In situ Rastertunnelmikroskopie an III-V-Halbleiternanostrukturen während der Metallorganischen Gasphasenepitaxie

vorgelegt von
Diplom-Physiker Raimund Kremzow
aus Berlin

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. M. Lehmann
Berichter:	Prof. Dr. M. Kneissl
Berichter:	Prof. Dr. W. Richter

Tag der wissenschaftlichen Aussprache:
22. Oktober 2010

Berlin 2010
- D83 -

In situ Rastertunnelmikroskopie an III-V-Halbleiternanostrukturen während der Metallorganischen Gasphasenepitaxie

von
Raimund Kremzow

Im Hinblick auf das große Interesse an der Entwicklung von optoelektronischen Bauelementen basierend auf Quantenpunkt-Nanostrukturen (z.B. Einzelphotonenemitter) wurden in dieser Arbeit systematisch verschiedene Wachstumsmechanismen von III-V-Halbleiterverbindungen während der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) in Echtzeit (*in situ*) untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu ein Rastertunnelmikroskop (STM) für den Einsatz während der MOVPE als ein neuartiges Messinstrument weiterentwickelt. Mit diesem STM konnten erstmalig systematisch topografische Morphologieveränderungen von Realraumstrukturen auf Halbleiteroberflächen während ausgewählter MOVPE-Prozesse *in situ* beobachtet und charakterisiert werden. Die Umgebungsbedingungen der MOVPE (hohe Temperaturen, 100 mbar Atmosphärendruck, metallorganische Ausgangsstoffe und externe Störeinflüsse) stellten dabei eine große Herausforderung an das Messinstrument dar. Durch die Kombination mit der Spektroskopischen Ellipsometrie (SE) als optische Charakterisierungsmethode wurden simultan zum STM auch optische *in situ* Untersuchungen ermöglicht.

Als erstes Materialsystem wurde das InN-Schicht- bzw. InN-Quantenpunkt-Wachstum mit tertiär-Butylhydrazin (tBHy) als alternative Stickstoffquelle und Trimethylindium (TMIn) auf *c*-orientierten GaN/Saphir-Substraten untersucht. Die Ergebnisse aus der Kombination von *in situ* und *ex situ* Messtechniken ließen ausschließlich auf ein Indium-Droplet-Wachstum schließen, welches im direkten Widerspruch zu theoretischen Vorhersagen des InN-Wachstums steht. Diese Ergebnisse geben Hinweise auf mögliche parasitäre Vorreaktionen der verwendeten Ausgangsstoffe bzw. auf eine mögliche Inkonsistenz in den thermodynamischen Größen von InN, da dieses Materialsystem noch erforscht wird.

Im weiteren Verlauf wurde das Schichtwachstum von $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs(001) *in situ* bei unterschiedlichen Stöchiometrien hinsichtlich der Entwicklung der kritischen Schichtdicke untersucht. Durch eine Kombination aus optischen *in situ* Techniken konnte eine systematische Abnahme der kritischen Schichtdicke bei zunehmendem Indium-Anteil gezeigt werden, welche in Übereinstimmung mit theoretischen Modellen stehen. Das begrenzende Auflösungsvermögen dieser Methoden motiviert dabei den kombinierten Einsatz von *in situ* STM und SE zur Formulierung neuer Wachstumsmodelle.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden Reifungsprozesse von InAs-Quantenpunkten auf Si-dotiertem GaAs(001) direkt nach deren Wachstum während des Temperns unter verschiedenen Temperaturen erstmalig durch zeitaufgelöste STM-Messungen *in situ* untersucht. Die Analyse der zeitabhängigen Dichte- und Radiusverteilungsfunktion der Quantenpunktstrukturen zeigte ein Wachstumsverhalten nach der klassischen Ostwald-Reifung in der Formulierung nach Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW-Theorie). Die experimentelle STM-Analyse konnte eine Wachstumsbegrenzung durch InAs-Materialtransport von bzw. zu den InAs-Quantenpunkten über die Benetzungsschicht somit erstmals *in situ* verifizieren.

In situ Scanning Tunneling Microscopy on III-V-Semiconductor Nanostructures during Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy

by
Raimund Kremzow

In the recent years, there has been a great interest in novel optoelectronic devices based on quantum dot nanostructures like single photon emitters. Hence, in this work different growth mechanisms of III-V compound semiconductors were systematically analyzed in real time (*in situ*) during metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE).

Within this work a novel scanning tunneling microscope (STM) was designed as a new *in situ* measurement technique for MOVPE growth characterization. Topographical changes of nanostructures on semiconductor surfaces, during selected MOVPE growth, were measured *in situ* in real space for the first time using this STM. The growth environment of the MOVPE (high temperatures, typically 100 mbar pressure, metal-organic precursors and external influences) posed a great challenge to the construction of the STM. In combination with spectroscopic ellipsometry (SE), it is also possible to determine the optical properties simultaneously during STM measurements.

The growth of InN layers and quantum dots, with tertiary-butylhydrazine (tBHy) as an alternative nitrogen precursor and trimethylindium (TMIn), on *c*-oriented GaN/sapphire templates was investigated. From a combination of *in situ* and *ex situ* techniques, the experimental results showed only indium droplet growth which was contrary to theoretical predictions. The droplet formation was attributed to the parasitic prereactions of the used precursors. An inconsistency of thermodynamic values of InN was also discussed.

The layer growth of $In_xGa_{1-x}As$ on GaAs(001), with different stoichiometries, was analyzed *in situ* in order to determine the influence of the indium content on the critical layer thickness. The results of the measurements, by a combination of different optical *in situ* methods, showed a systematic decrease of the critical thickness with increasing indium content and showed a good agreement with theoretical models. It could be shown that due to the limited resolution of the optical methods, a novel combination of *in situ* STM and SE is necessary for growth characterization.

In the last part of this work, the ripening of InAs quantum dots on Si-doped GaAs(001) was investigated, during post-growth annealing at different temperatures, with *in situ* STM. The analyzed time-dependent density and radius distribution of the quantum dots showed the characteristics of the Ostwald-Ripening theory of Lifshitz, Slyozov and Wagner (LSW-theory). For the first time, this *in situ* STM analysis could verify the theoretical model for an interface limited growth by InAs material transport from/to the quantum dot structures to/from the wetting layer during MOVPE.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Wachstum von Quantenpunkten **5**
2.1. Eigenschaften niederdimensionaler Strukturen 5
2.2. Verfahren zur Herstellung von Quantenpunkten 7
2.2.1. Epitaxie von Quantenpunkten 8
2.2.2. Kohärente Inseln, Relaxierung und Reifung 10
2.2.3. Selbstorganisation von Nanostrukturen 12
2.2.4. Ostwald-Reifung - Eine theoretische Beschreibung 13
2.3. Forschungsschwerpunkte beim Wachstum von Nanostrukturen 19

3. Experimentelle Wachstums- und Untersuchungsmethoden **21**
3.1. Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) 21
3.2. Reflexionsanisotropie-Spektroskopie (RAS) 23
3.3. Spektroskopische Ellipsometrie (SE) 25
3.4. Rastertunnelmikroskopie (STM) 27
3.4.1. Grundlegendes Funktionsprinzip 28
3.4.2. Theoretische Beschreibung des Tunnelprozesses 29
3.4.3. Rastertunnelspektroskopie (STS) 30
3.5. Vergleich von *in situ* Messmethoden 31

4. *In situ* Rastertunnelmikroskopie während der MOVPE **33**
4.1. *In situ* STM unter verschiedenen Umgebungsbedingungen 33
4.1.1. *In situ* STM während der Molekularstrahlepitaxie 33
4.1.2. *In situ* STM unter MOVPE-ähnlichen Bedingungen 35
4.1.3. Vergleich von MBE- und MOVPE-Wachstumsbedingungen 35
4.2. Aufbau des *in situ* Rastertunnelmikroskops für die MOVPE 37
4.3. Aktives Kühlschild 47
4.4. Einfluss des *in situ* STM's auf den MOVPE-Prozess 51
4.4.1. Temperatureinfluss auf den MOVPE-Wachstumsprozess 52
4.4.2. Elektromigration 53
4.5. Einfluss der MOVPE auf das *in situ* STM 56
4.5.1. Tunneleffekt unter MOVPE-Bedingungen 56
4.5.2. STM-Spitzenartefakte 57
4.5.3. Einflussfaktoren der MOVPE-Umgebung auf den STM-Aufbau . . 60

4.6. Kombination *in situ* STM und Spektroskopische Ellipsometrie (SE) 61
4.7. Eigenschaften des *in situ* STM's während der MOVPE 63

5. Wachstum von InN mit tBHy als alternative Stickstoffquelle 65
5.1. Wachstum von InN-Halbleiterstrukturen mit Ammoniak 66
5.2. MOVPE-Wachstum mit alternativen Stickstoffquellen 66
5.3. MOVPE von In(N) mit TMIn und tBHy auf GaN 69
5.3.1. Präparation von GaN/Saphir-Templates 70
5.3.2. Wachstumsparameterraum für das Wachstum mit TMIn und tBHy . 72
5.3.3. Charakterisierung des In(N)-Wachstums 72
5.4. Ergebnisdiskussion: InN-Wachstum mit tBHy 77

6. Kritische Schichtdicke von $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs(001) in Abhängigkeit von der Stöchiometrie 79
6.1. Wachstum verspannter $In_xGa_{1-x}As$-Schichten 80
6.2. Wachstum von $In_xGa_{1-x}As$ während der MOVPE 83
6.3. *In situ* Bestimmung der kritischen Schichtdicke beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum 88
6.3.1. Optische *in situ* Charakterisierung der kritischen Schichtdicke . . . 88
6.3.2. Alternative Bestimmungsmöglichkeiten 93

7. Reifung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001) 95
7.1. Analyse von Quantenpunkt-Reifungsprozessen 95
7.2. Probenpräparation für die Reifungsexperimente 98
7.2.1. GaAs(001) $c(4\times4)$-Oberfläche 99
7.2.2. InAs-Quantenpunktwachstum auf GaAs(001) 99
7.3. Reifung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001) während des Ausheilens 102
7.3.1. Ausheilen von InAs-Quantenpunkten bei 475°C 103
7.3.2. Ausheilen von InAs-Quantenpunkten bei 300°C 108
7.3.3. Vergleich der Messergebnisse 109
7.4. Ergebnisdiskussion: Reifungsmodell für InAs-Quantenpunkte auf GaAs(001) 111

8. Zusammenfassung und Ausblick 113

A. *In situ* STM-Komponenten 117

B. Veröffentlichungen 121

Danksagung 125

Abbildungsverzeichnis 127

Tabellenverzeichnis 131

Literaturverzeichnis 133

Kapitel 1: Einleitung

Niederdimensionale Halbleiterstrukturen stellen heutzutage die Basis für neuartige optoelektronische Bauelemente, wie z.B. Einzelphotonenemitter, Laser, Speicherbausteine und Transistoren dar. Die geringen Größen dieser Strukturen ($\approx 10^{-9}m$), die im Bereich der de-Broglie-Wellenlänge liegen, führen zu quantenmechanischen Effekten, welche in Bauelementen gezielt eingesetzt werden. Durch eine Variation der Strukturen in Größe, Dichte, Form und Zusammensetzung können diese Eigenschaften gezielt optimiert werden. Als sogenannten Quantenfilme (engl. *quantum wells*), Quantendrähte (engl. *quantum wires*) oder auch Quantenpunkte (engl. *quantum dots*) tragen solche Strukturen entscheidend zu den Eigenschaften des endgültigen Bauelements bei.

Zur Erzeugung dieser Strukturen existieren verschiedene Herstellungsverfahren. Als wichtigste Methode bei der industriellen Fabrikation von III-V-Verbindungshalbleiterbauelementen wird die metallorganische Gasphasenepitaxie (engl. *metal-organic vapor-phase epitaxy* — MOVPE) eingesetzt. Aufgrund des physikalischen Verständnisses der beteiligten Wachstumsprozesse während der MOVPE können Halbleiterschichten und -strukturen atomlagengenau hergestellt werden. Dabei beschreiben die Gesetze der Kinetik und der Thermodynamik die Entstehung bzw. Entwicklung dieser Schichten und Strukturen. Speziell in neuartigen Materialsystemen ist ein physikalisches Verständnis der beteiligten Wachstumsprozesse während der MOVPE eine generelle Herausforderung in der Festkörperphysik.

In der dynamischen Wachstumsumgebung der MOVPE stellen Halbleiteroberflächen nur Momentaufnahmen des Kristallwachstums dar. Zusätzliche Veränderungen der Umgebungsbedingungen, wie z.B. Temperaturveränderungen durch Hochheizen bzw. Abkühlen der Halbleiterschichten oder Veränderungen im Materialangebot durch Gasflussänderungen, haben einen entscheidenden Einfluss auf das Kristallwachstum. Noch empfindlicher auf solche Veränderungen reagieren Halbleiternanostrukturen.

Es existieren verschiedenste Messmethoden, welche das Wachstum *in situ*, d.h. direkt während des MOVPE-Wachstumsprozesses und in Echtzeit, analysieren können. In der MOVPE-Umgebung ist man jedoch bislang auf optische Charakterisierungsverfahren zur Wachstumsanalyse beschränkt gewesen. Zu den bekanntesten kommerziellen optischen Messtechniken zählen z.B. die Reflexionsanisotropie-Spektroskopie (RAS) und die Spektroskopische Ellipsometrie (SE). Viele grundlegende Eigenschaften von Halbleiteroberflächen, wie u.a. Rauhigkeiten oder auch Oberflächenanisotropien, können mit den erwähnten optischen Methoden *in situ* sehr gut bestimmt werden. Auf Grund der Wellenlänge des Lichts mit typischerweise mehreren hundert Nanometern ist eine Bestimmung der Probeneigenschaften jedoch nur in einem relativ großen Bereich der Probenoberfläche möglich — im Vergleich zur Grö-

ße von Nanostrukturen. Ein Zugang zu zeit- und auch ortsaufgelösten Informationen über die Strukturierung von z.B. einzelnen Nanostrukturen oder auch Morphologien von Halbleiteroberflächen können mit diesen Methoden nicht bestimmt werden. Bislang existierten keine *in situ* Messmethoden für Realabbildungen von Kristalloberflächen im Nanometerbereich während der MOVPE. Aufgrund des potentiellen Informationsgewinnes bei der Wachstumsdynamikanalyse von Nanostrukturen stellt diese Charakterisierungsmöglichkeit aber einen großen Interessenschwerpunkt in der Festkörperphysikforschung dar.

Mit der Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy* — STM) durch G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel konnten Halbleiteroberflächen erstmalig topografisch atomar ortsaufgelöst und untersucht werden. Diese Messmethode stellt heutzutage eine der elementaren Analysemethode in der Oberflächenphysik von Halbleitermaterialien unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen (UHV) bei Drücken von $< 10^{-9}$ mbar dar. Die Implementierung dieser oder ähnlicher sog. Rastersondenmikroskopietechniken in eine MOVPE-Umgebung könnten zur Wachstumsanalyse und Beantwortung der zuvor beschriebenen Fragestellungen verwendet werden. Die extrem unterschiedlichen Umgebungsbedingungen zum UHV, wie z.B. Atmosphärendruck, Temperatur und externe Störeinkopplungen, stellen jedoch eine enorme Herausforderung an die Integration diese Messmethode für den Einsatz während der MOVPE dar.

Innerhalb dieser Doktorarbeit wird sowohl die Entstehung als auch eine Modifikation von Quantenpunkt-Nanostrukturen in gewählten Materialsystemen untersucht, um ein besseres Verständnis über die Kinetik als auch Thermodynamik der beteiligten Wachstumsprozesse während der MOVPE zu gewinnen. Im Schwerpunkt dieser Arbeit wurde dazu erfolgreich ein *in situ* Rastertunnelmikroskop als neuartige Messmethode für den simultanen *in situ* Einsatz mit der SE entwickelt. Durch diese Kombination kann das Halbleiterwachstum während der MOVPE erstmals ortsaufgelöst beobachtet und analytisch beschrieben werden.

Die Integration der STM-Messtechnik in die MOVPE-Umgebung ermöglicht einen einzigartigen Zugang zur *in situ* Analyse der Topografieentwicklung von Halbleiternanostrukturen direkt während ihres Wachstums. Dabei werden u.a. die Grenzen der bisherigen *in situ* Messmethoden anhand aktueller Problemstellungen bei der Charakterisierung von Wachstumsprozessen verdeutlicht. Es wird gezeigt, dass die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse durch den Einsatz der STM-Messtechnik während der MOVPE zur Lösung verschiedener grundlegender Problemstellungen in theoretischen MOVPE-Wachstumsmodellen niederdimensionaler Strukturen beitragen können. Daneben kann diese Messtechnik in dieser neuartigen Messumgebung in verschiedensten Bereichen der Wachstumsanalytik entscheidende Ergebnisse zur Verbesserung von Wachstumsmodelle beitragen.

In den Kapiteln 2 und 3 werden die theoretischen Grundlagen diskutiert. Kapitel 2 gibt einen Überblick über die Herstellung und Wachstumseigenschaften von Quantenpunkten während der MOVPE. Die Grundlagen der experimentellen Untersuchungsmethoden während der MOVPE werden in Kapitel 3 dargestellt.

Kapitel 4 befasst sich mit der Implementierung der Rastertunnelmikroskopie als neuartige *in situ* Messmethode während der MOVPE. Der STM-Aufbau sowie die notwendigen

Modifikationen, die den Einsatz während der MOVPE ermöglichen, werden beschrieben. Einflussfaktoren zwischen dem MOVPE-Wachstumsprozess und dem *in situ* STM werden innerhalb des Kapitels diskutiert. Zusätzliche Modifikationen durch den kombinierten Einsatz mit der SE und die Weiterentwicklung zur Rastertunnelspektroskopie (engl. *scanning tunneling spectroscopy* — STS) werden dabei das Potential dieser Messapparatur demonstrieren.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der *in situ* Analyse von verschiedenen Wachstumsmechanismen beim Quantenpunktwachstum während der MOVPE. Zur systematischen Optimierung von Nanostrukturen werden drei entscheidende Entwicklungsphasen des Quantenpunktwachstums untersucht: 1. Optimierung der Gasphase, 2. Optimierung der Strukturparameter beim Wachstum und 3. Optimierung der Struktureigenschaften nach dem Wachstum.

Als ein für die Forschung interessantes Materialsystem wird das Wachstum von InN auf GaN/Saphir-Substraten mit tertiär-Buthylhydrazin (tBHy) als alternative Stickstoffquelle als Voruntersuchungen zum InN-Quantenpunktwachstum in Kapitel 5 behandelt. Die chemischen Reaktionen der einzelnen Ausgangsstoffe zeigen während der Gasphase untereinander einen entscheidenden Einfluss auf den MOVPE-Wachstumscharakter.

Der Einfluss der Stöchiometrie auf die kritische Schichtdicke beim $In_xGa_{1-x}As$-Schichtwachstum auf GaAs(001) wird in Kapitel 6 gezeigt. Diese Untersuchungen ermöglichen ein tieferes Verständnis der verschiedenen Wachstumsmodi für ein effizientes Quantenpunktwachstum. Ein Zugang zur Wachstumsanalytik und zur *in situ* Bestimmung der kritischen Schichtdicke wird über eine Kombination von optischen *in situ* Messmethoden in diesem Kapitel hergestellt.

In Kapitel 7 wird der Reifungscharakter von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001)-Oberflächen *in situ* für eine Optimierung der Quantenpunktstrukturen nach dem MOVPE-Wachstum untersucht. Eine neuartige simultane Analyse mit STM und SE während der MOVPE ermöglicht dabei erstmalig, die Wachstumsmechanismen während der Reifung von Quantenpunkten *in situ* bestimmen zu können.

Alle Ergebnisse werden am Ende dieser Arbeit in Kapitel 8 zusammengefasst.

Kapitel 2: Wachstum von Quantenpunkten

Quantenpunkte (QP) haben in den letzten 25 Jahren in der Forschung weltweit an deutlichem Interesse gewonnen. Aufgrund der atomähnlichen Energiespektren mit diskreten Energieniveaus haben Quantenpunkte spezielle Eigenschaften, welche potenziell in verschiedenen Bauelementen, wie z.B. Einzelphotonenemitter, Laser und Speicherbausteine, verwendet werden können. Die Anwendung des selbstorganisierten Wachstums von Quantenpunkten eröffnete dabei einerseits die Möglichkeiten einer effektiven Massenproduktion, erforderte aber andererseits auch die Notwendigkeit einer zielgerichteten Erforschung der beteiligten Wachstumsmechanismen. Speziell in neuartigen Bauelementen, wie z.B. Einzelphotonenemittern, werden hohe Anforderungen an das Wachstum von Quantenpunkte gestellt. Homogenität sowohl in Strukturgröße als auch in Strukturdichte stellen hohe Anforderungen an das QP-Wachstum dar, welche ein grundlegendes Verständnis der Wachstumsmechanismen erfordern.

Der Effekt der Selbstorganisation wird in verspannten Materialsystemen durch den Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus (SK-Wachstumsmodus) zur schnellen und reproduzierbaren Bildung von Quantenpunkten verwendet. Daneben kann die Homogenität in Größe und Dichte der Quantenpunkte durch verschiedene Einflüsse, wie z.B. Reifungsprozesse, gezielt bzw. ungewollt noch nachhaltig stark beeinflusst werden.

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften von niederdimensionalen Halbleiterstrukturen erklärt. Die grundlegenden Eigenschaften solcher Strukturen werden im ersten Teil dieses Kapitels aufgezeigt. Im Hinblick auf die Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit werden gezielt die Wachstumseigenschaften von Quantenpunktstrukturen während der MOVPE behandelt. Dabei wird den Wachstumsmechanismen bei der Reifung von Quantenpunkten ein besonderer Stellenwert zugeschrieben.

2.1. Eigenschaften niederdimensionaler Strukturen

Die optischen und elektronischen Eigenschaften eines Halbleiterkristalls werden anhand der Dimensionen, in denen sich die freien Ladungsträger in einem Halbleiterkristall bewegen können, beschrieben. Unterliegen diese einer Beschränkung in einer, zwei oder sogar drei Raumrichtungen unterhalb einer kritischen Größe, die allgemein durch die de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_{Broglie}$ definiert wird,

$$\lambda_{Broglie} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 \cdot E_{kin}}} \tag{2.1}$$

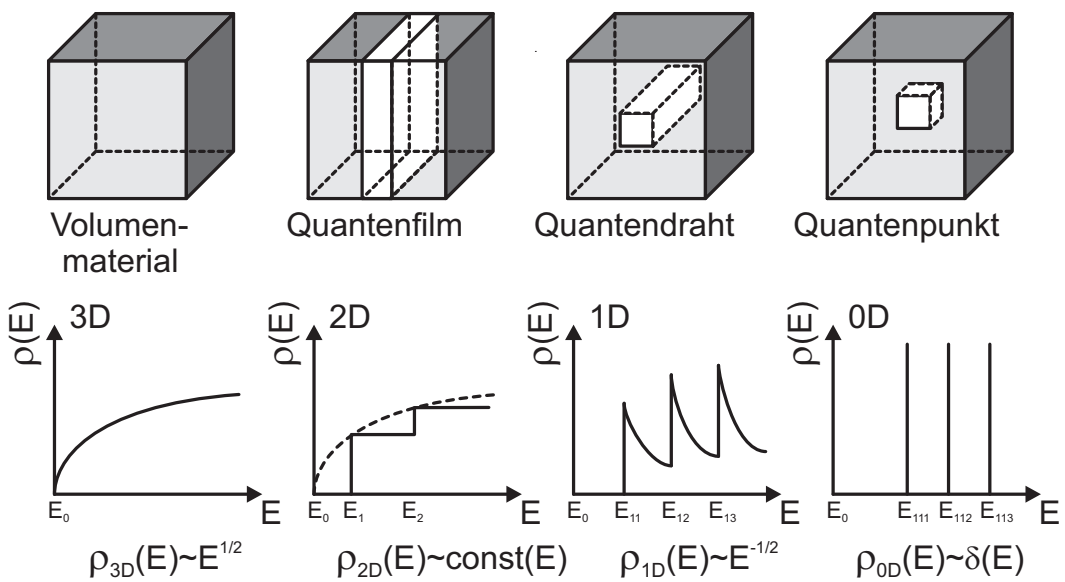


Abbildung 2.1: Veränderung der Zustandsdichte $\rho(E)$ bei Reduktion der Dimension vom Volumenhalbleiter (3D) über Quantenfilm (2D) und Quantendraht (1D) bis zum Quantenpunkt (0D).

so ergeben sich Quanteneffekte im Festkörperkristall, die sich auf die elektronischen Eigenschaften der Halbleiterstrukturen auswirken können (engl. *confinement*). Vorrangig führt dies zu einer Veränderung der Zustandsdichte ρ (engl. *density of states*), wodurch sich das Energiespektrum dieser Strukturen entsprechend dem *Confinement*-Charakter von einem quasi-kontinuierlichen bis zu einem diskreten verändern kann. Die Zustandsdichte entsprechend den möglichen Beschränkungen ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Im Volumenmaterial (engl. *bulk*) können sich die freien Ladungsträger in allen drei Raumrichtungen frei bewegen. Dadurch ergibt sich ein quasi-kontinuierliches Energiespektrum, bei dem die Zustandsdichte einer Wurzelfunktion entspricht. Ein 1-dimensionales *Confinement* liegt in einem Quantenfilm vor — die Zustandsdichte wird durch eine Stufenfunktion beschrieben. In einem Quantendraht liegt ein 2-dimensionales *Confinement* vor. Im Gegensatz dazu sind bei einem Quantenpunkt die Ladungsträger in allen drei Raumrichtungen beschränkt. Die Zustandsdichte nimmt dabei wie bei einem Energiespektrum eines Atoms diskrete Niveaus (δ-Funktion) an:

$$\rho_{DOS}^{0D} = 2\delta(E - E_C) \tag{2.2}$$

Dabei ist ρ_{DOS}^{0D} die Zustandsdichte für ein 3-dimensionales *Confinement*, δ die Deltafunktion und E_C die Eigenenergie der Ladungsträger. Eine ausführliche Herleitung wird z.B. gegeben in [1].

Die notwendigen Größen von Strukturen für ein 3-dimensionales *Confinement* kann ansatzweise über den effektiven Exziton-Bohr-Radius abgeschätzt werden. Dieser ist definiert über:

$$a_B^* = \frac{m}{m^*} \varepsilon a_B \left(n - \frac{1}{2} \right) \tag{2.3}$$

Dabei ist a_B^* der effektive Bohr-Radius in einem Halbleiter, m die freie Elektronenmasse, m^* die effektive Masse der freien Elektronen, ε die dielektrische Konstante und a_B der Bohr-Radius. Abhängig vom Halbleitermaterial variiert a_B^* zwischen 1 nm und 70 nm (z.B. GaAs $\approx$13 nm und InAs $\approx$35 nm) [2]. Während heutzutage die theoretischen Grundlagen über die optischen und elektrischen Eigenschaften von Quantenpunkten gut verstanden sind, zeigt sich deren Herstellung speziell auch in neuartigen Materialsystemen wie InN als ein teilweise sehr empfindlicher Wachstumsprozess. Möglichkeiten der Herstellung von Quantenpunkten werden im nächsten Abschnitt aufgezeigt.

2.2. Verfahren zur Herstellung von Quantenpunkten

Gold-Nanopartikel wurden schon im Mittelalter in Kirchenfenstern zur Farbgebung genutzt. Eine gezielte Verwendung von Nanostrukturen in Farbkantenfiltern oder nichtlinearen Absorbern durch Einschlüsse von Halbleiter-Nanopartikeln konnte erstmals um 1932 in Glas erzielt werden [3]. Zur Herstellung von Nanostrukturen haben sich bis heute verschiedene Verfahren durchsetzen können. Ein guter Einblick in die verschiedenen Methoden wird z.B. in [4] gegeben.

Ende der 1980er Jahre wurden Verfahren wie die Elektronenstrahl-Lithografie oder das selektive Ätzen zur Herstellung von Quantenpunkten erfolgreich angewendet. Die dabei erzeugten Quantenpunktstrukturen waren jedoch hinsichtlich ihrer Größe, optischen Eigenschaften, Dichte und Homogenität für effiziente optoelektronische Bauelemente nicht hinreichend qualifiziert. Hohe Oberflächenrauhigkeiten beim Überwachsen der Spaltflächen nach dem selektiven Ätzen hatten ebenfalls einen negativen Einfluss [5]. Eine hohe Versetzungsdichte in den überwachsenden Schichten war die Folge und wirkte sich negativ auf die elektronischen und optischen Eigenschaften der Quantenpunktstrukturen aus.

In den letzten 20 Jahren konnte ein Durchbruch bei der Herstellung von Nanostrukturen durch die Verwendung des selbstorganisierten Wachstums von Quantenpunkten während der Heteroepitaxie erzielt werden, wodurch heutzutage einzelne Halbleiterschichten und auch Schichtstapel von Quantenpunkten mit einer sehr hohen Dichte, hoher Homogenität und sehr geringer Versetzungsdichte erzeugt werden können. Ein Beispiel dazu ist in Abb. 2.2 dargestellt. Die linke Grafik zeigt eine 3D-Darstellung des STM-Bildes eines einzelnen InAs-Quantenpunktes auf GaAs(001) [6]. Die näherungsweise atomare Auflösung der STM-Aufnahme ermöglicht und zeigt die Darstellung der einzelnen Kristallfassetten

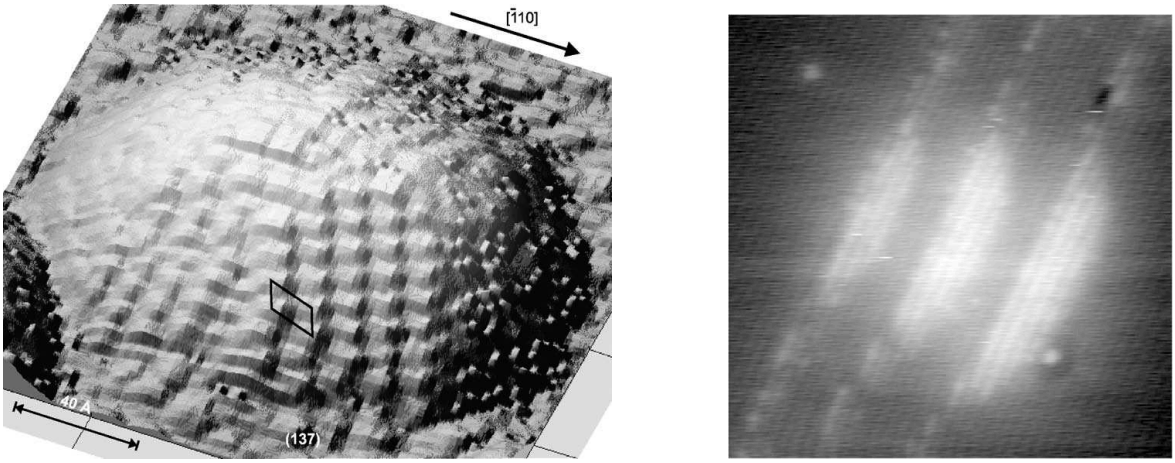


Abbildung 2.2: Struktur und Wachstum von Quantenpunkten: (links) STM-Aufnahme eines InAs-QP auf GaAs(001) [6]; (rechts) STM-Aufnahme eines 3-fachen Quantenpunkt-Schichtstapels im Querschnitt aufgenommen (XSTM) [7].

verschiedener Orientierungen. Die rechte Grafik zeigt einen 3-fachen InAs-Quantenpunkt-Schichtstapel in GaAs(001), aufgenommen im Querschnitt mit STM (XSTM) [7]. Das selbstorganisierte Wachstum, welches im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch erklärt wird, ist für die Anordnung während des Wachstum eines solchen Stapels verantwortlich.

2.2.1. Epitaxie von Quantenpunkten

Die Herstellung von Quantenpunkten mittels Selbstorganisation durch epitaktisches Wachstum stellt heutzutage die Grundlage für hocheffiziente Quantenpunkt-Bauelemente dar. Die Wachstumsmechanismen zur Entstehung von Quantenpunktstrukturen hängen dabei aber von verschiedensten Faktoren ab. Entsprechend den Betrachtungen der jeweiligen Oberflächenenergien der involvierten Halbleiterschichten kann man während des epitaktischen Wachstums zwischen verschiedenen Wachstumsmodi unterscheiden, die im Folgenden erklärt werden.

Die drei entscheidenden Wachstumsmodi während des epitaktischen Wachstums sind in Abb. 2.3 schematisch dargestellt. Der Frank-van-der-Merwe-Wachstumsmodus (FW) beschreibt das gitterangepasste 2-dimensionale Monolagenwachstum von einer epitaktischen Schicht eines Materials auf einer Schicht des gleichen oder eines anderen Materials [8]. Innerhalb eines festgelegten Bereiches, welches durch die Diffusionslänge definiert ist, erfolgt das Wachstum dabei monolagenweise, d.h. eine nächste Monolage beginnt erst dann zu wachsen, wenn die vorherige Monolage vollständig geschlossen ist. Dieser Wachstumsmodus liegt solange vor, wenn nach der Beschreibung der Oberflächenenergieänderung $\Delta\sigma_{OF}$

$$\Delta\sigma_{OF} = \sigma_{Schicht} + \sigma_{GF} - \sigma_{Substrat} \tag{2.4}$$

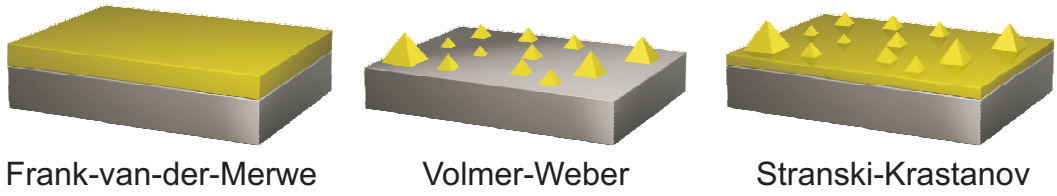


Abbildung 2.3: Mögliche Wachstumsmodi während der Heteroepitaxie: Frank-van-der-Merwe (FW), Volmer-Weber (VW) und Stranski-Krastanov (SK).

die Änderung der Oberflächenenergie des Substrates $\sigma_{Substrat}$ größer oder gleich der Summe der Oberflächenenergie der gewachsenen Schicht $\sigma_{Schicht}$ und der beteiligten Grenzflächenenergien σ_{GF} ist, d.h. nach Gl. 2.4 muss $\Delta\sigma_{OF} \leq 0$ bestehen.

Im Gegensatz dazu liegt beim Volmer-Weber-Wachstumsmodus (VW) ein 3-dimensionales Wachstum vor [9]. Dabei kommt es zur sofortigen Ausbildung von 3-dimensionalen Inseln beim Wachstum auf dem Substrat. Die Oberflächenenergie des Substrates ist hierbei kleiner als die der aufwachsenden Schicht, d.h. $\Delta\sigma_{OF} \geq 0$.

Einen „Mischtyp“ aus einem 2- und einem 3-dimensionalen Wachstumsmodus beschreibt der Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus (SK) [10]. Beim SK-Wachstum ist wie beim FW-Wachstum anfänglich die Oberflächenenergie des Substrates größer, wodurch es zu einem 2-dimensionalen Monolagenwachstum mit kompressiver oder tensiler Verspannung in der aufgewachsenen Schicht kommt. Diese Schicht wird als die Benetzungsschicht (engl. *wetting layer*) bezeichnet. Ab einer bestimmten Schichtdicke, der sog. „kritischen Schichtdicke“, kommt es aufgrund von Energiebilanzänderungen zu einem Übergang von einem 2-dimensionalen zu einem 3-dimensionalen Wachstum, bei dem sich 3-dimensionale Inseln auf der Benetzungsschicht bilden. Entsprechend theoretischen Beschreibungen stellt die kritische Schichtdicke eine materialspezifische Größe dar. Dennoch zeigt sie ein temperaturabhängiges Verhalten, welches durch Unterschiede in der Kinetik und der Thermodynamik der Oberflächen bei unterschiedlichen Wachstumsbedingungen erklärt wird. Ein theoretische und experimentelle Untersuchung von Meixner et al. in [11] zeigt das Zusammenwirken und den temperaturabhängigen Vergleich zwischen den kinetischen und thermodynamischen Prozessen während des Wachstums von Quantenpunkten. Dieses Zusammenwirken wird detailliert im nächsten Abschnitt behandelt.

Der SK-Wachstumsmodus ist ein schon seit langem bekannter Wachstumsmodus [10]. Durch sein großes Potenzial für das effiziente Wachstum von Quantenpunktstrukturen wird er heutzutage häufig in verspannten Heterosystemen verwendet und stellt für das in dieser Arbeit verwendete Materialsystem ($In_x(Ga_{1-x})As$ auf GaAs) den entscheidenden Wachstumsmodus für die Herstellung von Nanostrukturen dar.

2.2.2. Kohärente Inseln, Relaxierung und Reifung

In verspannten, dünnen Filmen stellen die Mechanismen der Verspannungsrelaxierung den entscheidenden Einfluss für die Bildung von entweder kohärenten 3D-Inseln, d.h. gleichförmigen, 3-dimensionalen Inseln gebildet durch Selbstorganisation, oder relaxierten Schichten durch Versetzungen dar. Diese Mechanismen werden maßgeblich sowohl durch thermodynamische als auch kinetische Prozesse gesteuert. Ein gutes Beispiel für diese konkurrierenden Prozesse wird u.a. in der Arbeit von Tersoff et al. [12] gegeben, in der die verspannungsinduzierte Relaxierung beim Wachstum verspannter Oberflächen analysiert wird. In Abhängigkeit vom Verspannungsgrad der aufeinander gewachsenen Halbleiterschichten dominieren jeweils thermodynamische oder kinetische Mechanismen, die für eine Relaxierung der Oberfläche verantwortlich sind. Darüber hinaus haben zusätzliche Einflüsse, wie z.B. Temperatur, Einbringung von grenzflächenaktiven Materialien (sog. *surfactants*) oder auch Änderungen in den Schichtzusammensetzungen (Stöchiometrie), einen entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenmorphologie und die Relaxierungsmechanismen.

Für eine analytische Lösung dieser Zusammenhänge existieren einzelne theoretische Beschreibungen zur Berechnung der beteiligten Oberflächen- und Grenzflächenenergien, wie z.B. die freie Energie der Probenoberfläche E_{OF}, die frei werdende Energie bei der Ausbildung von Versetzungen an der Grenzfläche E_{GF} und der Abnahme durch elastische Relaxierung durch Bildung von 3D-Inseln [13, 14]. Wie sich das Wachstum beim Erreichen der kritischen Schichtdicke fortsetzt, hängt dabei von dem Verhältnis der Versetzungsenergie an den Grenzflächen E_{GF} und der Oberfläche ΔE_{OF} durch die Inselbildung ab. Dieses Verhältnis ist in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu der resultierenden Oberflächenmorphologie nach [15] in Abb. 2.4 dargestellt.

Je nach dem Verhältnis von $\Lambda = \frac{E_{GF}}{\Delta E_{OF}}$ entstehen auf diese Weise vollverspannte (kohärente) Inseln, wenn die Oberflächenenergie der 3D-Inseln kleiner im Verhältnis zur Grenzflächenenergie ist, d.h. wenn $\Lambda \geq \Lambda_0$ gilt. Ist $\Lambda < \Lambda_0$, so wird die Bildung von relaxierten Inseln favorisiert. Im letzteren Fall kann zudem auch eine Relaxierung schon vor Erreichen der kritischen Schichtdicke eintreten. Ebenfalls werden kohärente Inseln auch oberhalb einer bestimmten Größe instabil und relaxieren durch Bildung von Versetzungen (allgemein dann als *Cluster* bezeichnet). Experimentelle Untersuchungen bestätigen diese charakteristischen Eigenschaften für zahlreiche Materialsysteme, z.B. für InAs/GaAs [13]. Im Fall von $\Lambda \geq \Lambda_0$ kann die Gesamtenergie der Inseln E_{Insel} nach [4] beschrieben werden durch:

$$E_{Insel} = E_{Fassetten} + \Delta E_{OF} - E^{V}_{Relaxierung} \tag{2.5}$$

Dabei beschreibt $E_{Fassetten}$ die kurzreichweitige Energie der Insel-Fassetten, ΔE_{OF} den Oberflächenenergiegewinn und $E^{V}_{Relaxierung}$ die Energieveränderung durch elastische Relaxierung der Volumenverspannung in der Schicht. In Abhängigkeit von der Größe der Inseln L gelten folgende Proportionalitäten:

$$E_{Fassetten} \propto L \quad \text{mit} \quad E_{Fassetten} = AL \tag{2.6}$$

$$E_{OF} \propto L^2 \quad \text{mit} \quad E_{OF} = BL^2 \tag{2.7}$$

$$E^{V}_{Relaxierung} \propto L^3 \quad \text{mit} \quad E^{V}_{Relaxierung} = CL^3 \tag{2.8}$$

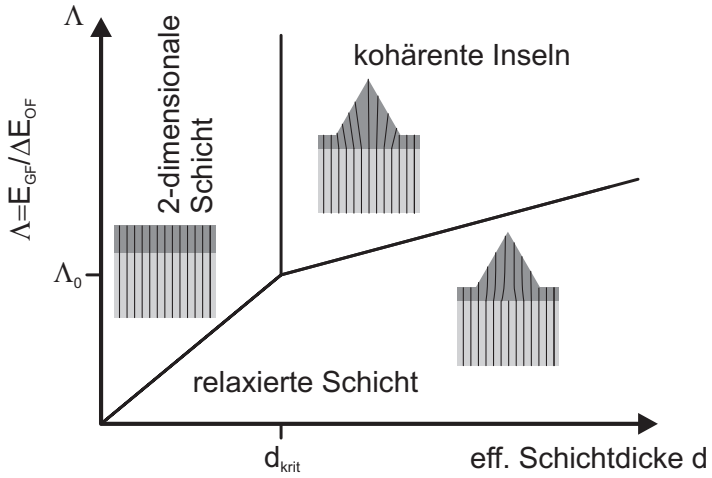


Abbildung 2.4: Idealisiertes Phasendiagramm der bevorzugten Morphologie beim SK-Inselwachstum in Abhängigkeit von der aufgelassenen Materialdicke d und dem energetischen Verhältnis $\Lambda = E_{GF}/\Delta E_{OF}$, der Grenzflächenenergie E_{GF} zur Energieänderung der Oberflächenenergie ΔE_{OF}. Ein relaxiertes Wachstum von Inselstrukturen oder kohärenter Inseln hängt dabei primär von Λ_0 ab (nach [15]).

Solange die Oberflächenenergieänderung im Verhältnis zur kurzreichweitigen Fassettenenergie der Inseln dominiert, ist die Inselformierung energetisch günstiger, solange die Inseln eine kritische Größe oberhalb von

$$L_{kritisch} = \frac{2B}{3C} \tag{2.9}$$

erreichen. Unter diesen Voraussetzungen ist der energetisch günstigste Zustand dann die Bildung einer einzigen großen Insel. Dabei wird das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen vergrößert und die freie Gesamtenergie minimiert [16]. Viele Inseln mit einer mittleren Größe oberhalb von $L_{kritisch}$ haben daher die Tendenz, sich zu wenigen großen Inseln neu zu formieren, um die kurzreichweitige Fassettenenergie zu minimieren. Diese Dynamik wird im Allgemeinen als „Reifung“ der Inseln bezeichnet und bekommt bei der Bildung von Quantenpunkten eine übergeordnete Bedeutung zugeordnet. Unter der Annahme, dass Reifung von Inseln einen spontanen Prozess darstellt, könnten kohärente Inseln nach Abb. 2.4 einfach durch Reifungsprozesse unter Ausbildung von Versetzungen relaxieren. Ist die angebotene Materialmenge während des Wachstums begrenzt, so ist die Reifung von Inseln ab einem bestimmten Zeitpunkt in der Entwicklung energetisch ungünstiger im Gegensatz zu dem Wachstum von Inseln, wodurch die von Inseln unbewachsene Substratoberfläche minimiert und die Oberflächenenergie maximiert wird. Der Reifungsprozess stoppt in diesem Fall an einer charakteristischen Inselgröße, bei der ein Gleichgewicht zwischen der kurzreichweitigen Fassettenenergie aller Inseln und Oberflächengesamtenergie vorliegt. Im Gegensatz zu diesen Annahmen haben dabei Inseln unterhalb von $L_{kritisch}$ die Tendenz sich aufzulösen.

In SK-Wachstumssystemen stellt jedoch die Komplexität der Umgebungsbedingungen während der Epitaxie eine Herausforderung an die theoretische Beschreibung der freien

Gesamtenergie der Inseln dar. Es existieren speziell für die Entwicklung von Inseln verschiedene Modelle, die auf unterschiedlichen Wachstumsmechanismen basieren. Einige dieser verfolgen die Ansätze, die Verspannung zwischen den Schichten als Term mit in die freie Gesamtenergie der Inseln mit aufzunehmen. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Verspannung einen entscheidenden Einfluss auf den Reifungscharakter von Inseln hat. Innerhalb des nächsten Abschnitts wird dazu ein Beispiel für die Bildung von Inseln im SK-Wachstumsmodus unter Einbeziehung der Inselgrenzflächen als Term der freien Gesamtenergie von Inseln vorgestellt.

2.2.3. Selbstorganisation von Nanostrukturen

Aufgrund von Verspannungen zwischen dem Substrat- und Quantenpunktmaterial beim Inselwachstum auf gitterfehlangepassten Materialien kommt es zur Bildung vieler kleiner Inseln mit einer sehr hohen Dichte, gleicher Größe und homogener Verteilung. Dieses Phänomen wird Selbstorganisation genannt und tritt maßgeblich in SK-Wachstumssystemen auf. Die Selbstorganisation von Quantenpunkten wurde erstmals an Stapeln von InAs-Quantenpunkten auf GaAs von Goldstein et al. 1985 in [17] durch Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) beobachtet und konnte bis heute in vielen Materialsystemen nachgewiesen werden [18]. Dabei zeigen Inselstrukturen hinsichtlich ihres Wachstums verschiedene Verhaltensmuster, die im Folgenden genauer erklärt werden.

Ansätze zur theoretischen Beschreibung der Selbstorganisation zeigen, dass neben der energetisch unvorteilhaften Bildung von Inseln in der Thermodynamik auch Aspekte aus der Kinetik eine entscheidende Rolle für deren Bildung spielen. Die Arbeiten von Daruka und Barabasi [19, 20] geben ein sehr gutes Beispiel für die Bildung von Inseln während der Heteroepitaxie in Abhängigkeiten von Materialangebot und Gitterfehlanpassung. Eine Relaxierung der Inseln wird in diesen Arbeiten jedoch nicht berücksichtigt. Das berechnete Phasendiagramm aus [19] wird in Abb. 2.5 gezeigt. Das Wachstum von Inseln kann demnach generell zwischen drei verschiedenen Phasen unterschieden werden: Die Bildung a) einer Benetzungsschicht, b) stabiler kleiner Inseln und c) großer Inseln, die zur Reifung neigen. Die freie Energie pro Atom für verhältnismäßig kleine Inseln $E_{klein}(x)$ hängt dabei von der Größe x der Inseln ab [16]. Für reifende Inseln ergibt sich: $E_{klein}(x)$ für $x \rightarrow \infty$. Eine Gleichgewichtsbedingung zwischen den einzelnen Phasen der Morphologieentwicklung (ε_1, ε_2, ε_3) wird nur unter Minimierung der freien Energie pro Atom für das gesamte System bzw. für ein Minimum an Materialeinbau in den Inseln und der Benetzungsschicht erreicht. Nach diesem Modell existieren kohärente Inseln nur in einem bestimmten Verhältnis zwischen Materialauftrag und Gitterfehlanpassung.

Im Gegensatz dazu geht das Modell von Ledentsov et al. [21] beim Wachstum von Nanostrukturen von einer rein thermodynamischen Begrenzung des Wachstums aus und nicht von einer kinetischen. Die Arbeit zeigt, dass Quantenpunkte während der Molekularstrahlepitaxie (engl. *molecular beam epitaxy — MBE*) während einer Wachstumsunterbrechung einen stabilen Gleichgewichtszustand nach ca. 10 Sekunden erreichen, ohne in den weiteren

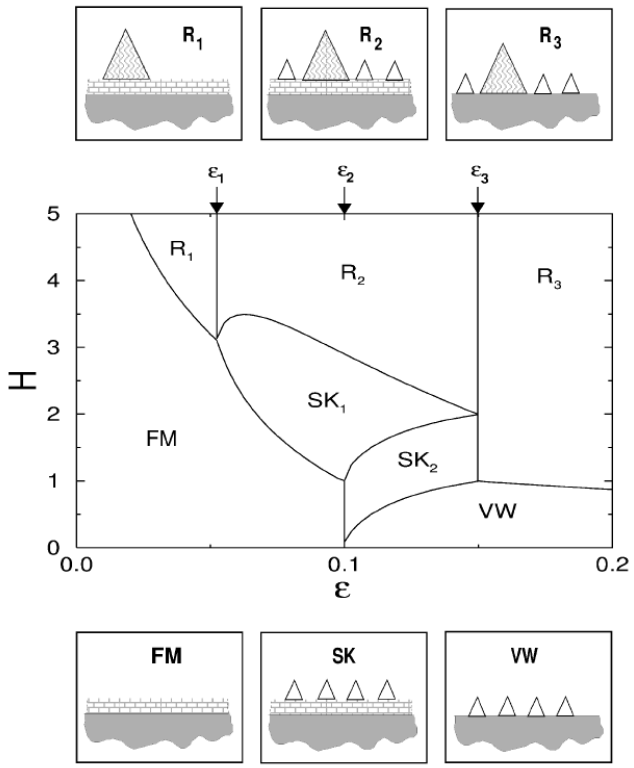


Abbildung 2.5: Schematisches Gleichgewichts-Phasendiagramm aus [19] in Abhängigkeit von Materialbedeckung H in Monolagen und Gitter-Fehlanpassung $\varepsilon = (a_1 - a_0)/a_0$. Die schematischen Darstellungen im oberen und unteren Teil stellen die Morphologie der Oberfläche anhand der jeweiligen sechs möglichen Wachstumsmodi dar. Kleine Inseln zeigen dabei einen metastabilen Zustand, während große Inseln zur Reifung neigen. ε_1, ε_2 und ε_3 trennen die Bereiche verschiedener Morphologieentwicklungen: Benetzungsschicht, kleine Inseln und große Inseln, die zur Reifung neigen.

Minuten weiterzuwachsen. Weiterhin wird gezeigt, dass Veränderungen in Temperatur und Arsen-Gegendruck einen entscheidenden Einfluss auf den Wachstums- und Reifungscharakter der Quantenpunkte haben.

Diese Beobachtungen verdeutlichen, dass derzeit noch Inkonsistenzen zwischen verschiedenen Wachstumsmodellen bestehen und hier ein ständiger Forschungsbedarf der Wachstumsmechanismen beim epitaktischen Wachstum von Nanostrukturen besteht.

2.2.4. Ostwald-Reifung - Eine theoretische Beschreibung

Der Prozess der Reifung wurde bereits im vorherigen Abschnitt als ein weiterer Wachstumsprozess genannt, der einen entscheidenden Einflusscharakter auf die Entwicklung von Inseln hat. Im Folgenden werden Reifungsprozesse von Quantenpunkten auf Halbleiter-

oberflächen und die beteiligten Transportprozesse für den Materialaustausch in ihrem Grundcharakter erklärt. Verschiedene Relationen der Strukturgrößen, die für die Entwicklung von Inseln während Reifungsprozesse beteiligt sind, wurden bereits in Kapitel 2.2.3 angesprochen.

In Jahre 1900 präsentierte Wilhelm Ostwald[1] in seiner berühmten Veröffentlichung [22] Ansätze für die Bestimmung von Gleichgewichtsverhältnissen zwischen verschiedenen Phasen in einer Lösung.

Durch die Existenz einer „festen“ Phase von kompakten Clusterstrukturen mit unterschiedlichen Größen wird über den Gibbs-Thomson-Effekt die Bereitstellung einer thermodynamisch basierten treibenden Kraft, große Cluster auf Kosten kleiner wachsen zu können, beschrieben. Eine aktuelle Formulierung des Gibbs-Thomson-Effektes wurde durch McLean et al. [23] gegeben. Dabei versucht das gesamte System, die freie Energie entlang der Grenzflächen zwischen zwei Phasen zu minimieren. Bei dieser Formulierung bleibt während der Zeitentwicklung der Volumenanteil ϕ der Clusterstrukturen konstant. Wie im Kapitel 2.2.3 bereits erwähnt, wird dieses Phänomen im Allgemeinen als Ostwald-Reifung (engl. *ripening* oder *coarsening*) bezeichnet.

Obwohl dieser Prozess schon lange bekannt ist, wurde erst 60 Jahre später durch die Entwicklung einer neuartigen Theorie von Lifshitz, Slyozov und Wagner eine mathematische Beschreibung dieser Prozesse ermöglicht [24, 25]. Diese ist heute unter dem Begriff der *LSW-Theorie* der Ostwald-Reifung bekannt. Sie beschreibt die asymptotische Entwicklung der Clustergrößenverteilung zu einem Gleichgewichtszustand in einem 3-dimensionalen System. Gleichzeitig tendiert der Volumenanteil ϕ von kleineren Strukturen gegenüber größeren gegen null, d.h. $\phi \rightarrow 0$. Mit dieser Theorie wurde ein erstmaliger Zugang zur Beschreibung der Wachstumsdynamik solcher Strukturen anhand der Radienverteilungsfunktion $f(R,t)$, der zeitlichen Entwicklung des mittleren Radius $\bar{R}(t)$ und der Dichteverteilung $N(t)$ ermöglicht.

Eine schematische Darstellung der Ostwald-Reifung beschreibt Abb. 2.6. Nach dem homogenen Wachstum befinden sich alle Strukturen (Tröpfchen) im Gleichgewichtszustand. Von links nach rechts dargestellt führen Fluktuationen in den Tröpfchengrößen zu dem typischen zeitlichen Entwicklungsverhalten bei der Ostwald-Reifung: Die Anzahl an Strukturen verringert sich und der mittlere Radius der Strukturen nimmt zu. Die treibende Kraft für den Materialfluss zwischen den Strukturen, ein energetisches Minimum im Gesamtsystem zu erreichen, ist abhängig von der Größe der Strukturen und wird über rote Pfeile symbolisch angedeutet. Das Gesamtmaterialvolumen bleibt während des gesamten Prozesses konstant.

1 Wilhelm Ostwald erhielt im Jahre 1909 den Nobelpreis für Chemie für seine Forschungen auf dem Gebiet der Katalyse und chemischer Gleichgewichtsverhältnisse.

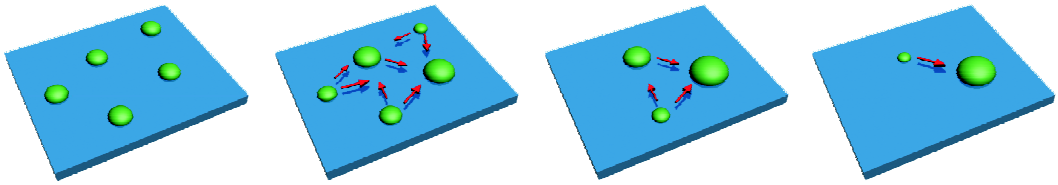


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Ostwald-Reifung in zwei Dimensionen. Der Materialfluss wird über die roten Pfeile symbolisch angedeutet. Der Volumenanteil des Strukturmaterials bleibt während des gesamten Prozesses konstant.

Zur Gültigkeit der LSW-Theorie müssen dabei folgende Kriterien erfüllt werden:

- Das Keimbildungsstadium ist abgeschlossen. Zusätzliche Keime können nicht durch Neubildung oder Aufteilung entstehen.
- Das Gesamtmaterialvolumen während der zeitlichen Entwicklung bleibt konstant $\Rightarrow$ keine Desorption.
- Der Volumenanteil der beteiligten Cluster ist klein gegenüber dem 2-dimensionalen Grenzfläche $\Rightarrow$ keine Koaleszenz.

Eine ausführliche Beschreibung und theoretische Herleitung der Grundbestandteile dieser Theorie wird in der Arbeit von Zinke-Allmang et al. [26] gegeben. Vergleiche zwischen Simulationen und Theorie von Ostwald-Reifungsprozessen wurden u.a. durch Yao et al. veröffentlicht [27]. Da die LSW-Theorie dimensionsabhängig ist, wurden verschiedene theoretische Modelle für Reifungsprozesse den verschiedenen Systemen angepasst. Modelle zur Beschreibung der Ostwald-Reifung für 2-dimensionale Systeme werden ausführlich in [28, 29] beschrieben. Unabhängig von den Modellen der LSW-Theorie entwickelte Slyozov ein Modell zur Beschreibung der Clusterentwicklung in 3-dimensionalen Systemen beschränkt auf 2-dimensionale Oberflächen [30]. In Analogie zum QP-Wachstum auf einer Halbleiterschicht wird für den weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich dieses System betrachtet und für die Auswertung in Relation gesetzt. Im Folgenden werden die wichtigsten Aspekte der Herleitungen der LSW-Theorie gegeben.

Für die Modellberechnungen werden sphärische Cluster als Strukturen angenommen. Die analytische Beschreibung der Radienverteilungsfunktion $f(R,t)$ in Abhängigkeit von Radien- und Zeitentwicklung für die Bestimmung der Clusteranzahl in einem Radiusintervall $(R, R+\Delta R)$ pro Oberflächenintervall erfolgt maßgeblich über drei Gleichungssysteme: Gibbs-Thomson-Effekt, Materialtransport und Massenerhaltung.

Gibbs-Thomson-Effekt

Das Wachstumsverhalten von Clustern wird über den Gibbs-Thomson-Effekt beschrieben. Unter der Existenz einer Grenzflächenenergie σ wird die Entwicklung solcher Strukturen entweder durch Aufnahme von Atomen zu einer Vergrößerung der Clusterstrukturen oder

durch Abgabe von Atomen zu einer Verkleinerung durch die Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben [31]:

$$c(R) = c_\infty \exp\left(\frac{R_k}{R}\right) \qquad \text{mit} \qquad R_k = \frac{2\sigma V_M^C}{k_B T} \tag{2.10}$$

Dabei ist c_∞ die sog. Gleichgewichtslöslichkeit, σ die Grenzflächenenergie und V_M^C das mittlere Volumen der Cluster. R_k wird als Kapillaritätslänge definiert. Unter der Annahme von $\frac{R_k}{R} \leq 0.3$ kann man die Exponentialfunktion entwickeln und bricht nach dem ersten Glied ab [26]. Dadurch ergibt sich:

$$c(R) = c_\infty (1 + \frac{R_k}{R}) \tag{2.11}$$

Diese Gleichung stellt die Basis für die theoretische Beschreibung der Ostwald-Reifung dar. Sie ermöglicht die Definition einer kritische Größe für Strukturen, unterhalb derer sie zur Auflösung und oberhalb dieser zum zunehmenden Wachstum neigen.

Materialtransport

Der Materialfluss zwischen den Clustern wird durch verschiedene Transportmechanismen beeinflusst. Adatome müssen zum einen die Aktivierungsenergie für Diffusion als auch die Energiedifferenz beim Anlagern bzw. Verlassen eines Clusters aufbringen. Aus diesen Energiebetrachtungen lassen sich Rückschlüsse auf die Konzentrationen von Adatomen an den Grenzflächen von Clustern auf Oberflächen mit der Gibbs-Thomson-Gleichung (Gl. 2.11) ziehen. Allgemein kann aus diesen Aussagen zwischen zwei verschiedenen Mechanismen für den Materialfluss unterschieden werden: (A) Oberflächendiffusion und (B) Überwindung der Oberflächenbarriere.

