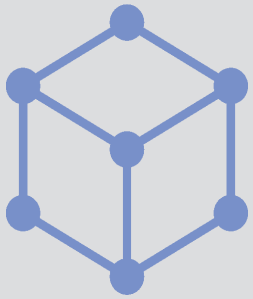
Berlin Studies in Solid State Physics 12

Modern epitaxy methods enabled the fabrication of nanostructures formed in a self-organized way, referred to as quantum dots. These structures are considerably interesting for the use in semiconductor devices such as lasers and detectors.
This work focusses on the growth of self-organized GaSb quantum dots in GaAs matrix employing Metalorganic Chemical Vapor Phase Deposition. Important issues such as the formation process of these quantum dots during the growth interruption after the deposition of the layer are investigated. The results are of general relevance also for the understanding of quantum dot formation in other material systems.

The electronic type II structure of GaSb / GaAs quantum dots implies the localization of holes within the quantum dots with large localization energies and the localization of the electrons in the surrounding of the quantum dots. The specific electronic properties are investigated by and optical and electrical means, e.g. excitation-, temperature- and time dependent photoluminescence measurements and time dependent capacitance measurements.

Furthermore, the combination of quantum dots of different materials such as InAs and GaSb in GaAs opens up a new pathway for the modification of structural and electronic properties of the combined layers. Such important issues as the density of the upper quantum dot layer and the emission wavelength of the quantum dot stack as compared to a single quantum dot layer are assessed in this work.



Editors: C. Thomsen, D. Bimberg, M. Dähne, W. Richter
Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Berlin

ISBN 3-89685-398-8
ISSN 1615-9284

12

MOCVD von Sb-haltigen Quantenpunkten

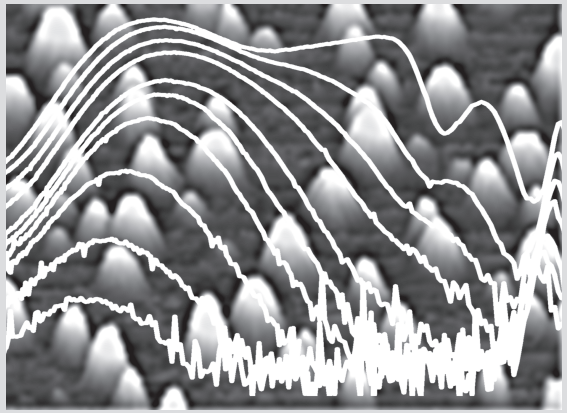
L. Müller-Kirsch

W&T

Berlin Studies in Solid State Physics 12

Lutz Müller-Kirsch

Metallorganische Gasphasenepitaxie und Charakterisierung von antimonhaltigen Quantenpunkten



W&T
WISSENSCHAFT & TECHNIK VERLAG

Metallorganische Gasphasenepitaxie und Charakterisierung von antimonhaltigen Quantenpunkten

Lutz Müller-Kirsch

Wissenschaft und Technik Verlag
Berlin

Nummer 12 der Reihe:

Berlin Studies in Solid State Physics

Herausgeber der Reihe:
C. Thomsen, D. Bimberg, M. Dähne, W. Richter
Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Berlin

ISSN 1615-9284

Die Deutsche Bibliothek - CIP - Einheitsaufnahme

Müller-Kirsch, Lutz:
Metallorganische Gasphasenepitaxie und Charakterisierung von antimonhaltigen Quantenpunkten.
-1. Aufl. - Berlin : Wissenschaft und Technik Verl., 2002
(Berlin Studies in Solid State Physics 12)
Zugl.: Technische Universität Berlin, Diss., 2002
ISBN 3-89685-398-8

Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt.
Alle Rechte einschließlich Übersetzung, Nachdruck und Vervielfältigung des Werkes vorbehalten.
Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) reproduziert oder unter Verwendung elektronicher Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

1. Auflage November 2002
© 2002 Wissenschaft und Technik Verlag,
10999 Berlin, Dresdener Str. 26

Printed in Germany
ISBN 3-89685-398-8
D 83

Metallorganische Gasphasenepitaxie und Charakterisierung von antimonhaltigen Quantenpunkten

von
Dipl. Phys. Lutz Müller-Kirsch
aus Berlin

Der Fakultät II
der Technischen Universität Berlin
zur Verleihung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
vorgelegte Dissertation

Berichter:

Prof. Dr. D. Bimberg
Prof. Dr. A. Krost

Arbeit eingereicht am 9.7.2002
Tag der mündlichen Prüfung: 29.8.2002

Berlin 2002
D 83

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals GaSb/GaAs Quantenpunkte mittels Metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellt.

Anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen und Messungen der Photolumineszenz an Schichten mit variierter GaSb Abscheidemenge und Schichten mit variierter Dauer einer Wachstumsunterbrechung nach Abscheiden der GaSb Schicht konnte gezeigt werden, dass die Bildung der Quantenpunkte in zwei Phasen verläuft. Zunächst bilden sich kinetisch limitiert dreidimensionale Übergangszustände, die die Dichte des Quantenpunktensembles festlegen. Danach kommt es zu einem Reifen der Quantenpunkte durch Materialtransfer aus der umgebenden Benetzungsschicht, bis diese ihre Gleichgewichtsdicke erreicht hat. Die Bildung der Übergangszustände hängt dabei sowohl von der Temperatur als auch von den Konzentrationen der Gruppe V Atome und der Gruppe III Atome sensibel ab. Mit diesen Parametern konnte die Dichte der Quantenpunkte und die optische Qualität der Schicht modifiziert werden.

Die Lokalisationsenergien der Grundzustände der Löcher in den GaSb Quantenpunkten betragen bis zu 450 meV, was mittels Kapazitätstransientenspektroskopiemessungen an Quantenpunkten bestimmt wurde, die in eine Raumladungszone einer pn-Diode eingebracht waren. Eine Extrapolation der Emissionsraten ergibt für große Quantenpunkte eine Verweildauer der Löcher im Quantenpunkt bis zu einer Mikrosekunde bei Raumtemperatur. Photolumineszenzmessungen wiesen auf eine nur geringe Lokalisationsenergie der Elektronen in den in den elektronischen Typ II Quantenpunkten hin. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Vielteilchenwechselwirkungen in den GaSb Quantenpunkten durch die Löcher dominiert sind, die die beobachtete Blauverschiebung der Lumineszenz mit steigender Anregungsdichte und eine Verbreiterung der Lumineszenzbande verursachen.

Die Verwendung einer InAs Saatquantenpunktschicht führt durch strukturelle Kopplung zu einer Erhöhung der Dichte der GaSb Quantenpunkte. Die Flächendichte der GaSb Quantenpunkte konnte so von $3\times10^{10}\mathrm{cm}^{-2}$ für eine Einzelschicht bis zu $1\times10^{11}\mathrm{cm}^{-2}$ für einen Schichtenstapel gesteigert werden.

Mit dem Abscheiden von InGaAs Quantenpunkten auf GaSb Quantenpunkten wurden „hybride“ Quantenpunkte, bestehend aus Typ I und Typ II Quantenpunkten, hergestellt. Mit derartigen Strukturen konnte die Emissionswellenlänge in Photolumineszenzexperimenten im Vergleich zu einer Schicht aus InGaAs Quantenpunkten um 75 meV zu infraroten Wellenlängen verschoben werden.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht

L. Müller-Kirsch, U.W. Pohl, R. Heitz, H. Kirmse, W. Neumann, D. Bimberg, *Thin GaSb insertions and quantum dot formation in GaAs by MOCVD*, J. Cryst. Growth **221**, p. 611 (2000).

L. Müller-Kirsch, A. Schliwa, O. Stier, R. Heitz, H. Kirmse, W. Neumann, D. Bimberg, *State Filling in Type II Quantum Dots*, Phys. Stat. Sol (b) **224**, p. 349 (2001).

L. Müller-Kirsch, R. Heitz, A. Schliwa, O. Stier, D. Bimberg, H. Kirmse, W. Neumann, *Many-particle effects in type II quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **78**, p. 1418 (2001).

L. Müller-Kirsch, U.W. Pohl, R. Heitz, H. Kirmse, I. Häusler, W. Neumann, D. Bimberg, *Temporal evolution of GaSb/GaAs quantum dot formation*, Appl. Phys. Lett. **79**, p. 1027 (2001).

H. Kirmse, I. Häusler, R. Schneider, W. Neumann, L. Müller-Kirsch, D. Bimberg, *Structural and chemical characterization of GaSb/GaAs quantum dot structures by TEM*, Microscopy of Semiconducting Materials, Ed. A. G. Cullis und J. L. Hutchison, IOPP, Bristol, p. 13 (2001).

H. Born, L. Müller-Kirsch, R.Heitz, A.Hoffmann, D.Bimberg, *Radiative Recombination in Type II GaSb/GaAs Quantum Dots*, Phys. Stat. Sol. (b) **228**, p. 4 (2001).

L. Müller-Kirsch, R. Heitz, U.W.Pohl, H. Kirmse, I. Häusler, W. Neumann, D. Bimberg, *Formation of GaSb/GaAs quantum dots in MOCVD growth*, Physica E **13**, p. 1181 (2002).

H. Kirmse, I. Häusler, R. Schneider, W. Neumann, M. Lentzen, K. Urban, L. Müller-Kirsch, D. Bimberg, *High-resolution TEM imaging of Ga(Sb,As)/GaAs quantum dots grown via seed-layer method*, IOPP, in print.

L. Müller-Kirsch, N. N. Ledentsov, R. Sellin, U. W. Pohl, D. Bimberg, I. Häusler, H. Kirmse, W. Neumann, *GaSb quantum dot growth using InAs quantum dot stressors*, J. Cryst. Growth, in print.

Danksagungen

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Bimberg für die Möglichkeit der Promotion auf den spannenden Gebieten der Kalorimetrischen Absorptionsspektroskopie und des MOCVD Wachstums von GaAs/GaSb Quantenpunkten und für seine Betreuung bedanken.
Bei Prof. Alois Krost möchte ich mich für seinen Bericht über diese Arbeit und über einige Röntgencharakterisierungen aus seiner Arbeitsgruppe bedanken.
Mein Dank gilt besonders Robert Heitz für viele Diskussionen und Anregungen und die stete Ermutigung zu meiner Arbeit.
Ines Häusler und Holm Kirmse möchte ich für die exzellente Zusammenarbeit und Unterstützung durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen danken.
Bei Roman Sellin, Andre Strittmatter möchte ich mich für die vielen anregenden Diskussionen über das Kristallwachstum und über Quantenpunkte bedanken.
Prof. N. N. Ledentsov und V. Shchukin bin ich für die vielen anregenden Diskussionen über das Wachstum von Quantenpunkten zu Dank verpflichtet.
Katrin Schatke und Andre Strittmatter gilt mein Dank für die experimentelle Untersützung an der MOCVD Anlage.
Bei Christian Kapteyn und Paul Gellert möchte ich mich für Prozessierung und für die Durchführung der DLTS Messungen bedanken.
Bei Harald Born möchte ich mich für die Durchführung der zeitabhängigen Photolumineszenzmessungen bedanken.
Matthias Straßburg gilt mein Dank für einige SIMS Messungen.
Sven Rodt gilt mein Dank für einige KL Messungen und für die Hilfe bei Softwareproblemen.
Bei Konstantin Pötschke bedanke ich mich für seine Unterstützung beim MOCVD Wachstum.
Ralph Lange gilt mein Dank für seine Hilfe bei Korrektur und Formatierung der Arbeit.
Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Katrin und meinen Kindern Tilman und Anna bedanken: Ohne sie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Herstellung und Eigenschaften niederdimensionaler Halbleiterstrukturen **5**

2.1 Elektronische Struktur von Quantenpunkten 5

2.1.1 Allgemeine Konsequenzen der reduzierten Dimensionalität . 5

2.1.2 Typ II Bandausrichtung 8

2.1.3 Berechnung von Zuständen in Typ II Quantenpunkten . . . 10

2.2 Entstehungsprozess von Quantenpunkten 11

2.2.1 Thermodynamik als treibende Kraft für Quantenpunktbildung 11

2.2.2 Kinetische Prozesse bei der Quantenpunktbildung 14

2.2.3 Kombinierte Ansätze von Kinetik und Thermodynamik . . . 16

3 Experimentelle Methoden **19**

3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie 19

3.1.1 Prinzip 19

3.1.2 Ausgangsstoffe 21

3.1.3 Dotierung 23

3.2 Photolumineszenzspektroskopie 25

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie 25

3.4 Röntgenbeugung 27

3.5 Kapazitätstransientenspektroskopie 27

3.6 Verschiedenes 28

4 Wachstum von GaAsSb Quantenfilmen **31**

4.1 Verwendete Probenstruktur 31

4.2 Austauscheffekte an der Wachstumsoberfläche 33

4.3 AsH_3 „Memory“-Effekt 34

4.3.1 Verwendete Schaltzeiten 39

4.4 Schichtinhomogenitäten in den GaAsSb Schichten 39

4.4.1 Dekomposition dünner GaAsSb Schichten 42

4.5 Resümee 45

5 Bildung von GaSb Quantenpunkten 47
5.1 Übergang vom zweidimensionalen zum dreidimensionalen Wachstum 48
5.2 Bimodale Verteilungen und Form der Quantenpunkte 54
5.3 Zeitliche Entwicklung der Quantenpunktbildung 57
5.4 Temperaturabhängigkeit der Quantenpunktbildung 61
5.5 Einfluss des Antimon-Angebotes auf die Quantenpunktbildung . . . 63
5.6 Zusammensetzung der Quantenpunkte 68
5.7 Resümee 70

6 Elektronische und optische Eigenschaften von GaSb/GaAs Quantenpunkten 71
6.1 Vielteilcheneffekte in Typ II GaSb/GaAs Quantenpunkten 73
6.2 Zeitabhängigkeit der QP Lumineszenz 77
6.3 Absorptionsmessungen mittels Photolumineszenzanregungsspektroskopie 79
6.4 Temperaturverhalten der Photolumineszenz 80
6.5 Elektrische Messungen an GaSb Quantenpunkten 82
6.6 Resümee 86

7 Kombinierte Typ I In(Ga)As - Typ II GaSb Quantenpunkte in GaAs 89
7.1 GaSb/GaAs Quantenpunkte mit einer InAs Saatquantenpunktschicht 91
7.2 Ausheizschritt nach der GaAs Zwischenschicht im Quantenpunktstapel 95
7.3 Antikorreliertes Wachstum gestapelter Quantenpunkte 98
7.4 Wellenselektive optische Adressierung von GaSb/GaAs Quantenpunkten 101
7.5 GaSb Quantenpunkte mit direktem Kontakt zu In(Ga)As Schichten . 103
7.6 Licht aus GaSb/GaAs Quantenpunkten? 104
7.7 Resümee 107

8 Zusammenfassung und Ausblick 109

Kapitel 1

Einleitung

Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOCVD) und Molekularstrahlepitaxie (MBE) ermöglichen seit etwa drei Jahrzehnten Heteroepitaxie mit nahezu atomarer Präzision. Das größte Bestreben war seit jeher, möglichst atomar glatte Grenzflächen zwischen Materialien zu erreichen (z.B. [1]). Das Entstehen von dreidimensionalen Inseln beim Abscheiden verspannter Schichten wurde stets mit der Entstehung von Versetzungen verbunden [2]. Erst vor etwas mehr als zehn Jahren wurden *pseudomorph* verspannte Inseln entdeckt [3][4][5][6], wobei mit pseudomorph die Abwesenheit von Versetzungen bezeichnet wird. Das Entstehen der Inseln kommt durch die energetisch günstige Verringerung der Verspannung zustande. Das Inselwachstum bei gleichzeitiger Benetzung der Schicht wird nach Ref. [7] als *Stranski-Krastanow* Wachstumsmodus bezeichnet.

Das Zudecken dieser Inseln mit dem Material der Matrix führt zur Bildung von Halbleiterquantenpunkten. Halbleiterquantenpunkte sind Heterostrukturen, die die Ladungsträger in allen drei Raumrichtungen mit Abmessungen kleiner als die de-Broglie Wellenlänge der Ladungsträger einschließen. Der dreidimensionale Einschluss der Ladungsträger führt in der Folge zu Quantisierungen in allen Raumrichtungen und einer diskreten Zustandsdichte. Daraus leitet sich die Bezeichnung „künstliche Atome“ ab, da diese Strukturen Eigenschaften besitzen, die denen von Atomen ähneln. Dazu gehören eine diskrete Natur der Zustände [8][9][10], Spineffekte ähnlich den Hund’schen Regeln [11] und Pauli Blocking [12].

In einem Laser führt die diskrete Zustandsdichte zur lange vorhergesagten [13] Temperaturunabhängigkeit des Schwellstroms – zumindest bei tiefen Temperaturen [14][15] – und zu sehr kleinen Schwellstromdichten [16]. Durch die Quantenpunkte werden außerdem die intraplanaren Diffusionslängen der Ladungsträger eingeschränkt, was zu einer erhöhten Strahlungsstabilität führt [17][18]. Auch für hohe Modulationsgeschwindigkeiten sind Quantenpunktlaser geeignet, was auch zu schnellen optischen Verstärkern auf der Basis von Quantenpunktstrukturen führen könnte, bei der die Inhomogenität der Größenverteilung ausgenutzt wird [19][20]. Durch die Verspannungsrelaxation in den Quantenpunkten ergibt sich außerdem die

Möglichkeit, zu längeren Emissionswellenlängen zu kommen als mit verspannten Quantenfilmen. Speziell mit InAs Quantenpunkten auf GaAs kann bei gleichzeitig sehr guten Bauelementeigenschaften die technisch relevante Emissionswellenlänge von 1.3 μm erreicht werden [21][14], was den Zugang zur Technologie oberflächenemittierender Laser auf GaAs Basis für diese Wellenlänge eröffnet [22].

Die diskrete Zustandsdichte der Quantenpunkte führt bei großen Abständen der Niveaus zu einer langlebigen Nichtgleichgewichtsverteilung, da die Quantenpunkte lateral nicht gekoppelt sind. Eine Emission ist nur über statistische Intrabandübergänge möglich. Es ist – je nach Gestalt der elektronischen Struktur – daher eine zeitlich andauernde Lokalisierung von Ladungsträgern in einem Quantenpunkt zu erwarten. Ladungsspeicherung in Quantenpunkten wurde bereits in Feldeffekttransistorstrukturen nachgewiesen [23][24]. Das Verdrahten einzelner Quantenpunkte wäre indes sehr mühselig. Ein möglicher Weg ist hingegen optisches Adressieren, bei dem ein Exziton resonant im Quantenpunkt erzeugt wird [25][26][27][28]. Der Nachweis von Ladungsträgern in Quantenpunkten ist durch das spektral gebrannte Loch möglich [29]. Dabei könnte die strukturelle Inhomogenität der Quantenpunkte zu Wellenlängenmultiplexing genutzt werden [30].

Antimonide sind die V-III Verbindungen mit den kleinsten Bandlücken. Die Gitterfehlanpassung zu GaAs beträgt dabei zwischen 7.8 % für GaSb und bis zu 14 % für InSb. GaSb/GaAs Quantenpunkte [31][32][33][34] besitzen ein spezielles elektronisches Verhalten: Nur die Löcher sind im Quantenpunkt lokalisiert, während die Elektronen bestenfalls im Coulombpotential der Löcher im umgebenden GaAs gebunden sind. Der räumlich indirekte Übergang wird als Typ II Übergang bezeichnet. Große Lokalisationsenergien der Löcher [31][35] und eine kleine strahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit machen GaSb/GaAs Quantenpunkte zu einem im Hinblick auf Speichersysteme interessanten Untersuchungsobjekt [29].

Für optische Emitter basierend auf Typ II Übergängen wurde vor langer Zeit die Durchstimmbarkeit der Emissionswellenlänge als Vorteil ausgemacht [36][37], führte aber bisher zu keiner Anwendung. Die Verwendung einer Typ II Heterostruktur kann aber auch eine Emissionsenergie *unter* den Energien der Bandlücken beider Materialien ermöglichen. Die geeignete Kombination von Materialien könnte daher zu einer systematischen Erweiterung der Emissionswellenlängen von GaAs basierten Lasern führen. Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit eine Hybridstruktur aus In(Ga)As und GaSb Quantenpunkten in GaAs untersucht.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach einer Einführung in die elektronischen Eigenschaften niederdimensionaler Strukturen und in den Stranski-Krastanow Wachstumsprozess in Kapitel 2 wird in Kapitel 3 eine Übersicht über die

in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden gegeben. Von Kapitel 4 bis Kapitel 7 sind die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, beginnend mit der Herstellung und Charakterisierung von GaSb Quantenfilmen und gefolgt von einer detaillierten Darstellung des Wachstums von GaSb Quantenpunkten unter MOCVD Bedingungen (Kapitel 5). In Kapitel 6 sind die elektronischen und optischen Eigenschaften der GaSb Quantenpunkte dargestellt, bevor abschließend in Kapitel 7 die Herstellung und die elektronischen Eigenschaften kombinierter In(Ga)As-GaSb Quantenpunkte berichtet werden. Zum Schluss befindet sich in Kapitel 8 eine Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick.

Kapitel 2

Herstellung und Eigenschaften niederdimensionaler Halbleiterstrukturen

2.1 Elektronische Struktur von Quantenpunkten

Eine Halbleiterstruktur besitzt eine reduzierte Dimensionalität, wenn ein Ladungsträger in seiner Bewegung entlang einer Raumrichtung in der Größe der de-Broglie Wellenlänge $\lambda_B = h/p$ eingeschränkt ist. Für diese Raumrichtung werden die Lokalisation im k-Raum und die Eigenenergien der Zustände quantisiert. Dadurch hat der Ladungsträger ein nicht-verschwindendes kinetisches Moment, das zu einer Quantisierungsenergie führt. Alle drei Raumrichtungen können eingeschränkt werden, was bei sukzessiver Einschränkung der Bewegungsmöglichkeiten zu den Objekten mit der Bezeichnung Quantenfilm (QF), Quantenfaden und Quantenpunkt (QP)[1] führt.

Die Bandausrichtung wird als *Typ I* bezeichnet, wenn die Banddiskontinuitäten von der Matrix zur niederdimensionalen Struktur für das Leitungsband negativ und für das Valenzband positiv sind. Als *Typ II* wird sie bezeichnet, wenn beide Banddiskontinuitäten das gleiche Vorzeichen besitzen. Im letzteren Fall wird eine Ladungsträgersorte in der Umgebung der niederdimensionalen Struktur durch Coulombwechselwirkung mit Ladungsträgern der anderen Ladungsträgersorte gebunden, die in der niederdimensionalen Struktur lokalisiert sind.

2.1.1 Allgemeine Konsequenzen der reduzierten Dimensionalität

Eine wichtige Konsequenz der reduzierten Dimensionalität ist die Veränderung der Zustandsdichte ρ mit dem Grad der Reduzierung. Für den dreidimensionalen Fall

[1] Die Abkürzung wird in dieser Arbeit zur besseren Lesbarkeit des Textes im Plural mit QPe und QPn fallsensitiv vom Singular unterschieden.

des ausgedehnten Kristalls ergibt sich näherungsweise in der Nähe der Bandlücke für unendlich hohe Potentiale

$$\rho_{3D} = \frac{1}{2\pi^2}(\frac{2m^*}{\hbar^2})^{3/2}\sqrt{E}, \tag{2.1}$$

für den zweidimensionalen Fall, QF, (mit der Annahme unendlich hoher Barrieren)

$$\rho_{2D} = \frac{1}{\pi L_z}(\frac{2m^*}{\hbar^2})\sum_{i=0}^{i} S(E - E_i), \tag{2.2}$$

für den eindimensionalen Fall, Quantenfaden,

$$\rho_{1D} = \frac{1}{\pi L_y L_z}(\frac{2m^*}{\hbar^2})^{1/2}\sum_{i=0}^{i}(E - E_i)^{-1/2}, \tag{2.3}$$

und für den nulldimensionalen Fall, QP,

$$\rho_{0D} = \frac{1}{\pi L_x L_y L_z}\sum_{i=0}^{i}\delta(E - E_i) \tag{2.4}$$

mit L_x, L_y, L_z den Längen in x-, y-, und z-Richtung, E_i der i-ten Eigenenergie, m^* der effektiven Masse der Ladungsträgersorte in der niederdimensionalen Struktur, S der Stufenfunktion($S(x, x < 0) = 0, S(x, x \geq 0) = 1$), δ der Deltafunktion und $\hbar$ der reduzierten Planck'schen Konstante. Die Form der Zustandsdichte aus den Gleichungen 2.1.1-2.1.1 ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt.

Als eine wichtige Konsequenz führt die reduzierte Dimensionalität zu einer sukzessiven Erniedrigung der Anzahl der Zustände bei einer gleichzeitigen Konzentration der Zustandsdichte im Bereich der exzitonischen Übergänge. Bei Quantenpunkten gibt es im Grundzustand nur zwei Zustände, und der Quantenpunkt kann bereits mit der Besetzung von einem Exziton zur Verstärkung beitragen. Es können bei fortschreitender Reduktion der Dimensionalität daher kleinere Schwellstromdichten erreicht werden [38][16]. Dabei ist für Quantenpunkte die Flächendichte ein entscheidender Parameter für den Gewinn, da durch sie die Überlappung von optischer Welle und Gewinnmedium und somit der Materialgewinn bestimmt wird.

Eine zweite wichtige Eigenschaft ergibt sich aus der thermischen Verteilung der Ladungsträger $n(E)$ über den Zuständen an der Bandkante, die durch das Produkt $\rho(E)\cdot f(E)$ mit $f(E)$ der Fermiverteilung gegeben ist. Die diskrete Zustandsdichte im Fall der QPe führt zu der Konsequenz, dass bei einem hohen energetischen Abstand der Niveaus E_i mit $E_{i+1} - E_i \gg k_B T$, mit k_B der Boltzmannkonstante und T der Temperatur, nur die energetisch tiefsten Niveaus besetzt sind, wenn durch Auffüllen

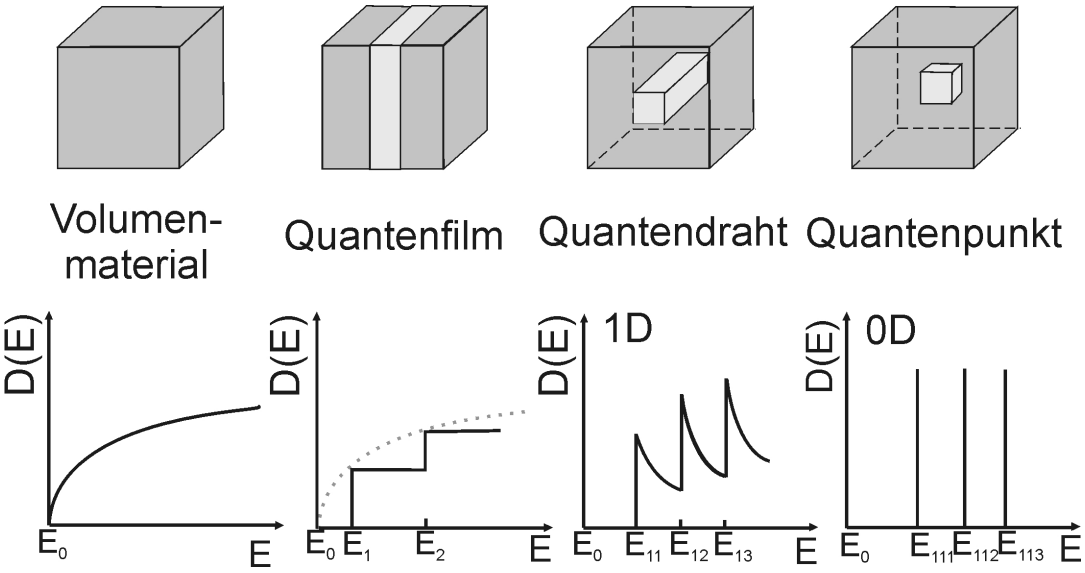


Abbildung 2.1: Zustandsdichten bei Reduzierung der Dimensionalität vom Volumenhalbleiter bis hin zum Quantenpunkt.

der Niveaus bei hohen Anregungsdichten diese nicht blockiert sind. Unter diesen Bedingungen ist die Verteilungsfunktion der Ladungsträger in den QPn unabhängig von der Temperatur. Dieses führt zur *Unabhängigkeit* des Schwellstroms in einem Laser von der Temperatur [13]. Dieses Verhalten lässt sich bis zu Temperaturen, bei denen aufgrund der Abstände der elektronischen Niveaus die thermische Emission relevant wird, auch beobachten [14].

Bei höheren Anregungsdichten ist die Verteilung der Ladungsträger durch die Statistik von Einfangs-, Relaxations-, Rekombinations- und Emissionsprozessen unabhängiger QPe gegeben [12][39].

Für das Speichern *einzelner* Ladungsträger in einem QP bedeuten eine große Lokalisationsenergie der Ladungsträger, d.h. der energetische Abstand des untersten Niveaus zu den freien Zuständen in der umgebenden Matrix, und ein großer energetischer Abstand der Niveaus eine signifikante zeitliche Dauer der Lokalisierung des Ladungsträgers im QP. Für die Dauer der Lokalisierung sind sowohl die Lokalisationsenergien als auch die Subniveauabstände relevant.

Eine andere Konsequenz der diskreten Zustandsdichte von QPn ist der „Phonon bottleneck“, der „Phononen-Flaschenhals“. Für energetische Abstände der Niveaus, die nicht in der Größe eines LO-Phonons sind, wurde eine verlangsamte Ladungsträgerrelaxation in den QPn vorhergesagt [40] (infolge des die Anwendungsmöglichkeit von QPn in Lasern eingeschränkt wäre). Die Existenz einer verlangsamten

Relaxation der Ladungsträger des ersten angeregten Niveaus in Abhängigkeit von der Form der QPe konnte kürzlich mit zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen (PL) bei tiefen Temperaturen mit resonanter Anregung der Niveaus der QPe gezeigt werden [41]. Für symmetrische, flache InAs/GaAs Quantenpunkte, die mittels MOCVD hergestellt wurden, ergab sich eine verlangsamte Relaxation von einigen Nanosekunden aus dem ersten angeregten Zustand in den Grundzustand. „Pyramidenförmige" höhere InAs QPe, die mittels MBE hergestellt wurden, besitzen aufgrund der Piezoelektrizität eine größere Ladungstrennung und weisen daher eine stärkere Phononenkopplung auf, die zu schnelleren Relaxationszeiten führt. Die schnellen Anstiegszeiten der Photolumineszenz des Grundzustandes bei nicht resonanter Anregung im Bereich von 20 ps bis 30 ps [42][43] weisen aber auf weitere, effektive Relaxationsmechanismen hin, wie Augerprozesse [44], Multiphononprozesse mit optischen und akustischen Phononen [45] und erhöhte Phononkopplung für höher angeregte Zustände [20]. In der Tat wurde bei Raumtemperatur anhand von zeitaufgelösten „pump und probe"-Messungen eine sehr schnelle Erholung des Gewinns festgestellt ($\sim$100 fs) [19], die für QPe neue Anwendungsmöglichkeiten wie schnelle optische Verstärker erschließt [19][20].

2.1.2 Typ II Bandausrichtung

Eine Typ II Bandausrichtung führt dazu, dass die Ladungsträger an einem Heteroübergang räumlich separiert werden. Auf beiden Seiten des Heteroübergangs werden die Löcher im elektrischen Feld der Elektronen und umgekehrt gebunden, wodurch natürlicherweise jeweils ein QF für Löcher und einer für Elektronen entsteht.

Bereits im Jahr 1983 wurde die Ausnutzung der speziellen Eigenschaften von Typ II Heteroübergängen für eine Durchstimmbarkeit der Emissionsenergie von Lichtemittern von Kroemer et al. vorgeschlagen [36]. Eine Blauverschiebung der Lumineszenz aus Typ II AlInAs/InP Heteroübergängen wurde mit steigender elektrischer Injektion beobachtet [37]. An der Grenzfläche entsteht näherungsweise ein Dreieckspotential durch das Coulompotential der Ladungsverteilung auf der anderen Seite der Grenzfläche, in Abb. 2.2 beispielsweise für die Elektronen in der Komponente I. Unter der Annahme einer unendlich hohen Barriere von Komponente I zu Komponente II für die Leitungsbanddiskontiuität lässt sich das Problem leicht rechnen (s. z.B. [46] (S.20)), und es ergibt sich für das unterste Niveau E_0 eine Abhängigkeit von der Ladungsdichte σ von E_0=konst$\cdot\sigma^{2/3}$ [36]. Der Anstieg des Niveaus mit steigender Ladungsdichte liegt an einer Zunahme der Quantisierungsenergie im QF [47].

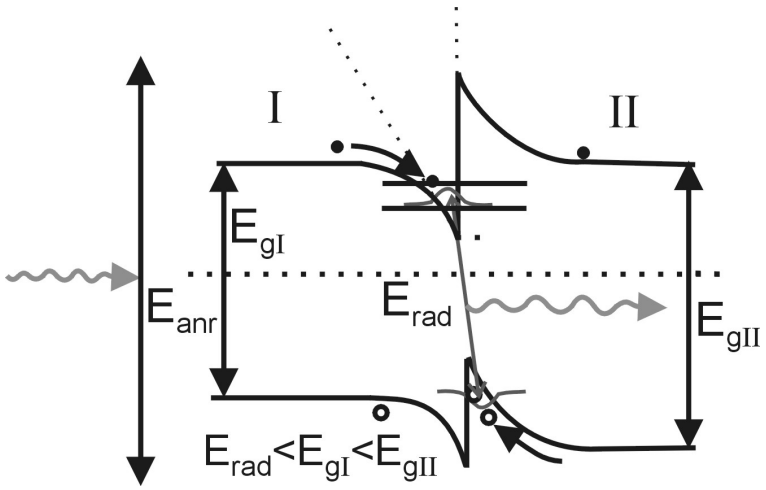


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Potentials an einer Grenzfläche mit einer Typ II Bandausrichtung zwischen zwei intrinsischen Halbleitermaterialien I und II mit optisch erzeugten Ladungsträgern an der Grenzfläche und ihrem Coulombpotential. Darstellung der Näherung eines dreieckigen Potentials für die Elektronen im Leitungsband.

Eine Verschiebung der Lumineszenzbanden des Heteroüberganges kann auch mit unterschiedlicher Dotierung einer der beiden Komponenten der Heterostruktur erreicht werden, was dann auf eine ladungsträgerdichteabhängige Bandverbiegung an der Grenzfläche zurückzuführen ist. Hierzu findet sich beispielsweise eine Zusammenfassung zum GaInAsSb/GaSb Materialsystem in Ref. [48]. Kroemer et al. weisen außerdem auf einen weiteren möglichen Vorteil hin: Die Übergangsenergie wird von der Bandlücke einer einzelnen Komponente unabhängig, wodurch Übergangsenergien unterhalb der Bandlücken beider Komponenten möglich werden (s. Abb.2.2). Der Vorteil der Durchstimmbarkeit wird aber mit einer geringeren Oszillatorstärke des Übergangs erkauft, die jedoch nur wenig kleiner als für Typ I Übergänge sein muss [49] (etwa Faktor 5 in Ref. [50]).

Laser mit Typ II Bandstrukturen in der aktiven Zone wurden für den mittelinfraroten Spektralbereich von 2 µm– 7.3µm berichtet [51][52]. In diesem Spektralbereich ist der energetische Abstand zwischen den Valenzbändern in der Größe der Bandlücke, und Augerprozesse limitieren die Betriebstemperatur. Mit Typ II Strukturen lassen sich die Bänder durch Beiträge von Verspannungsenergien gezielt aus der Resonanz schieben, so dass die Augerrekombinationsraten minimiert werden können [53][54]. Mit einer optimierten Struktur gelang Laserbetrieb bei 300 K bei einer Wellenlänge von 3.3 µm [55]. Für QPe in der aktiven Zone sind bei genügend großen (>5kT) Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten Augerrekombinationsprozesse ir-

relevant [56], da die Resonanz der Energien nicht notwendigerweise gegeben ist. Bei geeigneten Materialien würde sich daraus ein Potential für Interband-Laser mit QPn in der aktiven Zone ergeben.

2.1.3 Berechnung von Zuständen in Typ II Quantenpunkten

Für die Berechnung komplexer Systeme wie realer QPe mit Berücksichtigung der tatsächlichen Form, der Verspannung, der Piezoelektrizität und Kompositionsvariationen im QP ist ein großer Aufwand nötig. Mittels geeigneter theoretischer Modelle wie der 8 Band **k**·**p** Theorie gelang es in der Vergangenheit, eine Vielzahl von speziellen Eigenschaften der Quantenpunkte zu beschreiben, wie Abhängigkeiten der Energieaufspaltungen und Oszillatorstärken von der Größe der Quantenpunkte [57], Exziton-Phononkopplung [58], Abhängigkeit der elektronischen Zustände von der Form der QPe [59] und Kompositionsabhängigkeiten [60][61]. Eine Übersicht über die Methodik der 8 Band **k**·**p** Theorie und Anwendungen im Hinblick auf QPe findet sich in den Ref. [62] und [63]. Die Berechnung der Verspannung der QPe basieren auf einem kontinuumsmechanischen Modell von M. Grundmann [64].

Eine Übersicht der nötigen Materialparameter für 8 Band **k**·**p** Rechnungen im GaSb Materialsystem ist in Ref. [65] gegeben. Die Berechnung der Einteilchenzustände der Löcher verläuft analog zu der von Typ I QPn. Die Berechnung der Elektronenwellenfunktionen muss hingegen in einem Mehrteilchensystem erfolgen. Das Elektron wird im Coulombfeld des Loches gebunden und wirkt sich seinerseits auf das Potential des Loches aus, so dass die Rechnung *selbstkonsistent* behandelt werden muss, was nur heißt, dass die Rechnung für die Teilchen jeweils im Feld des anderen wiederholt werden muss, bis die Zustände konvergieren. Jede einzelne Rechnung kostet allerdings so viel Rechenzeit, dass von der selbstkonsistenten Rechnung hier zunächst abgesehen wurde. Da die Löcher aber stark gebunden sind, ist die Auswirkung des Potentials der Elektronen auf die Lochzustände als gering zu vermuten. Die Elektronenzustände wurden daher zunächst für verschiedene Anzahlen positiver Punktladungen im Zentrum des GaSb QP berechnet. Da die Elektronenwellenfunktionen im Verhältnis zum QP groß sind, ist diese Näherung sinnvoll. Eine weitere Näherung ergibt sich aus der Tatsache, dass für die Rechnungen als Randbedingung für das Integrationsgebiet die Wellenfunktionen den Wert Null haben. Bei zu kleinem Integrationsgebiet führt das notwendigerweise zu Ungenauigkeiten in der Rechnung, während große Integrationsgebiete die Rechenzeit ansteigen lassen (Volumen).

Die Rechnungen an GaSb/GaAs QPn, die in Kap. 6 erwähnt werden, wurden von A. Schliwa durchgeführt.

2.2 Entstehungsprozess von Quantenpunkten

Für den Einschluss eines Ladungsträgers in drei Raumrichtungen benötigt man eine Verdickung oder einen Einschluss von einem Material mit kleinerer Bandlücke für Typ I QPe oder mit einer Typ II Bandausrichtung für Typ II QPe. Anfangs wurden dreidimensionale Einschlüsse lithographisch aus QF definiert und anschließend überwachsen [66] oder durch Anlegen von Magnetfeldern an QF [13] oder durch Stressoren über einem QF [67][68] induziert.

Pseudomorph verspannte Inseln wurden dann zuerst von Goldstein et al. [69] in InAs/GaAs Übergitterstrukturen berichtet. Die Bildung von solchen selbstorganisierten QPn wurde dann erst nach fünf Jahren gezielt untersucht [3][4][5][6]. Im Weiteren wurde die Bildung von QPn im Stranski-Krastanow Wachstumsmodus in verschiedenen Materialsystemen wie Ge/Si [3], InP/GaAs [70], InAs/InP [71], GaSb/GaAs [31] InSb/InP [72] und InSb/GaSb [73] beobachtet. Es gab in der Vergangenheit einige Diskussionen darüber, ob die Gestalt von einzelnen QPn und QP Ensembles vollständig mit Hilfe der Thermodynamik beschreibbar ist [74] oder ob langsame Prozesse auf der Wachstumsoberfläche die Etablierung eines Gleichgewichtszustandes des QP Ensembles verhindern [75][76]. Daher werden in den beiden folgenden Abschnitten beide Sichtweisen kurz dargestellt.

2.2.1 Thermodynamik als treibende Kraft für Quantenpunktbildung

Es werden im allgemeinen drei verschiedene Wachstumsmodi in der Heteroepitaxie beobachtet: „Frank-van der Merwe“ Wachstum, „Volmer-Weber“ Wachstum und „Stranski-Krastanow“ Wachstum. In Abb. 2.3 sind die drei Wachstumsmodi schematisch dargestellt. Die verschiedenen Wachstumsmodi treten aufgrund verschiedener Oberflächenenergien γ_i, der Grenzflächenenergie γ_{12} und der Verspannungsenergie auf. Im Fall des Frank-van der Merwe Wachstums ist es energetisch günstig, das Substrat zu benetzen, und im Volmer-Weber Wachstumsmodus ist es günstig, neue Oberflächen auszubilden. Im Fall des Stranski-Krastanow Wachstumsmodus kommt zu der günstigen energetischen Benetzung noch eine Verspannung der Schicht hinzu. Die Verspannungsenergie steigt näherungsweise mit dem Volu-

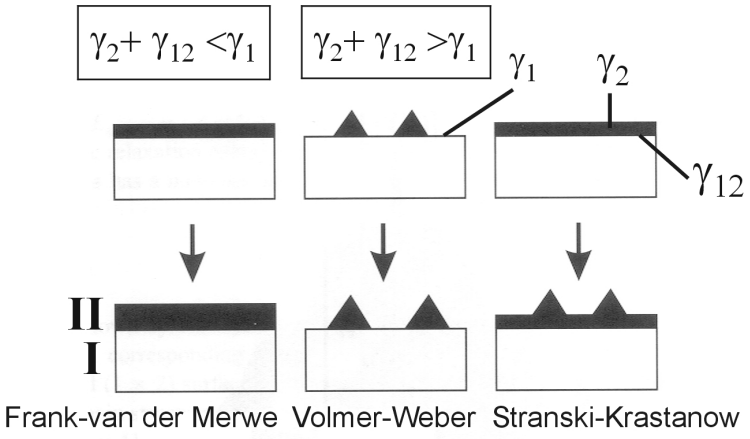


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Frank-van der Merwe Wachstums, des Volmer-Weber Wachstums und des Stranski-Krastanow Wachstums. Die γ_i bezeichnen die Oberflächenenergien beziehungsweise die Grenzflächenenergie, die römischen Ziffern stehen für die zwei Komponenten des Heteroübergangs. Schema aus Ref. [3].

men des abgeschiedenen Materials an. Oberhalb einer kritischen Schichtdicke wird es energetisch günstiger, neue Oberflächen auszubilden und die Verspannungsenergie zu minimieren [3][77]. Die Bildung von Inseln in verspannter Heteroepitaxie wird als Stranski-Krastanow Wachstumsmodus bezeichnet, ein Begriff, der auch für die pseudomorph verspannten QPe verwendet wird. Die Verspannung kann gegebenenfalls auch unter der Bildung von Versetzungen relaxieren, wobei sich meist ebenfalls dreidimensionale Inseln bilden. Der Übergang vom zweidimensionalen zum dreidimensionalen Wachstum (2D-3D Übergang) ist ein Phasenübergang. Phasendiagramme wurden von Vanderbilt and Wickham [78] sowie Daruka et al. [79] mit der Unterscheidung für pseudomorphes und nicht pseudomorphes Wachstum und Nakajima [80] für die drei verschiedenen Wachstumsmodi in Abhängigkeit von der Komposition verschiedener ternärer Materialsysteme berechnet. Als erstes zeigten Shchukin et al., dass bei bestimmten Materialparametern Inseln entstehen sollten, die stabil gegen Ostwald-Reifen sind [74][81]. Ostwald-Reifen heißt die Bevorzugung größerer QP Volumina aufgrund des günstigeren Verhältnisses von Volumen zur Oberfläche, während es bei stabilen Inseln eine optimale Größe gibt. Für ein QP Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht genügt eine thermodynamische Betrachtung, um den Zustand des Ensembles zu kennen (etwa pseudomorphes oder nicht pseudomorphes Wachstum [79]). Aufgrund von energetisch optimalen Größen sind sehr homogene QP Verteilungen zu erwarten. Ensembles von QPn mit sehr kleinen Grö-

ßenverteilungen wurden beispielsweise von Ruvimov et al. an InAs/GaAs QPn [82] beobachtet.

