

Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen auf der Basis von II-VI-Materialien mittels der Schattenmaskentechnologie

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von
CLAUS SCHUMACHER
aus Bonn

Würzburg
Januar 2003

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Waag

2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. G. Bacher

1. Prüfer: Prof. Dr. A. Waag

2. Prüfer: Priv.-Doz. Dr. G. Reents

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

**Zynismus ist der geglückte Versuch, die Welt so zu sehen,
wie sie wirklich ist.**

Jean Genet (*1910), französischer Landstreicher, Fremdenlegionär, Gefängnisinsasse, Dramatiker und
Bühnenautor

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
1 Technologische Verfahren	13
1.1 Das Wachstumsverfahren MBE	13
1.1.1 Aufbau der gesamten Epitaxieanlage	14
1.1.2 Prinzip der MBE	16
1.2 Historie	17
1.2.1 Nass- und Trockenätzverfahren	18
1.2.2 Selbstorganisiertes Wachstum	19
1.2.3 Überwachsen von Spaltkanten	20
1.3 Das Schattenmaskenverfahren	21
1.3.1 Prinzip	22
1.3.2 Epitaxie der Rohstruktur	23
1.3.3 Strukturierung der Schattenmaske	24
1.4 Geometrische Wachstumsbeschreibung	26
1.4.1 Die Riber 2300 Geometrie	26
1.4.2 Bestückung der Effusionszellen	28
1.4.3 Materialdeposition	29
1.4.4 Justage der Probe	32
2 Physikalische Grundlagen	33
2.1 Allgemeines	33
2.2 In-situ-Charakterisierung	34
2.3 Kristallstruktur	38
2.4 Bandstruktur	43
2.5 Bestimmung der Kristallstruktur	45
2.5.1 Zwei ausgewählte Reflexe	46
2.5.2 Die reziproke Gitterkarte	49

3	II-VI-Epitaxie	51
3.1	Das Schattenkantenexperiment	52
3.1.1	Vorbereitung	52
3.1.2	Überlappende Quantentröge	53
3.2	Wachstum durch Schattenmasken	56
3.3	Nachweis der ZnSe-Schulter	58
3.4	Erklärung der ZnSe-Schulter	59
3.4.1	Wachstums-Modi	59
3.4.2	Oberflächenrekonstruktion	60
3.4.3	Der [110]-Diffusionskanal	62
3.5	CdZnSe-Drahtstrukturen	63
3.5.1	Herstellung	63
3.5.2	Charakterisierung I	66
3.5.3	Cd-Diffusion	68
3.5.4	Charakterisierung II	71
3.6	ZnSe-Nanostrukturen	73
4	Strukturanalyse	75
4.1	XRD an Schattenmasken	75
4.2	XRD an ZnSe-Drähten	79
4.3	Modellierung der Drahtstruktur	83
4.3.1	Einführung	83
4.3.2	Das qualitative Kristallmodell	83
4.3.3	Das atomare Kristallmodell	84
4.4	Monte Carlo Simulation	86
4.4.1	Kurzbeschreibung	86
4.4.2	Durchführung	87
4.5	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation	89
4.5.1	Interpretation der Hauptreflexe	89
4.5.2	Die Auswirkung der Oberflächenrauigkeit	96
4.6	Ausblick	99
	Zusammenfassung	101

A	MBE-Kammer-System	105
B	Wachstumsvorbereitung	109
	B.1 Zustand der Pufferoberfläche	109
	B.2 Präparation der Startoberfläche	110
C	Berechnung der Riber 2300 Geometrie	113
	C.1 Das Mathematica™ Skript	113
D	$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$-Schichtstrukturen	119
E	DISCUS	123
F	Gittertypen	125
	Literaturverzeichnis	127
	Index	133
	Eigene Veröffentlichungen	135
	Danksagung	139

Einleitung

Die Erfindung des Transistors durch John Bardeen, Walter H. Brattain und William B. Shockley im Jahre 1947 ließ den Halbleiter bis heute ständig an Bedeutung gewinnen. In nahezu allen Lebensbereichen spielen elektronische und optoelektronische Bauelemente bestehend aus Halbleitern der Gruppe(n) IV, III-V und II-VI des Periodensystems eine wesentliche Rolle.

Seit der Verwendung der III-V- und II-VI-Halbleiter wurde es möglich, optoelektronische Bauelemente zu entwickeln, Schichtstrukturen, die Licht emittieren oder detektieren können. Gegenüber Silizium, dem typischen Halbleitermaterial, das in der Computerindustrie verwendet wird, bieten die zuvor genannten III-V- und II-VI-Halbleiter die Möglichkeit, die von vornherein höhere Energielücke zusätzlich durch die Wahl geeigneter Materialkompositionen zu variieren. Hierdurch wurde die Herstellung von halbleiterbasierten Laserdioden möglich, die jedoch zunächst nur im roten Wellenlängenbereich Licht auszusenden vermochten. Neue Systeme aus GaN¹) und ZnSe²) erlauben Emissionswellenlängen bis hin in den blauen Spektralbereich.

Bei der Betrachtung des Periodensystems wird klar, dass die Bindung zwischen den Gruppe-IV-Spezies kovalent ist und über das III-V-System hin zum II-VI-System ionischer wird. Damit werden neben den wachsenden Möglichkeiten zum Beispiel der Materialmischung und der somit realisierbaren Bandlückenunterschiede simultan die Defektenergien erniedrigt. Hierdurch bilden die II-VI-Halbleiter wohl das flexibelste, aber auch das am schwierigsten beherrschbare Materialsystem.

Bei komplexen Bauelementen, neuen Materialkombinationen oder Wachstumstechniken kommt somit die Grundlagenforschung auf den Plan. Denn es gilt zu klären, wie die einzelnen Mechanismen bei der Herstellung und der Funktion der angestrebten Struktur funktionieren und wie sie zusammenwirken.

In jüngster Zeit hat die Nanotechnologie auch in den Bereich der optischen Bauelemente Einzug erhalten. Die Rede ist von sogenannten Quantendrähten und Quantenpunkten. Die typische Halbleiter(laser)dioden hat eine optisch aktive Zone, den

¹Galliumnitrid

²Zinkselenid

sogenannten Quantentrog, der nur in einer Richtung, der Richtung in der die einzelnen Schichten aufgewachsen wurden, sehr dünn ist. Man spricht von einem zweidimensionalen Quantentrog.

Die im Allgemeinen bei der Herstellung von Halbleiterschichten zur Anwendung kommenden Methoden sind MBE³), MOVPE⁴), und viele Unterarten, denen hier keine besondere Bedeutung beikommen soll. In dieser Arbeit wird das MBE-Verfahren verwendet.

Nanostrukturen, egal ob Drähte oder Punkte, erzeugen auf Grund der zusätzlich lateralen Begrenztheit ihrer Ausdehnung eine höhere Zustandsdichte im Leitungsband (vgl. Abb. 1.5) und versprechen daher ebenso eine höhere Lichtausbeute als zweidimensionale Strukturen. Ursächlich hierfür ist alleine die Reduktion der Dimension des Systems von 2D (bei den üblichen Flächentrog-Strukturen) hin zu 0D bei Quantenpunkten.

Bis heute sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung lateral begrenzter Strukturen bekannt und etabliert. Insbesondere im Bereich der II-VI-Halbleiter haben die in der Regel vom III-V-Materialsystem übernommenen Verfahren Nachteile, da die II-VI-Bindung einen stärkeren ionischen Charakter hat.

In dieser Arbeit soll deshalb ein neues Verfahren zur Herstellung niederdimensionaler Strukturen auf der Basis von II-VI-Materialien vorgestellt werden — das *Schattenmaskenverfahren*.

