugte optische Achse.

²Diese wurden von M. Feneberg (Universität Ulm) gemessen und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

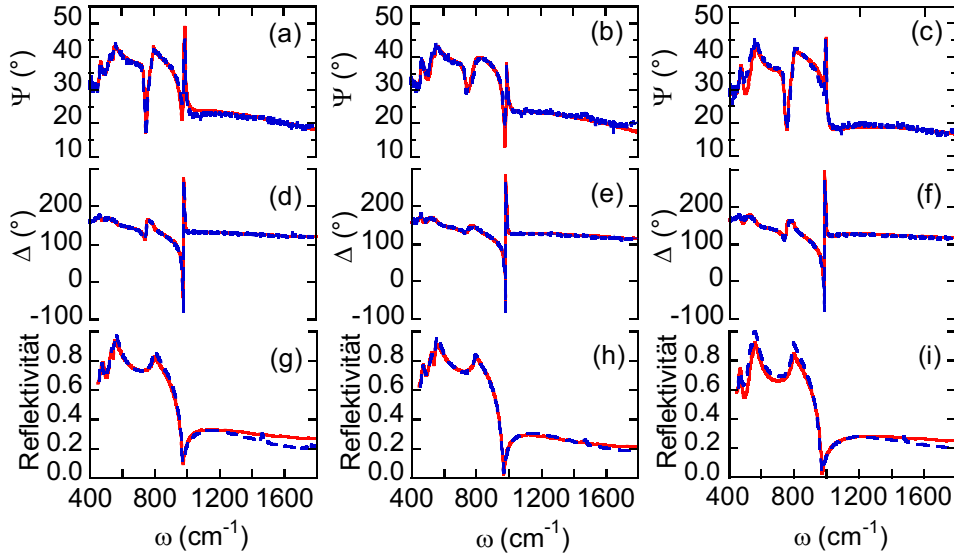


Abb. 7.3: Gemessene (blaue Linien) und mit Hilfe des MIR-DF-Modells nach Gl. (4.36) erhaltene (rote Linien) spektrale Verläufe $\Psi(\omega)$ - [(a) – (c)] und $\Delta(\omega)$ -Spektren [(e) – (f)] der Proben zb_A, zb_B und zb_C (von links nach rechts). Die aus den ermittelten MIR-DFs berechneten IR-Reflexionsspektren (rot) sind in exzellenter Übereinstimmung mit gemessenen (blau) Reflektivitäten [(g) – (i)].

Gültigkeit dieses Modells und zeigt die qualitative Richtigkeit der extrahierten Parameter auf.

Die aus der Anpassung resultierenden Beträge ω_{TO} , γ_{TO} , ω_{p} und γ_{p} sind in Tab. 7.1 bereit gestellt. Für die erstere Größe erhält man Werte zwischen $468,9 \text{ cm}^{-1}$ und $470,0 \text{ cm}^{-1}$, die gut mit dem Resultat von $\omega_{\text{TO}} = 472 \text{ cm}^{-1}$ [225] aus Raman-Messungen zusammen passen. Die Verbreiterungen der TO-Phononenmoden variieren kaum, was auf eine ähnliche kristalline Qualität der Schichten schließen lässt. Die gemittelte effektive Elektronenmasse wurde gemäß Gl. (3.35) berechnet. Damit kann man nun ebenfalls die Elektronenkonzentration und -beweglichkeit der kubischen Schichten über

Tab. 7.1: Werte der aus der IR-SE-Datenanalyse bestimmten Phononen- und Plasmafrequenzen sowie deren Verbreiterungen. Ebenso werden die daraus resultierenden Elektronenkonzentrationen, -beweglichkeiten sowie die für jede Probe spezifische gemittelte effektive Elektronenmasse und Hochfrequenzdielektrizitätskonstante der zb-InN-Schichten dargestellt.

Probennummer	ω_{TO} (cm^{-1})	γ_{TO} (cm^{-1})	ω_{p} (cm^{-1})	γ_{p} (cm^{-1})	$N_e(\text{IR-SE})$ (10^{19} cm^{-3})	$\mu_e(\text{IR-SE})$ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$\varepsilon_{\infty}(N_e)$	$m^*(N_e)$ / m_0
zb_A	468,9	13,7	2025	167	2,1	835	6,97	0,067
zb_B	469,3	11,3	2061	190	2,2	720	6,95	0,068
zb_C	470,0	12,7	2599	212	3,8	580	6,64	0,076

Gleichungen (3.43) und (3.44) ermitteln. Die Daten entsprechen $N_e(\text{IR-SE})$ -Werten von $(2,1 - 3,8) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, während Beweglichkeiten $\mu_e(\text{IR-SE})$ zwischen 835 und $580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden werden (siehe Tab. 7.1).

7.3 Die dielektrische Funktion im Bereich der Interband-Übergänge

In Anlehnung an die Auswertung der SE-Daten für polare wz -InN-Schichten wird hier ebenfalls ein auf der Schichtstruktur basierendes Vielschicht-Modell verwendet, um die DF zu extrahieren. Diese ist in Abb. 7.4 in Form des Real- (a) und Imaginärteils (b) der DF für die drei charakterisierten Proben dargestellt. Zunächst ist die spektrale Abhängigkeit von ε_2 bis 4 eV sehr ähnlich dem Verhalten von wz -InN (siehe Abb. 5.7). Man beobachtet einen starken Anstieg im Energiebereich von 0,8 bis 1,3 eV, dem sich ein Plateau anschließt. Dieser nahezu konstante Wert des Imaginärteil bis $\sim 3 \text{ eV}$ ist erneut ein klarer Hinweis für ein nicht-parabolisches Leitungsband. Zweitens, der hochenergetische Teil des kubischen Spektrums offenbart ebenfalls markante Punkte (korrelieren mit Van-

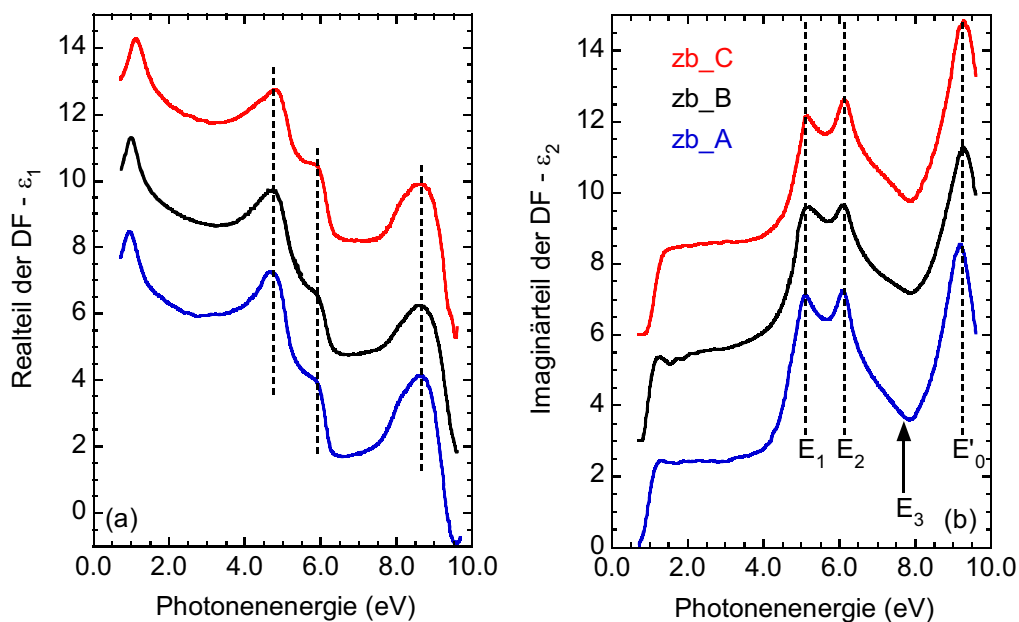
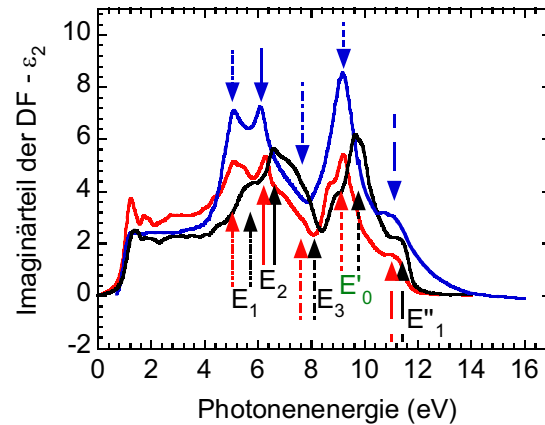


Abb. 7.4: Real- (a) und Imaginärteile (b) der dielektrische Funktion von drei zb -InN-Schichten, welche man durch die Anpassung von RT-Ellipsometriedaten erhält. Die Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit jeweils um +3 vertikal verschoben. Die vertikalen Linien unterstreichen, wie gut die Energiepositionen der Maxima innerhalb der Proben übereinstimmen.

Abb. 7.5: Imaginärteil der DF von Probe zb_A (blau) mit einer Elektronendichte von $2,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Im Vergleich dazu werden die theoretischen Spektren für *zb*-InN dargestellt. Die schwarze Kurve wurde ohne, die rote unter Berücksichtigung von exzitonischen Effekten berechnet. Die Daten stammen aus Quelle [111].



Hove-Singularitäten der BS), jedoch ist die Linienform von ε_2 ausgesprochen verschieden im Vergleich zur ordentlichen als auch außerordentlichen DF von *wz*-InN. Eine deutlich hervortretende Doppel-Peak-Struktur wird zwischen 5 und 6,5 eV vorgefunden, gefolgt von einer Schulter bei ~ 8 eV und einem dritten Maximum bei $\sim 9,5$ eV.

Die experimentell bestimmte spektrale Form ist in guter Übereinstimmung mit *ab initio* Resultaten, wie Abb. 7.5 beweist. Die Nichtbeachtung von Elektron-Loch-Wechselwirkung führt zu dem Spektrum, welches durch die schwarze Linie wieder gegeben wird. Die rote Kurve wurde für Coulomb-korrelierte Elektron-Loch-Paare berechnet (eine ausführliche Beschreibung findet man in Ref. [111]). Die korrekten Peakpositionen werden nur dann reproduziert, wenn exzitonische Effekte einbezogen werden. Die Bestimmung der (exzitonischen) KP-Übergangsenergien sowie deren Zuordnung zu hoch symmetrischen Punkten der BS wird in Abschnitt 7.6 diskutiert. Es werden annähernd identische Ergebnisse erzielt, nur der Beginn der Absorption hängt von der Elektronendichte der Schichten ab, was in den beiden anschließenden Abschnitten detailliert analysiert wird.

7.4 Die dielektrische Funktion im Bereich der Bandkante

Abbildung 7.6(a) zeigt die Imaginärteile der DF in der Nähe der Bandkante für drei *zb*-InN-Filme bei RT sowie die dazugehörigen PL-Spektren, welche bei $T = 10$ K aufgenommen wurden. Wie zuvor erwähnt ähnelt die Absorptionskante der von *wz*-InN insoweit, dass sie nach einem steilen Anstieg in ein plateauartiges Verhalten übergeht. Der Beginn der Absorption von Probe zb_C ist um ~ 160 meV zu größeren Energien verschoben im Gegensatz zu den Proben zb_A und zb_B. Dies macht kenntlich, dass der BMS am stärksten bei zb_C ausgeprägt ist, während die anderen beiden Proben

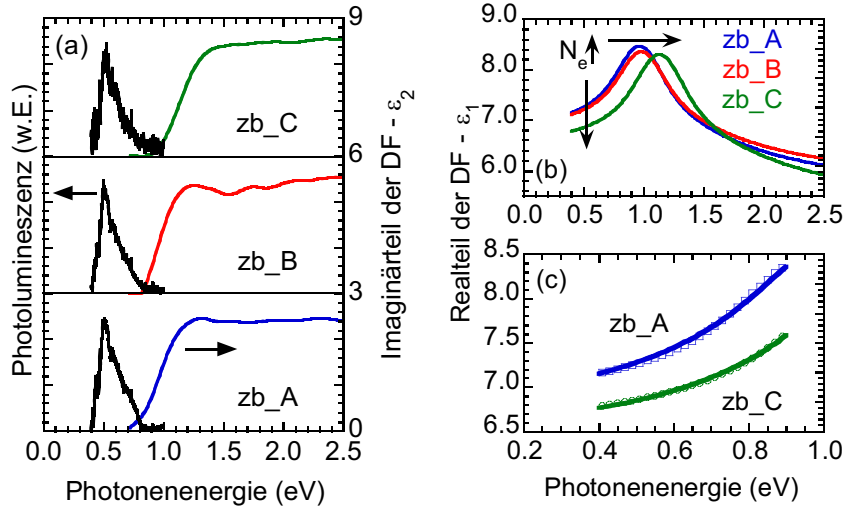


Abb. 7.6: (a) PL-Spektren bei $T = 10$ K und Imaginärteile der DF für die *zb*-InN-Proben mit unterschiedlichen Elektronendichten. Die Daten für ε_2 sind vertikal verschoben und die PL-Kurven auf gleiche Intensität normiert, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erlangen. Die Realteile der Kramers-Kronig transformierten ε_2 -Daten sind in (b) gezeigt. (c) Ergebnisse der Anpassung (durchgezogene Linien) von ε_1 (Symbole) unterhalb der Bandkante gemäß Gl. (5.1) für die Probe mit der niedrigsten (*zb_A*) bzw. höchsten (*zb_C*) Elektronenkonzentration.

