In-situ Wachstumsuntersuchungen zur selbstorganisierten Ausbildung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs(001)-Oberflächen

vorgelegt von
Diplom-Physikerin
Elisabeth Steimetz
aus Bollendorf

Von der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der
Technischen Universität Berlin zur Erlangung des
akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Arbeit eingereicht: 19.11.2001
Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2002
Vorsitzender der Prüfungskomission: Prof. Dr. E. Sedlmayer
Berichter: Prof. Dr.W. Richter und Prof. Dr. D. Bimberg

Berlin 2002
D83

Abstract

In dieser Arbeit werden optische Methoden (Reflexions-Anisotropie Spektroskopie (RAS) und Spektroskopische Ellipsometrie (SE)) im Hinblick auf ihre Eignung zur Kontrolle der Formierung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs während des MOVPE-Wachstums eingesetzt. Hierbei werden alle Teilphasen der Herstellung von Quantenpunktschichten (Wachstum der 2D-Benetzungsschicht, Relaxation und Übergang zum 3D-Wachstum, Reifungsprozesse der InAs-Nanostrukturen und schließlich Überwachsen der Gesamtstruktur mit der GaAs-Deckschicht) untersucht. Ergebnisse dieser Arbeit sind: auch in der MOVPE steht in Analogie zum RHEED in der MBE, mit RAS eine Methode zur Verfügung, mit welcher der Übergang im Wachstumsmodus direkt beobachtet und exakt bestimmt werden kann. Veränderungen der Oberflächenstöchiometrie sind mittels RAS sowohl während des 2D-Wachstums als auch im 3D-Inselmodus zugänglich (wo RHEED keine Information mehr liefert). Bei einer Photonenenergie von 2.6 eV beobachtet man in den RAS-Spektren InAs-schichtdickenabhängige Rekonstruktionsänderungen, die zu einer in-situ Bestimmung der 2D-Schichtdicke, einer genauen Bestimmung des Zeitpunktes der Inselbildung und der teilweisen Auflösung der Benetzungsschicht zugunsten der Inseln, genutzt werden kann. Gleichzeitige Ellipsometrie-Messungen liefern Informationen über Morphologieänderungen und sind somit vor allem zur Kontrolle des 2D-3D-Überganges und der Replanarisierung beim Überwachsen mit GaAs geeignet.

Des Weiteren werden Untersuchungen zur Inselreifung und zum Einfluß der Arsen-Quelle auf die Inselbildung durchgeführt. Auch die Indiumsegregation sowohl während des Überwachsens mit GaAs als auch in Wachstumsunterbrechungen bei nur partiell bedeckten Inseln kann dank der Stöchiometrie-Sensitivität im RAS-Signal beobachtet werden. Die Replanarisierung der Oberfläche beim Überwachsen der Inseln mit einer GaAs-Deckschicht kann anhand optischer in-situ Verfahren optimiert werden.

Beim Wachstum von Quantenpunkt-Stapeln werden anhand der in-situ Untersuchungen verbesserte Wachstumsprozeduren entwickelt, die es erlauben, zu große Inseln nachträglich aufzulösen und somit die Inselgröße zu homogenisieren. Die gute optische und strukturelle Qualität der so hergestellten Schichten wird in ex-situ PL- und TEM-Aufnahmen verifiziert.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

1. ,,Stranski-Krastanov-Formation of InAs-Quantum Dots Monitored During Growth by Reflectance Anisotropy Spectroscopic Ellipsometry“,
   E. Steimetz, F. Schienle, J.-T. Zettler, W.Richter,
   J. Crystal Growth, Vol. 170 (1997), 208-214.

2. ,,Optical monitoring of the development of InAs dots on GaAs(001) by reflectance anisotropy spectroscopy“,
   E. Steimetz, J.-T. Zettler, W. Richter, D. I. Westwood, D. A. Woolf, Z. Sobiesierski,
   J. Vac. Sci. Technol. B14 (1996) 3058-3064.

3. ,,In-situ Monitoring of InAs-on-GaAs Quantum Dot Formation in MOVPE by Reflectance-Anisotropy-Spectroscopy and Ellipsometry“,
   E. Steimetz, J.-T. Zettler, F. Schienle, T. Trepk, T. Wethkamp, W. Richter, I. Sieber,
   Appl. Surf. Science 107 (1996) 203-211.

4. ,,In-situ control of InAs Quantum dot evolution in MBE, MOVPE and MOMBE“,
   E. Steimetz, F. Schienle, J.-T. Zettler, W. Richter, D. Westwood, Z. Sobiesierski, C. Matthai, B. Junno, M. Miller, L. Samuelson,
   Proceedings of 23^{rd} Int. Conf. On the Physics of Semiconductors, M. Scheffler and R. Zimmermann (eds.), Berlin (1996) 1297-1300.

5. ,,Advantages of tertiarybutylarsine as group V precursor for the Stranski-Krastanov QD-formation in MOPVE“,
   E. Steimetz, J.-T. Zettler, F. Schienle, K. Haberland, T. Trepk, W. Richter,
   Proceedings of the 7^{th} European Workshop on MOVPE , Berlin 1997.

6. ,,The effect of different group V precursors on the evolution of quantum dots monitored by optical in situ measurements“,
   E. Steimetz, W. Richter, F. Schienle, D. Fischer, M. Klein, J.-T. Zettler,
   Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) 1483-1486.

7. ,,On the development of InAs on GaAs(001) as measured by reflectance anisotropy spectroscopy: continuous and islanded films“,
   D.I. Westwood, Z. Sobiesierski, E. Steimetz, T. Zettler, W. Richter,
   Appl. Surf. Sc. 123/124 (1998) 347-351.

8. ,,Processes of quantum dot formation in the InAs on GaAs(001) system: A reflectance anisotropy spectroscopyl“,
D.I. Westwood, Z. Sobiesierski, E. Steimetz, T. Zettler, W. Richter,
J. Vac. Sci. Technol. B 16 (4) 1998, 2358.

9. ,,Indium segregation effects during GaAs cap-layer growth on InAs-quantum dots monitored by reflectance anisotropy spectroscopy“,
E. Steimetz, T. Wehnert, T. Trepk, J.-T. Zettler, W. Richter,
Proceedings of the 6^{th} Int. Symposium NANOSTRUCTURES: Physics and Technology, Ioffe Institute, St. Petersburg, (1998), 260.

10. ,,GaAs cap layer growth and In-segregation effects on self-assembled InAs-quantum dots monitored by optical techniques“,
E. Steimetz, T. Wehnert, K. Haberland, J.-T. Zettler, W. Richter,
J. Crystal Growth, 195 (1998) 530-539.

11. ,,Optimizing the growth prodedure for InAs quantum dot stacks by optical in-situ techniques“,
E. Steimetz, T. Wehnert, H. Kirmse, F. Poser, J.-T. Zettler, W. Neumann, W. Richter,
J. Cryst. Growth 221, (2000) 592-598.

12. ,,Optimized growth procedure for self-organized InAs quantum dots“,
E. Steimetz, T. Wehnert, P. Kratzer, L.G. Wang, Q.K.K. Liu, J.-T. Zettler, W. Neumann, M. Scheffler, and W. Richter,
In: Proceddings of the 25^{th} International conference on the Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, September 17-22, 2000, N. Miura, T. Ando (eds.)
Springer Proceedings in Physics; Vol. 87, 387.

13. ,,Island dissolution during capping layer growth interruption“ ,
L.G. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler, Q.K.K. Liu,
Appl. Phys. A 73, 161-165 (2001).

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlegendes **5**
2.1 Eigenschaften von Quantenpunkten 6
2.2 Methoden zur Herstellung von Quantenpunkten 9
2.3 Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus 10
2.4 Selbstorganisation 13

3 Experimentelles **17**
3.1 Spezifika der genutzten Epitaxie Anlagen 17
3.2 Optische in-situ Messverfahren 23
3.2.1 Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie 24
3.2.2 Spektroskopische Ellipsometrie 25
3.3 Vergleich der optischen Verfahren 27
3.4 Ex-situ Charakterisierung 29

4 Oberflächen **31**
4.1 GaAs(001)-Oberflächen 32
4.2 InAs(001)-Oberflächen 36

5 Wachstum von InAs auf GaAs(001) **39**
5.1 2D-Wachstum von InAs auf GaAs(001) 39
5.1.1 RAS-Messungen an Submonolagen InAs/GaAs(001) . . 39
5.1.2 RHEED-Untersuchungen 41
5.2 Der 2D-3D-Übergang 47
5.3 Beobachtung des 2D-3D-Übergangs in Echtzeit 51
5.4 Wachstum nach dem 2D-3D Übergang 56
5.5 Modellvorstellung aus bish. Untersuchungen 58
5.6 Bestimmung der InAs Wachstumsrate 60
5.7 Einfluss Wachstumsparameter auf Inselbildung 64
5.7.1 Temperaturvariation 64

5.7.2 Variation der InAs-Wachstumsrate 67
5.7.3 Einfluss des Arsenangebots 68
5.7.4 Einfluss der As-Quelle 70
5.8 Entwicklung der Inseln 74
5.8.1 Inselreifung durch Tempern 74
5.8.2 Reifungsuntersuchungen in MOVPE, CBE und MBE . 76
5.8.3 Einfluss der As-Quelle auf die Reifungsprozesse 79
5.8.4 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse 81

6 GaAs-Deckschicht 83
6.1 Wachstum der GaAs-Deckschicht 83
6.2 Optimierung der Wachstumsparameter 84
6.2.1 Einfluss der GaAs-Wachstumsrate 84
6.2.2 Einfluss der Wachstumstemperatur 91
6.2.3 Einfluss des Totaldruckes 92
6.2.4 Wachstumsunterbrechung vor der Deckschicht 94
6.2.5 Einfluss der GaAs-Schichtdicke auf die Morphologie . . 97
6.2.6 Temperexperimente zur In-Segregation 98
6.2.7 Gezielte Materialumverteilung durch Wachstumsunterbrechung 100
6.2.8 Theorie zur Materialumverteilung 102
6.2.9 Eigenschaften der Proben nach Materialumverteilung . 106

7 Mehrfach-Quantenpunkt-Stapel 109
7.1 In-situ Kontrolle: Wachstum von QP-Stapeln 110
7.1.1 RAS finger-prints 110
7.1.2 Zeitaufgelöste Ellipsometriemessungen 111
7.1.3 Transiente RAS-Messungen zur Materialumverteilung . 113
7.2 Ex-situ Charakterisierung von QP-Stapeln 115

8 Zusammenfassung und Ausblick 119

9 Danksagung 123

Literaturverzeichnis 125

Kapitel 1

Einleitung

Die Herstellung niederdimensionaler Halbleiterstrukturen für Anwendungen in optischen Bauelementen stellt seit einigen Jahren einen Schwerpunkt der Festkörperforschung und -technologie dar [1]. Durch die Verringerung der Abmessungen von Halbleiterstrukturen in den Bereich der de Broglie Wellenlänge können quantenmechanische Effekte für derartige Bauelemente genutzt werden. Die Begrenzung in einer Dimension auf den Nanometerbereich in sogenannten Quantenfilmen (engl. quantum wells) findet seit vielen Jahren Anwendung in Halbleiterlasern [2]. Begrenzt man die Ausdehnung des Halbleiters in alle drei Raumrichtungen in Quantenpunkten (engl.: quantum dot), so ändert sich die Zustandsdichte hin zu diskreten Energieniveaus mit $\delta-$förmiger Zustandsdichte. Damit eröffnen sich mannigfaltige Möglichkeiten für neue Anwendungen [3]. Die Ausnutzung dieser quantenmechanischen Eigenschaften führt z.B. in optischen Bauelementen zu einer Verbesserung der Lasereigenschaften (schmalere spektrale Linienbreite, geringere Temperaturabhängigkeit, niedrigere Schwellstromdichte)[4, 5].

Die Realisierung von derartigen Quantenpunktstrukturen stellt jedoch noch eine Herausforderung dar: mittels optischer Lithographie sind Strukturgrößen unterhalb von 150 nm nicht erzielbar. Die Alternative, eine Strukturierung mittels Elektronenstrahllithographie, ist sehr aufwendig. Zusätzlich ergibt sich bei allen Lithographie beinhaltenden Verfahren das Problem von Grenzflächendefekten durch Ätzschritte nach der Lithographie, die die optischen Eigenschaften der Quantenpunkte stark herabsetzen.

Daher ist in den letzten Jahren ein Herstellungsverfahren, das gänzlich ohne Vorstrukturierung auskommt, ins Zentrum der Aufmerksamkeit gerückt: die Ausbildung von Inseln im sogenannten Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus. In diesem Wachstumsmodus kommt es auf Grund einer starken Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und abgeschiedenem Material (z.B. InAs auf GaAs-Substrat) zur „selbstorganisierten“ Ausbildung von

kleinen versetzungsfreien Inseln, deren Basislänge je nach Materialsystem 15-50 nm beträgt.

Die Herausforderung bei dieser einfach anmutenden Methode zur Herstellung von Quantenpunkten liegt im Erzielen einer homogenen Größenverteilung (< 10% Größenvariation) der entstehenden Inseln. Da es nur in einem schmalen Parameterfenster zur Ausbildung kleiner, versetzungsfreier und damit Quantenpunkt-tauglicher Strukturen kommt, stellt die Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens eine grosse Herausforderung dar. Beim Auffinden der optimalen Prozessparameter hatte die Molekularstrahlepitaxie, bei der routinemässig in-situ Charakterisierung mittels RHEED (Reflexion-High-Energy-Electron-Diffraction) zur Verfügung steht, zunächst bessere Startchancen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, auch während des MOVPE-Wachstums von Quantenpunkten in-situ Messmethoden zu etablieren, die eine Echtzeitkontrolle der Inselbildung ermöglichen. Hierzu werden die Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS) und die spektroskopische Ellipsometrie (SE)eingesetzt. Beide optische Verfahren haben deutliches Potenzial zum Studium von Oberflächenprozessen auf atomarer Ebene gezeigt. Mit dieser Arbeit sollen die Oberflächenprozesse während des Wachstums von InAs-Inseln auf GaAs und während des Überwachsens der Inseln mit einer GaAs-Deckschicht mit Hilfe dieser optischen Methoden erstmals untersucht werden. Hierbei steht zunächst das Verständnis der elementaren Oberflächenprozesse bei der Inselbildung (Rekonstruktionsänderungen, Ausbildung anisotroper Morphologien) und während des Deckschichtwachstums im Vordergrund.

Kinetische Prozesse (Diffusion) führen vor allem in der Gasphasentechnik (MOVPE) leicht zur Ausbildung relaxierter großer Inseln (hier „Cluster“genannt; Ausdehnung >30 nm im Materialsystem InAs/GaAs), die die Anwendungen der Quantenpunktschichten in optischen Bauelementen verhindern können. Deshalb ist gerade in diesem Herstellungsverfahren eine in-situ Kontrolle, die die reproduzierbare Ausbildung kleiner Quantenpunkte kontrolliert und künftig garantiert, besonders wichtig. Für die künftige Anwendung von Quantenpunkt-basierenden Bauelementen im industriellen Massstab ist eine in-situ Kontrolle sowohl für die Reproduzierbarkeit des Prozesses als auch für ein up scaling von Prozessen von kleinen Forschungsreaktoren auf grosse Massenherstellungsanlagen dringend notwendig.

Die Dichte der Inseln kann bei günstiger Wahl der Wachstumsparameter bis zu $10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ betragen. Durch Übereinanderstapeln von Quantenpunktschichten kann die Quantenpunktanzahl noch vervielfacht und damit die Effizienz der Bauelemente gesteigert werden. Dieses Verfahren des Stapelns von Quantenpunkten ist jedoch durch die Akkumulation von Verspannungen und Probleme bei der Replanarisierung der 3-dimensionalen Insel-Oberfläche

schwer handhabbar. Beim Überwachsen der InAs-Inseln mit GaAs spielen Segregations- und Durchmischungseffekte, d.h. ein Aufschwimmen des Indiums bzw. ein Verschleppen in die GaAs-Schicht, eine grosse Rolle. Diese Effekte wirken sich nachträglich auf die optischen Eigenschaften (gezielte Emissionswellenlänge 1.3 oder 1.5 μm) aus. Die Mechanismen, die zur In-Segregation führen, sind bisher nicht vollständig geklärt. Beim Überwachsen der Inseln mit GaAs könnte aber die Überwachung mittels RAS und Ellipsometrie aufgrund der komplementären Informationen, welche die beiden Verfahren liefern (Veränderungen der Zusammensetzung der Inseln und ihrer Morphologie), hier Aufschlüsse geben.

Die sich aus den vielen offenen Fragestellungen ergebenden Ziele dieser Arbeit sind daher:

- Die grundlegenden Mechanismen des Stranski-Krastanow-Wachstums sollen mittels optischer Verfahren auch in der MOVPE in-situ studiert werden, wo bisher nur ex-situ nach dem Wachstum Erkenntnisse gewonnen werden konnten. Hierbei wird zunächst die Ausbildung der Benetzungsschicht (engl.: wetting layer), danach der Übergang von zweidimensionalem zu dreidimensionalem Wachstum (2D-3D-Übergang) und schließlich die weitere Entwicklung der Inseln untersucht.

- Der Einfluss der Kinetik in Abhängigkeit von elementaren Wachstumsparametern (Temperatur, Materialangebot, Totaldruck, Partialdrücke der Gruppe V, Einfluss des verwendeten Gruppe V-Materials etc.) auf die entstehenden Quantenpunkte soll ebenfalls in-situ untersucht und mit ex-situ (AFM: Rasterkraftmikroskopie, PL: Photolumineszenz, TEM: Transmissionselektronenmikroskopie) gewonnenen Erkenntnissen korreliert werden. Durch die in-situ Untersuchungen soll eine schnelle Optimierung der Wachstumsparameter für Quantenpunktstrukturen hinsichtlich ihrer Dichte und Größenverteilung - im sehr schmalen Parameterfenster zwischen Quantenpunkt- und Clusterbildung - erzielt werden.

- In den verschiedenen Herstellungsverfahren (MBE: Molekularstrahlepitaxie, CBE: Chemical Beam Epitaxy und MOVPE: Metallorganische Gasphasenepitaxie) sind sehr unterschiedliche Beobachtungen bezüglich der Entwicklung der Inseln berichtet worden. Im Rahmen dieser Arbeit werden Vergleichsexperimente in allen drei Wachstumsverfahren durchgeführt und die Ursachen hierfür erforscht.

- Die beim Überwachsen der InAs-Inseln mit GaAs auftretenden Indium-Segregationseffekte sollen mittels Reflexions-Anisotropie- Spektrosko-

pie und Ellipsometrie in-situ untersucht werden und geeignete Bedingungen zu deren Unterdrückung oder Kontrolle gefunden werden. Eine perfekte Replanarisierung der 3D-Inselschicht mit GaAs soll mittels der optischen in-situ Verfahren erzielt werden, und somit die reproduzierbare Abscheidung von Mehrfach-Quantenpunkt-Stapeln kontrollierbar machen.

Kapitel 2

Grundlegendes zu selbstorganisierten Quantenpunkten

Das wachsende Interesse an Quantenpunktstrukturen wurde bereits in der Einleitung erwähnt. Die prinzipiellen Eigenschaften von Quantenpunkten werden im ersten Abschnitt dieses Kapitels kurz erläutert. Im Vordergrund stehen hier die besonderen elektronischen Eigenschaften dieser nulldimensionalen Gebilde.

Die Techniken zur Herstellung von Quantenpunkten sind vielfältig. Einige dieser Verfahren werden in diesem Kapitel kurz dargestellt. Da im Rahmen dieser Arbeit der Weg über Selbstorganisationsphänomene im sogenannten Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus gewählt wurde, wird vor allem auf diese Methode eingegangen.

Einfache theoretische Betrachtungen zur Ausbildung von Quantenpunkten, zu Selbstorganisationsphänomenen und zur resultierenden Form der sich bildenden Inseln schliessen dieses Kapitel ab. Hierbei wird deutlich , dass zur Beschreibung der selbstorganisierten Inselbildung neben rein thermodynamischen Überlegungen auch der Einfluss von kinetischen Effekten berücksichtigt werden muss.

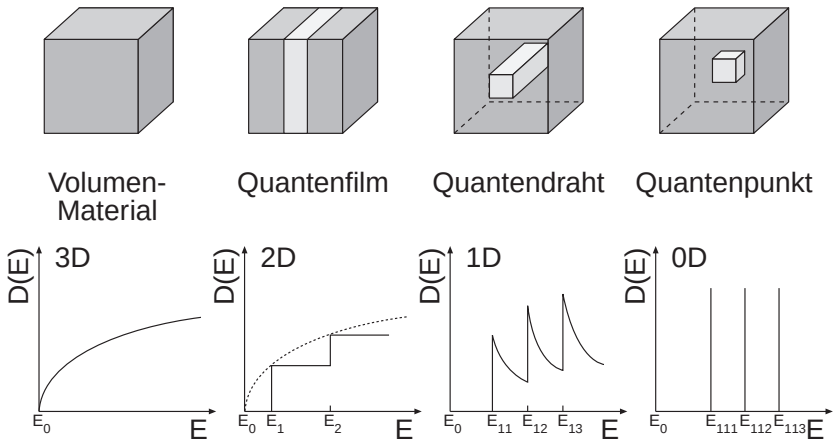

Abbildung 2.1: Zustandsdichten bei Reduzierung der Dimensionalität vom Volumenhalbleiter über einen 2D-Film und Quantendraht bis zum Quantenpunkt

2.1 Eigenschaften von Quantenpunkten

Reduziert man die Dimensionen eines Halbleiterkristalls in einer (oder zwei, oder drei) Dimensionen unter eine kritische Größe, die de Broglie-Wellenlänge,

$$\lambda_{Broglie} = \frac{h}{\sqrt{2m^{\star}kT}} \tag{2.1}$$

so ergeben sich völlig neue elektronische Eigenschaften.

Eine wichtige Konsequenz der Reduzierung der räumlichen Ausdehnung ist die Veränderung der Zustandsdichte. In Abb. 2.1 sind die Veränderungen der Zustandsdichte bei Reduzierung der Dimension vom Volumenhalbleiter über den 2-dimensionalen Quantentopf und den 1-dimensionalen Quantendraht bis zum 0-dimensionalen Quantenpunkt schematisch dargestellt. Für Volumenmaterial nimmt die Zustandsdichte (D_{3D}) wurzelförmig mit steigender Energie zu.

$$D_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2}(\frac{2m^{\star}}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}}\sqrt{E} \tag{2.2}$$

Bei Einschränkung des Volumens in einer Raumrichtung (Quantenfilm) erhält man als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen in einem endlich hohen Potenzialtopf n diskrete Energieeigenwerte. Da das Eigenwertproblem für ausreichend hohe Potenzialtöpfe entkoppelt betrachtet werden kann, gilt das Superpositionsprinzip, d.h., die einzelnen Raumrichtungen können separat betrachtet werden. Die Gesamtenergie entspricht der Summation über die Beiträge aus den einzelnen Raumrichtungen. Für die Zu-

standsdichte der Elektronen in diesem System ergibt sich, bedingt durch die periodischen Randbedingungen in den zwei verbliebenen nicht beschränkten Raumrichtungen, die dargestellte Treppenfunktion. Diese einfache quantenmechanische Betrachtung findet man in der Standardliteratur (z.B. [6]). Für die 2-dimensionale Zustandsdichte ergibt sich somit:

$$D_{2D}(E) = \frac{1}{\pi L_z}(\frac{m^\star}{\hbar^2}) \sum_{i=0}^{i} S(E - E_i) \tag{2.3}$$

Hier bei sind:

- L_x, L_y, L_z: Ausdehnung der Struktur in der jeweiligen Raumrichtung
- E_i: i-te Eigenenergie des Ladungsträgers
- $m^\star$: effektive Masse
- S: Stufeneinheitsfunktion $(S(x, x < 0) = 0, S(x, x \geq 0) = 1$
- $\hbar$: Plancksches Wirkungsquantum

Für den Quantendraht ergibt sich dann eine zunehmende Diskretisierung in zwei Richtungen, wodurch die Zustandsdichte bei den Eigenwerten $E_{n,m} = E_n + E_m$ stark angehoben wird. Die 1D-Zustandsdichte im Quantendraht (engl.: quantum wire) ist proportional zu $\frac{1}{L_y L_z}$:

$$D_{1D}(E) = \frac{1}{\pi L_y L_z}(\frac{m^\star}{\pi^2 \hbar^2})^{\frac{1}{2}} \sum_{i=0}^{i} (E - E_i)^{-\frac{1}{2}} \tag{2.4}$$

Für den Quantenpunkt schließlich erhält man eine Folge von $\delta-$ Funktionen als Lösung, also die größtmögliche Diskretisierung überhaupt.

$$D_{0D}(E) = \frac{1}{\pi L_x L_y L_z} \sum_{i=0}^{i} \delta(E - E_i) \tag{2.5}$$

Hierbei ist:

- δ: Deltafunktion

Warum Quantenpunkte für opto-elekronische Bauelemente ?

Genau dieses Phänomen der starken Diskretisierung macht die niederdimensionalen Strukturen so interessant für optoelektronische Anwendungen: die starke Anhebung der Zustandsdichte bei nur wenigen diskreten Energien

führt zu einer extrem schmalen und intensiven Emission. Hierdurch können z.B. die Schwellströme von Lasern stark abgesenkt werden.

Ein weiterer Effekt der Reduzierung der Dimensionalität besteht in einer Verschiebung der Grundzustandsenergie zu höheren Energien gegegenüber der Bandkantenenergie des Volumenmaterials. Das bedeutet, daß über die Größe und Zusammensetzung der Quantenpunkte die Grundzustandsenergie variiert und für bestimmte Anwendungen maßgeschneidert werden kann. Im Materialsystem InAs (Quantenpunktmaterial) auf GaAs (Barrierenmaterial) kann somit die Grundzustandsenergie in den Quantenpunkten zwischen der Bandlücke für InAs (E_G=0.4 eV bei RT) und GaAs (E_G=1.42 eV) eingestellt werden. Dadurch ist es möglich, nun auch auf GaAs-Substraten Halbleiterlaser herzustellen, die die für die Datenübertragung wichtigen Emissionsfrequenzen von 1.3 oder 1.5 μm aufweisen.

Eine Reduzierung der Dimension hat, wie Abb.2.1 unten zeigt, eine Konzentration der Zustandsdichte bei wenigen Eigenenergien zur Folge. Dies beeinflusst natürlich die Verteilung der Ladungsträger n(E), die aus dem Produkt der Zustandsdichte D(E) mit der Fermi-Funktion f(E) beschrieben wird. Mit zunehmender Reduzierung der Dimension vergrössert sich auch der Abstand der Sub-Energieniveaus in den Strukturen: E_{i+1}-E_i. Ist die Bedingung E_{i+1}-$E_i \gg k_BT$ erfüllt, nimmt die thermische Verbreiterung der Luminezenz stark ab. Im Fall von Quantenpunktstrukturen ist die Ladungsträgerverteilung sogar temperaturunabhängig. Wie Kathodolumineszenz-Messungen von Grundmann et. al. gezeigt haben, unterliegen die scharfen Übergänge in Quantenpunkten keiner thermischen Verbreiterung [7]. Auch diese Eigenschaft ist vorteilhaft für die Anwendung von Quantenpunktstrukturen in Lasern.

Die starke Quantisierung in Quantenpunkten kann für technische Anwendungen, z.B. in Quantenpunktlasern, jedoch nur optimal ausgenutzt werden, wenn die Inseln, die als Quantenpunkte dienen, folgende Kriterien erfüllen:

- Die Abmessungen der einzelnen Inseln müssen so sein, dass bei Raumtemperatur die Ladungsträger im Quantenpunkt lokalisiert sind. Hierzu muss außerdem ein geeignetes Barrierenmaterial zur Verfügung stehen.

- Die Homogenität und Dichte der Quantenpunkte in einem Ensemble sollte möglichst hoch sein, um eine intensive und schmalbandige Emission zu erzielen.

- Versetzungen an den Grenzflächen oder in den Quantenpunkten müssen vermieden werden, um Verluste durch nichtstrahlende Rekombination zu verhindern.

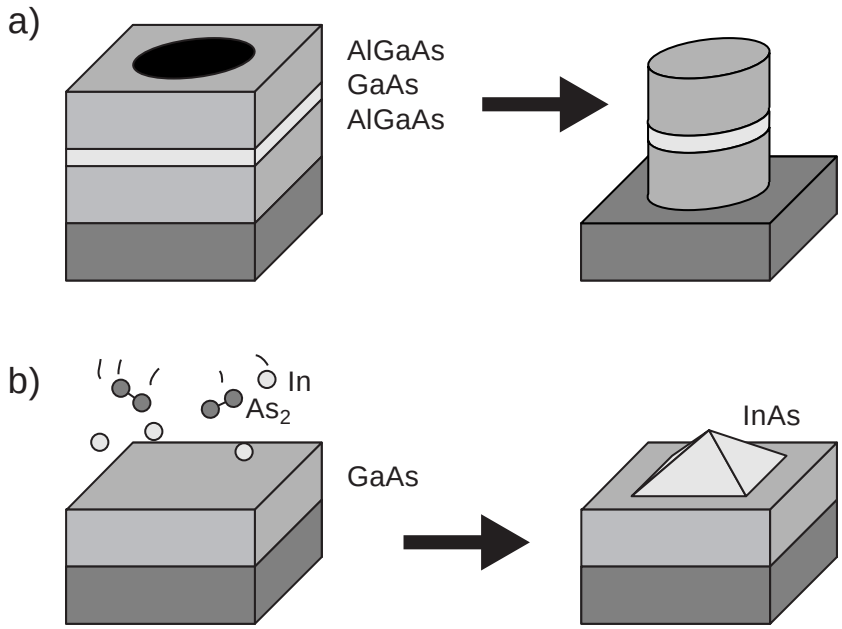

Abbildung 2.2: Methoden zur Herstellung von Quantenpunkten: a) durch Herausätzen von Inseln aus Schichtstapeln; b) durch Selbstorganisation im Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus

Im Folgenden werden verschiedene Methoden zur Herstellung von Quantenpunkten kurz diskutiert. Ein ausführlicher Überblick über die einzelnen Verfahren wird z.B. in [8] gegeben.

2.2 Methoden zur Herstellung von Quantenpunkten

Eine mögliche Variante zur Herstellung von Quantenpunkten ist die Verwendung von Schichtenstapeln, aus denen nach optischer oder Elektronenstrahl-Lithographie Inseln herausgeätzt werden (s. Abb. 2.2 a). Diese Methode ist, was die Dichte und Homogenität der Inseln betrifft, hervorragend zur Herstellung von Quantenpunkten geeignet, hat aber den Nachteil, dass durch die notwendigen Ätzschritte raue Grenzflächen entstehen und es beim nachträglichen Überwachsen der Quantenpunkte zu Versetzungsbildungen an den Grenzflächen kommt.

Einzelne Quantenpunkte für gezielte wissenschaftliche Untersuchungen der optischen und elektronischen Eigenschaften eines 0-dimensionalen Systems können z.B. durch Überwachsen von Spaltflächen (cleaved edge

overgrowth)[9] gewonnen werden. Für Anwendungen in optischen Bauelementen ist diese Methode aufgrund der geringen Dichte der Quantenpunkte und bedingt durch Grenzflächenrauhigkeiten beim Überwachsen der Spaltflächen jedoch nicht geeignet.

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung von Quantenpunktschichten ist die Spinodale Entmischung (hier nicht dargestellt). Hierbei nutzt man den Effekt, dass sich Materialien in Quantenfilmen nachträglich selektiv entmischen und so Fluktuationen im Potenzial entstehen, die zu diskreten 0-dimensionalen Zuständen führen können. Für $In_{0.03}Ga_{0.97}As$ Schichten auf GaAs wurde von Schur et.al. [10] die Ausbildung von Quantenpunkten durch Entmischung beobachtet. Problematisch bei dieser Methode ist die Homogenität der sich ausbildenden Inseln.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Methode ist die selbstorganisierte Inselbildung im Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus (s. Abb. 2.2 b), die nachfolgend detaillierter vorgestellt wird.

2.3 Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus

Der Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus ist zwar seit langem bekannt [11], fand aber erst Interesse, als sein Potenzial zur Herstellung von selbstorganisierten Quantenpunkten entdeckt wurde [12]. Bis dahin ging man davon aus, dass es durch die starke Gitterfehlanpassung der Materialien (z.B. 7% bei InAs/ GaAs) nach Überschreitung einer materialabhängigen kritischen Schichtdicke generell zur plastischen Relaxation unter Ausbildung von Versetzungen kommen würde [13]. Erst als dieses Bild durch Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen, die versetzungsfreie InAs-Inseln in GaAs zeigten [14], widerlegt wurde, konnte sich das Wachstum fehlangepasster Materialien etablieren. Sowohl Photolumineszenzmessungen [15] als auch Kathodolumineszenzmessungen [7] an derart erzeugten Strukturen zeigten übereinstimmend sehr schmale ($\delta-$ förmige) optische Übergänge. Durch die nunmehr realistische Einschätzung, mit diesem Verfahren neue optische Bauelemente einfach herstellen zu können, sind extrem fehlangepasste Materialsysteme wie z.B. InAs/GaAs, InP/GaP, Ge/Si in das Zentrum der Aufmerksamkeit gerückt. Diese Methode des Stranski-Krastanow-Wachstums wird im Folgenden eingehender beschrieben.

Beim epitaktischen Kristallwachstum unterscheidet man im wesentlichen drei unterschiedliche Wachstumsmodi, die in Abb. 2.3 phänomenologisch dargestellt sind. Der konventionell in der Epitaxie eingesetzte Wachstumsmodus, der Frank-van der Merwe-Modus [16], beschreibt das zweidimensionale, schichtweise Aufwachsen des Materials. Erst nach Auffüllen einer geschlos-

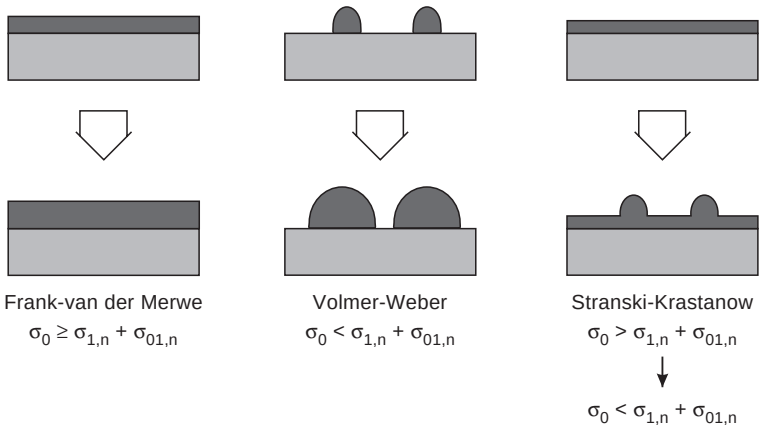

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der drei grundlegenden Wachstumsmodi und der für sie gültigen Energiebilanz, wobei σ_0 die Oberflächenenergie des Substrates, $\sigma_{1,n}$ die Oberflächenenergie des Schichtmaterials und $\sigma_{01,n}$ die Summe aus Grenzflächen-und Verspannungsenergie darstellt.

senen, 2-dimensionalen Monolage folgt die nächste. Dieser Wachstumsmodus tritt auf, solange die Oberflächenenergie des Substrates σ_0 größer oder gleich der Summe der Oberflächenenergie der aufgebrachten Schicht $\sigma_{1,n}$ und Grenzflächenenergie $\sigma_{01,n}$ ist. Für Schichten, die eine vom Substrat abweichende Gitterkonstante aufweisen, beinhaltet der Grenzflächenenergie-Term die Verspannungsenergie. Der Index n zählt die Anzahl der abgeschiedenen Monolagen. Sind aufgrund der Materialeigenschaften die Verhältnisse umgekehrt, d.h., die Oberflächenenergie für das Substrat ist kleiner als für die aufzuwachsende Schicht, so ist die sofortige Ausbildung von 3-dimensionalen Inseln energetisch günstiger (Volmer-Weber-Modus [17]).

Der Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus stellt rein phänomenologisch einen Mischtyp der beiden bereits diskutierten Fälle dar. Hier ist es so, daß zunächst die Oberflächenenergie des Substrates größer ist und sich ein benetzender 2-dimensionaler Film (engl. wetting layer) ausbildet, bevor die Energiebilanz mit Erreichen einer kritischen Schichtdicke sich ändert und sich Inseln auf der Benetzungsschicht bilden. In der Beschreibung von Stranski und Krastanow wurde die Verspannung in der aufwachsenden Schicht nicht berücksichtigt [11]. Das Phänomen der abrupten Inselbildung auf einem Benetzungsfilm tritt aber häufig in stark verspannten Materialsystemen, wie z.B. im hier untersuchten System InAs/GaAs auf.

Hierbei paßt sich die Gitterkonstante parallel zur Grenzfläche $a_{\parallel}$ des benetzenden Materials zunächst der Gitterkonstante des Substrates an. Mit zunehmender Schichtdicke steigt der Anteil der Verspannungsenergie in $\sigma_{01,n}$

und das Wachstum wird 3-dimensional. Die kritische Schichtdicke hängt von der Verspannung zwischen den beiden Materialien ab. Die relative Differenz in der Gitterkonstanten zum Substrat $\Delta a_{\parallel} = (a_{\parallel}^{Schicht} - a_{\parallel}^{Substrat})/a_{\parallel}^{Substrat}$ ändert sich abrupt beim Übergang vom 2D- zum 3D-Wachstum.

Beim Wachstum stark verspannter Materialsysteme, wie z. B. InAs auf GaAs, kommt es aber nicht zwangsläufig zur Ausbildung der gewünschten kleinen Inseln. Die Zusammenhänge zwischen Relaxation und kohärenter Inselbildung in Abhängigkeit vom Energiegewinn durch Ausbildung von Versetzungen wurde erstmals von Vanderbilt und Wickham [18] untersucht (Abb.2.4). Ob sich kohärente (gleichförmige Inseln, durch Selbstorganisation) oder relaxierte Inseln (im Folgenden als Cluster bezeichnet) bilden, hängt vom Verhältnis der gewonnenen Oberflächenenergie $\Delta\sigma_O$ zur freiwerdenden Energie bei Ausbildung von Versetzungen $\Delta\sigma_V$ ab [18].

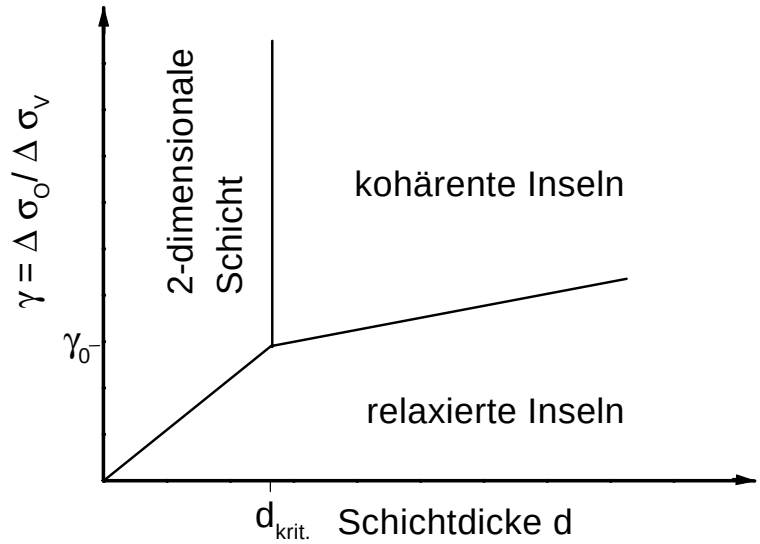

Abbildung 2.4: Phasendiagramm für den Übergang zwischen 2D-Film, kohärenten und relaxierten Inseln in Abhängigkeit von der Schichtdicke und $\gamma = \Delta\sigma_O/\Delta\sigma_V$, dem Verhältnis des Energiegewinns aus Oberflächenmodifikation zum Energiegewinn aus der Bildung von Versetzungen

Wenn also $\gamma = \frac{\Delta\sigma_O}{\Delta\sigma_V}$ oberhalb eines kritischen Wertes γ_0 liegt und die kritische Schichtdicke überschritten wird, entstehen die gewünschten kohärenten Inseln. Ist γ jedoch kleiner als γ_0, d.h., ist die Ausbildung von Versetzungen energetisch günstiger, so bilden sich auch schon unterhalb der kritischen Schichtdicke relaxierte Inseln (Vollmer-Weber-Phänomen).

Der Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus ist also kein rein verspannungsgetriebener Prozeß. Wäre die reine Gitterfehlanpassung ein ausreichen-

des Kriterium zur Ausbildung kohärenter Inseln, so sollte der Effekt unabhängig von der gewählten GaAs-Oberfläche sein. Wie Joyce et. al. aber herausfanden, tritt der Stranski-Krastanow-Modus beim Wachstum von InAs auf GaAs nur auf GaAs(001)-Oberflächen, nicht aber auf GaAs(110) und GaAs(111)A auf [19]. Selbst auf GaAs(001)-Oberflächen spielt zusätzlich die Rekonstruktion der Ausgangsoberfläche eine entscheidende Rolle. Auf sehr Gallium-reichen ((4x2)-rekonstruierten) Oberflächen tritt keine kohärente Inselbildung auf [20, 21]. Durch Verwendung von sogenannten Surfactants (Materialien, die nicht eingebaut werden, sondern während des Wachstums ständig auf der Oberfläche schwimmen) kann zusätzlich der 2D-3D-Übergang unterdrückt werden, und damit die kritische Schichtdicke für 2-dimensionales Wachstum erhöht werden [22]. Zur Ausbildung kohärenter Inseln auf GaAs, die als Quantenpunkte in Bauelementen Anwendung finden können, sind As-reiche GaAs(001)-Oberflächen zusätzlich zur Verspannung notwendig. Der Grund hierfür ist noch nicht geklärt.

Eine mögliche Erklärung könnte im Auftreten von Durchmischung von InAs mit der GaAs-Oberfläche liegen, die ausschliesslich auf As-reichen Oberflächen beobachtet wurde [19].

Um die komplexen Vorgänge beim Stranski-Krastanow-Wachstums-Modus zu beschreiben, muss neben dem thermodynamischen Ansatz auch der Einfluß der Kinetik berücksichtigt werden. Zur Beschreibung der kinetischen Einflüsse auf die Inselbildung müssten Diffusions-, Adsorption- und Desorptionsverhalten in Abhängigkeit von den Wachstumsparametern und unter Berücksichtigung der Oberflächenrekonstruktion in die theoretischen Berechnungen mit einbezogen werden. Dies ist bisher nur exemplarisch für den Einbau von Gallium-Atomen auf einer (2×4)-rekonstruierten GaAs-Oberfläche durchgeführt worden [23]. Das Wachstum von InAs auf GaAs und den Übergang vom 2D zum 3D Wachstum auf atomarer Ebene zu berechnen ist bisher zu komplex.

2.4 Selbstorganisation

Wichtig für die Anwendung des Stranski-Krastanow-Wachstums zur Herstellung von Quantenpunkten ist neben der Einfachheit der Methode das Phänomen der Selbstorganisation sich ausbildender Inseln. In einem empirisch herauszufindenden Parameterfenster kommt es beim Wachstum von InAs auf GaAs zur Ausbildung homogener kleiner Inseln in hoher Dichte, die, bedingt durch das vorliegende Verspannungsfeld, in etwa gleich groß werden und sich regelmäßig anordnen. Dieser Effekt wird auch als laterale Selbstorganisation bezeichnet, und wurde experimentell vielfach beobachtet

(s. z.B. [24]). Stapelt man Quantenpunktschichten übereinander in dichten Abständen der Stapelfolgen, kommt es, bedingt durch die Verspannungsfelder bereits existierender Inseln, auch zu vertikalen Selbstorganisationsphänomenen. Die Anordnung von Quantenpunkten erfolgt hierbei meist oberhalb bereits vorhandener Quantenpunkte (InAs/GaAs), kann aber auch zwischen vorhandenen Punkten erfolgen (II-VI-Halbleiter)[25, 26, 27].

Gleichgewichtsform

Sowohl die theoretischen Vorhersagen zur Gleichgewichtsform der Inseln als auch die experimentellen Arbeiten streuen weit. Alle bisherigen theoretischen Arbeiten beruhen auf rein thermodynamischen Überlegungen. Da die Inselbildung aber fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt, spielt der Einfluss der Kinetik auf die Form der Inseln ebenso eine große Rolle.

In den Arbeiten von Shchukin et al. [28] wird die optimale Inselgröße durch Energieminimierung der Oberfläche unter der zusätzlichen Annahme, dass die Inseln 110-Facetten ausbilden, berechnet. Diese Facettenbildung ist auch in experimentellen Arbeiten [24] beobachtet worden. Unter dieser Voraussetzung stellt ein Ensemble selbstorganisierter geordneter Pyramiden mit den Vorzugsrichtungen [100] und [010] die Oberfläche mit niedrigster Gesamtenergie dar.

N. Moll berechnete die Gleichgewichtsinselform [29, 30] ab-initio, indem er die Verzerrungs- und die Oberflächenenergie zunächst unabhängig voneinander betrachtete. Die Oberflächenenergie wurde mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet und die Verzerrungsenergie für verschiedene Inselformen mittels der Finite-Elemente-Methode bestimmt. Die Minimierung der Gesamtenergie führte in dieser Arbeit zu verschiedenen Gleichgewichtsformen in Abhängigkeit vom Inselvolumen und unter Annahme verschiedener chemischer Potenziale. Die Facetten der hierbei ermittelten Inselformen konnten aber experimentell nicht nachgewiesen werden, was zwar an der mangelnden Auflösung der experimentellen Methoden (AFM, STM, TEM) liegen könnte, wohl aber darauf zurückzuführen ist, dass in den Berechnungen die Rolle der Kinetik bisher fast völlig vernachlässigt wurde. Alle Abweichungen von den berechneten Gleichgewichtsformen sind nach Moll [29] auf kinetische Effekte zurückzuführen.

L. Wang et.al. verbesserten die ab-initio Rechnungen, indem sie zusätzlich berücksichtigten, dass nach dem 2D-3D-Übergang die Inseln auf Kosten der Benetzungsschicht wachsen [31]. Hierdurch kommt es zu einer Limitierung der Inselgröße und zu einem Gleichgewicht, das homogene kleine Inseln erlaubt, wie experimentell vielfach beobachtet wurden (s. z.B. [32]).

