

Schwingungsverhalten lokaler Defekte in Breitband-Halbleitern

vorgelegt von

Diplom-Physiker
Georg Kaczmarczyk
aus Hindenburg

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr.rer.nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender : Prof. Dr. rer. nat. E. Sedlmayr
Berichter : Prof. Dr. rer. nat. C. Thomsen
Berichter : Priv. Doz. Dr. rer. nat. A. Hoffmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16.06.2006

Berlin 2006

D83

Nachstehend aufgeführte Veröffentlichungen enthalten Teile der vorliegenden Dissertation:

I. Broser, G. Kaczmarczyk, P. Thurian, R. Heitz, A. Hoffmann

Local vibrational modes of the CuO₄-cluster in ZnO

J. Cryst. Growth **159** (1996), 889

P. Thurian, G. Kaczmarczyk, H. Siegle, R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser,

B.K. Meyer, R. Hoffbauer, U. Scherz

Local vibrational modes of 3d elements in wurzite type ZnO and GaN crystals

Material Science Forum **196-201** (1995), 1571

H. Siegle, P. Thurian, L. Eckey, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. Hoffmann,

I. Broser, C. Thomsen, T. Detchprohm, K. Hiramatsu

Micro-Raman-scattering experiments of GaN layers deposited on sapphire and SiC substrates

Ohmsha Ltd. IOS Press Inc., International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes, eds. A. Yoshikawa, K. Kishino, T. Yasuda (1996), p. 488

H. Siegle, L. Filippidis, G. Kaczmarczyk, A. P. Litvinchuk, A. Hoffmann,

C. Thomsen

Acoustic and optical zone-boundary phonons in gallium nitride

23rd Int. Conf. on the Phys. of Semicond., Berlin, Germany, (World Scientific Publishing 1996), eds. M. Scheffler, R. Zimmermann, p. 537

H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A.P. Litvinchuk, A. Hoffmann,

C. Thomsen

Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN

Phys. Rev. B **55** (1997), 7000

P. Thurian, R. Heitz, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, I. Broser

Jahn-Teller effect of Cu²⁺ in II-VI compounds

XIII Int. Symposium on Electrons and Vibrations in Solids and Finite Systems (Jahn-Teller Effect), Berlin, Germany (1996), ed. H.-J. Schulz, special issue of Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. **201** (1997), 411

H. Siegle, I. Loa, P. Thurian, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. Hoffmann,

-
- C. Thomsen, D. Schikora, D. Hankeln, K. Lischka
Defect modes and disorder-induced Raman scattering in GaN
XIII Int. Symposium on Electrons and Vibrations in Solids and Finite Systems (Jahn-Teller Effect), Berlin, Germany (1996), ed. H.-J. Schulz, special issue of Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. **201** (1997), 187
- C. Schrepel, C. Göbel, U. Scherz, P. Thurian, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann
Isotope shift of local vibrational modes at transition-metal impurities in semiconductors
XIII Int. Symposium on Electrons and Vibrations in Solids and Finite Systems (Jahn-Teller Effect), Berlin, Germany (1996), ed. H.-J. Schulz, special issue of Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. **201** (1997), 295
- C. Göbel, C. Schrepel, U. Scherz, P. Thurian, G. Kaczmarczyk, and A. Hoffmann
Local vibrational modes at transition metal impurities in hexagonal AlN and GaN crystals
Material Science Forum **258-263** (1997), 1173
- A. Kaschner, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, U. Birkle, S. Einfeldt and D. Hommel
Defect complexes in highly Mg-doped GaN studied by Raman spectroscopy
phys. stat sol. (b) **216** (1999), 551
- A. Kaschner, H. Siegle, G. Kaczmarczyk, M. Straßburg, A. Hoffmann, C. Thomsen, S. Einfeldt and D. Hommel
Local vibrational modes in Mg-doped GaN grown by molecular beam epitaxy
Appl. Phys. Lett. **74** (1999), 3281
- G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann, C. Thomsen
Impurity-induced modes Mg, As, Si, and C in hexagonal and cubic GaN
Phys. Rev. B **61** (2000), 5353
- 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** (2000), 2122

G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann, and C. Thomsen
Temperature and pressure dependence of Mg local modes in GaN
Appl. Phys. Lett., **78** (2001), 198

T. Riemann, J. Christen, G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann,
A. Zeuner, D. Hofmann, B.K. Meyer
*Microscopic analysis of high quality thick ZnO CVD layers: imaging of growth
domains, strain relaxation, and impurity incorporation*
phys. stat. sol. (b) **229** (2002), 891

A. Kaschner, U. Haboeck, Martin Straßburg, Matthias Straßburg, G. Kaczmarczyk,
A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and
B. K. Meyer
Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N
Appl. Phys. Lett. **80** (2002), 1909

A. Zeuner, H. Alves, D.M. Hofmann; B.K. Meyer, A. Hoffmann, G. Kaczmarczyk,
M. Heuken, A. Krost, J. Bläsing
Heteroepitaxy of ZnO on GaN templates
phys. stat. sol. (b) **229** (2002), 907

H. Siegle, P. Thurian, L. Eckey, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. Hoffmann,
I. Broser, A. Litvinchuk, C. Thomsen, T. Detchprohm, and K. Hiramatsu
*Micro-Raman-Scattering Experiments of GaN Layers Deposited on Sapphire and
SiC* Proceedings of the ISBLLED, Chiba, 1996, Japan, p. 180-183 (1996)

H. Sterner, K. Karch, A. Schewiola, P. Pavone, D. Strauch, H. Siegle, G. Kaczmarczyk,
L. Filippidis, and C. Thomsen
*Theoretical and Experimental Study of the Lattice-Dynamical Properties of cubic
GaN*
International Conference on Silicon Carbide, III-nitrides and Related Materials
-1997, August 31-September 5, 1997, Stockholm City Conference Centre, Sweden,
Material Science Forum Vols. **264-268**, pp. 307-310, (1998)

Weitere Veröffentlichungen des Autors:

C. Thomsen and G. Kaczmarczyk

Raman Spectroscopy Experiments in High- T_C Superconductors

in: Models and phenomenology for conventional and high-temperature superconductivity, ed. G. Iadonisi, J.R. Schrieffer and M.L.Chiofalo (IOS Press, Amsterdam, 1998) p. 241

C. Thomsen and G. Kaczmarczyk

Vibrational spectroscopy in high-temperature superconductors

in: Handbook of Vibrational Spectroscopy, eds. J. M. Chalmer and P. R. Griffiths, (Wiley, Chichester, 2002) p. 2651-2669

H. Zhou, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegeis, B.K. Meyer, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann

Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)₂ core-shell structure

Appl. Phys. Lett. **80** (2002), 210

H. Zhou, H. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen

Effect of the (OH) surface capping on ZnO quantum dots

phys. stat. sol. (b) **229** (2002), 825

Abstract

Die Gruppe-III-Nitride und Zinkoxid stehen wegen ihres hohen Anwendungspotentials im Mittelpunkt des Forschungsinteresses. Ein vorläufiger Höhepunkt war die Vorstellung der ersten UV-Laserdiode und von Leuchtdioden für den blauen Spektralbereich. Trotz aller Fortschritte sind viele physikalische Fragen unbeantwortet geblieben. Einige davon werden in dieser Arbeit mit der experimentellen Methode der Raman-Streuung und Rechnungen mittels eines Valenzkraft-Modells behandelt.

Viele der physikalischen Merkmale eines Halbleiter-Systems wie z.B. Verspannung oder Dotierung wirken sich auf die gitterdynamischen Eigenschaften aus. Mit der Raman-Streuung 1. Ordnung wurden zunächst die Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone an GaN, AlN, InN und ZnO untersucht. Diese Ergebnisse dienten als Grundlage für die weitergehenden Untersuchungen. Mit der Raman-Streuung 2. Ordnung wurden die akustischen und optischen Phononen am Rand der Brillouin-Zone sowie ihre Kombinationen und Obertöne in den oben beschriebenen Halbleitern ermittelt. Anhand von detaillierten Berechnungen im Rahmen des erwähnten Valenzkraftmodells konnte eine Zuordnung dieser Phononen zu bestimmten Zweigen oder Punkten der Brillouin-Zone vorgenommen werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt erstmals in systematischer Weise die Physik lokaler Schwingungsmoden. Diese können durch die Eigendefekte des Halbleiters oder durch die eingebauten Störstellen entstehen. Sie wurden basierend auf den Kenntnissen der Gitterdynamik des ungestörten Kristalls untersucht. Experimentell gefundene neue Strukturen in GaN:Mg, GaN:As und ZnO:N wurden mit umfangreichen Berechnungen verglichen, so dass mögliche Ursachen dieser Linien geklärt werden konnten. Außerdem ließen sich so die Frequenzbereiche eingrenzen, in denen lokale Schwingungsmoden für Si- und C-Störstellen in hexagonalem GaN zu erwarten sind.

Im letzten Abschnitt wird der Einfluss der äußeren Parameter wie Temperatur oder Verspannung auf die Phononen-Frequenz untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Temperaturabhängigkeit von Wirtsphononen und lokalen Moden durch unterschiedliche Effekte dominiert wird. Bei den Wirtsphononen spielt der Volumeneffekt die entscheidende Rolle, bei den lokalen Moden dagegen der anharmonische Zerfall. Des Weiteren belegten die Rechnungen, dass das Ausbleiben einer Frequenz-Verschiebung der zusätzlichen Strukturen in GaN/GaAs bei druckabhängigen Messungen keinen Widerspruch zu ihrer Zuordnung als lokale Schwingungsmoden eindiffundierter Arsen-Atome darstellt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Kristallographische Grundlagen	5
2.2	Gitterdynamik	9
2.2.1	Ramanstreuung	11
2.2.2	Mikroskopische Beschreibung des Streuprozesses	13
2.2.3	Phänomenologische Beschreibung der Raman-Streuung	15
2.2.4	Einflüsse von Verspannung und Temperatur	19
2.3	Gitterdynamische Berechnungen	23
2.3.1	Valenzkraftmodell von Keating und Kane	29
2.3.2	Anharmonische Ergänzung des Valenzkraftmodells; Modell von Rüdcker und Methfessel	36
2.3.3	Lokale Schwingungsmoden im Skalenmodell	37
2.3.4	Isotopie-Effekt	42
2.3.5	Experimentelle Technik	45
2.3.6	Rechentechnik	47
3	Phononen des Idealkristalls	51
3.1	Galliumnitrid (GaN)	52
3.2	Aluminiumnitrid (AlN)	69
3.3	Indiumnitrid (InN)	74
3.4	Zinkoxid (ZnO)	85
3.5	Vergleichende Diskussion	97
3.5.1	Nitride	97
4	Lokale Schwingungseigenschaften der dotierten Halbleiter	103
4.1	Lokale Moden von Dotieratomen auf Ga-Gitterplatz	104

4.2	Lokale Moden von Dotieratomen auf N-Gitterplatz	118
4.3	Defekte in ZnO	129
4.4	Was beeinflusst den Wert des scaling factors s ?	136
5	Einfluss der äußeren Parameter auf die Schwingungsmoden	141
5.1	Temperaturabhängigkeit der Phononen	142
5.2	Verspannung	151
6	Zusammenfassung	155
A	Ramanstreuung 2. Ordnung (Auswahlregeln)	159
B	Gitterdynamik der Substrate	161
	Literaturverzeichnis	162

Kapitel 1

Einleitung

Die II-VI und III-V Breitbandhalbleiter erfuhren aufgrund ihrer möglichen Anwendungen als optoelektronische Bauelemente große Aufmerksamkeit. Bei den III-V Halbleitern sind insbesondere die Gruppe III-Nitride ein Objekt intensiver Untersuchungen. Die direkten Bandlücken dieser binären und ternären Verbindungen decken den Bereich zwischen 1 eV (InN) ([Dav02, Bec03]) und 6 eV (AlN) ([Pee78]) ab. Das entspricht einem Wellenlängenbereich von 1240 nm bis 200 nm, *d.h.* vom Infraroten bis hin zum Ultravioletten. GaN ist der prominenteste Vertreter dieser Gruppe [Str92].

Die schwierige technologische Handhabung des Galliumnitrids führte dazu, dass weiter nach einem alternativen Material gesucht wurde. Die optischen und elektronischen Eigenschaften von GaN und ZnO sind sehr ähnlich (z.B. Bandlücke, Kristallstruktur etc.) [Gil98], [Tho60]. Infolgedessen erlebte ZnO in den 90er-Jahren eine Renaissance, die sich in umfangreichen Untersuchungen und zahlreichen wissenschaftlichen Publikationen widerspiegelt. Darüber hinaus wird die Anwendung der semi- oder ferromagnetischen Eigenschaften von ZnO:Mn und ZnO:Co in Spintronik-Systemen erforscht. Diese und andere zahlreiche Anwendungen erklären das große Interesse an beiden Halbleitersystemen. Das Verständnis der Grundeigenschaften ist unabdingbare Voraussetzung, um die Materialqualität eventueller Bauteile zu verbessern.

Entscheidend für die breite Anwendbarkeit aller Halbleiterverbindungen ist, dass das Ausgangsmaterial durch den Einbau von Fremdatomen in seinen elektrischen und optischen Eigenschaften gestaltet werden kann. Die im Kristall eingebauten Fremdatome führen zu Störstellen, die hinsichtlich ihrer Bindungsenergie in flache und tiefe Störstellen unterteilt werden können. Während die flachen Störstellen

hauptsächlich die elektrischen Eigenschaften beeinflussen, sind die tiefen Störstellen mit ihren oft nicht abgeschlossenen inneren Schalen und großen Bindungsenergien für die Optoelektronik von besonderer Relevanz [Pan86]. Sie wirken oft als effiziente Rekombinationszentren für freie Ladungsträger und können beispielsweise deren Lebensdauer in schnellen optoelektronischen Bauelementen verkürzen [Aus88]. Eine gewollte Dotierung kann aber auch gleichzeitig zu einer ungewollten Erzeugung von Eigendefekten sowie zur Verringerung der Ladungsträgerkonzentration führen. Eine gezielte Optimierung der Kristalle ist somit erst auf der Grundlage eines mikroskopischen Verständnisses einzelner Störstellen möglich.

Trotz der Verfügbarkeit von Leuchtdioden für den blauen Spektralbereich basierend auf der GaN- ([Nak97]) oder ZnO-Technologie ([Tsu05]) sind einige der grundlegenden physikalischen Problemstellungen bisher nur ansatzweise verstanden worden.

Eine experimentelle Untersuchung des Einflusses eingebauter Fremdatome auf die Gitterdynamik der Gruppe III-Nitride setzt eine höhere Konzentration an Störstellen (im ppm-Bereich) bei einer guten Probenqualität voraus. Lange Zeit konnten diese Untersuchungen wegen der beschriebenen Einschränkungen mittels Raman-Spektroskopie nicht durchgeführt werden. Da der Einbau von Störstellen oder Defekten die Phononenspektren undotierter Materialien modifiziert, können Störstellen-spezifische Erkenntnisse aus der Analyse gitterdynamischer Eigenschaften gewonnen werden.

Ziel dieser Arbeit ist zunächst eine detaillierte experimentelle und theoretische Untersuchung von Phononendispersionskurven der Gruppe III-Nitride (GaN, AlN, InN) und ZnO. Diese dienen dann als Referenz für weitere Untersuchungen an dotierten Proben mit der Zielsetzung, die Gitterdynamik der Störstellen und Defekte zu klären. Noch immer geht der Kenntnisstand über die Gitterdynamik mancher dieser Verbindungen nicht über die Frequenzen der Phononen am Γ -Punkt der Brillouin-Zone hinaus. Nur einzelne Werte wurden publiziert, aber z.B. für InN war die vollständige Phononendispersion nicht bekannt. Die erste für kubisches GaN lieferten die *ab initio*-Berechnungen von Karch *et al.* [Kar97b]. Ein Hauptanliegen war also, insbesondere über InN und AlN mit Berechnungen und experimentellen Arbeiten neue Erkenntnisse zu gewinnen, und zwar nicht nur über die hexagonale Phase, sondern auch über die noch weniger untersuchte kubische.

Den experimentellen Zugang zur Gitterdynamik erlangt man mittels Raman-Spektroskopie. Gegenüber den Raman-Spektren 1. Ordnung enthalten solche 2.

Ordnung Informationen über die Phononenzustände der gesamten Brillouin-Zone. Die Interpretation der Strukturen wird durch gruppentheoretische Überlegungen und Vergleich mit berechneten Phononendispersionskurven vorgenommen. Die Einzelheiten zu deren Berechnung und der Phononen-Zuordnung findet man in **Kapitel 3**.

Während in Kap. 3 die undotierten Kristalle Gegenstand der Forschung sind, befasst sich das **4. Kapitel** mit der Gitterdynamik dotierter Halbleiter. Die Dotierung eines Kristalls kann zu einer mehr oder weniger deutlichen Veränderung des Phononenspektrums führen. Entscheidend für die Beobachtung der Störstellen-induzierten Moden ist einerseits eine ausreichend hohe Dotierung, andererseits ihre energetische Position im Verhältnis zu den Wirtsphononen. Zusammenfassend lässt sich sagen: Je geringer die Intensität der Phononenzustandsdichte, desto einfacher die Beobachtung der Störstellen-Moden.

Die Identifizierung der Störstellen bzw. Defekte, welche zu den zusätzlichen Strukturen führen, erfolgt durch einen Vergleich der experimentellen Frequenzen mit den Ergebnissen von Rechnungen in einem Cluster. Dafür werden die Kraftkonstanten des ungestörten Kristalls, z.B. GaN, benötigt. Die Änderung der Bindungsstärke um die Störstelle ist nur in den seltensten Fällen bekannt. Sie wird bei den Berechnungen durch einen Faktor s skaliert. Dieser Faktor beschreibt die relative Änderung der Bindungsstärke im Vergleich zum Idealkristall.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen sollen die vermuteten Ursachen für die zusätzlichen Strukturen in Raman-Spektren überprüfen. So zeigen Messungen an GaN-Schichten, die auf GaAs gewachsen wurden, neben den Phononen des Idealkristalls eine Vielzahl zusätzlicher Linien. Von Siegle *et al.* [Sie97b, Sie98b] wurde zwar gezeigt, dass diese durch die Eindiffusion von As aus dem Substrat in die Schicht hervorgerufen werden. Die Zahl der Linien und das Verhalten bei druckabhängigen Raman-Messungen konnten sie nicht eindeutig erklären. Zusätzliche Rechnungen, bei denen das Modell durch Ergänzung um **anharmonische** Terme modifiziert wurde, machen den Einfluss der Volumenänderung auf diese Strukturen deutlich.

In **Kapitel 5** wird das Verhalten der Phononen unter dem Einfluss von äußeren Parametern wie Temperatur und Verspannung untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Phononen wird sowohl durch die thermische Expansion des Gitters als auch durch den anharmonischen Zerfall der Phononen beeinflusst. Es wird analysiert, welcher der beiden Effekte der dominierende Teil bei der Temperatur-

abhängigkeit der Wirtsphononen ist. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit dem Einfluss der Temperatur auf lokale Schwingungsmoden. Dabei wird untersucht, ob diese Abhängigkeit beider Arten von Schwingungsmoden durch dieselben Effekte dominiert wird.

Im letzten Abschnitt **Kapitel 6** wird eine zusammenfassende Darstellung gegeben.

Kapitel 2

Grundlagen

An den Anfang wird eine Einführung in die wesentlichen Grundlagen zu dieser Arbeit gestellt. Dieses Kapitel ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil wird auf die Kristallstruktur und ihren Einfluss auf die Gitterdynamik der hier untersuchten Materialsysteme (Gruppe III - Nitride und Zinkoxid) eingegangen. Der zweite behandelt die relevanten Grundlagen der Raman-Spektroskopie. In diesem Abschnitt werden die Auswahlregeln für kubische und hexagonale Kristalle aufgeführt, die beiden Modifikationen in denen die Gruppe III - Nitride kristallisieren können. Weiterhin wird auf die Auswahlregeln für Streuprozesse höherer Ordnung eingegangen, welche die Zuordnung der zahlreichen Strukturen in Raman-Spektren ermöglichen. Zusätzlich wird der Einfluss von Temperatur, Verspannung, und Dotierung der Kristalle auf die Raman-Moden beschrieben. Der letzte Teil stellt die theoretischen Modelle vor, mit deren Hilfe die Dispersionskurven, die Frequenz lokaler Schwingungsmoden und der Einfluss der Temperatur auf die Frequenz der Phononen berechnet wurden.

2.1 Kristallographische Grundlagen

In diesem Abschnitt wird die kristallographische Struktur der untersuchten Materialien beschrieben. Es sind einerseits die Gruppe III-Nitride wie GaN, AlN bzw. InN, aber auch ZnO als Vertreter der II-VI Halbleiter.

Während die Nitride prinzipiell in drei unterschiedlichen Kristallstrukturen existieren können, und zwar in der hexagonalen Wurtzit-Struktur, der kubischen Zinkblende-Struktur oder in der kubischen Kochsalz-Struktur, wird ZnO nur als hexagonale Wurtzit-Struktur beobachtet.

Unter Normalbedingungen kristallisieren GaN, AlN und InN in der hexa-

gonalen Modifikation und werden in der Literatur als α -GaN, -AlN und -InN bezeichnet. Die kubische Modifikation dieser Verbindungen ist metastabil und wird vorrangig unter Verwendung von kubischen Substraten bei dem Wachstumsprozess abgeschieden. Die Literatur berichtet über das erfolgreiche Wachstum der Zinkblende-Modifikation unter Verwendung von Si [Lei94, Lin95], MgO [Pet92, Pow93] und GaAs [Str91, Bra95, As96, Sch96] als Substrat. In dem weiteren Text wird die kubische Zinkblende-Struktur einfachheitshalber nur als kubisch bezeichnet. Bei der dritten Kristallstruktur handelt es sich um eine Hochdruck-Phase. Ueno *et al.* [Uen92, Uen94] zeigten, dass der Übergang von der Wurtzit-Struktur zu der Kochsalz-Struktur bei Drücken von 12,1 GPa (InN), 22,9 GPa (AlN) und 52,2 GPa (GaN) beobachtet wurde. Diese Arbeit beschränkt sich auf experimentelle Untersuchungen und die Berechnungen der hexagonalen Wurtzit- und der kubischen Zinkblende-Struktur.

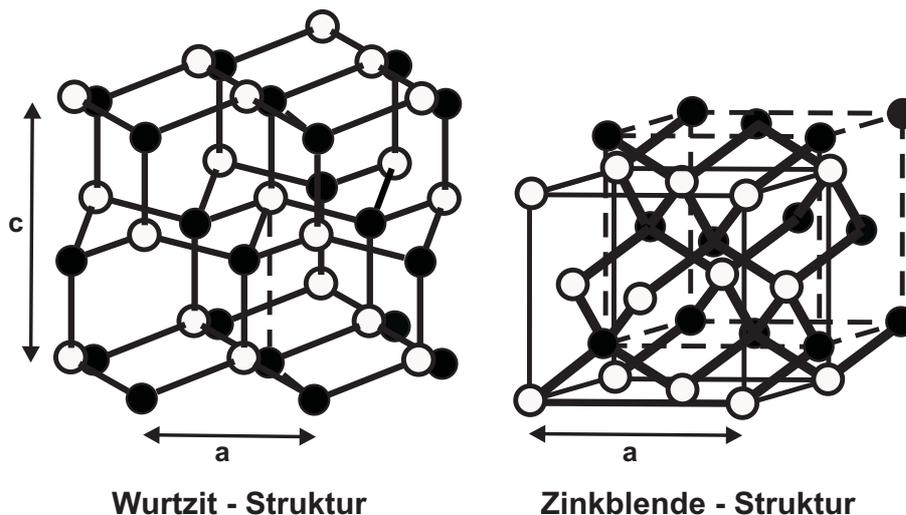


Abbildung 2.1: Hexagonale Wurtzit-Struktur (links) und kubische Zinkblende-Struktur (rechts). Die Einzeitzellen der jeweiligen Kristallstruktur werden durch die eingezeichneten Gitterkonstanten a , c bzw. a aufgespannt.

Die Zinkblende-Struktur besteht aus zwei kubisch-flächenzentrierten (fcc) Teilgittern mit der Gitterkonstante a , die um $1/4$ der Raumdiagonalen einer kubischen Elementarzelle gegeneinander versetzt sind, und sich vom Diamantgitter dadurch im Aufbau unterscheidet, dass die beiden Teilgitter mit unterschiedlichen Atomen besetzt sind. Das zu dieser Struktur gehörige Bravais-Gitter ist kubisch-flächen-

zentriert und wird in kartesischen Koordinaten durch die Translationen

$$a_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad a_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad a_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

aufgespannt. In dieser Struktur ist jedes Atom durch vier gleich weit entfernte Atome (*nächste Nachbarn*) aus dem anderen Untergitter im Abstand $(\sqrt{3}/4)a$ umgeben, welche die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders besetzen. Das betrachtete Atom im Ursprung, d.h. $r \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$, hat vier *nächste Nachbarn* anderer Atom-Sorte und zwölf *übernächste Nachbarn* gleicher Sorte, die von diesem $(\sqrt{2}/2)a$ entfernt sind.

Die Ähnlichkeit zwischen der Wurtzit- und der Zinkblende-Struktur besteht in der Anordnung der nächsten Nachbaratome. In beiden Strukturen besetzen die nächsten Nachbarn eines Atoms die Ecken eines Tetraeders. In der Zinkblende-Struktur handelt es sich um einen regelmäßigen Tetraeder, was in einem idealen Wurtzitgitter einem Verhältnis der Gitterkonstanten von $c/a = \sqrt{8/6} \approx 1.633$ entspricht. In realen Wurtzitgittern weicht dieses Verhältnis jedoch vom Idealwert ab, z.B. ZnO (1.602), GaN (1.624) und InN (1.611). Deshalb sind die vier Positionen der nächsten Nachbarn im Wurtzitgitter nicht mehr äquivalent. Diese Anisotropie des Wurtzitgitters macht sich in der Stapelfolge beider Strukturen am deutlichsten bemerkbar (siehe Abb. 2.2).

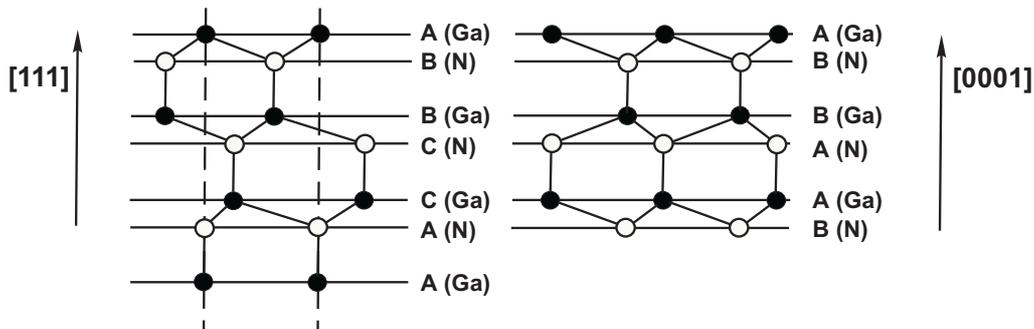


Abbildung 2.2: Unterschiedliche Stapelfolgen in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (rechts, ABABAB...) und in der kubischen Zinkblende-Struktur (links, ABCABC...).

Diese Abbildung zeigt die Anordnung der Gitteratome in der Zinkblende-Struktur in der Richtung der Raumdiagonalen $[111]$ und in der Wurtzit-Struktur in Richtung der kristallographischen c -Achse $[0001]$. Während die übernächsten Nachbarn in der Zinkblende -Struktur versetzt angeordnet sind, findet man in

der Wurtzit-Struktur eine alternierende Anordnung dieser Nachbaratome. Dieser Unterschied in der Anordnung der Atome hat eine entscheidende Auswirkung auf den Verlauf der Phononenzweige in der Dispersionskurve der Kristalle mit hexagonaler Wurtzit-Struktur (vgl. Kap. 2.2).

Die Elementarzelle des Wurtzitgitters enthält im Unterschied zum Zinkblendegitter vier statt nur zwei Atome. Die Gitteratome eines Wurtzitgitters sind senkrecht zur kristallographischen c -Achse in Schichten angeordnet, in denen sie die Ecken gleichseitiger Dreiecke bilden. Bei der Projektion in Richtung der hexagonalen Achse decken sich die Atomlagen der jeweils übernächstbenachbarten Schichten, während in den jeweils nächstbenachbarten Schichten die Mittelpunkte der durch die Atome der anderen Schicht gebildeten Dreiecke abwechselnd besetzt bzw. leer gelassen werden.

Die hexagonale Elementarzelle wird durch die Basisvektoren

$$a_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad a_2 = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad a_3 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3}\sqrt{6} \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

aufgespannt. In der folgenden Tabelle (Tab. 2.1) sind die Gitterparameter aller hier untersuchten Materialien zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten der Wurtzit- und Zinkblende-Struktur von BN, AlN, GaN und InN in Einheiten von Å. Die angegebenen Werte für die Gitterkonstanten wurden aus den Referenzen entnommen. Werte ohne Angabe stammen aus [Lan82a] und [Lan82b].

Symmetrie	Material	$a[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	Ref.
C_{3v}	GaN	3.189	5.185	[Hir93]
	AlN	3.112	4.982	[Gil98]
	InN	3.54	5.69	[Osa75]
	ZnO	3.252	5.213	
T_d	BN	3.615, 3.6157		
	GaN	4.50, 4.52		[Gil98]
	AlN	4.37, 4.38		[Pet92]
	InN	4.98		[Str93]

2.2 Gitterdynamik

Die Gitterdynamik ist einer der ältesten Zweige der Festkörperphysik. Ihre Anfänge werden durch Arbeiten wie „**Die Plancksche Theorie der Strahlung**“ und „**Die Theorie der spezifischen Wärme**“ ([Ein07]) sowie „**Über Schwingungen in Raumgittern**“ ([Bor12]) gekennzeichnet. Der in der Literatur über Gitterdynamik allgegenwärtige Begriff der **Phononen** wurde erst in den 30er Jahren von I. Tamm ([Sei52]) oder J. Frenkel ([Fre32]) eingeführt. Diese frühen Veröffentlichungen zeigen, dass Gitterdynamik anfänglich zur Beschreibung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit benutzt wurde. So verwendeten z.B. Einstein und Debye bei ihren Beschreibungen der Wärmekapazität des Gitters keine Phononenspektren, wie sie hier beschrieben werden, sondern untersuchten Dispersionsrelationen der Normalschwingungen einfacher Strukturen und machten keine speziellen Annahmen über die Kristallstruktur. Sie charakterisierten die Kristallstrukturen durch ihr Volumen und damit die Zahl der schwingenden Gitterteilchen sowie durch die Annahme der periodischen Randbedingungen.

Genauere Aussagen über die Spektren der Gitterschwingungen liefern erst Theorien, die auf den Bewegungsgleichungen der Gitterteilchen basieren. Das Born-von Karman Modell [Bor88] stellt einen ersten Versuch der Berechnungen von Dispersionskurven in Halbleitern dar. In diesem Modell wurden die Atome als feste Kugeln und die Bindungen zwischen ihnen als Feder beschrieben. Für C und Si bestimmte Born [Bor14] aus den Rückstellkräften durch die Verschiebung der Atome zwei Kraftkonstanten. Basierend auf diesem Modell berechnete Hsieh [Hsi54] die Phononendispersion in Si. Diese Berechnung versagt jedoch bei der korrekten Beschreibung der kurzwelligen Dispersionszweige.

Erst die Entwicklung von neuen experimentellen Techniken wie inelastische Neutronenstreuung oder Fortschritte wie z.B. in der Raman-Spektroskopie durch die Entwicklung des Lasers, rief verstärkte Aktivitäten auf dem Gebiet der Gitterdynamik hervor.

Die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle haben die hexagonale Wurtzit- oder die kubische Zinkblende-Struktur, womit sie entweder der Raumgruppe C_{6v}^4 ($P6_3mc$) oder der Raumgruppe T_d^2 ($F\bar{4}3m$) angehören. Die vier Atome in der Elementarzelle der Wurtzit-Struktur (vgl. Abb. 2.1) führen zu neun optische Moden, die durch gruppentheoretische Analyse der Gitterschwingungen am Γ -Punkt in $\Gamma_{vib}^{opt} =$

$A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$ zerlegt werden können. Die beiden polaren Moden A_1 und E_1 sind sowohl infrarot- als auch Raman-aktiv und jeweils entlang der optischen z -Achse und in der Grundebene (x,y) polarisiert (dabei repräsentieren x , y und z die Hauptachsen des Kristalls). Die restlichen, nicht polaren Gitterschwingungen (E_2) sind nur Raman-aktiv, während die B_1 Moden still bleiben (d.h. diese Moden sind sowohl infrarot- als auch Raman-inaktiv). Die dynamischen Eigenschaften dieser Kristall-Struktur werden stark durch die Anisotropie und die ionisch-kovalente Mischbindung beeinflusst. Die Anisotropie der kurzreichweitigen zwischenatomaren Kräfte ist somit für die Aufspaltung zwischen den A_1 und E_1 Moden verantwortlich. Das makroskopische elektrische Feld, das durch die Mischbindung bedingt ist, führt zu einer Aufspaltung der optischen A_1 und E_1 -Moden in transversale ($A_1(TO)$, $E_1(TO)$) und longitudinale ($A_1(LO)$, $E_1(LO)$) Komponenten.

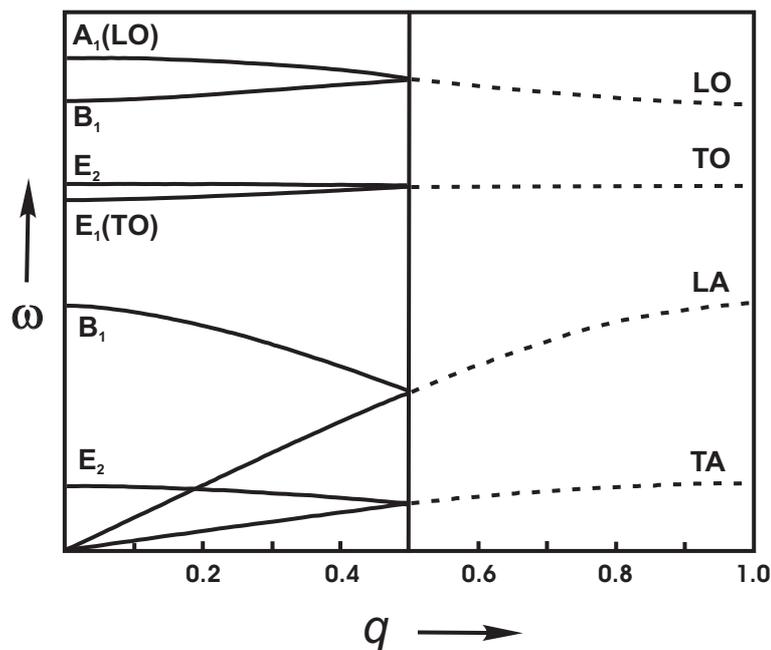


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Rückfaltung der Phononenzweige beim Übergang von der kubischen Zinkblende-Struktur in die hexagonale Wurtzit-Struktur.

Eine Zinkblende-Struktur (T_d^2) ist im Prinzip ein Diamantgitter, dessen Gitterplätze je zur Hälfte mit den unterschiedlichen Atomen der Verbindungen besetzt sind. Es enthält zwei Atome pro Elementarzelle. Die dazugehörigen Raman-Spektren besitzen somit drei optische Moden, eine longitudinal optische (LO)

Schwingungsmoden und eine zweifach entartete transversal optische (TO) Mode. Beide in dieser Arbeit untersuchten Kristall-Strukturen zeigen sehr starke Ähnlichkeiten. Ein Vergleich der atomaren Umgebungen beider Strukturen (vgl. Abb.2.2) zeigt, dass sie sich erst in der atomaren Lage der dritten Gitterebene unterscheiden. Durch eine Umordnung der Gitterebenen senkrecht zu der [111]-Richtung lässt sich die Zinkblende- in die Wurtzit-Struktur überführen. Infolge dieser Umwandlung faltet die Γ -L Strecke in der kubischen Brillouin-Zone zum Γ -Punkt zurück und verdoppelt damit die Anzahl der Moden [Lou64]. Die Faltung und ihre Auswirkung auf die Anzahl der Moden am Γ -Punkt und auf ihre energetische Lage sind in der Abb. 2.3 veranschaulicht. Die beiden longitudinalen Moden am L-Punkt der kubischen Brillouin-Zone werden nach der Faltung zu den stillen B_1 Moden am Γ -Punkt, während die transversalen Moden die zweifach entarteten E_2 -Moden bilden.

Zum weiteren Verständnis der Gitterdynamik werden oft die Auslenkungen der Normalmoden benötigt. Während die Auslenkung der Atome bei den A_1 - und B_1 -Moden ausschließlich in Richtung der c -Achse erfolgt, schwingen die Atome bei den E_1 - und E_2 -Moden senkrecht dazu. Die zweifache Entartung der E_1 - und E_2 -Moden ist darauf zurückzuführen, dass die Schwingungen in x - und y -Richtung linear unabhängig aber energetisch gleich sind.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die Grundlagen des Raman-Effekts behandelt, der Methode, mit deren Hilfe die Gitterdynamik in dieser Arbeit experimentell untersucht wurde.

2.2.1 Ramanstreuung

Wechselwirkt elektromagnetische Strahlung ($h\nu$) mit einem Molekül oder einem Festkörper, kann die Energie der Strahlung zum größten Teil reflektiert, transmittiert oder absorbiert werden. Nur ein geringer Teil der einfallenden Strahlung wird gestreut. Die Art der Streuung wird durch die Beschaffenheit der Streuzentren bedingt. An Streuzentren, die reine örtliche Inhomogenität und keine zeitliche Abhängigkeit aufweisen, kommt es zu elastischer Streuung. Dabei findet keine Änderung der Frequenz und somit keine Energieänderung der einfallenden Strahlung (Primärstrahl) statt. *Tyndall*- und *Rayleigh*-Streuung gehören zu dieser Art von Streuungen.

Im Allgemeinen versteht man unter der inelastischen Streuung die Erzeugung

oder die Vernichtung von Elementaranregungen wie Phononen, Plasmonen, Polaronen oder Magnonen ([Mad78]), was einer zeitlichen Änderung der Inhomogenitäten (Streuzentren) entspricht. Eine der bekanntesten inelastischen Streuungen im Bereich der Festkörperphysik ist die nach ihrem Entdecker benannte RAMAN-Streuung ([Ram28]). Im Jahre 1928 beschrieb C.V. Raman und unabhängig davon G. Landsberg ([Lan28]) diese Streuungsart. Sie (auch als Raman-Effekt bezeichnet) wurde theoretisch von Smekal ([Sme23]) lange vor einem erfolgreichen experimentellen Nachweis vorausgesagt.

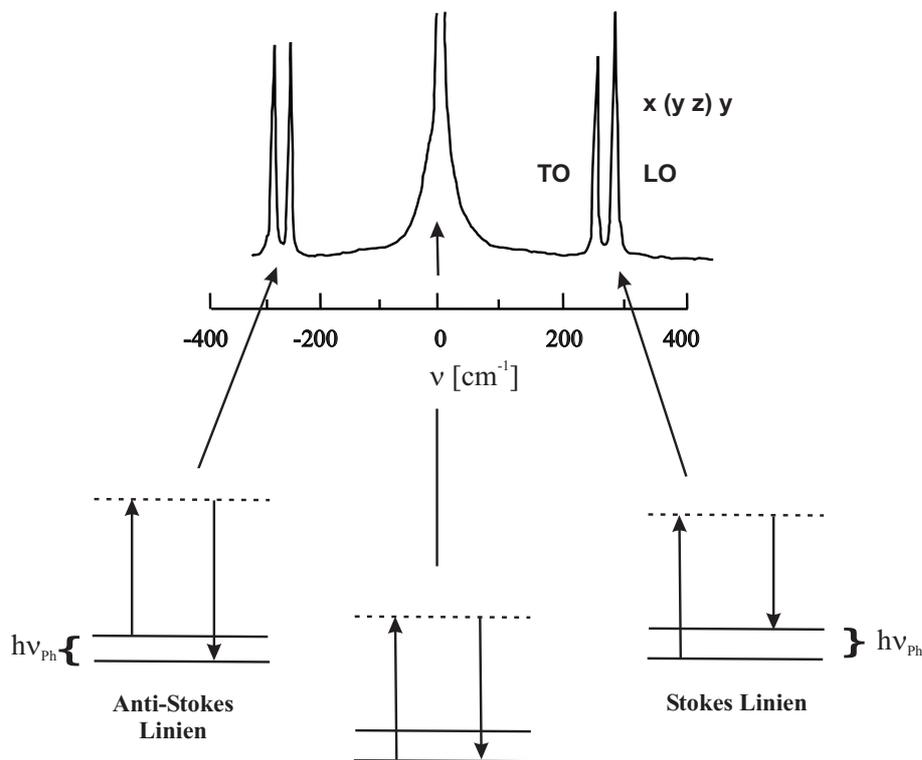


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Raman-Spektrums und die Zuordnung an die jeweiligen Streuprozesse.

Raman-Spektroskopie stellt eine optische und nahezu zerstörungsfreie Spektroskopiemethode dar, die neben Anwendungen in der Chemie gerade in der Festkörperphysik als eine Analyse-Methode der chemischen Zusammensetzung der Kristalle und zur Qualitätskontrolle verbreitet ist. Dabei wird die Wechselwirkung des einfallenden Lichts mit den Gitterschwingungen der zu untersuchenden Kristalle ausgenutzt. Das inelastisch gestreute Licht liefert Informationen, aus denen man anhand der materialcharakteristischen Phononen auf die chemische Zusammensetzung, kristalline Qualität, Ladungsträgerkonzentration und Verspannungen der untersuchten Proben schließen kann.

2.2.2 Mikroskopische Beschreibung des Streuprozesses

Die Raman-Streuung ist ein indirekter Prozess. Das eingestrahlte monochromatische Licht erzeugt in dem untersuchten Medium Elektron-Loch-Paare, die mit den Phononen des Materials wechselwirken. Dabei kann Energie an das Material durch Erzeugung von Phononen abgegeben (Stokes-Prozess) oder Energie aus dem Material durch Vernichtung von Phononen aufgenommen (Anti-Stokes-Prozess) werden. Die mikroskopische Beschreibung beruht auf der Einführung einer Elektron-Photon und einer Elektron-Phonon Wechselwirkung in der Störungstheorie 3. Ordnung [Lou63]. Die Wahrscheinlichkeit w , dass zu einem Zeitpunkt t ein Photon $\hbar\omega_i$ absorbiert und ein Photon der Energie $\hbar\omega_s$ zusammen mit einem Phonon $\hbar\omega_{Ph}$ erzeugt werden, wird durch folgende beschrieben:

$$w(t) = \langle n_i - 1, n_s + 1, n_j + 1, 0 | \exp(-iHt/\hbar) | n_i, n_s, n_j, 0 \rangle, \quad (2.3)$$

wo n_i die Anzahl der einfallenden Photonen, n_s die der gestreuten und n_j die der erzeugten Phononen beschreiben. Der Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung des Lichtes mit dem Festkörper beschreibt, $H = H_0 + H_{ER} + H_{EL}$, setzt sich aus dem des ungestörten Systems (H_0), der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und Photonen (H_{ER}) und dem Hamiltonoperator der Elektronen-Phonon Wechselwirkung (H_{EL}) zusammen. Eine direkte Streuung eines Photons an einem Phonon (Photon-Phonon Wechselwirkung) ist bei Raman-Streuung vernachlässigbar.

Der Raman-Streuprozess kann somit als ein Dreistufen-Prozess aufgefasst werden und ist in der Abb. 2.5a) schematisch dargestellt:

- Ein einfallendes Photon ($\hbar\omega_i$) wird absorbiert und erzeugt dabei ein Elektron-Loch Paar (H_{ER}).
- Das Elektron (Loch) wird aus dem Zustand $|l\rangle$ in den virtuellen Zustand $|m\rangle$ gestreut (H_{EL}). Bei dieser Streuung wird ein Phonon mit der Frequenz ω_{Ph} erzeugt oder vernichtet.
- Bei der Rekombination des Elektron-Loch Paares wird ein Photon der Energie $\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_{Ph}$ emittiert (H_{ER}).

Für einen Streuprozess erster Ordnung müssen die Energie- und Impulserhaltung in folgender Form erfüllt sein.

$$\begin{aligned} \hbar\omega_s &= \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_{ph} \\ \vec{k}_s &= \vec{k}_i \pm \vec{q} \end{aligned} \quad (2.4)$$

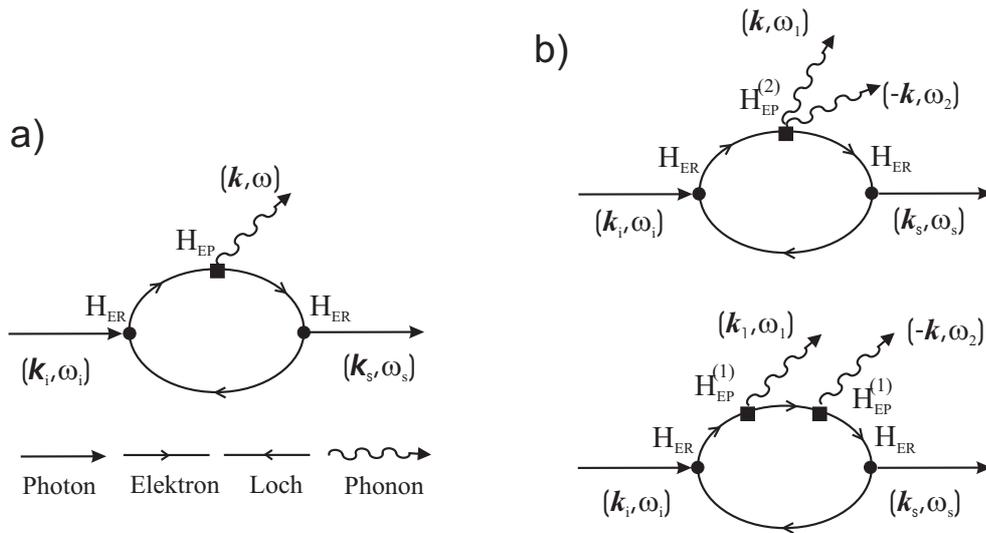


Abbildung 2.5: Feynman-Diagramme a) für die Stokes-Raman-Streuung 1. Ordnung und b) für zwei mögliche Raman-Streuprozesse 2. Ordnung.

Der Frequenzunterschied zwischen dem gestreuten und dem eingestrahltten Licht entspricht der Frequenz eines Phonons ω_{ph} . Analog der Abb. 2.4 entspricht das positive Vorzeichen einer Aufnahme von Energie aus dem Material durch Vernichtung von Phononen (Anti-Stokes-Prozess) und das negative Vorzeichen einer Abgabe von Energie ans Material durch Erzeugung von Phononen. Da die Impulse \vec{k}_i und \vec{k}_s im Bereich des Wellenvektors des Lichts liegen, ist die Anregung auf die unmittelbare Umgebung des Zentrums der Brillouinzone ($|\vec{q}| \simeq 0$) beschränkt. Da die Raman-Streuung ein sehr schnell ablaufender Prozess ist ($\tau \simeq 0.1$ ps), muss die Erzeugung der Elektron-Loch-Paare aufgrund der Energie/Zeit-Unschärfere-lation während der Streuung keinen realen Zuständen entsprechen, sondern diese können auch virtuell sein. Somit muss die Energieerhaltung nur für den Gesamtprozess gelten, während der Wellenvektor bei jedem Teilprozess erhalten bleiben muss.

Sind beim Streuprozess mehrere Phononen beteiligt (Raman-Streuung 2. oder höherer Ordnung) oder liegt eine Störung des Kristalls vor, ist die Einschränkung auf die Streuung am Γ -Punkt der Brillouin-Zone nicht mehr gegeben. In Streuprozessen zweiter Ordnung muss der Gesamtimpuls lediglich die Bedingung $\vec{q}_1 \pm \vec{q}_2 = \vec{q}_i \pm \vec{q}_s = \simeq 0$ erfüllen. Die beteiligten Phononen können sich somit über die gesamte Brillouin-Zone erstrecken ($\vec{q} > 0$), wodurch eine Abtastung der gesamten Phononenzweige ermöglicht wird. Bei den Streuprozessen 2. Ordnung unterscheidet man

zwischen den Obertönen und den Kombinationen. Die Obertöne beschreiben eine Streuung, bei der zwei gleiche Phononen mit $\vec{q}_1 = -\vec{q}_2$ beteiligt sind. Bei einer Kombination müssen die beiden Phononen nicht aus demselben Phononenzweig der Dispersionskurve stammen. Man unterscheidet bei diesem Prozess zwischen Summen- und Differenzprozessen.

Die mikroskopische Theorie der Raman-Streuung 2. Ordnung wurde von Gangly und Birman [Gan67] aufgestellt. Die beiden wesentlichen Prozesse, die einen Beitrag zur Raman-Streuung 2. Ordnung liefern können [Car82], sind in der Abb. 2.5 b) dargestellt:

- Ein Streuprozess, bei dem zwei Phononen gleichzeitig durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung emittiert werden. Es handelt es um einen Dreistufen-Prozess ähnlich dem der Raman-Streuung 1. Ordnung.
- Ein Streuprozess, bei dem zwei Phononen durch zwei aufeinander folgende Elektron-Phonon-Wechselwirkungen emittiert werden.

2.2.3 Phänomenologische Beschreibung der Raman-Streuung

Die phänomenologische Beschreibung der Raman-Streuung basiert auf der Wechselwirkung von Licht mit Materie im Rahmen einer Dipolnäherung. Das einfallende Licht induziert mit seinem elektrischen Feld $\vec{E}(\vec{k}_L, \omega_L)$ über die Suszeptibilität $\vec{\chi}(\omega_L, \omega_S(\vec{k}))$ eine Polarisation \vec{P} :

$$\vec{P}(\vec{k}_s, \omega_s) = \chi(\omega_i, \omega_s(\vec{k})) \cdot \vec{E}(\vec{k}_i, \omega_i) \quad (2.5)$$

Die Indizes i und s stehen jeweils für das einfallende („incident“) bzw. gestreute („scattered“) Licht. Ist die Suszeptibilität χ konstant, so oszilliert das Dipolmoment mit der Frequenz des einfallenden Lichts und strahlt dann seinerseits diese Frequenz ab. Als Ergebnis wird das Signal elastischer Streuung beobachtet.

Die elektrische Suszeptibilität χ in der Gl. 2.5 ist eine Funktion der Kernkoordinaten und hängt somit von den Gitterschwingungen $\omega(q)$ ab. Im Fall der inelastischen Streuung führen Gitterschwingungen oder elektrische Anregungen zur zeitlichen oder zur örtlichen Fluktuation in χ . In der adiabatischen Näherung und unter der Annahme, dass die Phononen-Frequenz (oder Frequenz anderer Anregungen) klein gegenüber den Frequenzen sind, die $\chi(\omega)$ bestimmen, kann die Suszeptibilität nach der Normalkoordinate u der atomaren Schwingungen entwickelt werden:

$$\chi(\omega, u) = \chi_0(\omega, 0) + \left. \frac{\partial \chi(\omega)}{\partial u} \right|_0 u + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \chi(\omega)}{\partial u^2} \right|_0 u^2 + \dots \quad (2.6)$$

$$= \chi_0 + \chi_1 u + \chi_2 u^2 + \dots$$

Die Gleichung beschreibt die Modulation der dielektrischen Suszeptibilität durch die Gitterschwingungen. Der erste Term mit $\chi_0 = \partial\chi(\omega)/\partial u = \text{const}$ beschreibt den elastischen Beitrag. Die weiteren Terme repräsentieren die Beiträge höherer Ordnung zum Streuprozess. Setzt man den Ausdruck für die dielektrische Suszeptibilität aus der Gl. 2.6 in die Gleichung für die Polarisation \vec{P} (Gl.2.5) ein und nimmt für die Verschiebung u eine zeitliche Variation $u(t) = u_0 \cos\omega_0 t$ mit ω_0 als Phononenfrequenz an, erhält man:

$$\begin{aligned} P(t) &= \chi_0 E \cos(\omega_i t) + \chi_1 u_0 E \cos(\omega_i t) \cos(\omega_0 t) & (2.7) \\ &= \chi_0 E \cos(\omega_i t) + \frac{\chi_1 \mu_0 E_i}{2} \left[\underbrace{\cos(\omega_i + \omega_0)t}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos(\omega_i - \omega_0)t}_{\text{Stokes}} \right] \end{aligned}$$

Der erste Term (resultierend aus der 0-ten Ordnung der Taylor-Reihe, Gl.2.5) spiegelt den verschiebungsunabhängigen nicht modulierten Anteil der Suszeptibilität des Kristalls wider. In der Gl. 2.7 erzeugt dieser Term den gesamten elastischen Streuanteil ($\omega_i = \omega_s$), auch Rayleigh- Streuung genannt. Die weiteren Terme hängen von der Verschiebung u ab und führen zu einer Modulation der Suszeptibilität. Aus der obigen Gleichung (Gl. 2.7) ist zu erkennen, dass die Polarisation nicht nur mit der Frequenz ω_i des eingestrahlten Lichtes schwingt, sondern noch zusätzlich von der Phononenfrequenz ω_0 überlagert wird. Im klassischen Sinne beschreibt diese Gleichung eine Schwebung, die zu Seitenbanden unterteilt in Anti-Stokes- und Stokes-Linien führt (vgl. Abb.2.4).

Die Definition des Streuquerschnitts $\partial S/\partial\Omega$ ermöglicht eine alternative Beschreibung der Licht-Streuung an einem Festkörper ([Car82]). Der Streuquerschnitt gibt die abgestrahlte Energie pro Zeit und Fläche von N Atomen im Streuvolumen V an, die durch das externe elektromagnetische Feld $\vec{E}(\vec{k}_i, \omega_i)$ angeregt wurden.

$$\frac{\partial S}{\partial\Omega} = \frac{\omega_S^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |e_s \cdot V^{1/2} \frac{\partial\chi}{\partial u} \cdot e_i|^2 \frac{\hbar}{2\omega_{ph}} [n_{BE}(\omega_{ph}, T) + 1] \Delta(\omega - \omega_R), \quad (2.8)$$

wo Ω das Raumwinkelelement, in das das Licht gestreut wird, e_i und e_s die Polarisationsvektoren des einfallenden und gestreuten Lichtes und $n_{BE}(\omega_{ph}, T) = [\exp(\hbar\omega_{ph}/kT) - 1]^{-1}$ den Bose-Einstein-Faktor beschreiben. $\partial\chi/\partial u$ ist im Allgemeinen ein Tensor dritter Stufe und lässt sich durch die Einführung des Einheitsvektors \hat{u} parallel zu der Verschiebung der Atome auf einen Tensor zweiter

Stufe reduzieren. In den Standardwerken über die Raman-Spektroskopie wird der Raman-Tensor $\bar{R} = V_s^{1/2} \frac{\partial \chi}{\partial u} \Big|_0 \hat{u}$ benutzt, der den Tensor der volumenabhängigen Suszeptibilität darstellt. Für die Intensität des gestreuten Lichts gilt somit:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \Omega \partial \omega} \propto |e_s \cdot \bar{R} \cdot e_i|^2 \quad (2.9)$$

Tabelle 2.2: Irreversible Darstellungen der möglichen Ramantensoren in den C_{6v}^4 und T_d^2 Raumgruppen. Unter Normalbedingungen (d.h. bei nicht resonanten Anregungen) sind die Ramantensoren symmetrisch d.h. $ij = ji$, $i, j = x, y, z$.

hexagonal C_{6v}^4			
$\begin{pmatrix} xx & & \\ & yy & \\ & & zz \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & zx \\ & & \\ zx & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & \\ & & xy \\ xy & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} xx & xy \\ yx & yy \end{pmatrix}$
A_1	$E_1(x)$	$E_1(y)$	E_2
kubisch T_d			
$\begin{pmatrix} xx & & \\ & yy & \\ & & zz \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} xx & & \\ & yy & \\ & & zz \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & xy & xz \\ xy & & yz \\ xz & yz & \end{pmatrix}$	
A_1	E	F_2	

Die Komponenten des Raman-Tensors, auch als Raman-Polarisierbarkeiten bezeichnet, lassen sich mit Hilfe von gruppentheoretischen Überlegungen bestimmen. Die nichtverschwindenden Komponenten des Raman-Tensors werden durch die Kristallsymmetrie bedingt, wodurch man mit Raman-Streuung nicht nur die Frequenzen der Phononen am Γ -Punkt der Brillouin-Zone, sondern auch Informationen über die Symmetrieeigenschaften dieser Phononen erhält. Die Raman-Tensoren für die jeweiligen Kristallklassen sind in den Standardwerken (wie z.B. [Hay78] oder [Car82]) tabelliert. Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien kristallisieren in der hexagonalen Wurtzit-Struktur C_{6v}^4 und /oder kubischen Zinkblende-Struktur (T_d^2). Die Tabelle (Tab. 2.2) enthält die irreversiblen Darstellungen der Ramantensoren beider Raumgruppen.

An dieser Stelle ist es sinnvoll, die sogenannte Porto-Notation (z.B. $\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_s)\vec{k}_i$) [Dam66] einzuführen, in der im weiteren Verlauf der Arbeit die Streukonfigurationen der einzelnen Experimente angegeben werden. In dieser Notation beschreiben die Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_s die Richtung des einfallenden bzw. des gestreuten Lichtes und \vec{e}_i und \vec{e}_s die Richtung ihrer \vec{E} -Vektoren. Mit dieser Angabe für ein Streuexperiment ist die Wahl des entsprechenden Raman-Tensors direkt ersichtlich. Darauf basierend lassen sich die Auswahlregeln ableiten (vgl. Tab.2.2), d.h. eine Aussage treffen, bei welcher Ausrichtung der untersuchten Probe bezüglich des einfallenden und des gestreuten Lichts Phononen bestimmter Symmetrie zu beobachten sind. In dieser Arbeit wird für die Raman-Experimente standardmäßig die Rückstreugeometrie genutzt, also dass das Streulicht antiparallel zum einfallenden Licht analysiert wird. Die Auswahlregeln für Raman-Streuung 1. Ordnung in Kristallen der Wurtzit- und Zinkblende-Struktur bei Rückstreuung sind in der Tab. 2.3 zusammengefasst. In der C_{6v}^4 -Symmetrie sind die Hauptkristallachsen mit den Raumrichtungen $x = [100]$; $y = [010]$; $z = [001]$ identisch, während in der T_d -Symmetrie die Richtungen x' und y' den Richtungen $x = [110]$ $y = [-110]$ entsprechen.

Tabelle 2.3: Auswahlregeln für Raman-Streuung 1. Ordnung in Kristallen der Wurtzit- und Zinkblende-Struktur für verschiedene Polarisationskonfigurationen in Rückstreuung.

	Konfiguration	erlaubte Raman-Moden
C_{6v}^4	$z(y, y)\bar{z}$	$E_2, A_1(\text{LO})$
	$z(x, y)\bar{z}$	E_2
	$x(y, y)\bar{x}$	$E_2, A_1(\text{TO})$
	$x(y, z)\bar{x}$	$E_1(\text{TO})$
	$x(z, z)\bar{x}$	$A_1(\text{TO})$
T_d	$z(y', y')\bar{z}$	LO
	$z(x', y')\bar{z}$	
	$z(x, y)\bar{z}$	TO

Um die Raman-Streuung 2. Ordnung phänomenologisch zu beschreiben, muss in der Gleichung für den Streuquerschnitt (vgl. Gl. 2.8) die erste Ableitung der Suszeptibilität durch ihre zweite Ableitung ersetzt werden. Die Auswahlregeln für die Raman-Streuung 2. Ordnung, die von H. Siegle *et al.* ermittelt wurden (vgl.

[Sie97a] und [Sie98a]) sind im Anhang aufgelistet.

2.2.4 Einflüsse von Verspannung und Temperatur

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Raman-Auswahlregeln für kubische und hexagonale Kristalle gehen von idealen ungestörten Kristallen aus. Äußere Einflüsse wie z.B. elektrische Felder, thermische Ausdehnung oder Volumenveränderung durch Verspannung führen zur Störung dieses idealen Systems, was Symmetriebrechungen und Aufhebung der vorgestellten Raman-Auswahlregeln zur Folge haben kann. Die Frequenzlage der entsprechenden Raman-Moden kann dann nicht alleine mit der allgemeinen Beschreibung der Raman-Streuung verstanden werden.

Verspannung

Bei einer epitaktisch gewachsenen Probe führen die Unterschiede in den Gitterkonstanten zwischen Substrat und der abgeschiedenen Schicht zu einer Verspannung, die in einer Verschiebung der Raman-Moden resultiert. Dieser Einfluss auf die energetische Lage der Raman-Moden wird hier am ZnO/GaN-System untersucht (vgl. Kap. 5.2). Bei gitterangepasstem Wachstum von ZnO auf GaN führt die Verzerrung des Gitters ($a_{\text{GaN}} < a_{\text{ZnO}}$, vgl. Tab. 2.1) zu einer kompressiven Verspannung der Schicht parallel zur Grenzfläche. Aufgrund dieser Verspannung verschiebt die E_2 -Mode von ZnO zu höheren Energien.

Die Abb. 2.6 stellt schematisch dar, wie sich das Substrat auf die Gitterkonstante der darauf abgeschiedenen Schicht auswirkt. Auf der linken Seite der Abbildung ist zu sehen, wie die Gitterkonstanten der Schicht bei einer epitaktischen Abscheidung am Interface verzerrt wird und sich zur Oberfläche der Schicht hin entspannt. In dem Bereich, der als kritische Schichtdicke bezeichnet wird, passt sich die Gitterkonstante der Schicht $a_{\parallel}(\text{Schicht})$ der Gitterkonstanten des Substrates an. Wird eine Schichtdicke größer als die kritische abgeschieden, relaxiert sie unter Bildung von Versetzungen. Die Gitterkonstante der Schicht geht zurück auf den Wert des unverspannten Einkristalls. Die rechte Seite der Abbildung zeigt den Einfluss der Verspannung auf die Phononenenergie (am Beispiel der E_2 -Mode von ZnO).

Unter der Annahme geringer Deformationen lässt sich die Verformung eines Festkörpers unter der Einwirkung einer mechanischen Spannung mittels des *Hoo-*

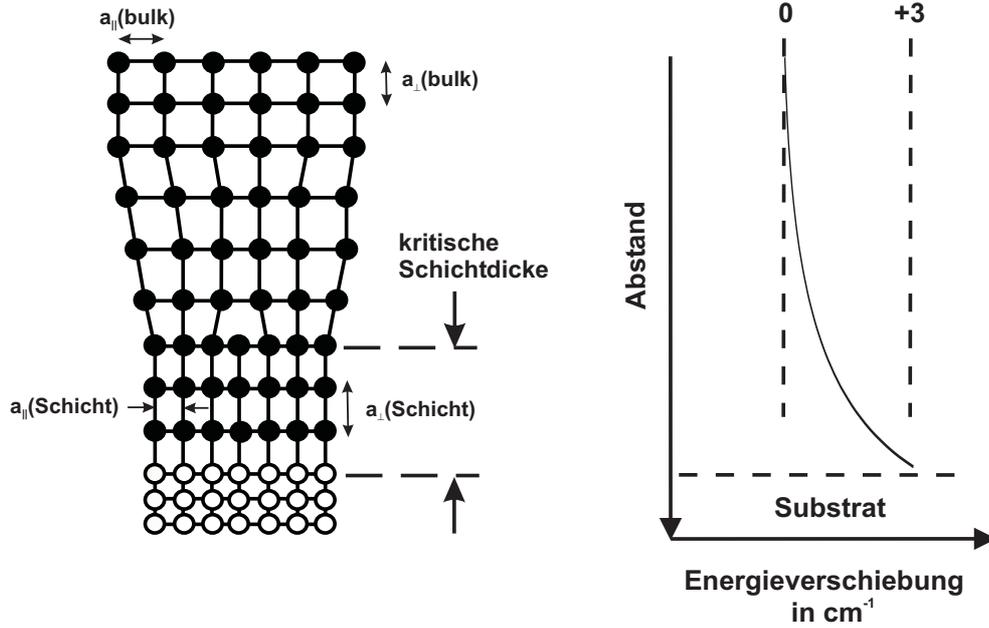


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Einflusses von Verspannung auf die Frequenz der Wirtsphononen.

keschen Gesetzes beschreiben. Dieses Gesetz stellt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Verspannungstensor $\tilde{\sigma}$ und dem Verzerrungstensor $\tilde{\epsilon}$ dar, wo die elastischen Konstanten als Proportionalitätsfaktor dienen.

$$(\tilde{\sigma}_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta,\gamma\delta}\tilde{\epsilon}_{\gamma\delta}) \quad (2.10)$$

Aufgrund der Symmetrie des Verspannungs- und des Verzerrungstensors gilt $C_{\alpha\beta,\gamma\delta} = C_{\beta\alpha,\gamma\delta} = C_{\beta\alpha,\delta\gamma}$, wodurch sich die Anzahl der unabhängigen Koeffizienten $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ von 81 auf 36 verringert. Die Vertauschbarkeit der Indexpaare [Nye85] und die Kristallsymmetrie führt zu einer weiteren Verringerung dieser Zahl. Für Kristalle mit kubischer Symmetrie sind von den 36 Koeffizienten nur 3 (C_{11} , C_{12} und C_{44}) und für die mit hexagonaler Symmetrie nur 4 (C_{11} , C_{12} , C_{44} und C_{66}) unabhängig. Für hexagonale Kristalle hat dann die Gl. 2.10 folgende Form [Nye85]:

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \\ & & & C_{44} \\ & & & & C_{44} \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Die Koeffizienten C_{44} und C_{66} werden als Scherkomponenten bezeichnet und sind bei Verzerrungen wichtig, bei denen die Kräfte nicht senkrecht zu den Kristallflächen einwirken.