Für den diffusionslimitierten Mechanismus im Fall (A) entsteht die treibende Kraft für den Massentransport durch den Unterschied zwischen der momentanen Konzentration der Adatome an den Clusteroberflächen ($c'(R)$) und der durchschnittlichen Konzentration von freien Adatomen zwischen den Clustern (c_{frei}). Mit Hilfe der Größe l_{ac} [32], die den Abschirmbereich um eine Clusteransammlung auf der Oberfläche definiert, kann der Massentransport zwischen den Clustern beschrieben werden durch:

$$\frac{\mathrm{d}N_D}{\mathrm{d}t} = -\frac{2\pi D_I}{\ln l_{sc}} \left[c'(R) - c_{frei}\right] \tag{2.12}$$

Im Fall (B) wird die Energiebarriere für Adatome beim Anlagern oder Ablösen von den Clustern als der limitierende Faktor für den Massenaustausch angenommen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieser Mechanismus auch als das *grenzflächenlimitierte* Wachstum bezeichnet. Dabei wird die treibende Kraft zum Materialtransport durch den Unterschied zwischen der Gleichgewichtskonzentration der Adatome an den Oberflächen der Cluster, nach der Gibbs-Thomson-Gleichung $c(R)$ (Gl. 2.11) und der momentanen Konzentration an den

Oberflächen $c'(R)$ definiert. Der zeitliche Materialaustausch über die Grenzfläche lässt sich über eine Ratengleichung mit der Konstante κ berechnen nach [26]:

$$\frac{\mathrm{d}N_G}{\mathrm{d}t} = -S_T \kappa \left[c(R) - c'(R)\right] \tag{2.13}$$

Die Variable S_T stellt dabei die für den Massentransport beteiligten Oberflächen der Cluster dar.

Massenerhaltung

Als dritter Ansatz zur Berechnung der Radienverteilungsfunktion $f(R,t)$ wird über die notwendige Bedingung der Massenerhaltung eine physikalische Verknüpfung zwischen Radienentwicklung der Cluster und den Wachstumsraten hergestellt. Unter der Annahme, dass sich das gesamte auf die Oberfläche aufgebrachte Material Φ_{Ges} im Volumenanteil von Clustern Φ_{Cl} und nicht in Volumenanteil der freien Adatom-Phase Φ_{AP} befindet, gilt:

$$\Phi_{Ges} = \Phi_{Cl} + \Phi_{AP} \qquad \text{mit} \qquad \Phi_{AP} \to 0 \tag{2.14}$$

Da eine Koaleszenz ausgeschlossen wird, werden die Cluster durch Formierung und Zersetzung von kleineren Strukturen gebildet. Dabei gilt Massenerhaltung für Strukturen oberhalb eines definierten Radius R. Unter Definition einer Funktion $\mathscr{F}(R,t)$ in Abhängigkeit von Clusterradien größer als R lässt sich eine Clustergrößenverteilungsfunktion $\mathscr{F}(R,t) = \int_R^\infty f(R',t)\mathrm{d}R'$ formulieren. Aus dem totalen Differential $\mathrm{d}\mathscr{F}$ ergibt sich eine Kontinuitätsgleichung in der Form:

$$\frac{\partial f(R,t)}{\partial t} = -\frac{\partial (f(R,t)\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t})}{\partial r} \tag{2.15}$$

Für $\mathrm{d}R/\mathrm{d}t$ folgt explizit:

$$\frac{\partial f(R,t)}{\partial t} = \beta \frac{\partial}{\partial R}\left[\frac{f(R,t)}{r^m}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_k}\right)\right] \tag{2.16}$$

Zur Bestimmung der Radienverteilungsfunktion $f(R,t)$ muss die Gleichung 2.16 gelöst werden.

Zeitabhängigkeit der Radienverteilungsfunktion $f(R,t)$

Ist die Funktion $f(R,t)$ invariant gegenüber der Skalierung, kann sie durch einen zeitabhängigen Anteil $g(t)$ und einen radiusabhängigen Anteil $h(t)$ mit dem Faktor R^{m+1} ausgedrückt werden:

$$f(R,t) = g(t)\rho^{m+1}h(\rho) \qquad \text{mit} \qquad \rho = \frac{R}{R_k} \tag{2.17}$$

ρ wird dabei als ein dimensionsloser Parameter für Clustergrößen eingeführt [33]. Auf diese Weise kann die Funktion $g(t)$ durch den zeitabhängigen kritischen Radius $R_k(t)$ ausgedrückt werden:

$$R_k(t) = R_k(0)\left(\frac{1+t}{\tau_k}\right)^{\frac{1}{m+2}} \qquad \text{mit} \qquad \tau_k \propto \frac{R_k^{m+2}(0)}{\beta} \tag{2.18}$$

Die Variable β stellt einen Vorfaktor für verschiedene Transportmechanismen dar und ist nur von der Temperatur abhängig. Eine Zusammenfassung der komplexen Berechnungen zu der LSW-Theorie ist in den Arbeiten von Zinke-Allmang et al. [26] beschrieben. Anhand dieser kann der kritische Radius $R_k(t)$ in Abhängigkeit von der Dimension m für 3-dimensionale Cluster bei einem diffusionskontrollierten Transport an Substratoberflächen mit $m = 2$ beschrieben werden:

$$R_k(t) = R_k(0)(1+\frac{t}{\tau_k})^{\frac{1}{4}} \qquad \text{mit} \qquad \tau_k = \frac{3\alpha_v(\theta)\nu_2 R_k^4(0)kT\ \ln l_{sc}}{4\sigma V_M^2 c_\infty D_I} \tag{2.19}$$

Analog ergibt sich für $R_k(t)$ bei einem grenzflächenkontrollierten Transport mit $m = 1$:

$$R_k(t) = R_k(0)(1+\frac{t}{\tau_k})^{\frac{1}{3}} \qquad \text{mit} \qquad \tau_k = \frac{\alpha_V(\theta)\nu_1 R_k^3(0)kT}{\alpha_C(\theta)\sigma V_M^2 c_\infty \kappa_r} \tag{2.20}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Materialmenge im Gesamtvolumen des Systems konstant bleibt, d.h.

$$V_M^C \rho(t) = \text{const} \tag{2.21}$$

mit dem mittleren Volumen der Cluster $\bar{V}(t)$ zur Zeit t. Aus den Gleichungen (2.19) und (2.20) ergeben sich dann die Vorhersagen für die LSW-Theorie mit der zeitlichen Entwicklung der mittleren Clusterradien $\bar{R}(t)$ und der Dichte $\rho(t)$ in Abhängigkeit der unterschiedlichen Wachstumsmodi. Für die diffusionslimitierte Entwicklung der Cluster folgt aus Gl. 2.19:

$$\bar{R}(t) \propto t^{\frac{1}{4}} \qquad \rightarrow \qquad \rho(t) \propto t^{-\frac{3}{4}} \tag{2.22}$$

Analog ergibt sich für eine grenzflächenlimitierte Entwicklung der Cluster durch Materialtransport von bzw. Materialanlagerung an den Strukturen nach Gl. 2.20:

$$\bar{R}(t) \propto t^{\frac{1}{3}} \qquad \rightarrow \qquad \rho(t) \propto t^{-1} \tag{2.23}$$

Die Entwicklung von Quantenpunkten nach der LSW-Theorie für die Ostwald-Reifung wird daher maßgeblich durch die Limitierungen der beiden Prozesse aus Gl. 2.22 und Gl. 2.23 bestimmt. Innerhalb dieser Arbeit wird erstmal ein Zugang zur experimentellen Erforschung dieser Prozesse während der MOVPE beschrieben.

2.3. Forschungsschwerpunkte beim Wachstum von Nanostrukturen

Das Wachstum von Nanostrukturen zeigt sich als ein sehr empfindlicher Prozess hinsichtlich verschiedener Wachstumsparameter. Neben der Wachstumstemperatur und dem Materialangebot haben materialspezifische Größen, wie z.B. die Verspannungen durch Gitterfehlanpassungen, einen Einfluss auf den Wachstumscharakter. Ein umfassendes Modell, welches das Zusammenwirken von Thermodynamik und Kinetik auf das Wachstum von Nanostrukturen beschreibt, besteht derzeit nur ansatzweise. Die vorherigen Betrachtungen speziell zur Selbstorganisation von Nanostrukturen haben gezeigt, dass die experimentellen Ergebnisse gegenüber den theoretischen Vorhersagen inkonsistent sein können. Ein allgemeines Forschungsziel besteht daher darin, das Wachstum von Quantenpunkten und die damit verbundenen Mechanismen besser zu verstehen und neue Wachstumsmodelle für die entsprechenden Materialsysteme zu formulieren.

Während nitridbasierte Nanostrukturen aufgrund ihrer optischen Eigenschaften von sehr großem Interesse in neuartigen Bauelementen sind, erweist sich deren Herstellung als sehr kompliziert. Obwohl die Allgemeingültigkeit der in diesem Kapitel beschriebenen Wachstumsgesetze in der Regel für alle Nanostrukturen zutreffen, demonstrieren die Forschungsergebnisse in Kapitel 5 für das neuartige Wachstum von InN mit tertiär-Buthylhydrazin (tBHy) bei verringerten MOVPE-Wachstumstemperaturen die Komplexität der während der MOVPE ablaufenden Prozesse. Ebenfalls steht das Wachstum von InN auf neuen Oberflächen im Forschungsmittelpunkt [34].

In diesem Kapitel wurde der materialspezifische Charakter der kritischen Schichtdicke erwähnt. Die Bestimmung und der Einfluss dieser auf das Wachstum von Nanostrukturen ternärer Halbleitermaterialien ist dauerhaft ein Diskussionsthema. Durch Wachstumsexperimente wird in Kapitel 6 angelehnt an diese Thematik das epitaktische Wachstums von $In_xGa_{1-x}As$-Schichten hinsichtlich der kompositionsabhängigen kritischen Schichtdicke untersucht. Die Ergebnisse über die Abhängigkeit der kritischen Schichtdicke zur Komposition stellen in diesem Forschungsabschnitt den Ausgangspunkt für ein besser Verständnis des Wachstums homogener und effizienter Quantenpunkt-Schichten mit hoher Besetzungsdichte bereit. Diese Ergebnisse geben zudem Aufschluss über das Zusammenwirken der kinetischen und thermodynamischen Wachstumsprozesse.

In der Forschung sind derzeit vor allem quantenpunktbasierte Bauelemente für zukunftsorientierte THz-Nachrichtentechnik von besonderem Interesse. Eine gezielte Strukturierung von Quantenpunkten sind zur Optimierung der optischen Eigenschaften in diesen Bauelementen notwendig. Die beschriebenen Wachstumseigenschaften der Inseln bzw. Nanostrukturen stellen daher einen der Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit dar und werden im Kapitel 7 vertieft. Dabei steht besonders der Effekt der hier schon in seinen Grundzügen erwähnten Ostwald-Reifung im Vordergrund, die einen entscheidenden Einfluss auf den Wachstumscharakter von Nanostrukturen beim Ausheilen während der MOVPE hat. Die beteiligten Wachstumsmechanismen während der Epitaxie werden im späteren Verlauf diskutiert.

Kapitel 3: Experimentelle Wachstums- und Untersuchungsmethoden

Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Analyse verschiedener Wachstumsprozesse während der Epitaxie. Das folgende Kapitel gibt dafür eine kurze Einführung in den MOVPE-Wachstumsprozess zur Herstellung von Halbleiterschichten. Diese Methode wird ausschließlich zur Herstellung der untersuchten Halbleiterstrukturen angewendet. Zur Charakterisierung der beteiligten Wachstumsprozesse werden einzelne *in situ* Messmethoden gezielt in Kombination miteinander verwendet, die hier im Einzelnen erläutert werden sollen. Optische Charakterisierungsverfahren, wie die Reflexionsanisotropie-Spektroskopie (RAS) und die Spektroskopische Ellipsometrie (SE), werden als Messmethoden für *in situ* Untersuchungen des Halbleiterwachstums während der MOVPE angewendet. Die Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy — STM*) werden anschließend erklärt und fungieren als Vorbereitung für die im Kapitel 4 präsentierte neuartige Integration eines STM's in die MOVPE. Am Ende dieses Kapitels erläutert ein Vergleich das Potential der einzelnen *in situ* Messmethoden und auch deren Kombination miteinander.

3.1. Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)

Die *in situ* Studien in dieser Arbeit wurden während der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (engl. *metalorganic vapor phase epitaxy — MOVPE*) durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, dass vor ca. 45 Jahren zur Herstellung von Halbleiterschichten entwickelt wurde [35–37]. Das Verfahren wird hier nicht im Detail erklärt, eine ausführliche Einleitung zum Funktionsprinzip der MOVPE findet sich in den folgenden Arbeiten [38, 39].

Die für die Wachstumsexperimente verwendete MOVPE-Anlage besteht aus einem mehrfach umgebauten Reaktor, der die Basis der heute zahlreich kommerziell eingesetzten Forschungsreaktoren vom Typ 200 der Firma Aixtron[2] darstellt. Dieser ist speziell für das Wachstum von III-V-Halbleiter ausgelegt. Ein vereinfachtes schematisches Abbild der wichtigsten Elemente der Gesamtanlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Dabei handelt es sich um einen horizontalen Quarzglas-Reaktor mit einem Quarzglas-Linerrohr und einem Suszeptor aus Graphit. Die spezielle Geometrie des Linerrohres gewährleistet einen laminaren

2 AIXTRON AG, Kaiserstr. 98, 52134 Herzogenrath, Deutschland

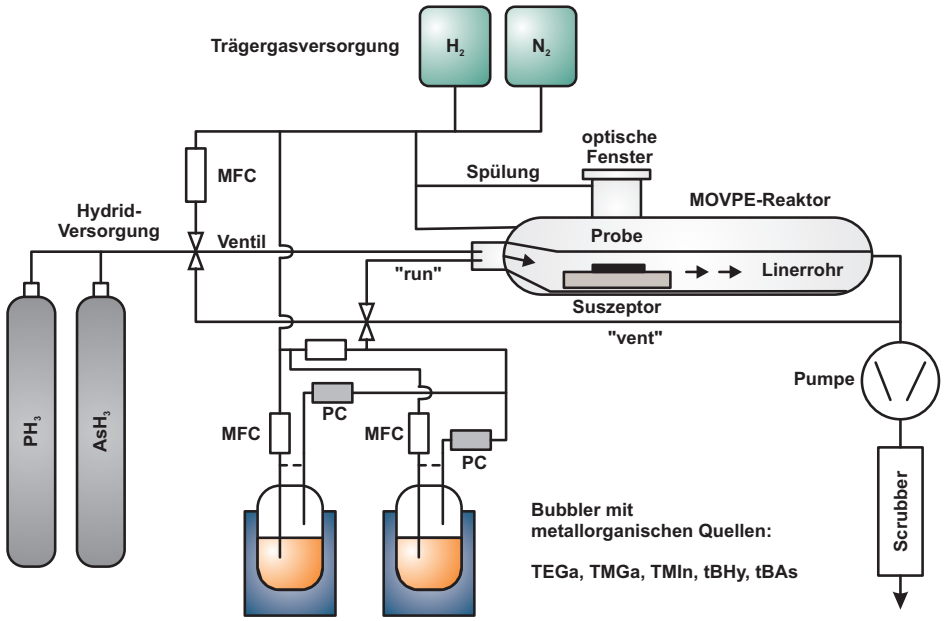


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der MOVPE-Anlage, die für die Wachstumsexperimente verwendet wurde.

Gasfluss über den Graphitsuszeptor hinweg. Der Suszeptor, auf dem das Substrat liegt, wird durch drei Halogenlampen unterhalb des Reaktors durch Wärmestrahlung geheizt. Im Reaktor werden die jeweiligen Ausgangsstoffe (Precursor) während der Pyrolyse thermisch oberhalb des Suszeptors in ihre Bestandteile zerlegt. Je nach Ausgangsstoff können die notwendigen Temperaturen für eine effektive Zerlegung zwischen z.B. 450°C für TMIn [40] und > 1050°C für Ammoniak [41] variieren. Die Zerlegungsprodukte werden auf dem Substrat abgeschieden (Physisorption). Oberflächenreaktionen bewirken dann das Kristallwachstum. In dem in dieser Arbeit verwendeten Reaktor kann durch den Einsatz von Heizstrahlern eine maximale Proben- bzw. Wachstumstemperatur von ~800°C erreicht werden.

Während der Epitaxie wird mit einem typischen Reaktordruck von 100 mbar und einem Gesamtgasfluss von ca. 3 l/min gearbeitet. Als Trägergase können sowohl H_2 also auch N_2 für den Transport der Ausgangsstoffe verwendet werden. Als metallorganische Ausgangsstoffe stehen Trimethylgallium (TMGa), Triethylgallium (TEGa) und Trimethylindium (TMIn) als Gruppe-III-Quellen in hochreiner Form in Bubblern zur Verfügung. Als Gruppe-V-Quellen werden tertiär-Buthylarsen (tBAs) und tertiär-Buthylhydrazin (tBHy) benutzt. Als Hydride können während der Epitaxie neben dem hochtoxischen Arsin (AsH_3) auch Phosphin (PH_3) und Silan (SiH_4) in dieser MOVPE-Anlage zum Wachstum verwendet werden. Alle Ausgangsstoffgruppen werden über getrennte Zuleitungen durch das Trägergas in den Reaktor geführt. Um Vorreaktionen zwischen den Ausgangsstoffen zu unterbinden, werden die Gasflüsse erst direkt vor dem Reaktoreingang über einen Mischkopf homogen miteinander vermengt in das Linerrohr geleitet. Die Partialdrücke der Gasflüsse im Reaktor werden über Massenflussregler (MFC) und Druckregler (PC) im Reaktor gesteuert. Eine *Run-Vent-*

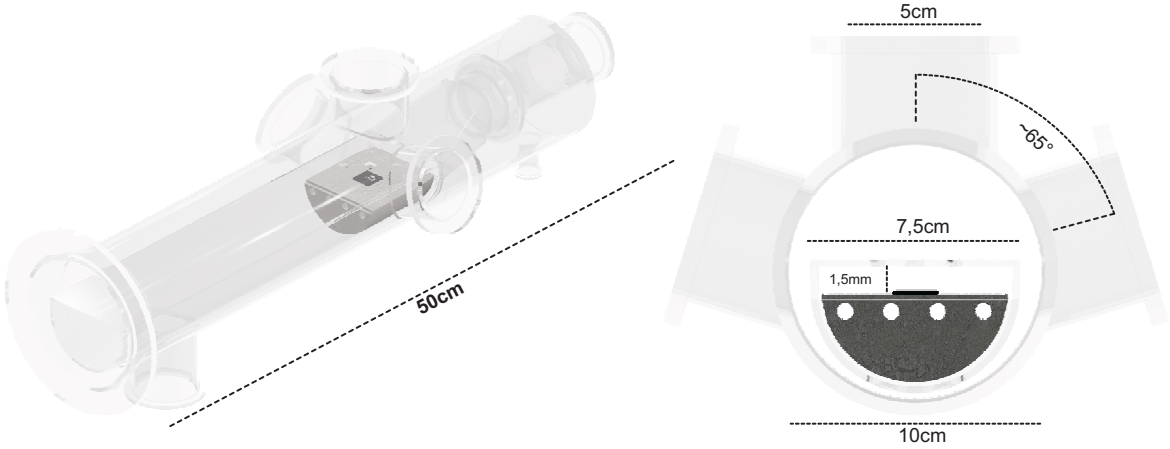


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des MOVPE-Reaktors.

Schaltung erlaubt zudem ein Wachstum mit konstantem Materialangebot für sehr kurze Schaltzeiten von < 2 s, wodurch ein reproduzierbares Ergebnis speziell für das Wachstum von Quantenpunkt- oder Submonolagen-Strukturen gewährleistet wird.

Dieser Forschungsreaktor besitzt als Modifikation neben einem Flansch oberhalb der Probe seitlich zwei weitere Flansche, welche zur optischen Charakterisierung genutzt werden können (Abb. 3.2). Der senkrecht auf dem Reaktor stehende Flansch wird während der Wachstumsanalysen entweder mit einem optischen Fenster für *in situ* RAS-Messungen (Kap. 3.2) oder für die Adaption des *in situ* Rastertunnelmikroskopaufbaus (Kap. 4) eingesetzt. Die seitlichen Flansche sind in einem Winkel von $\approx 65°$ ausgerichtet und können für *in situ* Ellipsometriemessungen (Kap. 3.3) verwendet werden. Für optische Charakterisierungsmethoden werden verspannungsarme Quarzfenster am Reaktor eingesetzt, die während der Epitaxie mit Trägergas gespült werden, um Kontaminationen durch Ausgangsstoffe zu vermeiden. Eine spezielle Modifikation des Linerrohres ermöglicht ein reflexions- und brechungsfreien optischen Strahlengang für optische Messmethoden.

3.2. Reflexionsanisotropie-Spektroskopie (RAS)

Die Reflexionsanisotropie-Spektroskopie (RAS) ist eine zerstörungsfreie und oberflächensensitive Messmethode. Mit ihr lassen sich Veränderungen der optischen Anisotropie einer Probe untersuchen [42]. Erstmalig durch M. Cardona et al. 1966 verwendet [43] hat sich diese durch die Arbeiten von u.a. Aspnes et al. und Berkovits et al. 1985 [44–47] zu einer der wichtigsten optischen *in situ* Charakterisierungsmethoden von Halbleiteroberflächen während der MOVPE entwickelt.

Bei der RAS werden die optischen Unterschiede der Reflektivität zweier senkrecht zueinander stehenden Kristallorientierungen einer Probenoberfläche gemessen. Dazu werden die optischen Unterschiede zwischen dem einfallenden und dem reflektierten Licht bestimmt.

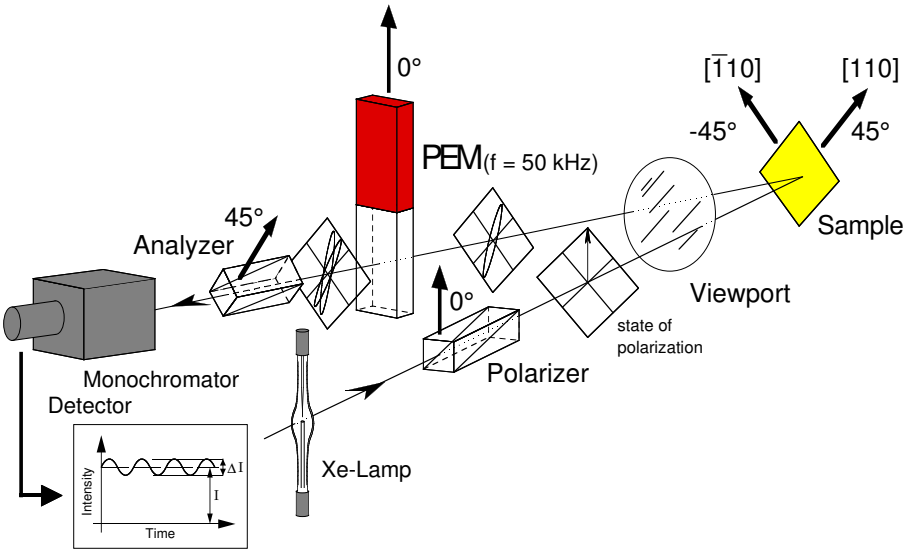


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der RAS nach [48], wie es für die experimentellen Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit verwendet wurde.

Der Polarisationszustand des reflektierten Lichtes wird über einen Photoelastischen Modulator (PEM) und Analysator bestimmt. Das auf die Probe einfallende Licht ist dabei 45° zu den Hauptkristallachsen der zu untersuchenden Probe linear polarisiert, während das reflektierte Licht aufgrund der unterschiedlichen Reflexionen an den Kristallachsen elliptisch polarisiert wird. Das RAS-Signal ist definiert über die Reflexionsanisotropie Δr und die totale Reflektivität r:

$$\frac{\Delta r}{<r>} = 2\frac{r_x - r_y}{r_x + r_y} = \mathrm{Re}\left(\frac{\Delta r}{<r>}\right) + i \cdot \mathrm{Im}\left(\frac{\Delta r}{<r>}\right) \tag{3.1}$$

Die Größen r_x und r_y sind die komplexen Reflektivitäten für linear-polarisiertes Licht der senkrecht aufeinander stehenden Hauptkristallebenen. Für die (001)-Oberfläche von Zinkblende-Kristallen, wie z.B. bei GaAs, sind dies die $(1\bar{1}0)$- und die (110)-Richtung.

Das resultierende RAS-Signal besteht aus zwei Komponenten: Einem großen *DC*-Anteil I, der die isotropische Reflexion $< r >$ beschreibt, und einem sehr kleinen *AC*-Anteil ΔI, der den anisotropischen Anteil Δr repräsentiert. Das Verhältnis $\Delta I/I$ ist dabei typischerweise im Bereich von 10^{-3} in $\frac{\Delta r}{<r>}$ und innerhalb dieser Arbeit als RAS-Einheit definiert. Die Berechnungen von $\Delta I/I$ nach [46] zeigen, dass der komplexe Quotient $\frac{\Delta r}{r}$ proportional zu ω_{PEM} und der Realteil $Re\left(\frac{\Delta r}{r}\right)$ proportional zu $2\omega_{PEM}$ ist. Das Messsignal $\Delta I/I$ wird über einen Lock-In-Verstärker gemessen und in seinen Real- oder Imaginärteil aufgeteilt.

Für diese Arbeit wurde ein RAS-Aufbau nach Abb. 3.3 verwendet, bei dem sowohl Spektren im Bereich von 1,3 eV bis 5,5 eV als auch zeitaufgelöste Messungen durch Transienten bei einer bestimmten Energie mit einer Zeitauflösung bis in den 100 ms-Bereich aufgenommen werden können. Zusätzlich wird gleichzeitig über einen geteilten Strahlengang ein weiterer RAS-Aufbau betrieben, bei dem der Spektrograph durch eine Photomul-

tiplierzeile mit 16 Kanälen bei den folgenden justierten Energien im Spektrum ersetzt wurde: 1,72 eV, 1,84 eV, 1,99 eV, 2,15 eV, 2,25 eV, 2,35 eV, 2,46 eV, 2,69 eV, 2,84 eV, 3,00 eV, 3,19 eV, 3,41 eV, 3,64 eV, 3,90 eV, 4,23 eV und 4,56 eV. Jeder Kanal wird dabei über einen separaten Lock-In-Verstärker betrieben. Die Energien sind für die bei GaAs(001) beteiligten optischen Übergänge justiert worden [49]. Durch diese spezielle Modifikation sind Untersuchungen von MOVPE Kurzzeitphänomenen durch Spektrenaufnahmezeiten im Bereich von Millisekunden während des Wachstums von InAs-Quantenpunkten auf GaAs (siehe Kapitel 7) zu analysieren. Eine genauere Beschreibung dieses Aufbaus mit Strahlengang kann aus [50] entnommen werden.

3.3. Spektroskopische Ellipsometrie (SE)

Die Spektroskopische Ellipsometrie stellt eine weitere zerstörungsfreie Messmethode dar, deren Grundlagen von P. Drude bereits 1889 beschrieben wurde [51]. Diese ebenfalls optische Methode ermöglicht die Bestimmung der effektiven dielektrischen Funktion eines Halbleiterschichtstapels. Als *in situ* Messmethode während der MOVPE lassen sich dadurch direkte Rückschlüsse auf Veränderungen in den Materialzusammensetzungen, Schichtdicken und Rauhigkeiten der Kristallstrukturen untersuchen.

Bei der Ellipsometrie wird im Gegensatz zur RAS linear polarisiertes Licht von der Probe unter dem Einfallswinkel ϕ_0 nahe dem Brewster-Winkel von $\approx 67°$ elliptisch polarisiert reflektiert. Das Grundprinzip dieser Methode verdeutlicht Abb. 3.4. Dabei wird die Polarisationsveränderung des reflektierten Lichts zum einfallenden über einen rotieren-

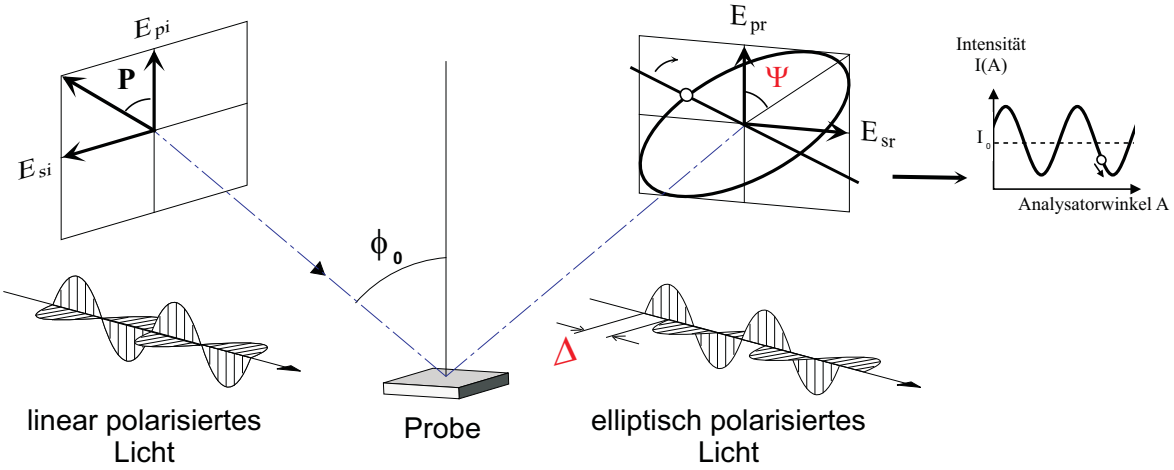


Abbildung 3.4: Funktionsschema der Spektroskopischen Ellipsometrie nach [52]. Linear polarisiertes Licht wird unter einem Einfallswinkel ϕ_0 auf die Probe geleitet. Das reflektierte elliptisch polarisierte Licht wird anschließend hinsichtlich des Phasenversatzes Δ und des Verkippungswinkels Ψ analysiert.

den Analysator gemessen. Aus den gemessenen Ellipsometrieparametern $\tan\Psi = |\rho|$ und $\cos\Delta = \cos(\arg\rho)$ folgt für den komplexen Reflexionskoeffizient ρ:

$$\rho \equiv \frac{r_p}{r_s} = \left|\frac{r_p}{r_s}\right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = |\rho|\, e^{i\Delta} = \tan\Psi e^{i\Delta} \tag{3.2}$$

Dabei geben δ_p und δ_s die Änderungen für die jeweiligen Polarisationsrichtungen an. Die gemessenen Intensitäten setzen sich wie folgt aus den Stokes-Parametern (s_0, s_1 und s_2) in Abhängigkeit des Analysatorwinkels A zusammen:

$$I(A) = 1/2(s_0 + s_1\cos(2A) + s_2\sin(2A)) \tag{3.3}$$

Während der MOVPE können zusätzliche Informationen über Streulichtverluste an der Probenoberfläche aus dem ersten Stokes-Parameter s_0 durch Betrachtung der Reflexionsunterschiede gewonnen werden. Auf diese Weise wurden innerhalb dieser Arbeit *in situ* Messdaten über das Wachstum von Nanostrukturen erzielt, aus denen sich u.a. die kritische Schichtdicke verschiedener Halbleitermaterialien durch Abschätzung des 2D/3D-Überganges beim SK-Wachstum bestimmen lassen. Die Ergebnisse dazu werden im Kapitel 6 gezeigt.

Unter der Voraussetzung, dass es sich bei der zu untersuchenden Probe um ein optisch isotropes Material handelt, werden die optischen Eigenschaften über die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\hbar\omega)$ beschrieben. Für ein homogenes und bedeckungsfreies Substrat folgt die dielektrische Funktion dann direkt aus dem gemessenen Reflexionskoeffizienten ρ für polarisiertes Licht parallel und senkrecht zur Einfallsebene:

$$\varepsilon(\hbar\omega) = \sin^2\phi_0\left[1 + \tan^2\phi_0\left(\frac{1-\rho(\hbar\omega)}{1+\rho(\hbar\omega)}\right)^2\right] \tag{3.4}$$

Im Allgemeinen sind die gemessenen Proben nicht homogen, sondern besitzen in der Regel eine Oxidschicht oder eine gewisse Oberflächenrauhigkeit. In diesem Fall spricht man anstelle von $\varepsilon(\hbar\omega)$ von der pseudo-dielektischen Funktion oder effektiven dielektrischen Funktion $<\varepsilon(\hbar\omega)>$, die wie folgt definiert wird:

$$<\varepsilon(\hbar\omega)> = <\varepsilon_1> + i\cdot<\varepsilon_2> \tag{3.5}$$

3.4. Rastertunnelmikroskopie (STM)

Durch die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy* — STM) um 1980 durch G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel[3] wurde ein entscheidender Durchbruch in der Oberflächenanalytik erzielt. Erstmalig konnten Kristalloberflächen bis hin zur atomaren Auflösung topografisch im Realraum abgebildet werden. Diese Messmethodik ermöglicht ebenfalls, neuartige Erkenntnisse über die Dynamik verschiedener Halbleiteroberflächen zu gewinnen. Speziell auch für die Untersuchungen von Nanostrukturen wird diese Untersuchungsmethode gewinnbringend eingesetzt [53, 54].

STM verwendet zur Charakterisierung einen geringen Tunnelstrom im Bereich von $I_T \leq 1\,\mathrm{nA}$, der eine reale Abbildung der Zustandsdichten der Oberflächenatome ermöglicht. Daraus lassen sich morphologische Aussagen über die Probenoberfläche vornehmen. Zusätzlich lassen sich mit der Erweiterung zur Rastertunnelspektroskopie (STS) Informationen über die lokalen Zustandsdichten gewinnen, wodurch sich Aussagen über die materialspezifische Zusammensetzungen der Oberflächen(-atome) möglich sind. Bis heute hat sich die Rastertunnelmikroskopie zu einer der effektivsten Messmethoden in der analytischen Oberflächenphysik entwickelt.

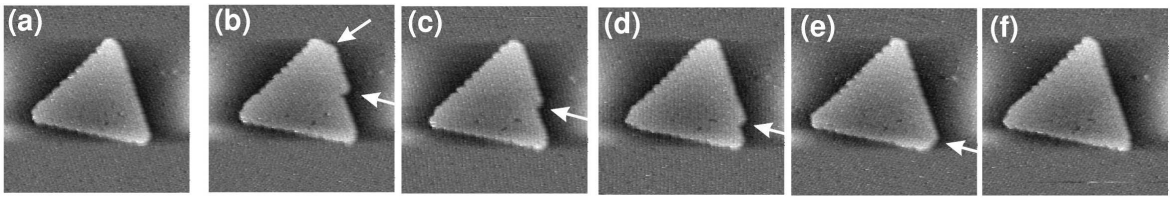


Abbildung 3.5: *In situ* STM-Aufnahmen während der MBE einer Si/Si(111)-Heteroepitaxie. Das Wachstum dreieckförmiger Si-Inseln erfolgt an den Grenzflächen durch die (7×7)-Einheitszelle (siehe Pfeile). Die STM-Bildgröße ist jeweils $500\times500\,\mathrm{Å}^2$ [55].

Die Rastertunnelmikroskopie wird unter Ultrahochvakuum-Bedingungen zur Oberflächenanalytik während der Molekularstrahlepitaxie (MBE) bei Drücken von $\approx 10^{-5}$ bereits erfolgreich *in situ* eingesetzt. Dabei wurden bereits wertvolle Ergebnisse über die Dynamik zur Entstehung von Nanostrukturen, aber auch zum Schichtwachstum an sich u.a. durch die Arbeitsgruppen von B. Voigtländer [56] erzielt. Die Beschreibung zahlreicher neuer Modelle für das Wachstum von Nanostrukturen wurde dadurch möglich. Ein Beispiel zu diesen Forschungsarbeiten ist in Abb. 3.5 während einer Si/Si(111)-Heteroepitaxie gegeben, bei der das Wachstum von Si-Inseln an den Kanten durch die Si-(7×7)-Einheitszelle beobachtet und analysiert werden konnte [55]. Aus den Ergebnissen konnten theoretische Modelle der Wachstumskinetik aufgestellt und bewiesen werden. Weitere Arbeiten von Tsukamoto

3 G. Binnig und H. Rohrer erhielten 1986 für die Erfindung der Rastertunnelmikroskopie den Nobelpreis für Physik.

et al. [57, 58] demonstrieren ebenfalls das Potential dieser Messmethode am InAs/GaAs-Materialsystem.

3.4.1. Grundlegendes Funktionsprinzip

Beim STM wird eine elektrisch leitende und atomar scharfe Spitze senkrecht über eine Probenoberfläche in einem Abstand von wenigen zehntel Nanometern parallel zu einer elektrisch leitenden Oberfläche in x- und y-Richtung bewegt. Eine zwischen Spitze und Probe angelegte Spannung führt dabei zu einem quantenmechanischen Tunnelstrom, der in erster Näherung exponentiell abhängig von dem Abstand zwischen der Spitze und der Probe ist. Wird die z-Position der Spitze während der Bewegung über der Probenoberfläche konstant gehalten, führen Veränderungen in der Probentopografie zu einer Veränderung des Abstands zwischen der Spitze und der Probe. Die daraus resultierende Veränderung im Tunnelstrom wird im sog. *constant-height*-Modus direkt als Messsignal verwendet (Abb. 3.6). Im *constant-current*-Modus wird der Tunnelstrom durch eine Veränderung der z-Position der Spitze zur Probe generell konstant gehalten. Veränderungen im Tunnelstrom werden durch eine Abstandsänderung der Spitze oder der Probe mit einem Piezo-Aktuator wieder kompensiert. Der Regelparameter des Piezos entpricht dabei dem Messsignal. Durch das zeilenweise abscannen eines definierten Gebietes der Probenoberfläche erhält man das charakteristische STM-Bild.

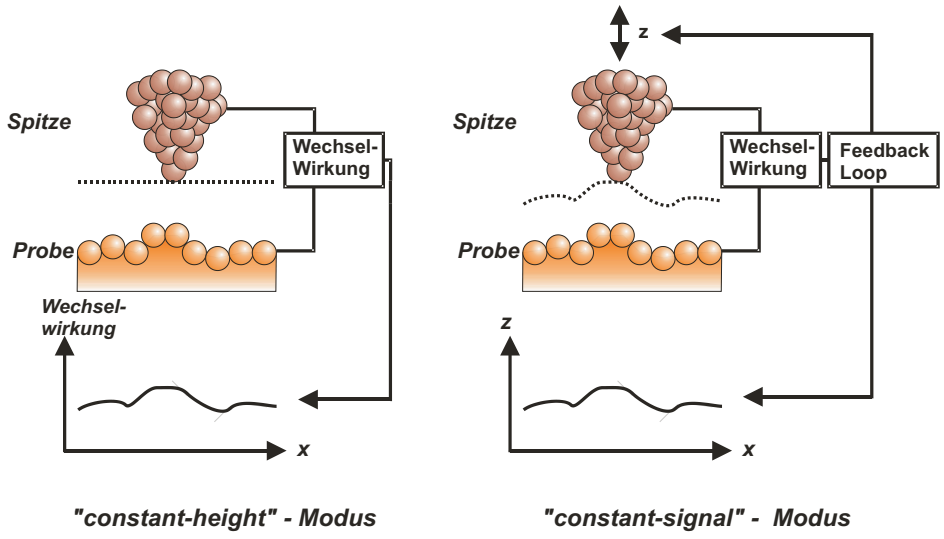


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der beiden STM-Modi. Beim sog. *constant-height*-Modus wird die z-Position der Spitze konstant gehalten und die Tunnelstromveränderung gemessen. Beim *constant-current*-Modus wird der Tunnelstrom konstant gehalten. Eine Stromveränderung führt zu einer Nachregelung des Abstands, welche als Messsignal verwendet wird.

3.4.2. Theoretische Beschreibung des Tunnelprozesses

Die zugrundeliegenden Eigenschaften des Tunnelstroms werden über den Tunneleffekt im Vakuum beschrieben. Dabei stellt das Vakuum eine Potentialbarriere zwischen der elektrisch leitenden Spitze und der leitenden Probe (Spez. Widerstand $< 1.000\,\mathrm{M\Omega/cm}$) dar. Die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons im Vakuum mit der Energie E erhält man durch Lösen der Schrödingergleichung für eine 1-dimensionale rechteckige Potentialbarriere V_b. Der Tunnelstrom I_{Tunnel} ist proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(z)|^2$, die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron innerhalb der Potentialbarriere zu finden. Für I_{Tunnel} gilt:

$$I_{Tunnel} \propto |\Psi(z)|^2 = |\Psi(0)|^2 e^{-2\kappa z} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m_e(V_b - E)}}{\hbar} \tag{3.6}$$

Der Tunnelstrom hängt dabei exponentiell von der Weite der Potentialbarriere z und der Differenz von $V_b - E$ ab. Im Vakuum entspricht V_b der Vakuumenergie und $V_b - E$ der Austrittsarbeit für Zustände am Fermi-Niveau. Für Zustände unterhalb des Fermi-Levels vergrößert sich $V_b - E$ und der Tunnelstrom wird geringer. Diese Betrachtungen gelten für Abstände im nm-Bereich und größer. Bei typischen STM-Untersuchungen mit einem Abstand zwischen STM-Spitze und Probe im sub-nm-Bereich muss für die theoretische Beschreibung des Tunnelstroms eine Überlappung der beiden Wellenfunktionen von Spitzen- und Probenatomen mit endlicher Ausdehnung angenommen werden. Ein analytisches Modell zur Beschreibung des Tunnelstroms in diesem Fall wird durch die Störungstheorie nach J. Bardeen unter Berücksichtigung eines elastischen Terms und der Überlappung der Wellenfunktionen nach der MBA-Theorie (engl. *modified bardeen approach*) in der Beschreibung des Tunnelstroms beschrieben [59]. Für den Tunnelstrom I_{Tunnel} nach der Störungsrechnung 1. Ordnung ergibt sich bei kleiner Basisspannung und Raumtemperatur:

$$I_{\mathrm{Tunnel}} = \frac{4\pi q_e}{\hbar} \int_0^{q_e V} \mathrm{d}\varepsilon\, \rho_{\mathrm{Probe}}\left(E_F^{\mathrm{Probe}} + \varepsilon\right) \cdot \rho_{\mathrm{Spitze}}\left(E_F^{\mathrm{Spitze}} - q_e + \varepsilon\right) \left|M_{\mu\nu}\right|^2 \tag{3.7}$$

wobei ρ_{Spitze} und ρ_{Probe} die Zustandsdichten der Spitze und der Probe sind und E_F^{Spitze} und E_F^{Probe} die jeweiligen Fermi-Energien darstellen. Neben den jeweiligen Zustandsdichten hängt I_{Tunnel} auch von dem Übergangs-Matrixelement $M_{\mu\nu}$ ab. Nach dem Ansatz von Bardeen [59] kann $M_{\mu\nu}$ über die Wellenfunktionen von Spitze (Ψ_μ) und Probe (Ψ_ν) beschrieben werden als:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int dS \cdot \left(\Psi_\mu \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu\right) \tag{3.8}$$

Da die atomare Struktur der Spitze in der Regel unbekannt ist, ist deren Wellenfunktion ebenfalls nicht bestimmbar. Diese ist aber für die Berechnung des Tunnelstroms notwendig. Ein möglicher Lösungsansatz dieses Problems konnte durch Tershoff und Hamann in der gleichnamigen Approximation erreicht werden [60, 61]. Dabei wurde die Geometrie der

STM-Spitze als ein einziges Atom mit einem *s*-Orbital angenommen und die Zustandsdichte der STM-Spitze $\rho_{\text{Spitze}}(E)$ als konstant vorausgesetzt. Für den Tunnelstrom ergibt sich nach [60, 61]:

$$I_{\text{Tunnel}} \approx \int_{E_F}^{E_F+q_eV} \rho_{\text{S}}^{\text{LDOS}}(\underline{r}_t, E)\, dE \tag{3.9}$$

Die lokale Zustandsdichte $\rho_{\text{S}}^{\text{LDOS}}$ (engl. *local density od states — LDOS*) beschreibt dabei die Oberflächenzustände am Fermi-Niveau E_F bei dem Abstand r_t zwischen Spitze und Probe. Der Tunnelstrom I_{Tunnel} wird dadurch unabhängig von der Spitzengeometrie. Dieser Ansatz stellt die Grundlage für die Eigenschaften der Probenoberflächen, wie sie in den STM-Messungen aufgenommen werden, dar, solange die erwähnten zwei Annahmen gelten:

1. Die STM-Spitze wird durch ein einziges Atom mit einem *s*-Orbital beschrieben.
   $\Rightarrow$ Die STM-Spitze darf im Experiment am Messende nur ein einzelnes Atom haben.
2. Die Zustandsdichte der STM-Spitze ist konstant: $\rho_{\text{Spitze}}(E) = const.$
   $\Rightarrow$ Die STM-Spitze muss im Experiment z.B. metallisch sein.

STM stellt unter diesen analytischen Betrachtungen eine der empfindlichsten Messmethoden in der Oberflächenanalytik dar. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms zum Spitzen-Proben-Abstand aus Gl. 3.6 verursacht bei einer Abstandsveränderung eine um eine Zehnerpotenz größere Veränderung im Messsignal. Auf diese Weise lassen sich topografische Oberflächencharakterisierungen bis zur atomaren Auflösung der Zustandsdichte erzielen.

3.4.3. Rastertunnelspektroskopie (STS)

Im vorherigen Kapitel wurde die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der lokalen Zustandsdichte beschrieben. Bei der Rastertunnelspektroskopie (engl. *scanning tunneling spectroscopy* — STS) wird zusätzlich die Spannung zwischen Spitze und Probe variiert. Dadurch lässt sich die lokale Zustandsdichte als Funktion über der Spannung messen. Unter den Bedingungen, dass für die STM-Spitze die Veränderung von den elektronischen Zuständen klein genug ist ($\rho_{\text{Spitze}}(E) \approx const.$), ergibt sich durch Ableiten von Gl. 3.9 die direkte Abhängigkeit von dI/dV zu LDOS nach [62]:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_S^{\text{LDOS}}(\underline{r}_t, E_f + q_eV) \tag{3.10}$$

Diese Beziehungen zeigen, dass mit STS Informationen über die elektronische Bandstruktur von Halbleiteroberfläche gewonnen werden können. Ebenfalls lassen sich anhand der STS-Spektren Rückschlüsse auf Energiebandlücken des untersuchten Halbleitermaterials schließen. Ein umfassender Überblick über die Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten an Halbleiteroberflächen mit STS wird in folgender Fachliteratur gegeben [62–64] und hier nicht weiter im Detail beschrieben.

In dieser Arbeit wurde ebenfalls ein Umbau zur Möglichkeit von *in situ* STS-Untersuchungen während der MOVPE vorgenommen. Dadurch wird zusätzlich ein Zugang zur *in situ* Analyse der Bandstruktur und möglicher zeitabhängiger Veränderungen dieser ermöglicht.

3.5. Vergleich von *in situ* Messmethoden

Während der Epitaxie werden *in situ* Messmethoden dazu verwendet, die jeweiligen Veränderungen von kristallinen Halbleitereigenschaften unter verschiedenen Wachstumsbedingungen zu analysieren. Um die Physik von Halbleiteroberflächen während des MOVPE-Wachstums zu verstehen, sind verschiedene Messgrößen von großem Interesse. Zu den wichtigsten zählen: Wachstumsrate, Zusammensetzung, Oberflächenrauhigkeiten, Verspannungen in den Schichten, Dotierung, Rekonstruktion und auch die Topografie von Oberflächenstrukturen. Derzeit existiert aber keine Messmethode, die alle diese physikalischen Größen erfassen kann. In der folgenden Tabelle sind die gebräuchlichsten *in situ* Messmethoden während der MOVPE (RAS und SE) hinsichtlich der messbaren Probeneigenschaften gegenüber gestellt. Das STM als *ex situ* Variante wird dabei mit diesen verglichen.

Messgröße	RAS	SE	STM
Oberfläche	Rekonstruktion (gemittelt)	nein	Realabbildung - LDOS (atomare Auflösung)
Rauhigkeiten	möglich	möglich	sehr gut
Topografie	nein	nein	sehr gut
Wachstumsrate	möglich	möglich	nein
Komposition	möglich	möglich	über STS möglich
Verspannung	möglich	nein	bedingt möglich
Mess-geschwindigkeit	langsam (Spektrum), schnell (zeitaufgelöst)	langsam (Spektrum), schnell (zeitaufgelöst)	schnell bis langsam (scangrößenabhängig)
Informationstiefe	Oberfläche, Grenzfläche	Volumen (wellenlängenabhängig)	Oberfläche
Bedingungen	benötigt freie Lichtstrecke (1 Fenster, senkrechter Einfall)	benötigt freie Lichtstrecke (2 Fenster, schräger Einfall)	Spitzenkonditionierung notwendig, reagiert empfindlich auf Umgebungseinflüsse

Tabelle 3.1: Direkter Vergleich der Messmethoden SE, RAS und STM.

Obwohl die einzelnen Messmethoden bestimmte Messgrößen gar nicht oder nur ungenau bestimmen können (Tabelle 3.1), zeigt sich in Kombination miteinander, dass RAS und SE den Großteil aller Informationen während des Wachstums abdecken können. Als Bemerkung sei erwähnt, dass die Messgeschwindigkeit bei den optischen Messmethoden vom Detektor und der Spektralanalyse abhängig ist. Während bei modernen kommerziellen Messapparaturen Vielkanaldetektoren eingesetzt werden, wird bei dem verwendeten Ellipsometer die Spektralanalyse über einen Monochromator vorgenommen, der die Aufnahmegeschwindigkeit entsprechend begrenzt.

Dennoch stellt sich diese Kombination von optischen Messmethoden als ungeeignet für eine strukturelle Analyse des Wachstums von Nanostrukturen heraus, da verschiedene Prozesse nur durch eine Ortsauflösung im Realraum erfasst bzw. verfolgt werden können. Dieser Zustand motiviert für das wesentliche Ziel dieser Arbeit eine neuartige Kombination von *in situ* Methoden in die MOVPE zu etablieren.

Neben den hier gezeigten Charakterisierungsmethoden existieren auch zahlreiche bewährte *ex situ* Messmethoden, die zur Probenanalyse vor bzw. nach dem Wachstum verwendet werden. Solche Messmethoden wie RHEED (engl. *reflection high energy electron diffraction*) [65, 66] oder Rasterelektronenmikroskopie (REM) [67, 68] werden bereits erfolgreich auch schon *in situ* unter UHV verwendet. Da diese Methoden jedoch größtenteils Elektronen als Quelle verwenden, sind sie während der MOVPE nicht einsetzbar, da die freie Weglänge der Elektronen unter MOVPE-Bedingungen (100 mbar Atmosphäre) zu gering ist. Außerdem konnten *in situ* Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction* — XRD) u.a. an InAs-Quantenpunkten auf GaAs während der MBE ebenfalls schon durchgeführt werden [69].

Die Kombination von SE mit STM eröffnet die Möglichkeiten, orts- und zeitaufgelöste strukturelle Untersuchungen des MOVPE-Wachstums von Nanostrukturen durchzuführen und neben der realabbildenden Topografie auch gleichzeitig Informationen über die optischen Eigenschaften der Schichten zu erhalten. Diese Kombination verknüpft eine oberflächensensitive und eine volumensensitive Messmethode miteinander. Es zeigt sich, dass die RAS-Messgrößen durch STM innerhalb des entsprechenden Messgebietes und unter der Annahme atomarer Auflösung ebenfalls gewonnen werden können. Die Verbindung von SE und STM ist daher eine ideale Kombination für den *in situ* Einsatz zur Wachstumsanalyse und vollständigen Charakterisierung von Halbleiterstrukturen während des Wachstums. Diese neuartige Kombination wird in dieser Forschungsarbeit erstmalig vorgestellt.

Kapitel 4: *In situ* Rastertunnelmikroskopie während der MOVPE

Bis heute wurden viele Messmethoden, wie z.B. RHEED, XRD oder auch SEM, für den *in situ* Einsatz den verschiedensten Umgebungsbedingungen angepasst, um Veränderungen von Oberflächen- oder Volumeneigenschaften von Halbleiterkristallen atomar aufgelöst zu untersuchen. Im Kapitel 3.5 wurde u.a. das Funktionsprinzip des STM's in seinen Grundzügen erklärt und dabei sein Potential hinsichtlich der Analyse von Halbleiteroberflächen als einzigartige Messmethode, aber auch in Kombination mit optischen Messmethoden deutlich gemacht. Jedoch ist ein Einsatz solcher Messmethoden in der MOVPE-Umgebung ohne weiteres nicht möglich.

In diesem Kapitel wird das STM als neuartige Messmethode für den *in situ* Einsatz während der MOVPE vorgestellt. Zu Beginn dieses Kapitels wird ein Überblick über die bisherigen Einsatzmöglichkeiten der STM-Messtechnik gegeben, der den aktuellen Forschungsstand widerspiegelt. Die möglichen Schwierigkeiten als *in situ* Messtechnik während der MOVPE werden dadurch verdeutlicht. Die Implementierung der STM-Messmethode in die MOVPE-Umgebung und die damit verbundenen notwendigen Modifikationen werden dargestellt. Das in dieser Arbeit entwickelte STM stellt derzeit das weltweit einzige STM dar, dass unter realen MOVPE-Wachstumsbedingungen *in situ* operieren kann. Mögliche Beeinträchtigungen des STM-Messprozesses durch Umgebungseinflüsse während der MOVPE und eine Minimierung dieser haben einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Messbetriebes und werden in diesem Kapitel diskutiert. Die Messergebnisse zeigen, dass ein *in situ* STM-Betrieb unter MOVPE-Bedingungen unter gewissen Voraussetzungen möglich ist. Zusätzliche Modifikationen für einen simultanen *in situ* Messbetrieb von Spektroskopischer Ellipsometrie (SE) und Rastertunnelspektroskopie (STS) werden am Ende des Kapitels aufgezeigt.

4.1. *In situ* STM unter verschiedenen Umgebungsbedingungen

4.1.1. *In situ* STM während der Molekularstrahlepitaxie

Während der MBE stellt das STM eine hinreichend etablierte *in situ* Messmethode während des Schichtwachstums unter Hochvakuumbedingungen dar. Einen Überblick über die

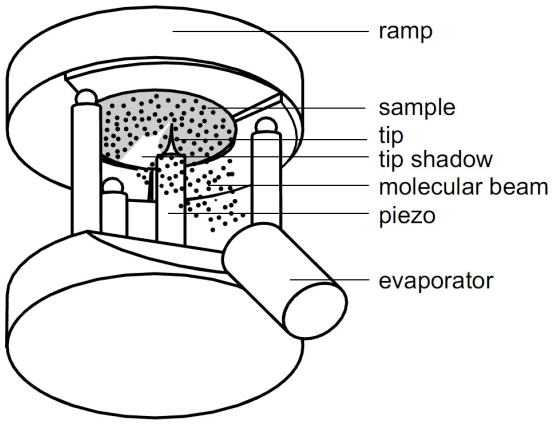


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Beetle-Typ-STM während der MBE aus [56].

möglichen Anwendungsgebiete und Auswertungsmöglichkeiten sind sehr gut in folgenden Veröffentlichungen gegeben [55, 66, 70–75]. Hervorzuheben sind dabei die Arbeiten von B. Voigtländer et al. zur Si-Epitaxie [55, 71–73], die durch diese *in situ* Technik zu einem grundlegend verbesserten Verständnis der dynamischen Prozesse auf Halbleiteroberflächen führten.

Für den Einsatz während der MBE konnte sich das sog. Beetle-Typ-STM (Abb. 4.1) durchsetzen, wie es von Besocke et al. [76] beschrieben wird. Durch seinen kompakten Aufbau wird ein kontinuierlicher STM-Betrieb während der MBE bei Probentemperaturen bis zu mehreren hundert Grad Celsius ermöglicht, wie Experimente in den obigen Veröffentlichungen zeigen.

Aufgrund des geringen Druckes in der Probenkammer während der MBE von $\approx 10^{-5}$ mbar sind direkte Einflüsse der Probentemperatur auf den STM-Messprozess sehr gering. Daneben führen Temperaturgradienten durch Wärmeleitung im Messaufbau von der Probe her zu Drifterscheinungen im STM-Bild (typischerweise einige hundert nm/h), die eine ortsaufgelöste STM-Messung beeinflussen. Elektromagnetische Einkopplungen hingegen werden durch die Vakuum-Kammerwände weitgehend abgeschirmt. Einkopplungen von akustischen Schwingungen auf den Messaufbau sind aufgrund des (Hoch-)Vakuums zu vernachlässigen. Mechanische Schwingungen vom Vakuum-Kammersystem auf die STM-Messapparatur können durch verschiedene Entkopplungsmechanismen, z.B. Wirbelstrombremse, Federaufhängungen usw., verringert werden. Zudem können Rotationspumpensysteme während der STM-Messzeit deaktiviert werden, wodurch der Einfluss mechanischer Schwingungen minimiert wird.

Beim *in situ* Einsatz dieser Messmethode während der MBE können Abschattungseffekte des Molekularstrahls durch die STM-Spitze während des Messvorganges beobachtet werden [77]. Die STM-Spitze verhindert lokal ein homogenes Materialangebot auf der Probenoberfläche und verändert somit auch lokal die Wachstumsdynamik während der MBE. Physikalische Interpretationen der *in situ* STM-Wachstumsuntersuchungen können daher durch

den Messprozess an sich beeinflusst sein. Eine Vermeidung dieses Einflusses ist bislang nicht möglich.

Um jedoch einen Einfluss durch Abschattungseffekte so gering wie möglich zu halten, konzentrieren sich die *in situ* Untersuchungen speziell auf metallische Materialsysteme. Durch die Möglichkeit von sehr geringen Aufdampfraten während der MBE bei gleichzeitig günstigen Messkonditionen für STM ist ein Einfluss durch Abschattungseffekte auf das Wachstum zu vernachlässigen. Dies wurde z.B. bei der Si-Epitaxie [55, 71–73] demonstriert. Neben den Abschattungseffekten führt ein Angebot von z.B. Arsen, welches zur Stabilisierung beim Wachstum arsenreicher GaAs-Oberflächen notwendig ist, zu einer möglichen Kontamination der *in situ* STM-Messapparatur aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeiten der Materialien im Vakuum. Da Arsen ein Halbmetall ist, können solche Kontaminationen zu einer Funktionsbeeinträchtigung der Messapparatur führen. In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von Tsukamoto et al. zu nennen [58, 78], in denen die III-V-Epitaxie von InAs-Quantenpunkten auf GaAs-Oberflächen erfolgreich unter den genannten Umgebungsbedingungen mit *in situ* STM untersucht wurde. Durch den Einsatz einer neuartigen *in situ* STM-Messapparatur wurde gezeigt, dass *in situ* STM-Untersuchungen unter einer arsenreicher Wachstumsumgebung prinzipiell möglich sind.

4.1.2. *In situ* STM unter MOVPE-ähnlichen Bedingungen

In situ STM-Untersuchungen unter MOVPE-Bedingungen sind bislang nicht bekannt. Einzelne Veröffentlichungen von STM-Messungen und MOVPE-ähnlichen Bedingungen sind u.a. von einer niederländischen Gruppe des Kamerlingh Onnes Laboratory in einem sog. Hochdruck-Fluss-Reaktor unternommen worden, bei denen die Oxidation von Platin(110) bei Temperaturen bis 125°C und Atmosphärendrücken von bis zu 5 bar untersucht wurden [79, 80]. Durch eine Kombination von *Hot-Filament-CVD* (HFCVD) mit *in situ* STM konnte ebenfalls das Wachstum von Diamant bei max. 500°C Probentemperatur untersucht werden [81].

Derzeit existieren keine Veröffentlichungen zu Arbeiten mit STM unter realen MOVPE-Umgebungsbedingungen typischer III-V-Halbleiterwachstumsprozesse. Das in dieser Arbeit vorgestellte STM stellt bislang weltweit die einzige Messapparatur für den direkten Einsatz unter MOVPE Bedingungen bei Probentemperaturen bis zu 750°C dar.

4.1.3. Vergleich von MBE- und MOVPE-Wachstumsbedingungen

Im Vergleich beider Epitaxie-Methoden zeigen sich die deutlichen Unterschiede der Umgebungsbedingungen, welche sich entscheidend auf den STM-Messprozess auswirken können. Maßgeblich durch den unterschiedlichen Hintergrunddruck verursacht, sind die Hauptunterschiede dieser Methoden in Tabelle 4.1 hinsichtlich für die in dieser Arbeit verwendete MOVPE-Anlage, die im Kapitel 3.1 beschrieben wurde, zusammengefasst.