Die Gleichgewichtsform der Inseln ist weiterhin umstritten. Aufschluss versprechen hierbei vor allem Querschnitts-STM-Untersuchungen an vergrabenen Quantenpunkten. Die bisher publizierten Ergebnisse zeigen abgeflachte Inseln [33, 34]. STM-Aufnahmen von unbedeckten Inseln, die im UHV unmittelbar nach dem MBE-Wachstum aufgenommen wurden, zeigen Pyramiden mit (7 8 15)-Facetten [35]. Bei Querschnitts-TEM an offenen und vergrabenen Strukturen ist der Einfluss der Verspannung auf die TEM-Aufnahme oft schwierig zu ermitteln und zu korrigieren.

Da sich das Insel-Ensemble auf der Oberfläche durch Nukleation und nachträgliches Wachstum fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht bildet, hängt die finale Inselform von den gewählten Wachstumsbedingungen wie Temperatur, Wachstumsrate oder dem Gasphasenverhältnis der Gruppe V (z.B. Arsin) zur Gruppe III (z.B. Trimethylindium: TMI) ab. Zur Herstellung homogener Quantenpunkte muss das Parameterfenster gefunden werden, in dem die gegenseitige Beeinflussung der Verzerrungsfelder um eine einzelne Insel herum zur Ausbildung einer kinetisch bestimmten Gleichgewichtsformation führt, die im Ergebnis den thermodynamischen Berechnungen der regelmäßigen Anordnung von kleinen Inseln entspricht.

In dieser Arbeit wird die Inselbildung in Abhängigkeit von den Wachstumsparametern in-situ mittels optischer Verfahren untersucht und mittels AFM eine Korrelation zwischen den in-situ Daten und der tatsächlichen Oberflächenmorphologie gesucht.

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden kurz die drei unterschiedlichen Wachstumskammern, aus denen die in dieser Arbeit zusammengetragenen Ergebnisse stammen, vorgestellt. Der Hauptteil der Untersuchungen wurde in einer Metallorganischen Gasphasenepitaxie-Anlage (MOVPE) an der TU Berlin, AG Prof. Richter durchgeführt, an der zwei optische in-situ Analyseverfahren, die RAS (Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie) und die Spektroskopische Ellipsometrie (SE) zur Verfügung standen. Um eine Korrelation der an der MOVPE-Anlage gewonnenen in-situ RAS-Daten mit RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)-Messungen herzustellen, sind Messungen im Ultrahochvakuum (UHV) notwendig. Hierzu wurden mit einem transportablen RAS-Aufbau, der dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen RAS-Aufbau entspricht, an einer CBE-Anlage (Chemical Beam Epitaxy) in Lund, Schweden und an einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage (MBE) in Cardiff, Wales, parallel RAS- und RHEED-Messungen durchgeführt. Damit wurde eine Bestimmung der Oberflächensymmetrie und somit eine eindeutige Zuordnung der RAS-Spektren zu Oberflächenrekonstruktionen möglich. Der spezielle Aufbau der UHV-Wachstumskammern und die für die Experimente gewählten Parameter werden in den Abschnitten 3.1 und 3.1 dargestellt.

3.1 Spezifika der genutzten Epitaxie Anlagen

Die MOVPE-Anlage

Auf dem Foto in Abb. 3.1 ist der in dieser Arbeit benutzte Messaufbau an der TU Berlin zu erkennen. Die Skizze rechts in Abb. 3.1 zeigt diesen Aufbau zur besseren Übersicht nochmals schematisch. Oberhalb des senkrecht in den Reaktor eingesetzten optischen Fensters befindet sich der RAS-Aufbau. Das Messlicht der Ellipsometrie tritt am linken Fenster ein, am rechten wird

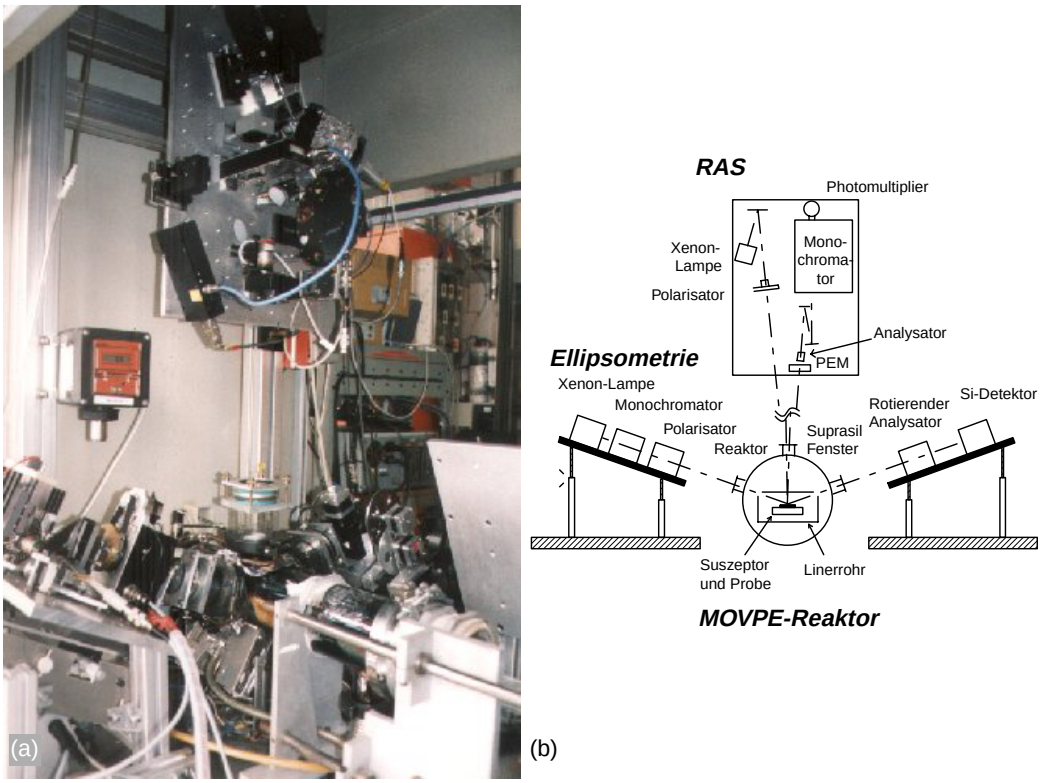

Abbildung 3.1: (a) Foto der MOVPE-Anlage an der TU Berlin mit den optischen in-situ Techniken RAS (oben) und spektroskopische Ellipsometrie; b) Prinzipskizze des Messaufbaus

das auf der Probenoberfläche reflektierte Licht analysiert. Die Einzelkomponenten der optischen Aufbauten und ihre Funktionen werden nachfolgend nur kurz beschrieben. Detailliertere Erklärungen der optischen Aufbauten finden sich in [36, 37]. Für beide Messmethoden wird als Lichtquelle eine Xenon-Bogenlampe verwendet. Die realisierten Messaufbauten erlauben Untersuchungen im Spektralbereich von 1.5 eV - 5.5 eV. Im Fall der Ellipsometrie wurde beim ursprünglich realisierten Aufbau (rotierender Analysator) das Licht schon auf der Eintrittsseite mittels eines Monochromators spektral zerlegt. Dieser Aufbau wurde später dahingehend modifiziert, dass ein rotierender Polarisator in Kombination mit einem Doppelmonochromator direkt vor dem Detektor eingesetzt wurde. Diese Modifikationen der Ellipsometrie dienten der Reduzierung des Streulichts der Heizlampen. Das Messprinzip bleibt aber das in Abschnitt 3.2.2 beschriebene.

Das Herstellungsverfahren der MOVPE für Verbindungshalbleiter ist mittlerweile 30 Jahre alt [38] und wird zur Schichtenherstellung für elek-

tronische und optische Bauelemente in industriellem Maßstab angewendet. Daher wird hier nur kurz auf die Besonderheiten der genutzten Wachstumskammer eingegangen. Für allgemeine Fragen zu den Wachstumsverfahren (MOVPE, CBE und MBE) verweise ich auf die zahlreiche Standardliteratur (z.B. [39, 40]).

Bei dem verwendeten MOVPE-Reaktor handelt es sich um einen horizontalen Quarzglasreaktor mit Graphitsuszeptor. Die Heizung des Suszeptors erfolgt mit drei Halogenlampen. Die Temperaturmessung wird mit einem Thermoelement im Suszeptor vorgenommen und die Spannungsdifferenz über eine Regelung gemessen, die gleichzeitig die Lampenleistung steuert.

Die Besonderheit des Reaktors besteht im Vorhandensein von drei verspannungsarmen optischen Fenstern (siehe Abb. 3.1). Dadurch ist es möglich, während des Wachstums eine optische in-situ Charakterisierung vorzunehmen. Das direkt über der Probe befindliche Fenster ist sowohl Ein- als auch Austrittsfenster für die RAS. Die beiden seitlichen Fenster dienen ellipsometrischen Messungen unter einem Einfallswinkel von 67° zur Probennormalen. Eine detailierte Beschreibung der optischen Verfahren erfolgt in Kap. 3.2.

Die Prinzipskizze in Abb. 3.2 stellt schematisch den Aufbau des Gasmischsystems und die Gasflußrichtung an der eingesetzten MOVPE-Anlage dar. Die Ausgangsmaterialien für die MOVPE stehen im allgemeinen als Flüssigkeiten (Metallorganische (MO) Quellen) oder als hochtoxische Gase (Hydride) zur Verfügung. Die Flüssigquellen werden mittels eines Trägergases, das durch die Flüssigkeit geleitet wird, in diesem angereichert und gelangen über eine sogenannte Run-Vent-Schaltung entweder in den Reaktor oder an diesem vorbei ins Abgassystem. Diese Schaltung erlaubt schnelles Ein- bzw. Abschalten der Quellenmaterialien (Schaltzeiten $< 1\,\mathrm{s}$) und ermöglicht hierdurch die Abscheidung dünner Schichten (bis zu Submonolagen) des Halbleitermaterials auf dem Substrat.

Als Trägergas wird in dieser Arbeit ausschliesslich hochreiner Wasserstoff, dessen Vorreinigung mittels Diffusion durch eine Palladiumzelle erfolgt, verwendet. Ausgangsquellen für die Gruppe V sind neben den Hydriden (Arsin und Phosphin) die metallorganischen Quellen Tertiärbutylarsin und Trimethylarsin sowie Tertiärbutylphosphin. Als Gruppe III Ausgangsquellen stehen die Standard-Tri-Methyl-Verbindungen TMGa (Trimethylgallium) und TMI (Trimethylindium) sowie eine alternative Aluminiumquelle (Ethyl-Dimethyl-Amin-Alan) bereit.

Das Materialangebot der MO-Quellen wird über die durchgeleitete Trägergasmenge, den regelbaren Druck über der Quelle sowie den Dampfdruck eingestellt. Der Dampfdruck ist materialabhängig und kann über die regelbare Temperatur der MO-Quelle zusätzlich variiert werden. In dieser

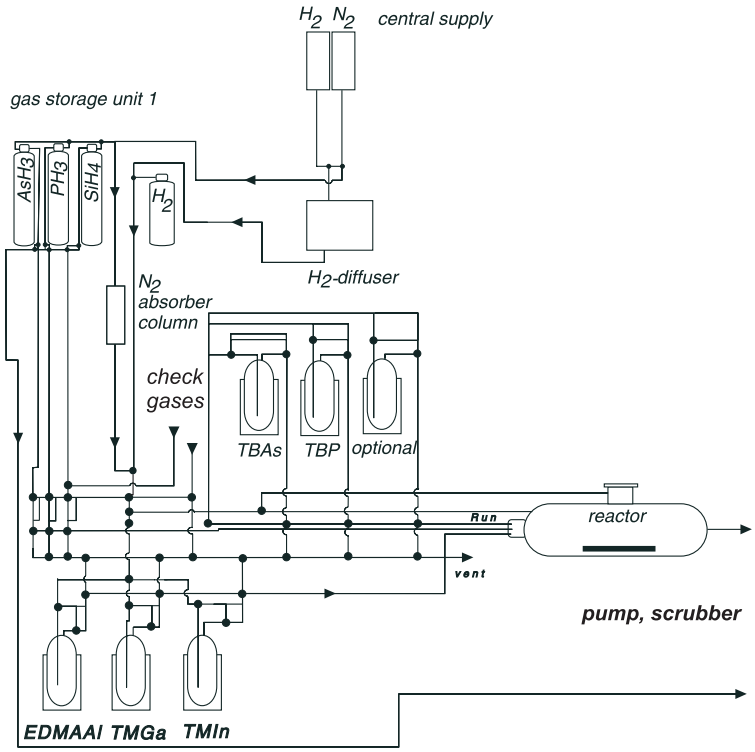

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Gasmischsystemes der MOVPE an der TU Berlin, AG Richter

Arbeit werden die Anteile (Partialdrücke) der jeweiligen Quelle am Gesamtdruck im Reaktor in mbar angegeben.

Alle Restgase (aus dem Reaktor und dem Vent) werden in einem Feststoffabsorber (CS-Absorbermodul) gebunden.

Probenpräparation:

Reaktortotaldruck		100 mbar
Trägergas		Wasserstoff
Arsinpartialdruck	p_{AsH_3}	= 1 mbar
Standardbuffer	T	= 650° C
	p_{TMG}	= 0.01 mbar

Tabelle 3.1: Standardwachstumsbedingungen für GaAs in der MOVPE

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle GaAs-Substrate vor der Epitaxie nasschemisch geätzt, um eine definierte, saubere Oberfläche mit konstanter Oxidfilmdicke zu präparieren. Der Ätzprozeß umfaßt zunächst das Kochen in Aceton und Isopropanol zum Entfernen eventueller organischer Verunreinigungen. Nach Spülen in Reinstwasser werden die Substrate 2 Minuten in 75%iger H_2SO_4/H_2O_2-Lösung bei Raumtemperatur geätzt. Säurereste werden mit Reinstwasser entfernt und der verbleibende Wasserfilm mit Stickstoff von der Oberfläche geblasen. Danach erfolgt der sofortige Einbau, so daß die Oxidfilmdicke nur wenige Monolagen beträgt [41].

Die Standardbedingungen, unter denen die Epitaxie in der MOVPE erfolgte, sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Die MBE-Anlage in Cardiff

Der apparative Aufbau der MBE-Anlage in Cardiff ist in [42] beschrieben. Es handelt sich um eine kommerziell erhältliche MBE (VG Semicon V80H) mit optischen Fenster für in-situ RAS-Messungen und angeflanschter RHEED-Optik. Abbildung 3.3 zeigt schematisch die Wachstumskammer mit den zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden. Die RAS-Apparatur ist baugleich zu der in Berlin genutzten (Spektralbereich: 1.5 eV-5.5 eV).

Probenpräparation:

Die GaAs(001) Substrate wurden ohne chemische Vorbehandlung eingeschleust und unter einem As_4-Fluß von 5 x 10^{14} Molekülen $/cm^2s$ solange getempert bis die Ausbildung einer ausgeprägten (2x4)-Rekonstruktion im RHEED beobachtet wurde (bei ca. 875 K). Dann wurde eine 1 μm dicke GaAs-Pufferschicht bei 855 K gewachsen, bevor die Temperatur auf die jeweilige Experimenttemperatur für die Abscheidung der InAs-Schicht (625 K-805 K) reduziert wurde. InAs-Schichten von bis zu 4 ML Dicke wurden mit einer Wachstumsrate von ca. 0.025 ML/s aufgewachsen. Die extrem langsame Wachstumsrate erlaubt die Auflösung aller Vorgänge auf der Oberfläche in Echtzeit mittels RAS-Transientenmessungen bei geeigneten Photonenenergien. Die Ergebnisse werden jeweils im Zusammenhang mit den in der MOVPE durchgeführten Experimenten beschrieben und interpretiert.

Die CBE-Anlage in Lund

Die CBE - auch MOMBE genannt - ist eine Variante der MBE, die jedoch Metallorganische Ausgangsquellen und Hydride (wie die MOVPE) verwendet. Bei der CBE in Lund handelt es sich um einen Eigenbau, der in [43] ausführlich beschrieben ist. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten

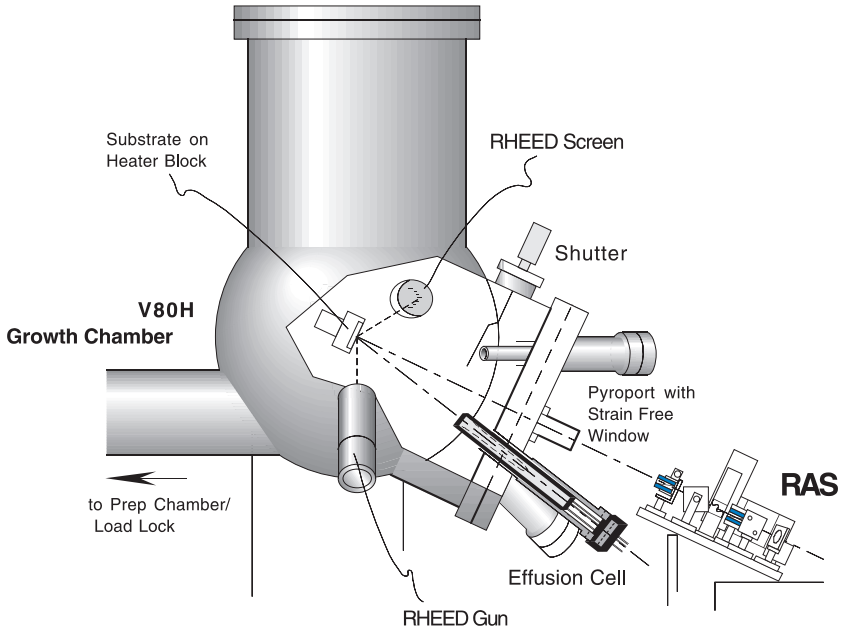

Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung der MBE-Apparatur in Cardiff mit RAS am Pyrometer-Fenster zur optischen in-situ Messung (Zeichnung entnommen aus:[36])

Experimente wurden Triethylgallium (TEGa) und Trimethylindium (TMI) für die Gruppe III Elemente und thermisch vorzerlegtes (engl. precracked) Tertiärbutylarsin (TBAs), das dann As_2 liefert, verwendet. Die Ausgangsmaterialien werden über druckkontrollierte Linien (ähnlich wie in der MOVPE, jedoch ohne Trägergas) durch kleine Ventile in die Wachstumskammer geleitet. Daher werden die angebotenen Materialmengen im Folgenden durch die Drücke angegeben. Abbildung 3.4 zeigt eine Prinzip-Skizze und ein Foto der Anlage mit RAS-Messaufbau.

Probenpräparation:

Die Probenpräparation verlief ähnlich wie in der MBE: zunächst wurde das natürliche Oxid von der Probe unter As-Gegendruck (Quelle: TBAs, 1 mbar) abgeheizt. Dieser Vorgang wurde mittels RHEED kontrolliert. Dann wurde die Probe bis zum Übergang von der c(4x4) zur (2x4)- Rekonstruktion geheizt. Dieser Übergang in der Oberflächenkonfiguration diente zur Kalibrierung des Pyrometers, das zur Temperaturmessung auf der Probenoberfläche eingesetzt wurde. Dann wurde bei ca. 875 K eine GaAs-Pufferschicht von etwa einem μm gewachsen. Anschliessend wurde die Temperatur auf die jeweilige

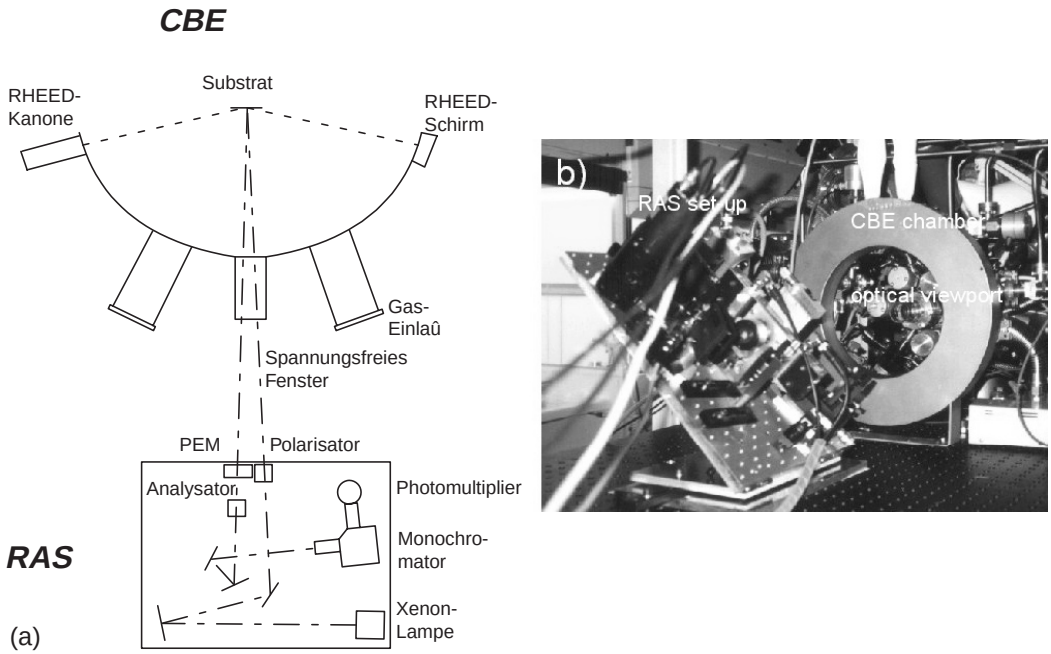

Abbildung 3.4: (a) CBE in Lund mit adaptierter Reise-RAS; b) Foto des Messaufbaus: Um simultane RAS- und RHEED-Messungen durchführen zu können, mußte der RAS-Aufbau um 45° geneigt installiert werden.

Endtemperatur für das InAs-Wachstum (625 - 775 K) abgesenkt. Die Temperaturkalibrierung erfolgte durch ein Pyrometer. Die Messmethode weist eine Messunsicherheit von bis zu 20 K auf. Die Ausgangsoberfläche zeigte bei dem gewählten TBAs-Druck von 1 mbar eine c(4x4)-Rekonstruktion im RHEED. Die bei variierenden Wachstumsparametern durchgeführten Experimente zum InAs-Wachstum auf GaAs(001) werden in der Gesamtbetrachtung (MOVPE, MBE und CBE im Vergleich s. Kap. 5.8.2) beschrieben und verglichen.

3.2 Optische in-situ Messverfahren

Die während des Wachstums in der MOVPE präsente Gasphase (Totaldruck: p_{tot} =100 mbar) erlaubt keine Untersuchung mit der Standard in-situ Charakterisierungsmethode der UHV-Techniken: RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Als geeignete in-situ Methoden während der Gasphasenepitaxie sind daher ausschliesslich optische Verfahren (z.B. RAS, Ellipsome-

trie, Reflektometrie, Photoabsorption etc.) einsetzbar. In diesem Abschnitt sollen diese Charakterisierungsmethoden im Hinblick auf ihre Tauglichkeit zur Untersuchung des Stranski-Krastanow-Wachstums und der Quantenpunktbildung vorgestellt werden. Für die beiden im Folgenden beschrieben Verfahren liegen an der TU Berlin bereits langjährige Erfahrungen bei der Untersuchung des Wachstums von III-V-Halbleitern vor (siehe Übersichtsartikel und Dissertationen der AG Richter wie z.B. [44, 45]).

3.2.1 Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie

Zunächst wird das RAS-Messprinzip im Hinblick auf das Potenzial zur Untersuchung des Stranski-Krastanow-Wachstums in der MOVPE vorgestellt. In Abschnitt 3.2.2 erfolgt eine analoge Beschreibung der Ellipsometrie.

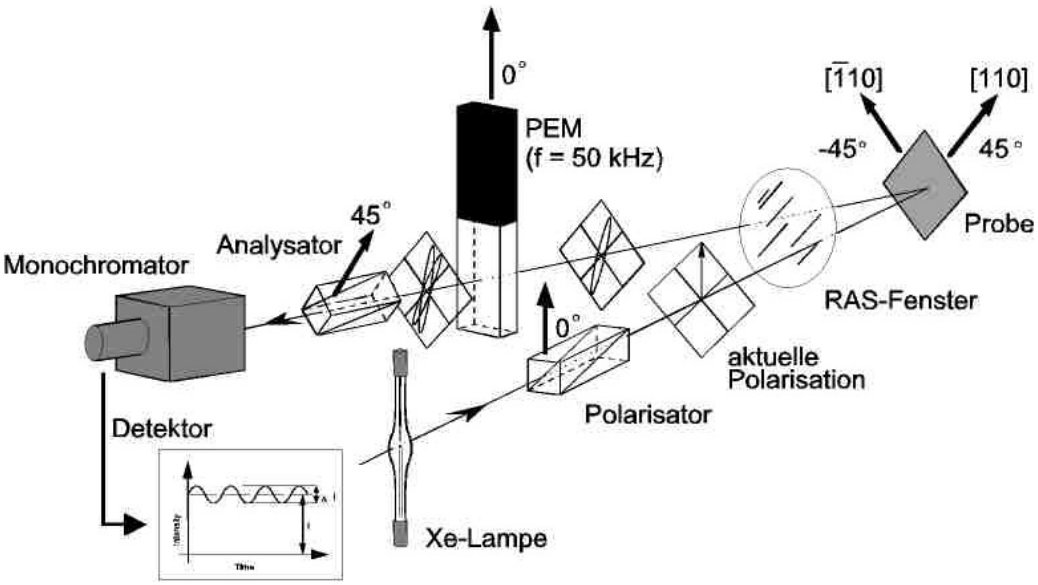

Abbildung 3.5: Prinzipskizze des RAS-Messaufbaus nach D. Aspnes [46]: mittels dieses Aufbaus werden Unterschiede in der Reflexion entlang der zwei kristallographischen Hauptachsen kubischer Halbleiter detektiert.

Die Funktionsprinzipien der Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie auf Halbleiteroberflächen sind erstmals von D. Aspnes in [46] vorgestellt worden. Bei RAS-Messungen wird das an der zu untersuchenden Probenoberfläche reflektierte, ursprünglich linear polarisierte Licht auf Unterschiede in der Reflexion bezüglich der ausgezeichneten kristallographischen Achsen ([110] und [-110] bei Untersuchungen der (001) Oberfläche) hin analysiert.

Die gemessene Reflexions-Anisotropie Δr wird üblicherweise auf den gemittelten Reflexionskoeffizienten r normiert. Die Messgrösse $\frac{\Delta r}{r}$ ist komplex, wobei hier in der Regel der Realteil $Re\frac{\Delta r}{r}$ für die in-situ Untersuchungen ausgewertet wird.

$$\frac{\Delta r}{r} = 2\frac{r_{[\bar{1}10]} - r_{[110]}}{r_{[\bar{1}10]} + r_{[110]}} \tag{3.1}$$

RAS ist aufgrund des fast senkrechten Einfalls bei der Untersuchung kubischer Materialien, die keine Volumen-Anisotropie bezüglich der kristallographischen Hauptachsen aufweisen, ein extrem oberflächenempfindliches Verfahren. Anisotropien der Oberfläche können durch Oberflächen-Rekonstruktionen hervorgerufen werden . Desweiteren kann auch eine anisotrope Oberflächenmorphologie zum gemessenen RAS-Signal beitragen.

Durch simultane RAS- und RHEED-Messungen im UHV konnte eine eindeutige Korrelation von RAS-Response und Oberflächenrekonstruktionen nachgewiesen werden (siehe auch Kap. 5.1.2). Das z.Zt. am besten charakterisierte Material ist GaAs [47]. Mittels RAS kann u.a. äquivalent zum RHEED für 2D-Inselwachstum im Frank-van der Merve-Modus (s. Abb. 2.3) die Wachstumsrate aus Wachstumsoszillationen mit Monolagen-Periodizität bestimmt werden [48]. Desweiteren kann aus RAS-Messungen die Zusammensetzung ternärer Halbleiter bestimmt werden [49]. Der Einfluss der Dotierung auf die RAS-Response und die Möglichkeiten, somit die Dotierung in-situ exakt zu bestimmen, werden gegenwärtig untersucht (s. z.B. [50]).

3.2.2 Spektroskopische Ellipsometrie

Die Ellipsometrie liefert komplementär zur RAS Informationen zum Volumenmaterial, da aufgrund des schrägen Einfalls (dicht am Brewster Winkel), der Signalbeitrag aus dem Probenvolumen deutlich größer als die Oberflächenbeiträge ist. Mittels Ellipsometrie können aus Änderungen der dielektrischen Funktion Schichtdicken, Zusammensetzungen ternärer Materialien [44], aber auch die Oberflächenrauhigkeit und Oxidbedeckung im Bereich von Nanometern bestimmt werden. Damit sind auch isotrope Oberflächenrauhigkeiten, die auf das RAS-Spektrum ohne Einfluss wären, zugänglich.

Bei der Ellipsometrie wird - wie bei der RAS - der Polarisationszustand des an der Oberfläche reflektierten, ursprünglich linear polarisierten Lichtes analysiert. Ellipsometrie misst hierbei den komplexen Reflexionskoeffizienten ρ.

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

r_p und r_s sind die komplexen Reflektivitäten des parallel und des senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichts. Da das Licht nach der Reflexion

im allgemeinen elliptisch polarisiert ist, wird die Änderung der Polarisation anhand der beiden Messgrößen $tan\psi = |\rho|$ und $cos\Delta = cos(\arg\rho)$ ermittelt. Die Prinzipskizze 3.6 zeigt schematisch die Veränderung der Polarisation und enthält die Bezeichnung der Messgrößen.

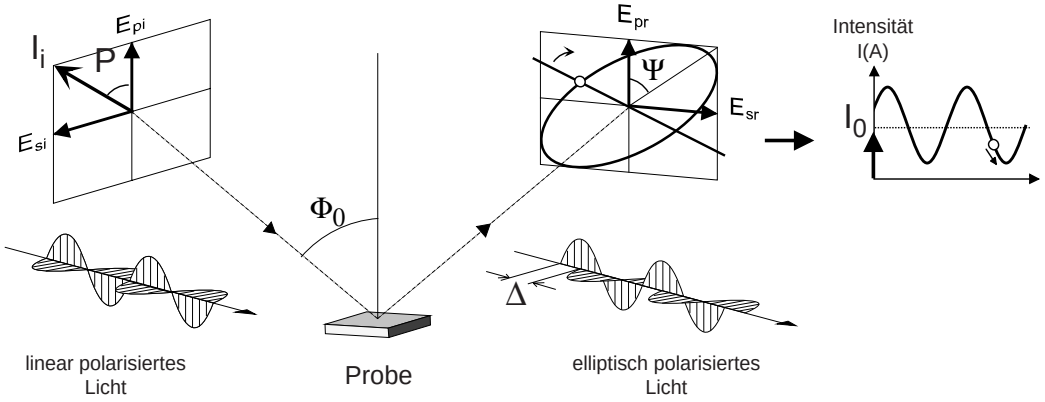

Abbildung 3.6: Prinzipielle Funktionsweise der Ellipsometrie und der Reflexionsmessungen (Darstellung aus [44]).

Für den Fall eines ideal glatten, bedeckungsfreien Substrates (Annahme eines homogenen, halbunendlichen Festkörpers) kann ρ nach [51] folgendermaßen in die dielektrische Funktion ε umgewandelt werden:

$$\varepsilon = \sin^2\varphi + \sin^2\varphi \tan^2\varphi \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tag{3.3}$$

Wird Gl.3.3 auf oxid- oder rauhigkeitsmodifizierte Oberflächen ($\varepsilon_{OF} \neq \varepsilon_{bulk}$) angewandt, erhält man die sogenannte effektive dielektrische Funktion $\langle\varepsilon\rangle$.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die effektive dielektrische Funktion zur qualitativen Bewertung der Wachstumsuntersuchungen herangezogen. Die dielektrische Funktion wird durch die Bandstruktur des betreffenden Halbleiters bestimmt. Um umgekehrt aus der mittels Ellipsometrie bestimmten dielektrischen Funktion die kritischen Punkte in der Bandstruktur zu bestimmen, kann man die 2. Ableitung der dielektrischen Funktion bilden und durch Linienanalyse unter Annahme parabolischer Bänder [52] die Volumen-Kritischen-Punkte des Halbleitermaterials bestimmen [53]. Eine genauere Bestimmung der kritischen Punkte könnte durch Fourier-Analyse der Ellipsometrie-Spektren erreicht werden.

Neben der effektiven dielektrischen Funktion liefern die Ellipsometriemessungen aber auch eine gleichzeitige Möglichkeit zur Messung von Streulichtverlusten. Hierzu wird die Intensität des reflektierten Lichtes genutzt. Die

Reflexion R der Probe erhält man durch Normierung der Intensität des reflektierten Lichtes I_r auf die Intensität des eingestrahlten Lichts I_i gemittelt über eine Polarisator-Rotation ($\overline{I}$):

$$R = \overline{I}_r / \overline{I}_i \tag{3.4}$$

Da hier aber weniger die Absolutwerte der Reflektivität sondern vielmehr die relativen Unterschiede in der Reflexion durch Streulichtverluste an den InAs-Inseln interessierten, wurde nur die Intensität $\overline{I}_r$ des reflektierten Lichts während der Messungen verfolgt. Diese Messgrösse ist im ersten Stokes Parameter S_0 der Ellipsometrie-Messngen zugänglich. Durch die Messung von Reflexionsverlusten können Streulichteinflüsse auf das Ellipsometrie-Signal separiert betrachtet werden.

Die folgende Prinzipskizze(Abb. 3.7) soll zusammenfassen, welche Informationen die eben vorgestellten optischen Verfahren bei der Untersuchung des Stranki-Krastanow-Wachstums prinzipiell liefern können:

3.3 Vergleich der optischen Verfahren

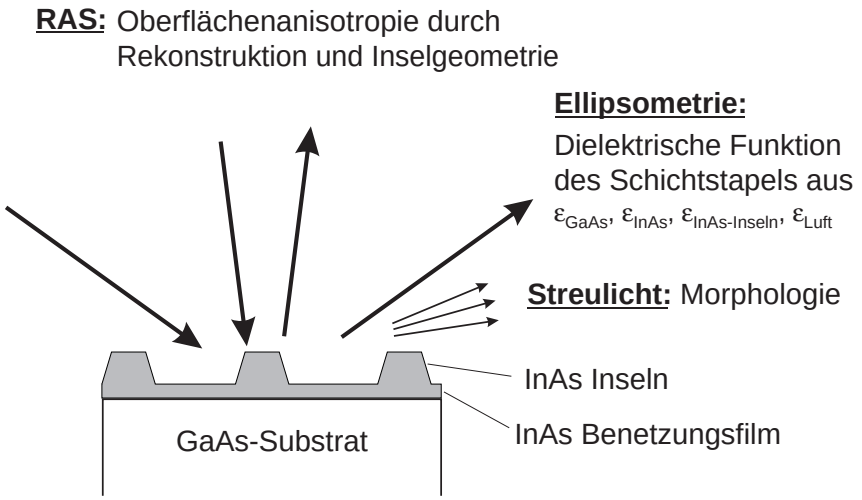

Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der optischen in-situ Charakterisierung an InAs-QP-Proben: Die RAS ist empfindlich auf anisotrope Veränderungen der Oberfläche, die Ellipsometrie zeigt Änderungen der dielektrischen Funktion des Gesamtschichtstapels, während die Streulichtmessung auf die Bildung von großen InAs Inseln reagiert.

- Aufgrund des senkrechten Einfalls des Lichtes reagiert die RAS bei kubischen Materialien besonders empfindlich auf Anisotropien der Oberfläche. Diese Anisotropien können z.B. von der Oberflächenrekonstruktion (Ausrichtung der Dimere entlang einer kristallographischen Richtung) herrühren oder von einer anisotropen Oberflächenmorphologie (längliche Inseln mit stärkerer Ausdehnung in einer kristallographischen Richtung).

- Das Ellipsometrie-Signal wird durch alle Schichten innerhalb der Eindringtiefe des Lichtes beeinflusst. Bestimmt wird demnach die effektive dielektrische Funktion $\langle\varepsilon\rangle$ eines Schichtstapels, bestehend aus GaAs-Substrat, dünnem InAs-Benetzungsfilm und 3D-Inseln. Beim Übergang von 2-dimensionaler zu 3-dimensionaler Oberflächenmorphologie sollte sich $\langle\varepsilon\rangle$ ändern, da das effektive Medium der Oberflächen-Region nun zusätzlich zu dem GaAs- und InAs-Film auch aus sogenannten „voids“(Luft) zwischen den Inseln besteht.

- Sind die Inselausdehnung oder die Zwischenbereiche zwischen den Inseln in der Größenordnung der Wellenlänge des Messlichtes, so treten Streulichtverluste durch Reflexion an den Inseln auf. Streulichtmessungen im kurzwelligen Bereich (bei 4.8 eV: Inseln in der Größenordnung von 300 nm) sollten also Informationen über die Präsenz großer Cluster liefern. Diese Streulichtverluste werden über das verminderte Reflexionssignal (Gl.3.4) bestimmt, das aus den Ellipsometrie-Rohdaten gewonnen wird.

3.4 Ex-situ Charakterisierung

Um die in-situ gewonnen Daten interpretieren und belegen zu können, sind zusätzliche ex-situ Untersuchungen notwendig. Hierzu wurden Rasterkraftmikroskopaufnahmen (im Folgenden AFM-Aufnahmen: aus dem Englischen: Atomic Force Microscopy) der Oberflächen bei Raumtemperatur an Luft mit einem kommerziellen AFM (Fa. Digital Instruments) durchgeführt. Rasterelektronenmikroskop(REM)-Aufnahmen wurden am Hahn-Meitner-Institut in Berlin-Adlershof, aufgenommen. Zur abschließenden Charakterisierung der optischen Eigenschaften wurden Tieftemperatur-Photolumineszenz-Messungen durchgeführt. Querschnitts-TEM-Aufnahmen an gestapelten Quantenpunkten wurden zur Charakterisierung der Mehrfach-Quantenpunktstapel durchgeführt. Für eine Beschreibung der apparativen Aufbauten und der Durchführung der ex-situ Messungen verweise ich hier auf die jeweils zu den Messungen angegebenen Publikationen. Die Messverfahren selbst gehören mittlerweile zur Standardcharakterisierung und sind in vielen Lehrbüchern beschrieben, so dass an dieser Stelle auf eine Darstellung der einzelnen Verfahren verzichtet wird.

Kapitel 4

Oberflächen binärer III-V Halbleiter

Wären die Atome eines Kristalls an der Oberfläche genauso angeordnet wie im Volumen, würden unabgesättigte Bindungen der Oberflächenatome auftreten. Eine Möglichkeit der Energieminimierung dieser energetisch ungünstigen Konfiguration ist die Bildung von bindenden Orbitalen zweier benachbarter Oberflächenatome (sog. Dimere), die mit einer Änderung der Atompositionen einhergeht. Bei dieser Dimerisierung ändern sich somit die Symmetrieeigenschaften der Oberfläche. Es kommt zur Ausbildung einer Oberflächenrekonstruktion, die unter den gegebenen Bedingungen (z. B. dem chemischen Potenzial) der energetischen Minimumskonfiguration entspricht.

Namensgebend für die Rekonstruktion ist die Periodizitätslänge der Oberflächeneinheitszelle relativ zu der des Volumens (z.B.:(2×4)). Dies ist historisch bedingt, da die Standardcharakterisierungsverfahren für Oberflächenrekonstruktionen LEED und RHEED Informationen über die Symmetrie liefern. Zur genaueren Charakterisierung der Oberflächen wurden STM-Untersuchungen durchgeführt, die bei atomarer Auflösung eine direkte Abbildung der Oberflächen erlauben (siehe z. B.[54, 55]).

Die Oberflächenrekonstruktion und damit die Struktur und Zusammensetzung der obersten Atomlagen des Kristalls hat entscheidenden Einfluss auf das Kristallwachstum und die späteren Volumen-Eigenschaften des Halbleiters. So treten z.B. Ordnungsphänomene im GaInP nur auf, wenn die Oberfläche während des Wachstums eine bestimmte Rekonstruktion aufweist (in diesem Fall eine (2×1)-Rekonstruktion [44]).

Die Oberflächenrekonstruktionen reflektieren andererseits die Bedingungen, die im Reaktor während der Wachstumsprozesse herrschen. Wenn ein grundlegendes Verständnis für die Zusammenhänge zwischen Rekonstruktion und Wachstumsbedingungen vorliegt, erlaubt die Untersuchung von Ober-

flächen Rückschlüsse auf die Zerlegung der Ausgangsquellen, die Temperatur und Zusammensetzung der Oberfläche, etc.

Im Folgenden werden zunächst die RAS-Untersuchungen an 2-dimensionalen GaAs(001)- und InAs(001)-Oberflächen und die zugeordneten charakteristischen Oberflächenrekonstruktionen vorgestellt. In Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen (Temperatur, TMG-Partialdruck) wurden Phasenräume, in denen bestimmte Oberflächenkonfigurationen auftreten, für das MOVPE-Wachtum aufgestellt [56], die hier kurz diskutiert werden. Dieses Kapitel soll die Grundlagen für das Verständnis der RAS-Signaturen bei der 3D-Inselbildung im Stranski-Krastanow Modus legen. Komplementäre Ellipsometrie und Streulichtmessungen werden, wo sie zum besseren Verständnis beitragen, ergänzend gezeigt. Um die Signaturen der Ellipsometrie-Spektren beim Wachstum von InAs auf GaAs(001) interpretieren zu können, werden am Ende dieses Kapitels kurz die dielektrischen Funktionen von Volumen-GaAs und -InAs vorgestellt. Details zu exakten Hochtemperatur-Messungen der dielektrischen Funktion werden in [37] veröffentlicht.

4.1 GaAs(001)-Oberflächen

Die GaAs(001)-Oberfläche gehört zu den am besten mit RAS charakterisierten III-V-Halbleiteroberflächen [57, 58, 59, 48, 47]. Im Folgenden werden die beobachteten Oberflächenrekonstruktionen mit aktuellen Modellvorstellungen verglichen und der Zusammenhang zwischen eingestellten Wachstumsbedingungen und Oberflächenrekonstruktion zusammengestellt.

Korrelation von Oberflächenrekonstruktion und RAS-Signatur

Der Vergleich von RAS-Spektren mit LEED oder RHEED-Aufnahmen liefert für die GaAs(001)-Oberflächen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Oberflächenrekonstruktion und dem RAS-Respons. Dieser Zusammenhang wird durch theoretische Berechnungen der RAS-Signale für die jeweilige Oberflächenrekonstruktionen bestätigt [60].

In Abb. 4.1 sind RAS-Spektren, die in der MBE aufgenommen wurden, und Modelle der damit korrelierbaren GaAs-Oberflächenrekonstruktionen in Aufsicht zusammengestellt. Die Standard-GaAs-Oberfläche für das Wachstum in der MOVPE ist c(4×4) rekonstruiert [58, 48]. Die statische c(4×4)-Oberfläche ist extrem Arsen reich [61]: die beiden obersten Monolagen bestehen komplett aus Arsen-Atomen. Das RAS-Spektrum dieser Oberfläche zeichnet sich durch ein ausgeprägtes Minimum bei 2.6 eV (unter Wachstumsbedingungen: 875 K) und ein Maximun oberhalb von 3.5 eV (in der MBE;

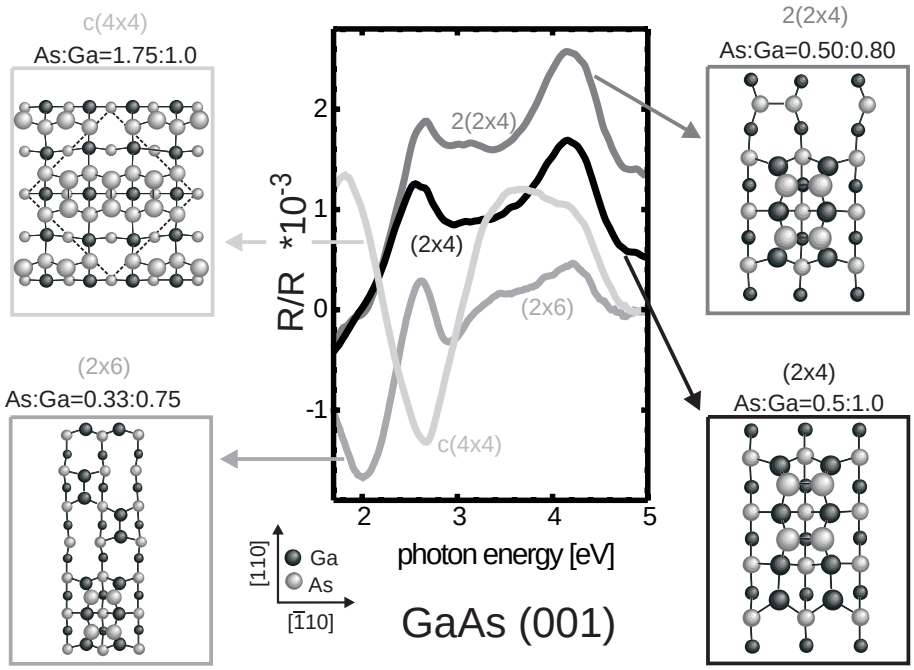

Abbildung 4.1: Korrelation zwischen der atomaren Struktur verschiedener GaAs(001)-Oberflächen und damit korrelierten RAS-Spektren (aus [45])

in der MOVPE: oberhalb von 4 eV) aus. Theoretische Berechnungen des RAS-Respons für diese Oberfläche decken sich gut mit den experimentellen Ergebnissen und haben ergeben, dass die negative Struktur bei 2.6 eV auf As-Dimere zurückzuführen ist, während die positive Struktur von Volumenzuständen des GaAs herrührt [60].