Die Frequenzverschiebung der Raman-aktiven Moden in hexagonalen Kristallen, die durch eine Verspannung an der Grenzfläche zwischen einer Kristallschicht und dem Substrat entsteht, wurde von Briggs und Ramdas [Bri76] im Rahmen der linearen Deformationspotentialtheorie ermittelt. Die Verschiebungen der Raman-Moden A_1 , E_1 und E_2 sind dann:

$$\Delta\omega_{A_1} = a_{A_1}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b_{A_1}\epsilon_{zz}, \quad (2.12)$$

$$\Delta\omega_{E_1} = a_{E_1}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b_{E_1}\epsilon_{zz} \pm c_{E_1}[(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + 4\epsilon_{xy}^2]^{1/2} \quad (2.13)$$

und

$$\Delta\omega_{E_2} = a_{E_2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b_{E_2}\epsilon_{zz} \pm c_{E_2}[(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + 4\epsilon_{xy}^2]^{1/2}, \quad (2.14)$$

wo a , b und c die Phononendeformationspotentiale sind. Für ein biaxial verspanntes Schichtsystem tritt, bedingt durch die Gitterfehlpassung, zwischen verschiedenen Materialien eine Verzerrung in der Schicht auf. Die Komponente ϵ_{\parallel} parallel zur Grenzfläche wird wie folgt beschrieben:

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel}(\text{Schicht}) - a(\text{bulk})}{a(\text{bulk})} = \frac{a(\text{Substrat}) - a(\text{bulk})}{a(\text{bulk})} = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \quad (2.15)$$

mit der Gitterkonstanten der Schicht parallel zur Grenzfläche a_{\parallel} , sowie den entsprechenden Gitterkonstanten a des unverspannten kubischen Kristalls (bulk) und des Substrates. Weiterhin gilt: $\epsilon_{xy} = 0$ und $\epsilon_{zz} = -(2C_{13}/C_{33})\epsilon_{xx}$. Durch Zusammenfassen aller Konstanten erhält man die Beziehung: $\Delta\omega_i = K_i\sigma$.

Die Verspannung eines Schichtsystems wird mit Hilfe der nicht polaren, auch mit den freien Ladungsträgern nicht wechselwirkenden E_2 -Moden bestimmt.

Temperaturabhängigkeit der Raman-Moden

Die Beschreibung der dynamischen Eigenschaften von Kristallen, die einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet, erfolgt in der harmonischen Näherung (vgl. Gl. 2.24). Bei dieser Näherung erfolgt die Taylor-Entwicklung nur bis zum quadratischen Term in den interatomaren Auslenkungen. Die höhere Entwicklungsterme werden vernachlässigt. Die Atome im Festkörper schwingen bei dieser Näherung

um die Gleichgewichtslagen, die unabhängig von der Temperatur sind. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslagen wird erst durch die Hinzunahme von höheren Entwicklungstermen (dritter oder höherer Ordnung) erreicht. Dadurch können einige wichtige Eigenschaften der Festkörper wie z.B. die Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenzen oder die thermische Ausdehnung beschrieben werden.

Eine exakte Behandlung der anharmonischen Eigenschaften ist jedoch nicht möglich. Im Gegensatz zum harmonischen Fall lassen sich die Bewegungsgleichungen (siehe Gl. 2.30) durch den Ansatz der ebenen Wellen nicht entkoppeln. Trotzdem werden im Allgemeinen bei der Betrachtung des anharmonischen Falls die Ergebnisse aus der harmonischen Näherung als erster Ansatz für das Problem verwendet. Die im Rahmen der harmonischen Näherung ermittelten Kane-Parameter, die die Stärke der interatomaren Wechselwirkungen beschreiben, werden auch für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenzen benutzt. Die Modifikation dieser Parameter (vgl. Gl. 2.46 und Gl. 2.47) für den Ansatz bei temperaturabhängigen Berechnungen wird in Kap. 2.3.2 beschrieben.

Vernachlässigt man den Beitrag, der aus den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Probe und des verwendeten Substrates resultiert, wird der Einfluss der Temperatur auf die Raman-Spektren im Wesentlichen durch zwei unterschiedliche anharmonische Beiträge bedingt: die thermische Ausdehnung der Probe und die Lebensdauer der Phononen.

$$\frac{\partial \omega}{\partial T} = \underbrace{\left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right)_T}_{\Delta \omega_{im}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_V}_{\Delta \omega_{ex}} \quad (2.16)$$

Der erste Term (implizite Komponente $\Delta \omega_{im}$) beschreibt die Vergrößerung der Gleichgewichtsabstände der Gitteratome mit zunehmender Temperatur, die gleichbedeutend mit einer Verringerung der Bindungskräfte zwischen den Gitteratomen untereinander ist. Dadurch werden die Phononenfrequenzen zu geringeren Werten verschoben. Die thermische Ausdehnung des Kristalls ist somit einem negativen hydrostatischen Druck äquivalent.

Der zweite Term (explizite Komponente $\Delta \omega_{ex}$) wird durch die Lebensdauer der Phononen bzw. die Besetzung von Phononenzuständen beeinflusst (vgl. z.B. [Wei84], Kap. 8.7.4). Klemens [Kle66] entwickelte ein Modell, das eine Kopplung unterschiedlicher Phononenmoden untereinander aufgrund von anharmonischen Potentialen beschreibt. Nach diesem Modell können zwei Phononen, z.B. ein akustisches und ein optisches, zu einer Mode $\hbar \omega_0$ koppeln, die dann in zwei akustische

Moden mit der Energie $\hbar\omega_0/2$ und mit entgegengesetzten Impulsen k zerfällt. Die Zerfallsrate eines optischen Phonons und damit auch seine Lebensdauer wird im thermischen Gleichgewicht durch die Besetzungszahl $n(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$ (Bose-Einstein-Faktor) sowohl der optischen aber auch der akustischen Phononzustände bestimmt. Irmer *et al.* [Irm96] zeigten unter Berücksichtigung zusätzlicher Streuung an thermisch angeregten Phononen für den explizierten Anteil, dass eine gute Übereinstimmung für die Frequenzverschiebung der optischen Phononen und ihrer Halbwertsbreite in GaAs und InP im Wesentlichen durch die Besetzung der akustischen Phononen ($\omega/2$) bestimmt wird. Daher gilt für den explizierten Anteil: $n(\omega) \propto (2n(\frac{\omega}{2}) + 1)$. Weitere Prozesse, die den explizierten Anteil bestimmen, wurden in mehreren Publikationen diskutiert, z.B. von Balkanski *et al.* [Bal83], von Ashkin *et al.* [Ash68] (anharmonische Prozesse von 3- und 4-Phononen), von Jusserand und Sapriel [Jus81] (Streuung durch thermisch angeregte Phononen) oder Menendez und Cardona [Men84] (Streuung an akustischen Phononen mit $\hbar\omega_{LA1} \neq \hbar\omega_{LA2} \neq \frac{\hbar\omega_{LO}}{2}$).

Für die Beschreibung der Frequenzverschiebung und der Änderung der Halbwertsbreite wird neben dem Modell von Klemens [Kle66] hauptsächlich das von Balkanski *et al.* und Ashkin *et al.* [Bal83, Ash68] benutzt.

$$\Delta\Gamma(T) = A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right) \quad (2.17)$$

$$\Delta\omega(T) = C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right) \quad (2.18)$$

mit $x = \hbar\omega_0/2k_B T$ und $y = \hbar\omega_0/3k_B T$, die 4-Phononen-Prozesse beschreiben. Die Variablen A, B, C und D sind materialabhängig und können durch eine Anpassung an die experimentellen Daten ermittelt werden.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Berechnungen der temperaturbedingten Verschiebung $\Delta\omega$ in einem Bereich ($3K < T < 600K$) wird ein Modell (vgl. Kap.2.3.2) benutzt, das eine anharmonische Erweiterung des Valenzkraftmodells von Keating darstellt.

2.3 Gitterdynamische Berechnungen

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit sind sowohl die gitterdynamischen Berechnungen der Dispersionskurven im ungestörten Kristall, als auch die Bestimmung der Änderungen im Phononenspektrum, die durch Dotierung oder Temperatureinfluss verursacht werden. Einen „einfachen“ Zugang an die Dynamik der Kri-

stalle bietet die Aufteilung der Atome in Ionenrümpfe und Valenzelektronen. Unter Berücksichtigung der Gittertranslationsinvarianz lassen sich die Berechnungen der Gitterdynamik auf das Lösen der Bewegungsgleichungen der Atome in der primitiven Zelle reduzieren. Dieses reduzierte System stellt immer noch eine sehr große Herausforderung für den Rechenaufwand dar. Zur Vereinfachung werden deshalb am Anfang zwei grundlegende Näherungen berücksichtigt.

- *Adiabatische Näherung*

Der Hamiltonoperator eines Kristalls setzt sich aus der kinetischen Energie und der Wechselwirkung aller beteiligten Teilchen zusammen. Man betrachtet ein System aus M Gitterionen an den Orten R_1, \dots, R_M und N Valenzelektronen an den Orten r_1, \dots, r_N . Die kollektiven Koordinaten der Elektronen werden mit $x = (r_1, \dots, r_N)$ und der Ionen mit $X = (R_1, \dots, R_M)$ abgekürzt. Der Unterschied zwischen den Massen der Ionenrümpfe und der Elektronen liegt in der Größenordnung von 10^3 bis 10^5 . Diese Tatsache erlaubt die Argumentation, dass die Elektronen instantan der Bewegung der Ionenrümpfe folgen können. Diese Annahme erlaubt eine Separation der Rumpfbewegung von der Elektronenbewegung.

Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems ist

$$H = T_{el}(x) + V_{el,el}(x) + T_{ion}(X) + V_{ion,ion}(X) + V_{el,ion}(x, X). \quad (2.19)$$

Die Operatoren der kinetischen bzw. der potentiellen Energie werden mit ein T bzw. V bezeichnet. Der elektronische Teil des Hamiltonoperators hängt von den Elektronenkoordinaten x ab und setzt sich aus der Elektron-Elektron-Abstoßung und dem kinetischen Operator zusammen.

$$T_{el} = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \quad V_{el,el} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ j>i}}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.20)$$

Analog setzt sich der Gitteranteil aus der Ion-Ion-Abstoßung und dem Operator der kinetischen Energie der Ionen zusammen und hängt nur von den Koordinaten der Ionen X ab.

$$T_{ion} = -\sum_{j=1}^M \frac{\hbar}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} \quad V_{ion,ion}(X) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ j>i}}^{1\dots M} \frac{Z_i^* Z_j^*}{|R_i - R_j|} \quad (2.21)$$

Der Operator $H_{el,ion}$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Ionen. In der *adiabatischen Näherung* wird diese Wechselwirkung vernachlässigt; man erhält so für das Gittersystem $H_G(X, X^0)$.

$$H_{el,ion} = V_{el,ion}(x, X) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \Phi_1^{ion}(|r_i - R_j|) \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} H_G(X, X^0) &= T_{ion}(X) + [V_{el,ion}(X) - V_{el,ion}(X^0)] \\ &+ [E_\nu^e(X) - E_\nu^e(X^0)] = T_{ion}(X) + V_G(X, X^0) \end{aligned} \quad (2.23)$$

$H_G(X, X^0)$ besitzt durch das Verschwinden des Potentials beim Gittersystem in ihren Gleichgewichtslagen X^0 den Charakter einer Schwingungsgleichung, die von den Auslenkungen der Gitterionen $q = X - X^0$ aus der Gleichgewichtslage abhängt. Um die Gitterschwingungen zu beschreiben, muss noch ein geeigneter Ausdruck für das Potential der Gitterteilchen V_G gefunden werden.

- *Harmonische Näherung*

Wie oben beschrieben kann das Potential der Gitterteilchen als Funktion der Auslenkungen $q = X - X^0$ aufgefasst werden. Unter der Annahme kleiner Auslenkungen q_j der Ionen aus den Gleichgewichtslagen (R_i) lässt sich die (effektive) potentielle Energie des Kristalls in Ordnungen der Auslenkungen entwickeln:

$$V(q) = V(0) + \sum_{i=1}^{3M} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} q_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_j + \dots \quad (2.24)$$

Der Term erster Ordnung verschwindet aufgrund der Kräftefreiheit des Kristalls im Grundzustand. Wird die Entwicklung nach dem quadratischen Glied abgebrochen, so lassen sich die Bewegungsgleichungen entkoppeln und die Ionen bewegen sich im Potential eines harmonischen Oszillators. Die Wechselwirkung zwischen einzelnen Phononen, die bei höheren Temperaturen wichtig wird, ist in dieser Ordnung nicht enthalten. Um Effekte wie Anharmonizität behandeln zu können, müssen dann die Terme höherer Ordnung hinzugezogen werden. Die harmonische Näherung beschreibt damit den Grenzfall $T \rightarrow 0$ K und enthält aber nicht die Nullpunktfluktuationen.

Der Hamilton-Operator des Systems hat somit die folgende Gestalt:

$$H = \sum_{i=1}^{3M} \frac{1}{2} M_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} q_i A_{ij} q_j \quad (2.25)$$

mit

$$A_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0. \quad (2.26)$$

Mit der Einführung der massegewichteten Koordinaten ($Q_i = \sqrt{M_i} q_i$) erhält der Operator folgende Gestalt:

$$H = \sum_{i=1}^{3M} \frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} Q_i D_{ij} Q_j \quad (2.27)$$

mit der *dynamischen Matrix* D_{ij} :

$$D_{ij} = \frac{A_{ij}}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.28)$$

Unter Verwendung der Hamilton-Gleichungen ($\partial H / \partial P_i = \dot{Q} = P_i$ und $-\partial H / \partial Q_i = \dot{P}_i = \sum_{j=1}^{3M} D_{ij} Q_j$) der klassischen Mechanik wird die Gl. 2.27 in die folgende Form übergeführt:

$$\ddot{Q}_i + \sum_{j=1}^{3M} D_{ij} Q_j = 0. \quad (2.29)$$

Diese Gleichung stellt ein Differentialgleichungssystem gekoppelter elastischer Schwingungen dar. Unter der Voraussetzung, dass die dynamische Matrix \mathbf{D} reell und symmetrisch ist, existiert für sie eine reelle, unitäre Matrix \mathbf{U} , welche die dynamische Matrix diagonalisiert ($\Omega = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}^{-1} = (\omega_i^2 \delta_{ij})$). Die Gl. 2.25 zeigt, dass die dynamische Matrix sowohl reell als auch symmetrisch ist. Die Diagonalelemente sind demnach die Quadrate der Schwingungsfrequenzen ω_i ($i=1, \dots, 3N$).

$$D = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \omega_3^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \omega_{3N}^2 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

Um die $3N_A$ nicht notwendig voneinander verschiedenen Schwingungsfrequenzen ω_i zu bestimmen, muss man die Eigenwerte der $(3N_A \times 3N_A)$ -Matrix Ω berechnen. Die Dimension der dynamischen Matrix und damit der Rechenaufwand hängt direkt von der Anzahl der Atome ab.

Der Rechenaufwand kann durch die Transformation der dynamischen Matrix auf eine Blockdiagonalgestalt reduziert werden. Dabei macht man sich die Information über die Symmetrie des jeweiligen Systems zu Nutze. Nach dem *Neumannschen Prinzip* [Cra71] besitzt die potentielle Energie und damit auch die dynamische Matrix in Kristallen mit Wurtzitstruktur eine C_{3v} -Symmetrie. Diese Symmetriegruppe hat drei irreduzible Darstellungen; die beiden eindimensionalen Darstellungen A_1 und A_2 und die zweidimensionale E . Zur Berechnung der Eigenwerte der dynamischen Matrix Ω , die bezüglich der durchnummerierten Basis $\mathcal{B}=\{e_i\}_{1,\dots,3N_A}$ dargestellt ist, überführt man zunächst Ω auf eine neue Basis \mathcal{B}' , deren Elemente nach den irreduziblen Darstellungen der zugrunde liegenden Symmetriegruppe transformieren. Die neue Basis \mathcal{B}' ist die **symmetrieadaptierte Basis**.

Bei Betrachtung eines aus N_A -Atomen bestehenden Clusters ist $\mathcal{B}=\{e_i\}_{1,\dots,3N_A}$, diejenige Basis, die entsteht, wenn man dem i -ten Atom jeweils die Standardbasis $\{e_k\}_{k=2,3}$ des \mathbb{R}^3 anheftet. Für diesen Cluster aus N_A -Atomen wird eine $3N_A$ -dimensionale Darstellung,

$$D^{tot}(g)e_i = \sum_{i'=1}^{3N_A} D^{tot}(g)_{i'i}e_{i'} \quad (2.31)$$

als die **totale Schwingungsdarstellung** des Systems definiert. $D^{tot}(g)e_i$ ist derjenige Vektor, der aus $e_{i'}$ nach der Anwendung von $g \in C_{3v}$ auf den Cluster entsteht. Der Operator D^{tot} beschreibt die Wirkung der Drehung auf die Orte der Clusteratome. Die Drehung bewirkt zunächst eine Rotation in den Teilräumen \mathbb{R}^3 eines jeden Teilchens und nachfolgend eine Permutation $P(g)$. Die Matrix der totalen Schwingungsdarstellung kann man somit schreiben als:

$$D^{tot}(g)_{i'i} = (P \otimes D)(g)_{k'j'kj} = P(g)_{k'k}D(g)_{j'j}, \quad (2.32)$$

mit $i = 1, \dots, 3N_A$, $k = 1, \dots, N_A$ und $j = 1, 2, 3$. Die Permutationsmatrix $P(g)_{k'k}$ hat den Wert 1, wenn das Teilchen k durch $P(g)$ auf das Teilchen k' abgebildet wird. In allen anderen Fällen ist der Wert 0.

Eine symmetrieadaptierte Basis erhält man mit der Hilfe der **verallgemeinerten Projektionsoperatoren** [Lud87], die durch

$$P_{i'i}^\alpha = \frac{d_\alpha}{ord(G)} \sum_{g \in G} D_{i'i}^{(\alpha)*}(g) D^{tot}(g), \quad (2.33)$$

definiert werden. Hierbei sind: d_α die Dimension der irreduziblen Darstellung α , $ord(G)$ die Anzahl der Gruppenelemente $g \in G$ und $D_{i'i}^{(\alpha)*}(g)$ die Diagonalelemente der irreduziblen Darstellung α zum Gruppenelement $g \in G$.

Nach diesem Verfahren lässt sich die dynamische $(3N_A \times 3N_A)$ -Matrix Ω unter Ausnutzung der Symmetrien der Gruppe C_{3v} auf die Blockdiagonalgestalt transformieren.

Es sei nun $S = (e_{11}^{A_1}, \dots, e_{m_{A_1}1}^{A_1}, \dots, e_{11}^{A_2}, \dots, e_{m_{A_2}1}^{A_2}, \dots, e_{11}^E, \dots, e_{m_E1}^E, \dots, e_{12}^E, \dots, e_{m_E2}^E)$. Die Spalten der Matrix S sind dann gerade die Basisvektoren der symmetrieadaptierten Basis $\mathcal{B}' = \{e_{jk}^\alpha\}$. Die auf diese Weise gebildete $3N \times 3N$ -Matrix S ist orthogonal. Sie transformiert die alte Basis \mathcal{B} in die symmetrieadaptierte Basis \mathcal{B}' . Bezüglich der symmetrieadaptierten Basis ist die dynamische Matrix blockdiagonal, was eine Konsequenz des Wigner-Eckart-Theorems [Lud87] ist. Es gilt also:

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega} &= S^T \Omega S & (2.34) \\ &= \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ m_{A_1} \times m_{A_1} \end{pmatrix} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \begin{pmatrix} A_2 \\ m_{A_2} \times m_{A_2} \end{pmatrix} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \begin{pmatrix} E \\ m_E \times m_E \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \begin{pmatrix} E \\ m_E \times m_E \end{pmatrix} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Die Diagonaldarstellung der dynamischen Matrix bedeutet bei der Berechnung der Eigenwerte eine erhebliche Verkürzung des Rechenaufwandes, da die kleineren Blockmatrizen unabhängig voneinander diagonalisiert werden können. Zusätzlich erhält man eine Aussage über die Symmetrie der Schwingungen. Bei der Transformation auf Blockdiagonalgestalt für die C_{3v} -Symmetrie zerfällt die dynamische Matrix Ω in 4 Blockmatrizen: Eine Blockmatrix, die der irreduziblen Darstellung A_1 zugeordnet wird, eine A_2 Blockmatrix und 2 gleichgroße Blockmatrizen der E Darstellung. Alle Eigenwerte, die sich aus der Diagonalisierung einer dieser Blockmatrizen ergeben, sind im Allgemeinen verschieden und ihre Eigenwerte

transformieren nach der dieser Blockmatrix zugeordneten irreduziblen Darstellung. Demnach existieren bei Kristallen mit Wurtzitstruktur entweder A_1 - , A_2 - oder E-Schwingungen.

Somit haben wir die Berechnung der Gitterschwingungen und die Bestimmung der jeweiligen Symmetrie auf die Aufstellung einer dynamischen Matrix mit geeignetem Potential V_G reduziert. Für Kristalle mit Mischbindung setzt sich die potentielle Energie V_G aus zwei Anteilen zusammen, dem langreichweitigen Coulomb-Anteil V_C und dem kurzreichweitigen elastischen Term V_E . Auf die genaue Beschreibung der beiden Anteile wird im nächsten Kapitel eingegangen.

2.3.1 Valenzkraftmodell von Keating und Kane

Die elastische Verzerrungsenergie V_E wird mit Hilfe eines Valenzkraftmodells parametrisiert. Hierbei wird angenommen, dass die elastische Verzerrungsenergie nur von den Positionen der Atomkerne abhängt. Da die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle sowohl in der kubischen als auch in der hexagonalen Kristallmodifikation existieren, wird für ihre Beschreibung ein Valenzkraftmodell angewendet, das schon für kubische Kristalle erfolgreich benutzt worden ist ([Kea66, Kan85]).

Die Grundforderung des Modells von Keating ist, dass die elastische Energie invariant gegenüber Translation und Rotation des gesamten Kristalls sein muss. Um diese Forderung zu erfüllen beschreibt er die elastische Energie als Funktion von $\lambda_{klmn} = \sqrt{3}(r_{kl} \cdot r_{mn} - R_{kl} \cdot R_{mn})/2d$. In diesem Ausdruck stellt d den Abstand benachbarter Atome, r_i den Positionsvektor des i -ten Atomkerns im deformierten Kristall und R_i den Positionsvektor des i -ten Atomkerns im undeforinierten dar. Der Term $R_{kl} \cdot R_{mn}$ wurde in die Gleichung eingefügt, damit λ_{klmn} in einem Kristall ohne Deformation Null wird. Aufgrund der geringen Größe von λ_{klmn} kann diese als eine Basis für eine Reihenentwicklung der elastischen Verzerrungsenergie V_E genutzt werden. Da die Konstante bei solchen Entwicklungen vernachlässigbar ist und der lineare Term verschwinden muss, so dass die potentielle Energie im Gleichgewichtszustand ein Extremum hat, erhält man:

$$V_E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{klmn \\ pqrs}} B_{klmn}^{pqrs} \lambda_{klmn} \lambda_{pqrs} \quad (2.35)$$

Die Terme höherer Ordnung wurden vernachlässigt. Die Entwicklungskoeffizienten B_{klmn}^{pqrs} müssen positiv definit sein, damit sichergestellt wird, dass die Ver-

zerrungsenergie V_E nicht nur ein Extremum, sondern auch ein Minimum in der Gleichgewichtslage besitzt.

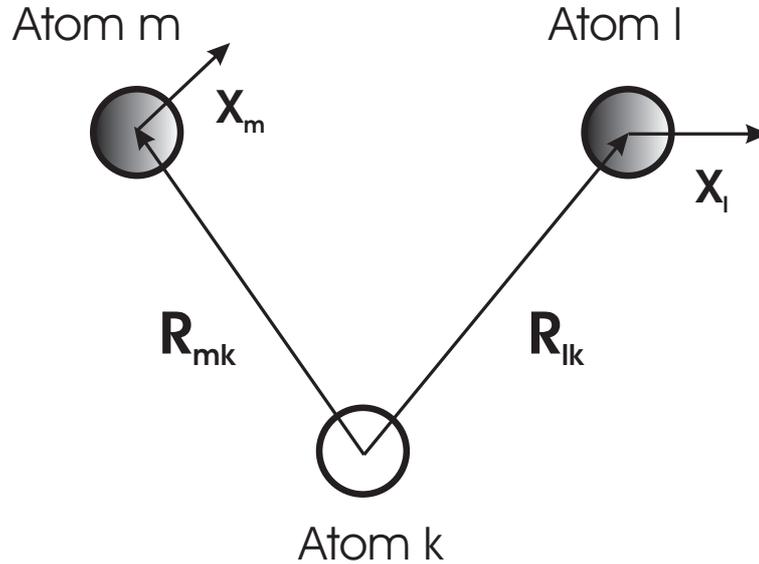


Abbildung 2.7: Veranschaulichung des Keating-Modells

Keating berücksichtigte in seinem Modell ausschließlich zwischenatomare Kräfte, durch die Streck- und Biegeschwingungen bei den nächsten Nachbaratomen verursacht werden. Die grosse Zahl der möglichen Entwicklungskoeffizienten (B_{klmn}^{pqrs}) in Gl. 2.35 reduzierte Keating dadurch für Kristalle mit Diamantstruktur auf lediglich zwei Koeffizienten, bezeichnet als α und β .

Bei Kristallen mit Zinkblendestruktur (z.B. kubisches ZnS oder GaN) besteht die zweiatomige Basis im Gegensatz zur Diamantstruktur aus unterschiedlichen Atomen. Diese Tatsache führt zu zwei unterschiedlichen Parametern für die Biegeschwingungen (β_1 und β_2). Da bei den Streckschwingungen immer jeweils die direkt benachbarten Atome beteiligt sind, führt die zweiatomige Basis zu keinen Unterscheidungen. Der Ausdruck für die elastische Energie V_E bei Keating lautet also:

$$\begin{aligned}
 V_E = & \frac{1}{2} \sum_k' \sum_{l=1}^{knM} \frac{3\alpha}{4d^2} (r_{kl}r_{kl} - R_{kl}R_{kl})^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\substack{l,m=1 \\ l>m}}^{knM} \frac{3\beta_k}{4d^2} (r_{kl}r_{km} - R_{kl}R_{km})^2
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

Der Summenindex k zählt alle Atome des Kristalls und der Strich an der ersten Summe soll verdeutlichen, dass nur über eine Atomsorte summiert werden

soll. Weiterhin sind:

- d : Abstand benachbarter Atome
- α : bond-stretching Parameter
- β_1 : bond-bending Parameter für Atomsorte 1
- β_2 : bond-bending Parameter für Atomsorte 2
- knN : die vier nächsten Nachbarn des k -ten Atomes

Das Valenzkraftmodell von Kane stellt eine Erweiterung des Keating-Modells dar. Kane folgt bei der Definition der zwischenatomaren Kräfte, die die Streck- und Biegeschwingungen verursachen, dem Modell von Keating, wobei er allerdings die auftretenden anharmonischen Glieder vernachlässigte. Die Vernachlässigung dieser Glieder hat in den hier vorgestellten Rechnungen keinen Einfluss auf die Ergebnisse, da das Potential in der harmonischen Näherung verwendet wird. Bei dieser Näherung verschwinden alle Glieder nach dem Nullsetzen der Auslenkungen, deren Ordnung vor dem Differenzieren größer als 2 war. Außerdem erweiterte Kane das Modell von Keating durch zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den übernächsten Nachbarn und berücksichtigte eine neue langreichweitige *MSBN*-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung wurden von McMurry, Solbrig, Boyter und Noble eingeführt [McM67] und beschreibt Biegeschwingungen zwischen drei benachbarten Gitterbindungen, die in einer Ebene liegen.

Kane definierte insgesamt fünf Wechselwirkungen zwischen den Atomen: U_α , U_β , U_γ , U_δ und U_μ . Das elastische Potential setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$V = V_E + V_C = U_\alpha + U_\beta + U_\gamma + U_\delta + U_\mu + V_C. \quad (2.37)$$

Im Folgenden wenden wir uns einer genauen Beschreibung der einzelnen Wechselwirkungen zu.

Der *bond stretching*-Parameter α beschreibt die Änderung der elastischen Energie V_E , die durch Schwingungen zwischen nächsten Nachbarn hervorgerufen wird. Das Potential, das vorwiegend die Streckschwingungen zwischen nächsten Nachbarn beschreibt, ist in der Gl. 2.38 angegeben.

$$U_\alpha = \frac{3}{2} \sum_{k=1}^N \sum_l^{nN} \alpha_{kl} [(\vec{\rho}_k - \vec{\rho}_l) \cdot \vec{\tau}_{kl}]^2, \quad (2.38)$$

wo $\vec{\rho}_k$ und $\vec{\rho}_l$ die Verschiebungen der Atome k und l sind und $\vec{\tau}_{kl} = (\vec{R}_k - \vec{R}_l) / (|\vec{R}_k - \vec{R}_l|)$ den normierten Abstand zwischen den Atomen k und l beschreibt.

Da in die Summe nur die Quadrate der Projektionen der Verzerrungsdifferenz $(\vec{\rho}_k - \vec{\rho}_l)$ auf die normierte Verbindungslinie $\vec{\tau}_{kl}$ zwischen den Atomen k und l eingehen, leistet das Potential nur dann einen nennenswerten Beitrag, wenn die Verzerrungen eine Komponente in Richtung $\vec{\tau}_{kl}$ haben.

Neben der Änderung des Abstandes zwischen zwei nächsten Nachbaratomen kann eine Verzerrung auch zur Änderung des Winkels zwischen zwei benachbarten Bindungen führen. Das Potential

$$U_\beta = \frac{3}{8} \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{l,m \\ l>m}}^{nN} \beta_{klm} [(\vec{\rho}_k - \vec{\rho}_l) \cdot \vec{\tau}_{km} + (\vec{\rho}_k - \vec{\rho}_m) \cdot \vec{\tau}_{kl}]^2 \quad (2.39)$$

beschreibt die elastische Energie, die durch Änderung des Winkels hervorgerufen wird. Hierzu wird die Verzerrungsdifferenz $(\vec{\rho}_k - \vec{\rho}_l)$ zwischen zwei Atomen auf eine benachbarte Bindung projiziert. Der Beitrag von V_β zur elastischen Energie ist um so größer, je stärker die Änderung des Winkels zwischen $\vec{\tau}_{kl}$ und $\vec{\tau}_{km}$ ist. Bei Kristallen mit Zinkblendestruktur wie z.B. die kubische Modifikation von GaN, besteht die zweiatomige Basis im Gegensatz zu Kristallen mit Diamantstruktur aus unterschiedlichen Atomsorten. Diese Tatsache führt zur Einführung eines zusätzlichen β -Parameters: β_1 beschreibt die Schwingungen der Ga-N-Ga Kette, während bei β_2 die N-Ga-N Kette als die schwingende Struktur betrachtet wird.

In Analogie zu den beiden oben beschriebenen Wechselwirkungen lassen sich auch solche zwischen den übernächsten Nachbarn definieren. Die folgende Wechselwirkung ist ein Pendant der *bond-stretching* Wechselwirkung für die übernächsten Nachbarn.

$$U_\gamma = \frac{3}{2} \sum_{k=1}^N \sum_l^{k2nN} \gamma_{kl} [(\vec{\rho}_k - \vec{\rho}_l) \cdot \vec{\tau}_{kl}]^2, \quad (2.40)$$

mit $\vec{\tau}_{kl} = R_{kl}/\tilde{d}$, wo \tilde{d} den Abstand zum übernächsten Nachbarn und $k2nN$ die 12 übernächsten Nachbaratome des k -ten Atoms bezeichnen.

Ferner führte Kane eine weitere Wechselwirkung zwischen den übernächsten Nachbarn ein, die mit U_δ benannt wird,

$$U_\delta = \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{l,m \\ l>m}}^{nN} \delta_{klm} [(\vec{\rho}_k - \vec{\rho}_l) \cdot \vec{\tau}_{kl} + (\vec{\rho}_k - \vec{\rho}_m) \cdot \vec{\tau}_{km}]. \quad (2.41)$$

Diese Wechselwirkung beschreibt den Einfluss, welche die Änderung einer Bindung auf die benachbarten Bindungen ausübt. Dieses Potential wird bei einer flächenartigen Dehnung des Kristalls maximal.

Nach Kane [Kan85] liefert der U_δ -Term nur einen geringen Beitrag zur elastischen Energie. Wie man noch später sehen wird, bestätigen meine Rechnungen diese Aussage jedoch nicht. Für die Parameter γ , δ gilt wie für den β -Parameter die Unterscheidung nach Atomsorten.

Schließlich definierte Kane eine elastische, langreichweitige Wechselwirkung, welche die drittnächsten Nachbarn eines Atoms berücksichtigt. Der Grund für die Einführung einer langreichweitigen Wechselwirkung liegt in der Tatsache, dass die kurzreichweitigen Wechselwirkungen für die korrekte Beschreibung des flachen Verlaufs der TA-Zweige am Rand der Brillouin-Zone nicht ausreichend sind. Diese Wechselwirkung beschreibt die Änderung zweier benachbarter Winkel, die einen gemeinsamen Schenkel, aber keinen gemeinsamen Scheitelpunkt besitzen. Alle Atome, die bei dieser Schwingung beteiligt sind, sollen dabei in einer Ebene liegen. In der Abb. 2.8 sind die bei der MSBN-Wechselwirkung beteiligten Atome und die Bindungen zwischen ihnen zum besseren Verständnis dargestellt.

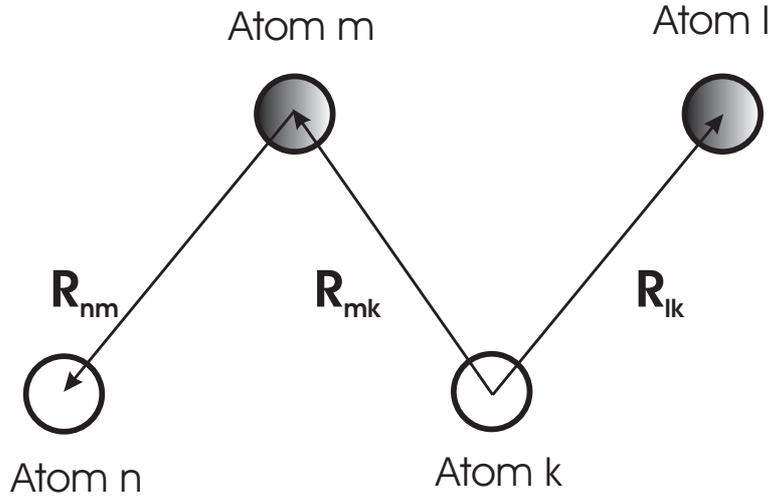


Abbildung 2.8: Veranschaulichung der MSBN-Wechselwirkung

$$\begin{aligned}
 U_\mu = & \frac{9}{8} \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{l,m \\ l \neq m}}^{inn} \mu_{klm} [(\vec{\rho}_m - \vec{\rho}_k) \cdot \vec{\tau}_{lkmk} + (\vec{\rho}_l - \vec{\rho}_k) \cdot \vec{\tau}_{mklk}] \\
 & \cdot [(\vec{\rho}_k - \vec{\rho}_m) \cdot \vec{\tau}_{nmkm} + (\vec{\rho}_n - \vec{\rho}_m) \cdot \vec{\tau}_{kmmn}] \quad (2.42)
 \end{aligned}$$

$$\vec{\tau}_{lmkm} = \vec{\tau}_{lm} + \frac{1}{3}\vec{\tau}_{km} \quad (2.43)$$

Die Anisotropie der Kristalle mit Wurtzitstruktur, die in einer Verzerrung des Gitters in Richtung der c -Achse zu beobachten ist, führt zu einer zusätzlichen Erweiterung der Kane-Parameter. Die Wechselwirkungen, bei denen Bindungen entlang der c -Achse involviert sind, können nicht gleich denen behandelt werden, die nur Bindungen in der Ebene senkrecht zu c besitzen. Die unterschiedlichen Atomsorten in Kristallen mit Zinkblende- oder Wurtzitstruktur und die Tatsache, dass eine Atomsorte immer einen nächsten Nachbarn der anderen Atomsorte hat und als übernächsten Nachbarn immer dieselbe Atomsorte auftritt, führen zu einer Verdopplung der Parameter β , γ und δ . Die Verzerrung des Gitters erhöht noch weiter die Anzahl der Parameter. Es gibt somit zwei verschiedene α -Parameter, die mit α und α_c bezeichnet werden und jeweils vier verschiedene Parameter β , γ und δ , die mit $\beta_1, \beta_{1c}, \beta_2, \beta_{2c}, \gamma_1, \gamma_{1c}, \gamma_2, \gamma_{2c}, \delta_1, \delta_{1c}, \delta_2$ und δ_{2c} bezeichnet werden. Aufgrund der Definition des μ -Parameters existieren in der Wurtzitstruktur Atomkombinationen mit keiner (in der Ebene senkrecht zu c), einer und zwei Bindungen in Richtung der c -Achse. Es gibt somit drei verschiedene μ -Parameter, die mit μ, μ_{c1} und μ_{c2} bezeichnet werden. In der Abb. 2.9 sind die Atomkombinationen für die verschiedenen Kane-Parameter in der Wurtzitstruktur grafisch dargestellt. Für die Wurtzitstruktur existieren somit siebzehn verschiedene Parameter, um die theoretischen Berechnungen den experimentellen Daten anzupassen.

Die Coulomb-Wechselwirkung muss aufgrund ihrer großen Reichweite gesondert behandelt werden. Betrachtet man ein System, in dem nur ein Cluster mit N_A Atomen schwingt und die restlichen Atome des Systems in ihren Gleichgewichtslagen festgehalten werden, so lässt sich mit den Definitionen für die Atome und die Gittervektoren des perfekten Kristalls das Coulomb-Potential U_C in zwei Terme aufspalten:

$$U_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_A} \left[\left(\frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_A} \frac{Z_i^* Z_j^*}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \left(\sum_{j=N_A+1}^{\infty} \frac{Z_i^* Z_j^*}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) \right], \quad (2.44)$$

wo Z_j^* und Z_i^* die effektive Ladung des j -ten bzw. i -ten Atoms bezeichnen. Die effektive Ladung wird durch die Lyddane-Sachs-Teller Relation definiert [Lyd41]:

$$Z^* = \left\{ \frac{\Omega_0 \mu}{4\pi e^2} [\omega_{LO}^2(\Gamma) - \omega_{TO}^2(\Gamma)] \right\}^{1/2} \quad (2.45)$$

Der erste Term beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung der Atome innerhalb des Clusters, während der zweite Term die Wechselwirkung der Atome innerhalb mit

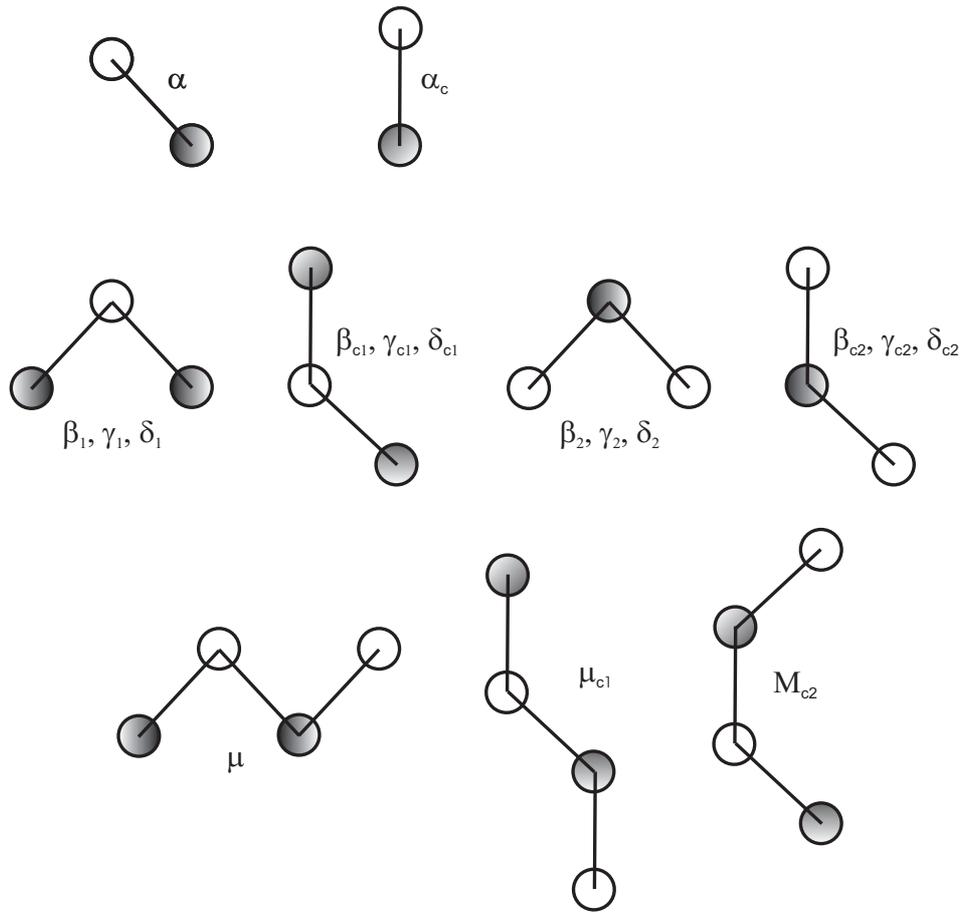


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Kane-Parameter eines Wurtzitkristalls.

denen außerhalb des Clusters berücksichtigt. Die Berechnung der ersten Doppelsumme ist aufgrund der endlichen Anzahl der Summanden problemlos durchführbar. Die Berechnung der zweiten Doppelsumme ist jedoch aufgrund der unendlichen Zahl der Summanden problematisch. Es kann jedoch angenommen werden, dass die zweite Doppelsumme gegenüber der ersten Summe vernachlässigbar ist. Diese Annahme kann durch die Tatsache gerechtfertigt werden, dass aufgrund der zweiten Ableitung des Potentials $V = V_E + V_C$ innerhalb der dynamischen Matrix die Ableitungen mit $1/r^3$ abfallen und die Atome außerhalb des Clusters zu denen innerhalb des Clusters einen größeren Abstand aufweisen.

2.3.2 Anharmonische Ergänzung des Valenzkraftmodells; Modell von Rucker und Methfessel

Wie schon im Abschnitt 2.3.1 beschrieben, kann das Keating-Kane Modell nur zur Beschreibung von harmonischen Eigenschaften wie z.B. Energien der Gitterschwingungen benutzt werden. Um anharmonische Eigenschaften, solche wie Temperatur- bzw. Druckabhängigkeiten einzubeziehen, muss dieses Modell erweitert werden. Die Erweiterung wurde von Rucker und Methfessel vorgenommen. Statt einer Hinzunahme von Termen höherer Ordnung ($n > 2$) in die Taylor-Reihe (Gl.2.24) führten Rucker und Methfessel eine neue Definition der *bond bending*- und *bond stretching*-Potentiale für die veränderten Atompositionen ein, die nicht als infinitesimal angesehen werden können. Um die Abhängigkeit der Kraftkonstanten von den Bindungslängen zu untersuchen, wurden die elastischen Konstanten für einen großen Bereich der Gitterkonstanten bestimmt. Zur Separation der Abhängigkeit des *bond bending*-Potentials β benutzten Rucker und Methfessel Verzerrungen, welche die Bindungslängen, gegeben durch $e_1 = e_2 = \sqrt{1+\xi} - 1$, $e_3 = \sqrt{1-2\xi} - 1$ und $e_4 = e_5 = e_6$, beibehalten. Aus den Beziehungen: $C_{11} - C_{12} = \frac{4\beta}{a_0}$ und $G := \frac{2}{3V} \frac{d^2W}{d\xi^2} = \frac{4a}{a_0^2} \beta(a)$ erhält man dann, dass der *bond bending*-Parameter mit a^{-7} skaliert.

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^n \quad (2.46)$$

$$\beta_{ijk} = \beta_{ijk}^0 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{7/2} \left(\frac{r_{ik}^0}{r_{ik}} \right)^{7/2} \left(\frac{\Theta_0}{\Theta} \right)^\nu, \quad (2.47)$$

wo r_{ij} und r_{ij}^0 bzw. Θ und Θ_0 jeweils die verspannten und unverspannten Bindungslängen bzw. die Winkel zwischen zwei Bindungen sind.

Um den Wert der Variablen n zu bestimmen, wurde eine *ab initio* berechnete Energie-Volumen Kurve angepasst. Eine sehr gute Übereinstimmung mit den DFT Ergebnissen fand man für $n=4$. Die Winkelabhängigkeit des *bond bending*-Parameters wurde durch die Anpassung des Exponenten ν an die gemessenen uniaxialen Phononen-Deformationspotentiale bestimmt. Für die beiden untersuchten Kristalle (Si und Ge) erhielten Rucker und Methfessel $\nu=0.93$ (Si) und $\nu=1.0$ (Ge). Diese Werte werden in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit (Kap.5) als Startwerte für die Berechnungen der Temperaturabhängigkeit der Phononen in hexagonalem GaN und AlN benutzt.

2.3.3 Lokale Schwingungsmoden im Skalenmodell

Der Einbau eines Fremdatoms in einen Idealkristall führt nicht nur zur Entstehung von elektronischen Niveaus in der Lücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband, sondern verursacht eine Änderung im Schwingungsspektrum des Idealkristalls. Die Entstehung der durch die eingebaute Störstelle induzierten Schwingungen lässt sich im Rahmen einer linearen Kette mit zwei unterschiedlichen Massen M_1 und M_2 ($M_1 < M_2$) veranschaulichen. Bei diesen Berechnungen der energetischen Positionen der Schwingungen wird eine Störstelle mit der Masse m^* auf einen Gitterplatz eingebaut.

Bei dieser Betrachtung unterscheidet man aufgrund der beiden unterschiedlichen Massen und der Massendifferenz zwischen der Störstelle und dem ersetzten Atom vier Fälle:

- $m^* < M_1$

In diesem Fall entstehen oberhalb der optischen Moden, deren Oberkante in der linearen Kette durch die Beziehung $\omega_{max} = [2f(1/M_1 + 1/M_2)]^{1/2}$ beschrieben wird, zusätzliche Moden. Diese Art von Schwingungsmodi werden in der Literatur als *lokale Moden* bezeichnet. Ein typisches Beispiel für solche Moden sind Schwingungen von Wasserstoff (z.B. GaP:H [McC97]).

- $m^* > M_1$

In diesem Fall entstehen keine zusätzlichen Moden als lokale Mode, wie oben beschrieben, sondern es können Moden innerhalb der Lücke zwischen den optischen und den akustischen Phononen entstehen; eine Mode mit Frequenz $[2f/m^*]^{1/2}$ wird aus dem Bereich der optischen Moden in die Lücke (*Gap*) geschoben. Diese Schwingungsmodi werden in der Literatur aufgrund ihrer energetischen Lage als *Gap-Moden* bezeichnet.

- $m^* < M_2$

Für diesen Fall können sowohl lokale Moden *d.h.* Schwingungen oberhalb der optischen Moden (siehe den ersten Fall), als auch solche, die aus dem Bereich der akustischen Moden ins Gap hereingeschoben werden, entstehen.

- $m^* > M_2$

Für diesen Fall werden im Rahmen der linearen Kette keine lokalen Moden, aber auch keine Gap-Moden vorausgesagt. Die höchste Frequenz der akustischen Phononen wird durch die Beziehung $[2f/M_2]^{1/2}$ beschrieben. Wenn für die Masse der Störstelle die Bedingung $m^* > M_2$ erfüllt ist, kann

man aus der obigen Beziehung ableiten, dass die Frequenz der durch die Störstelle induzierten Schwingungsmode innerhalb des akustischen Bandes liegt. Solche Schwingungen hybridisieren mit den Moden des Idealkristalls, wodurch die Lokalisierung ihrer Schwingungsamplitude um die Störstelle geringer wird und die Unterscheidung zwischen diesen Schwingungen und denen des Idealkristalls erschwert wird. Nur unter günstigen Bedingungen, wie z.B. ein lokales Minimum in der Phononenzustandsdichte in dem Bereich der akustischen Phononen, können solche *Resonanzmoden* identifiziert werden. Im Kapitel 4.2 werden solche Schwingungen vorgestellt.

Die Abbildung 2.10 fasst die Ergebnisse der obigen Überlegungen in einem Schema zusammen. An dieser Stelle ist anzumerken, dass diese Überlegungen eine vereinfachte Darstellung der Verhältnisse in dotierten Kristallen sind. Sie berücksichtigen nur den Einfluss des Massenunterschieds auf die energetische Lage der induzierten Schwingungsmode, lassen aber weitere Einflüsse außer Acht. Wie schon erwähnt nimmt die Schwingungsamplitude der lokalen Moden stark

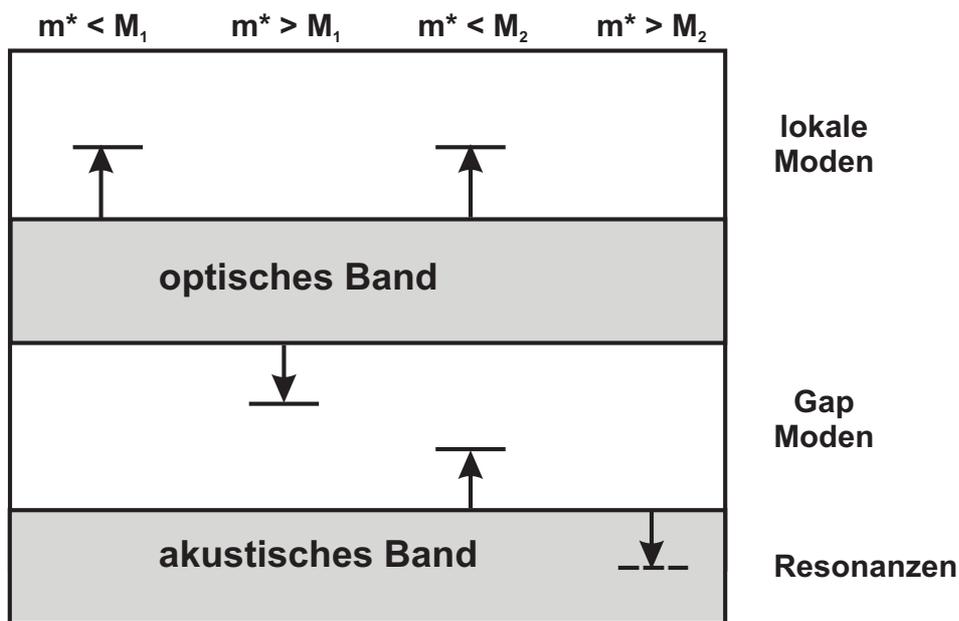


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung von lokalen Moden, Gap-Moden und Resonanzen im Rahmen einer linearen Kette mit zwei unterschiedlichen Massen als Basis.

mit dem Abstand vom Defekt ab. Um diese Schwingungen zu beschreiben, wird im Gegensatz zu den Rechnungen für den Idealkristall nicht mehr ein makroskopisches Gebiet mit vorgegebenen Randbedingungen gebraucht, sondern es werden

das Störatom und eine bestimmte Anzahl von Nachbaratomen betrachtet. Ein solches isoliertes System wird im Folgenden als **Cluster** bezeichnet. Die Atome des Clusters einer bestimmten Größe sind einerseits elastisch untereinander verbunden, aber auch mit Atomen außerhalb des Clusters, die in ihren Gleichgewichtslagen fixiert sind. Die Atome des Clusters können Schwingungen um ihre Gleichgewichtslagen ausführen. An ein Cluster werden bestimmte Bedingungen gestellt:

- Die Symmetrie des Kristalls muss im Cluster erhalten bleiben.
- Das Zentrum des Clusters fällt mit dem Symmetriezentrum zusammen.

Für ein Kristall werden diese Bedingungen erfüllt, indem die Nachbaratome der Störstelle in Schalen um diese eingeteilt werden. Der Abstand vom Zentralatom muss für alle Atome einer Schale gleich sein. Nach diesem Verfahren besteht ein kubisches Cluster aus konzentrischen Kugeln, die abwechselnd mit den Atomen einer Sorte besetzt werden.

Für Kristalle mit Wurtzitstruktur ist die Situation komplizierter. Durch die Anisotropie des Kristalls besitzen nicht alle nächsten Nachbaratome der Störstelle denselben Abstand von dieser. Die zweite bzw. die dritte Schale eines kubischen Clusters spaltet in einem hexagonalen Cluster jeweils in zwei Schalen auf und bildet somit die zweite und die dritte bzw. die vierte und die fünfte Schale. Für Schalen, die weiter vom Zentralatom entfernt sind, ist diese Zuordnung nicht mehr möglich. In der Tabelle 2.4 sind die beiden in den Rechnungen benutzten Clustertypen zusammengefasst.

Die erste Schale in beiden Clustertypen wird beim Idealkristall mit einem Ga-, In-, Al- oder Zn-Atom besetzt. Im gestörten Kristall beinhaltet sie die Störstelle. Die zweite Schale des kubischen Clusters ist mit den vier Nachbaratomen (N) des Zentralatoms gefüllt. Wie schon beschrieben spaltet diese Schale im hexagonalen Cluster in jeweils zwei getrennte Schalen auf. Die zweite Schale enthält das Nachbaratom längs der c -Achse und die dritte die drei Nachbaratome auf den äquivalenten Gitterplätzen. Die Definition der Schalen im hexagonalen Cluster, d.h. die Unterscheidung zwischen dem Atom längs der c -Achse und den restlichen Nachbaratomen des Zentralatoms, wird genutzt, um den Einfluss der Anisotropie in den Liganden-Positionen auf die Frequenz der lokalen Schwingungen zu untersuchen.

Die Berechnungen im kubischen Fall wurden in einem Cluster mit 17 Schalen

Tabelle 2.4: Die Verteilung der Atome auf die Schalen eines hexagonalen und eines kubischen Clusters.

hex. Cluster			kub. Cluster		
Schale	Atomsorte	Atomsorte	Schale	Atomsorte	Atomsorte
	1	2		1	2
1	1	0	1	1	0
2	0	1	2	0	4
3	0	3	3	12	0
4	6	0	4	0	12
5	6	0	5	6	0
6	0	1	6	0	12
7	0	6	7	24	0
8	0	3	8	0	16
9	6	0	9	12	0
10	6	0	10	0	24
11	0	3	11	24	0
12	0	6	12	0	12
13	2	0	13	8	0
14	12	0	14	0	24
15	6	0	15	48	0
16	0	3	16	0	36
17	0	6	17	6	0
$\sum = 77$ Atome			$\sum = 281$ Atome		

durchgeführt, bestehend aus 141 Atomen der einen Sorte und 140 Atomen der anderen Sorte. Im gestörten Kristall (erste Schale wird mit dem Störatom besetzt) existiert dann dieselbe Anzahl der Atome beider Sorten.

Für hexagonale Kristalle wurden die Berechnungen in einem 77-atomigen Cluster (39+38 Atome) mit 17 Schalen durchgeführt. Die Festlegung der Clustergröße erfolgt unter zwei Gesichtspunkten. Einerseits sollte im gestörten Kristall dieselbe Anzahl der Atome von beiden Sorten vorliegen, damit Effekte, die durch verschiedene Massen entstehen würden, ausgeschlossen werden können. Andererseits muss man beachten, dass die dynamische Matrix die Dimension $(3N \times 3N)$ besitzt (N gibt die Anzahl der Atome im Cluster an). Durch die größere dynamische

Matrix würde dann die Diagonalisierungsprozedur längere Rechenzeit benötigen. Die Berechnungen im kubischen Cluster haben gezeigt, dass die Ergebnisse für die Schwingungsfrequenzen, die mit einem aus 8 bzw. aus 17 Schalen bestehenden Cluster berechnet wurden, sich nur geringfügig unterscheiden. Damit ist der Einfluss der Clustergrösse auf die Frequenzen der lokalen Moden nicht entscheidend. Da für die Anpassung des Idealkristalls je nach Genauigkeit und Güte der Startparameter bis zu 1500 Durchgänge benötigt werden und für die Bestimmung des korrekten scaling Faktors im gestörten Kristall bis zu 21 Durchgänge nötig sind, würde eine Rechnung mit einem größeren Cluster die Rechenzeit nur unnötig verlängern.

In den bisherigen Überlegungen wurde die potentielle Energie eines Idealkristalls betrachtet. Wird in einem Cluster das Zentralatom durch eine Störstelle ersetzt, so können zusätzlich zur Änderung der Masse auch weitere Modifikationen, wie die Änderung der Bindungskräfte bzw. der Kraftkonstanten oder Änderungen der Bindungslängen zwischen der Störstelle und ihren nächsten Nachbarn auftreten. Im Folgenden wird die Annahme gemacht, dass nur die direkten vier Nachbaratome der Störstelle eine Veränderung der Bindungsverhältnisse erfahren.

Dadurch stellt sich natürlich die Frage, wie diese Änderungen sinnvoll beschrieben werden können. Sind die Parameter des Idealkristalls bekannt, so stellt sich die Frage nach der Wahl der Kane-Parameter an der Störstelle. Feenstra *et al.* [Fee83] entwickelten ein einfaches Modell, um dieses Problem zu lösen. In diesem Modell wurden die Bindungen zwischen den Atomen durch die *bond-stretching* Parameter α und die *bond-bending* Wechselwirkungen durch den Parameter β beschrieben. Aufgrund der Annahme, dass nur die direkten vier Nachbaratome der Störstelle eine Veränderung der Bindungsverhältnisse erfahren, würde sich die Anzahl der Parameter im Vergleich zum Idealkristall verdoppeln. Eine Vereinfachung dieses Problems ergibt sich aus der Annahme, dass sich alle Parameter in der direkten Umgebung der Störstelle in gleicher Weise verändern [Fee84, Sch86]. Mathematisch wird diese Vereinfachung durch Einführung eines sogenannten *scaling Faktors* s beschrieben.

$$s = \frac{\alpha_{st} - \alpha}{\alpha} = \frac{\beta_{st} - \beta}{\beta}, \quad (2.48)$$

wo der Index (z.B. α_{st}) die Parameter im gestörten Kristall und die Parameter ohne Index im ungestörten kennzeichnet. Durch diese Näherung wird die elastische Energie des gestörten Systems nur noch durch einen zusätzlichen Parameter

s , der noch zu bestimmen ist, beschrieben.

Der scaling-factor wird durch Anpassung an die experimentell ermittelten *local vibrational modes* bestimmt. Die Eigenwerte der dynamischen Matrix müssen die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Die berechnete Schwingung soll nur eine geringe Abweichung von der experimentell ermittelten Energie der lokalen Phononen haben.
- Die Symmetrie der berechneten Schwingungen und die experimentell ermittelten sollen übereinstimmen.
- Die zu den berechneten Eigenwerten ω_i^2 gehörenden Schwingungen sollen im Wesentlichen auf die ersten Schalen lokalisiert sein; d.h. $A_\nu^{(i)}$ soll für die ersten drei Schalen gross sein. Wie man der Beschreibung der Schalen eines Clusters (vgl. Tab.2.4) entnehmen kann, bedeutet diese Forderung, dass die Schwingungsamplitude im Wesentlichen auf die Störstelle und ihre vier direkten Nachbarn beschränkt ist.

Somit benötigen wir für die Beschreibung der störstellen-induzierten Schwingungen nur einen einzigen freien Parameter.

Welche Werte sind physikalisch sinnvoll für den scaling Faktor?

Einer der Grenzwerte für diesen Faktor ergibt sich aus dem Auflösen der Bindung; d.h. $\alpha_{st} = \beta_{st} = 0$. Für diesen Fall ergibt sich aus der Gl. 2.48 der Wert $s = -1$. Ein *scaling*-Faktor $-1 < s < 0$ bedeutet somit eine Aufweichung der Bindung um die Störstelle. Ein Wert $s > 0$ impliziert eine stärkere Bindung der Störstelle an die Nachbaratome im Vergleich zur Bindung im Idealkristall. Es ist physikalisch unwahrscheinlich, dass die Bindungen um die Störstelle sehr viel stärker sind als bei den Atomen im Idealkristall. Das lässt die folgende Einschränkung für den *scaling*-Faktor zu: $-1 \leq s \leq 1$.

Der genaue Wert für den *scaling*-Faktor wird durch die Anpassung an experimentell ermittelte lokale Schwingungsmoden bestimmt. Um das dritte Kriterium zu erfüllen, werden nur die Schwingungen mit $A_\nu^{(i)} > 30\%$ auf den ersten drei Schalen des Clusters als lokalisierte Schwingungsmoden berücksichtigt.

2.3.4 Isotopie-Effekt

Der Begriff des Isotopie-Effekts wurde in der Atom- und Molekülphysik geprägt. Er ist eine Sammelbezeichnung für alle Erscheinungen, bei denen sich die

Unterschiede zwischen den Isotopen eines Atomkerns als Folge der unterschiedlichen Kernmassen und Kernvolumina auswirken. Durch die Mitbewegung und die endliche Größe der Atomkerne mit verschiedenen Isotopen entstehen durch den veränderten äußeren Potentialverlauf Unterschiede in den Energieeigenwerten der Elektronen. Diese machen sich dann in den Linienspektren von angeregten Isotopengemischen als sichtbare Aufspaltung der Spektrallinien bemerkbar.

In Festkörpern kann der Isotopie-Effekt in der Verschiebungen von Null-Phononen-Linien bestimmter innerer $d - d$ -Übergänge in optischen Feinstruktur-Spektren beobachtet werden. Die bekanntesten Beispiele in Festkörpern sind mit Nickel ($Ni^{58/60/64}$) dotiertes CdS im Gebiet des ${}^3T_1(F) \longleftrightarrow {}^3T_1(P)$ Überganges [Hof90] und mit Cu dotiertes ZnO im Bereich des $\Gamma_4({}^2T_2) \longrightarrow \Gamma_{5,6}({}^2E)$ Überganges [Thu94]. Da die Isotopieverschiebung in Festkörpern um Größenordnungen stärker als die in der Atomphysik ist, erweist sich die Anwendung der Hyperfeinwechselwirkung auf die Festkörper als nicht sinnvoll [Fon83]. Im Festkörper wird der Einfluss des schwingenden Gitters auf die Energieniveaus der Störstelle, die durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung erfolgt, als die Ursache für die Isotopieverschiebung verantwortlich gemacht.

Hoffmann und Scherz entwickelten ein Modell [Hof90], das die Isotopieverschiebung des beobachteten optischen Überganges als Folge der Massenabhängigkeit der einzelnen, beim Übergang beteiligten Zustände beschrieb.

$$\left(\frac{dE}{dM}\right)_{trans} = \left(\frac{dE}{dM}\right)_a - \left(\frac{dE}{dM}\right)_g, \quad (2.49)$$

wo a den angeregten Zustand, g den Grundzustand und M die Kernmasse der eingebauten Störstelle bezeichnet. Die Massenabhängigkeit der einzelnen Zustände wird durch die Massenabhängigkeit der ankoppelnden Phononen verursacht. Diese Annahme basierte auf der Tatsache, dass ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt automatisch zu einer Massenabhängigkeit der einzelnen Zustände führt. Mit der weiteren Annahme, dass die Phononenenergie in erster Ordnung nur von der Masse abhängt, bekommt man die zentrale Formel des beschriebenen Modells:

$$\frac{dE_\nu}{dM} = \sum_i \frac{\partial E_\nu}{\partial \hbar\omega_i} \frac{\partial \hbar\omega_i}{\partial M}, \quad (2.50)$$

Der erste Term, die Änderung der elektronischen Energie E_ν bei der Änderung der Phononenenergie $\hbar\omega_i$, wird bei vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen

dem elektronischen und dem phononischen System durch den einfachen Ausdruck gegeben:

$$\frac{\partial}{\partial \hbar \omega_i} (n + g/2) \hbar \omega_i = (n + g/2) \quad (2.51)$$

mit g als Entartungsgrad der Phononen-Mode. Während für eine Mode mit E-Symmetrie die Entartung $g = 2$ ist, beträgt sie für A_1 -Moden $g = 1$. Findet jedoch zwischen dem elektronischen und dem phononischen System eine Wechselwirkung statt, so kann der Wert für diese Ableitung stark vom obigen Wert abweichen. Eine quantitative Bestimmung kann mit Hilfe eines Verfahrens, beschrieben in [Sch92], vorgenommen werden.