Der einzelne QP kann seine Energie durch Ausbildung bestimmter Seitenflächen und Ecken minimieren. Nach Shchukin et al. setzen sich die wesentlichen Beiträge aus drei Termen zusammen:

$$E_{Insel} = E_{elastisch} + E_{Oberfläche} + E_{Ecken} \tag{2.5}$$

Die Gestalt der QPe im Gleichgewicht kann durch eine energetische Minimierung dieser Terme unter Berücksichtigung aller möglichen Formen gefunden werden. Für das am meisten untersuchte QP System InAs/GaAs ergaben sich Pyramiden mit {101} Seitenflächen und einer Orientierung entlang der [100] Richtungen als günstigste Form. Diese Ergebnisse wurden durch quadratische Verspannungskontraste vergrabener InAs/GaAs QPe in Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Bildern, die auf eine solche Form zurückgeführt werden können [83], sowie durch seitliche TEM Aufnahmen an freistehenden QPn unterstützt [84]. Die Form dieser QPe ist aber aufgrund der ungenügenden Zugänglichkeit mit mikroskopischen Methoden noch Gegenstand der Diskussion (siehe auch Abschnitt 5.2).

Für das InAs/GaAs QP Ensemble wurde von Shchukin et al. eine laterale Ordnung der QPe entlang der [100] und [010] Richtungen für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand gefunden. Die elastische Wechselwirkung zwischen den QPn geschieht hier durch Verspannungsfelder über das Substrat. Die elastische Relaxation der Insel und die Divergenz des Oberflächenverzerrungstensors am Fuß der Insel führen zu einer Verspannung des Substrates, die logarithmisch mit dem Abstand zum QP abfällt. Beispiele für geordnete Nanostrukturen im thermodynamischen Gleichgewichtszustand sind facettierte Oberflächen durch Wachstum auf Nichtgleichgewichtsflächen [85]. Die gleichmäßige Anordnung der Kanten entsteht ebenfalls durch Verspannungsfelder, die durch Relaxierung des Gitters an den Ecken entstehen. Die Verspannungsfelder sorgt für eine elastische Wechselwirkung zwischen den Kanten, die zu der Beobachtung einer charakteristischen Breite der Gräben führt [86].

Es konnte in der Tat in einer InAs/GaAs QP Schicht mit *hoher QP Dichte*, die mit MBE hergestellt wurde, eine Ordnung in [100] und [010] Richtung gefunden werden [82]. Auch Floro et al. [87] beobachteten für Ge/Si QPe *hoher Dichte* eine elastische Wechselwirkung der QPe. Für In(Ga)As/GaAs QPe, die mit MOCVD hergestellt wurden, zeigten sich Vorzugsrichtungen zu den nächsten QPn entlang der [110] und [$\bar{1}$10] Richtungen [88], die auf anisotrope Diffusion von In [89] auf der Wachstumsoberfläche zurückgeführt wurden.

Damit sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand einstellen kann, dürfen kinetische Barrieren das Erreichen des totalen Gleichgewichtszustandes nicht behindern. Insbesondere müssen QPe, die im Verhältnis zur günstigsten Konfiguration zu groß sind, Material wieder an die Wachstumsoberfläche zurückgeben. QPe, die nicht einen günstigen Abstand und eine günstige Richtung des Abstandes zum nächsten Nachbarn haben, müssen sich wieder auflösen und neu bilden können. Der Prozess der QP Bildung muss also *reversibel* sein, damit die Gestalt des QP Ensembles nur durch die Temperatur und die Minimierung der freien Energie gegeben ist. Eine Verkleinerung von QPn zugunsten einer Homogenisierung der Größenverteilung konnte beispielsweise bei mittels MBE hergestellten InAs QPn beobachtet werden [90]. Um die Änderung des Gleichgewichtszustandes mit der Temperatur zu bestimmen, wurden in Ref. [91] nach Abscheiden einer InAs QP Schicht verschiedene Wachstumsunterbrechungen angewendet: Die Temperatur wurde zunächst erhöht und die Schicht zugedeckt, und im zweiten Fall vor dem Zudecken der Schicht einmal erhöht und wieder erniedrigt. Dabei wurde eine Änderung der QP Dichte beobachtet. Während der langen Wachstumsunterbrechungen kommt es aber immer zur Bildung von Versetzungen, so dass aufgrund von irreversiblen Prozessen sich die Proben nicht mehr vollständig vergleichen lassen.

Es konnte nicht gezeigt werden, dass die Eigenschaften der QP Ensembles nur von thermodynamischen Größen bestimmt werden. Vielmehr weisen die Ergebnisse der meisten experimentellen Arbeiten auf einen starken Einfluss der Kinetik bei der QP Bildung hin.

2.2.2 Kinetische Prozesse bei der Quantenpunktbildung

Während des Abscheidens einer Schicht oder während einer Wachstumsunterbrechung treten viele unterscheidbare Prozesse auf, die jeweils einer Aktivierungsenergie bedürfen, deren Häufigkeit also durch die Temperatur des Prozesses und der damit verbundenen kinetischen Verteilung der Atome bestimmt wird. Einzelne unterscheidbare Prozesse sind beispielsweise Adsorption der Moleküle der chemischen Ausgangsstoffe und Atome, Chemisorption der Moleküle der Ausgangsstoffe, Desorption der Atome von der Kristalloberfläche, Anlagerung und Desorption an zweidimensionalen Wachstumsinseln und an QPn, Chemisorption der Ausgangsstoffe auf den Oberflächen der QPe, und Austausch der Komponenten zwischen den Schichten senkrecht zur Wachstumsoberfläche. Für alle Prozesse muss die lokale Verspannung berücksichtigt werden. Die Modellierung eines solchen komplexen Systems erfordert (a) die genaue Kenntnis aller Prozesse auf einer atomaren Ebene, (b) die Kenntnis der zugehörigen Aktivierungsenergien für Platzwechsel und (c) viel Rechenzeit für

Monte-Carlo (MC) Simulationen. Die genaue Simulation der Entstehung von QPn mittels kinetischer MC Simulationen scheitert bereits an (a). Unter *kinetisch limitiertem Wachstum* wird im Weiteren verstanden, dass einer dieser Prozesse so langsam ist, dass er die Gesamtgeschwindigkeit maßgeblich bestimmt und der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird. Das kann beispielsweise der Transfer von Material aus einem QP in die Benetzungsschicht (BN) sein, bei dem die Atome den energetisch günstigen QP verlassen und eine Barriere ähnlich einer Schwoebel-Barriere überwinden müssen. Eine Schwoebel-Barriere ist mit dem Zustand geringerer Koordination beim Übergang eines Atoms über eine Inselkante einer zweidimensionalen Insel verbunden, die zu einer erhöhten Aktivierungsenergie für einen solchen Prozess im Vergleich mit einem einfachen Platzwechsel führt.

Das Fehlen von Ostwald-Reifen und das Entstehen sehr homogener QP Ensembles lassen sich auch durch ein einfaches kinetisches Modell erklären [92][93]. Das Verspannungsfeld um den QP verringert die Oberflächendiffusion lokal um den QP, sodass die Rate, mit der Atome einen Quantenpunkt erreichen, für große QPe kleiner ist als für kleine. Dadurch ergibt sich ein selbstlimitierendes Wachstum der QPe.

Weitere Hinweise für die Bedeutung von kinetischen Prozessen ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der QP Dichte, beispielsweise in [94], und der Abhängigkeit von der Wachstumsrate [90][95]. Mit sinkender Temperatur und steigender Wachstumsrate werden höhere Dichten von QPn beobachtet. Dieses Temperaturverhalten steht im Gegensatz zu thermodynamischen Voraussagen für den Gleichgewichtszustand, die die umgekehrte Abhängigkeit erwarten lassen. [86][91]. Der Prozess der Entstehung von QPn ist daher eher kinetisch bestimmt. Die Keimbildung von 3D Inseln lässt sich über Anfangszustände annehmen, die eine kritische Größe überschreiten müssen, damit die Auflösung eines solchen Zustandes unwahrscheinlich wird. Nach Ref. [96] kann die Sättigungsdichte der Nukleation von 3D Inseln aus einem kinetischen Ratengleichungsmodell mit

$$N_s \propto R^p exp(E_n/kT) \tag{2.6}$$

beschrieben werden, wobei R die Depositionsrate und $E_n = (E_i + iE_d)/(i+2)$ die Aktivierungsenergie ist, die die Bindungsenergie E_i der dreidimensionalen Zustände mit i Atomen und die Aktivierungsenergie E_d der Oberflächendiffusion beinhaltet. Die Gestalt des Exponenten $p = i/(i+2)$ wird durch die Art des Nukleationsprozesses und die Anzahl der Atome im Anfangszustand i bestimmt. Für ausreichend hohe Temperaturen ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur und eine lineare Abhängigkeit von der Wachstumsrate, wie in den Experimenten für QPe beobachtet wird (s. Abschnitt 5.4 und dir Referenzen darin). Bei

höheren Temperaturen wird die Auflösung eines Anfangszustandes wahrscheinlicher und führt zu der beobachteten Abnahme der QP Dichte.

Ein weiterer Hinweis für das Vorhandensein kinetischer Barrieren bei der Bildung von QPn ist die Unterdrückung der Inselbildung bei tiefen Temperaturen (s. Abschnitt 5.4).

2.2.3 Kombinierte Ansätze von Kinetik und Thermodynamik

Einige der oben zitierten Beobachtungen lassen sich sowohl mit thermodynamischen als auch mit kinetischen Erklärungsansätzen beschreiben, einige Beobachtungen sind jedoch jeweils nur mit einem Ansatz verständlich, wie die Ordungen in [100] Richtungen in Ref. [82] für InAs/GaAs QPe oder in [110] Richtungen in Ref. [88] für InGaAs/GaAs QPe. Offensichtlich hängt es von den experimentellen Bedingungen ab, ob ein Ensemble nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht entsteht.

Eine Konsequenz der kinetischen Barrieren ist, dass sie mit erhöhter Temperatur oder längerer Zeidauer überwunden werden können. In Ref. [97] wurden MC Simulationen thermodynamischen Berechnungen der Inselverteilungen für Submonolagen als Modellsystem gegenübergestellt. Dabei zeigte sich, dass für lange Wachstumsunterbrechungen mit der Temperatur auch in kinetischen MC Simulationen die Inselgröße mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei Wachstumsexperimenten stellt sich die Frage, ob diese Zeiten in einer für die Experimente relevanten Größenordnung sind (einige Sekunden bis Minuten).

Ein anderer Ansatz von Wang et al. [98][99] nimmt die Dichte der QPe als von kinetischen Prozessen gegeben hin und sucht nach lokalen Gleichgewichten zwischen QPn und BN. Dieser Ansatz umfasst beide Herangehensweisen, um einer realen Beschreibung näher zu kommen. Eine optimale QP Größe ergibt sich hier aus vorgegebener Dichte und abgeschiedener Materialmenge. Die thermodynamische Betrachtung unterscheidet sich von der von Shchukin et al. durch Berücksichtigung des energetischen Gewinns der Verkleinerung der Dicke der BN durch Materialtransport in den QP und durch Vernachlässigung der Oberflächenverzerrungsterme E_{Ecken} in Gleichung 2.2. Im Gegensatz zu Shchukin et al. wurde keine optimale QP Größe gefunden, und der QP hat immer die Tendenz zum Ostwald-Reifen. Ein vergrößertes Volumen wirkt sich immer positiv auf die Energiebilanz aus. Durch diesen Ansatz lassen sich thermodynamische Überlegungen mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen kinetischen Einfluss auf die QP Bildung in Einklang bringen. Die Autoren finden aber mit ihrem Modell eine Abhängigkeit der Gleichgewichtsdicke der

BN von der abgeschiedenen Schichtdicke, was im Widerspruch zu den berichteten Experimenten steht, auch zu den in Kapitel 5 Abschnitt 5.1 in dieser Arbeit beschriebenen.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Alle Proben in dieser Arbeit wurden mittels MOCVD[1] hergestellt. MOCVD ist ein Verfahren zum epitaktischen[2] Aufbringen von Kristallschichten auf ein Kristallsubstrat.

3.1.1 Prinzip

Gasförmige Ausgangsstoffe und Metallorganische Ausgangsstoffe werden verdünnt in einem Trägergas über ein Substrat geleitet, welches sich auf einem erhitzten Graphitsuszeptor in der Wachstumskammer (Reaktor) befindet. Durch katalytische und thermische Zerlegung der Ausgangsstoffe aus der übersättigten Gasphase stehen dem Kristall Atome der gewünschten Komponenten zum Wachstum zur Verfügung. Eine detaillierte Beschreibung des MOCVD Wachstums findet sich beispielsweise in Ref. [100]. Ein allgemeines Schema der Anlage und ein Schnitt durch den Reaktor ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Gasförmige Ausgangsstoffe werden dem Trägergas direkt beigefügt oder bereits in der Gasflasche oder in einer Verdünnerstufe verdünnt. Wichtige Bestandteile der Anlage sind daher Gasflussmesser und Ventile. Flüssige oder feste metallorganische Ausgangsstoffe werden in Waschflaschen (Bubbler) von einem definierten Trägergasfluss durchströmt. Bei einer in einem Temperaturbad stabilisierten Temperatur und einem vom Reaktordruck unabhängigen Druck ergibt sich über den Sättigungsdampfdruck eine definierte Stoffmenge im Gasfluss. Als Trägergas wurde hochreiner Wasserstoff benutzt, der durch eine Palladium-Diffusionszelle gewonnen wurde.

Die beiden Gasströme, in denen jeweils die Gruppe V und Gruppe III Kompononten enthalten sind, werden erst am Reaktoreingang gemischt, um eventuelle Vorreaktionen in den Leitungen zu vermeiden. Der Druck im Reaktor betrug immer 20 hPa.

[1] engl.: **m**etal**o**rganic **c**hemical **v**apor **d**eposition

[2] griechisch: epi – auf; taxis – das Ordnen

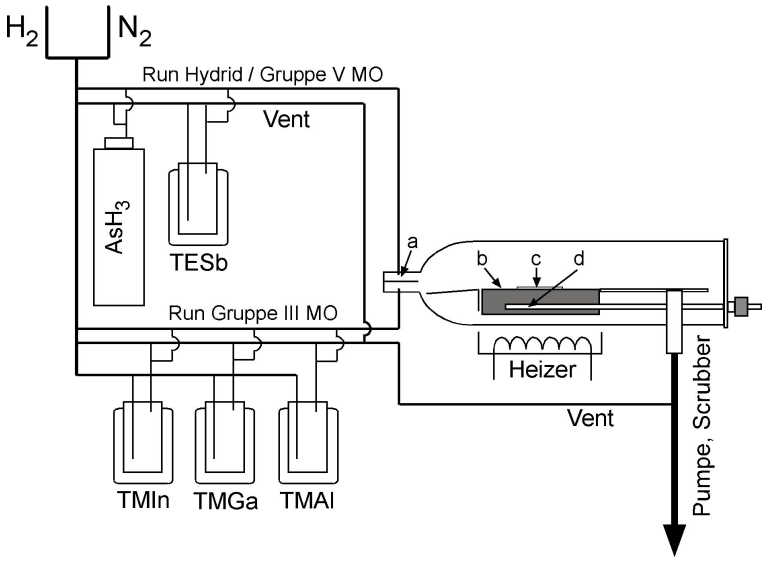


Abbildung 3.1: Schema einer MOCVD Anlage. a Gaseinlas, b Suszeptor, c Substrat, d Thermoelement.

Die Gasgeschwindigkeit bei ca. 5 l/min. Gesamtfluss ist beim hier verwendeten Reaktor so gewählt, dass das Gas laminar über den Suszeptor strömt. Die Druckbereiche und Gasmengen, die ein laminaren Gasstrom erzeugen, hängen vom spezifischen Design des Reaktors ab. Für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurde eine AIXTRON-200 Anlage verwendet, die für Reaktordrücke zwischen 20 hPa und 100 hPa ausgelegt ist.

Der horizontale Suszeptor, der mit einem mittels eines Gasstromes drehbaren Graphitteller ausgestattet ist, wurde anfangs mit einer Lampenheizung und später mit einer Induktionsspule geheizt. Die Temperatur auf der Wachstumsoberfläche wurde in beiden Fällen mehrmals mit einem Aluminium-beschichteten Siliziumwafer bei $T = 577$°C bestimmt. Für die zuerst verwendete Lampenheizung war die Temperatur 20°C und bei Verwendung einer Induktionsspule 42°C – 45°C kleiner als die angezeigte Temperatur des Ni/CrNi Thermoelements, das sich in einer Glasstange unterhalb des Tellers im Suszeptor befindet. In dieser Arbeit sind alle Temperaturen bezüglich dieser Kalibrationen korrigiert angegeben.

Über dem Suszeptor und der Wachstumsoberfläche des Substrates werden die Ausgangsstoffe durch Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten auf die Oberfläche gebracht. Die Ausgangsstoffe zerlegen sich dort thermisch oder katalytisch an der Substratoberfläche. Der Wachstumsprozess ist auf atomistischer Ebene sehr komplex und kann im allgemeinen nicht vollständig beschrieben werden. Ge-

sucht werden daher makroskopische Prozessparameter, wie Partialdruck, Temperatur und Verhältnis der Ausgangsstoffe, mit denen sich das Kristallwachstum beschreiben und steuern lässt.

Arsenide und Phosphide werden mit einem hohen Überangebot im Verhältnis zu den Gruppe III Atomen angeboten, da sie sehr flüchtig sind und nur die benötigte Menge (stöchiometrisch) in den Kristall eingebaut wird. Die Wachstumsrate wird in diesem Fall daher durch das Angebot der Gruppe III Atome bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate kann grob in drei Bereiche aufgeteilt werden: Bei kleinen Temperaturen wird die Wachstumsrate durch die thermisch limitierte Zerlegung der Ausgangsstoffe begrenzt. Bei mittleren Temperaturen und vollständiger Zerlegung hängt die Wachstumsrate von der angebotenen Stoffmenge linear ab, die durch die Diffusionsrate an der Grenzfläche der Gasphase und Substrat bestimmt wird. Bei hohen Temperaturen wird die Wachstumsrate durch Desorption von der Wachstumsoberfläche begrenzt. Dieses ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Aufgrund der Kontrollierbarkeit der Wachstumsrate wird der Bereich des durch Transport begrenzten Wachstums bevorzugt.

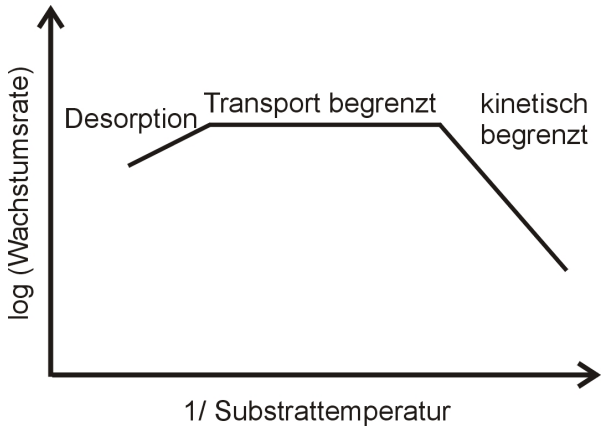


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Substrattemperatur (nach [101]).

3.1.2 Ausgangsstoffe

Für die Eignung der Ausgangsstoffe gibt es Grundanforderungen, damit ein homogenes Abscheiden der Schicht, ausreichend große Wachstumsraten und geringe Hintergrunddotierung der Schichten möglich werden. Die Ausgangsstoffe müssen bei Raumtemperatur stabil sein, um Transport und Reproduzierbarkeit gewährleisten zu

können. Bei einer großen Flüchtigkeit der Ausgangsstoffe bei Raumtemperatur kann ein Heizen der Zuleitungen vermieden werden, und schließlich muss der Dampfdruck bei technisch einstellbaren Bedingungen (-10°C – 20°C) so groß sein, dass die benötigte Materialmenge der Quelle entnommen werden kann. Des Weiteren sind für eine reproduzierbare Qualität der Kristallschichten und eine hohe Materialausbeute Vorreaktionen in der (heißen) Gasphase am Reaktoreingang unerwünscht. Für die Reinheit der Kristallschichten ist die Reinheit der Ausgangsstoffe natürlich unabdingbare Voraussetzung. Die kombinierten Ausgangsstoffe sollten außerdem möglichst in einem überlappenden Temperaturbereich zu einem durch Transport begrenzten Wachstum führen, der unterhalb der Schmelztemperatur der Kristallschicht liegt.

Als Ausgangsstoffe wurden die Metallorganika TMGa, TMAl und TMIn für GaAs, AlGaAs und In(Ga)As Schichten verwendet, sowie AsH_3 als Augangsstoff für As. Diese Ausgangsstoffe sind Standardsubstanzen, die in der Industrie in großem Maßstab zur Anwendung kommen und daher in einer reproduzierbaren guten Qualität vorliegen.

Für die GaSb Schichten wurden TMGa und TEGa für Ga und TESb (mit der Qualitätsbezeichnung des Herstellers „adduct grade“) für Sb verwendet. Die Standardausgangsstoffe sind im allgemeinen die Methylverbindungen für die Gruppe III Komponenten und Hydride für die Gruppe V Komponenten. SbH_3 ist jedoch bei Raumtemperatur nicht stabil. Für Sb wird daher auch ein metallorganischer Ausgangsstoff – üblicherweise TMSb oder TESb – verwendet, wobei letzterer sich bei etwas kleineren Temperaturen zerlegt (Transport begrenzt für $T >\sim 500$°C) [102][103]. Neue oder „alternative“ Ausgangsstoffe bringen erfahrungsgemäß meist erhöhte Verunreinigungen und wechselnde Qualität mit sich. In Ref. [104] (S. 78) wurden die Bandkantenlumineszenzen von AlGaAsSb Schichten verglichen, die mit verschiedenen TESb-Abfüllungen hergestellt wurden. Die PL-Intensitäten flacher Störstellen und des freien Exzitonübergangs weisen auf eine schwankende Qualität der Abfüllungen des Herstellers, von dem die hier verwendete Abfüllung im gleichen Herstellungszeitraum auch bezogen wurde. Die beste Qualität in Ref. [104] zeigte ein Ausgangsstoff mit der Bezeichung „epipure“, der mit einem lösungsmittelfreien Syntheseweg hergestellt wird.

Es wurde eine dicke GaSb Schicht hergestellt, um die Qualität des verwendeten Ausgangsstoffes (nach unten) abschätzen zu können. Da die Nukleationsschicht für das Wachstum auf einem semi-isolierenden GaAs Substrat nicht optimiert und das V/III Verhältnis vom Wachstum dünner Schichten übernommen wurde, waren die morphologischen Eigenschaften und die Mobilität in der Schicht nicht mit Literaturwerten vergleichbar. In Hall Messungen zeigte sich eine p Dotierung von

3×10^{16} cm^{-3}, wie sie in GaSb Schichten bei allen Herstellungsmethoden beobachtet wird und die auf einen intrinsischen Defekt zurückgeführt wird [103][105]. In einer Sekundärionenmassenspektroskopie-Analyse konnte kein Sauerstoff oder Kohlenstoff in der Schicht (oberhalb einer Nachweisgrenze von ca. 1×10^{17}cm^{-3}) nachgewiesen werden.

Während das Wachstum mit TMGa bei Temperaturen zwischen 500°C und 600°C bereits durch die Zerlegung des Ausgangsstoffes kinetisch limitiert ist, beginnt der kinetisch limitierte Temperaturbereich für TEGa bei Temperaturen unter 500°C [103] [106], da die Ga-C Bindungen zu den Ethyl-Gruppen schwächer sind. Aufgrund der besseren Zerlegungseigenschaften wurden hauptsächlich TEGa und TESb für das Wachstum der Schichten verwendet. Eine Vorreaktion der Ausgangsstoffe, wie sie in Ref. [103] beobachtet wurde, konnte in dieser Arbeit und in Ref. [107] nicht bestätigt werden.

Mögliche Anwendungen auf der Basis von Antimoniden wie Magnetfeldsensoren [104], Laser im mittelinfraroten Spektralbereich [108] zur Gasdetektion, Solarzellen [109] sowie thermovoltaische Bauelemente [110] stimulierten Wachstumsuntersuchungen antimoninhaltiger Kristallschichten. Ein wesentliches Hindernis ist aber das Wachstum aluminiumhaltiger Antimonverbindungen, die in vielen Strukturen als Barrierenmaterial unverzichtbar sind. Aufgrund der kleinen Wachstumstemperaturen für Antimonide (350°C–650°C) und der starken Bindung zwischen C und Al in TMAl führt der Gebrauch dieses Ausgangsstoffes zu hohen Kohlenstoffkonzentrationen (5×10^{17} cm^{-3} – 1×10^{18} cm^{-3}). Viele Wachstumsuntersuchungen hatten daher die Verwendung alternativer Al Quellen zum Gegenstand [111][112][113][114][115] [116].

Der grundsätzliche Unterschied zum Abscheiden von Arseniden und Phosphiden ist der kleine Dampfdruck von Sb, der bei zu hohem Überangebot von Sb während des Wachstums zu elementarem Sb als weiterer möglicher Phase führt. Bei zu großem Verhältnis der Ausgangsstoffe entstehen daher Sb Kristallite auf der Oberfläche und bei zu kleinem Verhältnis Ga Tröpfchen [117]. Für eine gute Schichtqualität muss das V/III Verhältnis genau eingestellt werden [118][119][103]. Der Parameterraum für das Abscheiden guter Schichten ist für Antimonide daher deutlich kleiner als für Arsenide oder Phosphide.

3.1.3 Dotierung

Zur Dotierung der GaAs Schichten wurden Silan für die n-Dotierung und CBr_4 für die p-Dotierung verwendet.

Si baut sich hauptsächlich auf den Gruppe III Plätzen ein und sorgt somit für n-leitende Schichten. Die Dotierung lässt sich mit der angebotenen Stoffmenge einstellen. Um das geringe Angebot für die Dotierung kontrolliert bereitzustellen, ist die Silanzuleitung mit einer Verdünnerlinie ausgestattet.

Bei DMZn zur p-Dotierung ist der Dampfdruck der Substanz aus dem Kristall sehr hoch, so dass der Partialdruck die Höhe der Dotierung bestimmt. Dieses lässt sich anhand verschiedener Wachstumsraten bei gleichem Partialdruck überprüfen. Dieses ist auch für Dotierung mit CBr_4 [120] der Fall. C Dotierung lässt sich auch *intrinsisch* erreichen, da C in jeder metallorganischen Ausgangssubstanz enthalten ist. Für AlGaAs Schichten kann p-Dotierung mit Kohlenstoff beispielweise durch kleine Wachstumstemperaturen und kleine V/III Verhältnisse relativ einfach eingestellt werden. Für eine Dotierung mittels CBr_4 müssen aber die Wachstumsbedingungen nicht geändert werden. Der TMZn Partialdruck konnte in der hier verwendeten Anlage nicht klein genug eingestellt werden, um Dotierungen von GaAs im unteren Bereich von 10^{16} cm^{-3} zu erreichen. Mit CBr_4 war dieses sehr gut möglich (Abb. 3.3). Die effektive p-Dotierung hängt – wie eben erwähnt – natürlich von der Temperatur und dem V/III Verhältnis der Ausgangsstoffe ab [120][121]. Verkleinerung der Wachstumsrate aufgrund von *in-situ* Ätzen durch das Halogen sind aufgrund der verhältnismäßig geringen Konzentrationen vernachlässigbar [120].

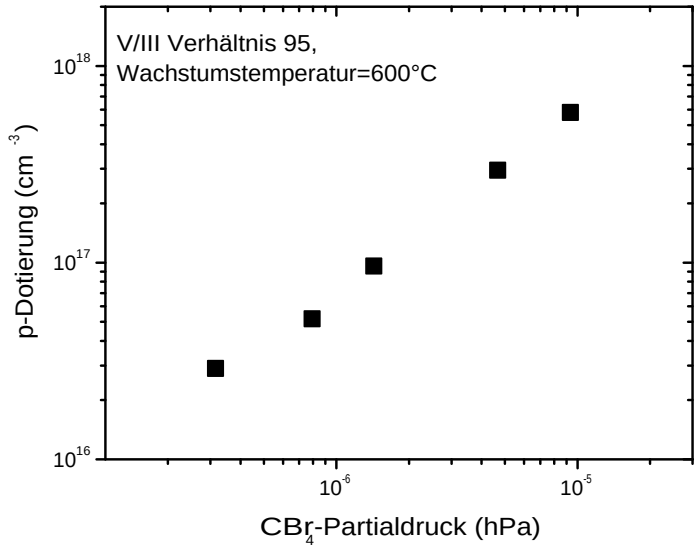


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der p Dotierung vom CBr_4 Partialdruck.

3.2 Photolumineszenzspektroskopie

Photolumineszenzspektroskopie ist eine der Standardcharakterisierungen, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Als Anregungsquelle wurde die 514 nm Linie eines Ar^+ Lasers verwendet. Der anregende Laserstrahl wurde auf einen Durchmesser von ca. 50 µm fokussiert. Für die Detektion wurde eine mit Stickstoff gekühlte Ge pin-Diode mit einem Lock-In Verstärker verwendet. Der Monochromator besaß eine fokale Länge von 50 cm und war mit einem Gitter mit 600 Linien ausgestattet, das eine Blaze-Wellenlänge von 1 µm besaß. Die GaSb Schichten wurden nach dem Wachstum auf einen Kryostaten mit geschlossenem Helium Kreislauf montiert und bei 10 K mit einer typischen Spaltbreite von 1 mm vermessen. Der Kryostat erlaubt temperaturabhängige Messungen zwischen 10 K und Raumtemperatur. Die Anregungsdichte konnte mittels der Verwendung von Graufiltern in einem Bereich von 0.5 $W\,cm^{-2}$ bis 5 $kW\,cm^{-2}$ eingestellt werden. Üblicherweise wurden die Schichten mit 5 $W\,cm^{-2}$, 500 $W\,cm^{-2}$ und 5 $kW\,cm^{-2}$ charakterisiert.

Spektren bei kleinen Anregungsdichten geben Auskunft über nichtstrahlende Rekombinationskanäle, während hohe Anregungsdichten Informationen über die Dichten von QPn und die Qualität der GaAs Matrix ermöglichen. Die Anregungsdichte ist aber nicht homogen über den Anregungsspot, sondern weist vielmehr ein gaußförmiges Profil auf. Um eine homogenere Anregungsdichte zu erreichen, wurden auf einigen Proben mittels Photolithographie Mesen mit Durchmessern von 10 µm – 50 µm definiert. Der Anregungslaser wurde zunächst in eine Glasfaser eingekoppelt, bevor das austretende Licht mit einem Fokus von ca. 50 µm auf die Mesa abgebildet wurde. Aus dem homogeneren Anregungsprofil wird mit der Mesa zusätzlich nur die Strahlmitte ausgenutzt [39]. Um die Mesa ruhig im Fokus halten zu können, wurde für diese Messungen ein Helium-Durchflusskryostat verwendet, der ebenfalls Messtemperaturen zwischen 10 und 300 K erlaubt. Die spektrale Zerlegung erfolgte in diesem Fall durch einen additiven Doppelmonochromator mit 35 cm fokaler Länge.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Alle TEM Untersuchungen und Probenpräparationen wurden von H. Kirmse und I. Häusler von der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen an den GaSb QPn werden unter mikrokopischen Gesichtspunkten auch in die Dissertation von I. Häusler einfließen. Die meisten Untersuchungen erfolgten mittels eines Hitachi H-8110 Mikroskops an der Humboldt-Universität, während ein Teil der energiegefilterten Untersuchungen mittels eines Philips CM20 FEG

Mikroskops am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle durchgeführt wurden. Die hochaufgelösten TEM-Untersuchungen konnten unter Nutzung des c_s korrigierten Mikroskops von Philips CM200 FEG am Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich realisiert werden. Mittels aufwendiger Probenpräparation, die in Ref. [122] und Ref. [123] näher beschrieben ist, sind Untersuchungen der Schichten in planarer und Querschnittsprojektion möglich.

Zwei verschiedene elektronenmikroskopische Kontrastverfahren wurden für die Untersuchungen genutzt: Phasenkontrast und Amplitudenkontrast. Phasenkontrastabbildungen werden üblicherweise auch als hochaufgelöste TEM- (HRTEM-) Abbildungen bezeichnet. Für eine Amplitudenkontrastabbildung wird generell nur ein Strahl verwendet. Nutzt man den ungebeugten Strahl, spricht man von einer *Hellfeldabbildung*. Für eine *Dunkelfeldabbildung* wählt man einen gebeugten Strahl aus. Um reinen Phasenkontrast realisieren zu können, dürfen die Probenbereiche nicht dicker als 10 nm – 20 nm sein. Der Bildkontrast wird durch die Interferenz gebeugter Strahlen erzeugt. Bei einer Anregungsenergie von 200 keV und einer sphärischen Abberation von 1 mm liegt das Punktauflösungsvermögen bei 2.3 Å (Hitachi H-8110). In HRTEM Aufnahmen parallel [110] können damit die Schichten im Querschnitt mit bis zu atomarer Auflösung abgebildet werden. Die As- oder Sb- Atomsäulen sind als Intensitätsextrema deutlich zu erkennen. Eine analytische Bildauswertung kann die Bestimmung der Zusammensetzung planarer Schichten ermöglichen. Im Unterschied dazu erlaubt bei InAs/GaAs QPn die digitale Analyse von Phasenverschiebungen, die sensitiv auf die Zusammensetzung sind, die Eingrenzung der In-haltigen Gebiete [124]. Die Zusammensetzung wird jedoch immer über die Probendicke an der untersuchten Stelle gemittelt.

In die Intensitätsverteilung des Beugungsbildes gehen die Strukturfaktoren F_{hkl} ein, wobei die hkl die Millerschen Indizes der korrespondierenden Netzebenen sind. Die Intensität des Beugungsreflexes (002) ist für Substanzen mit Zinkblendestruktur von der Differenz der Atomformfaktoren abhängig. Diese Differenz wird entscheidend durch die Ordnungszahl der beteiligten Gruppe III und Gruppe V Elemente beeinflusst. Damit weist der (002) Reflex eine chemische Sensitivität auf. Die Differenz der Ordungszahlen beträgt bei GaAs $\mid \Delta Z \mid = 2$ und bei GaSb $\mid \Delta Z \mid = 20$. In einer Abbildung mit Verwendung des (002) Reflexes sind die GaSb Bereiche daher am hellsten. Diese Abbildungsbedingung wurde häufig für Querschnittsansichten in dieser Arbeit verwendet. Andere Reflexe wie der (004) Reflex und der (220) Reflex sind sensibel auf die Verzerrung der Netzebenen um den QP.

Die Intensität bei einer Beugungskontrastabbildung wird im wesentlichen durch zwei Beiträge bestimmt, den Verzerrungskontrast und den Extinktionskontrast. Ers-

terer wird insbesondere in der planaren Projektion durch die Änderung der Orientierung der zur Beugung beitragenden Netzebenen hervorgerufen. Der Kristall kann so verkippt werden, dass die verbogenen Netzebenen um die QPe gerade die Braggbedingungen erfüllen. Diese Bedingung kann mit Hilfe der Kikuchi-Linien eingestellt werden. Die Orientierung wird dabei so gewählt, dass nur zwei Reflexe stark angeregt sind. Die einfallende Intensität pendelt mit der Probendicke zwischen beiden angeregten Reflexen. Die Extinktionslänge ξ bezeichnet die Weglänge, die zurückgelegt werden muss, damit die ganze Intensität in den gebeugten Strahl gestreut wird. Sie ist durch

$$\xi = \pi V_z cos\Theta / \lambda F_{hkl} \tag{3.1}$$

gegeben, wobei V_z das Volumen der Elementarzelle, Θ der Beugungswinkel und λ die Wellenlänge ist. ξ ist also unter anderem eine materialabhängige Größe. Der stärkste Kontrast für die Abbildung der GaSb/GaAs QPe konnte mit dem (220) Reflex bei leichter Probenverkippung erreicht werden, zu dessen Intensität die Verzerrung der {220}-Netzebenen beiträgt. Für planare Ansichten wurden daher meist (220) Dunkelfeld (DF) Abbildungen verwendet. Somit wird mit dieser Methode nicht der QP selbst, sondern das ihn umgebende Spannungsfeld sichtbar gemacht.

3.4 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung wurde für die Bestimmung von Zusammensetzungen und Dicken von AlGaAs Schichten an einem Doppelkristalldiffraktometer mit einem Si (001) orientierten Einkristall in +m,-n Konfiguration und der Cu K_α Linie durchgeführt. Die Rockingkurven wurden mit einem Computerprogramm simuliert, das dynamische Röntgenbeugung unter Verwendung der Takagi-Taupin Gleichungen berücksichtigt.

Röntgenbeugung an den dünnen GaSb Schichten wurde an der Universität Magdeburg von J. Bläsing durchgeführt. Das dort verwendete Diffraktometer von Seifert (XRD 3003/HR) ermöglichte mit einem Barthels Monochromator (Vierfachreflexion an einem Ge Doppelkristall) höhere Auflösungen sowie Reflektivitätsmessungen.

3.5 Kapazitätstransientenspektroskopie

Kapazitätstransientenspektroskopie (DLTS[1]) ermöglicht den Nachweis eines Emissionsprozesses von Ladungsträgern aus tief gebundenen Lokalisierungen [125]. In

[1] engl.: **d**eep **l**evel **t**ransient **s**pectroscopy

einer Raumladungszone einer pn-Diode unter Sperrspannung sorgt ein elektrischer Füllpuls in Durchlassrichtung für ein Beladen der zuvor freien Zustände. Nach dem Füllpuls werden die Ladungsträger einer Ladungsträgersorte emittiert, was mit einer Transiente der Kapazität verbunden ist. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgeremission ermöglicht mittels einer Arrheniusauswertung die Bestimmung der Aktivierungsenergien der tiefen Lokalisationen. Dazu werden in einer Boxcarauswertung Referenzzeitfenster für die Differenz der Kapazität auf die temperaturabhängigen Kapazitätstransienten gelegt, die eine Kapazitätsänderung der verschiedenen Emissionsprozesse bezüglich der gewählten Zeitkonstante ergeben. Im DLTS Spektrum werden diese Differenzen der Kapazität über der Temperatur dargestellt. Eine multiexponenzielle Transiente ergibt daher mehrere Maxima im DLTS Spektrum, wobei die Prozesse mit kleineren Aktivierungsenergien bei tieferen Temperaturen liegen. Eine ausführliche Beschreibung der elektrischen Messmethoden an Kristallschichten, darunter auch Kapazitätstransientenspektroskopie und Kapazitätsspektroskopie, findet sich in Ref. [126].

Die Charakterisierungsmethode wurde ursprünglich für die Untersuchung tiefer Störstellen verwendet, konnte aber auch für die Untersuchung von QPn etabliert werden [127]. Die Emission der Ladungsträger stammt dann nicht aus dem ganzen Raumbereich der Raumladungszone, sondern nur aus dem Raumbereich, in dem die QPe eingebracht sind. Die Zuordnung des Kapazitätssignals zur QP Schicht lässt sich daher anhand von Tiefenprofilen über die Raumladungszone überprüfen. Angemerkt sei hier, dass auch mittels eines Lichpulses optisch angeregte Ladungsträger von den QPn eingefangen werden können, deren anschließende Emission zu einem Kapazitätssignal von Minoritäts- oder/und Majoritätsladungsträgern führt.

Für die DLTS Messungen, die in einem He-Durchflusskryostaten aufgenommen wurden, kam ein HP 8115A Pulsgerät und eine Kapazitätsmessbrücke von der Firma Boonton zur Verwendung. Die Kapazitätstransienten wurden in diesem Aufbau vollständig aufgezeichnet und mittels eines Computerprogramms nachträglich mit einem Boxcarverfahren ausgewertet.

3.6 Verschiedenes

Die Oberflächen der Proben wurden sowohl mit einem Nomarski Interferenzmikroskop als auch mit einem Atom-Kraftmikroskop (AFM) der Firma Parc Scientific standardmässig untersucht. Verschiedene Scannergrößen erlauben sowohl die Charakterisierung auf einem Scangebiet bis 150 µm $\times$ 150 µm, als auch die Charakterisierung

von Scangebieten unter 1 µm $\times$ 1 µm. Dabei wird die laterale Auflösung durch die Schärfe der SiN-Spitzen bestimmt, von denen sowohl Standardspitzen (NP) als auch geschärfte Spitzen (NP-S) verwendet wurden, die mit einer lateralen Auflösung von etwa 5 nm spezifiziert sind.

Dotierungen wurden mittels Hallmessungen nach dem Van-der-Pauw Verfahren oder mittels Kapazitäts-Spannungs-Messungen mit einem Quecksilberprofiler bestimmt.

An einigen Proben wurden von S. Rodt ortsaufgelöste Kathodolumineszenzuntersuchungen (KL) durchgeführt. Dabei wurden zur Anregung Strahlströme von etwa 1 nA und im Nachweis ein InGaAs Diodenfeld mit 512 Dioden in einer Zeile verwendet. Näheres zu dem Aufbau findet sich in Ref. [128].

Die Raster-Tunnel-Mikroskopie Untersuchungen (STM[1]) wurden von R. Timm in der Arbeitsgruppe von Prof. Dähne durchgeführt. Die Probe wurde in einer UHV Kammer gespalten, um eine Verunreinigung der Spaltfläche zu verhindern. Die Wolframspitze wurde mittels einer Piezosteuerung über der Spaltfläche abgerastert. Der verwendete Aufbau ist ein Eigenbau der Arbeitsgruppe. Näheres zu STM Messungen an Spaltflächen mit QP Schichten ist in Ref. [129] dargestellt.

[1] engl.: **s**canning **t**unneling **m**icroscopy

Kapitel 4

Wachstum von GaAsSb Quantenfilmen

Es ist länger bekannt, dass in der MBE Stabilisierungen von GaAs beziehungsweise GaSb mit Sb beziehungsweise As zu Austauscheffekten an der Wachstumsoberfläche führen können [47][34]. Austauscheffekte in beiden Richtungen wurden beispielsweise in Ref. [130] für InGaAs QF in AlAsSb beobachtet, die bei einer Wachstumstemperatur von 470°C zu reversiblen Veränderungen der Oberflächenrekonstruktion und Verschiebungen der PL Maxima der InGaAs QF führten.

Das Profil beim Wechsel der Komponenten ist nicht scharf. Vielmehr wird bei einem Umschalten von AsH_3 zu TESb in der Literatur eine Verschleppung von As in die Antimon-haltige Schicht berichtet [115]. Auch Segregationseffekte können eine Rolle spielen, wie an InAs/GaSb Übergittern mittels STM gezeigt wurde [131].

Ternäre Zusammensetzungen der GaAsSb Schichten können zu Inhomogenitäten der Komposition führen, die entweder kinetisch oder auch thermodynamisch [100] bedingt sein können.

Um diese Effekte an einfacheren Systemen als QP Schichten zu untersuchen, wurde zunächst das Wachstum von QF untersucht, das in diesem Kapitel vorgestellt wird.

4.1 Verwendete Probenstruktur

Alle Schichten wurden auf GaAs (001) Substraten mit einer Fehlorientierung $< 0.1°$ abgeschieden. Die verbleibende Fehlorientierung führt zu etwa 250 nm breiten Stufen, die eine Monolage (ML) hoch sind. Da der räumliche Abstand zwischen den QPe in Kapitel 5 deutlich kleiner ist als der Abstand der Stufen, kann ein Einfluss der ML-Stufen auf die Bildung von QPn vernachlässigt werden. Die typische Probenstruktur ist in Abb. 4.1 dargestellt. Vor der Epitaxie wurden die undotierten GaAs Substrate nasschemisch geätzt, während für Si dotierte Substrate dieser Ätzschritt zu Rauigkeiten in der Pufferschicht führte. Si dotierte GaAs Substrate wurden daher oh-

Abbildung 4.1: Schema der Probenstruktur. Für die Proben in Kapitel 7 wurden über der GaAs Deckschicht noch 20 nm AlGaAs und 20 nm GaAs abgeschieden.

ne Vorbehandlung, „epiready“, verwendet. Für den Ätzprozess wurde das Rezept aus [122] übernommen. Nach einem Reinigungsprozess von 5 min. in einem Ultraschallbad in Propanol bei 40°C wurde das Substrat nacheinander 1 min. mit H_2SO_4:H_2O (3:1), 1 min. mit H_2SO_4:H_2O_2:H_2O (80:10:1) und 30 s mit H_2SO_4:H_2O (1:3) geätzt und anschließend in „Reinstwasser“ 5 min. gespült (mit einem Leitungswiderstand von 18 MΩcm).