Durch Temperaturerhöhung der Probe und / oder Erniedrigung des Gruppe-V Angebotes nimmt der Anteil der c(4×4)-Oberfläche zugunsten der As-ärmeren (2×4)-Rekonstruktionen ab, die eine As-Bedeckung von 0.5 - 0.75 ML aufweisen [62]. Hierbei wird zunächst die β(2×4) und dann die α2(2×4) beobachtet. Diese Rekonstruktionen weisen beide die gleiche As-Bedeckung von 0.5 ML auf, unterscheiden sich aber in der Galliumbedeckung (1 ML im Fall der α, nur 0.8 ML im Fall der β 2(2×4)). Der Rekonstruktionswechsel von der c(4×4) über die β 2×4 zur α2(2×4) führt im RAS-Signal zu einem Vorzeichenwechsel und zu einer Zunahme der RAS-Amplitude bei 2.6 eV. Die in Abb. 4.1 gezeigten RAS-Spektren wurden in der MBE aufgenommen [45]. Die Oberflächenstöchiometrie oder das Oberflächen-V/III-Verhältnis ändert sich hierbei von 1.75 für die c(4×4) über 0.62 für die β2(2×4) und 0.5 für die α (2×4) zu 0.44 für die (2×6)-Rekonstruktion. Un-

ter extrem Arsen-armen Bedingungen (bei sehr hohen Temperaturen) in der MBE oder nach TMGa-Pulsen in der MOVPE wurde zusätzlich eine Ga-reiche (4×2)-Rekonstruktion der Oberfläche beobachtet [63]. MBE Wachstum von GaAs findet aber standardmässig auf (2x4)-rekonstruierten Oberflächen statt [64], was die deutlich As-ärmeren Randbedingungen der MBE gegenüber der MOVPE wiederspiegelt.

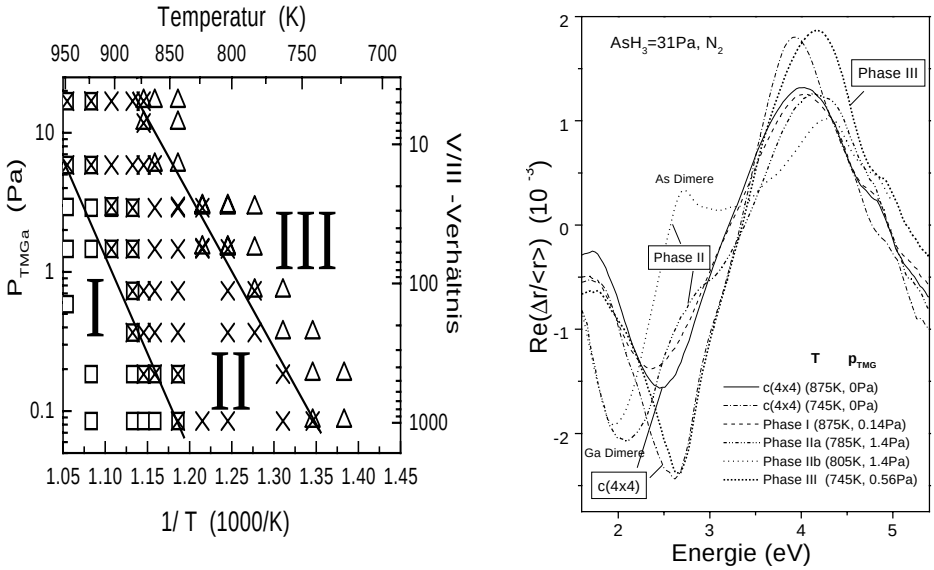

Abbildung 4.2: (a) Phasenraum der GaAs(001)-Oberfläche unter Verwendung von Wasserstoff und TMGa in Abhängigkeit von der Temperatur und dem TMG-Partialdruck. b) Vergleich der RAS-Spektren für die verschiedenen Phasen (beide Abb. aus [56]).

In der MOVPE ist, wie bereits erwähnt, aufgrund des höheren As-Hintergrundes die c(4×4) die vorherrschende GaAs-Rekonstruktion. Diese Rekonstruktion wurde erstmals von Kisker et.al. während des MOVPE-Wachstums mittels GIXS (grazing incidence x-ray diffraction) beobachtet [65]. Neben der c(4×4) Rekonstruktion werden in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen zwei weitere Oberflächen mit unterschiedlichem RAS-Respons beobachtet, die von Reinhardt et.al., da die Struktur dieser Oberflächen noch unbekannt war, als Phase II und Phase III-Oberflächen bezeichnet wurden [48, 66], während die c(4×4) der Phase I entspricht. Da es bis vor kurzem nicht möglich war, die RAS-Spektren durch theoretische Berechnungen exakt zu analysieren und vergleichbare experimentelle Bedingungen in der MBE, wo mit RHEED eine Methode zur Bestimmung der Symmetrie zur Verfügung steht, nicht hergestellt werden können, war es schwierig, die

Oberflächenstruktur dieser Phase II- und Phase III-Spektren zu bestimmen. Die Tatsache, dass diese RAS-Spektren in der MBE nicht beobachtet werden, legt die Vermutung nahe, dass hier die MOVPE-spezifischen Zerlegungsprodukte der Ausgangsquellen (CH_x-Gruppen) eine wichtige Rollen spielen. Die Rolle von CH_x-Adsorbaten auf der Oberfläche wurde von Creighton et.al. für die Phase III-Oberflächen untersucht [67]. Die Phase III-Oberfläche entspricht demnach einer Adsorbat-bedeckten Oberfläche, die als As-reiche (1×2)-CH_3-Rekonstruktion beschrieben wird. Diese Oberfläche tritt unter bestimmten Wachstumsbedingungen (wie hohen TMGa-Partialdrücken, niedrigen Temperaturen und hohen n-Dotierungen) auf. Da die Oberfläche katalytisch auf die Zerlegung der Ausgangsquellen wirkt, ist der Status der Oberflächen unter Wachstumsbedingungen entscheidend für die Wachstumskinetik. Veränderungen der Temperatur führen zu Veränderungen in der Zerlegung der Ausgangsquellen. Die Zerlegungsprodukte (Radikale) können ihrerseits die Zusammensetzung der Oberfläche und ihre Rekonstruktion stark beeinflussen.

Den Zusammenhang zwischen Randbedingungen (Temperatur und TMGa-Partialdruck) und jeweiligem Oberflächenrespons in der RAS gibt Abb. 4.2a wieder, während die RAS-Signaturen für die unterschiedlichen Oberflächenkonfigurationen (Phase I-III) in Abb. 4.2b zusammengestellt sind. Die Phasengrenzen in Abb. 4.2a sind mit der Zerlegung der Ausgangsquellen korrelierbar. Der Übergang von Phase I zu Phase II wird durch die Zerlegung des Arsins bestimmt. Mit zunehmender Temperatur steht der Oberfläche nun soviel As zur Verfügung, dass das Ga-Angebot auf der Oberfläche überkompensiert wird. Der Übergang von der Phase II zur Phase III repräsentiert den Übergang zu einer Oberfläche, die durch hohes TMGa-Angebot oder uneffiziente Zerlegung (bei niedrigen Temperaturen) mit TMGa oder Zerlegungsprodukten von TMGa bedeckt ist (2x4-CH_3). Hierdurch wird die katalytische Zerlegung auf der Oberfläche verhindert.

GaAs hoher kristalliner Qualität erhält man bei Wachstum unter Phase I-Bedingungen. Das Wachstum der GaAs-Pufferschicht (925 K und p_{TMG}=1 Pa) findet im Folgenden daher unter Phase I-Bedingungen statt. Das Deckschichtwachstum über den InAs Inseln (s. Kapitel 6) hingegen erfolgt bei deutlich niedrigeren Temperaturen und damit im Phase II-Bereich. Für die Phase II ist die genaue Oberflächenstruktur nicht bekannt. Sie tritt in einem Bereich auf, in dem die AsH_3-Zerlegung nicht mehr vollständig ist, die Zerlegung von TMGa jedoch noch als vollständig angenommen werden kann. Dies führt dazu, dass die Oberfläche As-ärmer ist als die Phase I (c(4×4) und Ga-Dimere an Stufen aufweist [**?**]. Deshalb geht man von einer Mischung von As- und Ga-Dimeren auf der Oberfläche aus. Bei hohen TMGa-Partialdrücken und relativ hohen Temperaturen beobachtet man im

Phase II-Bereich (2×6)-artige Spektren (ähnlich wie die Spektren in Abbildung 4.1), die auf eine Ga-reiche Oberfläche zurückgeführt werden können.

Der Phasenraum unter CBE-Bedingungen wurde von M. Zorn et.al. [44] untersucht, MBE-Ergebnisse sind von Däweritz et.al. [68] veröffentlicht worden und beide weisen deutlich mehr Oberflächenrekonstruktionen auf. Generell findet das MOVPE-Wachstum von GaAs immer unter As-reichen Bedingungen und damit nur in einem Teilbereich der in der CBE und MBE gefundenen Phasenräume statt, während in den UHV-Techniken GaAs Wachstum standardmässig auf (2×4)-rekonstruierten (weniger As-reichen) Oberflächen stattfindet. Die Zerlegung der Ausgangsquellen führt in der MOVPE zur Aufspaltung der As-reichen Oberflächen in die drei diskutierten Phasen. Prinzipielle Unterschiede des Wachstums in der Gasphasen-Epitaxie gegenüber dem in den UHV-Techniken, wie z.B. unterschiedliches Einbauverhalten, lassen sich in der Regel auf unterschiedliche Oberflächenstöchiometrie zurückführen.

4.2 InAs(001)-Oberflächen

InAs-Oberflächen wurden bisher kaum mit RAS untersucht [44, 69]. In diesem Abschnitt werden daher zunächst die temperaturabhängigen RAS-Spektren, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, mit RAS-Spektren aus der CBE [44] verglichen und den dort bestimmten Oberflächenrekonstruktionen zugeordnet. Abb. 4.3 zeigt den Vergleich der MOVPE und CBE-Spektren. Standard-InAs-Oberfläche unter MOVPE-Wachstumsbedingungen sind (2×4)-rekonstruiert. Bei einer Temperatur-Variation wurden auch hier die vom GaAs her bekannten Oberflächenrekonstruktionen (c(4x4), 2x4 und 4x2) beobachtet. Die Vermutung, dass GaAs und InAs die gleichen Rekonstruktionen ausbilden, wird durch Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen gestärkt, die ebenfalls starke Parallelen zwischen den GaAs- und InAs-Oberflächen beobachtet haben [63, 69]. Abbildung 4.3 zeigt RAS-Spektren für oxid-freie Oberflächen in Abhängigkeit von der Temperatur für Standard-MOVPE-Wachstumsbedingungen (p_{tot}=100 mbar, p_{AsH_3}=100 Pa). Rechts sind zum Vergleich die temperaturabhängigen Spektren, die in der CBE gemessen wurden, dargestellt. Die mittels RHEED-Messungen bestimmten Oberflächenrekonstruktionen sind jeweils eingetragen. Beim InAs finden die Übergänge von der c(4×4) zur (2×4) und dann zur (4×2)-Oberfläche im Gegensatz zur GaAs(001)-Oberfläche jedoch bereits bei etwa 100 K tieferen Temperaturen statt. Dies ergibt sich aus der deutlich niedrigeren Bindungsenergie der In-As-Bindung in Relation zur Ga-As-Bindung [64], was die thermische Ablösung von As-Atomen von der Oberfläche erleichtert und die Oberfläche As-ärmer macht.

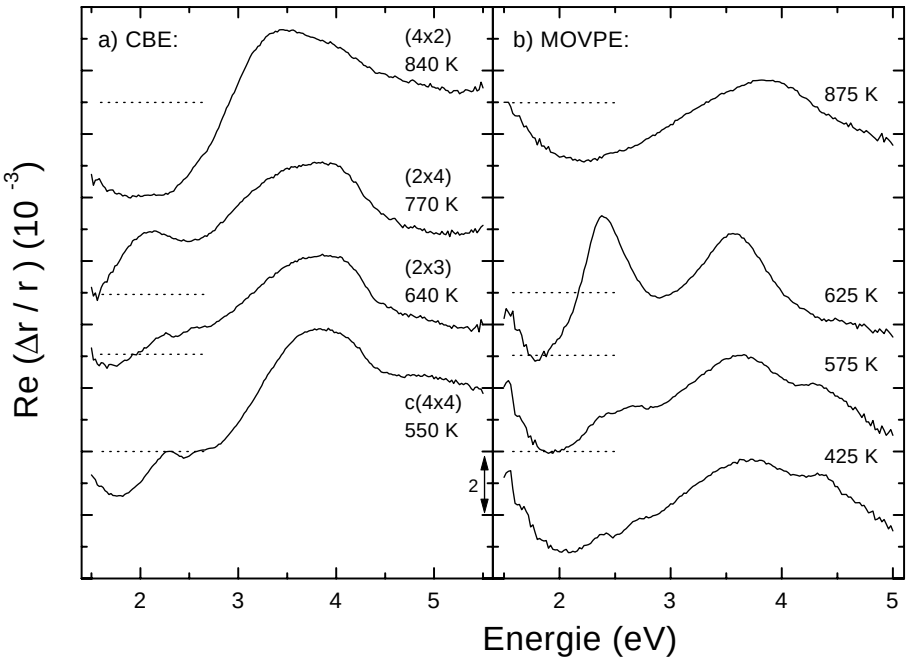

Abbildung 4.3: Statische RAS-Spektren von InAs-Oberflächen bei Temperaturvariation von 425 K bis 875 K. Die InAs(001)-Oberfläche ist schon bei 575 K (2×4)-rekonstruiert und ab 825 K (4×2)-rekonstruiert. Die CBE-Referenzspektren stammen aus Ref.[44].

Temperaturabhängige Ellipsometrie-Messungen an InAs-Volumenmaterial

Die dielektrische Funktion von InAs bei hohen Temperaturen ist bisher wenig untersucht. Da zur Modellierung der RAS- und Ellipsometriespektren mit Effektiv-Medium-Theorie der optische Respons der reinen InAs-Oberflächen und die effektiven dielektrischen Funktionen von InAs-Volumenmaterial und dünnen InAs-Schichten auf GaAs für die im Experiment verwendeten Wachstumstemperaturen zur Verfügung stehen müssen, wurden an InAs-Volumenmaterial auch temperaturabhängig SE-Spektren gemessen. In Abb.4.4 sind Ellipsometriespektren von InAs bei Raumtemperatur und im Temperaturbereich von T=300 K bis T=875 K gezeigt. Details zu diesen Messungen werden in Ref.[37] veröffentlicht. Zum Vergleich ist die Raumtemperatur SE Messung an GaAs Volumenmaterial ebenfalls dargestellt. Von GaAs zu InAs schieben die kritischen Punkte deutlich zu niedrigeren Energien. Berechnete Bandstrukturen von InAs und GaAs [70] stehen nur für Raumtemperaturdaten zur Verfügung. Die dargestellten Spektren dienen als

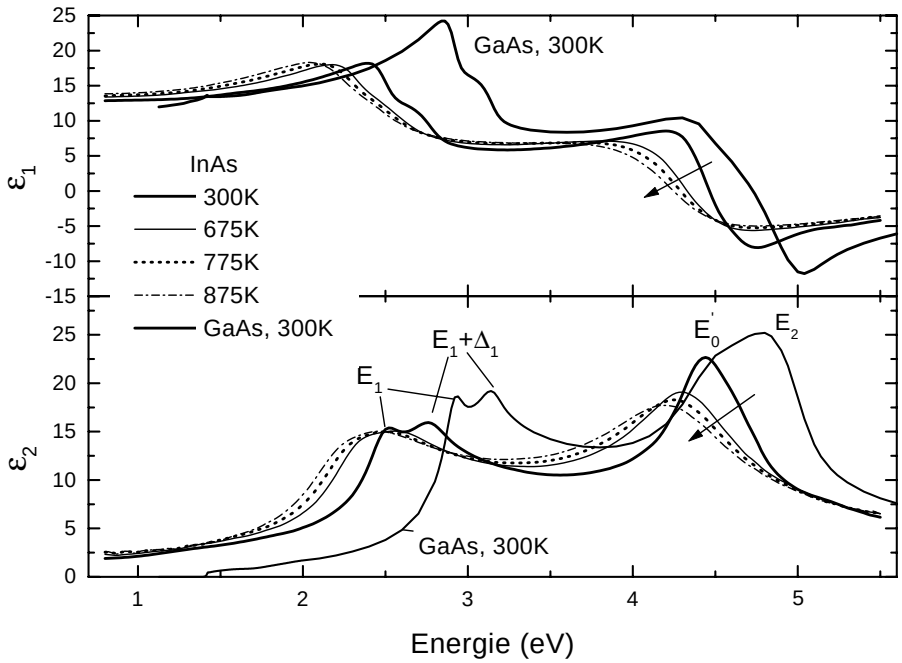

Abbildung 4.4: Ellipsometrie-Spektren von InAs bei Temperaturvariation von K bis K. und zum Vergleich die GaAs Messung bei Raumtemperatur

Datenbasis für die Effektiv-Medium-Berechnungen, die nachfolgend für das Wachstum von InAs auf GaAs durchgeführt wurden (s. Kap. 5.5).

Kapitel 5

Wachstum von InAs auf GaAs(001)

5.1 Zweidimensionales Wachstum von InAs auf GaAs(001)

Nachdem nun für die reinen GaAs und InAs-Oberflächen die Oberflächenrekonstruktionen und die dabei beobachteten RAS-Signaturen und Ellipsometrie-Spektren bekannt sind, wird im Folgenden das Wachstum von InAs auf GaAs(001)-c(4×4) untersucht.

Zunächst sollen die Veränderungen der Oberfläche mit Beginn des InAs-Wachstums systematisch studiert werden. Hierzu wurden RAS-Messungen für variierende InAs-Schichtdicken von Submonolagen bis zu 2 ML sowohl in der MOVPE als auch in der MBE und CBE durchgeführt. In der CBE und der MBE stand RHEED als komplementäre Methode zur Verfügung, welche die Bestimmung der Oberflächenrekonstruktionen erlaubt. In der MOVPE wurden ergänzend zu den RAS-Messungen Ellipsometrie-Spektren im Spektralbereich von 1.2 eV bis 5.5 eV aufgenommen. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

5.1.1 RAS-Messungen an Submonolagen InAs/GaAs(001)

In Abb. 5.1 sind RAS-Spektren für variierende InAs-Schichtdicken (von 0 bis 2 ML) auf GaAs(001) zusammengestellt, wie sie an der MOVPE unmittelbar nach den einzelnen Wachstumsschritten gemessen wurden. Aus dem lokalen Minimum im RAS-Signal bei 2.6 eV für die GaAs-c(4×4)-Oberfläche ist schon nach dem Wachstum von 0.2 ML InAs ein lokales Maximum gewor-

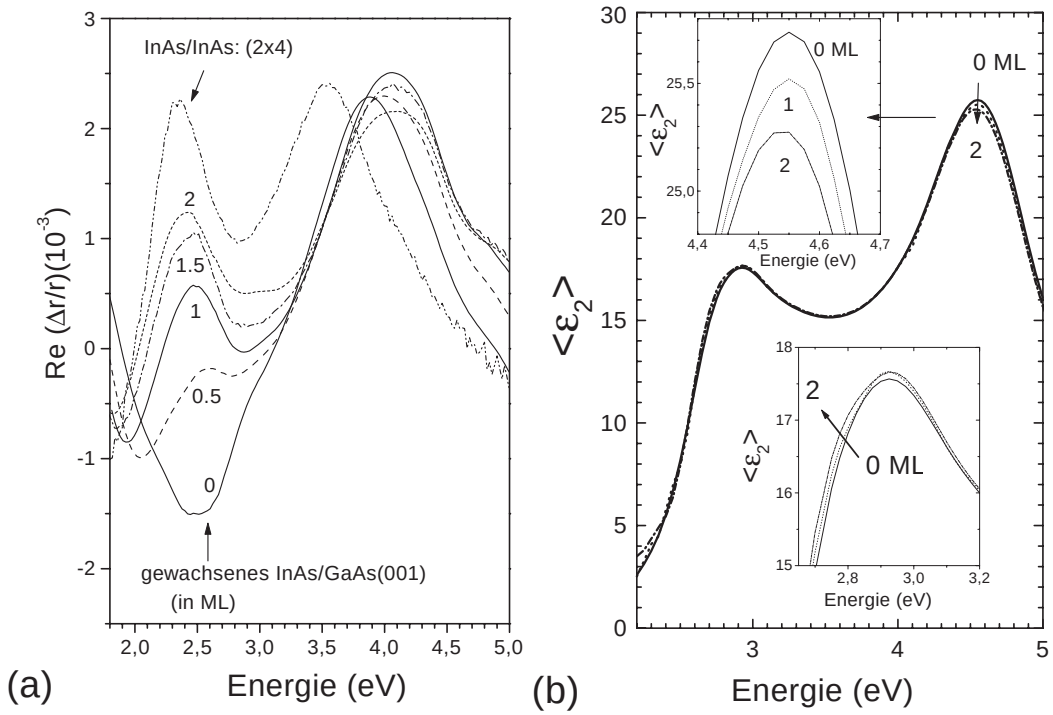

Abbildung 5.1: (a) RAS-Spektren für variierende InAs-Bedeckung von 0 bis 2 ML auf GaAs(001) und ein Spektrum von Volumen-InAs (2x4) unter gleichen Bedingungen als Referenz; (b) SE Spektren bei T=775 K für InAs Bedeckungen bis zu 2ML zeigen nur minimale Veränderungen.

den. Dieses Maximum bildet sich mit zunehmender InAs-Bedeckung stärker aus und seine energetische Lage verschiebt sich zu niedrigeren Energien. Eine solche Änderung des Vorzeichens im RAS-Signal bei 2.6 eV ist von GaAs-Oberflächen her bekannt (s. Kap. 4) und ist ein möglicher Hinweis auf einen Rekonstruktionswechsel von der c(4×4) zu einer Oberfläche mit einer um 90°verschiedenen Ausrichtung der As-Dimere auf der Oberfläche [71]. Für den Rekonstruktionswechsel von der GaAs c(4×4)- zur (2×4)-rekonstruierten GaAs(001)-Oberfläche wurde durch theoretische Berechnungen bestätigt [60], dass der Vorzeichenwechsel in diesem Fall (nicht generell) auf eine 90°-Drehung der Richtung der As-Dimere zurückzuführen ist. Das sich ausbildende RAS-Spektrum für 2 ML scheint sich zum Spektrum für die reine InAs-(2×4) Oberfläche bei vergleichbaren Wachstumsbedingungen (als Referenz in Abb. 5.1 dargestellt) hin zu entwickeln. Die RAS-Untersuchungen deuten also auf einen stattfindenden Rekonstruktionswechsel von der GaAs-c(4×4) über Zwischenstadien zur InAs-(2×4)-Oberfläche hin. Die Analyse

der Oberflächenrekonstruktion wurde mittels RHEED in der MBE und CBE durchgeführt und wird in Kap.5.1.2 vorgestellt.

In den Ellipsometrie-Untersuchungen (s. Abb. 5.1 b) zum 2D-Wachstum von InAs /GaAs ist nur eine geringfügige Veränderung der dielektrischen Funktion aufgrund der unterschiedlichen Dispersionen von GaAs zu InAs zu beobachten. Da bei der Ellipsometrie-Messung aufgrund der Eindringtiefe des Lichtes über die GaAs Pufferschicht und die 2 ML InAs gemittelt wird, ist der Effekt durch den dünnen InAs-Film nur schwach. Die Absenkung des Signals im UV (am E_2 kritischen Punkt) und eine leichte Verschiebung der E_1-Energie (bei 2.9 eV) sind in den Ausschnittsbildern in Abb. 5.1b zu beobachten (s. Pfeile). Die Tatsache, dass im Ellipsometrie-Signal nur schwache Änderungen auftreten, ist ein Indiz für zweidimensionales Wachstum. Wären 3D-Wachstumsinseln auf der Oberfläche, so würde die Oberflächenrauhigkeit mit Beginn des InAs-Wachstums gegenüber der GaAs-Oberfläche stark zunehmen und zu einer Abnahme des Ellipsometriesignals bei hohen Energien (>4.6 eV) führen. In Kap. 5.2 wird dieser Effekt zur Bestimmung des 2D-3D-Überganges genutzt.

5.1.2 RHEED-Untersuchungen zum 2D-InAs/GaAs-Wachstum

Wie die RAS-Untersuchungen beim Wachstumsbeginn von InAs auf GaAs gezeigt haben, finden auf der Oberfläche sofort mit Beginn des InAs-Wachstums signifikante Veränderungen der Oberflächenrekonstruktion statt. Abb. 5.2 zeigt RHEED-Aufnahmen, die in Lund an der CBE während des Wachstums von InAs auf GaAs(001) entstanden. Hier wird der $\left[1\bar{1}0\right]$-Reflex gezeigt, der, wie in Abbildung 5.3 rechts deutlich wird, die entscheidenden Symmetrieänderungen wiedergibt.

Sofort mit dem InAs-Wachstumsbeginn verändert sich die Oberflächenrekonstruktion von der c(4×4) (linkes Bild) zur (1×3). Diese Rekonstruktion wird bis unmittelbar vor dem 2D-3D-Übergang beobachtet. Der instantane Rekonstruktionswechsel, der auch im RHEED beobachtet wird, ist ein weiteres Indiz für das zunächst zweidimensional verlaufende Wachstum. Würden sich sofort 3D InAs-Inseln bilden, so sollten noch merkliche c(4×4)-Anteile vom unbedeckten Teil der GaAs-Oberfläche im RHEED beobachtet werden. Stattdessen findet sukzessive eine Umordnung der gesamten Oberfläche statt, die dazu führt, dass die zunächst asymmetrische (1×3)-Rekonstruktion im RHEED immer symmetrischer wird. D.h., zunächst liegen die Beugungsstreifen nicht im gleichen Abstand zueinander, mit zunehmender InAs-Abscheidung wird der Abstand aber äquidistant. Für den Über-

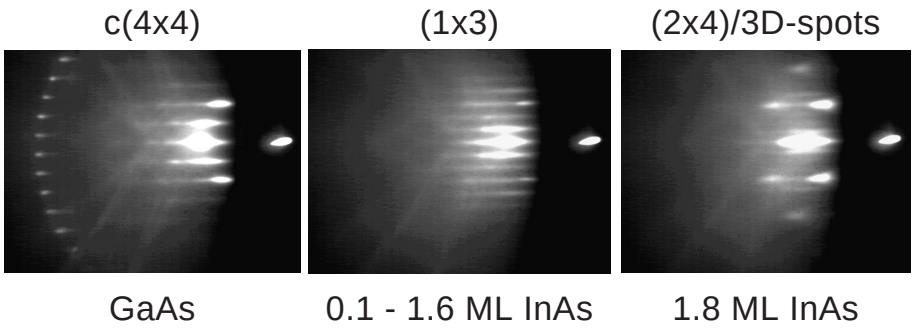

Abbildung 5.2: RHEED- $\left[1\bar{1}0\right]$-Reflexe für wachsende InAs-Bedeckung zeigen die Entwicklung von der GaAs c(4×4) über die (1×3) zur (2×4) Rekonstruktion. In dem Moment (nominell: 1.8 ML), in dem sich die (2×4)-Symmetrie ausbildet, findet der 2D-3D-Übergang statt.

gangsbereich zwischen c(4×4) und (2×4) beobachtet man auch in der MBE ein analoges Verhalten [72].

Interessant ist, dass gerade in dem Moment, in dem im RHEED ein Wechsel von der (1×3)- zur (2×4)-Symmetrie, also zu der Oberfläche, die der typischen InAs-Wachstumsoberfläche für reines InAs unter den gegebenen Bedingungen entspricht, beobachtet wird, zeitgleich 3D-Reflexe, die den Übergang zum 3D-Wachstum signalisieren (s. Abb. 5.2 rechtes Bild), auftauchen.

Dies deutet auf eine wichtigere Rolle der Oberflächenrekonstruktion beim 2D-3D-Übergang hin als bisher angenommen. Die RHEED-Ergebnisse lassen sich dahingehend interpretieren, dass beim anfänglichen InAs-Wachstum die Oberfläche versucht, eine 2×4-Rekonstruktion, die Oberfläche mit der niedrigsten Bildungsenergie, auszubilden. Wird diese Oberflächenkonfiguration mit der zweiten geschlossenen Monolage (bei reinem InAs) erreicht, so ist dies mit einem Energiegewinn verbunden, der zusätzlich zum Gewinn an elastischer Energie eingebracht werden kann, um die notwendige zusätzliche Oberflächenenergie zur Inselbildung aufzubringen. In den Theorien zur Energieminimierung beim 2D-3D Übergang werden Oberflächenrekonstruktionswechsel, die zu einem Energiegewinn bei Ausbildung der Inseln führen können, bisher ebenfalls nicht berücksichtigt. Den Energiegewinn beim Übergang von der c(4×4)- zur 2×4-Rekonstruktion haben L. Wang et.al. mittels Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichte-Näherung berechnet [73]. Die Berechnungen ergaben zudem, dass für As-reiche Bedingungen die $\beta 2(2\times4)$-InAs stets eine niedrigere Oberflächenenergie hat als die unter gleichen Bedingungen vorliegenden GaAs-Oberflächen. Eine Benetzung der GaAs-Oberfläche mit InAs stellt also ebenfalls einen Energiegewinn dar. Dies ist die Ursache für den Stranski-Krastonow-Wachstumsmodus im Materialsystem In-

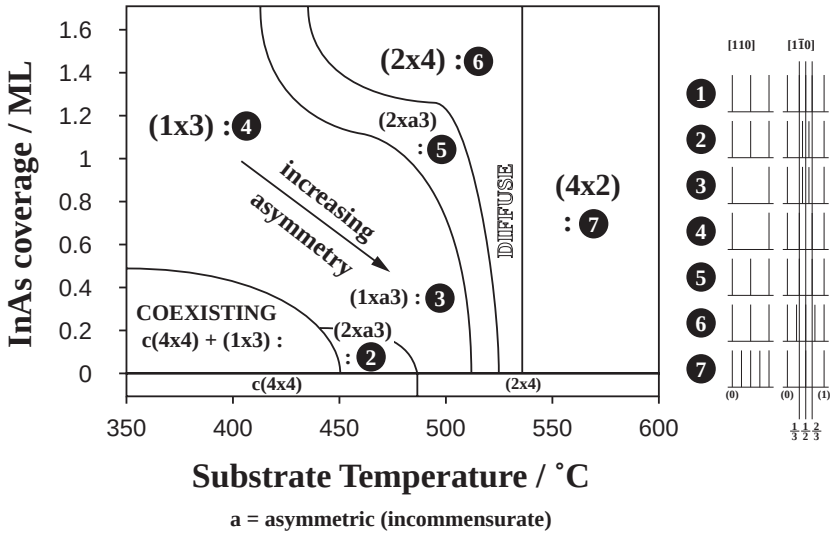

Abbildung 5.3: Phasenraum für das Wachstum von InAs/GaAs in Abhängigkeit von der Temperatur und der InAs-Bedeckung aus RHEED und STM-Untersuchungen (nach Belk et.al.[74])

As/GaAs. Nur für extrem As-reiche Oberflächen sollte laut der Berechnungen von Wang.et.al keine Benetzung der GaAs-Oberfläche mit InAs stattfinden.

Leider beinhalten die Rechnungen die (1×3) Rekonstruktion noch nicht, da deren genaue Struktur bisher nicht bekannt ist.

Phasenraum für das InAs-Wachstum auf GaAs(001)

Belk et. al. [74] haben aus STM- und RHEED-Untersuchungen den in Abb. 5.3 wiedergegebenen Phasenraum für das Wachstum von InAs auf GaAs abgeleitet, der mit den CBE-Untersuchungen (s. RHEED-Aufnahmen in Abb. 5.2) hervorragend übereinstimmt. Von der GaAs c(4×4) ausgehend wird mit zunehmender InAs-Bedeckung ein sich stärker ausbildendes (1×3)-RHEED-Muster beobachtet. Auch die im Phasendiagramm eingetragene Annahme der Asymmetrie der (1×3)-Rekonstruktion wurde von uns sowohl in der CBE als auch in der MBE beobachtet.

Interessant ist, dass die Ausbildung einer vollständigen (1×3)- Oberflächenrekonstruktion abhängig von der Temperatur ist und deutlich unterhalb von 1 ML InAs-Gesamtbedeckung schon beobachtet wird. Das bedeutet, bereits bei der Abscheidung von Submonolagen kann es zur Ausbildung eines geschlossenen (1×3)-rekonstruierten Filmes kommen, was nur durch die Ausbildung einer InGaAs-Oberfläche zu erklären ist. Bei tiefen Temperatu-

ren, bei denen die Oberflächenbeweglichkeit zur Durchmischung von In und Ga nicht ausreicht, beobachteten Belk. et. al. daher eine Mischsymmetrie aus (1×3)-rekonstruierten InAs-2D-Wachstumsinseln und GaAs c(4×4)[75].

Versucht man diesen MBE-Phasenraum auf die Bedingungen in der MOVPE zu übertragen, so herrscht, wie bereits im Abschnitt über GaAs(001)-Oberflächen erwähnt, unter As-reichen MOVPE-Bedingungen der Bereich der c(4×4)-Rekonstruktion bis zu höheren Temperaturen vor. Geht man aber für die Verschiebung des Phasenübergangs von der c(4×4) zur (2×4) von einer Temperaturverschiebung von ca. 80-100 K aus, so finden beim Wachstum in der MOVPE exakt die gleichen Rekonstruktionswechsel statt, die auch in der MBE und CBE beobachtet werden. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Standardwachstumstemperaturen für InAs-Quantenpunkte auf GaAs(001) in der MBE und CBE generell unter denen in der MOVPE liegen.

Vergleich des 2D-InAs-MOVPE-Wachstums mit MBE- und CBE-Ergebnissen

Vergleicht man die in Abb. 5.4 dargestellten RAS-Spektren aus MOVPE, MBE und CBE, so fällt auf, dass sich die Ausgangsoberflächen aufgrund der nicht identischen As-Bedingungen (andere As-Quellen, As-Hintergrundbelegung) leicht unterscheiden. Während in der MOVPE und CBE ein deutliches RAS-Maxium bei 3.9 eV beobachtet wird, sind die MBE-Spektren im höherenergetischen Bereich deutlich flacher. Dies deutet auf As-ärmere Oberflächen in der MBE oder aber Precusor-Effekte hin. Das 2-dimensionale Wachstum der ersten beiden Monolagen InAs auf GaAs führt jedoch unabhängig vom Herstellungsverfahren zu ähnlichen Veränderungen in den RAS-Spektren. Bei 2.6 eV bildet sich ein Maximum aus. Im höherenergetischen Bereich kommt es bei allen drei Verfahren zunächst zu einer wahrscheinlich rekonstruktionsbedingten Absenkung des RAS-Signals (bei 4 eV). Die Energie des Maximums oberhalb von 4 eV verschiebt sich zu höheren Werten mit zunehmender Bedeckung und die Amplitude nimmt ab. Insgesamt ähneln die 2 ML Spektren aus den UHV-Techniken sich stärker (flacher bei 4 eV, zweite Struktur bei 4.5 eV), während das MOVPE-Spektrum eine stärkere Struktur im UV aufweist. Auch diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen (As-Angebot) zurückzuführen. Im niederenergetischen Bereich um 2.6 eV stimmen die Ergebnisse prinzipiell überein. Dennoch machen die Unterschiede in der Form der Spektren deutlich, dass der Phasenraum in der MOVPE gegenüber dem MBE-Phasenraum, der in Abb.5.3 dargestellt ist, bei gleicher nomineller Wachstumstemperatur virtuell zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist (bzw.

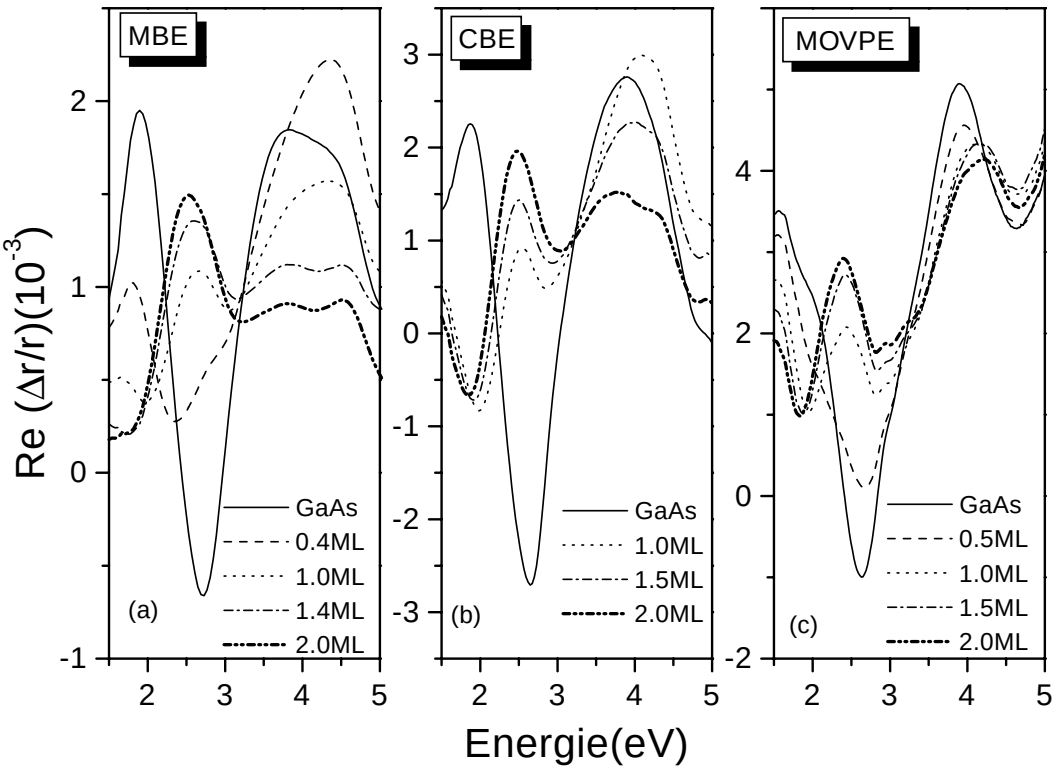

Abbildung 5.4: RAS Spektren für InAs auf GaAs(001) aufgenommen in der MBE, CBE und MOVPE zeigen prinzipiell die gleichen Signaturen, die auf den Rekonstruktionswechsel von der GaAs c(4×4) über die (1×3) zur (2×4) zurückgeführt werden können.

das MOVPE-Wachstum unter deutlich As-reicheren Bedingungen stattfindet). D.h., in der MOVPE findet das Wachstum wahrscheinlich länger im Bereich von koexistierender c(4×4) und (1×3)-Rekonstruktion statt. So beobachtet man bei 0.5 ML InAs auf GaAs in der MOVPE noch ein c(4×4)-typisches Minimum bei 2.6 eV, während in den UHV-Techniken schon eine Umkehrung des Vorzeichens stattgefunden hat. Die Struktur bei 4.5 eV, ist wahrscheinlich auch bei InAs-Oberflächen - analog zum GaAs - auf die Kopplung an oberflächenmodifizierte Volumenzustände zurückzuführen.

Gemeinsam in allen Verfahren ist die Ausbildung des Maximums bei 2.6 eV und eine Abnahme des RAS-Signals oberhalb von 4 eV, also Änderungen, die auf den Rekonstruktionswechsel zur (2×4)-Rekonstruktion hindeuten.

In dieser Arbeit wurde nur das Wachstum auf c(4×4) GaAs(001)-Oberflächen untersucht, weil diese Oberfläche die relevante Oberfläche für

das Wachstum von Quantenpunkten in der MOVPE darstellt. Beim Wachstum auf (2×4)-rekonstruiertem GaAs(001)(der typischen GaAs-Oberfläche in der MBE) wurde für 2-dimensionales InAs-Wachstum sowohl ein Wechsel über die (2×3) zur (1×1)-Symmetrie berichtet [76], wie auch die Ausbildung einer (4×2)-rekonstruierten Oberfläche beobachtet [21]. Bleibt diese In-reiche Rekonstruktion während der InAs-Abscheidung erhalten, wächst das InAs weiter 2-dimensional und der 2D-3D-Übergang kann gänzlich unterdrückt werden [77, 21, 78]. Dies macht deutlich, dass starke Gitterfehlanpassung und Verspannung alleine nicht ausreichen, um Stranski-Krastanow-Wachstum zu erzielen. Da die Verspannungssituation bei Veränderung der Oberflächenrekonstruktion in erster Näherung unverändert bleibt, spielen Unterschiede in der Oberflächenenergie für unterschiedliche Rekonstruktionen hier eine entscheidende Rolle.

5.2 Der 2D-3D-Übergang

Einer der Vorteile, den die MBE gegenüber der MOVPE bei der Herstellung von Quantenpunkten im SK-Modus hatte, lag in der Möglichkeit der exakten Bestimmung des Zeitpunktes des 2D-3D-Übergangs mittels RHEED. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass analog zum RHEED auch für das MOVPE-Wachstum Instrumente zur exakten Kontrolle dieses Überganges zur Verfügung stehen. Hierzu wird untersucht, wie sich die RAS-Signaturen und die dielektrische Funktion beim Übergang vom 2D- zum 3D-Wachstum verändern. Anschließend werden zeitaufgelöste Messungen bei ausgewählten Energien vorgestellt, die es erstmals ermöglichen, auch in der MOVPE den Zeitpunkt des 2D-3D-Übergangs exakt zu bestimmen. Darüberhinaus kann mittels RAS- und Streulichtmessungen auch nach dem 2D-3D-Übergang die weitere Entwicklung der Inseln in-situ beobachtet werden. Diese weitere Entwicklung der 3D-Oberfläche ist RHEED-Untersuchungen nicht zugänglich. Dies zeigt die breiten Anwendungsmöglichkeiten der RAS nicht nur während des MOVPE-Wachstums.

Spektrale RAS- und Ellipsometriemessungen zum Wachstum von InAs/GaAs

Nachdem bereits in Kap.5.1 beschriebenen Rekonstruktionswechsel (c(4×4)-(1×3)-(2×4)), der zu der beschriebenen Veränderung der 2.6 eV-Struktur in den RAS-Spektren führt, treten für Bedeckungen oberhalb der kritischen Schichtdicke (> 2 ML) vor allem im höherenergetischen Bereich zusätzliche Strukturen auf. Diese Signaländerungen erweisen sich als stark von den gewählten Wachstumsparametern abhängig (s. Kap. 5.7) und legen die Vermutung nahe, dass Morphologieunterschiede auf der Oberfläche die Ursache hierfür sind. Ex-situ SEM und AFM-Messungen bestätigen die Vermutung, dass dieses zusätzliche Signal von Anisotropien sich formierender großer Inseln herrührt.

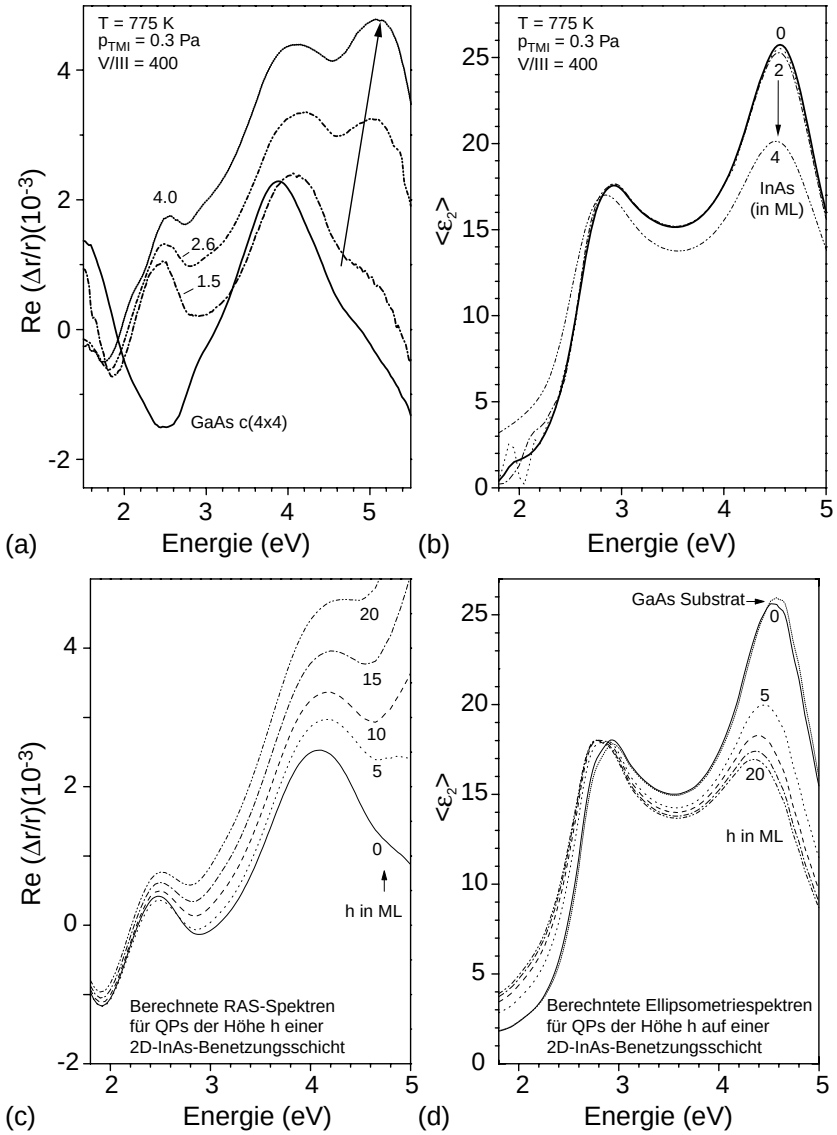

Abbildung 5.5: MOVPE (a) RAS und (b) Ellipsometrie-Spektren für variierende InAs-Bedeckung von 0 bis 4 ML auf GaAs(001) und Effektiv-Medium-Berechnungen für (c) RAS- und (d) SE-Spektren mit wachsender InAs Bedeckung. Die RAS-Spektren zeigen oberhalb der kritischen Schichdicke (3D Wachstum) eine zusätzliche starke Anisotropie bei $> 4.5\,\mathrm{eV}$. In den $\langle\varepsilon_2\rangle$-Spektren nimmt das Signal mit zunehmender InAs-Bedeckung stark ab. Die Effektiv-Medium-Berechnungen unter Annahme anisotroper InAs-Inselellipsoide auf einem 1 ML dicken InAs Benetzungsfilm stimmen gut mit den gemessenen Spektren überein.