Beim Schattenmaskenverfahren werden Schichten nicht mehr nachträglich strukturiert, sondern sie wachsen unter der Ausnutzung von Schatten- und Selbstorganisationseffekten unmittelbar lateral begrenzt auf ein Substrat auf.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Schattenmaskentechnologie und deren spezielle Anpassung an das II-VI-Materialsystem vorgestellt. Desweiteren werden die besonderen Eigenschaften des epitaktischen Wachstums durch Schattenmasken ausführlich diskutiert. Hier sind insbesondere Diffusionseffekte auf Grund der Beschaffenheit der Wachstumsoberfläche oder der aufwachsenden Spezies selbst von Bedeutung. Diese Untersuchungen sind notwendig um das neue Verfahren der II-VI-Epitaxie durch Schattenmasken in die Reihe etablierter Techniken einzuordnen und dessen Vor- und Nachteile zu bewerten.

Schließlich werden die strukturellen Eigenschaften der durch Schattenmasken gewachsenen Halbleiterstrukturen untersucht: Beim Aufwachsen der lateral begrenzten Schicht auf ein Substratmaterial besteht typischerweise eine Differenz zwischen den Gitterkonstanten beider Kristallgitter. Diese sogenannte Gitterfehlpassung führt zu der Einprägung von Verspannungsenergie überwiegend in das Gitter des Schichtmaterials, da dieses typischerweise den weitaus kleineren Volumenanteil am Gesamtsystem hat. Bei einer unmittelbar lateral begrenzt aufwachsenden

³molecular beam epitaxie, zu deutsch: Molekularstrahlepitaxie

⁴metal organic vapour phase deposition

Struktur kann diese Verspannungsenergie während des Wachstums nicht nur vertikal, sondern auch in lateralen Richtungen elastisch relaxieren.

Die sich aus dem Relaxationsverhalten von nasschemisch geätzten wie auch direkt gewachsenen Drahtstrukturen ergebenden strukturellen Eigenschaften werden in dieser Arbeit eingehend untersucht. Unter Verwendung eines atomaren Kristallmodells, dessen elastische Relaxation durch einen Monte-Carlo-Algorithmus simuliert wird, gelingt es erstmalig einen direkten Zusammenhang zwischen den Ergebnissen aus Röntgenbeugungsexperimenten und dem Realraum herzustellen.

Kapitel 1

Technologische Verfahren

Das Schattenmaskenverfahren unterscheidet sich in seinem Prinzip grundsätzlich von allen bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen, da die Struktur in einem einzigen Schritt in der MBE-Anlage direkt entsteht. Jegliche Strukturierungsmaßnahmen sind bereits vor dem Einschleusen der sogenannten Schattenmaske abgeschlossen.

Zunächst soll ein kurzer historischer Abriss über die Nanotechnologie und die konkurrierenden Verfahren gegeben werden um das Schattenmaskenverfahren als Alternative motivieren zu können. Dieser Abriss ist auch vor dem Hintergrund der Einordnung des Schattenmaskenverfahrens in die Reihe etablierter Verfahren notwendig.

Nachdem ferner das Schattenmaskenverfahren bei der Herstellung von Strukturen auf der Skala weniger Nanometer bisher noch nicht zur Anwendung kam, ist es in dieser Arbeit unerlässlich ebenso auf die durch die geometrischen Bedingungen geänderten Wachstumsabläufe und den daraus resultierenden speziellen Eigenschaften einzugehen.

1.1 Das Wachstumsverfahren MBE

Am Lehrstuhl für Experimentelle Physik III der Universität Würzburg steht eine mittlerweile auf fünf Kammern ausgebauten MBE-Anlage zur Verfügung. Sämtliche Wachstumskammern wie auch die Analyse- und Technologiekammern sind untereinander über einen sogenannten Modultrakt miteinander verbunden (vgl. Abb. 1.1).

Eine Probe kann somit nach dem Wachstum analysiert und weiterverarbeitet werden (z.B. Aufdampfen von Metallkontakten) ohne sie mit der Umgebungsluft in Kontakt bringen zu müssen.

1.1.1 Aufbau der gesamten Epitaxieanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus organisatorischen Gründen eine Umstrukturierung des MBE-Labors notwendig. Hierzu wurden die beiden rechten MBE-Kammern aus Abb. 1.1 getauscht und die ZnSe-MBE-Kammer zusammen mit einer neuen III-V-MBE-Kammer an eine Zentralmanipulatorikammer montiert. Abb. 1.2 zeigt den geänderten Aufbau der MBE-Anlage.

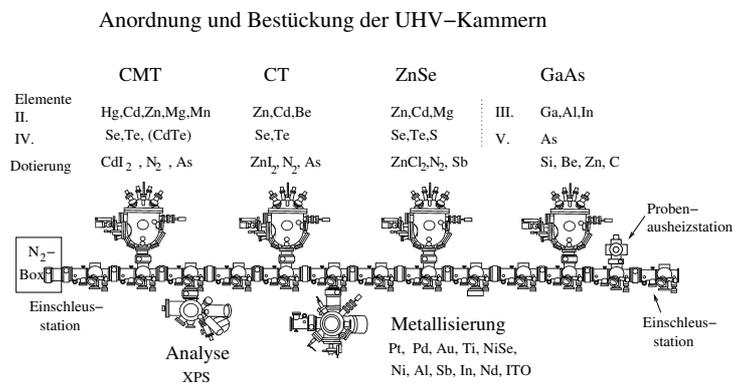


Abbildung 1.1: Prinzipskizze der MBE-Anlage vor den organisatorisch notwendig gewordenen Umbauarbeiten.

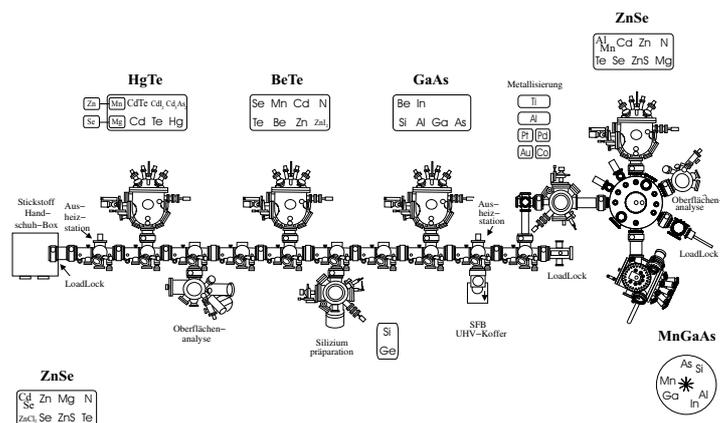


Abbildung 1.2: Prinzipskizze der MBE-Anlage nach den Umbaumaßnahmen.

Da es in der Vergangenheit immer wieder zu erheblichen Engpässen beim Proben-

transfer und somit zu unnötigen und im Fall bewachsener Proben auch problematischen Wartezeiten kam, wurde eine einschneidende Umbaumaßnahme beschlossen. Diese Maßnahme ermöglicht nun einen reibungslosen Verkehr der Proben im Modultrak-System und bringt eine räumliche und organisatorische Unabhängigkeit für zwei Arbeitsgruppen. Diese logistische Unabhängigkeit vereinfacht und flexibilisiert die Arbeit für jeden Einzelnen erheblich.

Durch die Verwendung einer Zentralmanipulorkammer im „neuen“ MBE-System werden die Transferwege drastisch verkürzt und durch die somit verkürzten Transferzeiten wird die Wahrscheinlichkeit, die Probe mit Verunreinigungen während des Transfers zu kontaminieren, reduziert. Darüber hinaus wird durch die Zentralmanipulorgeometrie das Volumen des Probentransfersystems erheblich verkleinert, was den Wartungs- und Reparaturaufwand ebenso minimiert wie die Kosten für Pumpsysteme. Allein für den Transferbereich im verbliebenen alten System werden vier Ionengetterpumpen benötigt — hier werden fünf Kammern miteinander verbunden. Im neuen Systems genügt für das vier Kammern verbindende Element eine einzige Pumpe.