Im Gegensatz zur MBE sind während der MOVPE die Umgebungsbedingungen für die STM-Messungen, bedingt durch die Gasphase, grundlegend anders. Reaktordrücke von typischerweise ≈100 mbar N_2- oder H_2-Atmosphäre führen zu einer wesentlich höheren Wärmeleitung während der Gasphase. Bei typischen Wachstumstemperaturen von bis zu 750°C und höher ist ein Wärmeübertrag hauptsächlich durch Wärmeleitung, aber auch durch Wärmestrahlung, auf ein STM in unmittelbarer Probennähe für piezo-elektrische Kristalle zu groß [82]. Im vorherigen Kapitel wurden einzelne Experimente unter MOVPE-ähnlichen Wachstumsbedingungen vorgestellt. Bei beiden Forschungsarbeiten stellte sich während des STM-Messvorganges die Curie-Temperatur des Piezo-Aktuators als maßgeblich qualitätsbegrenzender Faktor heraus. Unterhalb der materialspezifischen Curie-Temperatur bleiben die Dipole im Kristall ausgerichtet und erhalten den polarisierten Zustand der Piezo-Keramik. Im Bereich der Curie-Temperatur kommt es jedoch zu Depolarisationserscheinungen im Kristall, die zu einer remanenten Verschlechterung der Piezo-Eigenschaften führen. Oberhalb der Curie-Temperatur sind die piezo-elektrischen Eigenschaften des Kristalls vollständig zerstört und ein Scanprozess ist unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr möglich.

Zusätzlich haben die vakuumerzeugenden Rotationspumpensysteme während der MOVPE einen großen Einfluss auf den STM-Messprozess. Diese werden als mechanische oder auch akustische Schwingungen auf den Reaktor bzw. über die Gasatmosphäre ins Innere des Reaktors übertragen. Eine Minimierung der Einflüsse durch kurzzeitiges Abschalten der beteiligten Pumpensysteme, wie es im UHV praktiziert wird, ist während der MOVPE nicht möglich und beeinflusst erheblich den Messprozess. Externe elektromagnetische Schwingungen können ebenfalls nicht an den Reaktorwänden abgeschirmt werden, wie es durch die Vakuum-Kammern ermöglicht wird. Diese Einflüsse stellen, wie später gezeigt wird, einen erheblichen Einflussfaktor auf das STM-Messsignal dar.

Wie bereits beschrieben wurde, kann es während der MBE zu Abschattungseffekten beim Wachstum durch den STM-Messvorgang kommen. Während der MOVPE gewährleistet die Geometrie des Linerrohres aber innerhalb begrenzter MOVPE-Wachstumsparameter einen laminaren Gasfluss über dem Suszeptor und der Probe [82]. Dabei liegen Gasstromgeschwindigkeiten von $v \approx 30\,\mathrm{cm/s}$ vor. Trotz einer STM-Spitze innerhalb des Gas-

Einflussgröße	MBE	MOVPE
Umgebungsdruck	10^{-5} - 10^{-10} mbar	20 - 1.000 mbar
Fremdgase	reine Elemente, kleine Moleküle	Metall-Organika, Trägergase H_2 bzw. N_2
Temperatur	RT - ≈800°C, sehr geringe Wärmeleitung	RT - ≈750°C, Wärmeleitung durch Gase
akustische Einkopplungen	Transport nicht möglich (bedingt durchs Vakuum)	Transport über Gasfluss möglich
mechanische Einkopplungen	hoch durch Pumpensysteme	sehr hoch durch Rotationspumpen

Tabelle 4.1: Vergleich zwischen UHV- und MOVPE-Umgebungsbedingungen.

stroms wird bei diesen Geschwindigkeiten und der Größe der STM-Spitze ein konstantes Materialangebot auf der Probe erwartet. Abschattungseffekte durch die STM-Spitze sind während der MOVPE daher zu vernachlässigen. Beeinflussungen durch den *in situ* STM-Messprozess auf die Gasphase an sich können somit als minimal eingeschätzt werden und wurden in den obigen Forschungsarbeiten ebenfalls nicht festgestellt.

4.2. Aufbau des *in situ* Rastertunnelmikroskops für die MOVPE

An dieser Stelle wird der Messaufbau für die *in situ* STM-Untersuchungen beschrieben, wie er in dieser Arbeit weiterentwickelt und für *in situ* Untersuchungen während der MOVPE optimiert wurde. Die Idee einer Integration von Rastersondenmikroskopie-Techniken wurde schon in der Arbeit von B. Rähmer [83] beschrieben, in der auch erste Versuche einer Integration von Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy* — AFM) und optischer Rasternahfeldmikroskopie (engl. *scanning nearfield optical microscope* — SNOM) in die MOVPE unternommen wurden. In Zusammenarbeit mit M. Breusing [84] wurde eine erste Version eines *in situ* STM's für den MOVPE-Einsatz entwickelt, welches im Rahmen meiner Diplomarbeit [85] weiter verbessert und erstmalig für Messungen an InAs-Quantenpunkten eingesetzt werden konnte [86].

Der *in situ* STM-Aufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit vollständig überarbeitet und ständig weiterentwickelt. Dazu wurde der Aufbau den Bedürfnissen eines stabilen Messbetriebes für den *in situ* Einsatz während der MOVPE angepasst und modifiziert. Der hier präsentierte Aufbau stellt die aktuellste Version des verwendeten *in situ* STM's dar. Die nötigen Modifikationen werden im Verlauf dieses Kapitels beschrieben.

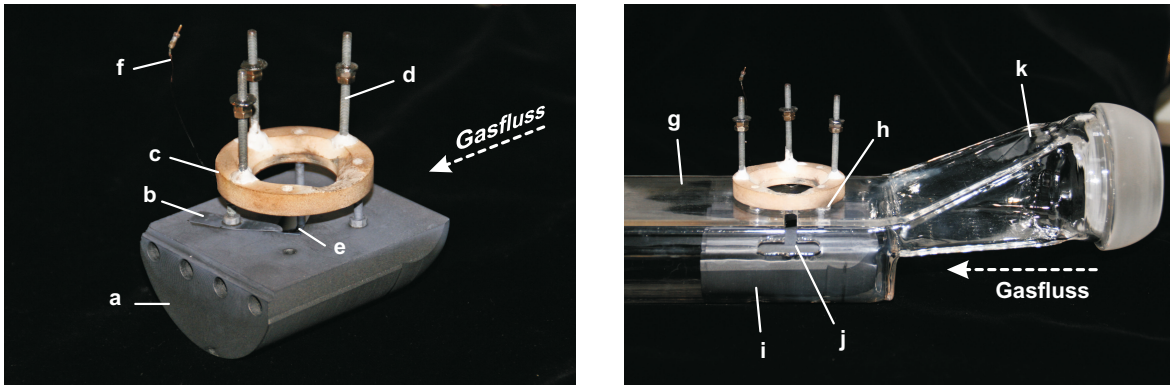
Wie die Überlegungen in den letzten Kapiteln gezeigt haben, werden folgende Anforderungen an den *in situ* STM-Aufbau für den Einsatz während der MOVPE gestellt:

- Der Einfluss des STM-Messprozesses auf die MOVPE-Wachstumsprozesse und die Gasphase muss vernachlässigbar sein.
- Ein stabiler STM-Messprozess bei MOVPE-Wachstumstemperaturen bis 750°C muss möglich sein.
- Der STM-Messaufbau muss gegenüber externen Einflüssen hinreichend abgeschirmt werden, damit das STM-Messsignal nicht verfälscht wird.
- Die STM-Auflösung muss hoch genug sein, um Nanostrukturen auflösen zu können → Ziel: atomare Auflösung.
- Die STM-Messgeschwindigkeit muss schnell genug sein, um kurzzeitige Veränderungen auf Probenoberflächen zeitaufgelöst *in situ* messen zu können.
- Eine Kombination von STM mit Spektroskopischer Ellipsometrie soll die vollständige Wachstumskontrolle ermöglichen.

Für den *in situ* Einsatz im MOVPE-Reaktor (baugleich zu einem AIX200-Typ) wurde ein STM-Aufbau entsprechend den obigen Anforderungen konstruiert, welcher hier im Folgenden vorgestellt wird. Der MOVPE-Reaktor selbst besteht, wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, aus Quarzglas mit einer 5 cm großen Fensteröffnung oberhalb der Probenposition. Zwei weitere befinden sich in einem Winkel von ≈67° angeordnet seitlich versetzt. Trotz der geringen Dimensionen des Reaktors wird das obere Fenster zur Adaption des *in situ* STM-Aufbaus und die seitlichen für *in situ* SE verwendet.

Der *in situ* STM-Aufbau wurde als ein modulares System mit verschiedenen Einheiten konstruiert, von denen die wichtigsten Proben-, Sonden-, Positionier- und Kühleinheit sind. Die ersten drei zusammengenommen bilden die STM-Scaneinheit, während die Kühleinheit ein separates Modul darstellt, dass im Aufbau in keinem mechanischen Kontakt mit der Scaneinheit steht.

Die Probeneinheit ist in Abb. 4.2 zum Vergleich separat und zum Messbetrieb im Linerrohr montiert dargestellt. Die vollständige Positioniereinheit mit Sondeneinheit zeigt Abb. 4.3. Der STM-Aufbau, wie er im MOVPE-Reaktor verwendet wird, ist als schematischer Querschnitt in Abbildung 4.4 dargestellt.



(a) Probeneinheit (b) Linerrohr mit Probeneinheit

Abbildung 4.2: (a) Probeneinheit: a - Suszeptor, b - Probenkontakt, c - Halter mit Keramikringisolierung, d - Molybdänstangen, e - Probe, f - STM-Probenkontakt; (b) Linerrohr mit Probeneinheit: g - Linerrohr, h - Linerrohrdurchführungen, i - Suszeptorposition im Linerrohr, j - Lineröffnung für Ellipsometrie, k - Gaseinlass.

Die Probeneinheit besteht aus einem modifizierten Graphit-Suszeptor, auf dem die Probe über einen elektrischen Kontakt mit dem Suszeptor verbunden und fixiert wird. Über einen Halter wird der Suszeptor mit der Positioniereinheit mechanisch stabil verbunden. Der Halter besteht dabei aus drei Molybdänstangen, die jeweils in der Mitte durch einen Keramikring unterbrochen werden. Der Keramikring fungiert dabei als thermischer Isolator und verhindert einen Wärmeübertrag vom Suszeptor zur Positioniereinheit. Gleichzeitig wird über eine der Verbindungsstangen der Massekontakt für den Tunnelstrom zur Probe hergestellt. Ein Thermoelement bestimmt die Suszeptortemperatur während der MOVPE.

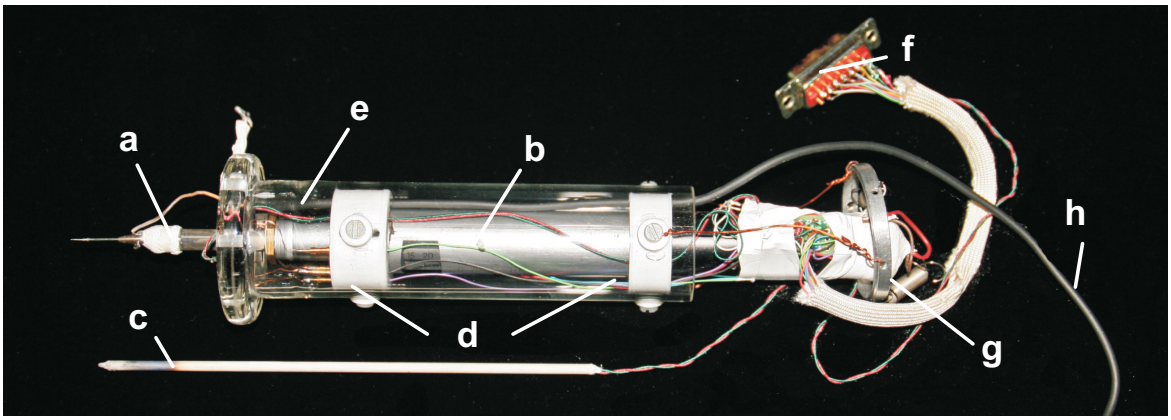


Abbildung 4.3: Sonden- und Positioniereinheit: a - Sondeneinheit mit STM-Spitze, Piezoröhrchen und Spitzenkontakt, b - Linearschrittmotor, c - Thermoelement für Suszeptortemperatur, d - Teflonringe zur Befestigung des Motors, e - Quarzglashalter, f - Kontaktstecker, g - Federaufhängung, h - separater STM-Tunnelstromleiter.

Die Positioniereinheit besteht u.a. aus einem Quarzglaszylinder, der über zwei Teflonringe eine mechanisch stabile Verbindung zu einem Linearschrittmotor[4] für die Annäherung der Sondeneinheit an den Suszeptor herstellt. Eine für diesen Motor speziell entwickelte Elektronik ermöglicht es, minimale Schrittlängen von jeweils ≈2 nm über einen Bereich von 2,5 cm auszuführen, um die Sondeneinheit zu bewegen. Die Materialeigenschaften des Quarzglaszylinders sowie der Teflonringe (siehe Tabelle 4.2) schützen einerseits die empfindlichen Teile des Schrittmotors gegenüber Erhitzung durch Infrarotstrahlung und ermöglichen andererseits aufgrund der sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten, eine mechanisch stabile Einheit gegenüber hohen Temperaturveränderungen herzustellen.

Die Sondeneinheit (Abb. 4.6) ist mechanisch am Linearschrittmotor zur Annäherung an die Probe befestigt. Zur 3-dimensionalen Bewegung der STM-Spitze über die Probenoberfläche wird ein Piezo-Röhrchen-Aktuator der Firma PI Ceramics[5] aus einem piezo-elektrischen Material (PIC 255) in einer speziell für diesen Aufbau hergestellten Version verwendet. Dieses ist für den Einsatz unter Hochtemperaturbedingungen optimiert. Eine sehr hohe Curie-Temperatur von T_C ≈320°C bei vergleichsweise guten dielektrischen Eigenschaften machen dieses Material zum idealen Kandidaten als Piezo-Scanner unter den dynamischen Umgebungsbedingungen während der MOVPE. Die vollständige Ausnutzung der piezoelektrischen Eigenschaften schon unter niedrigen Spannungen (≈200 V) minimiert dabei ebenfalls elektromagnetische Einflüsse auf andere Komponenten. Abstandshalter aus einer Macor-Keramik ermöglichen eine hinreichend elektrische und thermische Isolation des Piezo-Scanners an beiden Enden. Zur Fixierung der STM-Spitze ist am Scannerende des

4 Modell M-227.25 der Firma Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
5 PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland

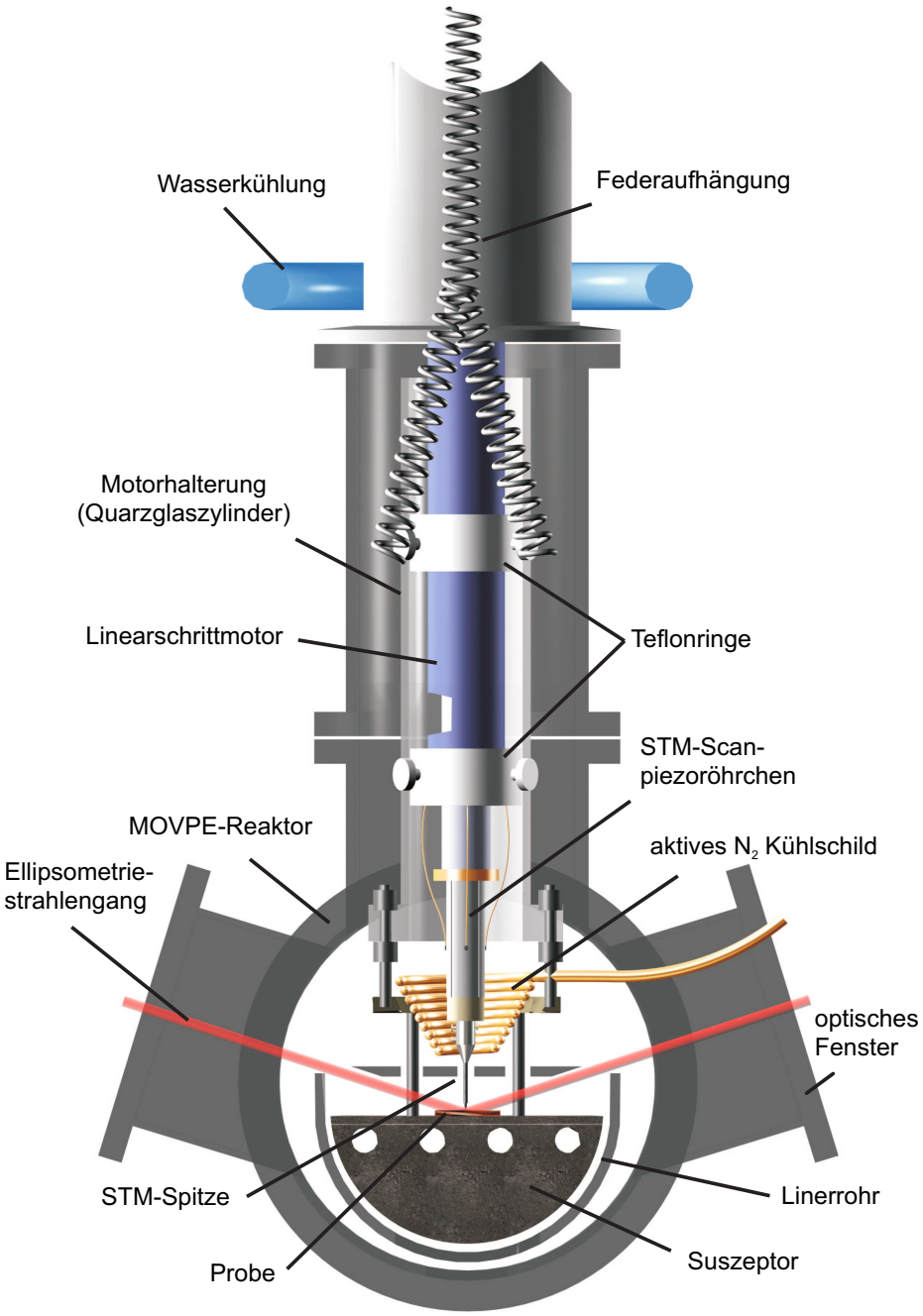


Abbildung 4.4: Schematischer Querschnitt des *in situ* STM-Aufbaus mit den wichtigsten Bestandteilen im MOVPE-Reaktor: Probeneinheit (Suszeptor, Probe), Positioniereinheit (Motorhalterung, Teflonringe, Linearschrittmotor, Federaufhängung), Sondeneinheit (Piezo-Scanner, Edelstahlhalter, STM-Spitze) und Kühleinheit (aktives Kühlschild, Wasserkühlung). Dieser Aufbau ermöglicht STM-Messungen während der MOVPE bei Probentemperaturen bis zu ≈750°C. Spektroskopische Ellipsometrie-Untersuchungen können simultan zu den *in situ* STM-Messungen gemacht werden.

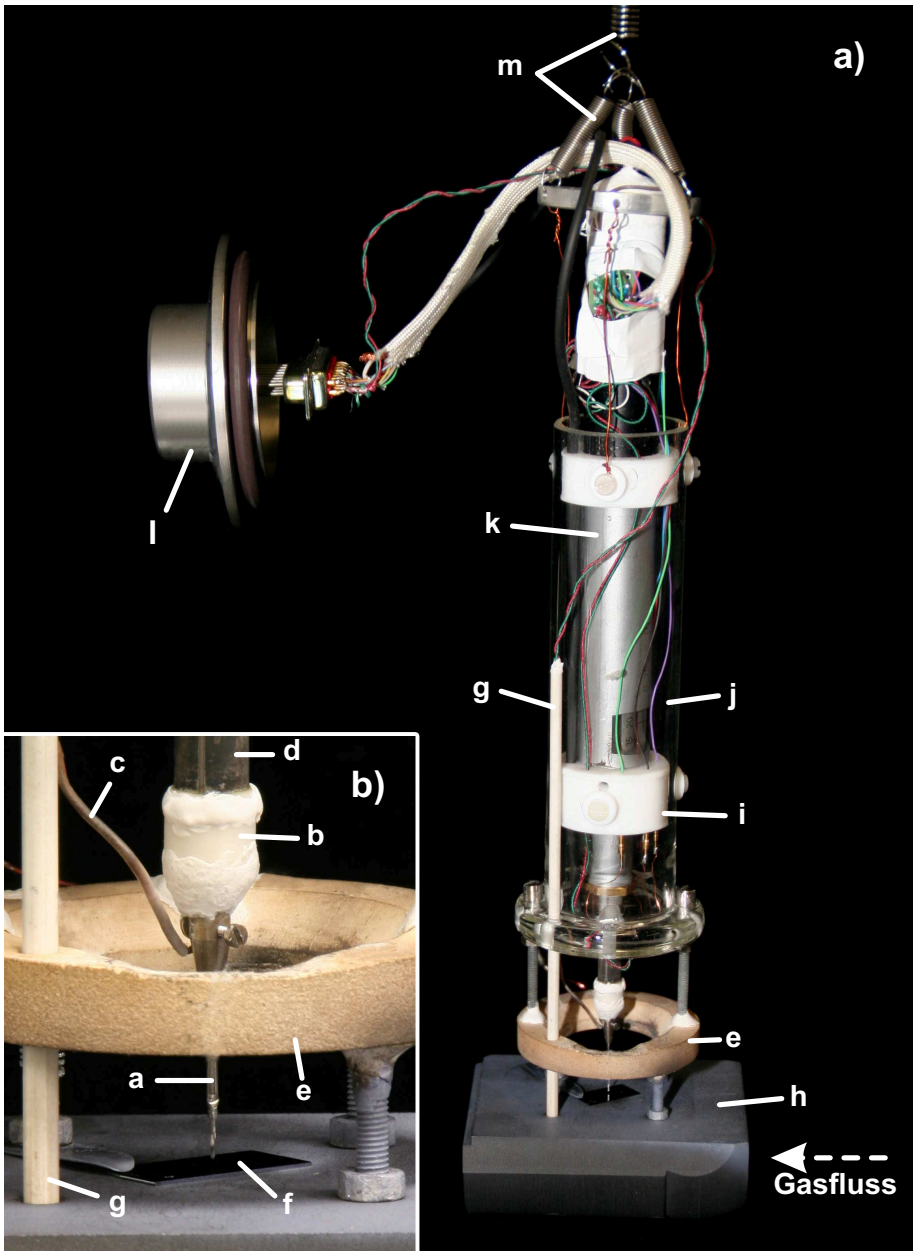


Abbildung 4.5: *In situ* STM-Aufbau, wie er im Linerrohr und MOVPE-Reaktor schwingungsentkoppelt verwendet wird. Bild a) zeigt den gesamten Aufbau, Bild b) zeigt einen Ausschnitt der Sonden- und Probeneinheit. Die wichtigsten Bestandteile des Aufbaus sind in den Abbildungen gekennzeichnet: a - STM-Spitze, b - Keramikisolierung, c - Tunnelkontakt (Spitze), d - Piezo-Scanner, e - Keramikring für die Verbindung von Probeneinheit mit Scaneinheit, f - Probe, g - Thermoelement zur Messung der Suszeptortemperatur, h - Suszeptor, i - Teflonisolierung und Motorhalterung, j - Quarzglashalterung für Linearmotor, k - Linearmotor, l - Durchführung der elektrischen Kontakte aus dem MOVPE-Reaktor, m - Federaufhängung. Die Kühleinheit mit dem aktiven Kühlschild und das Linerrohr sind zur besseren Übersicht hier nicht abgebildet.

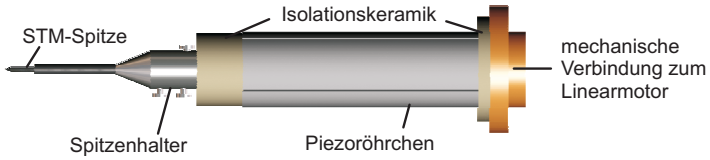


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Sondeneinheit des *in situ* STM's.

Piezoröhrchens ein Edelstahlhalter befestigt, über den auch gleichzeitig der für den Tunnelstrom notwendige elektrische Kontakt zur STM-Spitze hergestellt wird.

Die STM-Spitze besteht aus gehärtetem monokristallinem Wolframdraht, der elektrochemisch in Natronlauge (NaOH) geätzt wurde. Eine genaue Beschreibung dieser Herstellungsmethode ist in der Arbeit von Zhang et al. gegeben [87]. Zur mechanischen Stabilisierung wird die ca. 2 cm lange STM-Spitze in einem Edelstahlröhrchen im Edelstahlhalter fixiert. Alle notwendigen Verbindungen bzw. Befestigungen wurden mit einem Keramikkleber auf Aluminiumoxidbasis durchgeführt, der die bestmögliche Temperaturstabilität und elektrische Isolation gewährleistet.

Für diese Experimente wurde ein speziell angefertigtes Linerrohr eingesetzt. Dieses hat auf der Oberseite vier Bohrungen, die als Durchführungen für die Fixiereinheit zwischen Proben- und Sondeneinheit verwendet werden (Abb. 4.2b). Die Bohrungen sind in ihrem Durchmesser so gewählt, dass sie nur einen minimal möglichen Einfluss auf den Gasfluss haben können. Gleichzeitig sind diese aber groß genug, um einen Kontakt zwischen dem STM-Aufbau mit dem Linerrohr zu verhindern. Eine Öffnung direkt über der Probe wird als Durchführung für die STM-Spitze verwendet. Zusätzliche Öffnungen an den Seiten des Linerrohres ermöglichen einen schrägen Lichteinfall für Untersuchungsmethoden, wie z.B. die Spektroskopische Ellipsometrie. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass diese zusätzlichen Öffnungen keinen entscheidenden Einfluss auf das Strömungsverhalten im Linerrohr und das homogene MOVPE-Wachstum der Halbleiterschichten haben.

Um einen Übertrag von mechanischen Schwingungen des MOVPE-Reaktors auf den STM-Aufbau zu minimieren, ist der gesamte *in situ* STM-Aufbau an einem Federsystem aufgehängt. Dadurch steht der gesamte *in situ* STM-Aufbau mit keinem seiner Komponenten in direktem Kontakt zum MOVPE-Reaktor. Die aus den einzelnen spezifischen Federkonstanten resultierende Federkonstante für das Federsystem von $D \approx 140 \frac{kg}{s^2}$ wurde dabei so gewählt, dass niederfrequente Schwingungen beim Gewicht des *in situ* STM-Aufbaus mechanische Schwingungen des MOVPE-Reaktors im Bereich von 0,1 - 10 Hz maximal dämpft.

Ein Kreuzkopf oberhalb des STM-Aufbaus ermöglicht eine Durchführung der elektrischen Kontakte für den STM-Messbetrieb. Über eine Lineardurchführung kann die Federaufhängung und damit der gesamte STM-Aufbau schwingungsfrei im MOVPE-Gasstrom in der Höhe und Drehung justiert werden. Drei Thermoelemente ermöglichen zudem eine Temperaturüberwachung aller temperaturempfindlichen Elemente des Aufbaus.

Durch die Wahl der Materialien für den Aufbau wird eine Kontamination der Probenoberfläche beim Einbau und Ausbau des *in situ* STM's durch ein Herabfallen von Mikropar-

tikel vom Aufbau minimiert. Es wurden nur Materialien verwendet, die bei einer mechanischen Beanspruchung unter den gegebenen Bedingungen stabil genug sind. Frühere Aufbau-Varianten haben gezeigt, dass durch die ständige Temperaturänderung während der MOVPE verschiedene Materialien brüchig wurden und zu einer Verunreinigung der Probenoberfläche führten. Die jetzigen Materialien kompensieren diese Temperaturveränderung. Auch Mikropartikel bei *in situ* STM-Messungen während der MOVPE sind vernachlässigbar.

STM-Messmodus und Messelektronik

Für den STM-Messmodus wird die STM-Spitze automatisch durch den Linearschrittmotor in einen so dichten Abstand zur Probe gebracht, dass ein abstandsabhängiger Tunnelstrom fließen kann. Die Präzision des Schrittmotors gewährleistet, dass es zu keinem direkten Kontakt zwischen STM-Spitze und der Probe beim Annäherungsprozess kommt und die Spitzengeometrie für den STM-Messprozess erhalten bleibt.

Das *in situ* STM wird in dem bereits beschriebenen „*constant-current*"-Modus betrieben. Dabei werden über eine PID-Regelschleife Veränderungen im Tunnelstrom durch eine vertikale Auslenkung des Piezo-Scanners kompensiert, um einen konstanten Strom und damit einen quasi gleichbleibenden Abstand zwischen Spitze und Probe zu erzielen. Die Spannung für die z-Auslenkung des Piezo-Scanners bestimmt das Messsignal für die STM-Bildentstehung. Die Bildaufnahme erfolgt wie bei kommerziellen Rastersondenmethoden zeilenweise. Alle hier vorgestellten Experimente wurden mit einer negativen Spannung an der STM-Spitze durchgeführt, um ein Tunneln über die STM-Spitze in die leeren Zustände der Halbleiteroberfläche zu ermöglichen. Die Grundidee zu der in dieser Arbeit verwendeten Messelektronik wurde bereits bei SNOM-Untersuchungen verwendet und ist in der Arbeit von Pahlke et al. [88] beschrieben.

Eine schematische Darstellung der STM-Steuerung zeigt Abbildung 4.7. Zur Generierung des Potentials zwischen Spitze und Probe sowie zur Messung des Tunnelstroms wurde ein Stromverstärker vom Typ FEMTO DLPCA-S-200[6] in einer speziellen Version für diesen Messaufbau verwendet. Eine modifizierte Verstärkerstufe mit ausgewählten Operationsverstärkern gewährleistet einen besonders rauscharmen Messbetrieb. Er ermöglicht in einer einstellbaren Verstärkung im Bereich von $10^4 - 10^{11}$ V/A den gemessenen Tunnelstrom in eine entsprechende Spannung umzuwandeln. Dieser Wert wird vom PC zur STM-Bildentstehung ausgelesen. Der Typ dieses Verstärkers ermöglicht zudem, die Tunnelspannung zwischen Spitze und Probe vom PC zu steuern. Diese kann für STS-Messungen zwischen -10 bis $+10$ V variiert werden. Über eine eigens entwickelte Elektronik kann der Linearschrittmotor in $\approx$2 nm-Schritten über einen Bereich von 2,5 cm zur Positionierung der Scannereinheit bewegt werden. Ein Schaltbild zu dieser Elektronik ist im Anhang (Abb. A.6) angegeben. Die optische Kontrolle der Positionierung der STM-Spitze erfolgt mit einem Mikroskop über die Seitenfenster des Reaktors.

6 FEMTO Messtechnik GmbH, Berlin, Deutschland

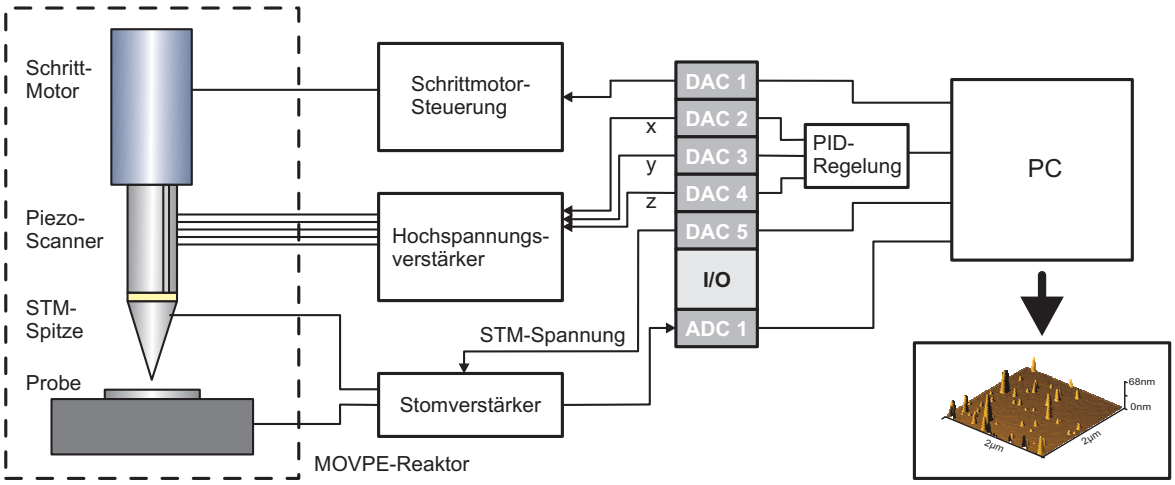


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der STM-Elektronik. Über einen Stromverstärker wird der Tunnelstrom als Messspannung ausgeben. Eine PID-Regelung übernimmt die automatische Ansteuerung des Piezo-Scanners über einen Hochspannungsverstärker. Die präzise Schrittmotorsteuerung ermöglicht die STM-Spitze in nm-Schritten für den Tunnelkontakt an die Probe anzunähern. Alle Parameter werden über einen PC gesteuert und zur STM-Bilderzeugung ausgelesen.

Die Ansteuerung der Spannung am Piezo erfolgt durch einen Hochspannungsverstärker im uni-polaren Modus. Die Spannungen zur Auslenkung des Piezos in x- und y-Richtung werden für die Scanfeldkoordinaten proportional generiert. Für die z-Richtung werden die notwendigen Spannungen über eine PID-Regelung erzeugt, um während des Scanvorganges den Tunnelstrom zwischen STM-Spitze und Probe konstant zu halten. Allgemein setzt sich die PID-Regelung folgendermaßen zusammen:

- P - Proportionalanteil: Setzt die Nachregelungstoleranz zwischen *Ist*- und *Soll*wert. Große Differenzen zwischen diesen können somit gezielt vermieden werden.
- I - Integralanteil: Differenzen zwischen *Ist*- und *Soll*wert aus vorherigen Messpunkten werden über ein gewähltes Zeitinterval integriert. Oszillationen um den *Soll*wert können dadurch vermieden werden.
- D - Differentialanteil: Unterschiede zwischen *Ist*- und *Soll*wert aus vorherigen Messpunkten werden über ein bestimmtes Zeitintervall differenziert. Dieser Anteil vermindert Oszillationen bei hohen Differenzveränderungen.

Aus diesen drei Parametern setzt sich der Regelparameter (Z_{RP}) für die allgemeine PID-Regelung zusammen:

$$Z_{RP} = P \cdot \Delta + \frac{1}{f \cdot I} \cdot \int \Delta dt + f D \frac{d\Delta}{dt} \tag{4.1}$$

Dabei ist Δ die Differenz zwischen Ist- und Sollwert, f die Regelfrequenz, P die Größe des Proportionalanteils in Prozent, I die Zeitangabe für den Integralanteil und D die Zeitangabe für den Differentialanteil.

Für das *in situ* STM wurde eine Modifikation des allgemeinen PID-Regelalgorithmus durch den Regelparameter Z_{RP} vorgenommen. Diese gewährleistet eine unmittelbare Berechnung der Regelparameter während des Scanmodus und verhindert eine Limitierung durch die Geschwindigkeit der verwendeten Rechenmaschinen. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms und die Einbeziehung von Differenzwerten aus vorherigen Berechnungspunkten (Δ_i) werden dadurch mitberücksichtigt. Berechnet nach [89] setzt sich dann der verwendete Regelparameter Z_{RP} wie folgt zusammen:

$$Z_{RP} = P \cdot \Delta + \frac{1}{f \cdot I} \frac{\Delta + \frac{3}{4}\Delta_1 + \frac{3}{16}\Delta_2 + \frac{1}{16}\Delta_3}{2} + f \cdot D \cdot \left(\frac{3}{4}(\Delta - \Delta_1) + \frac{1}{4}(\Delta - \Delta_2) \right) \qquad (4.2)$$

Entsprechend den Probenoberflächenstrukturierungen werden die PID-Anteile manuell angepasst, um eine maximale STM-Bildqualität zu erreichen. Die PID-Regelungs- und STM-relevanten Steuerparameter, sowie die STM-Bildaufnahme werden über die Software *Snomputz*[7] vorgenommen. Neben dem örtlichen Auflösungsvermögen wird durch eine bestmögliche Anpassung der PID-Werte auch die Zeitauflösung für den STM-Messvorgang bestimmt. Um Kurzzeitphänomene bei MOVPE-Wachstumsprozessen untersuchen zu können, sind sehr schnelle Bildwiederholungsraten (<1 min/Bild) bei entsprechend geringen Integrationszeiten I des Messsignals notwendig. Eine möglichst hohe Zeitauflösung bei gleichbleibender Ortsauflösung stellt hohe Anforderungen an das Signal-Rausch-Verhältnis des STM-Messsignals. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses des STM-Tunnelstrom-Signals und der Zeitauflösung wurden verschiedene Modifikationen zur Abschirmung externer Einflüsse durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

Abschirmung gegenüber externen Einflüssen

Externe Einflüsse durch elektromagnetische Strahlung haben einen entscheidenden Einfluss auf die maximale erreichbare STM-Auflösung während der *in situ* Messungen während der MOVPE. Während, wie schon erwähnt, üblicherweise das STM durch Vakuum-Kammern näherungsweise vollständig abgeschirmt wird, können dagegen elektromagnetische Einflüsse während der MOVPE in den Quarzglasreaktor eindringen und das STM-Signal direkt während des Messvorganges stören bzw. verfälschen. Diese wirken sich deutlich auf das Signal-Rausch-Verhältnis des Tunnelstroms aus. Obwohl der verwendete STM-Verstärker, der den nA-Tunnelstrom in eine Tunnelspannung im V-Bereich verstärkt, außerhalb des

7 Snomputz, programmiert von Markus Pristovsek, Institut für Festkörperphysik, EW6-1, TU Berlin, Deutschland

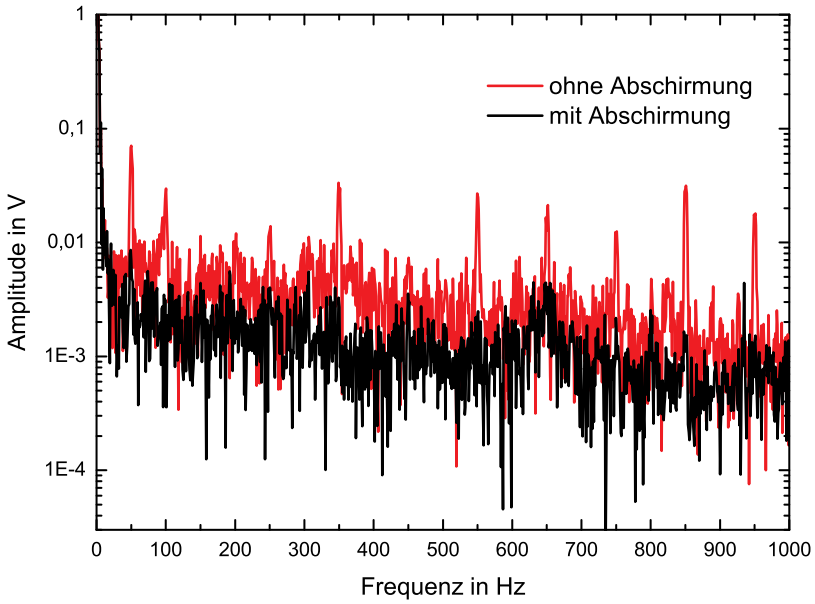


Abbildung 4.8: Frequenzanalyse des STM-Messsignals mit und ohne Abschirmung des MOVPE-Reaktors beim Tunnelkontakt von STM-Spitze und Probe unter MOVPE-Bedingungen. Durch die gezielte Verhinderung von Erdschleifen und der Abschirmung des MOVPE-Reaktors durch einen Faradayschen Käfig konnte eine durchschnittliche Verbesserung des Messsignals von fast einer Zehnerpotenz im entscheidenden Frequenzbereich von 1Hz - 1 kHz erzielt werden.

MOVPE-Reaktors möglichst dicht an der Durchführung für die elektrischen Zuleitungen zum Spitzen-Proben-Kontakt positioniert ist, sind die elektrischen Zuleitungen zur Spitze und Probe innerhalb des Reaktor noch 15 cm lang und maßgeblich durch externe Einflüsse betroffen. Um den Einfluss auf den Tunnelstrom möglichst gering zu halten, wird die Isolierung um die Zuleitung zum Spitzenkontakt als Erdung für den Probenkontakt verwendet. Erdschleifen und Einflüsse durch elektromagnetische Wellen können somit weitgehend minimiert werden. Zusätzlich trägt ein Faradayscher Käfig aus einem speziellen Drahtgeflecht in einer eigens konstruierten Passform entscheidend zur Signalverbesserung bei. Dieser umschließt einerseits den gesamten Reaktor, erhält aber andererseits die optischen Wege durch die Fenster des Reaktors für optische Messmethoden. Zusätzlich konnte durch eine galvanische Trennung der STM-Messelektronik von den restlichen Labormessgeräten sowie eine gezielte Erdung innerhalb der STM-Messelektronik selber eine Verbesserung des Signal-Rauschabstandes von fast einer Zehnerpotenz erreicht werden (Abb. 4.8). Wie bereits erwähnt, trägt das Signal-Rausch-Verhältnis innerhalb des STM-Messsignals entscheidend zum maximalen Auflösungsvermögen dieser Untersuchungsmethode bei und muss daher weitgehend verbessert werden.

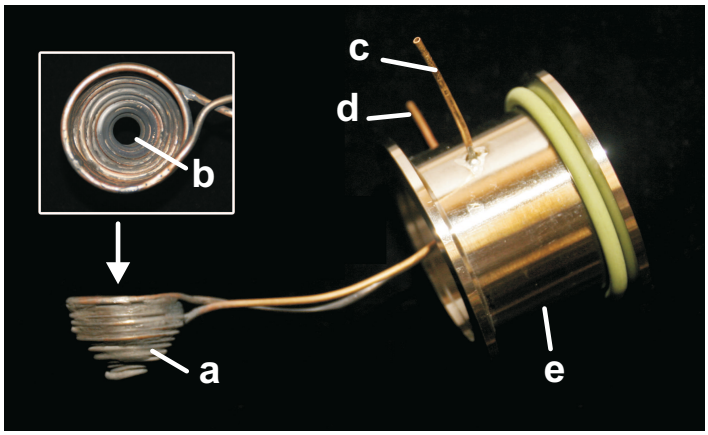


Abbildung 4.9: Aktives Kühlschild für den Einsatz während der MOVPE zur Sicherung der temperaturempfindlichen STM-Elemente: a - Kühlschildspirale aus Messing, b - Öffnung für STM-Spitze, c - Kühlflusszuleitung, d - Kühlflussausgang, e - KF-Flansch. Durch einen Kühlfluss mit Stickstoff bis zu -190°C kann eine notwendige Kühlung der Scannereinheit erreicht werden.

4.3. Aktives Kühlschild

Vorherige Betrachtungen in Kapitel 4.1 haben die Temperaturproblematik für den Einsatz von verschiedenen STM-Komponenten unter MOVPE-Wachstumsbedingungen aufgezeigt. Zu diesen Komponenten zählen der temperaturempfindliche Piezo-Scanner (Toleranzbereich: -270°C - 320°C) und der Linearschrittmotor (Toleranzbereich: 0°C - 60°C). Die Entwicklung einer aktiven Kühlung zum Schutz einzelner Komponenten vor Überhitzung durch Wärmestrahlung oder Wärmeleitung ist eine der elementaren Komponenten in diesem Aufbau. Neben der Wärmeleitung über die Gasphase im Linerrohr stellt auch die Wärmestrahlung über die Heizlampen eine geringe weitere Wärmequelle dar, da die Gasatmosphäre während der MOVPE für den infraroten Spektralbereich näherungsweise transparent ist. Theoretische Berechnungen von Temperaturprofilen während der MOVPE für die verwendeten Linerrohrprofile wurden von T. Lund [82] vorgenommen. Diese zeigen, dass unter typischen MOVPE-Wachstumsbedingungen sich vertikal über dem Suszeptor in Näherung ein linearer Temperaturgradient bis zur Linerrohroberkante ergibt. Beispielsweise sind bei typischen Wachstumsvariablen von 100 mbar Atmosphärendruck und ≈3 l/min H_2 an der Linerrohroberkante bei 400°C um nur ca. 200°C geringer als die Suszeptortemperatur von 600°C.

Um die beschriebenen Komponenten in ihren Temperaturbereichen trotz Suszeptortemperaturen von bis zu 750°C betreiben zu können, wurde eigens ein spezielles Kühlschild für den MOVPE-Einsatz entwickelt. Dieses besteht aus einer Messingrohrwendel (Abb. 4.9), die trichterförmig die STM-Sondeneinheit abschirmt. Durch einen geregelten Kühlgasfluss bis zu ≈15 l/min mit ca. -190°C kaltem gasförmigen Stickstoff wird die Kühlwendel auf annähernd gleiche Temperaturen abgekühlt. Durch die Temperaturveränderung des Bereiches um die Kühlwendel kann die Sondeneinheit innerhalb ihrer spezifizierten Temperaturen betrieben werden. Ein Temperaturübertrag über Wärmestrahlung direkt vom Suszeptor und den Heizlampen, aber auch über Wärmeleitung der STM-Komponenten wird damit weitgehend vermindert bzw. verhindert. Durch die Positionierung des Kühlschildes oberhalb des Linerrohres wird ein Einfluss des Kühleffekts auf die Pyrolyse der Ausgangsstoffe so gering wie möglich gehalten und eine hauptsächliche Kühlwirkung nur oberhalb des Linerrohres

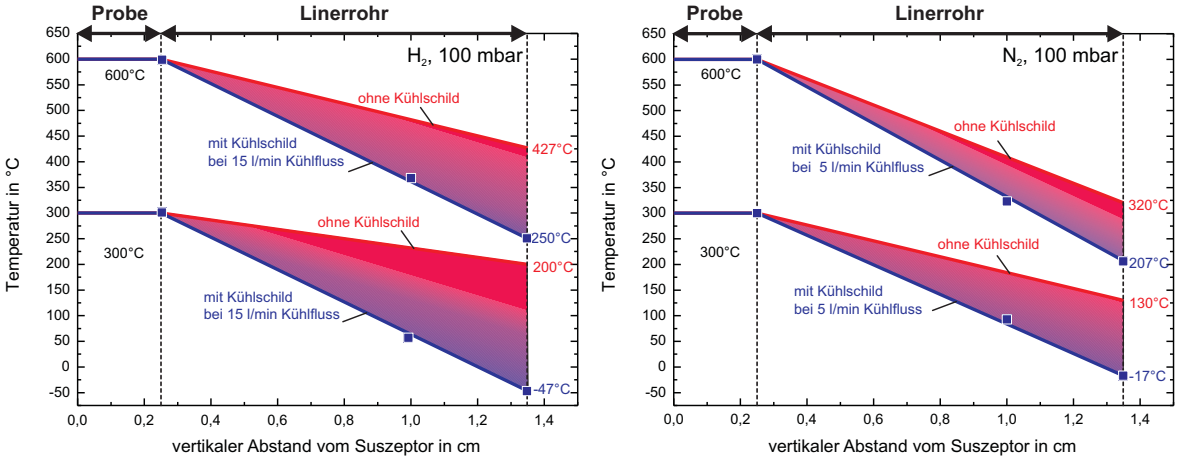


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der gemessenen vertikalen Temperaturverteilung (links) mit H_2 und (rechts) mit N_2. Die Graphen zeigen die Temperaturentwicklung oberhalb der Probenoberfläche (linke gestrichelte Linie) bis zur Linerrohroberkante (rechte gestrichelte Linie) mit und ohne aktiver Kühlung bei Wachstumstemperaturen von jeweils 300°C und 600°C. Der Einsatz einer aktiven Kühlung erzielt ein deutliches Herabsenken der maximalen Temperatur an der Linerrohroberkante. Die Temperaturverläufe ohne aktives Kühlschild sind berechnet nach [82].

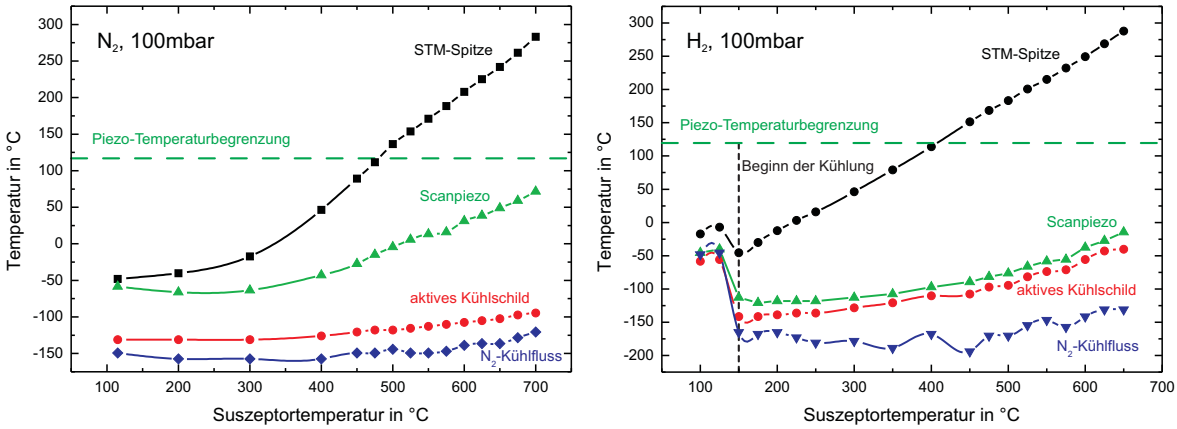


Abbildung 4.11: Temperatureinfluss auf die STM-Sonde bei N_2 und H_2 als Trägergase. Durch die aktive Kühlung kann der Piezo-Scanner innerhalb seiner Temperaturspezifikationen operieren. Ein Überschreiten der kritischen Temperatur von 120°C am Piezoröhrchen kann verhindert werden.

erzielt. Da das Kühlschild in keinem Kontakt mit dem STM steht, ist ein vibrationsfreier STM-Messbetrieb trotz aktiver Kühlung weiterhin gegeben. Eine zusätzliche aktive Wasserkühlung am Kreuzkopf verhindert zudem das Erhitzen der oberen Elemente im Aufbau durch Luftkonvektion oder Wärmestrahlung durch die Heizlampen außerhalb des Reaktors.

In Abbildung 4.10 sind die vertikalen Temperaturverteilungen bei verschiedenen Trägergasen mit dem Abstand zur Probenoberfläche bis zur Linerrohroberkante bei Wachstumstemperaturen von 300°C und 600°C aufgetragen. Die Temperaturverläufe ohne aktive Kühlung sind berechnet nach [82]. Sowohl experimentelle Messungen als auch Berechnungen zeigen durch den Einsatz des aktiven Kühlschildes sowohl unter H_2- als auch N_2-Atmosphäre jeweils eine erhebliche Reduzierung des Temperaturgradienten des Gasflusses im Linerrohr zwischen Probenoberseite und Linerrohrdecke. Durch die sechsfach höhere Wärmeleitung von Wasserstoff im Vergleich zum Stickstoff werden höhere Kühlflussraten von $\approx 15\,l/min$ als beim Stickstoff von $\approx 5\,l/min$ benötigt, um eine entsprechende Kühlwirkung zu erzielen. Der Temperaturbereich oberhalb der Probe, in dem die Pyrolyse der Ausgangsstoffe stattfindet, wird nur sehr gering beeinflusst. Mögliche Veränderungen durch den Einsatz des Kühlschildes auf den MOVPE-Wachstumsprozess werden im Kapitel 4.4.1 diskutiert, können aber weitgehend ausgeschlossen werden.

Oberhalb des Linerrohres zeigt Abb. 4.11 das analoge Temperaturverhalten der empfindlichen STM-Komponenten in Abhängigkeit der entsprechenden Trägergase bei verschiedenen Wachstumstemperaturen. Als maßgeblich temperaturlimitierende Komponente wird hier der Piezo-Scanner mit einer maximalen Betriebstemperatur von 120°C (grün gestrichelte Linie), um eine mögliche Depolarisation ausschließen zu können, gesondert betrachtet. Die weiteren Temperaturmesspunkte zeigen die Temperatur in unmittelbarer Umgebung der STM-Spitze, die Temperatur in direkter Umgebung um das aktive Kühlschild und die Temperatur des austretenden N_2-Kühlflusses nach Durchlaufen des aktiven Kühlschildes. Jeder Messpunkt wurde nach ausreichender Wartezeit aufgenommen, bis sich das gesamte System entsprechend des Temperaturausgleiches stabilisiert hat. Durch den Einsatz des aktiven Kühlschildes unter maximaler Kühlleistung mit 5 l/min bei N_2 oder 15 l/min bei H_2 wird ein STM-Messbetrieb innerhalb der vorgegebenen Spezifikationen der einzelnen Komponenten bei gleichzeitig maximalen Probentemperaturen von bis zu 750°C unter den jeweiligen Trägergasen erreicht. Für einen stabilen Messbetrieb des Piezo-Scanners wird die Kühlleistung entsprechend den Temperatureinflüssen bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen angepasst, um die Temperatur des Piezo-Röhrchens in der Nähe von Raumtemperatur zu halten. Dies zeigen auch die abfallenden Temperaturen in der Grafik mit H_2, wo erst eine aktive Kühlung bei einer Probentemperatur von 150°C eingesetzt wurde.

Messeigenschaften des STM's bei aktiver Kühlung

Die thermischen Eigenschaften der verwendeten Materialien im STM-Aufbau haben in der dynamischen Umgebung während der MOVPE einen entscheidenen Einfluss auf die Stabilität des STM-Scanprozesses. Zur Vermeidung hoher Temperaturgradienten in den Komponenten und die damit verbundenen Drifterscheinungen im STM-Messmodus wurden spezielle Materialien mit niedrigen Wärmeausdehnungskoffizienten verwendet (Tabelle 4.2). Durch die spezielle Geometrie des STM-Aufbaus werden temperaturbedingte Materialveränderungen teilweise wieder kompensiert. Eine Längenveränderung in der Positioniereinheit wird

durch eine analoge entgegengesetzte Längenveränderung der Sondeneinheit näherungsweise ausgeglichen. Aus dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α mit

$$\alpha = \frac{1}{L}\frac{dL}{dT} \qquad \Rightarrow \qquad \Delta L \approx \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T \tag{4.3}$$

kann eine Veränderung des vertikalen Abstands von der STM-Spitze zur Probe bei einer Probentemperaturveränderung von Raumtemperatur zu 600°C auf $\Delta L \approx 5\,\mu m \pm 2\,\mu m$ abgeschätzt werden, die mit experimentellen Vergleichen im Messbetrieb näherungsweise bestätigt wurden.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des STM-Messbetriebes wurde eine metallische Kalibrierprobe zuvor *ex situ* mit AFM und *in situ* mit STM bei Erhöhung der Probentemperatur unter MOVPE-Bedingungen an der gleichen Position vermessen. Abbildung 4.12 zeigt das Temperaturverhalten der Messsonde bei verschiedenen Probentemperaturen unter MOVPE-typischen Umgebungsbedingungen von 100 mbar Reaktordruck und unter N_2-Atmosphäre. Bei Erhöhung der Suszeptortemperatur bis zu 500°C ist ein stetiges Ansteigen der Piezo-Temperatur zu erkennen (Abb. 4.12 links unten). Gleichzeitig zeigt die Grafik rechts unten dabei eine nur geringe statistische Abweichung von $\approx$10 % in den Strukturabständen bei zunehmender Temperatur. Ein thermodynamisches Gleichgewicht der gesamten Messapparatur bei Veränderung der Probentemperatur um 100°C stellt sich innerhalb von 5 Minuten ein und wurde bei jeder Messtemperatur berücksichtigt.

Durch die Wahl und Verwendung dieser Materialien im *in situ* STM-Aufbau wurde somit eine thermische Stabilität bei Umgebungstemperaturen im Bereich von 25°C bis 500°C experimentell bestätigt, die mit denen von kommerziellen STM's, die unter UHV-Bedingungen arbeiten, vergleichbar ist. Zum einen wird keine erwähnenswerte Beeinflussung der Piezo-Kalibrierung im genannten Temperaturbereich festgestellt, zum anderen werden bei konstan-

Material	Wärmeleitfähigkeitskoeff. κ bei 293 K in $Wm^{-1}K^{-1}$	Wärmeausdehungskoeff. α in $10^{-6}K^{-1}$	Einsatzbereich
Quarzglas	1,36	0,54	Positioniereinheit
Molybdän	0,34	5,3	Fixiereinheit
Keramik (Macor)	1,46	12,6	Abstandshalter in Sondeneinheit
Keramikkleber Al_2O_3-Basis	2,0	8,1	Verbindung von Sondenkomponenten
Wolfram	163	4,43	STM-Spitze
Teflon	0,2 - 10	13,0	Ringe zur Halterung des Linearmotors
Edelstahl	$\approx$15	$\approx$15	STM-Spitzenhalter

Tabelle 4.2: Thermische Eigenschaften gewählter Materialien für den STM-Aufbau.

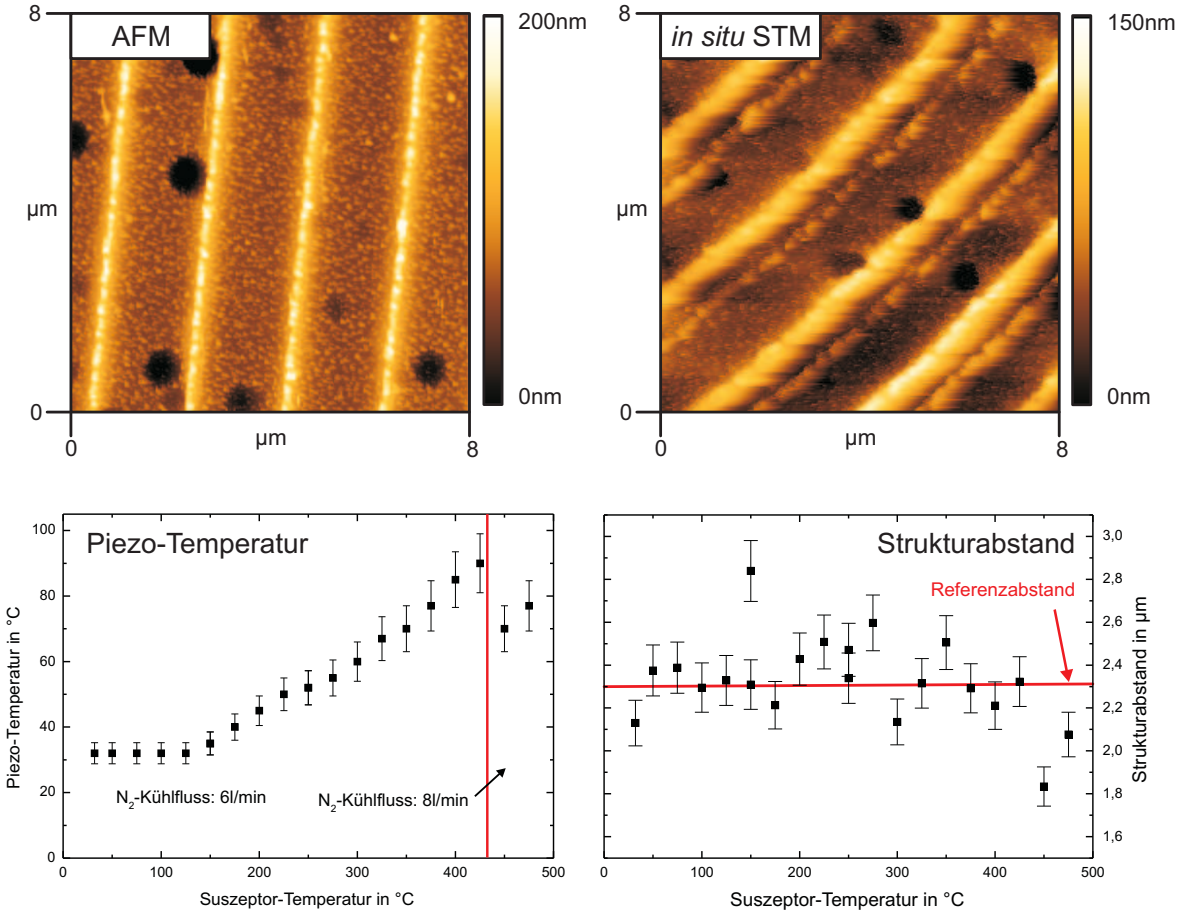


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der STM-Kalibrierung. Eine Kalibrierprobe, vermessen mit AFM und STM bei Raumtemperatur (oben), zeigt bei Erhöhung der Probentemperatur bis 500°C mit einer gleichzeitigen Erhöhung der Piezo-Temperatur bis 100°C innerhalb einer statistischen Abweichung von ≈10 % keine Veränderungen in der Scanner-Kalibrierung (unten).

ten Temperaturen, wie experimentell im Kapitel 7.3 gezeigt werden wird, Drifterscheinungen im STM-Bild von unter 100 nm/h gemessen. Durch die Verwendung des aktiven Kühlschildes kann ein konstanter Messbetrieb ohne zusätzliche Rekalibrierung des STM's somit bis zu einer Suszeptortemperatur von mindestens 500°C gewährleistet werden.