die gleiche Elektronenkonzentration und damit ungefähr gleiches Absorptionsverhalten aufweisen. Weiterhin beeinflusst N_e auch den Verlauf in ε_1 , was schon für *wz*-InN in Abschnitt 5.4 demonstriert wurde. Hier beobachtet man nun das gleiche Erscheinungsbild. Mittels Abb. 7.6(b) wird deutlich, dass sich die Peakposition aufgrund der KK-Konsistenz von ε_1 und ε_2 mit ändernder Elektronendichte verlagert und damit die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante ε_∞ ebenfalls probenabhängig wird. Um diese Größe für jede Schicht zu erhalten, müssen die ε_1 -Spektren im transparenten Bereich durch Gl. (5.1) angepasst werden. Die Resultate für die Proben mit der niedrigsten (*zb_A*) und der höchsten (*zb_C*) Elektronenkonzentration werden in Abb. 7.6(c) präsentiert. Die Berechnung für alle Proben liefert Werte von $E_\delta = (4,35 \pm 0,22)$ eV, $A_\delta = (20,26 \pm 1,13)$ eV und $A_0 = (3,1 \pm 0,1)$, während E_G von 0,97 (*zb_A*) auf 1,14 eV (*zb_C*) zunimmt. Die ermittelten probenabhängigen Werte für ε_∞ sind in Tab. 7.1 aufgelistet; eine klare Verringerung wird für Probe *zb_C* beobachtet, welche auch die mit Abstand größte Elektronendichte aufweist.

7.5 Analyse der bandkantennahen DF

Die Anpassung der $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Kurven an die experimentellen Daten wird in Analogie zu dem selbstkonsistenten Ansatz für *wz*-InN-Filme durchgeführt, der in Abschnitt 3.3 erläutert und in Abschnitt 5.4 dargelegt wurde. Ein etwas größerer Wert für den E_P -Parameter von 14 eV wird dafür in Gl. (3.37) eingesetzt, um die Dispersion des nicht-parabolischen Leitungsbandes von *zb*-InN zu beschreiben, da nach theoretischen Berechnungen eine kleinere Bandlücke für den kubischen Polytyp erwartet wird. Für das Valenzband wird erneut ein parabolischer Verlauf angenommen mit einer effektiven Löchermasse von $m_h^* = 0,5m_0$. Als Beispiele der guten Anpassung der berechneten an die experimentellen $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Spektren für Proben mit der kleinsten (*zb_A*) und höchsten (*zb_C*) Elektronendichte dienen Abbildungen 7.7(a) und 7.7(b). Die inhomogene Linienformverbreiterung dieser Spektren (siehe Gl. (5.2)) wird durch $90 \text{ meV} \leq \Delta_b \leq 120 \text{ meV}$ beschrieben. Man beobachtet für Probe *zb_C* eine Blauverschiebung von $\sim 160 \text{ meV}$ verglichen mit *zb_A* aufgrund der durch Ladungsträger induzierten BMS.

Eine Zusammenfassung aller bestimmten charakteristischen Größen wird in Tab. 7.2 gegeben. Man kann darin erkennen, dass die renormierten Bandkanten E_{ren} für die hoch entarteten kubischen Schichten ungefähr identisch sind. Nimmt man, ähnlich zu *wz*-InN, eine temperaturabhängige Verschiebung der Bandlücke von 35 – 50 meV von RT zu 10 K an [197], so findet man die niederenergetische Flanke der LT-PL-Spektren (siehe

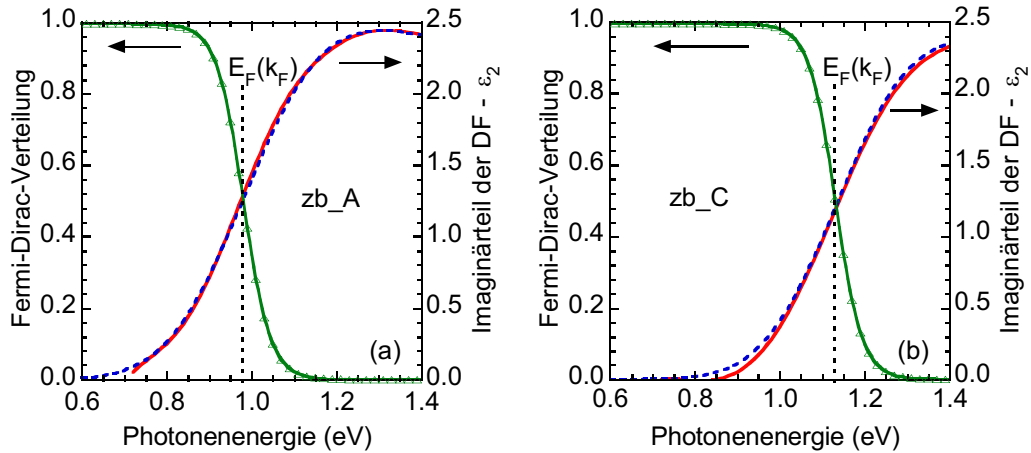


Abb. 7.7: Anpassung des berechneten Spektralverlaufs des Imaginärteils der DF (blau) an die experimentellen Kurven (rot) für die kubischen Proben *zb_A* (a) und *zb_C* (b), d.h. typische Beispiele für Proben mit niedriger bzw. hoher Elektronendichte. Leitungsbandfüllung (BMS) und Vielteilchen-Effekte (BGR) sind für die Berechnung berücksichtigt wurden und im Text erläutert. Die Fermi-Dirac-Verteilung (grün) ist zu Vergleichszwecken ebenfalls gegeben.

Tab. 7.2: Ermittelte Fermi-Energien sowie die von der Elektronendichte abhängigen Anteile der BMS und BGR zur Bestimmung der renormierten (E_{ren}) bzw. fundamentalen Bandlücken (E_0) der *zb*-InN-Schichten.

Proben- nummer	$E_{\text{F}}(k_{\text{F}})$ (eV)	$\Delta E_{\text{c}}(k_{\text{F}})$ (meV)	$\Delta E_{\text{v}}(k_{\text{F}})$ (meV)	$\Delta E_{\text{cv}}(k_{\text{F}})$ (meV)	E_{ren} (eV)	$\Delta E_{\text{e-i}}$ (meV)	$\Delta E_{\text{e-e}}$ (meV)	Δ_{BGR} (meV)	E_0 (eV)
zb_A	0.975	464	-56	520	0.455	-86	-54	-140	0.595
zb_B	0.982	475	-57	532	0.450	-87	-54	-141	0.591
zb_C	1.130	618	-82	700	0.430	-108	-65	-173	0.603

Abb. 7.6(a)) tatsächlich annähernd bei diesen Energien. Alle Proben zeigen nahezu das gleiche PL-Signal, was ferner die dicht beieinander liegenden extrahierten renormierten Bandkanten aus Tab. 7.2 bestätigt.

Damit ist man nun in der Lage die fundamentale Bandlücke aus den gewonnenen renormierten Bandkanten und den berechneten Werten für Δ_{BGR} zu bestimmen. Die Berechnung der BGR wird mit einer relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_{r} für *zb*-InN von 12,3 [9] über die Gleichungen (3.34) und (3.38) ausgeführt. Daraus resultieren Beträge zwischen $\Delta_{\text{BGR}} = -140$ meV (zb_A) und $\Delta_{\text{BGR}} = -173$ meV (zb_C). Die detaillierte Analyse der DF im Bereich der Bandkante ergibt somit Werte für E_0 von 0,595 eV, 0,591 eV und 0,603 eV für Probe zb_A, zb_B und zb_C. Die Wahl des E_{P} -Parameters ist auch hier ausschlaggebend. Unter der Verwendung von $E_{\text{P}} = 10$ eV, wie für *wz*-InN, erhöht sich E_{ren} um bis zu 100 meV und der Unterschied der drei E_0 -Werte wächst an. Die minimale Bandbreite für E_0 erhält man mit dem eben besagten Wert $E_{\text{P}} = 14$ eV. Die Konsequenz ist eine fundamentale Bandlücke von 0,595 eV mit einer dazugehörigen effektiven Elektronenmasse am Leitungsbandminimum von $0,041m_0$ für *zb*-InN. Dieses Ergebnis passt gut mit theoretischen Werten (siehe Tab. 7.3) von Furthmüller *et al.* [54], Persson *et al.* [195] und Briki *et al.* [227] zusammen. Die Bandlücke ist somit ~ 80 meV niedriger als für die hexagonale Modifikation. Solch eine Differenz wurde ebenfalls durch Berechnungen vorhergesagt, welche in den Quellen [130] und [195] präsentiert werden.

	<i>zb</i> -InN	<i>wz</i> -InN
Furthmüller <i>et al.</i> [54]	0,59	0,82
Persson <i>et al.</i> [195]	0,59	0,67
Rinke <i>et al.</i> [226]	0,53	0,72
Briki <i>et al.</i> [227]	0,57	–
Bagayoko <i>et al.</i> [55]	0,65	–
Carrier <i>et al.</i> [130]	0,70	0,78
diese Arbeit	0,595	0,675

Tab. 7.3: Theoretisch erwartete fundamentale Bandlücken (in eV) für *zb*-InN und *wz*-InN im Vergleich zu den hier gefundenen Werten. Die Berechnungen wurden jeweils mit dem gleichen Ansatz für beide Polytypen durchgeführt.

Zu guter Letzt führt die Kramers-Kronig-Transformation der berechneten $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ -Kurve für $E_0 = 0,595$ zu einem ε_∞ von 7,84, welcher ähnlich dem Wert für wz -InN ($\varepsilon_\infty = 7,83$) ist. Über die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung erlangt man eine relative Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = 12,3$ unter Einbezug von ω_{TO} aus Tab. 7.1.

7.6 Hochenergetische kritische Punkte der Bandstruktur

Die Evaluierung der KP-Übergangsenergien für zb -InN wird mit der gleichen Herangehensweise durchgeführt, die erfolgreich für wz -InN angewandt wurde. Dazu wird die dritte Ableitung der mit $(\hbar\omega)^2$ multiplizierten PfP-DF numerisch berechnet. Die erhaltenen Daten für den Real- und Imaginärteil werden mit Gl. (5.3) simultan angepasst. Abbildung 7.8 zeigt den Vergleich von experimentellen Daten (Kreise) zur besten Anpassung (durchgezogene Linien) beispielhaft dargestellt für eine kubische Schicht (zb_A) bei RT (a) und $T = 150$ K (b). Auch hier müssen Phasenlage ϕ und Exponent n variiert werden, um dem exzitonischen Charakter der Spektren gerecht zu werden. Eine Zusammenfassung der experimentell ermittelten (exzitonischen) KP-Übergangsenergien bei $T = 150$ K und RT sowie derer aus berechneten DF-Spektren³ gibt Tab. 7.4 wieder. Das kubische Probenet zeigt eine gute Übereinstimmung seiner KP-Energien innerhalb 40 meV. Die Differenz der Mittelwerte der Übergangsenergien aller Proben und Übergänge zwischen beiden Temperaturen beträgt in etwa 40 meV, was nahe dem Resultat von wz -InN ist. Weiterhin sollte die exzellente Übereinstimmung zwischen den Daten bei $T = 150$ K und den theoretischen Werten angemerkt werden. Der in Abb. 7.8 eingekreiste und mit einem Fragezeichen versehene Bereich lässt eine weitere Struktur und damit Van-Hove-Singularität vermuten, welche zwischen 8,6 – 8,8 eV liegen sollte. Die Qualität der Proben verhindert leider eine genaue Bestimmung in den (d^3/dE^3) -Spektren. Tatsächlich aber wird in Ref. [111] eine (exzitonische) KP-Übergangsenergie bei 8,7 eV angegeben, die in der zurückverfolgten QP-BS der Aufspaltung am L-Punkt zugeschrieben wird und somit identisch mit E'_1 ist.

Durch die Nutzung der Strahlführung TGM-4 am BESSY II in Berlin konnte der Messbereich auf bis zu 16 eV ausgedehnt werden. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, die Probe zb_A in diesem erweiterten VUV-Bereich mittels SE zu untersuchen. Der Imaginärteil der DF über den kompletten Spektralbereich ist in Abb. 7.5 dargestellt (blaue Linie). Bei ca. 11 eV ist dort ein weiterer Beitrag im Spektrum als deutlich ausgeprägte

³Der exzitonische Charakter wurde durch den Einbezug von Elektron-Loch-Wechselwirkung dabei berücksichtigt.

