

# Zusammenfassung

Seit einigen Jahren gibt es großes Interesse an “dilute nitride alloys” - Gruppe III-V Halbleitern mit geringer Beimischung an Stickstoff. Die Mischung von konventionellen III-V Halbleitern mit N führt zu einer starken Verbiegung der Bandlücke und eröffnet damit einen viel versprechenden Ansatz, die optischen Eigenschaften zu kontrollieren. Diese einzigartige Eigenschaft macht solche Legierungen interessant für verschiedenste Anwendungen von Infrarot-Lasern bis hin zu Tandem-Photovoltaik-Solarzellen. Während ursprünglich die Realisierung solcher Legierungen als einfach angenommen wurde, stellte sich die praktische Realisierung mit Hilfe von Kristallwachstums-Techniken als überaus schwierig heraus. Ein großes Problem stellt die extrem geringe Löslichkeit von N in III-V Halbleitern im thermodynamischen Gleichgewicht dar. Weitere Probleme entstehen durch die starke räumliche Verteilung sowie der Tendenz zur Phasenseparation und 3D Inselwachstum. Während eine Vielzahl experimenteller Anstrengungen entsprechenden Problemlösungen gewidmet ist, blieb ein Verständnis der grundlegenden Mechanismen dieser Wachstumsschwierigkeiten bisher aus.

Um die N-Konzentration zu erhöhen, die Qualität zu verbessern sowie die lokale Anordnung der Atome zu kontrollieren, ist ein theoretisches Verständnis der grundlegenden physikalischen Mechanismen, die das Wachstum der III-V verdünnten Stickstoff Legierungen auf atomarer Ebene beeinflussen, erforderlich. Hochmoderne *ab-initio* Simulationen bieten einen leistungsfähigen und viel versprechenden Zugang um dieses Ziel zu erreichen. Zu diesem Zwecke sind großskalige Simulationen solcher Mehr-Komponenten-Legierungen wichtig. Jedoch sind für Wachstumssimulationen unter realistischen Systemgrößen die ausschließlich *ab-initio* basierten Methoden zu rechenintensiv. Das Hauptziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung der notwendigen Methoden und Konzepte um eine realistische Beschreibung durch Simulationen von kleineren Teilsystemen zu garantieren und mit diesen ein genaues Verständnis und Vorhersagen zu erzielen.

Im ersten Teil behandeln wir das Problem der beschränkten Löslichkeit von Stickstoff und diskutieren Ansätze um diese zu erhöhen. Insbesondere konzentrieren wir uns auf die Möglichkeiten, die durch die erhöhte Löslichkeit an der Oberfläche gegeben sind und wie diese in der Praxis umgesetzt werden können. Eine genaue Beschreibung der N-Konzentration als Funktion der Wachstumsbedingungen sowie der Löslichkeitsgrenzen wird durch die Berechnung detaillierter Phasen-Stabilitäts-Diagramme basierend auf der *ab-initio* Thermodynamik und in Kombination mit Monte-Carlo-Simulationen für die N-Substitutionsmöglichkeiten in GaAs und InAs Kristallen sowie den Ober-/Suboberflächen erzielt. Im Gegensatz zum Kristall finden wir, dass die Löslichkeit von N an den Oberflächen wesentlich größer ist sowie ein komplexeres Verhalten als Funktion der Wachstumsbedingungen aufweist. Ausgehend von diesen Resultaten

---

werden optimale Wachstumsbedingungen für die Stickstoff-Beimischung und kinetische Pfade der Adatomdiffusion vorhergesagt, um eine maximale Stickstoff-Konzentration zu erzielen.

Anschließend wird die Oberflächen-Kinetik analysiert. In einem ersten Schritt konzentrieren wir uns darauf, ein komplettes Verständnis der N-Adatom-Diffusion auf der GaAs Oberfläche zu erhalten, was sich als besonders herausforderndes Problem darstellt. Das komplizierte Diffusionsverhalten führt zunächst zu einem Zusammenbruch der konventionellen Herangehensweisen und üblichen Methoden zur Diffusions-Analyse. Ausgehend von einer gründlichen Analyse identifizieren wir die zugrunde liegenden Probleme und entwickeln entsprechende Lösungen. Im zweiten Schritt betrachten wir mögliche kinetische Pfade für die Inkorporation von Stickstoff auf und unterhalb der Oberfläche. Für diese Oberflächen werden die relevanten Diffusionspfade im Detail studiert sowie die damit verbundenen Barrieren und die korrespondierenden Reaktionsraten unter typischen Wachstumstemperaturen bestimmt. Basierend auf diesen Resultaten und mit Hilfe von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen konnte die Diffusion sowie der Einbau von Stickstoffatomen vollständig analysiert und verstanden werden. Eine wichtige Schlussfolgerung dieser Ergebnisse ist, dass im Gegensatz zum bisherigen Verständnis, der Einbau von Stickstoff in der Suboberfläche nicht unter typischen MBE Wachstumsbedingungen realisierbar ist, da der Einbau auf der Oberfläche kinetisch deutlich bevorzugt ist.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse ermöglichen die Ableitung wichtiger Schlussfolgerungen: Durch das Aufzeigen der aktiven Einbaumechanismen und basierend auf den Löslichkeits-Phasen-Diagrammen lassen sich die Wachstumsbedingungen identifizieren, die im Experiment realisiert werden sollten um den Stickstoff-Einbau zu maximieren. Eine zweite wichtige Schlussfolgerung, die sich aus dem hier gewonnenen Verständnis der Wechselwirkung zwischen In- und den N-Atomen in quaternären Stickstoff-Legierungen ergibt, ist die Identifizierung der Triebkräfte für die bisher unverstandene Korrelationen und Antikorrelationen der chemischen Zusammensetzung zu identifizieren. Auf Grund der in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen gelang es damit erstmals einen detaillierten Einblick in die Wachstumsprozesse von dilute nitrides zu erhalten. Abschließend sei angemerkt, dass die hier entwickelten und verwendeten Methoden allgemein anwendbar sind – das hier studierte Legierungssystem stellt einen Prototyp für stark gitterfehlangepasste Mehr-Komponenten-Systeme dar, die mit konventionellen theoretischen Ansätzen nicht bzw. nur sehr approximativ beschreibbar sind.