Die simultan zur RAS gemessenen SE-Spektren (siehe Abb. 5.5 b) zeigen oberhalb der kritischen Schichtdicke von etwa 2 Monolagen (ML) einen signifikanten Abfall im $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signal, der durch die Oberflächenrauhigkeit bei Bildung der 3D-InAs-Inseln verursacht wird. Damit erhält man schon aus den optischen Spektren für unterschiedliche InAs-Bedeckungen Hinweise auf Effekte der 3-dimensionalen Inseln. Die stärksten Unterschiede im RAS-Signal treten bei der Arsen-Dimer-Energie von 2.6 eV für 2-dimensionales Wachstum und oberhalb von 4 eV für die Bildung großer elongierter Cluster auf. In den $\langle\varepsilon_2\rangle$-Spektren der Ellipsometrie sind die Veränderungen zwischen 4.6 eV und 4.8 eV am deutlichsten, da Unterschiede der Oberflächenmorphologie bei kürzeren Wellenlängen stärker zu Tage treten. Daher wurden diese Energien in Abschnitt 5.3 für zeitaufgelöste Messungen ausgewählt.

Effektiv-Medium-Berechnungen der RAS- und SE-Spektren

Zur Überprüfung des Wachstumsmodells von zunächst 2-dimensional dann 3-dimensional verlaufendem Wachstum und zur Ausbildung anisotroper Inseln wurden Effektiv-Medium-Berechnungen der RAS- und SE-Spektren unter Annahme eines Schichtstapels bestehend aus einer GaAs-Pufferschicht, einer Monolage reinem InAs (Benetzungsschicht) und ellipsoidischen (anisotropen) InAs-Inseln (die sich aus 3 weiteren Monolagen InAs gebildet haben), durchgeführt. Zur Berechnung der optischen Eigenschaften des Stapels wurden die in [37] veröffentlichten dielektrischen Funktionen für GaAs und InAs bei 775 K benutzt. Das verwendete Programm Laytex [79] erlaubt die Variation der Inselhöhe und des Füllfaktors. Hierbei wurde eine Bruggeman-Effektiv-Medium-Näherung verwendet [80], in der die anisotrope Polarisierbarkeit der InAs Ellipsoide berücksichtigt wurde.

Abb. 5.5c und d zeigen die Ergebnisse der Effektiv-Medium-Rechnungen für das Wachstum von InAs auf GaAs. In Abb.5.6 ist der berechnete Schichtstapel bestehend aus GaAs, InAs-Benetzungsschicht (1 ML) und InAs-Ellipsoiden in Luft schematisch dargestellt. In der Modellierung wurde die Höhe h der Inseln variiert. Die Dicke d der effektiven Rauigkeitsschicht, die vom Messlicht wahrgenommen wird, entspricht der Höhe der Inseln ($d = h$), und der Volumenanteil (Füllfaktor) InAs f in dieser Rauigkeitsschicht ist mit der Höhe der Inseln korreliert: $f \cdot h = 3\,\mathrm{ML}$.

In Abb. 5.5 a ist für zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit InAs ein zunehmender positiver Beitrag zum RAS-Signal zu beobachten. Diese zusätzliche optische Anisotropie wird durch freistehende InAs-Inseln, die in [110]=y länger als in [-110]=x sind, hervorgerufen. Dieser Beitrag nimmt mit zunehmender Photonenenergie in der Amplitude zu, während das Signal von der Volumen-dielektrischen Funktion des InAs nur schwach beeinflusst

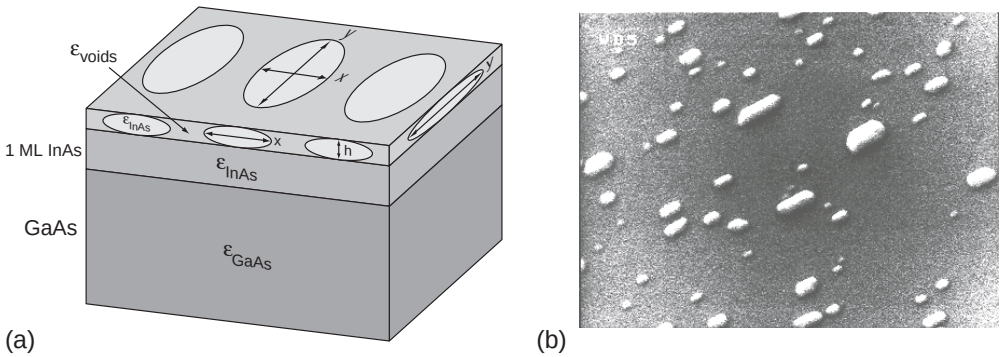

Abbildung 5.6: (a)Prinzipskizze zu den Effektiv-Medium-Berechnungen: Bei den Berechnungen wurden durch Variation von Höhe h der Inseln und Variation des x:y-Verhältnisses die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren gesucht. (b) Die Richtigkeit der Annahme von anisotropen grossen Clustern wird durch REM-Aufnahmen von Proben mit 4 ML InAs-Bedeckung belegt.

wird. In Abb. 5.5 a wird der berechnete Rauigkeitsbeitrag auf die RAS-Spektren dem berechneten Spektrum einer glatten InAs-1 ML-Schicht auf GaAs(001) gegenübergestellt (h=0), um den Effekt der Anisotropie in der Oberflächenmorphologie separat darzustellen. Um die Einflüsse anisotroper InAs Inseln zu simulieren, wurde ein Verhältniss x:y:h von 52:58:20 gewählt. Die Beiträge der Anisotropie (x:y) und der Größe der Inseln (h) zu den RAS Spektren sind stark korreliert. Eine abnehmende Anisotropie der Inseln kann durch eine Zunahme der Rauigkeit in Form der Inselhöhe in den berechneten Spektren kompensiert werden. Eine eindeutige Anpassung der gemessenen Spektren durch die verwendete Modellierung ist daher nur möglich, wenn aus ex-situ Untersuchungen einer der Parameter (x:y oder h) eindeutig bestimmt werden kann.

Die Ellipsometrie-Spektren werden nur marginal durch das 2-dimensionale Wachstum der ersten beiden Monolagen InAs verändert (siehe 1 ML und 2 ML in Abb. 5.5b), solange h=0 ist. Sobald sich aber Inseln bilden (h>0) verändern sich auch die Ellipsometriespektren. Wie bereits aus Rauigkeitsuntersuchungen bekannt ist, verändert sich die $\langle\varepsilon_2\rangle$-Amplitude am stärksten in der Nähe des E_2 kritischen Punktes, im Fall von InAs oberhalb von 4.5 eV [81].

Die Effektiv-Medium-Berechnungen unter Annahme von in [110]-Richtung ausgedehnten InAs-Clustern unterschiedlicher Höhe auf einer 2-dimensionalen Benetzungsschicht reproduzieren die Veränderungen in den gemessenen Spektren (s. Abb. 5.5c und d) und bestätigen die Modellvorstel-

lung elongierter Cluster, die zu einem starken Anstieg des RAS-Signals, vorallem bei hohen Energien, führen. Auch für die Ellipsometriespektren ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Effektiv-Medium-Berechnungen und experimentell ermittelten Spektren, wie ein Vergleich der Spektren in Abb.5.5 b und Abb.5.5 d deutlich macht. Aus der Veränderung der Spektren die Inselgrösse und Verteilung eindeutig zu bestimmen, ist mit Effektiv-Medium-Berechnungen allerdings nicht möglich. Die effektive dielektrische Funktion ist unter der Annahme einer großen Anzahl kleiner wie auch für eine kleine Anzahl großer Inseln (bei gleichem Füllfaktor, und hier geht nur der Füllfaktor ein) identisch.

5.3 Beobachtung des 2D-3D-Übergangs in Echtzeit

Zeitaufgelöste RAS und Ellipsometriemessungen

In zeitaufgelösten Messungen bei ausgewählten Energien (2.6 eV für RAS- und 4.8 eV für Ellipsometrie-Messungen) soll nun eine exakte Bestimmungsmethode des Phasenüberganges vom 2D- zum 3D-Wachstum auch für die MOVPE entwickelt werden.

In Abb. 5.7 sind exemplarisch transiente RAS-, Ellipsometrie- und Streulichtmessungen zusammengestellt, wie sie für das Wachstum von nominell 4 ML InAs auf GaAs bei 775 K und niedrige InAs-Wachstumsraten von 0.3 ML pro Sekunde beobachtet wurden.

Die transiente RAS-Messung bei der As-Dimer-Energie von 2.6 eV reagiert, wie bereits in den Spektren beobachtet, stark auf die veränderte Anisotropie der Oberfläche durch den Rekonstruktionswechsel von der Ausgangs-c(4×4)-GaAs-Oberfläche zur (1×3)-Rekonstruktion. Hierbei ist die Zunahme der Amplitude des RAS-Signals proportional zur Menge des abgeschiedenen InAs und kann zur Kalibrierung der InAs-2D- Schichtdicke genutzt werden (s. Abb. 5.14). Der Ellipsometrietransient zeigt bei Bedeckungen unterhalb von 2 ML nur eine geringfügige Abnahme des Signals, die durch ein 2D-Wachstum von InAs auf GaAs zu beschreiben ist.

Die Intensität des von der Oberfläche reflektierten Lichts zeigt beim Wachstum bis zu 2 ML keine Veränderung, d.h. die Oberflächenmorphologie bleibt unverändert. In einigen Untersuchungen nahm die Reflektivität sogar geringfügig zu. Dies ist mit einer Glättung der Oberfläche beim Wachstum von InAs auf GaAs aufgrund der höherer Oberflächendiffusion von Indium gegenüber Gallium zu erklären. Dieser Glättungseffekt wurde auch in anderen Untersuchungen beobachtet (z.B.[82]).

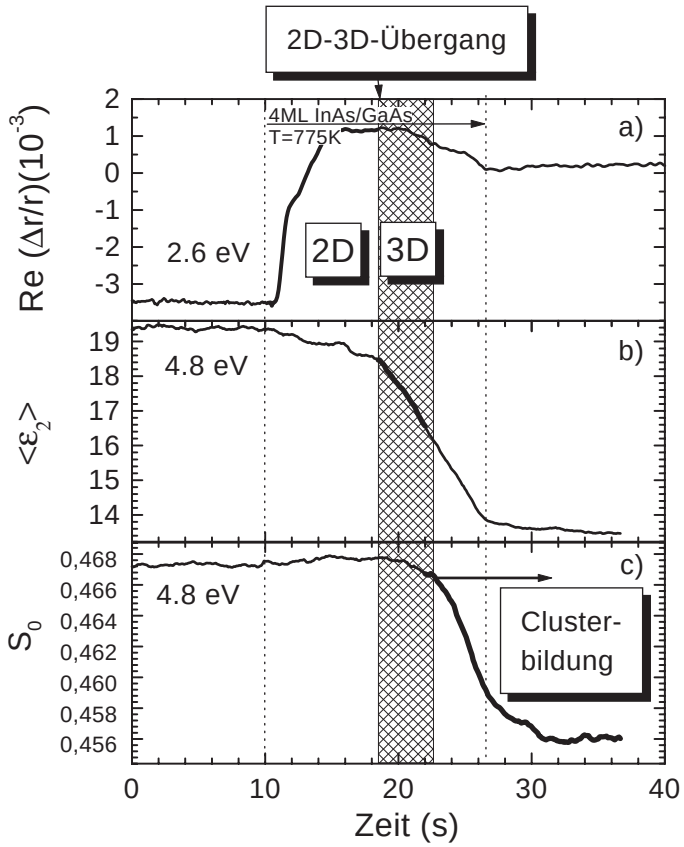

Abbildung 5.7: Beobachtung des 2D-3D-Überganges in zeitaufgelösten Messungen: (a) das RAS-Signal bei 2.6 eV sättigt nach 2 ML InAs, weil nach dem 2-3D Übergang die Rekonstruktion (2×4) konstant bleibt); (b) Die Veränderung der Steigung im Ellipsometrietransienten bei 2 ML kann zu einer genauen Bestimmung des 2D-3D Übergangs genutzt werden. (c) Im Streulicht treten erst beim Wachstum oberhalb von 3 ML InAs Reflexionsverluste durch Streuung an großen Clustern auf.

Bei Bedeckungen oberhalb der kritischen Schichtdicke (> 2ML) beobachtet man zunächst eine Sättigung des RAS-Signals bei 2.6 eV, bevor eine Reduktion des Signals einsetzt. Diese Sättigung kann folgendermaßen interpretiert werden: die InAs-Schichtdicke wächst beim Übergang vom 2D- zum 3D-Wachstum zunächst nicht weiter an, weil alles zusätzlich abgeschiedene InAs in die Inseln eingebaut wird. Die effektive 2D-Schichtdicke nimmt im Gegenteil sogar ab, weil die Benetzungsschicht sich teilweise zugunsten der Inseln reduziert. Dies wird durch die Abnahme des RAS-Signals nach dem 2D-3D Übergang deutlich. Erst weitere Deposition über die kritische Schichtdicke hinaus führt zu einem erneuten Anstieg im RAS-Signal, be-

dingt durch eine zunehmend anisotrope Oberflächenmorphologie, die sich im gesamten Spektralbereich auswirkt, am deutlichsten aber wie bereits erwähnt bei höheren Energien (s. Effektiv-Medium-Berechnungen). D.h., die Benetzungsschicht besteht zunächst aus zwei geschlossenen Lagen, bis sich eine (2×4) Rekonstruktion ausbildet. Nach dem 2D-3D-Übergang ist der Einbau des Materials aus der Benetzungsschicht in die sich bildenden Inseln energetisch günstiger, weil durch die Inselbildung Verspannungsenergie abgebaut wird (auch die Benetzungsschicht ist verspannt). Der Effekt des Materialtransports aus der Benetzungsschicht in die Inseln wird im Kap. 5.8 noch eingehender behandelt. Parallel zu den RAS-Untersuchungen wurde auch in einigen anderen Arbeiten diese Auflösung der Benetzungsschicht sowohl theoretisch wie auch experimentell untersucht (s. z.B.[31, 83]) und dieses Modell bestätigt. Die Dicke der verbleibenden 2D-Schicht ist, wie später vorgestellte Untersuchungen zeigen werden, temperaturabhängig und mittels RAS in-situ bestimmbar (s. Kap. 5.8).

In den Ellipsometrie-Transienten (Abb. 5.7 b) wird der Übergang vom 2D- zum 3D-Wachstum durch eine verstärkte Abnahme im $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signal für nominelle Schichtdicken von mehr als 2 ML deutlich. Anhand der Streulichtdaten läßt sich zusätzlich die Bildung von großen Clustern in-situ detektieren. Erreichen die charakteristischen Längen (Basislänge der Inseln, Abstand zwischen den Inseln) der Inselmorphologie die Wellenlänge des zur Untersuchung verwendeten Lichts (bei 4.8 eV etwa 260 nm), nimmt die Streuung an den Inseln zu und die Reflektivität der Probe (wie in Abb. 5.7 c) stark ab. Die Minimierung dieses Streulichteffektes durch Variation diverser Wachstumsparameter kann zur in-situ Optimierung der Wachstumsbedingungen zur Erzielung kleiner InAs-Inseln in hoher Dichte genutzt werden (s. Kap. 5.7).

Simultane RAS-und RHEED-Messungen zum 2D-3D-Übergang

Um die aufgestellte These, die Veränderungen in den RAS- und Ellipsometrie-Daten seien Indizien für den 2D-3D-Übergang, zu verifizieren, wurden in der CBE parallel RAS- und RHEED-Intensitäts-Messungen durchgeführt, um eine eindeutige Korrelation herzustellen. Die gleichzeitig durchgeführten RHEED- und RAS-Messung sind in Abb. 5.8 dargestellt. Während des Wachstums von 3 ML InAs wurde die Intensität eines RHEED-Reflexes, der beim 2D-3D-Wachstum auftritt, gemessen (s.Abb. 5.8 oben). In der Mitte der Abbildung sind die RAS-Messungen bei 2.6 eV in der CBE mit RAS-Messungen während des MOVPE-Wachstums verglichen. Unten ist die in der MOVPE durchgeführte Ellipsometriemessung bei 4.6 eV dargestellt. Der Vergleich macht deutlich, dass beim 2D-3D-Übergang die Intensität des RHEED-Signals deutlich ansteigt, gleichzeitig das RAS-Signal sättigt und das $\langle\varepsilon_2\rangle$-

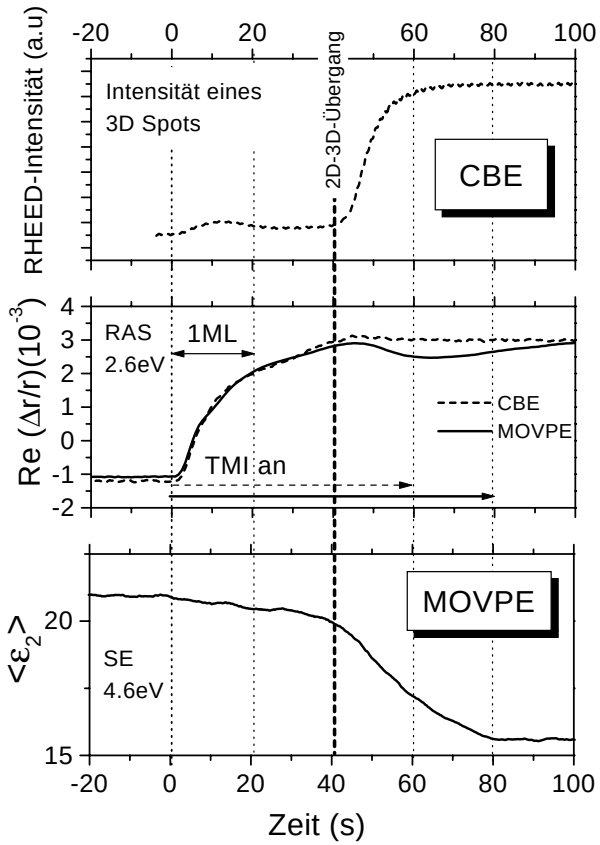

Abbildung 5.8: Die eindeutige Zuordnung zwischen den Veränderungen in den optischen Messungen und dem 2D-3D Übergang liefert der Vergleich von RAS- und RHEED-Tansienten, die in der CBE gemessen wurden (gestrichelte Linien) mit RAS- und Ellipsometrie-Transienten, die während des MOVPE-Wachstums (durchgezogene Linien) aufgenommen wurden: wenn das RAS-Signal bei 2.6 eV sättigt, steigt synchron das RHEED-Signal an: der 2D-3D Übergang hat stattgefunden.

Signal stark abnimmt. Damit kann eine eindeutige Korrelation zwischen dem 2D-3D-Übergang und den Veränderungen in den optischen Signaturen hergestellt werden.

Zeitaufgelöste Messungen bei anderen Photonenenergien

Bisher wurden nur RAS-Messungen bei 2.6 eV als tauglich für die Echtzeitkontrolle des 2D-3D-Übergangs vorgestellt. Für die Bestimmung des 2D-3D-Übergangs können aber auch andere Energien gewählt werden, bei denen rekonstruktionsbedingte Änderungen im RAS-Signal auftreten. In Abb. 5.9

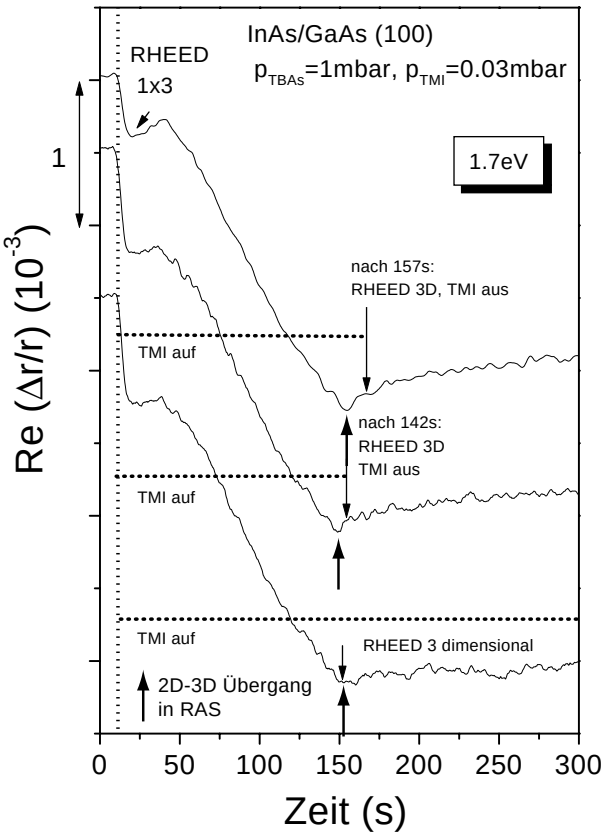

Abbildung 5.9: RAS-Transienten bei 1.7 eV während des Wachstums von InAs/GaAs belegen, dass auch bei dieser Photonenenergie der 2D-3D-Übergang in-situ bestimmt werden kann. Die Signaländerung nach ca. 140 s ist eindeutig auf den Übergang zurückzuführen.

sind Untersuchungen bei 1.7 eV dargestellt. In diesem Experiment wurde zunächst solange InAs gewachsen bis im RHEED 3D-Reflexe auf dem Schirm zu sehen waren. Der 2D-3D-Übergang führt auch hier zu einer Sättigung des RAS-Signals, die aber auch durch das Abschalten des Indiums hervorgerufen werden könnte. Um auszuschliessen, dass diese Sättigung ausschließlich auf Unterschiede der Rekonstruktion nach Abschalten der Indium-Quelle zurückzuführen ist, wurde im dritten Schritt (untere Messung) über die kritische Schichtdicke hinweg abgeschieden. Tatsächlich beobachtete man auch dann eine Sättigung des 1.7 eV RAS-Signals. Der Effekt ist also genau wie die Veränderung im RHEED auf den 2D-3D-Übergang zurückzuführen.

Die Tatsache, dass auch bei dieser Energie der 2D-3D Übergang bestimmt werden kann, zeigt, dass künftig auch Ein-Wellenlängen-RAS-Messungen in

einfachen in-situ Messaufbauten zur Kontrolle der Inselbildung eingesetzt werden könnten.

5.4 Wachstum nach dem 2D-3D Übergang

Um zu klären, was bei weiterer Materialabscheidung oberhalb der kritischen Schichtdicke passiert (Clusterbildung oder Erhöhung der Inseldichte?), wurden analog zu den gezeigten Submonolagen-Spektren wieder in allen Wachstumsverfahren RAS-Spektren für Bedeckungen von 2 ML bis 4 ML aufgenommen.

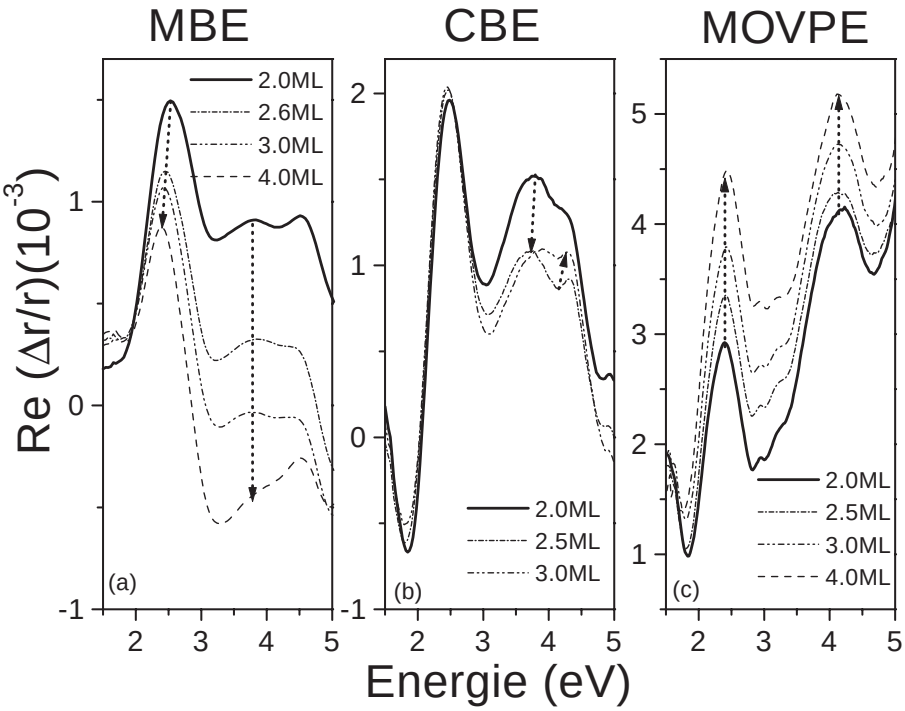

Abbildung 5.10: RAS-Spektren bei Wachstum oberhalb der kritischen Schichtdicke (2 bis 4 ML) auf GaAs(001) in MBE, CBE und MOVPE. Vorzeichenunterschiede im RAS-Signal deuten auf unterschiedliche Ausrichtung von anisotropen großen Clustern in der MOVPE (positiv: [110]) und in der MBE und CBE (negativ:[-110]) hin.

In Abb. 5.10 sind RAS Spektren für InAs Wachstum oberhalb der kritischen Schichtdicke bei T=725 K zusammengestellt, die jeweils unmittelbar nach dem Wachstum aufgenommen wurden. Während man für das MBE-

Wachstum im gesamten Spektralbereich eine Abnahme des RAS-Respons beobachtet, nimmt die Amplitude der MOVPE-Spektren stetig zu. Die Strukturen bei 2.6 eV und 4.0 eV bleiben weitestgehend erhalten. Die CBE-Spektren unterscheiden sich: hier kommt es zwischen 2.0 ML und 2.5 ML InAs Bedeckung analog zum MBE-Verhalten zu einer Abnahme der 4 eV-Struktur, die sich für eine Gesamtbedeckung von 3 ML jedoch zu höheren Energien verschiebt. Es bildet sich eine zusätzliche positive Struktur bei 4.3 eV aus. Diese Struktur kann auch im MBE-Spektrum für 4 ML InAs beobachtet werden.

In Effektiv-Medium-Berechnungen (analog zu denen in Kap. 5.5), in denen die Insel-Anisotropie und -Dichte variiert wurden, fand ich heraus, dass eine Zunahme der Inseldichte zu einer positiven Veränderung des RAS-Signal bei 4 eV führt, während eine Anisotropie der Inseln in [-110] eine Abnahme des RAS-Signals zur Folge hat. Damit lassen sich die Spektren wie folgt interpretieren: in der MBE kommt es zur Ausbildung in [-110] elongierter großer Inseln. Zwischen 3 ML und 4 ML erhöht sich zusätzlich die Inseldichte. In der CBE, wo die Untersuchung nur bis zu 3 ML durchgeführt wurde, werden prinzipiell die selben Effekte beobachtet. Hier tritt der Anstieg aufgrund der Erhöhung der Inseldichte schon zwischen 2.5 ML und 3 ML InAs auf. Die MOVPE-Spektren unterscheiden sich grundsätzlich von denen in den UHV-Techniken. Hier dominieren in [110]-ausgedehnte Cluster die Spektren (s. Einfluss der Anisotropie auf die RAS-Spektren in Effektiv-Medium-Berechnungen in Abb. 5.5 und REM-Aufnahmen von Proben bei Variation der Temperatur in Abb. 5.15. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten wäre: bedingt durch die größeren Diffusionslängen wird in der MOVPE alles zusätzliche Material in bereits existierende große Inseln eingebaut. Nachträgliches Aufbringen von Material, wenn bereits eine Wachstumsunterbrechung stattgefunden hat, ist hier also kein adäquates Mittel zur Erhöhung der Insel-Dichte. Im Gegensatz hierzu kann in der CBE und MBE durch spätere Deposition die Inseldichte noch erhöht werden (s. z.B.[84]).

Die in Abb. 5.11 dargestellten Ergebnisse für das Wachstum von Submonolagen oberhalb der kritischen Schichtdicke (0.2 ML Schritte bei 625 K) in der MBE machen diese Erhöhung der Inseldichte deutlich. Die Veränderungen in den RAS-Spektren zwischen 1.8 ML (kritische Schichtdicke) und 2.4 ML InAs-Bedeckung können durch eine Zunahme der Inseldichte interpretiert werden. Oberhalb von 2.4 ML überwiegt dann der Effekt anisotroper, großer Inseln auf die Spektren und das RAS-Signal nimmt ab. Im RHEED wurden keinerlei Veränderungen während dieses Experiments beobachtet. Es zeigte stets 3D-Facetten. Dies macht deutlich, dass die RAS als Charakterisierungsmethode auch noch oberhalb der kritischen Schichtdicke eingesetzt werden kann, wo das RHEED aufgrund der fehlenden langreichweitigen Ordnung keine Aussage mehr liefert.

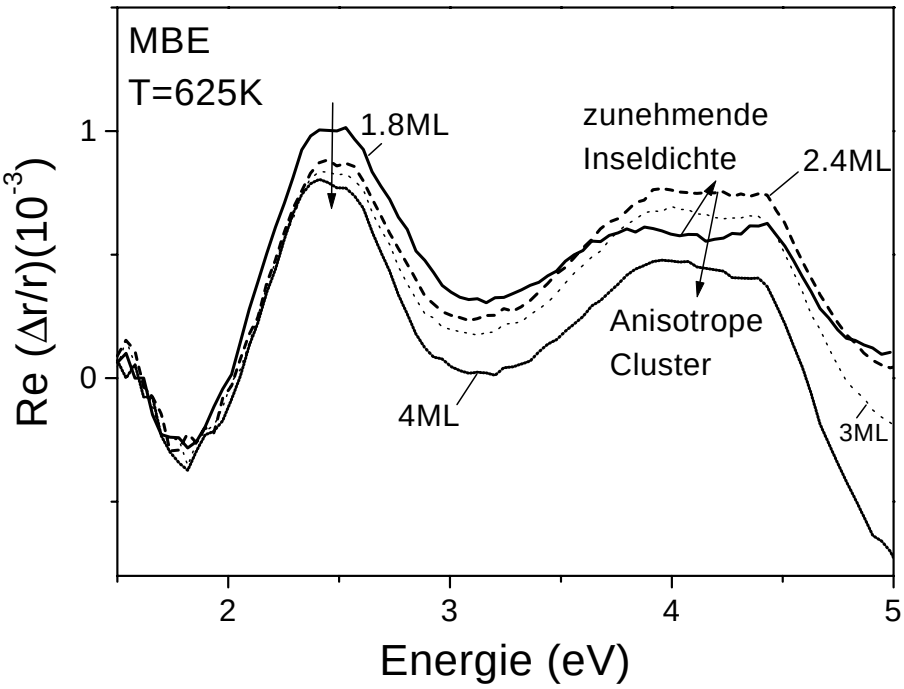

Abbildung 5.11: MBE RAS-Spektren für Submonolagenabscheidungen oberhalb der kritischen Schichtdicke: bis 2.4 ML InAs Totalbedeckung steigt das RAS-Signal bei 4 eV (die Inseldichte nimmt zu). Danach fällt es ab (Ausbildung anisotroper, relaxierter Cluster).

5.5 Modellvorstellung aus den bisherigen Untersuchungen

In Abb.5.12 sind die sich aus den bisherigen Untersuchungen ergebenden Modellvorstellungen für das Wachstums von InAs auf GaAs schematisch dargestellt:

Das InAs-Wachstum verläuft zunächst 2-dimensional unter Ausbildung einer (1×3) Rekonstruktion. Wenn für 2 ML InAs-Bedeckung die (2×4) Rekonstruktion erreicht wird, findet spontan die 3D-Inselbildung statt, die auch zu einer Umverteilung von 1 ML InAs aus der bereits existierenden Benetzungsschicht in die Inseln führt. Zusätzliches Wachstum oberhalb des 2D-3D-Überganges führt in der MOVPE zur Ausbildung großer Cluster, die eine deutliche Anisotropie in [110]-Richtung aufweisen. In der MBE und CBE kann durch nachträgliches Wachstum oberhalb der kritischen Schichtdicke

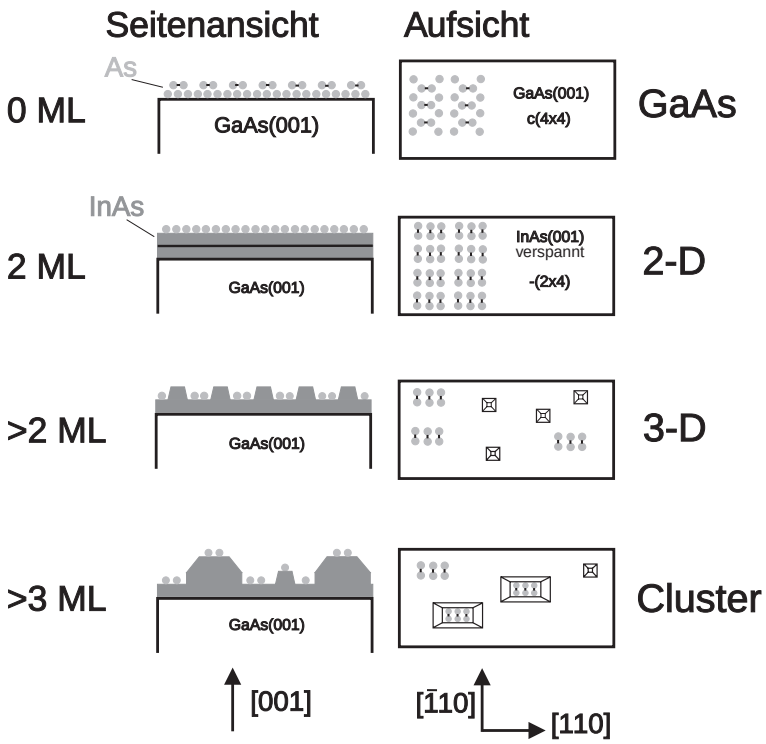

Abbildung 5.12: Modellvorstellung der Veränderungen der Oberfläche während des Wachstums von bis zu 4 ML InAs auf GaAs(001), gewonnen aus in-situ RAS- und Ellipsometrie-Untersuchungen.

die Inseldichte erhöht werden, da hier die Inselbildung aufgrund der geringeren Diffusionslängen bevorzugt ist.

5.6 Bestimmung der InAs Wachstumsrate mittels RAS und Ellipsometrie

Sowohl die Wachstumsrate von GaAs/GaAs und InAs/InAs als auch die Wachstumsrate für das 2D-Wachstum von InAs/GaAs können, wie im Folgenden gezeigt wird, in-situ mittels RAS bestimmt werden. Auch zeitaufgelöste Ellipsometrie-Messungen erlauben bei extrem hohen Signal-Rausch-Verhältnissen eine Wachstumsratenbestimmung aus Morphologie-bedingten Wachstumsoszillationen.

InAs/InAs: Wachstumsratenbestimmung

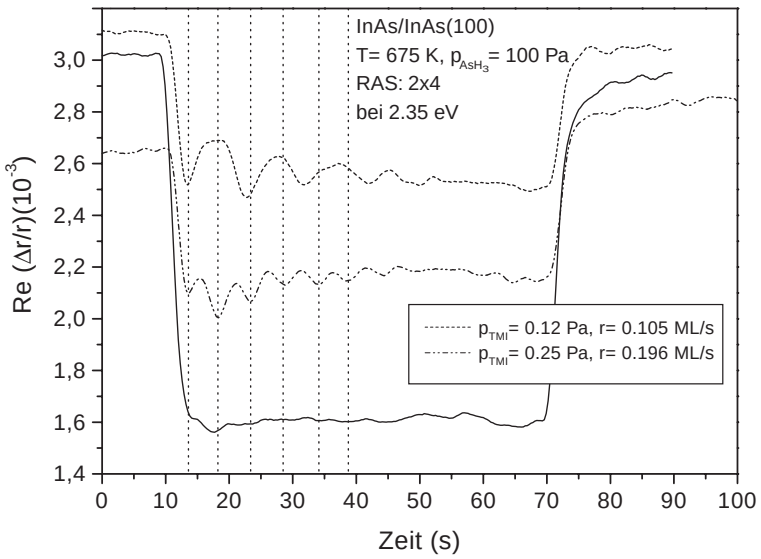

Abbildung 5.13: Für das Wachtum von InAs auf InAs bei T=675 K wurden Monolagenoszillationen beobachtet, aus denen eine exakte Bestimmung der Wachstumsrate möglich ist, solange das Wachstum im 2D-Insel-Wachstumsmodus (niedrige Temperatur, niedrige TMI-Partialdrücke) erfolgt.

Um die Wachstumsrate von InAs auf InAs in-situ zu bestimmen, wurde analog wie beim GaAs-Wachstum in [48] vorgegangen: bei relativ niedrigen Temperaturen und niedrigen Wachstumsraten beginnend, wurde bei der charakteristischen Energie der As-Dimere (2.35 eV auf InAs, wie die spektralen RAS-Daten in Abb. 4.3lieferten) während des Zuschaltens des Trimethylindiums in den Reaktor zeitaufgelöst gemessen. Die beobachteten

RAS-Transienten für unterschiedliche TMI-Partialdrücke bei T=675 K sind in Abb. 5.13 dargestellt. Die Wachstumsoszillationen, die auf einem Rekonstruktionswechsel der Oberfläche zwischen der As-reichen c(4×4)-Oberfläche für glatte Oberflächen und einer As-ärmeren Mischstruktur (vermutlich auch hier (n×6)-Bereich an Stufen) für eine Oberfläche mit 2D-Wachstumsinseln beruhen [85], erlauben eine Monolagen-genaue Bestimmung der Wachstumsrate. Für die Standardwachstumstemperaturen für InAs-Quantenpunkte (T=775 K) können prinzipiell keine Wachstumsoszillationen mehr beobachtet werden, da das InAs-Wachstum dann im Stufenflussmodus stattfindet. Die mittlere Anzahl der Stufen und damit die As-Bedeckung der Oberfläche bleiben dann konstant und die Oszillationen verschwinden. Dieser Effekt kann bereits bei 675 K für das höchste untersuchte TMI-Angebot beobachtet werden.

Wachstumsratenbestimmung InAs/GaAs

Eine exakte Kontrolle der InAs-Schichtdicke auf GaAs ist für die Reproduzierbarkeit von QP-Filmen dringend notwendig. Schon Unterschiede von 0.1 ML an angebotenem Material verändern die Dichte und Größe der Quantenpunkte maßgeblich. Zwei Methoden mittels optischer in-situ Messungen die Wachstumsrate von InAs auf GaAs und damit auch die momentane Schichtdicke kontrollieren zu können, sind in Abb.5.14 zusammengestellt.

In den RAS-Spektren für Bedeckungen bis 2 ML InAs auf GaAs (s. Abb. 5.14 a) beobachtet man zwei Effekte mit zunehmender InAs Schichtdicke: a) beim Rekonstruktionswechsel nimmt die Amplitude bei 2.6 eV proportional zur InAs Schichtdicke zu und b) erfolgt gleichzeitig eine Verschiebung der Maximumsenergie hin zu niedrigeren Energien. Beide Effekte können zur Schichtdickenbestimmung der InAs-Schicht genutzt werden [86].

In Abb. 5.14 b sind aus den spektralen Untersuchungen für Submonolagenwachstum sowohl die RAS-Amplitude bei 2.6 eV wie auch die jeweilige Maximumsenergie der As-Dimer korrelierten Struktur im RAS-Spektrum dargestellt. Wie diese Darstellung zeigt, verschiebt sich die Maximumsenergie zunächst linear mit der Menge an gewachsenem InAs bis zu einer Bedeckung von 2 ML InAs. Damit kann die Energieverschiebung nach einmaliger Kalibrierung zur Bestimmung der Wachstumsrate genutzt werden. Beim Wachstum oberhalb der kritischen Schichtdicke von 2 ML nimmt die Maximumsenergie wieder ab. Dies deutet darauf hin, dass sich die 2D-Gesamtbedeckung nach dem 2D-3D-Übergang durch Umverteilen des Materials aus der Benetzungsschicht in die sich bildenden Inseln reduziert. Dieser Effekt wurde bereits 1994 von Moison et.al. berichtet [87]. Nach dieser teilweisen Umverteilung der Benetzungsschicht beobachtet man in den RAS-Spektren wieder

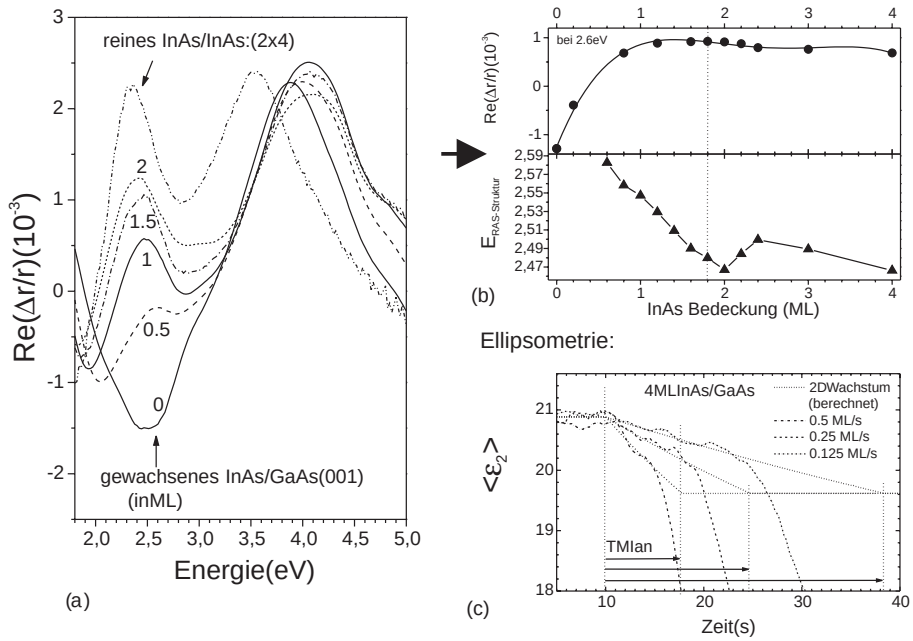

Abbildung 5.14: (a) RAS-Spektren für zunehmende InAs Bedeckung auf GaAs (b)RAS-Transiente bei 2.6 eV aus Spektren und gleichzeitige Verschiebung der RAS-Maximumsenergie mit zunehmender InAs-Bedeckung von 0 bis 4 ML: Die Maximumsenergie verschiebt sich linear mit der InAs Bedeckung zu niedrigeren Energien. Dies kann nach einmaliger Kalibrierung zur in-situ Bestimmung der InAs-Schichtdicke genutzt werden. (c) Ellipsometrie-Transienten während des 2D-Schichtwachstums zeigen rauhigkeitbedingte Monolagen-Oszillationen aus denen die Wachstumsrate Monolagengenau bestimmt werden kann. Zum Vergleich sind die Effektiv-Medium-Rechnungen für 2D-Schichtwachstum eingezeichnet.

Bedingungen, wie sie für 1.5 ML InAs beobachtet wurden. Somit kann aus den RAS-Daten auch auf die Dicke der verbleibenden 2D-Benetzungsschicht geschlossen werden. Dies wird in Kap. 5.8 noch eingehender untersucht.

Die aus den Spektren abgelesenen Veränderungen der RAS-Amplitude bei 2.6 eV, die in Abb. 5.14 b dargestellt sind, zeigen bei Bedeckungen oberhalb von 1.8 ML InAs die bereits diskutierte Sättigung des RAS-Signals beim 2D-3D-Übergang. Aus der Verschiebung der Maximumsenergie mit der Schichtdicke kann der 2D-3D Übergang jedoch exakter ermittelt werden, wie man in Abb. 5.14 b unten sieht. Zur exakten in-situ Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Quantenpunktbildung für technologische Anwendungen wären schnelle spektrale Messungen ideal, die eine schnelle exakte Kontrolle der Verschiebung des Maximums ermöglichen würden.

Auch aus den Ellipsometrie-Messungen kann die 2D-InAs Schichtdicke bestimmt werden. In Abb.5.14 c sind Ellipsometrie-Transienten bei 4.7 eV für das Wachstum von 4 ML InAs auf GaAs mit drei unterschiedlichen Wachstumsraten (r=0.5 ML/s, r=0.25 ML/s, r=0.125 ML/s) dargestellt. Die Messungen wurden mit modellierten SE-Daten für 2D-InAs-Schichtwachstum unterschiedlicher Dicke bei dieser Energie verglichen. Aus dem Abfall des $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signals kann so die Wachstumsrate gefittet werden. Ausserdem beobachtet man unter optimalen Bedingungen Oszillationen in den zeitaufgelösten Messungen, die auf Monolagenrauhigkeiten während des Wachstums zurückzuführen sind. In der Transiente für die niedrigste Wachstumsrate sind deutlich zwei Oszillationen zu sehen, die den Abfall des $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signals überlagern, d.h. bis zu 2 ML InAs wächst das Material im 2D-Inselwachstumsmodus. Für die maximale Oberflächenrauhigkeit bei einer Bedeckung von einer halben Monolage auf der darunterliegenden geschlossenen Schicht erhält man die maximalen Streuverluste an den Wachstumsinseln, für eine ganzzahlige Monolagenbedeckung ist die Oberfläche glatt und das Signal maximal. Die Abscheidung von InAs auf GaAs(001) verläuft also zunächst unter Ausbildung von Wachstumsinseln (2D-Inselwachstum), die nach 1 ML eine geschlossene Schicht bilden. Dies wurde auch in STM-Untersuchungen beobachtet [88].

Im Folgenden wird untersucht, wie sich Variationen der wichtigsten Wachstumsparameter auf die Inselbildung und ihr Ergebnis auswirken.

5.7 Einfluss der Wachstumsparameter auf die Inselbildung

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse der in-situ Untersuchungen bei Variation der entscheidenden Wachstumsparameter Temperatur, Wachstumsrate und Partialdruckverhältnis der Gruppe-V-Ausgangsquelle zur Gruppe-III-Ausgangsquelle (im Folgenden V/III-Verhältnis genannt) vorgestellt. Weiterhin wurde eine Variation des Totaldruckes im Reaktor vorgenommen. Ziel dieser Untersuchungen war, mittels optischer in-situ Messungen ein Wachstumsfenster zu finden, in dem die Abscheidung kleiner Inseln in hoher Dichte möglich ist.

5.7.1 Temperaturvariation

Ein wichtiger Parameter für die Abscheidung von Quantenpunkten ist die Wachstumstemperatur, da sie entscheidend sowohl für die Zerlegung der Ausgangssubstanzen als auch für den Materialtransport auf der Oberfläche ist.