4.4. Einfluss des *in situ* STM's auf den MOVPE-Prozess

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass ein stabiler Messbetrieb des *in situ* STM's unter typischen MOVPE-Bedingungen in Temperaturbereichen von Raumtemperatur bis zu Probentemperaturen von ≈750°C gewährleistet wird. Ein wichtiger Diskussionspunkt besteht jedoch auch in einer möglichen Beeinflussung des MOVPE-Wachstumsprozesses durch

die Implementierung des STM-Aufbaus in den MOVPE-Reaktor. Zur Diskussion stehen dabei einerseits die MOVPE-Tauglichkeit der verschiedenen Materialien im STM-Aufbau, die Einbringung der aktiven Kühlung und andererseits eine mögliche Beeinflussung durch die STM-Messprozedur an sich.

4.4.1. Temperatureinfluss auf den MOVPE-Wachstumsprozess

Im Kapitel 4.3 wurde durch den Einsatz einer aktiven Kühlung eine Verringerung der Temperaturverteilung oberhalb der Probe im MOVPE-Reaktor berechnet und experimentell bestätigt. Um den Einfluss der Veränderung des Temperaturfeldes durch die aktive Kühlung auf die Pyrolyse der beteiligten Ausgangsstoffe zu diskutieren, wurde das Wachstum von InAs-Quantenpunkten als temperaturempfindlicher Wachstumsprozess auf Si-dotiertem GaAs(001) benutzt. Generell zeigen Quantenpunkte eine starke Temperaturabhängigkeit hinsichtlich ihres Wachstums in mittlerer Dichte und mittlerer Größe im MOVPE-Prozess [90, 91]. Da der Diffusionskoeffizient D nach dem kinetischen Nukleationsmodell indirekt von der Inseldichte und durch die Temperatur T von

$$D \propto \exp(-E_d/kT) \tag{4.4}$$

abhängig ist [92], besteht näherungsweise eine exponentielle Abhängigkeit zwischen der Quantenpunktdichte und den Wachstumstemperaturen. E_d beschreibt innerhalb von Gl. 4.4 die Diffusionsenergie.

Im Experiment wurden InAs-Quantenpunkte sowohl mit als auch ohne aktiver Kühlung unter identischen Wachstumsbedingungen gewachsen und hinsichtlich ihrer Strukturveränderungen analysiert (Abb. 4.13). Eine statistische Auswertung der QP-Strukturen in Tabelle 4.3 zeigt unter Einsatz der aktiven Kühlung eine leichte Tendenz zur Bildung von Strukturen mit größerem Durchmesser und geringerer Dichteverteilung auf den GaAs-Oberflächen. Dies könnte mit einer Reduzierung der Gastemperatur während der Pyrolyse verbunden sein. Die messbaren Veränderungen liegen jedoch erfahrungweise innerhalb typischer Fehlertoleranzen der Reproduzierbarkeit von InAs-QP-Wachstumsprozessen und können daher näherungsweise vernachlässigt werden. Die Temperaturveränderung ist daher mit einer Reduzierung der Suszeptortemperatur um nur wenige Grad-Celsius (°C) äquivalent. Einen direkten Einfluss auf die Pyrolyse während der MOVPE konnte aber nicht festgestellt werden. Zudem konnten keine Homogenitätsunterschiede im QP-Wachstum auf der gesamten Probenoberfläche gemessen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz einer aktiven Kühlung einen vernachlässigbaren Einfluss auf die beteiligten Wachstumsprozesse während der MOVPE hat. Für die im weiteren Verlauf durchgeführten Wachstumsprozesse unter einer aktiven Kühlung müssen daher keine Veränderung an den gewöhnlichen Wachstumsparametern vorgenommen werden.

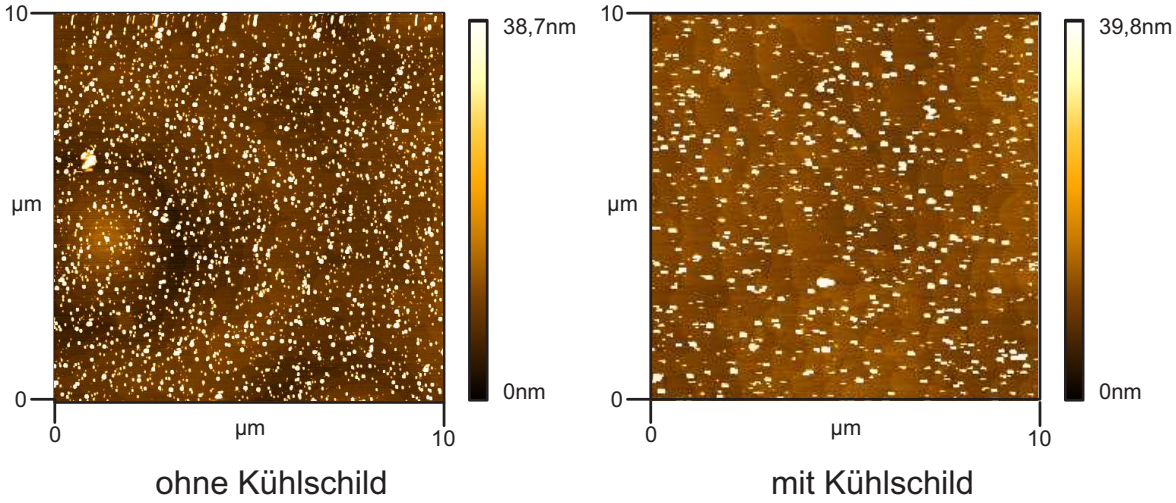


Abbildung 4.13: AFM-Aufnahmen von unter identischen Wachstumsbedingungen gewachsene InAs-QP-Proben ohne (links) und mit (rechts) aktiven Kühlschild. Eine Tendenz zu niedrigeren Oberflächentemperaturen ist unter Wachstum mit aktivem Kühlschild anzunehmen: Die Dichte der Quantenpunkte nimmt ab, die mittlere Größe nimmt zu. Ein Einfluss des Kühlschildes auf den MOVPE-Prozess ist daher einer Reduzierung der Suszeptortemperatur um wenige Grad-Celsius (°C) äquivalent.

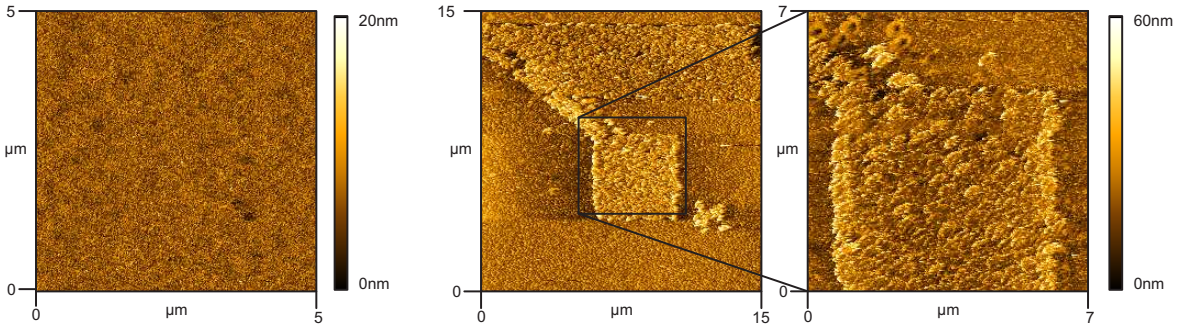
Messgröße	ohne Kühlschild	mit Kühlschild
Mittlere Dichte (μm^{-2})	16 ± 5	8 ± 4
Mittlere Höhe (nm)	12 ± 4	13 ± 5
Flächenbedeckung (μm^2)	$0{,}005 \pm 0{,}001$	$0{,}010 \pm 0{,}003$
Mittlerer Durchmesser (nm)	80 ± 40	100 ± 50

Tabelle 4.3: Statistische Auswertung des Einflusses der aktiven Kühlung auf den InAs-QP-Wachstumsprozess.

4.4.2. Elektromigration

Als Elektromigration an Halbleiteroberflächen wird der strombedingte Materialtransport bei entsprechend hohem *DC*-Strom entlang eines elektrostatischen Feldes bezeichnet. Speziell auf Halbleiteroberflächen, wo die Oberflächenatome schwächer gebunden sind, als jene im Volumenmaterial, ist dieses Phänomen bei STM-Messungen bekannt und wird gezielt zur Herstellung, aber auch Modifizierung von Nanostrukturen eingesetzt [93, 94]. Durch Massentransport und/oder Diffusion von Oberflächenmaterial kann dabei die Oberflächenmorphologie gezielt verändert werden. Die Arbeit von Yasunaga et al. [95] gibt eine theoretische Beschreibung dieses Effektes auf Halbleiteroberflächen. Dabei kann die Kraft, die durch die Elektromigration auf ein Atom wirkt, generell beschrieben werden durch:

$$F = Z^* qE = (Z_{el} + Z_w)qE \tag{4.5}$$



(a) Beginn der Messung (b) nach einer Stunde

Abbildung 4.14: *In situ* STM-Aufnahmen einer GaAs(001)-Oberfläche bei einem Tunnelstrom von $I_{Tunnel} \approx 10\,nA$: a) Start der STM-Messungen direkt nach Präparation der GaAs(001)-Oberfläche. b) STM-Aufnahmen nach einer Stunde Messzeit: Bei einem Tunnelstrom $\geq$10 nA ist die Oberfläche des Scanfeldes aus a) durch Elektromigration verändert.

Dabei ist Z^* die effektive Ladungszahl, q die elementare Ladung und E die elektrische Feldstärke. Die treibende Kraft der Elektromigration setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: Die elektrostatische Kraft Z_{el} und die sog. „Wind"-Kraft (engl. *carrier wind force*) Z_w. Z_w resultiert dabei aus dem Momenttransfer zum Atom bei der Streuung von Ladungsträgern. Dieser Anteil ist proportional zur angelegten Stromdichte und nach dem Ohmschen Gesetz auch zum resultierenden elektrostatischem Feld. Werden die notwendigen Aktivierungsenergien für die jeweiligen Adatome auf den Halbleiteroberflächen bereitgestellt, können Absorptions- oder Diffusionsprozesse von Oberflächenatomen die Oberflächenmorphologie durch Elektromigration entscheidend verändern. Notwendige Aktivierungsenergien für Arsen- und Indium-Adatome auf unterschiedlichen GaAs-rekonstruierten Oberflächen wurden bei Raumtemperatur im Energiebereich von 2,5eV bis 3,3 eV bestimmt [96]. Speziell bei der Epitaxie mit Arsen wird auf den Oberflächen eine große Anzahl nicht gebundener As-Atome auf den Oberflächen angeboten, die durch Elektromigration in die Oberflächenschichten eingebaut werden können.

Beim STM entsteht ebenfalls, wie bereits in Kapitel 3.4 angesprochen wurde, durch das Potential zwischen Spitze und Probe ein elektrisches Feld. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Stromdichte von der Skalierung der Struktur, über die der Tunnelstrom geleitet wird, würden beim STM, wo der Tunnelstrom näherungsweise nur über ein einzelnes Atom der STM-Spitze geleitet wird, sehr hohe Stromdichten bei gleichen Leistungsdichten vorliegen. Die theoretischen Näherungen für den Tunnelprozess setzen aber einen sehr kleinen Strom ($\leq$1 nA) voraus, so dass Elektromigration beim STM unter üblichen UHV-Bedingungen und den geringen Stromstärken beim Tunnelprozess vernachlässigt werden können. Beim *in situ* Einsatz während der MOVPE werden neben den Aktivierungsenergien durch den Tunnelstrom auch durch das Heizen der Probe zusätzliche Aktivierungsenergien bereitgestellt. Einflüsse durch Elektromigration wären bei typischen MOVPE-Temperaturen um ca. 600°C bei STM-Untersuchungen dadurch stark begünstigt. Das folgende Beispiel

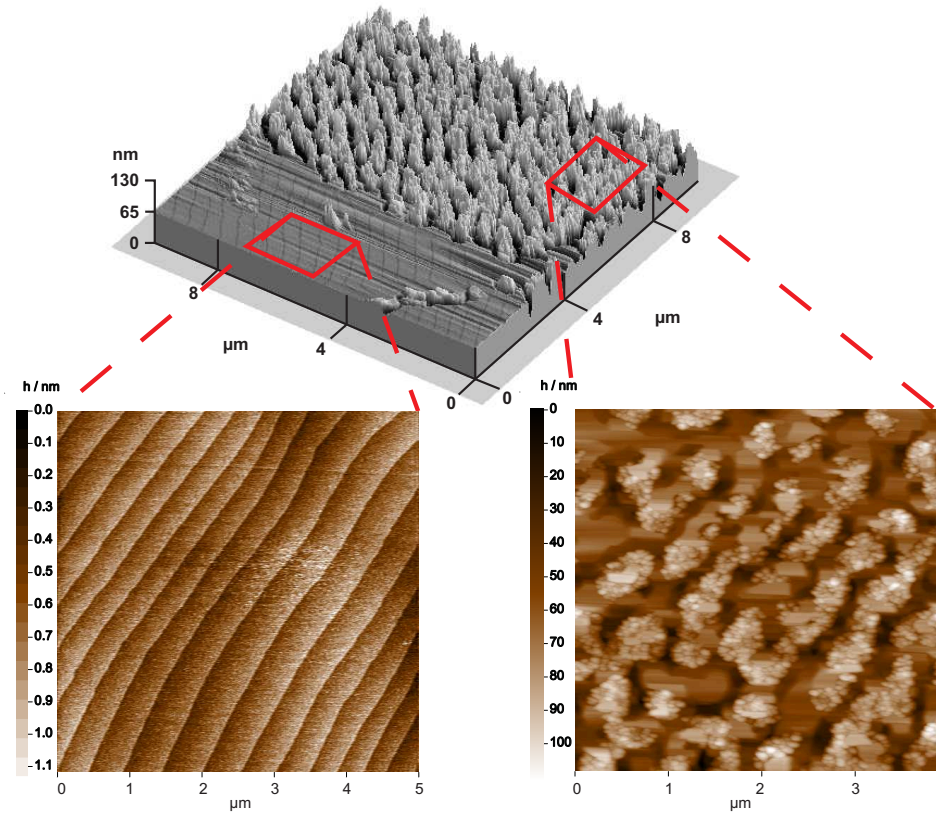


Abbildung 4.15: AFM-Untersuchungen einer GaAs(001)-Oberfläche, die durch Elektromigration während STM-Messungen bei 475°C beeinflusst wurde. Eine deutliche Trennung des Elektromigrationsgebietes ist erkennbar. Die umliegende GaAs(001)-Oberfläche bleibt unbeeinflusst. Das Elektromigrationsfeld zeigt kleine Clusterstrukturen entlang der Monolagenstufen. Ein Materialtransport vom Substrat zeichnet sich zudem durch Gräben in der Benetzungsschicht und im GaAs-Substrat um die Cluster aus.

demonstriert einen möglichen Einfluss von *in situ* STM-Untersuchungen an Halbleiteroberflächen während der MOVPE.

Abbildung 4.14a zeigt eine *in situ* STM-Aufnahme einer sauberen Si-dotierten GaAs(001)-Oberfläche bei 100 mbar, N_2-Atmosphäre und Raumtemperatur. Die STM-Aufnahme zeigt eine monolagen-glatte GaAs-Oberfläche mit sehr geringen Rauhigkeiten. Beim STM-Messvorgang im gleichen Scanfeld konnten nach einer Stunde unter einem Tunnelstrom von $I_{Tunnel} \approx 10$ nA Oberflächenmorphologieänderungen im Scanbereich festgestellt werden, welche auf den Einfluss durch Elektromigration zurückzuführen sind (Abb. 4.14b). Die Aufnahmen zeigen deutlich die Bildung von Cluster-ähnlichen Strukturen, die im Form des Scanfeldes angeordnet sind. Aufgrund der hohen Tunnelströme sind Diffusions- aber auch mögliche Absorptionsprozesse auf den Oberflächen zu vermuten. Bei Reduzierung des Tunnelstromes auf ≤ 1 nA konnte in den weiteren Stunden keine Veränderung der Oberfläche mehr festgestellt werden.

Der Einfluss von Elektromigration auf eine GaAs(001)-Oberfläche bei 475°C im STM-Messprozess bei hohen Tunnelströmen ist in Abb. 4.15 verdeutlicht. AFM-Untersuchungen zeigen, dass am Rand des STM-Scangebietes der Einfluss der Elektromigration eine deutliche Trennung des Scanfeldes vom umliegenden Bereich verursacht. Während der nicht durch STM gescannte Bereich der Probenoberfläche eine saubere GaAs(001)-Oberfläche zeigt, wird innerhalb des STM-Scangebietes die Bildung von Cluster-ähnlichen Strukturen durch den Elektromigration induzierten Materialtransport begünstigt. Der Materialtransport erfolgt dabei nur in den obersten Halbleiterschichten, da weiterhin eine Orientierung der Strukturen entlang der GaAs-Monolagenstufen erkennbar ist. Kennzeichnend für alle Strukturen ist jeweils ein umschließender Graben in der GaAs-Oberfläche, nachgewiesen durch REM-Untersuchungen, die darauf hindeuten, dass die Bildung der Strukturen durch eine Materialaufnahme aus den umliegenden Bereichen durch temperaturbegünstigte Diffusionsprozesse begünstigt wird.

Es sei hierbei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass ein Tunnelstrom in der Regel auch von $\leq$1 nA für *in situ* STM-Untersuchungen während der MOVPE als notwendiges Kriterium für alle Messreihen innerhalb dieser Forschungsarbeit gewählt wurden. Innerhalb des Temperaturbereiches von Raumtemperatur bis 500°C konnten auf diese Weise keine Elektromigrationseffekte auf den verwendeten Halbleiteroberflächen unter verschiedenen MOVPE-Umgebungsbedingungen festgestellt werden.

4.5. Einfluss der MOVPE auf das *in situ* STM

4.5.1. Tunneleffekt unter MOVPE-Bedingungen

In dieser Arbeit wird STM unter besonderen Umgebungsbedingungen eingesetzt — im Vergleich zu den theoretischen Beschreibungen des Tunnelstromes. Darunter zählen Einflüsse durch hohe Temperaturen von 700°C, Luftdrücke (1 mbar — 1.000 mbar) und Interaktionen zwischen Spitze und Probe durch Materialaustausch, die keine konstante Spitzengeometrie gewährleisten. Interaktionen der STM-Spitze mit der Gasphasenumgebung während der MOVPE sind aber zu vernachlässigen. Typische Spitzen-Proben-Abstände im Tunnelkontakt von ca. 0,2 - 0,3 nm liegen damit im Bereich des *Van-der-Waals*-Radius des Wasserstoffmoleküls von ca. 0,25 nm. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül einen direkten Einfluss auf die Spitzenkonditionierung im Tunnelkontakt hat, ist sehr gering. Wie bei herkömmlichen STM-Untersuchungen haben vielmehr schwach gebundene Atome der Probenoberfläche einen viel größeren Einfluss auf mögliche Veränderungen der Spitzengeometrie.

Alleine durch das Verwenden einer auf Wolfram basierten STM-Spitze, wie sie in allen Messungen verwendet wurde, muss eine Erweiterung des Tersoff-Hamann-Modells vorgenommen werden. Untersuchungen zeigen, dass die Wellenfunktion von Wolframspitzen zu $\approx$85% durch ein *d*-Orbital anstelle eines *s*-Orbitals dominiert wird [97]. Dadurch werden die Tunnelmatrixelemente in Gl. 3.8, die für *s*-Zustände proportional zu den Spitzenwellenfunktionen Ψ_μ sind, für andere Zustände proportional zu einer Ableitung der entsprechenden

Wellenfunktion. Die STM-Abbildungen stellen dadurch nicht mehr die lokale Zustandsdichte der Probe dar, sondern entsprechend des angenommenen Orbitals eher einer ihrer Ableitungen. Berechnungen zeigen, dass dadurch eine viel stärkere atomare Entsprechung der Oberfläche erhalten werden kann, als es über die Berechnung der reinen Zustandsdichte der Oberflächen möglich ist [97]. Wie aber in den Experimenten gezeigt werden wird, haben die Änderung des Spitzenmaterials keinen direkten Einfluss auf die Analysequalität dieser Messmethode.

Die Approximationen für das Matrixelement (Gl. 3.8) gehen zudem von vernachlässigbaren Temperaturveränderungen bei Messungen um Raumtemperaturniveau aus. STM-Messungen im experimentellen Teil dieser Arbeit werden bei Probentemperaturen von bis zu 650°C durchgeführt. Die Änderung in der temperaturabhängigen Fermi-Verteilung des Halbleiters führen folglich zu einer Veränderung der im Tunnelprozess beteiligten Oberflächenzustände. Dieser Einfluss kann durch einen Potentialausgleich der angelegten Spannung zwischen Spitze und Probe näherungsweise wieder korrigiert und berücksichtigt werden.

Daneben ist die Stabilität von Halbleiteroberflächen unter hohen Temperaturen ein generelles Diskussionsthema. Diffusionen von Oberflächenatomen und andere Wachstumsprozesse, wie z.B. Reifung, können eine stabile Halbleiteroberfläche nicht gewährleisten. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass jedoch selbst unter Temperaturen bis 700°C eine atomare Auflösung der lokalen Zustandsdichte bei verschiedenen Oberflächen, wie z.B. Silizium(111), möglich ist [98, 99]. Diese Untersuchungen wurden bislang lediglich auf metallischen Oberflächen durchgeführt und konnten „nur“ Aussagen über die ortsaufgelöste Rekonstruktion machen. Zeitabhängige Veränderungen der Probenoberflächen wurden bislang noch nicht untersucht.

4.5.2. STM-Spitzenartefakte

Beim Tunnelprozess stellt die konstante Beziehung zwischen Spitze und Probe, wie sie in der theoretischen Beschreibung durch den *MBA*-Ansatz in Kapitel 3.4 festgelegt wurde, eine Notwendigkeit für eine vergleichbare Analyse der STM-Messungen an Halbleiteroberflächen dar. Durch den Einsatz während der MOVPE können diese Randbedingungen eingehalten werden, wenngleich sie durch verschiedene Umgebungsbedingungen stark eingeschränkt werden.

Die verwendeten STM-Messspitzen aus Wolfram werden nass-chemisch in Natronlauge (*NaOH*) geätzt und besitzen, wie in Abb. 4.16 ersichtlich ist, nach dem Ätzprozess eine nahezu atomare Endspitze (Spitzenradius <50 nm). Wie bei jedem STM-Messvorgang ist ein Präparationsschritt zur Spitzenkonditionierung durch ein sog. „Einscannen“ notwendig, um die maximale Endauflösung im Messprozess zu erhalten. Erst zu diesem Zeitpunkt kann von einer atomaren Spitze und maximaler Auflösung ausgegangen werden. Bei STM's in UHV-Anlagen kann ein Einscannen auf speziellen Probenoberflächen vorgenommen werden. Vorrangig wird dafür Graphit aufgrund seiner glatten und hoch elektrisch-leitenden Oberfläche,

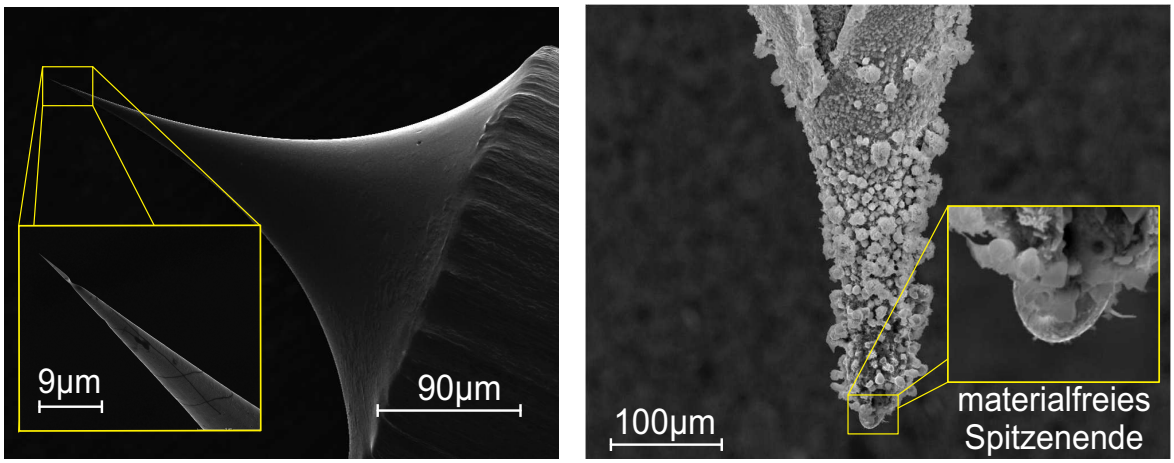


Abbildung 4.16: STM-Spitzengeometrie (links) vor und (rechts) nach *in situ* Untersuchungen. REM-Aufnahmen zeigen eine Kontamination der STM-Spitze mit Ausgangsstoffen nach mehreren Epitaxien. Ein direkter Einfluss auf den STM-Messprozess kann dabei als gering erachtet werden, solange ein materialfreies Spitzenende vorhanden ist.

als auch seiner vergleichsmäßig einfachen Präparation verwendet. Nach dem Einscannen findet ein Austausch der Proben unter UHV statt. Beim *in situ* STM während der MOVPE ist ein Austausch der Proben jedoch nicht möglich. Zum Einscannen der STM-Spitze werden in der Regel die präparierten Probenoberflächen verwendet. Ein Austausch der Proben wäre mit einer Öffnung des Reaktors verbunden, wodurch eine Kontamination und eine Veränderung der Spitzengeometrie sehr wahrscheinlich ist.

Während der MOVPE steht die STM-Spitze unter ständiger Beeinflussung durch die verwendeten Trägergase und Ausgangsstoffe. Untersuchungen während der MOVPE-Wachstumsexperimente zeigen, dass die STM-Spitzengeometrie im Tunnelkontakt mit der Probe durch die verwendeten Trägergase (N_2 oder H_2) keine Beeinflussung erfährt. Auch gleichzeitige Probentemperaturen von bis zu 500°C zeigen durch nachträgliche Mikroskopaufnahmen keine Beeinflussung der Spitzengeometrie. Wie bereits innerhalb dieser Arbeit diskutiert wurde, beträgt der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche im Tunnelkontakt $\ll$1 nm und liegt damit schon näherungsweise im Bereich der Molekülgröße von Wasserstoff. Ein direkter Einfluss auf den Tunnelprozess ist daher durch die MOVPE-Gasatmosphäre nicht zu erwarten.

Durch das Zuschalten von Ausgangsstoffen wie TMIn, TMGa, TEGa oder tBAs während der MOVPE konnten jedoch Veränderungen an der STM-Spitzengeometrie beobachtet werden. In Abb. 4.16 ist eine STM-Spitze vor und nach dem STM-Einsatz von fünf Epitaxien analysiert worden. Deutlich zu erkennen sind die Ablagerungen im gesamten Bereich auf den Mantelflächen der Wolframspitze, die durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy* — EDX) als Indium-, Gallium- und Arsen-Verbindungen der Ausgangsstoffe ausgewertet werden konnten. Induziert durch den

hohen Temperaturgradienten der aktiven Kühlung setzen sich die zerlegten Ausgangsstoffe bevorzugt auf der kälteren STM-Spitze nieder. Die Abbildung zeigt jedoch am Ende der STM-Spitze einen ca. 30 μm großen, unbeeinflussten Spitzenbereich frei von Materialanlagerung. Dieses Phänomen konnte mehrfach beobachtet werden und entsteht durch die probenähnlichen Temperaturen der Messspitze in diesem Bereich und den somit geringeren Ablagerungseffekten der Ausgangsstoffe. Ein direkter Einfluss auf den STM-Messprozess durch die MOVPE-Gasatmosphäre konnte daher nicht festgestellt werden. Um Einflüsse durch Kontamination auf den STM-Messprozess so gering wie möglich zu halten, werden die STM-Spitzen nach jeder Epitaxie ausgewechselt, so dass eine Ablagerung von Material auf den Spitzenmantelflächen vernachlässigt werden kann.

Einen wesentlich größeren Einfluss auf die Spitzenkonditionierung haben Ausgangsstoffe wie tBAs, die als Zerlegungsendprodukt As_2-Moleküle bilden. Bei der Epitaxie auf GaAs(001) $c(4\times4)$-Oberflächen muss aufgrund des hohen Dampfdrucks von Arsen ebenfalls ein ausreichender Gegendruck von Arsen in der Gasphase angeboten werden, um eine As-Desorption von den GaAs-Oberflächen wieder auszugleichen. Sowohl auf GaAs(001)-$c(4\times4)$-Oberflächen als auch als letztes Molekül am Ende der STM-Spitze haben As-Atome nur eine schwache Bindung [100]. Das Spitzenatom wechselt häufig und eine stabile Bildaufnahme mit dem STM ist dadurch nicht möglich. Im Gegenzug wurde bei der Verwendung von TMIn während der Experimente eine Verbesserung des Tunnelkontaktes beobachtet, wenn ein Indium-Atom sich am Ende der STM-Messspitze anlagert.

Die Spitzenkonditionierung stellt damit ein entscheidendes Kriterium für die maximal erreichbare Auflösung der STM-Messungen dar. Da sie während der Epitaxie nicht aktiv beeinflusst werden kann, ist sie eine der größten Herausforderungen zum Gelingen der gezeigten Experimente in dieser Arbeit.

Begrenzung der STM-Auflösung durch die STM-Spitzenlänge

Ein weiterer Aspekt der Auflösungslimitierung ist durch die Spitzenlänge an sich gegeben. Durch das STM-Design sind Spitzenlängen von 1,5 cm - 2,0 cm zur Überbrückung der Distanz zwischen Linerrohroberkante und Probenoberfläche vorgegeben. Dies führt zu einer Verringerung der mechanischen Stabilität während des STM-Messprozesses. Im Folgenden wird der Einfluss von Resonanzfrequenzen in solch einem System auf den STM-Messprozess diskutiert.

Die geringste Resonanzfrequenz für einen langen Stab, dessen eine Ende fest und das andere frei schwingbar ist, wurde von Rayleigh im Jahre 1825 [101] beschrieben. Für das beschriebene System kann angenommen werden:

$$f = \frac{0,07 \cdot D \cdot c}{L^2} \tag{4.6}$$

wobei c die Schallgeschwindigkeit im Stab, L die Länge und D der Durchmesser der Stange ist. Nach dieser Gleichung können die Eigenfrequenzen der Biegung dieses Stabes für die Ge-

samtspitzenlänge berechnet werden. Entsprechend der Länge für die verwendeten Wolframdrähte mit der STM-Spitze am Ende von L zwischen ≈1,5 cm - 2,0 cm und einem Durchmesser von D ≈0,3 mm folgt für die kleinste Eigenfrequenz f ein Wert zwischen 200 Hz - 400 Hz. Im Vergleich mit STM-Spitzen einer Länge von L ≈2 mm, wie sie in kommerziellen STM's verwendet werden, liegen die Resonanzfrequenzen von typischerweise f ≈15 kHz weit unterhalb dieser Werte. Eigenfrequenzuntersuchungen an typischen STM-Spitzengeometrien, wie sie in dieser Arbeit ebenfalls verwendet werden, zeigen, dass die Eigenfrequenzen des Spitzenendes im Bereich von f ≈66 GHz und damit weit oberhalb aller anderen Eigenfrequenzen in diesem System liegen [56]. Durch die Fixierung der STM-Spitze in einem Edelstahlröhrchen mit dem Durchmesser von D ≈1 mm wird näherungsweise eine Verdreifachung der Resonanzfrequenz erzielt, die sich dadurch positiv auf die Stabilisierung des Systems auswirkt. Die Eigenfrequenzen des verwendeten Piezo-Scanners (typischerweise 5 Hz - 80 kHz) haben dabei ebenfalls nur einen geringen Einfluss. Daher wird beim *in situ* STM während der MOVPE die Auflösung maßgeblich durch die Länge der STM-Spitze limitiert.

Für die *in situ* Messungen muss daher ein Kompromiss zwischen Auflösung und Scangeschwindigkeit getroffen werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass bis zu einer Scanrate von 4,5 min/STM-Bild bei 256 Bildzeilen keine Auflösungsverringerung durch Einflüsse der Eigenfrequenzen zu messen ist. Bei einer Scangeschwindigkeit bis zu 1 min tritt eine kontinuierliche Verschlechterung der Auflösung auf. Unterhalb von 1 min sind derzeit keine auflösenden STM-Aufnahmen mehr möglich. Ein Einfluss der Spitzenlänge auf die Auflösung ist zwar möglich, *in situ* STM-Untersuchungen während der MBE haben aber auch gezeigt, dass selbst mit Spitzenlängen von 5 mm - 10 mm hochauflösende STM-Bilder möglich sind [58].

4.5.3. Einflussfaktoren der MOVPE-Umgebung auf den STM-Aufbau

Neben der Wachstumstemperatur während der MOVPE wurden mögliche Einflussfaktoren auf den STM-Aufbau im Rahmen der Ausgangsstoff-Einflüsse auf die STM-Spitze bereits im Kapitel 4.5.2 angesprochen. Ein Einfluss dieser auf die übrigen STM-Komponenten konnte aber weitgehend vermieden werden. Die Geometrie des aktiven Kühlschildes fungiert in dem MOVPE-Reaktor gleichzeitig als eine Art „Auffänger“ für Ausgangsstoffe, die durch die Öffnungen im Linerrohr in den oberen Bereich zum *in situ* STM-Aufbau vereinzelt diffundieren könnten. Diese würden zu einer Belegung der STM-Komponenten führen, wodurch Kriechströme über die Materialbelegung zu Kurzschlüssen oder einer Verfälschung des STM-Messsignals führen könnten. Durch das aktive Kühlschild setzen sich somit hauptsächlich austretende Ausgangsstoffe direkt auf dessen Außenfläche nieder. Eine Kontamination und eine damit verbundene Beeinträchtigung der Funktionstüchtigkeit anderer STM-Bestandteile als der STM-Spitze konnte nicht festgestellt werden. Durch die geeignete Wahl der Materialien des STM-Aufbaus mit niedrigen Dampfdrücken und Vakuumtauglichkeit können weitere Einflussfaktoren auf die MOVPE-Umgebungsvariablen vernachlässigt werden.

4.6. Kombination *in situ* STM und Spektroskopische Ellipsometrie (SE)

Wie bereits beschrieben ergibt sich durch die Kombination von *in situ* STM mit *in situ* SE eine entscheidende Verbesserung zur simultanen Wachstumsanalyse und Wachstumskontrolle. Die Vorteile dieses simultanen Betriebes wurde in Kapitel 3.5 gegenübergestellt. Das spezielle Design des *in situ* STM's, wie es in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, wurde dem uneingeschränkten Einsatz von SE angepasst. Eine schematische Darstellung des Gesamtaufbaus zeigt Abbildung 4.17. Eine zusätzliche Modifikation des Linerrohres konnte einen reflexionsfreien Strahlengang des Ellipsometers ermöglichen. Eine Abschattung des Strahlenganges durch die STM-Messspitze ist dabei vernachlässigbar gering und hat keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Ellipsometriemessung. Ebenso wird durch den Einsatz des aktiven Kühlschildes keine Beeinflussung des SE-Strahlenganges verursacht. In Abbildung 4.19 ist der Blick entlang des SE-Strahlenganges durch das Austrittsfenster des reflektierten Lichtes gezeigt. Eine Abschattung des Strahlenganges durch die obigen Modifikationen konnte verhindert werden. Ein direkter Blick auf die Probe in der Abbildung ist daher unter einem Winkel von $\approx 65°$ möglich.

Die optische Kontrolle der Grobannäherung der STM-Spitze an die Probe wird durch einen temporären Austausch des Polarisators aus dem SE-Aufbau mit einem Lichtmikroskop erreicht. Auf diese Weise kann eine schnelle aber zugleich sichere Annäherung der STM-Spitze an die Probenoberfläche garantiert werden. Die Justierung und Kalibrierung des SE-Aufbaus bleibt weiterhin erhalten und wird nicht beeinträchtigt.

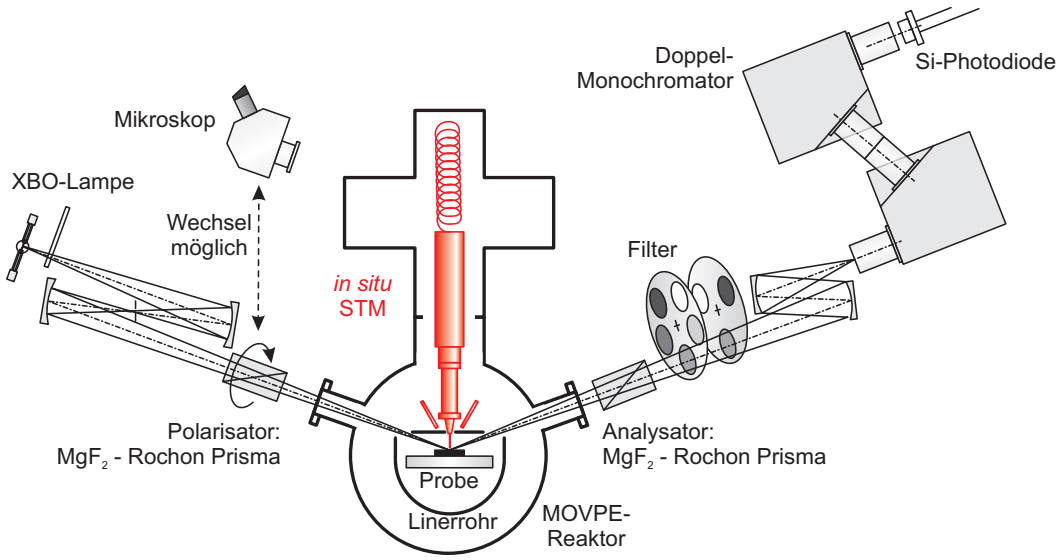


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Kombination von *in situ* STM und *in situ* SE während der MOVPE.

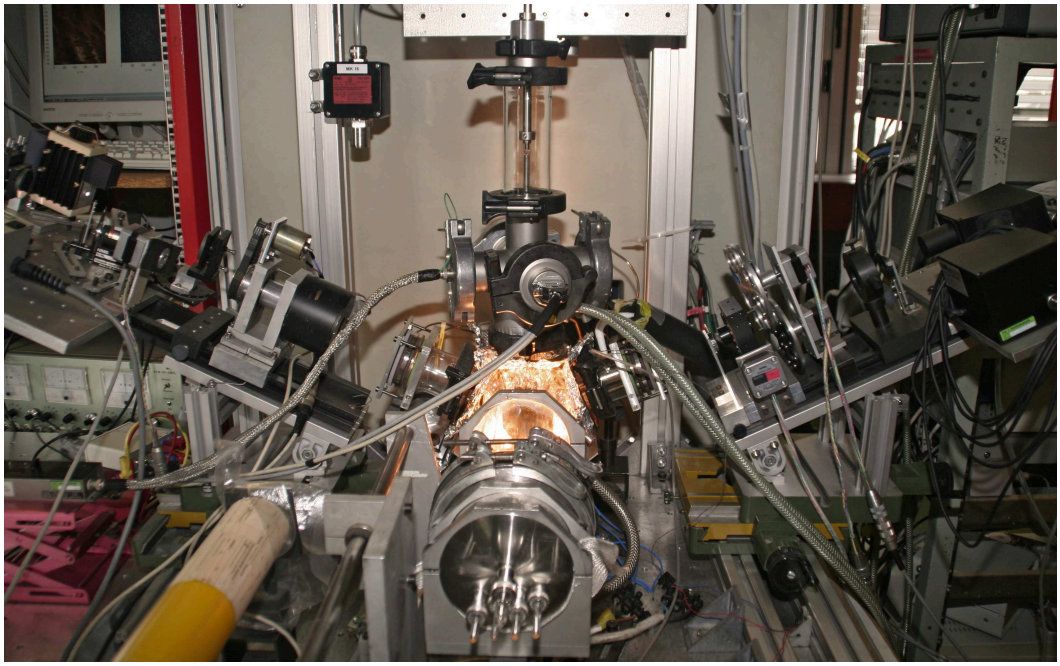


Abbildung 4.18: STM- und SE-Aufbau am MOVPE-Reaktor für den *in situ* Einsatz. Am oberen Reaktor-Fenster sind die STM-Komponenten adaptiert. An den seitlichen Fenster ist der Ellipsometrie-Aufbau in einem Winkel von ≈65° angeordnet.

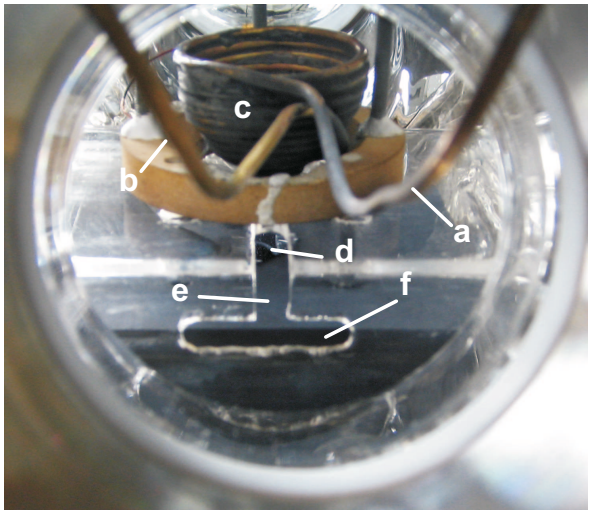


Abbildung 4.19: Blick durch das seitliche Fenster in den MOVPE-Reaktor entlang des SE-Strahlenganges: a - Kühlleitung (Zulauf), b - Kühlleitung (Rücklauf), c - Kühlschild, d - Probe, e - modifizierte Öffnung im Linerrohr, f - Suszeptor.

Durch die Kombination der STM-Messtechnik mit der SE für den simultanen *in situ* Messbetrieb wird eine tiefgreifende Verbesserung zur *in situ* Wachstumsanalytik ermöglicht, die auch innerhalb dieser Arbeit gezielt zur Wachstumskontrolle eingesetzt wurde.

4.7. Eigenschaften des *in situ* STM's während der MOVPE

In diesem Kapitel wurde ein neuartiger STM-Messaufbau für den *in situ* Einsatz unter realen MOVPE-Bedingungen vorgestellt. Dieser ermöglicht einen vollständigen und kontinuierlichen STM-Betrieb unter MOVPE-typischen Umgebungsvariablen, wie Drücken von 1 mbar - 1.000 mbar und Gruppe-III- bzw. Gruppe-V-Ausgangsstoffen wie z.B. TMGa, TMIn, tBAs und tBHy. Durch den Einsatz eines aktiven Kühlschildes können *in situ* STM-Untersuchungen bis zu einer Probentemperatur von 750°C sowohl unter N_2 als auch H_2 als Trägergase durchgeführt werden.

STM-Testmessungen an einer GaAs(001)-Oberfläche in Abbildung 4.20 demonstrieren die derzeit maximale Auflösung des *in situ* STM's während der MOVPE. Zum Vergleich zeigt Abb. 4.20 links eine AFM-Aufnahme dieser Oberfläche. Deutlich zu sehen sind die für diese Oberfläche typischen monoatomaren Stufen mit jeweils einem Höhenunterschied von $z \approx 0,3$ nm. Eine *in situ* STM-Aufnahme (Abb. 4.20 rechts) zeigt die gleiche Oberfläche bei 300°C Probentemperatur nach der Präparation im MOVPE-Reaktor. Auch hier sind die typischen Monolagenstrukturen deutlich zu erkennen. Diese Aufnahme demonstriert derzeit die maximale Auflösung des *in situ* STM-Aufbaus.

Das Auflösungsvermögen des *in situ* STM's beim Einsatz unter Wachstumstemperaturen bis 650°C konnte anhand verschiedener STM-Aufnahmen maximal abgeschätzt werden auf:

$$\text{maximale laterale Auflösung:} \qquad \Delta x_{in-situ\ STM} \approx 10\,nm \tag{4.7}$$

$$\text{maximale vertikale Auflösung:} \qquad \Delta z_{in-situ\ STM} \approx 0,3\,nm \tag{4.8}$$

Strukturen unterhalb dieser Größenangaben wurden bisher nicht aufgelöst.

Diese Ergebnisse zeigen, dass derzeit mit diesem STM-Aufbau noch keine STM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung ($x < 1$ nm) möglich sind. Im Vergleich zeigen *in situ* STM-Aufnahmen während der MBE an ähnlichen Oberflächen die Möglichkeit, diese unter MBE-Bedingungen atomar aufzulösen [102]. Während der MOVPE wird, wie innerhalb der letzten Kapitel beschrieben wurde, die Auflösung dieses STM's durch verschiedene Einflüsse limitiert. Obwohl derzeit noch keine atomare Auflösung erzielt wird, ist die Auflösung jedoch hoch genug, Nanostrukturen bei MOVPE-Wachstumstemperaturen auflösen zu können. Dadurch können Wachstumsprozesse von Nanostrukturen untersucht werden, die das primäre Ziel dieser Arbeit darstellen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Beeinflussung des MOVPE-Wachstumsprozesses durch den Einsatz der STM-Komponenten vernachlässigbar gering ist. Veränderungen der Pyrolyse von den Ausgangsstoffen wurde nicht festgestellt. Eine Beeinträchtigung der Halbleiteroberflächen (Elektromigration) bei geringen Tunnelströmen (<1 nA) ist ebenfalls nicht messbar.

Einflüsse des MOVPE-Wachstumsprozesses auf den STM-Messprozess selber werden durch das Design des Aufbaus sehr gering gehalten. Eine Kontamination der STM-Messspitze durch Ausgangsstoffe während der Epitaxie konnte zwar festgestellt werden, ein

direkter Einfluss auf den STM-Messprozess wurde jedoch nicht nachgewiesen. Vielmehr wird die Konditionierung der STM-Spitze durch schwach gebundene Atome an den Halbleiteroberflächen beeinflusst. Eine manuelle Justage und Anpassung der Scanparameter des STM's ist entsprechend den jeweiligen Probenoberflächen und MOVPE-Umgebungsbedingungen notwendig.

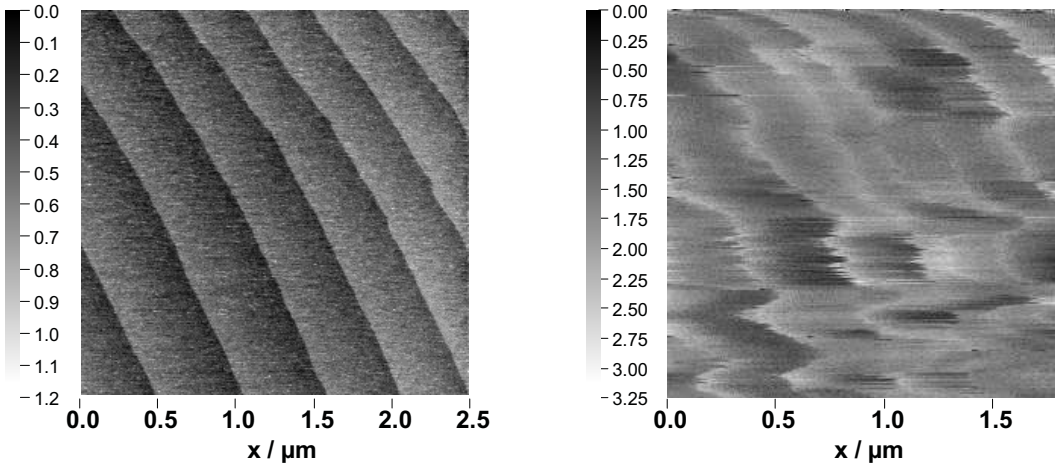


Abbildung 4.20: Vergleich einer GaAS(001)-Oberfläche mit *ex situ* AFM bei Raumtemperatur und *in situ* STM bei 300°C. Die typischen Monolagenstrukturen der GaAs(001)-Oberfläche (Stufenhöhe $\Delta z \approx 0{,}3$ nm) können deutlich mit *in situ* STM selbst bei 300°C aufgenommen werden. Diese Aufnahme demonstriert derzeit u.a. die maximale STM-Auflösung im *in situ* Betrieb.

Kapitel 5: Wachstum von InN mit tertiär-Buthylhydrazin als alternative Stickstoffquelle

In diesem Kapitel wird das MOVPE-Wachstum mit neuartigen Ausgangsstoffen als Voruntersuchung zur systematischen Optimierung des Quantenpunktwachstums analysiert. Diese Untersuchungen stellen eine notwendige Voraussetzung für ein Verständnis der chemischen Reaktionen in der Gasphase und ein optimales Materialangebot zum Quantenpunktwachstum während der MOVPE dar.

In den letzten Jahren hat sich das MOVPE-Wachstum von blauen und grünen Lichtemittern auf das III-Nitrid-System konzentriert. Neben Ga-reichen InGaN-Quantenschichtstrukturen in der aktiven Zone für Bauelemente, die im blauen Spektralbereich emittieren, gelten InN-Quantenschichten und Quantenpunkte vielversprechend für hocheffiziente lichtemittierende Bauelemente im grünen Spektralbereich. InN ist bekannt für die höchste Elektronenbeweglichkeit und kleinste effektive Masse von allen Gruppe-III-Nitriden. Jedoch stellte sich bislang von allen nitridischen Halbleitern das Wachstum von InN als äußerst schwierig und ineffizient heraus. Während bei der MOVPE von InN in der Regel Ammoniak (NH_3) als Stickstoffquelle verwendet wird, existieren verschiedene potentielle Quellen, um theoretisch ein effizienteres und hochwertigeres Wachstum von nitridbasierten Halbleitern zu ermöglichen.

Zu diesem Thema werden Wachstumsuntersuchungen mit tertiär-Buthylhydrazin (tBHy) als alternative Stickstoffquelle für das Wachstum von InN auf GaN/Saphir-Substraten (sog. *Templates*) vorgestellt. Die Vorteile von tBHy gegenüber NH_3 während der MOVPE von nitridischen Halbleiterstrukturen werden zu Beginn des Kapitels gezeigt. Anschließend werden einzelne theoretische Wachstumsmodelle für das InN-Wachstum mit tBHy und anderen Stickstoffquellen diskutiert. Unter Variation des breiten Parameterraumes der MOVPE wird das Wachstum von InN-Schichten vor dem QP-Wachstum untersucht. In der anschließenden Ergebnisdiskussion werden mögliche Modellansätze für dieses Wachstum formuliert. Es wird gezeigt werden, dass die Messergebnisse den Einsatz von *in situ* STM-Messtechniken für ein besseres Verständnis der Wachstumsprozesse motivieren.

5.1. Wachstum von InN-Halbleiterstrukturen mit Ammoniak

Das Wachstum von InN während der MOVPE wird derzeit hauptsächlich mit hochreinem Ammoniak als Stickstoffquelle durchgeführt. Mehrere Arbeiten belegen das Wachstum von hochkristalliner InN-Schichten und InN-Nanostrukturen auf GaN und Saphir (Al_2O_3) mit NH_3 mit sehr geringen Defektdichten in einem jedoch eingeschränkten Wachstumsparameterfenster [103–105]. Generell sind zum InN-Wachstum mit NH_3 V/III-Verhältnisse von über 5.000 notwendig, um bei einer Wachstumstemperatur von $T_W \approx$1050 °C eine thermische Zerlegung von ≈50% des Ammoniaks zu gewährleisten [106]. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von InN sind Wachstumstemperaturen deutlich unterhalb von 600°C notwendig. Dieses verursacht jedoch eine sehr geringe thermische Aktivierung der NH_3-Moleküle und hat zudem eine geringe Mobilität der Spezies auf den Probenoberflächen zur Folge.

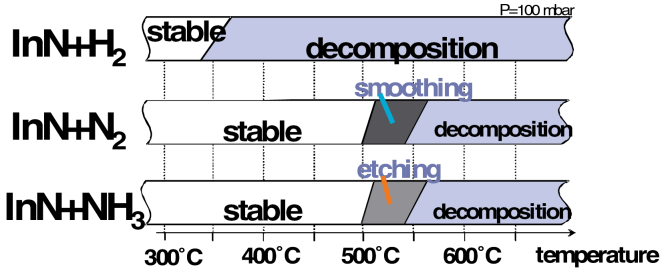


Abbildung 5.1: Wachstum von InN während der MOVPE unter Variation von Trägergas und Temperatur nach [103]. InN-Wachstum wird nur in einem sehr kleinen Parameterfenster erreicht. In den übrigen Bereichen werden Oberflächen durch Ätz- und Zersetzungsprozesse beeinflusst, die ein InN-Wachstum unterbinden.

Das Parameterfenster für das Wachstum von InN wurde u.a. von Drago et al. untersucht [103] (Abb. 5.1). Eine Variation von Trägergas, Temperatur oder V/III-Verhältnis resultiert dabei in Ätz- bzw. Zersetzungsprozessen oder metallischem Indium-Wachstum und begrenzt damit das InN-Wachstum. Ein InN-Wachstum kann nur in einem sehr begrenzten Parameterfenster mit NH_3 erzielt werden. Diese kritischen Aspekte stellen die Grundlage für die Suche nach effizienteren Stickstoffquellen für das Nitrid-Wachstum während der MOVPE dar.

5.2. MOVPE-Wachstum mit alternativen Stickstoffquellen

Als alternative Stickstoffquellen werden heutzutage verschiedene Hydrazin-Verbindungen verwendet. Zu den am häufigsten verwendeten zählen asymmetrisches Dimethylhydrazin (1,1-DMHy) und tertiär-Buthylhydrazin (tBHy), die wegen ihres Dampfdrucks und geringer Zerlegungstemperaturen geeignete Ausgangsstoffe für die MOVPE von InN darstellen.

1,1-Dimethylhydrazin (DMHy)

Mit 1,1-DMHy konnte bereits das Wachstum von GaN und AlGaN demonstriert werden [107]. Ab einer Temperatur von 320°C zerlegt sich 1,1-DMHy durch *N*-*N*-Aufspaltung in $(CH_3)_2N$ und NH_2. Ab 800°C ist das DMHy vollständig zerlegt [108]. Diese vergleichsweise niedrigen Zerlegungstemperaturen und der Dampfdruck von ≈172 mbar bei 20°C stellt dieses Molekül als einen interessanten Reaktionspartner für das Nitridwachstum während der MOVPE dar. Eine umfangreiche Studie über die Pyrolyse von 1,1-DMHy wird dazu von Lee et al. [109] gegeben.

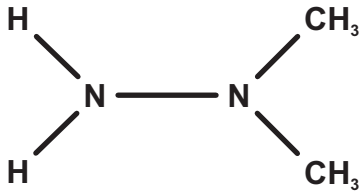


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung von 1,1-Dimethylhydrazin.

Beim GaN- und AlGaN-Schichtwachstum konnte eine im Vergleich zu Ammoniak äquivalente oder auch bessere strukturelle Schichtqualität bei gleichzeitig geringeren Wachstumstemperaturen erzielt werden [107, 108]. Erste Experimente für das InN-Wachstum wurden u.a. von Funato et al. [107] unternommen, konnten aber unter den Trägergasen N_2 kein und unter H_2 nur ein sehr geringes InN-Wachstum erzielen. Als Ursache hierfür wurde eine unzureichende Zerlegung des DMHy bzw. ein vermehrter Kohlenstoffeinbau durch $(CH_3)_2N$-Bildung genannt. Aktuelle Forschungsarbeiten an einem modifizierten MOVPE-Reaktor unterstützen die These der Bildung von parasitären Nebenreaktionen beim InN-Wachstum [110], die als Begründung für das dominierende Wachstum von Indium-Tropfen genannt werden.

tertiär-Buthylhydrazin (tBHy)

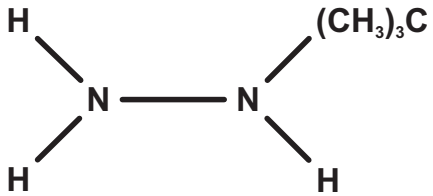


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung von tertiär-Buthylhydrazin.

Tertiär-Buthylhydrazin (tBHy) zerlegt sich durch *N*-*N*-Spaltung aufgrund des niedrigen Dampfdruckes (6,7 mbar bei 17°C) schon ab 220°C in NH_2 und $(CH_3)_3CNH_2$. Der Vergleich zwischen den Zerlegungsraten von tBHy und NH_3 in Abb. 5.4 zeigt, dass das tBHy schon bei 550°C zu 50% zerlegt ist [111, 112]. Im Gegensatz zu 1,1-DMHy wird durch β-Zerfall

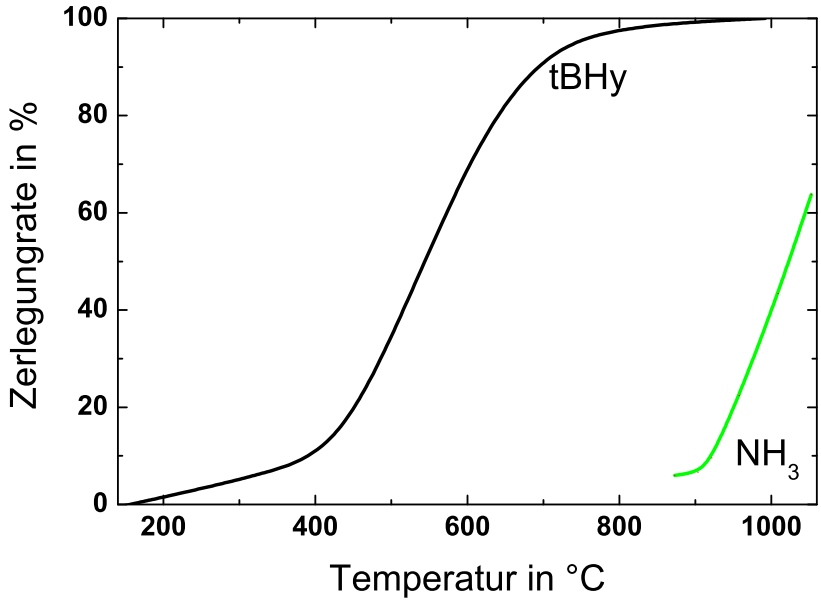


Abbildung 5.4: Zerlegungsrate von tBHy im Vergleich zu NH_3 nach [111]. NH_3 ist bei 1.050°C erst zu 50% zerlegt; tBHy beginnt schon ab 220°C sich zu zerlegen und ist bei 550°C schon zu 50% zerlegt.

der Aminogruppe in $(CH_3)_2CCH_2$ und NH_3 über 70% vom Stickstoff in NH_3- und NH_2-Verbindungen während der Epitaxie zur Verfügung gestellt [108]. Dadurch wird ein fünffach so geringer Kohlenstoffeinbau beobachtet wie beim 1,1-DMHy. Durch den geringeren Dampfdruck werden höhere Gasflüsse benötigt als beim 1,1-DMHy. Im Vergleich der verfügbaren Stickstoffquellen stellt tBHy daher den potentiell interessantesten Ausgangsstoff für das Stickstoffangebot beim Wachstum von Nitriden dar.

Das Wachstum von $GaAsN_x$ mit $x \leq 5\%$ bei tBHy als Stickstoffquelle wurde bereits von F. Poser [113] beschrieben. Experimente mit tBHy für das GaN-Wachstum auf GaAs und Al_2O_3 wurden von Pohl et al. [114] unternommen und demonstrieren das Wachstum defektarmer Nitridschichten bei gleichzeitig niedrigeren Wachstumstemperaturen als mit Ammoniak. Gleichzeitig wurde ein um eine Zehnerpotenz niedrigerer Kohlenstoffeinbau in den Halbleiterschichten wie mit 1,1-DMHy beobachtet. Zum InN-Wachstum mit tBHy existiert derzeit nur eine aktuelle Studie von Ruffenach et al. [115]. Unter Variation der Trägergasmixturen von H_2 und N_2 wird jedoch dabei nur ein Wachstum von metallischem Indium in Tröpfchenform bei tBHy und TMIn erreicht. Da bislang keine genaueren *in situ* Studien des InN-Wachstums mit tBHy vorliegen, wurde in dieser Arbeit das InN-Schichtwachstum mit tBHy *in situ* untersucht.