Neben den bislang vorhandenen zwei Schleusen wurde an die Zentralmanipulorkammer eine weitere Schleuse mit einem vierfach Probenmanipulator nebst Ausheizstation montiert. Hierdurch werden durch das kleine Schleusenvolumen, die integrierte Ausheizmöglichkeit und die kurzen Transferwege die üblichen Verarbeitungszeiten für einzuschleusende Proben um rund 80% reduziert.

Unter zeitweiligem Verzicht auf die Ausheizmöglichkeit, kann über den Ausheizlampenflansch der sogenannte SFB-Koffer mit der Schleuse des neuen Transfersystems verbunden werden. Der SFB-Vakuum-Koffer ermöglicht den Transport zahlreicher Proben in einem mobilen Ultrahochvakuum auch über lange Strecken.

Die Parkstationen im neuen Bereich des MBE-Systems können bis zu 14 Molybdänblöcke aufnehmen, so dass hier keine Einschränkung bezüglich der Flexibilität der prinzipiell autarken neuen Anlage gegeben ist.

Der Übergang in das „alte“ MBE-System erfolgt über die Metallisierungskammer und ist mit einiger Übung in zwei Minuten zu schaffen. Für die nachfolgenden Generationen sei an dieser Stelle mahndend erwähnt, dass die wichtigste Tugend des Transfers von Proben durch die UHV-Kammern die Langsamkeit ist. Die Erfahrungen zeigen immer wieder, dass durch zügige Transfers auftretende Defekte des Systems zu langen Standzeiten führen. Der Quotient aus Zeitersparnis und Standzeit ist eine unglaublich kleine Zahl.

1.1.2 Prinzip der MBE

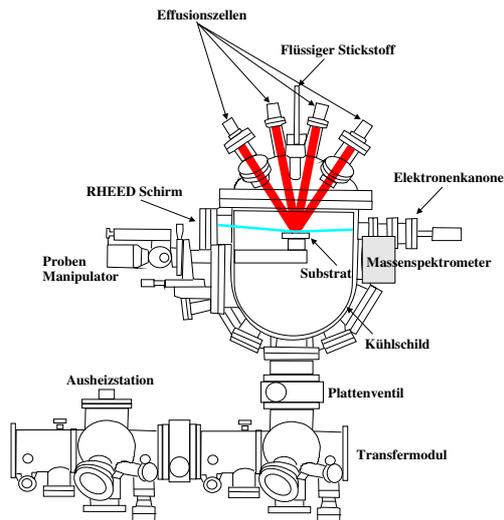


Abbildung 1.3: *Prinzipische Skizze der in dieser Arbeit verwendeten Riber 2300 MBE-Kammer (Ansicht von oben).*

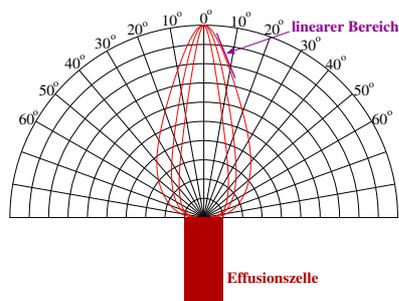


Abbildung 1.4: *Skizzierte Flussdichteverteilung einer Riber Standardeffusionszelle [HS89].*

Wenngleich das Verfahren MBE bereits in den meisten Arbeiten des Lehrstuhls beschrieben wurde, wird diese Arbeit nicht auf die Vorstellung des MBE-Prinzips verzichten, weil die Kenntnis der Abläufe während des Wachstums für die vorliegende Arbeit von großer Bedeutung ist.

MBE ist, wie bereits zuvor erwähnt, ein englisches Akronym für **M**olecular **B**eam **E**xpitaxy, zu deutsch Molekularstrahlepitaxie. Das Verfahren beruht auf einem Nichtgleichgewichtsprozess, bei dem Quellmaterialien in einer Effusionszelle verdampft und auf einer Substratoberfläche Lage für Lage abgeschieden werden.

Im speziellen Fall der II-VI-Epitaxie sind die Quellmaterialien Elemente der zweiten und sechsten Hauptgruppe des

Periodensystems. Ganz konkret bedeutet das für die in dieser Arbeit verwendete MBE-Kammer: Zink (Zn), Cadmium (Cd) und Magnesium (Mg) aus der zweiten Hauptgruppe sowie Selen (Se), Schwefel (S) und Tellur (Te) aus der sechsten, als Bestandteile des Verbindungshalbleiters sowie Stickstoff (N) und Chlor (ZnCl_2) als Dotiermaterialien. Zum Verständnis der Struktur und der Physik des Halbleiters wird auf die einschlägige Literatur [Kit86; Kop89; Hel88] verwiesen.

Abb. 1.3 zeigt in der Aufsicht die prinzipielle Geometrie der MBE-Kammer Riber 2300, wie sie in dieser Arbeit zur Anwendung kam. Aus den Effusionszellen werden die gewünschten Quellmaterialien bei geeigneten Temperaturen verdampft. Die Mündungsöffnungen der Ofentiegel sind in Richtung der Probe orientiert, so dass alle Molekularstrahlen, wenngleich auch aus verschiedenen Richtungen, das Substrat treffen (rote Linien).

Die Standardanordnung trägt der Flussdichteverteilung des Molekularstrahls Rechnung, indem die Probe typischerweise in den linearen Bereich der Flusskeule (vgl. Abb. 1.4) ausgerichtet wird und während des Wachstums um die Oberflächennormale rotiert. Dieser Hinweis ist für das spätere Verständnis des Schattenmaskenexperiments wichtig (vgl. auch Kap. 1.4.3).

1.2 Historie

Seitdem der Transistor aus einem Halbleitermaterial erstmalig realisiert wurde, begann der bis zum heutigen Tage andauernde Prozess der stetigen Verkleinerung elektronischer Halbleiterbauelemente. Immer mehr elektrisch aktive Schaltelemente finden Platz auf immer weniger Raum.

In den 80er Jahren begann mit der Beherrschung der III-V- und II-VI- Halbleiter der Übergang zu optoelektronischen Bauelementen, Halbleiterstrukturen also, die auf Grund elektrischer Anregung Licht ausstrahlen. Um eine hinreichend hohe Lichtquantenausbeute zu erreichen, wird eine Einschränkung der Dimension der optisch aktiven Zone vorgenommen. Prozesse, in denen Monolagen für Monolagen auf ein Substratmaterial aufgewachsen werden, lassen allein über die genaue Kontrolle der Zeit das Wachstum einer 2D-Struktur zu. Der Verlauf der Kurve in Abb. 1.5 zeigt, dass die Zahl der Zustände in der Nähe der Leitungsbandkante mit reduzierter Dimension des Systems wächst. Die

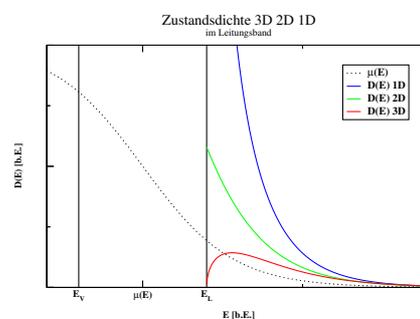


Abbildung 1.5: Zustandsdichte des 3-, 2- und 1-dimensionalen Elektronengases.

blaue Kurve in der selben Abbildung deutet an, dass eine weitere Einschränkung der Dimension die Quantenausbeute weiter erhöhen kann.

Die logische Konsequenz ist die laterale Strukturierung des Halbleiters. Hierzu haben sich in den letzten Jahren zahlreiche Verfahren etabliert, die alle bestimmte Vor- und Nachteile haben. Um eine Motivation für das Schattenmaskenverfahren, das in dieser Arbeit beschrieben werden soll, zu geben, werden die folgenden Unterkapitel die wichtigsten alternativen Techniken vorstellen.