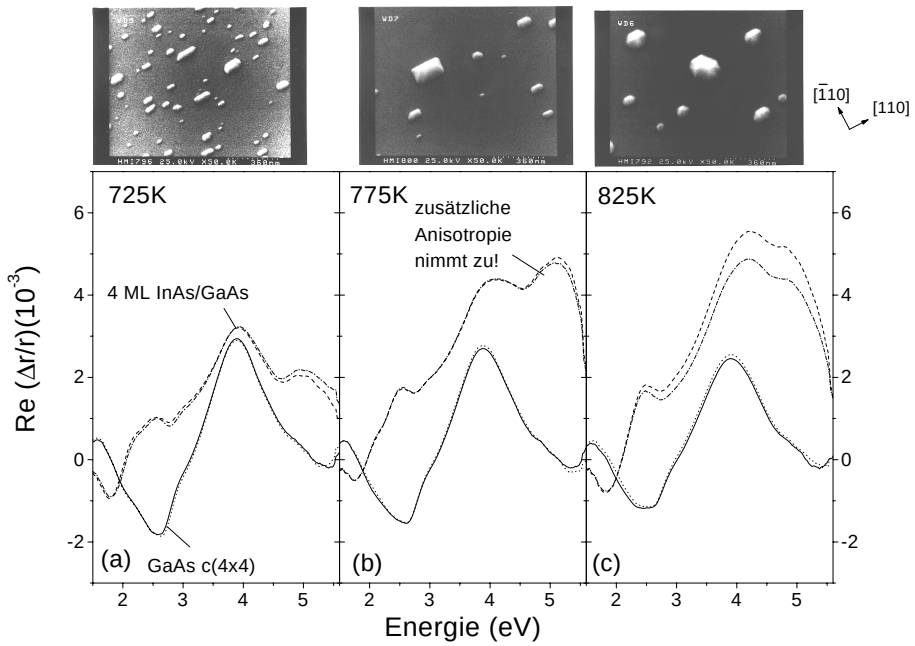

Abbildung 5.15: RAS-Spektren nach dem Wachstum von je 4 ML InAs auf GaAs(001) bei (a) T= 725 K, (b) 775 K und (c) 825 K. Oben sind REM-Aufnahmen der Proben zum Vergleich gezeigt. Mit zunehmender Wachstumstemperatur nimmt die zusätzliche Signatur in den RAS-Spektren (> 4 eV) durch anisotrope Clusterbildung stark zu.

In Abb. 5.15 sind RAS-Spektren direkt nach der Abscheidung von 4 ML InAs/GaAs(001) für T=725 K, 775 K und 825 K gezeigt. Das GaAs c(4x4)-Spektrum vor dem InAs-Wachstum ist jeweils als Referenzspektrum zu sehen. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man eine starke Zunahme der Anisotropie oberhalb von 4 eV. Diese zusätzliche Struktur in der RAS ist - wie die REM-Aufnahmen oben in Abb.5.15 vermuten lassen - durch anisotrope, in [110]-Richtung ausgedehnte Cluster verursacht. Die Dichte der Inseln nimmt mit zunehmender Wachstumstemperatur aufgrund der erhöhten Oberflächendiffusion des InAs ab, und es kommt zu verstärkter Koaleszenz der Inseln, d.h. die Inseln wachsen zusammen und bilden große Cluster. Die Clusterbildung ist in diesem Experiment besonders stark, da deutlich über die kritische Schichtdicke hinweg abgeschieden wurde (4 ML) und das überschüssige Material aufgrund der großen Diffusionslänge keine zusätzlichen Inseln bildet, sondern in bereits vorhandene Inseln eingebaut wird (s. Kap. 5.8). Da die Diffusion auf rekonstruierten (001)-Oberflächen anisotrop ist, führt dies zur Formierung von anisotropen Clustern. Der positive Beitrag grosser in [110]-Richtung ausgedehnter Cluster auf die RAS-Spektren ist aus den Effektiv-Medium-Berechnungen (s. Abschnitt 5.2) bereits bekannt.

Transiente Messungen für kontinuierliches Wachstum oberhalb der kritischen Schichtdicke bei unterschiedlichen Temperaturen

Um die Einflüsse der Temperatur auf die Inselbildung in Echtzeit zu verfolgen, wurden während des MBE-Wachstums von 2 ML und 3 ML InAs bei 2.6 eV und 4.0 eV RAS-Transienten aufgenommen. Die Ergebnisse werden in Abb.5.16 verglichen. Diese Abbildung zeigt, wie sich unterschiedliche Wachstumstemperaturen auf die Inselbildung, das Wachstum oberhalb der kritischen Schichtdicke und das Erreichen des Gleichgewichtszustandes auswirken. Die Wachstumsrate für dieses Experiment betrug 0.025 ML/s und die Untersuchungen wurden jeweils bei 625 K und 725 K Wachstumstemperatur durchgeführt. In Abb. 5.16 a und Abb. 5.16 b sind oben die Ergebnisse für 625 K, unten die für 725 K dargestellt.

Bei 2.6 eV reagiert das RAS-Signal - wie bereits erwähnt- empfindlich auf Änderungen der Rekonstruktion, während bei 4 eV die Einflüsse einer anisotropen Oberflächenmorphologie stärker zum Signal beitragen. Der Vergleich der Transienten bei diesen beiden Photonenenergien erlaubt, zwischen beiden Einflüssen zu unterscheiden.

Unterhalb der kritischen Schichtdicke ist die Steigung der Transienten für 2 ML und 3 ML identisch, was die Reproduzierbarkeit der Wachstumsbedingungen (Wachstumsrate) deutlich macht. Oberhalb der kritischen Schichtdicke (erste gestrichelte Linie in den Abbildungen), zeigt der Vergleich des

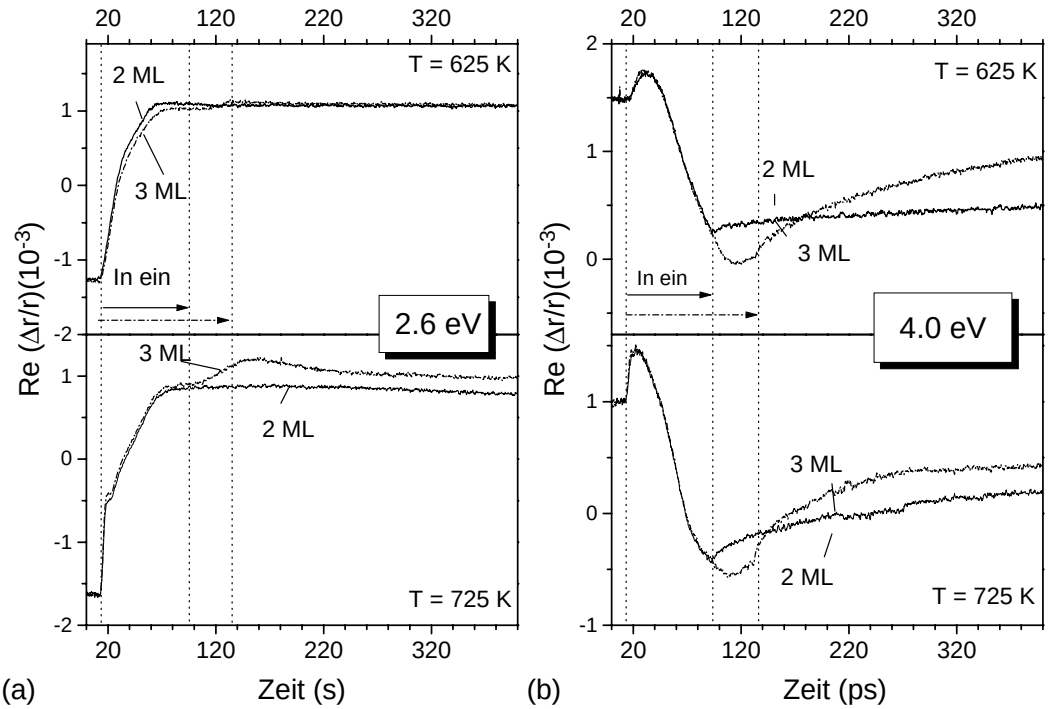

Abbildung 5.16: RAS-Transienten bei (a) 2.6 eV und (b) 4.0 eV für InAs-Wachstum von 2 ML bzw. 3 ML auf GaAs(001) in der MBE bei T= 625 K bzw. T= 725 K: die Anisotropie im 4.0 eV RAS-Signal aufgrund von Clusterbildung nimmt mit steigender Wachstumstemperatur und Bedeckung zu. Bei T=725 K wird auch im 2.6 eV Signal eine Zunahme für 3 ML InAs-Bedeckung beobachtet.

Wachstums von 3 ML gegenüber dem von nur 2 ML InAs für die niedrigere Wachstumstemperatur kaum einen Unterschied, während für 725 K das weitere Wachstum oberhalb der kritischen Schichtdicke zu einer Zunahme des RAS-Respons bereits während des Wachstums und noch darüberhinaus führt. Dieser Anstieg kann durch die Überlagerung eines rauhigkeitsbedingten Beitrags zum RAS-Signal interpretiert werden. Die Tatsache, dass dieser Effekt bei der Submonolagenabscheidung oberhalb von 2 ML InAs nicht beobachtet wurde, macht den Einfluss der Kinetik auf die Oberflächenprozesse deutlich.

Die zeitaufgelösten Messungen bei 4 eV (Abb. 5.16 b) werden unterhalb der kritischen Schichtdicke auch zunächst von der abrupten Änderungen der Oberflächenrekonstruktion bestimmt, die bei dieser Energie zunächst zu einer Zunahme (von der c(4×4) zur (1×3)) führt, mit zunehmender Bedeckung aber abnimmt. Oberhalb der kritischen Schichtdicke wird im RAS-Transienten für 2 ML Wachstum bei 625 K nur eine geringfügige Änderung

beobachtet. In diesem Fall sollte die Oberflächenrauhigkeit gering sein, d.h. nur kleine Inseln auf der Oberfläche existieren. Die Zunahme des Signals nach Beendigung des Wachstums zeigt jedoch auch, dass der Gleichgewichtszustand der Oberfläche nach Wachstumsende nicht gleich erreicht ist. Bei der höheren Wachstumstemperatur (unten in Abb. 5.16 b) ist eine Rauigkeitsbedingte Zunahme des 4.0 eV RAS-Signals deutlich stärker zu beobachten. Bedingt durch die Zunahme der Oberflächendiffusion mit wachsender Temperatur kommt es verstärkt zur Ausbildung grosser Cluster und damit zu einer Abnahme der Inseldichte. Anhand des Anstiegs im RAS-Transienten bei 4 eV kann also analog zu den Ellipsometrie-Messungen bei 4.6 eV entschieden werden, ob große Inseln (in der Größenordnung der Wellenlänge) auf der Oberfläche vorhanden sind oder nicht. Die Entwicklung zum Gleichgewichtszustand der Oberfläche und der Endzustand selbst sind also temperaturabhängig, was erneut den Einfluss der Kinetik auf die Inselbildung verdeutlicht.

5.7.2 Variation der InAs-Wachstumsrate

Der Einfluss der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Inselbildung und deren weitere Entwicklung wurde durch Variation der Wachstumsrate (0.125 ML/s - 0.5 ML/s) untersucht. Einige Ergebnisse sind in Abb.5.17 zusammengestellt.

Der Übergang des Wachstumsmodus ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nur von der Schichtdicke, nicht aber von der Wachstumsrate abhängig, die resultierende Morphologie der Oberfläche hängt jedoch stark von der Wachstumsrate ab. Die Ellipsometrie-Transienten (Abb.5.17 a) zeigen für alle Transienten nach etwa 2 ML den Übergang zum 3D-Wachstum. Unabhängig von derWachstumsrate sinkt $\langle \epsilon_2 \rangle$ stark ab, ein erstes Indiz für das Auftreten von Streulichtverlusten an großen Clustern.

Die Reflexionsverluste der Proben (Abb. 5.17 b) zeigt eindeutig, dass durch schnelleres Wachstum die Bildung von Clustern unterdrückt wird. Je schneller das InAs deponiert wird, desto geringer sind die Streulichtverluste.

Die RAS-Transienten (Abb.5.17c) belegen dies ebenfalls. Bei der mittleren und der langsamsten Wachstumsrate steigt das RAS-Signal nach dem 2D-3D-Übergang weiter an, d.h. analog zu den Temperaturvariationen im vorhergehenden Abschnitt, kommt es zur Ausbildung elongierter Cluster, die eine zusätzliche Anisotropie-Struktur im RAS-Signal verursachen. Für die höchste hier dargestellte Wachstumsrate (0.5 ML/s) steigt das RAS-Signal jedoch kaum noch an. In späteren Experimenten wurde daher standardmässig eine Wachstumsrate von 1 ML/s für das InAs-Wachstum in der MOVPE verwendet.

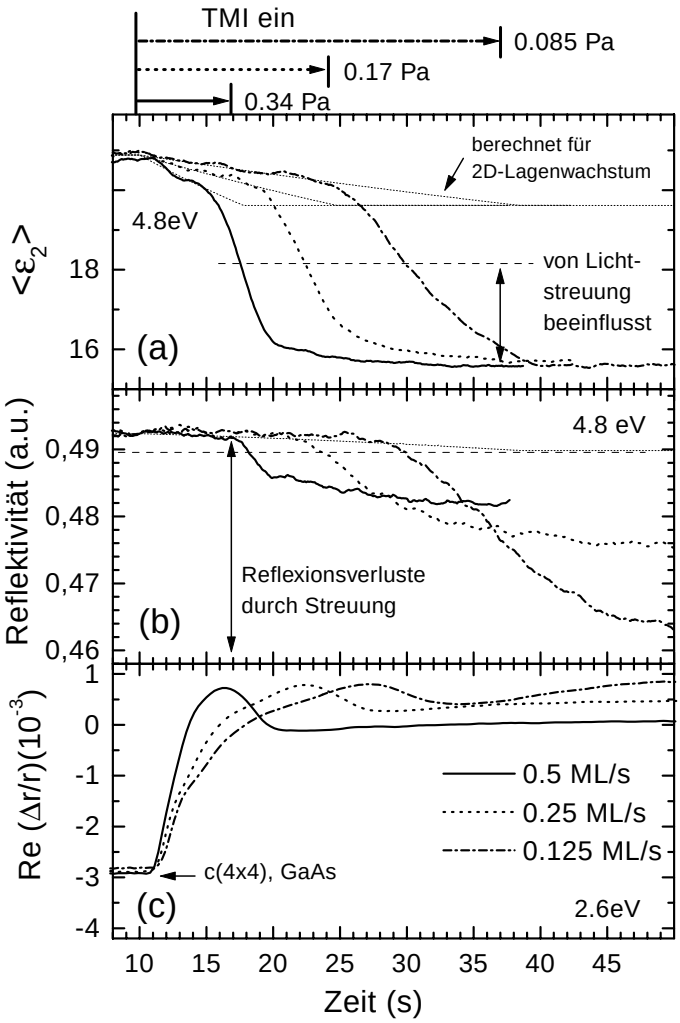

Abbildung 5.17: Transienten während des Wachstums von 4 ML InAs/GaAs bei T= 775 K, für unterschiedliche InAs-Wachstumsraten: Je schneller die Inseln abgeschieden werden, umso geringer sind die Streulichtverluste, d.h. desto weniger Cluster bilden sich, deren laterale Ausdehnung in die Größenordnung der Lichtwellenlänge kommt (Bedingung für Streulichtverluste).

5.7.3 Einfluss des Arsenangebots auf die Inselbildung

Der Einfluss des As-Gegendrucks auf die Inselbildung bei gleichbleibenden Wachstumsgeschwindigkeiten ist in Abb.5.18 für drei unterschiedliche V/III-Verhältnisse gezeigt. Es wurden Variationen von V/III=100 bis 800 durchgeführt. Für die Standard-Verhältnisse von 100 und 200 zeigten die in-situ Messungen die geringsten Verluste in der Reflektivität. Dies deutet auf die

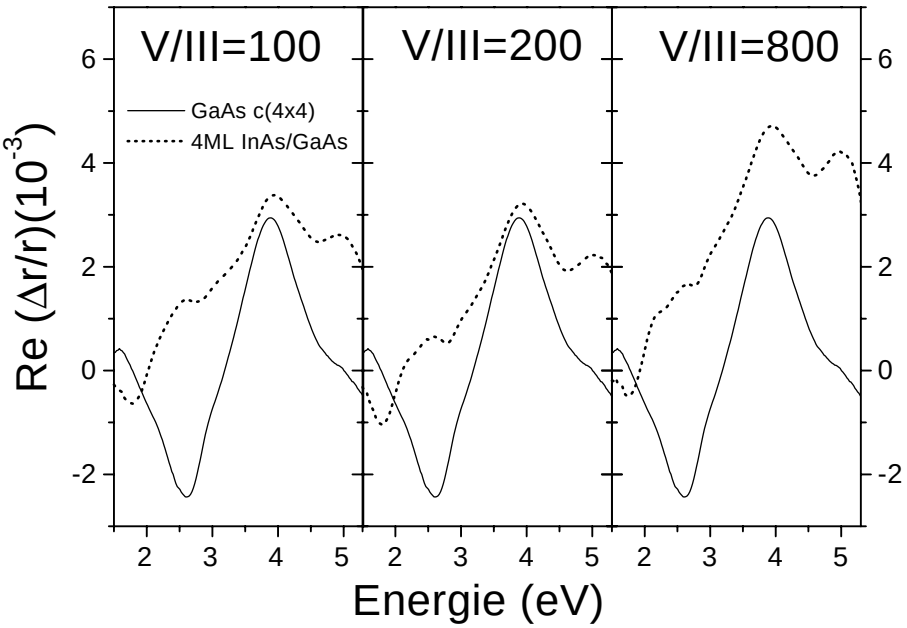

Abbildung 5.18: RAS-Spektren für 4 ML InAs auf GaAs bei T=775 K bei variierendem V/III-Verhältnis: je höher das V/III-Verhältnis ist, desto stärker sind die von Clustern verursachten Anisotropien im RAS-Signal oberhalb von 4 eV.

kleinsten Inseln hin. Mit zunehmendem As-Gegendruck nimmt die zusätzliche Anisotropie in den RAS-Spektren zu und die Intensität des gestreuten Lichtes ebenfalls. Für V/III=800 steigt die zusätzliche Anisotropie bei 4 eV. Im folgenden wurden daher moderate V/III-Verhältnisse von 100 gewählt. Dies deckt sich mit anderen MOVPE-Untersuchungen (s. z.B.[89]).

Auch nach der dargestellten Parameteroptimierung - bei niedrigen Wachstumstemperaturen von 725 K, hohen Wachstumsraten (mindestens 0.5 ML/s) und mittleren V/III-Verhältnisse von 100 - konnte mit leider noch kein zufriedenstellendes Ergebnis (hohe Quantenpunktdichte, nur homogene, kleine Inseln) in ex-situ AFM-Untersuchungen beobachtet werden. Selbst unter Bedingungen unter denen in den in-situ Untersuchungen keine Hinweise auf Clusterbildung bei Wachstumstemperatur gefunden wurden, wiesen die Proben bei Untersuchung im AFM bei Raumtemperatur stets große Cluster auf. Ursache hierfür ist die nachträgliche Diffusion von einer Insel zur anderen oder aus der Benetzungsschicht in die Inseln während des Abkühlvorganges, die auch bei 725 K noch zur Ausbildung von Clustern führt. Eine mögliche Option, die Reifung zu verhindern (oder zumindest zu reduzieren), wäre eine weitere Verringerung der Wachstumstemperatur. Da dies jedoch mit AsH_3

aufgrund zu geringer Zerlegung nicht mehr möglich ist, wurde im weiteren der Einsatz von tBAs (Tertiär-Butyl-Arsin) als alternativer As-Quelle untersucht.

5.7.4 Einfluss der As-Quelle auf die Inselbildung

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der InAs-Inselbildung unter Verwendung der alternativen As-Quelle Tertiär-butyl-Arsin (tBAs) mit den unter Verwendung von Arsin erzielten Ergebnissen verglichen. Es wurden auch einzelne Experimente mit Trimethyl-Arsin durchgeführt. Für die Herstellung von Quantenpunkten eignet sich diese Quelle aufgrund der schlechten Zerlegung bei niedrigen Wachstumstemperaturen jedoch nicht. Der extreme Kohlenstoffeinbau aus der Quelle führt zu einer Passivierung der Oberfläche mit Kohlenstoff-Adsorbaten. Unter den Standard-GaAs-Bedingungen (T=825 K, V/III=5, p_{TMAs}=5Pa) konnte keine c(4x4)-Rekonstruktion in den RAS-Spektren beobachtet werden, stattdessen deuten diese auf eine adsorbat-terminierte Oberfläche hin, wie sie bereits in [90] beobachtet wurde. Im Folgenden werden daher nur die Quellen AsH_3 und tBAs im Hinblick auf den Einfluss der AS-Quelle auf die Inselbildung verglichen:

In Abb. 5.19 sind $\langle\varepsilon_2\rangle$-Transienten und die Reflektivität bei 4.7 eV für das Wachstum von 4 ML InAs auf GaAs mit variierender GaAs-Wachstumsrate dargestellt. Bei der Variation wurde der TMI- und der Gruppe-V-Partialdruck so variiert, dass das V/III-Verhältnis und damit die Oberflächenstöchiometrie konstant blieb.

Für das 2D-Wachstum unterscheiden sich die Daten kaum. Die Wachstumsrate konnte aus den $\langle\varepsilon_2\rangle$-Transienten, die eine Monolagenoszillation aufweisen, abgelesen werden. Der 2D-3D-Übergang ist unabhängig von der verwendeten As-Quelle anhand der stärkeren Abnahme des $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signales exakt zu bestimmen. Lichtstreuung an diesen Clustern führt zu einer Sättigung des $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signal, weil die Gesamtintensität des reflektierten Anteils des Lichtes abnimmt. Die Abnahme durch Streulichtverluste wird dann in der unten in Abb. 5.19 dargestellten Reflektivitätsmessung deutlich. In dieser Messung können noch Veränderungen der Oberfläche beobachtet werden, wenn die Inseln über die für Quantenpunktanwendungen gewünschten Größen hinaus gewachsen sind. Die Amplitude der Reflexionsverluste ist ein qualitatives Maß für die Dichte und Ausdehnung dieser großen Cluster.

Unter Verwendung von tBAs sind für vergleichbare Wachstumsbedingungen offensichtlich die Streulichtverluste für alle untersuchten Wachstumsraten deutlich niedriger als unter Verwendung von Arsin. Dies deutet auf eine geringere Clusterbildung hin, die auch in AFM-Aufnahmen (s.5.20) beobachtet wurde. Außerdem verändert sich mit der Wachstumsrate das Endniveau

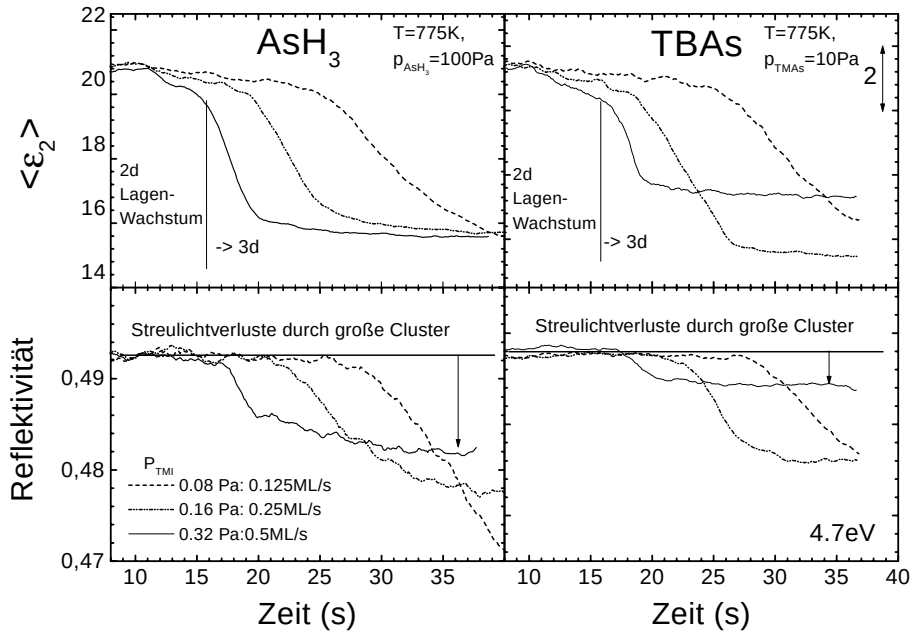

Abbildung 5.19: Vergleich der Ellipsometrie-Transienten und Reflektivitätsmessungen für je 4 ML InAs Wachstum auf GaAs(001) unter Verwendung von tBAs und AsH_3 bei T=775 K: die Streulichtverluste sind unter Verwendung von tBAs deutlich reduziert.

des $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signals für tBAs, während für Arsin stets die Streulichtverluste so groß werden, dass das $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signal sättigt. Diese Sättigung ist nur dadurch zu erklären, dass die Abstände zwischen den einzelnen Streuzentren größer werden als die Wellenlänge des Messlichtes (in diesem Fall: 300 nm). Für die schnellste untersuchte InAs-Wachstumsrate von 0.5 ML/s bei Verwendung von tBAs bleibt die mittlere Inselgröße und der Abstand zwischen den Inseln unterhalb dieser kritischen Streugröße. Da die Experimente unter vergleichbaren Bedingungen (der Gruppe-V-Partialdruck wurde bei tBAs aufgrund der effizienteren Zerlegung um Faktor 10 niedriger gewählt als bei Verwendung von AsH_3; die RAS-Spektren der GaAs c(4x4)-Spektren sind fast identisch) durchgeführt wurden, sind die Unterschiede in der finalen Oberflächenmorphologie (Inselgröße und Dichte) wahrscheinlich auf eine höhere Oberflächenbeweglichkeit des InAs unter Verwendung von Arsin zurückzuführen. Die Ursache ist vermutlich in der höheren Anzahl von Wasserstoffradikalen in der Gasphase aufgrund der drei As-H-Bindungen beim Arsin gegenüber nur zwei As-H-Bindungen für das tBAs zu suchen. Dieser Aspekt wird in den Reifungsuntersuchungen in Kap. 5.8 noch eingehender untersucht.

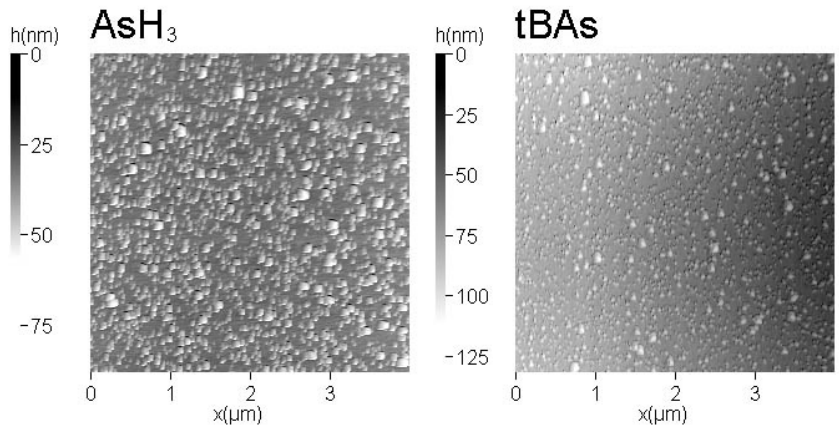

Abbildung 5.20: AFM-Aufnahmen: 2 ML InAs auf GaAs an Luft für (a) mit AsH_3 und (b) mit tBAs hergestellte Proben: die mit tBAs hergestellten Proben weisen kleinere Inseln in höherer Dichte auf.

Wie die AFM-Aufnahmen von zwei InAs/GaAs Proben, unter Verwendung von tBAs bzw. Arsin bei vergleichbaren Wachstumsbedingungen (T=775 K) hergestellt, zeigen (s.Abb. 5.20), ist die Dichte der Inseln unter Verwendung von tBAs deutlich höher und die Inselgrösse durchschnittlich kleiner. Die Anzahl der Cluster lässt sich unter Verwendung von tBAs also reduzieren.

Die ursprüngliche Motivation zur Verwendung von tBAs lag wie erörtert vor allem im Potenzial zur Senkung der Wachstumstemperaturen aufgrund der effizienteren Zerlegung bei niedrigen Temperaturen. Um die Effekte einer Temperaturabsenkung auf die Inselbildung und -entwickung zu untersuchen, wurde das Wachstum von 2 ML InAs bei T=675 K und T=725 K mit tBAs zeitaufgelöst in-situ verfolgt. In Abb. 5.21 sind RAS- und Ellipsometrie-Transienten und die parallel gemessenen Reflexionsdaten dargestellt.

Besonders signifikant ist der Unterschied in der Reflexionsmessung: während bei T=725 K noch starke Streulichtverluste auftreten, wird bei T=675 K keine spontane Veränderung der Reflektivität beobachtet. Ausserdem ist das Endniveau des $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signals mit dem Ende des Wachstums fast erreicht. D.h., bei dieser niedrigen Wachstumstemperatur werden die noch bei 725 K beobachtbaren nachträglichen Reifungsprozesse eingefroren.

Die unterschiedliche Steigung im RAS-Transienten während des InAs-Wachstums deutet auf eine reduzierte InAs-Wachstumsrate für das Wachstum bei 675 K gegenüber der für T=725 K hin. Die effektiv abgeschiedene InAs-Schicht ist also dünner, was sich auf die Inseldichte und Größe auswirken sollte.

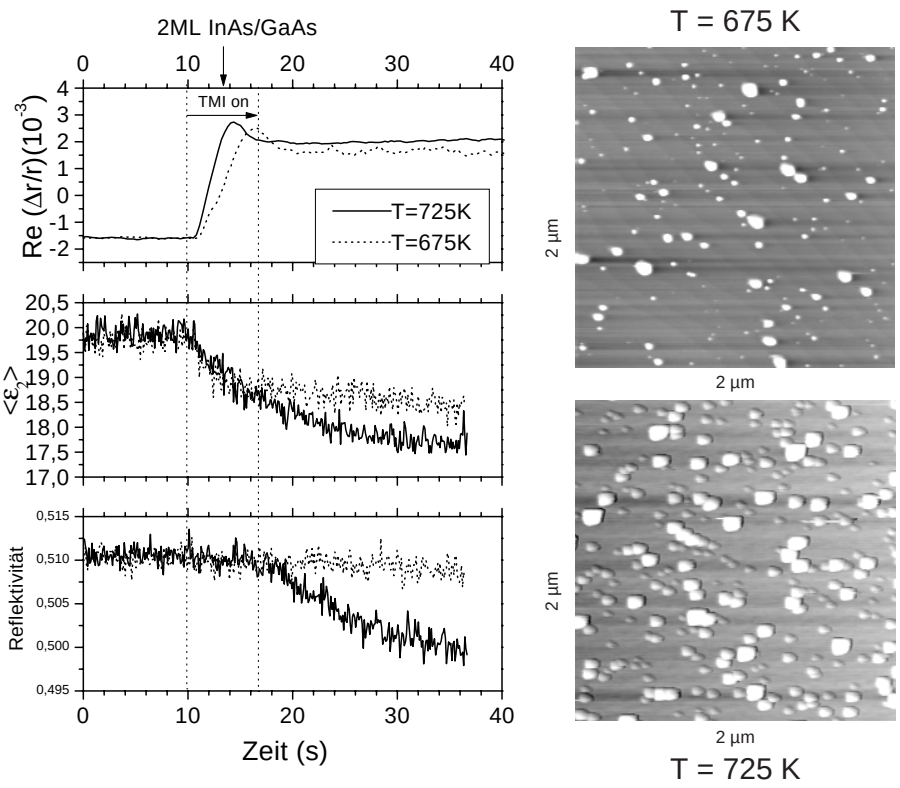

Abbildung 5.21: Vergleich der RAS-, Ellipsometrie- und Reflektivitäts-Transienten während des Wachstums von 2 ML InAs auf GaAs unter Verwendung von tBAs bei T=675 K und T=725 K. Bei 625 K treten keine Streulichtverluste auf. RT-AFM-Aufnahmen der Oberflächen an Luft zeigen trotzdem in beiden Fällen Clusterbildung durch nachträgliche Reifung.

AFM-Aufnahmen dieser Proben (in Abb. 5.21 b) zeigen in der Tat niedrige Inseldichten (10^8 Inseln pro cm^2) und zudem breite Größenverteilungen. Die Inseldichten könnten durch Erhöhung auf eine vergleichbare Menge an abgeschiedenem InAs erhöht werden. Die stattfindende Ostwald-Reifung nach dem Wachstum und während des Abkühlens der Probe auf Raumtemperatur kann aber nicht verhindert werden.

Um Möglichkeiten zur Beeinflussung der Reifung zu finden, werden im Folgenden die Reifungsprozesse in-situ untersucht.

5.8 Entwicklung der Inseln

In diesem Abschnitt sollen nachträgliche Veränderungen der Inseln, wie die Ausbildung großer Inseln auf Kosten kleinerer, die unter den Begriffen Koaleszenz oder Ostwald-Reifung [91] seit langem bekannt sind, sowie das Anwachsen der Inselgröße durch nachträglichen Materialtransport aus der Benetzungsschicht in die Inseln, in-situ untersucht werden.

Zunächst werden die RAS-Untersuchungen zur Entwicklung der Oberfläche nach dem 2D-3D-Übergang in der MBE vorgestellt, da sich die Reifung hier am Besten studieren läßt. Die Zeitskala, auf der die Prozesse unter MBE-Bedingungen ablaufen, ist deutlich größer als bei vergleichbaren Experimenten in der MOVPE. Mögliche Ursachen hierfür werden in Abschnitt 5.8.3 diskutiert.

5.8.1 Inselreifung durch Tempern MBE-gewachsener InAs-Inseln

Vor diesen Untersuchungen wurden in einem Epitaxie-Schritt InAs-Inseln (2 ML InAs) auf einem GaAs(001)-Substrat mit 800 nm GaAs-Pufferschicht gewachsen, die dann bei der jeweiligen Wachstumstemperatur solange getempert wurden, wie eine Entwicklung der Oberfläche in RAS-Messungen verzeichnet wurde. Dieses Experiment wurde bei 625 K, 675 K, 725 K und 775 K durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5.22 dargestellt. Sie unterscheiden sich auf den ersten Blick vor allem in der Zeit, die bis zur Ausbildung des Gleichgewichtszustandes notwendig ist. Die Amplituden der RAS-Spektren unterscheiden sich generell, was auch schon an den GaAs c(4×4)-Spektren vor der InAs-Abscheidung zu beobachten ist: bedingt durch die höhere Temperatur sind die Spektren bei 725 K flacher (typisch für As-ärmere Oberflächen). Für alle Untersuchungen ist eine Reduktion des RAS-Signals bei 2.6 eV bei gleichzeitiger Verschiebung der Maximalwertenergie zu GaAs-artigeren Spektren zu verzeichnen. Gleichzeitig nimmt bei allen Temperaturen im höherenergetischen Bereich das RAS-Signal mit der Zeit zu. Die Sättigung der Spektren wird bei 625 K erst nach 80 Minuten erreicht, während bei 725 K immerhin schon nach etwa der Hälfte der Zeit (ca. 35 min) sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Bei 675 K (nicht dargestellt) dauerte es 45 min, bis das Gleichgewicht erreicht war.

Dass sich die Gleichgewichtsspektren (dicke Linien in Abb.5.22) unterscheiden, liegt wahrscheinlich nicht nur an den unterschiedlichen Temperaturen, bei denen die Spektren gemessen wurden, sondern an völlig unterschiedlichen Oberflächenmorphologien. Die Inselgröße und Dichte hängen, wie be-

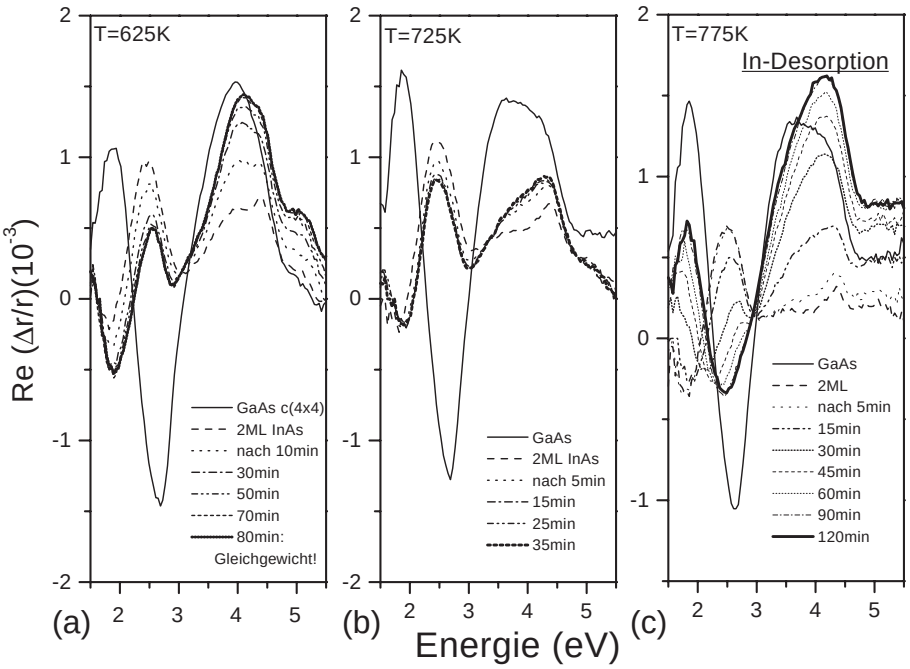

Abbildung 5.22: Reifungsuntersuchungen in der MBE: RAS-Spektren während des Temperns von 2 ML InAs auf GaAs(001) bei 625 K, 725 K und 775 K. Der Gleichgewichtszustand wird mit zunehmender Temperatur zunächst - wie erwartet - schneller erreicht. Bei 775 K dominieren jedoch Desorptionsprozesse des Indiums. Erst nach 120 min stellt sich eine Gleichgewichtsoberfläche ein, deren RAS-Spektrum dem von 0.2 ML InAs/GaAs entspricht.

reits gezeigt, stark von der Temperatur ab (vgl. Kap. 5.7), und so weisen auch die Endzustände der Oberfläche nach dem Tempern unterschiedliche Morphologien auf.

Führt man die gleiche Untersuchung bei noch höheren Temperaturen durch (s. Abb. 5.22 c), beobachtet man, dass das thermodynamische Gleichgewicht der Oberfläche erst nach Stunden erreicht wird. Dies ist ein Hinweis darauf, dass hier neben der Umverteilung von Material in die Inseln und dem Anwachsen der Inseln auch In-Desorption eine entscheidende Rolle spielt. Vergleicht man die Spektren nach 2 Stunden mit Spektren für Submonolagen-Bedeckungen der Oberfläche mit InAs, so findet man eine gute Übereinstimmung mit dem RAS-Spektrum für eine Gesamtbedeckung von 0.2 ML. Das RHEED-Beugungsbild verändert sich analog zurück vom 3D- zur zunächst schwachen, später stärker ausgeprägten (1×3)-Rekonstruktion. Diese Unter-

suchung deutet darauf hin, dass bei den hohen Temperaturen alle Inseln verdampfen und nur wenige extrem flache 2D-Wachstumsinseln auf der Oberfläche zurückbleiben. Auch nach weiteren 2 Stunden Tempern veränderte sich diese Oberfläche nicht mehr. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es eine stabile Oberfläche für eine bestimmte Submonolagen-Bedeckung gibt. Erhöht man die Temperatur auf 790 K und kühlt wieder auf 775 K ab, so erhält man eine reine c(4×4) Rekonstruktion sowohl in der RAS als auch im RHEED, die vergleichbar mit der GaAs-Ausgangsoberfläche ist. Bei extrem hohen Temperaturen kann also das InAs komplett desorbieren.

Dickenbestimmung der verbleibenden InAs-Benetzungsschicht

Durch den Vergleich der Endspektren nach dem Tempern mit Spektren nach dem Wachstum von Submonolagen InAs ist es möglich, die Dicke des verbleibenden 2D-InAs-Benetzungsfilmes aus den RAS-Spektren abzuschätzen. In Abb. 5.23 ist dieser Vergleich exemplarisch für das Experiment bei 625 K gezeigt. Hierbei wurden die ermittelte energetische Position des Maximums und die RAS- Amplitude (analog wie in Abb. 5.14 dargestellt) verglichen, um rückwärts auf die tatsächliche 2D-Schichtdicke nach der Reifung zu schliessen.

Für das Gleichgewichtsspektrum bei dieser Temperatur wurde die beste Übereinstimmung mit dem Spektrum für eine nominelle InAs-Bedeckung von 0.8 ML InAs gefunden. Bei 725 K blieb ein Film von 1.2 ML InAs als Benetzungsschicht auf der Oberfläche. Dieser Unterschied in der InAs-Dicke könnte fiktiv und durch eine desorptionsbedingte Reduzierung der effektiven Wachstumsrate bedingt sein, so dass eigentlich jeweils ein gleich dicker Film verbleibt, durch die unterschiedliche Wachstumsrate aber bei 725 K nominell mehr abgeschieden werden muss. Andererseits könnten aber auch tatsächliche Unterschiede der Oberflächengleichgewichtskonfiguration vorliegen. Die zweite Erklärung wird auch durch STM-Untersuchungen von Belk et. al. bestätigt, die eine starke Temperaturabhängigkeit der Benetzungsschichtdicke festgestellt haben [75].

5.8.2 Vergleich der Reifungsuntersuchungen in MOVPE, CBE und MBE

Die zeitlich Entwicklung der Oberfläche scheint, wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, entscheidend von der Spezies auf der Oberfläche, den Quellen, etc. abzuhängen. Um die prinzipiellen Unterschiede bei der Inselreifung herauszufinden, wurden nun in allen drei Wachstumsverfahren für

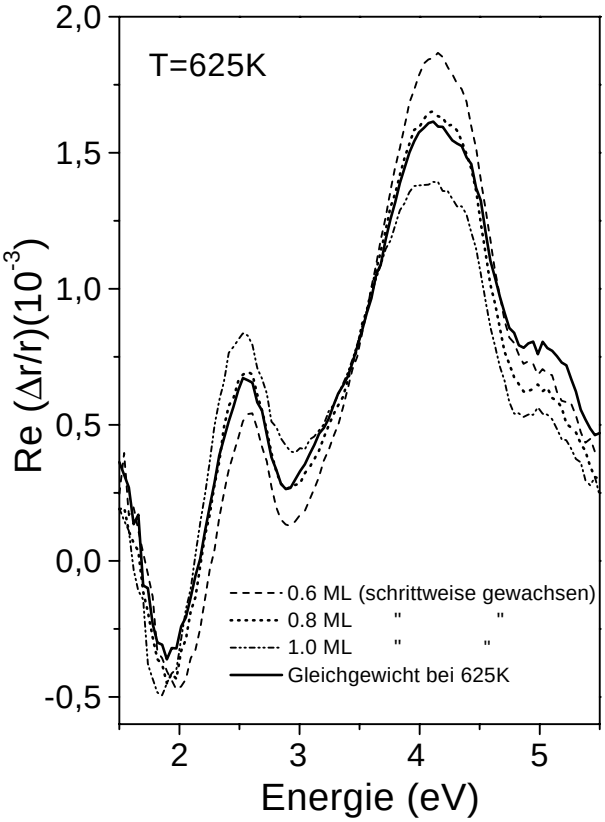

Abbildung 5.23: Der Vergleich des Gleichgewichts-RAS-Spektrums nach dem Tempern bei 625 K mit Spektren für unterschiedliche 2D-InAs-Schichtdicken liefert eine Gleichgewichts-InAs-Bedeckung (= verbleibende InAs-Benetzungsschichtdicke) vom 0.8 ML.

vergleichbare Wachstumsbedingungen spektral die Veränderungen der Oberfläche nach der Inselbildung unter As-Gegendruck (MOVPE:AsH_3, MBE As_4; CBE: As_2) verfolgt. Die Spektren, die im Intervall von fünf Minuten aufgenommen wurden, sind in Abb. 5.24 zusammengestellt. In der MBE und in der MOVPE wurden je zwei, in der CBE drei ML InAs bei 725 K auf exakt orientiertem und c(4x4)-rekonstruiertem GaAs(001) abgeschieden. Die Inselbildung wurde jeweils zeitaufgelöst bei 2.6 eV mittels RAS verfolgt (in den UHV-Techniken zusätzlich im RHEED), so dass der 2D-3D-Übergang in allen Experimenten eindeutig bestimmt wurde. Die spektrale Form der 3D-InAs-Spektren in UHV-Umgebung unterscheidet sich von der in der MOVPE gemessenen: die Struktur oberhalb 4 eV nimmt bei den CBE- und MBE-Untersuchungen gegenüber dem Ausgangs-GaAs-Spektrum ab, während die

MOVPE-Spektren unmittelbar nach dem Wachstum eine positive Struktur aufweisen. Dies ist auf die bereits erwähnte unterschiedliche Ausdehnung der großen InAs-Inseln nach der Reifung in den unterschiedlichen Wachstumsumgebungen zurückzuführen. Während die MOVPE-„cluster“ in [110]-Richtung ausgedehnt sind, scheinen sie in den UHV-Techniken eine andere Vorzugsausdehnung in [-110] zu haben [92, 93].

Ein zweiter, wichtiger Unterschied liegt in der Zeitspanne, die zwischen Inselbildung und Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes der Oberfläche vergeht. Während in der MBE 35 min Veränderungen in den RAS-Spektren, die auf Reifung schliessen lassen, auftreten, ist in der CBE nach 20 min, in der MOVPE sogar schon unmittelbar nach der Inselbildung der Gleichgewichtszustand erreicht.