Theoretische Wachstumsmodelle für InN mit verschiedenen Stickstoffquellen

Thermodynamische Berechnungen für das Wachstum von InN während der MOVPE mit verschiedenen alternativen hochreaktiven Stickstoffquellen, wie Ammoniak (NH_3), Hydrazin (N_2H_4), Monomethylhydrazin (CH_3NHNH_2), 1,1-DMHy und 1,2-DMHy ($CH_3NHNHCH_3$), wurden von Kumagai et al. [112] durchgeführt. Wie in Abb. 5.5 ersichtlich ist, wird im Gegensatz zu NH_3 ein InN-Wachstum mit jeder Stickstoffausgangsverbindung innerhalb eines sehr breiten Parameterfensters von V/III-Verhältnissen bei einer Wachstumstemperatur von 500°C vorhergesagt. Thermodynamische Analysen mit tBHy zum InN-Wachstum wurden bislang noch nicht durchgeführt. Aufgrund der sehr ähnlichen Pyrolyse zu 1,1-DMHy kann aber ein vergleichbares Parameterfenster für das Wachstum von InN mit tBHy angenommen werden.

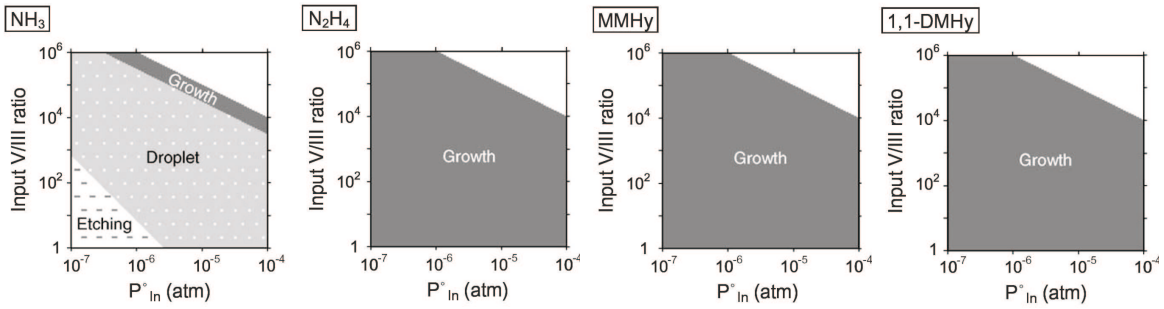


Abbildung 5.5: Berechnete thermodynamische Phasendiagramme für ein InN-Wachstum bei 500°C mit verschiedenen Stickstoffquellen (von links nach rechts: Ammoniak, Hydrazin, Monomethylhydrazin, 1,1-Dimethylhydrazin). Das InN-Wachstum wird im Vergleich zum Ammoniak für ein sehr großes Parameterfenster von V/III-Verhältnissen und Partialdrücken für alle Hydrazin-Verbindungen vorhergesagt [112].

5.3. MOVPE von In(N) mit TMIn und tBHy auf GaN

Die Wachstumsexperimente von In(N) mit TMIn und tBHy wurden in einer MOVPE-Anlage mit horizontalem Quarzglasreaktor durchgeführt, wie sie in Kap. 3.1 beschrieben wurde. Das Wachstum wurde in Kombination von *in situ* und *ex situ* Messmethoden untersucht. Die *in situ* Analyse des Wachstums wurde mit zeitabhängiger und Spektroskopischer Ellipsometrie durchgeführt. *Ex situ* Untersuchungen nach dem Wachstum wurden mit Rasterkraftmikroskopie, hochauflösender Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie vorgenommen.

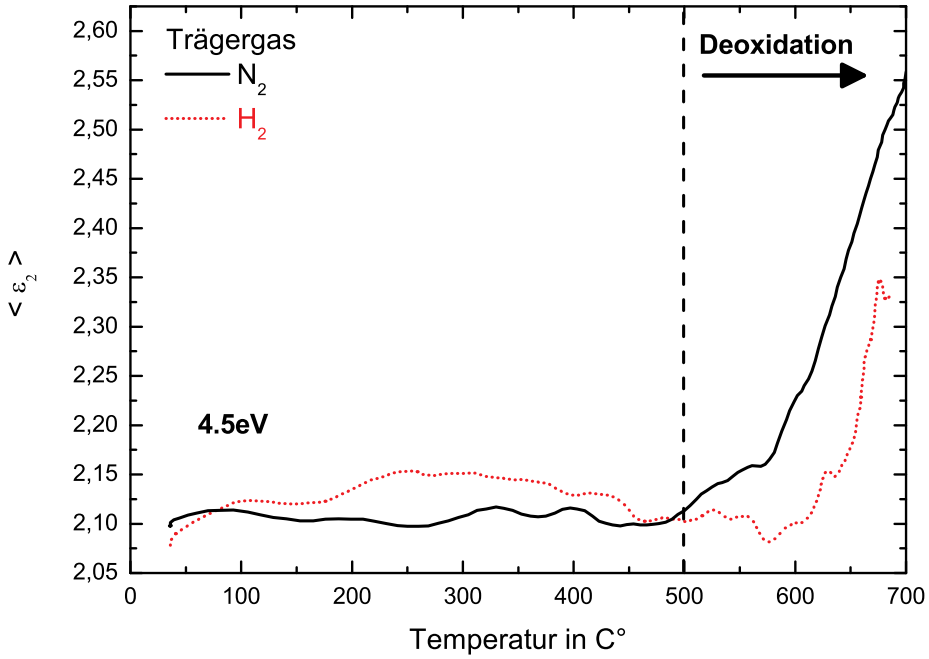


Abbildung 5.6: Ellipsometrie-Transienten von $<\varepsilon_2>$ bei 4,5 eV während des Temperns der GaN/Saphir-Templates unter N_2 bzw. H_2. Veränderungen in den Transienten ab $\approx$ 500°C zeigen eine Deoxidation der Oberfläche. Ab 700°C kann kein natürliches Oxid auf den Oberflächen mehr festgestellt werden. TBHy (>10 Pa) wird oberhalb von 400°C zur Stabilisierung der Oberfläche verwendet.

5.3.1. Präparation von GaN/Saphir-Templates

Für das Wachstum von InN wurden GaN/Saphir-Templates mit 1,5 μm GaN auf einem um 0,25° entlang der (1120)-Richtung verkippten *c*-orientierten (0001) Saphir verwendet. Dabei handelt es sich um Templates aus der gleichen Serie (hergestellt in einem Thomas-Swan MOVPE-Reaktor), wie sie zum erfolgreichen InN-Quantenpunktwachstum von Meissner et al. [116] eingesetzt wurden.

Um eine saubere Oberfläche der Templates nach dem Transfer aus der einen MOVPE-Anlage in die andere zu gewährleisten, wurden Voruntersuchungen am Deoxidationsverhalten der Probenoberflächen während der MOVPE durchgeführt. Zusätzlich wurde das GaN-Wachstum mit Triethyl-Gallium (TEGa) und tBHy als Pufferschicht vor dem eigentlichen InN-Wachstum untersucht.

Deoxidation

Deoxidationsexperimente durch Heizen (Tempern) der Proben auf 750°C wurden sowohl unter N_2 als auch unter H_2 als Trägergas bei einem Gesamtfluss von 3 l/min durchgeführt. Oberhalb von 400°C wird mit tBHy (>10 Pa) die Probenoberfläche durch ein konstantes

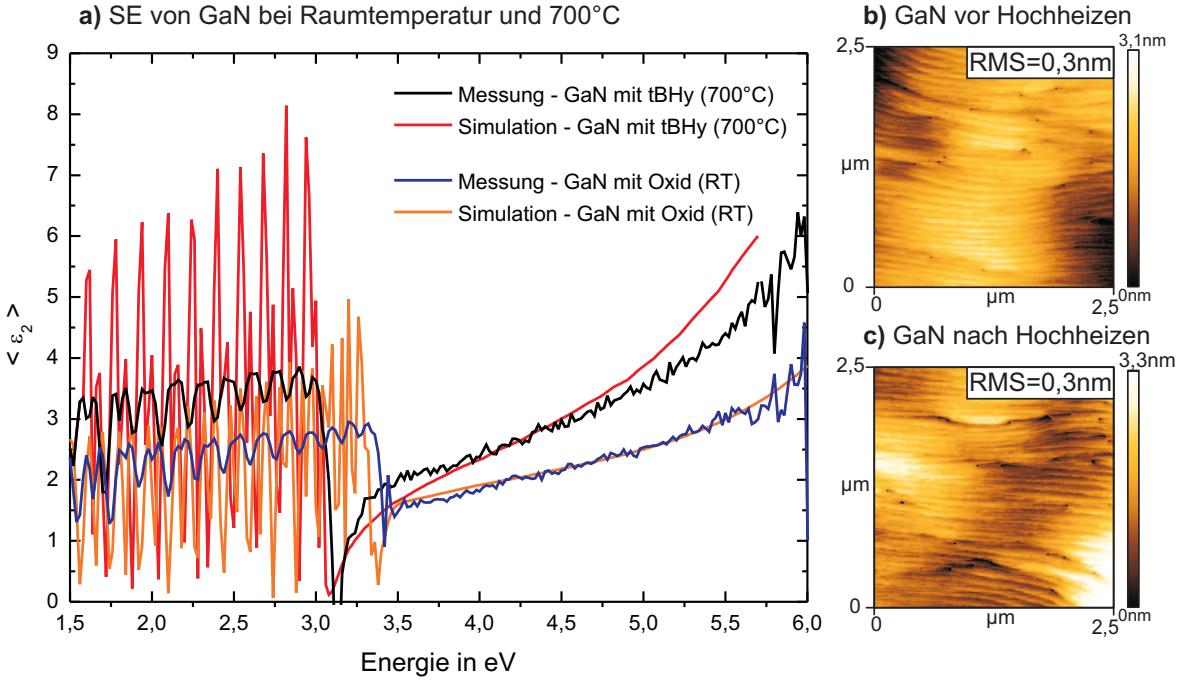


Abbildung 5.7: Tempern von GaN/Saphir-Templates unter N_2 und tBHy. a) Simulationen der SE-Spektren zeigen bei 700°C eine reine GaN-Oberfläche ohne Oxid-Anteile. Ein Veränderung der Probenoberfläche durch das Tempern konnte anhand von AFM-Untersuchungen der Probenoberfläche b) vor und c) nach dem Wachstum nicht festgestellt werden.

Stickstoffangebot stabilisiert. Zeitaufgelöste Ellipsometrieuntersuchungen bei 4,5 eV zeigen Glättungs- bzw. Deoxidationsprozesse ab 500°C sowohl unter N_2 als auch unter H_2 (Abb. 5.6). Der tBHy-Fluss als Gegendruck wurde ebenfalls beim Abkühlen der Proben bis 450°C aufrecht erhalten, um mögliche *N*-Desorptionen zu unterbinden.

SE-Untersuchungen der Probenoberfläche mit N_2-Fluss bei Raumtemperatur und *in situ* unter tBHy- und N_2-Fluss bei 700°C sind in Abb. 5.7a von $< \varepsilon_2 >$ dargestellt. Die besten Simulationsergebnisse der SE-Spektren werden vor der Deoxidation bei Raumtemperatur für eine GaN-Oberfläche mit einer RMS-Rauhigkeit von ≈0,9 nm erhalten, die als eine Oxidschicht auf der GaN-Oberfläche identifiziert wird. Unter tBHy-Fluss bei 700°C werden die besten Ergebnisse für eine reine GaN ohne Oxidschicht erzielt (Abb. 5.7b,c). Eine Strukturveränderung der GaN-Oberflächen durch Deoxidation wurde durch AFM-Messungen an Proben nach diesem Prozess nicht festgestellt. Diese zeigen eine für GaN typische Oberfläche mit identischen RMS-Rauhigkeiten von weiterhin 0,3 nm.

Zusätzliche Temperversuche bei 700°C ohne tBHy-Stabilisierung zeigten bei allen Proben eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauhigkeiten und eine Zerstörung der typischen Oberflächenstrukturen vom GaN, die auf eine Veränderung der Morphologie durch Desorption von *N*-Atomen aus der Oberfläche schließen lässt. Für alle Experimente oberhalb von

400°C wurde daher immer eine Stabilisierung der GaN-Oberfläche mit tBHy (>10 Pa) verwendet.

GaN-Wachstum mit tBHy

Das Wachstum von GaN mit tBHy auf verschiedenen Oberflächen wurde schon erfolgreich von Pohl et al. untersucht [114]. Innerhalb dieser Arbeit wurde zusätzlich der Einfluss des Wachstums einer GaN-Pufferschicht mit tBHy und TEGa auf die GaN/Saphir-Templateoberfläche analysiert. Sowohl Ellipsometrie-Transienten als auch die Ellipsometrie-Spektren zeigten während des Wachstums keine Qualitätsverbesserung zu den GaN-Oberflächen direkt nach dem Deoxidationsschritt. Auch AFM-Messungen zeigten nach dem GaN-Wachstumsschritt die gleiche atomar glatte Oberfläche, wie sie ohne Wachstumsschritt in Abb. 5.7c gezeigt wurde. Eine Verbesserung der Oberflächentopografie konnte nicht erzielt werden. Für die weiteren Wachstumsexperimente wurde daher nur der zuvor angesprochene Deoxidationsschritt als notwendige Präparation für alle Proben direkt vor der In(N)-Epitaxie durchgeführt.

5.3.2. Wachstumsparameterraum für das Wachstum mit TMIn und tBHy

In Anlehnung an die Untersuchungen von [103, 111, 112] wurde das Wachstum mit TMIn und tBHy bei 100 mbar Reaktordruck in dem in Abb. 5.8 gezeigten Parameterfenster durchgeführt. Dabei wurde systematisch der Wachstumstemperaturbereich von 450°C - 550°C im Hinblick auf die optimale Zerlegungsrate von TMIn und tBHy verwendet. Das V/III-Verhältnis wurde im Wesentlichen durch Variation des TMIn-Partialdruckes zwischen 3 - 1.000 variiert und deckt damit den gesamten anlagenspezifisch realisierbaren Flussbereich der verwendeten Ausgangsstoffe ab. Um einen möglichst hohen Stickstoffanteil in der Gasphase bereitzustellen, wurden die Experimente bei konstantem tBHy-Partialdruck von 30 Pa durchgeführt. Einzelne Wachstumsexperimente bei 10 Pa sollen dabei mögliche Unterschiede und Einflüsse des tBHy-Partialdruckes klären.

Bei N_2 als Trägergas wurde die Wachstumszeit zwischen 120 s und 1.200 s variiert. Das Wachstum mit H_2 als Trägergas wurde bei 300 s durchgeführt. Diese geringen Wachstumszeiten verringern mögliche Ätzeinflüsse auf die Halbleiteroberflächen durch atomaren Wasserstoff [103].

5.3.3. Charakterisierung des In(N)-Wachstums

Um die strukturellen Oberflächen- und Volumeneigenschaften der Proben nach dem Wachstum zu untersuchen, wurden $\omega - 2\theta$-Analysen mit XRD und Oberflächenuntersuchungen mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Zur *in situ* Charakterisierung des MOVPE-Wachstums wurden ebenfalls Ellipsometrie-Untersuchungen an den Proben während der Epitaxie vorgenommen.

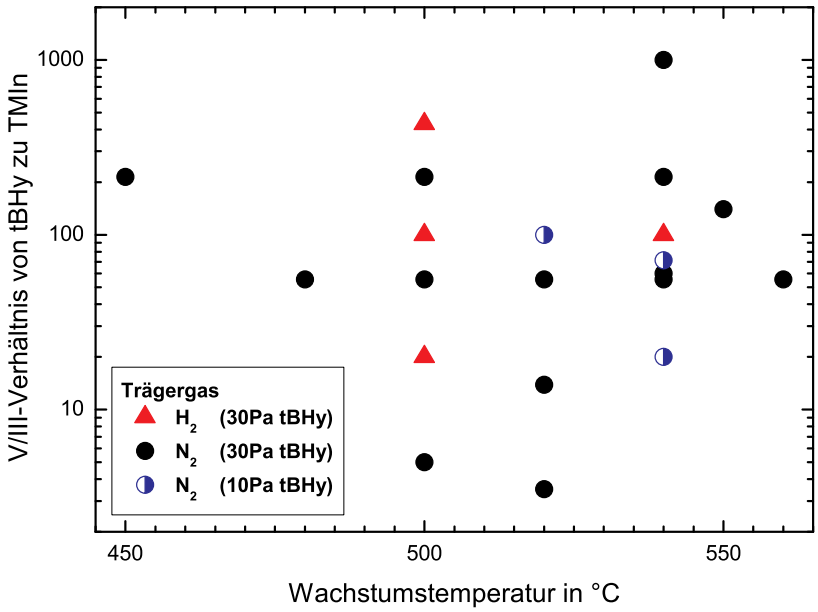


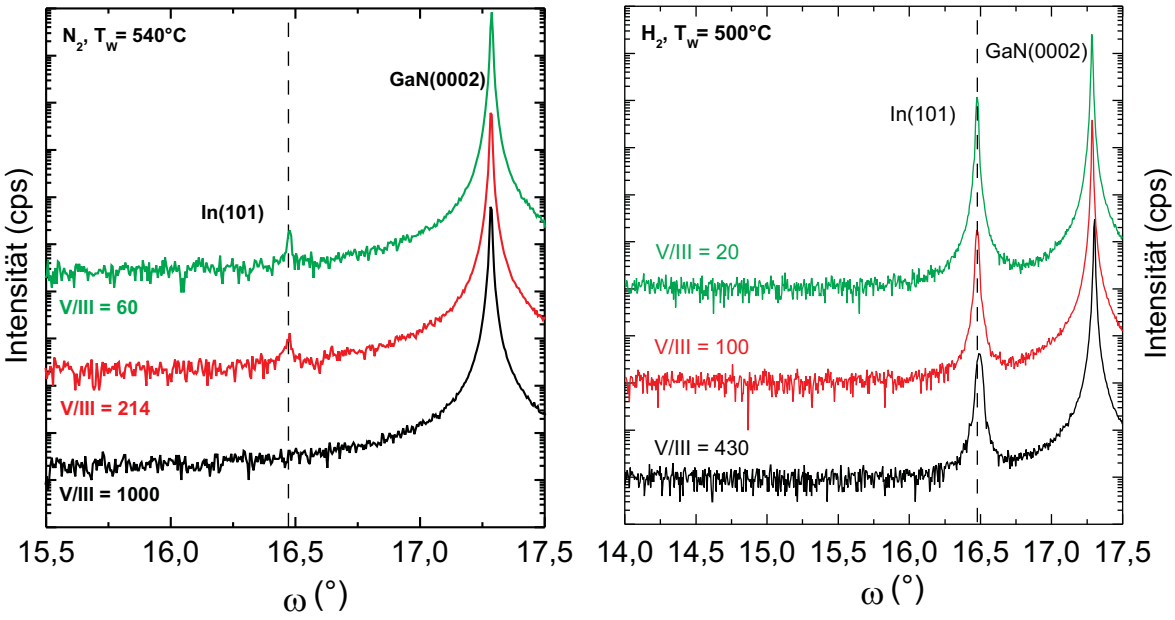
Abbildung 5.8: Wachstumsparameterdiagramm für das In(N)-Wachstum mit tBHy und TMIn bei N_2 (120 s bzw. 1.200 s TMIn) als auch H_2 (300 s TMIn) als Trägergas.

XRD- und REM-Untersuchungen

In Abbildung 5.9 sind die XRD-Spektren und in Abbildung 5.10 die dazugehörigen REM-Untersuchungen exemplarisch für die Probenserie bei 540°C mit 1.200 s Wachstum unter N_2 als Trägergas bei V/III-Verhältnissen zwischen 60 - 1.000 durch Variation des TMIn-Flusses als auch für das Wachstum bei 500°C unter H_2 für 300 s unter Variation der V/III-Verhältnisse zwischen 20 - 430 dargestellt. Die XRD-Spektren zeigen neben dem GaN (0002)-Substratreflex jeweils nur einen Reflex bei 16,46°, der metallischem Indium (101) zugeordnet werden kann. Relaxiertes InN (0002) wird bei 15,67° erwartet, kann aber bei allen Messungen nicht beobachtet werden. Dieser In (101)-Reflex zeigt bei der Serie unter H_2 eine wesentlich höhere Intensität als bei N_2. Eine Verringerung des TMIn-Flusses und die damit verbundene Erhöhung des V/III-Verhältnisses bewirkt bei allen Probenserien eine Reduzierung der Intensität des In (101)-Reflexes, welche analog auf eine geringe Indium-Materialmenge zurückzuführen ist.

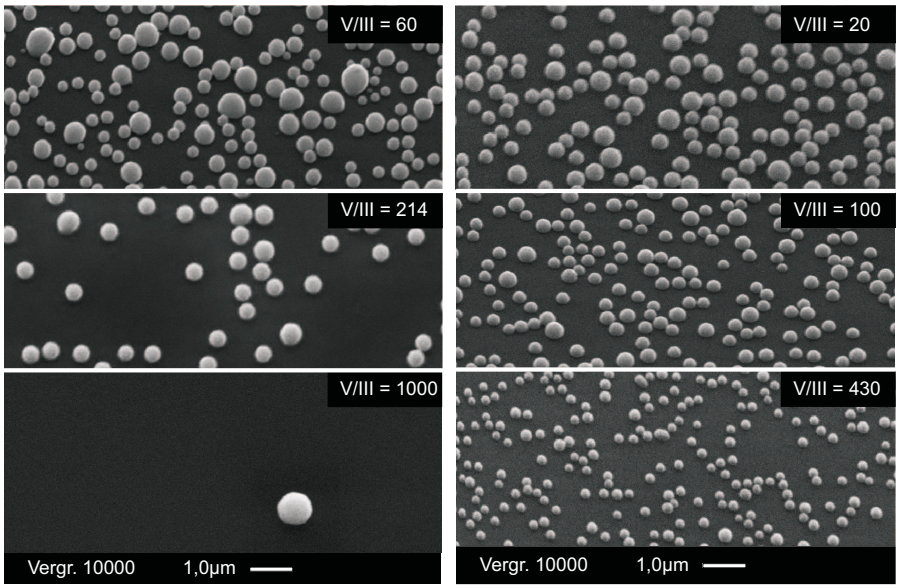
Die REM-Untersuchungen zeigen auf allen Oberflächen Tröpfchen mit einer Abnahme der mittleren Dichte bei Verringerung des TMIn-Flusses (Abb. 5.10). Der Einfluss von Wasserstoff auf die Tröpfchen zeigt bei verringertem TMIn-Fluss neben Abnahme der Dichte auch eine deutliche Verringerung der mittleren Größe der einzelnen Tropfen.

Dieser Effekt wird sowohl durch den Ätzeinfluss auf die Probenoberfläche als auch durch die begünstigte Keimbildung von Indium-Tröpfchen durch den Wasserstoff [103] begründet. Dieses systematische Verhalten kann ebenfalls bei allen Probenserien unter den in Abb. 5.8 gezeigten Wachstumsbedingungen beobachtet werden.



(a) Wachstum unter N_2 (b) Wachstum unter H_2

Abbildung 5.9: XRD-Spektren nach dem Wachstum unter Variation der Wachstumsparameter unter N_2 (a) und unter H_2 (b). Die Spektren zeigen nur einen metallischen In (101)-Reflex. Ein InN (0002)-Reflex bei 15,57° und somit ein InN-Wachstum ist unter beiden Trägergasen nicht messbar.



(a) Wachstum unter N_2 (b) Wachstum unter H_2

Abbildung 5.10: REM-Spektren der Probenserien unter Variation der Wachstumsparameter unter N_2 (a) mit 1.200 s Wachstum bei 540°C und unter H_2 (b) mit 300 s Wachstum bei 500°C. Die REM-Messungen zeigen Tröpfchen mit zunehmender Dichte und Größe bei zunehmenden Indium-Angebot unter beiden Trägergasen.

In situ Ellipsometrie

Zur *in situ* Charakterisierung des MOVPE-Wachstums wurden Ellipsometrie-Messungen durchgeführt. Simulationen der Ergebnisse wurden durch „*effective-medium*"-Approximation (EMA) nach dem Bruggeman-Modell [117] mit dielektrischen Funktionen von jeweils InN sowie reinem Indium unter Variation verschiedener Schichtdicken durchgeführt.

Die Ellipsometrie-Transienten vom $<\varepsilon_2>$-Signal bei einer festen Energie von typischerweise 4,5 eV bei GaN-Oberflächen zeigen für alle Proben während des Wachstums charakteristische Verläufe in Abhängigkeit vom verwendeten Trägergas. Die charakteristischen Ellipsometrie-Transienten vom $<\varepsilon_2>$-Signal während des Wachstums sind exemplarisch bei N_2 als Trägergas bei 540°C mit 1.200 s Wachstumszeit und bei H_2 bei 500°C mit 300 s in Abb. 5.11 gezeigt. Nach einem kurzen Abfall im $<\varepsilon_2>$-Signal ist ein deutlicher Anstieg im Signal unter beiden Trägergasen zu erkennen. Dieser Anstieg kann als Zunahme von Rauhigkeiten der Probenoberfläche bestimmt werden. Die gemessenen Transienten der Arbeit von Meissner et al. [116] unter N_2 und NH_3 (Abb. 5.12) zeigen nur eine geringe Abweichung zu den hier gemessenen Transienten unter N_2. Jedoch kann keine Unterscheidung zu einem Wachstum von reinem Indium und InN getroffen werden. Bei H_2 zeigen die Simulationen der Transienten eine noch weitaus größere Abweichung von einem Modell mit InN-Indium-Clusterwachstum. Ein solches Wachstum wurde ebenfalls in der Arbeit von Thieu et al. [110] mit 1,1-DMHy vorgestellt und zeigt mit H_2 die beste Korrelation zu den Messergebnissen.

Die SE-Spektren sind für das In(N)-Wachstum in Abhängigkeit zu den jeweiligen Trägergasen bei Raumtemperatur exemplarisch für die Probenserien in Abb. 5.13 abgebildet. Die Abbildung zeigt verschiedene Wachstumsmodelle mit den niedrigsten Residuen der Simulationen des Wachstums zu den *in situ* SE-Daten. Eine Modellierung für eine Schichtdicke von $\approx$1,2 nm $\pm$ 0,2 nm für reines Indium (rot) oder $\approx$1,1 nm $\pm$ 0,2 nnm für InN (grün) ergeben bei N_2 als Trägergas die besten Ergebnisse für das InN-Wachstum auf GaN. Unter H_2 wird für die Simulation der Messdaten ein Oszillator bei 5,0 eV angenommen, um den Verlauf des Spektrums im Bereich zwischen 4,0 - 6,0 eV näherungsweise zu beschreiben. Die besten Ergebnisse werden für eine Schichtdicke von 21,2 nm $\pm$ 1 nm für reines Indium (rot) und 17,5 nm $\pm$ 1 nm für InN (grün) auf GaN erzielt. Trotzdem zeigen die Simulationen beider Wachstumsmodelle deutliche Abweichungen von den Messdaten. Weiterhin kann der Verlauf des Spektrums im Bereich von 5,0 eV nicht erklärt werden. Weder kritische Punkte im Energiespektrum von InN noch mögliche Frequenzen von oberflächenaktiven Plasmonen bei InN oder Indium [118] können diesem zugeordnet werden. In Anlehnung an die XRD- und REM-Ergebnisse wird ein Wachstum von reinem Indium in Form von Tröpfchen aufgrund der geringeren Residuen hier favorisiert.

Einzelne AFM-Untersuchungen der Probenoberflächen nach dem Wachstum bestärken die Vermutung des reinen Indium-Tröpfchen-Wachstums. Beispielhaft zeigt Abb. 5.14 die Probenoberfläche nach dem Wachstum mit 0,18 Pa TMIn und 10 Pa tBHy mit 120 s bei 520°C. Neben den $\approx$200 nm hohen Indium-Tröpfchen sind zusätzlich kleinere Strukturen mit $\approx 10 \pm 5$nm Durchmesser und $\approx 3 \pm 1$nm Höhe auf den Oberflächen erkennbar, die

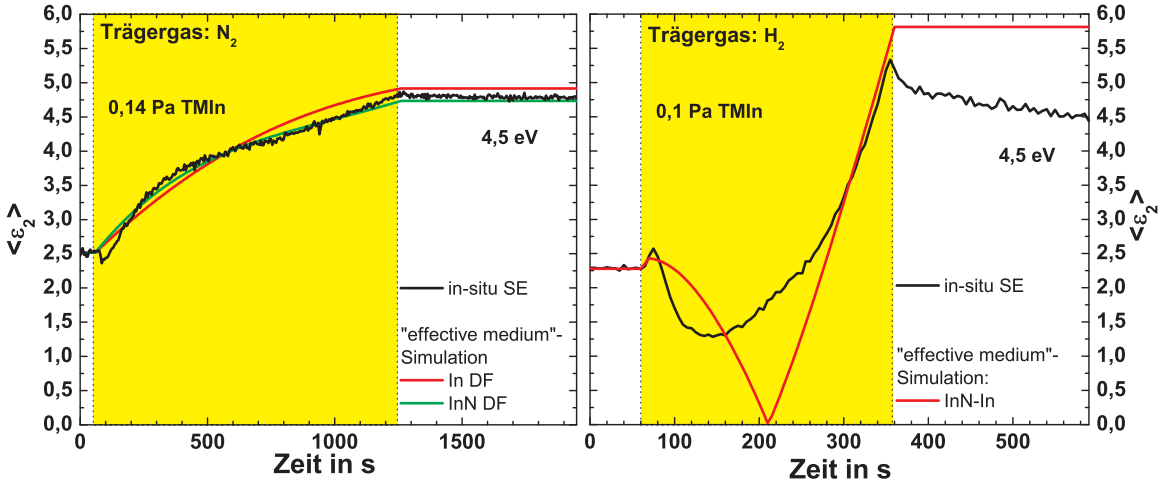


Abbildung 5.11: Ellipsometrie-Transienten während des MOVPE-Wachstums unter tBHy und TMIn bei N_2 (links) und H_2 (rechts). Die Transienten von Meissner et al. [116] unter N_2 und NH_3 (Abb. 5.12) zeigen nur geringe Abweichungen zu dem Transienten mit tBHy und N_2.

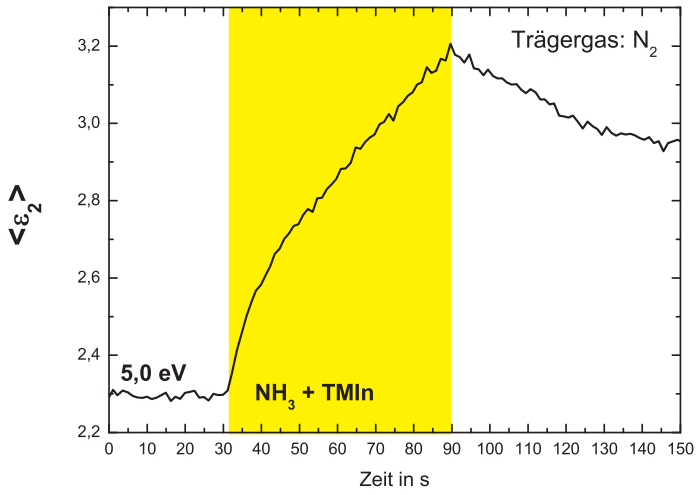


Abbildung 5.12: *In situ* Ellipsometrie-Transient bei 5 eV während des InN-Wachstums unter NH_3 während der MOVPE [116].

jedoch nicht eindeutig als Indium-Tropfen identifiziert werden können. Diese Strukturen könnten ein Hinweis auf das Wachstum von einzelnen InN-Nanostrukturen sein.

Eine Anlagerung von Indium-Atomen an größere Strukturen ist aufgrund der Reifungskriterien [26] und der hohen Mobilität von Indium-Atomen auf den Oberflächen bei den verwendeten Wachstumstemperaturen energetisch günstiger als die Bildung vereinzelter metastabiler Indium-Tröpfchen in einem Größenbereich, wie sie in Abb. 5.14 beschrieben sind. Eine mögliche Identifizierung durch die gebräuchlichen Charakterisierungsmethoden (XRD und SE) ist aufgrund ihrer Nachweisgrenzen bei solchen Nanostrukturgrößen nicht möglich.

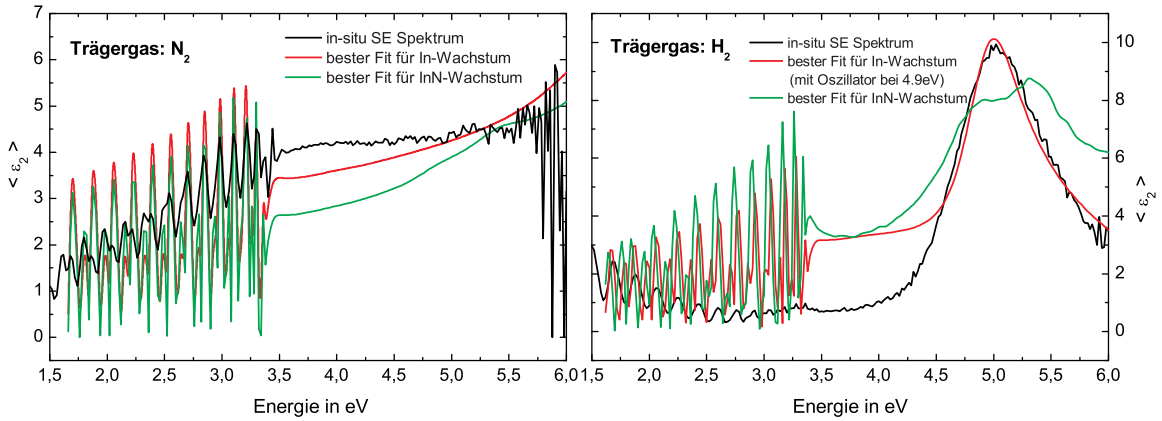


Abbildung 5.13: SE-Spektren bei Raumtemperatur nach dem MOVPE-Wachstum mit tBHy und TMIn unter N_2 (links) und H_2 (rechts) als Trägergase. Simulationen durch „*effective-medium*"-Approximationen verschiedener Wachstumsmodelle zeigen deutliche Abweichungen von den Messdaten.

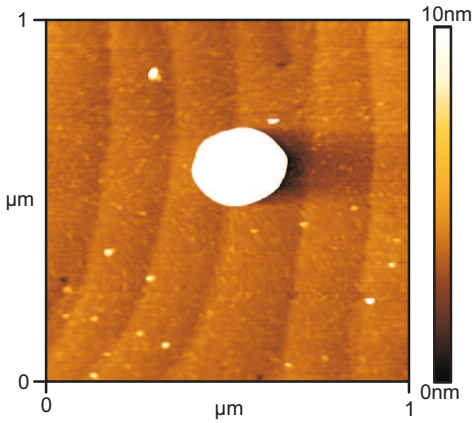


Abbildung 5.14: AFM-Aufnahmen einer GaN-Oberfläche nach dem Wachstum mit 0,18 Pa TMIn und 10 Pa tBHy für 120 s bei 520°C Probentemperatur. Neben den Indium-Tropfen (≈200 nm hoch) sind zusätzlich auch kleinere Strukturen mit ≈3 nm Höhe sichtbar, deren Zusammensetzung nicht bestimmbar ist.

Ein InN-Wachstum im gesamten Wachstumsparameterbereich konnte nicht gemessen werden. Dabei kann ein mögliches Wachstum von InN-Nanostrukturen mit tBHy aber nicht vollständig ausgeschlossen werden, da sie mit den hier beschriebenen üblichen Charakterisierungsmethoden nicht erfasst werden können.

5.4. Ergebnisdiskussion: InN-Wachstum mit tBHy

In diesem Kapitel wurde das InN-Schichtwachstum mit tBHy und TMIn als Voruntersuchung für das Wachstum von Nanostrukturen analysiert. Durch die Verwendung von tBHy als neuartige alternative Stickstoffquelle waren die chemischen Reaktionen während der MOVPE-Gasphase bislang nicht hinreichend verstanden worden. Die Ergebnisse zeigen über den gesamten Wachstumsparameterbereich nur ein lokales Indium-Tröpfchen-Wachstum. Diese Ergebnisse stehen damit im direkten Widerspruch zu den Berechnungen

von Kumagai et al. [112], in denen ein Wachstum von InN mit verschiedenen Hyrdazin-Verbindungen für einen sehr großen Wachstumsparameterbereich vorhergesagt wurde. Ähnliche experimentelle Ergebnisse wurden auch von Funato et al. [107] für das Wachstum mit 1,1-DMHy berichtet, wo ebenfalls kein InN-Wachstum realisiert werden konnte. Eine aktuelle Studie von Ruffenach et al. [115] zeigen ähnliche Ergebnisse für das Wachstum von InN mit tBHy, wo ebenfalls unter ähnlichen Bedingungen nur ein Indium-Tröpfchen-Wachstum gemessen werden konnte. Die Variation von TMIn zu Triethylindium (TEIn) in dieser Studie kann aber einen möglichen Ätzeinfluss durch die Spaltprodukte CH_4 und H_2 beim Wachstum mit TMIn ausschließen, da eine Verbesserung des InN-Wachstums nicht erzielt werden konnte [119].

Das dominierende Wachstum von Indium anstelle von InN könnte mehrere Ursachen haben. Zur Diskussion stehen zum einen die Resultate der Arbeiten von Thieu et al. [110], die das erfolgreiche Wachstum von InN auf (0001)-Saphir mit TMIn und tBHy zeigen. Eine spezielle Reaktorkonstruktion, in dem die einzelnen Ausgangsstoffe erst unter Wachstumstemperaturen kurz vor der Probe miteinander vermischt werden, gibt Hinweise auf mögliche parasitäre Vorreaktionen zwischen den Reaktanden. Obwohl bei Verwendung von tBHy ein Großteil des Stickstoffs während der MOVPE durch NH_2 und NH_3 zur Verfügung gestellt wird, könnten Vorreaktionen zwischen den Ausgangsstoffen oder deren Spaltprodukten in gewöhnlichen Reaktorsystemen zusätzlich auftreten. Ein unzureichendes Angebot an Stickstoff mit einem Überangebot von Indium kann dabei als Ursache für das Tröpfchen-Wachstum angenommen werden. Weiterhin können inkorrekte Größen für die thermodynamische Konstante von InN ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, da das Materialsystem noch nicht vollständig verstanden ist.

Die vorherigen Betrachtungen haben gezeigt, dass eine *in situ* Wachstumsanalyse mit den hier vorgestellten optischen Messmethoden nicht möglich ist. Dieser Sachverhalt motiviert den Einsatz von *in situ* STM- oder STS-Messtechniken, um ein genaueres Verständnis der Wachstumsprozesse bei Verwendung dieser Ausgangsstoffe beim Wachstum von InN während der MOVPE zu gewinnen.

Kapitel 6: Kritische Schichtdicke von $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs(001) in Abhängigkeit zur Stöchiometrie

Während im vorherigen Kapitel die Optimierung der Gasphase als Voruntersuchung zum Quantenpunktwachstum gezeigt wurde, wird in diesem Kapitel zur systematischen Optimierung des Quantenpunktwachstums die Optimierung der Strukturparameter beim MOVPE-Wachstum von $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs(001) vorgenommen.

Das epitaktische Wachstum von $In_xGa_{1-x}As$-Schichten aber auch von $In_xGa_{1-x}As$-Quantenpunkten mit unterschiedlichen Stöchiometrien ist von großem Interesse für die Herstellung verschiedener Bauelemente. Durch Veränderung des Indium- zu Gallium-Verhältnisses ist eine theoretische Variation der Bandlückenenergie von ca. 0,4 eV bis 1,4 eV möglich. Die hohe Elektronenmobilität und die niedrige Bandlücke machen dieses Materialsystem sehr interessant für den Einsatz in der Hochfrequenz-Nachrichtentechnik bei Hochleistungs-Lasern und Transistoren, aber auch in Bereichen der Infrarot-Sensorik bei Infrarotdetektoren mit einer theoretischen Detektionswellenlänge mit bis zu 2.600 nm. Um eine hohe Effizienz dieser Bauelemente zu gewährleisten, sind glatte epitaktische Grenzflächen mit sehr geringen Defektdichten und eine homogene Verspanngsverteilung innerhalb dieser Schichten notwendig. Versetzungen innerhalb der epitaktischen Schichten führen zu einer Verminderung der Leistungsfähigkeit und müssen vermieden werden.

Während das $In_xGa_{1-x}As$-Materialsystem gitterangepasst auf InP bei $x = 0,53$ gewachsen werden kann, führen Verspannungen an den Grenzflächen beim Wachstum von $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs-Substraten zu verschiedenen Wachstumsmodi in Abhängigkeit zur Stöchiometrie.

In diesem Kapitel wird das Wachstum von $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs(001)-Oberflächen mit unterschiedlichen Stöchiometrien von niedrigen bis sehr hohen Indium-Anteilen hinsichtlich der Entwicklung der kritischen Schichtdicke untersucht. Ein umfangreiches Verständnis dieser ist für ein effizientes Quantenpunktwachstum eine der Voraussetzungen. Im Zentrum der Diskussion steht dabei der Einfluss des Indium-Anteils auf den $In_xGa_{1-x}As$-Wachstumscharakter. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden neuartige *in situ* Untersuchungen zur möglichen Bestimmung der kritischen Schichtdicke während des MOVPE-Wachstums gezeigt.

6.1. Wachstum verspannter $In_xGa_{1-x}As$-Schichten

Das Wachstum verspannter Halbleitermaterialien führt zu einem schichtdickenabhängigen Verspannungsabbau bei zunehmender Schichtdicke. Die Grundlagen dieses Verhaltens wurden bereits in Kapitel 2.2.2 angesprochen. Wird beim Wachstum eine bestimmte Schichtdicke der verspannten Schicht erreicht, bei der die Verspannungsenergie eine Größe erreicht, so dass sich Versetzungen bilden, spricht man von der kritischen Schichtdicke.

Zur theoretischen Bestimmung der kritischen Schichtdicke existieren verschiedene Ansätze in Veröffentlichungen, die sich in ihrer Grundstruktur sehr ähnlich sind: z.B. nach People und Bean et al. [120], nach Fischer et al. [121] sowie Matthews und Blakeslee [122]. Alle Modelle gehen davon aus, dass die Gleichgewichtskonfiguration der durch Verspannung induzierten Versetzungen eine regelmäßige, rechteckige Anordnung ergibt, die nicht miteinander interagiert (glatte Grenzflächen). Weiterhin wird für die Berechnung der kritischen Schichtdicke vorausgesetzt, dass die Verspannungsenergie in einer Flächeneinheit E_T ein Minimum hinsichtlich der Verspannungsenergie in der Flächenebene E annimmt:

$$\frac{\partial E_T}{\partial |E|} = 0 \qquad \text{mit} \qquad |E| = f \tag{6.1}$$

Dabei ist f die Gitterfehlanpassung zwischen Schicht und Substrat. Die Verspannungsenergie E_T kann weiterhin ausgedrückt werden als:

$$E_T = E_H + E_D \tag{6.2}$$

Wobei E_H die homogene Verspannungsenergie in den Schichten ist. E_H in Abhängigkeit zur Gitterfehlanpassung kann beschrieben werden nach [120] durch:

$$E_H = 2G\frac{\nu+1}{\nu-1}E^2 d = 2G\frac{\nu+1}{\nu-1}x^2 d\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)^2 \tag{6.3}$$

E_D ist die lokale Energiedichte der Versetzungen:

$$E_D \equiv \frac{E_L}{p} \qquad \text{mit} \qquad p = \frac{b}{f-|E|} \tag{6.4}$$

Dabei ist G das Schermodul, ν das *Poisson*-Verhältnis, ε die Verspannungsenergie, b der *Burgers*-Vektor, d die jeweilige Schichtdicke, a_0 die Gitterkonstante des Substrates und Δa das Maximum der Gitterfehlanpassung für das verwendete Materialsystem. E_L ist die Energie pro Einheitslänge entlang einer Versetzungslinie und p der Freiraum zwischen den Versetzungen in der angenommenen Grenzfläche. Die Verspannungsenergie E_L ist unabhängig von der Verspannungsenergie in der Flächenebene E. Daher ist E_D nur von der Verspannung in der Schicht abhängig, die durch die effektive Grenzflächenweite p induziert wird. Nach Matt-

hews und Blakeslee [122] folgt aus den Gleichungen 6.1, 6.3 und 6.4 eine Bestimmung der kritischen Schichtdicke durch:

$$\begin{aligned} d_{krit} &= \frac{b}{4\pi f(1+\nu)}\left[\ln\left(\frac{d_{krit}}{b}\right)+1\right] \\ &= \frac{b}{A(x)}\ln\left(\frac{d_{krit}}{b}\right) \end{aligned} \tag{6.5}$$

$A(x)$ ist dabei eine Größe, die von den elastischen Konstanten und der Stöchiometrie x abhängt.

Im Vergleich dazu kann nach dem Modell von People und Bean et al. [120] die kritische Schichtdicke $d_{kritisch}$ in Abhängigkeit von der Stöchiometrie x errechnet werden durch:

$$d_{krit} = \frac{b^2}{16\pi\sqrt{2}f^2\langle a(x)\rangle}\left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right) \tag{6.6}$$

Während in Gleichung 6.5 noch ein rechteckiges Gebiet für die Bildung von Versetzungen angenommen wurde, wird beim Modell von People et al. (Gl. 6.6) eine räumlich zufällige Verteilung angenommen, um einen Zugang zu den kinetischen Prozessen während Relaxierungsprozessen zu ermöglichen.

In Abhängigkeit von der Stöchiometrie beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum kann zwischen zwei verschiedenen Wachstumsmodi beim Wachstum oberhalb der kritischen Schichtdicke d_{krit} unterschieden werden (Abb. 6.1):

- Verspannungsabbau durch Relaxierung in Form von Versetzungsnetzwerken
- Übergang vom 2D- zu einem 3D-Wachstum (SK-Wachstumsmodus)

Bei vergleichbarer geringer Gitterfehlanpassung wird beim Schichtwachstum oberhalb der kritischen Schichtdicke ein Verspannungsabbau durch Relaxierung unter Bildung von Versetzungsnetzwerken beobachtet. Wie bereits erwähnt wird dabei die Verspannungsenergie vollständig in Versetzungsenergie umgewandelt. Die Schichten wachsen dann vollrelaxiert und durchsetzt mit Versetzungen weiter. Es kann keine Bildung von Quantenpunkten stattfinden, da diese zu weit voneinander entfernt wären, um durch das lokale Verspannungsfeld ausreichend Material zu transportieren. Die Arbeiten von Tångring et al. [123] haben gezeigt, dass die Veränderung der Störstellenkonzentrationen durch Dotierungen in den epitaktischen Schichten ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Bildung von Versetzungsnetzwerken haben.

Bei zunehmender Gitterfehlanpassung der Schichten mit zunehmendem Indium-Anteil x wird der SK-Wachstumsmodus beobachtet. Dabei wachsen zunächst die Halbleiterschichten vollverspannt auf dem Substrat auf (Benetzungsschicht) und relaxieren beim weiteren Wachstum elastisch unter Bildung von 3D-Strukturen. Der Verspannungsgrad in der Benetzungschicht bleibt dabei bestehen.

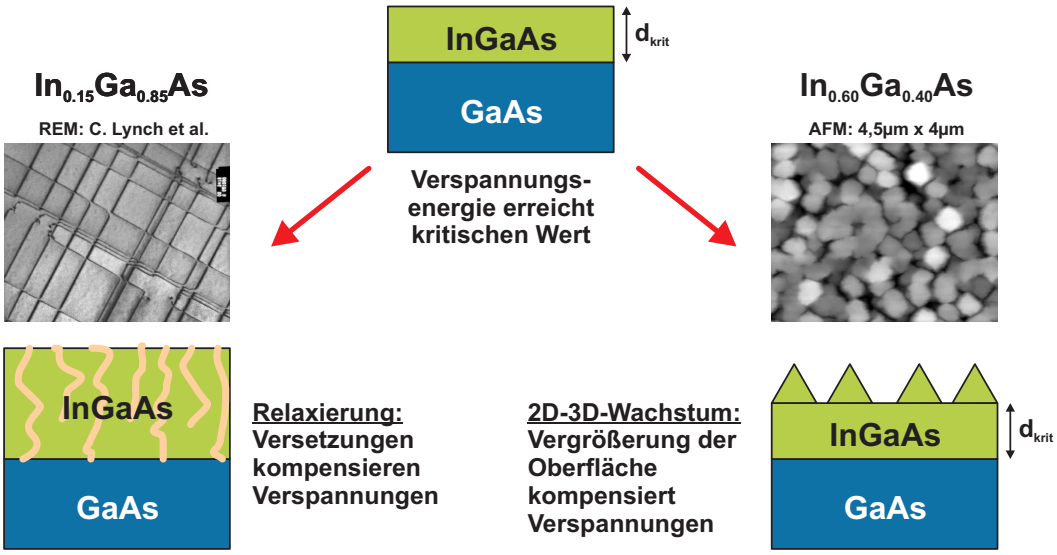


Abbildung 6.1: Schematisches Wachstumsmodell beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke d_{krit} beim InGaAs-Wachstum auf GaAs(001). Dabei kann zwischen zwei unterschiedlichen Wachstumsmodi unterschieden werden: Verspannungsenergie wird durch die Bildung von Versetzungen abgebaut (Relaxierung); Verspannungsenergie wird durch Oberflächenvergrößerung verringert (2D-3D-Wachstum).

Unter der Annahme, dass der Materialtransport der begrenzende Faktor für das Wachstum ist, ist der Bereich des Überganges von Relaxation zum SK-Wachstum durch höhere Temperatur (schnellere Diffusion), niedrigere Wachstumsrate (mehr Zeit für Diffusionsprozesse) und geringere As-Stabilisierung (mehr Diffusionsprozesse durch weniger Stöße der Teilchen untereinander) beeinflussbar. Obwohl die kritische Schichtdicke quasi eine Materialkonstante darstellt, ist diese beim MOVPE-Wachstum von weiteren Faktoren wie dem V/III-Verhältnis, der Wachstumsgeschwindigkeit sowie der Wachstumstemperatur anhängig.

Diese Wachstumsmodi werden, wie im Folgenden gezeigt wird, auch beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum bei der Veränderung der Stöchiometrie verbunden mit einer Veränderung der Gitterfehlanpassung durch die Veränderung des Indium-Anteils beobachtet.

Für das InGaAs-Materialsystem existieren derzeit verschiedenste Modelle zur Bestimmung der kritischen Schichtdicke für Relaxierung [124–133] und beim 2D-3D-Wachstums [134–138]. Arbeiten vor 1990, in denen die Bestimmung der kritischen Schichtdicke durch den *Confinement*-Charakter von Quantenpunkten und Vielfach-Quantenschichten (engl. *multiple quantum well* — MQW) beeinflusst wird, sind wegen möglichen Fehlinterpretationen der Ergebnisse bei optischen Messmethoden, wie z.B. Photolumineszenz (PL), von diesen Veröffentlichungen ausgenommen.

6.2. Wachstum von $In_xGa_{1-x}As$ während der MOVPE

In Abhängigkeit vom Indium-Angebot in der Gasphase während der MOVPE wurde das Wachstum von $In_xGa_{1-x}As$ hinsichtlich der Stöchiometrie untersucht. Nach der jeweiligen Präparation von Si-dotiertem GaAs(001), entsprechend Kapitel 7.2.1, wurde eine Probenserie von $In_xGa_{1-x}As$-Schichten mit 0,5 Pa TMGa und Variation des TMIn-Partialdruckes zwischen 0,05 Pa - 0,5 Pa bei 500°C gewachsen. Die Wachstumszeiten t_W wurden dabei zwischen 500 s bis 1.500 s variiert bis sich beim Wachstum ein konstantes Messsignal von den verwendeten *in situ* Messmethoden (zeitaufgelöste RAS und Ellipsometrie) einstellte bzw. die Schichten oberhalb der kritischen Schichtdicke relaxiert sind. Die Proben wurden unter 100 Pa AsH_3 gewachsen. Bei Probentemperaturen oberhalb von 200°C wurde die Probenoberflächen mit AsH_3 stabilisiert, um eine Desorption von Arsen aus den Schichten zu verhindern.

Die $In_xGa_{1-x}As$-Wachstumsrate $r_{W(InGaAs)}$ wird in Relation zur GaAs-Wachstumsrate $r_{W(GaAs)}$ bestimmt. Die Wachstumsrate $r_{W(GaAs)}$ wird *in situ* aus zeitaufgelösten RAS-Transienten bei 2,62 eV während des GaAs-Wachstums durch Oszillationen der RAS-Signalintensitäten beim Rekonstruktionswechsel zwischen der As-reichen $c(4\times4)$-Rekonstruktion und einer As-ärmeren (n×6)-ähnlichen Rekonstruktion bestimmt [139, 140]. Diese Wachstumsratenbestimmung wurden explizit beim GaAs-Pufferschichtwachstum vor jedem $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum durchgeführt. Da sich eine Bestimmung der Wachstumsrate vom $In_xGa_{1-x}As$ durch RAS-Messungen aufgrund der ausgeprägten Anisotropieveränderung im RAS-Signal zu Beginn des InGaAs-Wachstums als sehr ungenau erwies, wird in Näherung die Wachstumsrate von $In_xGa_{1-x}As$ $r_{W(InGaAs)}$ durch einen Faktor $(1+x)$ gemäß des Indium-Einbaus x in den Schichten (bestimmt durch XRD) in Relation zur GaAs-Wachstumsrate $r_{W(GaAs)}$ approximiert:

$$r_{W(InGaAs)} \approx (1+x) \cdot r_{W(GaAs)} \tag{6.7}$$

Probe	GaAs		InGaAs					
	t_W (s)	$r_{W(GaAs)}$ (ML/s)	t_W (s)	TMIn (Pa)	TMGa (Pa)	$\frac{TMIn}{TMIn+TMGa}$	In-Anteil x aus XRD	$r_{W(InGaAs)}$ (ML/s)
A	300	0,34	1000	0,05	0,5	0,09	0,29	0,44
B	1200	0,28	1000	0,1	0,5	0,17	0,43	0,40
C	1800	0,20	1000	0,05	0,5	0,09	0,45	0,29
D	1800	0,21	1000	0,1	0,5	0,17	0,55	0,33
E	1800	0,24	1000	0,3	0,5	0,38	0,60	0,38
F	1800	0,26	600	0,5	0,5	0,50	0,86	0,48
G	1800	0,20	1500	0,25	0,25	0,50	0,87	0,37

Tabelle 6.1: $In_xGa_{1-x}As$-Wachstumsparameter für das MOVPE-Wachstum auf GaAs(001). Die Wachstumsraten von InGaAs unter den gegebenen Wachstumsparametern wurden aus GaAs-Wachstumsratenuntersuchungen zeitaufgelöster RAS-Untersuchungen bei 2,62 eV [139, 140] berechnet.

Exemplarisch ergibt sich in Analogie hierzu, z.B. für Probe C, eine Wachstumsrate von $t_{W(InGaAs)} = 0,20\,\text{ML/s} \cdot (1+x) = 0,29\,\text{ML/s}$.

Eine Stöchiometrie-Bestimmung der gewachsenen $In_xGa_{1-x}As$-Schichten erfolgte jeweils mit ω-2Θ-Scans durch XRD. In Abbildung 6.2 sind exemplarisch die Spektren der Probenserie beim (004)-Reflex über ω aufgetragen. Neben dem GaAs (004)-Substratreflex ist eine deutliche Verschiebung des $In_xGa_{1-x}As$ (004)-Reflexes von ≈32,5° bis ≈31° mit zunehmenden In/Ga-Verhältnis aufgrund der kompositionsbedingten Veränderung der Gitterkonstante ($a_{GaAs} = 0,565\,nm$, $a_{InAs} = 0,605\,nm$) zu erkennen. Aufnahmen des reziproken Raumes um den asymmetrischen GaAs(422)-Reflex in einem *Reciprocal-Space-Map* zeigen, dass alle $In_xGa_{1-x}As$-Schichten unverspannt bzw. vollständig relaxiert sind. In Abb. 6.3 ist diese Messung exemplarisch für Probe A dargestellt. Der InGaAs (422)-Reflex liegt näherungsweise vollständig auf der Ursprungsgeraden zum GaAs (422)-Reflex. Ein symmetrischer Anteil und damit eine vollverspannte $In_{0,29}Ga_{0,71}As$-Schicht ist nicht erkennbar. Die InGaAs-Schichten aller Proben dieser Wachstumsserie zeigen dieses Verhalten.

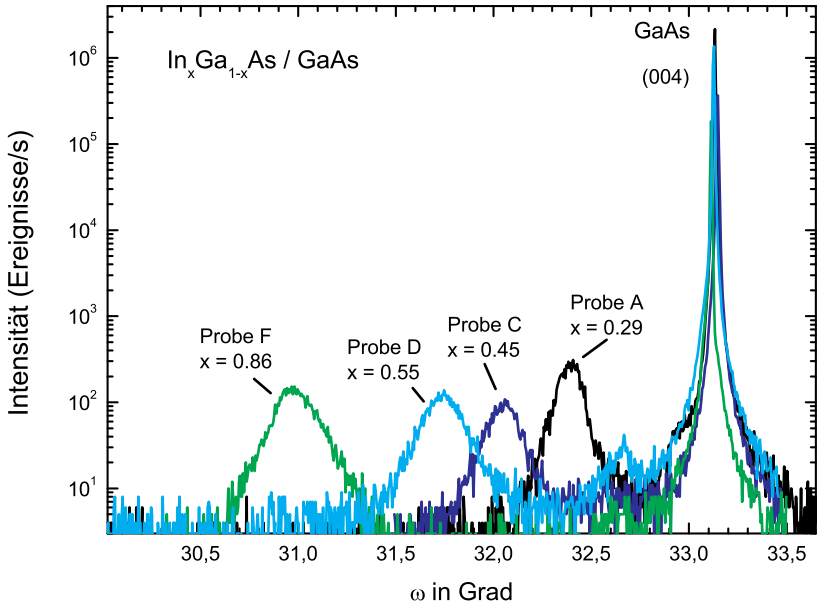


Abbildung 6.2: XRD ω-2Θ-Spektren der Probenserien zur Bestimmung der Indium-Konzentration von $In_xGa_{1-x}As$-Wachstums auf GaAs(001).