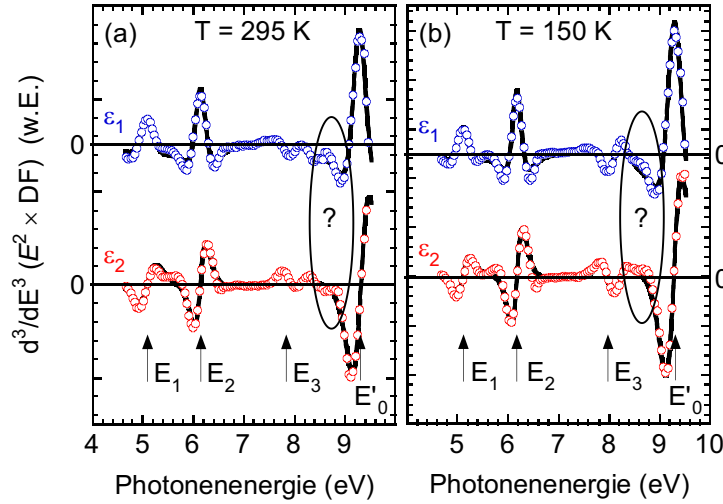


Abb. 7.8: Anpassung der dritten Ableitung von $(E^2 \times DF)$ der kubischen Probe *zb_A* bei RT (a) und bei $T = 150$ K (b). Die experimentellen Ergebnisse (Kreise) sind zusammen mit der besten Anpassung (schwarze Linien) dargestellt. Die bestimmten Übergangsenergien der Van-Hove-Singularitäten sind durch Pfeile kenntlich gemacht.

Schulter zu erkennen, die ebenfalls in der berechneten ϵ_2 -Kurve (rot) erscheint. Die ermittelte Übergangsenergie beträgt 11,14 eV bei RT (Vergleich Theorie: 11,1 eV). Auch hier konnte aus technisch bedingten Problemen kein LT-Spektrum aufgezeichnet werden.

Wie schon mehrfach erwähnt, führt die Coulomb-Korrelation von Elektronen und Löchern zu einer Rotverschiebung des ϵ_2 -Spektrums und einer Umverteilung der Oszillatorstärken hinsichtlich der QP-DF. Mit der Kenntnis dieses Energiebetrages der Verschiebung kann man die exzitonen Übergangsenergien zu Van-Hove-Singularitäten im Einteilchenbild der BS zurückverfolgen. In Kombination mit theoretischen Resultaten aus Quelle [111] geht hervor, dass E_1 und E_2 die Übergänge vom obersten VB ins unterste

Probennummer	E_1 (eV)	E_2 (eV)	E_3 (eV)	E'_0 (eV)	E''_1 (eV)
$T = 150$ K					
<i>zb_A</i>	5,12	6,19	7,79	9,31	–
<i>zb_B</i>	5,16	6,20	7,77	9,33	–
<i>zb_C</i>	5,13	6,20	7,78	9,30	–
Theorie ¹ ($T = 0$ K)	5,1	6,25	7,75	9,25	11,1
Raumtemperatur					
<i>zb_A</i>	5,08	6,14	7,74	9,28	11,14
<i>zb_B</i>	5,10	6,15	7,73	9,29	–
<i>zb_C</i>	5,09	6,16	7,74	9,27	–

Tab. 7.4: Gegenüberstellung der KPBS bezogenen Übergangsenergien für *zb*-InN bei $T = 150$ K (oben) und RT (unten). Diese werden in Kontrast zu theoretischen Berechnungen gesetzt.

¹Referenz [111].

LB am L- bzw. X-Punkt darstellen, während E_3 vermutlich am K-Punkt lokalisiert ist. Die höchste Übergangsenergie von 11,14 eV, die aus den Spektren der dritten Ableitung extrahiert wurde, wird hier als E_1'' bezeichnet und entspricht damit höchstwahrscheinlich dem Übergang vom obersten VB ins dritte LB am L-Punkt. Die Theorie errechnet dort eine Energiedifferenz von 11,76 eV, welche in der exzitonischen BS bekanntlich zu kleineren Werten verschiebt und sich folglich in die Nähe von 11,14 eV verlagert. Weniger wahrscheinlich, aber dennoch möglich, ist die Zuordnung dieses KPBS zum K-Punkt, wo die QP-BS einen leicht größeren Wert von 12,18 eV liefert verglichen mit dem am L-Punkt.

Zum Schluss bleibt noch die Zugehörigkeit der Übergangsenergie von 9,28 eV zu klären. Aus den folgenden Gründen deutet vieles darauf hin, dass diese Energie dem Übergang E_0' zugewiesen werden kann: (i) die optischen Eigenschaften eines jeden Nitridhalbleiters sind stark durch die p -artigen bindenden (Valenzband) und anti-bindenden (Leitungsband) Zustände beeinflusst. Übergänge aus dem ersteren Zustand ins s -artige LB am Γ -Punkt der BZ definieren die fundamentale Bandlücke E_0 des Materials. Aufgrund von Mischungseffekten werden Übergänge zwischen p -artigen bindenden und anti-bindenden Zuständen teilweise erlaubt, was eine Van-Hove-Singularität (gewöhnlich als E_0' bezeichnet) zur Folge hat, die im Imaginärteil der DF bei viel höheren Photonenenergien detektiert wird als E_0 [228]; (ii) eine *Tight-Binding*-Abschätzung mit den Parametern aus Ref. [229] zeigt, warum die Aufspaltung zwischen bindenden und anti-bindenden Zuständen für InN so viel größer ist gegenüber anderen Halbleitern aus In-Verbindungen. Die Aufspaltung zwischen den p -artigen bindenden VB (Γ_v^{15}) und anti-bindenden LB (Γ_c^{15}) kann man wie folgt berechnen:

$$\Delta E = E_0' = \Gamma_c^{15} - \Gamma_v^{15} = \sqrt{(E_p^c - E_p^a)^2 + (2E_{xx})^2}, \quad (7.1)$$

wobei E_p^c und E_p^a die Energien der p -Atomorbitale der Kationen und Anionen bezeichnen. Das Austausch-Matrixelement E_{xx} erhält man durch

Tab. 7.5: Abschätzung der Energieaufspaltung (ΔE) zwischen p -artigen bindenden und anti-bindenden Zuständen für kubische In-Halbleiterverbindungen.

	E_p^c (eV)	E_p^a (eV)	$E_p^c - E_p^a$ (eV)	d_{ac} Å	$2E_{xx}$ (eV)	ΔE (eV)
InAs	-5,37	-8,98	3,61	2,61	2,86	4,61
InP	-5,37	-9,54	4,17	2,54	3,02	5,15
InN	-5,37	-13,84	8,47	2,15	4,22	9,46

$$E_{\text{xx}} = \frac{4}{3} [V_{\text{pp}\sigma} + 2V_{\text{pp}\pi}] \approx 9,76 \text{ eV} \times \left(\frac{\text{\AA}}{d_{\text{ac}}} \right). \quad (7.2)$$

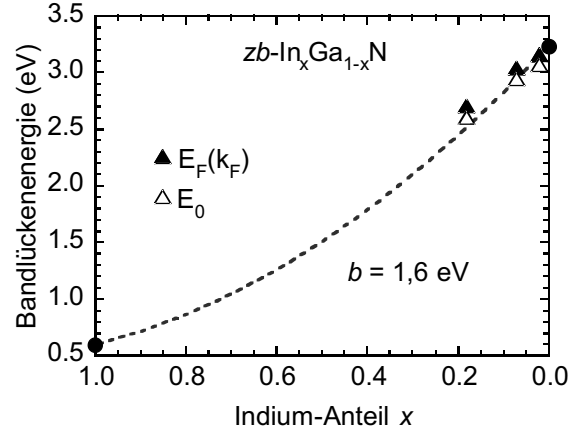
Darin sind $V_{\text{pp}\sigma}$ und $V_{\text{pp}\pi}$ die Matrixelemente des Wechselwirkung-Hamiltonian zwischen p -Orbitalen entlang (σ) und senkrecht (π) zur Ausrichtung des p -Orbitals und werden üblicherweise als Überlapp-Parameter benannt. Der Abstand zwischen Kation und Anion ist durch d_{ac} gegeben. Tabelle 7.5 gibt einen Überblick über die erhaltenen Werte für kubisches InAs, InP und InN; (iii) die folgenden Besonderheiten von *zb*-InN sollten darin beachtet werden. Erstens, der Unterschied zwischen den p -Atomorbitalen ($E_{\text{p}}^{\text{c}} - E_{\text{p}}^{\text{a}}$) für Indium und Stickstoff beträgt 8,47 eV und die entsprechenden Werte der anderen Nitride sind beinahe identisch. Zweitens, das Austausch-Matrixelement nimmt aufgrund des reduzierten interatomaren Abstandes bei InN ($d_{\text{ac}} = 2,15 \text{ \AA}$) zu. Somit führt die *Tight-Binding*-Abschätzung zusammenfassend zu einer Aufspaltung zwischen Γ_{v}^{15} - und Γ_{c}^{15} -Zuständen von 9,46 eV. An den vorliegenden kubischen Schichten wurde die KP-Übergangsenergie mit 9,28 eV bei RT und 9,31 eV bei $T = 150 \text{ K}$ bestimmt, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der *Tight-Binding*-Abschätzung ist. Als Konsequenz aus all dem wird vermutet, dass dieser KPBS dem E'_{0} -Übergang zugeordnet ist.

7.7 *Bowing*-Parameter von *zb*-InGaN

Da es nur wenige Studien über das Mischkristallsystem *zb*-In $_x$ Ga $_{1-x}$ N gibt (siehe z.B. Referenzen [222, 223, 230]), werden seine optische Eigenschaften nicht in einem separaten Kapitel diskutiert, wie für die hexagonalen InN-basierten Gruppe-III-Nitride, sondern werden hier anschließend an die Charakterisierung der binären Verbindung *zb*-InN präsentiert. Dabei geht es vor allem um SE-Untersuchungen im bandkantennahen Bereich und eine Neubewertung des *Bowing*-Parameters aufgrund der aktuell festgestellten und deutlich geringeren Bandlücke von *zb*-InN.

In einem vorangegangenen Artikel [222] wurde die DF von hochgradig entarteten Ga-reichen *zb*-In $_x$ Ga $_{1-x}$ N-Legierungen ($x \leq 0,18$; N_{e} im Bereich von 10^{19} cm^{-3}) mittels SE bestimmt. Anhand einer Analyse der DF in der Nähe der Absorptionskante wurden Übergangsenergien für die Bandlücken ermittelt, welche in Abb. 7.9 durch schwarze Dreiecke als Funktion des Indiumgehalts x beschrieben sind. Unter der Verwendung von 1,80 und 3,23 eV als Bandlücken für kubisches InN bzw. GaN ergab sich ein *Bowing* der Bandlücke von $b = 1,4 \text{ eV}$.

Abb. 7.9: Bandlückenenergien des Mischkristallsystems $zb\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ als Funktion des Indiumanteils. Die vollen Kreise präsentieren die fundamentale Bandlücke der binären Verbindungen InN und GaN. Die Dreiecke sind bisherigen Ergebnissen von $zb\text{-InGaN}$ zugewiesen. Eine Erläuterung findet man im Text.



Die wesentlich verbesserte Datenanalyse von ε_2 in der Gegenwart von hohen Elektronendichten deutet jedoch darauf hin, dass die kürzlich publizierten Werte für InGaN wohl eher $E_F(k_F)$ entsprechen und nicht identisch mit den intrinsischen Bandlücken der Mischkristalle sind. Setzt man die Modelle ein, welche in den Abschnitten 3.3 und 5.4 eingeführt wurden, sowie die effektiven Massen der Ladungsträger und E_P -Parameter für $zb\text{-GaN}$ und Ga-reiche Legierungen nach Rinke *et al.* [131], wird es möglich, den Einfluss von N_e auf die BMS und BGR zu berechnen. Basierend auf diesen Daten erhält man die intrinsischen Bandlücken, die durch offenen Dreiecke in Abb. 7.9 dargestellt sind. Natürlich ist die Rotverschiebung vergleichsweise gering⁴, hat jedoch einen Einfluss auf die Neubewertung des *Bowing*-Parameters. Dieser kann über eine Gleichung extrahiert werden, welche nachstehende Form hat:

$$E_0^{\text{InGaN}}(x) = xE_0^{\text{InN}} + (1-x)E_0^{\text{GaN}} - b_0x(1-x). \quad (7.3)$$

Für die beiden binären Verbindungen werden die revidierten E_0 -Werte von 0,595 eV (InN) und 3,23 eV (GaN) [222] eingesetzt. Damit ergibt die Anpassung die unterbrochene Linie in Abb. 7.9 mit einem neuen *Bowing*-Parameter für das kubische Mischkristallsystem $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ von $b_0 = 1.6$ eV. Zum Vergleich, Gorczyca *et al.* [231] berechneten ein von der Zusammensetzung abhängiges *Bowing*, was sich von 1,95 eV für $x = 0,031$ über 1,65 eV für $x = 0,25$ bis 1,63 eV für $x = 0,5$ erstreckt. Für die Bandlücken verwendeten sie die Werte 0,62 eV (InN) und 3,28 eV (GaN).