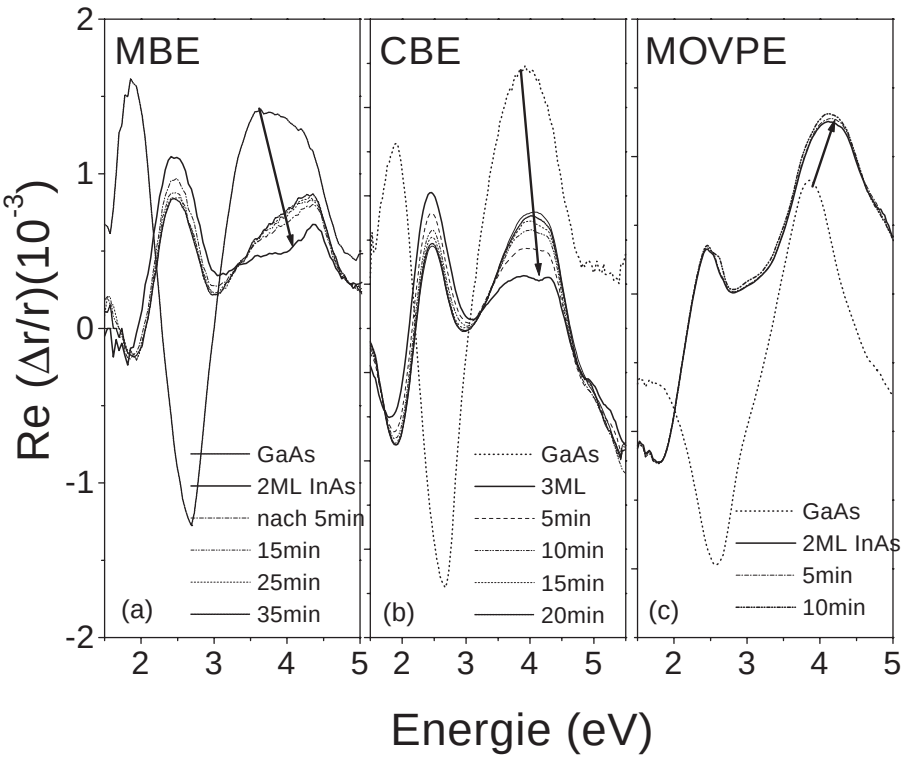

Abbildung 5.24: Vergleich der Oberflächenreifung in (a) MBE, (b) CBE und (c) MOVPE nach dem Wachstum von 2 bzw. 3ML InAs/GaAs. In der MOVPE ist im Gegensatz zur MBE und CBE die Entwicklung der Oberfläche zum Zeitpunkt der zweiten RAS-Messung bereits abgeschlossen.

Diese Tatsache macht deutlich, dass kinetische Einflüsse auf die Inselreifung hier entscheidend beitragen. Die Temperatur bei den drei Experimenten

war im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 10\,K$) die Gleiche. Die Zerlegung der Ausgangsquellen und die Terminierung der Oberfläche (z.B. an Stufen) sorgen wahrscheinlich für die extremen Unterschiede im Reifungsverhalten.

Eine mögliche Ursache ist die erhöhte Oberflächenbeweglichkeit der Ad-Atome in der MOVPE [94], die zu einem schnelleren Transport des Materials aus der Benetzungsschicht in die Inseln oder von kleinen zu großen Inseln führt. Außerdem könnten Wasserstoff-Radikale aus dem Trägergas und dem Arsin für die schnellere Auflösung der Benetzungsschicht und die Ausbildung von Clustern verantwortlich sein.

5.8.3 Einfluss der As-Quelle auf die Reifungsprozesse

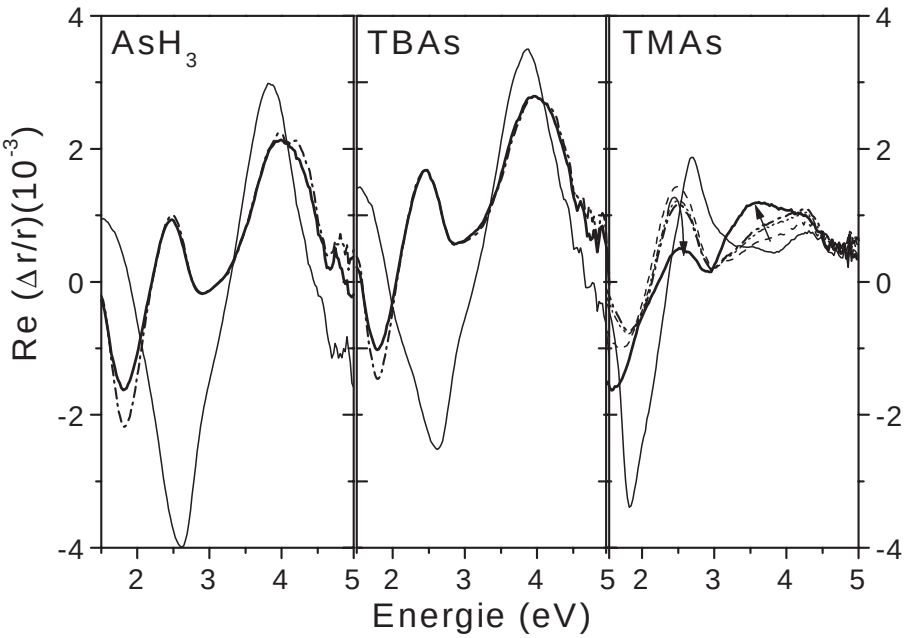

Abbildung 5.25: MOVPE-Reifungsuntersuchungen unter AsH_3, tBAs und TMAs: nur unter Verwendung von TMAs (ohne As-H-Bindung) können die Reifungsprozesse in-situ verfolgt werden, während bei Verwendung von AsH_3 und tBAs die Zeitauflösung der Messung keine Untersuchung erlaubt. Grund für die langsamere Reifung unter TMAs ist wahrscheinlich Reduzierung der diffusionsbeschleunigenden H-Radikale aus den As-H-Bindungen.

Die unterschiedliche Zeitskala der Reifungsprozesse könnte, wie bereits erwähnt, durch die unterschiedlichen Form der angebotenen Ausgangsstoffe

bedingt sein. Die in der MOVPE präsenten Wasserstoffradikale aus der Zerlegung des Arsins könnten für den schnellen Materialtransport sowohl aus der Benetzungsschicht in die Inseln als auch von kleinen Inseln zu großen verantwortlich sein. Um diese These zu verifizieren, wurden identisch präparierte InAs-Inseln unter Verwendung unterschiedlicher As-Ausgangsmaterialien mit variierender Anzahl von As-H-Bindungen bei der Wachstumstemperatur von 775 K in der MOVPE getempert. Neben der Standardquelle Arsin (3 As-H-Bindungen) wurden Tertiär-Butyl-Arsin (tBAs, mit 2As-H-Bindungen) und Tri-Methyl-Arsin (TMAs, ohne As-H-Bindung) verwendet.

In Abb. 5.25 sind RAS-Spektren, die während des Temperprozesses aufgenommen wurden, zusammengestellt [95]. Während für Arsin- und tBAs-stabilisierte Oberflächen das Wiederholungsspektrum identisch wie das erste nach der Inselbildung aussieht, beobachtet man unter Verwendung von TMAs noch Veränderungen, die mit einer Umverteilung des InAs auf der Oberfläche korreliert werden können. Diese Untersuchung erhärtet die These, dass Wasserstoffradikale aus der Gasphase verantwortlich für die schnellere Entwicklung der Inseln in der MOVPE sind. Die Entwicklung der Inseln auch bei Verwendung von AsH_3 zu beobachten, wird durch die Entwicklung von schnellen Messaufbauten unter Verwendung von Diodenarrays zur parallelen Detektion demnächst möglich sein.

Die Verwendung von TMAs zur Vermeidung schnelle Reifungsprozesse scheidet aber aus Qualitätsgründen der Quelle und wegen des extremen Kohlenstoffeinbaus in die Schichten aufgrund der schlechten Zerlegung für die Herstellung von kompletten QP-Strukturen aus. Das RAS-Spektrum von GaAs zeigt bei 775 K eine mit TMAs-Abgangsgruppen belegte Oberfläche. Erst bei höherer Temperatur würde die Zerlegung ausreichen, um eine As-dimerisierte Oberfläche zu erhalten [90].

5.8.4 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Die bisherigen Untersuchungen zum 2D-Wachstum von InAs auf GaAs und zum 2D-3D-Übergang in den einzelnen Herstellungsverfahren versucht die folgende Tabelle zusammenzufassen:

	MOVPE	CBE	MBE
in-situ Methoden:	RAS, SE/R	RHEED, RAS	RHEED, RAS
Ausgangs-oberfläche:	c(4x4)	c(4x4)	c(4x4)
2D InAs/GaAs	1x3	1x3	1x3/2x4
2D-3D Übergang	bei 2ML InAs	bei 2ML InAs	bei 2ML InAs, gleichzeitig 2x4
Reifung-prozesse	schnell, H-Radikale	langsam	langsam
Anisotrope Cluster	in [110] elongiert	in [-110] elongiert	in [-110] elongiert
Wachstums-parameter	r=1ML/s; T=500 K; V/III=100		

Kapitel 6

Die GaAs-Deckschicht

6.1 Wachstum der GaAs-Deckschicht

Damit aus freistehenden InAs-Inseln Quantenpunkte für optische Anwendungen werden, müssen diese in ein Material mit größerer Bandlücke eingebettet werden. Dies geschieht im Folgenden durch Überwachsen der InAs-Inseln mit einer GaAs-Deckschicht.

Als besonders kritisch bei der Herstellung von InAs-Quantenpunkten und vor allem von QP-Übergittern hat sich die Replanarisierung der 3-dimensionalen Oberfläche mit der Deckschicht erwiesen. Exemplarisch für das Potential der in-situ Techniken zur schnellen Optimierung der Wachstumsparameter für das Deckschichtwachstum werden nun kurz die Ergebnisse zur Optimierung der GaAs-Wachstumsraten, der Wachstumstemperatur und der Einfluss des Totaldrucks auf die Replanarisierung der Oberfläche zusammengestellt.

Bei diesem Prozeßschritt kann es zu einer Umverteilung des Inselmaterials kommen, sodass die Form der bedeckten Inseln nicht mehr der von freistehenden entspricht. Viel diskutiert wird in diesem Zusammenhang auch der Effekt der Indium-Segregation. Indium hat, wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, die Tendenz, GaAs zu benetzen. Dies kann auch zu einer nachträglichen Materialumverteilung im Quantenpunktschichtsystem während des Überwachsens der Inseln führen. So kann Indium während des Wachstums oder durch nachträgliches Tempern in die Deckschicht eindiffundieren. Diese Segregations- und Interdiffusionseffekte verändern die optischen Eigenschaften (Rotverschiebung der QP-Lumineszenz).

Hier werden erstmals Ergebnisse zur in-situ Untersuchung der Indium-Segregation während und nach der Deckschichtabscheidung vorgestellt. Der Mechnismus der Indium-Segregation ist bislang ungeklärt. Die in diesem Ka-

pitel vorgestellten in-situ Untersuchungen führen uns jedoch zu einer Modellvorstellung. In den in-situ Untersuchungen wird eine Umverteilung nur partiell bedeckter InAs-Inseln in einen zweiten Benetzungsfilm beobachtet. Dieser Effekt der Materialumverteilung wird später (Kap. 7) genutzt, um versetzungsfreie InAs-QP-Stapel in hoher optischer Qualität herzustellen.

6.2 Optimierung der Wachstumsparameter für die Deckschicht

6.2.1 Einfluss der GaAs-Wachstumsrate

Die Replanarisierung der Oberfläche sollte stark von der Wachstumsrate für das Deckschichtwachstum abhängen, da durch die Menge an angebotenem Gallium auf der Oberfläche die Oberflächendiffusion und der Einbau massgeblich beeinflusst werden. Um den Einfluss der Wachstumsrate in-situ zu studieren, wurden Proben mit 50 nm GaAs-Deckschicht für unterschiedliche GaAs-Wachstumsraten bei T = 775 K hergestellt.

In Abb. 6.1 sind die SE- und RAS-Ergebnisse für drei unterschiedliche GaAs-Wachstumsraten gezeigt. Abb. 6.1 a zeigt Ellipsometriespektren nach dem Überwachsen der Inseln mit GaAs im Vergleich zu Spektren von glatten GaAs-Oberflächen vor dem Inselwachstum. In den Ellipsometriedaten zeigt sich, dass mit zunehmender Wachstumsrate zunehmende Verluste in der dielektrischen Funktion auftreten, was als eine starke Zunahme der Oberflächenrauhigkeit mit höherer Wachstumsrate interpretiert werden kann. Die RAS-Daten, in Abb. 6.1 b dargestellt, liefern die zusätzliche Information, dass es sich bei der Rauigkeit um eine anisotrope Rauigkeit handelt.

Um diese aus den optischen in-situ Messungen gewonnene These, das die Oberflächenmorphologie mit zunehmender Wachstumsrate zunehmend 3-dimensionaler wird, zu bestätigen, sind in Abb. 6.2 AFM-Aufnahmen der resultierenden Oberflächen für zwei unterschiedliche Wachstumsraten ((a)r= 1.3 ML/s und (b) 0.3 ML/s) verglichen. Für die schnelle Wachstumsrate zeigt das AFM-Bild eine anisotrope, zigarrenförmige Oberflächenkorrugation von 40 nm Höhe. Der Mechanismus, der zu diesen anisotropen Korrugationen führt, beruht wahrscheinlich auf der unterschiedlichen Diffusionslänge der Ga-Atome in [110]- und [-110]-Richtung, die beim MOVPE-Wachstum von GaAs auf GaAs bereits zu einer Erhöhung der Wachstumsrate in [110]-Richtung führt. Dieser Effekt wird durch die Tatsache, dass die großen InAs-Cluster eine ausgeprägte Anisotropie in [110]-Richtung aufweisen, noch verstärkt. Zudem lagern sich InAs-Inseln bevorzugt an Stufen an [96]. Auch wenn hier nominell unverkippte GaAs-Substrate verwendet wur-

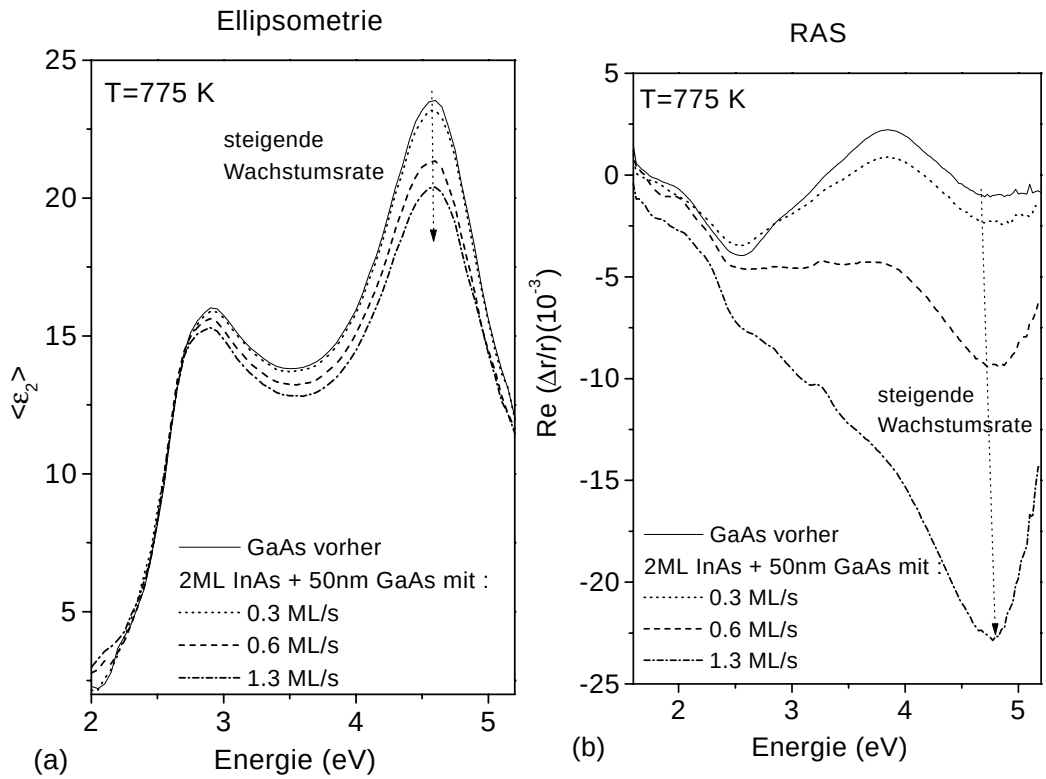

Abbildung 6.1: (a) Ellipsometriespektren und (b) RAS-Spektren vor und nach Überwachsen der InAs-Inseln mit GaAs für unterschiedliche GaAs-Wachstumsraten. Mit zunehmender GaAs-Wachstumsrate nehmen die Verluste in $\langle \varepsilon_2 \rangle$, die durch Streuung an großen Clustern auf der Oberfläche hervorgerufen werden, zu. Für die niedrigste Wachstumsrate sind die Abweichungen vom GaAs-RAS- Spektrum vor dem Inselwachstum am kleinsten und damit die Replanarisierung am besten gelungen.

den, weisen sie noch etwa 4 Stufen / μm (aus AFM-Aufnahmen von glatten GaAs-Oberflächen ermittelt) auf. Dies führt zu einer Aufreihung der Inseln. Diese aufgereihten Inseln bilden dann Diffusionskanäle für das aufwachsende GaAs und verstärken das anisotrope GaAs-Wachstum noch zusätzlich.

Die Reduzierung des RAS-Signals im UV kann daher, wie das AFM-Bild für hohe Wachstumsraten belegt, mit anisotropen Oberflächenrauhigkeiten in der Größenordnung der Wellenlänge korreliert werden. Für niedrige GaAs-Wachstumsraten (0.3 ML/s) beobachtet man 2D-Wachstumsinseln, die auf den bei der niedrigen Wachstumstemperatur herrschenden 2D-Inselwachstumsmodus zurückzuführen sind.

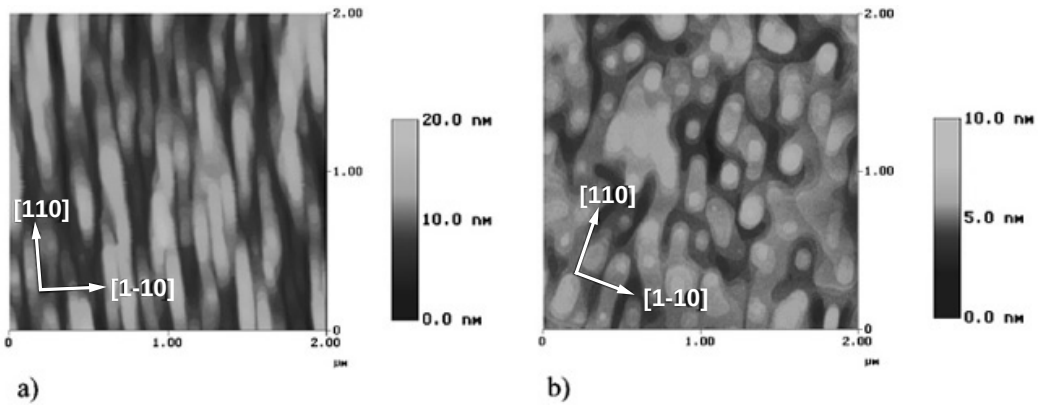

Abbildung 6.2: Vergleich von AFM-Aufnahmen der Oberflächen nach Überwachsen mit je 50 nm GaAs: (a) für r=0.16nm/s treten hohe anisotrope Hügel auf. Für (b) r=0.04nm/s zeigt die Oberfläche die für 2D-Inselwachstum typische Morphologie mit deutlich niedrigerer Rauigkeit.

Veränderungen der Inseln während des Überwachsens

Diese Untersuchung zeigt, dass zur Replanarisierung der Inseln extrem niedrige Wachstumsraten vorteilhaft sind. Während des Überwachsens können dann jedoch unerwünschte Veränderungen der Inseln in Größe und Zusammensetzung auftreten, die zwar zu glatteren Oberflächen, aber gleichzeitig auch zu Änderungen der Lumineszenszenz-Eigenschaften führen. Daher wurde im Folgenden nach Einflüssen der Wachstumsrate auf das Segregationsverhalten gesucht. Hierzu wurden zeitaufgelöste RAS- und Ellipsometriemessungen bei den charakteristischen Wellenlängen 2.6 eV und 4.6 eV durchgeführt. Dabei werden Unterschiede im Wachstumsverhalten, die zu unterschiedlicher Morphologie der Strukturen führen, beobachtet.

Ergebnisse dieser zeitaufgelösten Messungen sind für zwei verschiedene GaAs-Wachstumsraten in Abb. 6.3 zusammengestellt. Zusätzlich zum RAS- und zum $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signal sind hier die direkte Ellipsometriemessgröße $\tan\psi$ (empfindlich auf Stöchiometrieänderungen) und der Stokes-Parameter S_0 (Reflektivität der Probe) dargestellt. Die Ellipsometriemessung liefert komplementär zur RAS Informationen über Änderungen in der Zusammensetzung und der Morphologie des kompletten effektiven Mediums (InAs-Inseln, 3D-GaAs, 2D-GaAs und Oberfläche). Die Abscheidung der InAs-Inseln (2 ML InAs mit einer Wachstumsrate von 1 ML/s) erfolgte in beiden Experimenten gleich. Während der fünfsekündigen Wachstumsunterbrechung nach dem InAs wurde das Arsin abgeschaltet, da die Wasserstoffradikale aus dem Arsin höchstwahrscheinlich zur schnelleren Clusterbildung führen(s. Kap. 5.8). In diesen

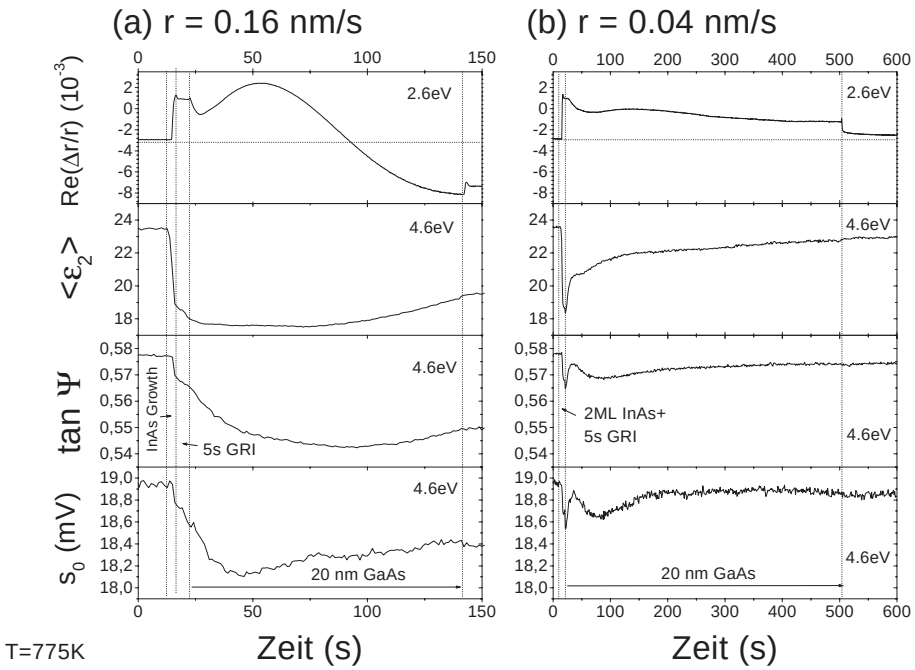

Abbildung 6.3: Vergleich der RAS- und Ellipsometrie-Transienten während des kompletten QP-Wachstums plus Deckschicht mit variierender GaAs-Wachstumsrate: (a) für r=0.16nm/s und (b) r=0.04nm/s. Die Transienten deuten auf starke Unterschiede im Wachstumsmodus beim Überwachsen hin: mit niedrigerer Wachstumsrate wird eine Replanarisierung erzielt (das RAS-Signal und das Ellipsometriesignal nach dem Überwachsen entsprechen dem von reinem GaAs vor dem InAs-Wachstum), während es bei der hohen Wachstumsrate zu einer starken Aufrauhung der Oberfläche kommt, die eine Abnahme im $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signal und Streulichtverluste (s. s_0) auslöst.

Experimenten kommt es nicht zur Ausbildung großer Cluster, was aus dem unveränderten RAS-Signal während der Wachstumsunterbrechung geschlossen werden kann. Die schnelle Reduktion des RAS-Signals mit Beginn der Wachstumsunterbrechung zeigt den Materialtransport aus der Benetzungsschicht in die Inseln. Dieser ist nach ca. 1 s bereits abgeschlossen.

Der Einfluss der Wachstumsrate auf die Replanarisierung wird beim Vergleich der beiden RAS-Transienten in Abb. 6.3 deutlich, die die beiden Extremfälle der beobachteten Signalverläufe aufzeigen. Im Fall der hohen Wachstumsrate beobachtet man einen starken Anstieg des RAS-Signals, bevor es wieder abfällt und deutlich unter dem RAS-Signal für die glatte GaAs-Oberfläche vor der Inselabscheidung bleibt. Dieser Anstieg der RAS-Amplitude mit Einsetzen des GaAs-Wachstums kann unterschiedliche Ursa-

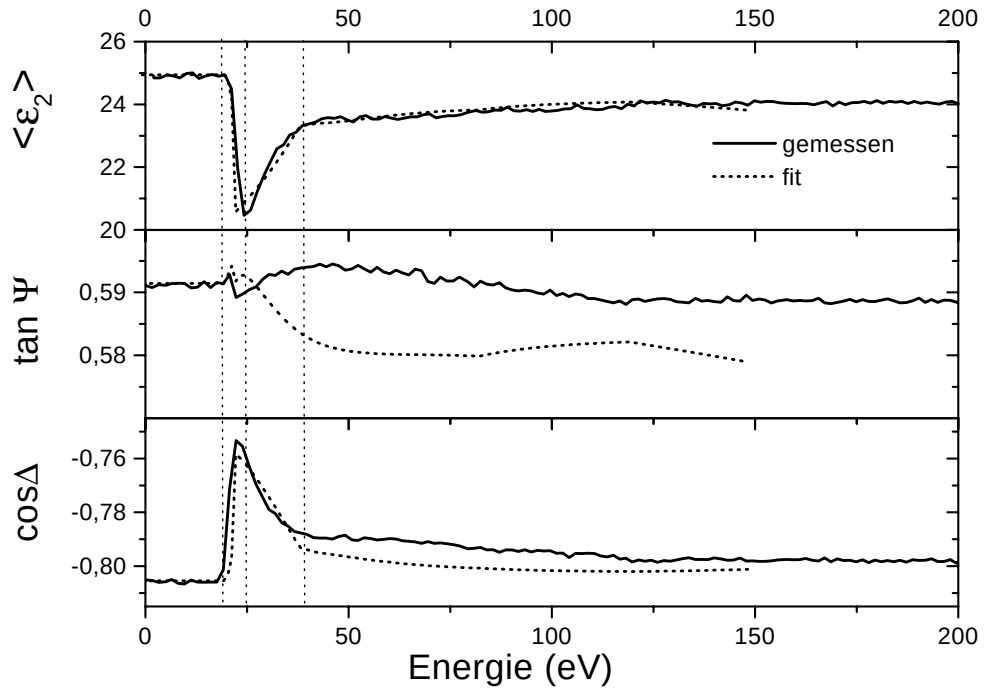

Abbildung 6.4: Vergleich zwischen gemessenen und modellierten Ellipsometrie-Transienten für r=0.04nm/s: die Morphologieunterschiede (in $\langle\varepsilon_2\rangle$ und $cos\Delta$) werden im zugrundeliegenden Modell (zunächst Auffüllung der Zwischeninselbereiche, dann Glättung der Oberfläche) gut beschrieben, während Stöchiometrieveränderungen während des Überwachsens (vor allem in tanψ zu beobachten) vom Modell nicht beschrieben werden.

chen haben. Die einfachste wäre ein Interferenzeffekt aufgrund der Reflexion des Lichts an einer inneren Grenzfläche. DC-Messungen zeigen jedoch eine deutlich größere Periode der Interferenz als die hier beobachtete und schließen damit diese Erklärung aus. Zudem sollte das Maximum - wäre es interferenzbedingt - bei niedrigeren Wachstumsraten ebenfalls mit gleicher Amplitude beobachtet werden; für die niedrigere Wachstumsrate ist es jedoch längst nicht so ausgeprägt (s. RAS-Transiente in Abb. 6.3(b)).

Da das RAS-Signal bei 2.6 eV, wie in Kap. 4 diskutiert, empfindlich auf die As-Bedeckung der Oberfläche reagiert, sind eine weitere Reduktion der As-Bedeckung und/ oder die Präsenz einer anderen Oberflächenrekonstruktion mögliche Erklärungen dieser Signal-Zunahme. Zusätzlich können Rauigkeitseffekte, hervorgerufen durch Cluster auf der Oberfläche, das RAS-Signal ebenfalls vergrößern.

Um die tatsächliche Ursache zu finden wurden parallel Ellipsometriemessungen bei 4.6 eV durchgeführt. Der Einfluss der Oberflächenrauhigkeit auf die dielektrische Funktion spielt bei dieser Energie die größte Rolle. Der Einfluss der Stöchiometrie der Oberfläche ist hier zu vernachlässigen.

Der $\langle\varepsilon_2\rangle$-Transient sinkt mit Beginn des GaAs-Wachstums bei der hohen Wachstumsrate auf einen konstanten Wert, d.h. die Rauigkeit nimmt zu, bis das $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signal unempfindlich auf die weitere Zunahme der Rauigkeit wird. Dieser Effekt ist von den 2D-3D-Übergangs-Untersuchungen her bereits bekannt und darauf zurückzuführen, dass aufgrund der Streulichtverluste das $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signal sättigt. Um hier noch Veränderungen zu beobachten, muss man sich die Streuverluste im Stokes Parameter S_0 ansehen. Hier beobachtet man parallel zum Hub im RAS-Transienten eine weitere Abnahme in der Reflexion. Diese Tatsache weist auf eine Rauigkeitsursache für die Änderungen im optischen Respons hin. Da der Anstieg im RAS-Signal aber auch durch Veränderungen in der Stöchiometrie der Oberfläche hervorgerufen werden kann, wurde der auf Änderungen der Zusammensetzung sensitive Ellipsometriewinkel $\tan\psi$ direkt untersucht. Dessen Verlauf spiegelt etwa den des RAS-Signals: mit Beginn des GaAs-Wachstums geht das Signal zunächst zurück, parallel zum Anstieg im RAS-Signal. Indium-Segregation und Vermischung des Inselmaterials mit der GaAs-Deckschicht können die Ursache für diese Reduktion im $\tan\psi$ sein.

Deshalb muss für die Gesamtbewertung des Experimentes mit der hohen Wachstumsrate angenommen werden, dass sowohl Rauigkeitseffekte als auch Indium-Segregation und Durchmischung zum Anstieg im RAS-Signal beitragen. Die InAs-Inseln wachsen also weiter und durchmischen sich mit dem GaAs, bevor eine Glättung der Oberfläche einsetzt. Diese Interpretation unter Beteiligung der Oberflächenrauhigkeit wird unterstützt durch die Tatsache, dass die RAS- und $\langle\varepsilon_2\rangle$-Werte der Oberfläche bei weitem nicht mehr die Ausgangswerte der glatten GaAs-Oberfläche erreichen.

Für die niedrigere Wachstumsrate (Abb. 6.3(b)) ist ein völlig anderes Verhalten des Wachstumsvorgangs in den optischen Daten ersichtlich. Hier setzt eine sofortige Glättung der Insel-Oberfläche mit Beginn des GaAs-Wachstums ein. Ein Hub im RAS-Signal ist kaum zu beobachten. Alle Transienten kommen etwa zum Ausgangspunkt der Werte für glattes GaAs zurück.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten bei niedrigen Wachstumsraten ist, dass eine partielle Umverteilung von Indium aus den Inseln (kleiner Hub im RAS-Transienten und anfängliches Absinken im $\tan\psi$) auf Bereiche zwischen den Inseln stattfindet, die zu einer Glättung der Oberfläche führt. Die Tendenz des Indiums, aus bereits geformten Inseln auszutreten und sich auf der Oberfläche anzulagern, wird noch eingehend in Abschnitt 6.2.5 un-

tersucht. Der $\langle\varepsilon_2\rangle$-Transient weist beim Überwachsen zwei unterschiedliche Steigungen auf, die auf unterschiedliche Wachstumsregime schließen lassen.

Mittels Effektiv-Medium-Modellierungen wurde versucht, den Verlauf der Transienten für die langsamere Wachstumsrate zu modellieren. Die Simulation (s. Abb.6.3 c), die unter Annahme von zwei unterschiedlichen Wachstumsmodi - erst werden die Inselzwischenräume aufgefüllt, dann erfolgt glättendes 2D-Wachstum - durchgeführt wurde, beschreibt den $\langle\varepsilon_2\rangle$-Transienten hervorragend. Der erste, schnelle Anstieg wird durch das Auffüllen der Bereiche zwischen den Inseln hervorgerufen, während der zweite, langsamere Anstieg von einer weiteren Glättung der bereits zweidimensionalen Oberfläche herrührt. Der Endwert nach 20 nm GaAs-Wachstum entspricht dem der GaAs-Ausgangsoberfläche. Damit kann von einer vollständigen Bedeckung der Inseln ausgegangen werden. Auch im Ellipsometrieparameter $\tan\psi$ zeigt der Transient für langsameres GaAs-Wachstum ein völlig anderes Verhalten, das aber wieder analog zum RAS-Transienten erfolgt: zunächst der abrupte Anstieg mit Wachstumsbeginn durch die einsetzende Glättung, der aber überlagert wird von einer Reduktion aufgrund der Durchmischung der Inseln mit der Deckschicht und schließlich ein Anstieg des Signals auf den Ausgangswert. Da in den Berechnungen (Abb.6.3 c) aber Durchmischung und Veränderungen der Stöchiometrie nicht berücksichtigt wurden, kann $\tan\psi$ mit dem vorhandenen Modellen nicht beschrieben werden.

Die Indium-Segregation ist also bei niedrigen Wachstumsraten stärker als bei hohen. Da die Segregation zwar einerseits glättend wirkt und damit für das Wachsen von Mehrfachquantenpunktstapeln (s. Kap.7) von Vorteil ist, andererseits aber zu einer Veränderung der Inselgröße und -zusammensetzung führt, die für die Anwendung in optischen Bauelementen unerwünscht ist, muss für die Wachstumsraten ein Kompromiss zwischen beiden Effekten gefunden werden. In den nachfolgenden Experimenten wurden daher mittlere Wachstumsraten von r=0.08nm/s gewählt.

6.2.2 Einfluss der Wachstumstemperatur auf In-Segregation und Morphologie

Um beim Deckschichtwachstum den Einfluss der Wachstumstemperatur auf Segregationseffekte und die Morphologie der Oberfläche nach dem Überwachsen zu studieren, wurden zeitaufgelöste RAS-Messungen bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen durchgeführt. Die RAS-Messungen bei T = 750 K und T = 775 K für jeweils 0 nm, 10 nm und 20 nm GaAs-Deckschicht sind in Abb. 6.5 dargestellt.

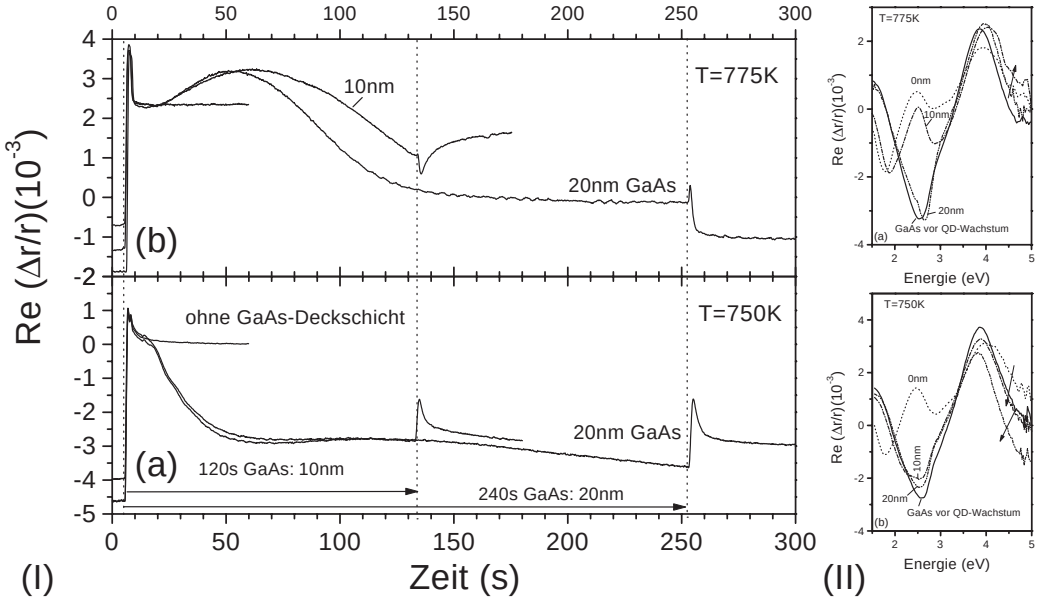

Abbildung 6.5: (I) Zeitaufgelöste RAS-Messungen bei 2.6 eV während des InAs-Quantenpunktwachstums mit jeweils 0 nm, 10 nm und 20 nm GaAs-Deckschicht bei (a) T=750 K und (b) T=775 K;(II) RAS-Spektren nach dem GaAs-Wachstum (0 nm, 10 nm und 20 nm) (a)T=775 K und (b) T=750 K. Bei niedrigeren Temperaturen wird die glatte GaAs c(4x4)-rekonstruierte Oberfläche aufgrund der kleineren zu überwachsenden Inseln schon bei 10 nm GaAs-Deckschicht wieder erreicht.

Beim Überwachsen der Inseln sollte das RAS-Signal stetig vom InAs-Niveau für unbedeckte Inseln zum GaAs-Niveau für komplett überwachsene Inseln zurückkehren. Tatsächlich beobachtet man aber bei T= 775 K zunächst die bereits bei der Wachtumsratenvariation diskutierte weitere Zunahme des RAS-Signals, die sowohl durch einen höheren Anteil von (2x4)-rekonstruiertem InAs auf der Oberfläche als auch durch eine zusätzliche Ani-

sotropie der Oberflächen-Morphologie hervorgerufen werden. Bei T = 750 K hingegen wird eine sofortige Glättung der Oberfläche beobachtet. Dieser Effekt könnte auf eine niedrigere tatsächliche Wachtumsrate bei 750 K aufgrund der schlechteren Zerlegung des TMGa zurückzuführen sein. Wie die vorhergehenden Untersuchungen zur Wachstumsratenvariation gezeigt haben (s. Abb. 6.3), führen niedrigere Wachstumsraten zu einer besseren Replanarisierung. Die Tatsache, dass aber bei einer Bedeckung von nur 10 nm GaAs bei der niedrigen Temperatur das RAS-Niveau der GaAs-Schicht schon erreicht wird, während für die höhere Temperatur nach 10 nm GaAs-Wachstum noch Veränderungen der Oberfläche hin zu In-reicheren Oberflächen beobachtet werden, schliesst aus, dass Veränderungen der tatsächlichen Wachstumsrate die Ursache sind: dann sollten die Inseln bei höherer Temperatur erst recht komplett bedeckt sein.

Wie die Spektren für unterschiedliche GaAs-Bedeckungen bei 775 K (s. Abb. 6.5 (a)) belegen, zeigt die Oberfläche nach 10 nm Deckschichtwachstum noch deutliche (2x4)-Anteile. Aus den in Kapitel 5.7 durchgeführten Untersuchungen weiß man, dass die Inselgröße mit der Wachstumstemperatur zunimmt. Die Inseln bei 775 K sind also größer, und eine vollständige Replanarisierung ist mit 10 nm GaAs-Deckschicht noch nicht erreicht.

Der starke Hub im RAS-Signal bei 2.6 eV kann durch anisotrope Cluster auf der Oberfläche hervorgerufen werden (s. Diskussion zu Abb. 6.3), deren Ausbildung temperaturabhängig ist.

6.2.3 Einfluss des Totaldruckes

Da bei einer Variation des Totaldruckes im Reaktor aufgrund der unterschiedlichen Zerlegung der Ausgangsstoffe völlig andere Bedingungen herrschen, ist der Vergleich schwierig. Tendentiell führt eine Erniedrigung des Totaldruckes zu den selben Ergebnissen wie eine Reduzierung der Temperatur oder der Wachstumsrate. In Abb.6.6 sind RAS-Spektren und Transienten für das Wachstum von 2 ML InAs plus 10 nm bzw. 20 nm GaAs bei p_{tot}=100 mbar und p_{tot}=20 mbar dargestellt. Der Vergleich zeigt eine bessere Replanarisierung der Oberfläche bei 20 mbar Totaldruck, was aber prinzipiell auf eine niedrigere Wachstumsrate sowohl des InAs als auch des GaAs zurückgeführt werden kann. Die entstandenen Inseln sind kleiner und die Wachstumsrate beim Überwachsen ist auch niedriger. Dies führt dazu, dass bei 20 mbar eine nominell 10 nm dicke GaAs-Schicht ausreicht, um eine komplette Replanarisierung zu erzielen (GaAs c(4x4)), während bei 100 mbar unter nominell unveränderten Bedingungen noch InAs-Anteile an der Rekonstruktion zu beobachten sind ((2x4)-Anteile im RAS-Spektrum).

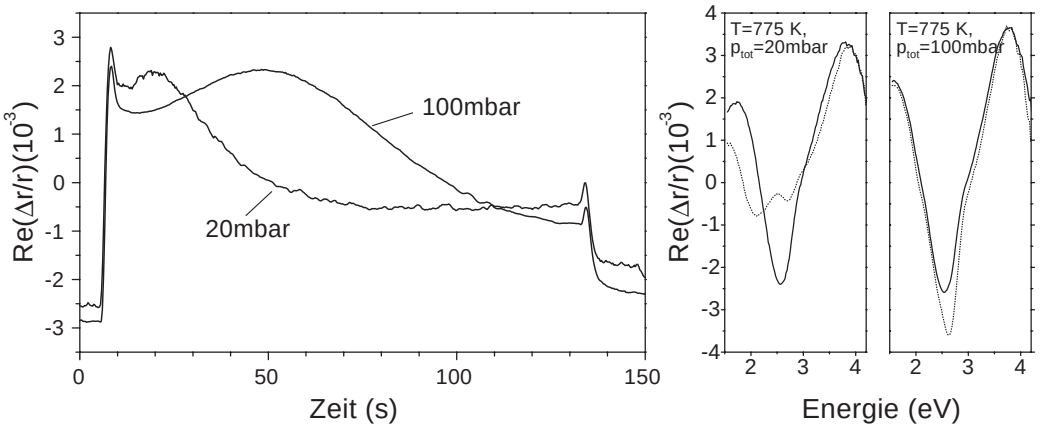

Abbildung 6.6: Einfluss des Totaldrucks auf das Überwachsen der Inseln: Transienten und RAS-Spektren bei p_{tot}=100 mbar und 20 mbar, während bei 100 mbar die GaAs c(4×4)-Oberfläche wieder beobachtet wird, sind bei 20 mbar noch deutliche InAs Anteile auf der Oberfläche. Dies kann durch verstärkte Indium-Segregation bei niedrigerem Totaldruck (und eventuell gleichzeitig reduzierter Wachstumsrate) ausgelöst werden.

Dieser Vergleich macht auch deutlich, welch großen Einfluss Parametervariationen auf die Inselbildung und Bedeckung haben und wie schwierig es ist, bei auch nur geringen Schwankungen einzelner Parameter reproduzierbar im Stranski-Krastanow-Modus Quantenpunkte herzustellen.

Da der Einfluss der Inselgröße auf die in-situ Messungen erst bei sehr großen Inseln (Streulichtverluste wenn Inseln größer als die Wellenlänge) beobachtbar ist, wurde im Folgenden versucht, nachträglich an mit dünner GaAs-Schicht überwachsenen InAs-Inseln auf die Inselgröße und Verteilung zu schließen. Hierbei wurde die Wachstumsunterbrechung (WU) zwischen InAs- und GaAs-Wachstum variiert, um den Einfluss von Inselreifung und Koaleszenz während der WU auf die Quantenpunktschichten indirekt zu untersuchen.

6.2.4 Einfluss der Wachstumsunterbrechung vor dem Deckschichtwachstum auf die Replanarisierung der Oberfläche

Die Untersuchungen des Deckschichtwachstums bei unterschiedlichen Wachstumsparametern haben bereits gezeigt, dass die Inselgröße und Verteilung einen entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenmorphologie und -zusammensetzung nach dem Überwachsen haben. Der Einfluss der Wachstumsunterbrechung unmittelbar nach der Inselbildung auf die Größenverteilung der Inseln ist bereits aus Photolumineszenzuntersuchung bekannt [89]. Im Folgenden sollen die Effekte der Wachstumsunterbrechung vor dem Deckschichtwachstum in-situ (mit RAS und SE) untersucht und mit ex-situ Messungen (AFM, PL) korreliert werden.

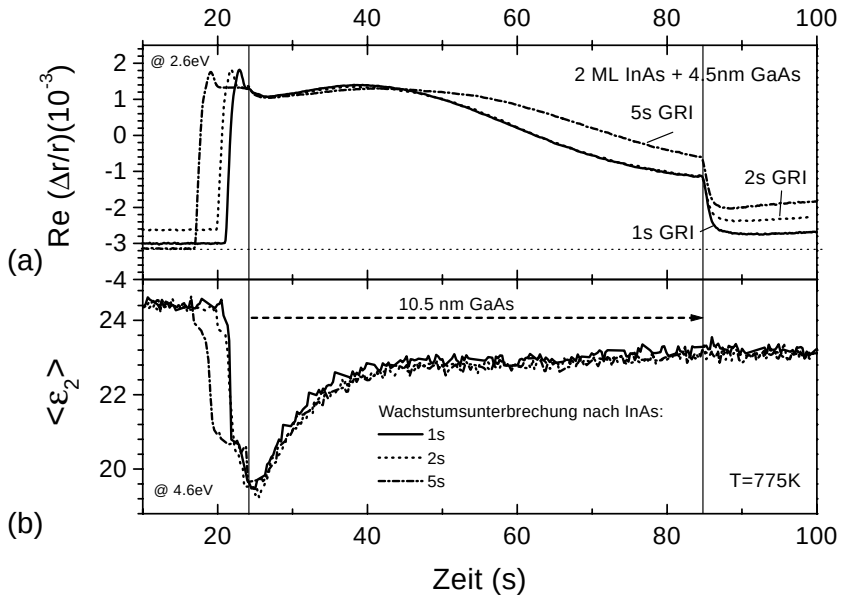

Abbildung 6.7: Die Wachstumsunterbrechung (WU) nach der Inselbildung und vor dem GaAs-Deckschichtwachtum hat einen entscheidenden Einfluss auf die Reifung und damit auf die Replanarisierung der Oberfläche: (a) RAS-Transienten bei 2.6 eV zeigen, dass mit kürzerer WU das GaAs-Ausgangsniveau am ehesten erreicht wird.(b) Ellipsometrie-Messungen deuten auf geringfügig glattere Oberflächen bei kürzeren Unterbrechungen hin.