Ein Maß für Massenabhängigkeit der Phononenenergie (siehe den zweiten Term in der Gl. 2.50) ist der Beitrag, den die Bewegung der Störstelle zur Energie $\hbar \omega_i$ des Phonons leistet. Lokale Moden, deren Amplitude sich per Definition auf die Störstelle und ihre direkten Nachbaratome konzentriert, dürften den größten Beitrag zu der Massenabhängigkeit liefern. Bei nicht-lokalen Moden ist der Beitrag zu der Ableitung $\partial \hbar \omega_i / \partial M$ geringer, da die Amplitude solcher Schwingungen quasi auf alle Schalen des Clusters „verschmiert“ ist. Die Amplitude eines einzelnen Atoms, insbesondere die der Störstelle, ist demnach relativ klein.

Eine lokale Schwingungsmode kann aber nicht nur zur Bewegung der Störstelle

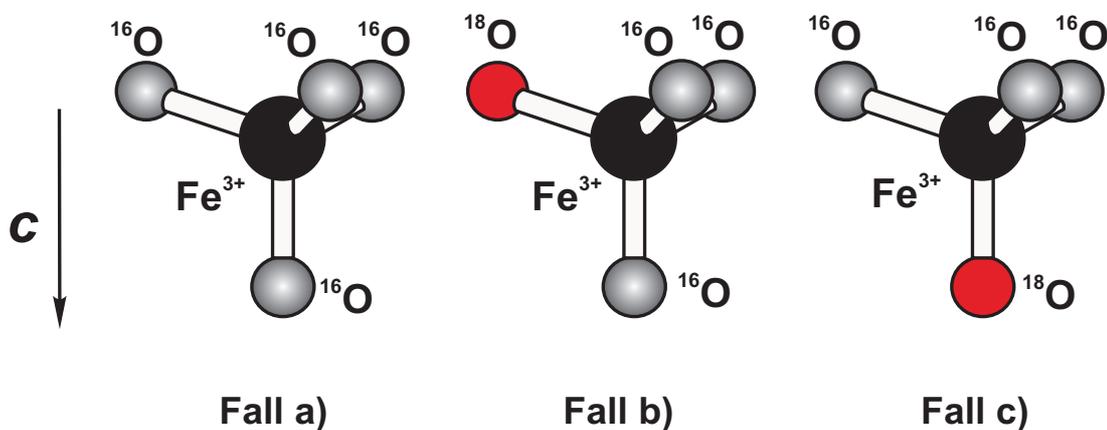


Abbildung 2.11: Graphische Veranschaulichung der drei Fälle, die zur Isotopieverschiebung in hexagonalen Kristallen beitragen können. Als Beispiel wurde das $\text{ZnO}:\text{Fe}^{3+}$ - System gewählt.

beitragen, sondern auch zur Bewegung der direkten Nachbaratome der Störstelle, den sogenannten *Liganden*. Die Isotopieverschiebung kann somit auch von diesen Atomen verursacht werden. Dieser Einfluss wurde erstmalig von Heitz *et al.*

[Hei92] im ZnO:Fe³⁺ und von Thurian *et al.* [Thu92] im ZnO:Ni³⁺ und [Thu94] im ZnO:Cu²⁺ gezeigt.

Durch die Anisotropie der hexagonalen Kristalle ist der Liganden-Gitterplatz in Richtung der kristallographischen c -Achse nicht äquivalent mit den Gitterplätzen der anderen drei Liganden. In hexagonalen Kristallen unterscheidet man deshalb drei Fälle, die unterschiedlich stark zur Isotopie-Verschiebung beitragen können:

- **Fall a)** Alle vier Liganden-Gitterplätze sind mit gleichen Isotopen besetzt (z.B. ¹⁶O) und die Isotopie-Verschiebung wird nur durch die unterschiedlichen Isotopenmassen der eingebauten Störstelle im fünfatomigen (TM-O₄)-Cluster beeinflusst.
- **Fall b)** Einer der drei äquivalenten Gitterplätze senkrecht zur c -Achse wird mit einem abweichenden Isotop (z.B. ¹⁸O) besetzt.
- **Fall c)** Der Liganden-Gitterplatz in der Richtung der kristallographischen c -Achse wird durch ein anderes Isotop besetzt.

Die drei Fälle, die zur Isotopie-Verschiebung beitragen können, sind in der Abb. 2.11 graphisch veranschaulicht.

2.3.5 Experimentelle Technik

Eine Raman-Messanordnung besteht im Wesentlichen aus drei Teilen: Einer Anregungsquelle, der zu untersuchenden Probe und eines Spektrometersystems mit einem Detektor. Für die Raman-Untersuchungen dieser Arbeit wurden das Einfach-Spektrometersystem (LABRAM) und das Dreifach-Spektrometersystem (XY800) der Fa. Dilor verwendet. Bei beiden Aufbauten handelt es sich um ein Raman-Mikroskop-System mit einer konfokalen Optik. Diese ermöglicht durch ein einstellbares *pinhole* das Streulicht, das von außerhalb des Objektivs stammt, zu reduzieren.

Der Aufbau des LABRAM-Raman-Spektrometers mit zugehörigem Strahlengang ist in der Abb. 2.12 dargestellt. Als Anregungsquelle wird bei diesem Aufbau ein He-Ne-Laser mit $\lambda_{exc} = 632.8$ nm verwendet. Alternativ zu dieser Anregungsquelle wird aber auch der Ar⁺-Ionenlaser mit Emissionslinien von 488 und 514.5 nm eingesetzt. Eine Änderung der Anregungswellenlänge macht aber einen

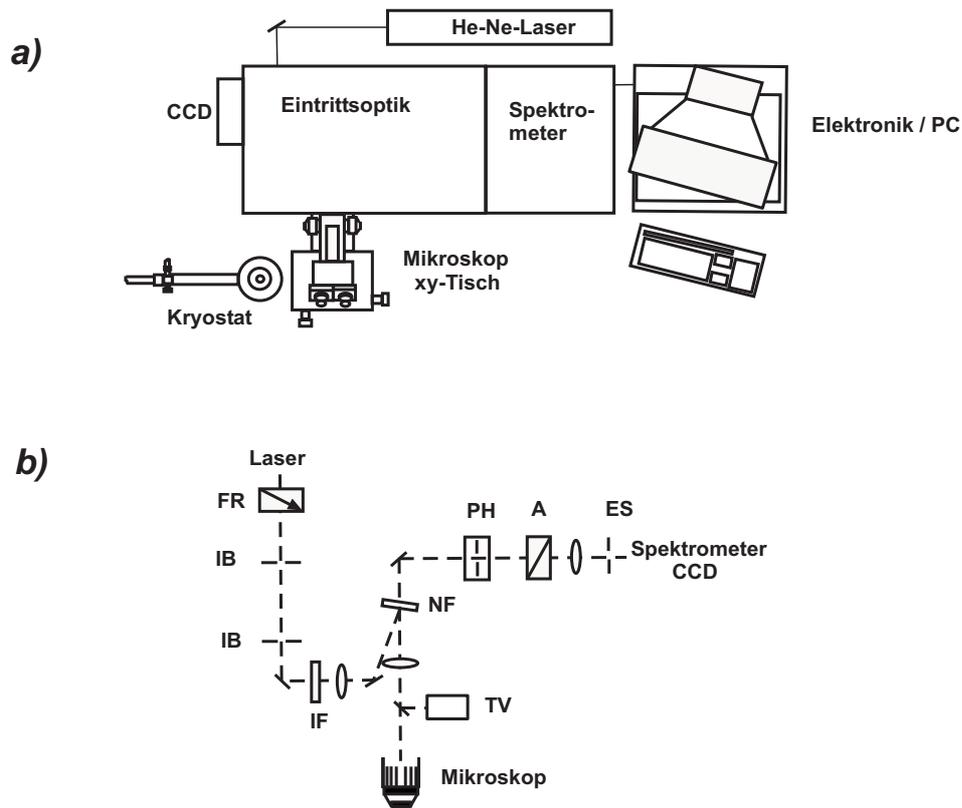


Abbildung 2.12: (a) Schematische Darstellung eines Eintritspektrometers (LA-BRAM) für Mikro-Raman-Messungen und (b) der Strahlengang bei Mikro-Messungen. FR: Fresnel-Rhombus, IB: Iris-Blenden, IF: Interferenz-Filter, NF: Notch-Filter, PH: konfokales Pinhole, A: Analysator, TV: Video-Kamera und ES: Eintrittspalt des Spektrometers.

Umbau des Notch-Filters und eine neue Justierung nötig (siehe unten). Vor der Einkopplung des Laserlichts über verschiedene Spiegel in ein Mikroskop-Objektiv (Fa. Olympus mit Eigenvergrößerung 80 und 100) wird seine Polarisation mit Hilfe eines Fresnel-Rhombus in die benötigte Richtung gedreht. Nutzt man den Ar^+ -Ionenlaser als Anregungsquelle, so wird noch ein Prismenfilter benötigt, um das anregende Licht von störenden Plasmalinien zu befreien. Das auf die Probe fokussierte Licht, die auf einem in der xy-Ebene beweglichen Piezo-Tisch befestigt ist, wird in der Rückstreugeometrie von dem selben Objektiv eingesammelt. Die wesentlichen Vorteile einer Kombination von Mikroskop und Raman-Spektrometer sind eine sehr gute räumliche Auflösung der zu untersuchenden Objekte und deutlich verbesserte Tiefen-Auflösung durch das konfokale Prinzip gegenüber der Auflösung in der optischen Ebene.

Der im gestreuten Licht enthaltene Anteil der elastischen Streuung wird beim LABRAM-Raman-Spektrometer mit einem Notch-Filter unterdrückt, dessen Transmission im Bereich der Laserwellenlänge zwischen 10^{-4} und 10^{-6} beträgt. Das restliche Streulicht (inelastische Anteil) wird über ein Pinhole mit einem festen Durchmesser (\varnothing 200 μm) auf den Eintrittspalt des Spektrometers abgebildet. Zur Analyse der Polarisationsrichtung des gestreuten Lichts wird ein Analysator kombiniert mit einem $\lambda/2$ -Plättchen vor den Eintrittspalt gestellt. Die Auflösung dieser Anordnung beträgt mit dem HeNe-Laser als Anregungsquelle und 100 μm Spalten $\sim 1\text{-}2\text{ cm}^{-1}$.

Der Vorteil dieses Aufbaus besteht in seiner sehr hohen Empfindlichkeit, die aber zu Lasten der spektralen Auflösung geht. Die Transmissioncharakteristik des Notch-Filters, der zusätzlich nur für eine bestimmte Laser-Frequenz abgestimmt ist, erlaubt Raman-Messungen oberhalb von 150 cm^{-1} .

Für Raman-Untersuchungen, bei denen eine bessere spektrale Auflösung benötigt wird oder für Messungen im Frequenzbereich unterhalb von 100 cm^{-1} , wird das Dreifach-Spektrometersystem (DILOR XY800) verwendet. Mit der Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 514.5\text{ nm}$ und einer Spaltbreite von 100 μm erreicht man mit diesem System eine Auflösung von $\sim 1\text{ cm}^{-1}$ und kann eine Linienverschiebung unterhalb von $0,1\text{ cm}^{-1}$ nachweisen.

Beim DILOR XY800 wird das Licht des Lasers analog der obigen Beschreibung beim LABRAM-Raman-Spektrometer auf die Probe fokussiert. Die beiden Raman-Aufbauten unterscheiden sich durch das verwendete Spektrometersystem. Das DILOR XY800 besteht aus einem Doppelvormonochromator (1800 Striche/mm), der benötigt wird, um den elastischen Anteil des Streulichtes zu reduzieren, wodurch auch niederenergetische Anregungen in geringem Abstand zum Laser nachgewiesen werden können. Als Detektor wird eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte CCD-Kamera verwendet.

2.3.6 Rechentechnik

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden mit zwei unterschiedlichen Programm-Paketen berechnet. Diese Programme sind ursprünglich in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. U. Scherz (TU Berlin) für Berechnungen von Phononendispersionskurven und -zustandsdichten kubischer Verbindungen mit T_d -Symmetrie entwickelt worden. Bei der fortdauernden Weiterentwicklung des Programms von mehreren Mitarbeitern (u.a. von R. Hoffbauer, C. Schrepel, C. Göbel,

meiner Person und anderen) wurde die hexagonale C_{6v}^4 -Symmetrie implementiert, wodurch Berechnungen in hexagonalen Halbleitern wie z.B. CdS, ZnO oder GaN möglich wurden. Die Berechnungen im Idealkristall, wie der Phononendispersionskurven und -zustandsdichte, werden mit dem *dikuk*-Programm durchgeführt. Zum gleichen Programm-Paket gehören noch die Dateien: *orte*, *kristalle*, *ewald* und eine Steuerungsdatei (z.B. *gan.par*). Durch die Übergabe der Steuerungsdatei an das *dikuk*-Programm werden die einzelnen Arten der Berechnungen festgelegt. In der jetzigen Form sind in dem Programm-Paket die Zinkblende- und die Wurtzitstruktur implementiert. Die Datei *Kristall.c* enthält die Atompositionen in den jeweiligen Kristallstrukturen als Funktion der Gitterparameter und zusätzlich die Positionen der nächsten bzw. der übernächsten Nachbarn des jeweiligen Atoms. Die Wahl der Kristallstruktur für die Berechnungen wird durch den Wert der Variable KRISTALL in der Steuerungsdatei getroffen. Im weiteren Verlauf des Kapitels beschreibe ich die einzelnen Rechnungen, die mit diesem Programm-Paket durchgeführt werden können.

Die Anpassung der experimentellen Werte für die Phononenfrequenzen erfolgt unter der Verwendung der „Powell-Methode“ [Pre88], einer Methode zum Minimieren von Funktionen, die von N Parametern abhängen. Das Verfahren nutzt einen N -dimensionalen Parameterraum, in dem das Minimieren entlang eines Satzes von Richtungsvektoren durchgeführt wird. Startend an den Basisvektoren des Parameterraums werden die Richtungsvektoren so gelegt, dass das Verfahren möglichst schnell das Minimum der verwendeten Funktion ermittelt. Die zu minimierende Funktion ist durch

$$F = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |E_i - T_i|^2 w_i \quad (2.52)$$

gegeben. Hierbei bedeutet in unserem Fall n die Anzahl der anzupassenden Werte, E_i die einzelnen anzupassenden Phononenfrequenzen, T_i die berechneten Frequenzen und w_i die Gewichtungsfaktoren. Die Funktion F ist der mittlere, gewichtete Absolutbetrag der Abweichung der berechneten von den experimentellen Werten. Bei der Anpassung der im Fall der Kristalle mit Wurtzitstruktur verwendeten 17 Kane-Parameter ist darauf zu achten, dass im ersten Schritt nur wenige anzupassende Werte und geringe Gewichtungsfaktoren w_i verwendet werden. Durch Hinzufügen weiterer Werte lässt sich die Anpassung verbessern. Erreicht man eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Phononenfrequenzen, so werden sie durch große Gewichtungsfaktoren fixiert. Es ist jedoch festzuhalten, dass eine Verwendung von zu vielen Werten von Anfang an dazu

führen kann, dass die Funktion F (Gl.2.52) ein lokales Minimum erreicht und das Konvergenz-Kriterium erfüllt. Dadurch wäre es aber nicht auszuschließen, dass eine noch genauere Anpassung existiert.

Eine weitere Berechnung, die im Rahmen dieses Programmes durchgeführt werden kann, ist die Bestimmung der Phononenzustandsdichte. Die dynamische Matrix liefert in Kristallen mit Wurtzitstruktur für jeden k -Wert zwölf Schwingungsfrequenzen. Um eine genaue Berechnung der Phononenzustandsdichte zu erreichen, wird die Brillouin-Zone in N_k k -Vektoren mit $12N_k$ Frequenzen eingeteilt. Bei der Berechnung der Zustandsdichte wird jeder dieser Frequenzen eine Gauß-Kurve mit einer vorgegebenen Halbwertsbreite d zugeordnet:

$$f(x, d) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{d\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{4\ln 2}{d^2}x^2\right) \quad (2.53)$$

mit der Normierung $\int_{-\infty}^{\infty} f(x, d)dx = 1$. Die Summe aller Kurven ergibt dann den Graphen der Phononenzustandsdichte. Bei der Berechnung der Phononenzustandsdichte kann man sich auf den irreduziblen Teil der Brillouin-Zone beschränken. In diesem Fall muss man aber bei der Summation der Gauß-Kurven die Multiplizität der k -Vektoren berücksichtigen, die sie innerhalb der Brillouin-Zone haben. Da der Γ -Punkt nur einmal in der Brillouin-Zone vorkommt, hat er die Multiplizität $g_{\Gamma} = 1$. Alle Punkte innerhalb des irreduziblen Teils (z.B. entlang der Strecke $\Gamma \rightarrow M$) haben die Multiplizität $g_{innerhalb} = 24$ und die k -Punkte entlang der Kante der Brillouin-Zone, wie K - oder M -Punkt, $g_M = g_K = 6$. Die Phononenzustandsdichte ergibt sich damit zu:

$$g(\hbar\omega) = \frac{1}{12N_k} \sum_{j=1}^{12} \sum_{i=1}^{N^{irr}} g_i \cdot f(\hbar\omega - \hbar\omega_j(k_i), d) \quad (2.54)$$

mit $\int_{-\infty}^{\infty} g(\hbar\omega)d(\hbar\omega) = 1$. Hierbei geben N^{irr} die Unterteilung des irreduziblen Teils und g_i die Multiplizität des jeweiligen Punktes an. Für die Multiplizität muss zusätzlich gelten: $\sum_{i=1}^{N^{irr}} g_i = N_k$.

Zur Berechnung der *lokalen Schwingungen* wird das *wudym*-Programm verwendet. In diesem Programm werden die Atome des untersuchten Kristalls in konzentrische Schalen eingeteilt, wo die Atome den gleichen Abstand zu einem Zentralatom haben. Dieses Programm berechnet die Eigenwerte der dynamischen Matrix (Gl.2.30) und liefert für ein Cluster aus N_A Atomen $3N_A$ Schwingungsmoden. Die Symmetrie der Schwingungsmoden erhält man durch die Transformation der

dynamischen Matrix auf Blockdiagonalgestalt (Gl.2.34).

Bei der Berechnung der lokalen Schwingungen werden die Kane-Parameter für das jeweilige Kristall, die durch die Berechnung der Phononendispersionkurven bestimmt wurden, und die Masse der Störstelle als Eingabe-Daten benötigt. Die einzige freie Variable ist der *scaling*-Faktor s . Als Ergebnis der Rechnung liefert das Programm zwei Dateien: Eine mit den Frequenzen des Clusters (sortiert nach Symmetrien) und eine weitere mit den relativen Schwingungsamplituden der einzelnen Schalen des Clusters. Die relativen Schwingungsamplituden ergeben sich aus den massengewichteten Eigenvektoren der dynamischen Matrix:

$$A_j(\omega_\nu) = \frac{1}{M_j} U_{jk}^2 \quad / \quad \sum_{l=1}^{3N_A} \frac{1}{M_l} U_{lk}^2, \quad (2.55)$$

wo bezüglich j schalenweise summiert wird. Die Ergebnisse dieser Rechnung zeigen die Verteilung der Schwingung ω_ν auf die einzelnen Cluster-Schalen. Diese Verteilung der Amplitude ermöglicht dann die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Arten der Schwingungen wie z.B. den lokalisierten Moden oder den Moden des ungestörten Kristalls.

Kapitel 3

Phononen des Idealkristalls

Die III-V Nitride wie BN, GaN, AlN, InN und ihre ternären bzw. quaternären Verbindungen sind wegen ihres großen Potentials für die Entwicklung von optischen Bauelementen in der kurzwelligen Optoelektronik und Hochtemperatur-Elektronik von grundlegender Bedeutung. Obwohl es in den Bereichen des Wachstums von GaN und der verwandten III-V Nitride beachtliche Fortschritte gegeben hat, wurden einige der grundlegenden Eigenschaften, wie z.B. die Dispersionskurven und die Änderung des Schwingungsverhaltens aufgrund der eingebauten Defekte, bislang nicht ausreichend untersucht. Kenntnisse dieser Sachverhalte sind für das Verständnis der Mehrphononen-Prozesse, der Raman-Spektroskopie 2. Ordnung sowie für die Identifikation der Dotierung von eminenter Bedeutung.

Der prominenteste Vertreter der III-V Breitbandhalbleiter ist GaN. Die derzeit kommerziell erhältlichen LED's (*light-emitting devices*) und Halbleiter-Laserdioden im blauen Spektralbereich nutzen GaN als Ausgangsmaterial. Im Abschnitt 3.1 werden die Phononendispersionskurven und die dazugehörigen Phononenzustandsdichten beider Kristallmodifikationen von GaN im Rahmen eines Valenzkraftmodells von Kane berechnet und mit experimentellen Daten wie Raman-Spektren 1. und 2. Ordnung, Neutronenstreudaten und Daten aus inelastischer Röntgenstreuung (IXS) verglichen. Die so ermittelten Kane-Parameter stellen den Ausgangspunkt für weitere Rechnungen dar, mit denen man Aussagen über die Defekte machen kann, die zu neuen, im Idealkristall nicht existierenden Schwingungsmoden führen.

Weitere prominente Vertreter der Gruppe III-Nitride sind die beiden InN-Modifikationen. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit war in der Literatur nur sehr we-

nig über die Gitterdynamik von InN bekannt. Die existierenden experimentellen Daten bieten ein unvollständiges und teilweise widersprüchliches Bild des phononischen Spektrums von InN. Im Abschnitt 3.3 werden die experimentellen und theoretischen Untersuchungen an InN vorgestellt und mittels des Vergleiches beider Modifikationen Zuordnungen im Phononenspektrum dieser Substanz vorgenommen.

Der letzte Schwerpunkt bei der Untersuchung des Schwingungsverhaltens des Idealkristalls liegt auf ZnO. Aufgrund der ähnlichen Struktur von hexagonalem ZnO ($a=3.249 \text{ \AA}$ $c= 5.206 \text{ \AA}$) und GaN ($a=3.186 \text{ \AA}$ $c= 5.178 \text{ \AA}$) ergibt sich eine geringe Gitterfehlpassung und damit auch eine geringere Versetzungsdichte zwischen der Epischicht und dem Substrat. In einem späteren Abschnitt dieser Arbeit wird auf die Auswirkung der Gitterfehlpassung auf die Phononenfrequenz eingegangen.

3.1 Galliumnitrid (GaN)

Hexagonales GaN (α -GaN) hat die Gitterkonstanten $a=3.186 \text{ \AA}$ und $c=5.178 \text{ \AA}$. In Tabelle 3.1 sind die aus Raman-Daten ermittelten Phononenenergien am Zonenzentrum (Γ -Punkt) zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Übersicht über experimentell bestimmte Phononenfrequenzen in hexagonalem GaN in cm^{-1} . Die Daten wurden den zitierten Veröffentlichungen entnommen.

GaN (hex)	[Man70]	[Cin86]	[Per92]	[Azu95]	[Sie95]	[Zha97]
E ₂ (low)	145	-	144	144	145	144
A ₁ (TO)	533	533	531	533	533	533
E ₁ (TO)	559	559	560	561	560	560
E ₂ (high)	568	568	568	569	567	569
A ₁ (LO)	-	710	-	735	735	739
E ₁ (LO)	-	741	-	743	742	746

Ein Vergleich der einzelnen Frequenzen zeigt, dass die Abweichungen geringer als 4% sind. Für die Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ergebnisse von Siegle *et al.* [Sie95] verwendet. Unter Berücksichtigung der experimentellen

Frequenzen am Γ -Punkt und der Gitterparameter werden im Rahmen des Valenzkraftmodells von Kane die Phononendispersionskurven entlang der hochsymmetrischen Richtungen in der hexagonalen, aber auch in der kubischen Brillouin-Zone berechnet. Mit Hilfe der aus den Phononendispersionskurven ermittelten Frequenzen für die Phononenzweige an einzelnen Punkten der Brillouin-Zone wie K , M *etc.* konnten zahlreiche Strukturen der Raman-Spektren 2. Ordnung den Phononenzweigen und den einzelnen kritischen Punkten der BZ zugeordnet werden [Sie97a].

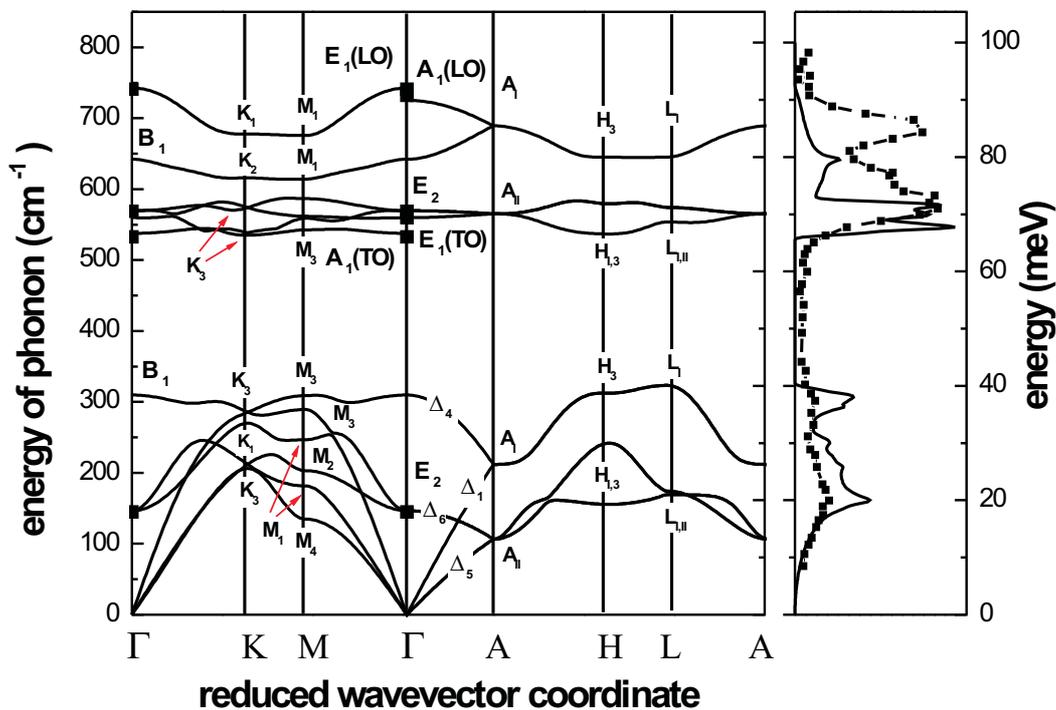


Abbildung 3.1: Berechnete Phononendispersionskurven und die dazugehörige Phononenzustandsdichte des hexagonalen GaN. Die experimentellen Frequenzen am Γ -Punkt sind als schwarze Vierecke dargestellt. Die rechte Seite der Abbildung zeigt einen Vergleich der berechneten und experimentellen Zustandsdichte [Nip98].

Abbildung 3.1 zeigt die berechneten Phononendispersionskurven des hexagonalen GaN und die dazugehörige Phononenzustandsdichte **PDOS**. Die Phononenzweige wurden entlang der hochsymmetrischen Richtungen in der Brillouin-Zone berechnet; Γ -K-M- Γ liegt in einer Ebene senkrecht und Γ -A-H-L-A parallel

zur c -Achse. Die Phononendispersionskurven zeigen zwei durch eine Lücke von $\sim 230 \text{ cm}^{-1}$ getrennte Frequenzbereiche, in denen die Phononenzweige verlaufen. Der Frequenzbereich zwischen 0 und 320 cm^{-1} enthält drei akustische und drei optische Phononenzweige ($E_2(\text{low})$ und $B_1(\text{low})$). Oberhalb der Phononenlücke zwischen 540 cm^{-1} und 740 cm^{-1} liegen die restlichen sechs optischen Zweige. Die Phononenzweige in diesem Frequenzbereich, deren Ursprung am Γ -Punkt die $A_1(\text{TO})$ -, $E_2(\text{high})$ - Mode sind, zeigen entlang der Γ -K-M- Γ Richtung ein Charakteristikum der hexagonalen Kristalle. Die Aufhebung der Entartung und eine geringe Dispersion dieser Äste, die einander kreuzen, erzeugen eine komplexe „spaghetti-artige“ Dispersion.

Meine Berechnungen liefern am Γ -Punkt folgenden Frequenzen: $E_2(\text{low}) = 146$ (145) cm^{-1} , $A_1(\text{TO}) = 535$ (533) cm^{-1} , $E_1(\text{TO}) = 560$ (560) cm^{-1} , $E_2(\text{high}) = 569$ (567) cm^{-1} , $A_1(\text{LO}) = 730$ (735) cm^{-1} und $E_1(\text{LO}) = 743$ (742) cm^{-1} . In den Klammern sind die aus Raman-Messungen bestimmten Werte von Siegle *et al.* [Sie95] angegeben. Ein Vergleich der experimentellen und der berechneten Frequenzen zeigt eine gute Übereinstimmung. Zusätzlich zu den experimentell bekannten Phononenfrequenzen liefert die Berechnung die Lage der beiden stillen Moden (B_1 -Symmetrie), die bei dieser Berechnung nicht in die Input-Daten eingingen (genaue Beschreibung wie die Phononendispersionskurven und die Zustandsdichten berechnet werden, ist im entsprechenden Abschnitt in den Grundlagen angegeben). Für die $B_1(\text{low})$ Mode wurde der Wert von 310 cm^{-1} und für die $B_1(\text{high})$ Mode von 642 cm^{-1} bestimmt. Der energetische Abstand zwischen der $A_1(\text{LO})$ - und der $B_1(\text{high})$ -Mode beträgt 87 cm^{-1} .

Die Phononenzustandsdichte spiegelt die Frequenzbereiche, in denen die Phononenäste auftreten, als zwei strukturierte Banden wider. Die Bande unterhalb von 320 cm^{-1} enthält vier Strukturen: Zwei intensive bei 160 und 305 cm^{-1} und zwei schwächere, nur als Schulter erkennbare bei ~ 209 und $\sim 244 \text{ cm}^{-1}$. Die Bande der optischen Phononen lässt sich in zwei Bereiche unterteilen. Der erste Bereich bis 590 cm^{-1} wird durch drei intensive Strukturen bei ca. 546 , 565 und 577 cm^{-1} dominiert, während der zweite Bereich aus einer breiten Struktur mit Maximum bei 643 cm^{-1} besteht. Neben der berechneten Phononenzustandsdichte enthält Abb. 3.1 noch eine experimentell mittels inelastischer Neutronenstreuung an hexagonalem GaN-Pulver bestimmte [Nip98]. Auf den Vergleich dieser beiden PDOS wird im späteren Verlauf dieser Arbeit eingegangen.

Um die einzelnen Strukturen der Zustandsdichte zuzuordnen, beschreiben wir zuerst den Verlauf der Dispersionskurven. Beim Durchlaufen der Brillouin-Zone

von einer Darstellung am Γ -Punkt in Richtung eines anderen kritischen Punktes der BZ ändert sich die Symmetrie längs dieses Weges. Die Kenntnis der irreduziblen Darstellungen und der Beziehungen zueinander ist insofern hilfreich, als dass sie Aussagen über die Anzahl der Dispersionszweige in diesen Punkten und ihren jeweiligen Entartungsgrad machen. Die Zuordnungen der einzelnen Punkte und Richtungen in der Brillouin-Zone zu ihren Symmetrien ist in [Kos57, Cas59] und ihre irreduziblen Darstellungen in [Gor76] zu finden.

Bewegt man sich in der Brillouin-Zone vom Zentrum aus entlang der Γ -K-M- Γ Linie, so wird die Dimension der irreduziblen Darstellungen reduziert. Dieses hebt die Entartung auf:

- Am K - Punkt sind acht Phononenzweige mit den Darstellungen $2(K_1 \oplus K_2 \oplus 2K_3)$ zu beobachten: Die K_1 - und K_2 -Darstellungen sind einfach, die K_3 -Darstellung zweifach entartet.
- Am M -Punkt wird die Entartung ganz aufgehoben und es entstehen 12 Phononenzweige mit den einfach entarteten Darstellungen $2(2M_1 \oplus 2M_3 \oplus M_2 \oplus M_4)$.

Entlang der Γ -A-H-L-A Linie, wo die irreduziblen Darstellungen eine höhere Dimension als entlang der Γ -K-M- Γ Linie haben, wird die Situation vereinfacht. In der Γ -A Richtung (Δ -Linie) existieren nur 8 Moden: 4 longitudinale Moden, die zu den 1-dimensionalen Darstellungen Δ_1 oder Δ_4 , und 4 transversale Moden, die zu den 2-dimensionalen Darstellungen $\Delta_5^{(2)}$ oder $\Delta_6^{(2)}$ gehören. Jeweils 2 longitudinale Moden ($\Delta_1 + \Delta_4$) und 2 transversale Moden ($\Delta_5^{(2)} + \Delta_6^{(2)}$) liegen im Bereich der akustischen Phononen. Die restlichen 4 Moden ($\Delta_1 + \Delta_4 + \Delta_5^{(2)} + \Delta_6^{(2)}$) bilden die Phononenäste im optischen Bereich. Am A -Punkt der Brillouin-Zone fallen jeweils eine Δ_1 - und eine Δ_4 -Mode zu einer zweifach entarteten longitudinalen Mode (A_1) und eine $\Delta_5^{(2)}$ - und eine $\Delta_6^{(2)}$ -Mode zu einer vierfach entarteten transversalen Mode (A_{II}) zusammen. Im weiteren Verlauf (H-L-A Richtung) wird die Entartung der vierfach entarteten transversalen Mode teilweise aufgehoben, und sie bilden jeweils 2 getrennte transversale Moden $H_{I,3}$. Die oben beschriebenen Aussagen über die Anzahl der Phononenzweige und deren jeweiligen Entartungsgrad spiegelt sich in der Abbildung 3.1 wider.

Um die intensivsten Strukturen der Phononenzustandsdichte bestimmten Punkten bzw. bestimmten Phononenästen zuordnen zu können, muss man einerseits Phononenzweige mit passender Frequenz und einem flachen Verlauf suchen und

andererseits die Multiplizität der Punkte bzw. der Linien in der Brillouin-Zone berücksichtigen. Mit der Multiplizität eines Punktes bzw. einer Linie ist ein Faktor gemeint, der widerspiegelt, wie oft ein Punkt bzw. eine Linie in der Brillouin-Zone auftritt. Demzufolge tragen die Phononen am Γ -Punkt der BZ nur schwach zur PDOS bei.

Die intensiven Peaks im akustischen Bereich lassen sich durch den flachen Verlauf der $H_{I,3}$ - und den aus der B_1 -Mode resultierenden Phononenästen erklären. Die Frequenz des intensiven Peaks bei 160 cm^{-1} stimmt sehr gut mit der Frequenz der niederfrequenten $H_{I,3}$ Phononenäste um den H -Punkt ($157\text{-}165 \text{ cm}^{-1}$) überein. Die zweite Struktur bei 307 cm^{-1} wird durch den aus der B_1 -Mode resultierenden Zweig verursacht. Durch den flachen Verlauf des Phononenzweiges ist eine genaue Zuordnung zu einem bestimmten Punkt der Brillouin-Zone nicht möglich.

Der Frequenzbereich der optischen Bande in der PDOS wird durch eine Dreifachstruktur bei ($\sim 546, 565$ und 577 cm^{-1}) dominiert. Diese Frequenzen fallen mit dem Bereich der E_2 -, $A_1(\text{TO})$ - und $E_1(\text{TO})$ - Moden und damit in den Bereich der oben beschriebenen „spaghetti-artigen“ Dispersion zusammen. Der flache Verlauf der $A_1(\text{TO})$ - entlang Γ -K-M- Γ zwischen 538 cm^{-1} und 558 cm^{-1} und die unteren transversalen $H_{I,3}$ - Moden entlang $A - H - L - A$ führen zu den ausgeprägten Maxima bei 546 und 565 cm^{-1} in der PDOS. Der Verlauf der $E_2(\text{high})$ - und der oberen transversalen $H_{I,3}$ -Moden entlang A-H-L-A ist der Ursprung des Peaks bei $\sim 577 \text{ cm}^{-1}$. Die breite Struktur mit dem Maximum bei 643 cm^{-1} hat ihren Ursprung in den Beiträgen der B_1 - und der longitudinalen optischen Mode (am H-Punkt als H_3 gekennzeichnet). Der Verlauf dieser longitudinal optischen Mode weist zwischen dem H - und L -Punkt der BZ eine konstante Frequenz von 644 cm^{-1} auf. Das Maximum bei 643 cm^{-1} kann somit dem H_3 Phononenast zugeordnet werden. Die energetische Lage dieses Phononenastes ist aber unmittelbar mit der Frequenz der $B_1(\text{high})$ -Mode verknüpft (siehe A_I).

Die erst 1998 von Nipko *et al.* [Nip98] veröffentlichten Neutronenstreudaten von GaN-Pulver ermöglichten uns einen weiteren Test der berechneten Zustandsdichte. Ein Vergleich dieser beiden Zustandsdichten in der Abb.3.1 zeigt, dass der generelle Verlauf der beiden Kurven bis 600 cm^{-1} gut übereinstimmt; die beiden Banden im Bereich der akustischen Phononen und die breite Struktur der optischen Phononen bei $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ werden durch die Berechnung wiedergegeben. Oberhalb von 600 cm^{-1} , insbesondere im Frequenzbereich $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, sind aber einige Abweichungen festzustellen. Während die Neutronenstreudaten ein lokales Minimum bei $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, zeigt die Rechnung ein Maximum

bei $\sim 643 \text{ cm}^{-1}$. Um eine bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Daten zu erzielen ist es erforderlich, zusätzliche Annahmen über die Phononenfrequenzen zu machen.

Bei der Zuordnung der Struktur bei $\sim 643 \text{ cm}^{-1}$ wurde festgestellt, dass ihre energetische Lage auf den Verlauf der longitudinal optischen Mode um den H -Punkt der BZ und der B_1 -Mode zurückzuführen ist. Da Einkristalle erforderlicher Größe für Neutronenstreuung immer noch nicht realisierbar sind, ist der Zugang durch Neutronen zu den Dispersionsrelationen der stillen Moden (B_1 -Symmetrie) nicht möglich. Der abweichende Verlauf der berechneten PDOS zeigt, dass bei der Berechnung der optischen Moden zwischen 610 und 690 cm^{-1} noch Handlungsbedarf besteht.

Um die Übereinstimmung zwischen der experimentellen und der berechneten Zustandsdichte zu verbessern, müsste die stille $B_1(\text{high})$ -Mode am Γ -Punkt bei höherer Frequenz liegen oder ihre Dispersion verstärkt werden. Eine derartige Modellierung der Phononendispersionskurve würde zwischen der $B_1(\text{high})$ - und der $E_2(\text{high})$ -Mode zur Bildung einer zweiten Lücke führen. Einen weiteren Anhaltspunkt für die energetische Lage der B_1 -Moden liefert die Arbeit von Wieser *et al.* [Wie99]. Sie berichten über *unordnungs-aktivierte* Raman-Streuung und ordnen die Peaks bei $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 667 \text{ cm}^{-1}$ den stillen Moden zu.

Basierend auf diesen Überlegungen führte ich eine neue Berechnung der Phononendispersionskurven in α -GaN durch. Bei dieser Berechnung wurden, wie in der ersten, die Frequenzen am Γ -Punkt von Siegle *et al.* [Sie95] als Input-Daten genutzt. Zusätzlich wurden bei der neuen Berechnung die Bedingungen $\omega(B_1) \geq 667 \text{ cm}^{-1}$ und ein Minimum in der PDOS um $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ als Kriterien für die Qualität aufgenommen.

Die beste Übereinstimmung zwischen der berechneten und der experimentellen Phononenzustandsdichte fanden wir bei einer Dispersionskurve, deren $B_1(\text{high})$ -Mode am Γ -Punkt bei 703 cm^{-1} lag. Die Abb. 3.2(a) zeigt das Ergebnis dieser Berechnung. Alle Frequenzen am Γ -Punkt und die akustischen Phononenäste in der gesamten Brillouin-Zone stimmen in beiden Berechnungen (siehe Abb. 3.1 und Abb. 3.2(a)) überein. Die höhere Frequenz der $B_1(\text{high})$ -Mode (703 cm^{-1}) führt zu einer Verschiebung der longitudinalen Mode H_I zwischen den Punkten H (657 cm^{-1}) und L (678 cm^{-1}). Diese Veränderungen in der Dispersionskurve haben zur Folge, dass in der Zustandsdichte sich ein Minimum um 640 cm^{-1} ausbildet (Abb. 3.2(b)). Die ursprüngliche Struktur in diesem Bereich verschiebt zu höheren Frequenzen ($\sim 690 \text{ cm}^{-1}$). Die energetische Lage dieser Struktur stimmt

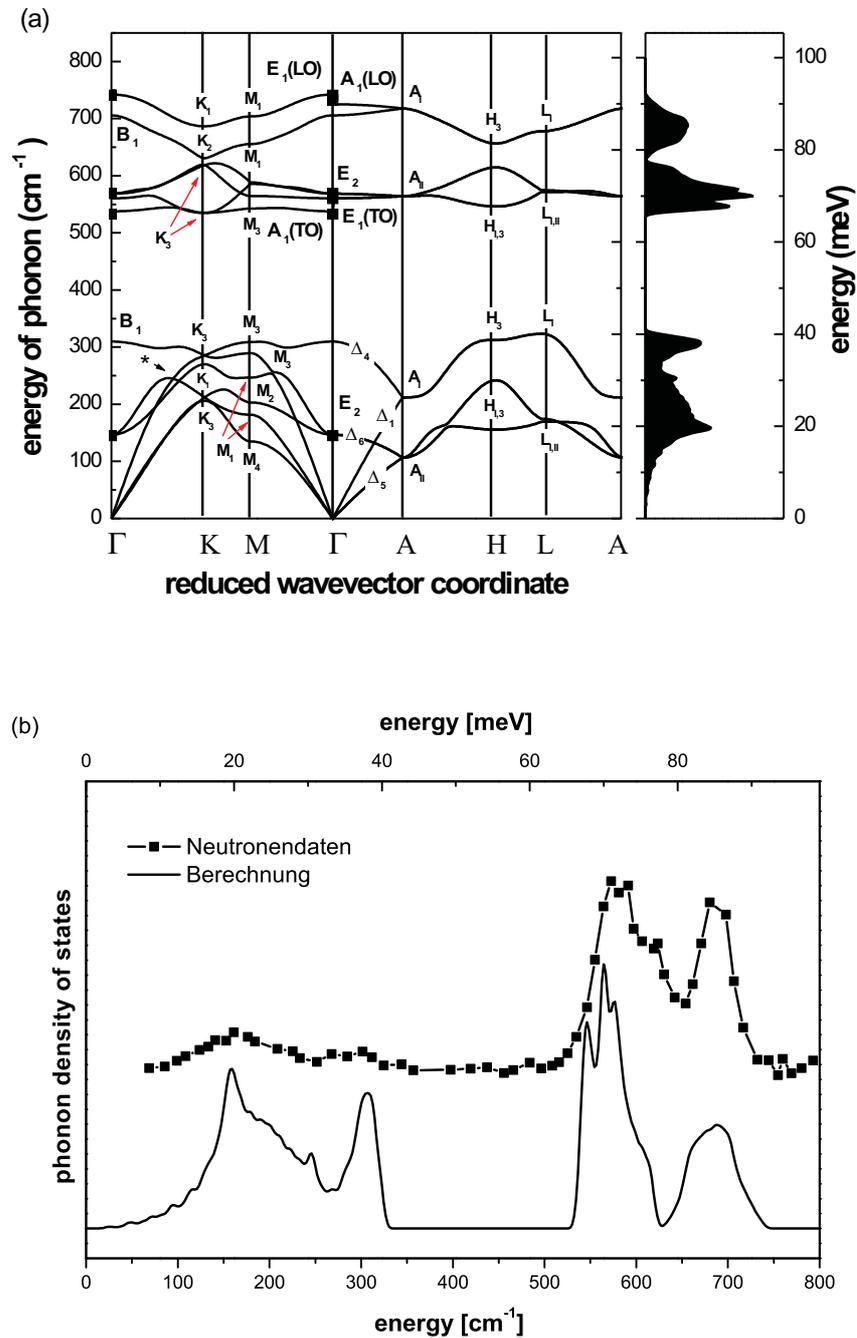


Abbildung 3.2: (a) Berechnete Phononendispersionskurven und die dazugehörige Phononenzustandsdichte des hexagonalen GaN. (b) Vergleich der experimentellen [Nip98] und berechneten [Kac00] PDOS in α -GaN.

gut mit der Bande bei $\sim 693 \text{ cm}^{-1}$ überein, von der Nipko *et al.* [Nip98] berichteten. Zusätzlich zu den beschriebenen Verschiebungen finden auch geringe Veränderungen in dem Bereich der „spaghetti-artigen“ Dispersion und in dem der transversal optischen Moden statt (gekennzeichnet als $H_{I,3}$). Die beiden $H_{I,3}$ -Moden weisen in der neueren Berechnung eine stärkere Aufspaltung von $\sim 65 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu $\sim 43 \text{ cm}^{-1}$ in der früheren Berechnung auf.

Die Hauptstrukturen der Phononenzustandsdichte liegen bei 157, 245 und 306 cm^{-1} im akustischen Frequenzbereich und bei 546, 567, 578, 600 und 688 cm^{-1} im optischen Frequenzbereich. Der Ursprung der Peaks bei 157 und 306 cm^{-1} sind die flachen Verläufe des TA-Astes ($H_{I,3}$) bzw. der Verlauf des Phononenzweiges, der aus der B_1 -Mode am Γ -Punkt entsteht. Die Frequenz des schmalen Peaks bei ~ 245 stimmt sehr gut mit der Frequenz der M_3 -Mode (246 cm^{-1}) und der optischen Moden, die mit * in der Abbildung 3.2(a) markiert sind, überein.

Die Dreifachstruktur im optischen Frequenzbereich muss jedoch aufgrund der veränderten Verläufe im Bereich der $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ und $E_2(\text{high})$ neu zugeordnet werden. Die Frequenzen bei 546 und 567 cm^{-1} können der niederfrequenten TO-Mode ($H_{I,3}$) bzw. dem optischen Phononenast zwischen M_2 und $E_2(\text{low})$ zugeordnet werden. Der Peak bei 578 cm^{-1} hat seinen Ursprung in der TO-Mode zwischen L - und A -Punkt am Rand der BZ. In der hochenergetischen Flanke der Dreifachstruktur ist eine Schulter bei $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die auf den größeren energetischen Abstand zwischen den TO-Moden am $H_{I,3}$ zurückzuführen ist. Oberhalb dieser Strukturen ist ein deutliches Minimum in der PDOS zu beobachten. Die zweite optische Bande mit dem Maximum bei 687 cm^{-1} entsteht durch die $B_1(\text{high})$ und die LO-Zweige.

Die Beschreibung der kubischen Dispersionskurve ist durch die begrenzte Anzahl der Atome in der kubischen fcc -Einheitszelle und damit durch die geringere Anzahl der Phononen vereinfacht. Die Einheitszelle eines kubischen Kristalls mit T_d -Symmetrie enthält 4 Atome und die Phononendispersionskurve damit 6 Phononenzweige. Die Abb. 3.3 zeigt die mittels eines Valenzkraftmodells von Kane [Kan85] berechnete Phononendispersionskurve und die dazugehörige Zustandsdichte.

Für die Berechnung der Dispersionskurve des kubischen GaN (β -GaN) wurden die Γ -Frequenzen $\omega(\text{LO}) = 743 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega(\text{TO}) = 553 \text{ cm}^{-1}$ benutzt. Aufgrund der Tatsache, dass der L -Punkt in der fcc BZ dem Γ -Punkt der BZ eines hexagonalen Kristalls entspricht, wurde für die TA am L -Punkt die Frequenz der $E_2(\text{low})$ -Mode vorgegeben. Die drei akustischen Phononen bilden in der Zustands-

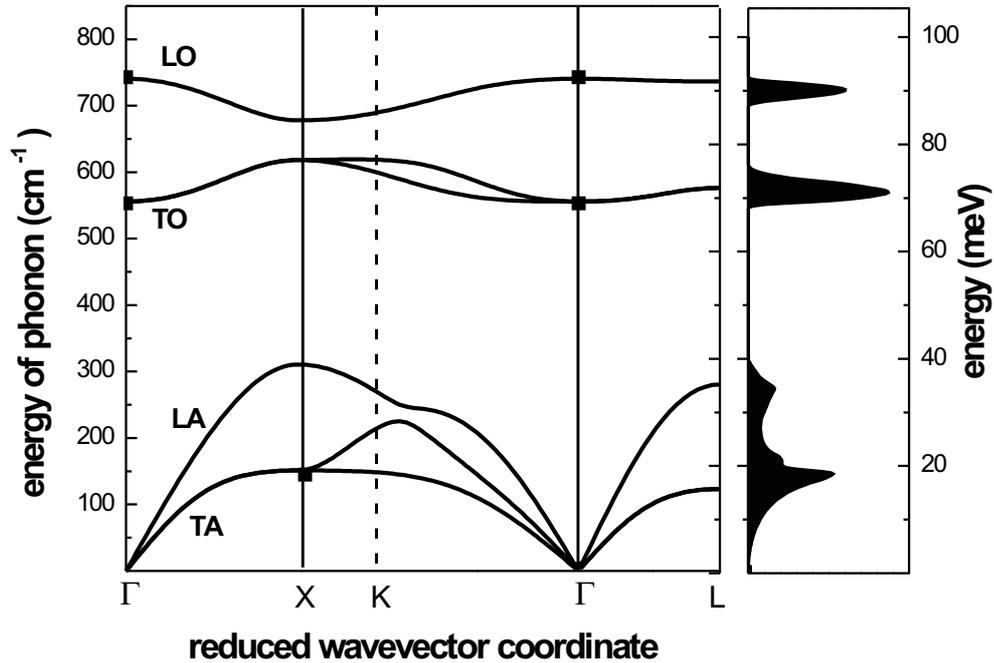


Abbildung 3.3: Mittels Valenzkraftmodells von Kane berechnete Phononendispersionskurve des kubischen GaN und die dazugehörige Phononenzustandsdichte. Die experimentellen Frequenzen sind als Vierecke dargestellt.

dichte eine Bande zwischen $0\text{-}311\text{ cm}^{-1}$, die deutlich von den optischen Phononen durch eine Lücke von $\sim 240\text{ cm}^{-1}$ getrennt ist: $\omega_{TO}(\Gamma) = 556\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{LO}(\Gamma) = 741\text{ cm}^{-1}$. Die geringe Dispersion der optischen Zweige führt zur Ausbildung einer weiteren Lücke zwischen den LO- und TO-Zweigen, so dass die Zustandsdichte zwei separate Peaks im optischen Bereich aufweist. Es ist festzuhalten, dass die Frequenz der $\omega_{TO}(L) = 573\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{LO}(L) = 705\text{ cm}^{-1}$ beträgt, was jeweils gut mit den Frequenzen für die $\omega_{E_2}(\Gamma)$ von 568 cm^{-1} und $\omega_{B_1}(\Gamma)$ von 703 cm^{-1} in α -GaN übereinstimmt.

Die Zuordnung der Strukturen des akustischen Bandes lässt sich analog zu der Betrachtung in der hexagonalen Modifikation von GaN durchführen. Während die Struktur bei 155 cm^{-1} durch Beiträge des TA-Zweigs am X- und L-Punkt der BZ verursacht wird, hat die breite Struktur bei $\sim 290\text{ cm}^{-1}$ ihren Ursprung in den LA-Phononen an denselben Punkten. Die Frequenz der LA-Mode am L-Punkt beträgt $\sim 296\text{ cm}^{-1}$ und entspricht dem Wert der $\omega_{B_1(low)}(\Gamma)$ von 310 cm^{-1} in

α -GaN.

Wie schon oben gezeigt, liefern unsere Berechnungen eine sehr gute Beschreibung der Frequenzen am Zentrum der BZ. Einen experimentellen Zugang an die energetischen Positionen der Phonenzweige an anderen kritischen Punkten der BZ ($k \neq 0$) bieten uns die Raman-Spektren 2. Ordnung. Eine der ersten Veröffentlichungen über Raman-Streuung 2. Ordnung in hexagonalem GaN war die Arbeit von Murugkar *et al.* [Mur95]. In dieser Arbeit werden Messungen im Energiebereich oberhalb von 1280 cm^{-1} präsentiert, was dem Bereich von LO Phononen-Obertönen entspricht. Diese Messungen stellen eine mögliche Referenz für weitere Raman-Messungen dar, sind aber nur bedingt als Test für die vollständige Phononendispersionskurve geeignet. Im Rahmen der Arbeiten von Siegle [Sie96b, Sie96a, Sie97a] wurden umfangreiche und vollständige Raman-Messungen 2. Ordnung an beiden Kristallmodifikationen von GaN durchgeführt.

Abbildung 3.4 zeigt Raman-Messungen am hexagonalen und kubischen GaN in einem Frequenzbereich bis 1500 cm^{-1} . Neben den Strukturen, die ihren Ursprung in den Phononen am Γ -Punkt haben, z.B. E_2 und $A_1(LO)$, ist eine Vielzahl von zusätzlichen Strukturen zu beobachten. Um sie zu beschreiben, werden die Raman-Spektren mit der berechneten Zustandsdichte der Obertöne verglichen. Aufgrund des Vergleiches lässt sich das Raman-Spektrum in drei Bereiche unterteilen:

- Im Frequenzbereich zwischen 200 und 650 cm^{-1} treten die Obertöne akustischer Phononen und ihre Kombinationen auf.
- Der Ursprung der Banden im Bereich zwischen 650 und 1050 cm^{-1} sind die Kombinationen zwischen den akustischen und optischen Phononen 1. Ordnung.
- Der Bereich zwischen 1070 und $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ wird von Kombinationen und Obertönen der optischen Phononen dominiert.

Die Zuordnung dieser zusätzlichen Strukturen anhand der ersten Berechnung wurde von uns in der Arbeit [Sie97a] dargestellt. Da einige Frequenzen der Phononen an kritischen Punkten sich im Vergleich zu früheren Berechnungen unterscheiden, werden die Daten der Ramanstreuung 2. Ordnung jetzt neu zugeordnet.

Der Niederfrequenzbereich des α -GaN (Abb. 3.4) enthält einen Peak bei 317 cm^{-1} , eine Doppelstruktur bei $410/420 \text{ cm}^{-1}$ und eine schwache Struktur bei 640 cm^{-1} .

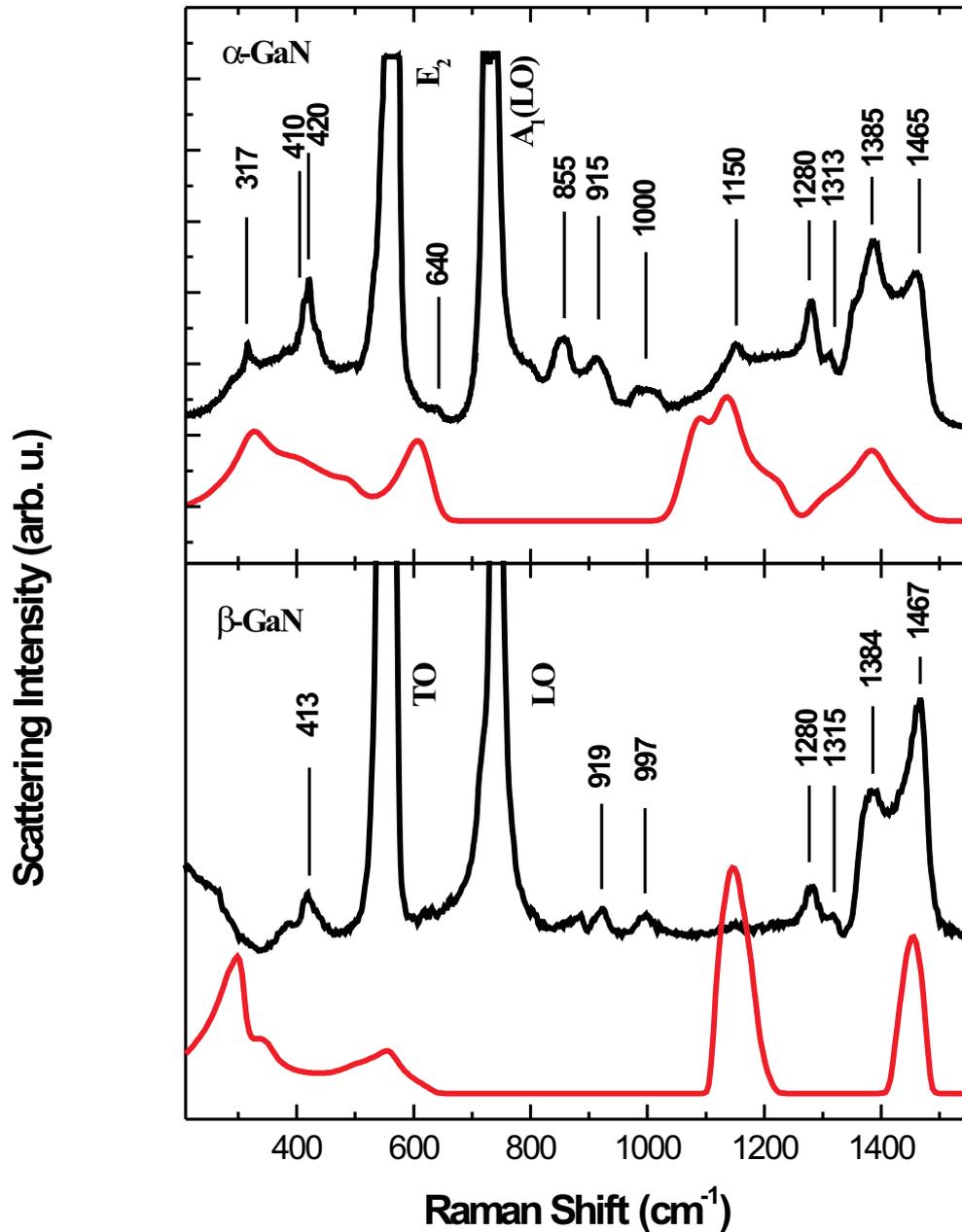


Abbildung 3.4: Vergleich der experimentellen Raman-Spektren 2. Ordnung in hexagonalem (α) und kubischem (β) GaN mit der berechneten Phononenzustandsdichte der jeweiligen Modifikation.

Ein Vergleich der berechneten Zustandsdichte zeigt bei 160 cm^{-1} ein Maximum, das den Streuprozessen am H-Punkt der BZ zugeordnet wurde. Der Streupro-

zess $[H_{I,3}]^2$ wird der 317 cm^{-1} -Struktur zugeordnet. Dieser Oberton-Streuprozess liefert aufgrund von gruppentheoretischen Überlegungen die A_1 -Symmetrie, die auch für den Peak bei 317 cm^{-1} beobachtet wurde. Die berechneten Frequenzen der akustischen Moden $\omega_{th}(M_2) = 204 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{th}(A_1) = 207 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{th}(K) = 206/211 \text{ cm}^{-1}$ können der Ursprung für die Doppelstruktur bei $410/420 \text{ cm}^{-1}$ sein. Durch die Tatsache, dass im Raman-Spektrum der kubischen Modifikation von GaN auch eine Struktur bei ca. 410 cm^{-1} zu beobachten ist, kann der Streuprozess am A-Punkt der BZ als Ursprung für diese Struktur ausgeschlossen werden. In der Arbeit [Sie98a] wird die Möglichkeit eingeräumt, dass auch Differenzprozesse in diesem Spektralbereich eine Rolle spielen könnten. Begründet wurde dies mit der ungewöhnlich starken Temperaturabhängigkeit dieser Mode gegenüber der Struktur bei 317 cm^{-1} und dem fast vollständigen Verschwinden dieser Struktur bei niedrigen Temperaturen. Meine Berechnungen im kubischen GaN deuten auch auf einen Differenzprozess hin (siehe Abb. 3.3). Die Obertöne und Kombinationen der akustischen Phononen liefern keine zu der Struktur bei 410 cm^{-1} passende Frequenz. Die geringste Abweichung der Kombinationen und der Obertöne beträgt $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$. Betrachtet man die Differenzen zwischen den optischen und akustischen Phononen am L -Punkt der BZ, so findet man z.B. für $LO(L)$ - $LA(L) = 408 \text{ cm}^{-1}$ oder $TO(L)$ - $TA(L) = 419 \text{ cm}^{-1}$, was gut mit der Linie bei 413 cm^{-1} korrespondiert. Wie schon vorher beschrieben, findet man entsprechende Moden im hexagonalen Kristall, so dass man dieses Argument auch in der Zuordnung der Doppelstruktur in dem hexagonalen Spektrum nutzen kann. Die Struktur bei 640 cm^{-1} lässt sich aufgrund der energetischen Lage nur durch einen Oberton der $B_1(\text{low})$ erklären.

Wie man Abb. 3.4 entnehmen kann, liegt der Frequenzbereich zwischen 640 und 1070 cm^{-1} in der Oberton-Lücke, d.h. für die Strukturen in diesem Bereich können die Obertöne der akustischen und optischen Phononen ausgeschlossen werden. Die Strukturen in diesen Bereich sind $855 (A_1, E_1, E_2)$, $915 (A_1)$ und $1000 \text{ cm}^{-1} (A_1, E_1, E_2)$ (in den Klammern sind die Symmetrien angegeben, in denen die Strukturen beobachtbar sind [Sie97a]). Die gruppentheoretischen Auswahlregeln für Raman-Streuung 2. Ordnung in Wurtzitkristallen ([Sie97a], siehe Anhang I) zeigen, dass für A_1, E_1, E_2 -Symmetrien die Kombinationen $K_3 \times K_3$, $H_3 \times H_3$, $L_I \times L_I$, $A_{II} \times A_{II}$, und $L_{II} \times L_{II}$ infrage kommen. Eine andere Möglichkeit für einen Peak, der in allen drei Symmetrien zu beobachten wäre, ist eine Überlagerung mehrerer energetisch naheliegender Streuprozesse, z.B. einer mit A_1 und einer mit E_1, E_2 , die sich zu dieser Symmetrie zusammensetzen. Die

Kombinationen, die gleichzeitig alle drei Symmetrien liefern würden, führen zu keiner Frequenz im Bereich von 855 cm^{-1} . Kombiniert man aber die Streuprozesse $L_I \times L_{II}$, wodurch die Symmetrien E_1, E_2 entstehen, und $H_I \times H_I$ mit A_1 -Symmetrie, so kann man diesen Peak mit den Ergebnissen der Berechnung beschreiben. Die Kombination $L_I \times L_{II}$ führt zu der Frequenz von 852 cm^{-1} und $H_I \times H_{II}$ zu 855 cm^{-1} . Für die 915 cm^{-1} -Struktur wurde in [Sie97a] die Kombination $K_1 \times K_1$ vorgeschlagen. Die neue Berechnung liefert für die Moden der K_1 Darstellung die Frequenzen von ~ 221 (im akustischen Bereich) und $\sim 687 \text{ cm}^{-1}$ (im optischen Bereich). Ihre Kombination stimmt gut mit der beobachteten überein. Die Bestimmung der Kombination, welche die Struktur bei $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ erzeugt, konnte mit den Ergebnissen der ersten Berechnung nicht geliefert werden. Die Kombinationen $K_3 \times K_3$, $L_I \times L_I$, $A_{II} \times A_{II}$, und $L_{II} \times L_{II}$ liefern keine passenden Frequenzen. $H_3 \times H_3$ bildet eine Mode bei $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$. Diese Abweichung deutet auf einen zu geringen Wert der H_3 -Moden. Das kubische Pendant dieser Struktur bei 997 cm^{-1} lässt sich durch die Kombination $LA(L) + LO(L)$ mit einem Wert von 1001 cm^{-1} beschreiben. Eine Zuordnung der Struktur bei 919 cm^{-1} im kubischen Spektrum ist dagegen mit einer Abweichung von $+10 \text{ cm}^{-1}$ durch die Kombination $LA(X) + TO(X)$ möglich.