⁴Dies ist durch die hohen effektiven Massen der Ladungsträger in GaN begründet.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neue Wege zur experimentellen Bestimmung der optischen Eigenschaften von InN und seinen In-reichen Mischkristallen mit GaN und AlN sowie zur Interpretation der Daten vorgestellt. Spektroskopische Ellipsometrie im Spektralbereich vom mittleren Infrarot ($300 - 2000 \text{ cm}^{-1} \cong 0,04 - 0,25 \text{ eV}$) über nahes Infrarot bis hin zu Vakuumultraviolett ($0,55 - 16 \text{ eV}$) hat sich als ein sehr leistungsfähiges Instrument zur Untersuchung der absorptionsbezogenen Eigenschaften dieser Materialien herausgestellt. Auf der Basis eines Vielschicht-Modells und unter Einbezug von Oberflächenrauigkeit und Grenzflächenschichten in die Datenanalyse erhält man im ersten Schritt eine verlässliche dielektrische Funktion, welche die grundlegenden optischen Eigenschaften des Materials widerspiegelt. Mit Ausnahme der MIR-Region wurde keine Annahme betreffend der spektralen Abhängigkeit gemacht, d.h., der Real- und Imaginärteil wurden für jede Photonenenergie angepasst, was der PFP-DF entspricht. Die Interpretation des spektralen Verlaufes repräsentiert den zweiten Schritt der Studien, von denen man probenabhängige Parameter wie zum Beispiel die Frequenzen der gekoppelten Phononen-Plasmonen-Moden, die Aufspaltung zwischen Valenz- und Leitungsband am Fermi-Wellenvektor oder die Übergangsenergien an Van-Hove-Singularitäten der Bandstruktur bestimmen kann. Durch Korrektur dieser Daten in Hinblick auf durch Ladungsträger induzierte Bandlückenrenormierung und Burstein-Moss-Verschiebung sowie Verzerrung erlangt man abschließend die intrinsischen Eigenschaften der Verbindungen.

Die MIR-Daten können erfolgreich durch ein DF-Modell der gekoppelten Phononen und Plasmonen wieder gegeben werden. Die Genauigkeit und Verlässlichkeit dieser DF wurde durch einen Vergleich mit Ergebnissen aus Reflexionsmessungen verifiziert. Die Frequenzen der unteren und oberen Polaritonenzweige in Verbindung mit den longitudinalen und transversalen Phononenenergien ergeben die Plasmafrequenz. Unter Berücksichtigung der gemittelten effektiven optischen Masse der kollektiven Elektronenanregung und der N_e -abhängigen Hochfrequenzdielektrizitätskonstante wird die Plasmafrequenz somit für eine sorgfältige Bestimmung der Elektronendichte im Volumen der Schichten genutzt.

Die DF im Bereich der Bandkante ist bei InN-Schichten mit nicht-polarer Orientierung durch eine polarisationsabhängige optische Anisotropie gekennzeichnet. Diese resultiert aus der Valenzbandreihenfolge und den optischen Auswahlregeln am Γ -Punkt der BZ. Anhand der experimentell beobachteten Aufspaltung von 25 meV für Lichtpolarisationen $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ergibt sich unter Annahme einer Spin-Bahn-Wechselwirkung von $\Delta_{\text{so}} = 13 \text{ meV}$ eine Kristallfeldenergie von $\Delta_{\text{cf}} = 19 \text{ meV}$.

Weiterhin ist bei InN der Bereich der Absorptionskante stark geprägt von der Gegenwart hoher Elektronenkonzentrationen und der Nichtparabolizität des Leitungsbandes. Es existiert keine analytische Formel, welche die Anpassung und Auswertung von ε_2 in der Nähe der fundamentalen Interband-Absorptionskante im NIR-Bereich in Anwesenheit der eben genannten Aspekte erlaubt. In Anlehnung an die Arbeiten von Wu *et al.* [62, 194] wurde die Analyse dahingehend erweitert, dass die NIR-Daten erstmals selbstkonsistent analysiert werden (gekoppelt mit den MIR-Resultaten), indem der Imaginärteil der DF über Fermi's Goldene Regel berechnet wird und die Fermi-Energie als auch die renormierten Bandkanten als veränderliche Parameter behandelt werden. Die Anpassung an die experimentellen Kurven basiert auf einer nicht-parabolischen Dispersion des Leitungsbandes, welche aus Kane's Zwei-Band $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell folgt und zudem den Einfluss der Verspannung beinhaltet. Sie wird für die charakterisierten Schichten hervorragend mit einem E_P -Parameter von 10 eV (*wz*-InN) und 14 eV (*zb*-InN) beschrieben. Zwei Abschätzungen wurden verglichen, um die Elektronen-induzierte Minderung der Bandkante zu berücksichtigen. Die derzeitig bevorzugte Methode erzielt 0,675 eV für die fundamentale Bandlücke von hexagonalem InN bei Raumtemperatur. Der Wert für kubisches InN liegt 80 meV niedriger und beträgt 0,595 eV. Es besteht also kein Zweifel, dass dieses Material die niedrigste Bandlücke unter allen Nitridhalbleitern aufweist. Der dargestellte Ansatz zur Spektrenanalyse ist dadurch einzigartig, dass er neben Bandbefüllungseffekten und Nichtparabolizität auch die Auswirkung der Verspannung in den Filmen einbezieht. Er wurde weiterhin hinsichtlich seiner Anwendbarkeit auf Schichten mit einem breiten Bereich an Elektronenkonzentrationen geprüft. Durch die Analyse der dielektrischen Funktionen einer großen Anzahl an InGaN- und InAlN-Mischkristallen auf die gleiche Art und Weise erhält man die *Bowing*-Parameter der fundamentalen Bandlücken E_A der hexagonalen Materialien. Sie betragen $b_A = 1,71 \text{ eV}$ (InGaN) und $b_A = 4,0 \text{ eV}$ (InAlN).

Ein weiteres wichtiges Resultat dieser Arbeit ist die Bestimmung der dielektrischen Funktionen im UV-VUV-Spektralbereich und ihr Vergleich mit Ergebnissen von theoretischen Berechnungen. Es hat sich gezeigt, dass die theoretischen Resultate in Bezug auf den Imaginärteil der ordentlichen und außerordentlichen Tensorkomponente der DF

von wz -InN und die isotrope DF von zb -InN nur dann in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind, wenn Elektron-Loch-Wechselwirkung (exzitonische Effekte) berücksichtigt werden, indem die Bethe-Salpeter-Gleichung gelöst wird. Die Coulomb-Korrelation führt zu einer Rotverschiebung der Absorptionspeaks und einer Umverteilung der dazugehörigen Oszillatorstärken in Kontrast zur Einteilchen-DF. Nur mit Hilfe dieses Ansatzes wird die experimentelle Polarisationsanisotropie des hexagonalen Polytyps wiedergegeben. Die Ergebnisse von anderen Gruppen für hexagonales GaN [105] und AlN [232] untermauern die Allgemeingültigkeit dieser Erkenntnisse.

Des Weiteren beobachtet man eine gute Konformität der dielektrischen Funktionen innerhalb der Schichten mit nicht-polarer bzw. polarer Orientierung über den gesamten untersuchten Spektralbereich. Die Form der DF von Filmen mit $[000\pm 1]$ -Orientierung liegt nahe an der ordentlichen Tensorkomponente der DF. Ferner zeigt sich kein Unterschied in den optischen Eigenschaften von In- und N-polar gewachsenem InN, d.h. ihre dielektrischen Funktionen stimmen in den grundlegenden Charakteristika überein und verkörpern daher Volumenmerkmale. Eine thermische Oberflächenpräparation unter UHV-Bedingungen verbessert die Beschaffenheit der Oberfläche, indem zumindest organische Kontaminationen entfernt werden. Anschließend wurden temperaturabhängige Spektren aufgenommen. Die Auswertung der spektralen Verläufe der behandelten Proben führt zu scharfen PfP-DFs. Die Anpassung der dritten Ableitung dieser dielektrischen Funktionen mit Hilfe eines präzisen Ansatzes liefert sehr genau die exzitonischen Übergangsenergien, welche nachfolgend auf Van-Hove-Singularitäten in der Einteilchen-Bandstruktur zurück verfolgt werden können. Bis zu neun (fünf) kritische Punkte konnten so für die ordentliche (außerordentliche) DF von wz -InN aufgelöst werden. Ihre Energieverschiebung von Raumtemperatur zu $T \approx 150$ K beträgt im Durchschnitt ~ 35 meV. Für die In-reichen Mischkristalle InGaN und InAlN wurden fünf solcher Übergänge bestimmt. Zusammen mit den dazugehörigen binären Endpunkten von hexagonalem InN und GaN ergeben sich die *Bowing*-Parameter der hochenergetischen, exzitonischen Übergänge, welche jedoch geringer als die der Bandlücken sind. Die isotrope DF von zb -InN offenbart bis zu fünf exzitonische Übergänge. Einer davon kann aufgrund der großen Aufspaltung zwischen p -artigen bindenden und anti-bindenden Zuständen am Γ -Punkt dem E'_0 -Übergang zugeschrieben werden. Eine *Tight-binding*-Abschätzung prognostiziert 9,46 eV; aus dem Experiment wurde ein $E'_0 = 9,28$ eV bei RT bestimmt.

Trotz der in sich konsistenten Ergebnisse, die in dieser Arbeit präsentiert wurden, ist es nach der Meinung des Autors notwendig, die Diskussion folgender Themenfelder fortzusetzen. Zuerst sollte die Bestimmung der unverspannten, fundamentalen Bandlücke

angeführt werden. Wiederholte Berichte über eine Absorptionskante von ca. 0,64 eV (RT) für *wz*-InN mit einer Elektronendichte von $\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sollten nicht unbeachtet bleiben. Eine mögliche Erklärung für den höheren Wert von 0,675 eV in dieser Arbeit könnte im hier bevorzugten Ansatz der Bandlückenrenormierung begründet sein, der eventuell den Effekt überschätzt. Um diese Frage zu beantworten ist ein Beitrag von Seiten der Theorie erforderlich, da es momentan nicht bekannt ist, wie man die Nichtparabolizität des Leitungsbandes auf eine korrekte Art und Weise einbezieht. Beträchtlicher Fortschritt in dieser Beziehung wird jedoch nur durch eine klare Definition erreicht, welche Energie von experimentellen Daten gewonnen wurde und wird.

Der Einfluss von Verspannung auf die Form der Absorption stellt einen anderen wichtigen Aspekt dar. Dadurch wird die Position der Bandkanten und die relative Oszillatorstärke verändert. Die Analyse dieses Effekts ist noch am Anfang, weil Gitterparameter oftmals nicht berichtet werden und grundlegende Größen wie Kristallfeld, Spin-Bahn-Kopplung und Deformationspotenziale nicht exakt bekannt sind. Ellipsometrische Untersuchungen an Mischkristallen mit nicht-polarer Oberflächenorientierung, obwohl bisher schwierig zu wachsen, können wertvolle Informationen hinzufügen. Sowohl die ordentliche als auch die außerordentliche Tensorkomponente der DF kann anhand solcher Schichten bestimmt werden, welche eine klare Aufspaltung der Hauptabsorptionskanten für die zwei Polarisationsrichtungen aufweist. Vor allem für das InAlN-System hängt die Größenordnung der Aufspaltung, gekoppelt über die Kristallfeldenergie, stark von der Zusammensetzung ab. Es ist derzeit noch nicht klar, ob sich das Kristallfeld linear mit der Al-Konzentration ändert.