Abb.6.7 zeigt RAS und Ellipsometrie-Transienten für 1 s, 2 s und 5 s Wachstumsunterbrechung zwischen InAs und GaAs Wachstum. Aus den

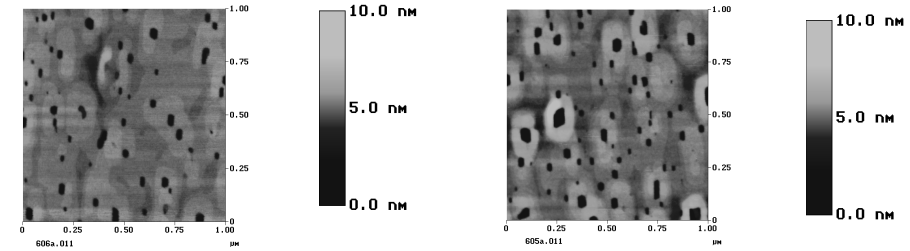

Abbildung 6.8: AFM-Aufnahmen von GaAs-Oberflächen über InAs-Quantenpunkten nach unterschiedlicher Wachstumspause vor dem Deckschichtwachstum: (a) WU 1s (b) WU 2s. Die Inseln wurden jeweils mit nur 4.5 nm GaAs bedeckt. Die auftretende Lochbildung nimmt mit der Wachstumsunterbrechung zu. Die Ausbildung von Löchern wird nachfolgend detailliert untersucht.

RAS-Transienten bei 2.6 eV kann man schließen, dass die QP-Bildung in allen drei Fällen identisch verläuft, während des Überwachsens mit GaAs im Fall der fünfsekundigen Unterbrechung jedoch keine Replanarisierung erzielt wird. Der Vergleich der Endniveaus der RAS-Transienten zeigt, dass bei der nur einsekundigen Unterbrechung das beste Resultat erzielt wurde. Die Ellipsometrie-Daten zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit den selben Verlauf, d.h. die Morphologie der Endoberfläche scheint in allen drei Fällen etwa gleich zu sein.

Dies wird auch in den AFM-Aufnahmen bestätigt. Abbildung 6.8 zeigt AFM-Aufnahmen von Proben, die mit 4.5 nm GaAs bedeckt wurden. Alle Proben weisen tiefe Löcher auf, sind dazwischen aber glatt. Die Löcherdichte nimmt mit zunehmender WU zunächst zu (1s: 50 Löcher/μ, 2s: 70 Löcher/μ) und die Löcher werden tendenziell größer. Die 2 s und 5 s-WU-Proben unterscheiden sich kaum noch. Der Entstehungsmechanismus dieser Löcher wird im folgenden Abschnitt eingehend untersucht. Sowohl die in-situ RAS- und SE- als auch die ex-situ AFM-Messungen zeigen keinen entscheidenden Einfluss der Wachstumsunterbrechung auf die Inselbildung. PL-Untersuchungen an Proben, die identisch (aber mit jeweils 10.5 nm GaAs-Deckschicht) hergestellt wurden, machen jedoch deutlich, dass eine kürzere Unterbrechung sich positiv auf die Halbwertsbreite der Quantenpunktlumineszenz auswirkt. Die Halbwertsbreite nimmt von 132 meV bei einer Unterbrechung von 5 s auf 72 meV bei einer Unterbrechung von nur 1 s ab, d.h. die Größenverteilung der Inseln wird schärfer, wenn die Wachstumsunterbrechung kurz (1 s) gewählt wird. Die Tatsache, dass die Intensität der Lumineszenz fast doppelt so hoch

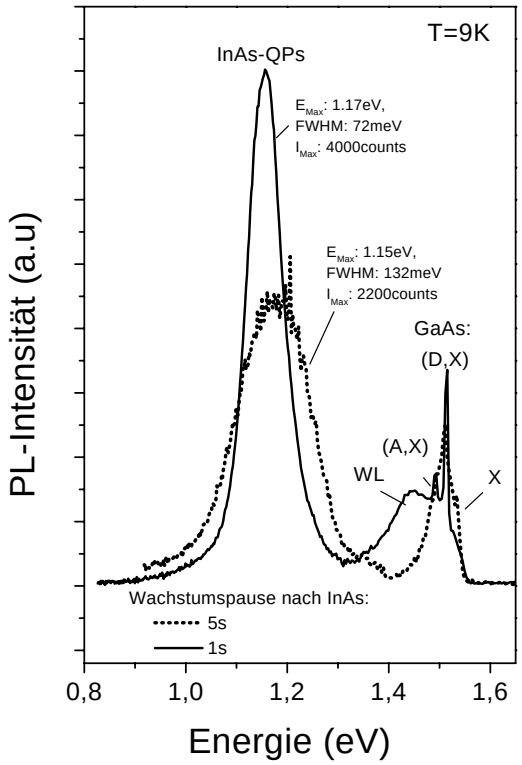

Abbildung 6.9: PL-Spektren überwachsener QP mit 10.5 nm GaAs-Deckschicht für Wachstumsunterbrechungen von 1 s und 5 s zwischen InAs- und GaAs-Wachstum. Die Unterbrechung von nur 1 s liefert die schmalere und intensivere Lumineszenz, was auf eine Unterdrückung von Reifungsprozessen hindeutet.

ist, deutet zudem darauf hin, dass weniger große relaxierte Cluster entstanden sind. Diese Cluster führen ja zu nicht strahlenden Rekombinationen und damit Verlusten in der Lumineszenzausbeute. Bei einer so kurzen Unterbrechung ist der Materialtransport aus der Benetzungsschicht in die Inseln noch nicht abgeschlossen, was aus der noch deutlich zu beobachtenden sogenannten Wetting Layer Lumineszenz (WL) bei 1.45 eV geschlossen werden kann. Die Qualität der GaAs-Schicht um die Inseln herum ist trotz der niedrigen Wachstumstemperatur von nur 775 K so gut, dass Exzitonische Übergänge in den PL-Spektren bei T = 9 K beobachtet werden.

Die Wachstumsunterbrechung nach der Inselbildung hat also einen entscheidenden Einfluss auf die Größenverteilung der Quantenpunkte. Die Ausbildung großer Cluster, die zu einer Abnahme der Lumineszenzintensität führen, kann durch eine kurze Wachstumspause verringert werden. Der Ein-

fluss der Wachstumsunterbrechung auf die optischen in-situ Messungen konnte mit der Zeitauflösung der vorhandenen Apparaturen nicht in Echtzeit verfolgt werden.

Wie die AFM-Aufnahmen gezeigt haben, werden bei GaAs-Bedeckungen von nur 4.5 nm Löcher in den ansonsten glatten Oberflächen beobachtet. Um die Mechanismen, die zur Lochbildung führen, zu verstehen, wurde nun der Einfluss der GaAs-Dicke auf die Morphologie untersucht.

6.2.5 Einfluss der GaAs-Schichtdicke auf die Morphologie

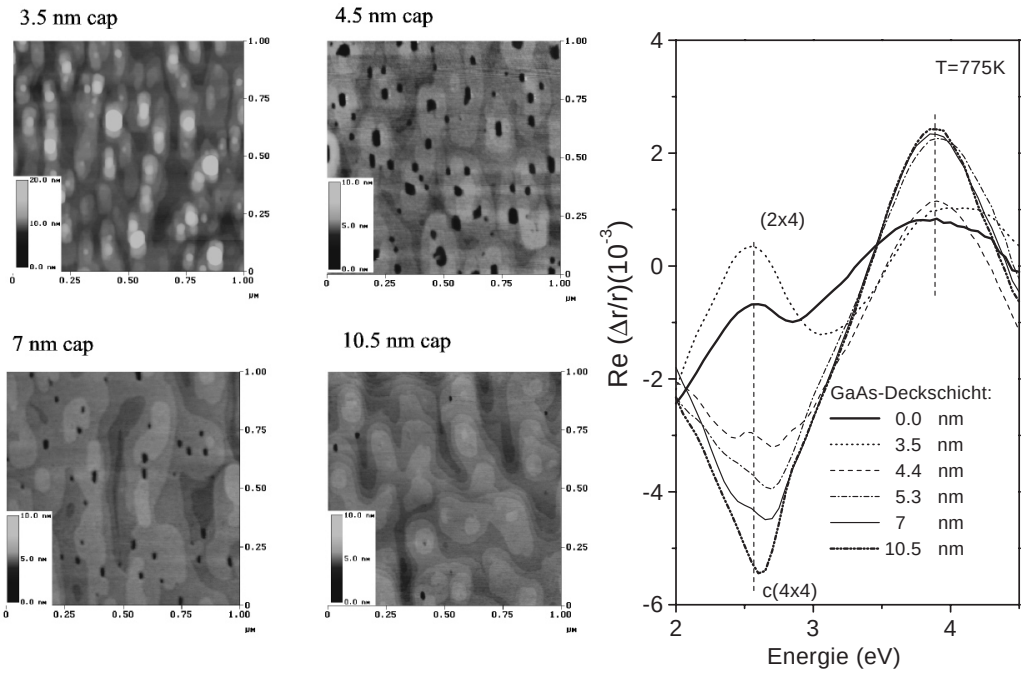

Abbildung 6.10: AFM-Aufnahmen und RAS-Spektren von QP-Proben mit GaAs-Deckschichten von 3.5 nm, 4.5 nm, 7 nm und 10.5 nm GaAs Schichtdicke. Während für 3.5nm noch große Cluster beobachtet werden, zeigen mit 4.5 nm bis 10.5 nm GaAs bedeckte Proben Löcher, deren Dichte mit zunehmender Bedeckung abnimmt. Die RAS-Spektren zeigen mit steigender Bedeckung stärkere c(4×4) Anteile. Aus den RAS-Spektren kann der Grad der Bedeckung abgelesen werden. Die InAs-Anteile (positive Struktur bei 2.6 eV) nimmt mit der Anzahl der Löcher ab.

Um den Einfluss der GaAs-Schichtdicke auf die Oberflächenmorphologie zu untersuchen, wurden Proben mit unterschiedlicher GaAs-Bedeckung hergestellt, die in-situ mit RAS und spektroskopischer Ellipsometrie (SE) während und nach dem Wachstum und ex-situ mittels AFM untersucht wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.10 zusammengestellt. Für extrem dünne GaAs-Schichten kommt es, wie das AFM-Bild für nominell 3.5 nm GaAs auf InAs in Abb. 6.10 belegt, zur Ausbildung von großen InGaAs-Inseln auf der Oberfläche. Für höhere Bedeckungen (> 4.4 nm) beobachten wir Löcher, deren Größe in etwa der Größe der Cluster auf mit nur 3.5 nm bedeckten Oberflächen entspricht. Die RAS-Daten (s. Abb. 6.10 b) zeigen ebenfalls einen signifikanten Unterschied zwischen extrem dünner GaAs-Schicht, wo das RAS-Spektrum noch ein deutliches Maximum bei 2.6 eV aufweist, wie es für die (2×4) InAs-Oberfläche typisch ist, während mit zunehmender Bedeckung die RAS-Spektren suksessive zur GaAs-typischen c(4×4)-Signatur zurückkehren.

Da mit zunehmender Bedeckung die Anzahl der Löcher abnimmt und die Löcher facettiert sind und ähnliche Ausdehnungen wie die großen Cluster haben, liegt folgende Modellvorstellung nahe: alle Inseln, deren Höhe kleiner als die GaAs-Schicht ist, sind bedeckt. Cluster, die noch herausschauen, lösen sich auf und es bleiben Löcher zurück. Dieser Prozeß ist auch spektral nach dem Überwachsen in RAS-Spektren und Transienten beobachtet worden. Der Anteil der (2×4)-Rekonstruktion im RAS-Spektrum nimmt für teilweise bedeckte Inseln (GaAs-Schichtdicken < 10 nm bei niedrigen Wachstumsraten!) nach dem Wachstum wieder zu (s. Abb. 6.11). Aus der Beobachtung, dass nicht vollständig bedeckte Inseln ab einer kritischen Schichtdicke sich nachträglich auflösen, entstand die Idee, durch eine gezielte Wachstumsunterbrechung die Inselgröße nachträglich zu beeinflussen und unerwünschte relaxierte Cluster künftig wieder zu verdampfen. Dieser Idee wird in Kap. 7 nachgegangen.

6.2.6 Temperexperimente zur In-Segregation

Auch in Temperexperimenten an mit unterschiedlich dicker GaAs-Schicht überwachsenen InAs-Inseln zeigten sich in RAS-Messungen Veränderungen, die mit einer Anreicherung von Indium auf der Oberfläche korreliert werden können.

Abbildung 6.11 stellt die Ergebnisse der Temperexperimente an 2 ML InAs auf GaAs(001) bei einer Temperatur von 775 K dar. Die GaAs-Deckschicht betrug 0 nm, 10 nm und 20 nm. Im Fall der unbedeckten Inseln liegt bereits das zweite RAS-Spektrum exakt auf dem ersten. Dieses Phänomen wurde bereits bei den Reifungsprozessen diskutiert und belegt auch hier, dass 5 min nach Wachstumsende die Umverteilung des Materials aus der Benet-

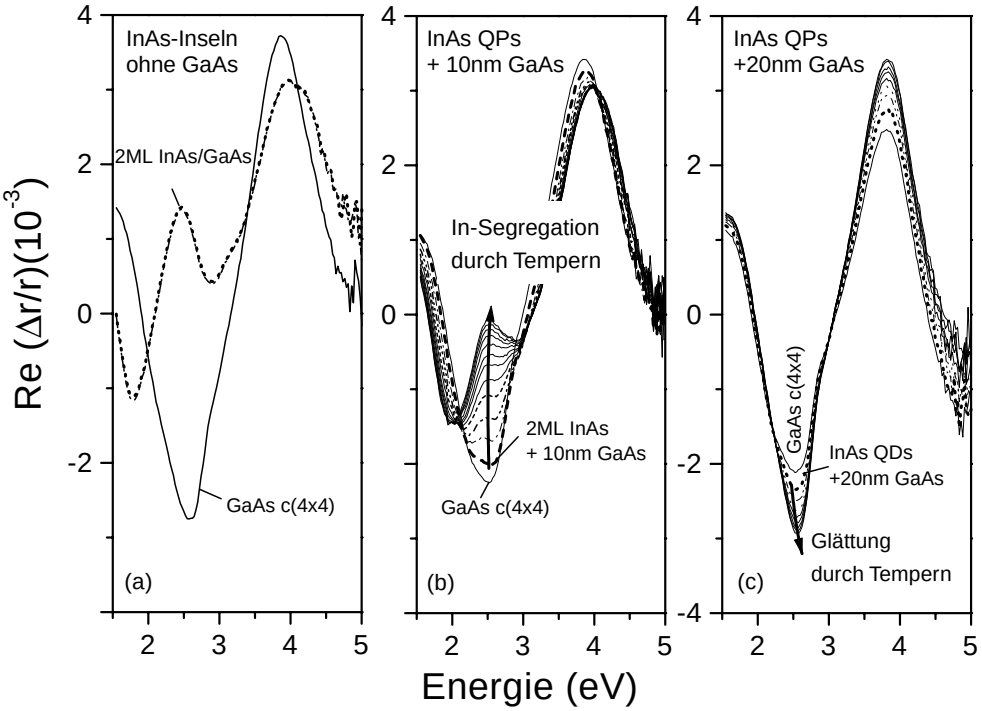

Abbildung 6.11: Vergleich der RAS-Spektren (a) nicht überwachsener (b) mit 10 nm und (c) mit 20 nm GaAs überwachsener QP während des Temperns bei 775 K

zungsschicht in die Inseln längst abgeschlossen ist. Bedeckt man die InAs-Inseln unmittelbar nach dem Wachstum (in diesen Experimenten wurde eine Wachstumsunterbrechung von 5 s zwischen InAs und GaAs-Wachstum eingefügt, d.h., große Cluster sind auf der Onberfläche vorhanden) mit nominell 10 nm GaAs, so beobachtet man mittels RAS unmittelbar nach dem GaAs-Wachstum wieder eine c(4x4)-Rekonstruktion. Tempert man die Probe nun weiter bei Wachstumstemperatur, so beobachtet man einen erneuten Anstieg des RAS-Signals bei 2.6 eV, der über den Zeitraum einer Stunde anhält. Dieser Respons kann mit einer Rekonstruktionsänderung der Oberfläche von der c(4×4) über die (1×3) zur (2×4)-Rekonstruktion korreliert werden. Auch hier bildet sich, bedingt durch nachträgliche Diffusion von Indium aus den Inseln an die Oberfläche, die für InAs typische (2×4)-Rekonstruktion aus.

Im Fall der tiefer vergrabenen Inseln hingegen, werden die typischen c(4×4)-Strukturen (Minimum bei 2.6 eV) immer deutlicher, was auf eine nachträgliche Glättung der Oberfläche und damit eine geordnetere c(4×4)-Rekonstruktion der Oberfläche schließen läßt. Dieser Glättungsprozeß wird

wahrscheinlich durch die nachträgliche Durchmischung von InAs und GaAs hervorgerufen. Die Veränderung des RAS-Response ist ein Indiz, dass mittels RAS auch Segregationseffekte und Durchmischungseffekte studiert werden können.

Um Indium-Segregation während des Wachstums und der Durchmischung zu verhindern, müßte die Wachstumstemperatur weiter gesenkt werden. Dies ist aber für das Wachstum von GaAs guter optischer Qualität mit Standardquellen nicht mehr sinnvoll möglich. Andererseits könnte ein wohldefinierter Temperschritt zu einer nachträglichen Verschiebung der Lumineszenz der QP gezielt genutzt werden. Beide Ansätze werden hier jedoch nicht weiter verfolgt. Das Phänomen der Segregation ist wahrscheinlich genau wie die Löcherbildung auf das Bestreben des InAs, die GaAs-Oberfläche zu benetzen, zurückzuführen. Die Ursachen für diese Materialumverteilung werden nun näher untersucht.

6.2.7 Gezielte Materialumverteilung in einer Wachstumspause während des Deckschichtwachstums

Zeitaufgelöste Messungen während der Wachstumsunterbrechung

In Abb.6.12(a) ist das Modell zur Optimierung der Quantenpunktschicht bezüglich der Eliminierung großer Inseln nochmals dargestellt: (I) zeigt die Inseln auf der Oberfläche nach dem InAs-Wachstum. Die 1 ML As-Atome oben auf den Inseln soll symbolisieren, dass die Oberfläche (2x4) rekonstruiert ist. Bild (II) zeigt den Beginn der Umverteilung der partiell bedeckten Inseln. In (III) wird die Oberfläche nach der Wachstumsunterbrechung gezeigt. Das InAs aus den Inseln hat sich komplett (bis auf die verbleibende Benetzungschicht) in eine neue fraktionale zweite Benetzungsschicht verteilt und Löcher in der Bedeckungsschicht hinterlassen. Der erwartete Endzustand der Struktur nach abermaligem Überwachsen mit GaAs ist in (IV) dargestellt. Um dieses Modell zu verifizieren, wurden zeitaufgelöste RAS-Messungen bei 2.6 eV während des Wachstums der kompletten Quantenpunktschicht (inklusive Wachstumsunterbrechung) durchgeführt, die in Abb.6.12(b) wiedergegeben sind. Während des InAs-Wachstums ist der 2D-3D-Übergang zu beobachten (siehe Kap.5.2). Nach einer extrem kurzen Pause für die Inselbildung von nur 1 s wird die erste GaAs-Deckschicht aufgebracht. Das RAS-Signal geht nach dem in Kap.6.2.1 diskutierten Hub zurück auf das RAS-Niveau der GaAs-Oberfläche vor dem InAs-Wachstum. Während der fünfminutigen WU (nachdem 4.5 nm GaAs gewachsen wurden) steigt das RAS-Signal aber sofort deutlich an. Der Anstieg im RAS-Signal impliziert, dass die Oberfläche Indium-reicher wird. Dies belegt unser Modell: größere, nur teilweise

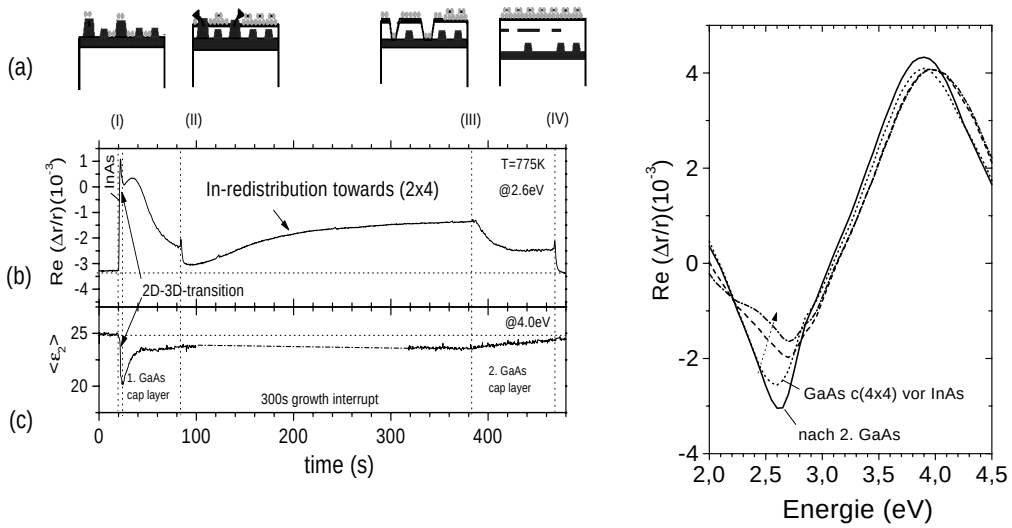

Abbildung 6.12: links: Transiente während des Wachstums von 2 ML InAs und GaAs-Deckschicht in zwei Wachstumsschritten. Nach 4.5 nm GaAs wird eine 5 min Pause zur Umverteilung der großen Inseln eingelegt. Dann werden zusätzlich 6 nm GaAs zur Planarisierung der Oberfläche gewachsen. Rechts sind RAS-Spektren während der WU gezeigt, die einen Anstieg der RAS-Signatur bei 2.6 eV durch die Umverteilung belegen.

bedeckte Inseln bilden eine neue zweite Benetzungschicht. Damit ändert sich die Oberflächenrekonstruktion, oder besser gesagt, der Energiegewinn durch die Benetzung (also die Ausbildung einer (2×4)-Oberfläche gegenüber einer GaAs-c(4×4)) ist die treibende Kraft für die Auflösung der Inseln.

In dem dargestellten simultan gemessenen Ellipsometrie-Transienten (siehe Abb.6.12(c)) wird diese Interpretation der RAS-Messung bestätigt: die Abnahme der gemessenen effektiven dielektrischen Funktion $\langle\varepsilon_2\rangle$ korrespondiert mit einer Zunahme von sogenannten „voids“(leere Zwischenräume mit $\varepsilon = 1$) in der Bedeckungsschicht, sprich mit einer Zunahme der Rauigkeit durch die Löcherbildung. Während des Wachstums der zweiten Bedeckungsschicht erreicht das Ellipsometrie-Signal wieder den Ausgangswert für die glatte GaAs-Oberfläche vor dem Inselwachstum (siehe Inset in Abb.6.12. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Löcher in der Oberfläche nach der Wachstumsunterbrechung im zweiten Cap-Schritt erfolgreich gefüllt wurden. Auch hier ist wieder die komplementäre Information von RAS (Stöchiometrie der Oberfläche) und Ellipsometrie (Morphologie der Oberfläche) extrem hilfreich.

6.2.8 Theorie zur Umverteilung nur teilweise bedeckter Inseln

Um die geschilderten Mechanismenen und Modelle der Löcherbildung zu verifizieren, wurde von L. Wang, P. Kratzer und Q. Liu ein einfaches Modell der Löcherauflösung theoretisch untersucht. Hierbei wurde angenommen, dass Material (InAs) aus nur partiell bedeckten Inseln ausdiffundiert und eine neue Benetzungsschicht auf dem umgebenden GaAs ausbildet. Diese Transformation von Inseln in eine neue Benetzungsschicht wird getrieben von Beiträgen aus der elastischen Energie, der Oberflächen- und der Grenzflächenenergie. Da die neue Benetzungschicht sehr dünn ist (InAs-Bedeckung < 1ML), sind *ab initio* Berechnungen der Formation dieser Benetzungsschicht notwendig. Die Gesamtenergie dieser Schicht und der Inseln wurde in einer sogenannten Hybrid-Näherung bestimmt. Hierzu wurde die Elastische Energie durch elastische Kontinuumstheorie mittels der Finite-Elemente-Methode berechnet. Resultate dieser Methoden für unbedeckte InAs-Inseln auf GaAs [97, 30] und InP-Inseln auf GaP [98] haben die Anwendbarkeit dieser Methode für Nanostrukturen bereits gezeigt. Die Werte für die Elastizitätsmodule von InAs und GaAs wurden hierzu aus der Literatur übernommen [30]. Details der Finite-Elemente-Methode sind in Ref. [98] gegeben. Die Oberflächen- und Grenzflächenenergie wurde mittels Dichte-Funktional-Theorie berechnet. Die Grenzflächenbeiträge waren extrem klein und werden im Folgenden vernachlässigt. Näheres zur Berechnung der Oberflächenenergie mittels Dichte-Funktional-Theorie in der lokalen Dichtenäherung findet man in [97, 30, 98].

Die niedrigere Oberflächenenergie von InAs im Vergleich zu den meisten GaAs-Oberflächen führt generell zum Auftreten von Benetzungsphänomen [99]. Dies ist die Grundlage des Stranski-Krastanow-Wachstums. Abb. 6.13 a illustriert diese wichtige Tatsache. Hier werden die Bildungsenergien für die stabilen Rekonstruktionen unter MOVPE-typischen As-reichen Bedingungen, für reines GaAs, reines InAs und für eine Benetzung der GaAs-Oberfläche mit 0.4 ML InAs gezeigt. Bei 0.4 ML hat die Benetzung ihr energetisches Minimum [31, 73], gezeigt. Die Benetzung ist von den Wachstumsbedingungen abhängig. Dem wird durch die Variation des chemischen Potentials μ_{As} Rechnung getragen. Spontane Benetzung findet sowohl auf GaAs $\beta 2(2 \times 4)$ wie auch auf $c(4 \times 4)$ für moderat As-reiche Bedingungen statt. Für das Wachstum unter den experimentell gewählten MOVPE-Bedingungen ist das chemische Potential $\mu_{\mathrm{As}} = \mu_{\mathrm{As(bulk)}} - 0.15$ eV durch einen Pfeil in Abb. 6.13 a angedeutet. In Übereinstimmung mit den vorgestellten RAS-Messungen ist die Rekonstruktion der Bedeckungsschicht abhängig vom Indium-Gehalt und verändert sich von der GaAs $c(4 \times 4)$ zur InAs-(2×4) sobald Indium an der Rekonstruktion beteiligt ist (s. auch Kapitel 4). Die Be-

rechnungen in Abb. 6.13 b zeigen, dass für $\mu_{\mathrm{As}} \sim \mu_{\mathrm{As(bulk)}}$ jede InAs-Schicht mit $\beta 2(2\times4)$-rekonstruierter Oberfläche eine höhere Oberflächenenergie hat, als die GaAs c(4×4) Oberfläche. Diese Theorie zeigt also, dass unter extrem As-reichen Bedingungen die Löcherbildung unterdrückt werden kann und InAs-Inseln auf der reinen GaAs c(4×4) koexistieren könnten.

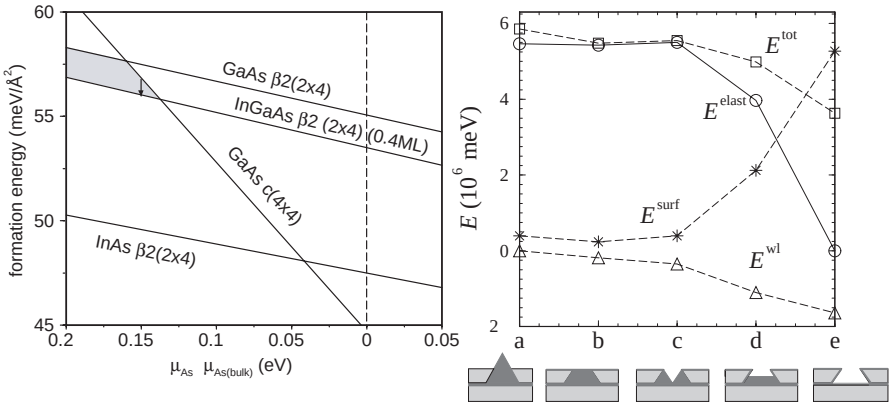

Abbildung 6.13: (a) Berechnete Oberflächenenergie (durchgezogene Linie)und Formationsenergie der zweiten Benetzungsschicht (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit vom chemischen Potential für verschiedene GaAs(001) und InAs(001)-Oberflächen. In Abhängigkeit vom In-Gehalt und der Oberflächenrelaxation liegt die Formationsenergie für eine InGaAs-Benetzungsschicht innerhalb der schattierten Region und führt zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie.(b) Bei der Lochbildung wird zusätzliche Energie zur Bildung der Oberfläche (E^{surf}) gebraucht, während ein Gewinn an elastischer Energie (E^{elast}) durch Verspannungsabbau zu verzeichnen ist. Dieser Gewinn würde aber nicht für eine komplette Auflösung der Inseln reichen. Hierzu ist der positive Beitrag durch die Veränderung der Rekonstruktion notwendig (E^{WL}).

Um den Energiegewinn bei Lochbildung im Fall moderat As-reicher Oberflächen detailliert zu beschreiben, wurde eine spezifische Geometrie der Inseln, die den beobachteten Größenverhältnissen entspricht, angenommen. Ausgangspunkt waren große, teilweise bedeckte Inseln mit $\{111\}$ und $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ Seitenfacetten. Die Inselbasis wurde mit 21 nm und die Höhe mit 15 nm abgeschätzt. Die Inselauflösung wurde wie folgt angenommen: Zunächst wird die Spitze der Insel aufgelöst (Abb. 6.13 b, die abgeflachte Oberfläche ist die $\{001\}$ Oberfläche), dann bildet sich ein Krater in der Insel aus (Abb. 6.13 c). Die Lochbildung könnte mit einem partiell gefüllten Loch (Abb. 6.13 d), oder aber mit einer kompletten Materialumverteilung in die sich ausbildende neue Benetzungsschicht auf der Oberfläche enden (Abb. 6.13e). Die Energiebilan-

zen, die für die einzelnen in der Abb. 6.13 dargestellten Insel- bzw. Lochkonfigurationen abgeleitet wurden, werden in Abb.6.13 oben im Einzelnen gezeigt. In die Gesamtenergiebilanz gehen ein:

(1) die elastische Energie, die in den Inseln, dem darunterliegenden GaAs-Substrat und der GaAs-Bedeckungsschicht gespeichert ist, (2) die Oberflächenenergie der Facetten der InAs-Inseln selbst und der sich ausbildenden inneren Facetten der Löcher (für Abb. 6.13d und e), und schließlich (3) der Beitrag der Benetzungschicht. Für die konkrete Berechnung ging Q. Liu von einer Inseldichte der 3D-Inseln von 4.4×10^9 cm^{-2} aus. Damit ist jede Insel von 150 nm $\times$ 150 nm inselfreier Fläche umgeben.

Die einzelnen Energiebeiträge und die Gesamtenergie für diesen Fall sind in Abb. 6.13 dargestellt.

Der Beitrag der Benetzungsschicht ergibt sich aus der Energiedifferenz der Oberflächenenergien zwischen der GaAs c(4×4) und der Benetzungsschicht multipliziert mit der Oberflächenregion. Da die Experimente unter Bedingungen erfolgten, unter denen ein struktureller Phasenübergang von der $c(4 \times 4)$ zur $\beta 2(2 \times 4)$ auftritt ($\mu_{\mathrm{As}} = \mu_{\mathrm{As(bulk)}} - 0.15$ eV), ist der Energiegewinn *pro Fläche* durch die Ausbildung der Benetzungschicht nur klein ($< 1\mathrm{meV/\AA^2}$). Jedoch macht die große Fläche, die in die Ausbildung der Benetzung eingeht, diesen Energiebetrag zur treibenden Kraft für die Löcherbildung. Das heißt aber auch, dass für höhere Inseldichten und damit kleinere umgebende inselfreie Flächen nur teilweise aufgelöste Inseln dem energetischen Gesamtminimum entsprechen können (s. Abb.6.13d).

Die Tendenz zur Inselauflösung wird durch das elastische Energierelief der unter kompressiver Verspannung stehenden partiell bedeckten Inseln angetrieben. Der Term für die Oberflächenenergie kann je nach Stadium der Auflösung positiv oder negativ sein. In Abb. 6.13 von (a) nach (b), nimmt die Oberflächenenergie ab, da die Auflösung der Spitze der Pyramide zu einer Reduzierung der Oberfläche führt. Von (b) nach (e) nimmt die Oberfläche der reinen InAs-Facetten und der inneren Wände der Löcher kontinuierlich zu und die aufzubringende Oberflächenenergie wird dadurch kontinuierlich größer.

Die Summe von elastischer und Oberflächenenergie variiert kaum von Situation (a) bis (e). Daher kann die elastische Energie als treibende Kraft hinter der Löcherbildung ausgeschlossen werden. Die Summe aller drei Beiträge zeigt jedoch, dass die Inselauflösung trotzdem energetisch bevorzugt ist.

In den Berechnungen nimmt der In-Gehalt der Benetzungschicht von (a) nach (e) ständig zu, da kein Material verloren geht. Wie vorher bereits von [31] gezeigt, hat die Bildungsenergie der Oberfläche ein Minimum für eine InAs-Bedeckung von 0.4 ML. Danach nimmt sie linear für dickere Schichten

(mehr als ein paar ML) zu. Aus diesem Grund, ist eine Umverteilung des Inselmaterials energetisch günstiger bis zu einer bestimmten Dicke der Benetzungsschicht. Bis zu einer kritischen Inselgröße und -dichte, lösen sich die Inseln also vollständig auf.

6.2.9 Verbesserung der Oberflächen-Morphologie und der Lumineszenz-Eigenschaften der Quantenpunktschichten durch Wachstumsunterbrechung

Aus der oben geschilderten Umverteilung nur partiell bedeckter Inseln entstand, wie bereits erwähnt, die Idee, diese Umverteilung gezielt einzusetzen, um die Größenverteilung der Inseln nachträglich zu verkleinern und die sich ausbildenden relaxierten Cluster zu eliminieren. Im Folgenden werden Ergebnisse zum Wachstum von Quantenpunktschichten, bei denen eine Wachstumsunterbrechung während des Deckschichtwachstums eingelegt wurde, vorgestellt. Die Ergebnisse werden mit Untersuchungen ohne Wachstumsunterbrechung verglichen.

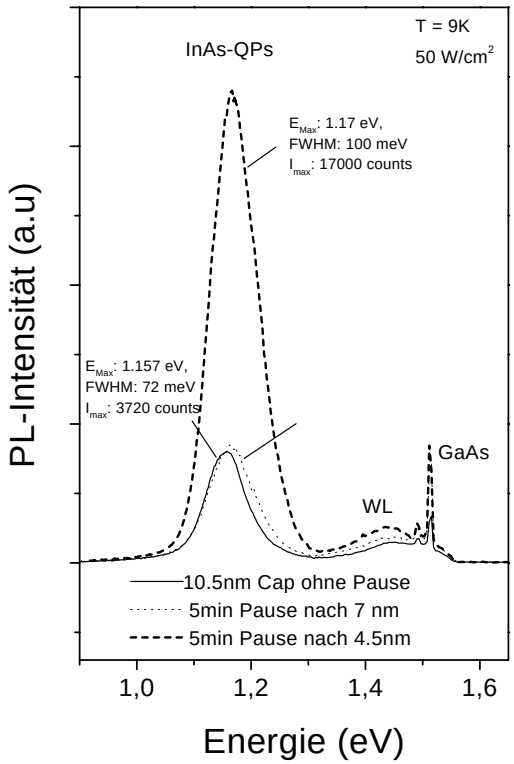

Abbildung 6.14: Vergleich der PL-Spektren überwachsener QP ohne Wachstumsunterbrechung während des Caps (a), mit 5min Pause nach 4.5nm (b) und mit 5 min Pause nach 7 nm.

Die optische Qualität der QP-Schichten, die mit und ohne Wachstumsunterbrechung während des Deckschichtwachstums hergestellt wurden, wurde mittels Tieftemperatur-PL-Messungen untersucht. In Abb.6.14 sind die Er-

gebnisse dargestellt: führt man nach nur 4.5 nm GaAs-Deckschichtwachstum eine WU von 5 min durch, so nimmt die PL-Intensität um einen Faktor 4 gegenüber der PL-Intensität für Proben ohne WU zu. Eine spätere WU nach 7 nm GaAs-Wachstum hingegen verbessert die optische Qualität der Probe nicht mehr. Dies kann folgendermaßen interpretiert werden: die großen Inseln (Cluster), welche die Intensität in der PL durch nichtstrahlende Rekombination verringern, sind mit 7 nm GaAs schon bedeckt und können sich nicht mehr auflösen. Der Anstieg der PL-Intensität durch eine frühe Wachstumsunterbrechung (nach 4.5 nm) kann also auf eine Reduzierung der nicht-strahlenden Rekombinationskanäle (und damit der Anzahl plastisch relaxierter großer Inseln) zurückgeführt werden.

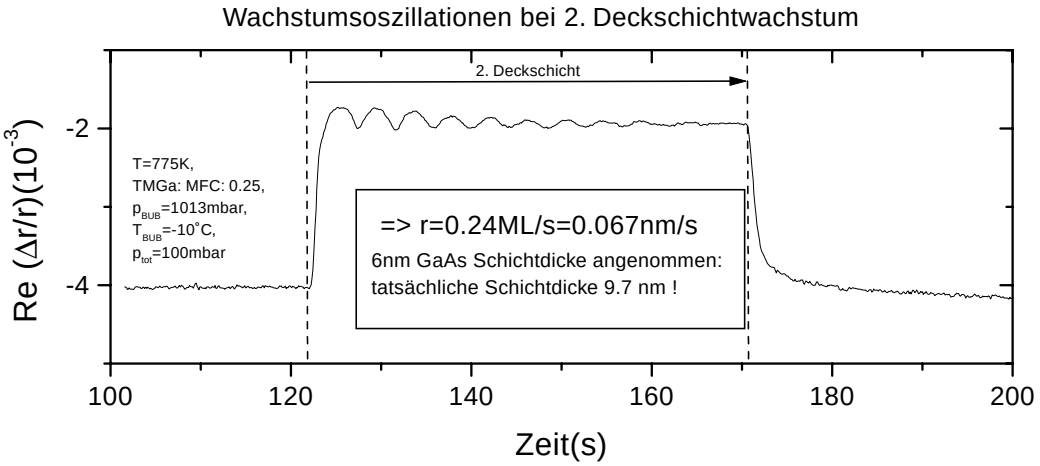

Abbildung 6.15: Ein weiteres Indiz für eine verbesserte Oberflächenmorphologie durch die Wachstumsunterbrechung sind die oben gezeigten GaAs-Monolagenoszillationen während des Wachstums der 2. Deckschicht. Solche Wachstumsoszillationen werden nur bei 2D-Inselwachstum auf sehr glatten Ausgangsoberflächen beobachtet.

Die Halbwertsbreite der PL-Maxima der Proben wird durch die Wachstumsunterbrechung während des Deckschichtwachstums jedoch kaum beeinflusst. Sie nimmt durch das Tempern der Probe sogar tendenziell eher zu. Die FWHM von Proben mit WU nach 4.5 nm und 7 nm ist identisch (80 meV). Dies zeigt, dass die Inhomogenität des QP-Ensembles nicht durch die Unterbrechung während des Überwachsens beeinflusst werden kann - zumindest nicht durch eine Pause nach mehr als 4.5 nm GaAs-Wachstum. Für die Halbwertsbreite ist die Größenverteilung der kleinen QP-Inseln verantwortlich, die aber eher von der lateralen Variation der Inselgröße als durch Variationen in

der Inselhöhe bestimmt wird. Um die Halbwertsbreite der QP-Schichten zu optimieren, muß die erste WU nach dem InAs-Wachstum optimiert werden. Ex-situ Ergebnisse zur Variation der ersten WU sind bereits in Abb.6.7 gezeigt. Durch eine Reduzierung der WU von 5 s auf 1 s konnte die Halbwertsbreite der Photolumineszens von 132 auf 72 meV verbessert werden. Eine weitere Optimierung der Wachstumsunterbrechung unmittelbar nach dem 2D-3D-Übergang könnte erfolgen, wenn der Einfluss der Arsen-Bedeckung der Oberfläche zu diesem Zeitpunkt besser verstanden ist. Hierfür wären optische in-situ Messungen mit höherer Zeitauflösung (<100 ms) unmittelbar nach der Inselbildung notwendig, die mit dem gegenwärtigen RAS-Aufbau jedoch noch nicht durchführbar sind.

Der Effekt der Glättung der Oberfläche durch die Wachstumsunterbrechung wird mit den AFM-Aufnahmen (Abb.6.16) bestätigt.

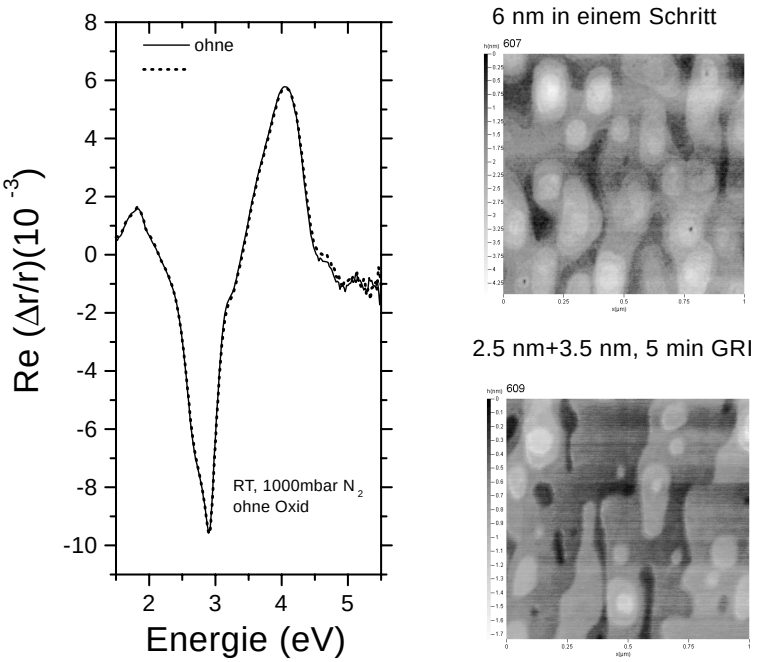

Abbildung 6.16: Vergleich der AFM-Aufnahmen von Quantenpunktschichten, die mit und ohne Wachstumsunterbrechung während des Deckschichtwachstums hergestellt wurden

Kapitel 7

Quantenpunkt-Stapel

Um die Dichte der Quantenpunkte für die Anwendung in optischen Bauelemeten zu erhöhen, aber auch um die Größenverteilung der QP zu verbessern und homogenere Inseln [27] zu erhalten, versucht man möglichst viele Lagen von Quantenpunkten übereinander zu stapeln. Beim Übereinanderstapeln von einzelnen Quantenpunkt-Schichten wurde sowohl eine bevorzugte Anlagerung der QP oberhalb bereits existierender QP [25], wie auch eine Erhöhung der QP-Dichte mit zunehmender Anzahl von gewachsenen QP-Schichten [100] beobachtet.

Die zusätzliche Ausbildung gekoppelter elektronischer Zustände wurde für Deckschichten < 36 ML GaAs beobachtet (z.B. [32, 101]). Durch das Stapeln kann auch die Korrelation zwischen abgeschiedener Materialmenge und QP-Dichte für ansonsten unverändertes Wachstum aufgehoben werden. Damit gelingt es, die QP-Dichte durch Ausbildung einer ersten QP-Lage mit hoher Dichte kleiner Inseln (in der sogenannten Saatschicht: seed layer) auf eine gleich bleibende Inseldichte größerer Inseln in der zweiten QP-Schicht zu transferieren [100].

Demnach sollte das Stapeln vieler Schichten zu einer starken Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften führen. Tatsächlich zeigen Quantenpunktlaser mit Schichtstapeln geringere Schwellströme als solche, die lediglich eine einzelne Schicht als aktives Medium verwenden [24]. In der Praxis wurden jedoch in der MOVPE bisher selten mehr als drei Schichten erfolgreich übereinander gestapelt. Der Grund hierfür ist in den Schwierigkeiten des Deckschichtwachstums zu sehen. Das größte Problem bei der Herstellung von QP-Stapeln liegt in der Replanarisierung der 3D-Inseln mit möglichst dünnen GaAs Deckschichten. Problematisch ist die Existenz großer Cluster, die zu einer schlechten Oberflächenmorphologie nach nur 3 QP-Schichten und Relaxation des gesamten Schichtstapels unter Ausbildung von Versetzungen führt. Die Akkumulation der durch die Differenz der Gitterkonstan-

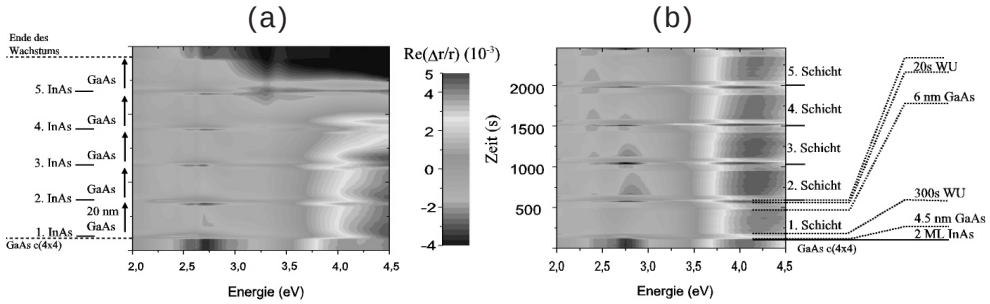

Abbildung 7.1: Falschfarbdarstellung schneller RAS-Spektren während des Wachstums eines 5-fach InAs-QP-Stapels (a) ohne und (b) mit Wachstumsunterbrechung. Ohne WU wird nach der dritten InAs-QP-Schicht keine Replanarisierung mit GaAs erreicht. Der Schichtstapel relaxiert. Mit Wachstumsunterbrechung zeigen die RAS-Spektren keine Degradation des Schichtstapels

ten von InAs und GaAs verursachten Verspannungen führt zunehmend zu rauen Grenzflächen und Versetzungen. Die Kristallqualität der Schichten ist daher schlecht und die Lumineszenzintensität gering.