Der Hochfrequenzbereich enthält die Kombinationen und die Obertöne der optischen Phononen. Abbildung 3.4 zeigt im hexagonalen Spektrum drei Strukturen bei 1150 , 1280 und 1313 cm^{-1} sowie eine kamelhöckerähnliche Doppelstruktur mit den Maxima bei 1385 und 1465 cm^{-1} . Die Abschneidefrequenz des Raman-Signals liegt bei 1490 cm^{-1} und ist eindeutig als der Oberton der $E_1(LO)$ zu identifizieren. Die Struktur bei 1150 cm^{-1} weist eine reine A_1 -Symmetrie auf. In der Arbeit [Sie97a] ordneten wir diese Mode einem optischen Oberton am H_I -Punkt zu. Durch die Verschiebung der $B_1(\text{high})$ und der damit verbundenen Verschiebung der H_3 -Mode zu höheren Frequenzen, beträgt die Aufspaltung der transversalen Moden am H -Punkt 66 cm^{-1} im Vergleich zu 42 cm^{-1} aus [Sie97a]. Die optischen Obertöne am H_I -Punkt liefern Frequenzen, die um $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ vom experimentellen Wert abweichen. Die von Siegle *et al.* aufgestellten gruppentheoretischen Auswahlregeln für Raman-Streuung 2. Ordnung in Wurtzitkristallen zeigen, dass eine Kombination von $(H_I \times H_I)$ auch eine reine A_1 -Symmetrie liefert. Die Frequenz dieser Kombination liegt bei 1160 cm^{-1} . Die Struktur bei 1280 cm^{-1} mit A_1 - als auch E_1 -Symmetrie lässt sich dagegen durch eine Kombination $H_I \times H_3$ zuordnen, die eine Frequenz von 1272 cm^{-1} erzeugt. Das Pendant dieser Struktur ist auch im kubischen Spektrum zu beobachten und dort als eine

optische Kombination (LO+TO) am L -Punkt zugeordnet worden. Die Zuordnung der Struktur bei 1313 cm^{-1} im hexagonalen Spektrum mit A_1- , E_1- und E_2 -Symmetrie ist schwierig, denn die Obertöne $[M_1]^2$ und $[H_{II}]^2$ liefern die Frequenz von 1310 bzw. 1314 cm^{-1} . Betrachtet man aber die Symmetrien, so erzeugt der Oberton $[M_1]^2$ die A_1- und E_2 -Symmetrien, während der Oberton $[H_3]^2$ die A_1- und E_1 -Symmetrien liefert. Diese energetisch naheliegenden Moden könnten dann durch eine Überlagerung alle Symmetrien liefern. Die Doppelstruktur bei 1385 und 1465 cm^{-1} im hexagonalen GaN bzw. 1384 und 1467 cm^{-1} im kubischen GaN rühren von optischen Obertönen her. Eine der Möglichkeiten für die Zuordnung der hexagonalen Strukturen mit reiner A_1 -Symmetrie sind: Für den Peak bei 1465 cm^{-1} $[A_1(LO)]^2$ und bei 1385 cm^{-1} $[M_1]^2$. Für die kubischen Strukturen kommen nur Obertöne des LO-Zweiges infrage. Die höherenergetische der beiden Strukturen wird dem $[LO(\Gamma)]^2$ Streuprozess zugeordnet, während für den Peak bei 1384 cm^{-1} ein Obertonprozess mit einem k -Wert entlang der $X - \Gamma$ Richtung in Frage kommt, z.B. der Oberton $[LO(K)]^2$ mit einer Frequenz von 1380 cm^{-1} .

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass fast alle der zahlreichen Strukturen in Raman-Spektren 2. Ordnung sowohl des hexagonalen als auch des kubischen GaN durch einen Vergleich mit den berechneten Dispersionskurven bestimmten Punkten oder Phononenzweigen in der BZ zugeordnet werden konnten. Bei der Zuordnung wurden zusätzlich die mittels Gruppentheorie hergeleiteten Auswahlregeln für Raman-Streuung 2.Ordnung berücksichtigt. Die Zuordnungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Die Zuordnung der Strukturen im Raman-Spektrum 2. Ordnung stimmt weitgehend mit denen aus [Sie97a] überein. Die Abweichung im Verlauf der TO Phononenzweige am H - und L -Punkt der BZ führt zur neuen Zuordnung der Peaks bei 1313 und 1385 cm^{-1} , die aber auch die beobachteten Symmetrien liefern. Die neue Rechnung ermöglichte aber auch die Zuordnung der Struktur bei 1000 cm^{-1} , deren Ursprung in der Arbeit von Siegle *et al.* unklar blieb.

Ich konnte bislang zeigen, dass die neuen, verbesserten Dispersionskurven einerseits die Frequenzen am Γ -Punkt und andererseits durch die dazugehörige Zustandsdichte die Ergebnisse der Neutronenstreuung [Nip98] hervorragend reproduzieren. Die Frequenzen an unterschiedlichen kritischen Punkten der BZ mit $k \neq 0$ wurden durch einen Vergleich mit experimentellen Raman-Spektren 2. Ordnung getestet. Im Rahmen dieses Vergleiches konnten die zahlreichen Strukturen der Raman-Spektren zugeordnet werden. Die verbesserte Berechnung der Phonondispersionskurven kann alle experimentell zugänglichen Daten erklären.

Tabelle 3.2: Frequenzen und Symmetrien der intensivsten Strukturen in den Raman-Spektren 2. Ordnung von hex. GaN und eine mögliche Zuordnung von Prozessen, die zu ihnen führen. Mit * sind Strukturen markiert, bei denen auch Differenzprozesse möglich sind.

	Frequenz (cm ⁻¹)	Symmetry	mögl. Zuordnung
hex.	317	A ₁	Oberton [H _{I,3}] ²
	410 *	A ₁	Obertöne [M ₂] ² , [K ₁] ² oder [A _I] ²
	420 *	A ₁ , E ₂	Obertöne [M ₂] ² oder [K ₃] ²
	640	A ₁	Oberton [B ₁] ²
	855	A ₁ , E ₁ , E ₂	L _{I,3} × L ₃ und H _{I,3} × H _{I,3}
	915	A ₁	K ₁ × K ₁
	1000	A ₁ , (E ₂)	H ₃ × H ₃
	1150	A ₁	H _{I,3} × H _{I,3}
	1280	A ₁ , (E ₁)	H _{I,3} × H ₃
	1313	A ₁ , (E ₁ , E ₂)	Obertöne [M ₁] ² oder [H ₃] ²
	1385	A ₁	Oberton [M ₁] ²
	1465	A ₁	[A ₁ (LO)] ²
	1490	A ₁ , (E ₂)	cut-off, [E ₁ (LO)] ²
kub.	413		LO(L)-LA(L) der TO(L)-TA(L)
	919		LA(X)+TO(X)
	997		LA(L)+LO(L)
	1280		LO(L)+TO(L)
	1315		unklar
	1384		opt.Oberton z.B. [LO(K)] ²
	1000		[LO(Γ)] ²

Im Folgenden werden die berechneten Phononendispersionskurven mit anderen Berechnungen aus der Literatur verglichen. In der Literatur existieren bis jetzt nur wenige Berechnungen der Phononendispersionskurven der Gruppe III-Nitride, z.B. [Kar95, Kar97a, Bec99], insbesondere für die beiden Kristallmodifikationen des GaN. Die wenigen existierenden Berechnungen für GaN lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Berechnungen im Rahmen von Valenzkraftmodellen [Sie97a, Dav98, Kac00] und erst seit Kurzem *ab initio* Berechnungen [Par99,

Bun00].

Die von uns berechneten Phononendispersionskurven stimmen im Niederfrequenz-Bereich ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) mit allen anderen Berechnungen gut überein. Der wesentliche Unterschied zu den anderen ist der Verlauf der optischen Zweige. Die deutlichsten Unterschiede sind am flachen Verlauf des $A_1(TO)$ -Zweiges und dem Verlauf der oberen B_1 -Mode auszumachen. Die Abweichung bzw. der ungenaue Verlauf dieser Phononenzweige deutet sich im Vergleich der aus den Neutronendaten ermittelten und der berechneten Zustandsdichte durch unterschiedlich starken Anstieg der Flanke bei $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ an (siehe Abb. 3.1 und Abb.3.2b). Die Berechnung der Dispersionskurven enthielt keine Vorgabe über Frequenzen am K - oder am M -Punkt der BZ. Die Rechnungen mit unterschiedlichen Kane-Parametern ergaben keine wesentliche Änderung der Frequenzen des $A_1(TO)$ -Zweiges am K - oder M -Punkt.

Den deutlichsten Unterschied im Verlauf der oberen B_1 -Mode zeigt die Rechnung von Davydov *et al.* [Dav98]. Sie bestimmten für die Frequenz dieser Mode einen Wert von 628 cm^{-1} , der sehr dicht an der Frequenz der $A_1(LO)$ Mode liegt. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit den *ab initio* Ergebnissen von Karch *et al.* [Kar98]. Zu diesen Ergebnissen ist aber festzustellen, dass die Frequenzen aller optischen Moden [Dav98] deutlich über denen liegen, die experimentell ermittelt wurden. Im Gegensatz dazu zeigen meine neuen Rechnungen für die obere B_1 -Mode eine Frequenz von 703 cm^{-1} , mit einem Abstand von $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ von der $A_1(LO)$ Mode. Die Phononendispersionskurven bei Davydov *et al.* weisen ein starkes Mischen zwischen den LO- und TO-Moden entlang der $\Gamma - K - M - \Gamma$ Richtung auf. Im Unterschied dazu zeigen meine Rechnungen kein solches Verhalten.

Die *ab initio* Berechnungen [Par99, Bun00] zeigen bei den optischen Phononenzweigen ähnliche Unterschiede, stärkere Dispersion des $A_1(TO)$ -Zweiges und das Mischen der LO- TO-Phononenzweige. Die Frequenz der $B_1(\text{high})$ - und der $A_1(LO)$ -Mode am Γ -Punkt zeigen einen deutlichen Abstand von ca. 40 cm^{-1} (siehe [Bun00]). Während die Rechnung von Parlinski und Kawazoe [Par99] für die $\Gamma - K - M - \Gamma$ Richtung mit allen Berechnungen gut übereinstimmt, sagt sie ein Kreuzen der $A_1(LO)$ - und $B_1(\text{high})$ -Zweige zwischen Γ - und A-Punkten der BZ voraus. Desweiteren liegt der longitudinal-optische Zweig am A_I -Punkt bei niedrigerer Frequenz als der $B_1(\text{high})$ -Ast am Γ -Punkt. Der longitudinal-optische Zweig am A_{II} -Punkt zeigt größere Energie als die der $E_2(\text{high})$ und $E_1(TO)$ am Γ -Punkt. Dieses anomale Verhalten der optischen Zweige (Γ -A) ist wahrscheinlich auf die in [Par99] benutzte Rechenprozedur zurückzuführen.

Die Untersuchungen von Ruf *et al.* [Ruf01] liefern weitere Informationen über energetische Positionen der Phononen im hexagonalen GaN. Ruf *et al.* präsentieren inelastische Röntgenstreuung (IXS) an GaN. Diese Untersuchungsmethode überwindet die Größenbeschränkung der Einkristalle, die Untersuchungen mittels inelastischer Neutronenstreuung bis jetzt verhindert haben. In dieser Veröffentlichung werden IXS Spektren von Phononen an mehreren hochsymmetrischen Punkten der BZ präsentiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst und werden mit den Ergebnissen meiner Berechnungen verglichen.

Tabelle 3.3: Phononenfrequenzen an kritischen Punkten der BZ im hexagonalen GaN. Es werden die mittels inelastischer Röntgenstreuung bestimmten Frequenzen mit denen im Valenzkraftmodell berechneten Frequenzen verglichen (alle in cm^{-1} angegeben, BZE=Brillouin zone edge).

Symmetrie	Mode	IXS	Rechnungen
		a)	b)
Γ	$E_1(\text{LO})$		742
Γ	$A_1(\text{LO})$	729(2)	726
Γ	B_1	692(2)	705
Γ	$E_2(\text{high})$		569
Γ	$E_1(\text{TO})$		560
Γ	$A_1(\text{TO})$		533
Γ	B_1	329(1)	312
Γ	$E_2(\text{low})$		146
A	BZE LO	711(2)	715
A	BZE LA	231(1)	220
M	BZE $A_1(\text{TO})$	576(2)	545
M	BZE E_2	238(1)	245
M	BZE E_2	193(1)	201
M	BZE TA_z	184(1)	182
M	BZE TA_x	137(1)	136
K	$A_1(\text{TO})$ -like	614(2)	542
K	TA-like	215(1)	214

a) [Ruf01], b) [Kac00]

Die Ergebnisse der inelastischen Röntgenstreuung (IXS) zeigen bis auf Frequenzen der $A_1(\text{TO})$ gute Übereinstimmung zwischen meinen Berechnungen und den experimentellen Ergebnissen. Diesem zufolge zeigt die $A_1(\text{TO})$ einen zu flachen Verlauf für die Linien $\Gamma\text{-K-M-}\Gamma$. Aus den IXS-Untersuchungen findet man zwischen $A_1(\text{LO})$ und der $B_1(\text{high})$ -Mode eine Frequenzdifferenz von 37 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis der theoretischen Untersuchung von Zhang *et al.* [Zha97] von 32 cm^{-1} überein. Während diese Aufspaltung in unserer ersten Berechnung ([Sie97a]) um einen Faktor 2 zu groß war, beträgt die von Davydov berechnete Aufspaltung nur $1/6$ des experimentellen Wertes. Meine neuen Berechnungen liefern für diese Aufspaltung den Wert von 39 cm^{-1} und stimmen sehr gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein.

3.2 Aluminiumnitrid (AlN)

Aluminiumnitrid kann wie die anderen Gruppe-III Nitride sowohl in der hexagonalen (C_{3v}) als auch in der kubischen Struktur (T_d) kristallisieren. Die hexagonale Kristallmodifikation von AlN hat die Gitterkonstanten $a=3.113\text{ \AA}$ und $c=4.982\text{ \AA}$ und die kubische $a=4.318\text{ \AA}$.

Abb. 3.5 zeigt die berechnete Phononendispersionskurve des hexagonalen AlN. Für diese Berechnung wurden die Frequenzen von $249\text{ (}E_2\text{)}$, $610\text{ (}A_1(\text{TO})\text{)}$, $669\text{ (}E_1(\text{TO})\text{)}$, $656\text{ cm}^{-1}\text{ (}E_2\text{)}$, $891\text{ (}A_1(\text{LO})\text{)}$ und $912\text{ (}E_1(\text{LO})\text{)}$ neben den Gitterkonstanten a und c als Input-Daten benutzt. Ich verzichte an dieser Stelle auf die Darstellung von Raman-Spektren 1. Ordnung, da die Spektren und die Frequenzen mit denen von Filippidis *et al.* [Fil96] und von Siegle [Sie98a] nahezu identisch sind.

Aus den berechneten Dispersionskurven werden die folgenden Frequenzen am Γ -Punkt bestimmt: $E_2(\text{low}) = 243\text{ (}249\text{)}\text{ cm}^{-1}$, $A_1(\text{TO}) = 615\text{ (}610\text{)}\text{ cm}^{-1}$, $E_2 = 657\text{ (}656\text{)}\text{ cm}^{-1}$, $E_1(\text{TO}) = 669\text{ (}669\text{)}\text{ cm}^{-1}$, $A_1(\text{LO}) = 880\text{ (}891\text{)}\text{ cm}^{-1}$ und $E_1(\text{LO}) = 910\text{ (}912\text{)}\text{ cm}^{-1}$. In den Klammern sind die aus Raman-Messungen bestimmten Werte von Siegle [Sie97c] angegeben. Ein Vergleich der experimentellen und der berechneten Frequenzen zeigt bis auf die beiden A_1 -Moden eine sehr gute Übereinstimmung. Zusätzlich zu den experimentell bekannten Phononenfrequenzen erhält man durch die Berechnung die Frequenzen der beiden stillen Moden. Für die $B_1(\text{low})$ Mode wurde der Wert von 543 cm^{-1} und für die $B_1(\text{high})$ Mode der Wert von 744 cm^{-1} ermittelt.

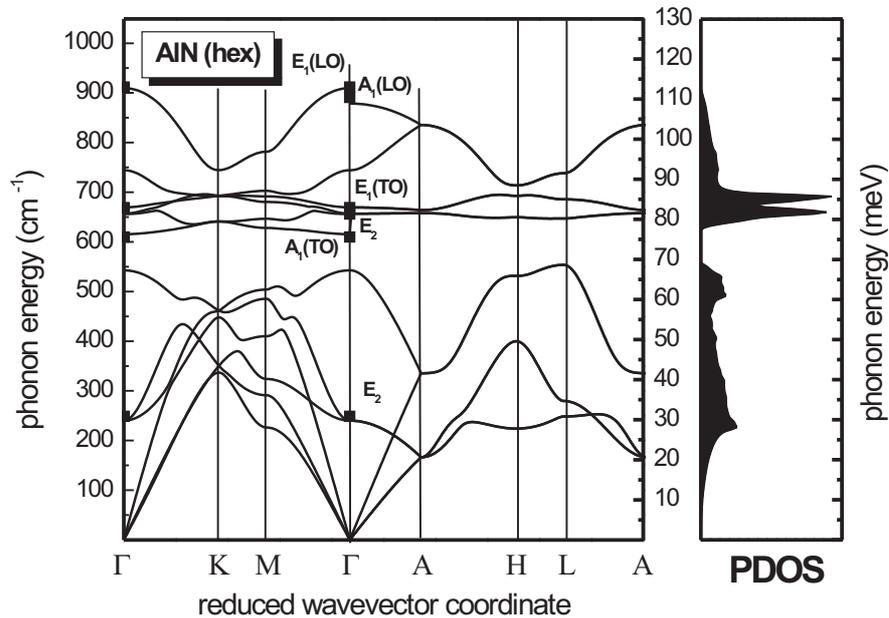


Abbildung 3.5: Berechnete Phononendispersionskurven und die dazugehörige Phononenzustandsdichte des hexagonalen AlN. Die gefüllten Vierecke stellen die aus Raman-Spektren 1. Ordnung bestimmten Phononen am Γ der BZ.

Die Phononenzustandsdichte, die aus den Dispersionskurven ermittelt wird, zeigt zwei strukturierte Banden. Die erste erstreckt sich von 0 bis ca. 550 cm^{-1} mit den akustischen und optischen Moden im Niederfrequenz-Bereich. Zu der zweiten Bande zwischen 626 bis 910 cm^{-1} tragen die restlichen optischen Phononenzweige bei. Zwischen diesen beiden Banden weist die Phononenzustandsdichte eine Frequenz-Lücke von $\sim 75 \text{ cm}^{-1}$ auf. Erst mit der Phononenzustandsdichte und den Frequenzen aus der berechneten Phononendispersionskurve kann man die Strukturen in Raman-Spektren 2. Ordnung beschreiben.

Abb. 3.6 zeigt ein Raman-Spektrum 2. Ordnung aufgenommen in Rückstreuung ($x(z, z)\bar{x}$ Streugeometrie) zwischen 300 und 1700 cm^{-1} . Das Spektrum wird durch die beiden in dieser Streugeometrie erlaubten $A_1(TO)$ - und $E_1(TO)$ - Moden dominiert. Neben diesen Moden sind oberhalb von 950 cm^{-1} zahlreiche Strukturen zu beobachten, die durch Streuprozesse 2. Ordnung hervorgerufen werden. Die untere Kurve in Abb. 3.6 zeigt die berechnete Oberton-Zustandsdichte. Im Gegensatz zu hexagonalem GaN (siehe Abb. 3.4) zeigt die

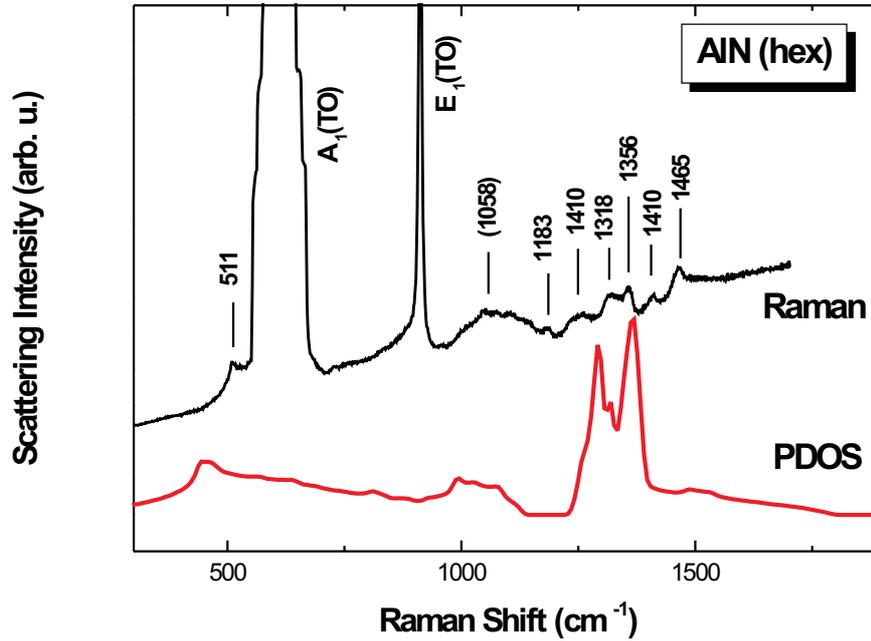


Abbildung 3.6: Übersichtsspektrum von hexagonalem AlN bei RT und einer Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 632.8$ nm. Die untere Kurve zeigt die berechnete Oberton-Zustandsdichte.

Oberton-Zustandsdichte von hexagonalem AlN nur eine schmale Frequenzlücke von $\Delta\omega = 2\omega_{A_1(TO)} - 2\omega_{B_1} = 627 - 543 = 168 \text{ cm}^{-1}$ (bzw. 134 cm^{-1} , wenn man die experimentelle Frequenz für $A_1(TO)$ benutzt). Aufgrund dieses geringen Wertes ist die Unterteilung des Spektrums in drei getrennte Teilbereiche wie bei hexagonalem GaN nicht mehr möglich. Die Zustandsdichte zeigt, dass die Obertöne akustischer Phononen bis ca. 1090 cm^{-1} möglich sind. Der Frequenzbereich der optischen Kombinationen und Obertöne reicht von $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ ($[A_1(TO)]^2$) bis $\sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ ($[E_1(LO)]^2$). Diese beiden Bereiche werden aber noch von den Frequenzen der Kombinationen zwischen den akustischen und den optischen Phononen überlagert. Die Spektren werden somit lediglich in zwei Frequenzbereiche unterteilt:

- Im Bereich zwischen 300 und 1090 cm^{-1} treten die Obertöne akustischer Phononen und ihre Kombinationen auf.
- Der Bereich zwischen 1250 und $\sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ wird von den Kombinationen und Obertönen der optischen Phononen dominiert.

Das in der Abbildung 3.6 dargestellte Raman-Spektrum entspricht einer A_1 -Symmetrie. Cardona [Car82] weist darauf hin, dass die Zweiphononen-Prozesse durch Beiträge der A_1 -Symmetrie dominiert werden. Filippidis und Siegle zeigten, dass AlN in der E_1 - keine signifikante und in der E_2 -Konfiguration nur sehr schwach ausgeprägte Strukturen aufweist (siehe z.B. [Sie98a]). Die Information über die Anteile dieser Symmetrien an den beobachteten Strukturen (siehe Tab. 3.4) wurden der Arbeit von Siegle [Sie97c] entnommen.

Der Niederfrequenzbereich enthält eine schmale Struktur bei 511 cm^{-1} und eine breite Bande mit einem Maximum um 1058 cm^{-1} . Beide zeigen einen ausgeprägten A_1 -Charakter. Zusätzlich haben beide Strukturen auch Anteile der E_2 -Symmetrie.

Die energetisch tiefste Dispersionskurve (TA) zeigt zwischen den Punkten A und L einen flachen Verlauf und sollte damit einen hohen Beitrag zur Zustandsdichte liefern. Aufgrund der Analogie im Verlauf dieses Phononenzweiges mit dem von GaN und auch der Form des Peaks schrieb Siegle [Sie98a] die Struktur bei 511 cm^{-1} einem Oberton der TA-Mode am H -Punkt zu. Dieser Streuprozess liefert jedoch nur A_1 -Symmetrie und eine Frequenz von $\omega_{TA}(H) = 448 \text{ cm}^{-1}$, die sich deutlich von der im Raman-Spektrum beobachteten Frequenz unterscheidet. Ein Oberton der E_2 -Mode, den ich als Zuordnung für diese Struktur vorschlage, liefert einerseits die beiden beobachteten Symmetrien und andererseits eine Frequenz von 486 cm^{-1} . Setzt man für die Frequenz der $E_2(\text{low})$ -Mode den experimentellen Wert, so ist die Frequenz des Obertons 498 cm^{-1} .

Die breite Bande um 1058 cm^{-1} zeigt im Raman-Spektrum (siehe Abb. 3.6) keine deutlichen Unterstrukturen. Die Raman-Spektren von Filippidis und Siegle zeigten in dieser Bande zwei Unterstrukturen bei 1000 und 1060 cm^{-1} . Diese Strukturen besitzen sowohl A_1 - als auch E_2 -Symmetrie, wobei die E_2 -Symmetrie in dem energetisch tieferen Peak deutlicher ausgeprägt ist. Ein Vergleich mit der Zustandsdichte zeigt in diesem Frequenzbereich eine breite Bande, die den Obertönen der akustischen Phononen zugeordnet werden kann. Alle Obertöne am M -Punkt und die Kombinationen ($M_i \times M_i$) erzeugen die benötigten Symmetrien. Die berechneten Frequenzen der Obertöne von M_1 und M_3 betragen 973 cm^{-1} bzw. 1008 cm^{-1} und geben die Frequenz des energetisch tieferen Peaks (bei 1000 cm^{-1}) sehr gut wieder. Für die höherenergetische Struktur findet man aber keinen Oberton-Prozess, der eine geeignete Frequenz liefern würde. Wie schon vorher beschrieben, werden die akustischen Obertöne und die optischen Obertöne durch die akusto-optischen Kombinationen überlagert. Für die Struktur bei 1060 cm^{-1} findet man, dann die Kombination $M_3 \times M_3$, die die Auswahl-

regeln erfüllt und die passende Frequenz von 1070 cm^{-1} besitzt.

Ein Vergleich des Raman-Spektrums und der berechneten Phononenzustandsdichte zeigt, dass der Peak bei 1183 cm^{-1} innerhalb der schmalen Frequenzlücke zwischen den akustischen und optischen Obertönen liegt. Seine energetische Lage deutet auf einen Kombinationsprozess zwischen den akustischen und optischen Phononen hin. Da er A_1 - und E_2 -Symmetrie zeigt, lässt er sich mit den Auswahlregeln als Kombinationsprozess vom M -Punkt deuten. Aufgrund der energetisch sehr dicht beieinander liegenden Phononenäste ist eine eindeutige Zuordnung dieser Struktur nur bedingt möglich. Aus der Vielzahl von möglichen Streuprozessen besitzen die Kombinationen $M_1 \times M_1$ oder $M_3 \times M_3$ Frequenzen von 1187 bzw. 1183 cm^{-1} , die der beobachteten Frequenz am nächsten liegen.

Der Frequenzbereich oberhalb der zuletzt beschriebenen Struktur bei 1060 cm^{-1} enthält Peaks bei 1257 , 1316 , 1355 , 1409 , 1451 und 1465 cm^{-1} . Dieser Bereich wird durch die Kombinationen und Obertöne der optischen Phononen dominiert. Die Struktur bei 1257 cm^{-1} ist in Raman-Spektren zu beobachten, die den Symmetrien A_1 und E_2 entsprechen. Aufgrund der Symmetrien lässt sich diese Struktur durch Zweiphononen-Prozesse vom M -Punkt beschreiben. Entsprechend den Auswahlregeln und den energetischen Überlegungen kann diese Struktur ihren Ursprung in den Prozessen $M_1 \times M_1$ oder $[M_3]^2$ haben. Als Frequenzen für diese Prozesse erhält man aus der Phononendispersionskurve die Werte von 1266 cm^{-1} und 1284 cm^{-1} , so dass der Peak bei 1257 cm^{-1} der Kombination $M_1 \times M_1$ zugeordnet werden kann.

Der Peak bei 1316 cm^{-1} ist sowohl in der A_1 - als auch E_2 -Symmetrie (siehe [Sie98a]) zu beobachten. Legt man die Frequenz der $E_2(\text{high})$ ($\omega_{exp}=656\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{theo}=657\text{ cm}^{-1}$) zugrunde, so kann der Peak bei 1316 cm^{-1} einem Oberton-Prozess $[E_2(\text{high})]^2$ zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird auch durch die Oberton-Zustandsdichte des kubischen AlN von Karch *et al.* [Kar97a] unterstützt. In dieser Zustandsdichte ist er auch zu beobachten und wurde einem Beitrag vom L -Punkt der kubischen BZ zugeschrieben. Wie schon beschrieben, wird der TO -Zweig am L -Punkt der kubischen BZ beim Übergang zur hexagonalen Kristallstruktur an den Γ -Punkt zurückgefaltet und zur $E_2(\text{high})$ -Mode. Bei den Peaks mit 1356 und 1409 cm^{-1} handelt es sich um Strukturen mit reiner A_1 -Symmetrie. Der Peak bei 1356 cm^{-1} kann nach den Rechnungen eine Kombination $H_I \times H_I$ mit der Frequenz von 1351 cm^{-1} sein. Die Frequenzen der Oberton-Prozesse vom K_2 -Punkt und auch des $H_{I,3}$ -Punktes besitzen Werte von 1391 bzw. 1384 cm^{-1} .

Die Frequenz 1409 cm^{-1} lässt sich aus Symmetrie-Gründen durch keine anderen Oberton-Prozesse oder Kombinationsstreuung erklären. Zwischen den Peaks von 1356 und 1409 cm^{-1} zeigt das Raman-Spektrum mit der E_2 -Symmetrie eine Struktur bei 1393 cm^{-1} . Aufgrund der Auswahlregeln kann dieser reine E_2 -Peak nur von den Kombinationen $A_1 \times E_2$, $B_1 \times E_1$, $M_1 \times M_2$ und $M_3 \times M_4$ stammen. Aus energetischer Sicht kommen nur die Kombinationen $M_1 \times M_2$ (1393 cm^{-1}) und $B_1 \times E_1$ (1400 cm^{-1}) in Frage. Die Kombination $M_1 \times M_2$ stimmt hervorragend mit dem experimentellen Wert überein.

Der Peak bei 1451 cm^{-1} tritt sowohl in der A_1 - als auch in der E_2 -Symmetrie auf. Die einzige Kombination, deren Frequenz nach der berechneten Dispersionskurve (siehe Abb. 3.5) mit der gemessenen übereinstimmt, ist eine $M_1 \times M_1$ Kombination mit 1453 cm^{-1} . Die Struktur bei 1465 cm^{-1} ist dagegen nur in der A_1 -Symmetrie zu beobachten. Den Auswahlregeln zufolge kann diese Struktur den Obertönen $[B_1]^2$ (1486) oder $[K_1]^2$ (1488 cm^{-1}) zugeordnet werden. Die Rechnungen von Karch *et al.* [Kar97a] in kubischem AlN sprechen für den $[B_1]^2$ -Oberton.

Zum Abschluss dieses Kapitels sind noch einmal die gemessenen und berechneten Frequenzen und ihre mögliche Zuordnung zu bestimmten Streuprozessen zusammengefasst.

3.3 Indiumnitrid (InN)

Im Gegensatz zu den intensiven experimentellen und einigen theoretischen Untersuchungen der Gitterdynamik in GaN und AlN (z.B. [Sie96b, Fil96, Sie97a, Dav98, Pro01]) sind nur einige wenige Beiträge zur Gitterdynamik in InN veröffentlicht [Kwo96, Dyc98, Inu99, Tab99]. Die ersten Untersuchungen des hexagonalen InN wurden von Inushima *et al.* [Inu95] und Kwon *et al.* [Kwo96] präsentiert. Diese Untersuchungen zeigen Raman-Spektren, anhand derer nur ein Teil der erwarteten Moden zugeordnet werden konnte. Inushima *et al.* berichteten von vier optischen Phononen, die sie in ihren Raman-Spektren auflösen konnten. Es wurden die Frequenzen von 190 (E_2), 400 (A_1), 490 (E_1) und 590 cm^{-1} (E_2) ermittelt. Die polarisierten Raman-Messungen zeigten keine besondere Polarisationsabhängigkeit und die in Klammern angegebenen Symmetrien wurden durch Vergleich mit denen von GaN und AlN zugeordnet. Diese Zuordnung scheint jedoch fragwürdig. Aus dem Vergleich der E_2 (*low*)-Moden 145 (GaN), 249 cm^{-1} (AlN) und E_2 (*high*)-Moden 567 (GaN), 656 cm^{-1} (AlN) und der Tatsache, ($M_{In} > M_{Ga}$

Tabelle 3.4: Frequenzen und Symmetrien aus den Raman-Spektren 2. Ordnung von AlN und eine mögliche Zuordnung von Prozessen, die zu ihnen führen. Die mit (*) markierten Frequenzen wurden der Arbeit [Sie98a] entnommen.

Frequenz (cm ⁻¹)	Symmetrie	ber. Frequenz	mögl. Zuordnung
511	$A_1, (E_2)$	486/500	$[E_2]^2$
1000 (*)	A_1, E_2	973/1008	$[M_1]^2$ oder $[M_3]^2$
1060 (*)	A_1, E_2	1070	$M_3 \times M_3$
1183	A_1, E_2	1187/1183	$M_1 \times M_1$ oder $M_3 \times M_3$
1257	A_1, E_2	1266/1284	$M_1 \times M_1$ oder $[M_3]^2$
1316	A_1, E_2	1318	$[E_2(\text{high})]^2$
1356	A_1	1351	$H_I \times H_I$
1393	E_2	1393/1400	$M_1 \times M_2$ oder $B_1 \times E_1$
1409	A_1	1391/1384	$[K_2]^2$ oder $[H_{I,3}]^2$
1451	A_1, E_2	1453	$M_1 \times M_1$
1465	$A_1,$	1486/1488	$[B_1]^2$ oder $[K_1]^2$
1830 (*)	A_1, E_2	1820	cut-off $[E_1(LO)]^2$

$> M_{AI}$), müssten die Frequenzen $E_2(\text{low})_{InN}$ deutlich unterhalb von 145 cm^{-1} und $E_2(\text{high})_{InN}$ unterhalb von 567 cm^{-1} liegen. Der obigen Zuordnung der $E_2(\text{high})$ -Mode widerspricht auch die Arbeit von Kwon *et al.* [Kwo96]. Die von ihnen ermittelten Raman-Spektren zeigten zwei stark ausgeprägte Peaks bei 495 und 596 cm^{-1} . Durch die Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit wurden die Symmetrien dieser Moden bestimmt. Ihnen zufolge handelt es sich bei dem 495 cm^{-1} -Peak um eine E_2 - und bei dem 596 cm^{-1} -Peak um die $A_1(LO)$ -Mode. Die zweite Ungereimtheit in der Arbeit von Inushima *et al.* [Inu95] sind die Zuordnungen der Peaks bei 400 und 490 cm^{-1} . Der aufgrund ihrer Zuordnung entstehende Frequenzunterschied zwischen der A_1 - und E_1 -Mode in InN erscheint sehr groß. In GaN wird zwischen den entsprechenden Moden ein Frequenzunterschied von 27 cm^{-1} und in AlN von 59 cm^{-1} berichtet.

Eine spätere Arbeit von Dyck *et al.* [Dyc98] berichtet von vier Strukturen mit den jeweiligen Zuordnungen bei 446 ($A_1(TO)$), 475 ($E_1(TO)$), 488 (E_2) und 574 cm^{-1} ($A_1(LO)$). Bei den ersten drei Strukturen handelt es sich um schwache Peaks in der Flanke einer breiten Struktur mit dem Maximum bei 574 cm^{-1} . Dieser Peak wurde als eine LPP-Mode interpretiert. Aufgrund der geringen La-

dungsträgerdichte von 10^{17} cm^{-3} wurde das Maximum dem LO-Phonon zugeordnet. Wegen der fehlenden Messungen der Polarisationsabhängigkeit wurde nicht zwischen A_1 - und E_1 -Symmetrie unterschieden. Dyck *et al.* ergänzten ihre experimentellen Ergebnisse durch Berechnungen. Die Frequenzen der jeweiligen Phononen wurden durch die Berechnung der Gesamtenergie-Änderung E_{tot} und der wirkenden Kräfte ermittelt, die aus ausgewählten infinitesimalen Atomverschiebungen resultieren. Die Berechnungen bestätigen ihre Zuordnungen. Der wesentliche Beitrag dieser Berechnungen ist die erstmalige Bestimmung der Frequenzen von $E_2(low)$ bei 104 cm^{-1} und der beiden stillen Moden $B_1(low)$ bei 270 cm^{-1} und $B_1(high)$ bei 530 cm^{-1} .

Inushima, Shiraishi und Davydov [Inu99] zeigten als erste Spektren mit allen sechs Raman-aktiven Moden, d.h. $E_2(low)$ bei 87, $E_1(TO)$ bei 476, $A_1(TO)$ bei 480, $E_2(high)$ bei 488, $E_1(LO)$ bei 570 und $A_1(LO)$ bei 580 cm^{-1} . Bis auf die beiden E_1 -Moden wurden die restlichen mittels Raman-Spektroskopie ermittelt. Die präsentierten Raman-Spektren ähneln denen von Kwon *et al.* [Kwo96]. Die beobachteten Strukturen wurden anhand der Auswahlregeln der E_2 - und A_1 -Symmetrie zugeordnet. Die Frequenzen der E_1 -Moden wurden durch Kramers-Kronig Analyse der Reflexionsspektren bestimmt. Die Reihenfolge der ermittelten Frequenzen ist somit $E_2(low)$ - $E_1(TO)$ - $A_1(TO)$ - $E_2(high)$ - $E_1(LO)$ - $A_1(LO)$, d.h. am Γ -Punkt liegt der $A_1(LO)$ - oberhalb vom $E_1(LO)$ -Phononenzweig. Ein Vergleich der Raman-Spektren und berechneten Phononenfrequenzen von Halbleitern mit hexagonaler Kristallstruktur wie z.B. GaN [Sie97a], [Zha97], AlN [Wag99], [Kar97a], BN [Kar97a] oder ZnO [Cal77] zeigt, dass diese Reihenfolge bis auf die E_1 - A_1 Positionen übereinstimmt. Üblicherweise liegt die Frequenz der E_1 -Mode oberhalb der jeweiligen A_1 -Schwingung [Bil79]. Betrachtet man Veröffentlichungen über theoretische Untersuchungen von InN, stellt man fest, dass zwar einige Beiträge existieren, die sich jedoch ausschließlich auf die Berechnung von Phononen am Γ -Punkt beschränken [Kim96, Dyc98].

Im Fall der kubischen Modifikation von InN ist die Situation noch unbefriedigender; es existierte bis zum Zeitpunkt der Arbeit [Kac00] nur ein Bericht von Tabata *et al.* [Tab99]. In dieser experimentellen Arbeit präsentierten sie ein unpolarisiertes Raman-Spektrum des kubischen InN in Rückstreugeometrie. Sie bestimmten die Frequenzen der in den kubischen Proben und dieser Streugeometrie erlaubten LO (Γ)-Mode zu 588 cm^{-1} und die in dieser Streugeometrie verbotenen TO (Γ)-Mode zu 457 cm^{-1} . Als Ergänzung der experimentellen Ergebnisse stellen Tabata *et al.* Berechnungen im Rahmen der *ab initio* LMTO Methode vor. Die berechnete TO-Frequenz liegt bei 453 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem

experimentellen Wert überein. Die einzige andere Referenz für die TO-Frequenz ist eine Berechnung von Kim *et al.* [Kim96] mit einem Wert von 540 cm^{-1} . Für die LO-Mode präsentieren die oben erwähnten Arbeiten kein Ergebnis. Die Energie der beobachteten Phononen in beiden Kristallmodifikationen von InN sind in der Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Zusammenfassung der experimentell beobachteten Phononen in InN (hexagonale und kubische Modifikationen). Experimentelle Werte (angegeben in cm^{-1}) sind entnommen aus [Inu95],[Kwo96],[Dyc98],[Inu99],[Tab99].

InN (hex)	a)	b)	c)		d)	InN (cub)	
			exp.	calc.		e)	
E_2 (low)				104	87		
B_1				270	200		
E_1 (TO)			475	472	476		
A_1 (TO)			446	440	480	TO	457
E_2 (high)		495	488	483	488		
B_1				530	540		
E_1 (LO)					570		
A_1 (LO)		596	574		580	LO	588

a) [Inu99], b) [Kwo96], c) [Dyc98], d) [Inu99], e) [Tab99]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zum Zeitpunkt dieser Arbeit nur wenig über die Gitterdynamik des InN bekannt war. Zwar existierten einige Veröffentlichungen mit experimentellen Ergebnissen, aber sie zeigten nur ein ungenaues und teilweise widersprüchliches Bild über das Schwingungsverhalten in InN (siehe Tabelle 3.5). Die in der Literatur präsentierten Spektren beschränken sich auf den Frequenzbereich bis 600 cm^{-1} , d.h. auf den Bereich, der hauptsächlich durch Phononen am Γ -Punkt dominiert wird. Strukturen, die auf Prozesse 2. Ordnung zurückzuführen sind und damit Informationen über die Schwingungszustände außerhalb des Γ -Punkts liefern, sind in der Literatur nicht erwähnt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher umfassende Messungen an hexago-

nalem und kubischem InN im gesamten Frequenzbereich durchgeführt, der sich bis zu den optischen Obertönen erstreckt. Anhand der berechneten Phononendispersionskurven und eines Vergleiches mit den Zuordnungen im hexagonalen GaN konnten die Strukturen der Raman-Spektren 2.Ordnung gedeutet werden.

Abbildung 3.7 zeigt das Raman-Spektrum an einer hexagonalen InN-Schicht. Diese Abbildung enthält die Raman-Spektren 1. Ordnung in paralleler und gekreuzter Polarisation. Im oberen Spektrum sind die Polarisierungen des einfallenden und des gestreuten Lichts parallel zueinander und somit enthält es sowohl Beiträge der A_1 - als auch der E_2 -Symmetrie. Wie man den Auswahlregeln der C_{6v} -Punktgruppe entnehmen kann, wird durch die senkrechte Stellung der beiden Polarisierungen die A_1 -Symmetrie unterdrückt, wodurch das untere Spektrum hauptsächlich Beiträge der E_2 -Symmetrie enthält.

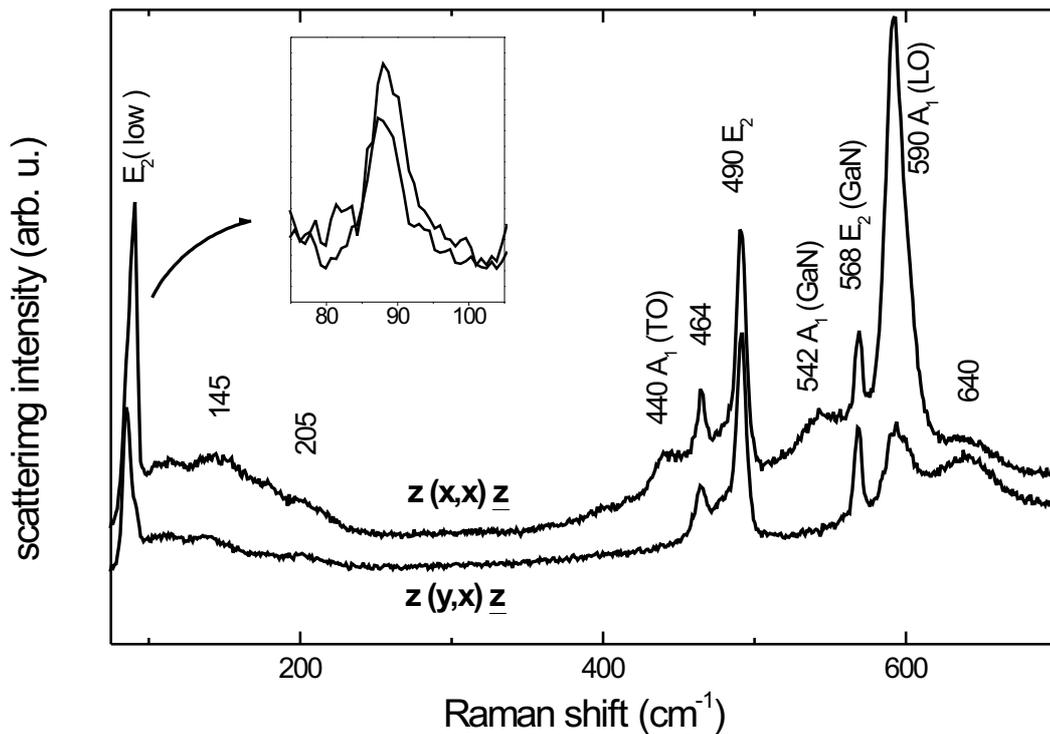


Abbildung 3.7: Raman-Spektrum 1. Ordnung des hexagonalen InN bei RT und $\lambda_{exc}=632.8$ nm für zwei Streugeometrien, die den Symmetrien $A_1 + E_2$ bzw. E_2 entsprechen. Der Insert zeigt den Frequenzbereich der E_2 (low) bei einer Laserwellenlänge von 488 nm.

In der Abb. 3.7 ist eine Vielzahl von Strukturen zu beobachten. Die intensivsten Peaks liegen bei 88, 440, 464, 490, 542, 568 und 590 cm^{-1} . Neben diesen bezeichneten Strukturen weist das Spektrum mehrere schwächer ausgeprägte Peaks auf, die in der Abbildung durch die Angabe ihrer Frequenzen markiert sind. Diese Strukturen lassen sich durch Streuprozesse 1. Ordnung nicht erklären und werden im späteren Verlauf des Kapitels diskutiert. Da die Peaks bei 88, 490 und 568 cm^{-1} in beiden Streukonfigurationen auftreten, werden diese Strukturen der E_2 -Symmetrie zugeordnet. Der Peak bei 568 cm^{-1} stimmt mit der energetischen Lage der $E_2(\text{high})$ -Mode von GaN überein. Das Auftreten dieses Peaks im Raman-Spektrum einer hexagonalen InN -Schicht ist durch die geringe Dicke der InN-Schicht von etwa 120 nm und den Aufbau der Proben bedingt. Um eine InN-Schicht hoher Qualität zu wachsen, wurde zwischen dem Substrat und der InN-Schicht eine 900 nm dicke GaN-Zwischenschicht eingebaut.

Die Mode bei 88 cm^{-1} zeigt in der parallelen Polarisierung eine Verschiebung von etwa 3 cm^{-1} gegenüber der senkrechten. Diese Verschiebung wird durch eine Überlagerung des Peaks bei 88 cm^{-1} mit einer Plasmalinie des He/Ne-Lasers verursacht. Um den E_2 -Charakter dieses Peaks zu verifizieren, wird dieser Spektralbereich in beiden Konfigurationen mit $\lambda_{exc} = 488$ nm gemessen. Der Insert in der Abb. 3.7 zeigt, dass diese Struktur gleiche Amplitude innerhalb der experimentellen Messgenauigkeit in beiden Konfigurationen aufweist. Dadurch ist der E_2 -Charakter dieser Struktur bestätigt. Die energetische Position dieses Peaks stimmt gut mit der Frequenz überein, die von Inushima *et al.* [Inu99] berichtet wurden.

Während die beiden den E_2 -Moden zugeordneten Frequenzen gut mit denen von Inushima *et al.* [Inu99] übereinstimmen, beobachtet man bei der $A_1(\text{TO})$ Mode einen Unterschied von ~ 40 cm^{-1} . In den Spektren von Inushima *et al.* [Inu99] beobachtet man im Frequenzbereich um 440 cm^{-1} eine sehr schwache Struktur, die aber nicht weiter untersucht oder zugeordnet wurde. Durch das bessere Signal-Rausch Verhältnis ist diese Struktur in unseren Spektren (Abb.3.7) deutlicher ausgeprägt. Die Tatsache, dass diese Struktur in der $z(x, y)\bar{z}$ Streugeometrie unterdrückt wird, verdeutlicht ihren A_1 -Charakter. Gleiche Intensitätsverhältnisse sind für die 590 cm^{-1} -Linie zu beobachten. Dieser Peak wird dem $A_1(\text{LO})$ Phonon zugeschrieben. Die unterschiedlichen Intensitäten der $A_1(\text{TO})$ und $A_1(\text{LO})$ Moden in der $z(x, x)\bar{z}$ Streugeometrie wird durch die Auswahlregeln in Rückstreuung erklärt. Die TO-Mode ist in dieser speziellen Streugeometrie verboten und erst durch Fehler bzw. Unordnung in der Kristallstruktur wird sie im Spektrum sichtbar. Ähnliches Verhalten ist für die $A_1(\text{TO})$ Mode der GaN- Zwischenschicht bei

542 cm^{-1} zu beobachten. Neben $A_1(\text{TO})$ von GaN sind noch Strukturen bei 464 und 568 cm^{-1} beobachtbar. Während der Peak bei 568 cm^{-1} der E_2 -Mode des GaN zugeordnet wird, bleibt der Ursprung der Struktur bei 464 cm^{-1} unklar. Inushima *et al.* [Inu99] berichteten in diesem Frequenzbereich von einer Struktur in Infrarot-Spektren, die sie der $E_1(\text{TO})$ Mode zuordneten. Diese Mode ist nur in der $x(y, z)\bar{x}$ Streugeometrie zu beobachten und somit für die Streugeometrien in der Abb.3.7 verboten. Die $x(y, z)\bar{x}$ Streugeometrie fordert eine Anregung auf die Kante der Probe, wo die geringe Dicke der InN-Schicht den Nachweis verhindert.

Basierend auf den Zuordnungen der experimentell ermittelten Frequenzen, wurden die Phononendispersionskurven des hexagonalen InN berechnet. Abbildung 3.8 zeigt die berechnete Phononendispersionskurve und -zustandsdichte in hexagonalem InN. Die Hochsymmetrierichtungen der BZ, entlang derer die Rechnungen durchgeführt wurden, sind dieselben wie in α -GaN. Analog zu hexagonalem GaN beobachtet man einen Niederfrequenz-Bereich (0-200 cm^{-1}) der akustischen Phononen und oberhalb einer Lücke von 240 cm^{-1} die optischen Phononenzweige ($\sim 440 - 605 \text{ cm}^{-1}$). Die Berechnung liefert am Γ -Punkt folgende Frequenzen: $E_2(\text{low}) = 93 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(\text{TO}) = 443 \text{ cm}^{-1}$, $E_1(\text{TO}) = 470 \text{ cm}^{-1}$, $E_2(\text{high}) = 492 \text{ cm}^{-1}$, $A_1(\text{LO}) = 589 \text{ cm}^{-1}$ und $E_1(\text{LO}) = 605 \text{ cm}^{-1}$. Es wurden auch die beiden stillen Moden (B_1 -Symmetrie) bestimmt. Für die $B_1(\text{low})$ Mode liefern die Rechnungen den Wert von 202 cm^{-1} und für $B_1(\text{high})$ 568 cm^{-1} .

Der Verlauf und die Anordnung der Phononendispersionskurven von hexagonalem InN ähneln prinzipiell denen in α -GaN. Durch die große Masse von In im Vergleich zu Ga-Atomen sind jedoch alle Phononenzweige zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

Neben den Strukturen, die Raman-Messungen 1. Ordnung liefern, enthält das Raman-Spektrum des hexagonalen InN eine Vielzahl von zusätzlichen Linien (vgl. Abb.3.9). Der Niederfrequenz-Bereich, etwa zwischen 100 und 210 cm^{-1} , zeigt eine breite Struktur mit zwei Maxima bei 145 und 205 cm^{-1} . Alle diese Banden zeigen eine deutliche A_1 -Symmetrie. Es werden aber auch schwache Beiträge mit E_2 -Symmetrie beobachtet. Dieser Frequenzbereich entspricht den Obertönen und Kombinationen der akustischen Phononen. Der niederenergetische dieser Peaks (145 cm^{-1}) kann einem Oberton der TA Phononen ($[A_{II}]^2$ oder $[H_{I,3}]^2$) zugeordnet werden. Inushima *et al.* [Inu99] berichteten von einer Struktur mit $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ und schrieben sie der $B_1(\text{low})$ -Mode zu. Für eine Mode, die sowohl Raman- als auch IR-inaktiv ist, sollte ihre Intensität noch geringer als in den Spektren sein.

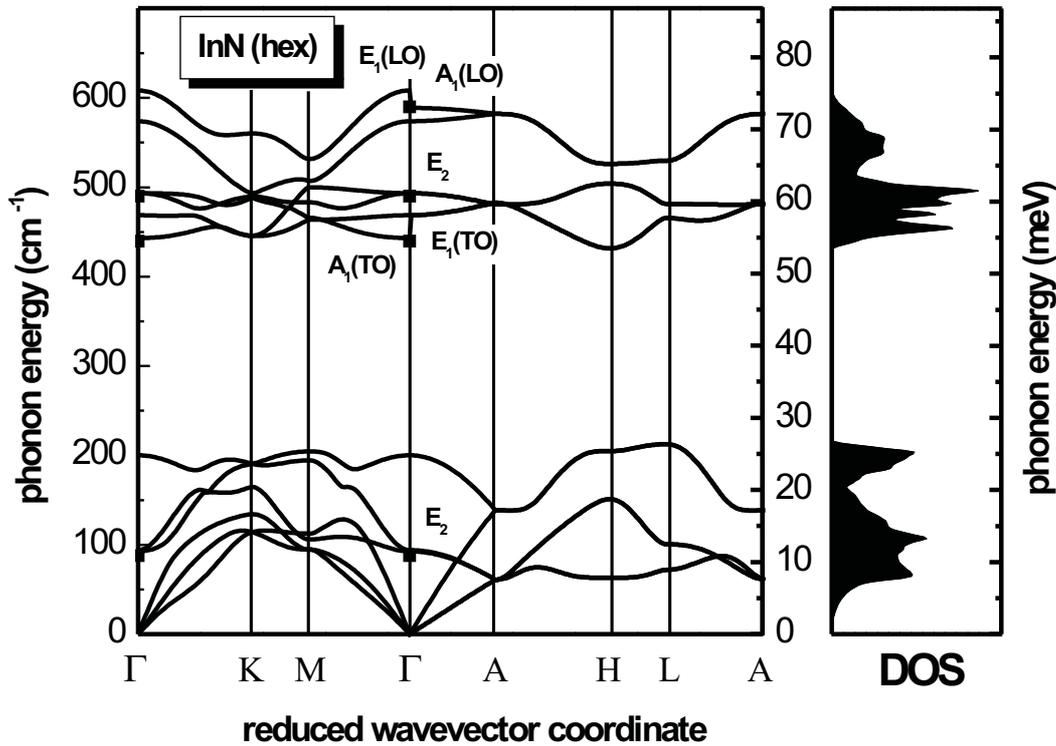


Abbildung 3.8: Berechnete Phononendispersionskurven und dazugehörige DOS eines hexagonalen InN-Kristalls.

Diese Zuordnung würde auch die Struktur in den E_2 -Spektren nicht erklären. Meiner Meinung nach ist der Ursprung dieser Struktur bei 205 cm^{-1} ein Oberton der TA Phononen am K - oder M -Punkt der BZ. Berücksichtigt man die Auswahlregeln für Raman-Streuung 2. Ordnung in Kristallen mit Wurzitstruktur, kommen die Obertöne $[K_1]^2$, $[K_3]^2$, $[M_1]^2$ oder $[M_2]^2$ in Frage. Diese Obertöne für die beiden beschriebenen Strukturen liefern die Symmetrien A_1 , E_1 und E_2 , was bis auf die E_1 -Symmetrie mit den Beobachtungen übereinstimmt. Die Spektren der E_1 -Symmetrie konnten aus den schon beschriebenen Gründen nicht gemessen werden.

Neben der $A_1(\text{LO})$ -Mode von hexagonalem GaN (736 cm^{-1}) wird eine Struktur mit einer Frequenz von 678 cm^{-1} beobachtet. Aufgrund der Frequenz kann sie nur eine Kombination von akustischen und optischen Phononen sein. Vergleicht man diese Frequenz mit den Phononendispersionskurven (Abb.3.8) stellt man fest, dass die Summe von $A_1(\text{TO})$ entlang der $K - M$ -Richtung der BZ und

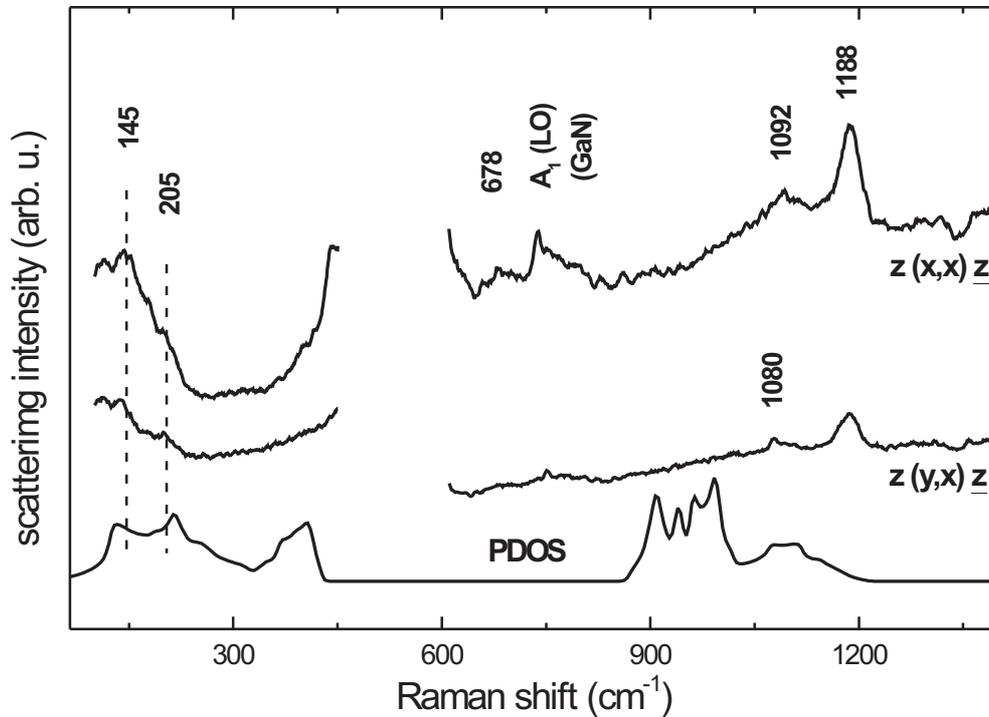


Abbildung 3.9: Raman-Spektrum 2. Ordnung des hexagonalen InN bei RT und $\lambda_{exc}=632.8$ nm. Die Spektren entsprechen den Symmetrien $A_1 + E_2$ bzw. E_2 . Die unterste Kurve stellt die berechnete Phononenzustandsdichte der Obertöne dar.

einem akustischen Phononenzweig mit einer Frequenz ~ 200 cm^{-1} (z.B. LA (M)) diesen Wert liefert.

Der Frequenzbereich zwischen 850 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} wird durch die Obertöne und Kombinationen der optischen Phononen dominiert. In beiden Streugeometrien weisen die Spektren in diesem Bereich eine Intensitätszunahme auf. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Zustandsdichte der Obertöne. Die ausgeprägten Strukturen, die in der berechneten PDOS zu beobachten sind, konnten in Raman-Spektren nicht aufgelöst werden. Die Strukturen bei 1092 und 1188 cm^{-1} werden den Obertönen des höchsten LO-Zweiges zugeschrieben; der Oberton $[LO(M)]^2$ liefert eine Frequenz von 1070 cm^{-1} , $[LO(K)]^2$ von 1120 cm^{-1} und $[A_1(LO)]^2$ von 1180 cm^{-1} .

Abb. 3.10 zeigt ein Ramanspektrum in kubischem InN. Man sieht deutliche

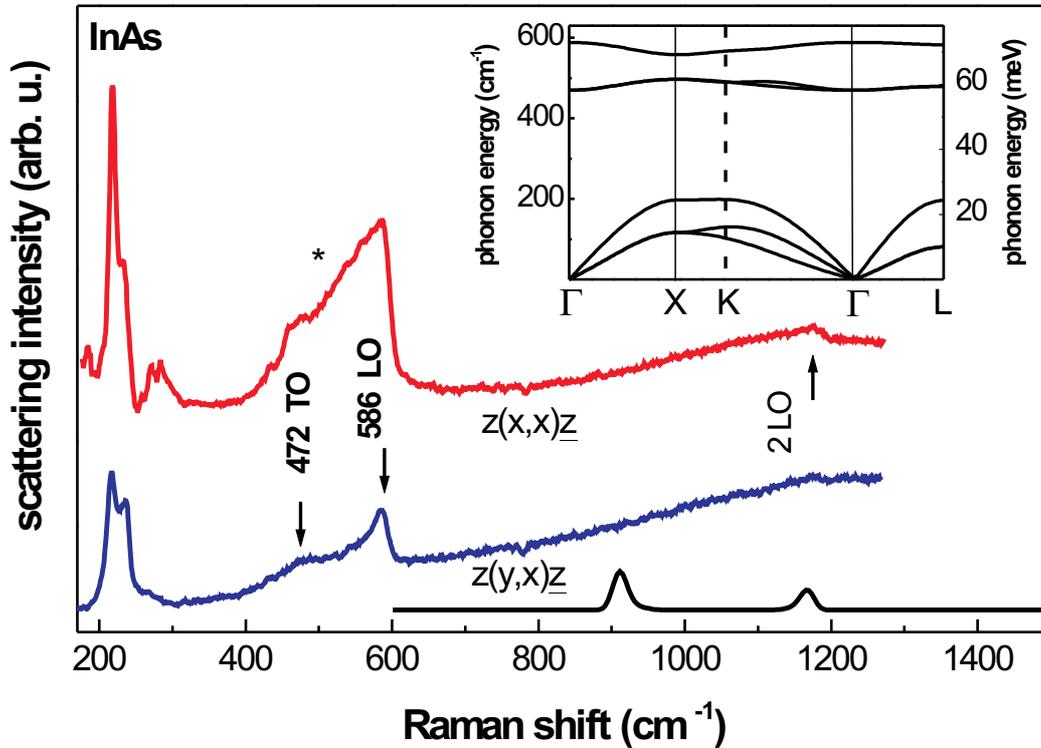


Abbildung 3.10: Raman-Spektren 1. und 2. Ordnung in kubischem InN. Die Spektren wurden bei RT und mit $\lambda_{exc}=632.8$ nm aufgenommen. Die intensive Bande (*) stammt von einem Raman-Signal 2. Ordnung des InAs. Die unterste Kurve stellt die berechnete PDOS der Obertöne dar. Der Insert enthält die Phononendispersionkurven im kubischen InN.

Strukturen bei 218, 237, 470 und 586 cm^{-1} . Durch den Aufbau und die Dicke der kubischen InN-Schicht von $1\text{ }\mu\text{m}$ bedingt, sind neben dem InN-Signal auch die Phononen von InAs zu beobachten. Die TO- und LO-Phononen von InAs liegen jeweils bei 217 und 238 cm^{-1} [Car80]. Die restlichen Strukturen werden den Γ -Moden des kubischen InN zugeordnet. Während die LO Frequenz von InN mit dem Wert von 586 cm^{-1} , der bei Tabata *et al.* [Tab99] angegeben ist, identisch ist, unterscheidet sich die TO Frequenz erheblich. Tabata *et al.* ordneten der TO-Mode die Frequenz von 458 cm^{-1} zu. Die nichtresonanten Spektren von Tabata *et al.* [Tab99] sind ähnlich den Spektren von Carles *et al.* [Car80]. Die Frequenz, die [Tab99] der kubischen TO(InN)-Mode zuordnete, entspricht bei [Car80] der Kombination TO+LO in InAs (455 cm^{-1}).

Eine Möglichkeit, das Signal-Rausch Verhältnis zu verbessern, ist das Ausnutzen einer resonanten Überhöhung des Raman-Streuquerschnittes. Dadurch kann inelastisch gestreutes Licht aus geringen Proben-Volumina nachgewiesen werden. Die resonante Anregung ($\lambda_{exc}=632.8$ nm), die hier genutzt wurde, führt zu einem deutlicheren InN-Signal. Bei einer resonanten Anregung beträgt das Intensitätsverhältnis zwischen $LO_{InN}/TO_{InAs}=0.36$ im Vergleich zu $LO_{InN}/TO_{InAs}=0.04$ bei nichtresonanter Anregung ($\lambda_{exc}=514.5$ nm) [Tab99]. Durch gekreuzte Polarisation unterdrückt man das Signal von InAs 2. Ordnung. Die in der Abb. 3.10 gezeigten Spektren wurden bei einer Ausrichtung der Probe aufgenommen, bei der die InN-Strukturen die höchste Intensität in gekreuzter Poarisation aufwiesen. Dieses entspricht einer parallelen Ausrichtung zwischen dem Vektor des elektrischen Feldes beim einfallenden Licht und den kristallographischen Achsen. Unter diesen Bedingungen ermittelte ich die $TO(\Gamma)$ -Frequenz von 472 cm^{-1} .

Tabelle 3.6: Experimentelle und berechnete Frequenzen der Phononen in kubischem InN. Alle Werte sind cm^{-1} angegeben.