Die Stöchiometrie der $In_xGa_{1-x}As$-Schichten wurde durch Simulation der XRD-Spektren in Abb. 6.2 aus den obigen Ergebnissen unter Annahme vollständiger Relaxierung berechnet. Entsprechend dem Angebot von Indium in der Gasphase und dem In/Ga-Verhältnis konnte dabei ein Indium-Einbau in den $In_xGa_{1-x}As$-Schichten zwischen $x = 0,29$ und $x = 0,87$ erreicht werden. Diese Ergebnisse des Indium-Gehaltes über dem Verhältnis $\frac{TMIn}{(TMIn+TMGa)} = q_{In}$ des Indium-Angebotes in der Gasphase zum Gallium sind im Diagramm in Abb. 6.4 dargestellt. Der Verlauf lässt sich in Näherung durch eine lineare Funktion $f(q_{In}) = 0,27 + 1,13\,q_{In}$ beschreiben. Reproduzierbarkeitsuntersuchungen hinsichtlich des

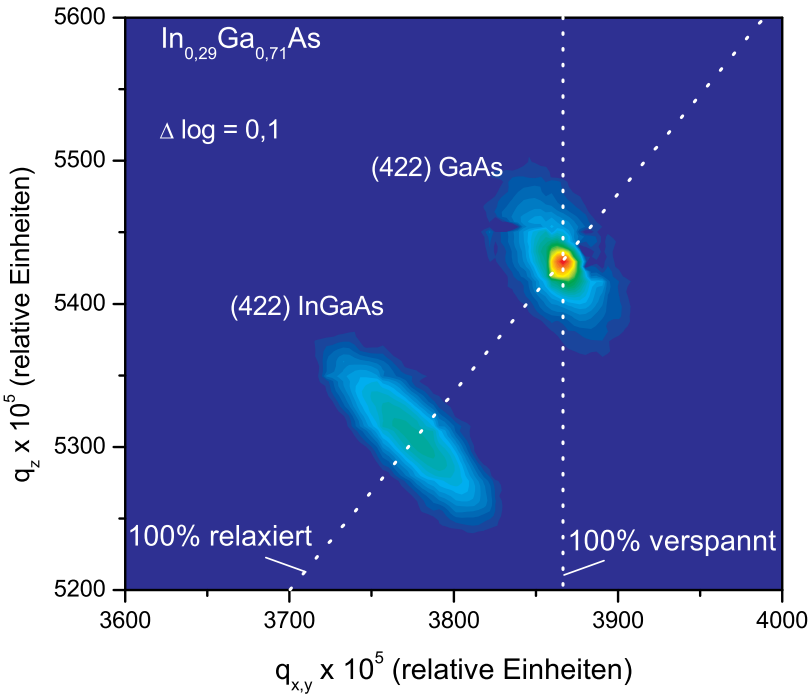


Abbildung 6.3: XRD-*„Reciprocal Space Map“* von $In_{0,29}Ga_{0,71}$ um den (422)-Reflex von GaAs und $In_{0.29}Ga_{0,71}As$. Die $In_{0.29}Ga_{0,71}As$-Schicht ist zu 100% relaxiert bzw. unverspannt.

Indium-Einbaus in die $In_xGa_{1-x}As$-Schichten zeigen dabei eine Abweichung u.a. zwischen Probe A und Probe C sowie zwischen Probe E und Probe F von jeweils $\approx 25\%$. Aufgrund des geringen TMIn-Partialdruckes bei diesen Proben von 0,05 Pa in der Gasphase können Unregelmäßigkeiten im Flussangebot beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum oder durch Indium-Desorption vom Suzeptor auftreten. Bei höheren Partialdrücken verringern sich diese statistischen Abweichungen.

AFM-Messungen der Probenserie in Abb. 6.5 zeigen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der $In_xGa_{1-x}As$-Schichten unterschiedliche Oberflächenmorphologien, die sich gemäß Kapitel 6.1 auf verschiedene Wachstumsmodi zurückführen lassen. Ein Übergang zwischen den Modi unter den hier beschriebenen Wachstumsbedingungen kann bei einer Indium-Konzentration von $x = 0,55 \pm 0,05$ abgeschätzt werden. Bei niedrigeren Indium-Anteilen wird die Bildung von Versetzungsnetzwerken durch Relaxierung oberhalb der kritischen Schichtdicke d_{krit} beobachtet. Die Oberflächen zeigen dabei Versetzungslinien entlang der $[\bar{1}10]$- und [110]-Orientierung des GaAs-Substrates, wie es durch Lynch et al. [132] bei $In_xGa_{1-x}As$ mit niedrigen Indium-Anteilen beschrieben wird. Bei Indium-Konzentrationen über 55% zeichnet sich das InGaAs-Wachstum durch eine ungeordnete 3D-Clusterbildung oberhalb der kritischen Schichtdicke aus. Dieses Verhalten wird ebenfalls für das Wachstum von InAs-Quantenpunkten oberhalb von ≈3 ML in Kapitel 7.2 beschrieben, bei dem die Quantenpunkte zu Clusterstrukturen relaxieren (Abb. 7.5).

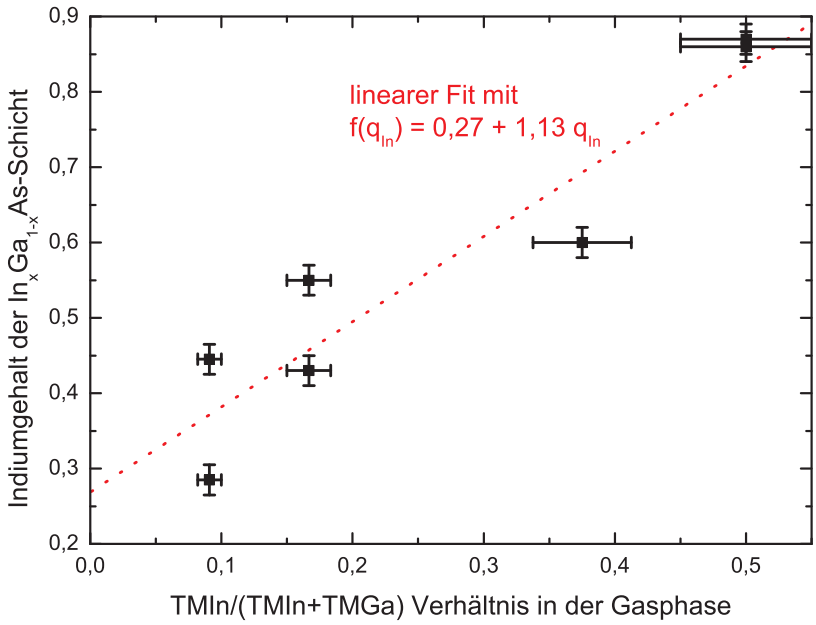


Abbildung 6.4: Abhängigkeit zwischen Indium-Angebot in der Gasphase und Indium-Einbau in die $In_xGa_{1-x}As$-Schichten.

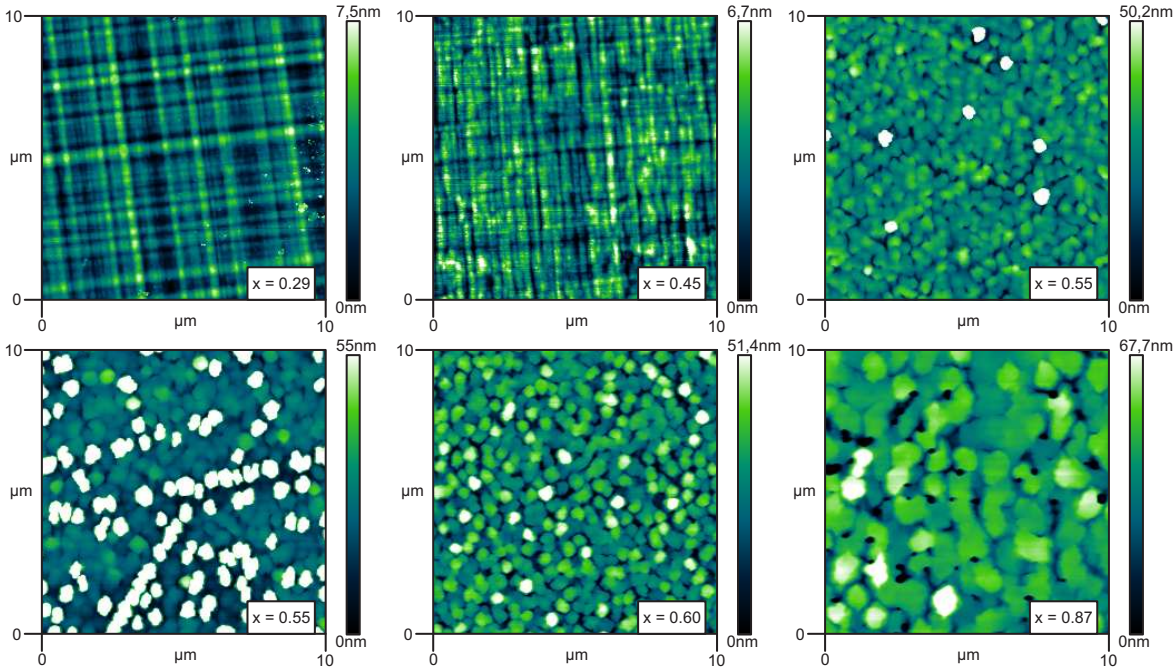


Abbildung 6.5: AFM-Aufnahmen der $In_xGa_{1-x}As$-Oberflächen mit zunehmender Indium-Konzentration x.

Bei $x = 0,55$ zeigen die beiden AFM-Bilder in Abb. 6.5 an unterschiedlichen Positionen auf der gleichen Probe Oberflächenstrukturen, die auf den direkten Übergang zwischen den beschriebenen Wachstumsmodi schließen lassen. Obwohl die Oberfläche durch das Wachstum von 3D-Strukturen dominiert wird, können übergeordnete Symmetrien in der Anordnung dieser Strukturen analysiert werden, die sich als hexagonale Symmetrien über der gesamten Probenoberfläche fortsetzen. Das Wachstum dieser Strukturen scheint sich „lagenweise“ fortzusetzen. In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse zum Wachstumsmodus beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum in Abhängigkeit zur Stöchiometrie zusammengefasst.

Theoretische Berechnungen der Verspannungs-, Oberflächen- und Grenzflächenenergien beim Wachstum von $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs (111)-Oberflächen zeigen ein vergleichbares Verhaltensmuster bzgl. der Wachstumsmodi [141]. In Abhängigkeit zur Stöchiometrie wird ein Übergang zwischen einem FW- zu einem SK-Wachstum bei InGaAs-Schichten um $x = 0,6$ vorhergesagt. Bei geringeren Indium-Anteilen dominiert der FW-Wachstumsmodus. Gleichzeitig zeigen die Berechnungen der freien Energien einen stabilen SK-Wachstumsmodus im Bereich zwischen $x = 0,80$ bis $x = 1,0$. Diese Berechnungen weisen ebenfalls gute Übereinstimmungen mit den Messergebnissen des $In_xGa_{1-x}As$-Wachstums auf GaAs (001)-Oberflächen auf.

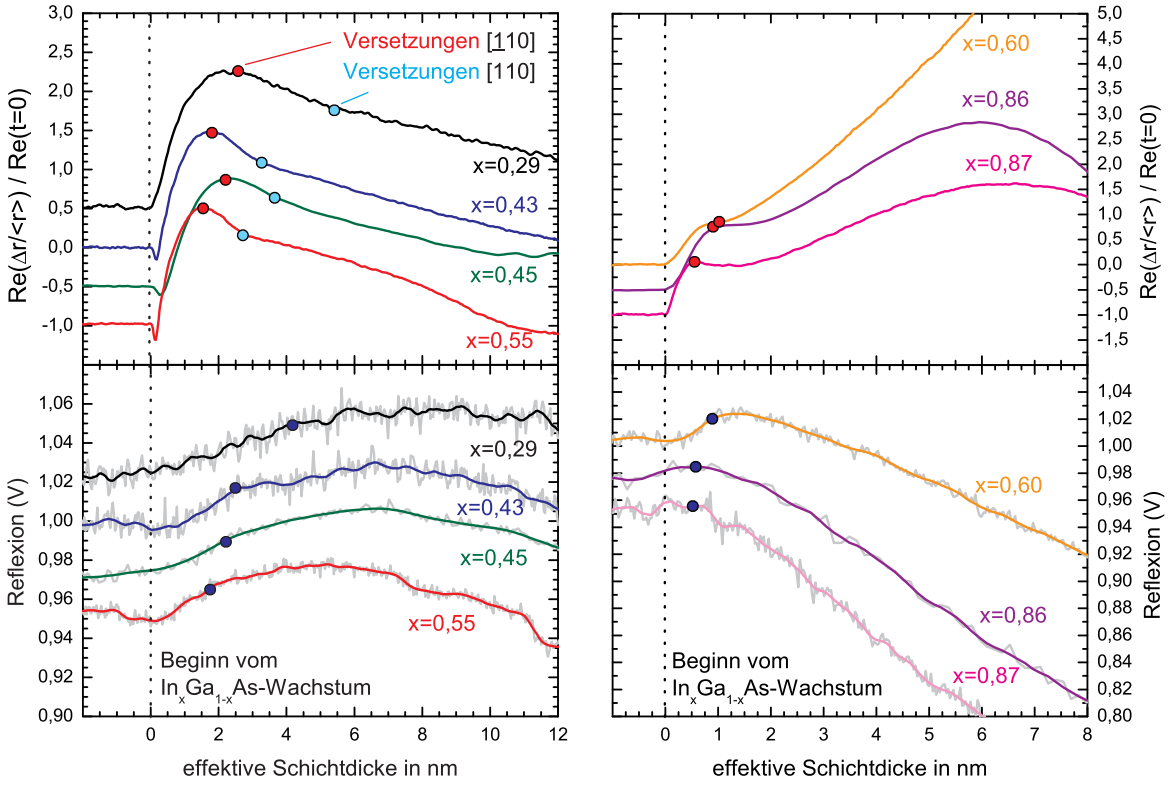
	$In_xGa_{1-x}As$-Schichtwachstum auf GaAs(001)			
Probe	Indium-Anteil x	Schichtdicke (ML)	Schichtdicke (nm)	Wachstumsmodus
A	0,29	370	109	Relaxierung
B	0,43	340	99	Relaxierung
C	0,45	220	64	Relaxierung
D	0,55	250	73	Relaxierung (2D-3D)
E	0,60	420	123	2D-3D
F	0,86	312	94	2D-3D
G	0,87	600	180	2D-3D

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Probeneigenschaften des $In_xGa_{1-x}As$-Wachstums. Die $In_xGa_{1-x}As$-Schichtdicke wurde jeweils aus der Wachstumsrate und kompositionsabhängigen Gitterkonstante für kubische Kristalle allgemein nach Vergard's Gesetz berechnet. Ein Übergang von Relaxierungs- zum 2D-3D-Wachstum wird bei $x = 0,55$ abgeschätzt.

6.3. *In situ* Bestimmung der kritischen Schichtdicke beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum

6.3.1. Optische *in situ* Charakterisierung der kritischen Schichtdicke

Die Verwendung von optischen *in situ* Messmethoden wie zeitaufgelöste RAS und SE zur Abschätzung der kritischen Schichtdicke beim InAs-Wachstum auf GaAs(001)-Oberflächen wurde u.a. bereits von Steimetz et al. [142] beschrieben. Als maßgebliche Kenngröße beim Erreichen von d_{krit} werden die Veränderungen der Streulichtverluste an relaxierten Schichten oder der Bildung von 3D-Strukturen gemessen. Diese werden über Veränderungen im Reflexionsanteil (*DC*-Anteil) vom RAS-Signal oder dem Stokes-Parameter s_0 des Intensitätssignals der zeitaufgelösten Ellipsometrie (Kap. 3.3) unter Berücksichtigung natürlicher



(a) Wachstum durch Relaxierung (b) 2D-3D -Wachstum

Abbildung 6.6: Zeitaufgelöste *in situ* RAS-Messungen bei 2,62 eV während des $In_xGa_{1-x}As$-Wachstums. Die Zeitskalen wurde auf die effektive Schichtdicke umgerechnet. Die Bestimmung der kritischen Schichtdicke für das relaxierte Wachstum (a) und 2D-3D -Wachstum (b) erfolgt aus signifikanten Punkten des Realteils und des Reflexionsanteils im RAS-Signal. Die farbigen Punkte markieren die Auswahl von d_{krit}. Die Messdaten wurden normiert und zur Übersichtlichkeit jeweils vertikal verschoben.

Signalveränderungen bzw. Signalüberlagerungen durch die Heteroexpitaxie bestimmt. Arbeiten von Habchi et al. [143] demonstrieren in diesem Zusammenhang die Möglichkeiten der *in situ* Analyse des InGaAs-Wachstums auf GaAs durch Laserreflektometrie während einer Atmosphärendruck-MOVPE (AP-MOVPE). Neben Wachstumsratenbestimmungen lassen sich auch Aussagen zu den optischen Eigenschaften der Schichten mit zunehmender Schichtdicke machen.

Beim InGaAs-Wachstum zeigen sich sowohl für den Realanteil als auch für den Reflexionsanteil des RAS-Signals typische RAS-Transienten bzgl. der unterschiedlichen Wachstumsmodi (Relaxierung bzw. 2D-3D). Bei der Relaxierung der $In_xGa_{1-x}As$-Schichten mit $x \leq 0,55$ steigt nach Beginn des InGaAs-Wachstums das Reflexionssignal deutlich an und fällt ab einem Maximum kontinuierlich bis zum Ende der Wachstumszeit ab. Diese Daten sind als normierte Transienten und zur Übersichtlichkeit um gleiche Werte vertikal gegeneinander verschoben (Abb. 6.6). Die jeweilige $In_xGa_{1-x}As$-Schichtdicke wurde dabei aus der Wachstumsratenberechnung und der Monolagenbestimmungen entsprechend der Stöchiometrie für kubische Kristalle allgemein nach Vergard's Gesetz berechnet. Im Signal zeigt sich eine Veränderung durch ein leichtes Abflachen vor dem Erreichen des Intensitätsmaximums in allen vier Transienten (blaue Punkte), das sich mit höheren Indium-Konzentrationen zu niedrigeren Schichtdicken verschiebt. Diese Punkte können als Übergang zwischen dem anfänglich verspannten Wachstum und der beginnenden Relaxierung durch die Ausbildung von Versetzungen gedeutet werden. Erwartet wird eine Relaxierung durch Ausbildung von Versetzungen anfangs in $(\bar{1}10)$- und später in (110)-Richtung in Analogie zur Arbeit von Zorn et al. [144]. Dies wird mit einer Zunahme der Streulichtintensitäten und somit einer Abnahme des Reflexionssignals erwartet. Die erste Veränderung im Anstieg des Reflexionssignals wird mit der ersten Ausbildung von Versetzungen in $(\bar{1}10)$-Richtung verbunden, die gleichzeitig auch als Ausgangspunkt für die kritische Schichtdickenbestimmung genommen wird. Diese Schichtdicken sind mit blauen Punkten markiert.

Bei beginnender Relaxierung wird durch die Bildung von Versetzungen entlang der $(\bar{1}10)$- bzw. (110)-Richtung eine messbare Veränderung im Realteil des RAS-Signals erwartet, entsprechend der Formulierung des Realteils für eine GaAs(001)-Oberfläche:

$$\mathrm{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) = \mathrm{Re}\left(2\frac{r_{\bar{1}10} - r_{110}}{r_{\bar{1}10} + r_{110}}\right) \tag{6.8}$$

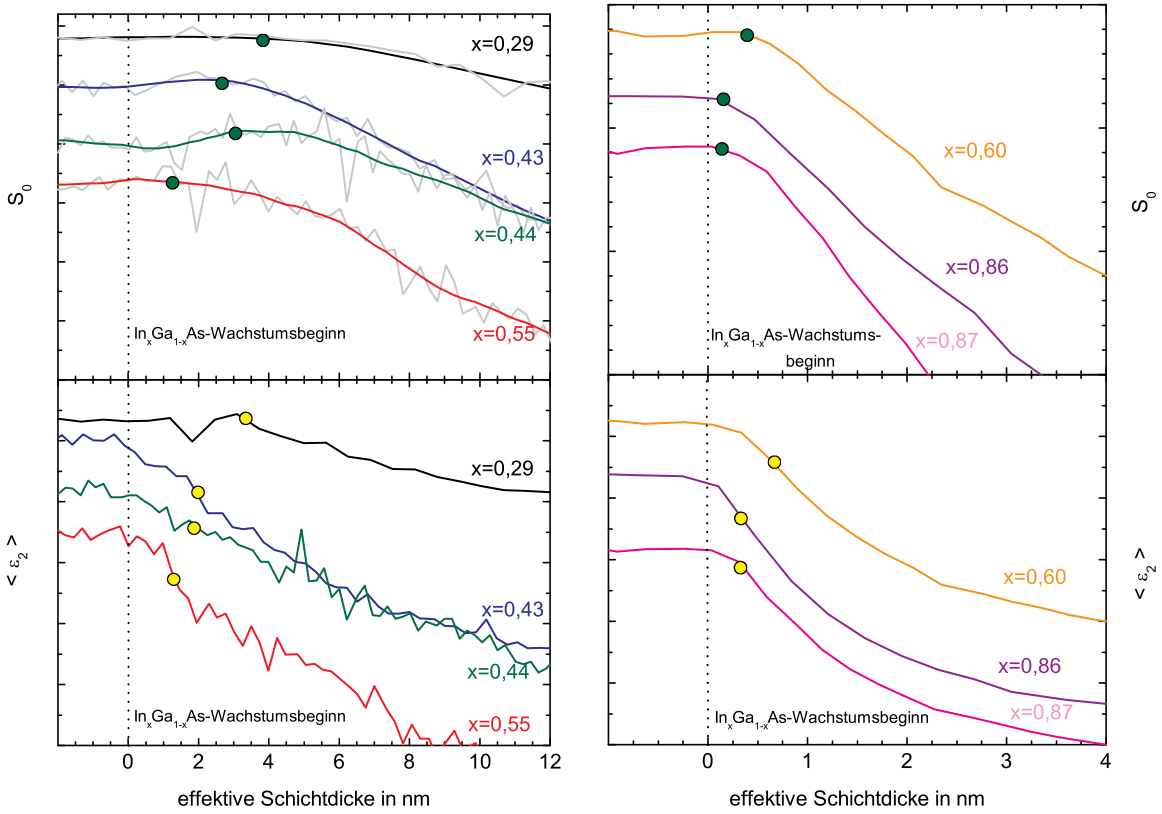
$$\Rightarrow \begin{cases} (\bar{1}10)\text{-Versetzungen nehmen zu} & \Rightarrow \mathrm{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) \text{ wird kleiner} \\ (110)\text{-Versetzungen nehmen zu} & \Rightarrow \mathrm{Re}\left(\frac{\Delta r}{r}\right) \text{ wird größer} \end{cases} \tag{6.9}$$

Bei der Bildung von Versetzungen in $(\bar{1}10)$-Richtung wird eine Verringerung des Reflexionssignals $r_{\bar{1}10}$ erwartet, welches zu einer Abnahme des RAS-Signals führt. In Analogie dazu wird bei der Bildung von Versetzungen in (110)-Richtung eine Abnahme des Reflexionssignals r_{110} mit einer Zunahme des RAS-Signal erwartet.

In Abbildung 6.6a zeigen alle Transienten des Realteils ein deutliches Signalmaximum mit anschließendem Abfall. Entsprechend [144] wird das Maximum als Beginn der Relaxie-

rung in $(\bar{1}10)$-Richtung angenommen (rote Punkte). Kurz darauf ist in allen Transienten ab einem markanten Punkt eine Verringerung der Abfallrate erkennbar, die mit einem Einsetzen der Versetzungen in (110)-Richtung verbunden wird (hellblaue Punkte). Dieses Verhalten entspricht den erwarteten Vorhersagen aus Gleichung 6.9. Mit zunehmendem Indium-Anteil verlagern sich die kritischen Punkte deutlich zu niedrigen Schichtdicken.

Beim SK-Wachstum mit $x \geq 0,55$ (Abb. 6.6b) ist eine ähnliche Tendenz zu sehen. Im Vergleich unterscheiden sich die RAS-Transienten im Verlauf jedoch deutlich vom Relaxierungsmodell. Durch die Bildung von 3D-Strukturen wird eine deutliche Zunahme der Streulichtverluste beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke erwartet, welches sich durch einen Abfall im Reflexionssignal zeigen sollte. Solch ein Verlauf ist bei allen *in situ* Transienten im Reflexionsanteil (*DC*-Anteil) bei der RAS zu beobachten. Der Beginn dieses Ab-



(a) Wachstum durch Relaxierung (b) 2D-3D -Wachstum

Abbildung 6.7: Zeitaufgelöste *in situ* Ellipsometrie-Messungen bei $E = 4,5\,\text{eV}$ des $In_xGa_{1-x}As$-Wachstums. Die Zeitskalen wurde auf die effektive Schichtdicke umgerechnet. Die Abschätzung der kritischen Schichtdicke erfolgt durch die Zunahme der Streulichtverluste durch Bildung von 3D-Strukturen. Die Abnahme im S_0-Wert der Stokes-Parameter wird hierbei als Referenz genommen (grüne Punkte). Eine ähnliche Veränderung ist im $< \varepsilon_2 >$-Signal zu sehen (gelbe Punkte).

falls wird als Berechnungsgrundlage für die kritische Schichtdicke genommen. Tendenziell nimmt d_{krit} mit steigender Indium-Konzentration systematisch ab (blaue Punkte).

Beim Wachstum der Benetzungsschicht im SK-Wachstumsmodus wird im Realteil des RAS-Signals erst ein ähnlicher Verlauf wie beim Wachstum durch Relaxierung erwartet. Durch das Einsetzen des 2D-3D-Übergangs würde ein zunehmendes Wachstum von 3D-Strukturen auf Grund der Anisotropieveränderungen bei der Bildung verschiedener Fassetten als deutliche Veränderung im Messsignal erwartet werden. Die RAS-Transienten zu diesen Wachstumsexperimenten in Abb. 6.6b entsprechen alle diesem erwarteten Verlauf. Zu Beginn des Wachstums zeigen alle Transienten ein ähnliches Ansteigen, wie es in Abb. 6.6a ebenfalls gezeigt wurde. Der Beginn des darauf folgenden Anstiegs in allen Transienten zeigt eine deutliche Zunahme der Anisotropien. Diese können ein Hinweis auf die Bildung von 3D-Strukturen sein. Als 2D-3D-Übergang und damit zur Bestimmung der kritischen Schichtdicke wird der Beginn dieses Anstiegs genommen (rote Punkte).

Eine Abschätzung von d_{krit} durch zeitaufgelöste *in situ* Ellipsometrie-Messungen erfolgte bei $E = 4,5\,\text{eV}$ durch Messung der Streulichtverluste im Ellipsometrie-Signal über der Veränderung im s_0-Anteil. Beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke wird eine Zunahme der Streulichtverluste und damit eine Abnahme im s_0-Wert erwartet. Dieses Verhalten der Ellipsometrie-Transienten (über der errechneten Schichtdicke aufgetragen) konnte sowohl beim Relaxierungsmodell (Abb. 6.7a) als auch beim 2D-3D-Wachstum (Abb. 6.7b) nachgewiesen werden. Die Abschätzung der kritischen Werte (grüne Punkte) zeigt dabei trotz der geringen Zeitauflösung durch diese Messmethode eine tendenzielle Abnahme bei zunehmenden Indium-Anteilen in den $In_xGa_{1-x}As$-Schichten.

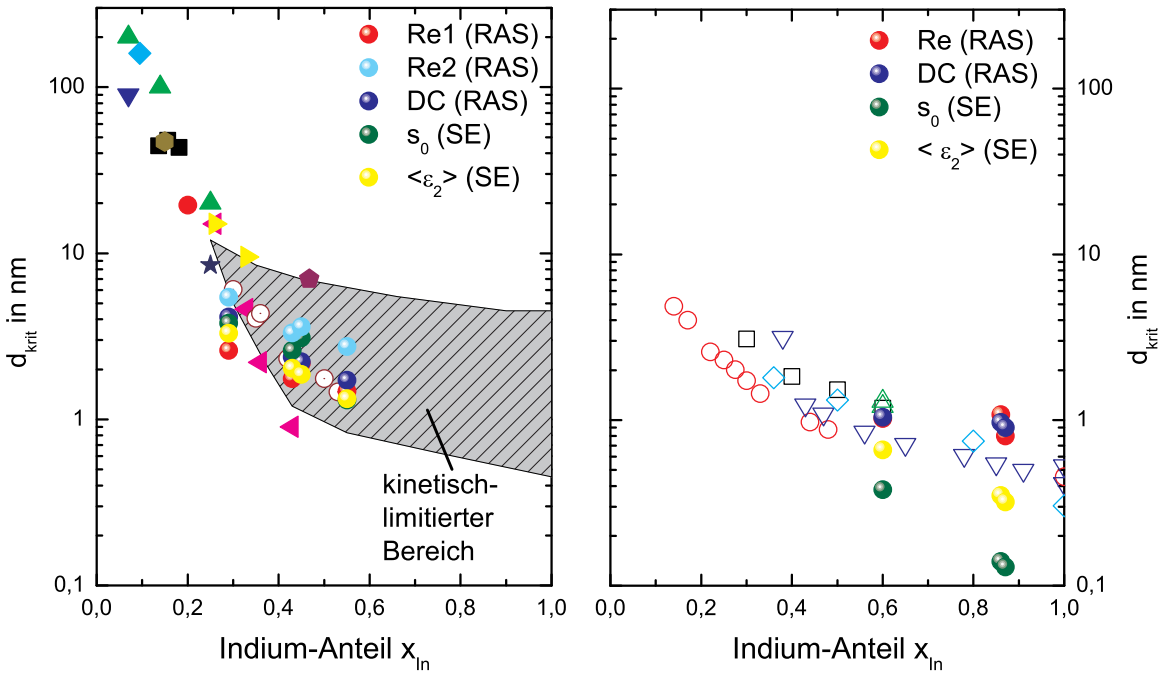
Die Ergebnisse zur Abschätzung der kritischen Schichtdicke aus zeitaufgelöster RAS und Ellipsometrie sind in Relation zur Stöchiometrie der relaxierten $In_xGa_{1-x}As$-Schichten in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Ein Vergleich der Messdaten dieser Arbeit mit den in Kapitel 6.1 erwähnten Forschungsarbeiten sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Obwohl die Resultate in der Literatur zueinander Unterschiede zeigen, demonstrieren die Ergebnisse dieser Arbeit eine gute Übereinstimmung entsprechend dem erwarteten Verlauf der kritischen Schichtdicke für $In_xGa_{1-x}As$.

Eine mögliche Beeinflussung von d_{krit} beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum mit Indium-Anteilen von $x \geq 0,25$ ist beim Relaxierungsmodell durch Wachstumsparameter, wie u.a. das V/III-Verhältnis oder auch der Wachstumstemperatur, möglich und hat einen direkten Einfluss auf den Beginn der Relaxierung [11]. Dieser Bereich ist in Abb. 6.8a als sog. „*kinetisch limitierter Bereich*“ gekennzeichnet. Die Stöchiometrieveränderungen der $In_xGa_{1-x}As$-Schichten wird in dieser Arbeit nur durch eine Variation des Indium-Partialdruckes im Bereich von 0,05 - 0,3 Pa, verbunden mit einer vernachlässigbaren Veränderung des V/III-Verhältnisses zwischen 160 - 180, erzielt. Ein Einfluss auf die Entwicklung von d_{krit} durch eine Veränderung des V/III-Verhältnisses sowie der Wachstumstemperatur kann daher für die Analyse vernachlässigt werden.

Die Ergebnisse für die Abschätzung von d_{krit} im SK-Wachstumsmodus aus zeitaufgelöster Ellipsometrie und RAS liegen tendenziell im Bereich von $d_{krit} \leq 1\,\text{nm}$, zeigen aber im

Probe	Indium-Anteil x $In_xGa_{1-x}As$	d_{krit} mit RAS		d_{krit} mit SE	
		aus DC-Anteil (nm)	aus Realteil (nm)	aus s_0 (nm)	aus $<\varepsilon_2>$ (nm)
A	0,29	4,1±0,4	2,6±0,4	3,8±1,0	3,3±1,0
B	0,43	2,4±0,3	1,8±0,3	2,7±0,5	2,0±0,5
C	0,45	2,2±0,3	2,2±0,2	3,1±0,5	1,9±0,5
D	0,55	1,7±0,2	1,5±0,4	1,3±0,5	1,3±0,5
E	0,60	0,88±0,1	1,05±0,1	0,4±0,2	0,7±0,2
F	0,86	0,63±0,1	0,89±0,1	0,17±0,1	0,35±0,1
G	0,87	0,55±0,1	0,55±0,1	0,13±0,1	0,32±0,1

Tabelle 6.3: Experimentell bestimmte kritische Schichtdicke beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum aus *in situ* RAS- und *in situ* Ellipsometrie-Untersuchungen.



(a) Wachstum durch Relaxierung (b) 2D-3D -Wachstum

Abbildung 6.8: Literaturvergleich der kritischen Schichtdicke für $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs. Der „kinetisch limitierte Bereich“ kennzeichnet den Bereich der Abhängigkeit von d_{krit} von den MOVPE-Wachstumsparametern [145].
(a) ▲: [124], ●: [125], ▼: [126], ♦: [127], ◄►: [128], ⊙: [130], ■: [131], pentagon: [129], hexagon: [132], ⋆: [133], ●(Blau und Rot): Daten dieser Arbeit aus RAS-Messungen.
(b) □: [134], ○: [135], ◇: [136], △: [137], ▽: [138], ●(Blau und Rot): Daten dieser Arbeit aus RAS-Messungen, ●(grün): Daten dieser Arbeit aus SE-Messungen.

direkten Vergleich der einzelnen Bestimmungsmethoden untereinander große Streuungen in ihren Werten. Im Vergleich mit den erwarteten Messergebnissen verschiedener Veröffentlichungen (siehe Abb. 6.8) lässt sich eine Abnahme der kritischen Schichtdicke mit zunehmendem Indium-Anteil vermuten. Für die Entwicklung der kritischen Schichtdicke ist nach Gleichung 6.3 ein Verhalten von $d_{krit} \propto x^{-2}$ innerhalb des SK-Wachstumsmodus zu erwarten. Obwohl im Durchschnitt die Messergebnisse dieser Arbeit gute Korrelationen zu den Ergebnissen der anderen Veröffentlichungen zeigen, befinden sich die optischen Messmethoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, in einem Messbereich am Rande der bislang möglichen zeitlichen und optischen Auflösungsgrenze. Eine genauere *in situ* Bestimmung der kritischen Schichtdicke und der Wachstumscharakterisierung bei diesem Materialsystem unter den gegebenen Wachstumsbedingungen während der MOVPE ist derzeit noch nicht möglich. Die Formulierung eines einheitlichen Modells zur Bestimmung der zusammensetzungsabhängigen kritischen Schichtdicke war daher noch nicht zugänglich, was durch die bisherigen Veröffentlichungen wissenschaftlicher Arbeiten demonstriert wurde. Im nächsten Abschnitt wird dazu ein möglicher Lösungsansatz für eine Verbesserung dieser Problematik gegeben.

6.3.2. Alternative Bestimmungsmöglichkeiten

Obwohl die hier gezeigten Ergebnisse für die Bestimmung der kritischen Schichtdicke mit RAS und SE eine gute Korrelation zu den Literaturdaten zeigen, ist generell noch keine einheitliche Formulierung zur Berechnung der kritischen Schichtdicke in Abhängigkeit zur Stöchiometrie in diesem Materialsystem bekannt. Die hier gezeigten Messwerte für d_{krit} in Abhängigkeit zur Stöchiometrie sind mit einem relativ großen Messfehler behaftet, der einerseits durch die Bestimmung der kritischen Schichtdicke an sich, aber auch durch das Wachstum während der MOVPE entsteht. Kleinste Fluktuationen in einem konstanten Materialangebot können einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtentwicklung haben und machen eine Bestimmung der kritischen Schichtdicke mit $d_{krit} \leq 1$ nm bei Wachstumszeiten $t_W \leq 10$ s nicht möglich. Mögliche Modellansätze zur theoretischen Berechnung von d_{krit} wurden bereits innerhalb dieser Arbeit vorgestellt. Jedoch zeigen die großen Unterschiede in den Messdaten aller Forschungsarbeiten, dass keines dieser Modelle vollständig die Entwicklung der kritischen Schichtdicke in diesem Materialsystem beschreiben kann. Bisher hat sich allgemein das Modell von Matthews und Blakeslee [122] durchgesetzt und zeigt auch eine gute Korrelation zu den in dieser Arbeit gezeigten Messergebnissen in Abb. 6.8.

Während die Verwendung optischer Methoden keinen „realen“ Einblick in die Wachstumsmechanismen auf den Halbleiteroberflächen ermöglicht, wird hierbei die notwendige Suche nach alternativen Untersuchungsmethoden immer deutlicher. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln vorgestellt wurde, stellt das ebenfalls in dieser Arbeit entwickelte STM für *in situ* Untersuchungen während der MOVPE die Möglichkeit für Morphologieuntersuchungen dieser Oberflächen dar. In Arbeiten von Eisele et al. [7, 146–149] werden STM-Techniken *ex situ* für die Analyse des Wachstums von InAs und $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs erfolgreich eingesetzt. Neben dem „normalen“ STM-Modus zeigen sich hierbei auch die Vorteile vom

„*cross − sectional*“-STM, bei dem die Probe im Querschnitt untersucht werden kann und eine Analyse der Probenstrukturen entlang der Wachstumsrichtung Rückschlüsse auf die Schichtentstehung und die Wachstumsmechanismen geben können.

Eine Kombination von STM mit zeitaufgelöster Ellipsometrie für *in situ* Untersuchungen während des epitaktischen Wachstums könnte hierbei entscheidend zur Analyse der Schichtentstehung beitragen. Neben der Bestimmung der kritischen Schichtdicke und der Formulierung neuartiger Wachstumsmodelle lassen sich mit dieser Kombination von Messmethoden eine nahezu vollständige Charakterisierung des Schichtwachstums vornehmen. Da die hier gezeigten Ergebnisse beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum unter den verwendeten Wachstumsparametern eine kritische Schichtdicke teilweise schon nach Wachstumszeiten von $t_W \approx 40\,s$ bei $d_{krit} \approx 3\,nm$ belegen, sind aktuell zeitaufgelöste *in situ* STM-Aufnahmen aufgrund der Messgeschwindigkeitslimitierung im Bereich von 1 Minute/Bild mit dem bisherigen Aufbau nicht realisierbar. Die Möglichkeit, STM-Messungen mit Bildraten von 25 Bilder/s vorzunehmen, wurde bereits von Rost et al. [150] demonstriert. Eine Weiterentwicklung des *in situ* STM's, wie es in dieser Arbeit präsentiert wurde, für Messungen unter derartigen Geschwindigkeiten könnte dabei das Wachstum während der MOVPE mit einer einmaligen Genauigkeit beschreiben. Die Ursachen der Limitierung dieses Aufbaus hinsichtlich der Geschwindigkeit sind aktuell maßgeblich durch externe Einflüsse bestimmt und wurden im Kapitel 4 beschrieben.

Kapitel 7: Reifung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001)

In den vorherigen Kapiteln wurden verschiedene Voruntersuchungen als notwendige Voraussetzung für eine systematische Strukturierung von Quantenpunkten während der MOVPE beschrieben. Verschiedene Prozesse haben auch noch nach dem MOVPE-Wachstum einen entscheidenden Einfluss auf den Wachstumscharakter von Quantenpunkten und werden teilweise für eine gezielte Strukturierung dieser angewendet. Für eine systematische Optimierung der Quantenpunktstrukturen müssen diese Wachstumsmechanismen verstanden werden, da sie generell einen Einfluss auf die Quantenpunktentwicklung haben.

In diesem Kapitel steht die Kinetik von InAs-Quantenpunkten auf Si-dotierten $c(4 \times 4)$-rekonstruierten GaAs(001)-Oberflächen beim Ausheilen (engl. *annealing*) während der MOVPE im Zentrum der Betrachtung. Im Hauptteil dieses Kapitels wird erstmalig das Wachstum von Quantenpunkten während der Reifung beim Ausheilen der Probenoberfläche mit der Methode der *in situ* Rastertunnelmikroskopie (siehe Kapitel 4) analysiert. Die Reifung der InAs-Quantenpunkte wird entsprechend den theoretischen Modellen von Lifshitz, Slyozov und Wagner (LSW-Theorie) für die Ostwald-Reifung [24, 25] diskutiert werden. Durch die *in situ* STM-Aufnahmen wird erstmalig ein Zugang zur Erfassung der Wachstumsmechanismen während der Reifungsprozesse von Quantenpunkten ermöglicht und anhand der Ergebnisse diskutiert. Es wird gezeigt werden, dass eine Limitierung durch Materialtransport an den Grenzflächen den dominierenden Mechanismus für das Reifungsverhalten der InAs-Quantenpunkte darstellt.

7.1. Analyse von Quantenpunkt-Reifungsprozessen

Das Wachstum von InAs auf GaAs ist ein bereits intensiv erforschtes Materialsystem [151–153]. Dagegen ist die Physik von Reifungsprozessen bei Quantenpunkten noch ein generelles Diskussionsthema. In einzelnen Arbeiten wurden neben den Veränderungen der optischen und elektronischen Eigenschaften von InAs-Quantenpunkten auch die strukturellen Veränderungen durch Reifungsprozesse experimentell analysiert [154, 155]. Entscheidende strukturelle und optische Eigenschaften der Quantenpunkte konnten aber bisher nur *ex situ*, d.h. nach dem Wachstum, untersucht werden. Ein direkter Zugang zu den Wachstumsmechanismen von Reifungsprozessen war analytisch bisher während der MOVPE nicht möglich.

Wie in der theoretischen Beschreibung der Ostwald-Reifung in Kapitel 2.2.4 gezeigt wurde, hat die Probentemperatur einen großen Einfluss auf den Reifungsprozess. Neben einem gezieltem Tempern der Quantenpunkte während der MOVPE, um ein Reifen der Strukturen zu induzieren, treten temperaturbedingte Veränderungen von z.B. Quantenpunkten auch generell durch die nur langsame Abkühlungsphase mit Erfahrungswerten von ≈35°C/Min. nach dem Wachstum im MOVPE-Reaktor auf. Oberhalb von ≈300°C sind durch die thermische Aktivierung Strukturentwicklungen nach dem eigentlichen Wachstum durch Reifungseffekte noch sehr wahrscheinlich. Solche Einflüsse können nicht verhindert werden und stellen für eine *ex situ* Analyse von Nanostrukturen ein großes Problem dar, weil sie keine direkten Aussagen über die Oberflächenstrukturierungen zum Zeitpunkt direkt nach dem Wachstum zulassen und eine direkte Wachstumsprozesscharakterisierung während der MOVPE verfälscht wird. Um solche thermodynamisch oder kinetisch induzierten Wachstumsprozesse untersuchen zu können, sind *in situ* Messmethoden zur Strukturanalyse unumgänglich. Das folgende Beispiel zeigt aber die Grenzen von üblichen *in situ* Messmethoden für spezielle Strukturanalysen auf.

In Abbildung 7.1 sind repräsentativ drei verschiedene InAs-Quantenpunktproben, die unter identischen Wachstumsbedingungen gewachsen wurden, dargestellt. Diese wurden jedoch direkt nach dem Wachstum unter tBAs-Gegendruck bei 475°C jeweils unterschiedlich lang ausgeheilt (von links nach rechts: 1 Min., 4 Min. und 36 Min.), anschließend abgekühlt und *ex situ* mit AFM vermessen. Die Oberflächentopografie ist hier repräsentativ für die gesamte Probenoberfläche in einem Bereich von $2\,\mu m \times 2\,\mu m$ dargestellt. Eine deutliche Abnahme der mittleren Dichte und Zunahme der mittleren Größe der InAs-Quantenpunkte ist mit zunehmender Reifungsdauer sichtbar.

Während aus den AFM-Proben eine eindeutige Tendenz in den Veränderungen der Quantenpunktstrukturen bei zunehmender Reifungszeit zu sehen ist, zeigen zeitaufgelöste *in situ* Multikanal-RAS-Spektren (siehe Kapitel 3.2) nur in den ersten Sekunden nach dem QP-Wachstum eine Veränderung der Spektren (Abb. 7.2 links), die der Bildung von InAs-Quantenpunktstrukturen zugeschrieben werden kann [156]. Leichte Veränderungen der Spektren in den darauf folgenden 12 Sekunden könnten auf mögliche Wachstumsprozesse der Quantenpunkte durch Materialeinbau aus der Benetzungsschicht hindeuten. Im darauf

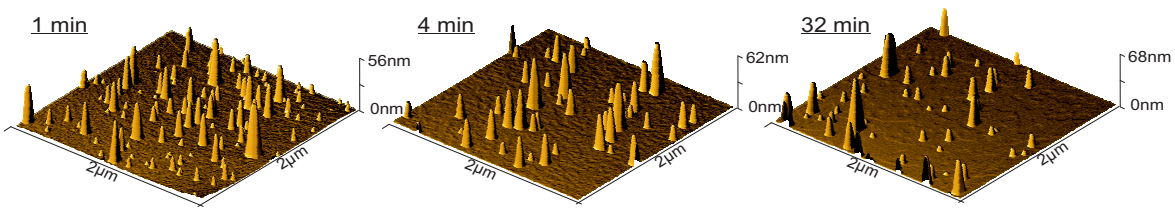


Abbildung 7.1: *Ex situ* AFM-Aufnahmen von InAs-Quantenpunkten nach unterschiedlichen Ausheilzeiten bei 475°C (1 Min., 4 Min. und 32 Min.) auf $c(4\times4)$-rekonstruierten GaAs(001)-Oberflächen. Die Abnahme der mittleren Dichte und Zunahme der mittleren Größe der InAs-Quantenpunkte mit zunehmenden Ausheilzeiten folgen den Entwicklungskriterien der Reifung.

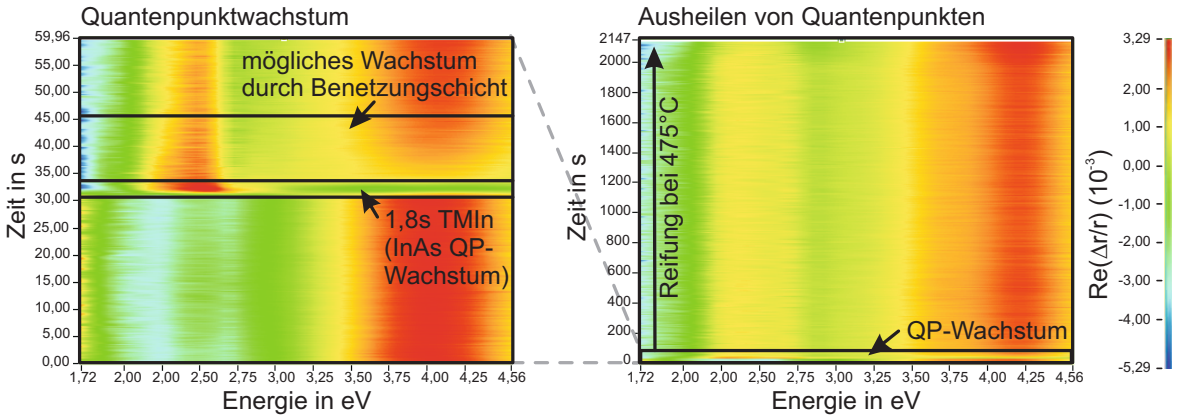


Abbildung 7.2: Zeitaufgelöste *in situ* RAS-Messungen der 16 Kanal-RAS (Kapitel 3.2) während des Wachstums (links) und anschließendem Ausheilen (rechts) von InAs-Quantenpunkten bei 475°C. Während des Wachstums ist eine Oberflächenänderung von der GaAs $c(4 \times 4)$ zu einer InAs (2×4)-ähnlichen Rekonstruktion sichtbar. Der anschließende Ausheilungsprozess über 32 Min. zeigt keine weitere Veränderung im RAS-Spektrum.

folgenden Ausheilungsprozess über 32 Min. bei 475°C (Abb. 7.2 rechts) zeigen sich keine weiteren Veränderungen im Spektrum. Die RAS ist zwar eine sehr oberflächenempfindliche Messmethode, gibt aber in diesem speziellen Fall nur Informationen über die Materialmengenveränderung während des Wachstums. Isotrope Strukturen, wie in diesem Fall, können unabhängig von ihrer Anordnung mit der RAS nicht gemessen werden. Bei Strukturgrößen im Bereich der Wellenlänge werden *Mie*-Streuungen an den Quantenpunkten erwartet [157]. Die Quantenpunktstrukturen sind jedoch deutlich unterhalb dieses Limits. Daher ist die RAS für Strukturgrößen auf Skalen deutlich unterhalb der Wellenlänge des anregenden Lichtes ebenfalls nicht empfindlich genug.

In situ Experimente durch Spektroskopische Ellipsometrie erlauben ebenso unzureichende Aussagen über den Reifungscharakter der Quantenpunkte während der MOVPE. Zeitaufgelöste Ellipsometrie-Transienten bei 4,5 eV (Abb. 7.3) zeigen nach dem Quantenpunktwachstum ebenso keine signifikanten Signalveränderungen im Transienten des Imaginäranteils ($< \varepsilon_2 >$) der dielektrischen Funktion und auch in den Streulichtverlusten s_0 an den InAs-Inseln. Die letzteren wurden über die Intensität I_r des reflektierten Lichtes, die über den Stokes-Parameter s_0 der Ellipsometrie-Messung zugänglich ist, bestimmt und können ein Indikator für Strukturveränderungen der Quantenpunktgrößen sein. Deutlich zu sehen sind die Signalveränderungen während des QP-Wachstums, die durch das Inselwachstum zu höheren Streulichtverlusten im s_0-Signal und im $< \varepsilon_2 >$-Signal durch die InAs-Bedeckung zu einer Veränderung führen. Im anschließenden Reifungsschritt ist über 45 Minuten bis zum Abkühlen der Probe jeweils nur ein konstantes Signal zu messen. Wie bei der RAS wird die Empfindlichkeit dieser Messmethode bei der Analyse solcher Strukturgrößen durch die Wellenlänge des Lichtes stark eingeschränkt.

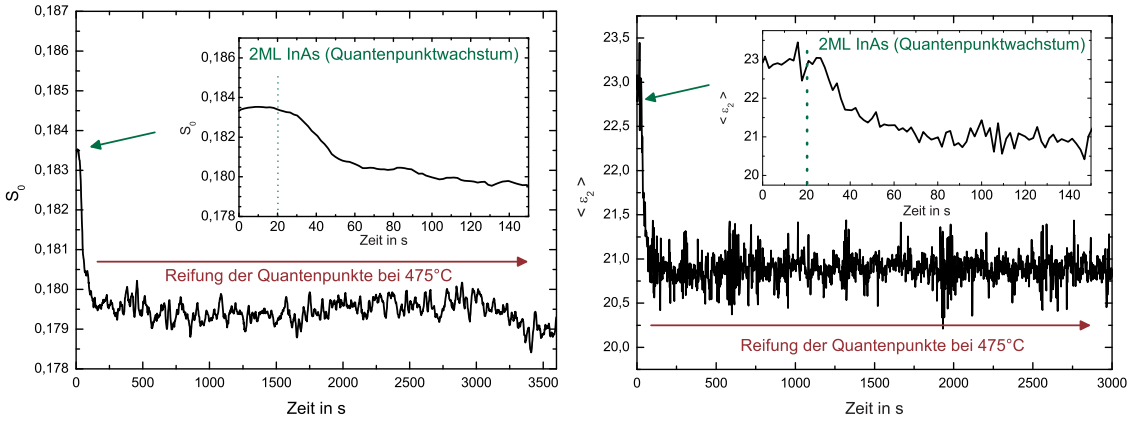


Abbildung 7.3: Zeitaufgelöste *in situ* Ellipsometrie-Messungen bei 4,5 eV während der Reifung von InAs-Quantenpunkten. Sowohl im s_0- als auch im $< \varepsilon_2 >$-Signal sind nach dem Quantenpunktwachstum keine Veränderungen erkennbar. Ein Reifungscharakter der InAs-Quantenpunkte lässt sich mit dieser Messmethode nicht verfolgen.

Mit *ex situ* Messmethoden, wie die hochauflösende Röntgendiffraktometrie (XRD), konnten nach der Reifung ebenfalls keine Aussagen über strukturelle Veränderungen, z.B. hinsichtlich des Verspannungsgrades der InAs-Quantenpunkte, nach der Reifung gewonnen werden. XRD-Untersuchungen des asymmetrischen Reflexes (422) von InAs wurden durch *Reciprocal-Space-Maps* vorgenommen, konnten aber bedingt durch die Empfindlichkeit dieser Methode keine Unterschiede des QP-Signals vom Hintergrundrauschen im Messsignal messen. Strukturelle Aussagen über Nanostrukturen dieser Größe sind nur bedingt mit diesen Messtechniken möglich.

Um Aussagen über die beteiligten Wachstumsprozesse und strukturellen Veränderungen während der Reifung von Quantenpunkten machen zu können, wurden erstmalig zeitaufgelöste *in situ* STM-Untersuchungen während MOVPE-Wachstumsexperimente durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden. Die obigen Betrachtungen machen deutlich, dass nur durch diese Messmethode der Zugang zur Untersuchung von Strukturveränderungen dieser Größenordnung auf Probenoberflächen im Realraum gewonnen werden kann.

7.2. Probenpräparation für die Reifungsexperimente

Die Probenpräparation bekommt innerhalb dieser Forschungsarbeit eine besondere Gewichtung. Eine Analyse der Wachstumsmechanismen während der Reifung, wie sie in Kapitel 2.2.4 für ein *diffusions-* bzw. *grenzflächenlimitiertes* Wachstum gezeigt wurde, erfordern hohe Anforderungen an die Präparation der Halbleiteroberflächen, da diese Reifungsprozesse nur sehr gering voneinander zu unterscheiden sind (Vergleich zwischen Gl. 2.22 und Gl. 2.23). Auf diese Weise wird eine hohe Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der QP-

Wachstumsprozesse gewährleistet. Alle Proben wurden für die folgenden Untersuchungen dazu unter exakt gleichen Bedingungen präpariert.

7.2.1. GaAs(001) *c*(4×4)-Oberfläche

Die Reifungsexperimente in diesem Kapitel wurden auf Si-dotierten $c(4\times4)$-rekonstruierten GaAs (001)-Substraten mit einer Verkippung von $\pm0{,}1°$ und mit einer vom Hersteller angegebenen Ladungsträgerkonzentration von $1\times10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf Teilstücken des gleichen Wafers vorgenommen. Die As-reiche $c(4\times4)$-rekonstruierte GaAs-Oberfläche ist hinsichtlich ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften untersucht und sehr gut verstanden worden [151, 152].

Zur Präparation dieser Oberflächenrekonstruktion wurde eine natürliche Oxidschicht zu Beginn in einem Deoxidationsschritt durch Hochheizen der Substrate auf 650°C unter H_2-Fluss (3 l/Min. und 10 kPa) bei 100 mbar Reaktordruck entfernt. Oberhalb von 200°C wurde die GaAs-Oberfläche jeweils mit 100 Pa AsH_3 oder 2,5 Pa tBAs stabilisiert, um die Desorption von Arsen-Atomen aus den Halbleiterschichten zu verhindern. Durch das anschließende Wachstum einer GaAs-Pufferschicht bei 650°C wird eine einheitliche monolagenglatte Oberfläche erreicht. Wachstumsuntersuchungen zeigen bei 0,5 Pa TMGa für 20 Min. bzw. bei 1,0 Pa TEGa für 30 Min. mit 2,5 Pa tBAs oder 100 Pa AsH_3 eine vollständige Ausbildung einer $c(4\times4)$-rekonstruierten GaAs-Oberfläche. Die GaAs-Pufferschichtdicke kann durch die Messung von RAS-Oszillationen während des Wachstums [139, 140] unter den jeweiligen Ausgangsstoffen auf $\approx$500 nm $\pm$ 50 nm abgeschätzt werden.

In situ RAS-Spektren in Abbildung 7.4 zeigen nach dem Wachstum der Pufferschicht mit TMGa einen typischen Verlauf, der durch STM-Voruntersuchungen als As-reiche $c(4\times4)$-rekonstruierte GaAs-Oberfläche identifiziert werden kann [156]. Im Spektrum sind deutlich für diese Rekonstruktion das charakteristische Minimum bei 2,6 eV und Maximum bei 4 eV erkennbar, die Rückschlüsse auf die Volumenzustände im GaAs geben [153]. Die Rekonstruktion der Oberfläche kann dabei sowohl unter AsH_3- als auch unter tBAs-Stabilisierung sowie beim Umschalten zwischen beiden erhalten werden. *Ex situ* AFM-Untersuchungen demonstrieren eine defektfreie „monolagen"-glatte GaAs(001)-Oberfläche (Abb. 7.5 bei 0 ML). Diese Oberfläche stellt den Ausgangspunkt für das InAs-QP-Wachstum bei allen Probenserien dar.

7.2.2. InAs-Quantenpunktwachstum auf GaAs(001)

Die InAs-Quantenpunktentstehung auf GaAs(001) während der MOVPE ist ein gut verstandener Wachstumsprozess und wird durch zahlreiche Forschungsarbeiten belegt [156, 158, 159]. In einer Serie mit unterschiedlichen InAs-Bedeckungen wurden die Wachstumszeiten für das InAs-QP-Wachstum auf GaAs optimiert. Das Wachstum von InAs erfolgt bei 100 mbar unter 2,5 Pa tBAs, 0,5 Pa TMIn und 3 l/Min. H_2 als Trägergas bei Wachstumstemperaturen von $T_W = 475$°C. Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 7.5 zeigen die typischen

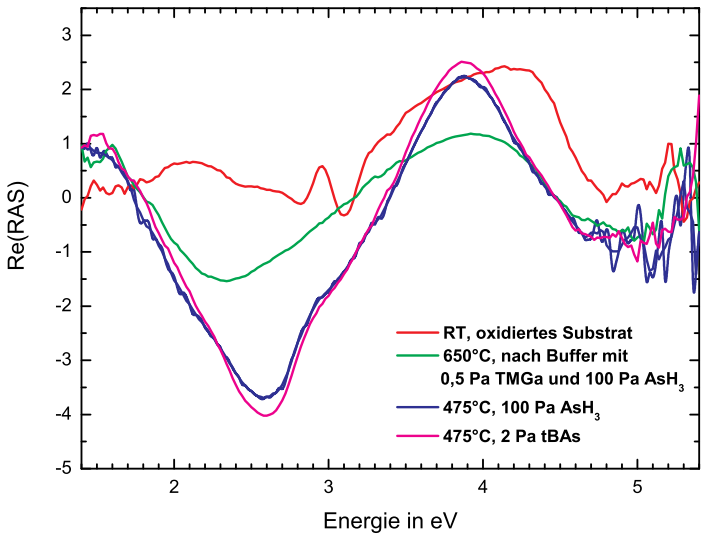


Abbildung 7.4: RAS-Spektren der GaAs-Oberfläche während der Probenpräparation mit TMGa. Nach dem 20-minütigen Wachstum der GaAs-Pufferschicht ist die Ausbildung einer $c(4\times4)$-rekonstruierten GaAs(001)-Oberfläche an den charakteristischen Extrempunkten bei 2,6 eV und 4 eV deutlich zu erkennen. Ein Umschalten zwischen den *As*-Ausgangsstoffen hat keinen Einfluss auf die Rekonstruktion dieser Oberflächen. Beim Wachstum mit TEGa konnten die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

Wachstumscharakteristika für das erwartete SK-Wachstum bei InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001) durch eine Gitterfehlanpassung zwischen InAs und GaAs von ≈7,2%. Mit zunehmender Bedeckung auf dem GaAs-Substrat zeigt sich die Ausbildung der Benetzungsschicht (≈ 0,5 ML), den Übergang von 2D- zum 3D-Wachstum (≈1,6 ML), bei ≈2 ML die Ausbildung von InAs-Quantenpunkten mit hoher Dichte ($2\cdot10^{10}cm^{-2}$) und einem geringen mittleren Radius von $\bar{R}(t)\approx 35\,nm$ und schließlich die Relaxierung durch Ausbildung von Clustern mit Versetzungen (≈3 ML). Für die folgenden Untersuchungen der Quantenpunkte wurde daher die Wachstumszeit von $t_{QP} = 1,8\,\mathrm{s}\pm0,2\,\mathrm{s}$ unter den beschriebenen Wachstumsparametern für eine InAs-Bedeckung von ≈2 ML für die weiteren Experimente festgelegt. RAS-Untersuchungen in Abbildung 7.6 zeigen beim InAs-Quantenpunktwachstum die Ausbildung von der GaAs-Oberfläche zu einer (2×4)-ähnlichen InAs-Oberfläche, wie es u.a. in der Arbeit von Steimetz et al. [156] beschrieben wurde.

Als Anmerkung sei hier nochmals erwähnt, dass eine Inkonsistenz zwischen den strukturellen Eigenschaften der Quantenpunkte zum Zeitpunkt während der MOVPE und zum Zeitpunkt bei anschließenden *ex situ* AFM-Untersuchungen vorhanden sein kann. Neben möglichen Reifungsprozessen während des Abkühlens der Probe im Reaktor, zeigen sich in den AFM-Aufnahmen bei der Ausbildung der Benetzungsschicht ebenfalls Unterschiede. Deutlich sind auf den monoatomaren Stufen des GaAs kleine Inseln in Höhe der GaAs-Monolage ($\approx 0,4\,\mathrm{nm}$) zu erkennen, die das 2D-Wachstum der InAs-Benetzungsschicht unterhalb der kritischen Schichtdicke beschreiben. Aufgrund der hohen Temperaturen von 475°C bei der Bildung der Benetzungsschicht und der niedrigen Aktivierungsenergien für Diffusionsprozesse sind zu diesem Zeitpunkt des Wachstums keine stabilen Zustände auf den Oberflächen zu erwarten. Erst durch das Abkühlen der Probe können sich diese Zustände ausbilden. Diese Inkonsistenzen motivieren zusätzlich den Einsatz eines STM's zur *in situ* Charakterisierung der Probenoberflächen während des MOVPE-Wachstums.