Am Lehrstuhl für Experimentelle Physik III ist diese Arbeit die erste, die sich mit der lateralen Strukturbegrenzung von Halbleitern auf Basis des II-VI-Materialsystems beschäftigt. Aus diesem Grund soll eine Einführung in den „Stand der Technik“ erfolgen, indem die bekannten Verfahren zur lateralen Strukturbegrenzung kurz vorgestellt werden. Dies ist auch im Hinblick auf die Einordnung des Schattenmaskenverfahrens in die Reihe etablierter Alternativen notwendig.

1.2.1 Nass- und Trockenätzverfahren

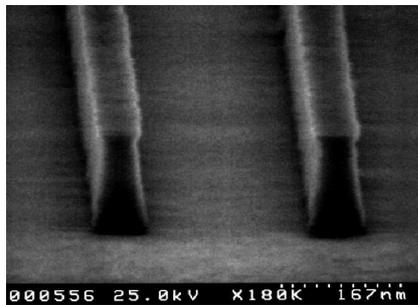


Abbildung 1.6: Beispiel eines plasma-geätzten II-VI Halbleiters aus [K99].

Ein etabliertes Verfahren ist die nachträgliche laterale Strukturierung des Halbleiterschichtsystems. Hierzu wird nach dem MBE-Wachstum mittels eines Elektronenstrahls zum Beispiel eine Streifenstruktur auf den Halbleiter geschrieben und dieser schließlich nasschemisch in einem geeigneten Säurebad [OQMT90; IBK⁺95] oder trockenchemisch mittels eines Ionenstrahls geätzt [CJC⁺88; DNG⁺93; KBF⁺97]. Es verbleiben schließlich schmale Streifen oder Punktstrukturen

zurück. Strukturen bis zu einer Breite von 12 nm sind bereits realisiert [K99].

Ein Nachteil insbesondere des Trockenätzverfahrens ist die Schädigung der Seitenflächen der freistehenden Halbleiterstreifen [MFGG89; DNG⁺93; WPN⁺90]. Der Quantentrog bildet, bedingt durch das Herstellungsverfahren, Oberflächenzustände, die zur nichtstrahlenden Rekombination führen und somit die Lumineszenzausbeute reduzieren.

Derartige Ätzprozesse sind für III-V-Materialien sehr gut kontrolliert. Die Quantenausbeuten der geätzten Strukturen sind vergleichbar mit denen des zu Grunde liegenden Materials [PYT⁺95], der unbehandelten Rohstruktur also.

Die folgerichtige Antwort auf die das II-VI-System betreffende Problematik ist das anschließende Überwachsen der geätzten Struktur. Es ist leicht vorstellbar, dass ein Wachstumsstart auf einer zuvor luft-exponierten Schicht problematisch ist, insbesondere weil die optischen und elektrischen Eigenschaften der Probe erheblich von der Grenzflächenqualität abhängen [YSI97; WBF⁺99; SN98].

II-VI-Halbleiter lassen sich nach aktuellem Stand nur durch die Anwendung sehr aufwendiger Präparationsverfahren überwachsen. Die bisher vor Ort durchgeführten Versuche des Überwachsens im Rahmen des SFB 410¹⁾, unter anderem mit vorheriger Wasserstoffplasmavorbehandlung, waren nur mäßig erfolgreich.

1.2.2 Selbstorganisiertes Wachstum

Ein im Bereich der III-V Halbleiter bereits seit Jahren etabliertes Verfahren ist die Herstellung von Nanostrukturen [PD94], wie zum Beispiel Quantenpunkten, durch selbstorganisiertes Wachstum [LJSP00]. Bei der Epitaxie werden Verspannungsfelder ausgenutzt, die aus der Gitterfehlpassung von ca. 7% sowohl im GaAs-InAs-System als auch im ZnSe-CdSe-System herrühren. Eine derart hohe Verspannung führt bereits nach dem Wachstum weniger Monolagen zu einem ausgeprägten Inselwachstum, dem sogenannten Stranski-Krastanov Wachstum [TNSA00; MYMaHN00] (vgl. Kap. 3.4.1).

Bei geeigneter Wahl der Wachstumsparameter entstehen somit Halbleiterinseln mit einer Ausdehnung weniger Nanometer sowohl in vertikaler Richtung (der Wachstumsrichtung) als auch in lateralen Richtungen. Das typische Verhältnis aus lateraler zur vertikaler Ausdehnung beträgt hierbei interessanterweise 4:1 sowohl für III-V als auch für II-VI Halbleiter [JS00; MYMaHN00]. Dies ist eine, wegen des weitaus ionischeren Bindungscharakters der II-VI-Bindung, unerwartete Eigenschaft.

Das so bewachsene Substrat lässt sich im Anschluss an das Punktwachstum ohne

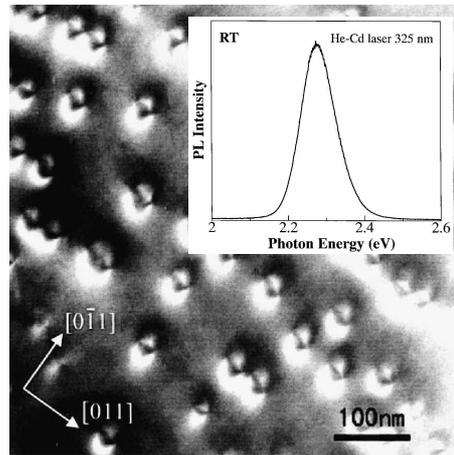


Abbildung 1.7: TEM-Bild einer ZnSe-Oberfläche mit 2.2 ML CdSe Bedeckung. In diesem Fall ist die CdSe in zwei ZnSe Barrieren eingebettet. Durch die starke Größenfluktuation zeigt das PL-Spektrum statt der gewünschten OD- eine 2D-Charakteristik [XWY⁺96].

¹⁾Der Sonderforschungsbereich (SFB) 410 ist ein „Drittmittel“-Förderungsprojekt des Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung, das für die Grundlagenforschung an II-VI-Halbleitern bewilligt wurde.

die Verwendung besonderer Verfahren weiter überwachsen und umgeht somit die Probleme des in Kap. 1.2.1 vorgestellten Verfahrens.

Erneut glänzt auch hier der III-V-Halbleiter mit vielversprechenden Ergebnissen, für II-VI-Halbleiter besteht bei der Verwendung dieses Verfahrens jedoch das Problem der Größenverteilung der selbstorganisierten Strukturen [LRS⁺96; XWY⁺96]. Abb. 1.7 zeigt das TEM²⁾-Bild in ZnSe-Barrieren eingebetteter CdSe-Quantenpunkte (nominell wurden 2.2 ML³⁾ CdSe abgeschieden) deren PL⁴⁾-Spektrum keine Anzeichen der gewünschten 0D-Charakteristik (vgl. [LRS⁺96]) zeigt. Stattdessen ist das Spektrum dem eines Standard-2D-Quantentrog vergleichbar.

Unterschiedliche große Quantenpunkte haben unterschiedliche Emissionsfrequenzen und somit variiert die emittierte Lichtwellenlänge sehr stark. Dieser Effekt ist für den Laserbetrieb eines solchen Halbleiters gerade kontraproduktiv, da zwar jeder Quantenpunkt für sich im Idealfall eine nur noch lebensdauerverbreiterte Emissionslinie zeigt, das Ensemble jedoch ein breiteres Emissionsspektrum vergleichbar mit einem 2D Quantentrog aussendet.

Ferner verhalten sich Größe und Dichte der Inseln umgekehrt proportional [JS00], so dass bei idealen Confinement⁵⁾-Eigenschaften des Quantenpunkts die Dichte nur bei wenigen 10⁹ und nicht bei einigen 10¹⁰ liegt, wie dies gewünscht wäre.