InN (hex)	a)		InN (kub)	a)		b)
	exp.	calc.		exp.	calc.	
E_2 (low)	88	93	Γ_{TO}	473	470	
B_1		202	Γ_{LO}	586	588	
E_1 (TO)		470	L_{TA}		84	78
A_1 (TO)	440	443	L_{LA}		197	227
E_2 (high)	490	492	L_{TO}		485	488
B_1		568	L_{LO}		575	573
E_1 (LO)		605				
A_1 (LO)	590	589				

a) [Kac00], b) [Bec00]

Basierend auf diesen experimentellen Frequenzen führte ich die Berechnungen der Phononendispersionskurven in kubischem InN durch. Das Ergebnis dieser Rechnung ist im Insert von Abb. 3.10 dargestellt. Für die iterative Anpassungsprozedur wurden die experimentellen Frequenzen $LO(\Gamma)$ und $TO(\Gamma)$ von kubischem InN und die Kane-Parameter des kubischen GaN benutzt. Der Verlauf der Phononenäste entlang der $\Gamma \rightarrow L$ Richtung stimmt gut mit jenen von Bechstedt und Grille [Bec99] überein. Das Zurückfalten der Phononenäste in dieser

Richtung entspricht dem Übergang der von der kubischen in die hexagonale Symmetrie; die TA- und LA-Frequenzen werden zu $E_2(\text{low})$ und $B_1(\text{low})$. Die TO- und LO-Frequenzen werden zu $E_2(\text{high})$ und $B_1(\text{high})$. Die so ermittelten Frequenzen liegen bei $E_2(\text{low})=84$, $B_1(\text{low})=197$, $E_2(\text{high})=485$ und $B_1(\text{high})=575$ cm^{-1} .

Die berechneten Frequenzen werden in der Tab.3.6 mit den experimentellen Frequenzen verglichen.

3.4 Zinkoxid (ZnO)

Die typischen Substrate, die beim Wachstum der hexagonalen Modifikation von GaN genutzt werden, sind SiC und Saphir. Diese Substrate weisen jedoch eine hohe Gitterfehlpassung von 16% für Saphir und von 5% für SiC auf. Die Untersuchungen von Sverdlov *et al.* [Sve95] mittels TEM (*transmission electron microscopy*) zeigen, dass die Gitterfehlpassung zwischen der Epischicht und einem Substrat die Bildung von Versetzungen und damit die Entstehung von planaren Defekten fördert. Um die Entstehung derartiger Defekte zu verringern, werden Pufferschichten mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften benutzt, z. B. ZnO mit einer Gitterfehlpassung von $\sim |2\%|$. Popovici *et al.* [Pop97] konnten mittels SIMS zeigen, dass unter Verwendung von ZnO-Substraten die Kontaminationstiefe deutlich geringer ist. Aufgrund dieser Ergebnisse wird ZnO als Pufferschicht beim Wachstum hochqualitativer GaN-Proben bevorzugt verwendet. In der jüngsten Zeit gewann aber ZnO aufgrund seiner Eigenschaften deutlich an Bedeutung und wird als ein viel versprechendes Material für UV und blaue LED's berücksichtigt [Tsu05]. Die interessanteste Besonderheit von ZnO ist eine große exzitonische Bindungsenergie (60 meV), wodurch es für effiziente UV Laser-Anwendungen nutzbar sein könnte, basierend auf stimulierter Emission durch die Rekombination von Exzitonen bei Raumtemperatur. Andere Besonderheiten sind: Niedriger Schwellstrom für optisches Pumpen bei Raumtemperatur [Rey96, Tan98] und eine Durchstimmbarkeit der elektronischen Bandlücke von 2.8 bis 3.3 eV bei CdO- und von 3.3 bis 4 eV bei MgO-Beimischung [Oht98].

Zinkoxid kristallisiert ähnlich den vorher beschriebenen Nitriden in Wurtzitstruktur (Raumgruppe C_{6v}^4 oder $P6_3mc$) mit den Gitterkonstanten $a=3.253\text{\AA}$ und $c=5.213\text{\AA}$ [Sch79]. Die Einheitszelle enthält vier Atome und in der Dispersionskurve existieren somit 9 optische und 3 akustische Phononenzweige.

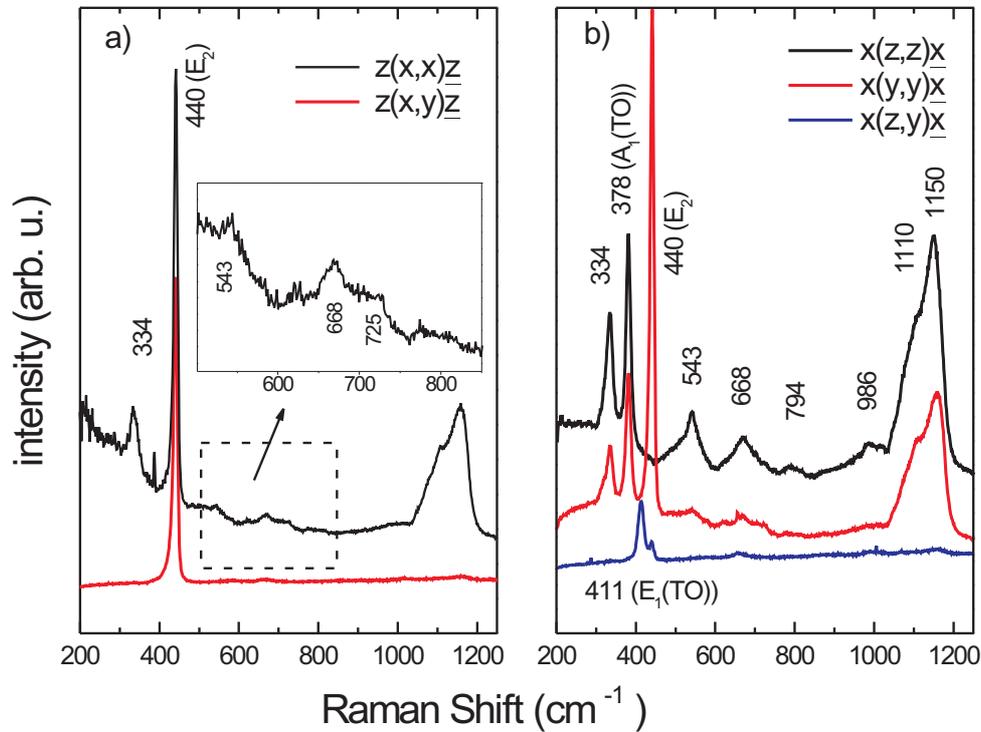


Abbildung 3.11: Raumtemperatur Raman-Spektrum eines ZnO-Einkristalls in Rückstreuanordnung für verschiedene Streukonfigurationen.

Abb. 3.11 zeigt Ramanspektren von ZnO im Spektralbereich zwischen 200 cm^{-1} und 1250 cm^{-1} , die in Rückstreugeometrie bei Raumtemperatur und einer Anregungswellenlänge von $632,8 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen wurden. Alle Spektren sind jeweils auf die Wirtophononenfrequenz des Siliziums von 520 cm^{-1} [Tem73] kalibriert worden. Teil a) dieser Abbildung zeigt die *on-plane* Spektren, d.h die Spektren, bei denen die einfallende und gestreute Polarisationen in der Kristallebene liegen. In den Spektren der Abb. 3.11b) wird die Probe entlang der Kante angeregt. Bei der uniaxialen Wurtzit-Struktur ist nur die kristallographische c -Achse ($c \parallel z$) festgelegt und die Richtungen x und y sind senkrecht zueinander und zu c , aber in der Ebene frei wählbar. Die Zuordnung der verschiedenen Raman-Moden zu den einzelnen Gitterschwingungen erfolgt unter Berücksichtigung der Raman-Tensoren für Wurtzitstrukturen und des k -Übertrags.

In der $z(x, x)\bar{z}$ Streugeometrie sind sowohl die Raman-Moden mit A_1 - als

auch mit E_2 -Symmetrie erlaubt. Durch einen Vergleich beider Streukonfigurationen wird die Struktur bei 440 cm^{-1} der $E_2(\text{high})$ -Mode zugeordnet. In der parallelen Streukonfiguration werden zusätzlich ein Peak bei 334 cm^{-1} und eine breite Struktur um ca. 1150 cm^{-1} beobachtet, die ein Maximum bei 1156 und eine Schulter bei $\sim 1108\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Zwischen diesen beiden Bereichen, im Insert vergrößert, beobachtet man weitere schwache Strukturen bei 543 , 668 und 725 cm^{-1} . Da in der gekreuzten Polarisation ($z(x, y)\bar{z}$), die der E_2 -Symmetrie entspricht, diese Frequenzen nicht beobachtet werden, kann man auf ihren A_1 -Charakter schließen. Es ist auffällig, dass im $z(x, x)\bar{z}$ -Spektrum im Gegensatz zu Spektren von GaN bzw. AlN [Sie98a] keine $A_1(LO)$ -Mode beobachtet wird. Eine mögliche Erklärung für das Fehlen dieser Mode ist eine hohe Ladungsträgerkonzentration in der untersuchten Probe. Eine hohe Konzentration der Ladungsträger führt zu einer Kopplung zwischen einem optischen Phonon und einem Quasiteilchen der freien Ladungsträger (sog. Plasmon). Als Ergebnis dieser Kopplung entsteht eine sog. LPP-Mode. Die energetische Lage der LPP-Mode ist eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration und ihre Halbwertsbreite hängt von der Dämpfungskonstanten ab. Das Fehlen der $A_1(LO)$ -Mode wäre dann unter der Annahme einer hohen Ladungsträgerkonzentration und einer großen Dämpfung verständlich. Über ein ähnliches Verhalten berichten Kozawa *et al.* [Koz94] in hexagonalem GaN. Ihre Raman-Spektren zeigen für Proben mit unterschiedlichen, mittels Hall-Messungen ermittelten Ladungsträger-Konzentrationen n_H , dass die LO-Struktur zu höherer Frequenz hin schiebt und mit einer zunehmenden Ladungsträger-Konzentration verbreitert.

In den Spektren der Abb. 3.11b) erfolgt die Anregung in $[110]$ -Richtung. In der Polarisation $x(z, z)\bar{x}$ ist die $A_1(TO)$ -Mode erlaubt. Dieser Mode wird der Peak bei 378 cm^{-1} unterhalb der $E_2(\text{high})$ -Mode zugeordnet. Das Spektrum zeigt zusätzliche Strukturen (analog denen in der $z(x, x)\bar{z}$ Streugeometrie) bei 334 , 543 , 668 , 794 , 968 , 1110 und 1150 cm^{-1} . Die hohe Frequenz einiger dieser Banden z.B. um 1110 cm^{-1} und die geringe Intensität der Strukturen oberhalb der $E_2(\text{high})$ -Mode lassen den Schluss zu, dass es sich bei ihnen um Signale der Raman-Streuung 2. Ordnung handelt. In der gekreuzten Polarisierungen ($x(z, y)\bar{x}$) werden zwei Linien beobachtet. Die erste bei 440 cm^{-1} , die schon als $E_2(\text{high})$ -Mode identifiziert wurde und eine bei 411 cm^{-1} . Diese kann aufgrund der Auswahlregeln der $E_1(TO)$ -Mode zugeordnet werden. Die aus dem Raman-Signal 1. Ordnung ermittelten Frequenzen von ZnO sind in der Tabelle 3.7 zusammengefasst und werden mit den anderen experimentellen Daten von Damen *et al.* [Dam66], Arguello *et*

al. [Arg69] und Calleja *et al.* [Cal77] verglichen. Der Vergleich der Frequenzen aus den Raman-Spektren (Abb. 3.11) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den zitierten Frequenzen und eine maximale Abweichung von 1%.

Neuere Berechnungen der Phononendispersionskurve in ZnO wurden von Serrano *et al.* [Ser04] im Rahmen von *ab-initio*-Rechnungen durchgeführt. Die berechneten Frequenzen am Γ -Punkt der BZ weichen jedoch deutlich von den experimentellen Werten ab (vgl. Tab. III in [Ser04]). Außerdem ist die Reihenfolge der longitudinalen Moden vertauscht, so dass die berechnete Frequenz der $A_1(LO)$ - oberhalb der $E_1(LO)$ -Mode liegt. Solches Verhalten wurde für die longitudinalen Moden der II-VI und III-V Halbleiter nicht beobachtet. Auf diese Rechnung wird nur vollständigkeithalber hingewiesen und bei der Diskussion der hier vorgestellten Ergebnisse nicht weiter eingegangen.

Tabelle 3.7: Übersicht der experimentell ermittelten Phononenfrequenzen in ZnO. Alle Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben.

Ref.	E_2 (low)	A_1 (TO)	E_1 (TO)	E_2 (high)	A_1 (LO)	E_1 (LO)
[Dam66]	101	381	407	437	574	583
[Arg69]	101	380	413	444	579	591
[Cal77]	101	380	408	437	574	584
diese Arbeit	-	378	411	440	-	-

Um Strukturen in den Raman-Spektren 2. Ordnung genauer zuzuordnen, wird zuerst die Phononendispersionskurve von ZnO berechnet. Das Verfahren für die Berechnung ist analog zu dem, das schon bei den Rechnungen in hexagonalem GaN angewendet wurde. Als Input für die Berechnung der vollständigen Dispersionskurven werden die Gitterkonstanten $a=3.253 \text{ \AA}$ und $c=5.213 \text{ \AA}$ sowie die aus den Raman-Spektren ermittelten Frequenzen für die Phononen am Γ -Punkt genutzt. Die Frequenzen von $E_2(\text{low})$, $A_1(LO)$ und $E_1(LO)$, die man in den hier vorgestellten Raman-Spektren nicht nachweisen konnte, sind der Ref. [Cal77] entnommen. In der Abb. 3.12 sind die berechneten Phononendispersionskurven des ZnO und die dazugehörige Phononenzustandsdichte gegenübergestellt. Der Frequenzbereich zwischen 0 und 270 cm^{-1} enthält die drei akustischen und drei optischen Niederfrequenz-Phononenzweige. Dieser Bereich ist durch eine Frequenzlücke von $\sim 115 \text{ cm}^{-1}$ von den restlichen optischen Phononenzweigen

getrennt, die im Bereich zwischen 385 cm^{-1} und $\sim 590\text{ cm}^{-1}$ liegen.

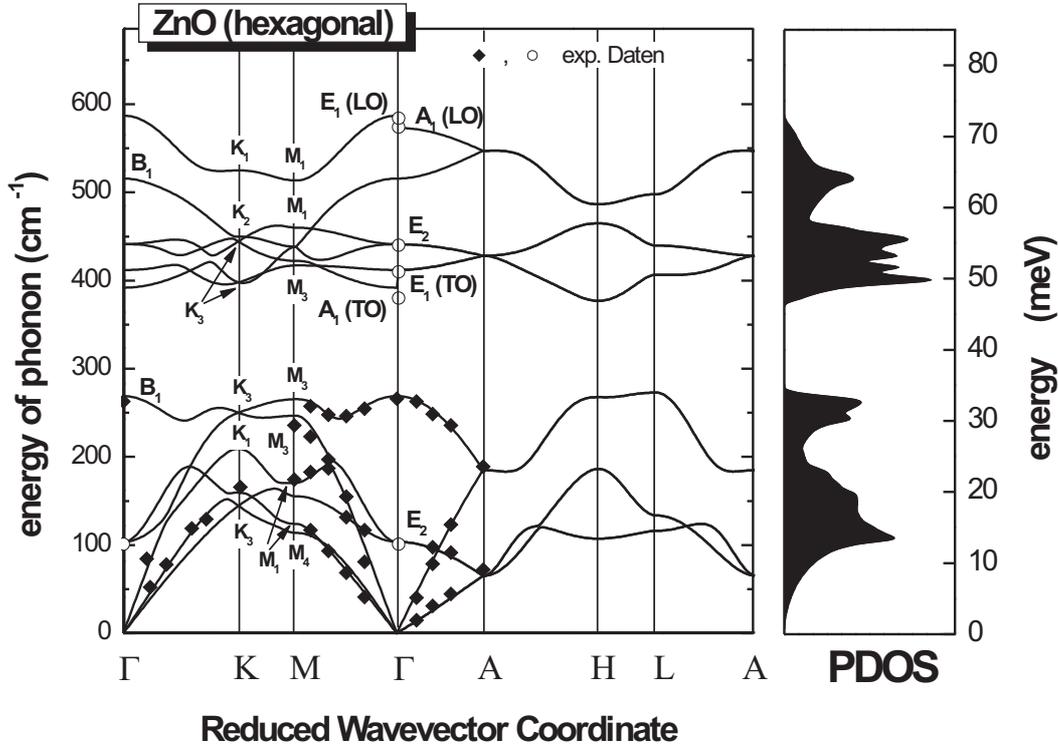


Abbildung 3.12: Berechnete Phononendispersionskurven von hexagonalem ZnO. Die offenen Kreise symbolisieren die experimentell mittels Ramanspektroskopie gewonnenen Phononenfrequenzen am Γ -Punkt und die Rauten die Frequenzen aus Neutronenstreuung [Hew70, Tho74].

Die aus berechneten Phononendispersionskurven ermittelten Frequenzen am Γ -Punkt stimmen bis auf die $A_1(TO)$ -Mode sehr gut mit den experimentellen Werten (in Klammern angegeben) überein: $\omega_{E_2(low)} = 103$ (101) cm^{-1} , $\omega_{A_1(TO)} = 389$ (380) cm^{-1} , $\omega_{E_1(TO)} = 412$ (410) cm^{-1} , $\omega_{E_2(high)} = 441$ (440) cm^{-1} , $\omega_{A_1(TO)} = 573$ (574) cm^{-1} und $\omega_{E_1(TO)} = 586$ (584) cm^{-1} . Die Frequenzen der beiden B_1 -Moden sind $\omega_{B_1(low)} = 269\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{B_1(high)} = 516\text{ cm}^{-1}$. Der Niederfrequenzbereich der Dispersionenkurven kann zusätzlich mit Daten aus den Neutronenstreuexperimenten verglichen werden. Hewat [Hew70] und Thome *et al.* [Tho74] präsentierten Frequenzen für die akustischen Phononenzweige entlang der Richtungen vom Γ -Punkt zum Zonenrand der BZ ($\Gamma \rightarrow M$ und $\Gamma \rightarrow A$). Diese experimentellen Werte sind in der Abb. 3.12 als Rauten eingezeichnet. Für die

optischen Phononen existieren keine Daten aus inelastischer Neutronenstreuung. Ein Vergleich der berechneten Dispersionszweige mit den Neutronenstreu-Daten von Hewat und von Thome *et al.* zeigt die Qualität der Rechnungen für die akustischen und optischen Niederfrequenz-Moden. Es muss festgehalten werden, dass diese Neutronendaten nicht als Input für die Berechnung der Dispersionskurven eingingen und der Vergleich mit den experimentellen Daten nur ein zusätzlicher Test ist. Die berechneten Phononenzweige in meinen Rechnungen beschreiben somit sehr gut die experimentellen Werte. Der Verlauf der optischen Phononen oberhalb von 385 cm^{-1} hat eine starke Ähnlichkeit mit dem Verlauf dieser Äste in hexagonalem GaN (siehe Abb.3.1). Geringe Unterschiede sind für die TO-Zweige entlang der $\Gamma - M - K - \Gamma$ Richtung zu beobachten, wo sie bei GaN einerseits zwischen den $M - K$ -Punkten der BZ mit den LO-Zweigen mischen und andererseits die „ spaghetti-artige “ Dispersion stärker ausgeprägt ist.

In der Literatur existieren drei Arbeiten über Phononendispersionen in ZnO: Von Hewat [Hew70], von Thoma *et al.* [Tho74] und von Melnichuk *et al.* [Mel91]. Der allgemeine Verlauf der Dispersionskurven ist in diesen Rechnungen ähnlich. Die Phononendispersionskurven wurden im Rahmen eines Schalenmodells [Hew70, Tho74] oder im Fall von Melnichuk *et al.* eines Valenzkraftmodells [Nus69] durchgeführt. Die in der Arbeit von Melnichuk *et al.* vorgestellten Rechnungen unterscheiden sich am stärksten von den anderen Dispersionskurven. Ihre Berechnungen weisen eine deutliche Trennung zwischen den transversalen und longitudinalen Phononenzweigen sowohl im akustischen als auch im optischen Frequenzbereich auf. Solches Verhalten wurde in Dispersionskurven von Kristallen mit Wurtzitstruktur nicht beobachtet [Bil79].

Die Phononendispersionskurven von Hewat und Thoma *et al.*, die in dem Frequenzbereich $\nu < 270 \text{ cm}^{-1}$ die Neutronendaten beschreiben, zeigen einen identischen Verlauf. Im Hochfrequenz-Bereich weichen ihre Rechnungen jedoch stark voneinander ab. Zuerst diskutieren wir die Dispersionskurve aus der Arbeit von Thoma *et al.* [Tho74]. Ein Charakteristikum der Dispersionskurven in hexagonalen Kristallen ist der sprunghafte Übergang der A_1 - zur E_1 -Mode am Γ -Punkt der BZ aufgrund der Kristall-Anisotropie. Dieses Verhalten fehlt in der Dispersionskurve von Thoma *et al.* sowohl für die longitudinalen als auch für die transversalen Moden. Vergleich man die Dispersionskurve von Thoma mit Dispersionskurven anderer Wurtzitkristalle z.B. [Bil79] so fällt die geringe Dispersion der LO-Zweige in der gesamten BZ und die relativ starke Dispersion der TO-Zweige auf. Dieses Verhalten führt zu einem Zusammenschieben der optischen Zweige, wodurch es

zu einer zusätzlichen Degeneration der optischen Moden um den K -Punkt der BZ kommt.

Die in der Abb. 3.12 dargestellte Dispersion ist der von Hewat sehr ähnlich. Beide Rechnungen beschreiben sehr gut die Phononenzweige unterhalb von $\nu < 270 \text{ cm}^{-1}$ und den diskontinuierlichen Übergang zwischen den A_1 - und den E_1 -Moden. Die Verläufe der berechneten Phononenäste zeigen bei Hewat eine starke Abweichung für die $E_2(\text{high})$ -Mode am Γ -Punkt. Die mögliche Ursache für die Verschiebung dieses Zweiges, die am K -Punkt am deutlichsten ist, kann in der starken Dispersion des oberen LO-Zweiges und der geringen Frequenz der $B_1(\text{high})$ -Mode liegen.

Mit der berechneten Phononendispersionskurve und der Phononenzustandsdichte von ZnO können wir uns der Beschreibung der Raman-Spektren 2. Ordnung zuwenden. In den Spektren mit den Streugeometrien $z(x, x)\bar{z}$ und $x(z, z)\bar{x}$ beobachtet man neben den Wirtsphononen auch zusätzliche Strukturen: Eine schmale Struktur bei 334 cm^{-1} und fünf breite Banden. Innerhalb der Banden lassen sich mehrere Strukturen mit den Frequenzen von $543, 668, 725, 794, 986, 1010, 1110$ und 1150 cm^{-1} auflösen. Ein Teil dieser Linien ist schon aus anderen Raman-Spektren bekannt, so z.B. berichteten Calleja und Cardona [Cal77] über Strukturen bei $220, 332, 541$ und 1160 cm^{-1} . Diese sind hauptsächlich in Spektren mit parallelen Polarisierungen zu beobachten und werden bei gekreuzten Polarisierungen unterdrückt. Diese Beobachtung zeigt den dominierenden A_1 -Charakter dieser Strukturen. Wie noch später erläutert wird, enthalten einige von ihnen eine zusätzliche E_2 -Komponente.

Über weitere Mehrphononen-Prozesse berichteten Heiland und Lüth [Hei67], wo Infrarot-Absorptionsspektren von ZnO bei Raumtemperatur präsentiert wurden. Die Untersuchungen wurden mit linear-polarisiertem Licht ($E \parallel c$ und $E \perp c$) im Spektralbereich zwischen 600 und 1200 cm^{-1} durchgeführt. Ihre Ergebnisse enthalten eine Vielzahl von Absorptionspeaks, die sie Multiphononen-Banden im ZnO zugeschrieben haben. Für $E \parallel c$ bestimmten sie die Frequenzen von $646, 668, 698, 721, 767, 788, 830, 840, 865, 914, 933, 986, 1020$ und 1080 cm^{-1} . Für die einzelnen Multiphononen-Banden nahmen sie aber keine genauere Zuordnung vor. Die Frequenzen aus den Raman-Spektren 2. Ordnung (Abb. 3.11) stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Infrarot-Absorptionsspektren überein. Die zahlreichen Strukturen des Absorptionsspektrums lassen sich in den präsentierten Raman-Spektren nicht im Einzelnen auflösen, so z.B. fällt die Dreifachstruktur

im Absorptionsspektrum bei 648, 668 und 698 cm^{-1} zu der breiteren Struktur bei 668 cm^{-1} in den Raman-Spektren zusammen. In Analogie zu dieser Betrachtung findet man für die Absorptionspeaks im Frequenzbereich um 750 cm^{-1} und zwischen 933 und 1080 cm^{-1} Pendants in den Raman-Spektren.

Die untere Kurve in der Abb. 3.13a) zeigt die Phononenzustandsdichte (PDOS) der Obertöne. Die PDOS lässt sich wie bei den anderen Verbindungen in drei Frequenzbereiche unterteilen: Ein Niederfrequenz-Bereich von 0 bis 560 cm^{-1} mit den Kombinationen und Obertönen der akustischen Phononen, ein mittlerer Frequenzbereich von 560 bis 750 cm^{-1} , der Kombinationen der akustischen und optischen Phononen enthält, und ein Hochfrequenz-Bereich von 750 bis 1180 cm^{-1} , der von Kombinationen und Obertönen der optischen Phononen dominiert wird. Das Raman-Spektrum 2. Ordnung zeigt im Niederfrequenz-Bereich zwei intensive Strukturen bei 334 und 541 cm^{-1} . Im früheren Verlauf dieses Kapitels wurden die Ergebnisse der Arbeit von Calleja und Cardona [Cal77] vorgestellt. Neben diesen beiden Strukturen berichten Calleja und Cardona über eine weitere bei 208 cm^{-1} . Die experimentelle Frequenz der $E_2(\text{low})$ -Mode ist 101 cm^{-1} bzw. $\omega_{\text{theo}} = 103 \text{ cm}^{-1}$ aus der berechneten Phononendispersionskurve. Der Peak bei 208 cm^{-1} entspricht somit einem Oberton der $E_2(\text{low})$ -Mode am Γ -Punkt. Calleja und Cardona wiesen darauf hin, dass auch Beiträge von anderen Punkten der BZ, z.B. der unterste TA-Zweig in der Nähe des K -Punktes, zu dieser Struktur führen könnten. Meinen Rechnungen zufolge könnte auch der Oberton des untersten TA-Zweigs am H -Punkt ($\omega_{TA}(H)=106 \text{ cm}^{-1}$) der Ursprung dieser Struktur sein.

Die Spektren in Abb.3.11b belegen den reinen A_1 -Charakter der Struktur bei 334 cm^{-1} . Den Ursprung dieser Linie schrieben Calleja und Cardona Mehrphononen-Prozessen entlang der $M - K$ -Richtung mit einer Frequenz von $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$ zu. Entsprechend der gruppentheoretischen Überlegungen kann die A_1 -Struktur dem K - oder A -Punkt zugeordnet werden. Die Berechnungen liefern für die Obertöne der akustischen Phononen die Frequenzen $\omega_{\text{theo}}(A) = 130 \text{ cm}^{-1}$ und 368 cm^{-1} . Diesem Argument folgend kann ein Beitrag des A -Punktes ausgeschlossen werden. Am K -Punkt führen nur die Obertöne $[K_1]^2$, $[K_2]^2$ und die Kombinationen $K_1 \times K_1, K_2 \times K_2$ zu der benötigten Symmetrie. Der Oberton $\omega([K_1]^2)$ hat die Frequenz von 161 cm^{-1} . Der verbleibende Oberton und die möglichen Kombinationen liefern Werte, die mindestens 70 cm^{-1} über der beobachteten Frequenz liegen. Berücksichtigt man, dass dieser Phononenast 4 cm^{-1} unterhalb des experimentellen Wertes (Neutronenstreudaten aus [Hew70]) liegt, kann diese Struktur dem Oberton $[K_1]^2$ zugeordnet werden.

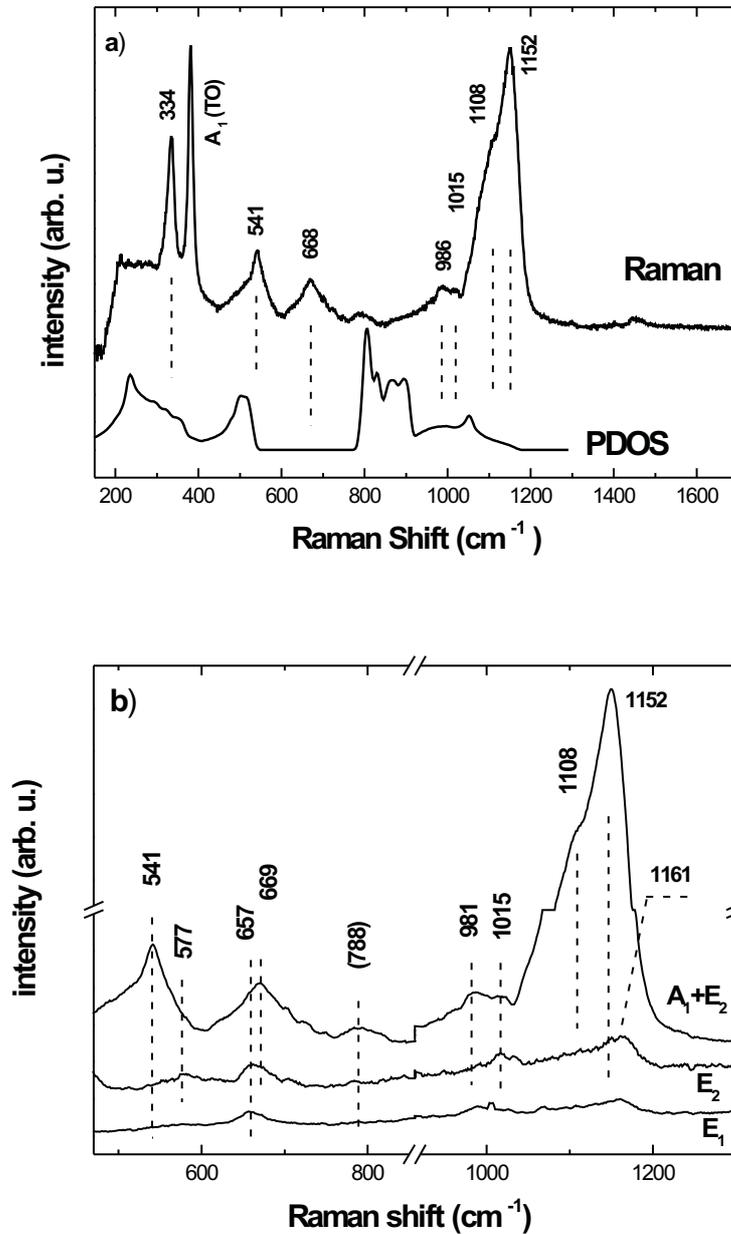


Abbildung 3.13: Raman-Spektren 2. Ordnung in ZnO. a) Ein Vergleich der Raman-spektren 2. Ordnung bei Raumtemperatur mit der berechneten Phononenzustandsdichte (PDOS) von ZnO. b) Gegenüberstellung der Raman-Spektren 2. Ordnung in Streugeometrien, die den Symmetrien $A_1+E_2=z(x, x)\bar{z}$, $E_2=z(x, y)\bar{z}$ und $E_1=x(z, y)\bar{x}$ entsprechen.

Oberhalb der $A_1(TO)$ -Linie bei 381 cm^{-1} (in Abb.3.11a) ist eine Struktur bei 541 cm^{-1} mit reiner A_1 -Symmetrie zu beobachten. Die energetische Lage dieses Peaks am oberen Rand der akustischen Obertöne deutet auf die $B_1(low)$ als den Ursprung dieser Struktur. Die Rechnung liefert Oberton-Frequenzen der LA-Mode von $\omega_{2B_1(low)} = 538 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{2LA}(M) = 530 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{2LA}(H) = 536 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{2LA}(L) = 542 \text{ cm}^{-1}$. Während der Oberton $B_1(low)$ nur einen reinen A_1 -Beitrag hat, liefern die anderen Obertöne zusätzlich zu der A_1 -Symmetrie Beiträge zur E_1 - und/oder E_2 -Symmetrie. Aufgrund der experimentellen Beobachtungen beliebt somit nur $\omega_{2B_1(low)}$ als mögliche Ursache für die Struktur bei 541 cm^{-1} .

Der mittlere Frequenzbereich weist zwei Strukturen auf (siehe 3.13b)), bei 577 und bei $\sim 669 \text{ cm}^{-1}$. Die Struktur bei 577 cm^{-1} zeigt hauptsächlich E_2 -Symmetrie. Da das Raman-Spektrum mit $z(x, x)\bar{z}$ Streukonfiguration bei dieser Frequenz eine schwache Struktur zeigt, muss bei der Zuordnung auch die A_1 -Symmetrie berücksichtigt werden. Aus Symmetrie- und Energiebetrachtungen gibt es zwei mögliche Kombinationen: $M_1 \times M_1$ und $M_1 \times M_2$. Die berechnete Frequenz für die $M_1 \times M_1$ -Kombination beträgt $\omega_{theo} = 574 \text{ cm}^{-1}$. Die Kombination $M_1 \times M_2$ liefert einen Beitrag mit der E_2 -Symmetrie und eine Frequenz von 566 cm^{-1} . Die Struktur bei 577 cm^{-1} könnte dann eine Überlagerung dieser beiden Streuprozesse sein.

Die breite Bande um $\sim 669 \text{ cm}^{-1}$ ist in allen drei Symmetrien zu beobachten. Im Raman-Spektrum mit E_1 -Symmetrie besitzt sie ein ausgeprägtes Maximum bei 657 cm^{-1} , das auch noch im Spektrum der E_2 -Symmetrie deutlich zu beobachten ist. Neben dieser Struktur zeigt das Spektrum auf der hochenergetischen Seite noch eine Schulter bei $\sim 669 \text{ cm}^{-1}$. Diese Schulter wird bei $A_1 + E_2$ Symmetrie zu einem Maximum. Aus diesen Betrachtungen können nur die $A_{II} \times A_{II}$ -, $L_I \times L_I$ -, $L_{II} \times L_{II}$ und $K_3 \times K_3$ -Kombinationen alle Symmetrien gleichzeitig liefern. Anhand energetischer Überlegungen lassen sich die ersten drei Kombinationen ausschließen. Die $K_3 \times K_3$ -Kombination erzeugt eine Frequenz von 649 cm^{-1} , wodurch ein Teil dieser Struktur erklärt werden könnte, aber nicht die unterschiedliche Position der Maxima. Es muss berücksichtigt werden, dass diese Struktur durch eine Überlagerung mehrerer energetisch naheliegender Streuprozesse entstehen könnte. Aus den zahlreichen Möglichkeiten erzeugt lediglich die $M_3 \times M_3$ -Kombination die A_1 und E_2 Symmetrien mit einer Frequenz von 664 cm^{-1} . Diese Struktur kann dann durch eine Überlagerung der $K_3 \times K_3$ und $M_3 \times M_3$ -Kombination beschrieben werden.

Der Hochfrequenz-Bereich wird durch eine intensive Bande um 1152 cm^{-1} und zwei schwächere um 788 und um 1000 cm^{-1} dominiert. Alle diese Strukturen sind am intensivsten im Raman-Spektrum, das den Symmetrien $A_1 + E_2$ entspricht. In der schwachen Bande um 788 cm^{-1} konnten keine einzelnen Strukturen aufgelöst werden. Heiland und Lüth berichteten in [Hei67] über mehrere Mehrphononen-Banden bei 767 , 788 , 830 und 840 cm^{-1} . Diese Banden lassen sich durch Obertöne oder Kombinationen optischer Moden mit A_1 -Symmetrie (in den Klammern die möglichen Streuprozesse) beschreiben: 771 cm^{-1} ($L_I \times L_I$), 788 cm^{-1} ($B_1 \times B_1$), 830 cm^{-1} ($[M]^2$) und 842 cm^{-1} ($H_I \times H_I$).

Die Bande um 1000 cm^{-1} enthält zwei Strukturen: Bei 981 cm^{-1} und bei 1015 cm^{-1} . Der Peak bei 981 cm^{-1} zeigt hauptsächlich die A_1 - und einen schwachen Beitrag der E_1 -Symmetrie. Der Oberton der longitudinal optischen Mode am H -Punkt liefert einerseits die Frequenz von $\omega_{LO}(H)=974 \text{ cm}^{-1}$ und andererseits die beiden benötigten Symmetrien. Die Struktur bei $\sim 1015 \text{ cm}^{-1}$ ist sowohl in der A_1 - als auch in der E_2 -Symmetrie gut zu beobachten. In diesem Frequenzbereich ergeben sich dann aus Symmetriebetrachtungen folgende Obertöne: $[K_3]^2$, $[E_1(LO)]^2$ und $[M_1]^2$. Bis auf den $[K_3]^2$ -Oberton liefern die erwähnten Obertöne Frequenzen von 999 bzw. 1024 cm^{-1} , so dass sie der mögliche Ursprung der Struktur bei 1015 cm^{-1} sein könnten.

Die intensivste Struktur im Hochfrequenz-Bereich liegt um 1152 cm^{-1} . Innerhalb dieser Bande konnten einzelne Strukturen bei 1108 , 1152 und 1161 cm^{-1} aufgelöst werden. Die Struktur bei 1108 cm^{-1} weist als einzige eine reine A_1 -Symmetrie auf. Die Struktur bei 1152 cm^{-1} besitzt einen Anteil der E_2 -Symmetrie und die Struktur bei 1161 cm^{-1} die Anteile der E_2 - und E_1 -Symmetrie. Aufgrund der hohen Frequenz dieser Bande können nur Streuprozesse von longitudinal-optischen Phononen zu ihnen beitragen. Beiträge mit reiner A_1 -Symmetrie können durch die Streuprozesse $[B_1]^2$, $[A_I]^2$, $[K_1]^2$ und $[K_1]^2$ erzeugt werden. Die Rechnungen zeigen, dass nur der $[A_I]^2$ -Oberton eine Frequenz von 1097 cm^{-1} liefert. Die einzigen Moden in der Phononendispersionskurve (siehe Abb. 3.12), die höhere Frequenzen als $\omega_{LO}(A)$ haben, sind $A_1(LO)$ und $E_1(LO)$ am Γ -Punkt. Die Zweiphononen-Streuprozesse für diese Moden liefern Frequenzen von $\omega([A_1(LO)]^2)=1148 \text{ cm}^{-1}$, $\omega(A_1 \times E_1)=1160 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega([E_1(LO)]^2)=1173 \text{ cm}^{-1}$. Die Auswahlregeln für Raman-Streuung 2. Ordnung in Kristallen mit Wurtzit-Struktur zeigen, dass der Oberton der $A_1(LO)$ -Mode die Symmetrie A_1 , die Kombination von A_1 - und E_1 -Mode die Symmetrie E_1 und der Oberton der $E_1(LO)$ -Mode die Symmetrie $A_1 + E_1$ erzeugt. Das ermöglicht die Zuordnung der Struktur

bei 1152 cm^{-1} zu einem Oberton der $A_1(LO)$ am Γ -Punkt. Der genaue Ursprung der Struktur bei 1161 cm^{-1} im Spektrum mit E_2 -Symmetrie bleibt unklar. Lediglich der E_1 -Anteil dieser Struktur könnte durch die Kombination der $A_1(LO)$ - und $E_1(LO)$ -Moden erklärt werden.

Tabelle 3.8: Frequenzen und Symmetrien der intensivsten Strukturen in den Raman-Spektren 2. Ordnung des ZnO und eine mögliche Zuordnung von Prozessen, die zu ihnen führen.

Frequenz (cm^{-1})	Symmetrie	mögl. Zuordnung
208	-	Oberton $[H_{I,3}]^2$
332 / 334	A_1	Oberton $[K_1]^2$
541	$A_1,$	Oberton $[B_1(\Gamma)]^2$
577	$(A_1), E_2$	$M_1 \times M_1$ und $M_1 \times M_2$
661	A_1, E_2, E_1	$K_3 \times K_3$
668	A_1, E_2	$M_3 \times M_3$
726	A_1	$A_I \times A_I$
774-812	A_1	$L_I \times L_I, B_1 \times B_1$ $[M]^2$ und $H_I \times H_I$
981	A_1, E_1	Oberton $[H_3]^2$
1015	A_1, E_2	$E_1 \times E_1$ oder $[M_1]^2$
1108	A_1	
1154	A_1, E_2	$[A_1(LO)]^2$
1161	A_1, E_2	unklar
1176	A_1, E_2	cut-off $[E_1(LO)]^2$

Die zahlreichen Strukturen im Raman-Spektrum 2. Ordnung von hexagonalem ZnO konnten durch einen Vergleich mit den berechneten Phononendispersionskurven unter Berücksichtigung der Auswahlregeln bestimmten Punkten und Phononenzweigen der Brillouin-Zone zugeordnet werden. In Tabelle 3.8 sind die experimentell bestimmten Frequenzen, ihre Symmetrien und die möglichen Streuprozesse zusammengestellt.

3.5 Vergleichende Diskussion

3.5.1 Nitride

In diesem Abschnitt werden die Phononendispersionskurven der hexagonalen Gruppe III-Nitride und die der kubischen untereinander verglichen. Die Unterschiede in den Energien der Phononen und die unterschiedlichen Verläufe bzw. Dispersionen der Phononenzweige werden den charakteristischen Größen der Kristallstrukturen zugeschrieben.

Am Anfang sei darauf hingewiesen, dass die Phononenspektren (siehe z.B. Abb. 3.4) bzw. auch die berechneten Phononenzustandsdichten für einen Halbleiter sehr viele Ähnlichkeiten aufweisen. In der Arbeit [Sie98a] ist ein Vergleich der Strukturen im Raman-Spektrum 2. Ordnung von hexagonalem AlN und der berechneten Oberton-Zustandsdichte von kubischem AlN gezeigt. Der Vergleich zeigt die Möglichkeit einer prinzipiellen Zuordnung der Strukturen im Raman-Spektrum aufgrund der Ähnlichkeiten, obwohl es sich um zwei unterschiedliche Kristallstrukturen handelt. In der Abb. 3.14 sind sowohl die kubischen als auch die hexagonalen Phononenzustandsdichten für GaN und InN gegenübergestellt. Es ist zu beobachten, dass die experimentellen (aber auch die berechneten) LO-Frequenzen ($\omega_{kub}=743\text{ cm}^{-1}$, $\omega_{hex}=742\text{ cm}^{-1}$ für GaN und $\omega_{kub}=902\text{ cm}^{-1}$ [Har99a], $\omega_{hex}=912\text{ cm}^{-1}$ für AlN) in beiden Kristallstrukturen für den jeweiligen Halbleiter fast identisch sind. Ähnliche Korrelationen findet man auch für die energetische Lage der Phononenlücke zwischen den akustischen und den optischen Phononen.

Diese Beobachtungen sind auf die Tatsache zurückzuführen, dass der dominierende Beitrag bei den Berechnungen von Phononenfrequenzen am Γ -Punkt in erster Näherung von der Kopplung der nächsten Nachbarn stammt. Obwohl es sich bei der kubischen und hexagonalen Kristallmodifikation um zwei unterschiedliche Strukturen handelt, unterscheidet sich die Umgebungen der Atome erst in ihren übernächsten Nachbarn. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den α - und den β -Parametern wider (siehe Tab. 3.9), welche die berechneten Wechselwirkungen zwischen den nächsten Atomen beschreiben. Am deutlichsten ist es bei der *bond stretching*-Wechselwirkung (α) zu beobachten.

Wenden wir uns jetzt dem Vergleich der Nitride zu. Vollständigkeitshalber werden noch die Phononendispersionskurven von kubischem BN und AlN präsentiert (siehe Abb. 3.15). Die Frequenzen der optischen Phononen für BN sind:

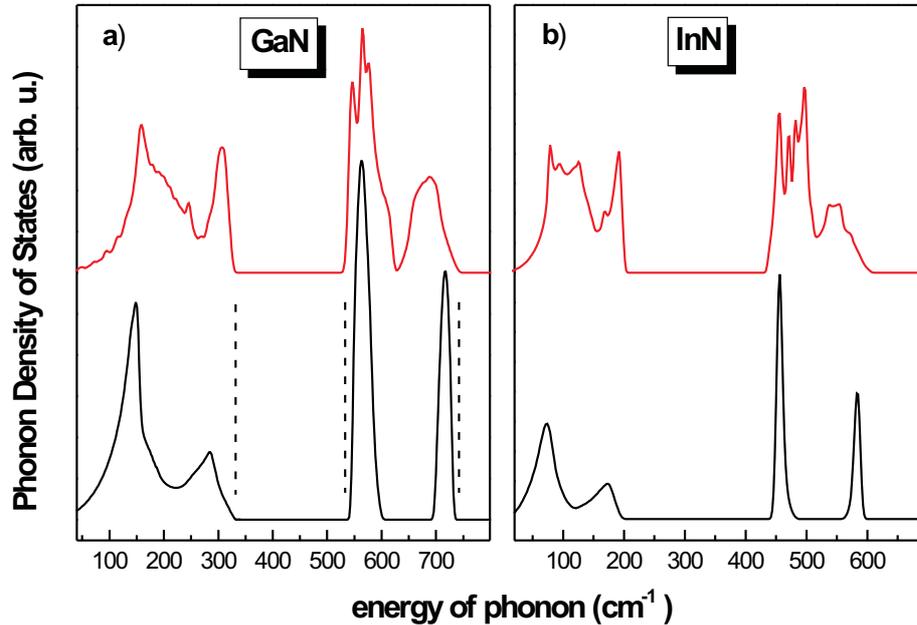


Abbildung 3.14: Berechnete Phononenzustandsdichten von hexagonalem und kubischem GaN (a) und von hexagonalem und kubischem InN (b). Die oberen Kurven stellen die Zustandsdichten der hexagonalen Kristallmodifikationen dar.

1275 cm^{-1} (LO), 1056 cm^{-1} (TO) und für AlN: 886 cm^{-1} (LO), 667 cm^{-1} (TO). Der Vergleich der berechneten Phononendispersionskurven in kubischen Kristallen für die Sequenz InN-GaN-AlN-BN zeigt eine Zunahme der Phononenfrequenzen am Rand der Brillouin-Zone und der optischen Phononen am Γ -Punkt in Übereinstimmung mit der Abnahme der Kationen-Masse. Eine ähnliche Abhängigkeit existiert auch für die Frequenzlücke zwischen den akustischen und den optischen Phononen. Ihr Wert korreliert mit dem Verhältnis der Anion- und Kationmasse. Mit der Zunahme des Verhältnisses zwischen den beiden Massen nimmt der Abstand zwischen den optischen und akustischen Phononen ab. Für die Sequenz InN-GaN-AlN findet man immer geringer werdende Werte für die Frequenzlücke von 272 (InN), 245 (GaN) und 155 cm^{-1} (AlN). Für die Phononendispersionskurve des kubischen BN existiert zwischen den akustischen und optischen Phononen keine solche Frequenzlücke. Diese Beobachtung kann auf die Ähnlichkeit zwischen der Kation- und Anionmasse in BN zurückgeführt werden ($M_B=10.811 \text{ a.u.}$ und $M_N=14.007 \text{ a.u.}$). Im Modell der *linearen Kette* erhält

man für $q = \pm\pi/2$, was dem Rand der Brillouin-Zone entspricht, die Frequenzen $\omega = \sqrt{2f/M_1}$ und $\omega = \sqrt{2f/M_2}$ als Lösungen der Determinante.

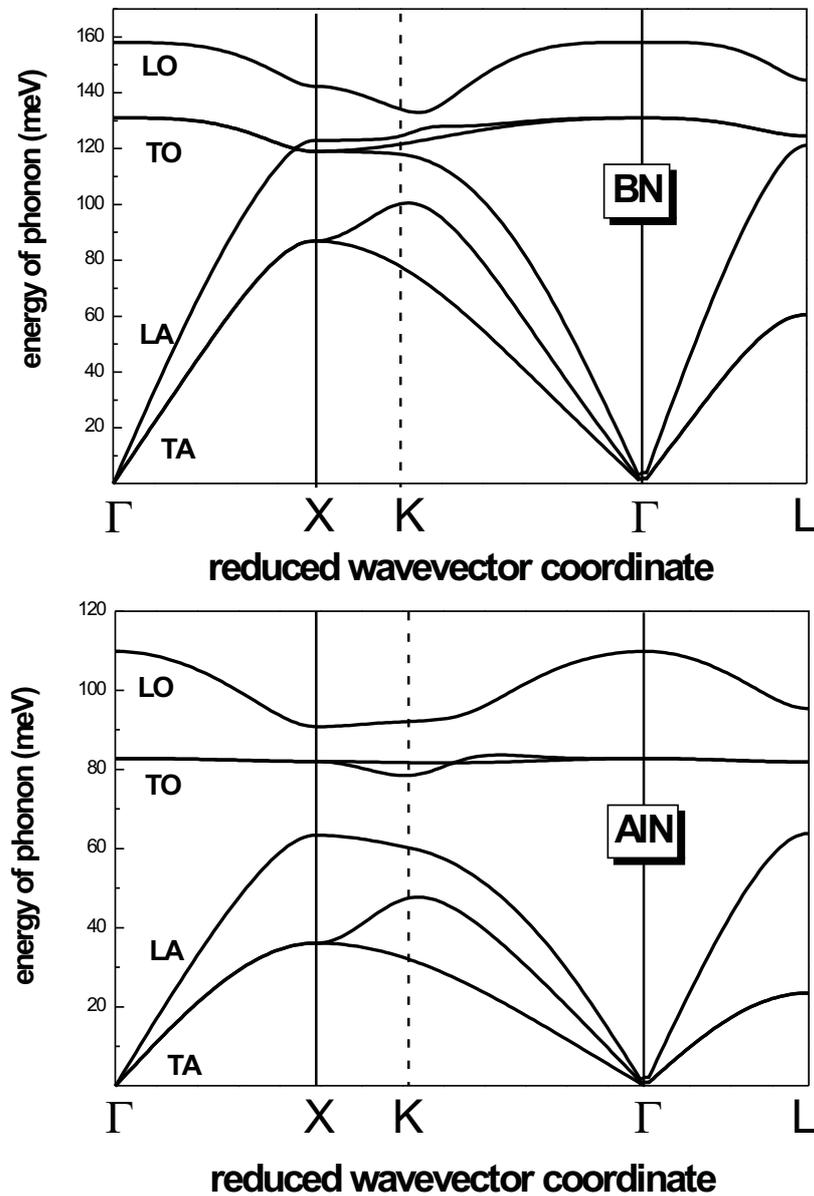


Abbildung 3.15: Berechnete Phononendispersionskurven von hexagonalem BN (obere) und von hexagonalem AlN

Aus dem unterschiedlichen Mischungsgrad von ionischen und kovalenten Bindungen in diesen Materialien resultieren die unterschiedlichen Größen der LO-TO

Aufspaltung. Die *Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung* [Lyd41] verknüpft die LO-TO Aufspaltung und die *effektive Ladung* Z^* , die den Mischungsgrad zwischen der ionischen und kovalenten Bindung repräsentiert. Diese Aufspaltung beträgt 218 (BN), 218 (AlN), 185 (GaN) und 119 cm^{-1} (InN). Unter Verwendung der obigen Beziehung liefern diese Ergebnisse die Werte für Z^* (siehe Tabelle 3.9). Aus der Größe der LO-TO Aufspaltung lässt sich jedoch nicht direkt auf die Größe der effektiven Ladung schließen, da Z^* neben der Aufspaltung auch proportional zum Volumen der Einheitszelle und der reduzierten Masse ist. Die so bestimmten Werte der effektiven Ladung stimmen sehr gut mit den Berechnungen von Bechstedt *et al.* [Bec00] überein.

Aus dieser Größe resultieren auch einige zusätzliche Dispersionscharakteristika der LO- und TO-Moden. Die LO-Zweige bei kubischem BN und AlN zeigen eine ausgeprägte Dispersion zwischen dem Zentrum und dem Rand der Brillouin-Zone. Während die Dispersion des LO-Zweiges in BN $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ und AlN sogar 150 cm^{-1} beträgt, zeigen die LO-Zweige von GaN bzw. InN viel geringere Dispersion. Im Fall von GaN sind es $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ und bei InN $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$. Die TO-Zweige zeigen auch ein unterschiedliches Verhalten. Wie man der Abb. 3.15 entnehmen kann, weisen diese Moden in BN und AlN einen relativ flachen Verlauf auf. In BN ist eine fallende Dispersion zu beobachten, *d.h.* die Frequenz am Rande der Brillouin-Zone ist niedriger als am Γ -Punkt. Ähnliches Verhalten zeigen auch andere III-V Halbleiter mit kubischer Kristallstruktur z.B. GaAs und AlAs [Gia91]. Die Situation in GaN und InN unterscheidet sich gravierend von der in BN und AlN. Die Dispersion dieser Zweige ist deutlicher zu beobachten ($\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ in GaN und $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ in InN). Noch auffälliger ist, dass die Frequenz des TO-Zweiges zum Rand der BZ hin in GaN und InN zunimmt, im Unterschied zu BN und AlN.

Die akustischen Zweige in den kubischen Gruppe III-Nitriden zeigen auch Unterschiede zu den meisten III-V Halbleitern auf. Hier sei auf den flachen Verlauf der TA-Zweige über einen großen Teil der Brillouin-Zone [Gia91] hingewiesen.

In der Tabelle 3.9 sind die aus den Berechnungen bestimmten Kane-Parameter für einige Gruppe III-Nitride zusammengefasst.

Tabelle 3.9: Zusammenfassung der benutzten Kane-Parameter für die hexagonalen und kubischen Gruppe III - Nitride.

Parameter	h exagonale Modifikation			k ubische Modifikation		
	AlN	GaN	InN	AlN	GaN	InN
α	5.561	5.077	4.819	5.317	4.254	4.302
α_c	5.471	4.042	6.869			
β_1	-0.892	-1.823	-0.916	-1.781	-1.125	-1.255
β_{1c}	-0.425	-1.562	-1.028			
β_2	1.295	1.566	1.218	1.626	1.923	1.6347
β_{2c}	0.618	1.359	1.367			
γ_1	-0.200	-0.005	0.883	0.085	-0.207	-0.0157
γ_{1c}	-0.194	-0.027	0.845			
γ_2	0.203	0.022	0.220	0.098	0.248	0.0228
γ_{2c}	0.197	0.117	0.210			
δ_1	-1.336	1.495	0.080	1.348	-0.725	-0.0179
δ_{1c}	-1.776	0.415	0.107			
δ_2	2.738	0.938	4.452	0.118	3.017	0.0216
δ_{2c}	3.640	0.261	5.906			
μ_1	-0.113	-0.044	-0.068	0.004	0.58	-0.0402
μ_{c1}	0.056	-0.109	0.679			
μ_{c2}	-0.110	0.007	-0.382			
Z^*	1.261	1.126	1.486	1.204	1.140	1.45

Kapitel 4

Lokale Schwingungseigenschaften der dotierten Halbleiter

Ein Einbau von Dotieratomen in ein Halbleitermaterial, essentielle Voraussetzung für eine kontrollierte Änderung der elektronischen Eigenschaften, führt gleichzeitig auch zu einer Änderung der Bindungsverhältnisse in der direkten Umgebung der Störstelle. Ihre Änderung hat einen starken Einfluss auf das Schwingungsverhalten des Kristalls. Neben den Wirtsphononen, die das Schwingungsverhalten des Idealkristalls charakterisieren, sind in Raman-Spektren von dotierten Kristallen unter Umständen zusätzliche Moden zu beobachten. Die Frequenz dieser Schwingungen hängt von der Masse und der veränderten Bindungsstärke in der Umgebung der Störstelle bzw. des Defektes ab.

Zu den ersten Arbeiten über den Einfluss von Störstellen und Defekten auf die Schwingungseigenschaften von Kristallen gehören die von Baden-Powell [BP41] und die von Hamilton [Ham40]. Ihre Untersuchungen beschäftigten sich mit der Ausbreitung von Wellen entlang diskreter Richtungen in einem System von durch Federn gekoppelten Massen, deren Frequenz oberhalb der maximalen Frequenz des idealen Systems lag.

Die moderne Theorie der Defekt-Gitterdynamik im Zusammenhang mit einem bestimmten physikalischen Problem geht auf die Arbeiten von Lifshitz [Lif43a, Lif43b, Lif44] über die optischen Eigenschaften gestörter Kristalle zurück. Darauf basierend entstand eine Vielzahl von theoretischen Arbeiten über das Auftreten lokaler Schwingungen, die Änderung der thermodynamischen Eigenschaften und die Änderung der Frequenz-Spektren selbst. Eine Zusammenfassung vieler dieser Arbeiten ist im Buch von Maradudin, Montroll and Weiss (Theory of Lattice

Dynamics in the Harmonic Approximation, [Mar63]) gegeben.

Der experimentelle Zugang an solche Störstellen-induzierten Schwingungsmoden mittels Infrarot-Absorptions- und Raman-Spektroskopie sowie Photolumineszenz-Messungen (PL) weckte weiteres Interesse an diesem Thema. Gegenüber den PL-Messungen, wo die Intensität des Signals sowohl von der Störstellenkonzentration als auch von der Lebensdauer elektronischer Zustände abhängt, ermöglicht Raman-Spektroskopie eine direkte Information über die Störstellenkonzentration.

Eine eindeutige Identifikation der Störstelle, d.h. die Bestimmung der Art des Defektes und seiner mikroskopischen Struktur, erfordert eine Vielzahl von Untersuchungen, wie z. B. Bestimmung der Frequenz, Nachweis des Isotopen-Effekts, das Verhalten unter Druck und im Magnetfeld. Diese experimentellen Ergebnisse sind jedoch für die meisten Defekte in Halbleitern nicht vollständig vorhanden. Deshalb ermöglicht ein Vergleich der experimentell ermittelten Frequenzen mit berechneten Störstellen-induzierten Schwingungsmoden eine schnellere und einfachere Identifikationsmöglichkeit.

In diesem Abschnitt der Arbeit werden die lokalisierten Schwingungsmoden in GaN und ZnO vorgestellt. Die untersuchten Störstellen werden nach dem Gitterplatz unterteilt, auf dem die jeweilige Störstelle eingebaut wird.

4.1 Lokale Moden von Dotieratomen auf Ga-Gitterplatz

Dieser Abschnitt widmet sich den Schwingungsmoden, die durch Einbau von Störstellen auf dem Ga-Gitterplatz hervorgerufen werden. Eine der bekanntesten dieser Störstellen in GaN ist die des Magnesiums (GaN:Mg_{Ga}).

GaN:Mg

Für die p-Dotierung des GaN kommen prinzipiell die Elemente der I. und II. Hauptgruppe in Betracht. J. Neugebauer und C.G. Van de Walle [Neu99] zeigten in Rahmen von *ab initio*-Rechnungen, dass die Elemente der I. Hauptgruppe aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit als Dotanden ausgeschlossen werden können. Die p-Dotierung mit Magnesium gelang 1989 der Gruppe um I. Akasaki

([Ama89]).

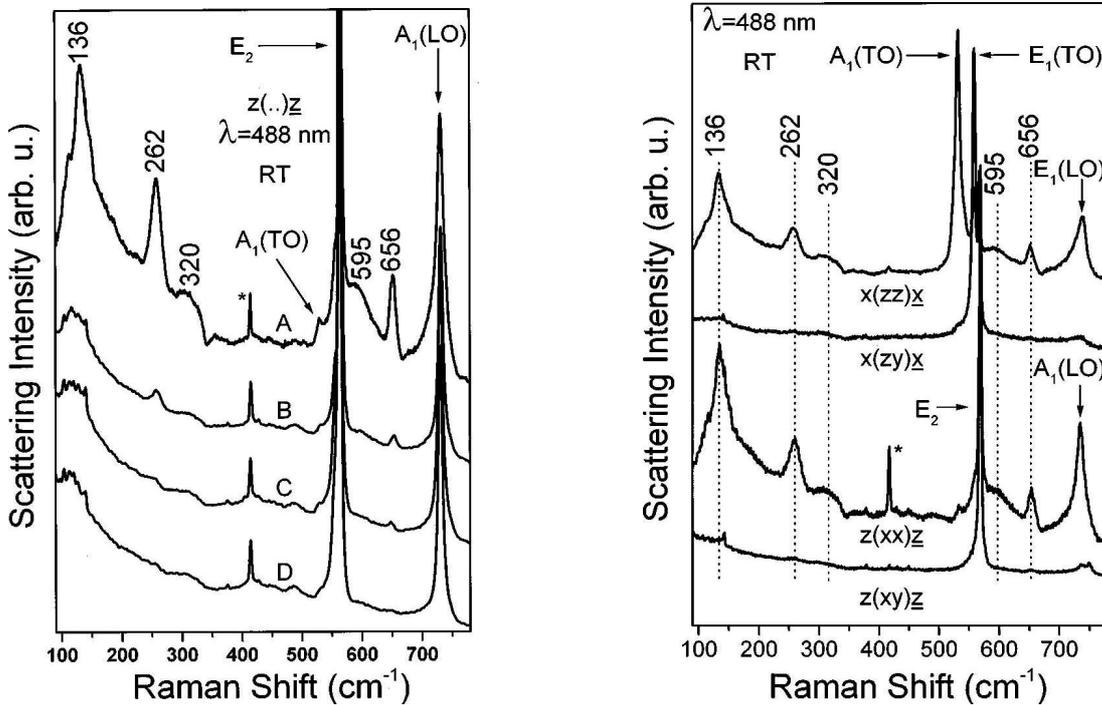


Abbildung 4.1: Raman-Spektren von Mg-dotierten hexagonalen GaN-Proben bei Raumtemperatur: links) für unterschiedliche Magnesium-Konzentrationen ($A = 8 \times 10^{19} \text{ [Mg]/cm}^3$, $B = 1,2 \times 10^{19} \text{ [Mg]/cm}^3$, $C = 9 \times 10^{18} \text{ [Mg]/cm}^3$ und $D = 6 \times 10^{18} \text{ [Mg]/cm}^3$) rechts) für unterschiedliche Streukonfigurationen. Die Spektren wurden in der Rückstreuengeometrie mit der 488 nm Linie eines Ar^+/Kr^+ Mischgas-Lasers als Anregungsquelle aufgenommen. Die von den Wirtssphononen abweichenden Strukturen sind jeweils durch ihre Frequenz bezeichnet. Die mit (*) markierte Mode ist die A_{1g} -Mode des Substrats Saphir. (aus der Arbeit von A. Kaschner [Kas99a])

Die Abb. 4.1 zeigt Raman-Spektren von Magnesium-dotierten GaN-Proben. Zusätzlich zu den Wirtssphononen des hexagonalen GaN (in der Abb. mit ihren Symmetrien markiert) beobachtet man in den Spektren neue Strukturen bei 136, 262, 320, 595 und 656 cm^{-1} . Die Intensität dieser fünf Linien korreliert mit der Konzentration des Magnesiums, was die Vermutung nahe legt, dass es sich um Magnesium-induzierte Moden handelt. Es ist jedoch noch zu klären, ob es sich dabei um lokale Schwingungsmoden ($\text{GaN:Mg}_{\text{Ga}}$) oder durch den Magnesiumeinbau induzierte Eigendefekte oder Unordnungseffekte handelt.

Die Halbwertsbreite der beobachteten Linien unterteilt diese in zwei Gruppen:

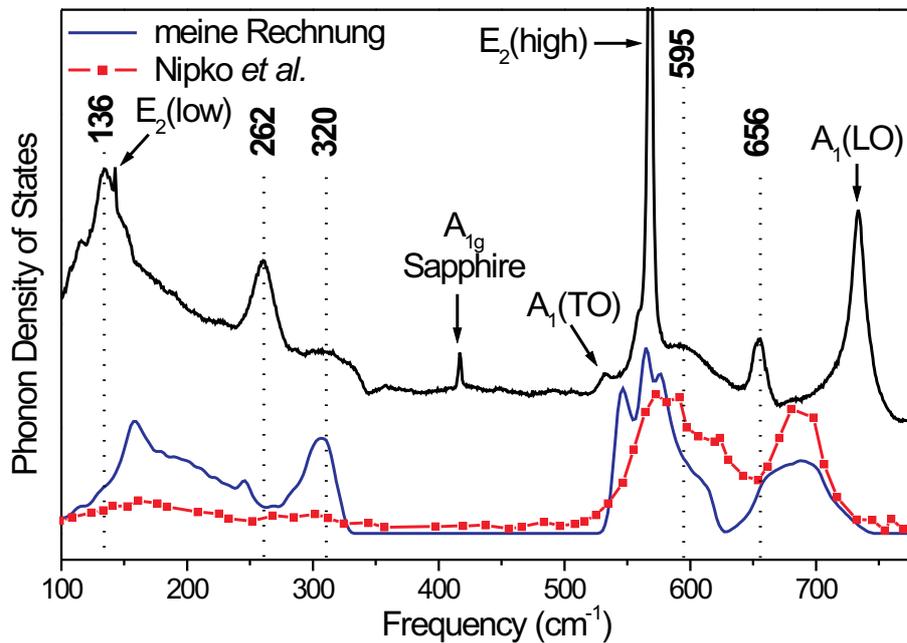


Abbildung 4.2: Vergleich des Raman-Spektrums (oben, schwarz) von Mg-dotiertem GaN mit den berechneten Phononenzustandsdichten (unten, blau: Im Rahmen des Valenzkraftmodells von Kane berechnet [Kac00], rot: Aus Neutronenstreudaten ermittelt [Nip98].)