Abschließend bleibt zu sagen, dass die Resultate für *zb*-InN sehr vielversprechend sind. Um sich jedoch die Vorteile nutzbar zu machen, muss die verbleibende Elektronenkonzentration in den Schichten durch eine weitere Optimierung des Wachstumsprozesses reduziert werden. In kubischen Bauelementen kann zum Beispiel das große polarisationsinduzierte intrinsische elektrische Feld der hexagonalen Heterostrukturen vermieden werden. Weitere Daten über die Eigenschaften der kubischen Legierungen sind unerlässlich, um ein effizienteres Design solcher Bauelemente zu erlauben.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Goldhahn, C. Buchheim, P. Schley, A.T. Winzer, H. Wenzel, *Optical constants of wurtzite group-III nitrides*, in J. Piprek (Hg.), *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation*, 95 (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).
- [2] R. Goldhahn, P. Schley, M. Röppischer, *Ellipsometry of InN and related alloys*, in T. D. Veal, C. F. McConville, W. J. Schaff (Hg.), *Indium Nitride and Related Alloys*, 315 (CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, London, New York, 2009).
- [3] R. Goldhahn, P. Schley, A.T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, H. Lu, W.J. Schaff, *Detailed analysis of the dielectric function for wurtzite InN and In-rich InAlN alloys*, *Phys. Status Solidi A* **203**, 42 (2006).
- [4] R. Goldhahn, P. Schley, A.T. Winzer, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, H. Lu, W.J. Schaff, *Critical Points of the Band Structure and Valence Band Ordering at the Γ Point of wurtzite InN*, *J. Cryst. Growth* **288**, 273 (2006).
- [5] P. Schley, R. Goldhahn, A. T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, H. Lu, W. J. Schaff, *Transition energies and Stokes shift analysis for In-rich InGaN alloys*, *Phys. Status Solidi B* **243**, 1572 (2006).
- [6] J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, H. Kalt, *Molecular Beam Epitaxy of phase pure cubic InN*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 261903 (2006).
- [7] P. Schley, R. Goldhahn, A. T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, H. Lu, W. J. Schaff, M. Kurouchi, Y. Nanishi, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, *Dielectric function and Van Hove singularities for In-rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys: comparison of N- and metal-face materials*, *Phys. Rev. B* **75**, 205204 (2007).
- [8] P. D. C. King, T. D. Veal, C. F. McConville, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, P. Schley, R. Goldhahn, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, D. Muto, H. Naoi, Y. Nanishi, H. Lu, W. J. Schaff, *Universality of electron accumulation at wurtzite c- and a-plane and zinc-blende InN surfaces*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 092101 (2007).
- [9] P. Schley, R. Goldhahn, C. Napierala, G. Gobsch, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, M. Feneberg, K. Thonke, *Dielectric function of cubic InN from the mid-infrared to the visible spectral range*, *Semicond. Sci. Technol.* **23**, 055001 (2008).

- [10] P. Schley, C. Napierala, R. Goldhahn, G. Gobsch, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, M. Feneberg, K. Thonke, F. Fuchs, F. Bechstedt, *Band gap and effective electron mass of cubic InN*, Phys. Status Solidi C **5**, 2342 (2008).
- [11] M. Feneberg, J. Däubler, K. Thonke, R. Sauer, P. Schley, R. Goldhahn, *Mahan excitons in degenerated wurtzite InN: Photoluminescence spectroscopy and reflectivity measurements*, Phys. Rev. B **77**, 245207 (2008).
- [12] P. Schley, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Feneberg, K. Thonke, X. Wang, A. Yoshikawa, *Influence of strain on the band gap energy of wurtzite InN*, Phys. Status Solidi B **246**, 1177 (2009).
- [13] M. Feneberg, J. Däubler, K. Thonke, R. Sauer, P. Schley, R. Goldhahn, *Near band-gap photoluminescence of InN due to Mahan excitons*, Phys. Status Solidi C **6**, S385 (2009).
- [14] M. Röppischer, R. Goldhahn, G. Rossbach, P. Schley, C. Cobet, N. Esser, T. Schupp, K. Lischka, D. J. As, *Dielectric function of zinc-blende AlN from 1 to 20 eV: Band gap and van Hove singularities*, J. Appl. Phys. **106**, 076104 (2009).
- [15] P. Schley, J. Räthel, E. Sakalauskas, G. Gobsch, M. Wieneke, J. Bläsing, A. Krost, G. Koblmüller, J. S. Speck, R. Goldhahn, *Optical anisotropy of A- and M-plane InN grown on free-standing GaN substrates*, Phys. Status Solidi A **207**, 1062 (2010).
- [16] E. Sakalauskas, P. Schley, J. Räthel, T. A. Klar, R. Müller, J. Pezoldt, K. Tonisch, J. Grandal, M. A. Sánchez-Gracia, E. Calleja, A. Vilalta-Clemente, P. Ruterana, R. Goldhahn, *Optical properties of InN grown on Si(111) substrate*, Phys. Status Solidi A **207**, 1066 (2010).
- [17] T. Schupp, G. Rossbach, P. Schley, R. Goldhahn, K. Lischka, D. J. As, *Growth of atomically smooth cubic AlN by molecular beam epitaxy*, Phys. Status Solidi C **7**, 17 (2010).
- [18] G. Rossbach, M. Röppischer, P. Schley, G. Gobsch, C. Werner, C. Cobet, N. Esser, A. Dadgar, M. Wieneke, A. Krost, R. Goldhahn, *Valence-band splitting and optical anisotropy of AlN*, Phys. Status Solidi B **247**, 1679 (2010).
- [19] T. Schupp, G. Rossbach, P. Schley, R. Goldhahn, M. Röppischer, N. Esser, C. Cobet, K. Lischka, D. J. As, *MBE growth of cubic AlN on 3C-SiC substrate*, Phys. Status Solidi A **207**, 1365 (2010).
- [20] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diodes* (Springer, Berlin, 1997).
- [21] G. F. Neumark, I. L. Kuskovsky, H. Jiang (*Hg.*), *Wide Bandgap Light Emitting Materials and Devices* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).

-
- [22] C. Wood, D. Jena (Hg.), *Polarization Effects in Semiconductors: From Ab Initio Theory to Device Applications* (Springer US, New York, 2008).
- [23] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres*, Nature **441**, 325 (2006).
- [24] F. Schulze, A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Krost, *Metalorganic vapor phase epitaxy grown InGaN/GaN light-emitting diodes on Si(001) substrate*, Appl. Phys. Lett. **88**, 121114 (2006).
- [25] R. Quay, *Gallium Nitride Electronics* (Springer, Berlin, 2008).
- [26] J.-R. Huang, W.-C. Hsu, H.-I. Chen, W.-C. Liu, *Comparative study of hydrogen sensing characteristics of a Pd/GaN Schottky diode in air and N₂ atmospheres*, Sens. Actuators B **123**, 1040 (2007).
- [27] A. Kuramata, K. Horino, K. Domen, *GaN-based blue laser diodes grown on SiC substrate as light source of high-density optical data storage*, Fujitsu Scientific and Technical J. **34**, 191 (1998).
- [28] M. Ikeda, S. Uchida, *Blue-Violet Laser Diodes Suitable for Blu-ray Disk*, Phys. Status Solidi A **194**, 407 (2002).
- [29] B. Hahn, D. Eisert, J. Baur, M. Fehrer, S. Kaiser, H. J. Lugauer, U. Strauss, A. Lell, V. Harle, *III/V nitride LEDs and lasers*, in M. Ilegems, G. Weimann, J. Wagner (Hg.), *Compound Semiconductors 2002*, Band 174 von *Institute of Physics Conference Series*, S. 315 (IOP Publishing LTD, Dirac House, Temple Back, Bristol BS1 6BE, England, 2003).
- [30] H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, *Surface chemical modification of InN for sensor applications*, J. Appl. Phys. **96**, 3577 (2004).
- [31] W.Y. Weng, S.J. Chang, T.J. Hsueh, C.L. Hsu, M.J. Li, W.C. Lai, *AllInN resistive ammonia gas sensors*, Sens. Actuators B **140**, 139 (2009).
- [32] N. Sofikiti, N. Chaniotakis, J. Grandal, M. Utrera, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, *Direct immobilization of enzymes in GaN and InN nanocolumns: The urease case study*, Appl. Phys. Lett. **95**, 113701 (2009).
- [33] V. M. Polyakov, F. Schwierz, *Low-field electron mobility in wurtzite InN*, Appl. Phys. Lett. **88**, 032101 (2006).
- [34] S. K. O'Leary, B. E. Foutz, M. S. Shur, L. F. Eastman, *Steady-state and transient electron transport within bulk wurtzite indium nitride: An updated semiclassical three-valley Monte Carlo simulation analysis*, Appl. Phys. Lett. **87**, 222103 (2005).

- [35] V. M. Polyakov, F. Schwierz, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Low-field and high-field electron transport in zinc blende InN*, Appl. Phys. Lett. **94**, 022102 (2009).
- [36] S. K. O’Leary, B. E. Foutz, M. S. Shur, L. F. Eastman, *Potential performance of indium-nitride-based devices*, Appl. Phys. Lett. **88**, 152113 (2006).
- [37] W. Martienssen, H. Warlimont (Hg.), *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2005).
- [38] Andreas Able, *Untersuchungen zur metallorganischen Gasphasenepitaxie von Gruppe III Nitriden auf Silizium (111)*, Dissertation, Universität Regensburg (2004).
- [39] D. J. As, Band 19 von *Optoelectronic Properties of Semiconductor and Superlattices*, Kapitel 9, 323 – 450 (Taylor & Francis, New York, 2003).
- [40] D. J. As, S. Potthast, J. Schörmann, S. F. Li, K. Lischka, H. Nagasawa, M. Abe, *Molecular beam epitaxy of cubic group III-nitrides on free-standing 3C-SiC substrates*, Mater. Sci. Forum **527–529**, 1489 (2006).
- [41] M.E. Levinshstein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur (Hg.), *Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (John Wiley & Sons, New York, 2001).
- [42] K. Osamura, S. Naka, Y. Murakami, *Preparation and optical properties of Ga_{1-x}In_xN thin films*, J. Appl. Phys. **46**, 3432 (1975).
- [43] T.L. Tansley, C.P. Foley, *Optical band gap of indium nitride*, J. Appl. Phys. **59**, 3241 (1986).
- [44] V.V. Mamutin, V.A. Vekshin, V.Yu. Davydov, V.V. Ratnikov, T.V. Shubina, S.V. Ivanov, P.S. Kopev, M. Karlsteen, U. Söderwall, M. Willander, *MBE Growth of Hexagonal InN Films on Sapphire with Different Initial Growth Stages*, Phys. Status Solodi A **176**, 247 (1999).
- [45] H. Lu, W.J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, W. Yeo, A. Pharkya, L.F. Eastman, *Improvement on epitaxial grown of InN by migration enhanced epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2548 (2000).
- [46] H. Lu, W.J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, G. Koley, L.F. Eastman, *Effect of an AlN buffer layer on the epitaxial growth of InN by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1489 (2001).
- [47] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, *RF-molecular beam epitaxy growth and properties of InN and related alloys*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **42**, 2549 (2003).

-
- [48] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, T. Takeuchi, Chr. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki, *Structural properties of InN on GaN grown by metalorganic vapor-phase epitaxy*, J. Appl. Phys. **85**, 7682 (1999).
- [49] A. Yamamoto, T. Tanaka, K. Koide, A. Hashimoto, *Improved Electrical Properties for Metalorganic Vapour Phase Epitaxial InN Films*, Phys. Status Solidi A **194**, 510 (2002).
- [50] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto, *Optical bandgap energy of wurtzite InN*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1246 (2002).
- [51] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, *Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap*, Phys. Status Solidi B **229**, R1 (2002).
- [52] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, *Unusual properties of the fundamental band gap of InN*, Appl. Phys. Lett. **80**, 3967 (2002).
- [53] F. Bechstedt, J. Furthmüller, M. Ferhat, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V.Yu. Davydov, O. Ambacher, R. Goldhahn, *Energy gap and optical properties of In_xGa_{1-x}N*, Phys. Status Solidi A **195**, 628 (2003).
- [54] J. Furthmüller, P.H. Hahn, F. Fuchs, F. Bechstedt, *Band structures and optical spectra of InN polymorphs: Influence of quasiparticle and excitonic effects*, Phys. Rev. B **72**, 205106 (2005).
- [55] D. Bagayoko, L. Franklin, G. L. Zhao, *Predictions of electronic, structural, and elastic properties of cubic InN*, J. Appl. Phys. **96**, 4297 (2004).
- [56] C. B. Soh, W. Liu, J. H. Teng, S. Y. Chow, S. S. Ang, S. J. Chua, *Cool white III-nitride light emitting diodes based on phosphor-free indium-rich InGaN nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **92**, 261909 (2008).
- [57] J. Wu, *When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives*, J. Appl. Phys. **106**, 011101 (2009).
- [58] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, W. Shan, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, W.K. Metzger, S. Kurtz, *Superior radiation resistance of In_{1-x}Ga_xN alloys: Full-solar-spectrum photovoltaic material system*, J. Appl. Phys. **94**, 6477 (2003).
- [59] L. Hsu, W. Walukiewicz, *Modeling of InGaN/Si tandem solar cells*, J. Appl. Phys. **104**, 024507 (2008).