1.2.3 Überwachsen von Spaltkanten

Das von Wegscheider et. al. [WSBA97] vorgestellte Verfahren des Überwachsens von Spaltkanten ist ein besonders elegantes Herstellungsverfahren, weil es für die Dimensionsbeschränkung in jeder Richtung die MBE-Wachstumsrichtung verwendet und somit die bestmögliche Größenkontrolle erreicht.

Nach dem Wachstum einer Standard-MBE-Struktur wird die Probe *in situ* gespalten und anschließend das Wachstum auf der Spaltkante der um 90 ° gedrehten Probe fortgesetzt. Auf diese Weise ist eine Drahtstruktur entstanden, die durch erneutes Spalten und Überwachsen auf eine Punktstruktur reduziert werden kann.

Abb. 1.8 zeigt eine Prinzipskizze einer zweifach gespaltenen und überwachsenen Vielfach-Quantentrog-Struktur (MQW⁶⁾). Als Resultat sind an der Überlappungsstelle dreier Tröge Quantenpunkte entstanden.

²TEM = Transmission Electron Microscopy

³Monolagen

⁴Photo Lumineszenz

⁵Der Autor wird im vollen Bewusstsein, dass es sich hierbei um eine englische Vokabel für das Deutsche Wort „Einschluss“ handelt, diese weiterhin statt „Einschluss“ verwenden.

⁶engl. Akronym für Multi Quantum Well (Vielfach-Quantentrog)

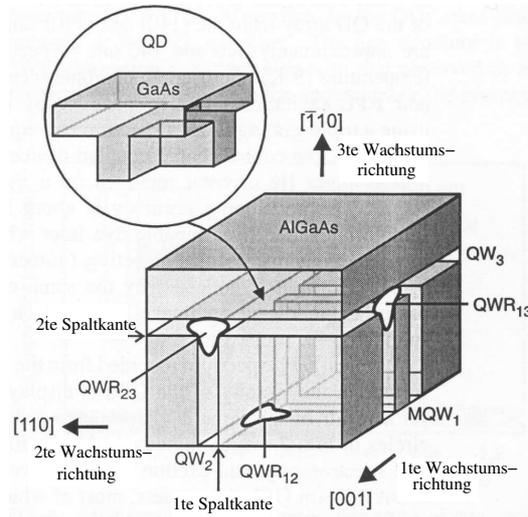


Abbildung 1.8: Schemazeichnung einer Quantenpunktstruktur entstanden durch das Überwachsen von Spaltkanten [WSA⁺97].

Bedingt durch das Herstellungsverfahren wird das zusätzliche Confinement lediglich durch die Verrückung der Subbänder im Überlappungsbereich erreicht. Diese Verrückung wird durch die geänderte Form der Wellenfunktion, die sich im Überlappungsbereich weiter ausdehnen kann, bewirkt.

Die sich hieraus ergebenden Confinement-Energien sind kaum größer als 25 meV, was eine nur geringe Luminosenzausbeute bei Raumtemperatur verspricht.

Für die industrielle Anwendung ist dieses Verfahren wegen seiner Aufwendigkeit eher ungeeignet. Zum Einen müssen die Proben in der Wachstumskammer zwei Mal gespalten werden um die Geometrie einer Punktstruktur zu erhalten, zum Anderen ist mittels dieses Verfahrens keine adäquate Punktdichte für funktionierende Bauelemente erreichbar (vgl. Kap. 1.2.2).

Aufgrund der durch das Prinzip der Herstellung erreichbaren hohen geometrischen Präzision der Punkt- und Drahtstrukturen ist das Verfahren für die Grundlagenforschung [WSA⁺97] sehr bedeutsam. Theoretische Modelle zur Beschreibung der Wellenfunktion lassen wegen der exakt bekannten Geometrie der Punktstruktur genaue Beschreibungen des Systems zu.

1.3 Das Schattenmaskenverfahren

Alle vorgenannten Verfahren haben bestimmte Vor- und Nachteile. Die wesentlichen Nachteile treten im Bereich der Größenkontrolle und der Überwachsbarkeit

der Strukturen auf.

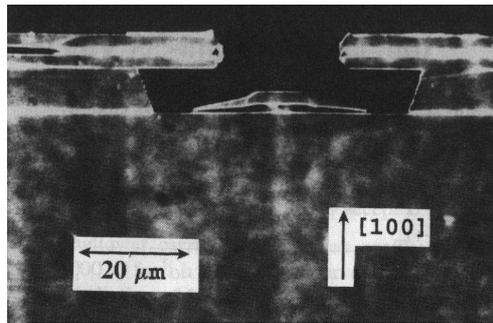


Abbildung 1.9: NIPI-Struktur zeigt die Größenreduktion beim Schattenmaskenwachstum [WGT⁺93].

Seit Anfang der 90er Jahre werden am Lehrstuhl für Technische Physik I der Universität Erlangen sogenannte NIPI⁷⁾ Strukturen durch Schattenmasken gewachsen [GWS⁺93]. Völlig unabhängig von der Intention dieser Arbeitsgruppe lässt sich aus Abb. 1.9 ableiten, dass der geometrische Schatten beim Wachstum durch Schattenmasken eine Zuspitzung der Struktur während des Wachstums bewirkt.

Hierin liegt die Motivation für die Vorhaben in dieser Arbeit: Es sollte möglich sein, durch eine Schattenmaske eine Struktur zu wachsen, deren Ausdehnung an der Spitze weit geringer ist als die Apertur der Maske selbst. Möglicherweise lässt sich auf diese Weise ohne nachträgliches Strukturieren eine Nanostruktur realisieren. Die Nanostruktur wächst sozusagen von selbst.

Durch geschickte Wahl der Materialdepositionswinkel und die Option der Probenrotation können die in der Schattenmaske entstandenen Strukturen innerhalb desselben MBE-Schritts, genau wie bei selbstorganisierten Strukturen, überwacht werden.

Das Materialsystem, aus dem eine Schattenmaske besteht, muss verschiedenen Anforderungen genügen, die Einfluss auf das Herstellungsverfahren nehmen. Im Folgenden soll zunächst das Prinzip der Schattenmaske, das Herstellungsverfahren und die notwendigen Optimierungsprozesse bis zur Fertigstellung einer für den folgenden MBE-Prozess verwendbaren Struktur erläutert werden.

1.3.1 Prinzip

Die Schattenmaskenstruktur, wie sie in dieser Arbeit Verwendung findet, ist, wie in Abb. 1.10 gezeigt, aus einem Dreischichtsystem aufgebaut.

Zunächst folgt auf das Si-dotierte GaAs-Substrat eine mit Si 10^{19} cm^{-3} dotierte n-leitende GaAs-Pufferschicht. Diese bildet das eigentliche Fundament für die Maskenstruktur bestehend aus einer $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Distanzschicht, die je nach gewünschter Geometrie zwischen 500 nm und $10 \mu\text{m}$ dick sein kann.

⁷⁾Sogenannte NIPI-Strukturen sind Diodenhalbleiter deren Schichtfolge n-leitend - intrinsisch - p-leitend - intrinsisch ist, wie sie beispielsweise für optische Detektoren eingesetzt werden.

Abgeschlossen wird die Struktur wieder von einer intrinsischen GaAs-Schicht, die abhängig von der Dicke der $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schicht bis zu $2\ \mu\text{m}$ dick sein muss um ein Durchbiegen in den unterätzten Hohlraum zu vermeiden (vgl. Abb. 1.11).

Diese Materialkombination wird wegen ihrer selektiven Ätzbarkeit verwendet. Sowohl II-VI-Materialien wie auch GaAs werden nur mit einer 10^8 -fach geringeren Ätzrate von Flußsäure (HF) angegriffen als $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$. Hierdurch wird erreicht, dass nicht nur der Hohlraum unter der Maske gegenüber der Deckschicht selektiv geätzt werden kann, sondern die Maske auch ohne Schaden für die II-VI-Schicht abgenommen werden kann (lift-off).