(i) Linien mit geringer Halbwertsbreite (136, 262 und 656 cm⁻¹) und (ii) die Linien mit grosser Halbwertsbreite (320 und 595 cm⁻¹). Ein Vergleich dieser Frequenzen mit der Phononenzustandsdichte des undotierten GaN (vgl. Abb. 4.2) gibt den ersten Hinweis auf die möglichen Prozesse, die zu diesen Strukturen führen. Während die beiden breiten Linien in Frequenzbereichen liegen, wo der Idealkristall hohe Zustandsdichte aufweist, fallen die schmalen Linien mit geringer Zustandsdichte zusammen. Ihre energetische Lage legt die Vermutung nahe, dass die schmalen Linien lokale Schwingungen einer Magnesium-Störstelle in GaN sind und die beiden Linien grosser Halbwertsbreite Phononen mit $k \neq 0$. Solche Moden im Raman-Spektrum 1. Ordnung, auch als unordnungs-induzierte Moden bezeichnet, sind auf das Aufweichen der Impulserhaltung im Raman-Prozess ($q \approx 0$) durch die Dotierung zurückzuführen. Diese Annahme wird durch die Beobachtung der $A_1(TO)$ -Mode in $z(\cdot)\bar{z}$ Streukonfiguration gestützt, die hier symmetrieverboten ist (vgl. Tab. 2.3). Außerdem korreliert die Intensität der

zusätzlichen Linien mit dem Magnesiumgehalt.

Die Frequenz der Struktur bei 320 cm^{-1} fällt mit der Frequenz der obersten opto-akustischen Phononen zusammen und stimmt gut mit der Beobachtung von unordnungs-induzierten Raman-Moden bei 300 cm^{-1} in ionenimplantiertem GaN [Lim98] überein. Ein Vergleich mit der Phononendispersionskurve und der dazugehörigen Zustandsdichte zeigt, dass die optischen Zweige am M_1 -Punkt der Brillouin-Zone zur Struktur bei 595 cm^{-1} beitragen. Bevor die Linien bei 136 , 262 und 656 cm^{-1} eindeutig den lokalen Schwingungsmoden eingebauter Mg-Störstellen zugeordnet werden, muss man sich noch den Frequenzen zuwenden, die durch Eigendefekte des Kristalls hervorgerufen werden. Die Abb. 4.3 zeigt die Frequenzänderung stark lokalisierter Schwingungsmoden solcher Defekte in Abhängigkeit von den veränderten Bindungsverhältnissen.

Meine Rechnungen im GaN: N_{Ga} -System (vgl. Abb. 4.3a)) für die Werte des Skalenfaktors ($-0.5 \leq s \leq 0.5$) liefern 4 lokalisierte Moden mit A_1 - und 3 mit E_1 -Symmetrie. Die Frequenzen sind: $302 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (A_1), $401 \pm 22 \text{ cm}^{-1}$ (A_1), $409 \pm 17 \text{ cm}^{-1}$ (E_1), $487 \pm 126 \text{ cm}^{-1}$ (E_1), $694 \pm 95 \text{ cm}^{-1}$ (A_1), $813 \pm 103 \text{ cm}^{-1}$ (A_1) und $820 \pm 109 \text{ cm}^{-1}$ (E_1). Im Fall des GaN: Ga_N -Defektes (vgl. Abb. 4.3b)) existieren 4 lokalisierte Moden mit A_1 - und 2 mit E_1 -Symmetrie. Die Frequenzen sind: $330 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ (A_1), $356 \pm 42 \text{ cm}^{-1}$ (A_1), $360 \pm 45 \text{ cm}^{-1}$ (E_1), $589 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (A_1), $649 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (E_1) und $664 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (A_1). Die Fehlerangabe beschreibt die Variation der jeweiligen Mode im benutzten Skalenfaktor-Bereich. Bei den berechneten Frequenzen unterscheidet man anhand der Verläufe die Moden in drei Gruppen :

- Moden, deren Frequenz keine bzw. nur eine geringe Frequenzverschiebung ($\partial\nu/\partial s \approx 0$) für alle Werte des Skalenfaktors s zeigen, z.B. A_1 -Mode bei $302 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (GaN: N_{Ga}) oder E_1 -Mode bei $649 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (GaN: Ga_N). Dieses Verhalten ist sowohl für lokalisierte Schwingungsmoden akustischer als auch optischer Natur zu beobachten. Solche Moden (vgl. Abb. 4.3a) und b)) liegen vorwiegend im Frequenzbereich hoher Zustandsdichte. Zusätzlich zeigen sie eine geringere Lokalisierung auf den ersten drei Schalen des Clusters.
- Moden, deren Frequenz mit steigendem Wert des Skalenfaktors s zunimmt (d.h. $(\partial\nu/\partial s > 0)$), z.B. A_1 -Mode bei $401 \pm 22 \text{ cm}^{-1}$ (GaN: N_{Ga}).

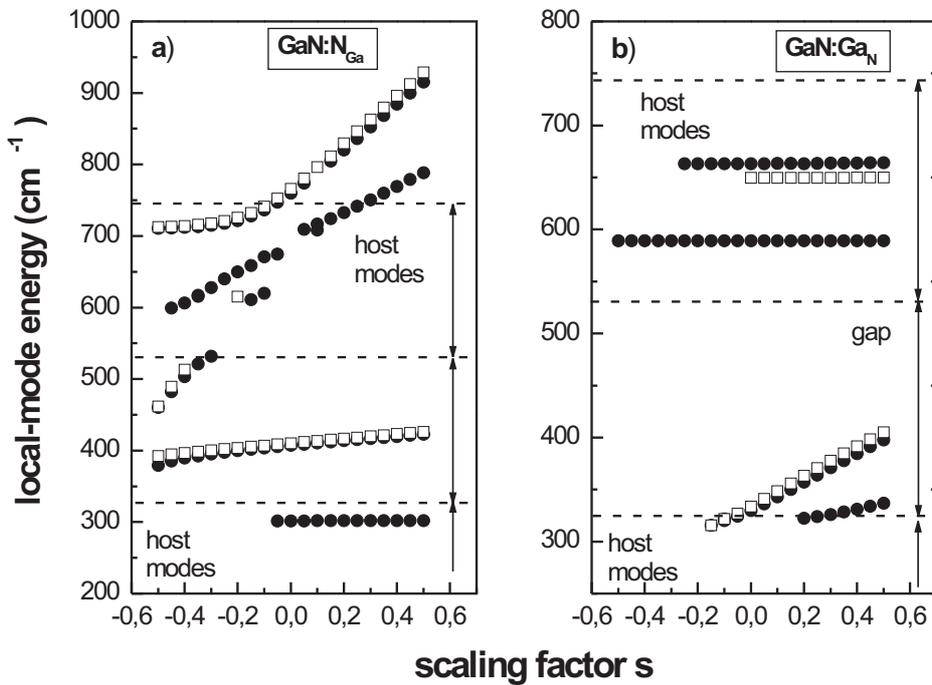


Abbildung 4.3: Berechnete Frequenzen der lokalen Moden von *antisite*-Defekten in hexagonalem GaN als Funktion der variierten Bindungsstärke: a) $\text{GaN} : \text{N}_{\text{Ga}}$ und b) $\text{GaN} : \text{Ga}_N$. Die vollen Kreise repräsentieren die Moden mit A_1 - und die Rechtecke die mit E_1 -Symmetrie.

- Der dritte Verlauf der lokalen Moden ist eine Kombination der ersten beiden Fälle (vgl. den Verlauf der beiden Moden mit der höchsten Frequenz in Abb. 4.3a)). Ihre anfangs geringe Frequenzverschiebung nimmt mit steigendem Wert des Skalenfaktor s deutlich zu, wenn die Moden den Frequenzbereich erreichen, wo der Idealkristall keine oder nur geringe Zustandsdichte aufweist. Gleichzeitig mit der deutlichen Änderung der Frequenz findet auch eine Änderung der Amplituden-Verteilung der jeweiligen Mode auf die einzelnen Schalen des Clusters statt. Für Moden außerhalb der Wirtsphonen schwingt hauptsächlich der Defekt mit seinen nächsten Nachbaratomen und die Schwingungsamplitude dieser drei Schalen kann bis zu 95% der Gesamtamplitude des Clusters betragen.

Eine andere Art von Eigendefekt eines Kristalls ist die Leerstelle. Durch die Definition des Skalenfaktors s (vgl. Gl.2.48) entspricht eine Leerstelle dem Ver-

schwinden einer Bindung bzw. einem Skalenfaktor von $s = -1$. Die Rechnungen lokalisierter Moden, die durch Leerstellen hervorgerufen werden, liefern für eine Stickstoff-Leerstelle ($GaN : V_N$) die Frequenzen: 89, 522, 527, 577, 586, 596, 719 cm^{-1} und für die Gallium-Leerstelle ($GaN : V_{Ga}$): 117, 524, 525 und 648 cm^{-1} . Alle diese Moden haben A_1 -Symmetrie.

Ein Vergleich der berechneten Frequenzen für die Eigendefekte in hexagonalem GaN mit den aus Raman-Spektren ermittelten Werten (vgl. Abb. 4.1) zeigt, dass die Strukturen bei 136, 262 und 656 cm^{-1} nicht durch Eigendefekte erklärt werden können. Somit können sie als der Ursprung dieser Moden ausgeschlossen werden.

Kuball *et al.* [Kub98] untersuchten die thermische Stabilität von GaN. Thermische Nachbehandlung einer Probe (GaN/Saphir) bei 1000°C führte zu zusätzlichen Strukturen im Raman-Spektrum bei 630, 656 und 700 cm^{-1} , die den Gitterschwingungen von gestörtem Saphir zugeordnet wurden. Die Intensität der Raman-Linie bei 656 cm^{-1} in Abb. 4.2 zeigt jedoch keine Korrelation der Intensität mit der A_{1g} -Mode von Saphir (418 cm^{-1}) oder der Mode des gestörten Saphirs bei 700 cm^{-1} , sondern mit dem Magnesium-Gehalt.

Somit wurden bislang die Unordnungseffekte, die Eigendefekte und das Substrat als Ursache für die drei Strukturen geringer Halbwertsbreite ausgeschlossen. Es muss noch überprüft werden, ob sie lokale Schwingungsmoden einer Magnesium-Störstelle sind. Dazu werden Berechnungen der lokalisierten Schwingungsmoden in einem Cluster mit einer Mg-Störstelle durchgeführt. Der Cluster hierfür besteht aus 77 Atomen, die in konzentrischen Schalen um ein Mg-Atom angeordnet sind. Aus der Gesamtheit der Schwingungsmoden wurden nur die als lokalisierte Moden ausgewählt, deren erste 3 Schalen mehr als 30% zur Schwingungsamplitude des gesamten Clusters beitragen. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in der Abb. 4.4 zusammengefasst. Die Gegenüberstellung von experimentellen Frequenzen mit den Ergebnissen der Rechnung zeigt für einen *scaling factor* $s=-0.15$ die beste Übereinstimmung. Der Wert $s=-0.15$ bedeutet, dass die Bindungskräfte in der direkten Umgebung des Mg_{Ga} -Defektes um 15% geringer sind als die im ungestörten Wirtskristall. Im Vergleich mit anderen Halbleitermaterialien (siehe [Zig81]) handelt es sich dabei um einen plausiblen Wert. Die Tatsache, dass meine Rechnungen für keinen Skalenfaktor s alle experimentell ermittelten Frequenzen wiedergeben, verdeutlicht auch die unterschiedlichen Ursachen für die

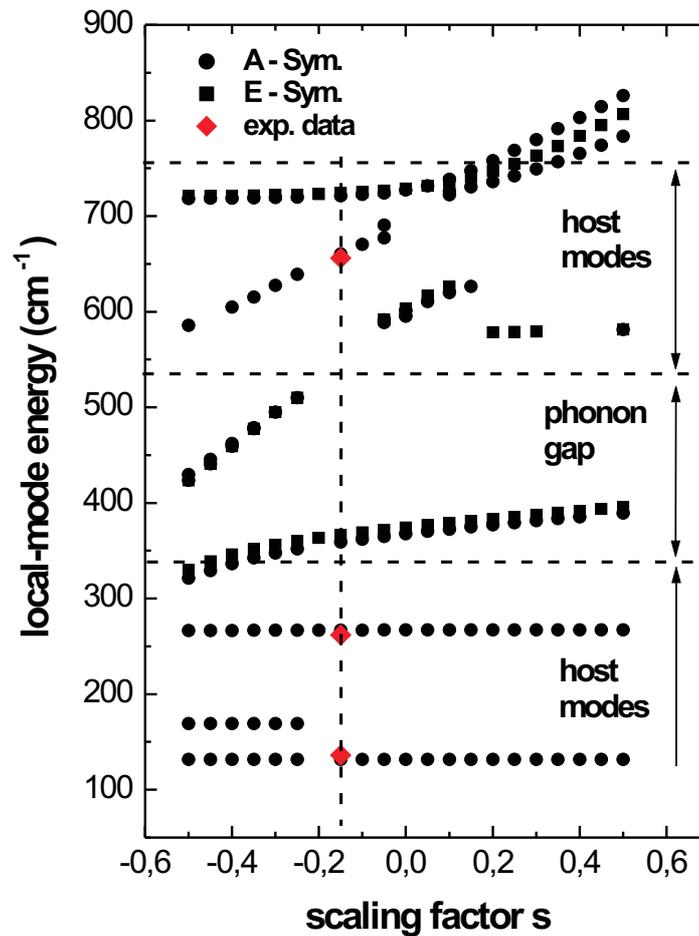


Abbildung 4.4: Berechnete lokalen Moden von Mg-Störstelle eingebaut auf einem Ga-Platz in hexagonalem GaN als Funktion von *scaling factor* s . Die Kreise repräsentieren die Schwingungsmoden mit A_1 -, die schwarzen Rechtecke die mit E_1 -Symmetrie und die Rauten die experimentell ermittelte Frequenzen.

beiden Linien-Typen. Somit ist eindeutig gezeigt, dass die Raman-Strukturen bei 136, 262 und 656 cm^{-1} lokale Magnesium-Schwingungsmoden in hexagonalem GaN sind. Diese Zuordnung wurde später von H. Harima [Har99b] bestätigt.

Das Magnesium kommt in der Natur in Form von drei stabilen Isotopen vor: ^{24}Mg mit der Häufigkeit von 78,99%, ^{25}Mg mit 10% und ^{26}Mg mit 11,01%. Die Massen der jeweiligen Isotope sind 23,985 (^{24}Mg), 24,985 (^{25}Mg) und 25,983 (^{26}Mg).

Im Folgenden wird der Einfluss der Isotopenmasse der Störstelle (Mg) und der Liganden-Atome (N) auf die Frequenz der lokalen Moden untersucht. Die Rechnung erfolgt wie schon oben in einem Cluster mit 77 Atomen, Kane-Parametern für hexagonales GaN und einem Skalenfaktor $s=-0.15$. Um die Massenabhängigkeit der lokalen Moden von der Störstelle- (Mg) und der Liganden-Masse (N) zu bestimmen, werden drei Fälle unterschieden. Im ersten Fall (Fall a)) werden im Zentrum des untersuchten Clusters die jeweiligen Isotope des Magnesium, d.h. ^{24}Mg , ^{25}Mg und ^{26}Mg , eingebaut und die restlichen Atome des Clusters bleiben unverändert. Die beiden anderen Fälle (Fall b) und c)) beschreiben den Einfluss der Liganden-Masse auf die Frequenz der lokalen Moden. Die Anisotropie der Kristallstruktur spiegelt sich auch beim Isotopeneffekt der Liganden wider, d.h. an welcher Gitterstelle der Stickstoff mit der abweichenden Masse (in unserem Fall ^{15}N) eingebaut wird. Während im Fall b) der ^{15}N -Stickstoff auf einem der drei äquivalenten Liganden-Gitterplätze eingebaut wird, erfolgt im Fall c) der Einbau auf dem Gitterplatz parallel zur c -Achse. Aus der berechneten Frequenz der lokalen Moden wird die Massenabhängigkeit der jeweiligen Schwingungsmoden bestimmt (siehe Tab. 4.1). Alternativ zur direkten Berechnung der Massenabhängigkeit aus der Frequenz kann sie auch aus der Amplitudenverteilung der Schwingungen auf die einzelnen Schalen des Clusters berechnet werden.

Das unterschiedliche Verhalten der lokalisierten Moden bezüglich der Massenänderung kann anhand ihrer Amplitudenverteilung auf die einzelnen Schalen des Clusters verdeutlicht werden. In der Abb. 4.5 ist die Amplitudenverteilung der ersten 10 Schalen der berechneten Schwingungsmoden bei 132, 359 und 660 cm^{-1} dargestellt. Ein Vergleich zeigt, dass bei allen drei Moden die Liganden beteiligt sind. Dieses Verhalten ist bei der hochenergetischen Schwingungsmode am deutlichsten zu beobachten. Diejenige bei 359 cm^{-1} zeigt als einzige einen deutlichen Beitrag der ersten Schale zur Schwingung des Clusters. Für die niederenergetischen Phononen wird erwartet, dass sich hauptsächlich die Störstelle (1. Schale) bewegt. Diese Tendenz wurde bei lokalen Moden in anderen Halbleitern, z.B. CdS:Ni [Sch92] und GaN:Fe [Göb97], beobachtet. Die lokalisierte Mode bei 132 cm^{-1} , die im Bereich der akustischen Phononen liegt, gibt diese Tendenz aber nicht wider. Dieses abweichende Verhalten ist auf ihre energetische Lage in Bezug auf die Wirtsphononen zurückzuführen. Die Lage innerhalb des akustischen Bandes in der Nähe eines ausgeprägten Maximums (vgl. Abb. 4.5) verursacht eine deutliche Hybridisierung der Mode, die durch ein Verschmieren der Amplituden über die Schalen des gesamten hexagonalen Clusters gekennzeichnet ist

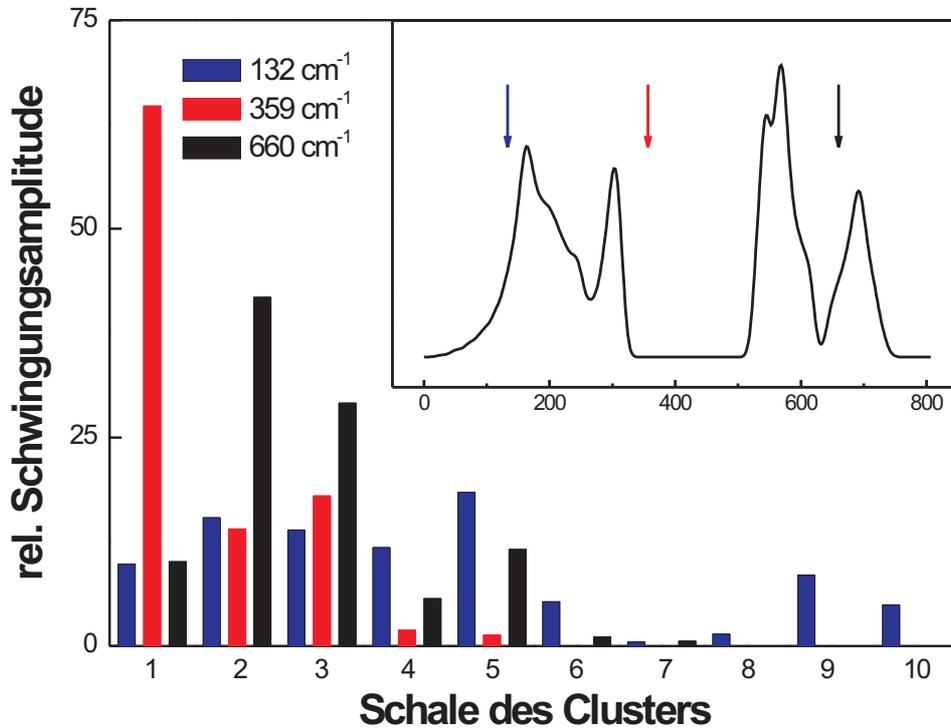


Abbildung 4.5: Verteilung der relativen Schwingungsamplituden auf den ersten zehn Schalen des Clusters. Verglichen werden die drei im Insert markierten lokalen Moden. Für die Isotopie-Verschiebung sind die ersten drei Schalen des Clusters relevant.

(vgl. Abb.4.5).

In harmonischer Näherung lässt sich die Massenabhängigkeit der Schwingungsmoden durch die folgende Beziehung abschätzen:

$$\frac{\partial \hbar\omega}{\partial M} = -\frac{\hbar\omega}{2M}A^2, \quad (4.1)$$

wo $\hbar\omega$ die Frequenz der lokalen Mode, M die Masse der Störstelle und A^2 den Beitrag der Amplituden zur dynamischen Matrix sind. Die mittels dieser Formel berechneten Massenabhängigkeiten sind in der Tab. 4.1 in Klammern angegeben. Der Vergleich der jeweils zusammengehörenden Werte zeigt eine sehr gute Übereinstimmung beider Bestimmungsmethoden (vgl. Tab. 4.1).

Tabelle 4.1: Massenabhängigkeit der lokalen Schwingungsmoden einer Mg-Störstelle in Galliumnitrid. Die Werte sind in cm^{-1} pro Nukleon (cm^{-1}/Nuc) angegeben.

Symmetrie	Energie cm^{-1}	Fall a)	Fall b)	Fall c)
		$[\text{cm}^{-1}/Nuc]$	$[\text{cm}^{-1}/Nuc]$	$[\text{cm}^{-1}/Nuc]$
A_1	132	-0.03 (-0.03)	-0.10 (-0.09)	-0.10 (-0.09)
A_1	267	-0.10 (-0.09)	-0.20 (-0.18)	-0.30 (-0.31)
A_1	359	-3.26 (-3.22)	-0.22 (-0.25)	-0.58 (-0.56)
A_1	660	-0.13 (-0.13)	-4.20 (-4.16)	-2.01 (-1.98)
A_1	721	-0.46 (-0.38)	-0.95 (-1.03)	-0.90 (-0.93)
E_1	366	-3.10 (-2.99)	-0.90 (-0.82)	-0.21 (-0.19)
E_1	724	-0.47 (-0.48)	-1.30 (-1.25)	-1.20 (-1.14)

Den Ergebnissen der Rechnungen (siehe Tab. 4.1) ist zu entnehmen, dass hauptsächlich die Mode mit der Frequenzen von 359 cm^{-1} eine deutliche Abhängigkeit von der Isotopenmasse der eingebauten Störstelle zeigt. Die Abhängigkeit von der Ligandenmasse ist bei fast allen berechneten lokalen Moden zu beobachten. Insgesamt zeigen die Schwingungsmoden bei $359 (A_1)$, $660 (A_1)$, $721 \text{ cm}^{-1} (A_1)$ und $724 \text{ cm}^{-1} (E_1)$ die deutlichste Massenabhängigkeit. Anders bei den beiden niederenergetischen Moden (132 und 267 cm^{-1}): Sie zeigen in allen drei Fällen keine deutliche Massenabhängigkeit.

GaN:C

Eine andere Störstelle in GaN, die sehr ausführlich untersucht wurde, ist der Kohlenstoff. Neben der Herstellung von halb-isolierendem GaN:C, das in der Produktion von HEMTs (*high electron mobility transistors*) benutzt wird [Web99, Web01], ist die Herstellung von p-leitendem Material eine weitere Anwendung. Abgesehen von der gewollten Dotierung beobachtet man in MOCVD (*metalorganic chemical vapor deposition*) - gewachsenen GaN-Schichten einen deutlichen Kohlenstoffeinbau, der auf die beim MOCVD-Wachstum verwendeten *precursor* [dM96, Zha98] zurückzuführen ist.

Wird Kohlenstoff auf dem Stickstoff-Gitterplatz eingebaut (C_N), so wirkt es aufgrund der Wertigkeit als Akzeptor, während C auf dem Gallium-Gitterplatz

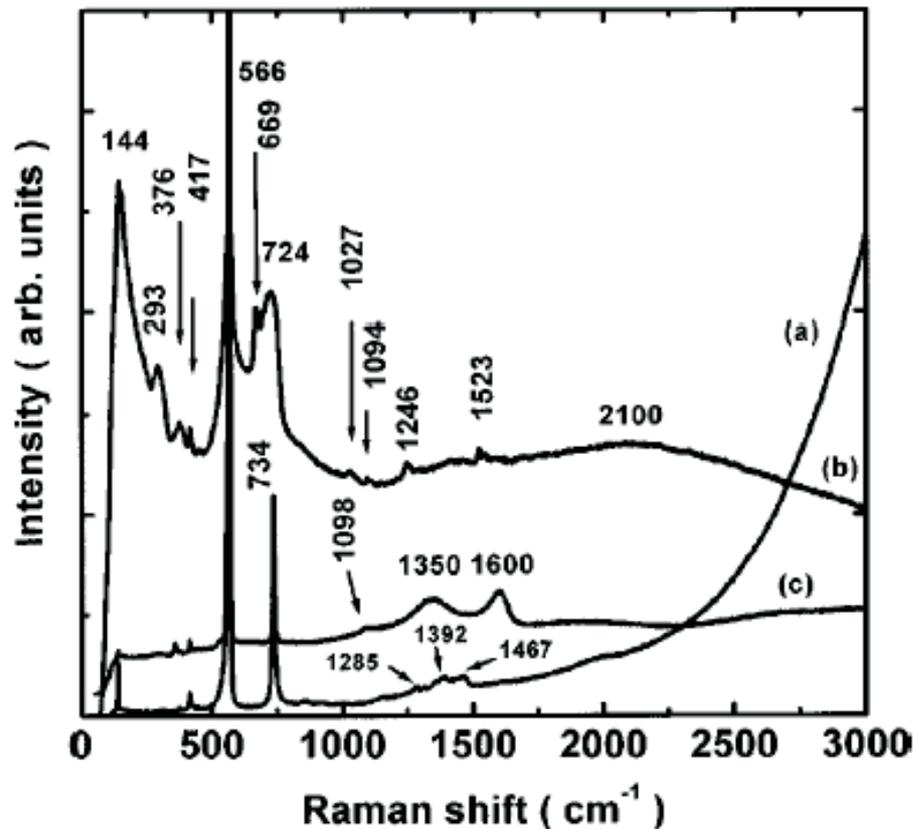


Abbildung 4.6: Raman-Spektren (a) einer GaN-Probe („as-grown“), (b) einer Kohlenstoff-implantierten GaN-Probe (ohne Ausheilen) und (c) einer Kohlenstoff-implantierten GaN-Probe (mit Ausheilen bei 800°C für 30Min), aus Ref. [Sun00]

(C_{Ga}) zu einem Donator führt. Fischer *et al.* [Fis95] folgerten aus Photolumineszenz (PL)-Messungen, dass $GaN : C_N$ einen flachen Akzeptor mit der Bindungsenergie von 230 meV erzeugt. Die Bemühungen p-leitendes $GaN : C$ herzustellen, hatten jedoch wegen der Selbst-Kompensation [As01, As02] nur begrenzten Erfolg.

Obwohl einige Untersuchungen an Kohlenstoff-implantierten oder -dotierten GaN Proben durchgeführt worden sind (z.B. [Pan76], [Tra84], [Zol97], [Pea99]), findet man nur wenig über den Einfluss die Kohlenstoff-Störstellen auf das Phononen-Spektrum. Nur die Arbeiten von Limmer *et al.* [Lim98] und von Sun *et al.* [Sun00] zeigen Raman-Spektren von Kohlenstoff-implantierten GaN Proben. Die Abb. 4.6 zeigt solche von undotiertem hexagonalem GaN („as-grown“) und Kohlenstoff-implantiertem GaN. Nach der Implantation (vgl. Abb. 4.6 b)) zeigt das Raman-

Spektrum zusätzliche Strukturen bei 293, 376 und 669 cm^{-1} , eine breite Bande bei 724 cm^{-1} und vier schwächere Linien oberhalb der Wirtsphononen bei 1027, 1094, 1246 und 1523 cm^{-1} .

Limmer *et al.* [Lim98] bestätigten mit ihren Messungen an Ionen-implantierten Proben die erste drei dieser Strukturen. Nach ihrer Meinung wurden sie durch die Zerstörung des Kristallgitters während der Ionen-Implantation hervorgerufen, und zwar die Struktur bei $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ durch Unordnung und die Linien bei 360 und 670 cm^{-1} durch Leerstellen. Die Mode bei 724 cm^{-1} kann anhand der Phononendispersionskurven für hexagonales GaN (Abb. 3.1) einer unordnungsinduzierten Mode zugeordnet werden, die ihren Ursprung im obersten optischen Zweig in der Nähe des A_J -Punkts hat. Die Moden im Hochfrequenzbereich wurden von Sun *et al.* [Sun00] als folgende Kombinationen zugeordnet: 1027 $\text{cm}^{-1} \approx (376 + 669) \text{ cm}^{-1}$ und 1094 $\text{cm}^{-1} \approx (376 + 724) \text{ cm}^{-1}$. Die Frequenzen der verbleibenden Strukturen bei 1356 und 1605 cm^{-1} ähneln den G - und D -Banden von mikrokristallinem Graphit [Vid78] und wurden von Sun *et al.* als solche in GaN:C interpretiert. Somit findet man in Raman-Spektren beider Veröffentlichungen keine Hinweise auf lokale Schwingungsmoden von Kohlenstoff-Störstellen.

Die Abb. 4.7 zeigt die Frequenz der berechneten lokalen Schwingungsmoden einer Kohlenstoff-Störstelle in hexagonalem GaN. Die Berechnungen wurden sowohl für das $GaN : C_N$ - als auch für das $GaN : C_{Ga}$ -System durchgeführt. Im GaN: C_N -System (vgl. Abb. 4.7a)) ergeben die Rechnungen für die verwendeten Werte des Skalenfaktors ($-0.5 \leq s \leq 0.5$) 6 lokalisierte Moden mit A_1 - und 4 mit E_1 -Symmetrie. Im Fall des GaN: Ga_N -Defektes (vgl. Abb. 4.7b)) existieren 5 lokalisierte Moden mit A_1 - und 2 mit E_1 -Symmetrie. Diese Frequenzen sind in der Tab. 4.1 zusammengefasst.

Wie lässt sich die Tatsache, dass bis jetzt keine lokalen Schwingungsmoden in GaN:C-Systemen nachgewiesen wurden, mit den hier vorgestellten Rechnungen in Einklang bringen?

Betrachten wir zuerst die lokalen Moden im $GaN : C_{Ga}$ -System. Wie der Abb. 4.7b) bzw. der Tab. 4.1 zu entnehmen ist, erfüllen die berechneten Moden durchgehend für alle benutzten *scaling* Faktoren die geforderte Lokalisierungsbedingung. Die Rechnungen von Neugebauer *et al.* zeigen, dass der Einbau von Kohlenstoff auf einem Ga-Gitterplatz eine Verkürzung der C-N Bindungen um

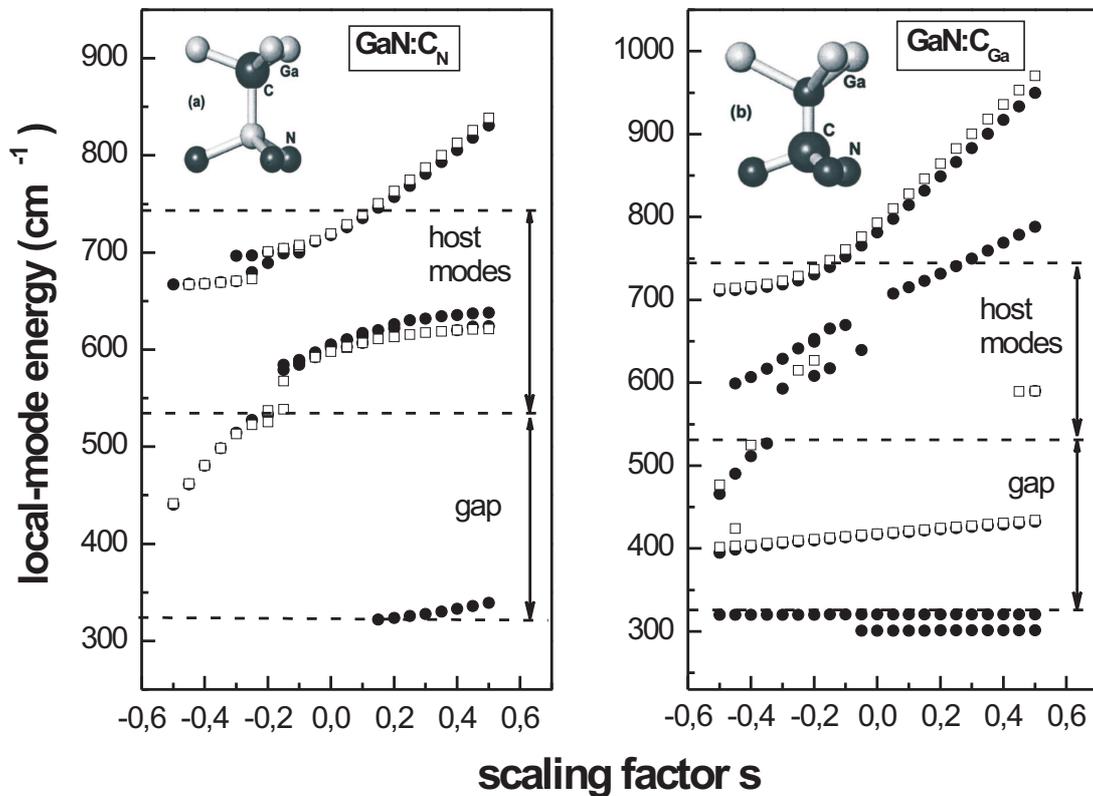


Abbildung 4.7: Berechnete Frequenzen lokaler Schwingungsmoden von Kohlenstoff-dotiertem Galliumnitrid als Funktion des *scaling factors* s . In den Inserts ist die Position der Kohlenstoff-Störstelle innerhalb des Gitters dargestellt.

19% und eine Verlängerung der benachbarten Ga-N Bindungen um 6% im Vergleich zum ungestörten Kristall verursacht. Die genannte Verkürzung erzeugt im $\text{GaN} : \text{C}_{Ga}$ -System eine deutliche Verstärkung der Bindung, die im hier verwendeten Modell durch positive *scaling* Faktoren beschrieben wird. Für solche *scaling* Faktoren liefern meine Berechnungen unter anderem zwei Moden mit A_1 - und zwei mit E_1 -Symmetrie in Frequenzbereichen geringer Phononenzustandsdichte. Ein Paar von A_1 - und E_1 -Moden liegt oberhalb der Wirtsphononen-Frequenz und die beiden anderen in der Frequenzlücke zwischen den optischen und den akustisch-optischen Phononen. Die lokalen Moden in diesen Frequenzbereichen wären dann mittels Raman-Spektroskopie leicht nachweisbar.

Tabelle 4.2: Frequenzen lokaler Schwingungsmoden einer Kohlenstoff-Störstelle in hexagonalem GaN. Für die einzelnen Moden wird ihre Symmetrie, der Bereich des Skalenfaktors, die mittlere Frequenz und ihre Variation in diesem *scaling*-Bereich abgegeben.

Defekt	Symmetrie	Frequenz $\bar{\nu}$	Variation	<i>scaling</i> -Bereich s
<i>GaN</i> : C_N	A_1	331	± 8	0.15 \longrightarrow 0.5
	A_1	487	± 45	-0.15 \longrightarrow -0.2
	A_1	602	± 23	-0.15 \longrightarrow 0.5
	A_1	611	± 27	-0.15 \longrightarrow 0.5
	A_1	673	± 6	-0.5 \longrightarrow -0.25
	A_1	760	± 70	-0.3 \longrightarrow -0.5
	E_1	483	± 42	-0.5 \longrightarrow -0.2
	E_1	607	± 14	-0.05 \longrightarrow 0.5
	E_1	670	± 3	-0.5 \longrightarrow -0.25
	E_1	770	± 69	-0.2 \longrightarrow 0.5
<i>GaN</i> : C_{Ga}	A_1	301	± 0.5	-0.05 \longrightarrow 0.5
	A_1	320	± 0.5	-0.5 \longrightarrow 0.5
	A_1	414	± 19	-0.5 \longrightarrow 0.5
	A_1	694	± 94	-0.45 \longrightarrow 0.5
	A_1	831	± 120	-0.5 \longrightarrow 0.5
	E_1	418	± 16	-0.5 \longrightarrow 0.5
	E_1	842	± 129	-0.5 \longrightarrow 0.5

Die Kovalenz-Radien von Kohlenstoff ($r_{cov} = 77$ pm) und Stickstoff ($r_{cov} = 70$ pm) haben eine ähnliche Größe und deshalb induziert der Einbau von Kohlenstoff auf einem Stickstoff-Gitterplatz nur eine sehr geringe Gitterverspannung. Abhängig vom Ladungszustand des eingebauten Kohlenstoffs verändert sich die Bindungslänge um maximal 1.2%. Die C_N^0 -Störstelle verursacht eine Verkürzung der Ga-C Bindung parallel zur c -Achse um 0.4% und eine Verlängerung der restlichen drei Ga-C Bindungen um 0.4% im Vergleich zum Idealkristall. Für (C_N^{-1}) werden die Ga-C Bindungen um 1.0% bzw. um 1.2% kürzer.

Anhand der geringen Veränderungen der Bindungslängen kann der Wert des *scaling* Faktors für dieses System als negativ mit einem Wert von $s \approx 0$ ab-

geschätzt werden. Die Berechnungen für die Frequenz lokalisierter Schwingungen im $GaN : C_N$ -System (vgl. Abb. 4.7a) zeigen für den Skalenbereich von $s=-0.15$ bis $s=0$ drei Schwingungen mit A_1 - und zwei mit E_1 -Symmetrie. Ihre Frequenzen liegen bei $583\pm 15 \text{ cm}^{-1}$ (E_1), $595\pm 7 \text{ cm}^{-1}$ (A_1), $597\pm 8 \text{ cm}^{-1}$ (A_1), $708\pm 9 \text{ cm}^{-1}$ (A_1) und $712\pm 8 \text{ cm}^{-1}$ (E_1) und somit an den Flanken des optischen Bandes. Ein Vergleich der Frequenzen für dieser Frequenzen dem Raman-Spektrum von GaN (vgl. Abb. 3.4) zeigt, dass die Moden entweder mit der hochenergetischen Flanke der E_2 -Mode oder mit der niederenergetischen Flanke der $A_1(\text{LO})$ -Mode zusammenfallen. Dadurch wird ihr Nachweis erschwert.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass beim Einbau von Kohlenstoff auf Gallium-Platz eventuelle lokale Moden gut, beim Einbau auf Stickstoff-Platz nur schwer nachweisbar sein sollten. Die Tatsache, dass bis heute keine Kohlenstoff-induzierten Schwingungen in GaN:C beobachtet wurden deutet darauf hin, dass C offenbar nicht auf Gallium-Platz eingebaut wird.

4.2 Lokale Moden von Dotieratomen auf N-Gitterplatz

GaN:O

Der Sauerstoff wird nach dem Wasserstoff beim Wachstum vom Galliumnitrid am häufigsten eingebaut. Das nominell undotierte GaN zeigt eine hohe n-artige Hintergrund-Dotierung [Amb98], für die lange Zeit Stickstoff-Vakanzen als Ursache angesehen wurden. Die neueren sowohl experimentellen [Wet97] als auch theoretischen Untersuchungen [Neu94] deuten an, dass es sich bei dem Donator um Sauerstoff handelt. Die Quelle des eingebauten Sauerstoffs ist häufig der NH_3 -Precursor, der beim MOCVD-Wachstum benutzt wird oder die Wasserdampf-Rückstände in den MBE-Kammern. Wird der Sauerstoff auf einem Stickstoff-Gitterplatz eingebaut, so wirkt er als ein einfacher flacher Donator mit einer Energie von $E_C - 0.078\text{eV}$ [Chu92].

Obwohl bereits Einiges über die Eigenschaften von Sauerstoff in GaN bekannt ist wie z.B. der Einbau und das Oberflächenverhalten [Zyw99], weiß man praktisch nichts darüber, wie das Phononen-Spektrum durch seinen Einbau verändert wird.

Die Abb. 4.8 zeigt Raman-Spektren aufgenommen von Wetzl *et al.* [Wet00] an Sauerstoff-dotierten GaN-Proben. Man beobachtet neben den Wirtsphononen

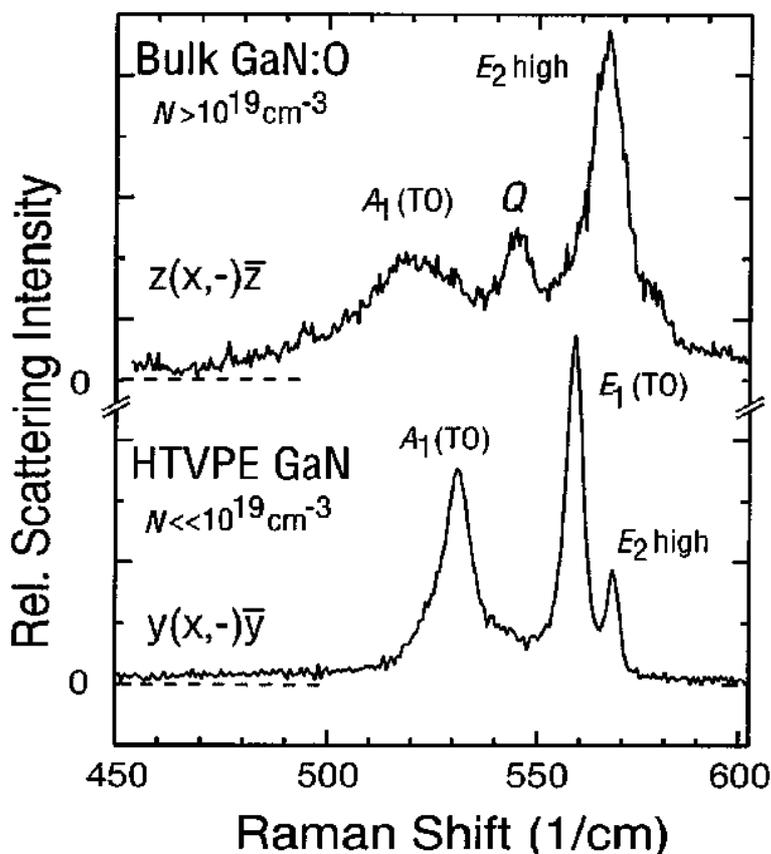


Abbildung 4.8: Raman-Spektrum einer Sauerstoff-dotierten GaN-Probe im Frequenzbereich der optischen Phononen. Die Wirtsphononen des Galliumnitrids sind mit ihren Symmetrien und die zusätzliche Struktur als Q bezeichnet. (Die Abb. wurde der Arbeit von Wetzl *et al.* [Wet00] entnommen.)

eine zusätzliche Struktur bei 544 cm^{-1} . Phononen-Quasimoden wurden als Ursprung dieser Struktur von Wetzl *et al.* ausgeschlossen, denn sie treten anstelle der TO-Moden und nicht gleichzeitig mit ihnen auf. Zusätzlich sollten sie breiter sein als beide TO-Moden. Die beobachtete Struktur unterscheidet sich davon in beiden Fällen (vgl. Abb.1 in [Wet96]). Da sie nur in Sauerstoff-dotierten Proben auftritt (vgl. [Wet96]) und die Phononen-Quasimoden ausgeschlossen wurden, schrieben Wetzl *et al.* sie einer Sauerstoff-Störstelle ($\text{GaN} : \text{O}_N$) zu. Weitere, unter hydrostatischem Druck durchgeführte Raman-Messungen, zeigen eine Verschiebung der Mode zu höheren Frequenzen und ab einem Druck von $p \geq 2 \text{ GPa}$ eine Gruppe von bis zu drei Linien Q_{1-3} (vgl. Abb. 2 in Ref. [Wet00]). Die relative Intensität dieser drei Linien zeigt eine Veränderung mit steigendem Druck: Während bis zu 11 GPa die Linie Q_1 am intensivsten ist, dominiert die Linie Q_2 den

Druckbereich $11 \text{ GPa} < p < 17 \text{ GPa}$ und die Intensität der Linie Q_3 den Druckbereich oberhalb von 17 GPa . Die von Wetzel *et al.* durchgeführten Abschätzungen, wobei ein Modell von isolierten Oszillatoren mit einer Variation der effektiven Kraftkonstanten verwendet wurde, ergaben eine deutliche Abweichung zwischen Theorie und Experiment. Erst das Modell von gekoppelten Oszillatoren zeigte bei einer Variation der Kraftkonstanten um $\Delta\kappa \approx 5\%$ eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten Frequenzen. Anhand dieser Ergebnisse ordneten Wetzel *et al.* die Struktur Q bei 544 cm^{-1} einer lokalen Mode von Sauerstoff auf einem Ga-Gitterplatz ($\text{GaN} : O_N$) und die drei druckinduzierten Strukturen bei $547 \text{ cm}^{-1}(Q_1)$, $561 \text{ cm}^{-1}(Q_2)$ und $565 \text{ cm}^{-1}(Q_3)$ den D^+ , D^0 und DX^- Ladungszuständen desselben Defekts zu.

Die Ergebnisse meiner Rechnungen für lokale Moden für $\text{GaN} : O_N$ sind in der Abb. 4.9 zusammengefasst. Die Variation der Bindungsverhältnisse am Defekt erfolgt analog zu den anderen hier präsentierten Rechnungen. Man erhält bei $s = 0,025$ (in der Abb. 4.9 markiert) die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Frequenz von 542 cm^{-1} . Zusätzlich zu dieser Struktur liefert die Rechnung für $s = 0,025$ noch vier weitere lokalisierte Schwingungsmoden mit den Frequenzen: $578 \text{ cm}^{-1} (A_1)$, $680 \text{ cm}^{-1} (E_1)$, $692 \text{ cm}^{-1} (A_1)$ und $712 \text{ cm}^{-1} (A_1)$. Die Raman-Spektren in [Wet00] stellen leider nur den Frequenzbereich bis ca. 600 cm^{-1} (vgl. Abb.1) und ca. 700 cm^{-1} (vgl. Abb.2) dar. Die hochenergetische Flanke der $E_2(\text{high})$ -Mode zeigt bei 580 cm^{-1} eine Schulter (Abb. 4.8), die auch bei anderen Defekten in hexagonalem GaN wie z.B. GaN:Mg beobachtet wurde. Diese Schulter ordnete ich in Kap. 4.1 anhand eines Vergleichs mit der berechneten Phononenzustandsdichte den Beiträgen optischer Zweige in der Umgebung von M_1 der Brillouin-Zone (vgl. Abb. 3.2) zu. Das schließt jedoch nicht aus, dass die Struktur auch die berechnete lokale Mode enthält. Über die lokalisierten Moden um 700 cm^{-1} lassen die Raman-Spektren in [Wet00] keine abschließende Aussage zu. Hier könnte eine Untersuchung an einer Serie von GaN:O-Proben unterschiedlicher Störstellenkonzentration zur Klärung beitragen.

Die Strukturen Q_{1-3} werden auch durch meine Rechnungen reproduziert. Mit dem Skalenfaktor $s=0.025$ konnte die Q-Mode im Raman-Spektrum von Wetzel *et al.* angepasst werden (Abb. 4.9). Variiert man den Skalenfaktor zu $s=0.05$, 0.10 und 0.15 , erhält man bis auf 2 cm^{-1} die Frequenzen von Q_1 , Q_2 und Q_3 . Die Rechnungen, deren Ergebnisse in der Abb. 4.9 zusammengefasst sind, machen nur eine Aussage über die relative Änderung der Bindungsstärke zwischen

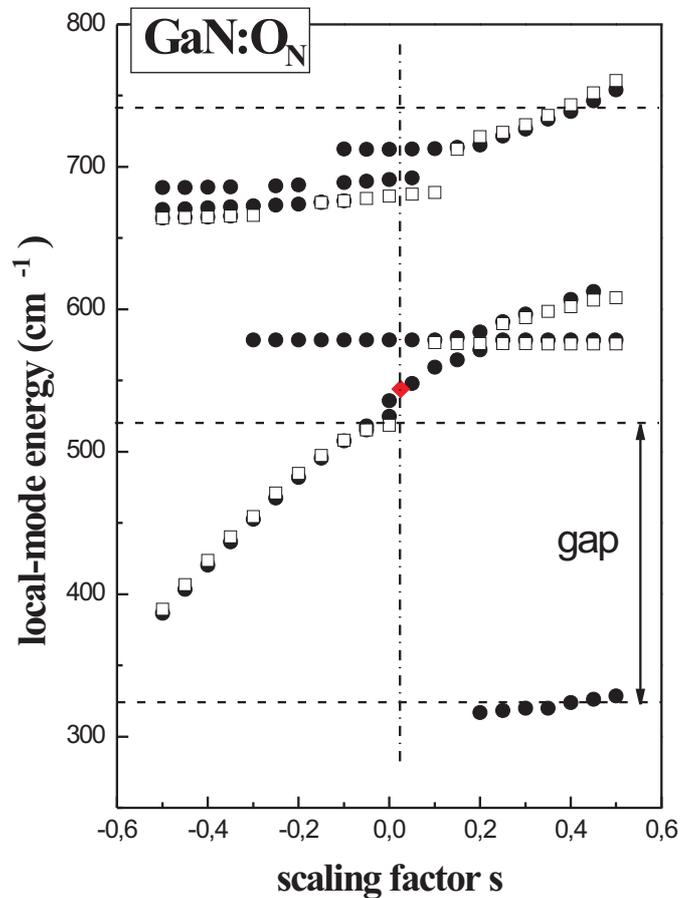


Abbildung 4.9: Berechnete Frequenzen lokaler Schwingungsmoden des Sauerstoff-dotierten Galliumnitrids in Abhängigkeit von der veränderten Bindungsstärke. Die □ bezeichnen die Schwingungen mit A_1 - und ● die mit E_1 -Symmetrie während ◇ die experimentelle Frequenz wiedergibt.

der Störstelle und ihren nächsten Nachbarn. Daraus lassen sich aber keine Rückschlüsse ableiten, ob die unterschiedlichen Bindungsstärken auf eine Änderung der Bindungslängen oder die Umladung eines DX-ähnlichen Zentrums zurückzuführen sind.

Fazit: Die präsentierten Rechnungen im Rahmen des Valenzkraft - Modells am $GaN : O$ -System zeigen, dass sowohl die zusätzliche Struktur in den Raman-Spektren als auch die Ergebnisse der Raman-Messungen unter Druck mit einem

Defekt beschrieben werden können. Bei einem *scaling*-Faktor von $s = 0.025$ liefert die Rechnung eine stark lokalisierte E_1 -Mode mit einer Frequenz von 542 cm^{-1} , die sehr gut mit der zusätzlichen Linie (544 cm^{-1}) in den Untersuchungen von Wetzl *et al.* übereinstimmt. Sie bestätigt auch die Zuordnung zu einer Sauerstoff-Störstelle. Der gering positive Wert des *scaling*-Faktors erscheint aufgrund des kleinen Massenunterschieds ΔM zwischen Sauerstoff und Stickstoff sowie der Variation der Bindungslänge um die Störstelle von 3-4.2% ([Mat96], [Par97]) plausibel.

Neben dieser Frequenz wurden noch vier weitere stark lokalisierte Schwingungsmoden rechnerisch bestimmt, die anhand der existierenden Raman-Spektren jedoch nicht verifiziert werden konnten. Hierzu wären aber weitere Raman-Messungen an GaN:O-Kristallen notwendig.

GaN:As

Die Abb. 4.10 zeigt ein typisches Raman-Spektrum einer GaN-Schicht, die auf einem GaAs Substrat gewachsen wurde. Man beobachtet die Wirtsphononen von kubischem und hexagonalem GaN (TO , E_2) sowie die des GaAs-Substrats. Zusätzlich zu diesen Strukturen sind im niederenergetischen Teil des Spektrums zahlreiche ausgeprägte Linien zu beobachten. Die intensivsten liegen bei $60(b)$, $95(s)$, $102.5(b)$, $120(s/b)$, $135(s)$, $150(s)$, $220(s)$, $235(s)$ und $250(s) \text{ cm}^{-1}$. Sie lassen sich anhand ihrer Halbwertsbreite in zwei Gruppen unterteilen: Linien mit geringer Halbwertsbreite, gekennzeichnet durch (s), und solche mit großer Halbwertsbreite, gekennzeichnet durch (b).

Um den Ursprung dieser Strukturen zu bestimmen, werden sie mit Spektren des Idealkristalls und des Substrates verglichen. Dabei stellt sich heraus, dass es sich weder um Strukturen 2. Ordnung von hexagonalem oder kubischem GaN handelt (vgl. Abb 3.4), noch um Phononen des Substrats (vgl. Anhang II). Der Phononendispersionskurve von GaN (vgl. Abb. 3.1) entnimmt man, dass auch unordnungs-aktivierte Moden (Phononen mit $k \neq 0$ in Spektren 1.Ordnung) nicht in Frage kommen. Deshalb bleibt als Erklärung nur eingebaute Defekte übrig.

Einige dieser Strukturen beobachten auch Ramsteiner *et al.* [Ram96] in ihrer Arbeit. Man sieht dort neben der hexagonalen $E_2(\text{high})$ -Mode, dem TO des kubischen GaN und den TO - und LO -Moden des GaAs-Substrats zusätzliche Strukturen im Spektralbereich zwischen 150 und 240 cm^{-1} . Im Unterschied zu Siegle *et al.* [Sie97c] weisen ihre Spektren nur vier Linien auf: Bei 189 cm^{-1} (ge-

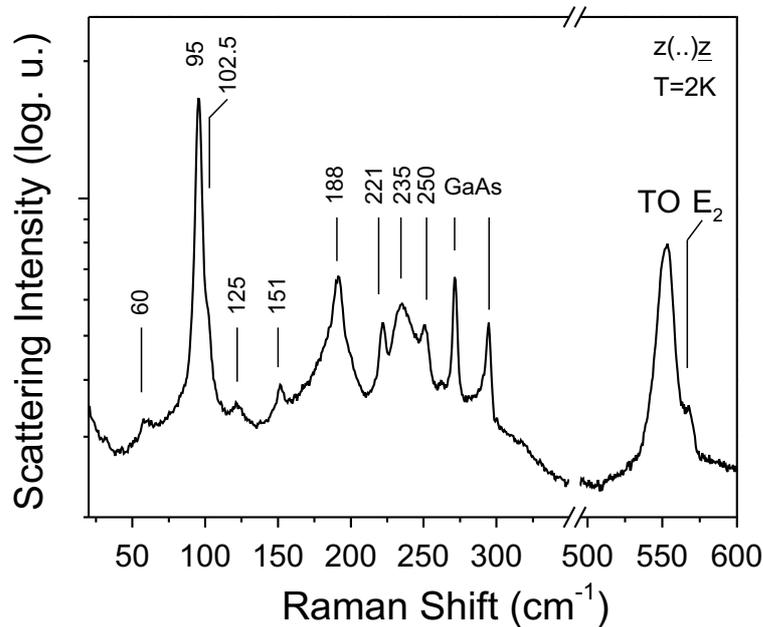


Abbildung 4.10: Typisches Raman-Spektren kubischer GaN abgeschieden auf GaAs Substrat.

kennzeichnet als (A)), bei 237 cm^{-1} (B), bei 151 cm^{-1} (A^*) und bei 217 cm^{-1} (B^*). Anhand der Temperaturabhängigkeit dieser Linien ordneten Sie diese Linien elektronischen Anregungen zu. Die Unterteilung der Linien erfolgte gemäß ihrer Intensitäten. Während die Intensität der Linien A und B bei verschiedenen Proben konstant blieb, korrelierten die Intensitäten von A^* - und B^* mit der von $E_2(\text{high})$. Daraus zogen sie den Schluss, dass die A und B Linien elektronischen Übergängen eines flachen Donators in kubischem GaN, die A^* und B^* solchen in hexagonalem GaN zuzuordnen sind. Dabei berufen sie sich für die Linien A und B auf die effektive-Massen-Theorie, was aber für die Linien A^* und B^* deutliche Abweichungen liefert.

Die in der Abb. 4.10 ersichtlichen weiteren Linien lassen sich aber nicht mehr im Rahmen des Modells von Ramsteiner *et al.* erklären. Um die Frage zu beantworten, ob sie elektronischen oder vibronischen Ursprungs sind, wendeten Siegle *et al.* weitere experimentelle Untersuchungsmethoden an ([Sie98a] und [Sie98b]). Die Temperaturabhängigkeit deutet auf elektronische Anregungen hin. Der fehlende Anstieg der Resonanz zur Bandlücke hin und das Fehlen der Aufspaltung bzw. die Verschiebung dieser Linien unter Einwirkung von äußeren Feldern wi-

dersprachen jedoch dieser Zuordnung. Beruhend auf diesen Ergebnissen und der Tatsache, dass diese Strukturen nur in Proben auf GaAs-Substrat vorkommen, ordneten Siegle *et al.* sie vibronischen Anregungen von As-Defekten zu. Diese können durch das Eindiffundieren von As in GaN hervorgerufen werden, aber es kommen auch Eigendefekte, der Einbau von As auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen in Frage. Die genaue mikroskopische Struktur des Defektes bzw. der Defekte ist aber weiter offen geblieben.

Gleichzeitig versuchten Petzke *et al.* [Pet97] und Göbel *et al.* [Göb99] mittels Rechnungen einen Zugang zu der mikroskopischen Struktur zu erlangen, trugen aber auch nicht zu der erwarteten Klärung des Defektes bzw. der Defekte bei. Petzke *et al.* [Pet97] berechnete die lokalen Moden des As_N -Defekts in kubischem GaN im Rahmen des Valenzkraftmodells von Kane und verglich diese mit Frequenzen, die er mittels *ab-initio*-Rechnungen bestimmte. Seine Berechnungen lieferten 4 Resonanz-Moden (T_2 - , $2E_1$ - und A_1 -Symmetrie) im Bereich der akustischen Phononen, eine Gap-Mode mit T_2 -Symmetrie und zwei Moden mit A_1 -Symmetrie im Bereich der optischen Phononen (semi-empirisches Modell). Die *ab-initio*-Rechnungen ergaben dagegen nur 4 lokalisierte Schwingungsmoden, eine im akustischen Bereich bei 51 cm^{-1} , eine Gap-Mode bei 376 cm^{-1} und zwei im optischen Bereich bei 686 cm^{-1} und 703 cm^{-1} . Ein Vergleich seiner beiden Rechnungen zeigte eine gute Übereinstimmung untereinander für einen Skalenfaktor von $s = 0.1$. Da aus den *ab-initio*-Rechnungen nur eine lokalisierte Mode im niederenergetischen Bereich resultierte, schlossen Petzke *et al.* den As_N -Defekt als den Ursprung der experimentell beobachteten Niederfrequenz-Moden (vgl. Abb. 4.10) aus.

Göbel *et al.* [Göb99] benutzte die Dichte-Funktional-Theorie, um die zwischenatomaren Kräfte und die dynamische Matrix des ungestörten Kristalls zu bestimmen. Sie verwendeten anschließend die *Green's function*-Methode und die *Dyson*-Gleichung, um die Änderung im Phononenspektrum zu berechnen, die aus dem Einbau einer Störstelle resultiert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in der Tab. 4.3 enthalten. Im Unterschied zu den Resultaten von Petzke *et al.* kommen Göbel *et al.* zu sechs lokalisierten Moden, von denen drei gut mit den experimentellen Frequenzen übereinstimmen. Zusätzlich führten sie noch Berechnungen für das GaAs:C - System durch. Mehrere von den dabei berechneten Schwingungsmoden wiesen gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Strukturen auf (vgl. Abb. 4.10 und Tab. 4.3). Da die untersuchten Proben

keine Hinweise auf Kohlenstoff-Störstellen in GaAs gaben, deuteten die Autoren [Göb99] die niederenergetischen Raman-Linien als Defekte bei spezifischen Energien der Zustandsdichte, unabhängig von ihrer chemischen Natur.

Tabelle 4.3: Vergleich der Frequenzen aus den Raman-Spektren von Siegle *et al.* mit den Ergebnissen der Rechnungen von Göbel.

GaN:As (exp)	GaN:As (cal)	GaAs:C (cal)
cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
60		60
		77
95		94
102.5		110
135	139	
150		
192	188	188
	204	
220		218
235	243	
250		256
		266
		302
		318

Um die Ergebnisse dieser beiden Arbeiten richtig einzuordnen, muss man drauf hinweisen, dass die Rechnungen **nur** im kubischen System durchgeführt wurden. Das Raman-Spektrum zeigt aber (vgl. Abb. 4.10), dass neben der TO-Mode des kubischen GaN auch die $E_2(\text{high})$ -Mode des hexagonalen GaN zu beobachten ist. Deshalb ist es nicht anzunehmen, dass alle diese Linien nur durch Defekte in einer der beiden Phasen von GaN entstehen sollen. Aus diesem Grund ist die geringere Anzahl der berechneten lokalen Moden im Vergleich zu den gemessenen Raman-Spektren zu verstehen. Andererseits ist noch festzuhalten, dass die beiden für einen As_N -Defekt im kubischen GaN durchgeführten Rechnungen deutlich voneinander abweichende Ergebnisse liefern.

Im folgenden werden Rechnungen im Rahmen des Kane-Keating Valenzkraftmodells vorgestellt, die für einen As_N -Defekt sowohl in der kubischen als auch in der hexagonalen Modifikation von GaN durchgeführt wurden. Die Abb. 4.11 zeigt die lokalisierten Moden beider GaN-Modifikationen als Funktion des *scaling* Faktors. Betrachten wir zuerst den Teil b) dieser Abbildung, wo die lokalisierten Moden in der kubischen Modifikation von GaN dargestellt sind.

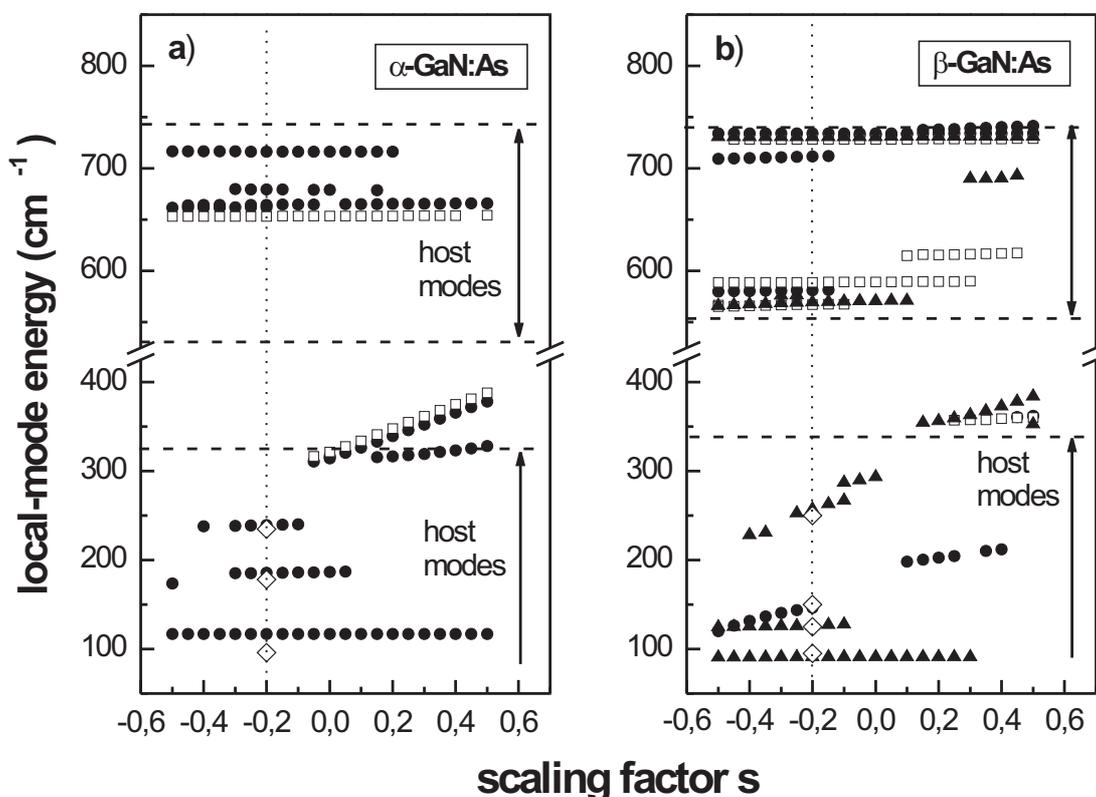


Abbildung 4.11: Berechnete Moden von As-Störstelle eingebaut auf einem N-Platz in hexagonalem GaN a) oder in kubischem GaN b) als Funktion von *scaling factor* s . Die Symmetrien-Kennzeichnung der Moden entspricht den früheren Abbildungen. Die schwarzen Dreiecke bezeichnen die kubischen T_2 -Moden.