Nach einem Ausheizen des Substrates von 5 min. unter AsH_3 bei 700°C wurde zunächst eine GaAs-Pufferschicht von 300 nm abgeschieden, gefolgt von einer 100 nm dicken $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$ Schicht. Diese dient zur Glättung der Pufferschicht und als Diffusionsbarriere zum Substrat und zu dort vorhandenen Störstellen die als nichtstrahlende Rekombinationszentren dienen. Nach dem Abscheiden von weiteren 10 nm GaAs wurde die Wachstumstemperatur für das Abscheiden von 100 nm GaAs bei 600°C erniedrigt. Daraufhin wurde die GaSb Schicht abgeschieden. Die Deckschicht bestand aus 50 nm GaAs bei gleicher Wachstumstemperatur wie die GaSb Schicht. Da in STM Messungen keine Anzeichen von signifikanter Diffusion des Sb bei einer Temperaturerhöhung auf 600°C für das Wachstum der Deckschicht beobachtet werden konnte (Abschnitt 4.4), wurde für die Proben in Kapitel 5 die Wachstumstemperatur nach ca. 10 nm GaAs über der GaSb Schicht wieder auf 600°C erhöht. Für die Proben mit gestapelten QP Schichten in Kapitel 7 wurde eine weitere 20 nm dicke $Al_{0.7}Ga_{0.3}As$ Schicht und eine 20 nm dicke GaAs Schicht als Oxidationsschutz abgeschieden, um für PL Messungen bei Raumtemperatur Rekombination von Ladungsträgern an der Probenoberfläche zu verhindern.

4.2 Austauscheffekte an der Wachstumsoberfläche

Die Austauscheffekte an der Wachstumsoberfläche sowie auch die Verschleppung von As in die GaSb Schicht können durch die Schaltsequenzen beim Wachstum beeinflusst werden. Ein allgemeines Schema der Schaltzeiten ist in Abb. 4.2 dargestellt. Im Weiteren werden die Schaltzeiten mit t_1 bis t_7 aus Abb. 4.2 bezeichnet.

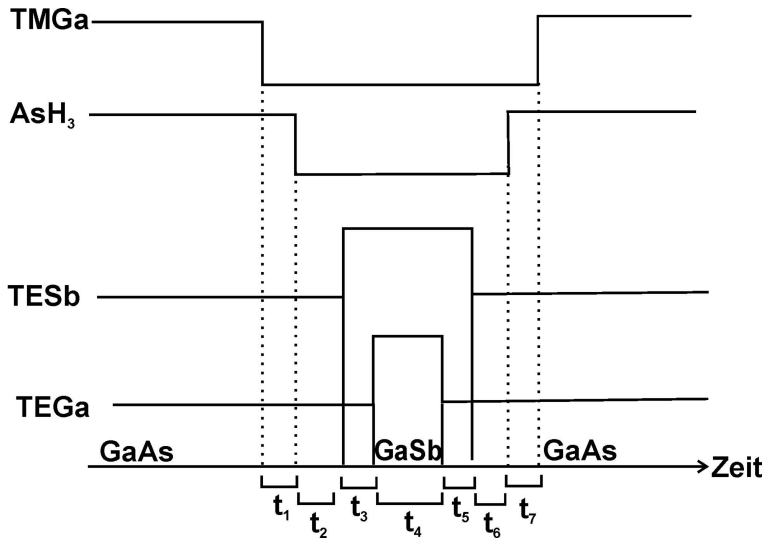


Abbildung 4.2: Schema der Schaltzeiten für das Abscheiden von GaSb Schichten in einer GaAs Matrix.

Eine optische *in-situ* Messmethode wie Reflexionsanisotropiespektroskopie stand für die Untersuchungen in dieser Arbeit noch nicht zur Verfügung. Daher wurden die Austauscheffekte hier mittels PL Messungen an GaSb Schichten mit unterschiedlichen Schaltzeiten qualitativ untersucht. Ein Angebot von 1 min. TESb auf der Wachstumsoberfläche mit einem Partialdruck von 4×10^{-4} hPa zeigte keine Lumineszenzbande, die einer GaSb Schicht zugeordnet werden kann ($t_1 = 2$ min., $t_3 = 1$ min., $t_{2,4-7} = 0$). Dies bedeutet, dass entweder kein signifikanter Austausch von Sb gegen As stattfindet, oder dass eingebautes Sb unter As Angebot während des Abscheidens der Deckschicht wieder durch As ersetzt wird. Es wurden daher beide Prozesse getrennt voneinander untersucht und die Wachstumsunterbrechungen vor und nach dem Abscheiden einer GaSb Schicht variiert.

Die GaSb Schichten aus Abb. 4.3 wurden bei Wachstumstemperaturen (T_{gr}) von 530°C und 510°C mit TMGa und TESb abgeschieden. Anhand von PL Messungen und AFM Messungen an den Deckschichten der Proben wurde ein optimales V/III Verhältnis von 0.2 bestimmt. Da im allgemeinen GaSb mit einem realen V/III Angebot von etwa V/III=1 an der Wachstumsoberfläche abgeschieden werden sollte (siehe Abschnitt 3.1.1), ist das niedrige V/III Verhältnis der Gasphase vermutlich in einer unvollständigen Zerlegung des TMGa Ausgangsstoffes begründet.

In Abb. 4.3 (a) sind die PL Spektren von GaSb Schichten mit einer Wachstumsunterbrechung vor dem Abscheiden der GaSb Schicht von $t_3 = 30$ s und $t_2 = 30$ s sowie $t_3 = 60$ s und $t_2 = 0$ s dargestellt (die anderen Parameter sind in der Abbildungsbeschreibung gegeben). Zwei Lumineszenzbanden A und B sind in beiden Proben zu sehen, die beide eine Rotverschiebung mit längerem Sb Angebot (t_3) in der Wachstumsunterbrechung zeigen. Beide Lumineszenzbanden werden im Weiteren der GaSb Schicht zugeordnet (Abschnitt 4.4.1). Eine Rotverschiebung mit längerem Vorströmen entspricht einem höheren Sb Gehalt der Schicht mit $t_3 = 60$ s oder einer Zunahme der effektiven Schichtdicke.

Nach dem Abscheiden von GaSb Schichten bei einer Wachstumstemperatur von 510°C und einer Abscheidezeit von $t_4 = 22$ s wurde in der Wachstumsunterbrechung die Wachstumsoberfläche einmal $t_7 = 0.5$ s und einmal $t_7 = 60$ s lang mit AsH_3 stabilisiert (Abb 4.3 (b)). Die kleineren Abscheidezeiten führten hier zu nur einer Lumineszenzbande (siehe Abschnitt 4.4.1). Bei längerem As Angebot über der GaSb Schicht kommt es zu einer Blauverschiebung der Lumineszenz. Dieses kann mit einem Austausch von Sb gegen As an der Wachstumsoberfläche erklärt werden.

Es kommt also je nach Einstellung der Gasphase vor und nach dem Abscheiden der Schicht zu Austauscheffekten an der Wachstumsoberfläche. Da aus Abschnitt 4.3 hervorgeht, dass die hier untersuchten Schichten nicht mehr als eine ML dick sind, können die Austauscheffekte nur einen Teil einer ML betreffen.

4.3 AsH_3 „Memory“-Effekt

Beim Wechsel der Komponenten in einer Schichtenfolge kann es durch Belegung der Reaktorwände und des Suszeptors zu einer Verschleppung von einer Komponente in die nächste Schicht kommen. Dieser Effekt wird als „Memory“-Effekt bezeichnet. Für die Schichtenfolge InAs-AlGaAsSb wurde kürzlich ein As Memory-Effekt berichtet, der zur Verschleppung von As in die quaternären Schichten führt [115]. Eine Reduktion des Memory- Effektes konnte dort mit 16 s langen Wachstumsunterbre-

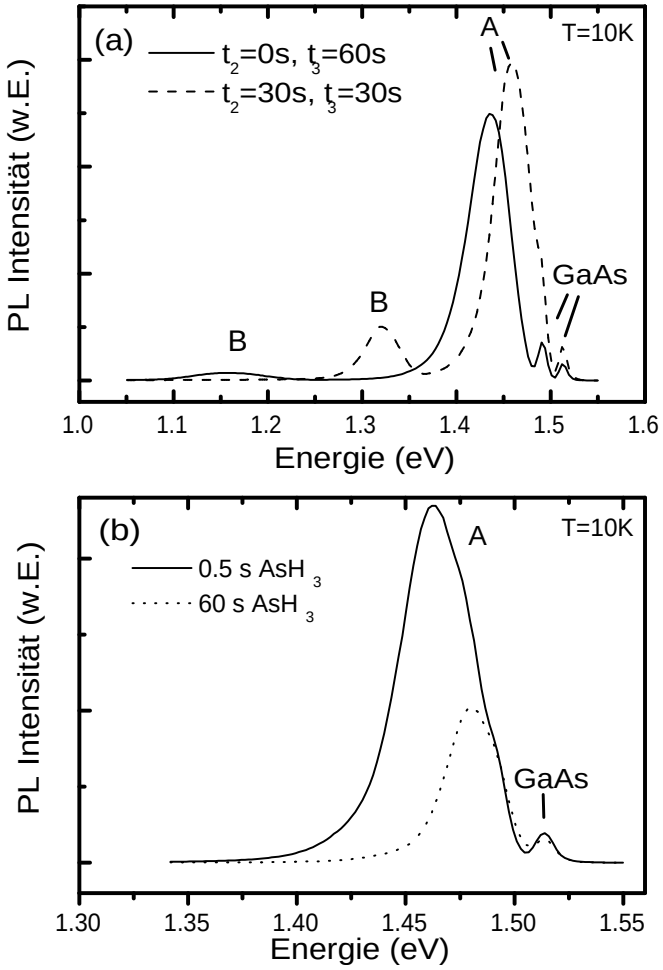


Abbildung 4.3: (a) PL Spektren von GaSb Schichten abgeschieden bei einer Wachstumstemperatur von 530°C und $t_4 = 15$ s mit unterschiedlichen TESb Vorströmzeiten vor Abscheiden der GaSb Schicht (t_2, t_3 aus Abb. 4.2). (b) PL Spektren von GaSb Schichten bei einer Wachstumstemperatur von 510°C und einer Abscheidezeit von t_4=22.5 s mit unterschiedlich langer AsH_3 Stabilisierung nach Abscheiden der GaSb Schicht (t_7).

chung ohne Stabilisierung (t_2) vor der AlGaAsSb Schicht und einer Reduktion des As Angebots unter Verwendung von TBAs erreicht werden. Ein Grund für die Stärke des Effektes beim Wachstum von GaSb Schichten ist sicher die größere Einbaueffizienz von As gegenüber Sb an der Wachstumsoberfläche [113].

In Abb. 4.4 (a) ist das HRTEM Bild einer GaSb Schicht dargestellt, die mit 45 s Abscheidezeit bei einer Wachstumstemperatur von 525°C und $t_3 = 60$ s abgeschieden wurde. Wie eine Analyse des HRTEM Bildes zeigt, wird dennoch in erheblichem Maße As in die GaSb Schicht eingebaut (Abb. 4.4 (b)). Eine Auswertung der

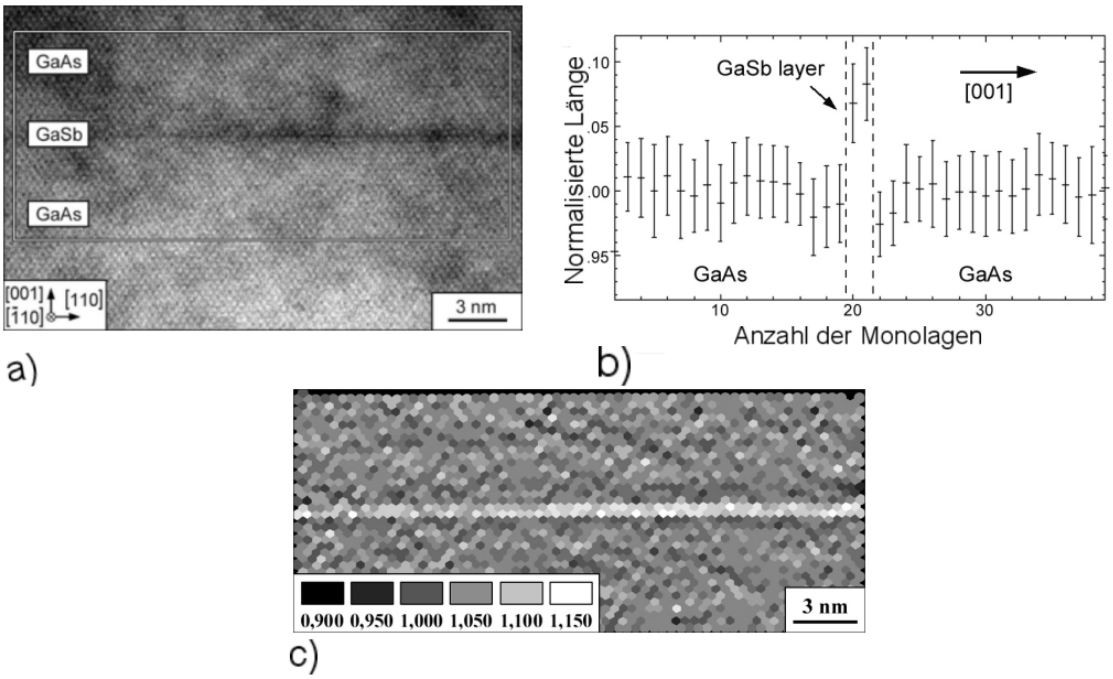


Abbildung 4.4: (a) HRTEM Bild einer 2 ML dicken GaSb Schicht abgeschieden bei einer Wachstumstemperatur von 525°C. (b) Auf die Gitterkonstante von GaAs normalisierte Gitterabstände in Wachstumsrichtung, gemittelt entlang der [110] Richtung. (c) Zweidimensionale Analyse der Verschiebungen der einzelnen Atomsäulen aus dem markierten Bildbereich in (a) in Bezug auf das GaAs Referenzgitter.

Gitterabstände aus Abb. 4.4 (a) in Wachstumsrichtung wurde mit dem Programm DALI durchgeführt, welches in Ref. [132] näher beschrieben ist. Die Gitterabstände in [001] Richtung wurden zunächst in [110] Richtung gemittelt (Abb. 4.4 (b)). Die Gitterkonstante der 2 ML dicken GaAsSb Schicht ist 8% größer als die des umgebenden GaAs, woraus sich für die $GaAs_{1-x}Sb_x$ Schicht unter Verwendung des Poissonverhältnisses und der elastischen Konstanten aus [133] für GaAs und [134] für GaSb ein Sb Gehalt von $x = 0.5$ ergibt.

Aufgrund der etwas besseren Zerlegungseigenschaften wurde für die zweite Hälfte der Untersuchungen TEGa als Ausgangsstoff für Ga in der GaSb Schicht eingesetzt. Nur in Abschnitt 4.4 werden noch Schichten beschrieben, die mit TMGa und

TESb als Ausgangsstoffe mit Wachstumsparametern ähnlich wie in Abschnitt 4.2 hergestellt wurden. Für die Untersuchung des Wachstums von QPn in Kapitel 5 wurden ausschließlich TESb und TEGa als Ausgangsstoffe benutzt.

Für GaSb Schichten mit TEGa und TESb bei einer Wachstumstemperatur von 470°C wurde zunächst das V/III Verhältnis für dünne Schichten variiert. Anhand von PL Messungen und AFM Messungen an den Deckschichten wurde ein optimales V/III Verhältnis von 4 bestimmt. Für die Untersuchung des AsH_3 Memory-Effektes wurde in einer Probenserie t_2 von 0 bis 9 s variiert ($t_3 = 0$ s) (Abb. 4.5). Mit zu-

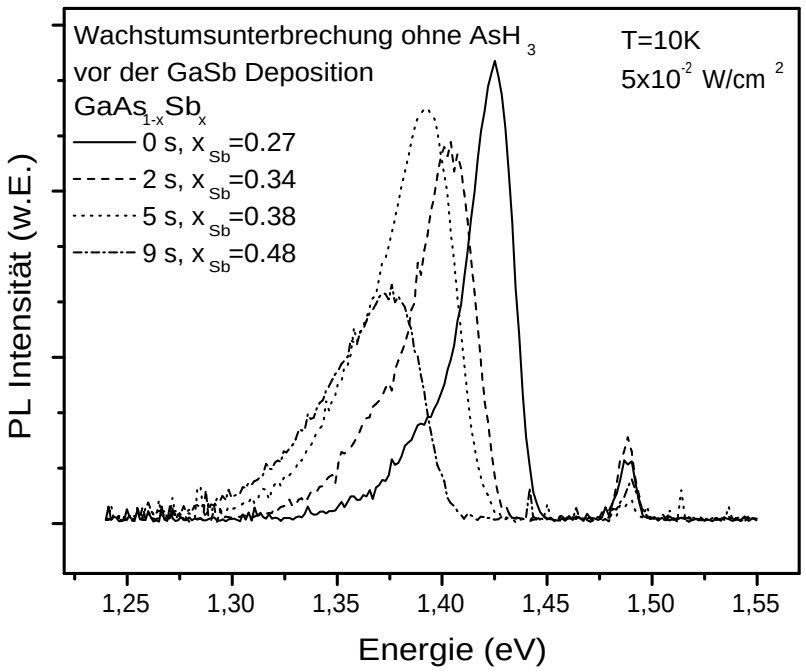


Abbildung 4.5: PL Spektren von GaAsSb Quantenfilmen mit variierter Wachstumsunterbrechung (t_2) vor der Schicht.

nehmender Dauer von t_2 kommt es zu verringertem As Einbau in die Schicht und damit zu einem Rotshift der PL von 1.43 eV zu 1.37 eV von $t_2 = 0$ zu $t_2 = 9$ s (Abb. 4.5). Mit zunehmender Dauer der Wachstumsunterbrechung wächst auch die Halbwertsbreite der PL von 25 meV für $t_2 = 0$ bis zu 45 meV für $t_2 = 9$ s und die Lumineszenzintensität nimmt für $t_2 = 9$ s deutlich ab. Alle PL Spektren weisen

zudem eine Schulter zu kleineren Energien hin auf, die auf Inhomogenitäten in den Schichten hinweist.

Die Schichtdicke und Zusammensetzung der GaAsSb Schicht wurden anhand einer $\theta/2\theta$ Röntgenmessung am (004) Reflex und Reflektivitätsmessungen an einem Schichtenstapel von 8 GaAsSb/GaAs Schichten mit $t_2 = 0$ bestimmt. Die Messungen wurden von J. Bläsing an der Universität Magdeburg durchgeführt, da die zur Verfügung stehenden Messapparaturen keine Röntgenreflexionsmessungen zulassen. Die $\theta/2\theta$ Messung in Abb. 4.6 ist zusammen mit einer Simulation dargestellt. Die Satellitenmaxima des Übergitters deuten eine gute kristalline Qualität der GaSb Schichten an. Aus den Röntgenmessungen ergibt sich hier eine mittlere Zusammensetzung der $GaAs_{1-x}Sb_x$ Schicht von $x = 0.27$ bei einer Dicke von 1 ML.

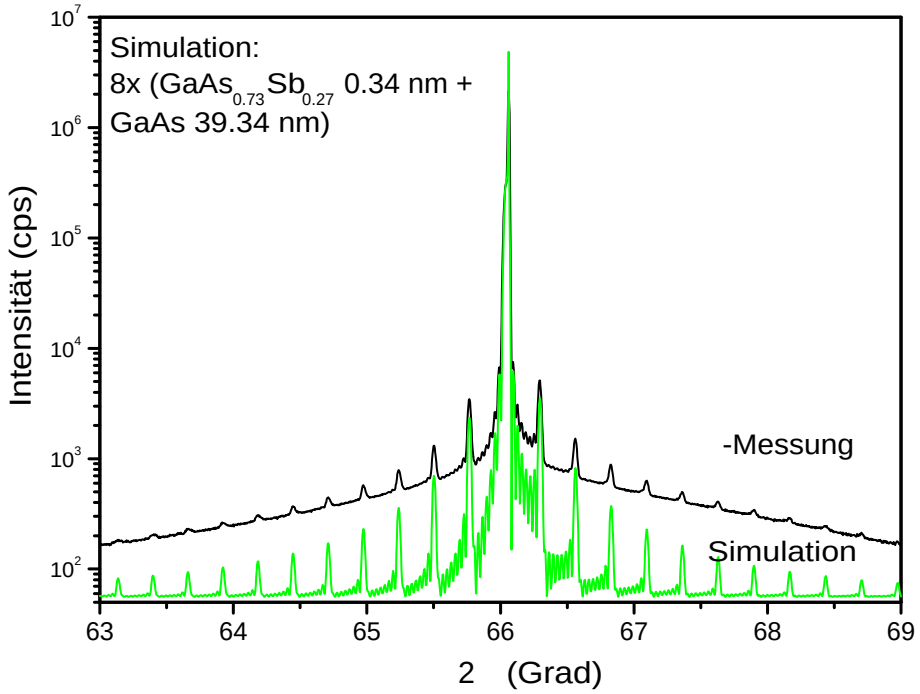


Abbildung 4.6: $\theta/2\theta$ Röntgenmessung eines 8 fachen GaAsSb/GaSb Schichtenstapels und Simulation der Messung.

Die Inhomogenitäten in den GaSb Schichten führen bei kleinen Anregungsdichten zu einer Stokesverschiebung für die Energie der Maxima der Lumineszenzbanden (Abb. 4.5). Bei höheren Anregungsdichten kommt es hingegen zu Bandverbiegungen aufgrund der Coulombwechselwirkungen der separierten Ladungsträger [47] (siehe

Kapitel 6). Die Maxima der Lumineszenzbanden liegen hier aufgrund der gewählten niedrigen Anregungsdichten wegen der Stokesverschiebungen eher bei kleineren Energien. Die energetische Verschiebung der Lumineszenzmaxima entsprechen jedoch einer Zunahme des Sb Gehaltes der Schicht von $x = 0.34$ für $t_2 = 2$ s, $x = 0.38$ für 5 s bis zu $x = 0.45$ für 9 s unter der Annahme, dass die Verschiebung des PL Maximums dem Anstieg des mittleren Antimon Gehaltes entspricht[1].

4.3.1 Verwendete Schaltzeiten

Die AsH_3 stabilisierte Wachstumsunterbrechung t_1 dient zur Glättung der GaAs Oberfläche sowie zur Stabilisierung der Wachtumstemperatur, die für das Wachstum der GaSb Schicht reduziert wird. Als Standardzeit wurden in der Arbeit 2 min. 30 s gewählt. Gleichzeitig wird der AsH_3 Partialdruck auf 4×10^{-2} hPa erniedrigt, um den As Memory-Effekt zu reduzieren. Für die GaSb Schichten, die mit TMGa hergestellt wurden, wurden die Schaltzeiten $t_2 = 0$ und $t_3 = 60$ s gewählt. Bei GaSb Schichten, die bei tieferer Wachstumstemperatur mit TEGa abgeschieden wurden, wurde $t_1 = 5$ s und $t_3 = 0$ s angewandt. Für die Dauer von t_2 wurde hier ein Kompromiss zwischen As Verschleppung und Lumineszenzintensität gewählt.

Nach Abscheiden der Schicht mit der Dauer von t_4 wurde eine Wachstumsunterbrechung eingefügt, die der Entwicklung der Wachstumsoberfläche dient. Diese wird im Weiteren (s. Abschnitt 5.3) mit GRI bezeichnet [1]. Mit geeigneter Wahl für t_5 und t_6 kann diese ohne und mit TESb Stabilisierung gestaltet werden. Eine Stabilisierung vor dem Abscheiden der Deckschicht für die Dauer von $t_7 = 0.5$ s führt zu keiner Veränderung der PL und dieser Wert wurde daher als Standardparameter benutzt.

4.4 Schichtinhomogenitäten in den GaAsSb Schichten

Die HRTEM Messung der GaSb Schicht unter Verwendung von TMGa und TESb als Ausgangsstoffen in Abb. 4.4 (a) wurde auch zweidimensional in Bezug auf die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung ausgewertet. In Abb. 4.4 (c) ist die norma-

[1] Zur Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung wurde ein Programm von F. Heinrichsdorff verwendet, das in seiner Dissertation [122] skizziert ist

[1] engl.: **gr**owth **i**nterruption, die englische Abkürzung hier zur einprägsameren Unterscheidung der Wachstumsunterbrechungen vor und nach der GaSb Schicht

lisierte Gitterkonstante in [001] Richtung für jede Atomsäule aus dem markierten Bereich in Abb. 4.4 (a) dargestellt. Das starke Rauschlevel entsteht hier durch das Auswertungsprogramm, bedingt durch eine schlechte Identifikation der Extrema im HRTEM Bild 4.4 (a), für die eine Schwankung der Intensität nicht berücksichtigt wurde. Trotzdem lässt sich über der $GaAs_{1-x}Sb_x$ Schicht eine Variation der Gitterkonstante in Wachstumsrichtung erkennen, die einer Schwankung der Zusammensetzung von grob $x = 0.3$ bis ca. 0.7 entspricht. Die laterale Variation der Gitterkonstante hat eine Ausdehnung von ca. 10 nm. Derartige Aufnahmen an größeren Probenbereichen für eine repräsentative Auswertung waren nicht möglich. Außerdem wird bei der Abbildung über die Probendicke gemittelt (in $[\bar{1}10]$ Richtung in Abb. 4.4 (a)), und die Konzentration entspricht einer Mittelung über die untersuchte Probendicke im Bildbereich. Das Ergebnis kann aber dennoch als ein Hinweis auf Inhomogenitäten in der untersuchten GaAsSb Schicht verstanden werden.

Für mittels TEGa und TESb hergestellte GaSb Schichten (Abb. 4.6) wurden solche Inhomogenitäten in HRTEM Messungen nicht beobachtet. Dieses könnte sowohl auf die kleineren Wachstumstemperaturen bei diesen Schichten als auch auf den geringeren Sb Gehalt und die höheren Wachstumsraten zurückzuführen sein. STM Messungen an der Spaltfläche eines GaSb Quantenfilms in GaAs geben jedoch Aufschluss über Inhomogenitäten auf einer atomaren Längenskala in der Schicht. Für diese Untersuchung wurde ein dotiertes GaAs:Si (001) Substrat verwendet, um eine leitfähige Probe zu erhalten. Vor Abscheiden der ersten AlGaAs Schicht und nach Abscheiden der zweiten AlGaAs Schicht wurden die GaAs Schichten aus dem gleichen Grund ca. 1×10^{17} cm^{-3} mit Si dotiert. Nach Abscheiden der GaSb Schicht bei einer Wachstumstemperatur von 470°C mit einer Wachstumsunterbrechung von $t_2 = 5$ s wurde die Wachstumstemperatur wieder auf 600°C erhöht, um höhere Wachstumsraten für die folgende GaAs Deckschicht von 1 µm Dicke zu ermöglichen. Die GaAs Deckschicht muss so dick sein, damit die zu untersuchende Schicht beim Spalten in der UHV-Kammer nicht durch Risse zerstört wird, die von der Probenoberfläche ausgehen.

In Abb. 4.7 ist ein typisches STM Bild der GaSb Schicht dargestellt. Die Schicht konnte über einer Länge von etwa einem µm auf der Spaltfläche untersucht werden. Bei negativer Spannung zwischen Probe und Spitze werden die hängenden As und Sb Bindungen an der Oberfläche sichtbar und es kommt außer zu einem chemischen Kontrast zusätzlich zu einem schwachen topographischen Kontrast durch Verspannungsrelaxation an der Oberfäche. Im wesentlichen ist in Abb. 4.7 nur eine Atomkette mit Sb Atomen zu sehen. Die eine ML dicke Schicht ist außerdem nicht durchgängig, sondern weist Lücken im elektronischen Kontrast auf, die auf Bereiche aus

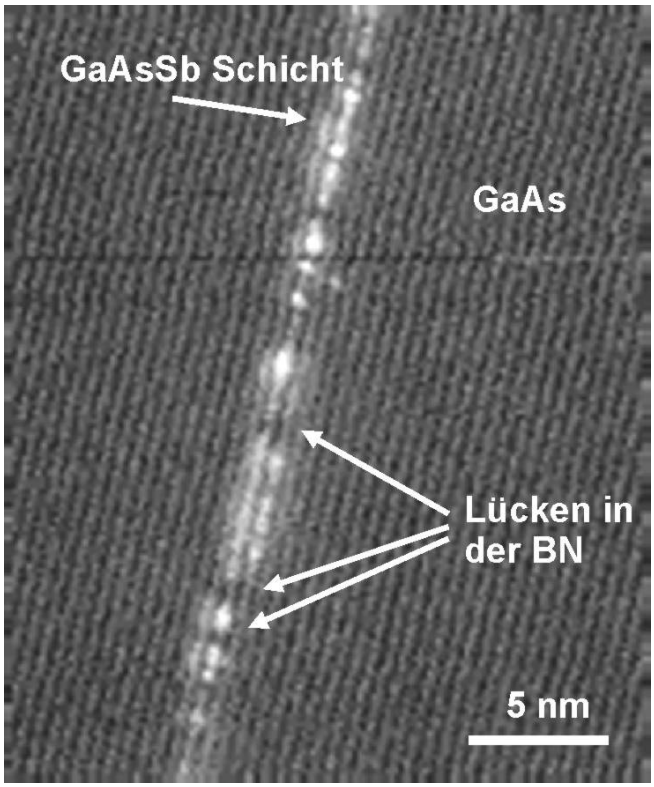


Abbildung 4.7: Querschnitts STM Rasteraufnahme einer GaSb Schicht abgeschieden bei $T_{gr} = 470$°C.

reinem GaAs zurückzuführen sind. Da die Spaltfläche an diesen Stellen auch keine Verspannungsrelaxation an der Oberfläche aufweist, sind die Bereiche aus GaAs wenigstens einige Atomlagen tief. Die Lücken sind im Mittel nur 10 Angström breit, nur wenige Lücken sind breiter als 20 Angström. Zusätzlich sind die hellen Bereiche in der Schicht nicht homogen, sondern weisen einen fluktuierenden Kontrast auf. Einige Bereiche der Schicht sind deutlich heller als die durchschnittliche Benetzungsschicht, und einige wenige Stellen sind bis zu drei Atomketten dick. Aus der Auswertung der Gitterabstände in Wachstumsrichtung wurde für die Schicht ein durchschnittlicher Sb Anteil von 0.3 abgeschätzt, was in etwa zu den in Abschnitt 4.3 bestimmten Zusammensetzungen passt. Die Lücken in der Benetzungsschicht könnten auf eine unvollständige Benetzung der GaAs Oberfläche hinweisen, die beim Wachstum der Deckschicht mit GaAs aufgefüllt wird. Die Inhomogenitäten der Schicht in Zusam-

mensetzung und Dicke sind die Ursache für die große Halbwertsbreite der PL Peaks in Abb. 4.5.

4.4.1 Dekomposition dünner GaAsSb Schichten

Das Entstehen der zweiten Lumineszenzbande in den GaSb Schichten, die mit TMGa bei höheren Wachstumstemperaturen abgeschieden wurden (Abb. 4.3), wird in diesem Abschnitt bezüglich der Wachstumsbedingungen und der optischen Eigenschaften näher untersucht. Beim Abscheiden von etwa einer ML ist nur die Lumineszenz-

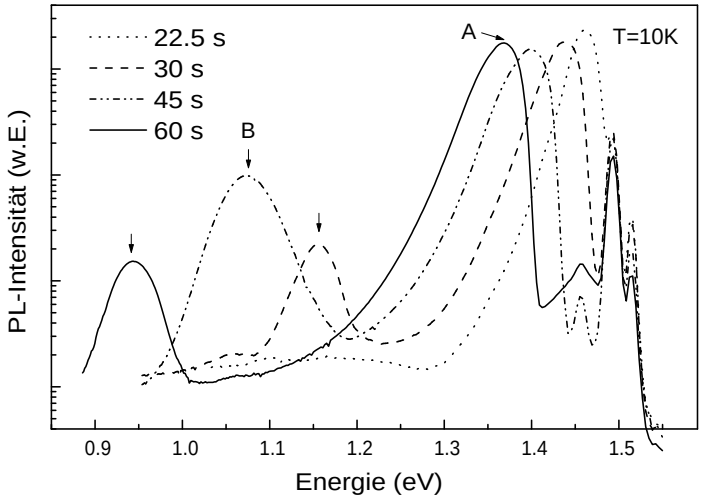


Abbildung 4.8: PL Spektren von GaSb Schichten mit variierter Depositionszeit, $T_{gr} = 510$°C. 45 s Depositionszeit entsprechen ca. 2 ML.

bande A zu beobachten, während für Schichten von bis zu nominell 2.5 ML zusätzlich eine zweite Lumineszenzbande B erscheint. Die Schichtdicken wurden hier anhand der HRTEM Messung in Abb. 4.4 bestimmt. Mit erhöhter Abscheidemenge zeigen beide Banden eine Rotverschiebung, von 1.46 eV zu 1.36 eV für die Bande A und 1.15 eV zu 0.94 eV für die Bande B. Auf den Proben entstanden auch vereinzelt große Inseln, wie beispielhaft im TEM Bild in Abb. 4.9 für eine Schicht mit 2 ML GaSb bei 525°C Wachstumstemperatur dargestellt ist. Mittels AFM Messungen wurde eine Dichte dieser Inseln kleiner als 10^4 cm^{-2} festgestellt. Die Insel ist relaxiert, wie an dem Versetzungsring deutlich zu erkennen ist. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie konnte ein erhöhter Sb Gehalt gegenüber der umliegenden Schicht festgestellt werden. KL Messungen zeigen, dass beide Lumineszenzbanden

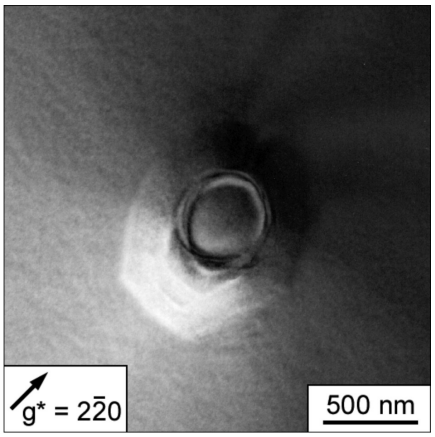


Abbildung 4.9: Aufsichts TEM Bild einer großen, relaxierten Insel auf einer GaSb Schicht bei einer Wachstumstemperatur von 525°C und $t_4 = 45$ s.

A und B in diesen Proben aus der ganzen Schicht stammen, und nicht mikroskopisch an den großen relaxierten Defekten lokalisiert sind (wie in Abschnitt 5.5). Da in den Proben sonst nur eine zweidimensionale Schicht in den strukturellen Untersuchungen zu beobachten war, könnten die Lumineszenzbanden auf Bereiche mit unterschiedlichem Sb Gehalt, wie sie sich in Abb. 4.4 andeuten, zurückgeführt werden. GaAsSb besitzt eine Mischungslücke, die bei Wachstumstemperaturen unter 620°C zu einer Entmischung des ternären Materials führen kann [100]. Entmischungen von GaAsSb für einen Sb Gehalt von 50 % wurden für MOCVD Wachstumsbedingungen bereits beobachtet, die sensibel von den Wachstumsparametern abhingen [135]. Homogenes $GaAs_{1-x}Sb_x$ kann nach Ref. [136] aber bei geeigneten Wachstumsparametern für Kompositionen von $x = 0.22$ bis $x = 0.7$ im Bereich der Mischungslücke mittels MOCVD hergestellt werden. Die deutliche Trennung der beiden Banden könnte indes durch eine Entmischung der Schicht verursacht sein. Eine Berechnung der elektronischen Zustände mittels 8 Band **k·p** Theorie von Strukturen wie in Abb. 4.4 (c), 10 nm breite Scheiben mit $x = 0.7$ in einer $GaAs_{1-x}Sb_x$ Schicht mit $x = 0.3$ ergaben Lokalisationsenergien von bis zu 300 meV für die Lochgrundzustände. Eine Variation von $x = 0.7$ in den Sb reicheren Strukturen zu $x = 0.3$ in den Sb ärmeren Bereichen könnte daher zu dem beobachteten Aufspalten in die Lumineszenzbanden A und B führen.

Die tiefen Lokalisierungen in der Schicht müssten aufgrund ihrer Größen ein diskretes Zustandsspektrum aufweisen und sich spektroskopisch wie GaSb QPe verhalten. Die elektronische Typ II Struktur sorgt dabei für eine Blauverschiebung mit steigender Anregungsdichte sowohl für QF als auch für QPe [47][137]. Das Verhal-

ten der PL mit steigender Anregungsdichte und die Anregungspektren der Lumineszenzbande B sind im wesentlichen im Einklang mit den elektronischen Eigenschaften der GaSb Quantenpunkte, die im Kapitel 6 behandelt werden. Dieses stützt hier die Interpretation, dass die Lumineszenzbande B Sb reichen, tiefen Lokalisationen in der GaAsSb Schicht zuzuordnen ist, die als Quantenpunkte bezeichnet werden könnten. In Abb. 4.10 zeigt sich eine Blauverschiebung sowohl des Lumineszenzmaximums A als auch des Lumineszenzmaximums B mit steigender Anregungsdichte. Das Lumineszenzmaximum B verschiebt sich um $\sim$70 meV und sättigt für hohe Anregungsdichten. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite der Lumineszenzbande von $\sim$30 meV auf $\sim$100 meV in der Sättigung zu. Die Halbwertsbreite bei kleinen Anregungsdichten muss durch die Inhomogenität der Größen verursacht sein, während bei hohen Anregungsdichten angeregte Zustände zur PL beitragen. Dass keine separaten Maxima für die angeregten Zustände beobachtet werden können wie bei Typ I QPn, wird durch die speziellen Eigenschaften der Vielteilcheneffekte bei Typ II QPn verursacht (Abschnitt 6.1). Mittels PLE Messungen wurde die Anregung der Lumi-

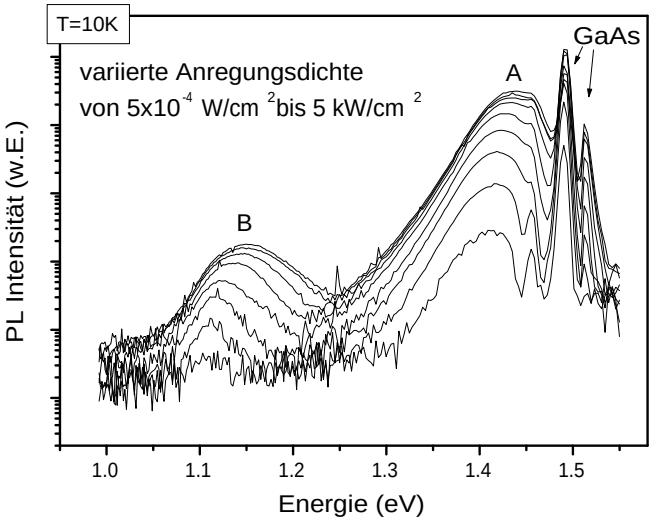


Abbildung 4.10: PL Spektren einer 2 ML dicken GaSb Schicht mit Anregungsdichten von 5×10^{-4}Wcm^{-2} bis 5 kWcm^{-2}.

neszenzbande B mit einer Halogenlampe als Anregungsquelle untersucht. Eine im Vergleich zu Typ I Strukturen schwache Anregung ist über die Lumineszenzbande A möglich, während keine Anregung über angeregte Zustände beobachtet werden konnte. Auch dieses Verhalten ist identisch mit dem der GaSb QPe in Abb. 6.5, bei

denen nur eine schwache Anregung über die Benetzungsschicht beobachtet werden konnte.

Das optische Verhalten ist dem der im Weiteren untersuchten GaSb QPe sehr ähnlich, weshalb die Lumineszenzbande B hier den Inhomogenitäten der Schicht zugeordnet wird. Das strukturelle Modell für diese Schichten, tiefe Lokalisationszentren eingebettet in eine Schicht, die die elektronische Funktion einer Benetzungsschicht besitzt, ist analog zu II-VI QPn wie sie in Ref. [138][139] berichtet werden.

Weitere strukturelle Untersuchungen, wie etwa Röntgenmessungen an Schichtenstapeln, wurden nicht vorgenommen, da mit diesen Wachstumsbedingungen kein dreidimensionales Wachstum von QPn beobachtet werden konnte. Bei Abscheidemengen über einer kritischen Schichtdicke kam es vielmehr zum Wachstum von relaxierten Inseln mit Abmessungen von $\sim$80 nm Breite und $\sim$20 nm Höhe. Ähnliche Inseln sind aus Nukleationen von dicken GaSb Schichten bekannt [140] und wurden in Ref. [141] bei Wachstumstemperaturen von 545°C näher untersucht.

4.5 Resümee

In diesem Kapitel wurden die wachstumskorrelierten Eigenschaften von GaSb QF dargestellt. Eine Stabilisierung der GaAs beziehungsweise GaSb Oberfläche mit TESb beziehungsweise AsH_3 führte zu einem teilweisen Austausch der jeweiligen Terminierung der Wachstumsoberfläche. Damit kann eine teilweise Terminierung der Oberfläche eingestellt und der Sb Gehalt der Schicht erhöht werden.

Für alle Schichten wurde eine Verschleppung von As in die GaSb Schicht beobachtet. Der maximal erreichte Sb Gehalt betrug ca. 50%. Für die TEGa und TESb als Ausgangstoffe wurde ein Sb Anteil von ca. 40% bestimmt, bei einer linear angenommenen Wachstumsrate von etwa 0.05 ML/s.

Die GaAsSb Schichten erwiesen sich als inhomogen. Während die Inhomogenitäten bei Schichten mit Wachstumstemperaturen von $T_{gr} = 470$°C – 485°C auf einer Längenskala von etwa 1 nm liegen, wie sich aus STM Untersuchungen an einer solchen Schicht ergab, kommt es bei höheren $T_{gr} = 510$°C – 530°C unter Verwendung von TMGa und TESb zu Inhomogenitäten auf einer Längenskala von etwa 10 nm. PL Untersuchungen an diesen Schichten zeigten tiefe Lokalisationen mit Lokalisationsenergien bis zu 300 meV, die auf die Inhomogenitäten in der Schicht zurückgeführt wurden.

Kapitel 5

Bildung von GaSb Quantenpunkten

In diesem Kapitel wird die detaillierte Untersuchung der Entstehung von GaSb/GaAs QPn unter MOCVD Bedingungen dargestellt. Bezüglich der Herstellung von GaSb/GaAs QPn existierten vor Beginn dieser Arbeit nur wenige Veröffentlichungen zu mittels MBE gefertigten Strukturen [31][32][33][34]. Eine detaillierte Untersuchung des Wachstumsprozesses wurde bisher nicht berichtet. Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals GaSb QPe mittels MOCVD hergestellt werden. Die Untersuchung des Herstellungsprozesses ist im Hinblick auf die in der Einleitung erwähnten Anwendungspotentiale für solche Strukturen Voraussetzung. Dabei richtet sich das Augenmerk – auch bei Untersuchungen der Vergleichssysteme wie InAs/GaAs und Ge/Si – auf die Wachstumsparameter, mit denen die Homogenität, die Dichte der QPe und die Defektbildung beeinflusst werden können. Zu den erwähnten Materialsystemen wurden in der Vergangenheit zahlreiche Wachstumsstudien unternommen, beispielsweise [94][142][143][122] [93][95][144] und [145] für In(Ga)As und [3][146][147] und [148] für Ge/Si, motiviert durch das hohe Anwendungspotential von In(Ga)As QPn für langreichweitige Laserbauelemente auf der Basis von GaAs [149][150][22], durch die Perspektive neuer Anwendungsmöglichkeiten für Si/Ge basierte Heterostrukturen wie Transistoren mit einzelnen Elektronen [151] und durch größere Lichtausbeuten aus Si basierten Nanostrukturen [152]. Ge/Si QPe besitzen zudem große strukturelle Abmessungen (80 nm – 100 nm) und sind daher für mikroskopische Untersuchungen [153] und auch Röntgenuntersuchungen [154] sehr gut geeignet. Untersuchungen zum Entstehungsprozess von QPn im Stranski-Krastanow Wachstumsmodus in weiteren Materialsystemen, wie InP/GaAs [155], InP/GaP [156], InSb/GaSb [73], PbEuTe/ZnTe [157] und das hier untersuchte GaSb/GaAs, können das Verständnis des Stranski-Krastanow Wachstumsprozesses erweitern und in die theoretischen Beschreibungsansätze aus Kapitel 2 eingegliedert werden. Die hier vorgestellten Untersuchungen werden immer mit den Referenzsystemen In(Ga)As/GaAs und Ge/Si verglichen. Die Interpretation der – ex-situ unter-

suchten – strukturellen und optischen Eigenschaften der QP Schichten erlaubt bei Variation bestimmter Wachstumsparameter Aufschluss sowohl über geeignete Parameter für das Herstellen von QP Schichten mit den angestrebten Eigenschaften als auch über Mechanismen des Entstehungsprozesses. Die Beobachtung des Entstehungsprozesses von QPn während des Wachstums ist hingegen gegenwärtig nur für MBE gewachsene Schichten mittels RHEED möglich. Im allgemeinen ist der Übergang vom zweidimensionalen zum dreidimensionalen Wachstum (2D-3D Übergang) anhand der Form der Reflexe der gestreuten Elektronen gut zu beobachten. Für die *in-situ* Beobachtung des MOCVD Wachstums von InAs QP Schichten wurde in ersten Untersuchungen Reflexionsanisotropiespektroskopie eingesetzt [158]. Diese Untersuchungsmethode stand an der hier verwendeten MOCVD Anlage jedoch noch nicht zur Verfügung. Durch fehlende Vergleiche mit *ex-situ* Charakterisierungen ist die Interpretation dieser Messungen für das Entstehen der QPe auch noch nicht vollständig etabliert.