Abbildung 1.10: Aufbauskinne der Rohschattenmaske, wie sie während des III-V-MBE-Prozesses entsteht.

1.3.2 Epitaxie der Rohstruktur

Die zuvor beschriebene Struktur wird durch einen Standard-MBE-Prozess in einer III-V-MBE-Anlage (vgl. Kap. 1.1) hergestellt. Die folgenden Strukturierungsprozesse verlangen eine möglichst glatte Rückseite des Substrates. Bei einer in der Größenordnung hunderter Mikrometer rauer Rückseite des Substrates, wie es beim Indiumkleben leicht vorkommt, liegt die Probe zumeist verkippt im Belichtungsapparat. Hierdurch kann die aufzubelichtende Streifenmaske nicht hinreichend genau parallel zur Probe aufgepresst werden und Abbildungsfehler entstehen. Durch die Verwendung eines In-freien Halters muss zwar stets ein gesamter 2"-Wafer bewachsen werden, jedoch können Abbildungsfehler durch raue Substratrückseiten so vollständig vermieden werden.

Zum Schutz des Substrates wird seitens des Herstellers standardmäßig eine Oxidschicht auf das Substrat aufgebracht⁸⁾, die vor dem Wachstum entfernt werden muss. Hierzu wird das GaAs-Substrat unter einem Arsenstützdruck auf $580\ \text{°C}$ erhitzt. Die Gründe und Prinzipien dieses Verfahrens sind bereits in den meisten MBE - Arbeiten [Fis98; Lug99; Reu00; NÖ1] dieses Lehrstuhls beschrieben und sollen deshalb hier nicht weiter vertieft werden.

Neben der Verwendung der Standard-Oxid-Schicht (EPI-ready) kann auch durch Ätzen und anschließendes Polierätzen eine „eigene“ Oxidschicht auf das Substrat

⁸⁾In diesem Zusammenhang wird von sogenannten EPI-ready-Substraten gesprochen. Die hinter der Produktbezeichnung stehende Aussage ist wenig konkret. Der Hersteller schweigt sich über das genaue Herstellungsverfahren aus.

aufgebracht werden. Die charakteristischen Unterschiede sind in [NÖ1] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurden stets EPI-ready Substrate für die Maskenstrukturen selbst, bzw. wie in Anhang B beschrieben vorbereitete Maskenstartoberflächen verwendet.

Nach der O₂-Desorption wird bei ca. 600 °C eine siliziumdotierte GaAs Pufferschicht aufgewachsen. Obwohl elektrische Versuche an den Proben zunächst nicht vorgesehen sind, muss das Substrat wie auch die Pufferschicht mit Rücksicht auf die Charakterisierungsmethoden, hier insbesondere die Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM), leitfähig sein.

Im Anschluss an die Pufferschicht wird die Al_{0,5}Ga_{0,5}As-Distanzschicht abgeschieden. Zur Herstellung der Al_{0,5}Ga_{0,5}As-Distanzschicht wurde die Substrattemperatur um 50 °C auf 550 °C gesenkt. Dies steht im Widerspruch zu einigen Veröffentlichungen [FCD⁺94; BTLB⁺97] in denen beschrieben wird, dass die morphologisch sowie optisch beste Qualität bei Substrattemperaturen zwischen 620 und 630 °C erreicht wird. Erfahrungswerte belegen, dass ein Aluminiumgehalt von 50% in Verbindung mit der oben genannten Wachstumstemperatur von 550 °C in Bezug auf die selektive Ätzbarkeit, die Isotropie und ebenso die Ätzgeschwindigkeit den besten Kompromiss darstellen.

Schließlich erfolgt bei Standard-Wachstumsbedingungen das Abscheiden der GaAs-Deckschicht.

1.3.3 Strukturierung der Schattenmaske

Die bereits in Kap. 1.3.2 beschriebene Rohstruktur, bestehend aus Al_{0,5}Ga_{0,5}As und GaAs lässt sich selektiv ätzen. Die typischen GaAs-Ätzen (NH₃: H₂O₂: H₂O) wie auch die Al_{0,5}Ga_{0,5}As-Ätze (HF) ätzen die jeweils andere Komponente mit einer um den Faktor 10⁸ geringeren Ätzrate [LKZ90]. Ferner wird das II-VI-Material, das durch die Maske gewachsen werden soll ebenfalls nicht durch HF angegriffen, so dass ein vollständiges Abheben der Maske (lift off) zum Abschluss des Herstellungsprozesses ohne Schaden für den II-VI-Halbleiter sowie die darunter liegende Substrat- und Pufferschicht möglich ist.

Nachdem die Rohstruktur ausgeschleust wurde, wird nun mit den üblichen lithographischen Verfahren eine Struktur auf ein geeignetes Spaltstück der Rohstruktur belichtet. Die Streifenmaske (hausinterne Bezeichnung: CS-RU-2) hat eine Streifenbreite von 1,2 μm und einem Streifenabstand von 5 μm.

Im Anschluss an das Entwicklerbad wird mittels der GaAs-Ätze die belichtete Struktur in die GaAs-Deckschicht übertragen. Vor der Ätzung des Hohlraums (Al_{0,5}Ga_{0,5}As) wird der verbliebene Photolack mittels Aceton entfernt. Im darauf folgenden Ätzschritt wird mittels Flusssäure der Hohlraum in das Al_{0,5}Ga_{0,5}As geätzt.

Abb. 1.11 zeigt zwei REM-Aufnahmen einer sehr frühen vollständig prozessierten Schattenmaske.

Die Maskenstruktur ist nun im Prinzip fertig, jedoch bedarf der GaAs-Substrat-Oberfläche besonderer Aufmerksamkeit, da diese die Startoberfläche für das folgende Wachstum bildet und somit von hoher Qualität sein muss.

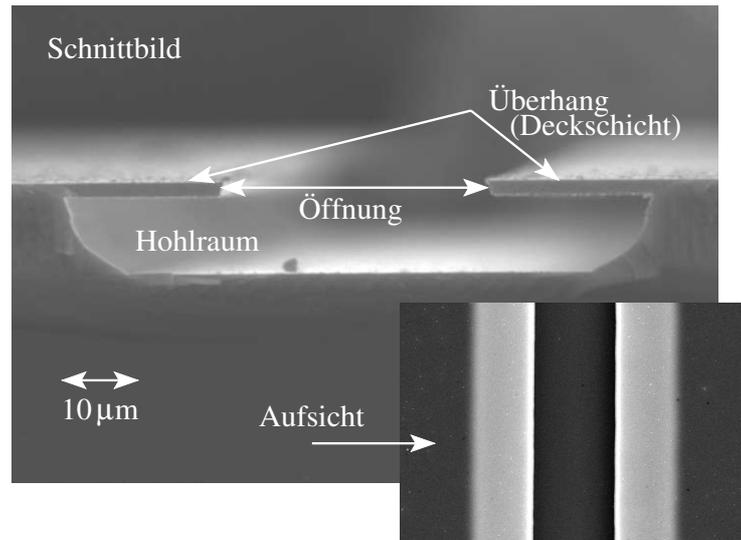


Abbildung 1.11: REM-Bild einer vollständig prozessierten Schattenmaske (SM 1599). Das eigentliche Bild zeigt einen Schnitt entlang der $[001]$ -Richtung – in die Bildebene hinein zeigt die $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Der Ausschnitt unten rechts zeigt die Aufsicht auf die Maske (die (001) -Ebene). Die hellen vertikalen Streifen markieren den Bereich des Hohlraums jenseits der Maskenöffnung.