- [60] R. Dahal, B. Pantha, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *InGaN/GaN multiple quantum well solar cells with long operating wavelengths*, Appl. Phys. Lett. **94**, 063505 (2009).
- [61] H. Haug, S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (World Scientific, New Jersey, London, Singapore, 2004).
- [62] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, *Effects of the narrow band gap on the properties of InN*, Phys. Rev. B **66**, 201403 (2002).
- [63] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S.V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E. E. Haller, *Band Gap of Hexagonal InN and InGaN Alloys*, Phys. Status Solidi B **234**, 787 (2002).
- [64] H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, C. E. Stutz, *Surface charge accumulation of InN films grown by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **82**, 1736 (2003).
- [65] I. Mahboob, T. D. Veal, C. F. McConville, H. Lu, W. J. Schaff, *Intrinsic Electron Accumulation at Clean InN Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **92**, 036804 (2004).
- [66] B. Arnaudov, T. Paskova, P.P. Paskov, B. Magnusson, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu, W.J. Schaff, H. Amano, I. Akasaki, *Energy position of near-band-edge emission spectra of InN epitaxial layers with different doping levels*, Phys. Rev. B **69**, 115216 (2004).
- [67] V. Cimalla, M. Niebelschütz, G. Ecke, V. Lebedev, O. Ambacher, M. Himmerlich, S. Krischok, J. A. Schäfer, H. Lu, W. J. Schaff, *Surface band bending at nominally undoped and Mg-doped InN by Auger Electron Spectroscopy*, Phys. Status Solidi A **203**, 59 (2006).
- [68] C. S. Gallinat, G. Koblmüller, J. S. Brown, S. Bernardis, J. S. Speck, G. D. Chern, E. D. Readinger, H. Shen, M. Wraback, *In-polar InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **89**, 032109 (2006).
- [69] G. Koblmüller, C. S. Gallinat, S. Bernardis, J. S. Speck, G. D. Chern, E. D. Readinger, H. Shen, M. Wraback, *Optimization of the surface and structural quality of N-face InN grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **89**, 071902 (2006).
- [70] E. Dimakis, E. Iliopoulos, K. Tsagaraki, A. Adikimenakis, A. Georgakilas, *Biaxial strain and lattice constants of InN (0001) films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **88**, 191918 (2006).
- [71] X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, *Experimental determination of strain-free Raman frequencies and deformation potentials for the E_2 high and*

- $A_1(LO)$ modes in hexagonal InN , Appl. Phys. Lett. **89**, 171907 (2006).
- [72] H. Y. Peng, M. D. McCluskey, Y. M. Gupta, M. Kneissl, N. M. Johnson, *Shock-induced band-gap shift in GaN: Anisotropy of the deformation potentials*, Phys. Rev. B **71**, 115207 (2005).
- [73] J. Bhattacharyya, S. Ghosh, M. R. Gokhale, B. M. Arora, H. Lu, W. J. Schaff, *Polarized photoluminescence and absorption in A-plane InN films*, Appl. Phys. Lett. **89**, 151910 (2006).
- [74] J. Bhattacharyya, S. Ghosh, *Electronic band structure of wurtzite InN around the fundamental gap in the presence of biaxial strain*, Phys. Status Solidi A **204**, 439 (2007).
- [75] J. N. Hilfiker, C. L. Bungay, R. A. Synowicki, T. E. Tiwald, C. M. Herzinger, B. Johs, G. K. Pribil, J. A. Woollam, *Progress in spectroscopic ellipsometry: Applications from vacuum ultraviolet to infrared*, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1103 (2003).
- [76] A. Kasic, M. Schubert, Y. Saito, Y. Nanishi, G. Wagner, *Effective electron mass and phonon modes in n-type hexagonal InN*, Phys. Rev. B **65**, 115206 (2002).
- [77] A. Kasic, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu, W. J. Schaff, *InN dielectric function from the midinfrared to the ultraviolet range*, Phys. Rev. B **70**, 115217 (2004).
- [78] T. Hofmann, V. Darakchieva, B. Monemar, H. Lu, W. J. Schaff, M. Schubert, *Optical Hall effect in hexagonal InN*, J. Electronic Materials **37**, 611 (2008).
- [79] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, J. T. Devreese, *High-pressure properties of wurtzite- and rocksalt-type aluminum nitride*, Phys. Rev. B **44**, 9056 (1991).
- [80] J. H. Edgar (*Hg.*), *Properties of Group-III Nitrides* (INSPEC, London, 2004).
- [81] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, V. Fiorentini, *First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory*, Phys. Rev. B **64**, 045208 (2001).
- [82] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, W. J. Schaff, L. F. Eastman, *Piezoelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3399 (2002).
- [83] X. H. Zheng, Y. T. Wang, Z. H. Feng, H. Yang, H. Chen, J. M. Zhou, J. W. Liang, *Method for measurement of lattice parameter of cubic GaN layers on GaAs (0 0 1)*, J. Cryst. Growth **250**, 345 (2003).

- [84] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, *Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).
- [85] W. Paszkowicz, S. Podsiado, R. Minikayev, *Rietveld-refinement study of aluminium and gallium nitrides*, J. Alloys Compd. **382**, 100 (2004).
- [86] W. Paszkowicz, R. Černý, S. Krukowski, *Rietveld refinement for indium nitride in the 105–295 K range*, Powder Diffr. **18**, 114 (2003).
- [87] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1985).
- [88] H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, J. Wu, W. Walukiewicz, V. Cimalla, O. Ambacher, *Growth of a-plane InN on r-plane sapphire with a GaN buffer by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1136 (2003).
- [89] G. Koblmüller, G. D. Metcalfe, M. Wraback, F. Wu, C. S. Gallinat, J. S. Speck, *In adlayer mediated molecular beam epitaxial growth and properties of a-plane InN on freestanding GaN*, Appl. Phys. Lett. **94**, 091905 (2009).
- [90] G. Koblmüller, A. Hirai, F. Wu, C. S. Gallinat, G. D. Metcalfe, H. Shen, M. Wraback, J. S. Speck, *Molecular beam epitaxy and structural anisotropy of m-plane InN grown on free-standing GaN*, Appl. Phys. Lett. **93**, 171902 (2008).
- [91] Y. Takagi, D. Muto, T. Yamaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, , Phys. Status Solidi C **6**, S425 (2009).
- [92] E. S. Hellman, *The Polarity of GaN: a Critical Review*, MRS Int. J. Nitr. Semicond. Res. **3**, 11 (1998).
- [93] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, J. Hilsenbeck, *Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGa_N/Ga_N heterostructures*, J. Appl. Phys. **85**, 3222 (1999).
- [94] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, *Small band gap bowing in In_{1-x}Ga_xN alloys*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4741 (2002).
- [95] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, S. X. Li, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, *Universal bandgap bowing in group-III nitride alloys*, Solid State Commun. **127**, 411 (2003).
- [96] X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, *Effect of epitaxial temperature on N-polar InN films grown by molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **99**, 073512 (2006).

-
- [97] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, M. Hori, F. Matsuda, T. Araki, A. Suzuki, T. Miyajima, *MBE-growth, characterization and properties of InN and InGaN*, Phys. Status Solidi A **200**, 202 (2003).
- [98] T. Araki, Y. Saito, T. Yamaguchi, M. Kurouchi, Y. Nanishi, H. Naoi, *Radio frequency-molecular beam epitaxial growth of InN epitaxial films on (0001) sapphire and their properties*, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 2139 (2004).
- [99] T. Nakayama, Mikami J., *Ultrathin metal layers to convert surface polarity of nitride semiconductors*, Phys. Status Solidi B **242**, 1209 (2005).
- [100] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, *Electronic and Vibrational States in InN and In_xGa_{1-x}N Solid Solutions*, Semiconductors **38**, 861 (2004).
- [101] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, A. N. Smirnov, I. Yu. Strashkova, A. S. Krylov, Hai Lu, W. J. Schaff, H.-M. Lee, Y.-L. Hong, S. Gwo, *Selective excitation of E₁(LO) and A₁(LO) phonons with large wave vectors in the Raman spectra of hexagonal InN*, Phys. Rev. B **80**, 081204 (2009).
- [102] V. Darakchieva, *Infrared generalized ellipsometry on non-polar and superlattice group-III nitride films: strain and phonon anisotropy*, Phys. Status Solidi A **205**, 905 (2008).
- [103] W.R.L. Lambrecht, B. Segall, J. Rife, W.R. Hunter, D.K. Wickenden, *UV-reflectivity of GaN: Theory and experiment*, Phys. Rev. B **51**, 13516 (1995).
- [104] W.R.L. Lambrecht, S.N. Rashkeev, *From Band Structures to Linear and Nonlinear Optical Spectra in Semiconductors*, Phys. Status Solidi B **217**, 599 (2000).
- [105] L. X. Benedict, E. L. Shirley, *Ab initio calculation of $\epsilon_2(\omega)$ including the electron-hole interaction: Application to GaN and CaF₂*, Phys. Rev. B **59**, 5441 (1999).
- [106] N. E. Christensen, I. Gorczyca, *Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure*, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).
- [107] A. F. Wright, J. S. Nelson, *Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN*, Phys. Rev. B **51**, 7866 (1995).
- [108] C. Stampfl, C. G. Van de Walle, *Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation*, Phys. Rev. B **59**, 5521 (1999).
- [109] G. Strinati, *Application of the Green's function method to the study of the optical properties of semiconductors*, Revista del Nuovo Cimento **11**, 1 (1988).
- [110] F. Fuchs, *Ab-initio-Methoden zur Berechnung der elektronischen Anregungseigenschaften von Halbleitern und Isolatoren unter Berücksichtigung von Vielteilchen-*

- Effekten*, Dissertation, Jena (2008).
- [111] J. Furthmüller, F. Fuchs, F. Bechstedt, *Theory of InN bulk band structure*, in T. D. Veal, C. F. McConville, W. J. Schaff (Hg.), *Indium Nitride and Related Alloys*, 273 (CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, London, New York, 2009).
- [112] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [113] F. Bechstedt, F. Fuchs, G. Kresse, *Ab-initio theory of semiconductor band structures: New developments and progress*, Phys. Status Solidi B **246**, 1877 (2009).
- [114] J. Tersoff, *Schottky barriers and semiconductor band structures*, Phys. Rev. B **32**, 6968 (1985).
- [115] P. D. C. King, T. D. Veal, P. H. Jefferson, S. A. Hatfield, L. F. J. Piper, C. F. McConville, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Hai Lu, W. J. Schaff, *Determination of the branch-point energy of InN: Chemical trends in common-cation and common-anion semiconductors*, Phys. Rev. B **77**, 045316 (2008).
- [116] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer, Berlin, 2001).
- [117] D. R. Khanal, W. Walukiewicz, J. Grandal, E. Calleja, J. Wu, *Determining surface Fermi level pinning position of InN nanowires using electrolyte gating*, Appl. Phys. Lett. **95**, 173114 (2009).
- [118] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, *Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions*, Nature **423**, 626 (2003).
- [119] S. X. Li, K. M. Yu, J. Wu, R. E. Jones, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, W. Shan, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, *Fermi-level stabilization energy in group III nitrides*, Phys. Rev. B **71**, 161201 (2005).
- [120] D. Segev, C. G. Van de Walle, *Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces*, Europhys. Lett. **76**, 305 (2006).
- [121] Chris G. Van de Walle, David Segev, *Microscopic origins of surface states on nitride surfaces*, J. Appl. Phys. **101**, 081704 (2007).
- [122] C.-L. Wu, H.-M. Lee, C.-T. Kuo, C.-H. Chen, S. Gwo, *Absence of Fermi-Level Pinning at Cleaved Nonpolar InN Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **101**, 106803 (2008).
- [123] T. D. Veal, P. D. C. King, M. F. McConville, *Surface electronic properties of InN and related alloys*, in T. D. Veal, C. F. McConville, W. J. Schaff (Hg.), *Indium Nitride and Related Alloys*, 445 (CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, London, New York, 2009).

-
- [124] A. Huijser, J. van Laar, T.L. van Rooy, *Electronic surface properties of UHV-cleaved III-V compounds*, Surf. Sci. **62**, 472 (1977).
- [125] V. Darakchieva, K. Lorenz, N. P. Barradas, E. Alves, B. Monemar, M. Schubert, N. Franco, C. L. Hsiao, L. C. Chen, W. J. Schaff, L. W. Tu, T. Yamaguchi, Y. Nanishi, *Hydrogen in InN: A ubiquitous phenomenon in molecular beam epitaxy grown material*, Appl. Phys. Lett. **96**, 081907 (2010).
- [126] L. R. Bailey, T. D. Veal, C. E. Kendrick, S. M. Durbin, C. F. McConville, *Sulfur passivation of InN surface electron accumulation*, Appl. Phys. Lett. **95**, 192111 (2009).
- [127] Y.-H. Chang, Y.-S. Lu, Y.-L. Hong, C.-T. Kuo, S.r Gwo, J. A. Yeh, *Effects of $(NH_4)_2S_x$ treatment on indium nitride surfaces*, J. Appl. Phys. **107**, 043710 (2010).
- [128] J. J. Hopfield, *Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals*, J. Phys. Chem. Solids **15**, 97 (1960).
- [129] M. Cardona, N.E. Christensen, *Spin-orbit splittings in AlN, GaN and InN*, Solid State Commun. **116**, 421 (2000).
- [130] P. Carrier, S.-H. Wei, *Theoretical study of the band-gap anomaly of InN*, J. Appl. Phys. **97**, 033707 (2005).
- [131] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN*, Phys. Rev. B **77**, 075202 (2008).
- [132] B. Gil, *Stress effects on optical properties*, in J. I. Pankove, T. D. Moustakas (Hg.), *Gallium Nitride II*, Vol. 57, Semiconductors and Semimetals, 209 (Academic Press, San Diego, 1999).
- [133] E. O. Kane, *Band structure of indium antimonide*, J. Phys. Chem. Solids **1**, 249 (1957).
- [134] G.L. Bir, G.E. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (Wiley, New York, 1974).
- [135] S. L. Chuang, C. S. Chang, *k-p method for strained wurtzite semiconductor*, Phys. Rev. B **54**, 2491 (1996).
- [136] P. O. Löwdin, *A note on the quantum-mechanical perturbation theory*, J. Chem. Phys. **19**, 1396 (1951).
- [137] D. J. Dugdale, S. Brand, R. A. Abram, *Direct calculation of k-p parameters for wurtzite AlN, GaN, and InN*, Phys. Rev. B **61**, 12933 (2000).