5.1 Übergang vom zweidimensionalen zum dreidimensionalen Wachstum

Die Erhöhung der abgeschiedenen Materialmenge führt bei allen Materialsystemen, die QPe im Stranski-Krastanow Wachstumsmodus bilden, zur Beobachtung des 2D-3D Übergangs. In einer Probenserie wurde die abgeschiedene GaSb Menge durch Verlängerung der Abscheidezeit sukzessiv erhöht. Die GaSb Schichten wurden bei einer Wachstumstemperatur von 470°C mit einem V/III Verhältnis von 6 abgeschieden. Nach Abscheiden der GaSb Schicht wurde das Wachstum für 5 s ohne TESb Stabilisierung unterbrochen ($t_6 = 5$ s). Diese Wachstumsunterbrechung wird im Folgenden mit GRI bezeichnet. In Abb. 5.1 (a) sind die Tieftemperatur-PL Spektren der GaSb Schichten mit Abscheidezeiten von 20 s bis 32.5 s abgebildet. Das Abscheiden von 20 s GaSb entspricht etwa einer Schichtdicke von 1 ML $GaAs_{1-x}Sb_x$ mit einem Sb Anteil von Sb $x = 0.38$ (siehe Abschnitt 4.3). Im zugehörigen PL Spektrum zeigt sich eine Lumineszenzbande bei 1.44 eV, die durch die Ausbildung der Benetzungsschicht (BN) verursacht wird. Bei einer Abscheidezeit von 22.5 s ensteht eine zweite Lumineszenzbande unterhalb von 1.15 eV, die durch Vergleich mit Aufsichts TEM Aufnahmen (Abb. 5.2) der Entstehung von Quantenpunkten zugeordnet werden kann. Die PL Bande der QPe weist eine Rotverschiebung mit zunehmender Abscheidezeit von 1.074 eV nach 1.044 eV auf. Der Peak hat eine nahezu Gauß'sche Form und eine

Halbwertsbreite von ca. 100 meV, die der Inhomogenität der Größenverteilung der QPe geschuldet ist (Abb. 5.2 (e)).

Die Energie der PL der BN ist in Abb. 5.1 (b) in Abhängigkeit von der Abscheidezeit aufgetragen. Nach einer Verschiebung zu kleineren Energien für eine Abscheidezeit von 22.5 s verschiebt sich die Übergangsenergie von 1.378 eV nach 1.387 eV für längere Abscheidezeiten als 22.5 s und bleibt konstant bei diesem Wert, der einer Dicke von ca. 2 ML GaAsSb mit einem Sb Gehalt von Sb $x = 0.4$ entspricht. An einer HRTEM Messung in [100] Richtung konnte eine Dicke der BN von 2 ML gemessen werden, was in etwa in Übereinstimmung mit dem aus der PL bestimmten Wert ist. Die BN Dicke nimmt zunächst über die kritische Schichtdicke θ_c hinaus zu, bis sich genügend QPe bilden, die das Material aus der BN aufnehmen, sodass diese ihre Gleichgewichtsdicke annimmt. Ist die Dichte der QPe ausreichend, reicht die Zeit für den Materialtransport in die QPe während der GRI. Dadurch entsteht die Blauverschiebung zwischen 22.5 s und 25 s Abscheidezeit, die in Abb. 5.1 mit X bezeichnet ist. Der Prozess der Umverteilung des Materials aus der BN in die QPe während der GRI wird im nächsten Abschnitt näher beleuchtet.

Die Abscheidezeiten würden bei linearem zeitlichen Verhalten Schichtdicken zwischen 1 ML und 1.6 ML für die Schichten in Abb. 5.1 mit Abscheidezeiten von 20 s bis 32.5 s ergeben. Die Wachstumsrate ist daher im vorliegenden Fall offensichtlich nicht konstant, sondern vielmehr für die erste ML sehr viel niedriger. In einem Wachstumsexperiment zeigte sich bei einer Abscheidezeit von 10 s und einer Wachstumsunterbrechung vor der Schicht von $t_2 = 30$ s kein Anzeichen einer GaSb Schicht in PL Messungen. Dieses könnte auf eine unterschiedliche Chemisorption von TEGa oder TESb auf einer GaSb Oberfläche im Vergleich zu einer GaAs Oberfläche zurückzuführen sein.

Für die genaue Bestimmung von θ_c an den hier untersuchten GaSb QP Schichten war die während des Wachstums nicht konstante Wachstumsrate hinderlich. Aus der anhand der Energie der PL bestimmten Dicke der BN von etwa 2.3 ML für 22.5 s Abscheidezeit lässt sich schließen, dass θ_c etwa zwischen 2 ML und 2.3 ML liegt. In Ref. [159] wurde für θ_c ein aus der PL Energie ermittelter Wert von 2.5 ML berichtet (für vermutlich binäres Material).

Für das Materialsystem GaSb/GaAs wurde zum Teil keine PL der BN Schichten gezeigt wie in [160], oder diese zeigten eine deutlich niedrigere Übergangsenergie [31], die in diesem Fall eventuell aufgrund der hohen Wachstumsraten und fehlenden Wachstumsunterbrechungen auf kinetisch limitierten Materialtransport in die QPe zurückzuführen ist. Hingegen berichten Suzuki et al. für mittels MBE hergestellte GaSb QPe in [34] ebenfalls eine Dicke von 2 ML für die BN. Suzuki et al. schliessen

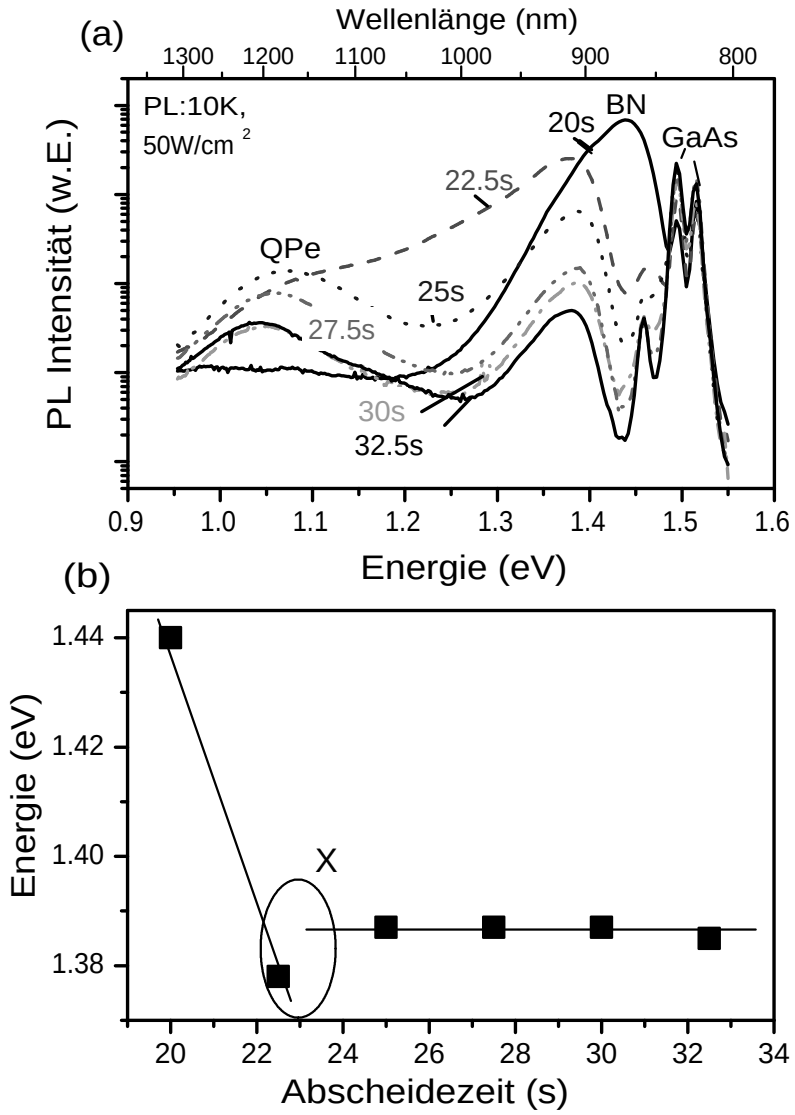


Abbildung 5.1: (a) PL Spektren von GaSb Schichten mit variierter Abscheidezeit wie im Graph angegeben. (b) Übergangsenergien der Lumineszenzbanden der BN über der Abscheidezeit.

aufgrund eines Vergleichs der PL Übergangsenergie der BN von $\sim$1.33 eV mit den Untersuchungen in Ref. [47] auf die Dicke und Zusammensetzung der Schicht, die sie als binär annehmen. Die hier beobachteten 1.38 eV für die Übergangsenergie der BN stimmen mit der Übergangsenergie überein, die vor kurzer Zeit für mittels MOCVD hergestellte QPe berichtet wurde [161]. Dieses bestärkt die Vermutung, dass unter

MOCVD Bedingungen der Einfluss von Verschleppungseffekten für As gravierender ist als unter MBE Bedingungen.

Zu der Gleichgewichtsdicke der BN nach der Bildung der QPe und einem vollständigen Materialtransfer des über diese Dicke hinaus abgeschiedenen Materials tragen verschiedene Energien bei. Unter der Annahme, dass die Oberflächenenergie γ_2 und die Grenzflächenenergie γ_{12} in Abb. 2.3 unabhängig von der Anzahl der abgeschiedenen MLn sind, führt die Benetzung für die erste ML zu einem energetischen Gewinn, der die aufzubringende Verspannungsenergie für die Schicht übersteigt (im Fall $\gamma_2 + \gamma_{12} < \gamma_1$). Eine Dicke der BN von einer ML ist daher in jedem Fall zu erwarten. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke führt dagegen in erster Näherung nur zur Erhöhung der Verspannungsenergie und bringt keinen weiteren energetischen Vorteil.

Dieser ideale Fall gilt für das Materialsystem InAs/GaAs. Zwischen der ersten ML und der zweiten ML bildet sich bei Überschreiten von θ_c die QP Schicht. Die Werte für θ_c schwanken hier zwischen 1.5 ML und 2 ML [162][94][163][164], zumeist werden jedoch 1.7 ML berichtet [165][155][166]. Nach Bildung der QPe kommt es zu einer Blauverschiebung der PL der BN [167] (ähnlich wie X in Abb. 5.1 (b)) und die BN nimmt ihre Gleichgewichtsdicke an. Die Blauverschiebung nahe θ_c wurde auch für Ge/Si beobachtet [146][168]. Für InAs/GaAs entspricht die PL Energie der BN mit der Gleichgewichtsdicke genau einer ML InAs, was der energetisch günstigen Benetzung der GaAs Oberfläche entspricht [142][165][57]. Für Ge/Si QPe treten jedoch Dicken der BN von bis zu 4 ML auch bei hohen Wachstumstemperaturen auf, da das Material weicher ist und die intrinsische Oberflächenverzerrung des Si kompensiert [169][147] (S. 59). Auch im Fall von GaSb sind die Elastizitätskonstanten kleiner als die von GaAs, was ähnlich zu dem Fall Ge/Si in Ref. [169] zu einer energetisch günstigen zweiten ML der BN führen könnte.

Motiviert durch die Beobachtung, dass die strukturelle Inhomogenität der QPe kleiner ist, wenn die kritische Schichtdicke nur knapp überschritten wird [162][142], wurde die akkurate Bestimmung der kritischen Schichtdicke für InGaAs und InAs QPe in experimentellen [122][155][77] und theoretischen Arbeiten untersucht [75][170]. Eine Abhängigkeit von θ_c von der Diffusion auf der Oberfläche, wie sie in Ref. [75][170] vorausgesagt wurde, ließ sich anhand von experimentellen Befunden (in den gleichen Arbeiten) jedoch nicht bestätigen. Eine Temperaturabhängigkeit von θ_c konnte ebenfalls nicht beobachtet werden [155]. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von θ_c am InGaAs Materialsystem, die eine Erhöhung von θ_c mit der Temperatur aufweisen, wie in Ref. [145][171], sind ohne Berücksichtigung der In Segregation nicht sinnvoll. Die berichteten Daten lassen sich eher durch ei-

ne einfache inverse Abhängigkeit f^{-1} von der Gitterfehlanpassung f beschreiben [155][122]. Das sehr komplexe Verhalten des 2D-3D Übergangs, wie es sich anhand von STM Aufsichtsmessungen unterhalb der θ_c von 1.7 ML für InAs Schichten zeigte [165], lässt darauf schließen, dass es sich um einen Prozess handelt, der nicht durch einen einfachen kinetischen oder energetischen Parameter beschrieben werden kann. Unterhalb der kritischen Schichtdicke (bei etwa 1.3 ML) wurde eine Bildung von Objekten mit einer Höhe von 3 bis 4 MLn beobachtet, die sich bei höheren Abscheidemengen zunächst wieder auflösen, bevor bei der kritischen Schichtdicke (1.7 ML) kleine QPe zusammen mit den schon beim Abscheiden von 1.3 ML beobachteten Anfangszuständen von QPn entstehen.

Die Entstehung der GaSb/GaAs QPe bei der kritischen Schichtdicke verläuft bis auf die Auswirkungen der unterschiedlichen Materialparameter analog zu den Materialsystemen InAs/GaAs und Ge/Si.

In Abb. 5.2 sind (220) Dunkelfeld TEM Aufnahmen in Aufsicht von den Proben aus Abb. 5.1 abgebildet. Die lateralen Größen und Dichten der QPe sind in Abb. 5.2 (e) zusammengefasst. Die Größen wurden anhand der Länge des Kontrastes durch die Mitte der QPe bestimmt.

Dieses Verfahren wurde auch in Ref. [172] angewandt, tendiert aber aufgrund der sich im umliegenden Kristall ausdehnenden Verspannung zu einer Überschätzung der tatsächlichen Größen der QPe [94]. Die Verteilung der Größen hingegen lässt sich anhand dieser Auswertung nachvollziehen. Die strukturellen Untersuchungen korrelieren gut mit der obigen Interpretation der PL an den Schichten. Nach 20 s Abscheidezeit haben sich noch keine QPe gebildet, während nach 22.5 s einige Kontraste von QPn zu erkennen sind. Mit fortschreitendem Abscheiden nimmt die Dichte und die mittlere Größe der QPe zu.

Für höhere Abscheidezeiten wird die Zunahme der Flächendichte kleiner (Abb. 5.3), was eine Sättigung der QP Bildung andeutet. Mit fortschreitendem Abscheiden kommt es zur Bildung neuer QPe, bis der Abstand zwischen den QPn der Diffusionslänge von Sb und Ga bei der gegebenen Wachstumsrate auf der Wachstumsoberfläche entspricht. Dann wird eine Inkorporation in bereits vorhandene QPe wahrscheinlicher als die Bildung eines neuen QP.

Die Zunahme der lateralen Größe der QPe ist in Übereinstimmung mit der Rotverschiebung der Lumineszenz der QPe in Abb. 5.1. Gleichzeitig nimmt die Lumineszenzintensität der QP Lumineszenz ab. Dafür sind zwei Gründe verantwortlich: Zum einen dringt die Lochwellenfunktion für kleinere QPe weiter in die Barriere ein, was für den räumlich indirekten strahlenden Übergang ein größeres Übergangsmatrixelement zur Folge hat. Dieses wird in Kap. 6 näher behandelt. Zum anderen ist bei

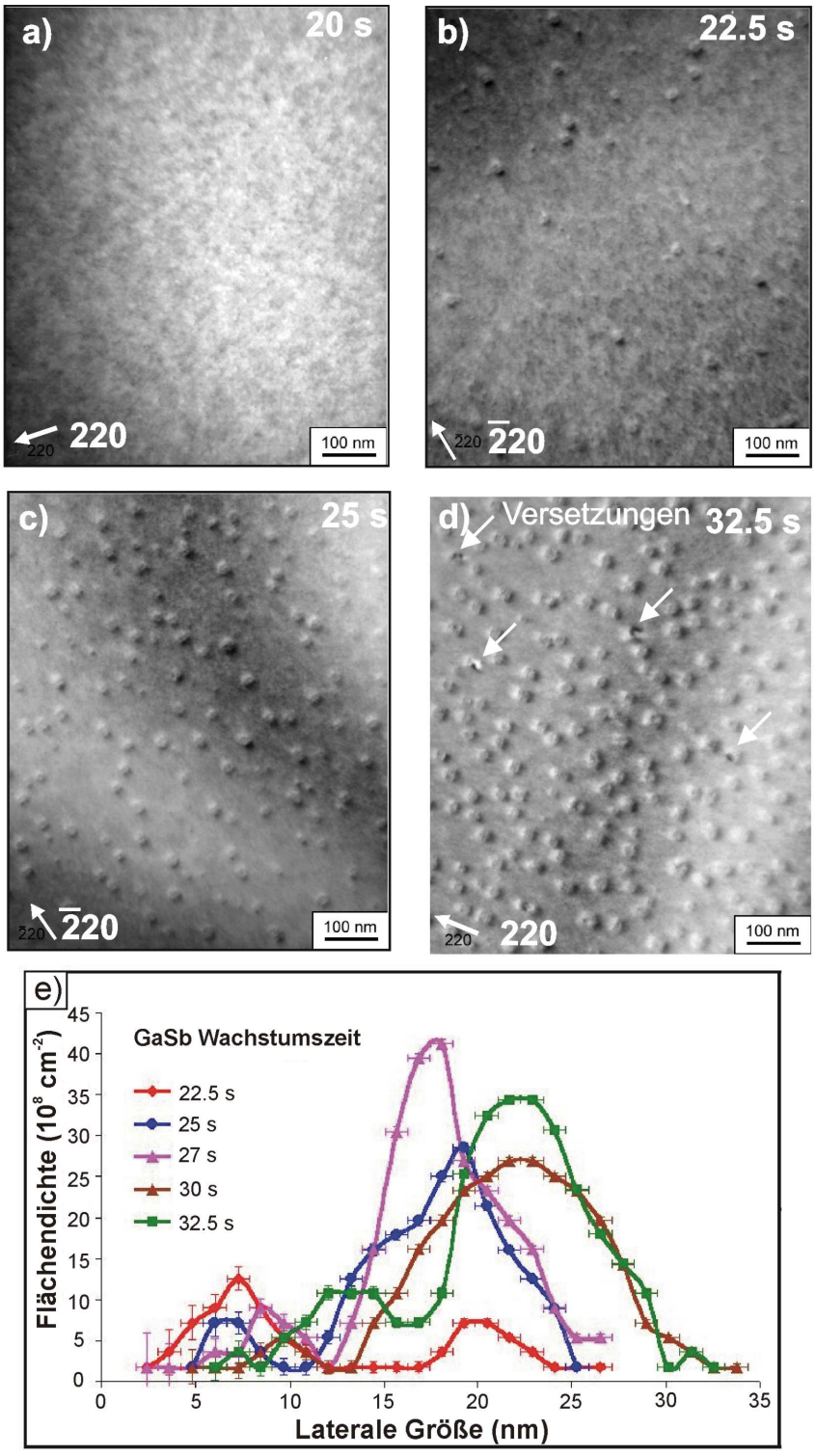


Abbildung 5.2: (220) Dunkelfeld TEM Aufnahmen von GaSb Schichten mit (a) 20 s, (b) 22.5 s, (c) 25 s und (d) 32.5 s. (e) Größenverteilung der QPe, ermittelt anhand der Durchmesser der Verspannungskontraste.

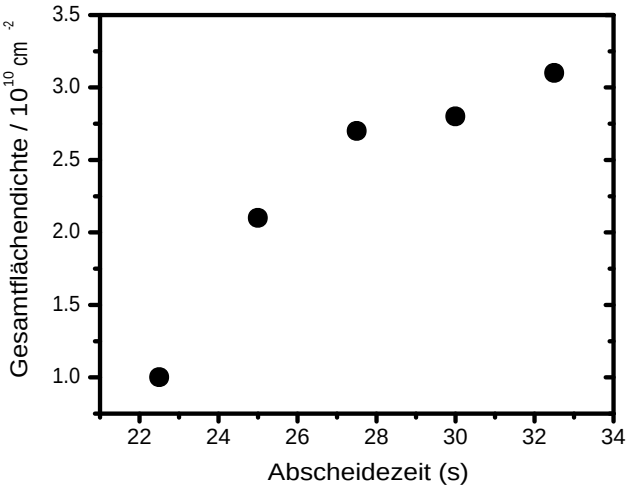


Abbildung 5.3: Dichte der GaSb QP für verschiedene Abscheidezeiten.

größeren QPn die Bildung von Defekten wahrscheinlicher, da die Verspannung des QP beim Überwachsen mit der Größe zunimmt und der QP ab einer kritischen Größe plastisch relaxieren kann. Bildkontraste solcher relaxierter QPe sind für die Probe mit 32.5 s Abscheidezeit in Abb. 5.2 (d) gekennzeichnet. Dieses Verhalten ist analog zu anderen Materialsystemen wie etwa InAs/GaAs [94]. Die Art des Stapelfehlers kann anhand der Abbildungsbedingungen in Aufsicht nicht festgestellt werden, und auf den angefertigten Querschnittsaufnahmen der Proben wurde aus Zufallsgründen kein solcher Stapelfehler beobachtet. Die Defektdichte in der Probe mit 32.5 s Abscheidezeit betrug $1 \times 10^9 \mathrm{cm}^{-2}$.

5.2 Bimodale Verteilungen und Form der Quantenpunkte

Die Größenverteilungen in Abb. 5.2 weisen zusätzlich zur Inhomogenität noch eine bimodale Verteilung für alle QP Schichten auf. Bei einer Abscheidezeit von 22.5 s überwiegen kleine QPe in einer lateralen Größe von $\sim$8 nm, während für längere Abscheidezeiten große QPe mit einer lateralen Größe von 20 nm – 22 nm dominieren. Die bimodale Verteilung lässt sich in den PL Spektren nicht erkennen, was durch die starke Streuung der Verteilung verursacht ist. Nur bei 22.5 s Abscheidezeit gibt das starke PL Signal zwischen der Schulter der QP Lumineszenz und der der BN

zugeordneten Lumineszenz einen Hinweis auf die Dominanz der kleinen QPe in dieser Probe. Die kleinen QPe transformieren sich durch zusätzliches Material in große QPe. Die Größe der QPe ist also mit dem Zeitpunkt der Entstehung korreliert, und das Vorhandensein von kleinen QPn auch bei der Probe mit 32.5 s weist auf eine fortgesetzte Entstehung der QPe hin.

Bimodale QP Verteilungen in Abhängigkeit von der deponierten Schichtdicke – und damit Größe der QPe – wurden für InGaAs/GaAs [122] und InAs/GaAs [173] anhand von PL Messungen bei kleinen Anregungsdichten beobachtet. Strukturelle Untersuchungen für Ge/Si QPe [153][174] und InAs/GaAs QPe [175] zeigen eine Transformation der Gestalt der QPe mit zunehmender Größe. Bei Ge/Si QPn konnte eine Änderung der Seitenflächen mittels AFM Untersuchungen aufgrund der Größe der Quantenpunkte in diesem Materialsystem direkt gemessen werden: kleine QPe sind pyramidal („huts“) und große QPe haben eine Vielzahl von Seitenflächen („domes“) höherer Indizierungen. In Ref. [174] wird für Ge/Si eine Berechnung des chemischen Potentials eines einzelnen QP in Abhängigkeit vom Volumen durchgeführt, die auf eine Bevorzugung der Form der „domes“ bei größeren QP Volumina aufgrund eines abgesenkten chemischen Potentials hinweist. Bei mittels MBE gewachsenen InAs/GaAs QPn wurde die Änderung der Form hingegen in einem vergrößerten Verhältnis von Höhe zur Grundfläche beobachtet [175]. Auch hier kommt es zu einer Änderung der Form der QPe mit zunehmender Größe. Interessanterweise wurde bei InGaAs/GaAs mit erhöhter Depositionsmenge eine Erhöhung der Übergangsenergie des Quantenpunktensembles in einer bimodalen Verteilung beobachtet [122], die nur durch das Entstehen flacherer QPe bei erhöhter Depositionsmenge mit einer größeren Quantisierung in Wachstumsrichtung zu erklären ist. Als Ursache wurde eine veränderte langreichweitige Oberflächendiffusion von In Atomen auf einer durch Segregation mit In angereicherten Wachstumsoberfläche vermutet. Die deutliche Transformation der Ge/Si Quantenpunktform deutet jedoch darauf hin, dass die Änderung der Gestalt eines einzelnen QP mit einer Minimierung des chemischen Potentials zusammenhängt [174]. Die Ursache der bimodalen Verteilung für InGaAs QPe in Ref. [122] ist vielleicht eher in verschiedener Zusammensetzung und Größe der InGaAs QPe zu vermuten.

In Abb. 5.4 (a) ist eine AFM Messung an ungedeckten GaSb QPn mit einer Abscheidezeit von 25 s abgebildet. Die Probe wurde nach Abscheiden der Schicht für 2 s auf der Wachstumstemperatur von 470°C gehalten, bevor sie ohne Stabilisierung so schnell wie möglich abgekühlt wurde. Die mittels des AFM Bildes bestimmte Höhen- und Breitenverteilung von ca. 200 QPn ist ebenfalls bimodal in Übereinstimmung mit den gedeckten Strukturen aus Abb. 5.2. Der größte Teil der QPe hat eine

gemessene laterale Breite von 34 nm und eine Höhe von 3.5 nm, während auch kleine QPe mit Höhen von 1 nm und Breiten von 20 nm vorhanden sind. Die Faltung der Spitzengeometrie der SiN Spitze mit der Oberfläche führt hier zu einer Überschätzung der Breite um $\sim$10 nm im Vergleich mit den Breiten, die aus den TEM Bildern in Abb. 5.2 bestimmt wurden. Sehr genau ist hingegen die vertikale Auflösung in AFM Messungen, die Werte besser als 1 nm erreicht. Mit steigender Größe der QPe nimmt das Verhältnis von Höhe zu Breite um einen Faktor von $\sim$1.2 zu. Die bimoda-

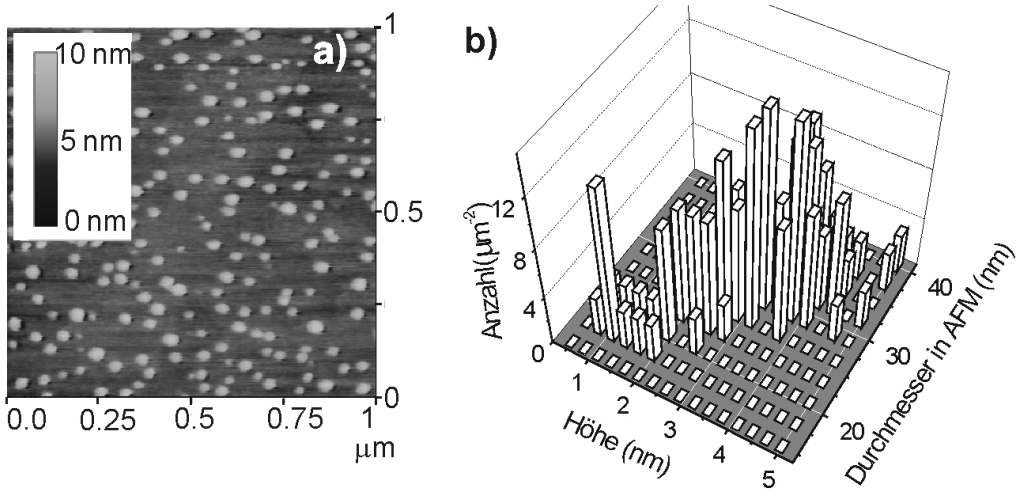


Abbildung 5.4: (a) AFM Aufnahme einer ungedeckten GaSb QP Schicht mit 25 s Abscheidezeit. (b) Statistik mittels AFM bestimmter Höhen- und Breitenwerte.

le Verteilung der GaSb QPe in Abhängigkeit von ihrer Größe geht – wie für die oben diskutierten Materialien Ge/Si und InAs/GaAs – daher mit einer Änderung der Form der QPe einher.

Für die Modellierung der elektronischen Eigenschaften der QPe ist im allgemeinen die genaue Kenntnis der Form der QPe wichtig, die die elektronischen und optischen Eigenschaften wesentlich beeinflussen kann [41][59]. Die Form von InAs/GaAs QPn ist aufgrund der ungenügenden mikroskopischen Zugänglichkeit auch immer noch ein Gegenstand der Diskussion. Anfangs wurde die quadratische Form der Verspannungskontraste in Aufsichts TEM Bildern als Nachweis einer pyramidalen Form der QPe verstanden (siehe Abschnitt 2.2.1). Die Form des Verspannungskontrastes ist aber stark durch die Abbildungsbedingungen im Elektronenmikroskop bestimmt [176] und eine Zuordung kann nur mit einer Simulation erfolgen. Der beobachtete quadratische Bildkontrast ist aber zumindest nicht im Widerspruch zu einer pyramidalen Form [83]. An freistehenden InAs QPn (nach schnellem Abkühlen nach

Schichtdeposition) wurden mittels seitlicher TEM Aufnahmen sowohl Hinweise für pyramidale Formen für mittels MBE hergestellte QPe gefunden [84], als auch mittels STM Messungen in Aufsicht ein QP entdeckt, der höherindizierte Seitenflächen aufzuwies [177]. Fraglich ist bei diesen Untersuchungen, wie sich die QPe beim Abkühlen transformieren (mittels MOCVD gewachsene InAs QPe relaxieren beispielsweise und bilden große Versetzungen). Zudem interessieren besonders die strukturellen Eigenschaften der zugedeckten QPe, da die QPe in Anwendungen wie beispielsweise einer Laserstruktur in dieser Form vorliegen. Letztere sind mit STM Messungen zugänglich, wie anhand von Querschnittsmessungen an MOCVD gewachsenen InGaAs QPn demonstriert werden konnte [178]. Leider konnten in dem mittels STM untersuchten Bereich der GaSb Schicht aus Abb. 4.7 keine GaSb QPe gefunden werden, sodass ein Aufschluss über die Form von GaSb QPn mittels STM Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht gewonnen werden konnte. Untersuchungen an einer weiteren Struktur stehen noch aus. Aus der Symmetrie der Verspannungskontraste der QPe aus den Aufsichts TEM Aufnahmen aus Abb. 5.2 lässt sich aber zumindest entnehmen, ob die Form der QPe symmetrisch ist. Dabei zeigte sich, dass sowohl die kleinen als auch die großen QPe symmetrisch sind, was im Gegensatz zu den mittels MBE gewachsenen QPn steht, die in Ref. [137] berichtet wurden. Dort wurde eine Elongation der QPe in $<100>$ Richtung beobachtet. Der Grund für den Unterschied zu den Untersuchungen in dieser Arbeit könnte in Spezifika des Wachstums unter MBE Bedingungen liegen, kann hier aber nicht genauer erklärt werden, u.a. weil weitere TEM Untersuchungen an GaSb QPn ausser der hier zitierten Arbeit bisher nicht veröffentlicht wurden.

5.3 Zeitliche Entwicklung der Quantenpunktbildung

Die Entwicklung des QP Ensembles bei fortwährendem Abscheiden der GaSb Schicht ist Gegenstand des vorigen Abschnittes gewesen. Für Abscheidemengen nahe der kritischen Schichtdicke wurde das Entstehen von zunächst kleinen QPn beobachtet. Die Zunahme des Anteils großer QPe mit fortwährendem Abscheiden legt nahe, dass die kleinen QPe die „Anfangszustände“ der Bildung der QPe sind. Ähnliche Anfangszustände wurden bereits für Ge/Si [174] und InAs/GaAs QPe beobachtet [165]. Die zitierten strukturellen Untersuchungen wurden alle an ungedeckten QPn durchgeführt. Auch die mittels AFM gemessenen, ungedeckten GaSb QPe in Abb. 5.4 sind in ihrer zeitlichen Entwicklung während des Abkühlprozesses undefiniert,

da der Suszeptor bei Abschalten der Heizleistung in ca. 60 s von der Wachstumstemperatur auf unter 350°C gekühlt wird, ein Wert unterhalb dessen keine weitere Veränderung der Oberfläche angenommen werden kann. Um die zeitliche Entwicklung der QPe nach Abscheiden der QP Schicht zu beobachten, wurde daher eine Probenserie mit GRI unterschiedlicher Dauer hergestellt. Das Zudecken des QP Ensembles wirkt hier wie ein „Einfrieren“ des Zustandes.

Lumineszenzuntersuchungen an QP Schichten mit variierter GRI wurden für die Materialsysteme InAs/GaAs [142] und InGaAs/GaAs [88] bereits berichtet. Es konnte eine Abnahme der PL Energie der Lumineszenzbande der QPe mit zunehmender GRI beobachtet werden. Aufgrund der kleineren Quantisierung in den größeren QPn wurde daher auf eine Zunahme der QP Größe während der GRI geschlossen. Die hier zusätzlich erfolgten strukturellen Untersuchungen ermöglichen eine zweifelsfreie Interpretation des Entstehens der QPe, die die vorher zitierten Beobachtungen an QP Schichten mit variierter Abscheidezeit in den anderen Materialsystemen ergänzt.

Abb. 5.5 zeigt PL Spektren und TEM Bilder in Aufsicht für GRI von 0 s, 2 s, 5 s und 10 s bei einer GaSb Abscheidezeit von 25 s. Die QPe nehmen mit der Dauer der GRI in ihrer Größe zu, während die Dichte der QPe im Rahmen der Messgenauigkeit bei $3 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ konstant bleibt. Die Dichte ist mit der für die mittels AFM untersuchten ungedeckten QPe aus Abb. 5.4 identisch. In Abb. 5.6 ist die aus den TEM Bildern bestimmte laterale Größenverteilung der QPe dargestellt. Während die Größe von 0 s bis 5 s Dauer der GRI zunimmt, ist für die Größenverteilung zwischen 5 s und 10 s kein Unterschied zu erkennen. Die Größenverteilung ist für alle untersuchten Proben wiederum bimodal. Bei 0 s GRI zeigt die Größenverteilung eine Schulter zu größeren QPn hin, während die Größenverteilungen zwischen 2 s und 10 s eine Schulter zu kleineren QPn hin aufweisen. Die konstante Dichte der QPe zeigt, dass die Bildung der QPe bereits während des Abscheidens der BN Schicht einsetzt und die QPe anschließend durch Materialtransfer aus der BN wachsen. Hat die BN ihre Gleichgewichtsdicke erreicht, kommt es zunächst zu keiner weiteren Veränderung des QP Ensembles.

Die PL Spektren der Schichten geben ein ergänzendes Bild zu den Beobachtungen der strukturellen Eigenschaften (Abb. 5.5). PL Maxima von BN und QP Lumineszenz sind für alle Schichten vorhanden. Bei 0 s GRI sind beide Lumineszenzbanden überlagert. Mit zunehmender Dauer der GRI ist eine Rotverschiebung des QP Peakmaximums zu sehen, während die dem BN zugeordnete Lumineszenz eine Blauverschiebung aufweist. Dieses Verhalten unterstützt die oben vorgenommene Interpretation eines Materialtransfers aus der BN in die QPe. Zwischen 5 s und 10 s GRI ist analog zu den strukturellen Auswertungen keine weiterere Veränderung der PL

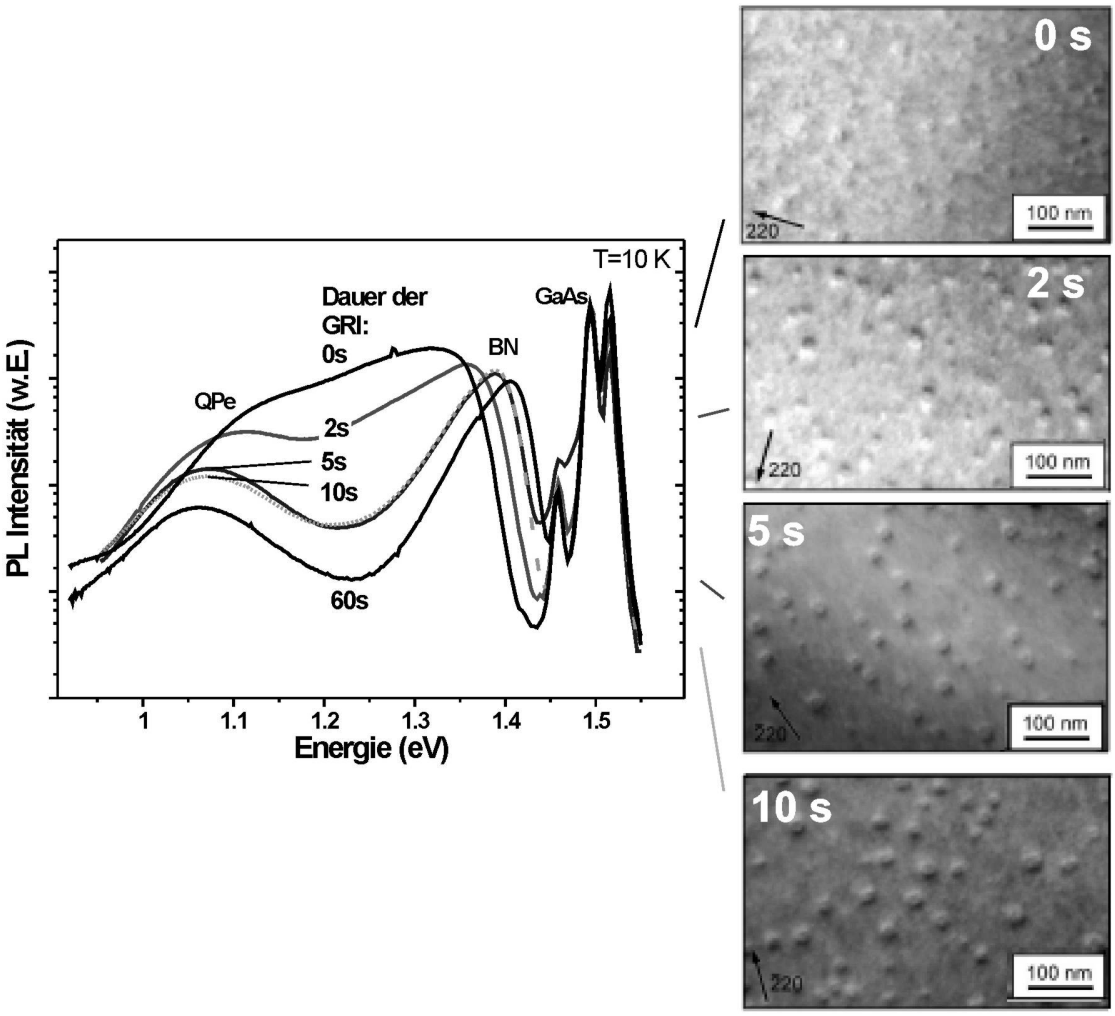


Abbildung 5.5: PL Spektren von GaSb QP Schichten mit 25 s GaSb Abscheidezeit und Dauer der GRI wie angegeben. Rechts daneben die zugehörigen Aufsichts (220) Dunkelfeld TEM Bilder für die Schichten mit 0 s bis 9 s GRI.

Eigenschaften zu beobachten. Die integrale PL Intensität nimmt jedoch mit wachsender Dauer der GRI ab. Dieses könnte durch den räumlich indirekten Übergang verursacht sein, der sensibel von der Qualität der Grenzfläche abhängt. Je länger eine Wachstumspause ist, desto länger ist die Wachstumsoberfläche auch dem Hinter-

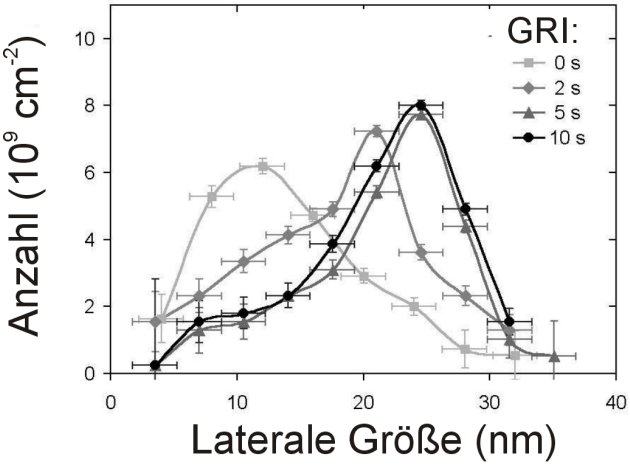


Abbildung 5.6: Laterale Größen der Verspannungskontraste der QPe aus Abb. 5.5.

grund der Verschmutzung im Reaktor ausgesetzt. Bei einer GRI von 60 s kommt es zu einer starken Abnahme der PL Intensität sowie zu einer leichten Blauverschiebung der Lumineszenz der BN. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass die Wachstumspause ohne Stabilisierung mit TESb durchgeführt wurde. Nach Untersuchungen an GaSb Oberflächen bei MBE Wachstum wurde mittels RHEED beobachtet, dass ab einer Wachstumstemperatur von 470°C die Zersetzung der Oberfläche beginnt [179]. Es sei hier angemerkt, dass eine Stabilisierung der Wachstumsoberfläche mit TESb während der Wachstumsunterbrechung zu einer starken Abnahme der integralen Lumineszenzintensität bereits bei 2 s GRI führte. Daher wurde die GRI in dieser Arbeit standardmäßig ohne TESb Stabilisierung durchgeführt.

Die Untersuchungen bestätigen die Aufteilung des Entstehungsprozesses in zwei Abschnitte: eine kinetisch bedingte Bildung von dreidimensionalen Anfangszuständen und einen folgenden Materialtransfer in die QPe. Die Bildung der Anfangszustände der QPe bestimmt dabei die Dichte der QPe, wie es in Ref. [98] vermutet wurde. Danach kommt es zur Ausbildung eines Gleichgewichtes der QPe mit ihrer lokalen Umgebung und die QP Größe ist durch den möglichen Materialtransfer aus der umgebenden BN bestimmt. Die Ausbildung des Gleichgewichts zwischen BN und QPn kann daher mit einer lokal beschränkten Gleichgewichtstheorie verstanden werden [98]. Der Austausch von Material zwischen den GaSb QPn ist vernachlässigbar und kein Gleichgewichtszustand für das QP Ensemble [86] kann sich etablieren. Bei längeren Wachstumsunterbrechungen, mit denen man dem thermodynamischen Gleichgewicht näher kommen könnte [97], zersetzt sich die Schicht. Die Dichte der

hier untersuchten GaSb QPe ist daher eindeutig kinetisch bestimmt. Die Größe der einzelnen QPe und die Form stellt sich in einem Gleichgewicht mit der lokalen Umgebung ein.

5.4 Temperaturabhängigkeit der Quantenpunktbildung

Die systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der QP Bildung war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die Temperatur ist kein unabhängiger Parameter, und zum genauen Verständnis ist die Kenntnis aller Temperaturabhängigkeiten der beteiligten Prozesse nötig, wie der Temperaturabhängigkeit des AsH_3 Memory-Effektes, der Zerlegungseigenschaften von TESb und TEGa im untersuchten Temperaturbereich und der Desorptionsprozesse. In der hier untersuchten Probenserie wurde jedoch nur die Temperatur geändert. Die Ergebnisse können aber anhand von Vergleichen mit Untersuchungen in anderen Materialsystemen und anhand einer Studie über das temperaturabhängige Wachstum von GaSb QPn unter MBE Wachstumsbedingungen interpretiert werden [180]. Aufgrund der Unvollständigkeit der Messungen wurde hier auf eine mikroskopische Untersuchung verzichtet. Die Änderung der Temperatur gibt die Möglichkeit, die Kinetik auf der Wachstumsoberfläche zu modifizieren, die – wie im vorherigen Abschnitt beschrieben – für die Gestalt des GaSb QP Ensembles maßgeblich ist.