Mit den im vorigen Abschnitt dargestellten optimierten Wachstumsparametern für die GaAs-Deckschicht sollte es jedoch möglich sein, erfolgreich mehrere Quantenpunktschichten übereinander zu stapeln.

7.1 In-situ Kontrolle des Wachstums kompletter QP-Stapel

7.1.1 RAS finger-prints während des Wachstums von QP-Stapeln

Um die zeitliche Entwicklung spektral erfassen zu können, wurde alle 13 Sekunden ein Spektrum mit 50 Meßpunkten aufgenommen. Die Messung erfolgte mit konstanter Retardierung des Photoelastischen Modulators (PEM). Das Zeitintervall, innerhalb dessen die Punkte eines Spektrums aufgenommen wurden, betrug 4 – 5 Sekunden. Damit sowohl die zeitliche als auch die spektrale Entwicklung sichtbar wird, ist in Abbildung 7.1 eine Farbcodierung für das RAS-Signal $\Delta r/r$ verwendet worden. Abb. 7.1a zeigt $\Delta r/r$ in Abhängigkeit von der Zeit und der Photonenenergie während des Wachstums eines 5-fach InAs-QP-Stapels mit jeweils 20 nm GaAs-Deckschicht ohne WU. Die

Wachstumsrate der GaAs-Deckschicht wurde dabei mit 0.3 ML/s bereits sehr niedrig gewählt (Kap. 6.2.1). Nach dem dritten Inselwachstum sinkt beim Überwachsen mit GaAs das RAS-Signal oberhalb von 4 eV deutlich ab und der Trend wird mit jeder weiteren InAs-Abscheidung verstärkt. Das starke Absinken des RAS-Signales wird durch die Ausbildung einer starken Anisotropie der Oberflächenmorphologie hervorgerufen. AFM-Aufnahmen bestätigen dies: Die Oberfläche weist große, zigarrenförmige Hügel auf (analog zu denen in Abb. 6.2).

Abb. 7.1 b zeigt RAS-Messungen während des Wachstums eines 5-fach QP-Stapels mit einer 5-minütigen Wachstumsunterbrechung nach 4.5 nm GaAs-Deckschicht von insgesamt 10.5 nm GaAs. Der Zeitpunkt der Unterbrechung wurde anhand von PL-Messungen an Proben mit einer InAs-Schicht, bei denen die Wachstumsunterbrechung nach unterschiedlichen GaAs-Schichtdicken vorgenommen wurde, optimiert (s. Abb. 6.7). Der Vergleich macht deutlich: nur wenn eine Wachstumsunterbrechung während des GaAs-Wachstums zur Umverteilung der großen Cluster eingelegt wird, gelingt es, erfolgreich 5-fach QP-Stapel herzustellen, die in den optischen in-situ Untersuchungen keine Anzeichen von Degradation wie eine Abnahme der RAS-Amplitude in UV oder eine Abnahme des $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signals bei 4.6 eV durch Rauigkeit der Oberfläche zeigen.

Vergleicht man die RAS-Spektren der einzelnen Schichten in Abb. 7.1 a genauer, stellt man fest, dass die der ersten Schicht sich von denen der vier folgenden unterscheidet. Bei Analyse der Einzelspektren fällt auf, dass die Spektren während der Wachstumsunterbrechung für die zweite bis fünfte Schicht eine ausgeprägtere c(4x4)-Rekonstruktion als für die erste Schicht zeigen. Die stärkere Ausprägung des Minimums bei 2.6 eV deutet auf eine geringere In-Bedeckung der Oberflächen der letzten vier Schichten hin. Dies könnte darauf schließen lassen, dass sich durch die beim Stapeln induzierten Ordnungseffekte in der zweiten Schicht bereits weniger große Cluster gebildet haben. Denn, wie in Kapitel 6.2.8 dargelegt, es sind die großen Inseln, aus denen während der Wachstumsunterbrechung das Indium an die Oberfläche diffundiert.

7.1.2 Zeitaufgelöste Ellipsometriemessungen zur Morphologiecharakterisierung

Auch transiente Ellipsometrie-Messungen bei 4.8 eV (s. Abb. 7.2) belegen, dass bei der Abscheidung mit WU keine Relaxation auftritt, während bei Messungen an Stapeln ohne Wachstumsunterbrechung die Oberfläche nach der dritten QP-Schicht immer rauer wird. Der Unterschied zwischen der er-

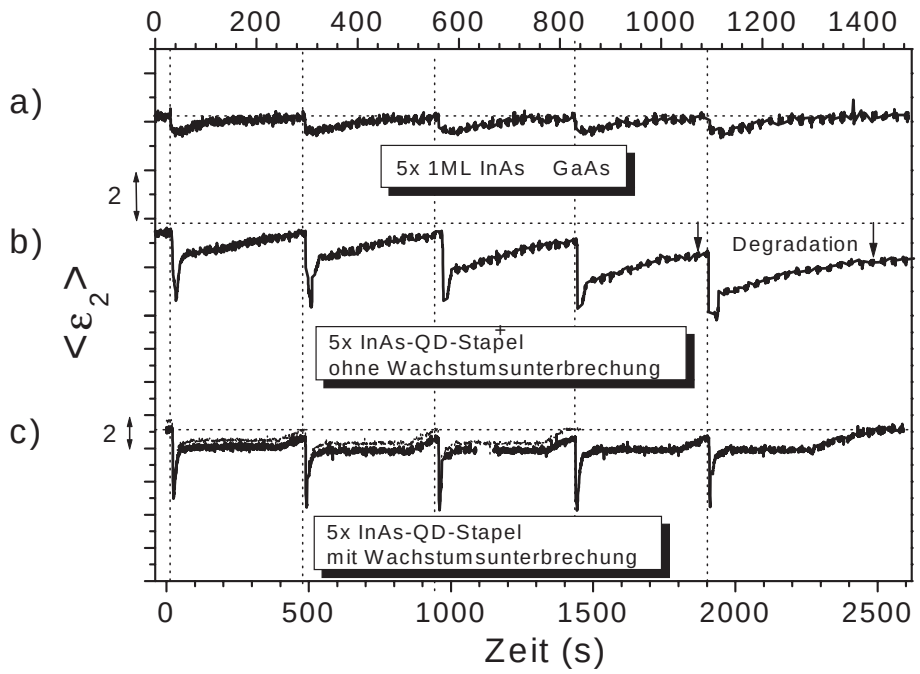

Abbildung 7.2: Vergleich von Ellipsometrie-Transienten bei 4.8 eV während des Wachstums (a) eines 5-fach InAs-Monolagen-Stapels, (b) eines 5-fach QP-Stapels ohne Wachstumsunterbrechung und (c) eines 5-fach QP-Stapels mit Wachstumsunterbrechung nach 4.5 nm von insgesamt 10.5nm GaAs-Deckschicht. Beim Quantenpunktstapel ohne Wachstumsunterbrechung der Deckschicht (2ML InAs + 20 nm GaAs) erreicht $\langle \varepsilon_2 \rangle$ schon bei der dritten Schicht nicht mehr das Ausgangsniveau. Im Gegensatz dazu zeigen die Transienten der Stapel, die mit Wachstumsunterbrechung hergestellt wurden, ein sehr reproduzierbares Wachstumsverhalten für alle Schichten.

sten und den folgenden Schichten ist auch in den Ellipsometrie-Transienten (Abb. 7.2) zu erkennen. Hier treten deutliche Unterschiede in $\langle \varepsilon_2 \rangle$ für das Wachstum der einzelnen InAs-Schichten auf. Dass es sich dabei nicht um Messungenauigkeiten handelt, zeigt ein Vergleich mit einem unter gleichen Bedingungen gewachsenen 3-fach Stapel (s. Abb. 7.2 c). Abgesehen vom Rauschen wird der Verlauf der Transiente sehr exakt reproduziert. So weisen die Minima, die den Prozess des InAs-Wachstums und den Beginn des anschließenden Überwachsens darstellen, in beiden Fällen nahezu identische Strukturen auf.

Zum Vergleich sind die Messdaten eines unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit nur je einer Monolage InAs gewachsenen 5-fach Stapels dar-

gestellt (s. Abb. 7.2 a). Deutlich zu erkennen ist das Fehlen des tiefen Minimums in $\langle\varepsilon_2\rangle$. Der Übergang zum dreidimensionalen Wachstum hat also nicht stattgefunden, da die kritische Schichtdicke nicht überschritten wurde. Schon nach etwa der Hälfte der gewachsenen Deckschicht hat das $\langle\varepsilon_2\rangle$-Signal den GaAs-Ausgangswert wieder erreicht. AFM-Aufnahmen dieses 2D-Schichtstapels zeigen eine sehr glatte Oberfläche.

7.1.3 RAS-Transienten während des Wachstums von QP-Stapeln mit Wachstumsunterbrechung

Eine genauere Analyse der Oberflächenstöchiometrie während des Wachstums von QP-Stapeln mit WU wurde anhand von transienten RAS-Messungen mit hoher Zeitauflösung bei den charakteristischen Wellenlängen durchgeführt. In Abb. 7.3 sind RAS-Transienten bei 2.6 und 4.0 eV dargestellt.

Bei 2.6 eV (s. Abb. 7.3 a) lässt sich die Umverteilung der Cluster während der WU studieren. Auffällig ist, dass mit zunehmender Anzahl von Quantenpunktschichten die Umverteilung schneller erfolgt. Während bei der ersten WU die Ausbildung eines Gleichgewichts der Oberfläche etwa 5 min gedauert hat (Sättigung des RAS-Signals bei 2.6 eV), entwickelt sich das Gleichgewicht von Quantenpunktschicht zu Quantenpunktschicht schneller. Dies kann folgende Ursache haben: die Verspannungssituation der Probe ändert sich mit zunehmender Anzahl von InAs-Schichten. Dies beschleunigt die Umverteilung und sorgt gleichzeitig für eine Reduzierung der Ausbildung großer Inseln. Die 4 eV RAS-Daten belegen die gute Reproduzierbarkeit der Ausgangsmorphologie des InAs-QD- und Deckschichtwachstums. Die RAS-Amplitude nach Überwachsen der Inseln erreicht immer wieder das Niveau der Ausgangs-GaAs-Oberfläche. Nur bei der letzten WU während des Caps wird ab dem Moment, in dem die Umverteilung der Inseln abgeschlossen ist, eine Abnahme des RAS-Signals registriert, die sich beim anschließenden Überwachsen mit der 2. GaAs-Schicht fortsetzt. Die Ursachen hierfür sind noch nicht untersucht.

Diese Messungen machen aber deutlich, welches Potenzial in Echtzeit-Untersuchungen der Vorgänge auf der Oberfläche für das Verständnis und die Kontrolle des QD-Wachstums liegen. In derart komplexen Strukturen, in denen die sich verändernde Oberflächenkonfiguration von QP-Schicht zu QP-Schicht Einflüsse auf die darauffolgende Schicht hat, kommt man perspektivisch nicht ohne in-situ Kontrollmethoden aus. Für eine genauere Analyse der Bedeutung der unterschiedlichen Strukturen in den unterschiedlichen QP-Schichten sind theoretische Berechnungen und Simulationen

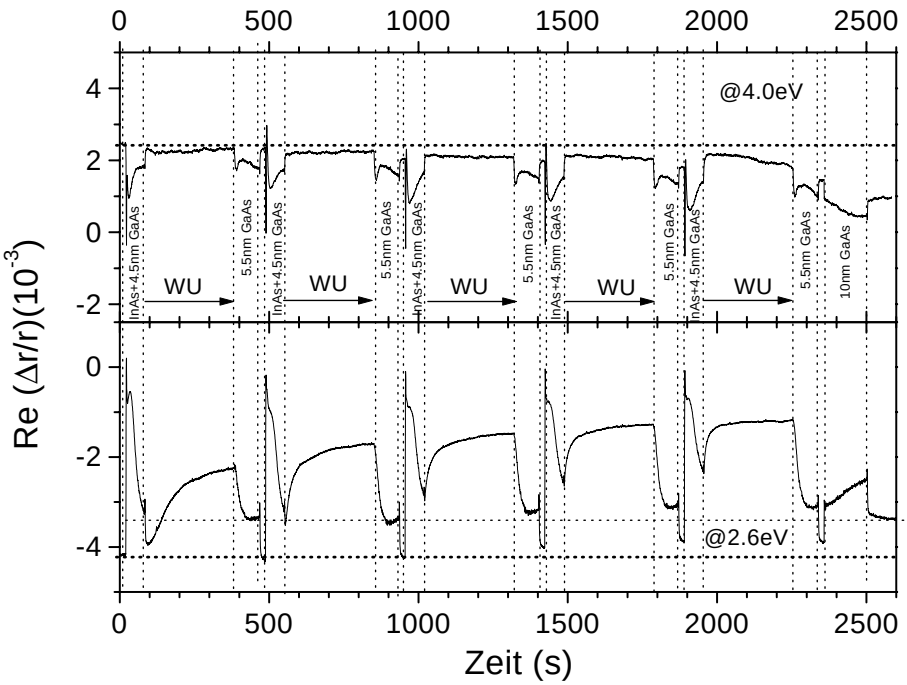

Abbildung 7.3: Vergleich von RAS-Transienten bei 2.6 eV und 4.0 eV während des Wachstums eines 5-fach QP-Stapels mit Wachstumsunterbrechung während jedes Deckschichtwachstumsschrittes. Die RAS-Transiente bei 4.0eV zeigt während der WU keine Abnahme, d.h., die Morphologie bleibt bis zum 5. Deckschichtwachstum gut. Die Transiente bei 2.6 eV deutet darauf hin, dass die Umverteilung teilweise bedeckter Inseln (Anstieg während der WU) von InAs zu InAs-Schicht schneller erfolgt: die zunehmende Verspannung scheint den Prozess zu beschleunigen.

nötig. Dabei ist besonders zu berücksichtigen, dass in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Lichts auch tieferliegende Schichten einen Beitrag zum gemessenen Signal liefern. Aus diesem Grund handelt es sich auch bei obiger Interpretation des Unterschiedes zwischen den RAS-Spektren und Transienten der ersten und der folgenden Schichten um eine Hypothese, die noch überprüft werden muß.

7.2 Ex-situ Charakterisierung von QP-Stapeln

Transmissions Elektronen Mikroskopie Aufnahmen

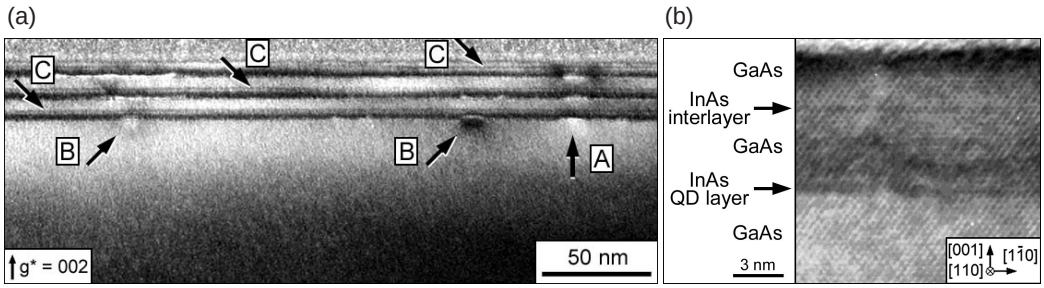

Abbildung 7.4: (a) TEM-Aufnahmen eines 3-fach QP-Stapels, der mit Wachstumsunterbrechung hergestellt wurde, bestätigen unser Modell: die großen Cluster haben sich zu einer glättenden 2.Benetzungsschicht (C) umgebildet. (A): vertikale Selbstorganisation, (B):einzelne Inseln.(b) Die hochauflösende TEM-Aufnahme zeigt deutlich die zusätzliche partielle InAs-Schicht, die sich während der Wachstumsunterbrechung gebildet hat.

Abb. 7.4 zeigt links eine Transmissions-Elektronen-Beugungskontrastaufnahme im Querschnitt durch einen 3-fach QP-Stapel. Hierbei wurde der chemisch sensitive 002-Reflex untersucht. Vertikal übereinanderliegende InAs QP (A) wurden genauso beobachtet, wie einzelne OP(B). Individuelle QP haben eine Höhe von 2-3 nm und eine Basislänge von 10-20 nm. Zusätzlich zu den QP beobachtet man dunkle Linien in den GaAs-Deckschichten, die die Präsenz einer zweiten, nicht durchgängigen Benetzungsschicht belegen (C). In Abb. 7.4 b ist eine hochauflösende TEM-Aufnahme dargestellt, in der die Existenz dieser 2. Benetzungsschicht in besserer Auflösung zu sehen ist. Mit diesen TEM-Aufnahmen wird unser Wachstumsmodell der Clusterauflösung während der Wachstumsunterbrechung bestätigt. Es wurden keine großen Cluster und keine Versetzungen beobachtet.

Photolumineszenzmessungen an QP-Stapeln

Photolumineszenzmessungen der Quantenpunktstapel zeigen eine deutlich höhere Intensität verglichen mit der einer einzelnen Quantenpunktschicht (Abb. 7.5). Das Maximum der Intensität liegt für den 5-fach Stapel um etwa 90 meV höher. Allerdings weist der Stapel auch eine größere Halbwertsbreite

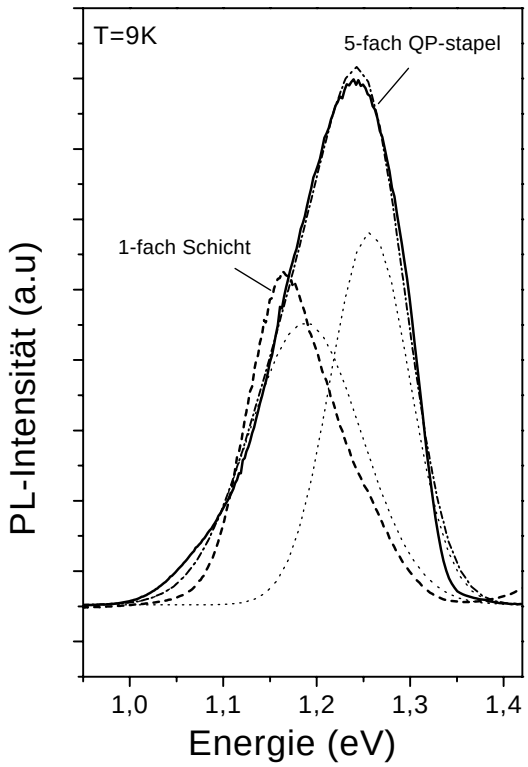

Abbildung 7.5: Photolumineszenzspektren von Einfachschicht und 5-fach Stapel mit Wachstumsunterbrechung. Die Verschiebung des Maximums der Intensität zu höheren Energien deutet auf eine im Mittel kleinere Größe der QP im 5-fach Stapel hin. Gestrichelt: numerische Anpassung (Fit) der Spektren durch die Überlagerung zweier Gaußprofile. Die Quantenpunkte scheinen eine bimodale Größenverteilung zu besitzen.

auf. Dies steht nicht im Widerspruch zu den oben genannten Ordnungseffekten, die durch das Stapeln hervorgerufen werden. Denn selbst wenn in den einzelnen Schichten eine Homogenisierung der Quantenpunktgrößen eintritt, kann die Verschiebung der mittleren Größe (hin zu kleineren Quantenpunkten) in den oberen Schichten des Stapels zu einer Verbreiterung der Größenverteilung bezogen auf den Gesamtstapel führen. Eine Abnahme der Halbwertsbreite des emittierten Lichts wäre also nur für Quantenpunktstapel, die aus vielen Schichten bestehen, zu erwarten. Andererseits kann im vorliegenden Fall die breitere Lumineszenz als deutliches Indiz gewertet werden, dass der Abstand der Schichten für ein elektronisches Koppeln der Quantenpunkte zu groß ist.

Eine Analyse der Form der PL-Spektren zeigt, dass weder für die Einfachschicht noch für den 5-fach Stapel die Größen der Quantenpunkte einer ein-

fachen Gaußverteilung folgen. Beide Lumineszenzprofile weisen ein deutlich unsymmetrisches Verhalten auf, allerdings in entgegengesetzter Richtung.

Es zeigt sich, dass beide Profile gut durch eine Überlagerung aus zwei Gaußkurven beschrieben werden können (s. Abb. 7.5). Dabei wurden die Maxima der Gaußkurven für die Anpassung von 5-fach Stapel und Einfachschicht gleichgesetzt.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die Form der PL-Profile beruht darauf, dass die höherenergetische Lumineszenz aus angeregten Zuständen der Quantenpunkte stammt. Allerdings ist es nicht einsichtig, warum der Anteil der angeregten Zustände durch das Stapeln zunehmen sollte. Eine andere Interpretation dieser Ergebnisse wäre, dass die Größen der Quantenpunkte einer eher bimodalen Verteilung folgen. Die Verschiebung des Maximums der Photolumineszenz zu höheren Energien wäre auch durch eine Zunahme der kleineren Quantenpunkte zu erklären. Gestützt wird diese These dadurch, dass auch die in-situ RAS-Daten auf eine im Mittel kleinere Inselgröße ab der zweiten Schicht des Stapels hinweisen. Man kann also davon ausgehen, dass durch das Stapeln von InAs-Schichten die Ausbildung kleinerer Quantenpunkte bevorzugt wird. Dies führt, da die Menge des gewachsenen Materials gleich bleibt, zu einer höheren Flächendichte der Quantenpunkte.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittles optischer in-situ Spektroskopie Grundlagenuntersuchungen zur Heteroepitaxie von InAs auf GaAs(001) durchgeführt. Hierbei wurde vor allem der im Hinblick auf technologische Anwendungen interessante 2D-3D-Übergang im Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus untersucht, der zur selbstorganisierten Ausbildung von Quantenpunkten, die als aktives Medium in der Opto-Elektronik eine immer grössere Rolle spielen, genutzt werden kann.

Bisher war in der MOVPE (im Gegensatz zur MBE) noch keine Verfahren zur in-situ Kontrolle der Wachstumsphänomene beim Stranski-Krastanow-Wachstum im Einsatz. In dieser Arbeit wurden erstmalig optische Methoden (RAS und SE) im Hinblick auf ihre Eignung zur Kontrolle der Formierung von InAs-Quantenpunkten auf GaAs während des MOVPE-Wachstums eingesetzt. Hierbei wurden alle Teilphasen der Herstellung von Quantenpunktschichten (Wachstum der 2D-Benetzungsschicht, Relaxation und Übergang zum 3D-Wachstum, Reifungsprozesse der InAs-Nanostrukturen und schließlich Überwachsen der Gesamtstruktur mit der GaAs-Deckschicht) untersucht. Der zusätzliche Einsatz eines transportablen RAS-Systemes an einer MBE- und einer CBE-Kammer ermöglichte zudem, eindeutige Korrelationen zwischen RHEED-Daten und RAS-Daten herzustellen. So konnte der Zusammenhang zwischen RAS-Signal und dem 2D-3D-Übergang eindeutig hergestellt werden.

Ergebnisse dieser Arbeit sind: RAS-Messungen erlauben auch in der MOVPE den Übergang im Wachstumsmodus in-situ zu beobachten und exakt zu bestimmen. Da sich beim Übergang vom 2D-Schichtwachstum zum 3D-Inselwachstum die effektive dielektrische Funktion der Probe ändert, ist dieser Übergang auch in Ellipsometrie-Messungen exakt bestimmbar. Die Oberflächenstöchiometrie ist mittels RAS sowohl während des 2D-Wachstums als auch im 3D-Inselmodus zugänglich (wo RHEED keine Infor-

mation mehr liefert). Bei 2.6 eV beobachtet man in den RAS-Spektren InAs-schichtdickenabhängige Rekonstruktionsänderungen, die zu einer in-situ Bestimmung der 2D-Schichtdicke, einer genauen Bestimmung des Zeitpunktes der Inselbildung und der teilweisen Auflösung der Benetzungsschicht zugunsten der Inseln, genutzt werden können. Ellipsometrie-Messungen liefern Information über Morphologieänderungen (vor allem im UV-Spektralbereich) und sind somit vor allem zur Kontrolle des 2D-3D-Überganges und der Replanarisierung beim Überwachsen mit GaAs geeignet.

Die Entwicklung unbedeckter Inseln wurde in Temperexperimenten in allen drei Wachstumsverfahren mittels RAS untersucht. Die Ausbildung von Clustern (große koalenszierte, relaxierte Inseln) ist aufgrund ihrer starken Anisotropie (beim MOVPE-Wachstum Elongation in [110]-Richtung, in MBE und CBE in [-110]) in RAS-Messungen anhand der Ausbildung einer zusätzlichen Signatur oberhalb von 4 eV zu beobachten. In diesen Untersuchungen zeigte sich, dass in der MOVPE Reifungsprozesse deutlich schneller ablaufen als in den UHV-Herstellungsverfahren. Der Vergleich von Reifungsstudien unter Verwendung unterschiedlicher As-Quellen in der MOVPE legt die Vermutung nahe, dass vor allem Wasserstoffradikale aus dem Arsin für den Materialtransport und die somit schnellere Reifung verantwortlich sind. In der Ellipsometrie, die auch isotrope Rauigkeiten misst, ist die Clusterbildung vor allem in den Streulichtdaten zu beobachten. Anhand von Streuung des Lichtes an großen Clustern treten starke Streulichtverluste auf. Diese Verluste wurden zur Optimierung der Wachstumsparameter hinsichtlich einer Reduzierung der Clusterbildung eingesetzt. Hierbei zeigte sich, dass niedrige Wachstumstemperaturen (unter 775 K), hohe InAs-Wachstumsraten (1 ML/s) und moderate V/III-Verhältnisse (100-200) die besten Resultate lieferten. Die Nutzung von tBAs statt AsH_3 zeigte ebenfalls Potenzial zur Reduzierung der Clusterbildung, da tBAs nur zwei direkte As-H-Bindungen aufweist - im Gegensatz zum Arsin mit drei AS-H-Bindungen - und die für die Clusterbildung wahrscheinlich notwendigen H-Radikale damit reduziert werden.

Die Indiumsegregation sowohl während des Überwachsens mit GaAs als auch in Wachstumsunterbrechungen bei nur partiell bedeckten Inseln kann ebenfalls dank der Stöchiometrie-Sensitivität im RAS-Signal beobachtet werden. Anhand der Sensitivität der RAS auf die Indium-Bedeckung der Oberfläche bei der As-Dimerenergie von 2.6 eV (Anisotropie wächst mit InAs-Bedeckung) kann bei dieser Energie in-situ eine Umverteilung von Indium zur Oberfläche hin beobachtet werden.

Die Replanarisierung der Oberfläche mit einer GaAs-Deckschicht kann unter Ausnutzung des umgekehrten Effektes (Abnahme der 2.6 eV-Signatur) auch mittels RAS kontrolliert und optimiert werden. Für eine ideal replana-

risierte Oberfläche, die keine Indium-Anteile oder Oberflächen-Rauigkeiten aufweist, muss das RAS c(4×4)-Ausgangsspektrum der reinen GaAs-Oberfläche reproduziert werden. Die Oberflächenrauigkeit nach der Replanisierung kann mittels Ellipsometriemessungen bestimmt werden.

Beim Wachstum von Quantenpunkt-Stapeln hat es sich als erfolgversprechend erwiesen, während des Deckschichtwachstums eine kontrollierte Wachstumsunterbrechung einzufügen, die es erlaubt, zu große Inseln in eine zweite Benetzungsschicht umzuwandeln. Die theoretischen Hintergründe der Materialumverteilung wurden von Kratzer et.al. geliefert [102]. Diese Wachstumsunterbrechung erlaubt die erfolgreiche Herstellung von 5-fach QP-Stapeln mittels MOVPE. In schnellen spektralen RAS-Messungen wurden finger prints des Wachstums von QP-Stapeln aufgenommen, die mit bzw. ohne diese Wachstumsunterbrechung gewachsen wurden. Hierbei zeigte die in-situ Messung bei Wachstumsunterbrechung während des Deckschichtwachtums keine Relaxationserscheinungen, während ohne WU nach 3 Lagen InAs QP der komplette Schichtstapel plastisch relaxierte. Die gute optische und strukturelle Qualität, die mittels dieser neuen Methode mit WU erzielt werden kann, wurde in ex-situ PL- und TEM-Aufnahmen verifiziert.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine Kombination der optischen in-situ Methoden RAS und SE optimale Kontrollmöglichkeiten der Quantenpunktbildung im Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus liefert. Die Dichte und Größe der einzelnen Inseln ist den in-situ optischen Methoden jedoch nicht zugänglich. Hierzu sind weiterhin ex-situ Charakterisierungen mittels AFM und TEM (bei überwachsenen Inseln) notwendig. Zudem stellen die ex-situ Untersuchungen, insbesondere die Scanning Probe Techniken (AFM, STM, SNOM) und hochauflösende Methoden wie HR-TEM, x-STM wichtige, komplementäre Sonden dar, um die Morphologie von Oberflächen und die Komposition von Grenzflächen zu bestimmen und die in-situ Messungen zu kalibrieren. Zeitaufgelöste Messungen waren bisher noch auf eine Photonenenergie beschränkt.

Um in-situ Sensoren für die industriellen Nutzung in der Halbleitertechnologie zu entwickeln, wird in Zukunft eine Modifikation des Aufbaus dahingehend zu realisieren sein, dass die komplette spektrale Information mittels Dioden-Arrays in Echtzeit gemessen werden kann. Die Reproduzierbarkeit der Wachstums kompletter Bauelmente kann dann in-situ kontrolliert werden, und damit die kostenintensive Prozessierung von qualitativ ungeeigneten Wafern eingespart werden. Bei der Übertragung neuer Prozesse von Forschungsreaktoren auf industrielle Grossanlagen wird die in-situ Kontrolle anhand von vorhandenen sogenannten „finger-prints“ des Prozesses sehr hilfreich beim „up-scaling“ zur Erhöhung der Kapazitäten sein sein. Mit einem solchen Sensor könnte auch die Realisierung einer rückgekoppelten

Prozessführung bei der Herstellung kompletter HL-Strukturen für Quantenpunktlaser realisiert werden.

Zusammen mit den bereits erfolgten Untersuchungen zur Schichtdickenkontrolle bei Wachstum von Bragg-Reflektoren, zur Kompositionsbestimmung ternärer Materialien, zur Dotierungskontrolle etc., stehen nun alle Grundlagen zur Verfügung, um mittels optischer in-situ Messungen die Kontrolle der technologisch wichtigen Herstellungsprozesse so komplexer Bauelemente wie z.B. QP-VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser)zu ermöglichen.

Kapitel 9

Danksagung

Den Professoren Richter, Bimberg und Sedlmayr danke ich für die kritische Prüfung meiner Arbeit. Wolfgang Richter danke ich darüber hinaus für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeiten, die Bereitstellung der guten Arbeitsbedingungen und die grosse Freiheit, mit der ich die mir gesteckten Ziele verfolgen durfte.

Danken möchte ich aber auch den Mitgliedern der MOVPEGruppe von damals: vor allem ihrem Kopf Thomas Zettler. Er hat dieser Arbeit ganz wesentliche Impulse gegeben. Meinen Kollegen Martin Zorn, Markus Pristovsek und Kerstin Knorr und „meinen Diplomanden“ Frank Schienle und Timon Wehnert danke ich für die gute Zusammenarbeit, die vielen guten Ideen und Diskussionen und die schöne Zeit gemeinsam an der MOVPE. Thomas Trepk danke ich für die gemeinsamen Ellipsometrie-Messungen und für die Unterstützung bei TeX- und sonstigen Computerproblemen (dies gilt natürlich auch für Martin und Florian) .

Auch allen anderen Kollegen in der Arbeitsgruppe und darüber hinaus danke ich für die gute Zusammenarbeit, und das rege Interesse am Stand meiner „Arbeit“. Norbert Esser, Florian Poser und Thomas Zettler danke ich außerdem für die kritische Lektüre dieser Arbeit.

Dave Westwood aus Cardiff und Bert Junno aus Lund danke ich für die aufschlussreichen gemeinsamen RAS- und RHEED-Messungen an der MBE und CBE. Für die TEM Aufnahmen und viele interessante Gespräche danke ich Holm Kirmse von der Humboldt Universität, die gezeigten REM-Aufnahmen sind dankenswerterweise von Frau Siebert am Hahn-Meitner-Institut in Adlershof aufgenommen worden. Für die ex-situ PL-Charakterisierung danke ich Florian Guffert aus der AG Bimberg. Frank Heinrichsdorff danke ich für viele aufschlussreiche Diskussionen zum Thema QD-Wachstum.

Ein besonderer Dank gilt Peter Kratzer und Ligen Wang vom Fritz-Haber-Institut, Berlin und Quincy Liu vom Hahn-Meitner-Institut Berlin für die theoretischen Rechnungen zur Inselauflösung und die vielen fruchtbaren Diskussionen hierzu.

Last but not least danke ich meiner Familie: Elmar für die Unterstützung an allen Fronten und meinen Schätzen Paul und Robert für viel Freude und Aufheiterung in dieser harten und bei mir ewig währenden Zeit des Promovierens. Ohne die stete Hilfe von Gunda Dröge vor allem bei der Betreuung meiner Kinder wäre diese Arbeit wohl nie zustande gekommen. Deshalb gilt mein ganz besonderer Dank meiner Schwiegermutter.

1000 Dank!

Eure Lisa

Literaturverzeichnis

[1] H. Asahi, Adv. Mater. **9**, 1019 (1997).

[2] N. Holonyak, R. M. Kolbas, R. D. Dupuis, and P. D. Dapkus, IEEE J. Quantum Electron. **QE-16**, 170 (1980).

[3] H. Sakaki, Sol. State Com. **92**, 119 (1994).

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

[5] M. Grundmann, Physica E **5**, 167 (2000).

[6] W. Greiner, *Quantenmechanik, Teil 1* (Verlag Harri Deutsch, ADDRESS, 1989).

[7] M. Grundmann, J. Christen, N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. Ustinov, A. Egorov, A. Zhukov, P. Kop´ev, and Z. Alferov, Phys. Rev. Lett. **74**, 4043 (1995).

[8] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (Wiley, Chichester, 1999).

[9] W. Wegscheider, L. Pfeiffer, and K. West, *Advances in Solid State Physics* (R. Helbig, Vieweg Braunschweig, 1996), Vol. 35.

[10] R. Schur, F. Sogawa, M. Nishioka, S. Ishida, and Y. Arakawa, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L357 (1997).

[11] I. Stranski and L. Krastanow, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Math.-naturwissenschaftliche Klasse **146**, 797 (1937).

[12] D. Leonard, M. Krisnamurthy, C. Reaves, S. Denbars, and P. Petroff, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).

[13] S. Ghaisas and A. Madhukar, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 264 (1989).

[14] S. Guha, A. Madhukar, and K. Rajkumar, Appl. Phys. Lett. **57**, 2110 (1990).

[15] J.-Y. Marzin, J.-M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier, and G. Bastard, Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994).

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

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

[18] D. Vanderbilt and L. Wickham, in MRS Symposia No. 202 **(Mat. Research Society, Pittsburg)**, 555 (1991).

[19] B. A. Joyce, T. S. Jones, and J. G. Belk, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2373 (1998).

[20] E. Tournie, A. Trampert, and K. H. Ploog, Europhys. Lett. **25**, 663 (1994).

[21] Q. Xue, Y. Hasegawa, T. Ogino, H. Kiyama, and T. Sakurai, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1270 (1997).

[22] N. Grandjean, J. Massies, and V. H. Etgens, Phys. Rev. Lett. **69**, 796 (1992).

[23] P. Kratzer and M. Scheffler, Phys. Rev. B **59**, 15246 (1999).

[24] N. N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. Schmidt, R. Heitz, J. Boehrer, D. Bimberg, V. M. Usinov, V. A. Shchukin, A. Y. Egorov, S. Zaitsev, P. Ko´pev, Z. I. Alferov, A. O. K. S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Goesele, and J. Heydenreich, Solid State Electron. **40**, 785 (1996).

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

[26] V. Shchukin, V. Malyshkin, N. Ledentsov, and D. Bimberg, Phys. Rev. B **57**, 12262 (1998).

[27] J. Tersoff, C. Teichert, and M. Lagally, Phys. Rev. Lett. **76**, 1675 (1996).

[28] V. Shchukin, N. Ledentsov, P. Ko'pev, and D. Bimberg, Phys. Rev. B **75**, 2968 (1995).

[29] N. Moll, Theorie der Form und Stabilität von Quantenpunkten auf III-V-Halbleitern, Dissertation, TU Berlin (1998).

[30] N. Moll, M. Scheffler, and E. Pehlke, Phys. Rev. B **58**, 4566 (1998).

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

[32] N. Ledentsov, V. A. Shuchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Böhrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V. Ustinov, A. Egorov, A. Z. P. Kop'ev, S. Zaitsev, N. Gordeev, Z. Alferov, A. Borovkov, A. Kosogov, S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele, and J. Heydenreich, Phys. Rev. B **54**, 8743 (1996).

[33] W. Wu, J. Tucker, G. Solomon, and J. Harris, Appl. Phys. Lett. **71**, 1083 (1997).

[34] B. Legrand, B. Grandidier, J. Nys, D. Stievenard, J. Gérard, and V. Thierry-Mieg, Appl. Phys. Lett. **73**, 96 (1998).

[35] J. Marquez, Struktur von GaAs-Oberflächen und ihre Bedeutung für InAs-Quantenpunkte, Dissertation, TU Berlin (2000).

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

[37] T. Trepk, , Dissertation, TU Berlin (to be published).

[38] H. Manasevit, Appl. Phys. Lett. **12**, 156 (1968).

[39] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Theory and Practise* (Academic Press, Inc., San Diego, 1989).

[40] M. Hermann and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*, Vol. Springer Series in Material Science 7 of *2nd ed.* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).

[41] D. Fischer, Oxidation und Deoxidation der (001)-Oberflächen von III/V-Halbleitern, Diplomarbeit, TU Berlin (1997).

[42] D. I. Westwood, D. A. Woolf, and R. H. Williams, J. Cryst. Growth **98**, 782 (1989).

[43] M. Miller, S. Jeppesen, D. Hessman, B. Kowalski, I. Maximov, B. Junno, and L. Samuelson, Solid-State Electr. **40**, 609 (1996).

[44] M. Zorn, Optical in-situ studies and online growth control of binary and ternary III-V semiconductors with respect to the (001) surface, Dissertation, TU Berlin (1999).

[45] J.-T. Zettler, Prog. Cryst. Growth and Charact. **35**, 27 (1997).

[46] D. Aspnes, J. Harbison, A. Studna, L.T.Florez, and M. Kelly, J. Vac. Sci. Technol. B **3**, 1502 (1985).

[47] J.-T. Zettler, W. Richter, K. Ploska, M. Zorn, J. Rumberg, C. Meyne, and M. Pristovsek, Proc. of Int. Workshop on Semiconductor Characterization 537 (1996).

[48] F. Reinhardt, J. Jönsson, M. Zorn, W. Richter, K. Ploska, J. Rumberg, and P. Kurpas, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2541 (1994).

[49] J.-T. Zettler, K. Haberland, M. Zorn, M. Pristovsek, W. Richter, P. Kurpas, and M. Weyers, J. Cryst. Growth **195**, 151 (1998).

[50] K. Haberland, A. Bhattacharya, M. Zorn, M. Weyers, J. Zettler, and W.Richter, J. Electr. Mat. **29**, 94 (2000).

[51] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1977).

[52] D. Aspnes, Surf. Sci. **37**, 418 (1973).

[53] J. Chelicowsky and M. Cohen, Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).

[54] D. K. Biegelsen, R. D. Brigans, J. E. Northrup, and L. E. Schwartz, Phys. Rev. B **41**, 5701 (1990).

[55] T. Hashizume, Q. K. Xue, A. Ichimiya, and T. Sakurai, Phys. Rev. B **51**, 4200 (1995).

[56] M. Pristovsek, Fundamental Growth Processes on different Gallium Arsenide Surfaces in Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, Dissertation, TU Berlin (2000).

[57] W. Richter and J.-T. Zettler, Appl. Surf. Sci. **100/101**, 465 (1996).

[58] I. Kamiya, H. Tanaka, D. Aspnes, M. Koza, and R. Bhat, Appl. Phys. Lett. **63**, 3206 (1993).

[59] I. Kamiya, D. Aspnes, L. Florenz, and J. Harbison, Phys. Rev. B **46**, 15894 (1992).

[60] A. Shkrebtii, N. Esser, W. Richter, W. Schmidt, F. Bechstedt, B. Fimland, A. Kley, and R. D. Sole, Phys. Rev. Lett. **81**, 721 (1998).

[61] B. Banse and J. Creighton, Appl. Phys. Lett. **60**, 856 (1992).

[62] C. Duke, Chem.Rev **96**, 1237 (1996).

[63] L. Li, B.-K. Han, D. Law, M. Begarney, and R. Hicks, J. Cryst. Growth **195**, 28 (1998).

[64] S. Newstead, R. Kubiak, and E. Parker, J. Cryst. Growth **81**, 49 (1987).

[65] D. Kisker, G. Stephenson, P. Fuoss, F. Lamelas, S. Brennan, and P. Imperatori, J. Cryst. Growth **124**, 1 (1992).

[66] K. Ploska, J.-T. Zettler, W. Richter, J. Jönsson, F. Reinhard, J. Rumberg, M. Pristovsek, M. Zorn, D. Westwood, and R. Williams, J. Cryst. Growth **145**, 44 (1994).

[67] J. Creighton and K. Baucom, Surf. Sci. **409**, 372 (1998).

[68] L. Däweritz and K. Ploog, Semicond. Sci. Technol. **9**, 123 (1994).

[69] R. Ares, J. Hu, P. Yeo, and S. Watkins, J. Cryst. Growth **195**, 234 (1998).

[70] J. Chelikowski and M. Cohen, Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).

[71] D. Aspnes, I. Kamiya, H. Tanaka, R. Bhat, L. Florez, J. Harbison, W. Quinn, T. Tamargo, S. Gregory, M. Pudensi, S. Schwarz, M. Brasil, and R. Nahory, Thin Solid Films **225**, 26 (1993).

[72] D. Westwood, Z. Sobiesierski, C. C. Mathai, E. Steimetz, T. Zettler, and W. Richter, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2358 (1998).

[73] L. Wang, P. Kratzer, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **62**, 1897 (2000).

[74] J. G. Belk, C. McConville, J. Sudijono, T. S. Jones, and B. A. Joyce, Surf. Sci. **387**, 213 (1997).

[75] J. G. Belk, J. Sudijono, D. Holmes, C. McConville, T. S. Jones, and B. A. Joyce, Surf. Sci. **365**, 735 (1996).

[76] O. Brandt, K. Ploog, L. Tapfer, M. Hohenstein, R. Bierwolf, and F. Philipp, Phys. Rev. B **45**, 8443 (1992).

[77] W. Schaffer, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 688 (1983).

[78] J. Behrend, M. Wassermeier, and K. Ploog, J. Cryst. Growth **167**, 440 (1996).

[79] J. Zettler, LayTeX, 1996, programm zur Modellierung optischer Spektren.

[80] D. Aspnes, Thin Solid Films **89**, 249 (1982).

[81] J. Osborn, Phys.Rev. **67**, 249 (1945).

[82] R. Ares, C. Tran, and S. Watkins, Appl. Phys. Lett. **67**, 1576 (1995).

[83] E. Steimetz, J.-T. Zettler, W. Richter, D. Westwood, D. Woolf, and Z. Sobiesierski, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3058 (1996).

[84] H. Ren, K. Nishi, S. Sugou, and Y. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1548 (1998).

[85] J.-T. Zettler, J. Rumberg, K. Ploska, K. Stahrenberg, M. Pristovsek, W. Richter, M. Wassermeier, P. Schützendübe, J. Behrend, and L. Däweritz, phys.stat.sol(a) **152**, 35 (1995).

[86] E. Steimetz, J.-T. Zettler, W. Richter, D. Westwood, D. Woolf, and Z. Sobiesierski, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3058 (1996).

[87] J. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre, and O. Vatel, Appl. Phys. Lett. **64**, 196 (1994).

[88] R. Heitz, R. R. T. A. Kalburge, Q. Xie, I. Mikhametzhanov, P. Chen, and A. Madhukar, Phys. Rev. B **78**, 4071 (1997).

[89] F. Heinrichsdorff, MOCVD growth and laser application of In(Ga)As/GaAs Quantum Dots, Dissertation, TU Berlin (1998).

[90] P. Kurpas, Untersuchungen zur Eignung alternativer Phosphor- und Arsen-Ausgangsstoffe für die Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE), Dissertation, TU Berlin (1995).

[91] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. **34**, 495 (1990).

[92] E. Steimetz, F. Schienle, J.-T. Zettler, and W. Richter, J. Cryst. Growth **170**, 208 (1997).

[93] K. Tillmann, D. Gerthsen, P. Pfundstein, A. F"rster, and K. Urban, J. Appl. Phys. **78**, 3824 (1995).

[94] K. Ploska, M. Pristovsek, W. Richter, J. Jönsson, I. Kamiya, and J.-T. Zettler, phys.stat.sol(a) **152**, 49 (1995).

[95] E. Steimetz, W. Richter, F. Schienle, D. Fischer, M. Klein, and J. Zettler, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1483 (1998).

[96] M. Kitamura, N. Nishioka, J. Oshinowo, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. **66**, 3663 (1995).

[97] E. Pehlke, N. Moll, A. Kley, and M. Scheffler, Appl. Phys. A **65**, 525 (1997).

[98] Q. K. K. Liu, N. Moll, M. Scheffler, and E. Pehlke, Phys. Rev. B **60**, 17008 (1999).

[99] L. Wang, P. Kratzer, and M. Scheffler, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 4298 (2000).

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

[101] G. Solomon, J. Trezza, A. Marshall, and J. Harris, Phys. Rev. Lett. **76**, 952 (1996).

[102] L. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler, and Q. Liu, Appl. Phys. A **73**, 161 (2001).