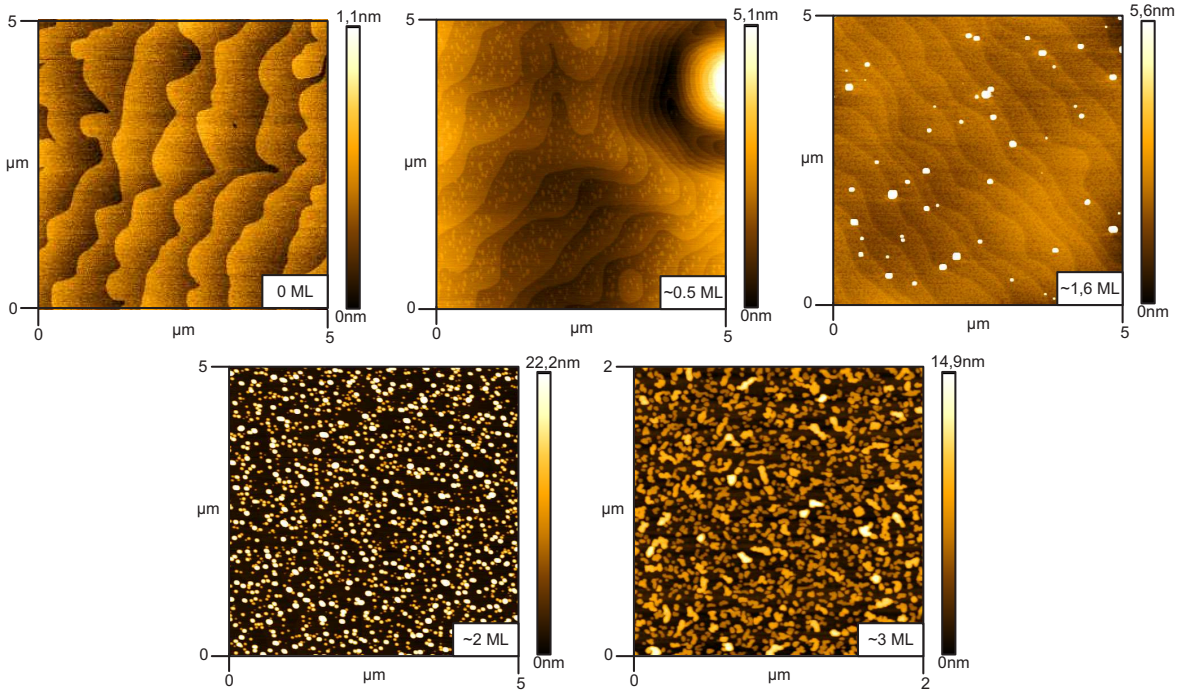


Abbildung 7.5: AFM-Aufnahmen des SK-Wachstums von InAs-Quantenpunkten auf Si-dotiertem GaAs(001) bei unterschiedlichen InAs-Bedeckungen. Die AFM-Aufnahmen zeigen die Ausbildung der Benetzungsschicht ($\approx$ 0,5 ML) auf dem GaAs-Substrat, den Übergang von 2D- zum 3D-Wachstum ($\approx$1,6 ML), Ausbildung von InAs-Quantenpunkten mit hoher Dichte ($\approx$2 ML) und die Relaxierung durch Ausbildung von Clustern ($\approx$3 ML).

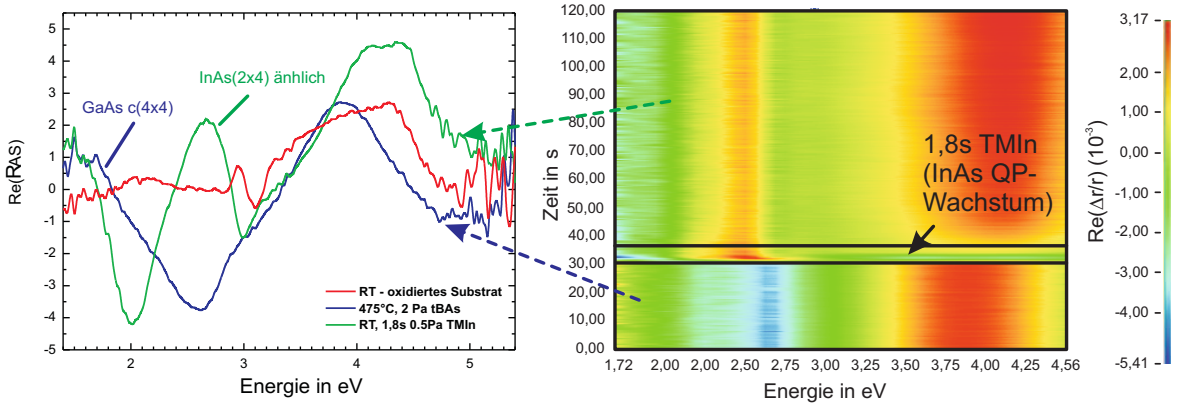


Abbildung 7.6: RAS-Spektren und -Transienten während des InAs-Wachstums. Links: RAS-Spektren vor und nach 1,8 s 0,5 Pa TMIn. Eine Rekonstruktionsänderung von einer GaAs(001)-$c(4\times4)$ zu einer InAs-(2×4)-ähnlichen Oberfläche [156] ist nach dem Wachstum von $\approx$2 ML InAs sichtbar. Rechts: 16-Kanal RAS-Spektren während des QP-Wachstums. Deutlich ist das InAs-Wachstum und die beschriebene Rekonstruktionänderung sichtbar. Eine Stabilisierung der rekonstruierten Oberfläche stellt sich schon wenige Sekunden nach dem Wachstum ein.

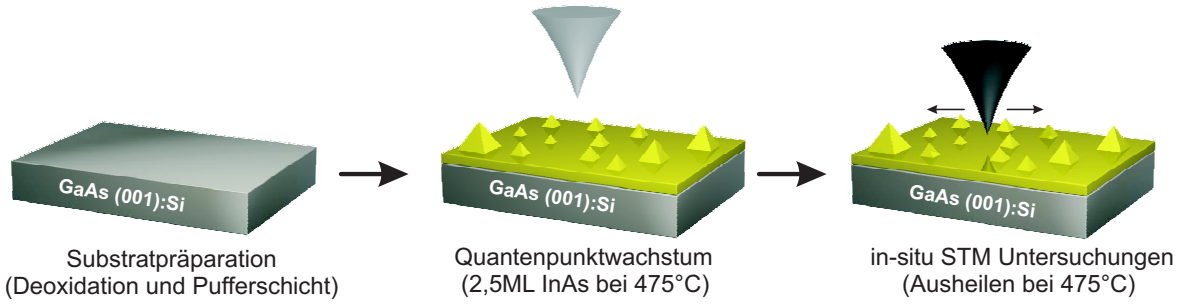


Abbildung 7.7: Schematische Darstellung der Untersuchungsprozedur mit dem *in situ* STM. In einem Abstand von ca. 2 cm zwischen STM-Spitze und Probe wird die Probenoberfläche durch einen Deoxidationsschritt und dem Wachstum einer GaAs-Pufferschicht präpariert. Direkt nach dem anschließenden Wachstum der InAs-Quantenpunkte wird die Spitze angenähert und die STM-Untersuchungen während des Ausheilens gestartet.

7.3. Reifung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001) während des Ausheilens

Die zum Beginn dieses Kapitels gezeigten Untersuchungen während der MOVPE haben demonstriert, dass Reifungsprozesse am Beispiel von InAs-Quantenpunkten auf GaAs (Abb. 7.1) mit üblichen *ex situ* Messmethoden wie z.B. AFM zwar bestätigt werden können, eine *in situ* Charakterisierung des Wachstums mit den üblichen Messmethoden aber nicht möglich ist (siehe Abb. 7.2).

Um das Verständnis der Wachstumsmechanismen während der Reifung von Quantenpunkten zu verbessern, werden im Folgenden Reifungsprozesse von InAs-Quantenpunkten beim Ausheilen der Proben während der MOVPE untersucht. Durch den Einsatz des in Kapitel 4 vorgestellten Rastertunnelmikroskops wird der Zugang zur *in situ* Wachstumsanalyse der Reifungsprozesse ermöglicht.

Nach der Herstellung der InAs-Quantenpunkte, wie es zuvor beschrieben wurde, wird die Reifung durch einen Ausheilungsschritt erzielt, bei dem die Proben konstant bei bestimmten Temperaturen und Gasatmosphären getempert werden. Die Reifung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001) während der MOVPE wurde bei 475°C und 300°C *in situ* erstmalig mit STM untersucht. Zusätzlich wurden zur *in situ* Wachstumskontrolle zeitgleich SE-Untersuchungen durchgeführt.

Die *in situ* Analyse mit dem STM, wie es in Kapitel 4 vorgestellt wurde, erfolgt über eine spezielle Aufnahmeprozedur, die als typischer Verlauf in Abb. 7.7 dargestellt ist. Während der Deoxidation des Substrates bei 650°C wird die STM-Spitze weit entfernt von der Probenoberfläche unter aktiver Kühlung gesichert (ca. 2 cm von der Probenoberfläche), um das Risiko der Depolarisation des Scannerpiezos so gering wie möglich zu halten. Nach dem Wachstum der GaAs-Pufferschicht und der Ausbildung einer $c(4\times4)$-rekonstruierten GaAs-Oberfläche wird die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die anschließende

Konditionierung der STM-Spitze erfolgt über Einscanprozesse auf der präparierten GaAs-Oberfläche. Diese Konditionierung kann wie bei kommerziellen STM's mehrere Stunden dauern. Während dieser Zeit wird die Probe unter N_2-Atmosphäre gehalten, um eine Oxidation der Oberfläche zu verhindern. RAS-Untersuchungen haben gezeigt, dass innerhalb der ersten 6 Stunden nach der Präparation keine Beeinträchtigung der GaAs-Oberfläche unter diesen Bedingungen messbar ist.

Das InAs-QP-Wachstum (wie beschrieben) wird im nächsten Schritt mit leicht zurückgezogener STM-Spitze durchgeführt, um ein Wachstum am Spitzenende und damit eine mögliche Veränderung der Zustandsdichte ρ_{Spitze} zu minimieren. Anschließend wird die STM-Spitze in kurzer Zeit ($\approx$3 min) an die Probe angenähert und die *in situ* STM-Untersuchungen während des Ausheilens der Probe vorgenommen. Um eine Stickstoffdesorption von der Halbleiteroberfläche zu verhindern, wurde mit 3 l/min H_2 und 2,5 Pa tBAs die Halbleiteroberfläche bei Temperaturen oberhalb von 300°C stabilisiert. Dadurch wird eine Voraussetzung für die LSW-Theorie aus Gl. 2.21, ein konstantes InAs-Gesamtvolumen während der Reifung zu gewährleisten, erfüllt.

SE und zeitaufgelöste Ellipsometrie werden zu den *in situ* STM-Untersuchungen zur Wachstumskontrolle des InAs-Quantenpunktwachstums durchgeführt. Abbildung 7.8 zeigt die SE-Spektren vor und nach der Präparation der GaAs-Oberfläche, sowie nach dem Wachstum der InAs-Quantenpunkte. Die Simulationen bestätigen die Präparation einer glatten GaAs(001) $c(4\times4)$-Oberfläche. Der Ellipsometrie-Transient bei 4,5 eV zeigt die Veränderung während des InAs-Wachstums. Simulationen des Ellipsometrie-Transienten und des SE-Spektrums nach dem Wachstum zeigen die besten Ergebnisse für ein InAs-Wachstum auf GaAs von 2 ML$\pm$0,5 ML InAs. Details zur Modellierung der Ellipsometrie-Spektren bei unterschiedlichen InAs-Belegungsraten auf GaAs(001)-Oberflächen können aus den Arbeiten von Steimetz et al. [142] entnommen werden.

Durch die Kombination von *in situ* STM und SE wird eine mögliche Wachstumskontrolle sowohl für die Präparation der GaAs-Oberfläche als auch für das Wachstum der InAs-Quantenpunkte erzielt, die für die folgenden Reifungsuntersuchungen eine gleiche Grundvoraussetzung für alle Proben ermöglicht.

7.3.1. Ausheilen von InAs-Quantenpunkten bei 475 °C

Abbildung 7.9 zeigt die *in situ* STM-Sequenz während der Reifung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001) bei 475°C über $\approx$40 Min. mit 4,5 min/STM-Bild. Die ortsaufgelösten STM-Aufnahmen im gleichen Scanfeld von $5\mu m \times 5\mu m$ wurden bei einer Tunnelspannung von $U_{Tunnel} \approx -3\,V$ und einem Tunnelstrom von $I_{Tunnel} \approx 1\,nA$ durchgeführt. Die Sequenz startet bei 42 Minuten nach der Bedeckung der GaAs-Oberfläche mit 2 ML InAs bzw. nach 42 Minuten Reifung. Erst zu diesem Zeitpunkt war die STM-Spitze entsprechend stabil, um die InAs-Quantenpunkte hinreichend aufzulösen.

Die erste STM-Aufnahme bei 42 Min. zeigt viele punktförmige Strukturen auf der Oberfläche mit einem Durchmesser unterhalb von 100 nm, die sich, wie in den Voruntersuchungen

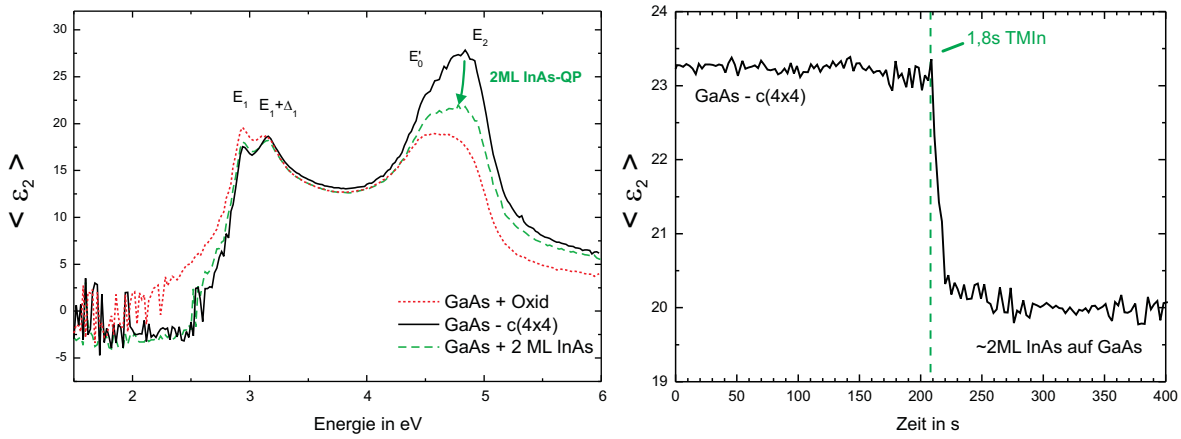


Abbildung 7.8: InAs-QP-Wachstumskontrolle bei 475°C mit SE simultan zur *in situ* STM-Analyse. Die SE-Spektren vor der Deoxidation, vor dem Wachstum und nach dem Wachstum (links) und der Ellipsometrie-Transient bei 4,5 eV während des InAs-Wachstums ermöglichen parallel zur *in situ* STM-Analyse eine optische *in situ* Wachstumskontrolle. Simulationen der SE-Messungen bestätigen jeweils die Präparation einer glatten GaAs(001)-Oberfläche und des InAs-Wachstums von 2 ML.

gezeigt wurde, als InAs-Quantenpunkte deuten lassen. Dabei ist vom oberen zum unteren Bereich dieses Bildes eine deutliche Verbesserung der STM-Spitzengeometrie durch eine zunehmende Auflösung der Strukturgrößen zu erkennen. Da die gemessenen Strukturen eine Faltung der Spitzengeometrie darstellen, erscheinen die InAs-QP-Strukturen im oberen Teil der ersten Aufnahmen noch stark vergrößert. Dies ist aber in den darauf folgenden Aufnahmen nicht mehr zu erkennen, da sich die Form der Spitze verbessert hatte. Bei zunehmender Messzeit bei 475°C ist eine tendenzielle Veränderung der Strukturen in den STM-Aufnahmen zu erkennen: Die mittlere Dichte der Quantenpunktstrukturen nimmt deutlich ab, während gleichzeitig einzelne QP-Strukturen verbleiben.

Die statistische Auswertung der Strukturentwicklung wird in Abb. 7.10 gezeigt. Dazu wurden die Strukturen in drei Klassen hinsichtlich ihrer Durchmesser eingeteilt: Quantenpunkte (<40 nm), kleine Cluster (40-75 nm) und große Cluster (>75 nm). Exemplarisch ist diese Einteilung in Abb. 7.10 (links) dargestellt. Ein Vergleich der zeitlichen Entwicklung dieser Strukturen während des Ausheilens der Oberfläche zeigt in Abb. 7.10 (rechts) eine schnelle Abnahme in der mittleren Dichteverteilung der Summe aller Strukturen $\rho_S(t)$. Dieses Verhalten wird durch die schnelle Abnahme der QP-Dichte $\rho_{QP,in-situ}(t)$ in den ersten Minuten hauptsächlich motiviert. Gleichzeitig zeigt sich ein konstantes Verhalten der Entwicklung kleiner Clusterstrukturen $\rho_{KC,in-situ}(t)$ bei einer leichten Zunahme der großen Clusterstrukturen $\rho_{GC,in-situ}(t)$. Diese zeitliche Entwicklung der Strukturen ist ein charakteristisches Verhalten, wie es nach der LSW-Theorie für die Ostwald-Reifung in Kapitel 2.2.4 beschrieben wurde.

In der Formulierung der LSW-Theorie für 3-dimensionale Strukturen auf einem 2-dimensionalen Substrat können die beteiligten Wachstumsmechanismen während der Ostwald-

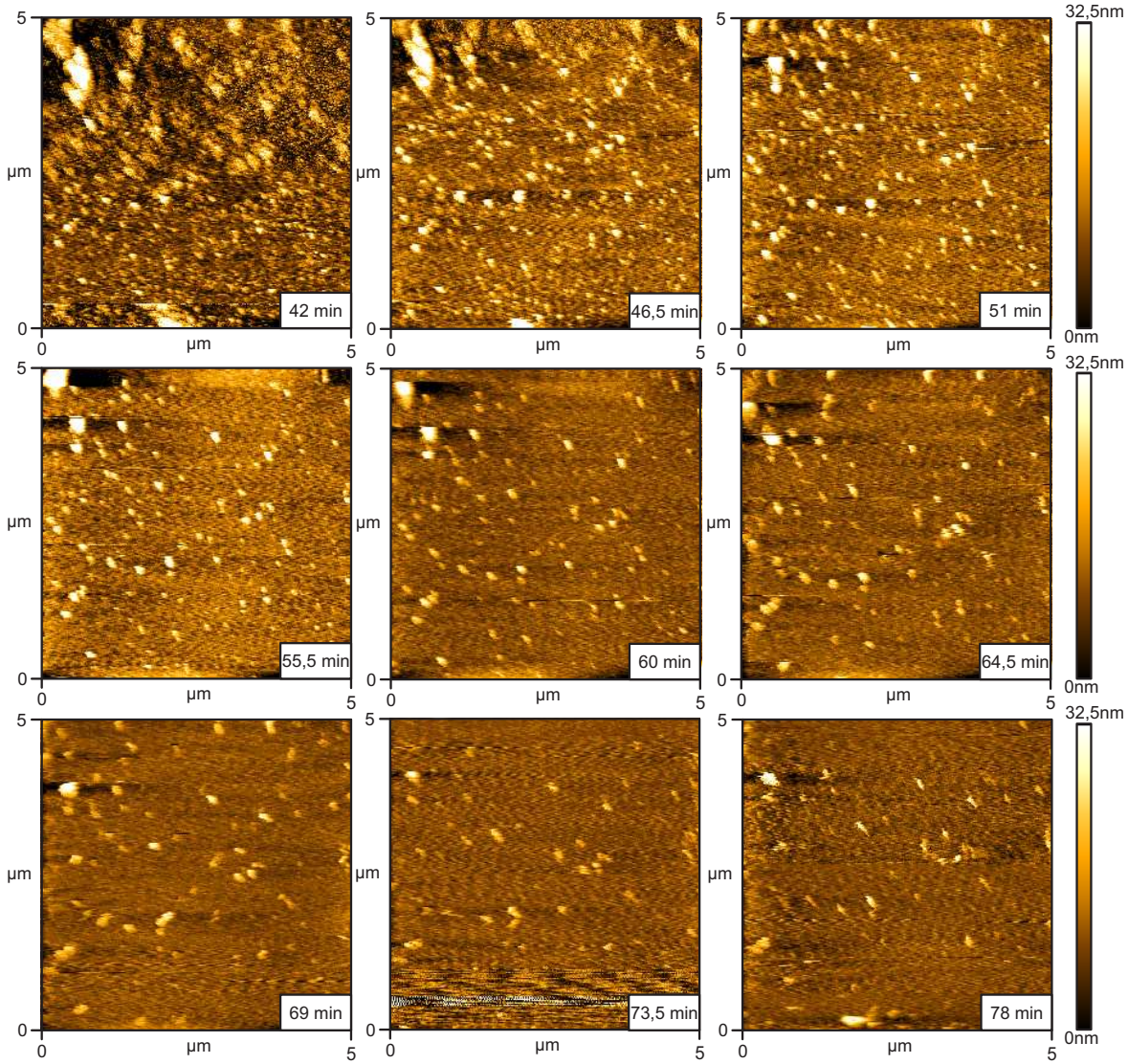


Abbildung 7.9: *In situ* STM-Sequenz beim Ausheilen von InAs-Quantenpunkten bei 475°C unter 2,5 Pa tBAs zur As-Stabilisierung während der MOVPE. Die STM-Sequenz startet bei 42 Minuten nach dem QP-Wachstum. Mit zunehmender Reifungszeit ist deutlich eine Verringerung der mittleren Dichte in den STM-Aufnahmen zu erkennen. Gleichzeitig zeigen einige Strukturen eine geringe Zunahme ihrer Größe während andere unverändert verbleiben, wie es für die Ostwald-Reifung charakteristisch ist.

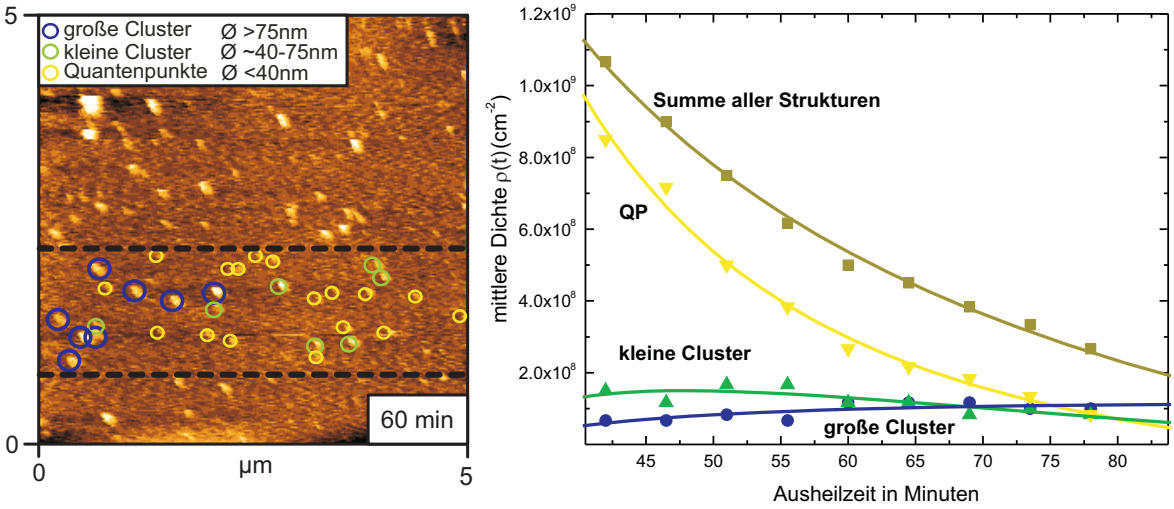


Abbildung 7.10: Statistische Auswertung der Morphologieveränderungen während des Ausheilens der InAs-Quantenpunkte. Links: Exemplardarstellung der Strukturanalyse in drei größenabhängige Strukturklassen. Rechts: Reziproke Darstellung der Zeitentwicklung der Strukturklassen nach mittlerer Dichte während des Ausheilens.

Reifung aus der Verteilungsfunktion $f(R,t)$ durch eine Zeitentwicklung des mittleren Radius $\bar{R}(t)$ ausgedrückt werden:

$$\bar{R}(t) \propto t^n \qquad \text{mit} \qquad n = \begin{cases} \frac{1}{4}, & \text{für ein diffusionslimitiertes Wachstum} \\ \frac{1}{3}, & \text{für ein grenzflächenlimitiertes Wachstum} \end{cases} \tag{7.1}$$

Unter der Gültigkeit von Gl. 2.21 gilt analog für die zeitliche Entwicklung der Dichtefunktion $\rho(t)$ der InAs-Strukturen:

$$\rho(t) \propto t^n \qquad \text{mit} \qquad n = \begin{cases} -\frac{3}{4}, & \text{für ein diffusionslimitiertes Wachstum} \\ -1, & \text{für ein grenzflächenlimitiertes Wachstum} \end{cases} \tag{7.2}$$

Ein Vergleich dieser charakteristischen Wachstumsmechanismen mit den *in situ* STM-Messdaten wurde in Abb. 7.11 durchgeführt. Eine Darstellung der Entwicklung der mittleren Dichte ρ_S über die jeweilige Zeitabhängigkeit ($t^{-\frac{3}{4}}$ für diffusionslimitiertes bzw. t^{-1} für grenzflächenlimitiertes Wachstum) zeigt den Unterschied zwischen den Messdaten (schwarz) und dem berechneten theoretischen Verlauf (rot). Obwohl mit dem Auge ein signifikanter Unterschied im Vergleich der beiden Graphen zwischen den beiden Wachstumsmechanismen kaum zu erkennen ist, zeigt ein Vergleich der beiden arithmetischen Mittelwerte untereinander eine ≈41%-ige bessere Anpassung für den Zeitverlauf nach t^{-1} als für $t^{-\frac{3}{4}}$. Dies lässt auf ein grenzflächenlimitiertes Wachstum der InAs-Quantenpunkte während der Ostwald-Reifung bei 475°C schliessen, d.h. das Wachstum wird durch die Materialanlagerung an bzw. Materialablösung von den InAs-Strukturen limitiert. Schlussfolgernd wird somit für die Entwicklung von $\rho_{S,in-situ}(t)$ angenommen:

$$\rho_{S,in-situ}(t) \propto t^{-1} \qquad \text{für InAs-Quantenpunkte auf GaAs(001) bei 475°C} \tag{7.3}$$

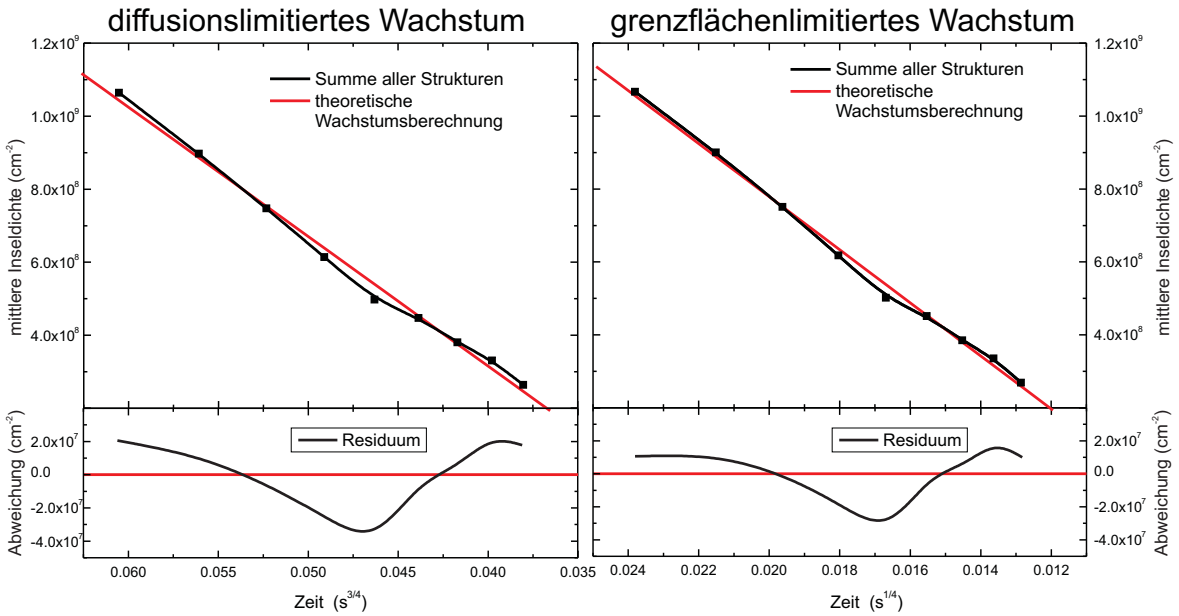


Abbildung 7.11: Vergleich der Wachstumsmechanismen mit den *in situ* Messdaten.

Dieses Ergebnis wird auch erwartet, da in Relation die Materialanlagerung bzw. Materialablösung einen langsameren Prozess als die Diffusion von Material darstellt. Die Zeit für das Wachstum einer Monolage liegt im Bereich von Sekunden, während die der Reifung im Bereich von Minuten verläuft.

Ex situ AFM-Aufnahmen der InAs-QP-Probe nach der Reifung zeigen in Abbildung 7.12 ein vergleichbares Quantenpunktwachstum in Dichte und Strukturgröße, wie es bei den *in situ* STM-Untersuchungen während der Reifung im letzten Bild bei 78 Minuten beobachtet wurde. Ein lokaler Einfluss der STM-Messung auf den Reifungsprozess wird daher ausgeschlossen.

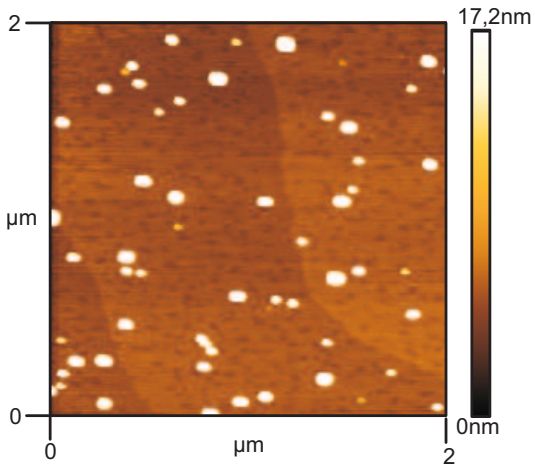


Abbildung 7.12: InAs-Quantenpunktprobe nach den STM-Untersuchungen. Die *ex situ* AFM-Aufnahme zeigt eine ähnliche Quantenpunktanordnung in Dichte und Größe, wie in der letzten STM-Aufnahme in Abb 7.9. Ein lokaler Einfluss der STM-Messung auf den Reifungsprozess wird ausgeschlossen.

7.3.2. Ausheilen von InAs-Quantenpunkten bei 300 °C

Analog zu den *in situ* STM-Analysen während der Reifung der InAs-Quantenpunkte bei 475°C wurden ebenfalls Experimente zur Reifung bei 300°C durchgeführt. Bei diesen Probentemperaturen ist die thermische Aktivierungsenergie für eine Desorption von As-Atome aus den Halbleiteroberflächen zu niedrig. Nach dem Wachstum von 2 ML InAs auf GaAs(001) bei 475°C ist somit eine As-Stabilisierung der Halbleiteroberflächen durch tBAs bei 300°C nicht mehr notwendig. Interaktionen der As-Atome mit der Spitzen-Proben-Konditionierung konnten auf diese Weise minimiert werden.

Die *in situ* STM-Sequenz bei 300°C ist in Abbildung 7.13 dargestellt und beginnt nach einer notwendigen Rekonditionierung der STM-Spitze und dem Abkühlen der Probe von 475°C auf 300°C bei 51 Minuten nach dem QP-Wachstum. Analog zur vorherigen Sequenz wurden die STM-Messungen bei einer Tunnelspannung von $U_{Tunnel} \approx -3V$ und einem Tunnelstrom von $I_{Tunnel} \approx 1\,nA$ mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 4 min/Bild durchgeführt. Durch die Wahl des Scanfeldes von $1,5\mu m \times 1,5\mu m$ lassen sich Aussagen über die Strukturentwicklung einzelner InAs-Quantenpunkte vornehmen.

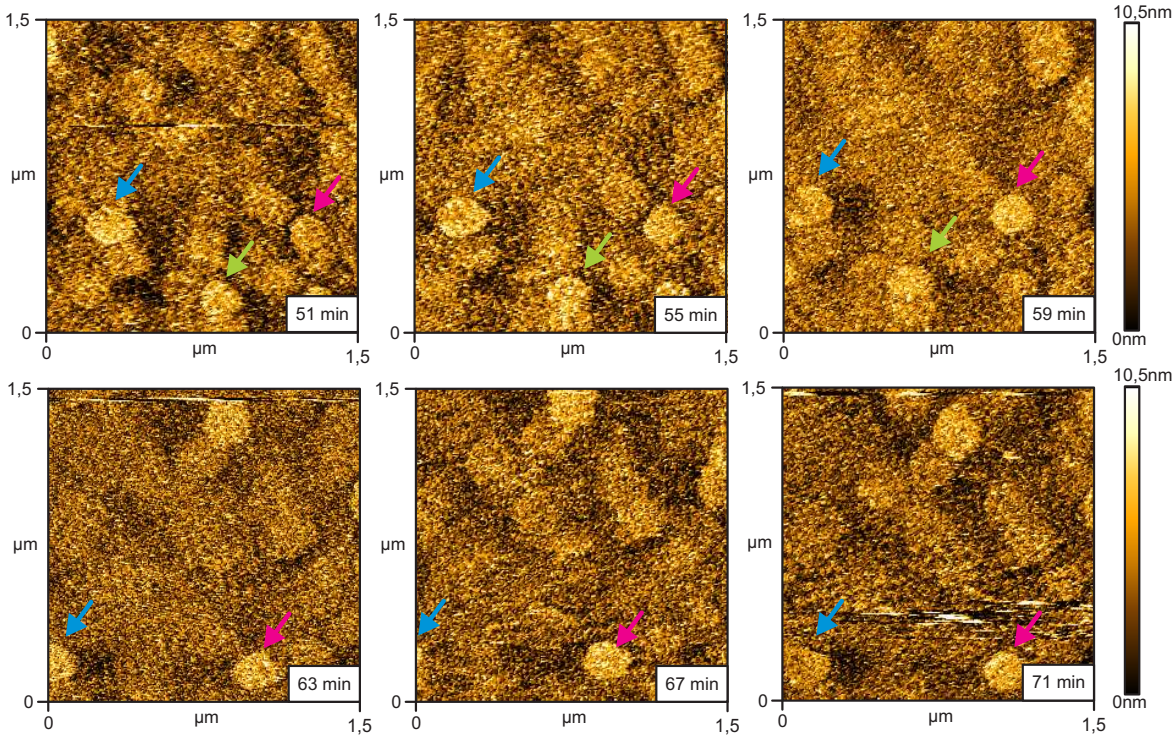


Abbildung 7.13: *In situ* STM-Sequenz während des Ausheilens von InAs-Quantenpunkten bei 300°C ohne As-Stabilisierung. Strukturen (markiert durch Pfeile) zeigen entsprechend dem LSW-Formalismus der Ostwald-Reifung eine geringe Zunahme ihrer Größe während andere unverändert verbleiben.

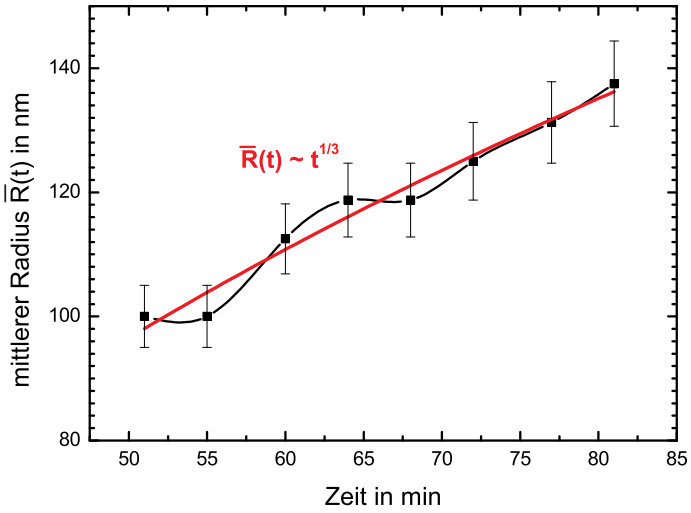


Abbildung 7.14: Zeitentwicklung des mittleren Radius der InAs-Quantenpunkte während der Reifung bei 300°C. Eine Reifung nach der LSW-Theorie für Ostwald-Reifung ist gemäß einer Entwicklung von $\bar{R}(t)$ nach dem grenzflächenlimitierten Reifungsmodell mit $\bar{R}(t) \propto t^{\frac{1}{3}}$ erkennbar.

Innerhalb der STM-Sequenz lassen sich reproduzierbare Strukturen erkennen, die als InAs-Quantenpunkte gedeutet werden können. Ein ähnliches zeitabhängiges Verhalten wie bei der Ostwald-Reifung von InAs-Quantenpunkten bei 475°C unter tBAs-Stabilisierung wird beobachtet: Einige Strukturen verringern ihre Größe, während andere in ihrer Größe leicht zunehmen. Strukturen, die innerhalb der Sequenz an Größe zunehmen, wurden exemplarisch mit farbigen Pfeilen innerhalb der Sequenz markiert. Trotz der Instabilität der STM-Spitze bei $t \approx 63$ Minuten, die zu einem Versatz des Scanfeldes um ≈300 nm führte, ist eine statistische Auswertung der Entwicklung des mittleren Radius $\bar{R}(t)$ reproduzierbarer Strukturen innerhalb der STM-Sequenz möglich und in Abbildung 7.14 dargestellt. Eine Simulation von $\bar{R}(t)$ nach den möglichen Wachstumsmechanismen aus Gl. 2.22 und Gl. 2.23, zeigt eine ≈25 %-ige bessere Anpassung an das Reifungsmodell nach dem grenzflächenlimitierten Wachstum der Quantenpunkte als für das diffusionslimitierte Wachstum. Schlussfolgernd wird für die Entwicklung von $\bar{R}_{S,in-situ}(t)$ wie schon zuvor ein grenzflächenlimitiertes Wachstum angenommen. Es gilt somit:

$$\bar{R}_{S,in-situ}(t) \propto t^{\frac{1}{3}} \qquad \text{für InAs-Quantenpunkte auf GaAs(001) bei 300°C} \qquad (7.4)$$

7.3.3. Vergleich der Messergebnisse

Die Untersuchungen der Reifung von InAs-Quantenpunkten auf Si-dotiertem GaAs(001) zeigen sowohl bei 300°C als auch bei 475°C ein Wachstum nach der LSW-Theorie für ein

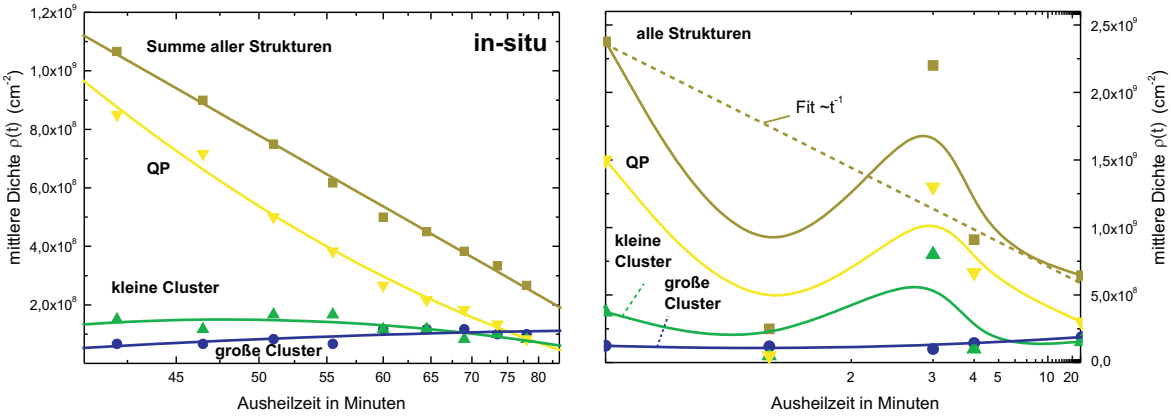


Abbildung 7.15: Vergleich von *in situ* (links) und *ex situ* (rechts) Analyse der InAs-QP-Entwicklung. Die *in situ* Daten zeigen ein grenzflächenlimitiertes Wachstum nach $\rho_{S,in-situ}(t) \propto t^{-1}$. Die Messdaten sind dazu über einer reziproken Zeitskala aufgetragen. Aufgrund der hohen Streuung in den Probenserien ist eine direkte Analyse der *ex situ* Messdaten nach Wachstumsmechanismen nicht möglich.

limitiertes Wachstum durch Materialanlagerung an bzw. Materialablösung von den Grenzflächen der InAs-Strukturen (grenzflächenlimitiertes Wachstums). Dieser Sachverhalt wird durch die unterschiedlichen Untersuchungen jeweils durch die Zeitentwicklung der Dichtefunktion $\rho_{S,in-situ}(t)$ sowie der Zeitentwicklung des mittleren Radius $\bar{R}(t)$ bestärkt.

Ex situ AFM-Untersuchungen der Probenserie in Abb. 7.1, die unter identischen Wachstumsbedingungen gewachsen und bei verschiedenen Zeiten ausgeheilt wurde, zeigen im Vergleich zu den *in situ* Ergebnissen gleiche Entwicklungstendenzen der InAs-Quantenpunkte entsprechend einer Nanostrukturentwicklung durch die Ostwald-Reifung. Genauere Aussagen über die Wachstumsmechanismen, entsprechend Gl. 7.2, lassen sich aufgrund der hohen Streurate in den *ex situ* Messungen jedoch nicht treffen. In Abbildung 7.15 sind die *in situ* und die *ex situ* Ergebnisse dieser Messreihen gegenübergestellt. Unter der Annahme eines grenzflächenlimitierten Wachstums der Quantenpunkte sind beide Messreihen über eine reziproke Zeitskala von t^{-1} aufgetragen. Die zeitliche Entwicklung der Dichte $\rho_{S,ex-situ}(t)$ zeigt zwar einen Verlauf nach $\rho(t) \propto t^{-1}$, eine Unterscheidung von $\rho(t) \propto t^{-\frac{3}{4}}$ kann jedoch nicht getroffen werden.

Untersuchungen der gewachsenen QP-Strukturen zeigen nach den STM-Untersuchungen während der Reifung über der gesamten Probenoberfläche ein homogenes Wachstum an InAs-Quantenpunkten. Artefakte auf den Probenoberflächen (Elektromigration u.ä.) durch den Kühlprozess des aktiven Kühlschildes oder durch den STM-Messprozess selbst konnten bei beiden Probenserien (300°C und 475°C) ausgeschlossen werden.

7.4. Ergebnisdiskussion: Reifungsmodell für InAs-Quantenpunkte auf GaAs(001)

Bei unterschiedlichen Temperaturen konnte durch eine neuartige Kombination von *in situ* Untersuchungsmethoden der Reifungscharakter von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001)-Oberflächen während der MOVPE analysiert werden. Die ortsaufgelösten *in situ* STM-Ergebnisse zeigten erstmalig unter den realen Umgebungsbedingungen der MOVPE eine Ostwald-Reifung von InAs-Quantenpunkten über einen Zeitraum von 40 Minuten. Die zeitliche Entwicklung der Dichtefunktion $\rho_S(t)$ sowie die Zeitentwicklung des mittleren Radius $\bar{R}(t)$ konnten für ein grenzflächenlimitiertes Wachstum gemäß Gl. 2.23 bestimmt werden. Demnach wird das Wachstum der InAs-Quantenpunkte durch die Materialanlagerung bzw. Materialablösung an bzw. von den InAs-Inseln über die jeweiligen Grenzflächen begrenzt. Für die Entwicklung der InAs-Strukturen während der Reifung gilt:

$$\bar{R}(t) \propto t^{\frac{1}{3}} \qquad \rightarrow \qquad \rho(t) \propto t^{-1} \tag{7.5}$$

Vergleiche zwischen den verschiedenen Wachstumsmodellen zeigen nur geringe Unterschiede, bestätigen aber aufgrund der stärkeren Abweichungen in allen Messreihen ein Wachstumsverhalten gemäß der Schlussfolgerung in Gl. 7.5. Diese zeitliche Entwicklung der InAs-Quantenpunkte während der Reifung konnten bei Temperaturen von 475°C und 300°C beobachtet werden.

Da eine detaillierte Beschreibung der Wachstumsmechanismen von Quantenpunkten während der Reifung Bestandteil der aktuellen Forschung ist, tragen diese Ergebnisse zu einem besseren Verständnis der beteiligten Wachstumsmechanismen bei. Während aktuelle theoretische Arbeiten neben dem LSW-Formalismus für ein 3-dimensionales Wachstum auf einem 2-dimensionalen Substrat ebenfalls auch den Verspannungsgrad der Quantenpunkte beim SK-Wachstum als theoretisches Modell miteinbeziehen [160], zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass InAs-Quantenpunkte der klassischen Formulierung der LSW-Theorie der Ostwald-Reifung folgen. Vergleichbare Arbeiten über den Reifungscharakter von II-VI-Nanostrukturen während der MBE kommen zu der gleichen Schlussfolgerung [161] und bekräftigen dieses Reifungsmodell für InAs-Quantenpunkte auf GaAs(001) bei unterschiedlichen Temperaturen, wie es in dieser Arbeit durchgeführt wurde.

Kapitel 8: Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Entwicklung von Nanostrukturen während der III-V-MOVPE durch eine neuartige Kombination von *in situ* Messtechniken (RAS, SE und STM) erforscht. Diese Kombination wurde zur Analyse spezieller Wachstumsmechanismen während der MOVPE verwendet, für die es bisher zur Erforschung nur einen eingeschränkten Zugang gab.

Ein Großteil dieser Arbeit befasste sich mit der Entwicklung eines *in situ* STM-Aufbaus für den MOVPE-Einsatz in einem baugleichen AIX200-Quarzglasreaktor. Notwendige Modifikationen und ein speziell angefertigtes STM wurden innerhalb dieser Arbeit vorgestellt, welches unter MOVPE-Wachstumsumgebungen in einem für STM typischen Messbetrieb arbeiten kann. Eine spezielle Auswahl an Materialien gewährleisten einen stabilen Grundaufbau für einen unempfindlichen STM-Messbetrieb gegenüber hohen Temperaturgradienten und Ausgangsstoff-Einflüssen. Durch den Einsatz einer aktiven Kühlung im MOVPE-Reaktor wird ein Normalbetrieb dieses *in situ* STM's bei MOVPE-Wachstumstemperaturen bis 700°C ermöglicht. Verschiedene Messreihen zeigten, dass ein Einfluss des STM-Aufbaus und der aktiven Kühlung auf die in der Gasphase beteiligten pyrolytischen Reaktionen und den MOVPE-Wachstumsprozess vernachlässigt werden konnte. Derzeit wird die Auflösung des *in situ* STM's hauptsächlich durch Einkopplung von elektromagnetischer Strahlung begrenzt. Die maximale Auflösung des Instrumentes beträgt unter MOVPE-Bedingungen: lateral $x \approx 10\,\text{nm}$ und vertikal $z \approx 0{,}3\,\text{nm}$. Durch eine stetige Verbesserung der Abschirmung gegenüber externer Einflüsse ist eine Auflösung wie bei kommerziellen STM's zu erwartet.

Das spezielle Design des STM's ermöglicht zudem erstmals simultane *in situ* Messungen während der MOVPE mit der Spektroskopischen Ellipsometrie. Es wurde gezeigt, dass diese Kombination eine nahezu vollständige *in situ* Analyse der Halbleitereigenschaften, wie Topografie, Zusammensetzung und Dichte, ermöglicht. Sowohl der Einsatz eines *in situ* STM's als auch die Kombination dieser Messtechnik mit der SE während der MOVPE ist derzeit weltweit einzigartig.

Für eine systematische Optimierung von Nanostrukturen wurde verschiedene Wachstumsphasen des Quantenpunktwachstums unterschiedlicher Materialsysteme in der III-V-MOVPE *in situ* untersucht.

Im Hinblick auf ein effektiveres Wachstum von InN mit Ammoniak wurden als Voruntersuchungen zur InN-Quantenpunkt-Bildung das Wachstum mit TMIn und tBHy als alternative Stickstoffquelle auf GaN/Saphir-Templates zur Optimierung der Gasphase untersucht. Entgegen theoretischen Vorhersagen konnte unter Variation der Wachstumstemperatur und

des V/III-Verhältnisses nur ein Indium-Tröpfchen-Wachstum innerhalb des Phasenraumes erzielt werden. Modellierungen des Wachstums konnten weder ein InN- noch ein In-InN-Wachstum feststellen. Ein Vergleich der Zerlegung von tBHy mit 1,1-DMHy könnte aber auf mögliche Vorreaktionen in der Gasphase der beteiligten Quellen hindeuten. Ein vereinzeltes InN-Wachstum ließ sich nicht vollständig ausschließen. Eine genaue Analyse des MOVPE-Wachstums ließ sich mit den üblichen optischen *in situ* Messmethoden jedoch nicht vornehmen und motiviert dadurch die Verwendung alternativer Messmethoden.

Zur Optimierung der Strukturparameter von Quantenpunkten wurde das $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum auf GaAs(001) als weiteres Materialsystem bei unterschiedlichen Zusammensetzungen hinsichtlich des Kristallwachstums und der Abhängigkeit der kritischen Schichtdicke d_{krit} untersucht. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie im Bereich von $x = 0,29$ bis $x = 0,87$ konnten verschiedene Wachstumsmodi bestimmt werden, die bei $x \approx 0,55$ einen Übergang von Relaxierung ($x < 0,55$) unter Ausbildung von Versetzungen zu einem SK-Wachstums ($x > 0,55$) unter Ausbildung von 3D-Strukturen zeigten. Die Entwicklung der kritischen Schichtdicke in diesem Materialsystem wurden mit optischen Messmethoden (RAS und SE) abgeschätzt. Bei zunehmenden Indium-Anteil in den Schichten konnte aus den *in situ* Messdaten eine Verringerung der kritischen Schichtdicke von $d_{krit} \approx 4\,\text{nm}$ bei $x = 0,29$ zu $d_{krit} \approx 0,8\,nm$ bei $x = 0,87$ bestimmt werden. In Korrelation mit theoretischen Modellen konnte eine gute Übereinstimmung gefunden werden, die für zukünftige Modellierungen in diesem Materialsystem verwendet werden können.

Als gut verstandenes Materialsystem wurde die Reifung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001) nach ihrem MOVPE-Wachstum während des Ausheilens der Probenoberfläche als Einfluss auf die Strukturparameter nach dem Nanostrukturwachstum untersucht. Erstmalig durch den Einsatz von *in situ* STM-Techniken während der MOVPE wurde die Entwicklung während des Reifens durch Realabbildungen der Halbleiteroberfläche analysiert und charakterisiert. Bei 475°C und bei 300°C konnten zeitaufgelöste STM-Aufnahmen über eine Zeitspanne von jeweils $t \approx 40\,\text{min}$ die Entwicklung der Quantenpunktstrukturen während der MOVPE analysieren. Im Gegensatz zu *ex situ* Untersuchungsmethoden ermöglichten die Strukturanalysen durch die *in situ* STM-Messungen erstmals, den limitierenden Wachstumsmechanismus für die Veränderungen der Quantenpunkte während der Reifung auf Materialanlagerung an bzw. Materialablösung von den InAs-Inseln festzulegen. Die zeitliche Entwicklung der Inseln folgte dabei einer Funktion des mittleren Radius von $\bar{R}(t) \propto t^{\frac{1}{3}}$ und einer Funktion der mittleren Dichte von $\rho(t) \propto t^{-1}$ (entsprechend der LSW-Theorie für die Ostwald-Reifung). Es konnte demonstriert werden, dass Strukturveränderungen in dieser Größe mit üblichen *in situ* Messmethoden wie RAS oder SE nicht messbar sind. Durch die Kombination von *in situ* STM mit der zeitaufgelösten Ellipsometrie wurde zusätzlich eine Wachstumskontrolle während des direkten Wachstums der InAs-Quantenpunkte ermöglicht.

Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit wurde herausgestellt, dass durch den Einsatz realabbildender *in situ* Messmethoden wichtige Fragestellungen in der Festkörperphysik beim Wachstum von Nanostrukturen während der MOVPE geklärt werden konnten bzw. könnten. Da STM ohnehin eine sehr empfindliche Messtechnik darstellt, wird der Einsatz unter MOVPE-Bedingungen zusätzlich stark beeinflusst. Ein positiver Messerfolg mit dem *in situ* STM hängt dabei von vielen Faktoren ab. Auf der einen Seite sind jeweils zeitintensive Vorarbeiten für einen erfolgreichen Messausgang dieser Messtechnik eine Grundvoraussetzung. Auf der anderen Seite demonstrieren die Ergebnisse dieser Arbeit aber den erfolgreichen Einsatz von *in situ* STM während der MOVPE und die Möglichkeit, das Wachstum von Nanostrukturen auf eine Weise zu erfassen, wie es bisher nicht möglich gewesen war. Das Potential in Kombination mit optischen Messmethoden wie der Spektroskopischen Ellipsometrie wird zusätzlich verstärkt und stellt für zukünftige Messprozesse während der MOVPE ein vielversprechendes Messinstrument dar.

Zusätzlich wurden innerhalb dieser Arbeit auch Ansätze für zukünftige Einsatzmöglichkeiten dieser Messmethode zur Lösung verschiedener Fragestellungen beim Wachstumsprozessen während der MOVPE gegeben. Sowohl im InN- als auch im InGaAs-System könnte eine genauere Analyse des Halbleiterwachstums durch dieses Messinstrument erfolgen. Einsatzmöglichkeiten sind bei der Erforschung der Nanostrukturentwicklung und der Nanostrukturentstehung (unter dem Gesichtspunkt der Weiterentwicklung des STM's mit einer höheren Zeitauflösung) generell gegeben. Ein Einsatz dieses Messinstrumentes ist durch seine Eigenschaften nicht auf die in dieser Arbeit beschriebenen Materialsysteme beschränkt. Die Erforschung von stetig neuen Materialsystemen machen dieses Messinstrument zu einem festen Bestandteil der *in situ* Analyse von Wachstumsprozessen während der MOVPE.

Anhang A: *In situ* STM-Komponenten

Im Folgenden wird ein detaillierter Überblick über die einzelnen Komponenten des *in situ* STM's im Einsatz während der MOVPE.

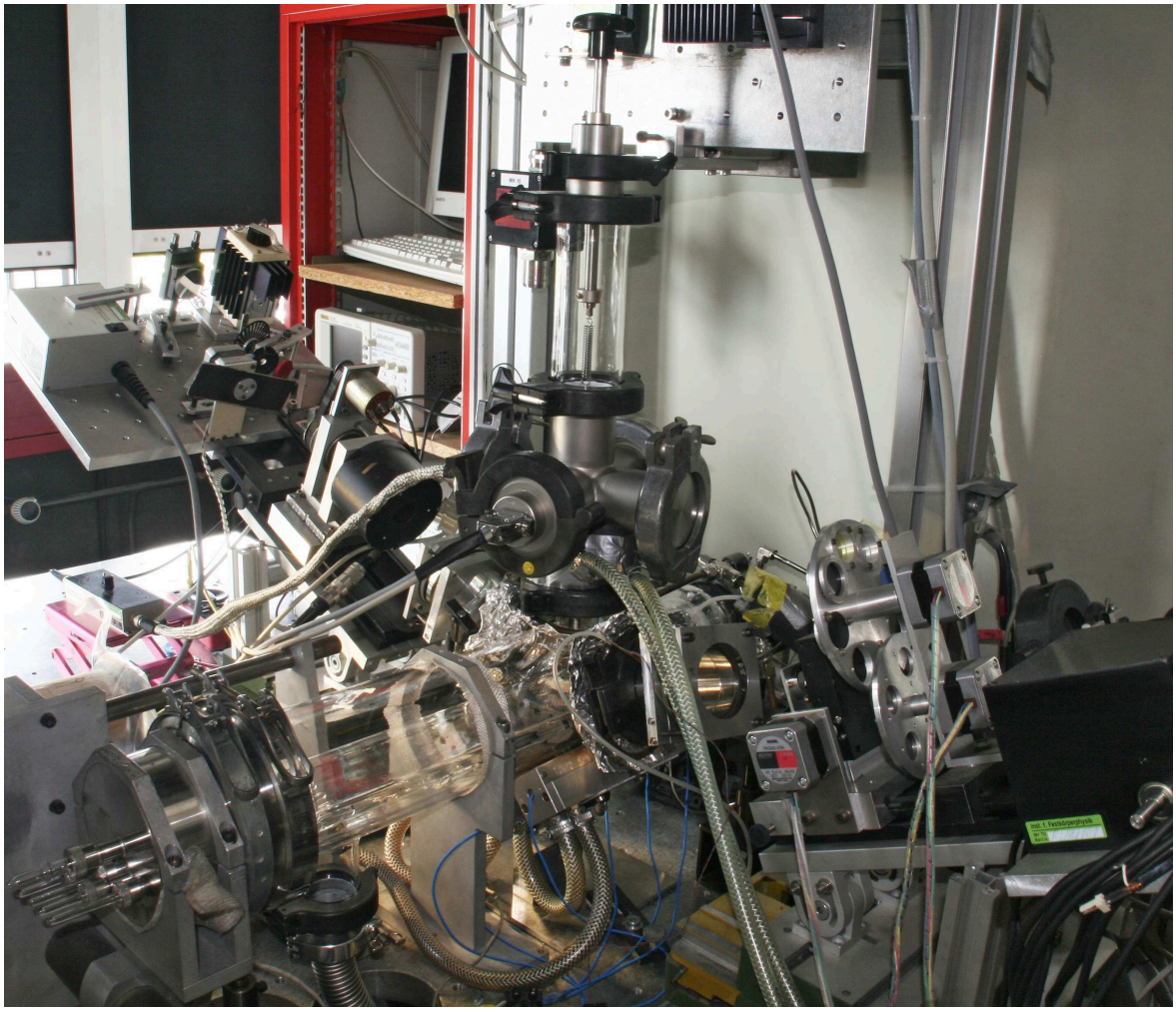


Abbildung A.1: MOVPE-Reaktor mit *in situ* STM-Aufbau. Oberhalb des Reaktors ist der Kreuzkopf mit der Lineardurchführung zur Justage des STM's angebracht. An den seitlichen Fenstern des Reaktors ist der Ellipsometrie-Aufbau in einem Winkel von ≈65° adaptiert.