In Abb. 5.7 sind PL Spektren von QP Schichten dargstellt, die bei Wachstumstemperaturen von 440°C bis 500°C abgeschieden wurden. Die Abscheidezeit für die GaSb Schichten betrug 25 s bei einer GRI von 5 s Dauer. Unterhalb der Wachstumstemperatur von 455°C bilden sich keine QPe, obwohl bei 455°C Wachstumstemperatur – der energetischen Position der Lumineszenz im Vergleich mit Abb. 5.1 zu entnehmen – die kritische Schichtdicke θ_c überschritten ist und sich bei einer Wachstumstemperatur von 470°C bei einer vergleichbaren Schichtdicke QPe bilden. Hingegen spricht die Rotverschiebung der Lumineszenz der BN von 1.38 eV nach 1.34 eV bei einer Steigerung der Wachstumstemperatur von 440°C nach 455°C für eine Erhöhung der Wachstumsrate bei 455°C. Unterhalb von 455°C ist das Wachstum durch die Zerlegung der Ausgangsstoffe offensichtlich kinetisch begrenzt.

Das Unterdrücken der QP Bildung bei einer Temperatur unterhalb von 455°C hat wahrscheinlich zwei Ursachen: Zum einen wird die Bildung von dreidimensionalen Anfangszuständen kinetisch unterdrückt und zum anderen ist aufgrund der nicht vollständigen Zerlegung des TESb wahrscheinlich das reale V/III Verhältnis kleiner als

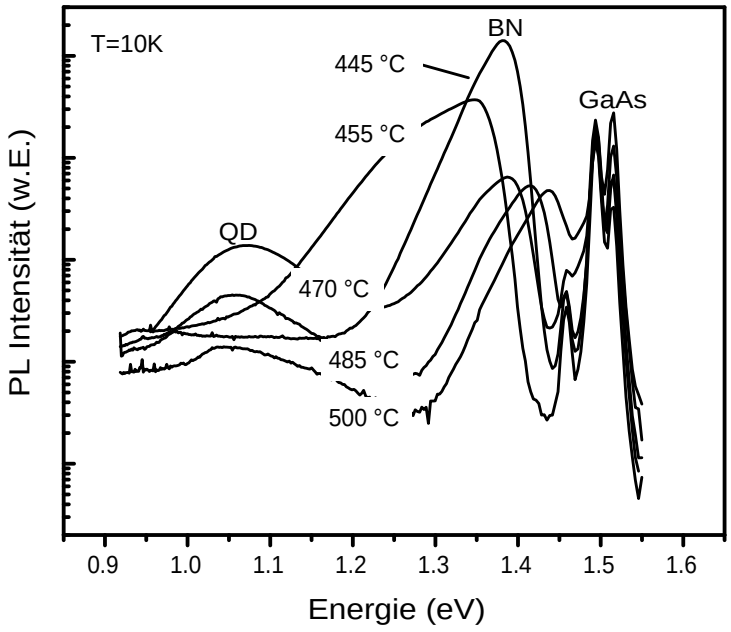


Abbildung 5.7: PL Spektren von GaSb Schichten mit 25 s Abscheidedauer und 5 s GRI bei Wachstumstemperaturen wie angegeben.

das in der Gasphase eingestellte. Wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, trägt eine kleinere Konzentration von Sb auf der Oberfläche zur Unterdrückung der Bildung der Anfangszustände bei. Die kinetisch bedingte Verhinderung des 3D Wachstums bei tieferen Wachstumstemperaturen ist lange bekannt und kann zu einer Erhöhung der planaren Schichtdicke verwendet werden. Für Ge/Si QPe wurde ebenfalls eine kinetisch bedingte Unterdrückung der QP Bildung bei Wachstumstemperaturen unterhalb des Parameterfensters für die QP Bildung beobachtet [147] (S. 117).

Bei einer Wachstumstemperatur von 470°C kommt es zur Bildung der QPe, wie in den vorherigen Abschnitten detailliert dargestellt wurde. Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur auf 485°C bringt dagegen eine Blauverschiebung der BN Lumineszenz von 1.28 eV nach 1.42 eV sowie eine Rotverschiebung der QP Lumineszenz von 1.06 eV nach 1.04 eV mit sich. Während Defektbildung und Desorption der während der GRI nicht stabilisierten GaSb Schicht zu einer Reduktion der Schichtdicke der BN und einer starken Abnahme der integralen Lumineszenz Intensität führt, nimmt die Größe der QPe offenbar trotzdem mit erhöhter Temperatur zu und führt durch Verringerung der Quantisierung in den größeren Quantenpunkten und somit zu der

beobachteten Rotverschiebung der Lumineszenz. Dieses ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen, die an mittels MBE hergestellten QPn durchgeführt wurden [180]. Wie auch für das Materialsystem InAs/GaAs [94][181][145] nimmt die QP Dichte mit steigender Temperatur exponenziell ab. Dieses wird mit der exponenziell zunehmenden Diffusionslänge der Adatome auf der Wachstumsoberfläche in Zusammenhang gebracht [94]. Eine Verringerung der QP Dichte lässt sich aber auch durch die temperaturabhängige Auflösung von Anfangszuständen mit einer kritischen Größe verstehen [96] (siehe Abschnitt 2.2.2). Durch die geringere Dichte der QPe werden diese mit zunehmender Temperatur größer, da mehr Material aus der BN für den einzelnen QP zur Verfügung steht. Dieses erklärt die Rotverschiebung der QP Lumineszenz in Abb. 5.7 bei einer Erhöhung der Wachstumstemperatur von 470°C auf 485°C.

5.5 Einfluss des Antimon-Angebotes auf die Quantenpunktbildung

In Abb. 5.8 sind PL Spektren von GaSb Schichten bei einer Wachstumstemperatur von 470°C mit einer GRI von 5 s und einer Abscheidezeit von 25 s dargestellt. Der Einfluss des V/III Verhältnisses auf die Bildung der GaSb QPe wurde hier anhand des variierten TESb Partialdrucks bei gleichbleibendem TEGa Angebot untersucht.

Bei einem V/III Verhältnis von 3.5 ist keine Lumineszenz zu beobachten, die den GaSb QPn zugeordnet werden kann, obwohl die abgeschiedene Schichtdicke die kritische Schichtdicke für den 2D-3D Übergang überstieg. Das kann daraus geschlossen werden, dass die Übergangsenergie der BN von 1.35 eV unterhalb der Übergangsenergie der GaSb Schicht mit 22.5 s Abscheidezeit in Abb. 5.1 liegt, bei der sich bei einem V/III Verhältnis von 6 bereits QPe bildeten.

Neben der Lumineszenz der BN bei 1.35 eV ist ein schwacher Peak bei 1.25 eV in der Schulter zu erkennen, die sich zu niedrigeren Energien hin erstreckt. Der energetische Abstand liegt in der Größe, die für eine Aufspaltung der Lumineszenz einer GaAsSb Schicht erwartet werden kann, in der Bereiche mit einem Dickenunterschied von einer ML vorhanden sind. Zusätzliche laterale Lokalisierungen und Inhomogenitäten sind für die große Halbwertsbreite von 45 meV verantwortlich und verhindern eine deutliche Aufspaltung der Lumineszenzbanden.

Bei einem V/III Verhältnis von 5 erstreckt sich die Schulter hingegen bis 1.05 eV, was auf die Bildung von GaSb QPn hinweist. Die Lumineszenz der BN ist in ihrer Intensität leicht reduziert, während die energetischen Positionen unverändert bleiben.

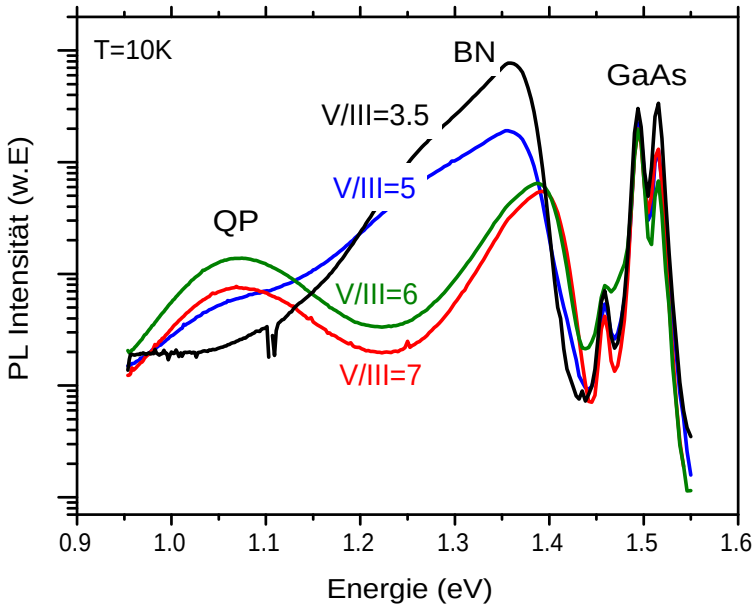


Abbildung 5.8: PL Spektren von GaSb Schichten mit 25 s Abscheidezeit und 5 s GRI mit V/III Verhältnissen wie angegeben. Das TESb Angebot wurde variiert.

Bei V/III Verhältnissen von 6 und 7 sind die Lumineszenzbanden von QPn und BN deutlich getrennt und die energetische Position der BN Lumineszenz weist eine Blauverschiebung zu 1.38 eV hin auf. Der Materialtransfer aus der BN in die QPe während der GRI ist für V/III Verhältnisse von 6 und 7 vollständig, wie aus den Beobachtungen in Abschnitt 5.3 hervorgeht. Für höhere V/III Verhältnisse als 6 sinkt die integrale PL Lumineszenz, während die energetischen Positionen der Lumineszenzen unverändert bleiben. Da für das Abscheiden ein V/III Verhältnis nahe der realen Stöchiometrie des Materials benötigt wird, kann die Abnahme der integralen Intensität ihren Grund hier in einer Zunahme von Defekten aufgrund eines zu hohen Sb Angebotes haben. Auch für den Fall von InAs QPn hängt die optische Qualität sensibel vom V/III Verhältnis ab [144], was auf Punktdefekte in der QP Schicht zurückgeführt wurde.

TEM Aufsichtsbilder der Proben mit V/III Verhältnissen von 3.5, 5 und 6 finden sich in Abb. 5.9. Für ein V/III Verhältnis von 3.5 sind keine Verspannungskontraste von QPn zu sehen. Wie dem zugehörigen PL Spektrum in Abb. 5.8 bereits zu entnehmen ist, besteht die Schicht nur aus einem inhomogenen QF. Bei einem V/III Verhältnis von 5 sind die QPe offensichtlich nicht größer als bei einem V/III Verhält-

nis von 6. Allerdings ist die Dichte mit $1 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ um einen Faktor 3 kleiner als für ein V/III Verhältnis von 6. Die gleiche Größe der QPe spiegelt sich auch in der gleichbleibenden energetischen Position der QP Lumineszenzen der entsprechenden PL Spektren wieder. Aus den PL Spektren der Proben aus Abb. 5.8 lässt sich erkennen, dass der Materialtransfer der BN in die QPe nicht vollständig war. Die effektive Diffusionslänge der Ga und Sb Atome muss daher kleiner sein als der mittlere Abstand der QPe.

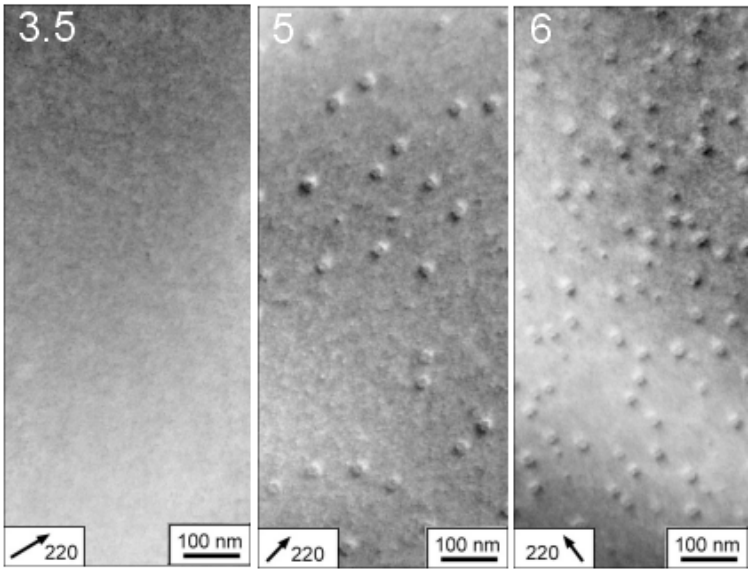


Abbildung 5.9: (220) Dunkelfeld TEM Bilder in Aufsicht für die GaSb Schichten aus Abb. 5.8 mit V/III Verhältnissen wie angegeben.

Die kleinere Dichte von GaSb QPn beim V/III Verhältnis von 5 aus Abb. 5.9 kann mittels des Zwei-Phasen-Modells der QP Bildung aus Abschnitt 5.3 verstanden werden. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines QP ist identisch mit der Wahrscheinlichkeit der Bildung eines dreidimensionalen Anfangszustandes, die im vorliegenden Fall von der Sb Konzentration auf der Wachstumsoberfläche abhängt. Bei der Untersuchung der Bildung von InAs Inseln, die beim Wachstum auf GaAs bei Wachstumstemperaturen von 600°C entstehen, jedoch aufgrund ihrer Größe und der genannten Wachstumsparameter keine InAs QPe sind, konnte gezeigt werden,

dass die Anzahl der Inseln proportional zu den Konzentrationen beider Ausgangsstoffe ist [182]. Für die in dieser Arbeit untersuchten GaSb QPe ist die Abhängigkeit der Bildung der QPe von der Sb Konzentration im Gegensatz zu InAs/GaAs QPn signifikanter, da das Material mit einem V/III Angebot nahe der Stöchiometrie abgeschieden werden muss (siehe Abschnitt 3.1.1). Dieses Verhalten sollte daher für mittels MOCVD mit TBAs und TMIn hergestellte InAs QPe ähnlich sein, da ebenfalls kleine V/III Verhältnisse verwendet werden [183]. Eine Unterdrückung der QP Bildung für kleine V/III Verhältnisse wurde in Ref. [143] für mittels MBE hergestellte InAs QPe ebenfalls beobachtet.

Der Einfluss des V/III Verhältnisses auf die Struktur des QP Ensembles wurde für das Materialsystem InAs/GaAs in verschiedenen Veröffentlichungen anhand eines variierten As bzw. AsH_3 Partialdrucks untersucht [94][143][184]. In allen Veröffentlichungen wird ein Einfluss auf die Bildung der QPe gefunden, der ähnlich wie eine Änderung der Temperatur wirkt. Es werden für kleinere As Angebote höhere Dichten von kleineren QPn ähnlich einer Erniedrigung der Wachstumstemperatur berichtet. Eine Änderung der Oberflächenrekonstruktion in Abhängigkeit des As Partialdrucks im Rahmen eines thermodynamischen Modells, wie er in Ref. [143] vermutet wurde, kann für den hier untersuchten Fall keine Rolle spielen, da die Bildung der QPe kinetisch determiniert ist. In Ref. [94] wurde eine von der Konzentration der As Adatome abhängige Änderung der In Diffusion als eine die Kinetik der QP Bildung beeinflussende Ursache vermutet. Für MOCVD Bedingungen wird in Ref. [184] hingegen der Einfluss des AsH_3 Angebotes auf die Wirkung des bei der Zerlegung freiwerdenden Wasserstoffs zurückgeführt, der bei der Zerlegung von TESb aber nicht auftritt. Der Unterschied vom Wachstum der Arsenide zum Materialsystem GaSb/GaAs besteht wie oben bereits erwähnt in einem deutlich höheren Angebot der Gruppe V Komponente auf der Wachstumsoberfläche, das immer ausreichend für die Bildung der QPe ist.

Bei V/III Verhältnissen von 2.5 bis 4 wurde die Bildung von mit Versetzungen behafteten Inseln in der Größe von Mikrometern beobachtet. Die Inseln erreichen eine Höhe, die die Dicke der Deckschicht um ca. 50 nm übersteigt. In Abb. 5.10 sind ortsaufgelöste KL Spektren einer Probe mit einem V/III Verhältnis von 2.5 dargestellt. Auf dem untersuchten Bereich lassen sich im Sekundärelektronenbild (a) deutlich die Erhöhungen auf der Probenoberfläche erkennen. KL Spektren an den Erhöhungen zeigen eine breite Lumineszenzbande bei 1.22 eV zusätzlich zur Lumineszenz der BN bei 1.45 eV. In einer Entfernung von einigen Diffusionslängen des mit dem Elektronenstrahl erzeugten Anregungsvolumens ist nur die Lumineszenz der BN Schicht zu sehen. Gleichzeitig ist die integrierte Lumineszenzintensität an

den Stellen der Inseln deutlich kleiner (Abb. 5.10 (b)). Daraus lässt sich einerseits schließen, dass die Inseln aus GaAsSb bestehen, da die Bandlücke des Materials erniedrigt ist, diese andererseits aber Versetzungen enthalten, die für eine Abnahme der Lumineszenzintensität durch zusätzliche nichtstrahlende Rekombinationskanäle verantwortlich sind. Die Ursache für das Entstehen der Inseln ist anhand der hier durchgeführten Untersuchungen nicht zu verstehen. Die Größe der Objekte könnte auf das schnellere Wachstum an Seitenflächen der Inseln im Vergleich zur durch die Wahl des Substrates vorgegebenen (001) Wachstumsoberfläche und durch die starke Verspannungsrelaxation in den Inseln verursacht sein, die einen Einbau von Sb während des Wachstums der Schicht und ein Wachstum der Inseln beschleunigt.

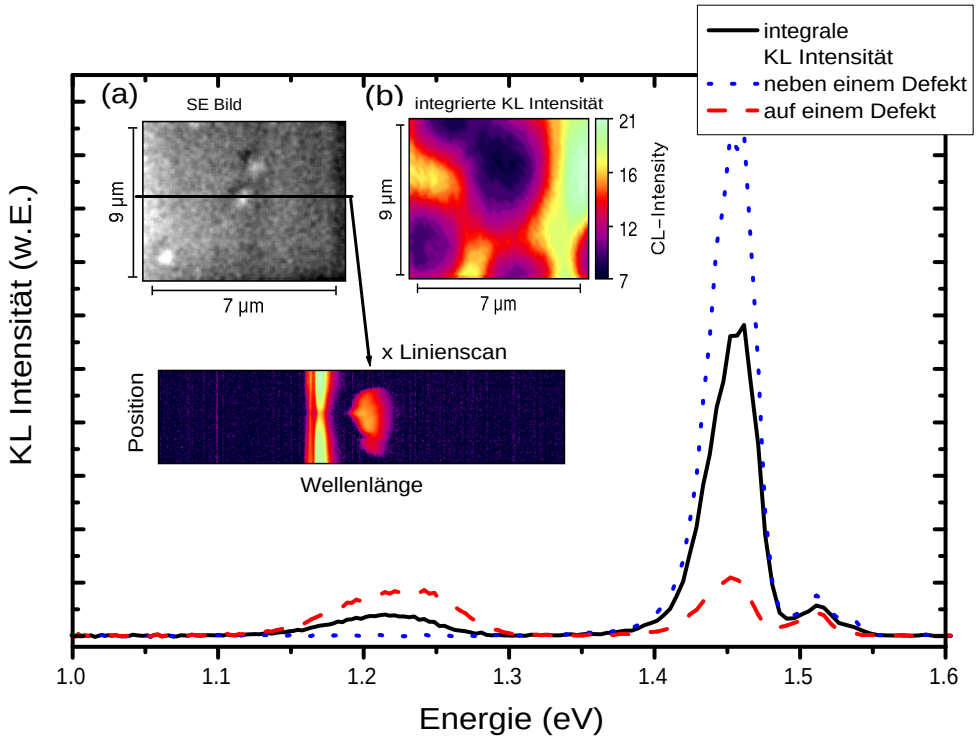


Abbildung 5.10: KL Spektren an verschiedenen Stellen auf einer GaSb Schicht mit einem V/III Verhältnis von 2.5. In den Insets: REM Bild der untersuchten Probenstelle und das zugehörige ortsaufgelöste KL Bild. Entlang des Linienscans sind die ortsabhängigen KL Spektren dargestellt.

Die Abhängigkeit der Bildung der QPe vom TEGa Partialdruck – und damit der Wachstumsrate – wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, da die Wachstumsrate während des Abscheidens der Schicht nicht konstant war (Abschnitt 5.1). Der Vollstän-

digkeit halber wird hier kurz die Abhängigkeit der QP Schicht von der Wachstumsrate für das Materialsystem InAs/GaAs beschrieben. Die Abhängigkeit der Bildung von InAs/GaAs QPe unter MBE Bedingungen von der Wachstumsrate wurde beispielsweise in Ref. [90] und [95] untersucht. Eine Erniedrigung der Wachstumsrate ergibt eine geringere Dichte größerer QPe. Aus den hier gewonnenen Erkenntnissen über die Bildung von QPn ergibt sich dafür eine einfache Interpretation: Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Anfangszuständen ist bei verringertem Angebot der Komponenten erniedrigt. Gleichzeitig wird die effektive Diffusionslänge der Ga Adatome durch längere Abscheidezeiten erhöht. Daher ist der Einzugsbereich für das Material aus der BN erhöht und die QPe werden größer. Zudem ist der Zeitpunkt des Überschreitens der kritischen Schichtdicke innerhalb der Abscheidezeit für die Schicht genauer definiert, weshalb die strukturelle Inhomogenität des QP Ensembles verkleinert wird und die korrespondierende Halbwertsbreite mit der Wachstumsrate abnimmt, wie es in Ref. [95] beobachtet wurde.

5.6 Zusammensetzung der Quantenpunkte

Der Einfluss der Komposition auf die GaAsSb Schicht konnte in dieser Arbeit nicht systematisch untersucht werden, da sich der As Einbau in die Schicht nicht kontrollieren lässt. Eine längere Wachstumsunterbrechung vor der QP Schicht führt nach den Untersuchungen in Abschnitt 4.3 zu einer Erhöhung des Sb Gehaltes der Schicht. Für eine Probe wurde die Dauer der Wachstumsunterbrechung vor der Schicht t_3 beispielhaft auf 60 s erhöht. Die Lumineszenz der BN unterliegt einer starken Rotverschiebung von 1.425 eV zu 1.23 eV, während die Lumineszenz der QPe nur eine Rotverschiebung von 1.07 eV nach 1.05 eV aufweist (hier nicht gezeigt). Dieses deutet an, dass der Sb Gehalt der BN Schicht zunimmt, während die Zusammensetzung der QPe nahezu unverändert bleibt. Eine Bestätigung eines höheren Sb Gehaltes in den QPn konnte anhand von Auswertungen von Beugungsmustern in den QPn mit lateralen Ausdehnungen größer 25 nm in der Probe mit 32.5 s Abscheidezeit aus Abb. 5.1 erbracht werden. In Abb. 5.11 sind an den QPn Moiré-Streifen zu erkennen, die senkrecht zum reziproken [220] Beugungsvektor liegen. Unter der Annahme, dass die sich überlagernden Gitter parallel zueinander liegen, was für die verspannten QPe eine grobe Näherung darstellt, lässt sich die Gitterkonstante des verspannten, aber partiell relaxierten GaAsSb aus dem Beugungsmuster zu 0.61 nm bestimmen. Diese entspricht fast der Gitterkonstante von relaxiertem GaSb, was auf einen deutlich erhöhten Sb Gehalt in den QPn hinweist. Der Grund für die inhomogene Ma-

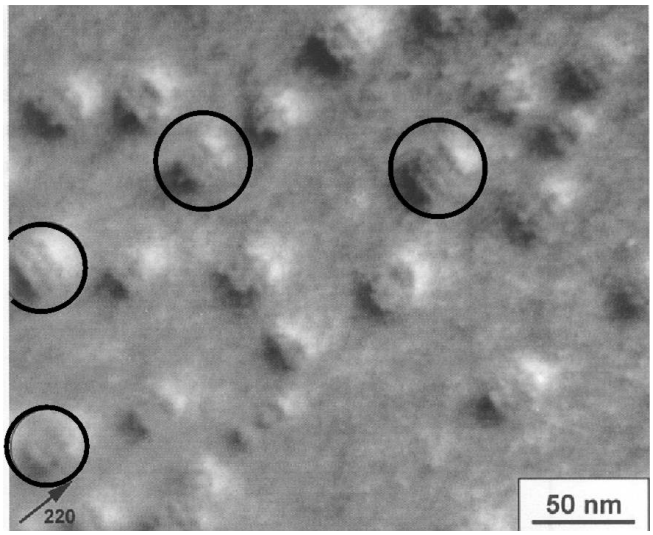


Abbildung 5.11: Moiré-Streifen in einer Aufsichts (220) Dunkelfeld TEM Abbildung der GaSb Schicht mit 32.5 s Abscheidezeit aus Abb. 5.1.

terialverteilung zwischen BN und QPn könnte darin liegen, dass die Entstehung der Anfangszustände der QPe bevorzugt an Stellen der BN mit höherem Sb Gehalt stattfindet. Andererseits wird für verspannte ternäre QP Schichten verpannungsinduzierte Segregation für die Komponente erwartet, die die höhere Gitterfehlanpassung besitzt [185], also im hier untersuchten Fall Sb.

Für InGaAs Schichten gibt es Segregationseffekte bereits für planare Schichten, da die Terminierung der Oberfläche mit In bevorzugt wird [186]. Die Vergrößerung der In Komposition im Vergleich zur BN konnte anhand der Verarmung des In Gehaltes der BN in Röntgenmessungen bestätigt werden [187]. Derartige Messungen wurden an GaSb QP Schichten noch nicht durchgeführt, könnten jedoch die mikroskopischen Untersuchungen aus Abb. 5.11 bestätigen.

Die Verwendung von TBAs für das Wachstum der Schicht würde eine deutliche Verringerung des As Hintergrunddruckes möglich machen und sollte zu einer starken Verringerung des As Memory-Effektes führen. Die Komposition der ternären Schicht könnte gezielt in der Gasphase eingestellt werden, sodass eine systematische Untersuchung der durch die Verspannung verursachten Sb Segregation in Abhängigkeit von der Zusammensetzung möglich würde. Diese Untersuchungen können an der im Jahr 2001 von der TU Berlin angeschafften MOCVD Anlage durchgeführt werden, an der für derartige Versuche allerdings noch keine Experimentierzeit zur Verfügung stand.

5.7 Resümee

In diesem Kapitel wurde der Herstellungsprozess von GaSb QPn auf GaAs erstmalig detailliert untersucht. Es konnte anhand von Untersuchungen mit unterschiedlichen GaSb Abscheidemengen und mittels Variation der Dauer der GRI gezeigt werden, dass sich der Wachstumsprozess von GaSb QPn in zwei Phasen unterteilt: Zunächst bilden sich dreidimensionale Anfangszustände der QPe, die in der folgenden Wachstumsunterbrechung durch Materialtransfer aus der BN zu QPn reifen, bis die BN ihre Gleichgewichtsdicke von ca. 2 ML erreicht. Das Enstehen des QP Ensembles ist kinetisch limitiert. Die Anfangszustände für die GaSb QPe konnten dabei zum ersten Mal beobachtet werden und führten zu bimodalen QP Verteilungen. Anhand des Verhaltens der QP Bildung mit variiertem TESb Angebot konnte gezeigt werden, dass die Entstehung der Anfangszustände der QPe von der Konzentration der Atome beider Komponenten auf der Wachstumsoberfläche abhängt. Schließlich deutete die Untersuchung der Zusammensetzung der GaSb QPe einen erhöhten Sb Gehalt der QPe im Vergleich zur GaAsSb BN an, was auf eine durch Verspannung verursachte Segregation in der Schicht hinweist.

Kapitel 6

Elektronische und optische Eigenschaften von GaSb/GaAs Quantenpunkten

GaSb QPe in GaAs besitzen aufgrund der elektronischen Typ II Bandausrichtung spezielle optische und elektronische Eigenschaften. Nur die Lochzustände sind im GaSb QP lokalisiert, während die Elektronen im Coulombpotential in der umgebenden GaAs Matrix an der Grenzfläche zum GaSb QP gebunden werden können. Die Banddiskontinuität von GaAs zu Ga(As)Sb ist jedoch immer noch Gegenstand der Diskussion. Während für unverspannte GaSb Schichten auch eine kleine, negative Leitungsbanddiskontinuität berichtet wird [188][189], der einer Typ I Struktur mit einem Verhältnis der Valenzbanddiskontinuität zur Bandlücke von $Q_v < 1$ entspricht ($Q_v = \Delta E_v/\Delta E_g$), berichten beispielsweise Ji et al. [190] und Peter et al. [191] von einer starken Typ II Bandausrichtung mit $Q_v = 1.7$ bis $Q_v = 2.1$. In Ref. [192] sind die bisherigen Messungen der GaAs/GaSb Banddiskontinuitäten von Teissier et al. zusammengefasst worden. Teissier et al. stellen zudem detaillierte PL Messungen an verspannten GaAsSb Schichten in GaAs und AlGaAs Matrix vor, die darauf hinweisen, dass die große Diskrepanz der Werte für die Leitungsbanddiskontinuität auf einer ungenauen Bestimmung des Bandabstandes in GaAsSb Schichten und einer ungenauen Kenntnis der Deformationspotentiale beruht, die in die Berechnung des Valenzbanddiskontinuitäten eingehen. Teissier et al. geben für unverspannte Materialkompositionen von GaAsSb unter Berücksichtigung der verspannungsabhängigen Deformationspotentiale einen Wert von $Q_v = 1.05$ für alle Kompositionen an, der damit deutlich kleiner ist als die zuvor veröffentlichten Werte von Ji et al. und Peter et al. und der auf eine kleine, positive Leitungsbanddiskontinuität hinweist. Die biaxiale Verspannung in dünnen Schichten führt zu einer Vergrößerung der Leitungsbanddiskontinuität [47]. Für die Bandausrichtung in GaSb QPn in GaAs Matrix konnte ein zweifelsfreier Nachweis des Typ II Charakters durch Rubin et al. erbracht werden [193][194], die mittels lokaler Tunnelspektroskopie an GaSb QPn, die unter einer

8 nm dünnen GaAs Schicht vergraben waren, eine positive Leitungsbanddiskontinuität von GaAs zu GaSb von 80 meV direkt messen konnten. In Ref. [195] wird außerdem berichtet, dass sich unter hydrostatischer Verspannung das X Leitungsbandminimum im GaSb absenkt, sodass bei 7 % Gitterfehlanpassung zu GaAs das X Leitungsbandminimum unter das Γ Leitungsbandminimum schiebt und im extremen Fall der binären Komposition ein im k-Raum indirektes Material entsteht. Für hier beobachtete strahlende Rekombination ist jedoch der räumlich indirekte, aber im k-Raum direkte Übergang zwischen dem Γ Leitungsbandminimum im GaAs und dem Γ Valenzbandmaximum im GaAsSb maßgeblich. In Abb. 6.1 ist der Potentialverlauf durch einen GaSb QP schematisch skizziert.

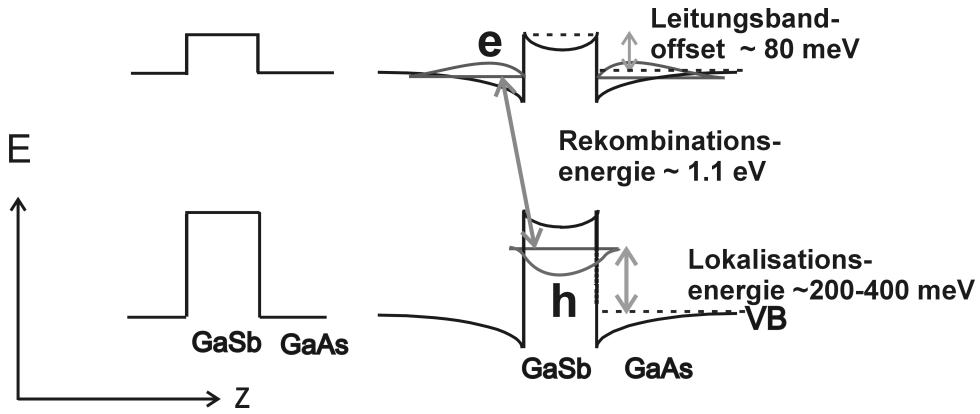


Abbildung 6.1: Schema des Potentialverlaufs im Schnitt durch einen Typ II GaSb QP ohne Ladungsträger und mit Elektron- (e) und Lochwellenfunktion (h).

PL Messungen von GaSb QF mit variierter Anregungsdichte zeigen eine Blauverschiebung mit zunehmender Anregungsdichte, die mit der von Typ II Heteroübergängen vergleichbar ist [47]. Analog wurde eine ladungsträgerdichteabhängige Änderung der Elektronenlokalisierung neben dem GaSb QF aufgrund von Bandverbiegungen angenommen. In Ref. [50] findet sich eine Modellierung der Lasereigenschaften von GaAsSb/InGaAs Heterostrukturen, die ein deutliche Typ II Bandausrichtung besitzen. Für diese wurde auch eine Blauverschiebung der simulierten Absorptionsspektren mit der Ladungsträgerdichte aufgrund der Trennung der Ladungsträger gefunden. Diese Untersuchungen wurden durch die Tatsache motiviert, dass sich mit $GaAs_{0.7}Sb_{0.3}$ QF in GaAs Laser mit einer Emissionswellenlänge bei 1.3 µm herstellen lassen [196][197]. Die Blauverschiebung ist in diesem Fall jedoch ein unerwünschter Effekt, da es das Ziel der Bemühungen ist, eine Emissionswellenlänge von 1.3 µm zu erreichen.

Eine Blauverschiebung mit der Anregungsdichte wurde sowohl für GaSb/GaAs QPe als auch für Typ II Ge/Si, InAs/Si und InP/InAs QPe beobachtet und gilt als typisches Charakteristikum für die Typ II Bandausrichtung. Verbunden mit dem räumlich indirekten Übergang wurden außerdem schwächere Absorptionseigenschaften und kleinere Oszillatorstärken als für Typ I QPe gemessen, wie etwa InAs/GaAs QPe [137]. Eine erste Untersuchung der Löcheremission in elektrischen Messungen (DLTS) mit einer Aktivierungsenergie von 350 meV wird in Ref. [35] berichtet. Die große Lokalisationsenergie macht dieses Materialsystem zu einem interessanten Kandidaten für die Untersuchung QP basierter Speichersysteme.

In diesem Kapitel werden die optischen und elektrischen Eigenschaften der mittels MOCVD hergestellten GaSb/GaAs QPe dargestellt. Hierzu wurden PL Messungen mit Variation der Anregungsdichte und der Temperatur durchgeführt sowie die Zeitabhängigkeit der QP PL untersucht. Diese Messungen werden durch PLE Messungen ergänzt. Erste elektrische Untersuchungen mittels Kapazitätsspektroskopie und zeitaufgelöster Kapazitätstransientenspektroskopie (DLTS) können vorgestellt werden.

6.1 Vielteilcheneffekte in Typ II GaSb/GaAs Quantenpunkten

Für die Messung des PL Anregungsdichteverhaltens in Abb. 6.2 wurde mittels Photolithographie eine Mesa-Struktur mit 30 µm Durchmesser auf der Probenoberfläche definiert und der anregende Ar^+ Ionenlaser vor der Abbildung auf die Probe in eine Glasfaser eingekoppelt (Abschnitt 3.2). Durch Einschränkung des Laserprofils zur Strahlmitte hin kann eine homogenere Anregungsdichte über der untersuchten Probenstelle erreicht werden [39]. In Abb. 6.2 (a) sind PL Spektren mit Anregungsdichten von $3\times10-3$ Wcm^{-2} bis 130 Wcm^{-2} dargestellt. Die Energien der Lumineszenzmaxima des QP Ensembles und der BN sind in Abb. 6.2 (b) aufgetragen. Während die GaAs Matrixlumineszenz mit steigender Anregungsdichte bei 1.518 eV verbleibt, weisen sowohl die QP Lumineszenz als auch die Lumineszenz der BN eine signifikante Blauverschiebung auf. Das Maximum der QP Lumineszenz hat eine Blauverschiebung von 130 meV, während für die gleichen Anregungsdichten das Maximum der Lumineszenz der BN um 50 meV verschiebt. Die Halbwertsbreite der Lumineszenzbanden der QPe von 90 meV bei niedrigen Anregungsdichten ist durch die strukturelle Inhomogenität verursacht, wie im vorherigen Kapitel detailliert dargestellt wurde. Bei zunehmender Anregungsdichte bleibt die energetische Position

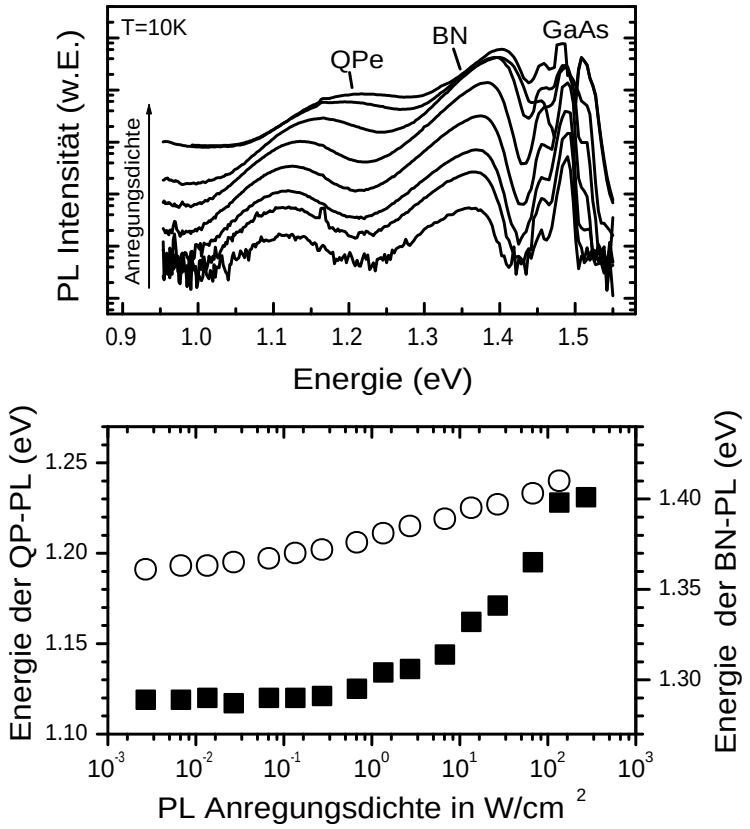


Abbildung 6.2: (a) PL Spektren einer GaSb QP Schicht mit 25 s Abscheidezeit mit variierender Anregungsdichte von $3 times 10^{-3}$ Wcm^{-2} bis 130 Wcm^{-2}. (b) Übergangsenergien der Lumineszenzbanden der QPe und der BN über der Anregungsdichte.

zunächst konstant, wie es auch in Ref. [198] berichtet wird. Dieses ist auf die statistische Besetzung mit nur einem Exziton pro QP bis zu einer Anregungsdichte von 1,2 W cm^{-2} zurückzuführen. Für höhere Anregungsdichten kommt es dagegen zu Vielteilcheneffekten durch den Einfang mehrerer Löcher pro QP. Dies führt zu einer Zunahme der Halbwertsbreite und einer Verschiebung des Lumineszenzmaximums zu höheren Energien, bis für hohe Anregungsdichten von 100 W cm^{-2} ein breites Plateau zu beobachten ist und die Blauverschiebung sättigt. Dieses Sättigungsverhalten wurde bisher in der Literatur nicht berichtet und kann auf die hier homogenere

Anregung über der untersuchten Probenstelle in diesen Experimenten zurückgeführt werden. Mit dem Auffüllen der QPe mit mehreren Exzitonen pro QP wird auch die Lumineszenz von angeregten Zuständen sichtbar, für die aber im Gegensatz zu Typ I QPn [199][143] keine unterscheidbare Lumineszenzmaxima zu beobachten sind. Dies ist sowohl der großen strukturellen Inhomogenität des QP Ensembles geschuldet, als auch – wie hier vorgestellt wird – ein Charakteristikum für Typ II QPe. In den GaSb QPn sind viele Niveaus für Löcher mit geringen energetischen Abständen vorhanden ($\sim$40 meV), wie sich aus ersten 8 Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Rechnungen von A. Schliewa für einen QP in der Form einer abgeschnittenen Pyramide mit 22 nm Durchmesser und 3 nm Höhe ergab. Die Abmessungen wurden aus den TEM Untersuchungen bestimmt, und die Form wurde mangels genauerer Kenntnis näherungsweise von InAs QPn übernommen. Zusätzlich führen starke Coulombwechselwirkungen im QP je nach statistischer Besetzung mit Löchern zu einer Verschiebung dieser Vielzahl von Lochzuständen. Daher sind keine unterscheidbaren Maxima am QP Ensemble zu beobachten. Jeder einzelne QP zeigt dabei jedoch scharfe Übergänge. Diese konnten an den hier untersuchten Schichten mittels KL Messungen jedoch nicht aufgelöst werden, da die Lumineszenzintensität der Proben zu klein war. Die Lumineszenz der BN weist kein Sättigungsverhalten bei hohen Anregungsdichten auf. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass im Gegensatz zur BN die Anzahl der Zustände in den QPn durch die Dichte der QPe und die diskrete Natur der Zustände begrenzt ist. Erstaunlich ist zunächst, dass auch bei sehr kleinen Anregungsdichten die Lumineszenz der BN zu beobachten ist. Die Schulter der Lumineszenz der BN zu kleineren Energien weist aber auf die in Abschnitt 4.4 beobachteten Inhomogenitäten in Komposition und Dicke der BN hin, die bei tiefen Temperaturen zur Lokalisation von Exzitonen führen. Die beobachtete Blauverschiebung der Lumineszenz der BN mit steigender Anregungsdichte ist also sowohl auf ein Absättigen der energetisch flachen Lokalisationen zurückzuführen, als auch auf eine anregungsdichteabhängige Bandverbiegung an der Grenzfläche von GaAs zur GaSb Schicht.

Die Blauverschiebung der QP Lumineszenz wurde in der Literatur der Bandverbiegung des Leitungsbandes aufgrund des Coulombpotentials der Löcher im QP zugeschrieben [31][160][34][198]. 8 Band $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Rechnungen zeigen für eine angenommene Ladung von weniger als sechs Löchern in dem QP auf dem größtmöglichen Integrationsgebiet vom 10fachen QP Volumen keine Lokalisation der Elektronen um den QP mit Lokalisationsenergien größer als etwa 5 meV. Die Exzitonenbindungsenergie scheint deutlich kleiner zu sein als zuvor berichtet [200]. Im Gegensatz zu QF sind die Elektronenwellenfunktionen dreidimensional um den QP verteilt und unterliegen einer abgeschwächten Coulombwechselwirkung. Zudem ist

für die höher angeregten Zustände das Coulombpotential bei mehreren Elektronen durch Abschirmung abgeschwächt. Eine durch das Coulombpotential der Löcher im QP verursachte Bandverbiegung und damit einhergehende Verschiebung der Elektronenzustände scheidet als Grund für die beobachtete Blauverschiebung der QP Lumineszenz aus, da die Lokalisationsenergie deutlich kleiner ist als die beobachtete Blauverschiebung. Ein weiterer Beitrag zu den Vielteilchenwechselwirkungen im QP ist durch die Coulombwechselwirkung der einzelnen Ladungsträgersorten gegeben. Die einzelnen Beiträge für die Verschiebung der Exzitonenübergangsenergie können näherungsweise wie folgt separiert werden: $\Delta_{ex} = E_{ee} + E_{hh} + E_{eh}$, mit E_{ee} und E_{hh} den Elektron-Elektron- und Loch-Loch-Wechselwirkungen und E_{eh} der Elektron-Loch-Wechselwirkung. Während in Typ I Strukturen diese Beiträge aufgrund ähnlicher Elektronen- und Lochwellenfunktionen in grober Näherung übereinstimmen und die Vielteilcheneffekte durch Austauschwechselwirkungen dominiert werden [39], sorgt die räumliche Trennung von Elektronen- und Lochwellenfunktionen im Fall der GaSb QPe für eine Abschwächung der E_{eh} Beiträge. Daher sind Coulombwechselwirkungen der Löcher in GaSb QPn dominierend, die zu einer Blauverschiebung der PL führen. Eine sehr einfache Abschätzung der „Coulomb charging“ Energie von $E_c = e^2/C$ auf 20 meV, mit e der Elektronenladung und der Kapazität des Quantenpunktes $C = 4\epsilon\epsilon_0 d$ mit d dem Durchmesser von 20 nm und $\epsilon\epsilon_0$ der dielektrischen Konstante zeigt, dass die Loch-Loch-Beiträge für die Coulombwechselwirkung im Vergleich zu Typ I QPn stärker sind, und einen größeren Beitrag zur beobachteten Blauverschiebung haben sollten. Weitere Aufschlüsse ließen sich durch detailliertere, voll selbstkonsistente Rechnungen der elektronischen Zustände gewinnen, die jedoch noch nicht durchgeführt werden konnten und aufgrund der nötigen großen Integrationsgebiete numerisch schwierig zu handhaben sind.