- [138] Y. C. Yeo, T. C. Chong, M. F. Li, *Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN*, J. Appl. Phys. **83**, 1429 (1998).
- [139] Q. Yan, P. Rinke, M. Scheffler, C. G. Van de Walle, *Strain effects in group-III nitrides: Deformation potentials for AlN, GaN, and InN*, Appl. Phys. Lett. **95**, 121111 (2009).
- [140] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003).
- [141] T. Hofmann, T. Chavdarov, V. Darakchieva, H. Lu, W. J. Schaff, M. Schubert, *Anisotropy of the Γ -point effective mass and mobility in hexagonal InN*, Phys. Status Solidi C **3**, 1854 (2006).
- [142] S. Shokhovets, O. Ambacher, B. K. Meyer, G. Gobsch, *Anisotropy of the momentum matrix element, dichroism, and conduction-band dispersion relation of wurtzite semiconductors*, Phys. Rev. B **78**, 035207 (2008).
- [143] L. Chen, B. J. Skromme, R. F. Dalmau, R. Schlessler, Z. Sitar, C. Chen, W. Sun, J. Yang, M. A. Khan, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H.-X. Jiang, *Band-edge exciton states in AlN single crystals and epitaxial layers*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4334 (2004).
- [144] M. Röpischer, persönliche Mitteilung (2010).
- [145] G. H. Wannier, *The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals*, Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
- [146] J. Frenkel, *On the Transformation of Light into Heat in Solids. II*, Phys. Rev. **37**, 1276 (1931).
- [147] R. J. Elliott, *Intensity of Optical Absorption by Excitons*, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
- [148] S. P. Fu, Y. F. Chen, *Effective mass of InN epilayers*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1523 (2004).
- [149] C. Persson, R. Ahuja, A. Ferreira da Silva, B. Johansson, *First-principle calculations of the dielectric function of zinc-blende and wurtzite InN*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8945 (2001).
- [150] E. Burstein, *Anomalous Optical Absorption Limit in InSb*, Phys. Rev. **93**, 632 (1954).
- [151] T. S. Moss, *The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide*, Proc. Phys. Soc. London, Sect. B **67**, 775 (1954).
- [152] A. A. Klochikhin, V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, A. V. Sakharov, V. A. Kapitonov, B. A. Andreev, H. Lu, W. J. Schaff, *Acceptor states in the photoluminescence*

- spectra of n-InN*, Phys. Rev. B **71**, 195207 (2005).
- [153] M. P. Hasselbeck, P. M. Enders, *Electron-electron interactions in the nonparabolic conduction band of narrow-gap semiconductors*, Phys. Rev. B **57**, 9674 (1998).
- [154] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, *Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors*, Phys. Rev. B **78**, 075211 (2008).
- [155] A. Kamińska, G. Franssen, T. Suski, I. Gorczyca, N. E. Christensen, A. Svane, A. Suchocki, H. Lu, W. J. Schaff, E. Dimakis, A. Georgakilas, *Role of conduction-band filling in the dependence of InN photoluminescence on hydrostatic pressure*, Phys. Rev. B **76**, 075203 (2007).
- [156] A. S. Barker, M. Ilegems, *Infrared Lattice Vibrations and Free-Electron Dispersion in GaN*, Phys. Rev. B **7**, 743 (1973).
- [157] V. Yu. Davydov, S. K. Tikhonov, *Pressure dependence of the dielectric and optical properties of wide-gap semiconductors*, Semiconductors **32**, 947 (1998).
- [158] S. L. Chuang, *Physics of Optoelectronic Devices* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995).
- [159] M. Fujiwara, Y. Ishitani, X. Wang, S.-B. Che, A. Yoshikawa, *Infrared analysis of hole properties of Mg-doped p-type InN films*, Appl. Phys. Lett. **93**, 231903 (2008).
- [160] X. Wang, S.-B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, *Hole mobility in Mg-doped p-type InN films*, Appl. Phys. Lett. **92**, 132108 (2008).
- [161] K. Fukunaga, M. Hashimoto, H. Kunugita, J. Kamimura, A. Kikuchi, K. Kishino, K. Ema, *Energy- and density-dependent dynamics of photoexcited carriers in InN films*, Appl. Phys. Lett. **95**, 232114 (2009).
- [162] Y. Ishitani, T. Ohira, X. Wang, S.-B. Che, A. Yoshikawa, *Broadening factors of $E_1(LO)$ phonon-plasmon coupled modes of hexagonal InN investigated by infrared reflectance measurements*, Phys. Rev. B **76**, 045206 (2007).
- [163] B. Johs, *Regression calibration method for rotating element ellipsometers*, Thin Solid Films **234**, 395 (1993).
- [164] C. Kunz, *Synchrotron Radiation - Techniques and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979).
- [165] G. Reichardt, T. Noll, I. Packe, P. Rotter, J.-S. Schmidt, W. Gudat, *Adaption of the BESSY I- 3m-Normal Incidence Monochromators to the BESSY II Source*, Nucl. Instrum. Methods (A) **467-468**, 458 (2001).
- [166] Christoph Cobet, *Linear optical properties of III-nitride semiconductors between 3 and 30 eV*, Dissertation, TU Berlin (2005).

- [167] M. Krumrey, E. Tegeler, J. Barth, M. Krisch, F. Schäfers, R. Wolf, *Schottky type photodiodes as detectors in the VUV and soft x-ray range*, Appl. Optics **27**, 4336 (1988).
- [168] A. Röseler, *Infrared spectroscopic ellipsometry* (Akademie-Verlag, Berlin, 1990).
- [169] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Molekülspektroskopie - Ein Grundkurs* (Oldenbourg-Verlag, München, Wien, 1999).
- [170] M. Losurdo, G. Bruno, T.-H. Kim, S. Choi, A. Brown, *Study of the dielectric function of hexagonal InN: Impact of indium clusters and of native oxide*, Appl. Phys. Lett. **88**, 121928 (2006).
- [171] M. Drago, T. Schmidling, C. Werner, M. Pristovsek, U.W. Pohl, W. Richter, *MOVPE growth of InN with ammonia on sapphire*, Phys. Status Solidi A **203**, 116 (2006).
- [172] R. Goldhahn, S. Shokhovets, *Optical constants of III-nitrides – Experiments*, in M. O. Manasreh, H. X. Jiang (Hg.), *III-Nitride semiconductors: Optical properties II*, 73 (Taylor & Francis, New York, 2002).
- [173] R. Goldhahn, *Dielectric Function of Nitride Semiconductors: Recent Experimental Results*, Acta Phys. Pol. A **104**, 123 (2003).
- [174] B. Johs, C.M. Herzinger, J.H. Dinan, A. Cornfeld, J.D. Benson, *Development of a parametric optical constant model for $Hg_{1-x}Cd_xTe$ for control of composition by spectroscopic ellipsometry during MBE growth*, Thin Solid Films **313**, 137 (1998).
- [175] B. Johs, US-Patent No. 5,796,983 (1998).
- [176] Carsten Buchheim, *Dielektrische Funktion und elektrooptische Eigenschaften von (Al,Ga)N/GaN-Heterostrukturen*, Dissertation, TU Ilmenau (2010).
- [177] J. Wagner, H. Obloh, M. Kunzer, M. Maier, K. Köhler, B. Johs, *Dielectric function spectra of GaN, AlGaN, and GaN/AlGaN heterostructures*, J. Appl. Phys. **89**, 2779 (2001).
- [178] Y. W. Jung, T. J. Kim, J. J. Yoon, Y. D. Kim, D. E. Aspnes, *Model dielectric functions for $Al_xGa_{1-x}As$ alloys of arbitrary compositions*, J. Appl. Phys. **104**, 013515 (2008).
- [179] A. A. Kukharskii, *Plasmon-phonon coupling in GaAs*, Solid State Commun. **13**, 1761 (1973).
- [180] V. Yu. Davydov, V. V. Emtsev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, V. D. Petrikov, V. V. Mamutin, V. A. Vekshin, S. V. Ivanov, M. B. Smirnov, T. Inushima, *Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN*, Appl. Phys. Lett. **75**,

- 3297 (1999).
- [181] J. Räthel, *Untersuchung der Verspannung von Gallium- und Indiumnitrid mit Ramanspektroskopie*, Diplomarbeit, TU Ilmenau (2009).
- [182] A. Kasic, M. Schubert, S. Einfeldt, D. Hommel, T. E. Tiwald, *Free-carrier and phonon properties of n- and p-type hexagonal GaN films measured by infrared ellipsometry*, Phys. Rev. B **62**, 7365 (2000).
- [183] A. Kasic, M. Schubert, B. Kuhn, F. Scholz, S. Einfeldt, D. Hommel, *Disorder-activated infrared modes and surface depletion layer in highly Si-doped hexagonal GaN*, J. Appl. Phys. **89**, 3720 (2001).
- [184] X. Wang, A. Yoshikawa .
- [185] T. Yamaguchi, Y. Saito, K. Kano, I. Araki, N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, *The c-axis and a-axis orientations in InN grown directly on (0001) sapphire substrate by rf-MBE*, Proceedings of 14th Int. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials **PII-41**, 643 (2002).
- [186] L. F. J. Piper, T. D. Veal, I. Mahboob, C. F. McConville, H. Lu, W. J. Schaff, *Temperature invariance of InN electron accumulation*, Phys. Rev. B **70**, 115333 (2004).
- [187] Y. Ishitani, X. Wang, S.g-B. Che, A. Yoshikawa, *Effect of electron distribution in InN films on infrared reflectance spectrum of longitudinal optical phonon-plasmon interaction region*, J. Appl. Phys. **103**, 053515 (2008).
- [188] C. Napierala, *Infrarot-Spektralellipsometrie an hexagonalem und kubischem Indiumnitrid*, Diplomarbeit, TU Ilmenau (2008).
- [189] M. Schubert, T. E. Tiwald, C. M. Herzinger, *Infrared dielectric anisotropy and phonon modes of sapphire*, Phys. Rev. B **61**, 8187 (2000).
- [190] R. Cuscó, J. Ibáñez, E. Alarcón-Lladó, L. Artús, T. Yamaguchi, Y. Nanishi, *Raman scattering study of the long-wavelength longitudinal-optical-phonon-plasmon coupled modes in high-mobility InN layers*, Phys. Rev. B **79**, 155210 (2009).
- [191] M. Drago, T. Schmidtling, C. Werner, M. Pristovsek, U.W. Pohl, W. Richter, *InN growth and annealing investigations using in-situ spectroscopic ellipsometry*, J. Cryst. Growth **272**, 87 (2004).
- [192] S. Shokhovets, R. Goldhahn, G. Gobsch, S. Piekh, R. Lantier, A. Rizzi, V. Lebedev, W. Richter, *Determination of the anisotropic dielectric function for wurtzite AlN and GaN by spectroscopic ellipsometry*, J. Appl. Phys. **94**, 307 (2003).