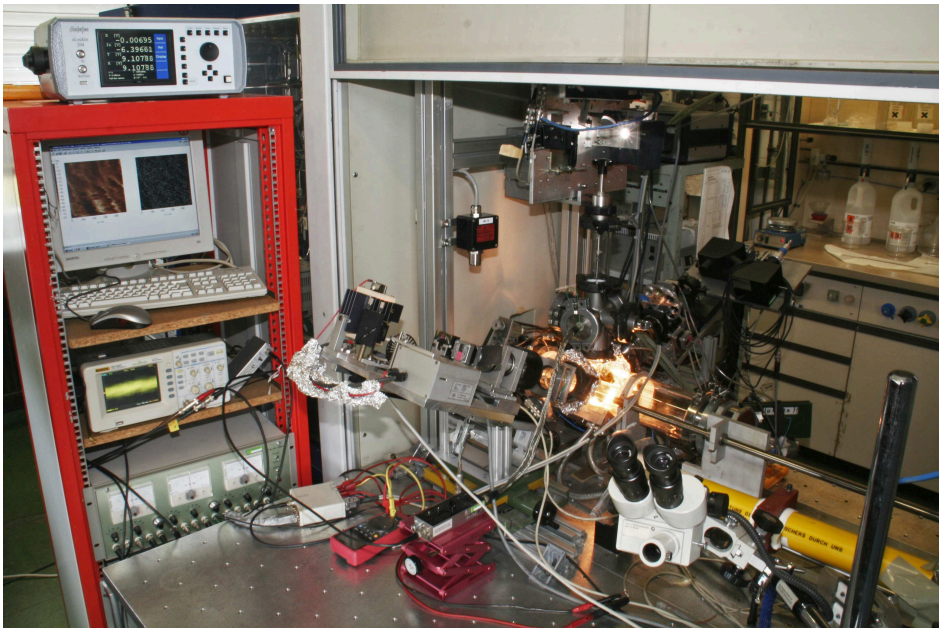


Abbildung A.2: *In situ* STM-Aufbau mit Messelektronik. Die Messstation im linken Bildrand beinhaltet: Lock-In-Verstärker mit Frequenzanalyse, PC mit STM-Steuerelektronik, Oszilloskop zur Darstellung des STM-Tunnelstroms und z-Spannung am Scanpiezo, Piezo-Spannungsversorgung und Schrittmotorsteuerung. Weitere Teile sind Temperaturmessgeräte und STM-Verstärker.

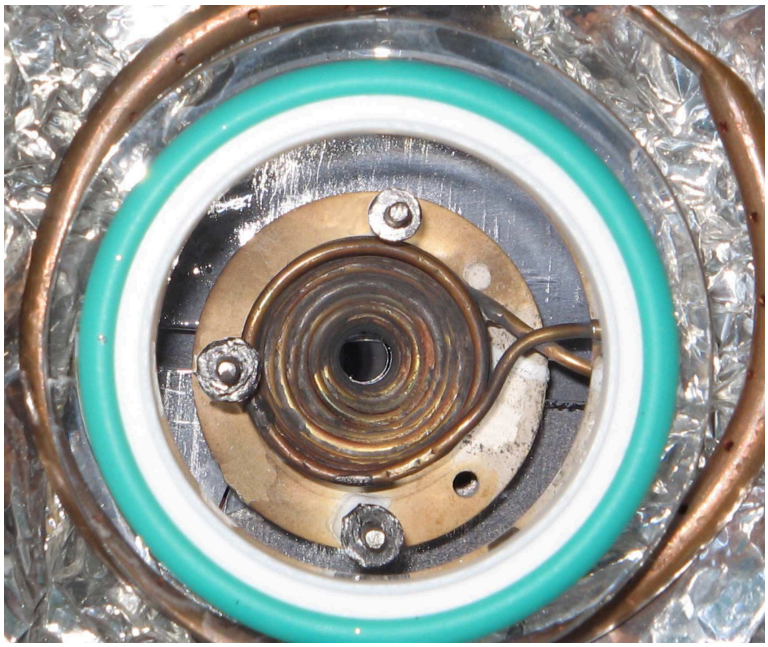


Abbildung A.3: Blick in den MOVPE-Reaktor von oben auf das Kühlschild ohne STM-Aufbau. Durch die Öffnung des Kühlschildes ist die Probe auf dem Suszeptor zu erkennen.

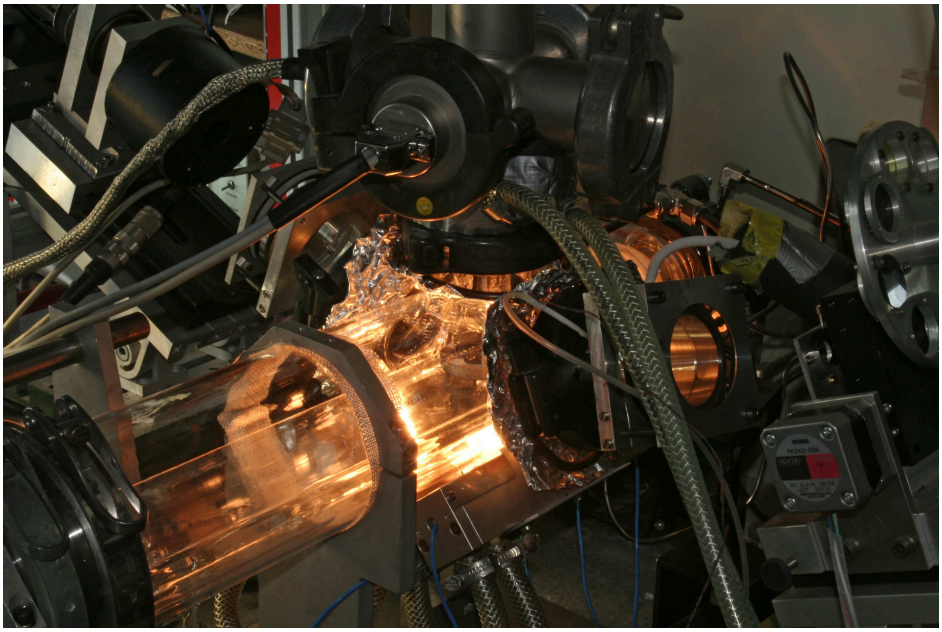


Abbildung A.4: MOVPE-Reaktor mit *in situ* STM-Aufbau bei 500°C Suszeptortemperatur. Die Kühlung des Messaufbaus erfolgt über ein aktives Kühlschild. Die Zuleitung für den Kühlfluss aus auf ca. -190°C herabgekühlten Stickstoff erfolgt am rechten Reaktorfenster (im Bild deutlich an der vereisten Zu- und Rückführung zu erkennen).

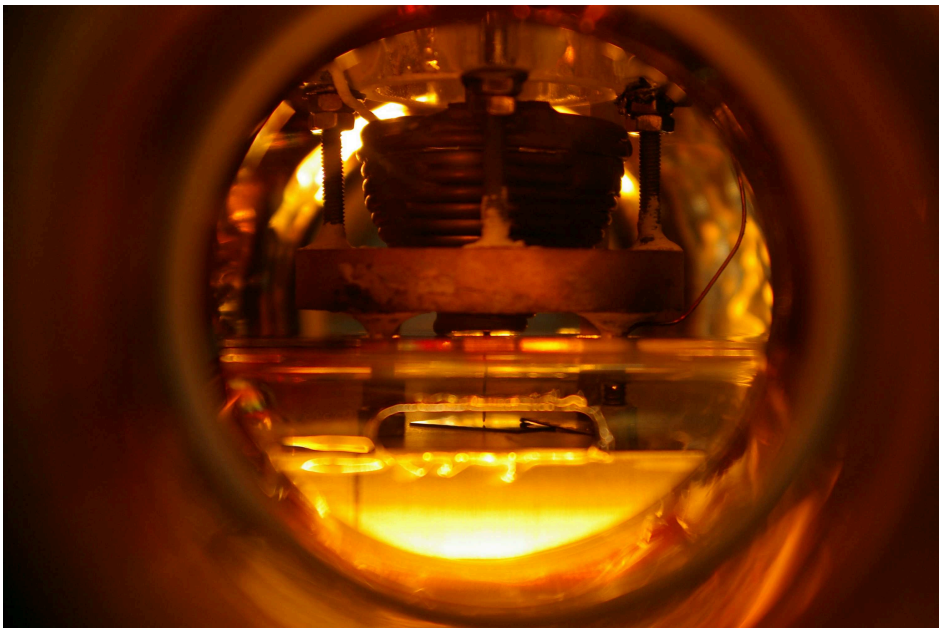


Abbildung A.5: *In situ* STM während der MOVPE bei 650°C Probentemperatur. Der Blick durch das Ellipsometrie-Seitenfenster ins Linerrohr zeigt in der Mitte die STM-Spitze im Kontakt mit der Probe auf dem Suszeptor bei 650°C. Das aktive Kühlschild mit einer Temperatur von ≈-200°C oberhalb des Linerrohrs schützt die darin befindlichen STM-Komponenten.

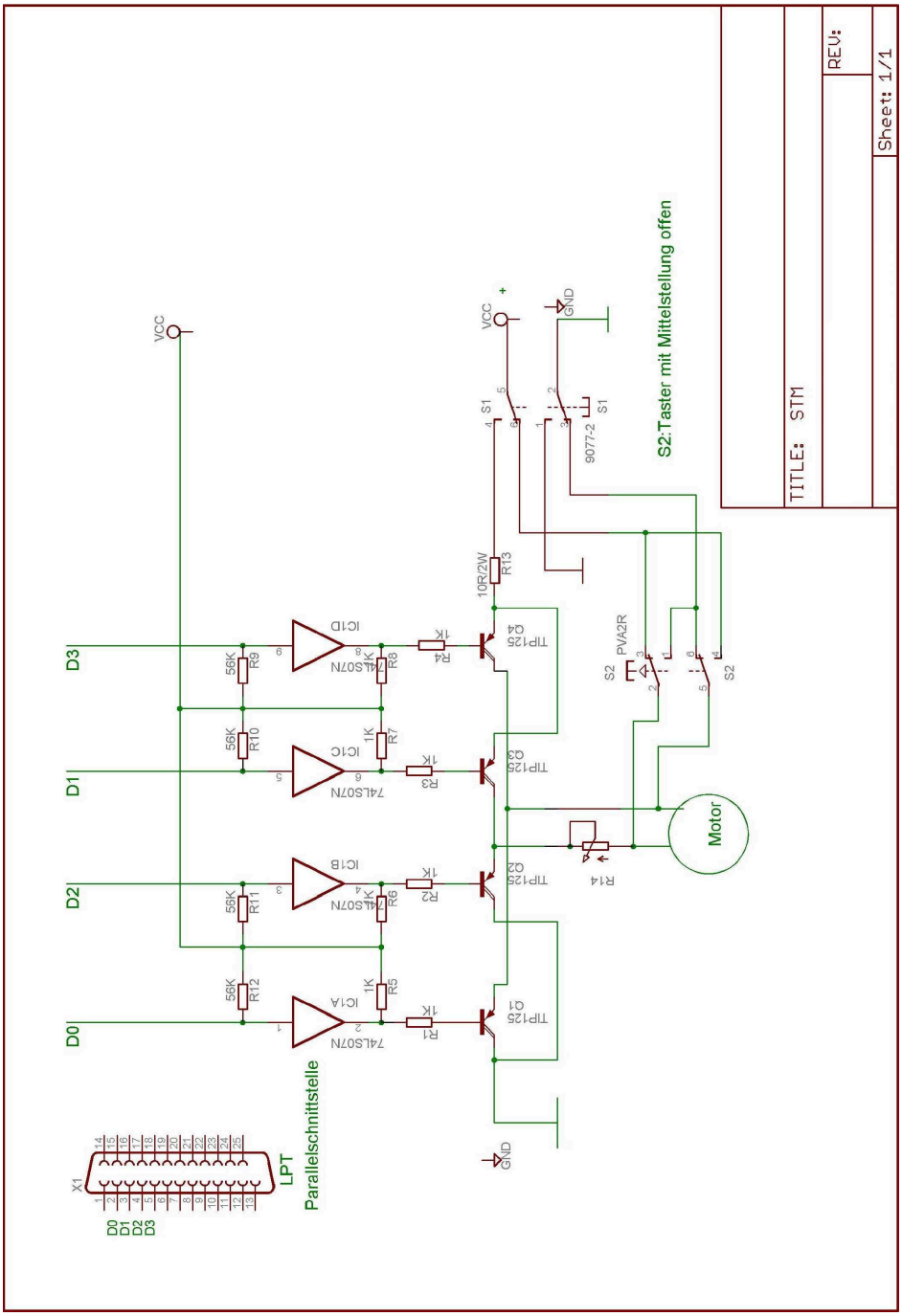


Abbildung A.6: Schaltplan zur Linearmotoransteuerung. Die modifizierte Ansteuerung des Linearmotors ermöglicht, minimale Schritte zur Annäherung der STM-Spitze an die Probe von $\approx 10\,\mathrm{nm}$ unterhalb seiner Spezifikationen zu fahren.

Anhang B: Veröffentlichungen

Artikel in referierten Zeitschriften

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Artikeln veröffentlicht:

1. B. Rähmer, M. Pristovsek, M. Breusing, R. Kremzow, W. Richter, *In situ scanning tunneling microscopy during metal-organic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **89**, 063108 (2006)
2. M. Pristovsek, B. Rähmer, M. Breusing, R. Kremzow, W. Richter, *In situ scanning tunnelling microscopy during metal-organic vapour phase epitaxy*, J. Cryst. Growth **298**, 8 (2007)
3. R. Kremzow, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Ripening of InAs quantum dots on GaAs(001) investigated with in situ scanning tunneling microscopy in metal-organic vapor phase epitaxy*, J. Cryst. Growth **310**, 4751 (2008)
4. R. Kremzow, M. Pristovsek, J. Stellmach, Ö. Savas, M. Kneissl, *Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of InN on GaN using tertiary-butylhydrazine as Nitrogen Source*, J. Cryst. Growth **312**, 1983 (2010)
5. Duc V. Dinh, M. Pristovsek, R. Kremzow, and M. Kneissl, *Growth of semipolar (10-1-3) InN on m-plane sapphire using MOVPE*, Phys. Status Solidi RRL **4**, No. 5-6, 127-129 (2010)
6. J. Rass, T. Wernicke, R. Kremzow, W. John, S. Einfeldt, P. Vogt, M. Weyers, M. Kneissl, *Facet formation for laser diodes on nonpolar and semipolar GaN*, Phys. Stat. Sol. (a) 207, 1361 (2010)
7. R. Kremzow, M. Pristovsek, M. Schmies, J. Stellmach, M. Kneissl, *Critical thickness dependency to varied indium content in $In_xGa_{1-x}As$ and $In_xGa_{1-x}N$ layers on GaAs (001)*, Phys. Rev. B., in Bearbeitung (2010)

Vorträge und Poster

Teile dieser Arbeit wurden bereits als Vortrag oder Poster veröffentlicht:

1. R. Kremzow, M. Pristovsek, B. Rähmer, M. Breusing, W. Richter und M. Kneissl, *Formation of InAs Quantum Dots on GaAs:Si investigated with in-situ STM*, 19. Workshop des DGKK-Arbeitskreises „Epitaxie von III-V-Halbleitern“, 07.-08.12.2006, Ulm, Deutschland
2. R. Kremzow, M. Pristovsek, B. Rähmer, M. Breusing, M. Kneissl und W. Richter, *In-situ STM Measurements at 650C and 100mbar During Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy*, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN&T 2006), 30.07.-04.08.2006, Basel, Schweiz
3. R. Kremzow, M. Pristovsek, B. Rähmer, M. Breusing und M. Kneissl, *Formation of MOVPE grown InAs quantum dots on GaAs(001):Si investigated with in-situ STM*, Frühjahrstagung des AKF der DPG, 26.-30.03.2007, Regensburg, Deutschland
4. R. Kremzow, M. Pristovsek, B. Rähmer, W. Richter und M. Kneissl, *InAs quantum dot formation on GaAs surfaces investigated with in-situ STM*, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN&T 2007), 02.-06.07.2007, Stockholm, Schweden
5. R. Kremzow, M. Pristovsek, B. Rähmer, M. Breusing und M. Kneissl, *Formation of InAs Quantum Dots on GaAs:Si investigated with in-situ STM*, European Workshop on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (EWMOVPE XII), 03.-09.06.2007, Bratislava, Slovakei
6. M. Guderian, R. Kremzow, M. Pristovsek und M. Kneissl, *In-situ Scanning Tunneling Microscope studies of the ripening process of InAs Quantum Dots on GaAs during Growth in the MOVPE*, Frühjahrstagung des AKF der DPG, 25.-29.02.2008, Berlin, Deutschland
7. R. Kremzow, M. Pristovsek und M. Kneissl, *Ripening of InAs Quantum Dots on GaAs:Si investigated with in-situ STM*, 14th International Conference of Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE XIV), 01.-06.06.2008, Metz, Frankreich
8. M. Schmies, R. Kremzow, M. Pristovsek und M. Kneissl, *In-situ scanning tunneling microscope growth studies of InAs and InN quantum dots during MOVPE growth*, Frühjahrstagung des AKF der DPG, 22.-27.03.2009, Dresden, Deutschland
9. R. Kremzow, M. Pristovsek, J. Stellmach, Ö. Savas und M. Kneissl, *Growth of InN on GaN by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy using tertiary-butylhydrazine as alternative nitrogen source*, European Workshop on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (EWMOVPE XIII), 03.-09.06.2009, Ulm, Deutschland

10. R. Kremzow, M. Pristovsek und M. Kneissl, *In-situ scanning tunneling microscope growth studies of quantum dots during MOVPE*, International Nano-Optoelectronics Workshop 2009 (*i*-NOW 2009), 02.-15.08.2009, Stockholm, Schweden und Berlin, Deutschland
11. R. Kremzow, M. Pristovsek und M. Kneissl, *Ripening of InAs Quantum Dots on GaAs:Si investigated with in-situ STM during MOVPE*, Second International Workshop on Epitaxial growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (SemiconNano 2009), 09.-14.08.2009, Anan, Tokushima, Japan
12. Ch. Meißner, M. Högele, R. Kremzow, M. Pristovsek und M. Kneissl, *MOVPE overgrowth of InN quantum dot like structures*, Frühjahrstagung des AKF der DPG, 21.-26.03.2010, Regensburg, Deutschland
13. M. Schmies, R. Kremzow, M. Pristovsek und M. Kneissl, *MOVPE growth processes monitored simultaneously by in-situ scanning tunneling microscope and spectroscopic ellipsometry*, Frühjahrstagung des AKF der DPG, 21.-26.03.2010, Regensburg, Deutschland

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen Menschen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Einige von ihnen möchte ich hier hervorheben, da sie mich auf unterschiedliche Art und Weise während dieser Zeit besonders unterstützt haben:

- Prof. Michael Kneissl für die Möglichkeit und Unterstützung, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe an der TU Berlin anfertigen zu können.
- Dr. Markus Pristovsek für seine „väterliche“ Betreuung, zahlreiche Diskussionen durch sein Fachwissen auf dem Gebiet der *in situ* Analyse und unvergessliche Erlebnisse, die ich mit ihm rund um die Welt sammeln durfte.
- Prof. Wolfgang Richter, der mich während der Anfertigung meiner Diplomarbeit überhaupt erst auf dieses spannende Fachgebiet aufmerksam gemacht hat.
- Dr. Patrick Vogt für sein Fachwissen und zahlreiche Diskussionen auf dem Gebiet der Oberflächenanalytik und auch auf weit davon entfernten Gebieten.
- Dipl.-Phys. Joachim Stellmach für seine Hilfe bei den XRD-Messungen und das Time-Management bei der gemeinsamen Rufbereitschaft der MOVPE-Anlagen.
- Dipl.-Phys. Martin Leyer für seine Hilfe bei der Modellierung von Ellipsometrie-Messungen und die Übernahme eines Großteils der Computeradministration während der Endphase meiner Dissertation.
- Dipl.-Phys. Christian Meissner und Dipl.-Phys. Martin Frentrup für die zahlreichen Diskussionen und die Unterstützung bei speziellen Problemstellungen in der Physik.
- Dr. Eugen Speiser, Dipl.-Phys. Bert Rähmer und Dr. Florian Poser, die durch ihre Vorarbeiten und Ideen zu einer Verwirklichung des *in situ* STM-Projektes beigetragen haben.
- Meinen beiden Diplomanden Dipl.-Phys. Matthias Guderian und Dipl.-Phys. Matthias Schmies für ihre effektive Mitarbeit in diesem Fachgebiet während ihrer Diplomarbeit.
- Engelbert Eder für das Einbringen seines unerschöpflichen Elektro-Fachwissens und Christof Maerker und Matthias Dreier für die Chemie-„Experimente“ während dieses Projektes.
- Norbert Zielinski als Leiter der Glastechnischen Werkstatt und Werner Kaczmarek mit seinem Team von der Feinmechanischen Werkstatt, die mit ihrem Fachwissen zur Umsetzung zahlreicher Ideen am STM-Aufbau beitragen konnten.

- Claudia Hinrichs für ihr einzigartiges Engagement und Management vieler bürokratischer Angelegenheiten während meiner Disserationszeit.
- Dr. Regina Passmann, Dipl.-Phys. Christian Friedrich und Dipl.-Phys. Marcel Ewald für die unvergessliche Büroatmosphäre bei einem unvergleichbaren Kaffeegenuss.
- Dipl.-Phys. Markus Breusing für die vielen wissenschaftlichen, technischen und freundschaftlichen Momente seit Beginn unseres gemeinsamen Physik-Studiums.
- Dr. Markus Pristovsek, Dr. Patrick Vogt und Pamela Hübner für das zusätzliche Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Dr. Munise Cobet und Dr. Christoph Cobet für die Möglichkeit eines sportlichen Ausgleichs zwischen arbeitsintensiven Tagen.
- Generell allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Kneissl für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ich danke speziell meinen Eltern Bärbel und Jörg sowie meiner Schwester Corinna für die Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Besonders möchte ich mich bei Stephanie Unger für ihre Geduld aber auch Unterstützung während der Anfertigung meiner Arbeit in den letzten Jahren bedanken.

Zuletzt danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Projekt PR711-2, SFB787 - Teilprojekt A1) für die finanzielle Unterstützung.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Veränderung der Zustandsdichte bei Reduktion der Dimension 6
2.2. Struktur und Wachstum von Quantenpunkten 8
2.3. Wachstumsmodi während der Heteroepitaxie 9
2.4. Idealisiertes Phasendiagramm der bevorzugten Morphologie beim SK-Inselwachstum 11
2.5. Schematisches Gleichgewichts-Phasendiagramm von Materialbedeckung und Fehlanpassung 13
2.6. Schematische Darstellung der Ostwald-Reifung 15

3.1. Schematischer Aufbau der verwendeten MOVPE-Anlage 22
3.2. Schematische Darstellung des MOVPE-Reaktors 23
3.3. Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der RAS 24
3.4. Funktionsschema der Spektroskopischen Ellipsometrie 25
3.5. *In situ* STM-Aufnahmen während der MBE einer Si/Si(111)-Heteroepitaxie 27
3.6. STM-Messmodi - *constand height*-Modus und *constant current*-Modus . . 28

4.1. Schematische Darstellung des Beetle-Typ-STM's während der MBE 34
4.2. Probeneinheit 38
4.3. Sonden- und Positioniereinheit 39
4.4. Schematischer Querschnitt des *in situ* STM-Aufbaus im MOVPE-Reaktor . 40
4.5. *In situ* STM-Aufbau 41
4.6. Schematische Darstellung der Sondeneinheit des *in situ* STM's 42
4.7. Schematische Darstellung der STM-Elektronik 44
4.8. Frequenzanalyse des STM-Messsignals 46
4.9. Aktives Kühlschild zur Sicherung der temperaturempfindlichen STM-Elemente 47
4.10. Temperaturverteilung im Linerrohr oberhalb der Probe bei aktiver Kühlung 48
4.11. Temperatureinfluss auf die STM-Sonde bei verschiedenen Trägergasen bei aktiver Kühlung 48
4.12. Temperaturabhängigkeit der STM-Kalibrierung 51
4.13. Einfluss des aktiven Kühlschildes auf den Wachstumsprozess von InAs-Quantenpunkten 53
4.14. Elektromigration auf GaAs(001) beim *in situ* STM-Messbetrieb 54
4.15. AFM-Untersuchungen einer GaAs(001)-Oberfläche beeinflusst durch Elektromigration 55

4.16. STM-Spitzengeometrie vor und nach *in situ* Untersuchungen 58
4.17. Schematische Darstellung der Kombination von *in situ* STM und *in situ* SE während der MOVPE 61
4.18. STM und SE am MOVPE-Reaktor 62
4.19. Blick durch das Austrittsfenster in den MOVPE Reaktor entlang des SE-Strahlenganges 62
4.20. Vergleich einer GaAS(001)-Oberfläche mit *ex situ* AFM bei Raumtemperatur und *in situ* STM bei 300°C 64

5.1. Wachstum von InN während der MOVPE unter verschiedenen Trägergasen 66
5.2. 1,1-Dimethylhydrazin 67
5.3. tertiär-Buthylhydrazin 67
5.4. Zerlegungsrate von tBHy im Vergleich zu NH_3 68
5.5. Berechnete thermodynamische Phasendiagramme für InN bei 500°C bei unterschiedlichen Stickstoffquellen 69
5.6. Ellipsometrie-Transienten während des Temperns der GaN/Saphir-Templates unter N_2 und H_2 70
5.7. Einfluss des Temperns auf die GaN/Saphir-Template-Oberfläche unter N_2 und tBHy 71
5.8. Wachstumsparameterdiagramm für das In(N)-Wachstum 73
5.9. XRD-Spektren der Probenserien unter Variation der Wachstumsparameter . 74
5.10. REM-Spektren der Probenserien unter Variation der Wachstumsparameter . 74
5.11. Ellipsometrie-Transienten während des MOVPE-Wachstums von tBHy und TMIn 76
5.12. *In situ* Ellipsometrie-Transient bei 5 eV während des InN-Wachstums unter NH_3 76
5.13. SE-Spektren nach MOVPE mit tBHy und TMIn 77
5.14. AFM-Aufnahmen einer GaN-Oberfläche nach dem Wachstum mit TMIn und tBHy 77

6.1. Schematisches Wachstumsmodell beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke für das InGaAs-Materialsystem 82
6.2. XRD ω-2Θ-Spektren über ω aufgetragen zur Bestimmung der Indium-Konzentration 84
6.3. XRD-*Reciprocal-Space-Map* von $In_{0,29}Ga_{0,71}$ 85
6.4. Abhängigkeit zwischen Indium-Angebot und -Einbau in $In_xGa_{1-x}As$ 86
6.5. AFM-Aufnahmen der relaxierten $In_xGa_{1-x}As$-Oberflächen 86
6.6. Zeitaufgelöste *in situ* RAS-Messungen während des $In_xGa_{1-x}As$-Wachstums 88
6.7. Zeitaufgelöste *in situ* Ellipsometrie-Messungen des $In_xGa_{1-x}As$-Wachstums 90
6.8. Literaturvergleich der kritischen Schichtdicke für $In_xGa_{1-x}As$ auf GaAs . . 92

7.1. Ostwald-Reifung durch Ausheilen von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001)-Oberflächen 96

7.2. Zeitaufgelöste *in situ* RAS-Messungen während des Wachstums und Ausheilens von InAs-Quantenpunkten bei 475°C 97
7.3. Zeitaufgelöste *in situ* Ellipsometrie-Messungen bei 4,5 eV während der Reifung von InAs-Quantenpunkte 98
7.4. RAS-Spektren der GaAs-Oberfläche während der Probenpräparation 100
7.5. AFM-Aufnahmen von InAs-Quantenpunkten auf Si-dotiertem GaAs(001)$c(4\times 4)$ bei unterschiedlichen InAs-Bedeckungen 101
7.6. RAS-Spektren und -Transienten während des InAs-Wachstums 101
7.7. Schematische Darstellung der Untersuchungsprozedur mit dem *in situ* STM 102
7.8. InAs-QP-Wachstumskontrolle bei 475°C mit SE simultan zur *in situ* STM-Analyse 104
7.9. *In situ* STM-Sequenz beim Ausheilen von InAs-Quantenpunkten bei 475°C während der MOVPE 105
7.10. Statistische Auswertung der Morphologieveränderungen während des Ausheilens der InAs-Quantenpunkte 106
7.11. Vergleich der Wachstumsmechanismen mit den *in situ* Messdaten 107
7.12. InAs-Quantenpunktprobe nach den STM-Untersuchungen 107
7.13. *In situ* STM-Sequenz während des Ausheilens von InAs-Quantenpunkten bei 300°C 108
7.14. Zeitentwicklung des mittleren Radius der InAs-Quantenpunkte während der Reifung bei 300°C 109
7.15. Vergleich von *in situ* und *ex situ* Analyse der InAs-QP-Entwicklung 110

A.1. MOVPE-Reaktor mit *in situ* STM-Aufbau 117
A.2. *In situ* STM-Aufbau mit Messelektronik 118
A.3. Blick in den MOVPE-Reaktor von oben auf das Kühlschild 118
A.4. MOVPE-Reaktor mit *in situ* STM-Aufbau bei 650°C Suszeptortemperatur . 119
A.5. *In situ* STM während der MOVPE bei 650°C Probentemperatur 119
A.6. Schaltplan zur Linearmotoransteuerung 120

Tabellenverzeichnis

3.1. Direkter Vergleich von *in situ* Messmethoden 31

4.1. Vergleich zwischen UHV- und MOVPE-Umgebungsbedingungen 36
4.2. Thermische Eigenschaften gewählter Materialien für den STM-Aufbau . . . 50
4.3. Statistische Auswertung des Einflusses der aktiven Kühlung auf den InAs-QP-Wachstumsprozess 53

6.1. $In_xGa_{1-x}As$-Wachstumsparameter für das MOVPE-Wachstum auf GaAs(001) 83
6.2. Zusammenfassung der Probeneigenschaften des $In_xGa_{1-x}As$-Wachstums . . 87
6.3. Experimentell bestimmte kritische Schichtdicke beim $In_xGa_{1-x}As$-Wachstum 92

Literaturverzeichnis

[1] W. Greiner, *Quantenmechanik, Teil 1*, Verlag Harri Deutsch, 2005.

[2] H. T. Grahn, *Introduction to semiconductor physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999.

[3] H. P. Rocksby, J. Soc. Glass Technol. **16** (1932) 171.

[4] D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, Wiley, Chichester, 1999.

[5] W. Wegscheider, L. Pfeiffer, K. West, Advances in solid state physics / Festkörperprobleme, Vol. **35**, R. Helbig, Vieweg Braunschweig, 1996.

[6] K. Jacobi, *Atomic structure of InAs quantum dots on GaAs*, Progress in Surface Science **71** (5-8) (2003) 185.

[7] H. Eisele, A. Lenz, C. Hennig, R. Timm, M. Ternes, M. Dähne, *Atomic structure of InAs and InGaAs quantum dots determined by cross-sectional scanning tunneling microscopy*, Journal of Crystal Growth **248** (2003) 322.

[8] F. Frank, J. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. London A **198** (1949) 205.

[9] M. Volmer, A. Weber, Z. Phys. Chem. **119** (1926) 277.

[10] I. Stranski, L. Krastanow, Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl. IIb **146** (1937) 797.

[11] M. Meixner, E. Schöll, V. A. Shchukin, D. Bimberg, *Self-Assembled Quantum Dots: Crossover from Kinetically Controlled to Thermodynamically Limited Growth*, Phys. Rev. Lett. **87** (23) (2001) 236101.

[12] J. Tersoff, F. K. LeGoues, *Competing relaxation mechanisms in strained layers*, Phys. Rev. Lett. **72** (22) (1994) 3570.

[13] V. A. Shchukin, D. Bimberg, *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*, Rev. Mod. Phys. **71** (1999) 1125.

[14] C. Ratsch, A. Zangwill, *Equilibrium theory of the Stranski-Krastanov epitaxial morphology*, Surf. Sci. **293** (1993) 123.

[15] E. Borovitskaya, M. S. Shur, Selected Topics in Electronics and Systems (Vol. **25**) — *Quantum Dots*, World Scientific, New Jersey, 2002.

[16] E. Borovitskaya, M. S. Shur, Selected Topics in Electronics and Systems (Vol. **25**) — *Quantum Dots* (Kapitel 3), World Scientific, New Jersey, 2002.

[17] L. Goldstein, F. Glas, J. Marzin, M. Charasse, G. Roux, *Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices*, Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 1099.

[18] N. N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. Schmidt, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, V. M. Ustinov, V. A. Shchukin, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, S. Zaitsev, P. S. Kop'ev, Z. I. Alferov, S. S. Ruvimov, A. O. Kosogov, P. Werner, U. Gösele, J. Heydenreich, *Ordered arrays of quantum dots: Formation, electronic spectra, relaxation phenomena, lasing*, Solid-State Electronics **40** (1-8) (1996) 785.

[19] I. Daruka, A. L. Barabási, *Dislocation-Free Island Formation in Heteroepitaxial Growth: A Study at Equilibrium*, Phys. Rev. Lett. **79** (19) (1997) 3708.

[20] I. Daruka, A. L. Barabási, *Equilibrium phase diagrams for dislocation free self-assembled quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2102.

[21] N. Ledentsov, V. Shchukin, D. Bimberg, V. Ustinov, N. Cherkashin, Y. Musikhin, B. Volovik, G. Cirlin, Z. Alferov, *Reversibility of the island shape, volume and density in Stranski-Krastanow growth*, Semicond. Sci. Technol. **16** (2001) 502.

[22] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. **34** (1900) 495.

[23] J. G. McLean, B. Krishnamachari, D. R. Peale, E. Chason, J. P. Sethna, B. H. Cooper, *Decay of isolated surface features driven by the Gibbs-Thomson effect in an analytic model and a simulation*, Phys. Rev. B **55** (3) (1997) 1811.

[24] I. Lifshitz, V. Slyozov, *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **19** (1-2) (1961) 35.

[25] C. Wagner, *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)*, Z. Elektrochem. **65** (7-8) (1961) 581.

[26] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman, M. H. Grabow, *Clustering on surfaces*, Surface Science Reports **16** (8) (1992) 377.

[27] J. H. Yao, K. R. Elder, H. Guo, M. Grant, *Theory and simulation of Ostwald ripening*, Phys. Rev. B **47** (21) (1993) 14110.

[28] B. Levitan, E. Domany, *Ostwald ripening in two dimensions: Correlations and scaling beyond mean field*, Phys. Rev. E **57** (2) (1998) 1895.

[29] M. Petersen, A. Zangwill, C. Ratsch, *Homoepitaxial Ostwald ripening*, Surface Science **536** (1-3) (2003) 55.

[30] V. V. Slyozov, Fiz. Tverd. tela **9** (1967) 927.

[31] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 1, Mechanik, Akustik, Wärme*, Walter de Gruyter, Berlin, 1990.

[32] J. A. Marqusee, J. Chem. Phys. **81** (1984) 976.

[33] T. M. Rogers, R. C. Desai, *Numerical study of late-stage coarsening for off-critical quenches in the Cahn-Hilliard equation of phase separation*, Phys. Rev. B **39** (16) (1989) 11956.

[34] D. V. Dinh, M. Pristovsek, R. Kremzow, M. Kneissl, *Growth of semipolar (10-1-3) InN on m-plane sapphire using MOVPE*, Phys. Stat. Sol. (RRL) **4** (5-6) (2010) 127.

[35] W. Miederer, G. Ziegler, R. Dötzer, Dt. Patent Nr. 1176102 (1962/1964) Siemens, Berlin–Erlangen.

[36] H. M. Manasevit, *Single-crystal gallium arsenide on insulating substrates*, Appl. Phys. Lett. **12** (1968) 156.

[37] H. M. Manasevit, W. I. Simpson, *The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials-I: Epitaxial gallium-V compounds*, J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 1725.

[38] G. Stringfellow, *Organometalic vapor-phase epitaxy: Theory and Practice*, 2nd edition, Academic Press, Inc., San Diego, 1989.

[39] M. A. Herman, W. Richter, H. Sitter, *Epitaxy — physical principles and technical implementation*, Springer Verlag, Berlin, 2003.

[40] C. A. Larsen, G. B. Stringfellow, *Decomposition kinetics of OMVPE precursors*, Journal of Crystal Growth **75** (2) (1986) 247.

[41] W. Tsai, W. H. Weinberg, *Steady-state decomposition of ammonia on the ruthenium(001) surface*, J. Phys. Chem. **91** (1987) 5302.

[42] W. Richter, Phil. Trans. R. Soc. A. **344** (1993) 453.

[43] M. Cardona., F. Pollack, K. Shaklee, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. **21** (1966) 89.

[44] D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna, L. T. Florez, *Optical reflectance and electron diffraction studies of molecular-beam-epitaxy growth transients on GaAs(001)*, Phys. Rev. Lett. **59** (15) (1987) 1687.

[45] D. E. Aspnes, A. A. Studna, *Anisotropies in the Above—Band-Gap Optical Spectra of Cubic Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **54** (17) (1985) 1956.

[46] D. Aspnes, J. Harbison, A. Studna, L. Florez, *Application of reflectance difference spectroscopy to molecular-beam epitaxy growth of GaAs and AlAs*, J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988) 1327.

[47] V. Berkovits, L. Ivantsov, V. Kiselev, I. Makarenko, T. Minashvili, I. Safarov, *Application of reflectance difference spectroscopy to molecular-beam epitaxy growth of GaAs and AlAs*, JETP Lett. **41** (1985) 551.

[48] J. Rumberg, *Development and Optimization of the Reflectance Anisotropy Spectroscopy (RAS) Technique with Respect to Online Growth Control*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1996.

[49] A. W. Schmidt, A. F. Bechstedt, A. K. Fleischer, A. C. Cobet, A. N. Esser, A. W. Richter, A. J. Bernholc, A. G. Onida, *GaAs(001): Surface Structure and Optical Properties*, phys. stat. sol. (a) **188** (4) (2001) 1401.

[50] C. Kaspari, *Fast optical in situ spectroscopy in III-V MOVPE*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2007.

[51] P. Drude, Ann. Phys. Chem. **39** (1890) 481.

[52] K. Haberland, *Optical in-situ Studies during Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy with Respect to III-V Device Production*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2002.

[53] J. Marquez, L. Geelhaar, K. Jacobi, *Atomically resolved structure of InAs quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **78** (16) (2001) 2309.

[54] L. Ivanova, H. Eisele, A. Lenz, R. Timm, O. Schumann, L. Geelhaar, H. Riechert, M. Däahne, *Effect of nitrogen on the InAs/GaAs quantum dot formation*, phys. stat. sol. (c) **7** (2) (2010) 355.

[55] B. Voigtländer, M. Kästner, P. Šmilauer, *Magic Islands in Si/Si(111) Homoepitaxy*, Phys. Rev. Lett. **81** (4) (1998) 858.

[56] B. Voigtländer, *Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth*, Surface Science Reports **43** (5-8) (2001) 127.

[57] M. Pristovsek, S. Tsukamoto, *In situ study of low-temperature growth and Mn, Si, Sn doping of GaAs (0 0 1) in molecular beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth **265** (3-4) (2004) 425.

[58] G. R. Bell, M. Pristovsek, S. Tsukamoto, B. G. Orr, Y. Arakawa, N. Koguchi, *In situ scanning tunneling microscopy of InAs quantum dots on GaAs(0 0 1) during molecular beam epitaxial growth*, Surface Science **544** (2-3) (2003) 234.

[59] J. Bardeen, *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*, Phys. Rev. Lett. **6** (2) (1961) 57.

[60] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **50** (25) (1983) 1998.

[61] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31** (2) (1985) 805.

[62] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer, 1996.

[63] T. Sakurai, Y. Watanabe, *Advances in Scanning Probe Microscopy*, Springer Verlag, Berlin, 1999.

[64] D. Bonnell, *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, VCR Publisher, Inc., New York, 1993.

[65] F. Tang, C. Gaire, D.-X. Ye, T. Karabacak, T.-M. Lu, G.-C. Wang, *AFM, SEM and in situ RHEED study of Cu texture evolution on amorphous carbon by oblique angle vapor deposition*, Phys. Rev. B **72** (3) (2005) 035430.

[66] R. Breitwieser, F. Vidal, I. L. Graff, M. Marangolo, M. Eddrief, J.-C. Boulliard, V. H. Etgens, *Phase transition and surface morphology of MnAs/GaAs(001) studied with in*

situ variable-temperature scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. B **80** (4) (2009) 045403.

[67] R. Kometani, S. Ishihara, T. Kaito, S. Matsui, *In-situ Observation of the Three-Dimensional Nano-Structure Growth on Focused-Ion-Beam Chemical Vapor Deposition by Scanning Electron Microscope*, Appl. Phys. Express **1** (2008) 055001.

[68] M. A. Meyer, M. Herrmann, E. Langer, E. Zschech, *In situ SEM observation of electromigration phenomena in fully embedded copper interconnect structures*, Microelectronic Engineering **64** (1-4) (2002) 375.

[69] M. Takahasi, J. Mizuki, *In situ X-ray diffraction study of molecular-beam epitaxial growth of InAs/GaAs(0 0 1) quantum dots*, J. Cryst. Growth **275** (1-2) (2005) e2201.

[70] M. Kneppe, V. Dorna, P. Kohstall, E. Kot, U. Köhler, *A kinetic scanning tunneling microscopy study of iron silicide growth on Si(113)*, Surf. Sci. **454–456** (2000) 802.

[71] B. Voigtländer, T. Weber, P. Šmilauer, D. E. Wolf, *Transition from Island Growth to Step-Flow Growth for Si/Si(100) Epitaxy*, Phys. Rev. Lett. **78** (11) (1997) 2164.

[72] B. Voigtländer, A. Zinner, *Simultaneous molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy imaging during Ge/Si epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **63** (22) (1993) 3055.

[73] B. Voigtländer, T. Weber, *Nucleation and growth of Si/Si(111) observed by scanning tunneling microscopy during epitaxy*, Phys. Rev. B **54** (11) (1996) 7709.

[74] R. Breitwieser, F. Vidal, I. L. Graff, M. Marangolo, M. Eddrief, J.-C. Boulliard, V. H. Etgens, *One-dimensional ordering of Ge nanoclusters along atomically straight steps of Si(111)*, Phys. Rev. B **80** (4) (2009) 045403.

[75] B. S. Swartzentruber, *Direct Measurement of Surface Diffusion Using Atom-Tracking Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **76** (3) (1996) 459.

[76] K. Besocke, *An easily operable scanning tunneling microscope*, Surface Science **181** (1-2) (1987) 145.

[77] B. Voigtländer, M. Kästner, *Scanning tunneling microscopy tip shape imaging by shadowing: Monitoring of in situ tip preparation*, J. Vac. Sci. Technol. A **17** (2) (1999) 294.

[78] S. Tsukamoto, M. Pristovsek, A. Ohtake, B. G. Orr, G. R. Bell, T. Ohno, N. Koguchi, *Ga-rich GaAs(0 0 1) surfaces observed by STM during high-temperature annealing in MBE*, Journal of Crystal Growth **251** (1-4) (2003) 46.

[79] B. L. M. Hendriksen, J. W. M. Frenken, *CO Oxidation on Pt(110): Scanning Tunneling Microscopy Inside a High-Pressure Flow Reactor*, Phys. Rev. Lett. **89** (4) (2002) 046101.

[80] B. J. McIntyre, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *In situ scanning tunneling microscopy study of platinum (110) in a reactor cell at high pressures and temperatures*, J. Vac. Sci. Technol. A **11** (4) (1993) 1964.

[81] L. Ackermann, W. Kulisch, *A new experimental setup for in situ characterization of diamond deposition by scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys A **66** (1) (1998) S45.

[82] T. Lund, *Reaktionskinetische Berechnungen zu Zerlegungsexperimenten von Ausgangsstoffen für die MOVPE*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1994.

[83] B. Rähmer, *In-situ Raster-Sonden-Mikroskopie in der MOVPE*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2000.

[84] M. Breusing, *Aufbau eines MOVPE-integrierten in-situ STM/AFM*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2004.

[85] R. Kremzow, *In-situ SPM Untersuchungen in der MOVPE*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2006.

[86] B. Rähmer, M. Pristovsek, M. Breusing, R. Kremzow, W. Richter, *In situ scanning tunneling microscopy during metal-organic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **89** (6) (2006) 063108.

[87] R. Zhang, D. G. Ivey, *Preparation of sharp polycrystalline tungsten tips for scanning tunneling microscopy imaging*, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1) (1996) 1.

[88] D. Pahlke, F. Poser, E. Steimetz, M. Pristovsek, N. Esser, W. Richter, *Photoluminescence Scanning Near-Field Optical Microscopy on III-V Quantum Dots*, phys. stat. sol. (a) **170** (2) (1998) 401.

[89] D. A. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy: Theory, Techniques, and Application*, John Wiley and Sons, New York, 2000.

[90] O. Suekane, S. Hasegawa, T. Okui, M. Takata, H. Nakashima, *Growth Temperature Dependence of InAs Islands Grown on GaAs (001) Substrates*, Japanese Journal of Applied Physics **41** (Part 1, No. 2B) (2002) 1022.

[91] Z. Yin, X. Tang, W. Liu, S. Deny, J. Zhao, D. Zhang, *Study of InAs/GaAs quantum dots grown by MOVPE under the safer growth conditions*, Journal of Nanoparticle Research **9** (5) (2007) 877.

[92] G. D. S. u. M. H. J. A. Venables, *Nucleation and growth of thin films*, Rep. Prog. Phys. **47** (4) (1984) 399.

[93] M. Aguilar, A. I. Oliva, P. Quintana, J. L. Peña, *Electromigration in gold thin films*, Thin Solid Films **317** (1-2) (1998) 189.

[94] J. Y. Park, R. J. Phaneuf, *Investigation of the direct electromigration term for Al nanodots within the depletion zone of a pn junction*, J. Appl. Phys. **94** (10) (2003) 6883.

[95] H. Yasunaga, A. Natori, *Electromigration on semiconductor surfaces*, Surface Science Reports **15** (6-7) (1992) 205.

[96] M. Rosini, P. Kratzer, R. Magri, *In adatom diffusion on In x Ga 1- x As/GaAs(001): effects of strain, reconstruction and composition*, Journal of Physics: Condensed Matter **21** (35) (2009) 355007.

[97] C. J. Chen, *Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule*, Phys. Rev. B **42** (14) (1990) 8841.

[98] H. Onishi, Y. Iwasawa, *Dynamic Visualization of a Metal-Oxide-Surface/Gas-Phase Reaction: Time-Resolved Observation by Scanning Tunneling Microscopy at 800 K*, Phys. Rev. Lett. **76** (5) (1996) 791.

[99] T. Hoshino, K. Kokubun, K. Kumamoto, T. Ishimaru, I. Ohdomari, *High-Temperature Scanning Tunneling Microscopy (STM) Observation of Metastable Structures on Quenched Si(111) Surfaces*, Japanese Journal of Applied Physics **34** (Part 1, No. 6B) (1995) 3346.

[100] D. Bimberg, *Nanoscience and Technology - Semiconductor Nanostructures (Kapitel 1)*, Springer Verlag, Berlin, 2008.

[101] C. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1993.

[102] S. Tsukamoto, N. Koguchi, *Magic numbers in Ga clusters on GaAs (0 0 1) surface*, Journal of Crystal Growth **209** (2-3) (2000) 258.

[103] M. Drago, P. Vogt, W. Richter, *MOVPE growth of InN with ammonia on sapphire*, phys. stat. sol. (a) **203** (1) (2006) 116.

[104] A. Yamamoto, M. Adachi, A. Hashimoto, *Enhanced two-dimensional growth of MOVPE InN films on sapphire (0 0 0 1) substrates*, Journal of Crystal Growth **230** (3-4) (2001) 351.

[105] O. Briot, S. Ruffenach, M. Moret, B. Gil, C. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, M. Succi, *Growth of InN films and nanostructures by MOVPE*, Journal of Crystal Growth **311** (10) (2009) 2761.

[106] S. S. Liu, D. A. Stevenson, *Growth Kinetics and Catalytic Effects in the Vapor Phase Epitaxy of Gallium Nitride*, J. Electrochem. Soc. **125** (7) (1978) 1161.

[107] M. Funato, S. Ujita, Y. Kawakami, *Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of GaN, InN, and AlGaN Using 1,1-Dimethylhydrazine as a Nitrogen Source*, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (10A) (2007) 6767.

[108] U. Pohl, C. Möller, K. Knorr, W. Richter, J. Gottfriedsen, H. Schumann, K. Rademann, A. Fielicke, *Tertiarybutylhydrazine: a new precursor for the MOVPE of Group III-nitrides*, Mat. Sci. Eng. **B59** (1999) 20.

[109] R. Lee, G. Stringfellow, *Pyrolysis of 1,1 Dimethylhydrazine for OMVPE Growth*, Journal of Electronic Materials **28** (8) (1999) 963.

[110] Q. T. Thieu, Y. Seki, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe, *MOVPE growth of InN films using 1,1-dimethylhydrazine as a nitrogen precursor*, Journal of Crystal Growth **311** (10) (2009) 2802.

[111] S. Nishide, T. Yoshimura, Y. Takamatsu, A. Ichige, K. Pak, N. Ohshima, H. Yonezu, *Study of the pyrolysis of tertiarybutylhydrazine and GaN film growth*, Journal of Crystal Growth **189-190** (1998) 325.

[112] Y. Kumagai, J. Kikuchi, Y. Matsuo, Y. Kangawa, K. Tanaka, A. Koukitu, *Thermodynamic analysis of InN and InxGa1-xN MOVPE using various nitrogen sources*, Journal of Crystal Growth **272** (1-4) (2004) 341.

[113] F. Poser, *Stickstoffeinbau in Galliumarsenid - Eigenschaften und Charakterisierung des Wachstums in der Metallorganischen Gasphasenepitaxie*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2005.

[114] U. Pohl, K. Knorr, C. Möller, U. Gernert, W. Richter, J. Bläsing, J. Christen, J. Gottfriedsen, H. Schumann, *Low-Temperature Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) of GaN using Tertiarybutylhydrazine*, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L105.

[115] S. Ruffenach, M. Moret, O. Briot, B. Gil, C. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, M. Succi, *Alternative precursors for MOVPE growth of InN and GaN at low temperature*, Journal of Crystal Growth **311** (10) (2009) 2791.

[116] C. Meissner, S. Ploch, M. Leyer, M. Pristovsek, M. Kneissl, *Indium nitride quantum dot growth modes in metalorganic vapour phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **310** (23) (2008) 4959.

[117] D. A. G. Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*, Ann. Phys. (Leipzig) **24** (1935) 636.

[118] T. V. Shubina, J. Leymarie, V. N. Jmerik, A. A. Toropov, A. Vasson, H. Amano, W. J. Schaff, B. Monemar, S. V. Ivanov, *Optical properties of InN related to surface plasmons*, phys. stat. sol. (a) **202** (14) (2005) 2633.

[119] Q. Guo, M. Matsuse, M. Nishio, H. Ogawa, *Reactive Ion Etching of Indium Nitride Using CH_4 and H_2 Gases*, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (Part 1, No. 9A) (2000) 5048.

[120] R. People, J. C. Bean, *Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for GexSi1-x/Si strained-layer heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **47** (3) (1985) 322.

[121] A. Fischer, H. Kühne, H. Richter, *New Approach in Equilibrium Theory for Strained Layer Relaxation*, Phys. Rev. Lett. **73** (20) (1994) 2712.

[122] J. Matthews, A. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations*, Journal of Crystal Growth **27** (1974) 118.

[123] I. Tångring, Y. Song, Z. Lai, S. Wang, M. Sadeghi, A. Larsson, *A study of the doping influence on strain relaxation of graded composition InGaAs layers grown by molecular beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth **311** (7) (2009) 1684.

[124] P. J. Orders, B. F. Usher, *Determination of critical layer thickness in InxGa1-xAs/GaAs heterostructures by x-ray diffraction*, Appl. Phys. Lett. **50** (15) (1987) 980.

[125] P. L. Gourley, I. J. Fritz, L. R. Dawson, *Controversy of critical layer thickness for InGaAs/GaAs strained-layer epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **52** (5) (1988) 377.

[126] K. L. Kavanagh, M. A. Capano, L. W. Hobbs, J. C. Barbour, P. M. J. Marée, W. Schaff, J. W. Mayer, D. Pettit, J. M. Woodall, J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, *Asymmetries in dislocation densities, surface morphology, and strain of GaInAs/GaAs single heterolayers*, J. Appl. Phys. **64** (10) (1988) 4843.

[127] C. R. Wie, *Relaxation and rocking-curve broadening of strained (Ga,In)As single layers on (001) GaAs*, J. Appl. Phys. **65** (6) (1989) 2267.

[128] G. J. Whaley, P. I. Cohen, *Relaxation of strained InGaAs during molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **57** (2) (1990) 144.

[129] H. Q. Ni, Z. C. Niu, X. H. Xu, Y. Q. Xu, W. Zhang, X. Wei, L. F. Bian, Z. H. He, Q. Han, R. H. Wu, *High-indium-content InxGa1-xAs/GaAs quantum wells with emission wavelengths above 1.25 micrometers at room temperature*, Appl. Phys. Lett. **84** (25) (2004) 5100.

[130] N. Grandjean, J. Massies, *Extension of the layer-by-layer growth I regime of InxGa1-xAs on GaAs (001)*, Semicond. Sci. Technol. **8** (11) (1993) 2031.

[131] R. Beresford, K. Tetz, J. Yin, E. Chason, M. U. González, *Metastability of InGaAs/GaAs probed by in situ optical stress sensor*, J. Vac. Sci. Technol. B **19** (4) (2001) 1572.

[132] C. Lynch, E. Chason, R. Beresford, L. B. Freund, K. Tetz, K. W. Schwarz, *Limits of strain relaxation in InGaAs/GaAs probed in real time by in situ wafer curvature measurement*, J. Appl. Phys. **98** (2005) 073532.

[133] E. C. Young, A. N. Koveshnikov, S. Tixier, K. L. Kavanagh, T. Tiedje, *Strain relaxation by lang100rang misfit dislocations in dilute nitride InxGa1-xAs1-yNy/GaAs quantum wells*, phys. stat. sol. (a) **202** (15) (2005) 2849.

[134] C. W. Snyder, D. Barlett, B. G. Orr, P. K. Bhattacharya, J. Singh, *The molecular beam epitaxy growth of InGaAs on GaAs(100) studied by in situ scanning tunneling microscopy and reflection high-energy electron diffraction*, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (4) (1991) 2189.

[135] A. M. Ceschin, J. Massies, *Strain induced 2D-3D growth mode transition in molecular beam epitaxy of InxGa1t-xAs on GaAs (001)*, Journal of Crystal Growth **114** (4) (1991) 693.

[136] S. M. Wang, T. G. Andersson, M. J. Ekenstedt, *Temperature-dependent transition from two-dimensional to three-dimensional growth in highly strained InxGa1-xAs/GaAs (0.36<x<1) single quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **61** (26) (1992) 3139.

[137] R. Leon, C. Lobo, J. Zou, T. Romeo, D. J. H. Cockayne, *Stable and Metastable InGaAs/GaAs Island Shapes and Surfactantlike Suppression of the Wetting Transformation*, Phys. Rev. Lett. **81** (12) (1998) 2486.

[138] C. Heyn, *Critical coverage for strain-induced formation of InAs quantum dots*, Phys. Rev. B **64** (16) (2001) 165306.

[139] J.-T. Zettler, J. Rumberg, K. Ploska, K. Stahrenberg, M. Pristovsek, W. Richter, M. Wassermeier, P. Schützendübe, J. Behrend, L. Däweritz, *Reflectance Anisotropy Oscillations during MOCVD and MBE Growth of GaAs (001)*, phys. stat. sol. (a) **152** (1) (1995) 35.

[140] F. Reinhardt, W. Richter, A. B. Müller, D. Gutsche, P. Kurpas, K. Ploska, K. C. Rose, M. Zorn, *GaAs surface control during metalorganic vapor phase epitaxy by reflectance anisotropy spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **11** (4) (1993) 1427.

[141] K. Nakajima, *Thickness-composition diagrams of Stranski-Krastanov mode in the GaPSb/GaP and InGaAs/GaAs systems*, Journal of Crystal Growth **203** (3) (1999) 376.

[142] E. Steimetz, *In-situ Wachstumsuntersuchungen zur selbstorganisierten Ausbildung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001)-Oberflächen*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000.

[143] M. Habchi, A. Rebey, B. E. Jani, *AP-MOVPE of InGaAs on GaAs (0 0 1): Analysis of in situ reflectivity response*, Microelectronics Journal **39** (12) (2008) 1587 – 1593.

[144] M. Zorn, *Optical in-situ Studies and on-line growth control of binary and ternary III-V semiconductors with respect to the (001) surface*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1999.

[145] A. Jasik, A. Wnuk, J. Gaca, M. Wójcik, A. Wójcik-Jedlinska, J. Muszalski, W. Strupinski, *The influence of the growth rate and V/III ratio on the crystal quality of InGaAs/GaAs QW structures grown by MBE and MOCVD methods*, Journal of Crystal Growth **311** (19) (2009) 4423.

[146] H. Eisele, B. Höpfner, C. Prohl, J. Grabowski, M. Dähne, *Atomic structure of the (4x3) reconstructed InGaAs monolayer on GaAs(001)*, Surface Science **604** (3-4) (2010) 283.

[147] H. Eisele, *Cross-sectional Scanning Tunneling Microscopy of InAs/GaAs Quantum Dots*, Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 2002.

[148] A. Lenz, R. Timm, H. Eisele, C. Hennig, S. K. Becker, R. L. Sellin, U. W. Pohl, D. Bimberg, M. Dähne, *Reversed truncated cone composition distribution of In0.8Ga0.2As quantum dots overgrown by an In0.1Ga0.9As layer in a GaAs matrix*, Appl. Phys. Lett. **81** (27) (2002) 5150.

[149] H. Eisele, R. Timm, A. Lenz, C. Hennig, M. Ternes, S. K. Becker, M. Dähne, *Segregation effects during GaAs overgrowth of InAs and InGaAs quantum dots studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy*, phys. stat. sol. (c) **0** (4) (2003) 1129.

[150] M. J. Rost, *In Situ Real-Time Observation of Thin Film Deposition: Roughening, Zeno Effect, Grain Boundary Crossing Barrier, and Steering*, Phys. Rev. Lett. **99** (26) (2007) 266101.

[151] W. G. Schmidt, F. Bechstedt, K. Fleischer, C. Cobet, N. Esser, W. Richter, J. Bernholc, G. Onida, *GaAs(001): Surface Structure and Optical Properties*, phys. stat. sol. (a) **188** (4) (2001) 1401.

[152] I. Kamiya, H. Tanaka, D. E. Aspnes, M. Koza, R. Bhat, *Structure of (001) GaAs surfaces during epitaxial growth by organometallic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 3206.

[153] A. I. Shkrebtii, N. Esser, W. Richter, W. G. Schmidt, F. Bechstedt, B. O. Fimland, A. Kley, R. Del Sole, *Reflectance Anisotropy of GaAs(100): Theory and Experiment*, Phys. Rev. Lett. **81** (3) (1998) 721.

[154] K. Pötschke, L. Müller-Kirsch, R. Heitz, R. Sellin, U. Pohl, D. Bimberg, N. Zakharov, P. Werner, *Ripening of self-organized InAs quantum dots*, Physica E **21** (2004) 606.

[155] S. Liang, H. Zhu, X. Ye, W. Wang, *Annealing behaviors of long-wavelength InAs/GaAs quantum dots with different growth procedures by metalorganic chemical vapor deposition*, Journal of Crystal Growth **311** (8) (2009) 2281.

[156] E. Steimetz, F. Schienle, J. T. Zettler, W. Richter, *Stranski-Krastanov formation of InAs quantum dots monitored during growth by reflectance anisotropy spectroscopy and spectroscopic ellipsometry*, Journal of Crystal Growth **170** (1-4) (1997) 208.

[157] J. A. Ogilvy, *Theory of Wave Scattering from Random Rough Surfaces*, Adam Hilger, 1997.

[158] E. Steimetz, T. Wehnert, K. Haberland, J. T. Zettler, W. Richter, *GaAs cap layer growth and In-segregation effects on self-assembled InAs-quantum dots monitored by optical techniques*, Journal of Crystal Growth **195** (1-4) (1998) 530.

[159] E. Steimetz, W. Richter, F. Schienle, D. Fischer, M. Klein, J.-T. Zettler, *The Effect of Different Group V Precursors on the Evolution of Quantum Dots Monitored by Optical In Situ Measurements*, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (Part 1, No. 3B) (1998) 1483.

[160] J. Drucker, *Coherent islands and microstructural evolution*, Phys. Rev. B **48** (24) (1993) 18203.

[161] S. Lee, I. Daruka, C. S. Kim, A.-L. Barabási, J. L. Merz, J. K. Furdyna, *Dynamics of Ripening of Self-Assembled II-VI Semiconductor Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett. **81** (16) (1998) 3479.