Weitere Beiträge zu der Blauverschiebung liegen im Auffüllen der Zustände [34], das aufgrund kleinerer Übergangsmatrixelemente eher einsetzt als in Typ I Strukturen, und in schnelleren Rekombinationszeiten für kleinere QPe (siehe Abschnitt 6.2). Deutlich ist aber, dass die bisherige Interpretation der Blauverschiebung mit der Anregungsdichte an Typ II QPn in Analogie zu höherdimensionalen Strukturen nicht hinreichend sein kann. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Beiträge der Coulombwechselwirkung gleicher Ladungsträgersorten für eine Blauverschiebung mit der Anregungsdichte auch für Typ II QF vorgeschlagen wurden [201] und anhand der Modellierung von zeitabhängigen PL Messungen an GaAs/AlAs QF aufgezeigt werden konnten [202].

6.2 Zeitabhängigkeit der QP Lumineszenz

Die in diesem Abschnitt dargestellten, zeitaufgelösten PL Messungen wurden von Harald Born an der TU Berlin durchgeführt. Zeitaufgelöste Messungen an GaSb QPn wurden bereits von Hatami et al. [137] und Sun et al. [203] berichtet, bei denen die GaSb QPe allerdings von zusätzlichen AlGaAs Barrieren in wenigen Nanometern Abstand umgeben waren, um die Elektron-Loch Überlappung zu erhöhen. Die energetische Position der Lumineszenz bei den von Sun et al. berichteten Messungen von 1.3 eV lässt vermuten, dass dort keine QPe, sondern nur eine Benetzungsschicht untersucht wurde. Die hier dargestellten Messungen wurden an Strukturen ohne zusätzliche AlGaAs-Barrieren in der Nähe der QPe durchgeführt und geben daher Aufschluss über die intrinsischen, zeitabhängigen optischen Eigenschaften der GaSb QPe. Die Messungen wurden bei 2 K in einem He-Badkryostat durchgeführt.

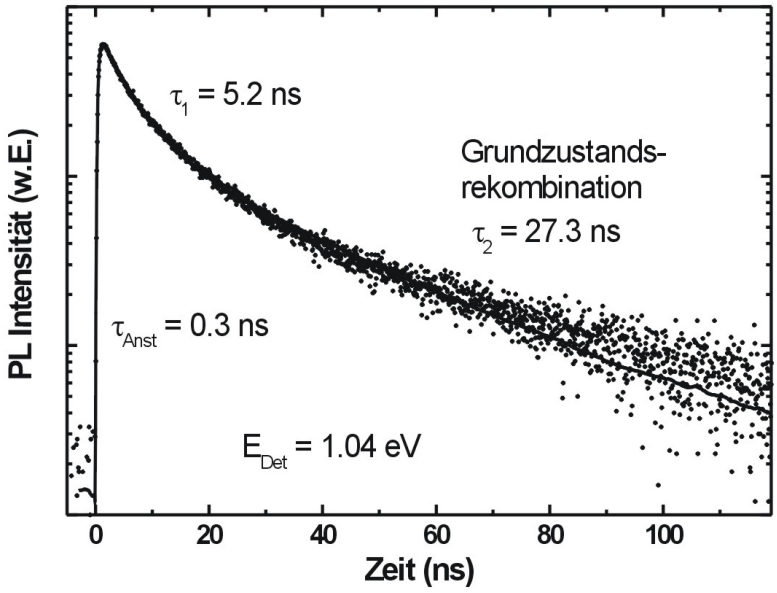


Abbildung 6.3: Typische Transiente der zeitabhängigen PL mit einem dreifachen exponenziellen Fit, Werte im Text angegeben.

Als Anregungsquelle diente ein gepulster Farbstofflaser mit einer Repetitionsrate von 3.8 MHz bei einer Anregungsenergie von 2.18 eV. Die weiteren experimentellen Details finden sich in Ref. [204]. Aufgrund der schwachen Lumineszenzintensitäten konnte hier nur im Hochanregungsfall gemessen werden. In Abb. 6.3 befindet sich

eine typische Transiente bei 1.04 eV. Die Transiente konnte mit drei Exponentialfunktionen angepasst werden: eine für die Anstiegszeit mit einer Zeitkonstante von $\tau_{Anst} = 0.3$ ns sowie mit zwei Exponentialfunktionen für die Rekombinationszeit, einer schnellen mit $\tau_1 = 5.2$ ns und einer langsamen mit $\tau_2 = 23$ ns. Mit steigender Energie im Nachweis werden beide Zeitkonstanten kleiner und die schnellere Komponente überwiegt. Die Anstiegszeit $\tau_{Anst} = 0.3$ ns ist mit dem schnellen Einfangen

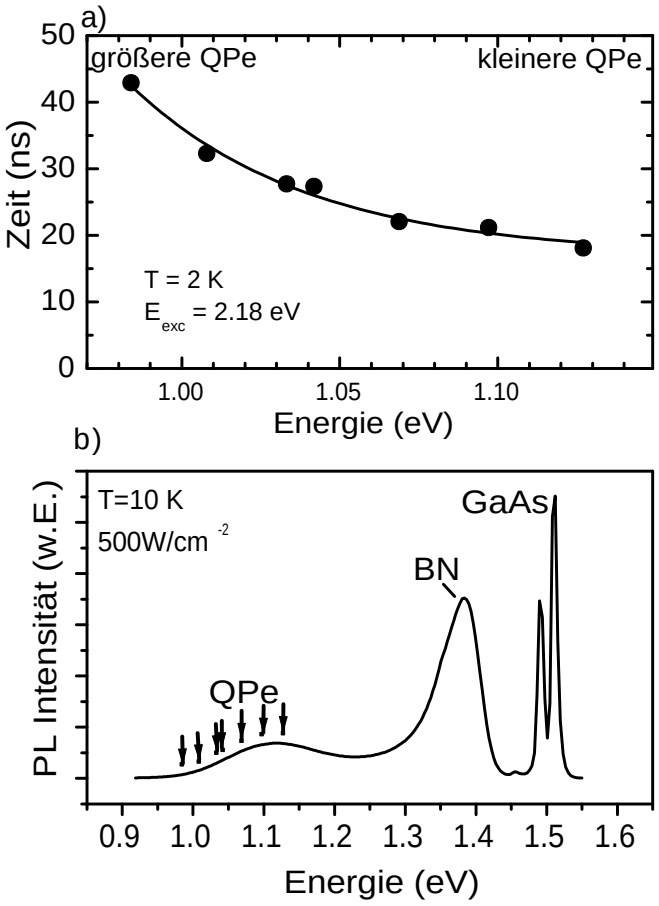


Abbildung 6.4: (a) Langsame Zeitkonstanten der Transienten (siehe Abb. 6.2) für verschiedene Detektionsenergien. (b) Zum Vergleich: PL Spektrum mit 514 nm Ar^+ Laser als Anregung mit Kennzeichnung der Detektionsenergien aus (a).

der Löcher in die QPe verbunden. Die hohen Anregungsdichten führen zu einem Auffüllen mit vielen Exzitonen pro QP, sodass zu den schnellen Rekombinations-

zeiten eine Vielzahl von Rekombinationskanälen beiträgt. Schließlich konvergieren die Transienten in den Fall der Besetzung mit einem Exziton pro Quantenpunkt, der näherungsweise die Rekombinationszeit τ_2 entspricht. Die Abhängigkeit von τ_2 über der Nachweisenergie (Abb. 6.4 (a)) läßt auf eine verkleinerte Rekombinationszeit für kleinere QPe schließen. In (b) sind zum Vergleich die Detektionsenergien über einem PL Spektrum bei hohen Anregungsdichten gekennzeichnet. Die Typ II Bandstruktur der QPe bewirkt, dass die geringere Elektron-Loch Überlappung im Vergleich zu Typ I QPn den entscheidenden Einfluss auf die um etwa eine Größenordnung größere Zeitkonstante hat [205]. Die ansteigende Rekombinationswahrscheinlichkeit für kleinere QPe kann daher einem ansteigenden Anteil der Lochwellenfunktion in der GaAs Barriere aufgrund der größeren Quantisierung zugeordnet werden. Die hier gefundenen Zeitkonstanten für die langsame Komponente sind deutlich größer als der von Hatami et al. berichtete Wert von 5 ns, was auf die zusätzlichen AlGaAs Barrieren in der von Hatami et al. untersuchten Struktur zurückzuführen ist. Die räumlich indirekte Typ II Struktur zeigt sich hier in einer stark verringerten Oszillatorstärke des strahlenden Übergangs der GaSb QPe.

6.3 Absorptionsmessungen mittels Photolumineszenzanregungsspektroskopie

In Abb. 6.5 ist beispielhaft eine PL Anregungsmessung (PLE) an der im vorherigen Abschnitt untersuchten Probe dargestellt. Entsprechend den kleinen Oszillatorstärken der strahlenden Übergänge sind diese Messungen weit weniger aufschlussreich als für Typ I QPe. Im PLE Spektrum ist unterhalb der GaAs Bandkante nur die Anregung über zwei breite Bereiche zu beobachten, die der BN zugeordnet werden müssen. Hingegen ist keine Anregung über höhere QP Zustände oder Phononenreplika zu beobachten, für die eine durch die Auflösung der Detektion vorgegebene Halbwertsbreite zu erwarten wäre [43]. Die Beobachtungen passen jedoch gut mit den vorher untersuchten optischen Eigenschaften der GaSb QPe zusammen, die angesichts der weit in die Matrix ausgedehnten Elektronenwellenfunktionen gerade der angeregten Zustände und der Tatsache, dass die Exzitonenbindungsenergie für den ungeladenen GaSb QP vernachlässigbar ist, eine Detektion der angeregten Zustände auch nicht erwarten lassen.

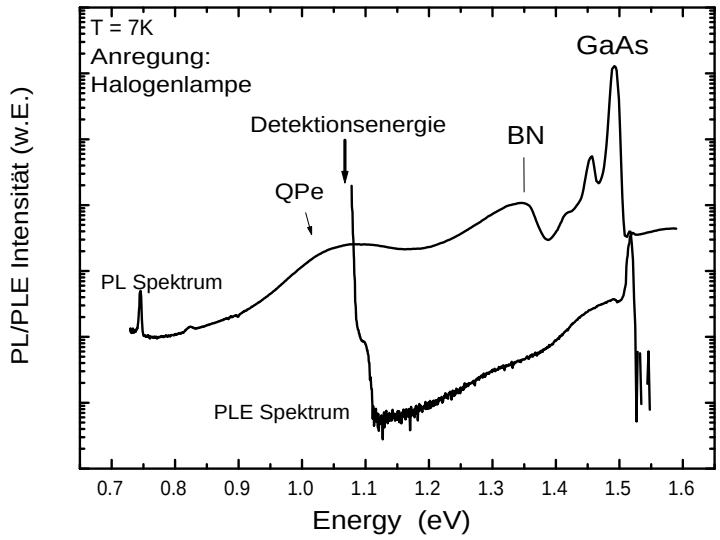


Abbildung 6.5: PL Anregungsspektrum (PLE) mit einer Halogenlampe als Anregungsquelle. Als Vergleich PL Spektrum mit Halogenlampe bei 550 nm als Anregungsquelle.

6.4 Temperaturverhalten der Photolumineszenz

Für die Abhängigkeit der QP Lumineszenz von der Temperatur, die in Abb. 6.6 dargestellt ist, ergibt sich ein unerwartetes Verhalten. Die QP Lumineszenz weist für Temperaturen zwischen 10 K und 100 K zunächst eine Blauverschiebung auf, der für größere Temperaturen eine Rotverschiebung folgt. Hingegen zeigt die Lumineszenz der BN für Temperaturen von 10 K bis 100 K eine Rotverschiebung, die stärker ist als die Rotverschiebungen der Bandlücken von GaAs und GaSb nach der phänomenologischen Beschreibung mittels der Varshni Formel (Abb. 6.6 (b), die Parameter sind in der Abbildung angegeben). Im InAs/GaAs Referenzsystem zeigt die Lumineszenz hingegen ein Verhalten, das zwischen der Temperaturabhängigkeit von QP- und Barrieren-Material liegt [206].

Die Abnahme der integrierten Lumineszenzintensität der QP Lumineszenz zwischen 10 K und 100 K kann mit einer thermischen Depopulation angepasst werden, die eine Aktivierungsenergie von $\sim$10 meV besitzt, was auf die Thermalisierung der schwach gebundenen Elektronen zurückgeführt werden kann. Dieses ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die optischen Eigenschaften von GaSb QPn eher durch die Eigenschaften der Löcher determiniert sind als durch einen exzitonischen Charakter des Übergangs.

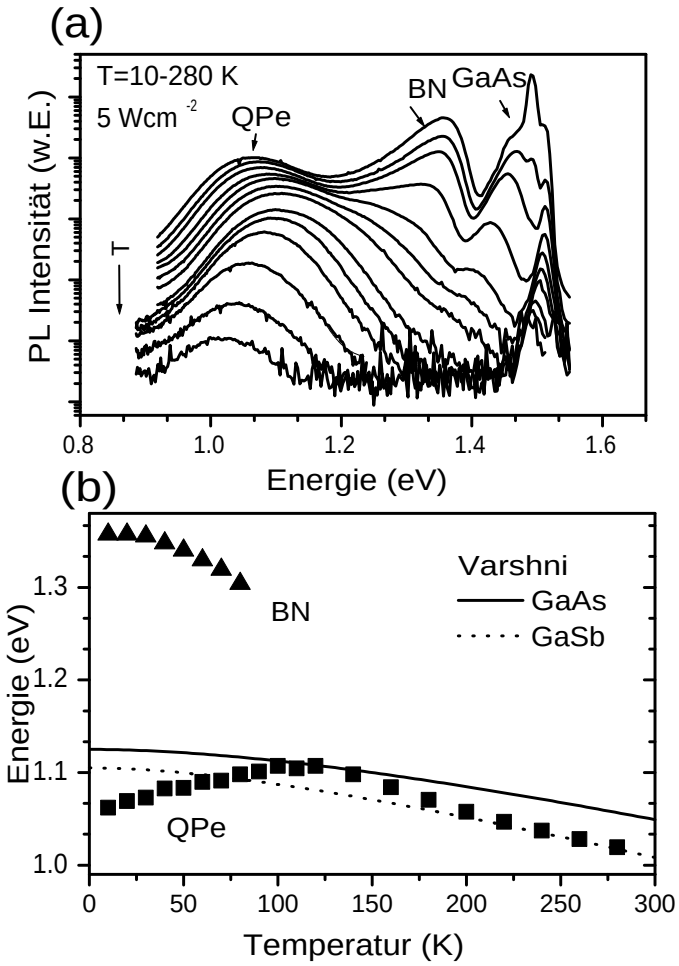


Abbildung 6.6: (a) Temperaturabhängige PL Spektren. (b) Energien der korrespondierenden Peakmaxima der BN und der QP Lumineszenz. Als Vergleich Temperaturverhalten der Bandlücken von GaAs und GaSb nach der empirischen Varshni Formel $\Delta E = A \cdot T^2/(T + B)$, mit $A = 5.4 \times 10^{-4}$ und $B = 316.7$ für GaAs und $A = 5.41 \times 10^{-4}$ und $B = 204$ für GaSb, sowie T der Temperatur.

Wie anhand der anregungsdichteabhängigen Messungen aus Abschnitt 6.1 deutlich wird, würde eine effektive Erhöhung der Löcherkonzentration zu einer Blauverschiebung führen. Mit einem temperaturabhängigen Anstieg der effektiven Löcherkonzentration würde sich die beobachtete Blauverschiebung der QP Lumineszenz daher deuten lassen können. Zu einem solchen Anstieg der Konzentration der für eine Besetzung der QP Niveaus zur Verfügung stehenden Löcher können zwei Effekte

beitragen: Zum einen führt die Delokalisierung der Elektronen zu einer reduzierten Rekombinationswahrscheinlichkeit, und zum anderen weist die Reduktion der Intensität der Lumineszenz der BN und die im Vergleich mit der Matrix verstärkte Rotverschiebung auf eine Umverteilung von Ladungsträgern aus flacheren Lokalisationen der inhomogenen Benetzungsschicht in die tiefen Lokalisationen der QPe hin. Für größere Temperaturen als 100 K könnte ein zunehmender Beitrag von nichtstrahlenden Rekombinationskanälen wiederum eine Abnahme der effektiven Konzentration der Löcher bewirken, die zu der beobachteten Rotverschiebung der QP Lumineszenz führt. Eine Umverteilung der Ladungsträger zwischen kleinen und großen QPn, wie im Fall von InAs/GaAs für strukturell inhomogenere QP Ensembles beobachtet wurde, ist aufgrund der großen Lokalisationsenergien der Lochzustände in den GaSb QPn bei tiefen Temperaturen auszuschließen.

6.5 Elektrische Messungen an GaSb Quantenpunkten

Elektrische Messungen an QPn bieten die Möglichkeit, das Einfangen und die Emission nur einer Ladungsträgersorte zu studieren. Da gerade im Hinblick auf Anwendungen für Speicherbauelemente die elektrischen Eigenschaften nur von einer Ladungsträgersorte relevant sind, ermöglichen elektrische Messungen, die Lochzustände der QPe unabhängig von ihren exzitonischen Eigenschaften, die bei optischen Messungen immer das Verhalten der schwach gebundenen Elektronen einschließen, zu untersuchen. Kapazitätstransientenspektroskopie, die von der Untersuchung der Eigenschaften tiefer Störstellen her bekannt ist, wurde bereits erfolgreich für die Untersuchung der Emissionsmechanismen von Elektronen und Löchern aus InAs QPn eingesetzt [207][208] und liefert damit eine gute Messmethode, die in den QPn gespeicherte Ladung nachzuweisen und die Emissionsprozesse zu untersuchen. Während Elektronen aufgrund ihrer kleinen effektiven Masse in den InAs QPn zwei Emissionsmechanismen zeigen, Tunnelemissionen durch die Barriere und thermische Emission mit einer Aktivierungsenergie von 90 meV, die für eine schnelle Entleerung der QPe bei tiefen Temperaturen sorgen, konnte für Löcher aus den InAs QPn nur ein thermischer Emissionsmechanismus mit einer Aktivierungsenergie von 160 meV beobachtet werden. Die Extrapolation der Emissionszeitkonstante zu Raumtemperatur ergibt eine Verweildauer der Löcher in den InAs QPn im Bereich von etwa 5 ns. Die mittels DLTS abgeschätzten Verweildauern der Ladungsträger sind aufgrund der in der Probenstruktur vorhandenen elektrischen Felder si-

gnifikant kleiner als die Speicherzeiten, die in geeigneten Speicherstrukturen erreicht werden konnten. Es wurden Speicherzeiten von einigen Sekunden bei Raumtemperatur für das Referenzsystem InAs/GaAs nachgewiesen für Strukturen ohne elektrische Felder und der Möglichkeit des Wiedereinfangens (recapture) von Ladungsträgern [25][27][28][29]. DLTS Messungen an Ge/Si QPn, die ebenfalls eine Typ II Bandausrichtung besitzen, lassen hingegen auf eine deutlich höhere Verweildauer der Löcher in den Ge QPn von $\sim$1 μs schließen (in einer Struktur mit elektrischem Feld). Eine Übersicht über bisherige DLTS Experimente findet sich in Ref. [127]. In einem ersten Bericht wurde auch die Löcheremission aus GaSb/GaAs QPn in einer Schottkydiode untersucht [35]. Für das den GaSb QPn zugeordnete DLTS Signal wurde eine Aktivierungsenergie von $\sim$350 meV bestimmt. Die tiefe Lokalisation der Löcher in den GaSb QPn lässt ein im Vergleich mit In(Ga)As/GaAs großes Potential im Hinblick auf hohe Speicherzeiten der Löcher in den GaSb QPn bei Raumtemperatur vermuten.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Messungen und Probenpräparationen sind von P. Geller durchgeführt worden. Für die elektrischen Messungen wurden die QPe in eine p/n$^+$ Diode eingebettet. Unter der Struktur wurde in Ermangelung geeigneter p$^+$-Substrate eine 500 nm dicke Rückkontaktschicht eingefügt. Die p-Schicht der Diodenstruktur besteht aus einer 1.2 µm dicken GaAs:C Schicht, die mittels extrinsischer Kohlenstoffdotierung effektiv mit 3×10^{16} cm^{-3} p-dotiert wurde. Auf der p-dotierten Schicht wurden 500 nm n-dotiertes GaAs:Si mit einer effektiven Elektronenkonzentration von $8 \times 10^{17} cm^{-3}$ abgeschieden, gefolgt von einer hochdotierten n-Kontaktschicht mit ca. 2×10^{18} cm^{-3}. Ein Schema der Probenstruktur ist in Abb. 6.7 dargestellt. Für die Messungen wurden mittels Photolithographie Mesen mit 400 µm Durchmesser definiert, neben denen zur Kontaktierung das Material bis in die Rückkontaktschicht in einem nasschemischen Ätzschritt entfernt wurde. Für die p-Kontakte wurden Ni/Zn/Au und für die n-Kontakte Au/AuGe/Au aufgedampft. Der Abstand von 500 nm zwischen der QP Schicht und dem p/n Übergang und die p-Dotierung wurden so gewählt, dass ohne anliegende Spannung in Sperrrichtung U$_{rev}$ die Zustände in den QPn mit Löchern gefüllt sind und sich die QPe in einem einstellbaren Spannungsbereich umladen lassen. Bei einer Spannung von ungefähr U$_{rev} = -5$ V erreicht die Raumladungszone die QP Schicht, und die QPe können Löcher emittieren. In den CV Daten in Abb. 6.7 korrespondiert das breite Plateau um -7 V mit dem sukzessiven Entleeren der QPe von Löchern. Bis die Zustände bei etwa U$_{rev} = -8$ V vollständig entleert werden, wird die Raumladungszone an der QP Schicht festgehalten. Ein derartiges Verhalten ist sowohl von den Untersuchungen an InAs QPn als auch von den Untersuchungen an Ge/Si QPn her bekannt

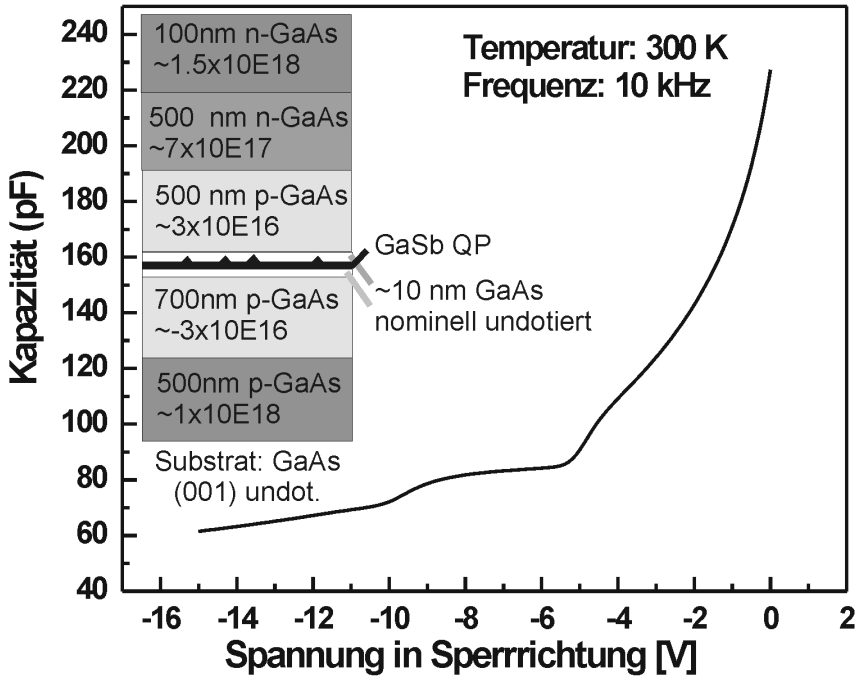


Abbildung 6.7: Kapazitätsmessung an einer p/n$^+$ Diode mit einer GaSb QP Schicht mit 25 s Abscheidezeit und 5 s GRI auf der p dotierten GaAs:C Seite. Im Inset: Probenstruktur der Probe.

[207][208][209]. Aus der Breite des Plateaus kann die Ladungsträgerakkumulation in der QP Schicht abgeschätzt werden, die etwa 4.5 $\times 10^{11}$ cm^{-2} beträgt, was bei einer angenommenen QP Dichte von etwa 3×10^{10} cm^{-2} 15 Elektronen pro QP im gefüllten Zustand entspricht.

Um eine eindeutige Zuordnung der DLTS Peaks der Ladungsträgeremission aus den QPn sicherzustellen, wurden zwei Vergleichsproben hergestellt, von denen eine nur eine GaSb BN an der gleichen Position in der Probenstruktur wie die QP Schicht und die zweite gar keine GaSb Schicht enthält. Die DLTS Spektren der drei Proben sind in Abb. 6.8 dargestellt. Bei U$_{rev}$ $= -9$ V und einer Pulsspannung von -4 V werden die QPe vollständig umgeladen, wie sich anhand der CV Messung nachvollziehen lässt. Die zeitabhängigen und temperaturabhängigen Transienten wurden mittels eines Boxcargenerators ausgewertet und sind mit einer Referenzzeitkonstante von $\tau_{ref} = 62.5$ ms in Abb. 6.8 dargestellt. Ausschließlich in der Probe, die die QPe enthält, erscheint ein breiter Peak A bei 140 K mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 320$ meV und einem Einfangsquerschnitt von $\sigma = 1.6 \times 10^{-13}$ cm^2. Die hier gefundene Aktivierungsenergie passt gut zu dem in Ref. [35] berichteten Wert für

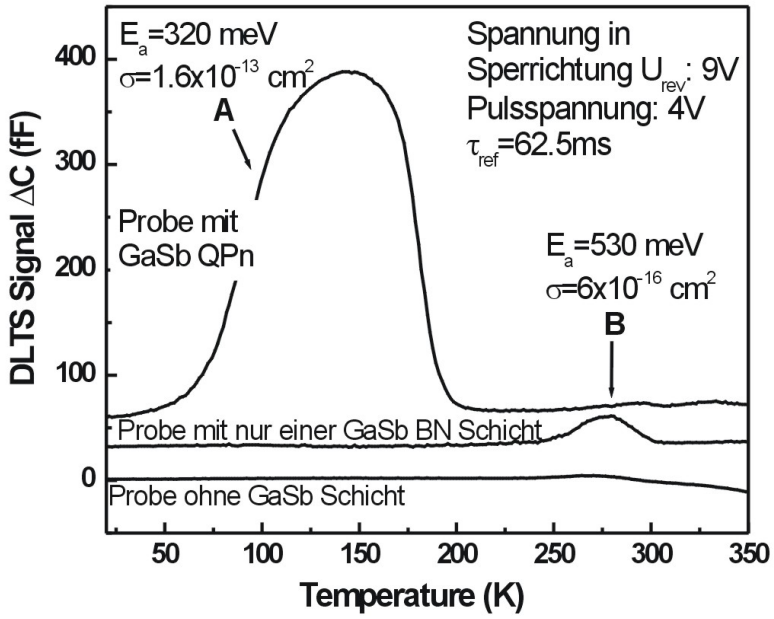


Abbildung 6.8: DLTS Spektren von Proben mit einer GaSb QP Schicht, nur einer GaSb BN Schicht und ohne GaSb Schicht in der p-GaAs Seite einer p/n$^+$ Diode, Probenstruktur wie in Abb. 6.7.

die Aktivierungsenergie der QP Emission. In der Probe, die nur eine GaSb BN enthält, ist ein weiterer Peak B bei 275 K mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 530$ meV in GaAs und einem Einfangsquerschnitt von $\sigma = 6 \times 10^{-16}$ cm^2 zu beobachten. Dieser entspricht einer Störstelle mit der Bezeichnung H3 nach Ref. [210]. Der Peak ist in allen Proben, jedoch nicht in jeder Messung zu sehen. In der Probe, die nur die BN enthält, erscheint ein weiterer Peak bei Temperaturen kleiner als 30 K, der wahrscheinlich von der Löcheremission aus der BN herrührt. Das Ausfrieren der Hintergrundladungsträger bei den tiefen Temperaturen macht eine verlässliche Auswertung aber unmöglich. Das Entbehren weiterer DLTS Signale, die tiefen Störstellen zugeordnet werden könnten, macht die Identifizierung des DLTS Peaks A mit der Ladungsträgeremission aus den QPn eindeutig und ist aufgrund der Nachweisempfindlichkeit außerdem ein Zeichen für die Reinheit der verwendeten Quellen, insbesondere der CBr_4 Quelle.

Im Weiteren wird das DLTS Signal der QP Probe näher beschrieben. Eine Variation der Sperrspannung U_{rev} und der Pulshöhenspannung in der QP Probe zeigen,

dass das DLTS Signal A dem Bereich in der Raumladungszone entstammt, in dem die QP Schicht eingefügt wurde. Der DLTS Peak besitzt, wie deutlich zu erkennen ist, keine Lorentzform, die für eine einzelne Aktivierungsenergie zu erwarten wäre. Vielmehr macht sich hier die inhomogene Verbreiterung des QP Ensembles bemerkbar, die eine Überlagerung vieler Aktivierungsenergien von QP-Subensembles von QPn mit gleichen Größenabmessungen bewirkt. Die hier bestimmte Aktivierungsenergie von $E_a = 320$ meV ist also eine mittlere Aktivierungsenergie. Mittels sukzessiver Erhöhung der Sperr- und Pulshöhenspannung konnte gezielt jeweils ein Teil des QP Ensembles umgeladen werden, deren DLTS Peaks eine Lorentzform aufweisen, und für die die Aktivierungsenergie von 300 meV bis auf 450 meV für steigende Sperr- und Pulshöhenspannungen ansteigt (hier nicht gezeigt). Die Breite der Verteilung korrespondiert zu der in optischen Untersuchungen beobachteten Halbwertsbreite von 100 meV. Die beobachteten Aktivierungsenergien können im Groben der thermischen Emission aus den Grundzuständen der QPe zugeordnet werden. Die für Raumtemperatur extrapolierten Verweildauern der Löcher in den QPn liegen im Bereich von 1 μs in einer Struktur mit einem elektischen Feld in der Größe von $1\times10^5 Vcm^{-1}$. Weitere, detailliertere Untersuchungen der Emissionsprozesse der Löcher werden in die Promotionsarbeit von P. Geller einfließen.

6.6 Resümee

Die elektronische Typ II Struktur der GaSb QPe führt zu speziellen optischen und elektronischen Eigenschaften. Mit steigender Anregungsdichte wurde eine charakteristische Blauverschiebung und Verbreiterung der QP Lumineszenz beobachtet. Das Verständnis der Ursache für die Blauverschiebung der QP Lumineszenz konnte dahingehend erweitert werden, dass nicht Bandverbiegungen aufgrund der Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern maßgeblich sind wie bisher in der Literatur angenommen, sondern im Gegensatz zu höherdimensionalen Typ II Strukturen die stark lokalisierten Lochzustände. „Coulomb charging“-Effekte und das Auffüllen der Lochzustände dominieren die Vielteilchenwechselwirkung in den GaSb QPn.

Zeitabhängige Messungen der QP Lumineszenz wurden erstmals an GaSb QPn ohne zusätzliche AlGaAs Barrieren durchgeführt und zeigen ein durch die Überlappung der Wellenfunktionen determiniertes Rekombinationsverhalten, das zu Zeitkonstanten führt, die mehr als eine Größenordnung unter den typischen Zeitkonstanten von Typ I QPn liegen. Die größere Quantisierung in kleinen QPn führt aufgrund eines

größeren Anteils der Lochwellenfunktionen in den Barrieren zu kleineren Zeitkonstanten der strahlenden Rekombination. Die schwache Lokalisation der Elektronen manifestiert sich sowohl in den Absorptionseigenschaften der QPe, für die keine resonante Anregung in den angeregten Zuständen beobachtet werden kann, als auch in der Thermalisation der Elektronen für Temperaturen kleiner als 100 K.

Die stark gebundenen Löcher in den GaSb QPn beeinflussen ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der QP Lumineszenz. Für die unerwartete Blauverschiebung der QP Lumineszenz mit steigender Temperatur konnte ein Erklärungsansatz gefunden werden, der auf der Umverteilung von Löchern zwischen flachen Lokalisationen in der BN und den tiefen Lokalisationen in den QPn beruht, die zu einer Erhöhung der effektiven Anregungsdichte für die QPe bei steigenden Temperaturen unterhalb von 100 K führt.

Elektrische Messungen an den GaSb QPn bestätigen die große Lokalisation der Löcher im Bereich von 300 bis 400 meV. Für die Entwicklung von Speicheranwendungen ergibt sich ein großes Potential für GaSb/GaAs QPe im Hinblick auf mögliche Speicherzeiten, die aus den großen Lokalisationsenergien der Löcher und den kleinen exzitonischen Rekombinationswahrscheinlichkeiten resultieren.

Kapitel 7

Kombinierte Typ I In(Ga)As - Typ II GaSb Quantenpunkte in GaAs

Die großen Lokalisationsenergien für die Löcher und die kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten für die strahlende Rekombination aufgrund der Typ II Bandausrichtung machen GaSb/GaAs QPe interessant für Speicherexperimente, sie machen sie aber gleichzeitig *allein* als aktives Material in einem Lichtemitter ungeeignet. In diesem Kapitel wird ein Ansatz für eine Struktur vorgeschlagen, mit der sich die Übergangswahrscheinlichkeit vergrößern lässt und mit der gleichzeitig die Übergangsenergie zu kleineren Energien hin verschoben werden kann.

Für GaAsSb QFe, die ebenfalls eine schwach ausgeprägte Typ II Bandausrichtung besitzen (s. Kapitel 6), konnte der erfolgreiche Einsatz in einem VCSEL [197] bei 1.3 µm demonstriert werden, jedoch ist die Ausgangsleistung von nur 0.2 mW sicher auf die schwache Lokalisierung der Elektronen am QF zurückzuführen. Eine Vergrößerung der Elektronenlokalisierung durch Plazierung von Barrierenmaterial mit einer höheren Bandlücke in der Nähe der aktiven Schicht, wie es für die in Abschnitt 6.2 bereits erwähnte Struktur in Ref. [137] der Fall war, bringt neben einer verbesserten Elektronenlokalisierung durch zusätzliche Quantisierung auch immer eine Blauverschiebung mit sich. Da mit GaAsSb QFn die Zielwellenlänge von 1.3 µm aufgrund der kritischen Schichtdicke für Versetzungsbildung knapp erreicht werden kann, ist dieses ein ungeeigneter Ansatz. Plaziert man stattdessen neben den GaAsSb QF einen InGaAs QF kommt es zu einer vergrößerten Elektronenlokalisierung im InGaAs QF und die Übergangsenergie kann bei höherer Oszillatorstärke abgesenkt werden. Da InGaAs ebenfalls kompressiv verspannt auf GaAs aufwächst, müssen die Schichtdicken beider Materialien allerdings verringert werden. Peter et al. [191] berechneten Übergangsenergien von Doppel QF Strukturen verschiedener Komposition und Dicke mit Angabe der kritischen Schichtdicke nach Matthews und Blakeslee [211]. Schemata für die Potentialverläufe der drei geschilderten Szenarien, Typ II Bandoffset, Verwendung von AlGaAs Barrieren und GaAsSb/InGaAs Doppel-QF sind in Abb. 7.1 dargestellt. Peter et al. [191] zeigten eine maximal erreichte Wellen-

länge in Lumineszenzexperimenten von 1.33 µm für Doppel-QF Strukturen. Dieser

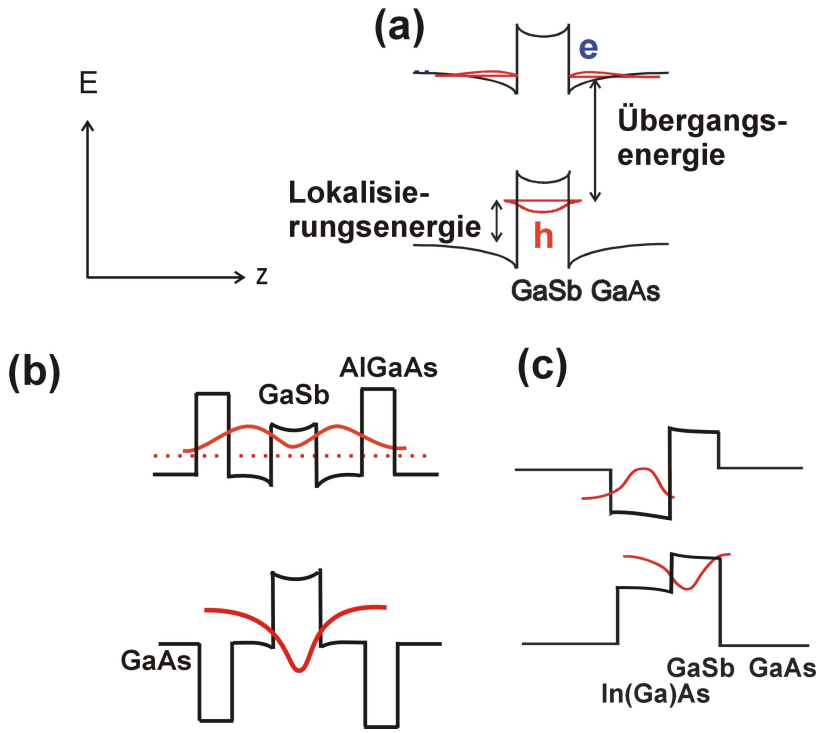


Abbildung 7.1: Schemata des Potentialverlaufs mit angedeuteten Wellenlängenfunktionen für (a) einen GaSb QP, (b) einen GaSb QP mit AlGaAs Barrieren und (c) eine kombinierte In(Ga)As-GaSb QP Struktur.

Ansatz wurde von Dowd et al. [212] und Klem et al. [213] aufgegriffen. Klem et al. konnten mit einem GaAsSb/InGaAs QF Laserbetrieb bei 1.17 µm demonstrieren und erreichten in PL Experimenten Wellenlängen bis zu 1.43 µm. Limitierend für die Qualität der Schichten erwies sich dort In Segregation bei tiefen Wachstumstemperaturen (450°C), während höhere Wachstumstemperaturen (500°C) zu Schichten mit hinreichender Qualität, aber höherer Übergangsenergie führten. Zudem weisen Klem et al. auf den Unterschied der Reihenfolge der Schichten hin: Für die zuerst abgeschiedene GaAsSb Schicht mit folgender InGaAs Schicht lassen sich größere Wellenlängen erreichen als mit der umgekehrten Reihenfolge (1.35 µm statt 1.2 µm), was die Autoren auf Segregation von In [214] zurückführen.

In QP Schichten kann die Verspannung partiell in den QPn und deren Umgebung relaxieren, weshalb gekoppelte QPe ein Potential besitzen, zu kleineren Übergangsenergien als mit In(Ga)As QPn *allein* zu gelangen. Derartige Strukturen wurden von Dowd et al. – allerdings nicht beabsichtigterweise – bereits hergestellt. In

der symmetrischen Struktur InGaAs/GaAsPSb/InGaAs mit 3 nm GaAsPSb zwischen den InGaAs Schichten zeigten sich in den InGaAs Schichten Verspannungskontraste, die die Autoren erst ein Jahr später in Ref. [215] der Bildung von InGaAs QPn zuordneten. Diese Strukturen wiesen Emissionswellenlängen zwischen 1.3 µm und 1.5 µm auf. Die Rekombination aus einem QP, der örtlich getrennte Lokalisierungen für Elektronen und Löcher aufweist, wurde auch für das Materialsystem Ge/C/Si in Ref. [147] (S. 79) untersucht (ca. 0.02 ML C). Die Elektronen sind im zugverspannten SiC QW lokalisiert und die Löcher in den darauf abgeschiedenen SiGe QPn. Für die PL Intensität des Typ II Übergangs wurde ein deutliches Maximum bei 2.2 ML in einer Serie mit unterschiedlichen Ge Abscheidemengen beobachtet, das mit der Etablierung der Typ II Bandausrichtung und einer dann folgenden zunehmenden Separierung der Ladungsträger interpretiert wurde. Zwei Materialien mit Typ I und Typ II QPn gezielt strukturell zu koppeln, wurde kürzlich von Medeiros-Ribeiro et al. [216] vorgeschlagen. Über InAs SaatQPn und einer GaAs Zwischenschicht wurden InP QPe abgeschieden. Die InP QPe ordnen sich dort vertikal korreliert zu den InAs QPn an, was anhand von einer TEM Aufnahme im Querschnitt und der Auswertung von AFM Bildern der InP QP Schicht gezeigt werden konnte. Zwei Gründe motivierten die in diesem Kapitel dargestellten Versuche ähnlich der Motivation von Medeiros-Ribeiro et al.: Die Dichte der QPe lässt sich durch die Verwendung einer SaatQP Schicht weitgehend unabhängig von den Wachstumsbedingungen einstellen, und eine elektronische Kopplung der Materialien liefert einen weiteren Parameter für die Modifizierung der elektronischen und optischen Eigenschaften der Struktur.

7.1 GaSb/GaAs Quantenpunkte mit einer InAs Saatquantenpunktschicht

Die vertikale Korrelation von InAs/GaAs QPn mit kleinen GaAs Zwischenschichten wurde bereits in vielen Veröffentlichungen berichtet, beispielsweise in den Ref. [217][218][219][122][184][175]. Die vergrabenen InAs QPe wirken bei hinreichend kleinen GaAs Zwischenschichtdicken als Stressoren, die die Wachstumsoberfläche lokal verspannen. Das modulierte chemische Potential führt zu erhöhter Diffusion der Atome derjenigen Komponente zu den verspannten Stellen der Wachstumsoberfläche, die die Verspannung der Schicht erzeugen. In Abhängigkeit von der GaAs Zwischenschichtdicke und der daraus resultierenden Breite des verspannten Bereichs der Oberfläche ergibt sich daraus eine vollständige, teilweise oder keine vertikale strukturelle Korrelation – unter der Voraussetzung, dass die Anisotropie der Verspan-

nungsfelder in GaAs klein ist [217][220]. Dieses ist schematisch in Abb. 7.2 (a) dargestellt. Bei hinreichend kleinen GaAs Zwischenschichtdicken für InAs/GaAs QPe

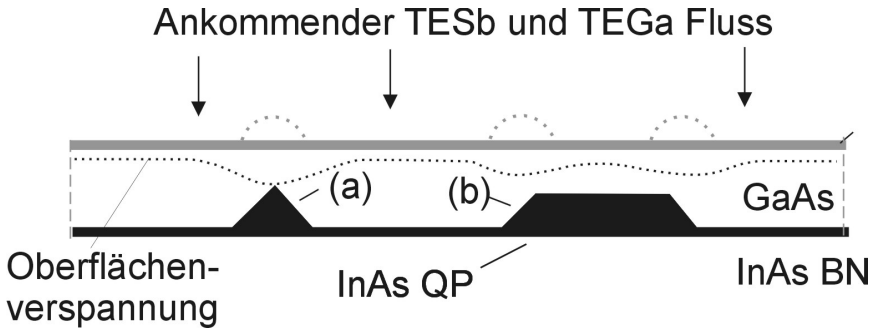


Abbildung 7.2: Schema für die kinetisch bedingte Bildung der QPe in der 2. QP Schicht über den InAs QP Stressoren, aus Ref. [217].

kann eine vollständige vertikale Korrelation der QPe erreicht werden, und die Dichte der QPe in der zweiten QP Schicht wird durch die vergrabene QP Schicht weitgehend unabhängig von den Wachstumsparametern der zweiten Schicht determiniert [175][184].