Kap. 4.1 (Seite 75) geht auf die strukturellen Eigenschaften einer prozessierten Maskenstruktur ein. In die Schattenmaske wird vor dem II-VI-Wachstum eine Pufferschicht gewachsen. Deren strukturelle Qualität wird in diesem Kapitel ebenso dokumentiert, wie die strukturellen Eigenschaften der Maskenstruktur selbst.

Die interessanten Relaxationseigenschaften der Maske, wie sie im weiteren Verlauf der Kap. 4 und Kap. 4.3 beschrieben werden, geben wichtige Hinweise auf das Verständnis der II-VI-Drahtstrukturen selbst.

Anhang B beschreibt den Zustand der GaAs-Startoberfläche nach dem Ätzen der Schattenmaske und die Verfahren, die zur Präparation einer verlässlichen Wachstumsoberfläche notwendig sind. Tab. B.1 listet die für die Herstellung und Präparation der Schattenmasken verwendeten Ätzen und deren Konzentrationen auf.

1.4 Geometrische Wachstumsbeschreibung

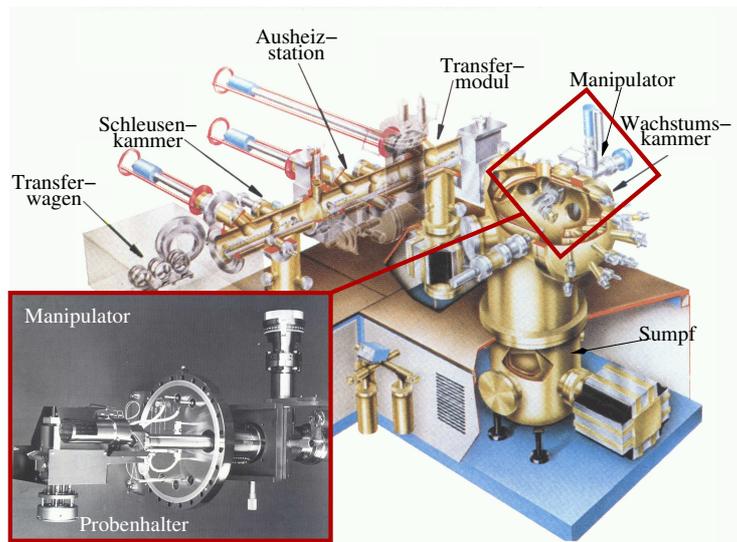


Abbildung 1.12: Schematische Zeichnung des Riber 2300 MBE-Systems mit Photographie des Manipulators (Ausschnitt) [HS89].

Weit mehr als beim Standard-MBE-Prozess kommt es beim Wachstum durch Schattenmasken auf die Geometrie während des Experiments an. So ist für einen Großteil der Experimente ein Schwenken des Probenhalters (Manipulators) dringend erforderlich um den Einfallswinkel des Materialflusses geeignet steuern zu können. Ferner spielt auch die Lage der Effusionszellen bestimmter Materialien bezüglich der Schattenmaske eine wichtige Rolle, weshalb die folgenden Unterkapitel eine qualitative und quantitative Beschreibung des Wachstums durch Schattenmasken geben sollen.

Abb. 1.12 zeigt eine schematische Zeichnung der Riber 2300 MBE mit einer Photographie des Manipulators als Vergrößerung des roten Rechtecks. Kap. 1.4.1 beschreibt die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften diese MBE-Systems.

1.4.1 Die Riber 2300 Geometrie

Das Riber 2300 System besteht aus einer Wachstumskammer (vgl. Abb. 1.12) und einer Sumpfkammer. Beide Kammern sind direkt, also ohne Ventil, miteinander verbunden und werden über verschiedene Pumpsysteme und flüssig gekühlte Schilde gepumpt.

In der Wachstumskammer sind die Effusionszellen auf zwei Kreisbögen zu je vier Zellen angeordnet. Abb. 1.3 zeigt exemplarisch eine in die Darstellungsebene projizierte Reihe. Die exakten Winkel sind aus Abb. 1.13 ablesbar. Die Schnittebene in Abb. 1.14 liegt senkrecht zu der in Abb. 1.13 und zeigt die exakten Winkel der inneren vier Öfen bezüglich der Kammerachsen.

Die sphärisch angeordneten Effusionszellen weisen auf einen gemeinsamen Mittelpunkt in dessen Bereich sich die Probe mittels des Manipulators schwenken lässt (vgl. auch Abb. 1.12). Die Riber-Geometrie hat somit für diese speziellen Wachstumsexperimente einen entscheidenden Vorteil gegenüber den Geometrien anderer Hersteller, deren Manipulatoren ein Schwenken der Probe zumeist nicht erlauben.

Durch diese geometrischen Möglichkeiten kann der Materialdepositionswinkel in einem weiten Bereich innerhalb der Maske variiert werden. Auch die gezielte laterale Deposition von Material lässt sich auf diese Weise realisieren (vgl. Kap. 3.1).

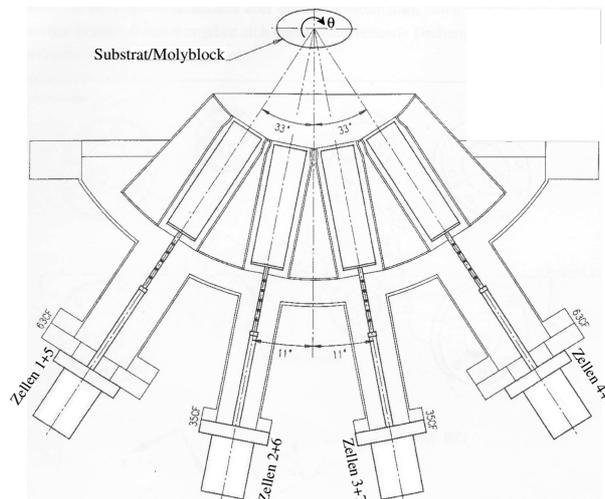


Abbildung 1.13: Exakte Anordnung der Effusions Zellen in der Riber 2300 MBE-Anlage.

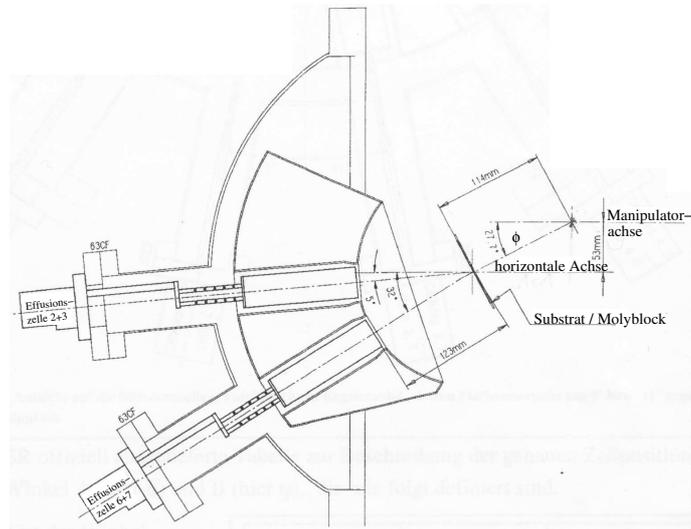


Abbildung 1.14: Exakte Anordnung der Effusions Zellen in der Riber 2300 MBE-Anlage. Die Skizze beschreibt die vier inneren Zellen.

1.4.2 Bestückung der Effusionszellen

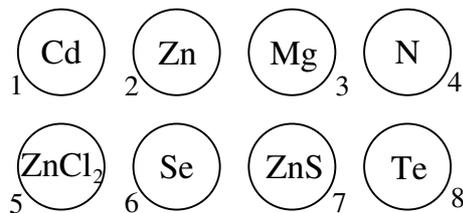


Abbildung 1.15: Materialbestückung der Effusionszellen für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente.

Da die verwendeten Gruppen II und VI Materialien außer Selen nicht aufschmelzen muss sich nur Selen in einer unteren Zellposition befinden⁹⁾, die restlichen Effusionszellen können frei nach den geometrischen Vorgaben des Experiments befüllt werden.