- [193] I. Mahboob, T.D. Veal, L.F.J. Piper, C.F. McConville, H. Lu, W.J. Schaff, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Origin of electron accumulation at wurtzite InN surfaces*, Phys. Rev. B **69**, 201307 (2004).
- [194] J. Wu, W. Walukiewicz, S. X. Li, R. Armitage, J. C. Ho, E. R. Weber, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, A. Barcz, R. Jakiela, *Effects of electron concentration on the optical absorption edge of InN*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2805 (2004).
- [195] C. Persson, A. Ferreira da Silva, *Linear optical response of zinc-blende and wurtzite III-N (III=B, Al, Ga, and In)*, J. Cryst. Growth **305**, 408 (2007).
- [196] W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S. X. Li, R. E. Jones, J. D. Denlinger, *Structure and electronic properties of InN and In-rich group III-nitride alloys*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, R83 (2006).
- [197] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager III, S.X. Li, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, *Temperature dependence of the fundamental band gap of InN*, J. Appl. Phys. **94**, 4457 (2003).
- [198] P. D. C. King, T. D. Veal, C. F. McConville, *Unintentional conductivity of indium nitride: transport modelling and microscopic origins*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 174201 (2009).
- [199] M. Goiran, M. Millot, J.-M. Poumirol, I. Gherasoiu, W. Walukiewicz, J. Leotin, *Electron cyclotron effective mass in indium nitride*, Appl. Phys. Lett. **96**, 052117 (2010).
- [200] R. Goldhahn, A.T. Winzer, V. Cimalla, O. Ambacher, C. Cobet, W. Richter, N. Esser, J. Furthmüller, F. Bechstedt, H. Lu, W.J. Schaff, *Anisotropy of the dielectric function for wurtzite InN*, Superlattices and Microstruct. **36**, 591 (2004).
- [201] D.E. Aspnes, *Direct Verification of the Third-Derivative Nature of Electroreflectance Spectra*, Phys. Rev. Lett. **28**, 168 (1972).
- [202] D.E. Aspnes, J.E. Rowe, *Resonant Nonlinear Optical Susceptibility: Electroreflectance in the Low-Field Limit*, Phys. Rev. B **5**, 4022 (1972).
- [203] L. X. Benedict, T. Wethkamp, K. Wilmers, C. Cobet, N. Esser, E. L. Shirley, W. Richter, M. Cardona, *Dielectric function of wurtzite GaN and AlN thin films*, Solid State Commun. **112**, 129 (1999).
- [204] Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki, E. Hanamura, *Coexistence of Local and Band Characters in the Absorption Spectra of Solids I. Formulation*, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 1337 (1967).
- [205] C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano, I. Akasaki, *Optical band gap in Ga_{1-x}In_xN (0 ≤ x ≤ 0.2) on GaN by photoreflection spectroscopy*,

- Appl. Phys. Lett. **73**, 1994 (1998).
- [206] M.D. McCluskey, C.G. Van de Walle, C.P. Master, L.T. Romano, N.M. Johnson, *Large band gap bowing of $In_xGa_{1-x}N$ alloys*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2725 (1998).
- [207] M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, L. T. Romano, B. S. Krusor, N. M. Johnson, *Effect of composition on the band gap of strained $In_xGa_{1-x}N$ alloys*, J. Appl. Phys. **93**, 4340 (2003).
- [208] M. Kurouchi, T. Yamaguchi, H. Naoi, A. Suzuki, T. Araki, Y. Nanishi, *Growth of In-rich $InGaN$ on InN template by radio-frequency plasma assisted molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **275**, e1053 (2005).
- [209] S. Shokhovets, G. Gobsch, O. Ambacher, *Momentum matrix element and conduction band nonparabolicity in wurtzite GaN* , Appl. Phys. Lett. **86**, 161908 (2005).
- [210] K. Thonke, K. Kornitzer, M. Grehl, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, S. Porowski, , in *Proc. Int. Workshop on Nitride Semiconductors, Nagoya 2000, Conference Series 1*, S. 587 (The Institute of Pure and Applied Physics, Tokyo, 2001).
- [211] T. D. Veal, L. F. J. Piper, M. R. Phillips, M. H. Zareie, H. Lu, W. J. Schaff, C. F. McConville, *Scanning tunnelling spectroscopy of quantized electron accumulation at $In_xGa_{1-x}N$ surfaces*, Phys. Status Solidi A **203**, 85 (2006).
- [212] S. Pereira, M. R. Correia, T. Monteiro, E. Pereira, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, *Compositional dependence of the strain-free optical band gap in $In_xGa_{1-x}N$ layers*, Appl. Phys. Lett. **78**, 2137 (2001).
- [213] Z. Dridi, B. Bouhafs, P. Ruterana, *First-principles investigation of lattice constants and bowing parameters in wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$ and $In_xAl_{1-x}N$ alloys*, Semicond. Sci. Technol. **18**, 850 (2003).
- [214] C. Caetano, L. K. Teles, M. Marques, A. Dal Pino Jr., L. G. Ferreira, *Phase stability, chemical bonds, and gap bowing of $In_xGa_{1-x}N$ alloys: Comparison between cubic and wurtzite structures*, Phys. Rev. B **74**, 045215 (2006).
- [215] C. Buchheim, R. Goldhahn, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, U. Rossow, D. Fuhrmann, A. Hangleiter, *Dielectric function and critical points of the band structure for $AlGaN$ alloys*, Phys. Status Solidi B **242**, 2610 (2005).
- [216] J. S. Thakur, A. Dixit, Y. V. Danylyuk, C. Sudakar, V. M. Naik, W. J. Schaff, R. Naik, *Investigation of $E_1(LO)$ phonon-plasmon coupled modes and critical points in $In_{1-x}Ga_xN$ thin films by optical reflectance measurements*, Appl. Phys. Lett. **96**, 181904 (2010).

- [217] E. Silveira, J. A. Freitas, O. J. Glembocki, G. A. Slack, L. J. Schowalter, *Excitonic structure of bulk AlN from optical reflectivity and cathodoluminescence measurements*, Phys. Rev. B **71**, 041201 (2005).
- [218] V. Darakchieva, M. Beckers, M.-Y. Xie, L. Hultman, B. Monemar, J.-F. Carlin, E. Feltn, M. Gonschorek, N. Grandjean, *Effects of strain and composition on the lattice parameters and applicability of Vegard's rule in Al-rich $Al_{1-x}In_xN$ films grown on sapphire*, J. Appl. Phys. **103**, 103513 (2008).
- [219] R. Butté, J.-F. Carlin, E. Feltn, M. Gonschorek, S. Nicolay, G. Christmann, D. Simeonov, A. Castiglia, J. Dorsaz, H. J. Buehlmann, S. Christopoulos, G. Baldassarri Höger von Högersthal, A. J. D. Grundy, M. Mosca, C. Piquier, M. A. Py, F. Demangeot, J. Frandon, P. G. Lagoudakis, J. J. Baumberg, N. Grandjean, *Current status of AlInN layers lattice-matched to GaN for photonics and electronics*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 6328 (2007).
- [220] W. Terashima, S.-B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, *Growth and Characterization of AlInN Ternary Alloys in Whole Composition Range and Fabrication of InN/AlInN Multiple Quantum Wells by RF Molecular Beam Epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L539 (2006).
- [221] T. S. Oh, J. O. Kim, H. Jeong, Y. S. Lee, S. Nagarajan, K. Y. Lim, C.-H. Hong, E.-K. Suh, *Growth and properties of Al-rich $In_xAl_{1-x}N$ ternary alloy grown on GaN template by metalorganic chemical vapour deposition*, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 095402 (2008).
- [222] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As, K. Lischka, *Refractive index and gap energy of cubic $In_xGa_{1-x}N$* , Appl. Phys. Lett. **76**, 291 (2000).
- [223] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D.J. As, K. Lischka, *Determination of Optical Constants for Cubic $In_xGa_{1-x}N$ Layers*, Phys. Status Solidi B **216**, 265 (1999).
- [224] V. Cimalla, J. Pezoldt, G. Ecke, R. Kosiba, O. Ambacher, L. Spieß, G. Teichert, H. Lu, W. J. Schaff, *Growth of cubic InN on r-plane sapphire*, Appl. Phys. Lett. **83**, 3468 (2003).
- [225] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D. J. As, A. P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbeck, H. Riechert, *Lattice dynamics of hexagonal and cubic InN: Raman-scattering experiments and calculations*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2122 (2000).
- [226] P. Rinke, M. Scheffler, A. Qteish, M. Winkelnkemper, D. Bimberg, J. Neugebauer, *Band gap and band parameters of InN and GaN from quasiparticle energy calculations based on exact-exchange density-functional theory*, Appl. Phys. Lett. **89**,

161919 (2006).

- [227] M. Briki, A. Zaoui, F. Boutaiba, M. Ferhat, *Route to a correct description of the fundamental properties of cubic InN*, Appl. Phys. Lett. **91**, 182105 (2007).
- [228] P. Lautenschlager, M. Garriga, M. Cardona, *Temperature dependence of the interband critical-point parameters of InP*, Phys. Rev. B **36**, 4813 (1987).
- [229] W. A. Harrison, *Elementary Electronic Structure* (World Scientific, Singapore, 1999).
- [230] D. G. Pacheco-Salazar, J. R. Leite, F. Cerdeira, E. A. Meneses, S. F. Li, D. J. As, K. Lischka, *Photoluminescence measurements on cubic InGaN layers deposited on a SiC substrate*, Semicond. Sci. Technol. **21**, 846 (2006).
- [231] I. Gorczyca, N. E. Christensen, A. Svane, K. Laaksonen, R. M. Nieminen, *Electronic Band Structure of $In_xGa_{1-x}N$ under Pressure*, Acta Phys. Pol. A **112**, 203 (2007).
- [232] F. Bechstedt, K. Seino, P. H. Hahn, W. G. Schmidt, *Quasiparticle bands and optical spectra of highly ionic crystals: AlN and NaCl*, Phys. Rev. B **72**, 245114 (2005).

Danksagung

Die Anfertigung einer solchen Arbeit ist natürlich ohne jegliche Unterstützung nicht umzusetzen. An dieser Stelle möchte ich meinen herzlichsten Dank an diejenigen zum Ausdruck bringen, die mich während meiner Promotion unterstützt, ermuntert und voran getrieben haben.

Mein erster Dank gebührt meiner Frau Katja, meiner Mutter und natürlich auch meinen Geschwistern. Ihre Ermutigung, Unterstützung und Geduld waren stets eine große Stütze für mich in dieser Zeit.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Gobsch danke ich für seine großartige Unterstützung und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Rüdiger Goldhahn für seine exzellente fachliche Betreuung. Er stand mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite. Auch wenn wir nicht immer einer Meinung waren, so trugen doch die mit ihm geführten kritischen und spannenden Diskussionen sowie sein Engagement maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Ohne Material, sprich Proben, ist ein Experimentator natürlich auf verlorenem Posten. Deshalb möchte ich mich bei allen Probenlieferanten bedanken, welche teilweise auch zusätzlich erste Ergebnisse wie Hall-Messungen, PL-Spektren und strukturelle Daten lieferten. Namentlich sind das: H. Lu und W.J. Schaff (Cornell University) für die Überlassung von nicht-polarem InN, In- und M-polaren InN-, InGaN- und InAlN-Proben; G. Koblmüller und J.S. Speck (University of California at Santa Barbara) für die Bereitstellung von nicht-polaren sowie In- und N-polaren InN-Filmen; M. Kurouchi, H. Naoi und Y. Nanishi (Ritsumeikan Universität) sowie X. Wang und A. Yoshikawa (Chiba Universität) für die N-polaren InN- und InGaN-Schichten; J. Schörmann, D.J. As und K. Lischka, welche InN in Zinkblendestruktur zur Verfügung stellten.

Die VUV-Spektren aller Proben wurden am BESSY II in Berlin aufgenommen. Für die Betreuung und Mitwirkung vor Ort geht mein Dank an M. Cobet, C. Cobet, C. Werner und N. Esser vom ISAS Berlin.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch meine Mitstreiter und Weggefährten im Fachgebiet Experimentalphysik I lobend erwähnen. Dr. Carsten Buchheim, Marcus Röppischer (jetzt ISAS Berlin), Egidijus Sakalauskas und Georg Roßbach haben mit mir zusammen unzählige Messungen am BESSY II in nicht enden wollenden Tag- und Nachtschichten durchgeführt. Vielen Dank dafür! Ebenso durfte ich mit ihnen

interessante Fragen zu den Gruppe-III-Nitriden diskutieren und beantworten. G. Roßbach bin ich weiterhin für die Berechnungen der Übergangsenergien als Funktion der biaxial anisotropen Verspannung dankbar, welche mit einer von ihm geschriebenen Routine in *LabView* ausgeführt wurden. Dr. Andreas T. Winzer danke ich für die Einführung in das Programm *Mathematica*, das die Basis für meine selbstkonsistenten Berechnungen bildete. Weiterhin bedanke ich mich bei Christian Napierala, mit dem ich mich auf das Gebiet der optischen Eigenschaften von kubischem InN wagte.

Dr. Norbert Stein bin ich für den Beratungsservice in Sachen Labor-Optik dankbar. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Slava Shokhovets, der immer ein offenes Ohr für fachliche Fragen auf dem Gebiet der Halbleiterphysik hatte. Nicht unerwähnt dürfen auch meine weiteren Mitstreiter und Kollegen bleiben: Dr. Tobias Erb, Jochen Räthel, Roland Rösch und Maciej Neumann waren des Öfteren für die gute Stimmung verantwortlich und standen jederzeit zu angeregten Diskussionen bereit.

Einige Charakterisierungen und Messungen konnten in diesem Fachgebiet nicht umgesetzt werden. Für die Hilfe folgender Personen möchte ich mich ebenso bedanken. Dr. J. Pezoldt hat seine Zeit geopfert, um die IR-SE-Messungen an einigen Schichten durchzuführen. Dr. V. Cimalla (IAF Freiburg), Dr. K. Tonisch (Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien), M. Wieneke und Dr. J. Bläsing (Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) danke ich für die Messung und Auswertung zusätzlicher XRD-Daten. Dr. M. Feneberg (Universität Ulm) gilt mein Dank für die fruchtbare Zusammenarbeit und für PL- und IR-Reflexionsmessungen an vielen Proben.

Allen noch nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Fachgebietes Experimentalphysik I danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und gute Zusammenarbeit.