Die vertikale Korrelation von InAs Saatquantenpunkten und GaSb QPn wurde zunächst für zwei GaAs Zwischenschichtdicken untersucht (Abb. 7.3). Da hier die elektronische Kopplung mit einer großen Überlappung der Elektron- und Lochwellenfunktion erreicht werden sollte, ist nur der Fall kleiner GaAs Zwischenschichtdicken interessant. InAs QPe wurden mit vergleichbaren Parametern wie in Ref. [122] bei einer Wachstumstemperatur von 490°C hergestellt. Die Wachstumstemperatur wurde bei diesen Proben zunächst für das Wachstum der GaAs Zwischenschicht konstant gelassen, bevor sie für die GaSb QP Schicht auf 470°C abgesenkt wurde und 25 s GaSb mit 5 s GRI abgeschieden wurden. Die zwei Zwischenschichtdicken wurden anhand des Abstands der beiden BN in Querschnitts-TEM Bildern bestimmt und betragen (a) 3.5 nm und (b) 7.5 nm in Abb. 7.3. Die Tieftemperatur-GaAs Zwischenschicht wächst zunächst korrugiert über den InAs QPn auf und die GaSb QPe entstehen an den korrugierten Stellen der Wachstumsoberfläche über den InAs QPn. Nach 7.5 nm ist die Wachstumsoberfläche weitgehend geglättet, und die GaSb QP Schicht wächst planar auf. Dadurch bleibt der Abstand zwischen den QPn in beiden Fällen nahezu gleich. In den Querschnittsaufnahmen zeigt sich eine starke vertikale Korrelation der QPe in beiden Schichten. In Abb. 7.3 sind (220) Dunkelfeld Aufsichtsaufnahmen (c) der gestapelten Schicht mit 7.5 nm GaAs Zwischenschichtdicke und (d) einer einzelnen InAs SaatQP Schicht dargestellt. Die Dichte der gekoppel-

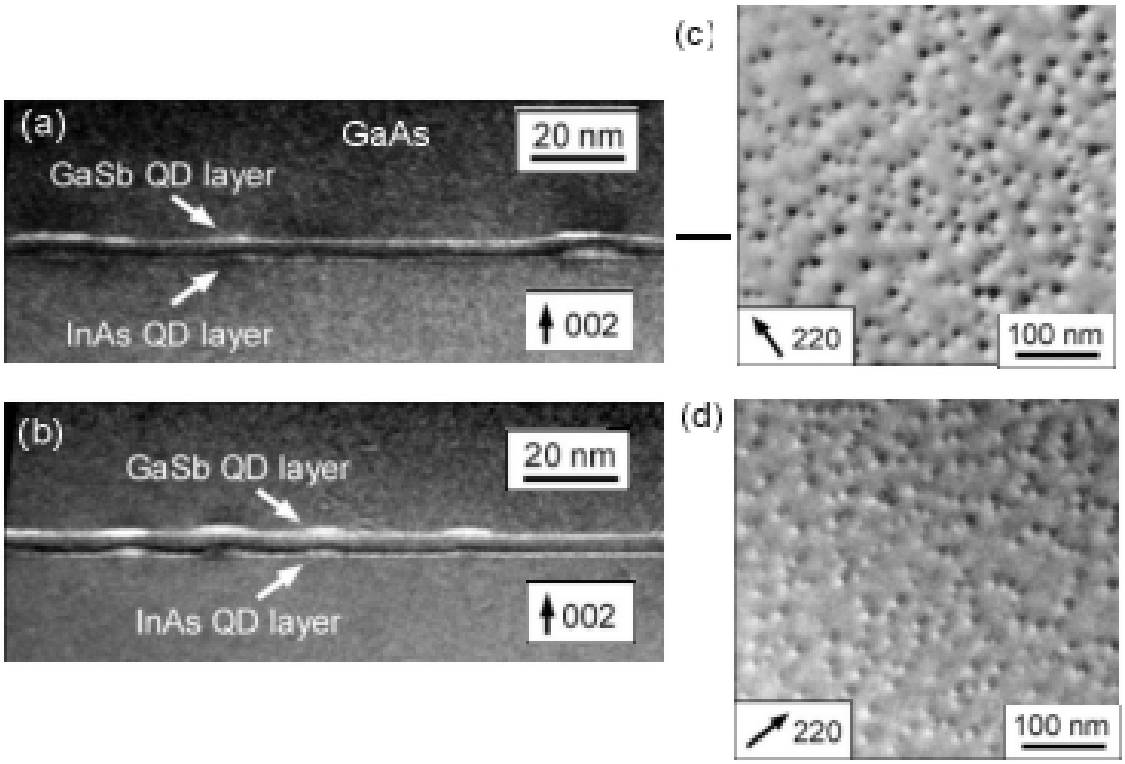


Abbildung 7.3: (002) Dunkelfeld TEM Aufnahmen im Querschnitt von einer GaSb QP Schicht mit 25 s Abscheidedauer über einer InAs SaatQP Schicht mit (a) 3.5 nm GaAs Zwischenschicht und (b) 7.5 nm GaAs Zwischenschicht. (220) Dunkelfeld TEM Aufnahmen in Aufsicht (c) der Stapelstruktur aus (a) mit einer Dichte von 1×10^{11} cm^{-2} und (d) einer InAs SaatQP Schicht mit einer Dichte von 8×10^{10} cm^{-2}.

ten QP beträgt 1×10^{11} cm^{-2}, was einer vollständigen Korrelation entspricht (Abb. 7.3 (c)). Durch die Verspannung der vergrabenen InAs QPe ergibt sich eine erhöhte Diffusion der Sb Adatome zu den verspannten Stellen auf der Wachstumsoberfläche, ähnlich wie für In bei InAs QPn [217]. Die erhöhte Konzentration der Sb Atome an diesen Stellen fördert die Entstehung eines Anfangszustandes des QP, der im weiteren Schichtwachstum an Größe zunimmt (Abschnitt 5.5).

In Abb. 7.4 sind die mittels AFM bestimmten Größenverteilungen von GaSb QPn *mit* einer InAs Saatquantenpunktschicht und *ohne* dargestellt. Deutlich ist eine Verkleinerung der Breite der Größenverteilung für die GaSb QP Schicht mit einer InAs SaatQP Schicht zu sehen. Diese ist analog zum Wachstum von InP/GaAs QPn über InAs SaatQPn von Medeiros-Ribeiro et al. [216]. Durch die SaatQP Schicht wird der

Zeitpunkt der QP Entstehung genauer definiert. Für die Größenverteilung der QPe folgt daraus ein homogeneres QP Ensemble.

Die Verwendung einer InAs SaatQP Schicht führt also zu homogeneren Größenverteilungen der GaSb/GaAs QPe und zu höheren Dichten. Aufgrund des kleinen

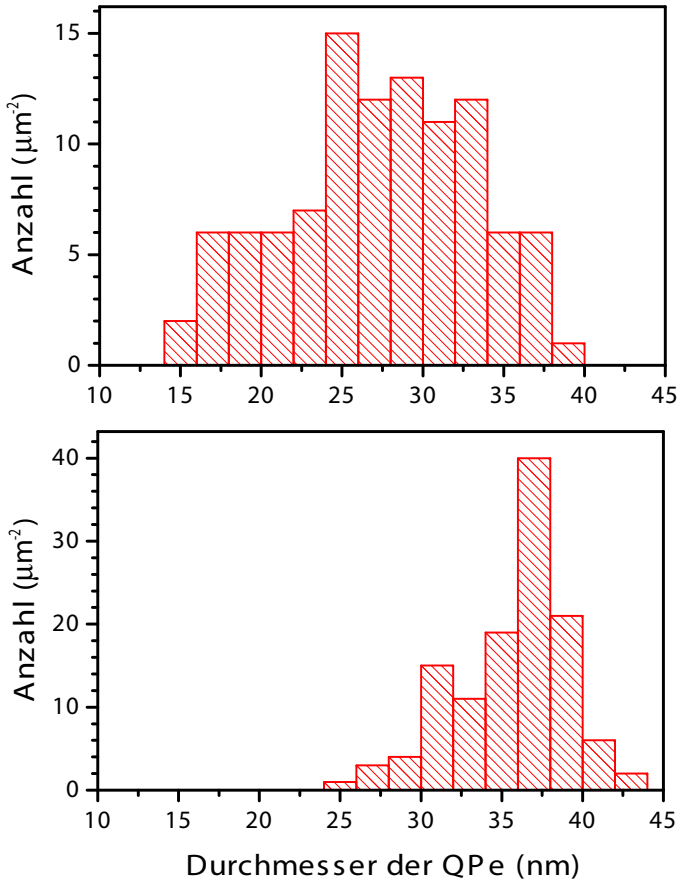


Abbildung 7.4: Größenverteilungen von GaSb QPn mit einer Abscheidezeit von 25 s bei 470°C. Bestimmt mittels AFM Messungen an ungedeckten Schichten (a) ohne Verwendung einer SaatQP Schicht (b) mit einer InAs SaatQP Schicht und 7.5 nm GaAs Zwischenschichtdicke.

vertikalen Abstandes der QPe sind diese aber auch elektronisch gekoppelt. Die PL Spektren der gestapelten QP Schichten bei Raumtemperatur in Abb. 7.5 zeigen keine Rotverschiebung im Vergleich zu Lumineszenz von InAs QPn, sondern eine um

etwa zwei Größenordungen reduzierte PL Intensität der InAs QPe mit einer sehr schwachen, breiten PL Bande zu tieferen Energien hin. Beachtet sei hier auch die Lumineszenz der GaAs Matrix, die ebenfalls stark reduziert ist. Für die hier beob-

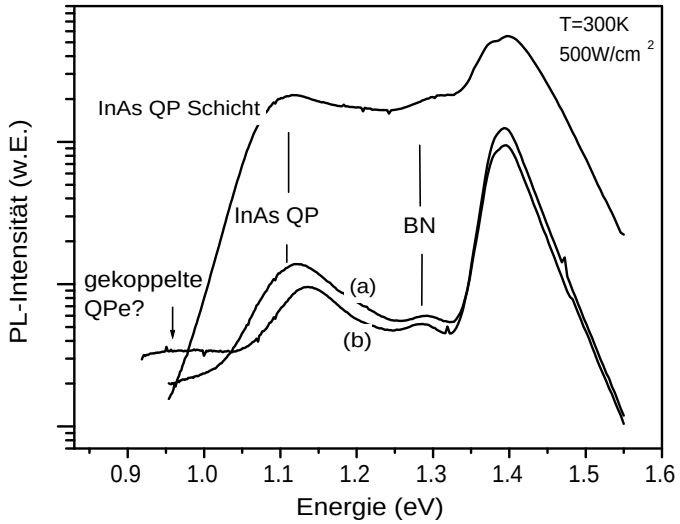


Abbildung 7.5: PL Spektren der GaSb QP mit InAs SaatQP Schicht aus Abb. 7.3 mit (a) 7.5 nm und (b) 3.5 nm GaAs Zwischenschicht. Als Referenz das Spektrum einer InAs/GaAs SaatQP Schicht.

achtete Degradierung der PL Intensität sind zwei Gründe verantwortlich: erstens ist die Trennung von Elektronen und Löchern so stark, dass keine Typ II Lumineszenz beobachtet werden kann und zweitens ist Defektbildung in der Tieftemperatur-GaAs Schicht für eine Abnahme der Matrixlumineszenz verantwortlich.

7.2 Ausheizschritt nach der GaAs Zwischenschicht im Quantenpunktstapel

Zur Verbesserung der Eigenschaften der Tieftemperatur-GaAs Schicht wurde ein Ausheizschritt von 12 min. bei $T = 600$°C nach dem Abscheiden der GaAs Zwischenschicht eingefügt. Ein solcher Ausheizschritt nach dem Wachstum einer InGaAs QP Schicht führte zu einer Vergrößerung der Matrixlumineszenz und der Verbesserung der Bauelementeigenschaften von QP Laserstrukturen aufgrund der verbesserten intrinsischen Eigenschaften des Tieftemperatur GaAs über den QPn [221].

Diffusionseffekte spielen bei diesen tiefen Temperaturen noch keine wesentliche Rolle [221], jedoch sollte restliches In, welches durch Segregation auf der Wachstumsoberfläche ist, abdampfen. Die Verbesserung der Qualität des Tieftemperatur-GaAs lässt sich hier anhand der PL Spektren in Abb. 7.6 erkennen. Zunächst wurden InAs und GaSb *QFe* in einer Struktur mit 5 nm GaAs Zwischenschicht hergestellt. Der

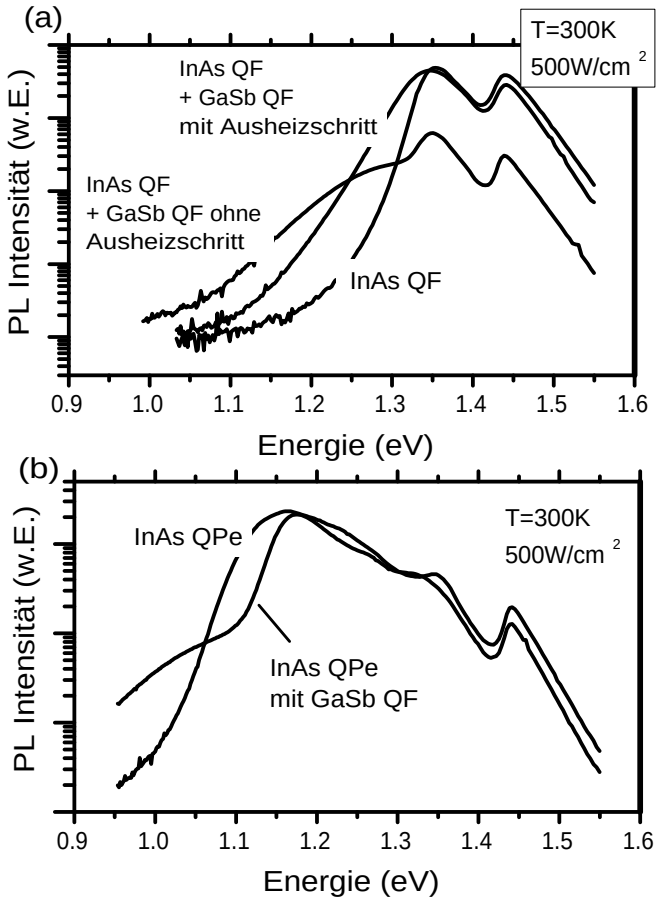


Abbildung 7.6: (a) PL Spektren von InAs QF und einem Stapel aus InAs QF, 7.5 nm GaAs und GaSb QF mit V/III = 4 unter Anwendung eines Ausheizschrittes über der Tieftemperatur-GaAs Schicht von 12 min. und bei 600°C und ohne einen solchen Ausheizschritt. (b) PL Spektren einer InAs QP Schicht und einem Schichtenstapel aus InAs QPe, einer 7.5 nm dicken GaAs Zwischenschicht und einem GaSb QF.

Abstand der QFe ist so groß, dass keine elektronische Kopplung auftritt. Es sind PL Spektren von Strukturen mit einem InAs QF allein und von InAs und GaSb QFn einmal mit und einmal ohne den Ausheizschritt nach Abscheiden der Tieftemperatur-

GaAs Schicht dargestellt. Die integrale Lumineszenz ist für den Stapel mit Ausheizschritt fast so intensiv wie für einen einzelnen InAs QF, was auf die guten optischen Eigenschaften des Schichtenstapels hinweist. Die Schulter zu tieferen Energien hin stammt von dem GaSb QF, der eine deutlich größere Halbwertsbreite besitzt als der InAs QF. Hingegen ist die integrierte Lumineszenz des Schichtenstapels bei der Probe ohne Ausheizschritt stark reduziert, was auf die schlechtere intrinsische Qualität des Tieftemperatur-GaAs hinweist.

In Abb. 7.6 (b) sind PL Spektren von einer InAs SaatQP Schicht und von einem Schichtenstapel dargestellt. Der Schichtenstapel besteht aus einem GaSb QF über InAs SaatQP mit einer Zwischenschichtdicke von 7.5 nm GaAs unter Anwendung eines Ausheizschrittes. Die integrierte Lumineszenz der beiden Proben ist nahezu gleich. Die Rotverschiebung des PL Maximums der InAs QPe und das gleichzeitige Auftreten einer breiten PL Bande zu niedrigen Energien hin zeigt, dass die großen InAs QPe hier an Inhomogenitäten im GaSb QF koppeln, die durch Verspannung induziert werden oder durch Kompositionsfluktuationen entstehen.

Die Auswirkung des Ausheizschrittes auf die Morphologie ist anhand des linken und mittleren AFM Bildes in Abb. 7.7 an einer 3 nm dicken GaAs Deckschicht über einem InAs QF dargestellt. Auf der Oberfläche des Tieftemperatur-GaAs (links) ist eine hohe Dichte von ML Stufen zu sehen. Der Ausheizschritt führte zu einer Reorganisation der Wachstumsoberfläche, die danach einer GaAs Schicht ähnlich sieht, die im Stufenflussmodus bei höheren Wachstumstemperaturen abgeschieden wurde. Bei der Probe des rechten AFM Bildes in Abb. 7.7 wurde dagegen der Ausheizschritt über einer nur mit 3 nm GaAs zugedeckten InAs QP Schicht angewendet, bevor zusätzlich 25 s GaSb abgeschieden wurden. Die ca. 200 nm breiten und 3 nm tiefen Löcher auf der Wachstumsoberfläche waren eine typische Erscheinung bei zu dünnen GaAs Zwischenschichten. Bei der Glättung der Wachstumsoberfläche werden InAs QPe freigelegt, die während des Ausheizschrittes mit ihrer umgebenden InAs BN Schicht verdampfen. Die GaSb QP Schicht weist nur wenige 3D Objekte auf, die als QPe gelten könnten. Die meisten Objekte haben eine Größe (10 nm hoch, 100 nm breit), die eine Relaxierung durch Versetzungen vermuten lassen. Dieses zeigt hier zwei Dinge: Erstens ist die Zwischenschichtdicke bei der Verwendung des Ausheizschrittes ein sehr kritischer Parameter. Zweitens ist die Verkleinerung der Zwischenschichtdicke, die für die Vergrößerung der Überlappung der Elektronen- und Lochwellenfunktionen wünschenswert wäre, bei Anwendung eines Ausheizschrittes limitiert.

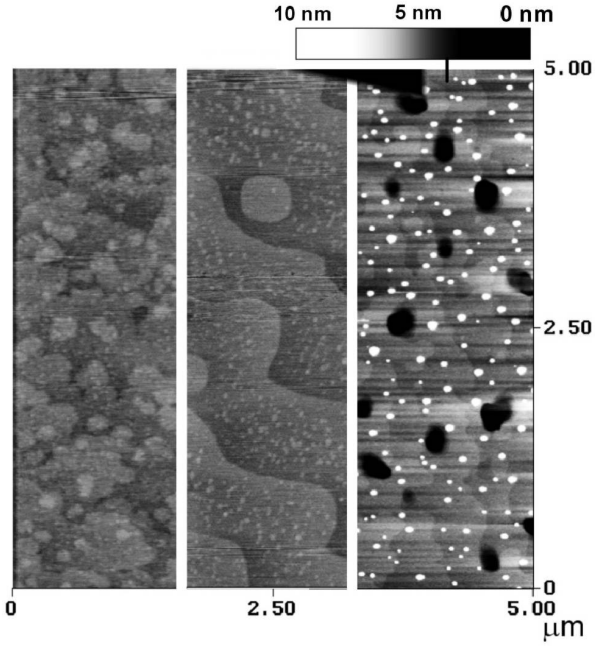


Abbildung 7.7: Links und Bildmitte: AFM Bild einer Tieftemperatur GaAs Deckschicht von 3 nm Dicke über einem InAs QF ohne und mit Ausheizschritt von 12 min bei 600°C. Rechts: AFM Bild einer InAs QP Schicht mit einer 3 nm dicken GaAs Deckschicht mit Ausheizschritt und folgender GaSb Schicht mit 22.5 s Abscheidezeit bei 470°C.

7.3 Antikorreliertes Wachstum gestapelter Quantenpunkte

In mehreren Proben mit leicht unterschiedlicher GaAs Zwischenschichtdicke wurde nach dem Ausheizschritt eine GaSb QP Schicht mit 22.5 s Abscheidezeit eingefügt. Die kleinere Abscheidezeit wurde hier gewählt, da sie der GaSb QP Schicht mit der besten PL Intensität entsprach. In den Querschnitts TEM Bildern dieser gestapelten QP Schichten wurde neben vertikaler Korrelation auch seitliche Korrelation von GaSb QPn symmetrisch in einem Winkel von ca. 38° zur Mitte des InAs SaatQP hin beobachtet (Abb. 7.8). Eine AFM Messung an einer ungedeckten GaSb Schicht zeigt eine bimodale Größenverteilung der QPe: Einige QPe sind bereits sehr groß, während viele kleine, in Paaren korrelierte QPe zu sehen sind (Abb. 7.9 (a)). Die Abstände zu den nächsten Nachbarn sowie die Richtungsabhängigkeit sind in Abb. 7.9 (b) dargestellt.

1cm

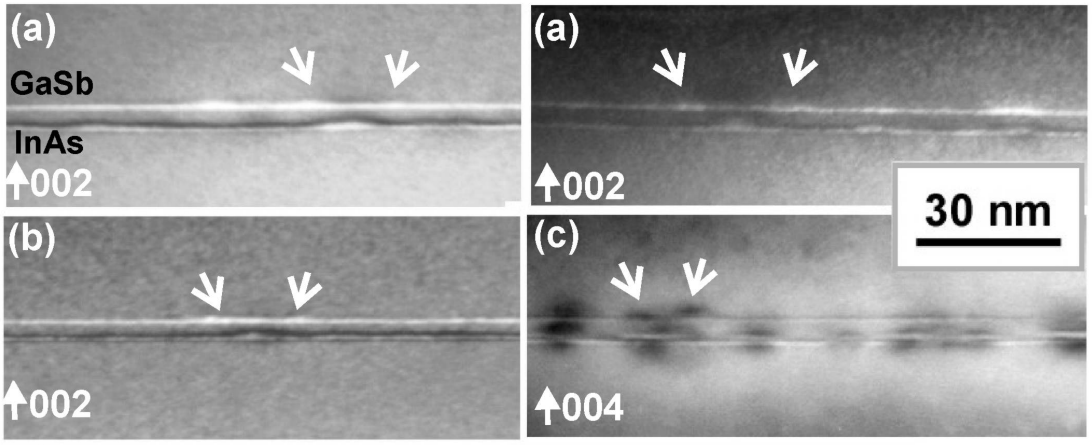


Abbildung 7.8: Querschnitts-Dunkelfeld TEM Bilder von GaSb QP Schichten mit 22.5 s Abscheidezeit unter Verwendung von InAs SaatQPn mit (a) 7.5 nm Zwischenschichtdicke ((002) Reflex), (b) 6.5 nm Zwischenschichtdicke und (c) 7.5 nm Zwischenschichtdicke ((004) Reflex).

Antikorreliertes Wachstum wurde sowohl bei Submonolagen QPn in II-VI Materialsystemen [138] als auch an Bleisalzverbindungen beobachtet. Im PbSe/PBEuTe Materialsystem führt die starke Anisotropie der Verspannungsfelder im PbEuTe zu trigonalen QP Übergittern für vielfaches Stapeln der QP Schichten [222]. Aufgrund der Anisotropie des Verspannungstensors wurde für GaAs (001) das Entstehen von vier seitlichen Minima des chemischen Potentials über einem vergrabenen InAs QP berechnet [157]. Die Minima sind aber sehr viel schwächer als in den Bleisalzkristallen, weshalb in der Literatur nur vertikal korreliertes Wachstum berichtet wird. Das antikorrelierte Wachstum über den InAs QPn könnte auch durch die anisotrope Verspannung im GaAs verursacht sein. Für die Berechnung des Verspannungsfeldes unter Berücksichtigung der anisotropen Verspannung in Ref. [157] wurde allerdings eine punktförmige Quelle der Verspannung angenommen, was nur für Abstände eine sinnvolle Näherung ist, die ein Mehrfaches der Höhe des QP betragen. Seitlich korreliertes Wachstum von InAs QPn mit einer InAs SaatQP Schicht wurde hingegen auch in Ref. [223] berichtet. Dort wurde eine Überlagerung der Verspannungsfelder von dicht liegenden InAs SaatQPn als Ursache vermutet, die zu zusätzlichen Minima des chemischen Potentials zwischen SaatQPn führt. Ein wesentlicher Grund liegt hier aber wahrscheinlich in der speziellen Form der InAs QPe, durch die eine

1cm

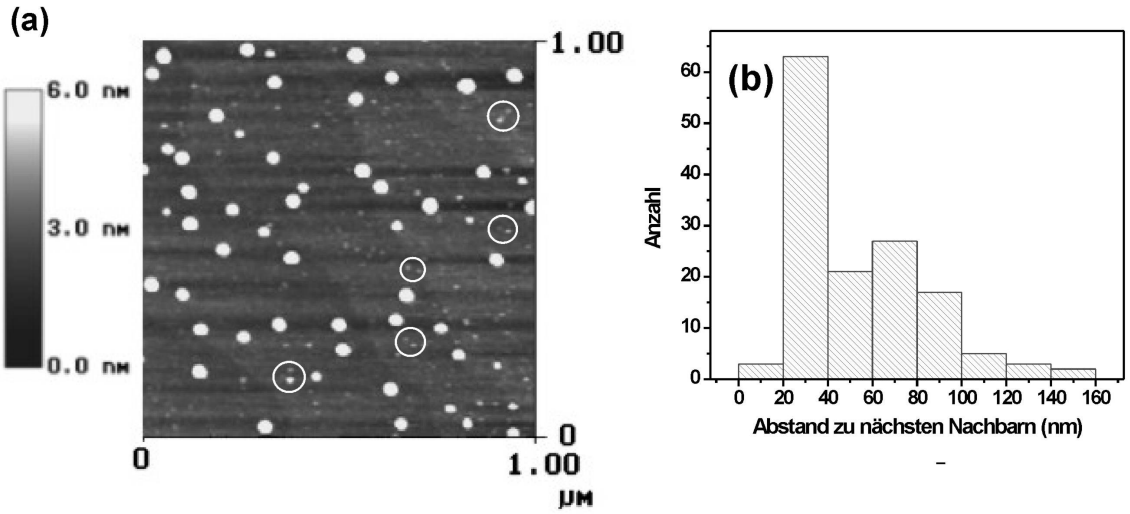


Abbildung 7.9: (a) AFM Bild einer GaSb QP Schicht mit 22.5 s Abscheidezeit unter Verwendung von InAs SaatQPn mit 7.5 nm GaAs Zwischenschichtdicke und Ausheizschritt. (b) Abstand zu den nächsten QPn.

starke Lokalisierung der Verspannung an den Ecken erzeugt wird ((b) in Abb. 7.2)[1]. Dadurch könnten zwei Minima des chemischen Potentials über den InAs QPn entstehen, die zur Bildung von zwei GaSb QPn führen. Die antikorrelierten GaSb QPe wurden nur bei kleinen Abscheidemengen beobachtet, da bei fortgesetztem Abscheiden eine Wahrscheinlichkeit besteht, dass beide QPe zu einem QP verschmelzen. Der Abstand von ca. 20 nm entspricht der Ausdehnung großer QPe.

Die optischen Eigenschaften der Proben sind allerdings ähnlich zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Eigenschaften der Proben ohne Ausheizschritt nach dem Abscheiden der Tieftemperatur-GaAs Schicht. Die PL Spektren von einer InAs Referenzprobe und einer GaSb QP Probe mit InAs Saatquantenpunkten, 7.5 nm GaAs Zwischenschicht und Ausheizschritt sind in Abb. 7.10 gezeigt. Die InAs QP Lumineszenzintensität ist stark reduziert, und eine vergleichsweise schwache PL Bande, die mit K bezeichnet wird, erscheint bei 0.98 eV. Diese Lumineszenz rührt vermutlich von der elektronischen Kopplung der QP her, ist aber aufgrund der effektiven Ladungstrennung sehr schwach. Bei höheren Anregungsdichten wird das Verhältnis der Lumineszenzintensitäten zwischen InAs QP Lumineszenz und der Bande

[1] Hinweise für eine solche Form der InAs QPe, die sich in der Höhe durch eine genaue Anzahl von ML unterscheiden und ein kleines Verhältnis von Höhe zu Breite besitzen, deuteten sich kürzlich in spektroskopischen Untersuchungen an [84]

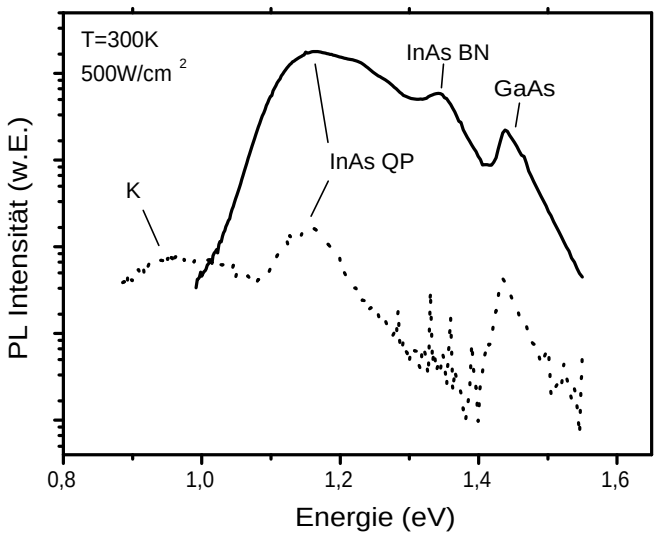


Abbildung 7.10: PL Spektren von InAs QPn als Referenz und einem Stapel aus InAs QPn, 7.5 nm GaAs und einer GaSb QP Schicht mit 22.5 s Abscheidezeit unter Anwendung eines Ausheizschrittes über der Tieftemperatur-GaAs Schicht von 12 min. bei 600°C.

K sehr groß, und die Lumineszenzbande K weist eine Blauverschiebung und ein Sättigungsverhalten auf, was die Interpretation stützt, dass die Lumineszenzbande von den gekoppelten QPe stammt. Weitere Untersuchungen wie PLE Messungen an diesen Proben stehen noch aus.

7.4 Wellenselektive optische Adressierung von GaSb/GaAs Quantenpunkten

Die in den vorherigen Abschnitten beschriebene Struktur von gestapelten InAs QPn und GaSb QPn wird hier zur Erweiterung des in Kapitel 6 untersuchten GaSb QP Systems zur Ladungsspeicherung vorgeschlagen. Zwar besitzen die Löcher in GaSb/GaAs QPn – und auch in Ge/Si QPn – relativ große Lokalisierungen und damit potenziell hohe Speicherzeiten bei Raumtemperatur, die QPe müssen aber auch adressiert werden können. Für In(Ga)As QPe wurde eine optische Adressierung der Ladungsträger vorgeschlagen [25][28]. Resonante Anregung in den Grundzustand führt zu einer schnellen Emission des Elektrons in einem externen elektrischen Feld, während die Löcher in den QPn verbleiben [208]. Dabei kann die inhomogene Ver-

breiterung des QP Ensembles ausgenutzt werden, in dem immer nur das Subensemble adressiert wird, dessen Abmessungen den Übergangsenergien entsprechen, die in der spektralen Breite des Anregungspulses sind [224]. Ein Übertragen dieses Konzeptes auf GaSb QPe mit InAs SaatQPn ergibt die Möglichkeit einer wellenlängenselektiven resonanten Anregung in ein höheres Niveau der gestapelten QPe, das hinreichende Absorption durch große Anteile der Lochwellenfunktion im InAs QP besitzt. Die folgende schnelle Relaxation der Ladungsträger in den Grundzustand [59] führt zu einer effektiven Ladungstrennung, einem im GaSb QP tief gebundenen Loch und einem im InAs QP relativ schwach gebundenen Elektron. Das Elektron kann wiederum durch ein externes elektrisches Feld entfernt werden. Ein Schema des Prozesses der optischen Anregung und der Transferprozesse ist in Abb. 7.11 dargestellt. Das Auslesen könnte eventuell sukzessive auf elektrischem Wege erfolgen oder mittels spektralem Lochbrennen. Das Erzeugen von Ladung in den QPn könnte mittels optischen DLTS

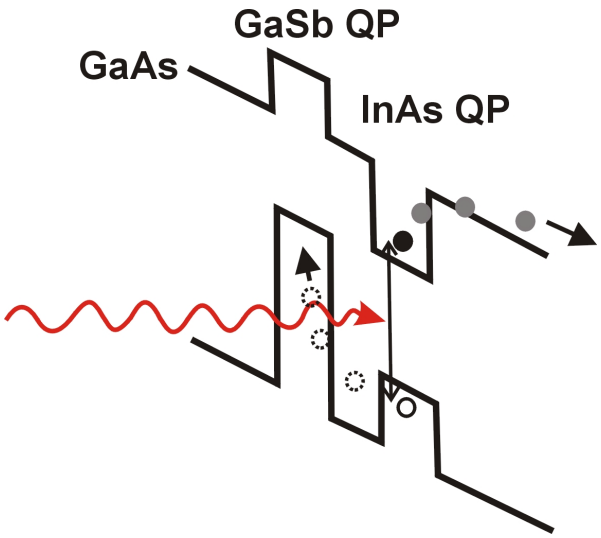


Abbildung 7.11: Schema der optischen Anregung über einen InAs QP in einer Struktur mit gestapelten InAs QPn und GaSb QPn in GaAs.

Experimenten überprüft werden. Voraussetzung für eine solche Untersuchung ist allerdings die Einbettung der gestapelten QPe in eine für DLTS Messungen geeignete Struktur, wie sie in Abb. 6.7 im Abschnitt 6.5 skizziert ist.

7.5 GaSb Quantenpunkte mit direktem Kontakt zu In(Ga)As Schichten

Um das Übergangsmatrixelement im Vergleich zu den gestapelten QP Strukturen, die in den Abschnitten 7.2 und 7.3 beschrieben wurden, zu vergrößern, müssen die Schichten sehr viel dichter oder möglichst sogar mit direktem Kontakt zueinander abgeschieden werden. Dazu wurden zwei Ansätze empirisch ausprobiert. Zum einen wurde eine GaSb Schicht direkt auf einer InAs QP Schicht bei einer Wachstumstemperatur von 470°C abgeschieden. Die Probenoberfläche der gedeckten Schicht zeigt große Defekte und in PL zeigt die Probe Lumineszenz von InAs QPn mit sehr schwacher Intensität. In die Atome auf der Oberfläche führen hier wahrscheinlich zu In-Sb Bindungen, die zusammen mit der ML InAs der BN die kritische Schichtdicke zur Versetzungsbildung übersteigen. Da der Parameterraum für das QP Wachstum sehr eingeschränkt ist, werden sich kaum Möglichkeiten finden lassen, eine solche Struktur defektfrei herzustellen. Als zweiter Ansatz wurde eine 2 nm dicke $In_{0.2}Ga_{0.8}As$ Schicht über einer GaSb QP Schicht abgschieden, nachdem vor Abscheiden der InGaAs QP Schicht die GaSb QP Schicht für die Dauer von 1 s mit dem auch für die InGaAs Schicht verwendeten AsH_3 Fluss stabilisert wurde ($t_5 = 0$ s, $t_6 = 4$ s, $t_7 = 1$ s in Abb. 4.2). Damit sollte eine As Terminierung der Schicht erreicht werden, um In-Sb Bindungen zu vermeiden. Ziel war die angestrebte Dekomposition der InGaAs Schicht über den GaSb QPn und eine damit verbundene Lokalisation der Elektronen direkt über den GaSb QPn. Diese Versuche waren motiviert durch die Untersuchungen an InAs QPn, die aufgrund einer spinodalen Dekomposition der Schicht über den QPn [225][226] eine Rotverschiebung des PL Maximums durch effektive Vergrößerung der QPe aufweisen [184].

Das Maximum der Lumineszenz der GaSb QPe verschob sich während des Vorströmens mit AsH_3 von 1.09 eV nach 1.12 eV (hier nicht gezeigt). Bei Hinzufügen der InGaAs Schicht über den GaSb QPn war aber keine Rotverschiebung des Maximums der QP Lumineszenz zu beobachten. Gleichzeitig verschob sich die Lumineszenz der BN von 1.38 eV nach 1.23 eV, was auf die Entstehung eines DoppelQF wie in Ref. [191] zurückzuführen ist. An der deutlichen Steigerung der PL Intensität der QP Lumineszenz in der Probe mit InGaAs Schicht um etwa eine Größenordnung ist der Einfluss der erhöhten Elektronenlokalisierung über den GaSb QPn in der InGaAs Schicht zu erkennen. Eine signifikante Verschiebung der Übergangsenergie zu tieferen Energien hin konnte nicht beobachtet werden. Der Ansatz wurde daher nicht weiter untersucht.

7.6 Licht aus GaSb/GaAs Quantenpunkten?

Als letztes Konzept wurden InGaAs QPe über GaSb QPn abgeschieden. Um von der hohen Dichte der InAs SaatQPe profitieren zu können, wurde unter die GaSb QP Schicht zusätzlich eine InAs SaatQP Schicht wie in Abschnitt 7.3 hinzugefügt. Nach dem Abscheiden der GaSb QP Schicht mit 22.5 s Abscheidezeit wurde eine ca. 2 ML dicke GaAs Schicht abgeschieden, während die Wachstumstemperatur auf 500°C für die $\sim$5 ML dicke $In_{0.7}Ga_{0.3}As$ QP Schicht erhöht wurde. Die InGaAs QPe wurden hier mit identischen Parametern wie in Ref. [221] abgeschieden. Die GaAs Zwischenschicht wurde für den Schutz der GaSb Oberfläche während der nötigen Temperaturanpassung abgeschieden. Es sollte in diesen Versuchen zunächst ein Weg gefunden werden, eine Rotverschiebung des PL Maximums für eine gekoppelte Struktur zu erreichen und möglichst keine Lumineszenzintensität zu verlieren. Daher wurden die Parameter für das InGaAs QP Wachstum nicht für eine tiefere Wachstumstemperatur optimiert. Außerdem wurden die Abhängigkeit von der Abscheidemenge und der Zusammensetzung der InGaAs QP Schicht in diesen Experimenten nicht untersucht.

Die Ergebnisse für die Proben *ohne* InAs SaatQP Schicht lassen keine sinnvolle Auswertung zu, da der In Gehalt der InGaAs Schichten bei diesen Proben bei gleicher Einstellung von einer Epitaxie zur nächsten variierte. Es deutete sich jedoch eine signifikante Verschiebung der Übergangsenergie zu kleineren Energien hin an (von 1.18 eV zu 1.03 eV).

In Abb. 7.12 sind die PL Spektren der GaSb-InGaAs QPe mit InAs SaatQPn und einer einzelnen InGaAs QP Schicht als Referenz bei (a) hohen und (b) niedrigen Anregungsdichten dargestellt. Das PL Maximum des Schichtenstapels verschiebt sich im Vergleich mit der Einzelschicht um 75 meV zu tieferen Energien, während aufgrund der Defektbildung die PL Intensität bei kleinen Anregungsdichten um den Faktor 8 reduziert ist. Bei hohen Anregungsdichten beträgt der Unterschied im Maximum des Grundzustandes nur einen Faktor 3. Dieses ist ein Hinweis auf eine vergleichsweise große Überlappung der Elektronen- und Lochwellenfunktionen in dieser Struktur, da bei gleicher Anregungsrate und bei gleich angenommener Besetzung und Dichte der QPe die Intensität der PL proportional zur Rekombinationsrate ist. Die Lumineszenz der BN verschiebt sich von 1.29 eV nach 1.26 eV für die Probe mit gestapelten QPn im Vergleich zu einer einzelnen InGaAs QP Schicht, was auf die Ausbildung eines DoppelQF zurückzuführen ist, wie er in Ref. [191] beschrieben wurde.

In Abb. 7.13 (a) ist ein Querschnitts (002) Dunkelfeld TEM Bild der Struktur und eine (220) Aufsichtsansicht dargestellt. Es zeigt sich eine starke strukturelle Korrela-

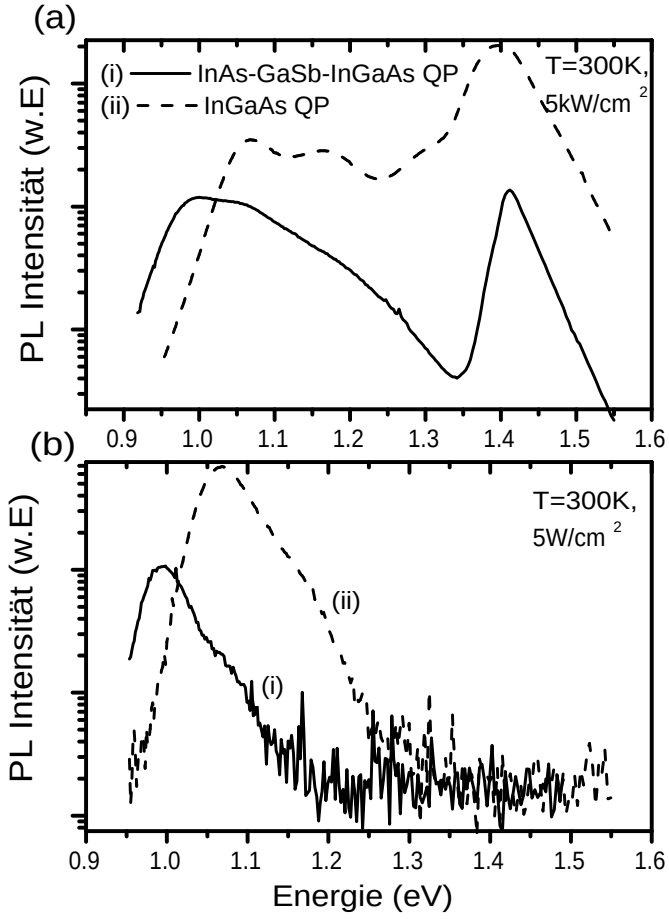


Abbildung 7.12: PL Spektren der Struktur aus Abb. 7.13 und einer InGaAs QP Schicht als Referenz bei (a) hohen Anregungsdichten und (b) niedrigen Anregungsdichten.

tion der InGaAs QP mit den InAs SaatQPn in der Querschnittsaufnahme. Die GaSb Schicht ist als heller Streifen im Abstand von 2 ML unterhalb der InGaAs BN zu erkennen, in der in diesem Probenausschnitt allerdings keine deutlichen Verdickungen unterhalb InGaAs QPe zu beobachten sind. In der Aufsichtsansicht zeigen sich Kontraste der QPe mit einer Dichte von 5×10^{10} cm^{-2}. An den markierten Stellen weisen die Bildkontraste auf Defekte hin, die ähnlich denen von InGaAs QPn sind, die aufgrund zu hoher Verspannung unter Versetzungsbildung relaxieren. Die Defektdichte

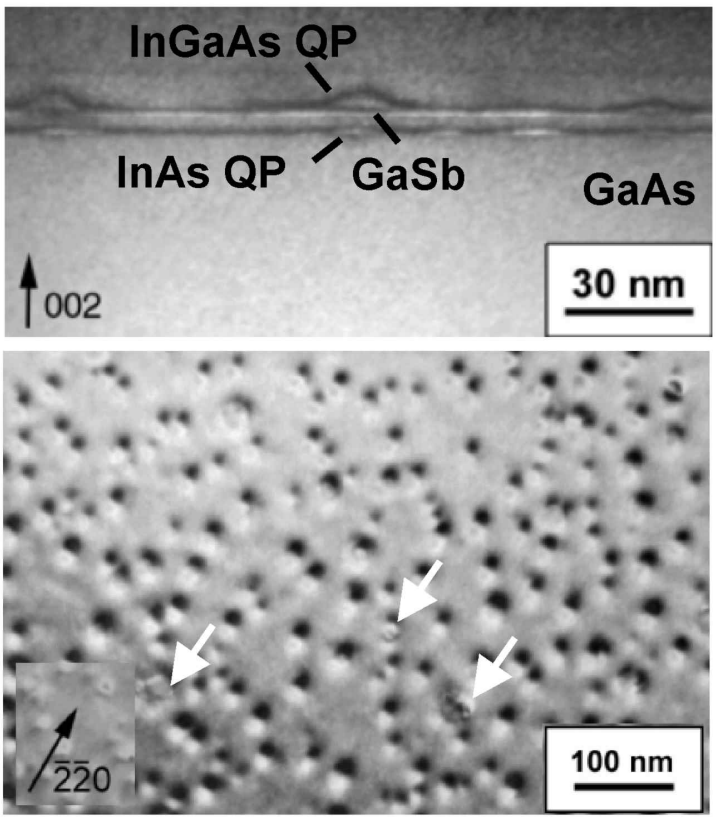


Abbildung 7.13: (a) (002) Querschnitts TEM Aufnahme eines dreifachen QP Schichtenstapels: GaSb QP Schicht mit InAs SaatQP-Schicht wie in Abschnitt 7.3, gefolgt von 2 ML GaAs und einer InGaAs QP Schicht bei 500°C Wachstumstemperatur. (b) (220) Dunkelfeld TEM Bild in Aufsicht.

beträgt ca. 5×10^{9} cm^{-2}. Die Verspannung wird für die zuletzt abgeschiedene InGaAs QP Schicht wahrscheinlich zu groß.

In einer weiteren Probenserie wurde der Einfluss der intrinsischen Qualität der GaSb Schicht durch Variation des V/III Verhältnisses untersucht (Abb. 7.14). Die PL Spektren der Proben zeigen eine leichte Zunahme der Intensität mit sinkendem V/III Verhältnis von 6 zu 5. Für die Schichten mit V/III = 5.5 und V/III = 5 entstehen aber auf der Deckschicht der Probe bereits große Defekte, wie sie in Abschnitt 5.5 bei kleinen V/III Verhältnissen beobachtet wurden. Dieses deutet an, dass GaSb QP Schichten ohne Mikrometer große Defekte nur mit V/III Verhältnissen hergestellt werden können, die die intrinsische Qualität der GaSb Schichten beeinträchtigen.