Durch die energetische Lage der Raman-Linien im Frequenzbereich zwischen 60 und 250 cm^{-1} , d.h. im Bereich der opto-akustischen Wirtsphononen, können

die lokalen Moden mit den Wirtphononen hybridisieren und so ihre Lokalisierung um die Störstelle verringern. Abweichend zu früheren Rechnungen werden schon Moden mit einem Amplitudenanteil von mehr als 20% auf den ersten drei Schalen des Clusters als lokalisierte Moden betrachtet. Die Rechnungen ergeben vier lokalisierte Moden (drei mit T_2 und eine mit A_1 -Symmetrie) im niederenergetischen und eine Vielzahl (bis zu sechs lokalisierten Moden) im hochenergetischen Bereich. Für einen Skalenfaktor $s > 0,20$ sind in der Frequenzlücke der Wirtphononen zusätzlich zwei Frequenzen $\omega(E_1)=358 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega(T_2)=370 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (95, 125, 150, und 250 cm^{-1}) aus Ref.[Sie98b] erhält man für ein Skalenfaktor $s \approx -0.20 \pm 0.05$. Die restlichen Moden bei 190, 220 und 235 cm^{-1} konnten durch die Rechnungen in der kubischen Modifikation von GaN nicht erklärt werden. Die lokalisierten Moden zwischen 550 und 740 cm^{-1} befinden sich im Bereich der optischen Wirtphononen und zeigen eine schwache Abhängigkeit der Frequenz vom Skalenfaktor s . Wie schon früher bei der Betrachtung der *Antisite*-Moden in hexagonalem GaN beschrieben, deutet so ein Verhalten auf eine stark ausgeprägte Hybridisierung. Die Frequenzen dieser Schwingungsmoden liegen im Bereich um 580 cm^{-1} und um 725 cm^{-1} , wodurch sie mit der Zustandsdichte der TO oder LO-Moden zusammenfallen (vgl. Abb. 3.3) und daher nur schwer experimentell zu beobachten wären (vgl. Abb. 4.10).

Die lokalisierten Moden des gleichen As-Defekts in hexagonalem GaN sind in der Abb. 4.11 a) gezeigt. Das Raman-Spektrum einer hexagonalen As-dotierten GaN-Probe, gewachsen auf einem Saphir-Substrat, enthält drei Defekt-Moden bei 96, 178 und 235 cm^{-1} (vgl. Abb.9 in Ref.[Sie98b]). Die Rechnungen liefern im niederenergetischen Bereich beim selben Skalenfaktor $s \approx -0.20 \pm 0.05$ drei A_1 -Moden mit Frequenzen von 118, 185 und 239 cm^{-1} . Die bei 185 und 239 cm^{-1} stimmen sehr gut mit den breiten Linien im Raman-Spektrum überein. Die Ergebnisse meiner Rechnungen beider Modifikationen sind in der Tab. 4.4 zusammengefasst und werden mit den experimentellen Werten verglichen.

Die hier vorgestellten Rechnungen zeigen, dass die niederenergetischen Raman-Linien [Sie98b] entgegen den Zuordnungen in [Pet97] und [Göb99] ihren Ursprung in As-Defekten haben.

Fazit: Die hier vorgestellten Rechnungen zeigen, dass die von Siegle *et al.* gefundenen zusätzlichen Strukturen in Raman-Spektren von kubischem GaN/GaAs lokalen Schwingungsmoden von eindiffundierten As-Atomen zuzuordnen sind. Im

Tabelle 4.4: Vergleich der berechneten lokalisierten Schwingungsmoden von GaN:As_N mit den experimentellen. Die Symmetrie der einzelnen Moden ist in Klammern angegeben. (s) bezeichnet Linien mit geringer Halbwertsbreite und (b) solche mit grosser. Die experimentellen Werte wurden den Ref. [Kas99b] und [Sie98b] entnommen.

GaN:As			
cubic		hexagonal	
exp.	calc.	exp.	calc.
	(<i>s</i> =-0.2)		(<i>s</i> =-0.2)
95 (s)	92 (<i>T</i> ₂)	96	
102.5			
125(s)	126 (<i>T</i> ₂)		118 (<i>A</i> ₁)
150(s)	146 (<i>A</i> ₁)		
190(b)		178	185 (<i>A</i> ₁)
220(s)			
235(b)		235	239 (<i>A</i> ₁)
250(s)	257 (<i>T</i> ₂)		

Gegensatz zu den Ausführungen von [Pet97] und [Göb99] konnte mit meinen Rechnungen fast alle zusätzlichen Moden reproduziert werden. Während der Ursprung der Linien bei 95, 125, 150 und 250 cm⁻¹ eine isolierte As-Störstelle in kubischem GaN ist, resultieren die breiten Banden bei 190 und 235 cm⁻¹ aus As-Störstellen in den hexagonalen GaN-Domänen oder komplizierteren As-Defekten in kubischem GaN.

Die Unterschiede zwischen den Rechnungen von [Pet97] oder [Göb99] und meinen sind auf zwei Gründe zurückzuführen. Einerseits führten sie ihre Rechnungen nur in kubischem GaN durch und andererseits wurde eine sehr hohe Lokalisierungsschranke angesetzt.

Das Ausbleiben einer Verschiebung dieser Strukturen bei Raman-Messungen unter Druck, welche eine Zuordnung als Phononen „erschwerter“, kann aufgrund ihrer Frequenz innerhalb der akustischen Wirtsphononen des GaN erklärt werden. Wie schon in Abb. 4.5 gezeigt, führt die Hybridisierung der lokalisierten Moden mit den Wirtsphononen zu einer breiteren Verteilung der Schwingungs-

amplitude A_q dieser Moden über die Schalen des Clusters als es z.B. bei Moden innerhalb des Gaps der Fall ist. Da die Verschiebung der lokalen Moden proportional zur thermischen Gitterenergie ($\sim \frac{Nf}{2} \sum A_q^2$) ist, bewirkt das Aufweichen der Lokalisierung gleichzeitig auch eine geringe thermische Verschiebung dieser Moden. Diese Ergebnisse bestätigen die Zuordnung der zusätzlichen Strukturen in den Raman-Spektren in GaN/GaAs - Proben als vibronische Zustände eines As-Defekts [Sie98a].

4.3 Defekte in ZnO

Die Verbindung Zinkoxid (ZnO) ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.36 eV bei Raumtemperatur [Tho60], der aufgrund seiner vielen attraktiven Eigenschaften auf breiter Basis kommerziell eingesetzt wird, z.B. als Substrat für GaN-basierende Bauelemente [Nau99] und als Leiter in Solarzellen [Nur01], [Lee00]. In der letzten Zeit rückte ZnO selbst in den Fokus des Interesses als Material für neue kurzwellige optoelektronische Bauelemente. Um solche zu verwirklichen ist es wichtig, sowohl hochwertige n-leitende als auch p-leitende ZnO-Filme herzustellen. ZnO zeigt jedoch wie die meisten Breitband-Halbleiter eine Asymmetrie in seiner Dotierungsfähigkeit [Neu89], [Min85], [Zha98], [Cha94], [Zha00], d.h. ZnO-Material kann leicht n-dotiert [Min85], [Min86], [Hu91], aber kaum p-dotiert werden.

Die meisten der heutigen ZnO-Kristalle enthalten signifikante Konzentrationen von flachen Donatoren, deren Ursprung Zink auf Zwischengitterplätzen (Zn_i) oder Sauerstoff-Leerstellen (V_O) sind, und sind daher n-leitend. Bekannte Akzeptoren in ZnO sind Lithium ([Zie81], [Nik88]), Kupfer ([Sim90], [dlC92]) und Zink-Leerstellen ([Loo01], [Gor97]). Diese bilden aber alle tiefe Akzeptoren und tragen nicht wesentlich zur Loch-Konzentration bei. Vor kurzem hat man sich auf Stickstoff als einen flachen Akzeptor in ZnO ([Iwa00], [Liu00], [Wan01], [Jos01]) konzentriert. Schon in anderen II-VI Halbleitern ([Par90], [Ohk91]) wurde dieser zur p-Dotierung verwendet. Es wurde gezeigt, dass Stickstoff in die Schichten unabhängig von der Wachstumstechnik eingebaut wird, wenn N_2O oder NH_3 als Quelle hierfür benutzt werden.

Die Raman-Spektren von Stickstoff-dotierten ZnO-Kristallen (vgl. Abb. 4.12) zeigen 5 zusätzliche Linien. Neben den $E_2(\text{low})$ - und $E_2(\text{high})$ -Wirtsphononen des Zinkoxids ist auch die $E_2(\text{high})$ Mode des GaN zu sehen, das bei dem untersuchten System als Zwischenschicht benutzt wurde. Die Moden bei 275, 510, 582, 643

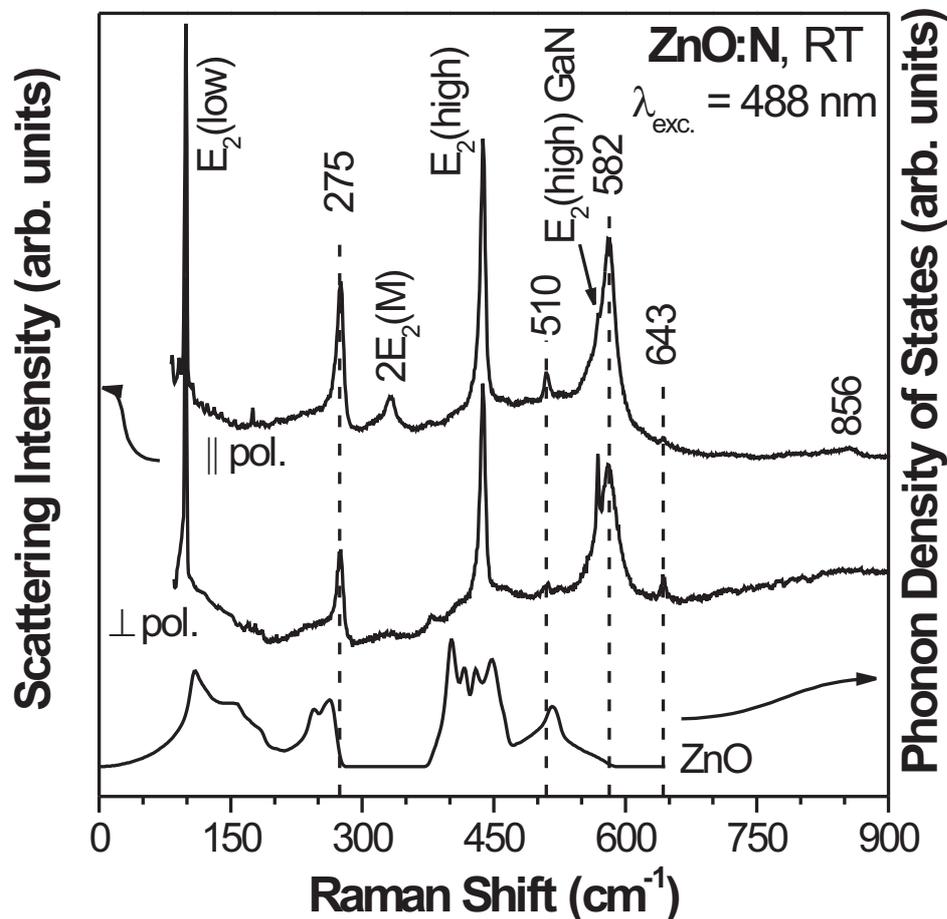


Abbildung 4.12: Raman-Spektren von Stickstoff-dotierten ZnO Proben in zwei unterschiedlichen Polarisierungen (gemessen von Ute Haboeck). Zusätzliche Raman-Strukturen sind mit ihrer Frequenz bezeichnet. Die unterste Kurve stellt die Phononenzustandsdichte in ZnO dar [Kas01].

und 856 cm^{-1} stammen weder von ZnO noch von GaN (vgl. Abb. 3.13 bzw. Abb. 3.4). Gleiches entnimmt man auch den berechneten Dispersionskurven (vgl. Abb. 3.12 bzw. Abb. 3.2). Nur die Struktur bei 332 cm^{-1} kann als ein Oberton des ZnO ($2E_2(M)$, [Cal77]) erklärt werden.

Die Frequenzen dieser fünf zusätzlichen Moden gleichen jenen, über die Wang *et al.* [Wan01] berichteten. Sie interpretierten die Struktur bei 582 cm^{-1} als die $A_1(LO)$ -Schwingung des ZnO. Für die restlichen vier gaben Sie keine Erklärung.

Kaschner *et al.* [Kas01] zeigen, dass die Intensität der Strukturen bei 275, 510, 582 und 643 cm^{-1} mit der Stickstoff-Konzentration korrelierte, während gleichzeitig die der $A_1(LO)$ -Mode von GaN abnimmt. Diese beiden Beobachtungen deuten an, dass diese Linien ihre Ursache in lokalisierten Moden von Stickstoff oder in Stickstoff-induzierten Defekten des ZnO haben. In Analogie zu den Berechnungen der lokalen Schwingungsmoden von Magnesium in hexagonalem GaN verglich ich erst die Frequenzen mit der Phononenzustandsdichte (PDOS) in ZnO. Die neuen Strukturen liegen alle bis auf die 510 cm^{-1} - Mode in Frequenzbereichen, wo nur geringe Zustandsdichte existiert. Also kann es sich hierbei um lokale Moden der Stickstoffstörstelle handeln. Zur weiteren Klärung führte ich Rechnungen in einem ZnO-Cluster durch, der aus 16 konzentrisch um ein Stickstoff-Atom angeordneten Schalen bestand. Dabei wird die Stickstoffstörstelle auf den Sauerstoff-Gitterplatz ($\text{ZnO} : \text{N}_O$) eingebaut. Die Ergebnisse sind in der Abb. 4.13 zusammengefasst.

Die Rechnungen für ein Skalenfaktor s ergeben bis zu sechs lokalisierte Moden mit A_1 - und E_1 -Symmetrien. Ihre Frequenzen liegen wegen des geringen Masseunterschieds ΔM zwischen den Massen der Störstelle ($m^* = 14,01$) und der des Sauerstoffs ($M_1 = 15,99$), hauptsächlich im Bereich oder oberhalb der optischen Phononen (vgl. Abb. 2.10, Fall $m^* < M_1$). Für positive Werte des Skalenfaktors s entsteht am oberen Rand des opto-akustischen Bereichs zusätzlich eine A_1 -Mode. Bei negativen Werten von s existieren zwei Moden innerhalb des Gaps mit Frequenzen von $362 \pm 40 \text{ cm}^{-1}(A_1)$ und $362 \pm 30 \text{ cm}^{-1}(E_1)$ und fünf weitere Moden: $400 \pm 4 \text{ cm}^{-1}(A_1)$, $502 \pm 2 \text{ cm}^{-1}(E_1)$, $507 \pm 3 \text{ cm}^{-1}(A_1)$, $559 \pm 1 \text{ cm}^{-1}(A_1)$ und $563 \pm 2 \text{ cm}^{-1}(E_1)$. Die bei 559 und 563 cm^{-1} setzen ihren Verlauf für die positiven Werte von s fort und verlassen für $s \geq 0,3$ den Bereich der Wirtphononen. Zusätzlich zu diesen beiden entstehen für $s > 0$ zwei neue Phononenbanden lokalisierter Moden: Eine mit A_1 -Symmetrie um 270 cm^{-1} und eine mit E_1 -Symmetrie um 585 cm^{-1} .

Die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Moden erhält man für $s \approx 0.50 \pm 0.05$. Wie man der Abb. 4.13 entnehmen kann, lassen sich im Rahmen des verwendeten Modells nur drei der fünf experimentell beobachteten Raman-Moden bestimmen. Die Frequenz der Mode bei 510 cm^{-1} fällt mit einem Maximum in der Phononenzustandsdichte von ZnO zusammen und ist aufgrund der geringen Lokalisierung rechnerisch nicht von den Moden des Idealkristalls zu unterscheiden. Geht man aber von der Frequenz $\omega = 502 \text{ cm}^{-1}$ (siehe oben) und der Annahme aus, dass $\Delta\omega/\Delta s \approx \text{const}$ für

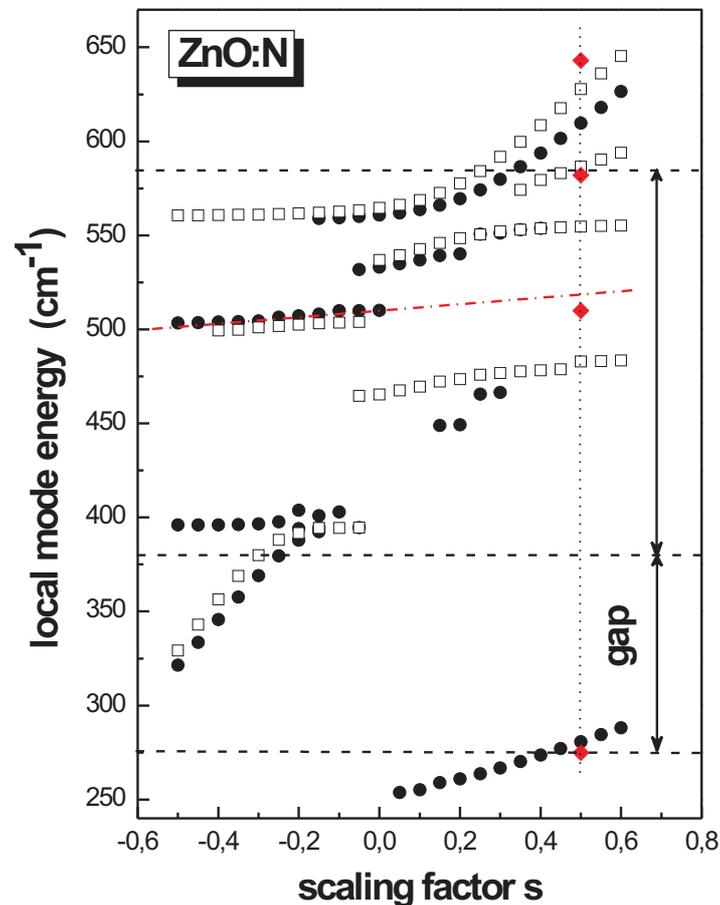


Abbildung 4.13: Berechneter Verlauf lokalisierter Moden einer Stickstoff-Störstelle in ZnO (ZnO:N_O), deren Amplitudenanteil auf den ersten drei Schalen größer als 25% ist. Die schwarzen Kreise repräsentieren die Schwingungsmoden mit A_1 -, die Rechtecke die mit E_1 -Symmetrie. Die roten Rauten kennzeichnen die experimentellen Werte [Kas01].

diese Mode ist, so erhält man durch eine Extrapolation bei $s = 0.5$ den Wert von 516 cm^{-1} . Dieser stimmt recht gut mit der experimentell beobachteten Frequenz überein. Die letzte experimentell gefundene Bande bei 856 cm^{-1} lässt sich mit einer isolierten Stickstoffstörstelle nicht beschreiben.

Rechnungen am ZnO-System mit Eigendefekten, wie eine Sauerstoff- bzw. eine Zink-Leerstelle oder mit *antisite*-Defekten, liefern lokalisierte Moden mit

Frequenzen vergleichbar den experimentell beobachteten Strukturen. Es ist aber festzuhalten, dass keiner der Eigendefekte gleichzeitig alle experimentellen Frequenzen erklären kann und die berechneten teils deutlich von den experimentellen abweichen: 516 cm^{-1} in $ZnO : V_{Zn}$, 530 cm^{-1} , 575 cm^{-1} oder 596 cm^{-1} in $ZnO : V_O$ und 511 cm^{-1} sowie 576 cm^{-1} in $ZnO : O_{Zn}$ bei $s = -0.1$ (alle mit A_1 -Symmetrie). Man findet aber für keinen der drei Defekte-Typen Moden im Bereich um 275 oder 643 cm^{-1} . Somit schreibe ich die experimentell beobachteten Raman-Linien (vgl. Abb. 4.13) den lokalisierten Schwingungen eines Stickstoff-Defekts in ZnO zu. Lediglich für die Raman-Mode bei 510 cm^{-1} kommen auch andere Defekte z.B. $ZnO : V_{Zn}$ infrage.

Diese Zuordnung einer N-Störstelle wurde jedoch kontrovers diskutiert. Bundesmann *et al.* [Bun03] verglichen Raman-Spektren von ZnO-Proben miteinander, die mit Fe, Sb, Al und Ga dotiert wurden. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen sind in der Tab. 4.5 enthalten. Vergleicht man diese mit den zuvor diskutierten Linien in $ZnO : N$, so findet man in allen Systemen in einem Bereich um $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ wenigstens einige wieder. Aufgrund der deutlichen Massenunterschiede zwischen den Dotanden erklärten Bundesmann *et al.* die zusätzlichen Linien als Defekte des Wirtsgitters.

Manjon *et al.* [Man05] widersprachen auch unserer Beschreibung [Kas01] und versuchten, diese Strukturen mit Hilfe von Obertönen und Kombinationen beider stiller B_1 -Moden zu erklären. Ihre Zuordnung basiert auf den Werten aus der Berechnung von Serrano *et al.* [Ser04] für die beiden B_1 -Moden. Es wurden folgende Prozesse vorgeschlagen: $B_1(low)=261 \text{ cm}^{-1}$, $2B_1(low)=520 \text{ cm}^{-1}$, $B_1(high)=552 \text{ cm}^{-1}$, $TA+B_1(high)=650 \text{ cm}^{-1}$ und $B_1(low)+B_1(high)=810 \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man das mit den experimentellen Werten (vgl. [Kas01] oder Tab. 4.5) so stellt man fest, dass bis auf die Mode bei $\omega=520 \text{ cm}^{-1}$ die berechneten sich stark von den experimentellen Werten unterscheiden. Da für die stillen B_1 -Moden keine experimentellen Werte existieren, kann ihre Frequenz nur aus Berechnungen entnommen werden. Für die $B_1(low)$ -Mode ermittelte ich einen vergleichbaren Wert von 269 cm^{-1} . Für die $B_1(high)$ -Mode fand ich 516 cm^{-1} , was deutlich von dem Ergebnis bei Serrano *et al.* abweicht. Wie schon in Kap. 3.4 beschrieben, zeigen seine Berechnungen für die E_2 -, $A_1(LO)$ - und $E_1(LO)$ - Moden am Γ -Punkt deutliche Unterschiede zu den experimentellen Daten. Es ist daher zu hinterfragen, wie verlässlich die Werte für die beiden B_1 -Moden und damit die Beschreibung der neuen Strukturen in den Raman-Spektren von Stickstoff-dotierten ZnO-Proben ist.

Tabelle 4.5: Vergleich von Frequenzen berechneter lokaler Moden einer Stickstoff-Störstelle mit experimentellen Frequenzen zusätzlicher Moden in ZnO-Schichten, dotiert mit Fe, Sb, Al und Ga.

Probe	[%]	zusätzliche Moden [cm^{-1}]								
ZnO:Fe a)	8	277	513		584	624		644	713	720
ZnO:Sb a)	0.5	277	511	531	583			644	685	
ZnO:Al a)	2	276	509		579	623		643		
ZnO:Ga a)	0.5-5	277						631		
ZnO:Ga a)	0.1	277	512		583	624		644		
ZnO:N b)	-	275	510		582			643		
ZnO:N c)	-	280	516*		586			630		

a) [Bun03], b) [Kas01] , c) in Rahmen dieser Arbeit berechnete Werte

* ein extrapolierter Wert (vgl. Abb.4.13)

Wie lassen sich die experimentellen Ergebnisse aller Gruppen mit den Berechnungen in Einklang bringen?

Als Moden, die keine spezifische Information über die Störstelle enthalten, sind in der Literatur zur Ramanspektroskopie die Unordnungsmoden und die Beiträge der Raman-Streuung 2. Ordnung bekannt.

Ein Vergleich der beobachteten Frequenzen mit der berechneten Dispersionskurve (vgl. Abb. 3.12) zeigt, dass eine Erklärung als unordnungsaktivierte Streuung prinzipiell in Frage kommt. Die Frequenz bei 275 cm^{-1} entspricht dem höchsten akusto-optischen Zweig um den L -Punkt der Brillouin-Zone. Bei 510 cm^{-1} findet man einen optischen Zweig außerhalb des Γ -Punktes. Bei 582 cm^{-1} verläuft der höchste optische Zweig auf der $\Gamma - K$ - oder der $M - \Gamma$ -Linie. Die Frequenz von 643 cm^{-1} jedoch liegt oberhalb der Moden des Idealkristalls, weshalb für diesen Peak nur ein Beitrag der Raman-Streuung 2. Ordnung in Frage kommen würde. Die Zuordnung der ersten drei Linien an Unordnungsmoden ist aber fraglich. Die geringe Halbwertsbreite der $E_2(\text{high})$ -Mode von $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ spricht für eine hohe Kristallqualität und somit dagegen.

Die Beiträge der Raman-Streuung 2. Ordnung können aufgrund der Intensität der Peaks bei 275 und 582 cm^{-1} im Verhältnis zur $E_2(\text{high})$ -Mode oder zum $2E_2(M)$ -Peak ausgeschlossen werden. Die Moden bei 510 und 643 cm^{-1} , die in unseren Spektren (vgl. Abb. 4.12) nur als schwache Strukturen beobachtbar sind, könnten aber ihren Ursprung darin haben. Ein Vergleich mit den Raman-Spektren (Abb. 3.13) zeigt, dass undotierte ZnO-Kristalle bei beiden Frequenzen breite Strukturen aufweisen. Anhand der Rechnungen (vgl. Abb. 3.13) wurde das Maximum bei 541 cm^{-1} dem Beitrag des $[B_1(\Gamma)]^2$ -Obertons und das Maximum bei 668 cm^{-1} dem der Kombination $M_1 \times M_1$ oder $M_1 \times M_2$ zugeordnet. Unter Berücksichtigung der möglichen Symmetrien für die beiden Moden (510 und 643 cm^{-1}) und unter Zuhilfenahme der Auswahlregeln bei Raman-Streuung 2. Ordnung (vgl. Tab. A) findet man mehrere Obertöne und Kombinationen mit entsprechenden Frequenzen. Die Struktur bei 510 cm^{-1} kann dem $[K_3]^2$ -Oberton mit der Frequenz von 502 cm^{-1} oder der Kombination $M_3 \times M_3$ mit der Frequenz von 512 cm^{-1} zugeordnet werden, während für die Struktur bei 643 cm^{-1} die Kombinationen $K_3 \times K_3$ und $M_1 \times M_1$ mit der Frequenz von 648 bzw. 638 cm^{-1} als Ursprung infrage kommen. Die deutlich geringere Halbwertsbreite der beiden Strukturen in den Spektren der Stickstoff-dotierten Proben (vgl. Abb. 4.12) im Verhältnis zu denen der undotierten Proben deutet jedoch auf unterschiedliche Prozesse hin. Diese Überlegungen zeigen, dass auch die unordnungsaktivierte Streuung und Raman-Prozesse 2. Ordnung den Ursprung dieser Strukturen nicht erklären können.

Zurückkommend auf die ursprüngliche Zuordnung in den Raman-Spektren als lokale Moden einer Stickstoff-Störstelle muss noch auf die Frage eingegangen werden, ob die Proben von Bundesmann *et al.* möglicherweise auch Stickstoff enthalten. Ursachen für eine unabsichtlichen Dotierung mit Stickstoff neben der mit Al, Fe, Ga oder Sb können einerseits Reste von N im Reaktor oder die N_2 -Spülung der Laserstrahl führenden Rohre sein.

Fazit: Die Dotierung des Zinkoxids mit Stickstoff trägt zu einer signifikanten Erhöhung der Loch-Konzentration bei. In den Raman-Spektren so dotierter ZnO-Proben sind fünf zusätzliche Schwingungsmoden bei 275, 510, 582, 643 und 856 cm^{-1} zu beobachten, deren Streuintensität mit der Stickstoff-Konzentration korreliert. Anhand meiner Berechnungen wurden diese Strukturen lokalen Moden einer Stickstoff-Störstelle zugeordnet. Einige davon wurden in Raman-Spektren von Al-, Fe-, Ga-, Sb-dotierten ZnO-Proben [Bun03] beobachtet. In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass der von Bundesmann *et al.* vorgeschlagene Ursprung dieser Struk-

turen nicht mit allen experimentellen Beobachtungen in Einklang zu bringen ist. Weitere optische Untersuchungen von Proben, die diese zusätzlichen Linien zeigen wie z.B. die Untersuchung des Verhaltens im Magnetfeld, könnten den Ursprung dieser Strukturen klären.

4.4 Was beeinflusst den Wert des scaling factors s ?

Die Frequenz der Schwingungsmoden hängt von der Masse des schwingenden Atoms und der Bindungsstärke zwischen diesem und seinen Nachbaratomen ab. Baut man eine Störstelle in ein Kristallgitter ein, so kann das neue Atom beide Größen verändern. Wie die Frequenz der neuen Mode von der Masse einer eingebauten Störstelle und der Position, auf der die Störstelle eingebaut wird, beeinflusst wird, wurde im Kap. 2.3.3 schematisch dargestellt. In der Literatur wird die Frequenz lokaler Schwingungsmoden oft durch die Formel (hier anhand einer Störstelle in GaN)

$$\frac{\omega_{GaN}}{\omega_{LVM}} = \sqrt{\frac{\mu_{LVM}}{\mu_{GaN}}} \quad (4.2)$$

abgeschätzt. Die Ungenauigkeit, die durch eine Beschränkung auf einen reinen Massendefekt entsteht, zeigt sich am deutlichsten bei der Frequenz einer Magnesium-Störstelle in hexagonalem GaN. Setzt man $\omega_{GaN} = \omega_{E_1(TO)} = 560 \text{ cm}^{-1}$ ein, so erhält man nach der obigen Formel einen Wert von 640 cm^{-1} , der dem experimentellen Wert von 656 cm^{-1} nahekommt. Für die beiden Mg-N Schwingungen, die im opto-akustischen Frequenzbereich liegen, findet man leider keine entsprechende Abschätzung. Die einzige Mode des GaN in diesem Frequenzbereich ($\omega_{E_2(low)} = 145 \text{ cm}^{-1}$) liefert mit der obigen Gleichung einen Wert von 166 cm^{-1} , der fern von beiden experimentell bestimmten Mg-N Schwingungen (vgl. [Kas99b]) liegt. Zu ähnlicher Einschätzung kommen auch frühere Untersuchungen in Kristallen mit Zinkblende-Struktur (vgl. z.B. [Tal75]), wo man zeigte, dass eine atomare Substitution nicht auf eine Änderung der Massen reduziert werden kann.

Um die Änderung der Bindungsverhältnisse in der direkten Umgebung einer Störstelle im Verhältnis zum Idealkristall zu beschreiben, wurde ein *scaling-Faktor* s eingeführt, der durch einen Vergleich der experimentell ermittelten Frequenzen

Tabelle 4.6: Eine Zusammenstellung der hier und in früheren Arbeiten vorgestellte Berechnungen lokaler Moden und der *scaling*-Faktoren, bei denen die beste Anpassung an die experimentellen Frequenzen ermittelt wurde.

Defekt	scaling factor	Referenzen	
		exp.	calc.
<i>GaN : Mg</i>	-0,15	[Kas99a]	[Kac00]
<i>GaN : As</i>	-0,20	[Sie98a]	[Kac00]
<i>GaN : O</i>	0,025	[Wet00]	hier
<i>GaN : Fe</i>	0,225	[Pre95]	[Thu95]
<i>GaN : Ti</i>	-0,10	[Pre95]	[Thu95]
<i>AlN : Fe</i>	-0,15		[Göb97]
<i>ZnO : N</i>	0,50	[Kas01]	hier
<i>ZnO : Ni</i>	0,85	[Kau74]	[Thu95]
<i>ZnO : Fe</i>	0,925	[Hei92]	[Thu95]
<i>ZnO : Cu</i>	-0,45	[Bro96]	[Bro96]
<i>ZnO : V</i>	0,95	[Hei92]	[Thu95]
<i>CdS : Ni</i>	0,225	[Hof85]	[Thu97]
<i>CdS : Cu</i>	-0,10		[Thu97]

lokaler Schwingungsmoden mit den Ergebnissen aus Cluster-Rechnungen (vgl. Kap. 4.1 und 4.2) festgelegt wird.

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob man aus den physikalischen Eigenschaften der eingebauten Störstelle wie z.B. den Kovalenzradien Hinweise auf das Vorzeichen und die Größe des jeweiligen *scaling-Faktors* erhält. Dazu sind in der Tab. 4.6 alle im Rahmen des Valenzkraft-Modells von Keating und Kane ermittelten *scaling-Faktoren* sowohl in hexagonalen als auch in kubischen Kristallen zusammengefasst.

Sudhir *et al.* [Sud98] untersuchten die Auswirkung von Störstellen auf die Gitterkonstante c eines dünnen GaN-Films. Als Ergebnis dieser Untersuchungen zeigten sie den Zusammenhang zwischen der Konzentration der eingebauten Störstellen und der Gitterkonstanten c . Der Einbau von Magnesium ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) bzw. von Zink ($\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) in GaN führt zu einer Vergrößerung von c um +0.38% bzw. um +0.62%. Umgekehrt verursacht Silizium bzw. Sauerstoff auf Stickstoff-

Gitterplatz eine Verkürzung der Gitterkonstanten c .

Somit wird der *scaling-Faktor* nicht nur durch die veränderten elektronischen Verhältnisse in der Umgebung der Störstelle, sondern auch durch die Änderung der Abstände zwischen der Störstelle und ihren nächsten Nachbarn maßgeblich beeinflusst.

Tabelle 4.7: Kovalenzradien und Massen untersuchter Störstellen in GaN, AlN und ZnO

Element	Ga	N	Mg	Si	C	O	As
r_{cov} [Å]	1.25	0.70	1.36	1.17	0.77	0.66	1.21
Masse [atu]	69.723	14.007	24.305	28.086	12.011	15.999	74.922
Element	Zn	O	N	Ni	Fe	Cu	V
r_{cov} [Å]	1.25	0.66	0.70	1.15	1.16	1.17	1.22
Masse [atu]	65.39	15.999	14.007	58.69	55.847	63.546	50.942
Element	Cd	Ti	S	Ni	Fe	Al	
r_{cov} [Å]	1.41	1.32	1.04	1.15	1.16	1.25	
Masse [atu]	112.411	47.88	32.066	58.69	55.847	26.982	

Vernachlässigen wir zuerst die veränderten elektronischen Verhältnisse und untersuchen den Zusammenhang zwischen dem *scaling-Faktor* s und den veränderten Bindungslängen. Für die Systeme, bei denen man mit negativem *scaling-Faktor* s die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Frequenzen gefunden hatte (vgl. Tab. 4.6), würde man dann eine Aufweichung der Bindungsstärke aufgrund der verlängerten Bindung erwarten. Betrachtet man den Unterschied zwischen dem Kovalenzradius der Störstelle und dem des ersetzten Gitteratoms (vgl. Tab. 4.7) als ein Maß für die Verlängerung bzw. Verkürzung der Bindungslänge, so findet man für die Systeme $GaN : Mg_{Ga}$, $GaN : As_N$ und $GaN : Ti_{Ga}$ eine Korrelation zwischen einem negativen *scaling-Faktor* und gleichzeitiger Verlängerung der Bindung. Für die restlichen Systeme z.B. $CdS : Cu_{Cd}$ ist der Kovalenzradius der Störstelle kleiner als der des ersetzten Gitteratoms. Diese Korrelation ist aber für alle der untersuchten Systeme mit $s > 0$ erfüllt. Obwohl man das Vorzeichen des *scaling-Faktors* relativ gut abschätzen kann, fand ich keine Systematik zwischen seiner Größe und der Änderung des Kovalenzradius Δr_{cov} . Diese Ergebnisse deuten schon an, dass die relative Änderung der Kraftkonstanten $s = \Delta f/f$

nicht nur durch die Größe der Störstelle beeinflusst wird.

Die andere Größe, welche die Bindungsstärke der Störstelle an ihre Nachbaratome beeinflussen kann, ist die Änderung der elektronischen Verhältnisse. Zigone *et al.* [Zig81] erklärten die Änderung $s = \Delta f/f$ mit der Donator- oder Akzeptor-Situation der eingebauten Störstelle im Verhältnis zum ersetzten Gitteratom. Die von Ihnen durchgeführten Untersuchungen an ZnS dotiert mit Cr, Mn, Fe, Co bzw. Ni zeigen einen Zusammenhang zwischen $\Delta f/f$ und der Elektronen-Konfiguration der Störstelle. Für die untersuchten Defekte erhielten sie eine Sequenz von t -Werten (dies entspricht negativen *scaling-Faktoren*) von +0.25, +0.20, +0.15, +0.10 und +0.10. Das Vorzeichen und die monotone Variation des Parameters t erklärten sie durch die unterschiedliche Anzahl der $3d$ -Elektronen der Störstelle im Verhältnis zum Zink [$3d^4$ für Cr^{2+} , $3d^5$ für Mn^{2+} , $3d^6$ für Fe^{2+} , $3d^7$ für Co^{2+} , $3d^8$ für Ni^{2+} und $3d^{10}$ für Zn^{2+}].

Andere Autoren wie z.B. M. Vandevyver und P. Plumelle [Van78] kamen zu ähnlichen Ergebnissen und stellten einige Zusammenhänge für die relative Änderung der Kraftkonstanten auf:

- $\Delta f/f \simeq 0$ für eine isoelektrische Substitution
- $\Delta f/f \simeq +0.25$ für einen einfachen Donator auf einem III-Gitterplatz oder einen einfachen Akzeptor auf einem V-Gitterplatz
- $\Delta f/f \simeq -0.25$ für einen einfachen Akzeptor auf einem III-Gitterplatz
- $\Delta f/f \simeq +0.40$ für einen Doppel-Akzeptor auf einem V-Gitterplatz
- $\Delta f/f \simeq -0.52$ für einen Doppel-Donator auf einem III-Gitterplatz

Lassen sich die hier zusammengestellten scaling-Faktoren mit dem Vorschlag von Zigone et al. und Vandevyver et al. erklären ?

Unterteilt man die untersuchten Störstellen jeweils in Akzeptoren bzw. Donatoren und vergleicht man ihre s -Werte mit den Überlegungen von Zigone *et al.* bzw. von M. Vandevyver *et al.* so ist festzustellen, dass das Vorzeichen des *scaling-Faktors* für die meisten Akzeptoren negativ und die meisten Donatoren positiv ist. Auch bei diesem Vergleich sind einige Unstimmigkeiten zu beobachten z.B. während das Titanatom in GaN als Donator eingebaut wird, erhält man die

beste Übereinstimmung mit experimentellen Werten bei einem negativen *scaling*-Faktor. Ähnliche „Abweichungen“ werden in GaN:As, ZnO:N und AlN:Fe beobachtet.

Diese beiden Gegenüberstellungen zeigen, dass man erst unter Berücksichtigung beider Größen, d.h. der veränderten elektronischen Verhältnisse und der veränderten Bindungslängen um die Störstelle, den *scaling*-Faktor und somit die relative Änderung der Kraftkonstanten abschätzen kann.

Betrachten wir das GaN:As-System, so müsste nach Vandevyver et al. der *scaling*-Faktor den Wert von etwa Null haben. Die Rechnungen (vgl. Kap. 4.2) zeigen aber für den *scaling*-Faktor von $s = -0.20$ die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Das negative Vorzeichen ist aber aufgrund $r_{cov}(As) > r_{cov}(N)$ (vgl. Tab. 4.7) und somit einem größerem Abstand $Ga - As$ im Vergleich zum $Ga - N$ zu verstehen.

An dieser Stelle muss man feststellen, dass für die beiden Systeme, ZnO:N und AlN:Fe, trotz einer sehr guten Übereinstimmung zwischen den experimentell beobachteten und den berechneten Frequenzen, die ermittelten Vorzeichen der *scaling*-Faktoren nicht durch veränderte elektronische Verhältnisse und/oder durch veränderte Bindungslängen um die Störstelle zu erklären sind.

Die vorgestellte Analyse des *scaling*-Faktors zeigt, dass die beiden hier genutzten Größen eine qualitative Beschreibung von s ermöglichen. Es war jedoch nicht möglich, die Frage zu beantworten, welche dieser Größen die dominantere Bedeutung hat. Eine weitere systematische Untersuchung der lokalen Moden sollte an diesem Punkt ansetzen.

Kapitel 5

Einfluss der äußeren Parameter auf die Schwingungsmoden

Die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen im Rahmen des Keating-Kane Valenzkraftmodells basieren auf der *harmonischen Näherung*, d.h auf der Beschreibung der Gitterenergie als Funktion von kleinen Auslenkungen q_j der Ionen aus ihren Gleichgewichtslagen R_i . Die Gleichgewichtslage der Atome in einem Kristall und somit der Gleichgewichtsabstand zwischen ihnen wird durch eine Vielzahl von Parametern wie z.B. Temperatur, Druck oder Änderung der chemischen Zusammensetzung beeinflusst.

Nachdem im vorherigen Kapitel der Einfluss von Gitterstörungen auf das Phononen-Spektrum behandelt wurde, wenden wir uns in diesem Abschnitt dem Einfluss äußerer Parameter zu. Um die Temperaturabhängigkeit der Wirtsphononen zu berücksichtigen, wird das Valenzkraftmodell von Keating durch eine anharmonische Ergänzung modifiziert (siehe Kap. 2.3.2), womit sich insbesondere die Temperaturabhängigkeit lokalisierter Schwingungsmoden berechnen lässt, die bis dato kaum untersucht war. So wird u. a. auf die Fragen betreffend den Anteil des anharmonischen Zerfalls an der Temperaturabhängigkeit und über das atypische Druckverhalten der niederenergetischen Strukturen im GaN:As-System eingegangen. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse aus orts aufgelösten Mikro-Raman-Messungen an einer Grenzfläche zwischen Substrat und Kristall-Schicht untersucht.

5.1 Temperaturabhängigkeit der Phononen

Die Frequenzen von Phononen in einem Kristallgitter werden, wie schon im Kap. 2.2 beschrieben, durch die Massen der schwingenden Atome und durch ihre Bindungsstärke im Kristall bestimmt. Die äußeren Parameter wie Temperatur bzw. Druck führen zu einer Veränderung der Bindungslängen und somit der Bindungsstärke. Diese lassen sich jedoch nicht mehr im Rahmen der *harmonischen Näherung* beschreiben. Um die Berechnung der Temperaturabhängigkeit von Phononen vornehmen zu können, muss das Valenzkraftmodell von Keating und Kane ([Kea66],[Kan85]) um die anharmonischen Anteile ergänzt werden. Rücker und Methfessel (vgl. [Rüc95]) schlugen vor, den Einfluss der Volumenänderung des Kristalls auf die Frequenz der Phononen durch eine Skalierung der *bond stretching*- und *bond bending*-Potentiale zu beschreiben. Die anharmonische Ergänzung führt zu neuen kurzreichweitigen Potentialen (α und β) zwischen den direkt benachbarten Atomen eines Kristalls:

$$\frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ij}^0} = \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^n \quad \text{und} \quad \frac{\beta_{ijk}}{\beta_{ijk}^0} = \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{7/2} \left(\frac{r_{ik}^0}{r_{ik}} \right)^{7/2} \left(\frac{\Theta_0}{\Theta} \right)^\nu, \quad (5.1)$$

wo α_{ij}^0 und β_{ijk}^0 die Keating-Parameter, r_{ij}^0 die Bindungslängen und Θ_0 den Winkel zwischen zwei Bindungen in einem „ungestörten“ Kristall beschreiben. Die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den übernächsten Nachbaratomen bleiben bei dieser anharmonischen Ergänzung unverändert.

Der explizite Anteil $\Delta\omega_{ex}$ der Temperaturabhängigkeit (vgl. Kap. 2.2.4), der vom anharmonischen Zerfall stammt, wird durch den Vergleich der experimentell ermittelten Verschiebung und des berechneten impliziten Anteils der Temperaturabhängigkeit $\Delta\omega_{im}$ bestimmt, der auf reine thermische Expansion $(\frac{\partial\omega}{\partial V})_T$ zurückgeführt wird. Für die Berechnung dieses Beitrags werden die Kane-Parameter und die Gitterkonstanten des „ungestörten“ Kristalls als eine Funktion der Temperatur benötigt (vgl. Gl. 5.1). Die Kane-Parameter wurden durch die Berechnung der vollständigen Phononendispersionskurven bestimmt (vgl. Kap. 3 oder [Kac00]) und die Gitterkonstanten der Ref. [Les94] entnommen.

Zur Zeit dieser Berechnung existieren zwei Veröffentlichungen über die Temperaturabhängigkeit der Wirtsphononen in hexagonalem GaN [Liu99, Lin99]. Die beiden Arbeiten liefern jedoch widersprechende Ergebnisse hinsichtlich der Frequenzänderung von Wirtsphononen im Temperaturbereich von 3 bis 550 K und der Größe des impliziten Terms $\Delta\omega_{im}$ in Gl. 5.1. Während Liu *et al.* [Liu99] eine Verschiebung von $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ beobachten und über die dominierende Rolle

des anharmonischen Zerfalls bei der Frequenzänderung berichten, finden Link *et al.* [Lin99] eine geringere Verschiebung von $\sim 2.6 \text{ cm}^{-1}$. Sie folgern daraus, dass die thermische Expansion den entscheidenden Beitrag zu der Frequenzänderung liefert.

Tabelle 5.1: Ein Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Grüneisen-Parameter in Nitriden; für GaN wurden die beiden Kristall-Modifikationen, für AlN nur die hexagonale untersucht.

Kristall	Mode	γ (exp)	γ (cal)	γ (exp)	γ (cal)
		[Kub01]	[Gon01]	[Sie98a]	
GaN (hex)	$E_2(\text{low})$		-0.35	-0.4	0.09
	$E_1(\text{TO})$		1.19	1.41	1.28
	$A_1(\text{TO})$		1.21	1.47	1.31
	$E_2(\text{high})$		1.28	1.50	1.37
	$E_1(\text{LO})$		0.99	-	0.84
	$A_1(\text{LO})$		0.98	1.37	1.19
AlN (hex)	$E_2(\text{low})$		-0.02	0.1	0.18
	$E_1(\text{TO})$	1.57	1.18	1.41	1.45
	$A_1(\text{TO})$	1.39	1.02	1.51	1.61
	$E_2(\text{high})$	1.71	1.34	1.58	1.74
	$E_1(\text{LO})$		0.91	1.06	0.90
	$A_1(\text{LO})$	0.93	0.82	-	1.01
GaN (cub)	TO(Γ)		1.19	1.4	1.08
	LO(Γ)		1.02	1.2	1.28

Um den Einfluss der einzelnen Beiträge zur Verschiebung der Frequenzen mit steigender Temperatur zu untersuchen, wird erst die thermischen Expansion berechnet und damit auf den Anteil des anharmonischen Zerfalls geschlossen. Die Exponenten n und ν in den anharmonischen Valenzkraft-Parametern α und β berücksichtigen den Einfluss der thermischen Expansion. Um diese Exponenten festzulegen, wird aus der Frequenzänderung der $E_2(\text{high})$ -Mode der Grüneisen-Parameter berechnet und mit den experimentellen Werten für γ_{GaN} ([Sie98a], Perlin92) verglichen. Ausgegangen wurde von den Werten, die Rücker und Methfessel für Si und Ge verwenden ($n=4$ und $\nu=0.93$). Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten γ_{GaN} wurde mit $n=6.3$ und $\nu=0.9$

erzielt. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in der Tab. 5.1 zusammengefasst.

Sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Siegle *et al.* [Sie98a] und den Berechnungen von Goñi *et al.* [Gon01]. Die einzige deutliche Abweichung zeigt die $E_2(\text{low})$ -Mode. Während der experimentelle Wert dieser Mode bei -0.35 liegt, liefert meine Rechnung einen ungewöhnlich kleinen Wert von $\gamma=0.09$. Diese Diskrepanz ist auf die relativ geringe Reichweite der anharmonischen Erweiterung zurückzuführen.

Wie schon bei der Beschreibung der Phononendispersionskurve (vgl. Kap. 3.1) wurde auch hier das Modell durch die Hinzunahme von langreichweitigen Wechselwirkungen erweitert mit dem Ziel einer besseren Beschreibung der niederenergetischen Phononenzweige. Führt man eine ähnliche Erweiterung des anharmonischen Modells ein, um die Wechselwirkungen zwischen den übernächsten Nachbaratomen des Kristalls zu beschreiben, reproduziert man auch das negative Vorzeichen des Grüneisen-Parameters für die $E_2(\text{low})$ -Mode. Das hätte aber noch weitere freie Parameter zur Folge.

In der Abb. 5.1 ist die experimentell gemessene Frequenz-Verschiebung und der berechnete Beitrag der thermischen Expansion für die $E_2(\text{high})$ -Mode im Temperaturbereich (3K-550K) gegenübergestellt. Die Verschiebung dieser Mode beträgt $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ und ist somit fast identisch mit der Verschiebung, von der Liu *et al.* berichteten. Der Beitrag der thermischen Expansion zur Frequenz-Verschiebung ($E_2(\text{high})$ -Mode) beträgt nur $\sim 2.6 \text{ cm}^{-1}$, also ist der größere Beitrag auf den anharmonische Zerfall (1. Term in der Gl. 5.1) zurückzuführen.

Die Berechnung für hexagonales AlN erfolgt wie schon oben beschrieben. Die „ungestörten“ Kane-Parameter sind in der Tab. 3.9 aufgelistet und die temperaturabhängigen Gitterkonstanten des hexagonalen AlN der Veröffentlichung von Wang und Reeber [Wan97] entnommen. Die beste Anpassung an die experimentell ermittelten Grüneisen-Parameter ([Sie98a]) erhält man für die Exponenten $n=5.8$ und $\nu=0.92$. Die so errechneten Grüneisen-Parameter zeigen eine maximale Abweichung von $\sim 15\%$ (bei der $E_1(\text{LO})$ -Mode). Die Ausnahme stellt, wie schon bei den Berechnungen in hexagonalem GaN, die $E_2(\text{low})$ -Mode dar, die deutlicher vom experimentellen Wert (vgl. Tab. 5.1) abweicht.

Die Güte dieser Anpassung zeigt sich am deutlichsten bei einem Vergleich mit den *ab initio*-Berechnungen von Goñi *et al.* ([Gon01]): Die hier vorgestellten γ -Werte der einzelnen Wirtphononen stimmen besser mit den experimentellen Daten überein als die *ab initio*-Ergebnisse.

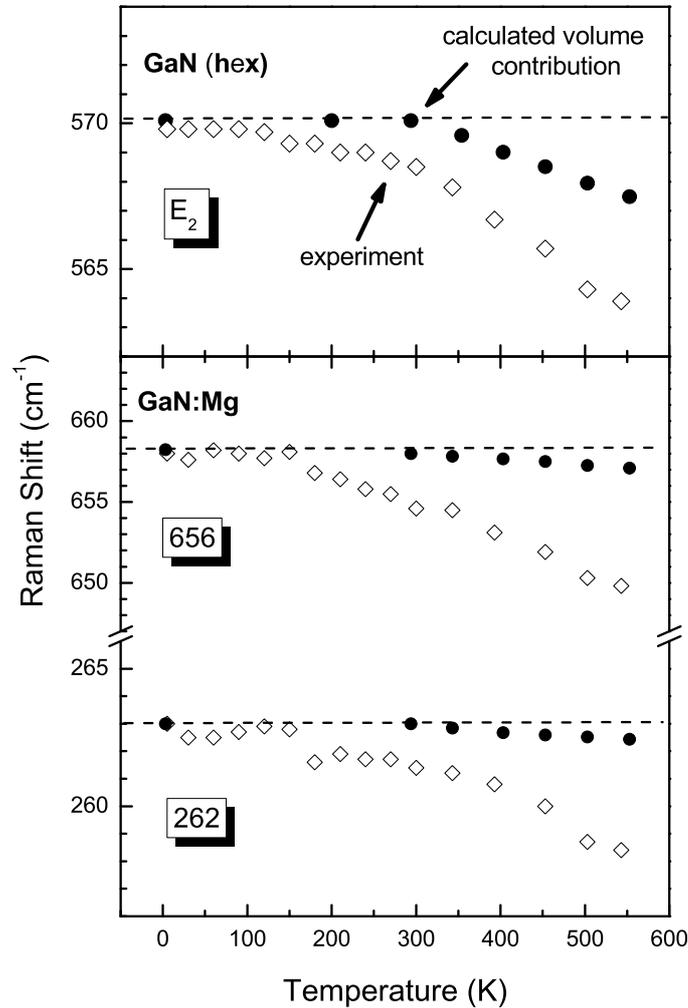


Abbildung 5.1: Frequenzen der E_2 (high)-Mode (oben) und der lokalen Schwingungsmoden einer Magnesium-Störstelle (unten) in hexagonalem GaN als Funktion der Temperatur; offene Symbole repräsentieren die experimentelle Temperaturabhängigkeit (Daten entnommen aus [Kas99a]), die geschlossenen Symbole den berechneten Volumenbeitrag.

Die Berechnung der Grüneisen-Parameter in kubischem Galliumnitrid gestaltet sich aufgrund der fehlenden Daten für die Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters a schwieriger. Wegen der ähnlichen physikalischen Eigenschaften bei der Modifikationen mache ich die Annahme, dass beide Kristallstrukturen diesel-

be Temperaturabhängigkeit hinsichtlich der Gitterkonstanten zeigen. Die fehlenden Daten werden aus denen des hexagonalen Galliumnitrids wie folgt ermittelt: $\Delta a_{cub}(T) = \frac{1}{3}(2\Delta a_{hex}(T) + \Delta c(T))$, wobei die Änderungen der Gitterkonstanten auf die Werte bei $T = 3K$ bezogen sind. Anhand dieser temperaturabhängigen Gitterkonstanten für kubisches GaN und gleichen anharmonischen Parametern n und ν , die schon in hexagonalem GaN benutzt wurden, sind $\gamma_{TO} = 1.08$ und $\gamma_{LO} = 1.28$. Diese Werte stimmen unter der Berücksichtigung der zusätzlichen Annahmen gut mit den experimentellen Werten von Siegle [Sie98a] überein (vgl. Tab. 5.1).

Tabelle 5.2: Eine Zusammenfassung der berechneten Grüneisen-Parameter in Magnesium- bzw. Arsen-dotiertem GaN.

Kristall	Störstelle	Mode [cm^{-1}]	γ (cal)
GaN (hex)	Mg	262	0.47
		656	0.44
	As	118	
		185	0.47
		239	0.71
GaN (cub)	As	92	0.66
		126	0.77
		146	1.02
		257	0.80

Schließlich wenden wir uns der Temperaturabhängigkeit der lokalen Moden in GaN zu. Diese Berechnungen erfolgen, wie schon die Bestimmung der Frequenz lokaler Schwingungsmoden, in einem Cluster. Dazu werden die *anharmonischen* Kane-Parameter (vgl. Berechnung der Grüneisen-Parameter in GaN) und der *scaling*-Faktor s benötigt, die schon für die jeweilige Störstelle ermittelt wurde (z.B. $s = -0.15$ für die Mg-Störstelle in GaN, vgl. Kap.4). Die Ergebnisse der Berechnungen von lokalen Moden in GaN:Mg sind im unteren Teil der Abb. 5.1 zusammengefasst.

Die berechnete Verschiebung aufgrund der thermischen Expansion zwischen 3K und 553K beträgt für die beiden lokalen Schwingungsmoden einer Mg-Störstelle $\Delta\omega = 0.6$ bzw. 1.3 cm^{-1} , die den in Tab. 5.2 aufgelisteten Grüneisen-Parametern entsprechen. Die Frequenzverschiebungen der $E_2(\text{high})$ -Mode und der lokalen Moden beträgt in beiden Fällen etwa 6 cm^{-1} (bei der LVM bei 263 cm^{-1} etwa 5 cm^{-1}). Die Ähnlichkeit dieser Schwingungen hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit erklärt sich aus der ähnlichen Amplitude A_q . McCluskey *et al.* ([McC95]) zeigten, dass die Verschiebung der lokalen Moden proportional zur thermischen Gitterenergie ist: $N \frac{f}{2} \sum A_q^2$, wo N die Anzahl der Atome und f die Kraftkonstante zwischen den nächsten Nachbarn sind. Die beiden lokalen Mg-Moden liegen im Frequenzbereich mit hoher Phononenzustandsdichte des ungestörten Galliumnitrids, wodurch sie mit den Wirtsphononen hybridisieren und ihre starke Lokalisierung um den Defekt verringert wird.

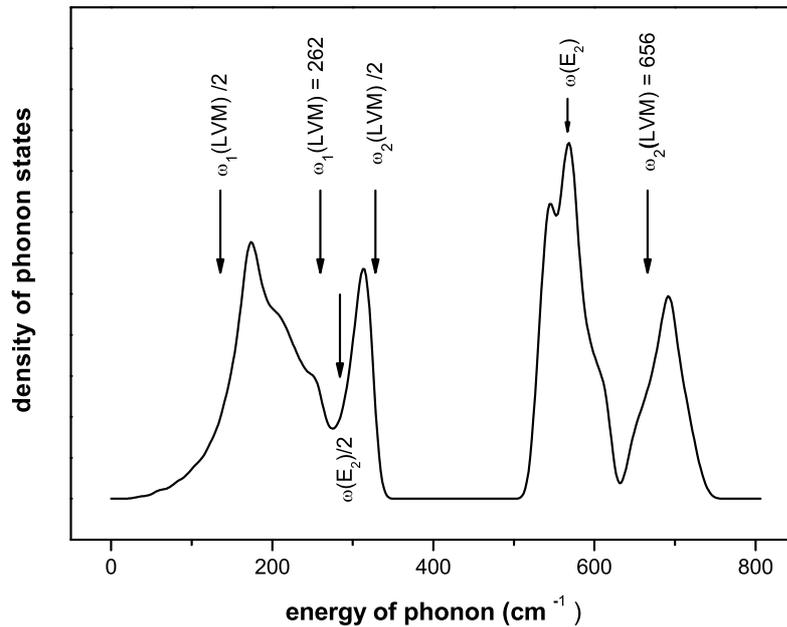


Abbildung 5.2: Phononenzustandsdichte des hexagonalen Galliumnitrids mit den markierten Energien der beiden lokalen Magnesium-Moden $\omega_{1,2}$ und der $E_2(\text{high})$ -Mode. Zusätzlich sind auch ihre möglichen Zerfallsprodukte $\omega_i/2$ markiert.

Der Beitrag, der durch eine reine thermische Expansion ($(\frac{\partial\omega}{\partial V})_T$) verursacht wird, ist jedoch bei der lokalen Mode viel geringer. Somit dominiert der anharmonische Zerfall die temperaturabhängige Verschiebung der lokalen Moden. Wie schon von anderen Autoren gezeigt, hängt der Beitrag des anharmonischen Zerfalls zur Temperaturabhängigkeit der Phononen von ihren möglichen Zerfallskanälen ab. Die Abb. 5.2 zeigt die Phononenzustandsdichte von hexagonalem GaN, die Frequenzen von lokalen Mg-Schwingungsmoden sind explizit gekennzeichnet.

Die Phononenzustandsdichte (PDOS) zeigt deutliche Unterschiede bei den Frequenzen ω_i und $\omega_i/2$ für die E_2 -Mode und die lokalen Mg-Moden. Ein Vergleich der jeweiligen PDOS-Intensitäten erklärt das unterschiedliche Verhalten dieser Schwingungen (vgl. Abb.5.2). Damit der anharmonische Zerfall die temperaturabhängige Verschiebung dominiert wie es z.B. in Fall der lokalen Schwingungsmoden beobachtet wird, werden ausgeprägte Zerfallskanäle benötigt. Die möglichen Prozesse sind ein Zerfall von optischen Phononen in zwei Phononen mit $\omega/2$ oder in jeweils ein akustisches und optisches Phonon mit geringeren Energien.

Wir untersuchen zunächst die $E_2(high)$ -Mode. Die deutlich geringere Intensität $I(E_{2,high}/2)$ im Vergleich zu der von $I(E_{2,high})$ zeigt, dass innerhalb der gesamten Brillouinzone nur wenige Phononen mit $\omega(E_{2,high})/2$ existieren und der „ $\omega/2$ “ -Zerfall der $E_{2,high}$ -Mode eher unwahrscheinlich ist.

Zur Intensität bei 284 cm^{-1} $\omega(E_{2,high})/2$ in der Phononenzustandsdichte tragen hauptsächlich die opto-akustischen Phononenzweige in der Nähe des K_3 - Punktes (vgl. Abb. 3.2) bei, d.h. der Raman-inaktive $B_{1,low}$ -Phononenzweig und der akustische Zweig am Rand der Brillouin-Zone zwischen den Punkten K_3 und M_3 . Am Γ -Punkt direkt oder in seiner Nähe findet man keine entsprechenden Frequenzen. Die Phononenfrequenzen des ungestörten hexagonalen GaN (vgl. Abb. 3.2) schränken gleichzeitig den Zerfall in eine optische und eine akustische Mode ein. Eine Möglichkeit stellt ein Zerfall in eine optische Mode mit einer Energie vergleichbar der von $A_1(TO)$ und eine akustische Mode mit $k_{ak} = -k_{opt}$. Die beschränkte Anzahl der Zerfallskanäle führt dazu, dass die Frequenzänderung bei veränderter Temperatur in gleichem Mass durch die anharmonischen Effekte als auch durch die Änderung des Volumens beeinflusst wird.

Anders bei den lokalen Schwingungsmoden: Der Abb. 5.2 ist zu entnehmen, dass die Intensität der Phononenzustandsdichte bei $\omega_i(LVM)/2$ höher ist als die Intensität bei den entsprechenden Frequenzen $\omega_i(LVM)$. Die niedrige Frequenz

der lokalen Mg-Mode von 262 cm^{-1} verringert die Anzahl möglicher Zerfälle unter Beteiligung von akustischen und optischen Phononen. Die infrage kommenden optischen Zweige sind nur die beiden Zweige entlang der Strecke M - Γ , die im Γ -Punkt als $E_2(\text{low})$ zusammenfallen oder der zweifach entartete Zweig (Δ_6). Der akustische Phononenzweig liefert bei entsprechenden k -Werten Frequenzen zwischen 100 bis 120 cm^{-1} (vgl. Abb. 3.2), die sehr gut mit dem Zerfall übereinstimmen. Berücksichtigt man, dass der Einbau von Störstellen in ein Gitter die Translationssymmetrie stört und damit die Impulserhaltung aufweicht, sind auch noch weitere Zerfallskanäle möglich, bei denen der k -Wert nicht erhalten bleibt. Der akustische Phononenzweig um den M_4 -Punkt sowie die Phononenzweige Δ_6 und Δ_1 weisen in diesem Bereich der Brillouin-Zone Frequenzen zwischen 129 bis 135 cm^{-1} auf, die sehr gut zu einem Zerfall in zwei Phononen mit $\omega/2$ passen.

Die Frequenz der anderen lokalen Mg-Mode (656 cm^{-1}) schränkt im Gegensatz zu der Mode bei 262 cm^{-1} die Beteiligung von $\omega/2$ -Zerfällen ein. Die $\omega/2$ -Frequenz liegt am Rande des opto-akustischen Bandes und nur die Phononen um den L_I -Punkt besitzen entsprechend hohe Frequenzen. Der Zerfall dieser lokalen Mode in jeweils ein akustisches und optisches Phonon mit geringeren Frequenzen kann aufgrund der berechneten Phononendispersionskurve nur unter Beteiligung optischer Phononen im Bereich der $A_1(\text{TO})$ - und $E_2(\text{high})$ -Mode beschrieben werden. Optische Phononen entlang des Phononenzweigs ($E_2 \rightarrow A_{II}$) und Phononen aus dem akustischen Zweig (Δ_6) liefern Frequenzen, die einen Zerfall der lokalen Mode erklären würden. Auch kommen noch weitere Kombinationen von Phononen für diesen Zerfall infrage: ω_{opt} des Zweiges ($M_3 \rightarrow A_1(\text{TO})$) und ω_{akt} der Zweige (M_4 oder $M_1 \rightarrow \Gamma$) bzw. ω_{opt} um den A_{II} - und ω_{akt} um den A_{II} -Punkt in der Brillouin-Zone.

Neben den lokalen Moden einer Magnesium-Störstelle wurden von mir auch die lokalen Moden einer Arsen-Störstelle intensiv untersucht. Wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben, wurden Arsen-Defekte als der Ursprung der beobachteten Moden kontrovers diskutiert (vgl. [Sie96a] und [Ram96]). Das atypische Verhalten dieser neuen Strukturen bei Raman-Untersuchungen unter hydrostatischem Druck und im Magnetfeld widersprachen einer eindeutigen Zuordnung als vibronische oder elektronische Anregungen.

Obwohl die scharfen Linien bei 95 , 150 , 220 und 250 cm^{-1} schon bei Drücken von etwa 3 GPa nicht mehr aufzulösen sind, und die breiten Linien bei 190 und 235 cm^{-1} bis zum Druck von 6.1 GPa beobachtet werden, bleibt die Frequenz

vom hydrostatischen Druck unbeeinflusst. Diese Beobachtung widerspricht vorerst der Vermutung, dass es sich bei den Strukturen um Phononen eines eingebauten Defektes handelt. Die im Kap. 4.2 vorgestellten Rechnungen für die lokalen Schwingungsmoden einer As-Störstelle in beiden Kristall-Modifikationen zeigen, dass fast alle dieser Strukturen als lokale Schwingungsmoden in GaN beschrieben werden können. Diese Rechnungen erklären auch die beiden unterschiedlichen Breiten dieser Strukturen.

Können diese Rechnungen in einem modifizierten Valenzkraftmodell auch das atypische Verhalten dieser Moden unter Druck erklären?

Die Grundlage war wieder das modifizierte Valenzkraftmodell von Rücker und Methfessel (vgl. Kap. 2.3.2 und [Rüc95]) und die Parameter n und ν , die durch die Anpassung der Grüneisen-Parameter in hexagonalem GaN bestimmt wurden. Zusätzlich wird der *scaling*-Faktor $s=-0.20$ eingesetzt (vgl. Kap. 4.2). Mit diesen Daten wurde anschließend die Frequenz lokaler Schwingungsmoden eines GaN:As-Defekts als Funktion temperaturabhängiger Gitterkonstanten a und c (vgl. [Les94]) bestimmt. Die Grüneisen-Parameter für diese lokalen Moden bei 185 und 239 cm^{-1} betragen $\gamma=0.47$ bzw. $\gamma=0.71$.

Die Berechnung des Einflusses von veränderten Gitterkonstanten auf die Frequenz der lokalen As-Schwingungsmoden in kubischem GaN wurde in einem Cluster mit der Gitterkonstanten a als Funktion der Temperatur, der Kane-Parameter, des *scaling* Faktors s (vgl. die Berechnung der lokalen As-Moden) und der anharmonischen Ergänzung durchgeführt. Für diese vier lokalen Schwingungsmoden betragen die Grüneisen-Parameter $\gamma=0.66$, $\gamma=0.77$, $\gamma=1.02$ und $\gamma=0.80$.

Die thermische Ausdehnung eines Kristalls ist äquivalent zu einem negativen hydrostatischen Druck. Die Änderung des Volumen induziert nur eine geringe Änderung der Frequenz der lokalisierten Schwingungsmoden. Das ist eine mögliche Erklärung für das atypische Verhalten dieser Strukturen bei Raman-Untersuchungen, also die nicht messbare Verschiebung unter hydrostatischem Druck.

5.2 Verspannung

Beim epitaktischen Wachstum von Schichten führen unterschiedliche Gitterkonstanten und verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat zu elastischen Verspannungen in der Probe. Sie beeinflussen entscheidend die optischen, aber auch die phononischen Eigenschaften. Bei gitterangepasstem Wachstum von z.B. ZnSe auf GaAs bewirkt der Unterschied in der Größe der Gitterkonstanten zwischen Schicht und Substrat ($a_{\text{ZnSe}} > a_{\text{GaAs}}$) eine kompressive Verspannung des ZnSe parallel zur Grenzfläche. Die LO-Mode verschiebt dadurch zu höheren Frequenzen.

Die in dieser Arbeit untersuchten hexagonalen ZnO-Schichten sind auf einer GaN/Saphir Unterlage mittels *chemical vapor deposition* (CVD) bei einer optimierten Temperatur von 650°C gewachsen. Die Details des Wachstumsprozesses sind in der Arbeit von Zeuner *et al.* ([Zeu02]) beschrieben. Um die Verspannung der aufgewachsenen ZnO-Schicht zu bestimmen, werden Raman-Spektren in unterschiedlichen Abständen zur ZnO/GaN-Grenzschicht aufgenommen. Das Ergebnis einer solchen Reihe von Raman-Messungen zeigt Abb. 5.3.

Zur Quantifizierung wird die Frequenzverschiebung der $E_2(\text{high})$ -Mode benutzt. Die anderen Wirtsphononen sind hierfür entweder aufgrund der Richtungsdispersion und somit der Streugeometrie wie bei A_1 - bzw. E_1 -Moden, einer Wechselwirkung der LO-Phononen mit den Schwingungen freier Ladungsträger oder dem geringen Druckkoeffizienten der $E_2(\text{low})$ -Mode nicht geeignet.

Die Raman-Messungen wurden entlang der gesamten Querschnittsfläche einer 19 μm dicken ZnO-Schicht durchgeführt. Aus diesen Spektren wurde die Frequenz der $E_2(\text{high})$ -Mode bestimmt und im unteren Teil der Abb.5.3 in Abhängigkeit vom Abstand zur Substrat-Grenzfläche aufgetragen. Die energetische Position der $E_2(\text{high})$ -Mode ändert sich drastisch mit dem Abstand zur Oberfläche. Startet man dort und bewegt sich in Richtung der Grenzfläche ZnO-Substrat, so beobachtet man, dass die Frequenz der E_2 -Mode auf den ersten 6.5 μm fast konstant bei 438.2 cm^{-1} bleibt. In diesem Bereich wird das Raman-Spektrum vom ZnO-Signal dominiert (in der Abb. mit (2) markiert) mit den Hauptstrukturen bei 380 cm^{-1} ($A_1(\text{TO})$), einer breiten Bande bei etwa 410 cm^{-1} und bei 438.2 cm^{-1} ($E_2(\text{high})$). Letztere unterscheidet sich um 1.2 cm^{-1} von der Frequenz, die Damen *et al.* [Dam66] gefunden haben und die in der Literatur als $E_2(\text{high})$ -Frequenz einer entspannten ZnO-Probe zitiert wird.

Von etwa 7 μm an bis zur Grenzfläche beobachtet man ein „Hardening“ der E_2 -Mode um 2.5 cm^{-1} , d.h. die Schicht ist am Substrat kompressiv verspannt. Die

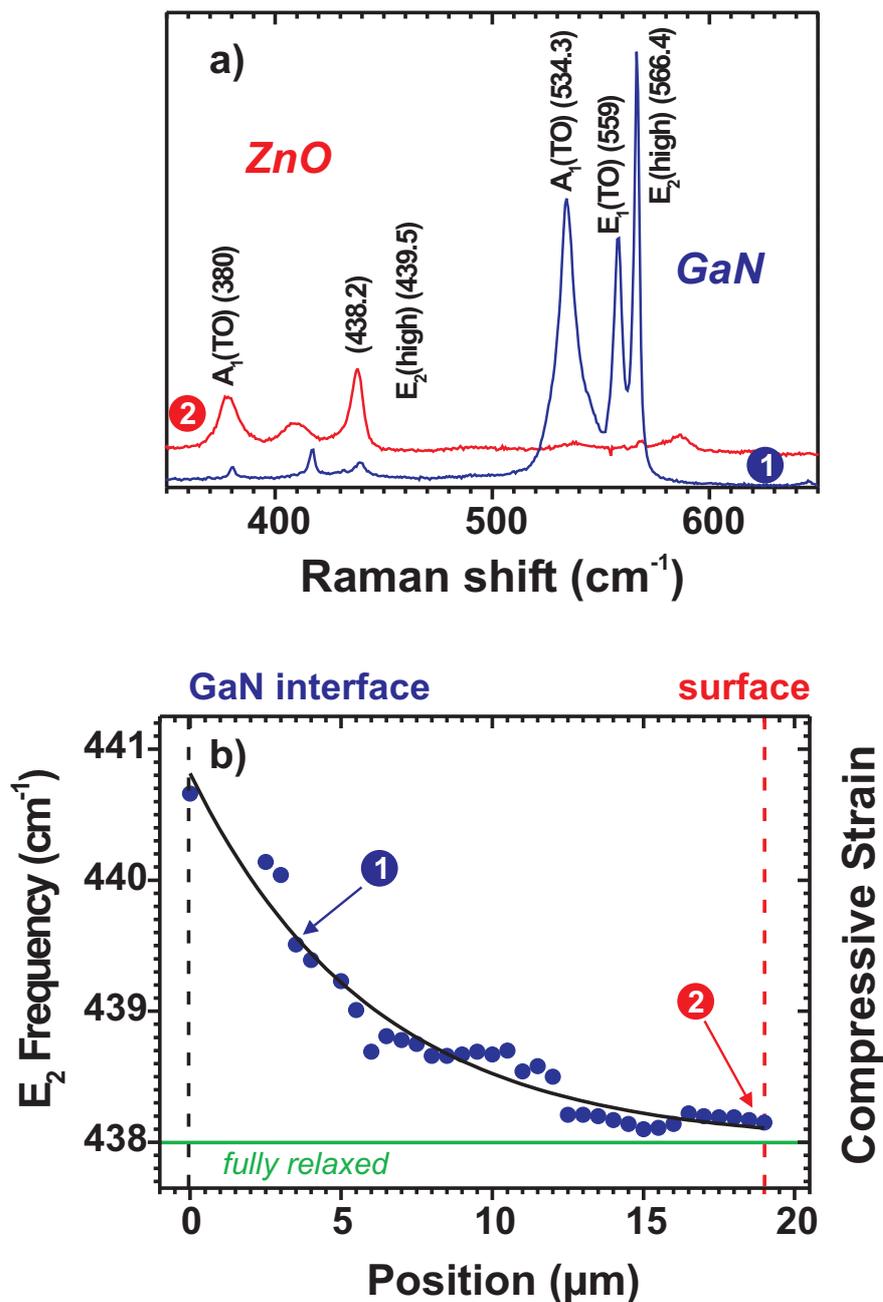


Abbildung 5.3: Oben: Zwei Raman-Spektren einer ZnO/GaN-Probe bei Raumtemperatur. Die Spektren wurden in zwei unterschiedlichen Abständen von der ZnO/GaN-Grenzschicht gemessen. Unten: Die Frequenz der E_2 -Mode als Funktion des Abstandes von der ZnO/GaN-Grenzschicht.

Raman-Spektren in diesem Bereich enthalten neben der A_1 - und der verspannten E_2 -Mode von ZnO (vgl. Abb.5.3(oben)) immer deutlicher Strukturen, die dem GaN-Substrat zuzuordnen sind.

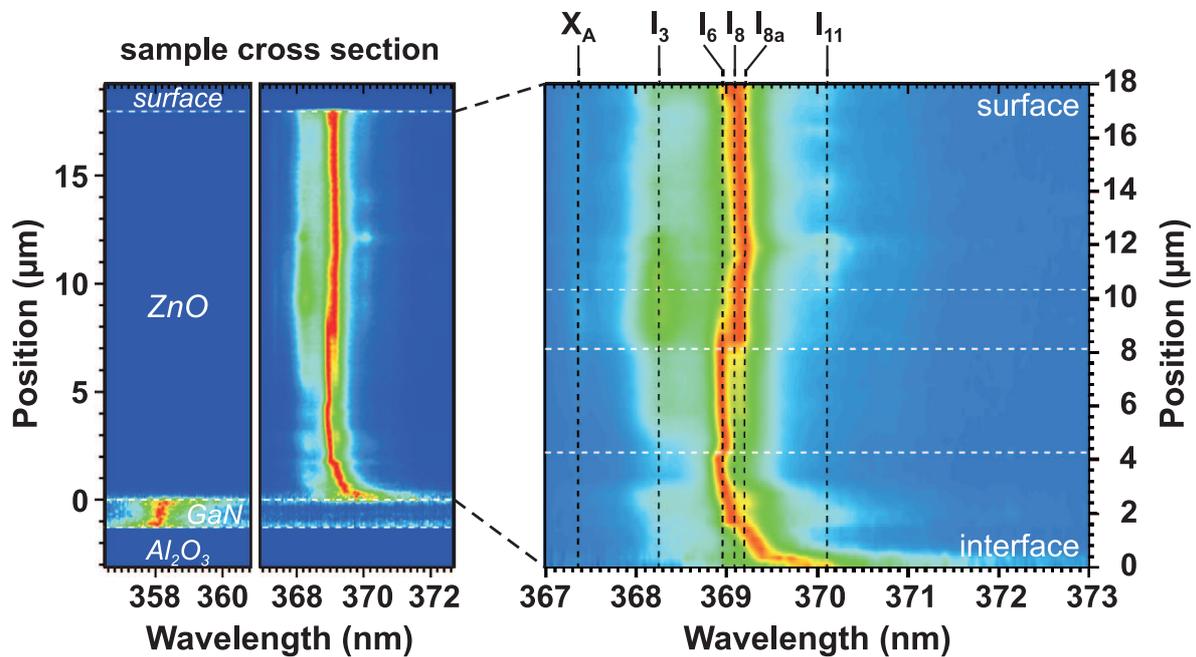


Abbildung 5.4: Kathodolumineszenz-Linienscan aufgenommen bei 4.2 K entlang der Wachstumsrichtung (z-Richtung). (Die Abb. wurde der Arbeit von Riemann *et al.* [Rie02] entnommen.)

An dieser Probe wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. J. Christen in Magdeburg die Kathodolumineszenz-Messungen (KL) (vgl. Abb. 5.4) durchgeführt. Die KL-Linienscans werden über die gesamte Querschnittsfläche, bis auf den Bereich von einigen μm von der Substrat-Grenzfläche, durch folgende Exzitonen dominiert: Freie X_A (3,374 eV), Donator-gebundene (D^0, X) (3,371-3,360 eV) und Akzeptor-gebundene (A^0, X) (3,360-3,349 eV). Obwohl diese Linien lokal eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen zeigen und somit ähnlich den Raman-Spektren auf kompressive Verspannung schliessen lassen (vgl. Abb. 5.4), weisen sie insgesamt eine Rotverschiebung auf. Diese deutet auf lokale intrinsische elektrische Felder an der Substrat-Grenzfläche hin und kann durch den Franz-Keldysh-Effekt erklärt werden.

An der ZnO/GaN-Grenzfläche wird die ZnO-Lumineszenz durch eine schwache, breite und unstrukturierte Bande um 3,349 eV bestimmt, die eine Rotverschiebung von etwa 12 meV aufweist. Sie ist ein Hinweis auf hohe Defekt- und Störstellendichte. Im Unterschied zu Raman-Untersuchungen an hexagonalen GaN/Saphir-Proben (vgl. Siegle [Sie98a]) wurden im ZnO-System keine Plasmon-Phonon-Moden (LPP^\pm) beobachtet, die auf freie Ladungsträger hindeuten würden. In

der Literatur existieren ebenfalls keine Berichte darüber.

Die Frequenz der LPP-Moden ($\omega_{LPP\pm}$) wird durch die Beziehung :

$$\omega_{LPP\pm}^2 = \frac{1}{2}(\omega_L^2 + \omega_p^2 \pm [(\omega_L^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_p^2\omega_T^2]^{1/2}) \quad (5.2)$$

beschrieben, wo die ω_L und ω_T die longitudinale und transversale Frequenzen der polaren Moden und ω_p die Frequenz des Plasmons sind. Die Frequenz des Plasmons hängt unter anderem von der freien Ladungsträgerdichte n und der Dämpfung Γ_p ab. Somit ist anzunehmen, dass Kompensationseffekte für das Ausbleiben des $\omega_{LPP\pm}$ -Signals verantwortlich sind.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit war eine sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchung der gitterdynamischen Eigenschaften von Breitbandhalbleitern wie Gruppe III-Nitride und Zinkoxid. Der experimentelle Teil dieser Untersuchungen wurde im Wesentlichen mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt. Raman-Spektren 2. Ordnung ermöglichen eine Ausweitung der Untersuchung auf die Phononen der gesamten Brillouin-Zone und eine präzise Berechnung ihrer Dispersionskurven. Basierend auf den experimentellen Untersuchungen wurden die Phononendispersionskurven von GaN, AlN, InN und ZnO berechnet. Die dadurch gewonnenen Kenntnisse über die Gitterdynamik der Gruppe III-Nitride wurden im zweiten Teil dieser Arbeit genutzt, um den Einfluss der Dotierung und der äußeren Parameter (Temperatur oder Verspannung) auf die Phononenfrequenz zu untersuchen.

Im Einzelnen sind folgende Ergebnisse erzielt worden:

Phononendispersionskurven

Die Raman-Spektren 2. Ordnung enthalten neben den bekannten Phononen am Γ -Punkt der Brillouin-Zone auch zahlreiche weitere Strukturen, die Informationen über die Frequenz der optischen und akustischen Phononenzweige am Rand der Brillouin-Zone bieten. Eine Interpretation dieser Strukturen wird teilweise durch das Fehlen von Neutronenstreuexperimenten und von *ab initio*-Berechnungen in Gruppe III-Nitriden erschwert. Um die Zuordnung trotzdem vornehmen zu können, wurden für die untersuchten Kristalle Phononendispersionskurven im Rahmen eines Valenzkraftmodells berechnet. Unter Berücksichtigung dieser Kurven und der gruppentheoretischen Auswahlregeln konnten die experimentell bestimmten Strukturen in GaN, AlN und InN sowie ZnO bestimmten Phononen-

zweigen und Punkten in der Brillouin-Zone zugeordnet werden. Neben dieser Zuordnung konnten die Frequenzen der beiden „stillen“ B_1 -Schwingungsmoden bestimmt werden.

Lokale Schwingungsmoden

Neben den Wirtphononen tritt in dotierten Kristallen teilweise eine Vielzahl zusätzlicher Raman-Linien auf. Ihre eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Art von Defekten bzw. Störstellen erfordert zahlreiche weitere Untersuchungen, z.B. des Isotopen-Effekts oder des Druckverhaltes. Eine schnellere und einfachere Identifikationsmöglichkeit ist durch einen Vergleich experimenteller Daten mit berechneten Frequenzen Störstellen-induzierter Schwingungsmoden gegeben.

Diese Arbeit behandelt erstmals in systematischer Weise die Physik lokaler Schwingungsmoden. Es wurden Moden untersucht, die durch Eigendefekte, aber auch durch eingebaute Dotieratome wie z.B. Mg, Si, C, O oder As in hexagonalem Galliumnitrid induziert werden. Die Frequenz lokaler Schwingungsmoden wird als Funktion einer Veränderung der Bindungsstärke um die Störstelle in einem Cluster-Modell bestimmt. Das Ausmaß und das Vorzeichen dieser Veränderung in der Umgebung des Defektes wurde durch einen Vergleich mit den experimentellen Frequenzen festgelegt. Die Ergebnisse der Berechnungen bestätigten Zuordnungen von zusätzlichen Strukturen in GaN:Mg und GaN:As als lokale Schwingungsmoden der eingebauten Störstellen. Außerdem grenzten diese Rechnungen die Frequenzbereiche ein, in denen lokale Schwingungsmoden für Si- und C-Störstellen in hexagonalem GaN zu erwarten wären. Abschließend zeigen diese Untersuchungen, dass die Zuordnung lokaler Schwingungsmoden nur anhand des Massenunterschiedes relativ ungenau ist und erst die Berücksichtigung der veränderten Bindungsstärken die korrekten Frequenzen liefert.

Um die Änderung der Bindungsstärke korrekt zu beschreiben, muss eine Korrelation zwischen unterschiedlichen Eigenschaften der Störstelle hergestellt werden (Anzahl der Valenzelektronen, Kovalenzradien, Änderung der Bindungsstärken). Die Kovalenzradien stellen einen geeigneten Indikator für die Bindungslänge einer Störstelle zu ihren Nachbaratomen dar, *d.h.* ist der Kovalenzradius der Störstelle größer als der des ersetzten Atoms, so ist eine schwächere Bindung der Störstelle im Verhältnis zu den Bindungen im ungestörten Kristall zu erwarten und umgekehrt.

Die Bindungsstärke wird aber auch durch die Anzahl der Valenzelektronen der

Störstelle beeinflusst. So erwartet man z.B. bei einem Donator auf einem III (II)-Gitterplatz oder einem Akzeptor auf einem V (VI)-Gitterplatz eine stärkere Bindung als im Idealkristall. Da die Änderung der Bindungslänge zwischen einer Störstelle und den Atomen des ungestörten Kristalls nur in den seltensten Fällen bekannt ist, kann in den hier vorgestellten Berechnungen lokalisierter Schwingungsmoden nicht zwischen der Einwirkung beider Effekte unterschieden werden. So kann z.B. das Aufweichen der Bindungsstärke zwischen Cu und S im CdS : Cu -System erst bei der Berücksichtigung beider Einflüsse verstanden werden. Ein Vergleich der Kovalenzradien beider Atome deutet dagegen auf eine härtere Bindung hin. Ein Kupfer-Atom, eingebaut auf einem Cadmium-Platz, wirkt als Akzeptor und sollte wie vorher beschrieben die Bindung aufweichen. In diesem speziellen Fall scheint die Konfiguration der Valenzelektronen die dominierende der beiden Einwirkungen zu sein.

Als Fazit dieses Vergleichs ergibt sich, dass nur qualitative Aussagen über die relative Änderung der Bindungsstärke getroffen werden können. Da der dominierende Effekt selten eindeutig identifiziert werden kann, ist erst recht keine quantitative Aussage möglich.

Abhängigkeit der Phononen von äußeren Parametern

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird der Einfluss der äußeren Parameter wie der Temperatur oder der Verspannung auf die Phononen-Frequenz untersucht. Das schließt sowohl die Wirtophononen als auch die lokalen Moden ein.

Effekte wie die Temperaturabhängigkeit von Schwingungen oder der Einfluss thermischer Ausdehnung von Kristallen erfordern die Berücksichtigung von anharmonischen Termen. Diese wurden in den Berechnungen durch die Hinzunahme von Exponenten erreicht, wie sie Methfessel und Rücker vorschlugen. Sie liefern die Grüneisen-Parameter aller sechs Raman-aktiven Phononen in GaN und AlN, die sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Diesen Rechnungen ist auch zu entnehmen, dass die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit der Wirtophononen hauptsächlich durch die Frequenzverschiebung aufgrund der thermische Ausdehnung verursacht wird.

Führt man gleiche Berechnungen für die lokalen Schwingungsmoden in den GaN:Mg- und GaN:As-Systemen durch, so ist festzustellen, dass die Frequenz-Verschiebungen aufgrund der thermischen Expansion viel geringer sind und somit auch die Grüneisen-Parameter. Bei den Wirtophononen von GaN dominiert der Volumeneffekt die Temperaturabhängigkeit. Anders bei den lokalen Mg-Moden: Hier ist der Volu-

meneffekt bei gleicher Temperaturabhängigkeit sehr viel geringer als der Anteil des anharmonischen Zerfalls.

Der Ursprung der niederenergetischen Schwingungsmoden im kubischen GaN:As-System wurde lange kontrovers diskutiert. Die hier vorgestellten Rechnungen zeigen eindeutig, dass diese Strukturen lokalen Schwingungsmoden eindiffundierter Arsen-Atome in GaN zugeschrieben werden können. Das Ausbleiben einer Frequenz-Verschiebung bei druckabhängigen Messungen schien der Zuordnung dieser Strukturen als phononische Anregungen zu widersprechen. Im Rahmen der Berechnungen konnte gezeigt werden, dass die Veränderung bei den Gitterkonstanten nur einen geringen Einfluss auf die Frequenz hat. Daher ist die Druckabhängigkeit dieser Moden so gering.

Anhang A

Ramanstreuung 2. Ordnung (Auswahlregeln)

Tabelle A.1: Kompatibilität der Raumgruppen-Darstellungen C_{6v}^4 . Die Elemente der Tabelle beschreiben die Relationen zwischen den Darstellungen der hochsymmetrischen Punkte der Brillouin-Zone. Die Tabelle wurde der Arbeit von H. W. Kunert [Kun04] entnommen.

Ramanspektren	Zuordnung
$\Gamma \rightarrow K$	$\Gamma_{1,3} \rightarrow K_1, \Gamma_{2,4} \rightarrow K_2, \Gamma_{5,6} \rightarrow K_3$
$K \rightarrow M$	$K_1 \rightarrow M_1 \oplus M_3, K_2 \rightarrow M_2 \oplus M_4,$ $K_3 \rightarrow M_1 \oplus M_2 \oplus M_3 \oplus M_4$
$\Gamma \rightarrow M$	$\Gamma_1 \rightarrow M_1, \Gamma_2 \rightarrow M_2, \Gamma_3 \rightarrow M_3, \Gamma_4 \rightarrow M_4,$ $\Gamma_5 \rightarrow M_1 \oplus M_2, \Gamma_6 \rightarrow M_3 \oplus M_4$
$A \rightarrow H$	$A_{1,3} \rightarrow H_1, A_{2,4} \rightarrow H_2, A_{5,6} \rightarrow H_3$
$A \rightarrow L$	$A_1 \rightarrow L_1, A_2 \rightarrow L_2, A_3 \rightarrow L_3, A_4 \rightarrow L_4,$ $A_5 \rightarrow L_1 \oplus L_2, A_6 \rightarrow L_3 \oplus L_4$

Tabelle A.2: Bestimmung von irreduziblen Darstellungen möglicher Streuprozesse 2. Ordnung (Obertöne und Kombinationen) in Wurtzit-Struktur an die hochsymmetrische Punkte der Brillouin-Zone. (Die Zuordnungen sind der Tabelle aus der Siegle *et al.* [Sie97a] entnommen.)

Punkt der BZ	Irred. Darstellungen	Obertöne	Kombinationen
$\Gamma; C_{6v}$	$A_1 \rightarrow \Gamma_1$	$[\Gamma_1]^2, [\Gamma_3]^2 \supset A_1$	$\Gamma_1 \times \Gamma_1, \Gamma_3 \times \Gamma_3 \supset A_1$
	$A = \Gamma_3$	$[\Gamma_5]^2, [\Gamma_6]^2 \supset A_1, E_2$	$\Gamma_5 \times \Gamma_5, \Gamma_6 \times \Gamma_6 \supset A_1, E_2$
	$E_1 = \Gamma_5$		$\Gamma_1 \times \Gamma_5, \Gamma_3 \times \Gamma_6, \Gamma_5 \times \Gamma_6 \supset E_1$
	$E_2 = \Gamma_6$		$\Gamma_1 \times \Gamma_6, \Gamma_3 \times \Gamma_5 \supset E_2$
$A; C_{6v}$	$\Gamma_i \rightarrow A_i$	$[A_i]^2 \supset A_1$	$A_I \times A_I \supset A_1$
	$A_I = A_1 + A_3$	$[A_{II}]^2 \supset A_1, E_1, E_2$	$A_{II} \times A_{II} \supset A_1, E_1, E_2$
	$A_{II} = A_5 + A_6$		$A_I \times A_{II} \supset E_1, E_2$
$K; C_{3v}$	$A_1 \rightarrow K_1$	$[K_1]^2, [K_2]^2 \supset A_1$	$K_1 \times K_1, K_2 \times K_2 \supset A_1$
	$A_1 \rightarrow K_2$	$[K_3]^2 \supset A_1, E_2$	$K_3 \times K_3 \supset A_1, E_1, E_2$
	$E_1 \rightarrow K_3$		$K_1 \times K_3, K_2 \times K_3 \supset E_1, E_2$
	$E_2 \rightarrow K_3$		
$H; C_{3v}$	$H_I = H_1 + H_2$	$[H_I]^2 \supset A_1$	$H_I \times H_I \supset A_1$
	H_3	$[H_3]^2 \supset A_1, E_1$	$H_3 \times H_3 \supset A_1, E_1, E_2$
			$H_I \times H_3 \supset E_1, E_2$
$M; C_{2v}$	$A_1 \rightarrow M_1$	$[M_1]^2, [M_2]^2 \supset A_1, E_2$	$M_i \times M_i \supset A_1, E_2$
	$E_1 \rightarrow M_3 + M_4$	$[M_3]^2, [M_4]^2 \supset A_1, E_2$	$M_1 \times M_2, M_3 \times M_4 \supset E_2$
	$E_2 \rightarrow M_1 + M_2$		$M_1 \times M_3, M_1 \times M_4 \supset E_1$
			$M_2 \times M_3, M_2 \times M_4 \supset E_1$
$L; C_{2v}$	$L_I = L_1 + L_3$	$[L_I]^2, [L_{II}]^2 \supset A_1, E_1, E_2$	$L_I \times L_I, L_{II} \times L_{II} \supset A_1, E_1, E_2$
	$L_{II} = L_2 + L_4$		$L_I \times L_{II} \supset E_1, E_2$

Anhang B

Gitterdynamik der Substrate

Tabelle B.1: Zusammenstellung der experimentellen Phononenfrequenzen in GaAs und ihre Zuordnung zu den Obertönen und Kombinationen. Die Frequenzen aus den Ramanspektren sind der Arbeit von J. Maultzsch (a) und die aus der Neutronenstreuung der Arbeit von Strauch und Dorner [Str90] (b) entnommen.

Ramanspektren	Neutronenstreuung	Zuordnung
a)	b)	
160	163	2 TA(X)
222	223	2 IA(K)
-	305	TA+LA(L)
-	307	TA+LO(X)
-	322	TA+LO(X)
-	327	TA+TO(L)
334	338	TA+LO(X)
458	450	2 LA(X)
509	505	LO+TO(L)
508	513	2 TO(X)
533	527	2 TO(L)
583	586	2 LO(Γ)

Im Folgenden werden die für diese Arbeit verwendeten Substrate wie GaAs, InAs und Saphir und einige ihrer wichtigsten Eigenschaften beschrieben. Hierbei wird vor allem auf die für die Gitterdynamik relevanten Parameter eingegangen.

GaAs besitzt eine kubische Zinkblende-Struktur und mit zwei Atomen in der Einheitszelle. In Raman-Spektren 1. Ordnung beobachtet man die longitudinalen Moden bei $\omega_{TO}=269 \text{ cm}^{-1}$ (300K) und bei $\omega_{LO}=292 \text{ cm}^{-1}$ (300K) [Ric76].

Tabelle B.2: Zusammenstellung der experimentellen Phononenfrequenzen in InAs und ihre Zuordnung zu den Obertönen und Kombinationen.

Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
84	2 TA(L)	320	2 LA(X)
108	2 TA($\Delta \rightarrow K$)	343	LO+LA(L)
115	2 TA(W)	363	TO+LA(L)
160	2 LA($\sim K$)	373	LO+LA(X)
167	TO-TA($\Delta \rightarrow K$)	387	TO+LA(X)
175	TO-TA(L)	405	2 LO(L), 2LO(X)
220.5	TO(Γ)	425	TO+LO(L), TO+LO(X)
242	LO(Γ)	437	2 TO(Δ, Σ, Λ)
257	LO+TA(L)	460	TO+LO(Γ)
274	TO+TA($\Delta \rightarrow K$)	484	2 LO(Γ)
285	2 LA(L)		

Saphir hat eine rhombohedrale Kristallstruktur, die der Raumgruppe D_{3d}^3 . Da die Einheitszelle enthält 10 Atome, die zu 30 Schwingungen am Γ -Punkt führen. Die Analyse im Rahmen der Gruppentheorie zeigt, dass die irreduzible Darstellungen für die optischen Moden sind:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{1u} + 5E_g + 4E_u \quad (\text{B.1})$$

und für die akustischen Moden $2A_{2u} + E_u$. Aufgrund des Inversionszentrums dieser Einheitszelle sind die Raman-aktiven Schwingungsmoden IR-verboden und umgekehrt. Somit sind zwei A_{1g} und fünf E_g nur Raman-aktiv, zwei A_{2u} und vier E_u nur IR-aktiv und die A_{1u} und A_{2g} Schwingungen sind weder Raman- noch IR-aktiv. Die Schwingungsmoden in Saphire wurden mittels Raman-Streuung [Kri47, Por67], durch IR-Absorption [Bar63, Ger74] und durch inelastische Neutronen-Streuung [Bia75] untersucht.

Tabelle B.3: Zusammenstellung der Raman und IR-aktiven Moden von Saphir

Symmetrie		Frequenz		
		[Por67]	[Bar63]	[Hei00]
A_{2u}	TO		390	400
	LO		499	513
	TO		571	583
	LO		859	870
E_u	TO		380	386
	LO		383	386
	TO		435	443
	LO		480	480
	TO		565	570
	LO		624	626
	LO		627	636
	LO		886	900
E_g		378		
		432		
		451		
		578		
		751		
A_{1g}		418		
		645		

Literaturverzeichnis

- [Ama89] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu und I. Akasaki. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **28**, L2112 (1989).
- [Amb98] O. Ambacher. J. Phys. D **31**, 2653 (1998).
- [Arg69] C. A. Arguello, D. L. Rousseau und S. P. S. Porto. Phys. Rev. **181**, 1351 (1969).
- [As96] D. J. As, D. Schikora, A. Greiner, M. Lübbbers, J. Mimkes und K. Lischka. Phys. Rev. B **54**, R11118 (1996).
- [As01] D. J. As und U. Köhler. J. Phys.: Condens. Matter **13**, 9823 (2001).
- [As02] D. J. As, U. Köhler, M. Lübbbers und K. Lischka. Phys. Status Solidi A **188**, 699 (2002).
- [Ash68] M. Ashkin, J.H. Parker jr. und D.W. Feldman. Solid State Commun. **6**, 343 (1968).
- [Aus88] D. H. Auston. In Wolfgang Kaiser, Hrsg., *Ultrashort laser pulses and applications*, Band 60 von *Topics Appl. Phys.*, Seite 183. (Springer Verlag Berlin Heidelber New York, 1988).
- [Azu95] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki und S. Nakamura. J. Phys.: Condens. Matter **7**, L129 (1995).
- [Bal83] M. Balkanski, R. F. Wallis und E. Haro. Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983).
- [Bar63] A. S. Barker. Phys. Rev. **132**, 1474 (1963).
- [Bec99] F. Bechstedt und H. Grille. phys. stat. sol. (b) **216**, 761 (1999).
- [Bec00] F. Bechstedt, U. Grossner und J. Furthmüller. Phys. Rev. B **62**, 8003 (2000).

- [Bec03] F. Bechstedt, J. Furthmüller, M. Ferhat, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite and V. Yu Dyvydov, O. Ambacher und R. Goldhahn. *phys. stat. sol. (a)* **195**, 628 (2003).
- [Bia75] H. Bialas und H. J. Stolz. *Z. Phys. B* **21**, 319 (1975).
- [Bil79] H. Bilz und W. Kress. *Phonon Dispersion Relations in Insulators*, Band 10 von *Solid-State Sci.* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1979).
- [Bor12] M. Born und . von Karman. *Z. Phys.* **13**, 297 (1912).
- [Bor14] M. Born. *Ann. Physik* **44**, 605 (1914).
- [Bor88] M. Born und K Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. (Oxford Univ. Press, Oxford, 1988). reprint of the original 1954 edition.
- [BP41] J. Baden-Powell. *View of the Undulatory Theory as Applied to the Dispersion of Light*. (Cambridge University Press, London, 1841).
- [Bra95] O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki und L. Däweritz. *Phys. Rev. B* **52**, R2253 (1995).
- [Bri76] R. J. Briggs und A. K. Ramdas. *Phys. Rev. B* **13**, 5518 (1976).
- [Bro96] I. Broser, G. Kaczmarczyk, P. Thurian, R. Heitz und A. Hoffmann. *J. Cryst. Growth* **159**, 889 (1996).
- [Bun00] C. Bungaro, K. Rapcewicz und J. Bernholc. *Phys. Rev. B* **61**, 6720 (2000).
- [Bun03] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz und M. Grundmann. *Appl Phys. Lett.* **83**, 1974 (2003).
- [Cal77] J. M. Calleja und M. Cardona. *Phys. Rev. B* **16**, 3753 (1977).
- [Car80] R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, M. A. Renucci und A. Zwick. *Phys. Rev. B* **22**, 4808 (1980).
- [Car82] M. Cardona. In M. Cardona und G. Güntherodt, Hrsg., *Light Scattering in Solids II*, Band 50 von *Topics Appl. Phys.* (Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1982).

- [Cas59] R. C. Casella. Phys. Rev. **114**, 1514 (1959).
- [Cha94] D. J. Chadi. Phys. Rev.Lett. **72**, 534 (1994).
- [Chu92] B-C. Chung und M. Gershenson. J. Appl. Phys. **72**, 651 (1992).
- [Cin86] A. Cingolani, M. Ferrara, M. Lugara und G. Scamarcio. Solid State Commun. **58**, 823 (1986).
- [Cra71] A. P. Cracknell. *Angewandte Gruppentheorie; Einführung und Originaltexte*. (Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1971).
- [Dam66] T. C. Damen, S. P. S. Porto und B. Tell. Phys. Rev. **142**, 570 (1966).
- [Dav98] V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnow, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky und R. A. Evarestov. Phys. Bev. B **58**, 12899 (1998).
- [Dav02] 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 und O. Semchinova and J. Graul. phys. stat. sol. (b) **229**, R1 (2002).
- [dlC92] R. M. de la Cruz, R. Pareja, R. Gonzalez, L. A. Boatner und Y. Chen. Phys. Rev. B **45**, 6581 (1992).
- [dM96] P. de Mierry, O. Ambacher, H. Kratzer und M. Stutzmann. Phys. Status Solidi A **158**, 587 (1996).
- [Dyc98] J. S. Dyck, K. Kash, K. Kim, W. R. L. Lambrecht, C. C. Hayman, A. Argoitia, M. T. Grossner, W. L. Zhou und J. C. Angus. Mat. Res. Symp. Proc. **482**, 549 (1998).
- [Ein07] A. Einstein. Ann. Physik **22**, 180 (1907).
- [Fee83] R. M. Feenstra, R. J. Hauenstein und T. C. McGill. Phys. Rev. B **28**, 5793 (1983).
- [Fee84] R. M. Feenstra, R. J. Hauenstein und T. C. McGill. Proc. Int. Conf. on Defects in Semiconductors, 1091 (1984).
- [Fil96] L. Filippidis, H. Siegle, A. Hoffmann, C. Thomsen, K. Karch und F. Bechstedt. phys. stat. sol. (b) **198**, 621 (1996).

- [Fis95] S. Fischer, C. Wetzel, E. E. Haller und B. K. Meyer. Appl. Phys. Lett. **67**, 1298 (1995).
- [Fon83] A. L. A. Fonseca und J. Bauche. Z. Physik A **314**, 275 (1983).
- [Fre32] J. Frenkel. *Wave Mechanics*. (Oxford University Press, Oxford, 1932).
- [Gan67] A. K. Ganguly und J. L. Birman. Phys. Rev. **162**, 806 (1967).
- [Göb97] C. Göbel, C. Schrepel, U. Scherz, P. Thurian, G. Kaczmarczyk und A. Hoffmann. Mater. Sci. Forum **258-263**, 1173 (1997).
- [Göb99] C. Göbel, K. Petzke, C. Schrepel und U. Scherz. Physica B **273-274**, 759 (1999).
- [Ger74] F. Gervais und B. Piriou. J. Phys. C **7**, 2374 (1974).
- [Gia91] P. Giannozzi, S. R. Gironcoli, P. Pavone und S. Baroni. Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).
- [Gil98] In B. Gil, Hrsg., *Group III Nitride Semiconductor Compounds*. (Clarendon Press, Oxford, 1998).
- [Gon01] A.R. Goni, H. Siegle, K. Syassen, C. Thomsen und J.-M. Wagner. Phys. Rev. B **64**, 035205 (2001).
- [Gor76] I. S. Gorban und V. I. Lugovoi. Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii **24**, 333 (1976).
- [Gor97] R. G. Gordon. AIP Conference Proceedings **394**, 39 (1997).
- [Ham40] W. R. Hamilton. *Mathematical Papers*. (Cambridge University Press, London, 1940).
- [Har99a] H. Harima, T. Inoue, S. Nakashima, H. Okumura, M. Ishida, S. Yoshida, T. Koizumi, H. Grille und F. Bechstedt. Appl. Phys. Lett. **74**, 191 (1999).
- [Har99b] H. Harima, T. Inoue, Y. Sone, S. Nakashima, M. Ishida und M. Taneya. phys. stat. sol. (b) **216**, 789 (1999).
- [Hay78] W. Hayes und R. Loudon. *Scattering of Light by Crystals*. (Wiley Intersci. Pub. New-York, 1978).

- [Hei67] G. Heiland und H. Lüth. Solid State Commun. **5**, 199 (1967).
- [Hei92] R. Heitz, A. Hoffmann und I. Broser. Phys. Rev. B **45**, 8977 (1992).
- [Hei00] R. Heid, D. Strauch und K.-P. Bohnen. Phys. Rev. B **64**, 8625 (2000).
- [Hew70] A. W. Hewat. Solid State Commun. **8**, 187 (1970).
- [Hir93] M. Hiramatsu, T. Detchprohm und I. Akasaki. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 1528 (1993).
- [Hof85] A. Hoffmann. *Fine structure spectroscopy of Ni-ions in II-VI semiconductors: A novel method to investigate the electron-phonon interaction in doped semiconductors*. Dissertation, TU Berlin, 1985.
- [Hof90] A. Hoffmann und U. Scherz. J. Crystal Growth **101**, 385 (1990).
- [Hsi54] Y. C. Hsieh. J. Chem. Phys. **22**, 306 (1954).
- [Hu91] J. Hu und R. G. Gordon. Sol. Cells **30**, 437 (1991).
- [Inu95] T. Inushima, T. Yaguchi, A. Nagase, A. Iso und T. Shiraishi. In S Nakashima, H Matsunami, S Yoshida und H Harima, Hrsg., *Silicon Carbide and Related Material 1995 Conf. Kyoto, Japan*, Band 142 von *Inst. Phys. Conf. Ser.*, Seite 971. (IOP Publishing Ltd, 1995).
- [Inu99] T. Inushima, T. Shiraishi und V. Yu. Davydov. Solid State Comm. **110**, 491 (1999).
- [Irm96] G. Irmer, M. Wetzels und J. Monecke. phys. stat. sol. (b) **195**, 85 (1996).
- [Iwa00] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara und S. Niki. J. Cryst. Growth **209**, 526 (2000).
- [Jos01] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda und T. Kawai. Physca B **302**, 140 (2001).
- [Jus81] B. Jusserand und J. Sapriel. Phys. Rev. B **24**, 7194 (1981).
- [Kac00] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann und C. Thomsen. Phys. Rev. B **61**, 5353 (2000).
- [Kan85] E. O. Kane. Phys. Rev. B **31**, 7865 (1985).

- [Kar95] K. Karch, G. Portisch, F. Bechstedt, P. Pavone und D. Strauch. Band 142 von *Inst. Phys. Conf. Ser.*, Kapitel Silicon Carbide and Related Material 1995 Conf. Kyoto, Japan, Seite 7404. (IOP Publishing Ltd, 1995).
- [Kar97a] K. Karch und F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* **56**, 7404 (1997).
- [Kar97b] K. Karch, F. Bechstedt und T. Pletl. *Phys. Rev. B* **56**, 3560 (1997).
- [Kar98] K. Karch, J. M. Wagner und F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* **57**, 7043 (1998).
- [Kas99a] A. Kaschner, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, U. Birkle, S. Einfeldt und D. Hommel. *phys. stat. sol. (b)* **216**, 551 (1999).
- [Kas99b] A. Kaschner, H. Siegle, G. Kaczmarczyk, M. Strassburg, A. Hoffmann, C. Thomsen, U. Birkle, S. Einfeld und D. Hommel. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3281 (1999).
- [Kas01] A. Kaschner, U. Haboeck, M. Strassburg, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H. R. Alves, D.M. Hofmann und B. K. Meyer. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1909 (2001).
- [Kau74] U. G. Kaufmann und P. Koidl. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 791 (1974).
- [Kea66] P. N. Keating. *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966).
- [Kim96] K. Kim, W. R. L. Lambrecht und B. Segall. *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
- [Kle66] P. G. Klemens. *Phys. Rev.* **148**, 845 (1966).
- [Kos57] G. F. Koster. *Sol. State Phys.* **5**, 173 (1957).
- [Koz94] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide und K. Manaba. *J. Appl. Phys.* **75**, 1098 (1994).
- [Kri47] R. S. Krishnan. *Proc. Indian Acad. Sci.* **26A**, 450 (1947).
- [Kub98] M. Kuball, F. Demangeot, J. Frandon, M. A. Renucci, J. Massies, N. Grandjean, R. L. Aulombard und O. Briot. *Appl. Phys. Lett* **73**, 960 (1998).

- [Kub01] M. Kuball, J. M. Hayes, A. D. Prins, N. W. A. van Uden, D. J. Dunstan, Y. Shi und J. H. Edgar. *Appl. Phys. Lett* **78**, 724 (2001).
- [Kun04] H. W. Kunert. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **27**, 251 (2004).
- [Kwo96] H. J. Kwon, Y. H. Lee, O. Miki, H. Yamano und A. Yoshida. *Appl. Phys. Lett* **69**, 937 (1996).
- [Lan28] G. Landsberg und L. Mandelstam. *Naturwiss.* **16**, 57 (1928).
- [Lan82a] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Band 17a, Physik der Elemente der IV. Gruppe und der III-V Verbindungen. (Springer-Verlag Berlin, Berlin/Heidelberg/ New York, 1982).
- [Lan82b] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Band 17b, Physik der der II-VI und I-VII Verbindungen, semimagnetische Verbindungen. (Springer-Verlag Berlin, Berlin/Heidelberg/ New York, 1982).
- [Lee00] J. C. Lee, K. H. Kang, S. K. Kim, K. H. Yoon, I. J. Park und J. Song. *Sol. Energy Mater.* **64**, 185 (2000).
- [Lei94] T. Lei, K. F. Ludwig und T. D. Moustakas. *J. Appl. Phys.* **74**, 4430 (1994).
- [Les94] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, S. Porowski und T. D. Moustakas. *J. Appl. Phys.* **76**, 4909 (1994).
- [Lif43a] E. M. Lifshitz. *J. Phys. U.S.S.R.* **7**, 215 (1943).
- [Lif43b] E. M. Lifshitz. *J. Phys. U.S.S.R.* **7**, 249 (1943).
- [Lif44] E. M. Lifshitz. *J. Phys. U.S.S.R.* **8**, 89 (1944).
- [Lim98] W. Limmer, W. Ritter, R. Sauer, B. Mensching, C. Liu und B. Rauschenbach. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2589 (1998).
- [Lin95] W. T. Lin, L. C. Meng, G. J. Chen und H. S. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2066 (1995).
- [Lin99] A. Link, K. Bitzer, W. Limmer, R. Sauer, C. Kichner, V. Schwegler, M. Kamp, D. G. Ebling und K. W. Benz. *J. Appl. Phys.* **86**, 6256 (1999).

- [Liu99] M. S. Liu, L. A. Bursill, S. Prawer, K. W. Nugent, Y. Z. Tong und G. Y. Zhang. Appl. Phys. Lett. **74**, 3125 (1999).
- [Liu00] Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen und M. Wraback. J. Electron. Mater. **29**, 69 (2000).
- [Loo01] D. C. Look, J. W. Hemsky und J. R. Sizelove. Phys. Rev. Lett. **82**, 2552 (2001).
- [Lou63] R. Loudon. Proc. R. Soc. A **275**, 218 (1963).
- [Lou64] R. Loudon. Adv. phys. **13**, 423 (1964).
- [Lud87] W. Ludwig und C. Falter. *Symmetries in Physics*. (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/ New York, 1987).
- [Lyd41] R. S. Lyddane, R. G. Sachs und E. Teller. Phys. Rev. **59**, 673 (1941).
- [Mad78] O. Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*. (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- [Man70] D. D. Manchon, A. S. Barker Jr., P. J. Dean und R. B. Zetterstrom. Solid State Commun. **8**, 1227 (1970).
- [Man05] F. J. Manjon, B. Mari, J. Serrano und A. H. Romero. J. Appl. Phys. **97**, 053516 (2005).
- [Mar63] A. A. Maradudin, E.W. Montroll und G.H. Weiss. *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. (Academic Press, New York, 1963).
- [Mat96] T. Mattila und R. M. Nieminen. Phys. Rev. B **54**, 1667 (1996).
- [McC95] M. D. McCluskey, E. E. Haller, J. Walker und N. M. Johnson. Phys. Rev. B **52**, 11859 (1995).
- [McC97] M. D. McCluskey, E. E. Haller, J. Walker, N. M. Johnson, J. Vetterhöffer, J. Weber, T. B. Joyce und R. C. Newman. Phys. Rev. B **56**, 6404 (1997).
- [McM67] H. L. McMurry, A. W. Solbrig, J. K. Boyter und C. Noble. J. Phys. Chem. Solids **28**, 2359 (1967).

- [Mel91] S. V. Mel'nichuk, V. I. Sokolov, T. P. Surkova und V. M. Chernov. *Sov. Phys. Solid States* **33**, 1833 (1991).
- [Men84] J. Menendez und M. Cardona. *Phys. Rev. B* **29**, 2051 (1984).
- [Min85] T. Minami, H. Sata, H. Nanta und S. Takata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L781 (1985).
- [Min86] T. Minami, H. Sata, H. Nanta und S. Takata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L776 (1986).
- [Mur95] S. Murugkar, R. Merlin, A. Botchkarev, A. Salvador und H. Morkoc. *J. Appl. Phys.* **77**, 6042 (1995).
- [Nak97] K. G. Nakamura und G. Fasol. *The Blue Laserdiode*. (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [Nau99] J. E. Nause. *III-Vs Review* **12**, 28 (1999).
- [Neu89] G. F. Neumark. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1800 (1989).
- [Neu94] J. Neugebauer und C. G. Van de Walle. Band III von *Proceedings of the 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors*, Seite 2327. (World Scientific, Singapore, 1994).
- [Neu99] J. Neugebauer und C. G. Van de Walle. *J. Appl. Phys.* **85**, 3003 (1999).
- [Nik88] A. Nikitenko, S. A. Stenli und N. K. Morozova. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **24**, 1830 (1988).
- [Nip98] J. C. Nipko, C. K. Loong, C. M. Balkas und R. F. Davis. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 34 (1998).
- [Nur01] A. Nuruddin und J. R. Abelson. *Thin Solid Films* **394**, 49 (2001).
- [Nus69] M. A. Nusimovici. *Ann. Phys. (Paris)* **4**, 69 (1969).
- [Nye85] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. (Oxford University Press, Oxford, 1985).
- [Ohk91] K. Ohkawa, T. Karasawa und T. Mitsuyu. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L152 (1991).

- [Oht98] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, M. Sumiya, S. Fuke and T Yasuda und Y. Segawa. *Mater. Sci. Forum* **264**, 1463 (1998).
- [Osa75] K. Osamura, S. Naka und Y. Murakami. *J. Appl. Phys.* **46**, 3432 (1975).
- [Pan76] J. I. Pankove und J. A. Hutchby. *J. Appl. Phys.* **47**, 5387 (1976).
- [Pan86] S. T. Pantelides. *Deep centers in semiconductors : a state of the art approach*. (Gordon and Breach, New York, 1986).
- [Par90] R. M. Park, M. B. Troffer und C. M. Rouleau. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2127 (1990).
- [Par97] C. H. Park und D. J. Chandi. *Phys. Rev. B* **55**, 1299 (1997).
- [Par99] K. Parlinski und Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B* **60**, 15511 (1999).
- [Pea99] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul und F. Ren. *J. Appl. Phys.* **86**, 1 (1999).
- [Pee78] P. B. Peery und R. F. Rutz. *Appl. Phys. Lett.* **33**, 319 (1978).
- [Per92] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. S. Miguel, I. Grzegory und A. Polian. *Phys. Rev. B* **45**, 83 (1992).
- [Pet92] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell und J. E. Greene. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2491 (1992).
- [Pet97] K. Petzke, C. Göbel, C. Schrepel, P. Thurian und U. Scherz. *Mater. Sci. Forum* **258-263**, 1179 (1997).
- [Pop97] G. Popovici, W. Kim, A. Botchkarev, H. Tang, H. Morkoc und J. Solomom. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3385 (1997).
- [Por67] S. P. S. Porto und R. S. Krishnan. *J. Chem. Phys.* **47**, 1009 (1967).
- [Pow93] R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim und J. E. Greene. *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993).
- [Pre88] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling. *Numerical Recipes in C*. (Cambridge University Press, 1988).

- [Pre95] K. Pressel, R. Heitz, L. Eckey, P. Thurian, A. Hoffmann, B.K. Meyer, S. Fischer, C. Wetzel und E. E. Haller. In R. D. Dupuis, S. Nakamura, F. A. Ponce und J. A. Edmund, Hrsg., *1st Int. Symposium on GaN and Related Materials*, Band 395, Seite 491. (Material Research Soc. Symp. Boston, 1995).
- [Pro01] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. A. Nikiskin, N. N. Faleev, H. Temkin und S. Zollner. *Phys. Rev. B* **63**, 125313 (2001).
- [Ram28] C. V. Raman. *Ind. J. Phys.* **2**, 387 (1928).
- [Ram96] M. Ramsteiner, J. Menninger, O. Brandt, H. Yang und K. H. Ploog. *Appl. Phys. Lett* **69**, 1276 (1996).
- [Rüc95] H. Rücker und M. Methfessel. *Phys. Rev. B* **52**, 11059 (1995).
- [Rey96] D. C. Reynolds, D. C. Look und B. Jogai. *Solid State Commun.* **99**, 873 (1996).
- [Ric76] W. Richter. *Resonant Raman Scattering in Semiconductors*, Band 78 von *Springer Tracts in Modern Physics*. (Dover Publications, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976).
- [Rie02] T. Riemann, J. Christen, G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann, A. Zeuner, D. Hofmann und B.K. Meyer. *phys. stat. sol. (b)* **229**, 891 (2002).
- [Ruf01] T. Ruf, J. Serrano, M. Cardona, P. Pavone, M. Pabst, M. Krisch, M. D'Astuto, T. Suski, I. Grzegory und M. Leszczynski. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 906 (2001).
- [Sch79] H. Schulz und K. H. Thiemann. *Solid State Commun.* **32**, 783 (1979).
- [Sch86] M. Scheffler und U. Scherz. *Mater. Sci. Forum* **10**, 353 (1986).
- [Sch92] J. Schoepp. *Dynamischer Jahn-Teller-Effekt: Berechnung des Feinstrukturspektrums, der Isotopieverschiebung und des Zeeman-Verhaltens am tiefen Zentrum Ni⁺² in CdS*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 1992.
- [Sch96] D. Schikora, M. Hankeln, D. J. As, K. Lischka, T. Litz, A. Waag, T. Buhrow und F. Henneberger. *Phys. Rev. B* **54**, R8381 (1996).

- [Sei52] F. Seitz. *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*. (J. Wiley, New York, 1952).
- [Ser04] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona und A. Rubio. *Phys. Rev. B* **69**, 094306 (2004).
- [Sie95] H. Siegle, L. Eckey, A. Hoffmann, C. Thomsen, B. K. Meyer, D. Schikora, M. Hankeln und K. Lischka. *Solid State Comm.* **96**, 943 (1995).
- [Sie96a] H. Siegle, L. Filippidis, G. Kaczmarczyk A. P. Litvinchuk, A. Hoffmann und C. Thomsen. *Proceedings of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors*, Seite 537. (World Scientific, Berlin, Germany, 1996).
- [Sie96b] H. Siegle, P. Thurian, L. Eckey, A. Hoffmann, C. Thomsen, B. K. Meyer, H. Amano, I. Akasaki, T. Detchprohm und K. Hiramatsu. *Appl. Phys. Lett* **68**, 1265 (1996).
- [Sie97a] H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, A. P. Litvinchuk, A. Hoffmann und C. Thomsen. *Phys. Rev. B* **55**, 7000 (1997).
- [Sie97b] H. Siegle, G. Kaczmarczyk, L. Filippidis, P. Thurian, A. Hoffmann und C. Thomsen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **200**, 187 (1997).
- [Sie97c] H. Siegle, I. Loa, P. Thurian, L. Eckey, A. Hoffmann, I. Broser und C. Thomsen. *Appl. Phys. Lett* **70**, 909 (1997).
- [Sie98a] H. Siegle. *Gitterdynamik und Defekte in Gallium- und Aluminiumnitrid*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 1998.
- [Sie98b] H. Siegle, A. Kaschner, A. Hoffmann, I. Broser, C. Thomsen, S. Einfeldt und D. Hommel. *Phys. Rev. B* **58**, 13619 (1998).
- [Sim90] J. C. Simpson und J. F. Cordaro. *J. Appl. Phys.* **67**, 6760 (1990).
- [Sme23] A. Smekal. *Naturwiss.* **11**, 873 (1923).
- [Str90] D. Strauch und B. Dorner. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 1457 (1990).
- [Str91] S. Strite, J. Ruan, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke und H. Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1924 (1991).
- [Str92] S. Strite und H. Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992).

- [Str93] S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi und H. Morkoc. *J. Cryst. Growth* **127**, 204 (1993).
- [Sud98] G. S. Sudhir, Y. Peyrot, J. Krüger, Y. Kim, R. Lockenbrink, C. Kisielowski, M. D. Ribin und E. R. Weber. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **482**, 525 (1998).
- [Sun00] W. H. Sun, S. T. Wang, J. C. Zhang, K. M. Chen, G. G. Qin, Y. Z. Tong, Z. J. Yang, G. Y. Zhang, Y. M. Pu, Q. L. Zhang, J. Li, J. Y. Lin und H. X. Jiang. *J. Appl. Phys.* **88**, 5662 (2000).
- [Sve95] B. V. Sverdlov, G. A. Martin, H. Morkoc und D. J. Smith. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2063 (1995).
- [Tab99] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Schikora und K. Lischka. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [Tal75] D. N. Talwar und Bal K. Agrawal. *Phys. Rev. B* **12**, 1432 (1975).
- [Tan98] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koiuma und Y. Segawa. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [Tem73] P. A. Temple und C. E. Hathaway. *Phys. Rev. B* **7**, 3685 (1973).
- [Tho60] D. G. Thomas. *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 86 (1960).
- [Tho74] K. Thoma, B. Dorner, G. Duesing und W. Wegener. *Solid State Communications* **15**, 1111 (1974).
- [Thu92] P. Thurian, R. Heitz, A. Hoffmann und I. Broser. *J. Cryst. Growth* **117**, 727 (1992).
- [Thu94] P. Thurian, R. Heitz und S. Kleinwächter, A. Hoffmann und I. Broser. *Materials Science Forum* **143-147**, 453 (1994).
- [Thu95] P. Thurian, G. Kaczmarczyk, H. Siegle, R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser, B.K. Meyer, R. Hoffbauer und U. Scherz. *Materials Science Forum* **196-201**, 1571 (1995).
- [Thu97] P. Thurian, R. Heitz, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann und I. Broser. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **201**, 411 (1997).

- [Tra84] T. A. Transley und C. P. Foley. *Electron. Lett.* **20**, 1066 (1984).
- [Tsu05] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma und M. Kawasaki. *Nature Materials* **4**, 42 (2005).
- [Uen92] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura und K. Takemara. *Phys. Rev. B* **45**, 10123 (1992).
- [Uen94] M. Ueno, M. Yoshida und A. Onodera. *Phys. Rev. B* **49**, 14 (1994).
- [Van78] M. Vandevyver und P. Plumelle. *Phys. Rev. B* **17**, 675 (1978).
- [Vid78] R. Vidano und B. D. Fischbach. *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 13 (1978).
- [Wag99] J. M. Wagner, G. Portisch, K. Karch und F. Bechstedt. *Materials Science and Engineering B* **59**, 248 (1999).
- [Wan97] K. Wang und R. P. Reeber. In F A Ponce, S P DenBaars, B K Meyer, S Nakamura und S Stride, Hrsg., *Nitride Semiconductors*, Band 482 von *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Seite 863. (Materials Research Society, Warrendale Pennsylvania, 1997).
- [Wan01] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu und R. P. H. Chang. *J. Crystal Growth* **226**, 123 (2001).
- [Web99] J. B. Webb, H. Tang, S. Rolfe und J. B. Bardwell. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 953 (1999).
- [Web01] H. Tang J. B. Webb, J. B. Bardwell, S. Raymond, J. Salzman und C. Uzan-Saguy. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 757 (2001).
- [Wei84] B. A. Weinstein und R. Zallen. In M. Cardona und G. Güntherodt, Hrsg., *Light Scattering in Solids IV*, Band 54 von *Topics Appl. Phys.* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1984).
- [Wet96] C. Wetzels, A.L. Chen, T. Suski, J. W. Ager III und W. Walukiewicz. *Phys. Status Solidi B* **198**, 243 (1996).
- [Wet97] C. Wetzels, T. Suski, J. W. Ager III, E. R. Weber, E. E.Haller, S. Fischer, B. K. Meyer, R. J. Molnar und P. Perlin. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3923 (1997).

- [Wet00] C. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki, J. W. Ager III, I. Grzegory, M. Topf und B. K. Meyer. Phys. Rev. B. **61**, 8202 (2000).
- [Wie99] N. Wieser, O. Ambacher, H. Angerer, R. Dimitrov, M. Stutzman, B. Stritzker und J. K. N. Lindner. phys. stat. sol. (b) **216**, 807 (1999).
- [Zeu02] A. Zeuner, H. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, A. Hoffmann, G. Kaczmarczyk, M. Heuken, A. Krost und J. Bläsing. Phys. Rev. B **229**, 907 (2002).
- [Zha97] J. M. Zhang, T. Ruf, M. Cardona, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. M. Wagner und F. Bechstedt. Phys. Rev. B **56**, 14399 (1997).
- [Zha98] S. B. Zhang, S.-H. Wei und A. Zunger. J. Appl. Phys. **83**, 3192 (1998).
- [Zha00] S. B. Zhang, S.-H. Wei und A. Zunger. Phys. Rev. Lett **84**, 1232 (2000).
- [Zie81] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann und G. Stover. Phys. Status Solidi A **66**, 635 (1981).
- [Zig81] M. Zigone, M. Vandevyver und D. N. Talwar. Phys. Rev.B **24**, 5763 (1981).
- [Zol97] J. C. Zolper, H. H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton, M. Hagerott-Crawford und R. F. Karlicek Jr. Appl. Phys. Lett. **70**, 2729 (1997).
- [Zyw99] T. K. Zywietz. *Thermodynamische und kinetische Eigenschaften von Galliumnitrid-Oberflächen*. Dissertation, TU Berlin, 1999.

Danksagung

Am Ende angekommen, möchte ich allen herzlich danken, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. C. Thomsen möchte ich dafür danken, dass ich unter seiner Betreuung und in seiner Arbeitsgruppe diese Promotion verwirklichen konnte. Das umfasst sein stetes Interesse am Fortkommen dieser Arbeit, die anregenden Diskussionen sowie seinen praktischen und fachlichen Rat.

Herr Priv.-Doz. Dr. A. Hoffmann begleitete diese Arbeit mit großem persönlichem Engagement und hatte trotz chronischen Zeitmangels immer ein offenes Ohr und Zeit für ungezählte Diskussionen. Seine wertvollen Ratschläge waren mir immer eine grosse Unterstützung.

Bei Herr Prof. E. Sedlmayr möchte ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Bei den langjährigen wissenschaftlichen Weggefährten Dr. A. Kaschner, Dr. A. Göldner, Dr. V. Kutzer, Dr. H. Siegle, Dr. M. Straßburg, Dr. H. Born und meinem früheren Betreuer Dr. P. Thurian möchte ich mich für die fruchtbare Zusammenarbeit und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Auch meiner Zimmerkollegin Dipl.-Phys. Ute Haboeck sei ausdrücklich für ihre Unterstützung und das intensive Korrekturlesen gedankt. Ihre Hinweise und Denkanstöße halfen mir aus mancher geistigen Verknotung wieder heraus.

Meinen langjährigen Mitstreitern während des Studiums an der TU Berlin Dipl.-Phys. R. Hoffbauer und Dipl.-Phys. C. Schrepel bin ich verbunden für ihre Unterstützung bei LINUX- und Programmierfragen.

Den technischen Mitarbeitern B. Schöler, N. Zielinski, J. Döhring, N. Lindner, W. Kaczmarek, M. Sofsky, und H. Perls sei dafür gedankt, dass sie immer, obwohl auch andere Arbeiten anstanden, Zeit fanden, zur Realisierung der experimentellen Aufbauten beizutragen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wäre ohne die vielen guten Proben nicht möglich gewesen. Ihren Herstellern sei hiermit gedankt.

Allen namentlich nicht erwähnten Mitgliedern der Arbeitsgruppe Thomsen/Hoffmann, die ausschlaggebend für das freundliche, offene und kreative Arbeitsklima waren, gilt mein besonderer Dank.

Ohne die jahrelange Unterstützung meiner ganzen Familie und meiner Lebensgefährtin Kornelia Badura wäre diese Arbeit nicht entstanden. Bedanken möchte ich mich außerdem für das Verständnis für die z.T. ungewöhnlichen Arbeitszeiten und dass sie mir trotz allem auch in schwierigen Zeiten immer zur Seite stand und mich unterstützte. Danke!