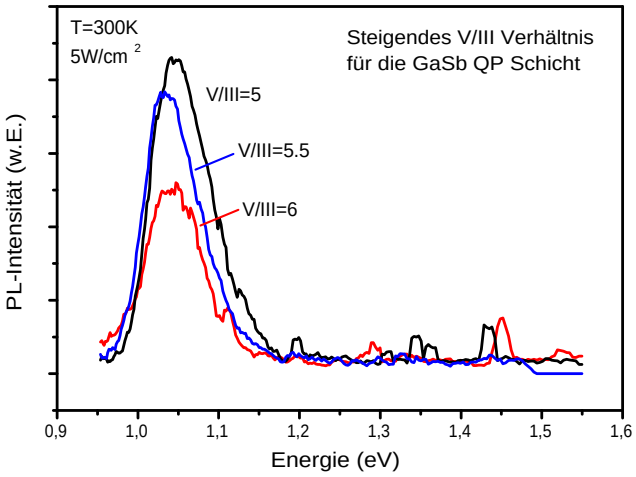


Abbildung 7.14: PL Spektren der Struktur aus Abb. 7.13 mit drei verschiedenen V/III Verhältnissen. Bei V/III = 5.5 und V/III = 5 sind große (Mikrometer) relaxierte Defekte auf der Deckschicht. Die Reduktion der Intensität wird eventuell durch die intrinsische Qualität der GaSb Schicht verursacht.

Die Rotverschiebung des Übergangs um 75 meV ist wahrscheinlich auf eine elektronische Kopplung zwischen den InGaAs QPn und den GaSb QPn zurückzuführen. Dieses wird zukünftig mit 8 Band **k**·**p** Rechnungen überprüft. In Abb. 7.13 sind GaSb QPe nicht zu erkennen, da die Schicht nur knapp über dem 2D-3D Übergang abgeschieden wurde. Aber auch in dem Fall einer 2D Schicht unterhalb des InGaAs QP kommt es zu einer QP Bildung durch die Verspannungsfelder von InAs und InGaAs QPn. Die Rotverschiebung ist nicht durch strukturelle Unterschiede der InGaAs QP Schicht mit und ohne SaatQP Schicht verursacht, da die Lumineszenz der InGaAs Schicht mit InAs SaatQPn *ohne* GaSb Schicht unverändert blieb. Gleizeitig weist die PL Intensität des Grundzustandsmaximums bei hohen Anregungsdichten im Vergleich mit InGaAs Typ I QPn auf eine akzeptable Überlappung der Elektronen- und Lochwellenfunktionen hin.

7.7 Resümee

In diesem Kapitel wurde die strukturelle und elektronische Kopplung von GaSb QPn mit In(Ga)As QPn untersucht. Derartige Strukturen wurden hier erstmals vorgestellt.

Bei Verwendung einer InAs SaatQP Schicht wurde zunächst eine vertikale Korrelation der QPe beobachtet. Die Trennung der Ladungsträger führt jedoch zu geringer Überlappung der Elektronen- und Lochwellenfunktionen in diesen Proben. Die Inhomogenität des GaSb QP Ensembles konnte mit einer InAs SaatQP Schicht verringert werden.

Ein Ausheizschritt nach der GaAs Zwischenschicht führte zu einer Verbesserung der optischen Qualität von gestapelten QFn, was auf die Defektreduzierung im Tieftemperatur-GaAs während des Ausheizschrittes zurückgeführt wurde. Beim Abscheiden von GaSb QP Schichten unter Anwendung des Ausheizschrittes konnte neben vertikal korreliertem Wachstum auch antikorreliertes Wachstum im GaSb/GaAs Materialsystem bezogen auf die InAs SaatQPe beobachtet werden.

Als Möglichkeit der optischen Adressierbarkeit von GaSb QPn zum Zweck der Ladungstrennung wurde eine Struktur von GaSb QPn mit InAs SaatQPn vorgeschlagen, in der über resonante Anregung in die InAs QPe und anschließende schnelle Separation der Ladungsträger in GaSb und InAs QPe ein GaSb QP Subensemble adressiert werden kann.

Für das strukturell invertierte Konzept von InGaAs QPn auf GaSb QPn konnte ein Potential für infrarote Lichtemitter aufgezeigt werden. Bei hohen Anregungsdichten ist die PL Intensität des Schichtenstapels im Vergleich mit einer InGaAs QP Schicht nur um einen Faktor drei kleiner, während die elektronische Kopplung der QPe eine Rotverschiebung von 75 meV bewirkt. Aufgrund von Defektbildung in der Struktur ist eine Anwendung in einem Bauelement allerdings noch ausgeschlossen. Um dieses Konzept weiter zu entwickeln, muss die Verspannung im Schichtenstapel reduziert werden. Dieses kann durch Veränderung der Kompositionen und Dicken oder eventuell mit Hilfe einer zugverspannten Schicht – beispielsweise mit Stickstoffdotierung (N) der GaAsSb Schicht – geschehen. Die Verwendung eines GaAsSb:N QF anstelle der GaSb QP Schicht würde außerdem die Einschränkung für das verwendete V/III Verhältnis aufheben. Des Weiteren müssten die Wachstumstemperaturen der Prozesse angepasst werden, was ein Wachstum der 2 ML dünnen GaAs Zwischenschicht obsolet machen würde. Eine Emissionswellenlänge von 1250 nm, die hier maximal erreicht werden konnte, ist für die angestrebten Anwendungen sicher noch nicht interessant. Das Wellenlängenlimit eines solchen Schichtenstapels konnte hier aber noch nicht untersucht werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden GaSb/GaAs Quantenpunkte mittels MOCVD hergestellt und der Entstehungsprozess detailliert untersucht. Die elektronische Typ II Struktur von GaSb/GaAs QPn wurde mittels elektrischer und optischer Messungen charakterisiert, und Hybridstrukturen von Typ I und Typ II Quantenpunkten wurden erstmalig hergestellt, die ein optisches Adressieren von GaSb/GaAs Quantenpunkten für Ladungsspeicherung und eine systematische Erweiterung der Emissionswellenlängen für optische Anwendungen ermöglichen könnten.

Es konnte gezeigt werden, dass auch unter MOCVD Bedingungen eine Stabilisierung der GaAs Oberfläche mit TESb und der GaSb Oberfläche mit AsH_3 zu einem Austausch eines Teiles der Oberflächenatome führt. Für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurde ein starker Memory-Effekt von AsH_3 beobachtet, der zu Antimon-Gehalten von nur 30 bis 40 % in den Schichten führte. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie beobachtete Kompositionsfluktuationen und die Halbwertsbreiten der Photolumineszenz der Schichten wiesen auf Inhomogenitäten hin, die in einigen Proben zu Lokalisationsenergien von bis zu 300 meV führten.

Anhand von Untersuchungen mit unterschiedlichen GaSb Abscheidemengen und Variation der Dauer der Wachstumsunterbrechung nach Abscheiden der Quantenpunktschicht zeigte sich, dass der Bildungsprozess der GaSb Quantenpunkte in zwei Phasen verläuft. Zunächst bilden sich dreidimensionale Anfangszustände der Quantenpunkte, die in der folgenden Wachstumsunterbrechung durch Materialtransfer aus der Benetzungsschicht zu Quantenpunkten reifen. Die Anfangszustände für die GaSb Quantenpunkte konnten dabei zum ersten Mal beobachtet werden und führten zu bimodalen Quantenpunktverteilungen. Die Stabilität der bimodalen Verteilung in der Wachstumsunterbrechung wies auf eine kinetische limitierte Bildung der Quantenpunkte hin. Die kinetisch limiterte Bildung der Quantenpunkte konnte sowohl mit niedrigen Temperaturen als auch niedrigen Antimon Angeboten auf der Wachstumsoberfläche unterdrückt werden werden.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Schicht auf die Quantenpunktbildung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden, da sich der As Ge-

halt nicht kontrollieren ließ. Mit TBAs als alternativem Ausgangsstoff für As könnte der Memory-Effekt stark reduziert und wahrscheinlich ternäre Zusammensetzungen gezielt eingestellt werden. In weiteren Experimenten sollte daher die Bildung der Quantenpunkte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schicht im Hinblick auf verspannungsgetriebene Segregation von Sb untersucht werden.

Die elektronische Typ II Struktur der GaSb Quantenpunkte führte zu deutlich kleineren Übergangsmatrixelementen als für Typ I Quantenpunkte, was durch mehr als eine Größenordnung längere Zeitkonstanten für die GaSb Quantenpunktlumineszenz und durch nicht nachweisbare resonante Absorption in angeregte Zustände deutlich wurde. Die Blauverschiebung der Photolumineszenz mit der Anregungsdichte konnte auf das Auffüllen der Zustände und Loch-Loch-Wechselwirkungen in den Quantenpunkten zurückgeführt werden. Es wurde erstmals eine anomale Blauverschiebung der Quantenpunktlumineszenz mit der Temperatur für Temperaturen unter 100 K beobachtet, die mit den für Typ II Quantenpunkte speziellen Auswirkungen der Vielteilchenwechselwirkungen, basierend auf Umverteilung von Löchern aus flachen Lokalisationen der Benetzungsschicht in die Quantenpunkte, erklärt werden konnte. Erste Untersuchungen der Ladungsträgeremission mittels Kapazitätstransientenspektroskopie ergaben Lokalisierungsenergien von 300 meV bis 400 meV für die Lochzustände in den Quantenpunkten in Übereinstimmung mit den optischen Untersuchungen.

Die vertikale Korrelation zwischen InAs Quantenpunkten und GaSb Quantenpunkten führte zu einer Verbesserung der strukturellen Homogenität des GaSb Quantenpunktensembles und zu signifikant höheren Flächendichten. In optischen Untersuchungen wurde für GaAs Zwischenschichtdicken von 3.5 nm und 7.5 nm eine effektive Trennung der Ladungsträger beobachtet, deren Nutzung für eine optische Adressierung in Untersuchungen von Ladungsspeicherung in GaSb Quantenpunkten substantiiert wurde.

Auf GaAs Zwischenschichten, deren optische Qualität mit einem Ausheizschritt verbessert werden konnte, wurde erstmals antikorreliertes Wachstum von GaSb Quantenpunkten beobachtet. Die anisotrope Verspannung der GaAs Zwischenschicht führte zur paarweisen Bildung kleiner Quantenpunkte über den Saatquantenpunkten.

Die Nutzung einer Hybridstruktur von Quantenpunkten in Lichtemittern setzt eine große Überlappung der Elektronen- und Lochwellenfunktionen voraus. Für das Abscheiden von InGaAs Quantenpunkten auf einer GaSb Quantenpunktschicht konnte eine Rotverschiebung von $\sim$75 meV der Lumineszenz der gestapelten Quantenpunkte im Vergleich zu der Lumineszenz einer einzelnen InGaAs Quantenpunktschicht erreicht werden. Dieses zeigt das Potenzial dieser Strukturen im

Hinblick auf das Erreichen kleinerer Übergangsenergien. Hohe Lumineszenzintensitäten bei hohen Anregungsdichten weisen auf eine signifikante Überlappung der Elektronen- und Lochwellenfunktionen hin.

Aufgrund von Defektbildung in der Struktur ist eine Anwendung in einem Bauelement allerdings noch ausgeschlossen. Weitere Arbeiten sollten eine Reduzierung der Gesamtverspannung im Schichtenstapel durch eine zugverspannte Schicht wie etwa die Dotierung der GaSb Schicht mit Stickstoff sowie eine Modellierung der möglichen elektronischen Strukturen auf der Basis der in dieser Arbeit hergestellten Schichtenstapel umfassen.

Referenzen

[1] D. Bimberg, D. Mars, J. N. Miller, R. Bauer und D. Oertel, Vac. Sci. Technol. **B4**, 1014 (1986).

[2] R. Bruinsma und A. Zangwill, Europhys. Lett. **4**, 729 (1987).

[3] D. J. Eaglesham und M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **64**, 1943 (1990).

[4] Y. W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber und M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **65**, 1020 (1990).

[5] S. Guha, A. Madhukar und K. C. Rajkumar, Appl. Phys. Lett. **57**, 2110 (1990).

[6] G. J. Whaley und P. I. Cohen, Appl. Phys. Lett. **57**, 144 (1990).

[7] I. N. Stranski und L. Krastanow, Sitzungsbericht Wiener Akad. Wiss. , Klasse IIb **146**, 797 (1938).

[8] R. C. Ashoori, H. L. Störmer, J. S. Weiner, L. N. Pfeiffer, K. W. Baldwin und K. W. West, Phys. Rev. Lett **68**, 3088 (1992).

[9] M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, E. A, Yu, A. E. Zhukov, P. S. Kopev und Z. I. Alferov, Phys. Rev. Lett. **74**, 4043 (1995).

[10] R. C. Ashoori, Nature **379**, 413 (1996).

[11] S. Tarucha, D. G. Austing, T. Honda, R. J. v. Hage und L. P. Kouwenhoven, Phys. Rev. Lett. **77**, 3613 (1996).

[12] M. Grundmann und D. Bimberg, Phys. Rev. B **55**, 9740 (1997).

[13] Y. Arakawa und H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40**, 939 (1982).

[14] O. B. Shchekin, G. Park, D. L. Huffaker und D. G. Deppe, Appl. Phys. Lett. **77**, 466 (2000).

[15] N.-T. Yeh, W. Liu, S.-H. Chen, P. C. Chiu und J. I. Chyi, Appl. Phys. Lett. **80**, 535 (2002).

[16] P. G. Eliseev, G. T. Liu, A. Stintz, H. Li, T. C. Newell, K. J. Malloy und L. F. Lester, Appl. Phys. Lett. **77**, 262 (2000).

[17] J. K. Kim, R. L. Naone und L. A. Coldren, Appl. Phys. Lett. **74**, 2752 (1999).

[18] C. Ribbat, R. Sellin, M. Grundmann, D. Bimberg, N. A. Sobolev und M. C. Carmo, Electron. Lett. **37**, 174 (2001).

[19] P. Borri, S. Schneider, W. Langbein, U. Woggon, A. E. Zhukov, V. M.Ustinov, N. N. Ledentsov, Z. I. Alferov, D. Ouyang und D. Bimberg, Appl. Phys. Lett. **79**, 2633 (2001).

[20] T. Akiyama, H. Kuwatsuka, T. Simoyama, Y. Nakata, K. Mukai, M. Sugawara, O. Wada und H. Ishikawa, IEEE J. Quantum Electron. **37**, 1059 (2001).

[21] Y. M. Shernyakov, D. A. Bedarev, E. Y. Kondrat'eva, P. S. Kopev, A. R. Kovsh, N. A. Maleev, M. V. Maximov, S. S. Mikhrin, A. F. Tsatsul'nikov, M. V. Ustinov, B. V. Volovik, A. E. Zhukov, Z. I. Alferov, N. N. . Ledentsov und D. Bimberg, Electron. Lett. **35**, 898 (1999).

[22] J. A. Lott, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, N. A. Maleev, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, M. V. Maximov, B. V. Volovik, Z. I. Alferov und D. Bimberg, Electron. Lett. **36**, 1384 (2000).

[23] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, L. Shi und H. Hanafi, Appl. Phys. Lett. **69**, 1232 (1996).

[24] K. Koike, K. Saitoh, S. Li, S. Sasa, M. Inoue und Y. Yano, Appl. Phys. Lett. **76**, 1464 (2000).

[25] K. Imamura, Y. Sugyama, Y. Nakata, S. Muto und N. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1445 (1995).

[26] H. Sakaki, G. Yusa, T. Someya, Y. Ohno, T. Noda, H. Akiyama, Y. Kadoya und H. Noda, Appl. Phys. Lett **67**, 3444 (1995).

[27] G. Yusa und H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **70**, 345 (1997).

[28] J. J. Finley, M. Skalitz, M. Arzberger, A. Zrenner, G. Böhm und G. Abstreiter, Appl. Phys. Lett. **73**, 2618 (1998).

[29] Y. Sugiyama, Y. Nakata, S. Muto, T. Futasugi und N. Yokoyama, IEEE J. Selec. Top. Quant. Electr. **4**, 880 (1998).

[30] S. Muto, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 210 (1995).

[31] F. Hatami, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, J. Böhrer, F. Heinrichsdorff, M. Beer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele, J. Heydenreich, U. Richter, S. V. Ivanov, B. Y. Meltser, P. S. Kopev und Z. I. Alferov, Appl. Phys. Lett. **67**, 656 (1995).

[32] B. R. Bennett, R. Magno und B. V. Shanabrook, Appl. Phys, Lett. **68**, 505 (1996).

[33] R. A. Hogg, K. Suzuki, K. Tachibana, L. Finger, K. Hirakawa und Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. **72**, 2856 (1998).

[34] K. Suzuki, R. A. Hogg und Y. Arakawa, J. Appl. Phys. **85**, 8349 (1999).

[35] R. Magno, B. R. Bennett und E. R. Glaser, J. Appl. Phys. **88**, 5843 (2000).

[36] H. Kroemer und G. Griffiths, IEEE Electron Device Lett. **EDL-4**, 20 (1983).

[37] E. J. Caine, S. Subbana, H. Kroemer, J. L. Merz und A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett. **45**, 1123 (1984).

[38] G. W. Turner, H. K. Choi und M. J. Manfra, Appl. Phys. Lett. **72**, 876 (1998).

[39] R. Heitz, F. Guffarth, I. Mukhametzhanov, M. Grundmann, A. Madhukar und D.Bimberg, Phys. Rev. B **62**, 16881 (2000).

[40] U. Bockelmann und T. Egeler, Phys. Rev. B **42**, 8947 (1990).

[41] R. Heitz, H. Born, Guffarth, O. Stier, A. Schliwa, A. Hoffmann und D. Bimberg, Phys. Rev. B **64**, 241305 (2001).

[42] B. Ohnesorge, M. Albrecht, J. Oshinowo, A. Forchel und Y. Arakawa, Phys. Rev. B **54**, 11532 (1996).

[43] R. Heitz, M. Veit, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann und D. Bimberg, Phys. Rev. B **56**, 10435 (1997).

[44] Ferreira und G. Bastard, Appl. Phys. Lett. **74**, 2818 (1999).

[45] T. Inoshita und H. Sakaki, Phys. Rev. B **46**, 7260 (1992).

[46] C. Weissbuch und B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures*, Academic, Boston, 1991.

[47] N. N. Ledentsov, J. Böhrer, M. Beer, F. Heinrichsdorff, M. Grundmann, D. Bimberg, S. V. Ivanov, B. Y. Meltser, S. V. Shaposnikow, I. N. Yassievich, N. N. Faleev, P. S. Ko'pev und Z. I. Alferov, Phys. Rev. B **52**, 14058 (1995).

[48] P. Mikhailova und A. N. Titkov, Semicond. Sci. Technol. **9**, 1279 (1994).

[49] R. Zimmermann und D. Bimberg, Phys. Rev. B **47**, 15789 (1993).

[50] W. W. Chow und H. C. Schneider, Appl. Phys. Lett. **78**, 4100 (2001).

[51] G. W. Turner, H. K. Choi und H. Q. Le, J. Vac. Sci. Technol. B **13** (1994).

[52] D. W. Stokes, L. J. Olafsen, W. W. Bewley, I. Vurgaftman, C. L. Felix, E. H. Aifer, J. R. Meyer und M. J. Yang, J. Appl. Phys. **86**, 4729 (1999).

[53] J. R. Meyer, C. L. Felix, W. W. Bewley, I. Vurgaftman, E. H. Aifer, L. J. Olafson, J. R. Lindle, C. A. Hoffman, M. J. Yang, B. R. Shanabrook, H. Lee, C. H. Lin, S. S. Pei und R. H. Miles, App. Phys. Lett. **20**, 2857 (1998).

[54] J. T. Olesberg, M. E. Flatte, T. C. Hasenberg und C. H. Grein, J. Appl. Phys. **89**, 3283 (2001).

[55] H. Lee, L. J. Olafsen, R. J. Menna, W. W. Bewley, R. U. Martinelli, I. Vurgaftman, D. Z. Garbuzov, C. L. Felix, M. Maiorov, J. R. Meyer, J. C. Connolly, A. R. Sugg und G. H. Olsen, Electron. Lett. **35**, 1743 (1999).

[56] J. L. Pan, Phys. Rev.B **46**, 3977 (1992).

[57] R. Heitz, O. Stier, Mukhametzhanov, A. Madhukar und D. Bimberg, Phys. Rev. B **62**, 11017 (2000).

[58] R. Heitz, I. Mukhametzhanov, O. Stier, A. Madhukar und D. Bimberg, Phys. Rev. Lett. **83**, 4654 (1999).

[59] R. Heitz, I. Mukhametzhanov, A. Madhukar, A. Hoffmann und D. Bimberg, J. Electr. Mat. **28**, 520 (1999).

[60] P. W. Fry, I. E. Itskevich, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, J. J. Finley, J. A. Barker, E. P. O'Reilly, L. R. Wilson, I. A. Larkin, P. A. Maksym, M. Hopkinson, M. Al-Khafaji, J. P. R. David, A. G. Cullis, G. Hill und J. C. Clark, Phys. Rev. Lett. **84**, 733 (2000).

[61] W. Sheng und J.-P. Leburton, Phys. Rev. B **63**, 161301 (2001).

[62] O. Stier, M. Grundmann und D. Bimberg, Phys. Rev. B **59**, 5688 (1999).

[63] O. Stier, *Electronic and Optical Propertiers of Quantum dots and Wires*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2001.

[64] M. Grundmann, O. Stier und D. Bimberg, Phys. Rev. B **52**, 11969 (1995).

[65] G. Liu und S. L. Chuang, Phys. Rev. B **65**, 65 (2002).

[66] K. Brunner, U. Bockelmann, G. Abstreiter, M. Walther, G. Böhm, G. Tränkle und G. Weimann, Phys. Rev. Lett. **69**, 3216 (1992).

[67] R. Nötzel, T. Fukui, H. Hasegawa, J. Temmyo und T. Tamamura, Appl. Phys. Lett. **65**, 2854 (1994).

[68] T. Wang und A. Forchel, Appl. Phys Lett. **73**, 1847 (1996).

[69] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse und G. L. Roux, Appl. Phys. Lett. **47**, 1099 (1985).

[70] N. Carlsson, W. Seifert, A. Petersson, P. Castrillo, M. E. Pistol und L. Samuelson, Appl. Phys. Lett. **65**, 3093 (1994).

[71] A. Ponchet, A. L. Corre, H. L. 'Haridon, B. Lambert und S. Salaün, Appl. Phys. Lett. **67**, 1850 (1995).

[72] T. Utzmeier, P. Postigo, J. Tamayo, R. Garcia und F. Briones, Appl. Phys. Lett. **69**, 2674 (1996).

[73] E. Alphandery, R. J. Nicolas, N. J. Mason, B. Zhang, P. Möck und G. R. Booker, Appl. Phys. Lett. **74**, 2041 (1999).

[74] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kop'ev und D. Bimberg, Phys. Rev. Lett. **75**, 2968 (1995).

[75] C. W. Snyder, J. F. Mansfield und B. G. Orr, Phys. Rev. B **46**, 9551 (1992).

[76] Y. Ebiko, S. Muto, D. Suzuki, S. Itoh, K. Shiramine, Y. Nakata und N. Yokoyama, Phys. Rev. Lett. **80**, 2650 (1998).

[77] C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler und L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **77**, 3032 (1991).

[78] L. Vanderbilt und K. Wickham, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **202**, 555 (1991).

[79] I. Daruka und A.-L. Barabási, Phys. Rev. Lett. **79**, 3708 (1997).

[80] K. Nakajima, Jap. J. Appl. Phys. **38**, 1875 (1999).

[81] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, P. S. Kop'ev und D. Bimberg, Surf. Sci. **352-354**, 117 (1996).

[82] S. Ruvimov, P. Werner, K. Scheerschmidt, U.Gösele, J. Heydenreich, U. Richter, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, P. S. Kopev und Z. I. Alferov, Phys. Rev. B **51**, 14766 (1995).

[83] M. Grundmann, private Mitteilung.

[84] R. Heitz, private Mitteilung.

[85] C. Herring, Phys. Rev. B **82**, 87 (1951).

[86] V. A. Shchukin und D. Bimberg, Appl. Phys. A **64**, 687 (1998).

[87] J. Floro, G. A. Lucadamo, E. Chason, L. B. Freund, M. Sinclair, R. D. Twesten und R. Q. Hwang, Phys. Rev. Lett. **80**, 4717 (1998).

[88] F. Heinrichsdorff, A. Krost, M. Grundmann, D. Bimberg, F. Bertram, J. Christen, A. Kosogov und P. Werner, J. Cryst. Growth **170**, 568 (1997).

[89] V. Bressler-Hill, S. Varma, A. Lorke, B. Z. Nosho, P. M. Petroff und W. H. Weinberg, Phys. Rev. Lett. **74**, 3209 (1995).

[90] A. Madhukar, T. R. Ramachandran, A. Konkar, I. Mukhametzhanov, W. Yu und P. Chen, Appl. Surf. Sci. **123/124**, 266 (1998).

[91] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, Y. M. Musikhin, V. B. Volovik, A. Schliwa, O. Stier, R. Heitz und D. Bimberg, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **618**, 79 (2000).

[92] A. L. Barabasi, Appl. Phys. Lett. **70**, 2565 (1997).

[93] I. Mukhametzhanov, Z. Wei, R. Heitz und A. Madhukar, Appl. Phys. Lett. **75**, 85 (1998).

[94] A. Madhukar, Q. Xie, P. Chen und A. Konkar, Appl. Phys. Lett. **64**, 2727 (1994).

[95] Y. Nakata, K. Mukai, M. Sugawara, K. Ohtsubo, H. Ishikawa und N. Yokoyama, J. Cryst. Growth **208**, 93 (2000).

[96] J. A. Venables, G. D. Spiller und M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. **47**, 399 (1984).

[97] M. Meixner, E. Schöll, V. A. Shchukin und D. Bimberg, Phys. Rev. Lett. **87**, 236101 (2001).

[98] L. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler und N. Moll, Phys. Rev. Lett. **82**, 4042 (1999).

[99] L. G. Wang, P. Kratzer, N. Moll und M. Scheffler, Phys. Rev. B **62**, 1898 (2000).

[100] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press, London, zweite auflage edition, 1999.

[101] W. Richter, *Physics of Metal Organic Chemical Vapor Deposition*, volume 26 of *Festkörperprobleme*, Vieweg, Braunschweig, 1986.

[102] M. Behet, B. Stoll und K. Heime, J. Cryst. Growth **135**, 434 (1994).

[103] C. A. Wang, S. Salim, K. F. Jensen und A. C. Jones, J. Cryst. Growth **170**, 55 (1997).

[104] C. Giesen, *Einsatz neuartiger Quelle in der metallorganischen Gasphaseepitaxie von Al(Ga)AsSb für Bauelementanwendungen*, Dissertation, Reihnisch-Westfälisch Technische Hochschule Aachen, 2001.

[105] C. Agert, P. S. Gladkov und A. W. Bett, Sem. Sci. Technol. **17**, 39 (2002).

[106] R. W. G. J. Shin. A. Verma, G. B. Stringfellow, J. Cryst Growth **143**, 15 (1994).

[107] C. Giesen, private Mitteilung.

[108] A. Biefeld, A. Allerman, S. Kurtz und K. Baucom, J. Cryst. Growth **195**, 365 (1998).

[109] C. Agert, R. Becker, V. Hinkov, O. V. Sulima und A. W. Bett, Novel device structures for infrared solar cells based on GaSb pn-homojunctions, pn-heterojunctions, and tandem cells, in *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Seite 372, München, 2001.

[110] C. A. Wang, H. K. Choi, D. C. Oakley und G. W. Charache, J. Cryst. Growth **195**, 346 (1998).

[111] C. A. Wang, M. C. Finn, S. Salim, K. F. Jensen und A. C. Jones, Appl. Phys. Lett. **67**, 1384 (1995).

[112] C. A. Wang, J. Cryst. Growth **170**, 725 (1997).

[113] R. M. Biefeld, S. R. Kurtz und A. A. Allerman, J. Electron. Mater. **26**, 903 (1997).

[114] C. Giesen, M. Beerbom, X. Xu und K. Heime, J. Cryst. Growth **195**, 85 (1998).

[115] C. Giesen, A. Szymakowski, S. Rushworth, M. Heuken und K. Heime, J. Cryst. Growth **221**, 450 (2000).

[116] C. Agert, P. Lanyi und A. W. Bett, J. Cryst. Growth **225**, 426 (2001).

[117] A. Aardvark, N. J. Mason und P. J. Walker, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **35**, 207 (1997).

[118] S. K. Haywood, A. B. Henriques, N. J. Mason, R. J. Nicholas und P. J. Walker, Semicond. Sci. Technol. **3**, 315 (1988).

[119] F. Pascal, F. Delannoy, J. Bougnot, L. Gouskov, G. Bougnot, P. Grosse und J. Kaoukab, Electr. Mater. **19**, 187 (1997).

[120] K. Tateno, Y. Kohama und C. Amano, J. Cryst. Growth **172**, 5 (1997).

[121] E. Richter, P. Kupras, D. Gutsche und M. Weyers, J. Electr. Mat. **234**, 1719 (1995).

[122] F. Heinrichsdorff, *MOCVD growth and laser applications of In(Ga)As/GaAs Quantum Dots*, Dissertation, TU Berlin, 1997.

[123] I. Häusler, *TEM-Untersuchungen wachstumskorrelierter Eigenschaften von selbstorganisierten GaSb/GaAs -Quantenpunkten*, Diplomarbeit, Humboldt Universität zu Berlin, 2002.

[124] A. Rosenauer und D. Gerthsen, Ultramicroscopy **76**, 49 (1999).

[125] D. V. Lang, J. Appl. Phys. **45**, 3023 (1974).

[126] P. Blood und J. W. Orton, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*, Academic Press Limited, London, 1992.

[127] C. Kapteyn, *Carrier Emission and Electronic Properties of Self-Organized Semiconductor Quantum Dots*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2001.

[128] V. Türck, *Elektronische Eigenschaften einzelner Halbleiterquantenpunkte*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2001.

[129] H. Eisele, *Cross-Sectional Scanning Tunneling Microscopy of InAs/GaAs Quanteum Dots*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2002.

[130] N. Georgiev und T. Mozume, J. Cryst. Growth **209**, 247 (2000).

[131] J. Steinshnider, J. Harper, M. Weimer, C. H. Lin, S. Pei und D. H. Chow, Phys. Rev. Lett. **85**, 4562 (2000).

[132] A. Rosenauer, S. Kaiser, T. Reisinger, J. Zweck und W. Gebhardt, Optik **102**, 63 (1996).

[133] J. S. Blakemore, J. Appl. Phys. **53**, R123 (1982).

[134] W. F. Boyle und R. J. Sladek, Phys. Rev. B **11**, 2933 (1975).

[135] J. P. Malzac, F. Royo, P. Masri und J. Camassel, Heteroepitaxy of GaAsSb on InP, volume 16, Seite 5444, Montellier, 1995, Singapure: World Scientific.

[136] M. Peter, N. Herres, F. Fuchs, K. Winkler, K.-H. Bachem und J. Wagner, Appl. Phys. Lett. **74**, 410 (1999).

[137] F. Hatami, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, F. Heinrichsdorff, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P.Werner, V. M. Ustinov, P. Kopev und Z. I. Alferov, Phys. Rev. B **57**, 4635 (1998).

[138] M. Strassburg, V. Kutzer, U. W. Pohl, A. Hoffmann, I. Broser, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, A. Rosenauer, U. Fischer, D. Gerthsen, I. L. Krestnikov, M. V. Maximov, P. S. Kopev und Z. Alferov, Appl. Phys. Lett. **72**, 942 (1998).

[139] I. L. Krestnikov, M. Straßburg, M. Caesar, A. Hoffmann, U. W. Pohl, D. Bimberg, N. N. Ledentsov, P. S. Kopev, Z. I. Alferov, D. Litvinov, A. Rosenauer und D. Gerthsen, Phys. Rev. B **60**, 8695 (1999).

[140] R. M. Graham, A. C. Jones, N. J. Mason, R. Rushworth, L. Smith und P. J. Walker, J. Cryst. Growth **145**, 363 (1994).

[141] B. M. Kinder und E. M. Goldys, Appl. Phys. Lett **73**, 1233 (1998).

[142] J. Gérard, J. B. Génin, J. Levebre, J. M. Moison, N. Lebouché und F. Barthe, J. Cryst. Growth **150**, 351 (1995).

[143] 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 und J. Heydenreich, Solid-State Electron. **40**, 785 (1996).

[144] M. Arzberger, *Wachstum, Eingenschaften und Anwendungen selbstorganisierter InAs-Quantenpunkte*, Dissertation, TU München, 2001.

[145] A. Passaseo, R. Rinaldi, M. Longo, S. Antonaci, A. L. Convertino, R. Cingolani, A. Taurino und M. Catalano, J. Appl. Phys. **89**, 4341 (2001).

[146] P. Schittenhelm, M. Gail, J. Brunner, J. F. Nützel und G. Abstreiter, Appl. Phys. Lett. **67**, 1292 (1995).

[147] O. G. Schmidt, *Fundamental studies of self-assembled nanostructures based on the SiGeC and SiGe material system*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1999.

[148] O. G. Schmidt und K. Eberl, Phys. Rev. B **61**, 13721 (2000).

[149] N. Kirstaedter, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V. M. Ustinov, S. S. Ruvimov, M. V. Maximov, P. S. Kopev, Z. I. Alferov, U. Richter, P. Werner, U. Gösele und J. Heydenreich, Electr. Lett. **30**, 1416 (1994).

[150] D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin und D. G. Deppe, Appl. Phys. Lett. **73**, 2564 (1998).

[151] J. Weis, R. J. Haug, K. v. Klitzing und K. Ploog, Phys. Rev. Lett. **71**, 4019 (1993).

[152] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).

[153] G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg und R. S. Williams, Science **279**, 353 (1998).

[154] T. Wiebach, M. Schmidtbauer, M. Hanke, H. Raidt und R. Köhler, Phys. Rev. B **61**, 5571 (2000).

[155] M. Berti, A. V. Drigo, G. Rossetto und G. Torzo, J. Vac. Sci. Technol.B **15**, 1794 (1997).

[156] F. Hatami, W. T. Masselink und L. Schrottke, Appl. Phys. Lett. **78**, 2163 (2001).

[157] V. Holý, G. Springholz, M. Pinczolits und G. Bauer, Phys. Rev. Lett. **83**, 356 (1999).

[158] E. Steinmetz, *In-situ Wachstumsuntersuchungen zur selbstorganisierten Ausbildung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs (001)-Oberflächen*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2001.

[159] K. Suzuki, R. A. Hogg, K. Tachibaba und Y. Arakawa, Jap. J. Appl. Phys. **37**, 203 (1998).

[160] E. R. Glaser, B. R. Bennett, B. V. Shanabrook und R. Magno, Appl. Phys. Lett. **68**, 3614 (1996).

[161] Motlan, E. M. Goldys und T. L. Tansley, J. Cryst. Growth **236**, 621 (2002).

[162] D. Leonard, K. Pond und P. M. Petroff, Phys. Rev. B **50**, 11687 (1994).

[163] A. Sasaki, Thin Solid Films **267**, 24 (1995).

[164] N. Kobayashi, T. R. Ramachandran, P. Chen und A. Madhukar, Appl. Phys. Lett. **68**, 3299 (1996).

[165] R. Heitz, T. R. Ramachandran, A. Kalburge, Q. Xie, I. Mukhametzhanov, P. Chen und A. Madhukar, Phys. Rev. Lett. **78**, 4071 (1997).

[166] K. Nishi, R. Mirin, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, P. M. Petroff und A. C. Gossard, J. Appl. Phys. **80**, 3466 (1996).

[167] T. R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie und P. Chen, J. Vac. Sci. Technol.B **16**, 1330 (1998).

[168] H. Sunamura, N. Usami, Y. Shiraki und S. Fukatsu, Appl. Phys. Lett. **66**, 3024 (1995).

[169] J. Tersoff, Phys. Rev. B **43**, 9377 (1991).

[170] B. J. Spencer, P. W. Vorhees und S. H. Davis, J. Appl. Phys. **73**, 4955 (1993).

[171] C. Heyn, Phys. Rev. B **64**, 165306 (2001).

[172] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars und P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).

[173] H. Lee, R. Lowe-Webb, T. J. Johnson, W. Yang und P. C. Sercel, Appl. Phys. Lett. **73**, 3556 (1998).

[174] F. M. Ross, J. Tersoff und R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **80**, 984 (1998).

[175] I. Mukhametzhanov, R. Heitz, J. Zeng, P. Chen und A. Madhukar, Appl. Phys. Lett. **73**, 1841 (1998).

[176] H. Kirmse, *Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen von II-VI-Verbindungshalbleitern unterschiedlicher Dimensionierung*, Dissertation, Humboldt Universität zu Berlin, 2000.

[177] J. Marquez, L. Geelhaar und K. Jacobi, Appl. Phys. Lett. **78**, 2309 (2001).

[178] H. Eisele, O. Flebbe, T. Kalka, C. Preinesberger, F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg und M. Dähne-Prietsch, Appl. Phys. Lett. **75**, 106 (1999).

[179] M. Yano, H. Yokose, A. Iwai und M. Inoue, J. Cryst. Growth **111**, 609 (1991).

[180] T. Wang und A. Forchel, J. Appl. Phys. **85**, 2591 (1999).

[181] J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishicia und Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. **68**, 1421 (1994).

[182] R. E. Welser und L. J. Guido, Appl. Phys. Lett. **68**, 912 (1996).

[183] W. Stolz, J. Cryst. Growth **209**, 272 (2000).

[184] F. Heinrichsdorff, A. Krost, D. Bimberg, A. O. Kosogov und P. Werner, Appl. Surf. Sci. **123/124**, 352 (1998).

[185] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **81**, 3183 (1998).

[186] H. Toyoshima, T. Niwa, J. Yamazaki und A. Okamoto, Appl. Phys. Lett. **63**, 821 (1991).

[187] A. Krost, F. Heinrichsdorff, D. Bimberg, A. Darhuber und G. Bauer, Appl Phys. Lett. **68**, 785 (1996).

[188] A. D. Prins, D. J. Dunstan, J. D. Lambkin, E. P. O'Reilly, A. R. Adams, R. Pritchard, W. S. Truscott und K. E. Singer, Phys. Rev. B **47**, 2191 (1993).

[189] T. Anan, K. Nishi, S. Sugou, M. Yamada, K. Tokutome und A. Gomyo, Electron. Lett. **34**, 2127 (1998).

[190] S. Ji, G. Agarwala, D. Huang, J. Chyi und H. Morkoc, Phys. Rev. B **38**, 10571 (1988).

[191] M. Peter, K. Winter, M. Maier, N. Herres, J. Wagner, D. Fekete, K. H. Bachem und D. Richards, Appl. Phys. Lett. **67**, 2639 (1995).

[192] R. Teissier, J. C. Harmand, G. Ungaro und G. L. Roux, J. Appl. Phys. **89**, 5473 (2001).

[193] M. E. Rubin, H. R. Blank, M. A. Chin, H. Kroemer und V. Narayanamurti, Appl. Phys. Lett. **70**, 1590 (1997).

[194] M. E. Rubin, H.-R. Blank, M. Chin, H. Kroemer und V. Narayanamurti, Physica E **2**, 682 (1998).

[195] E. T. Chidley, S. K. Haywood, R. E. Mallard, N. J. Mason, R. J. Nicholas, P. J. Walker und R. J. Warburton, Appl. Phys. Lett **54**, 1241 (1989).

[196] O. Blum und J. F. Klem, Phot. Technol. Lett. **12**, 771 (2000).

[197] T. Anan, M. Yamada, N. K, K. Kurihara, K. Tokutome, A. Kamei und S. Sugou, Electron. Lett. **37**, 566 (2001).

[198] Motlan, E. M. Goldys und Dao, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 291 (2002).

[199] S. Raymond, S. Fafard, P. J. Poole, A. Wojs, P. Hawrylak, S. Charbonneau, D. Leonard, R. Leon, P. M. Petroff und J. L. Merz, Phys. Rev. B **54**, 11548 (1996).

[200] U. E. H. Lahfeld, F. B. Pedersen und P. C. Hemmer, Phys Rev B **52**, 2697 (1995).

[201] G. Döhler, Surf. Sci. **98**, 108 (1980).

[202] G. Olbright, W. S. Fu, A. Owyoung, J. F. Klem, R. Binder, I. Galbraith und S. W. Koch, Phys. Rev. Lett. **66**, 1358 (1991).

[203] C. K. Sun, G. Wang, J. E. Bowers, B. Brar, H. R. Blank und H. Kroemer, Appl. Phys. Lett **68**, 1543 (1996).

[204] H. Born, L. Müller-Kirsch, R. Heitz, A. Hoffmann und D. Bimberg, Phys. Stat. Sol. (b) **228**, 3 (2001).

[205] R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, M. Grundmann, P. Chen, A. Hoffmann, A. Madhukar und D. Bimberg, Phys. Rev. B **57**, 9050 (1998).

[206] R. Heitz, I. Mukhametzhanov, A. Madhukar, A.Hoffmann und D.Bimberg, J. Electron. Mat. **28**, 520 (1999).

[207] C. M. A. Kapteyn, F. Heinrichsdorff, O. Stier, R. Heitz, M. Grundmann, N. D. Zakharov und D. Bimberg, Phys. Rev. B **60**, 14265 (1999).

[208] C. M. A. Kapteyn, M. Lion, R. Heitz, D. Bimberg, P. N. Brunkov, B. V. Volovik, S. G. Konnikov, A. R. Kovsh und V. M. Ustinov, Appl. Phys. Lett. **76**, 1573 (2000).

[209] C. A. Kapteyn, M. Lion, R. Heitz, D. Bimberg, C. Miesner, T. Asperger, K. Brunner und G. Abstreiter, Phys. Stat. Sol. (b) **224**, 261 (2001).

[210] D. Stievenard, X. Boddaert und J. C. Bourgoin, Phys. Rev. B **34**, 4048 (1986).

[211] J. W. Matthews und A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).

[212] P. Dowd, W. Braun, D. J. Smith, C. M. Ryu, C. Z. Guo, S. L. Chen, U. Koelle, S. R. Johnson und Y. H. Zhang, Appl. Phys. Lett. **75**, 1267 (1999).

[213] J. F. Klem, O. Blum, S. R. Kurtz, I. J. Fritz und K. D. Choquette, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1605 (2000).

[214] R. Kaspi und K. R. Evans, Appl. Phys. Lett. **67**, 819 (1995).

[215] S. R. Johnson, P. Dowd, W. Braun, U. Koelle, C. M. Ryu, M. Beaudoin, C.-Z. Guo und Y.-H. Zhang, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1545 (2000).

[216] G. Medeiros-Ribeiro, R. L. Maltez, A. A. Bernussi, D. Ugarte und W. d. Carvalho, J. Appl. Phys. **89**, 6548 (2001).

[217] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen und N. P. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. **75**, 2542 (1995).

[218] G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall und J. S. Harris, Phys. Rev. Lett. **76**, 952 (1996).

[219] N. N. Ledentsov, V. A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Böhrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kopev, S. V. Zaitsev, N. Y. Gordeev, Z. I. Alferov, A. I. Borovkov, A. O. Kosogov, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele und J. Heydenreich, Phys. Rev. B **54**, 8743 (1996).

[220] R. Heitz, I. Mukhametzhanov, P. Chen und A. Madhukar, Phys. Rev. B **58**, R10151 (1998).

[221] R. L. Sellin, C. Ribbat, M. Grundmann, N. N. Ledentsov und Bimberg, Appl. Phys. Lett. **78**, 1207 (2001).

[222] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits und G. Bauer, Science **282**, 734 (1998).

[223] Q. Xie, J. L. Brown und J. E. V. Nostrand, Appl. Phys. Lett. **78**, 2491 (2001).

[224] C. Kapteyn, J. Ehehalt, R. Heitz, D. Bimberg, G. E. Cirlin, V. M. Ustinov und N. N. Ledentsov, Optical memory concepts with self-organized quantum dots - material systems and energy-selective charging, in *Proc. 10th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology*, Seite 271, St. Petersburg, 2002.

[225] K. Mukai, Y. Nakata, K. Otsubo, M. Sugawara, N. Yokoyama und H. Ishikawa, Phot. Technol. Lett. **11**, 1205 (1999).

[226] M. V. Maximov, A. F. Tsatsul'nikov, B. V. Volovik, D. S. Sizov, Y. M. Shernyakov, I. N. Kaiander, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, S. S. Mikhrin, V. M. Ustinov und Z. I. Alferov, Phys. Rev. B **62**, 16671 (2000).