Es ist zunächst beabsichtigt binäre Halbleiter aus ZnSe mit einem ternären $Zn_{1-x}Cd_xSe$ Trog zu wachsen. Da Cd aus

einer sogenannten Doppelzelle angeboten wurde und diese auf einer der äußeren Positionen der Kammer (vgl. Abb. 1.13) liegt, ist die Winkelposition (1) (vgl. Abb. 1.15) nicht optimal. Da es jedoch nur für den Quantentrog verwendet wird, ist dies akzeptabel. Alle anderen für die Schattenexperimente relevanten Materialien wurden auf den zentralen Positionen (2), (3), (6) und (7) eingebaut.

Die sich hieraus ergebende Geometrie für das Wachstumsexperiment wird später

⁹⁾Weil das Selen sonst aus dem Tiegel herausfließen würde.

in Kap. 1.4.3 beschrieben, da hierzu die Kenntnis der geometrischen Struktur der Schattenmaske erforderlich ist.

1.4.3 Materialdeposition

Wie bereits erwähnt steckt hinter dem Schattenmaskenexperiment die Motivation, dass eine sich durch den Wachstumsvorgang und die geometrischen Schatten selbst zuspitzende Struktur entsteht, die an ihrer Spitze weit weniger ausgedehnt ist als die Apertur der Maske selbst. Die Bedingung hierfür ist, dass für den Fall eines Zinkselenid-Wachstums Zn und Se aus verschiedenen Raumrichtungen derart angeboten werden, dass es innerhalb des Hohlraums der Schattenmaske auf der Startoberfläche einen Überlappungsbereich der Zn- und Se-Flusskeulen gibt.

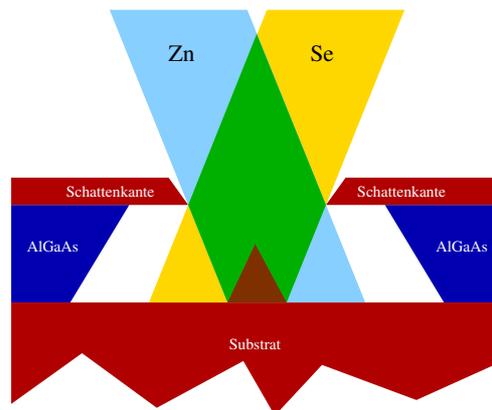


Abbildung 1.16: Prinzip des Wachstums durch eine Schattenmaske.

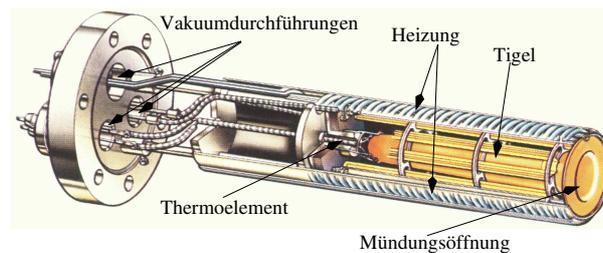


Abbildung 1.17: Skizze einer Standard-Effusionszelle, ähnlich der für die Herstellung der Proben in dieser Arbeit verwendeten [HS89].

Die Vorstellung hierbei ist, dass nur in einem Bereich der Überlappung der Materialflüsse Wachstum auftritt (rotes Dreieck in Abb. 1.16) und Zink und Selen, das jeweils ohne den Bindungspartner angeboten wird, von der Wachstumsoberfläche desorbiert wird und somit nicht zum Wachstum beiträgt.

Wegen der endlichen Apertur der Effusionszelle ergibt sich, anders als in Abb. 1.16 gezeigt, eine Kernfluss- (blau bzw. gelb) und zusätzlich eine Halbschattenzone. Abb. 1.17 zeigt die schematische Zeichnung einer Effusionszelle, die dem in dieser Arbeit verwendeten Riber-Typ sehr ähnlich ist. Der für die geometrischen Überlegungen wesentliche Teil ist der Tiegel, der das zu verdampfende oder bei Gruppe-II-Elementen zumeist zu sublimierende Material enthält.

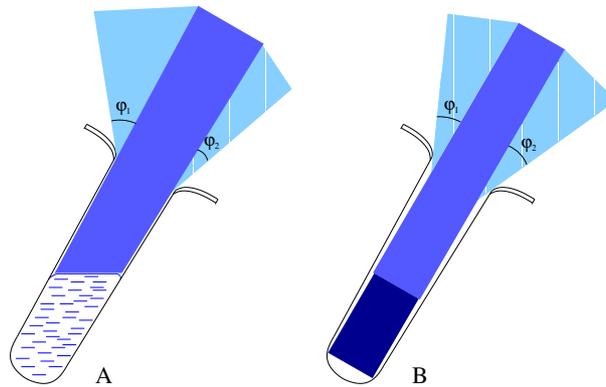


Abbildung 1.18: Für Materialien in flüssiger (A) und fester (B) Phase schematische Verdeutlichung der tiegelapertur- und füllstandsbedingten Flussdichteverteilung.

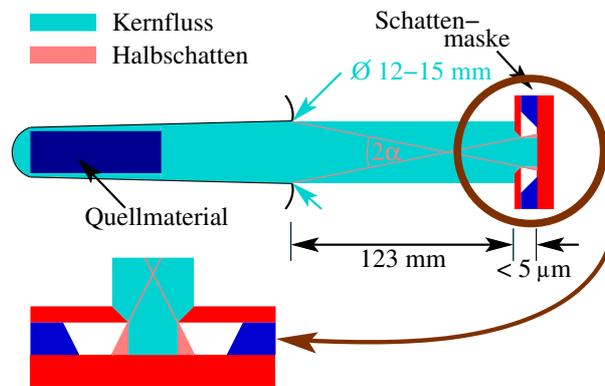


Abbildung 1.19: Der sich in der Maske auswirkende Halbschatten (pink) wird nur durch die Apertur des Tiegels bestimmt.

Die typischen Öffnungsdurchmesser eines Standard-Tiegels liegen je nach Tiegelvolumen bei 12 mm oder 15 mm. Die Füllhöhe der Tiegel variiert abhängig von

der Betriebsdauer. Hierdurch wird die Winkeldichteverteilung des Materials beeinflusst. Abb. 1.20 zeigt die zu erwartende Flusskeule einer in Abb. 1.17 skizzierten Effusionszelle. Der Winkel ϑ beschreibt die Lage bezüglich der Längsachse des Tiegels und die fett gezeichneten schwarzen Kurven die Flussdichteverteilung für verschiedene Quotienten L_0/d_0 . Hierbei ist L_0 der Ofenfüllstand, also der Abstand zwischen dem Material und der Mündungsöffnung und d_0 der Durchmesser der Mündungsöffnung.

Beim typischen Riber-Effusionszellen-Tiegel liegt der Wert für L_0/d_0 im Mittel ungefähr bei zwei, so dass die in Abb. 1.20 rot markierte Dichteverteilung die Form der Flusskeule gut beschreibt.

Wie oben beschrieben wird die Winkeldichteverteilung im wesentlichen durch den Füllstand der Zelle beeinflusst, wobei bei der Verdampfung eines flüssigen Materials eine Asymmetrie der Flusskeule erwartet werden kann, da die Zelle im Allgemeinen schräg bezüglich des Lots verbaut ist (vgl. Abb. 1.18).

Die Geometrie des zu erwartenden Halbschattens wird in guter Näherung jedoch allein von der endlichen Apertur des Tiegels bestimmt. Unter der Annahme, dass das Material nach seiner Sublimation an den Tiegelwänden mehrfach reflektiert werden kann, „sieht“ die Probe neben den direkten Materialstrahlen zusätzliche Strahlen, die unmittelbar von der Mündungsöffnung des Tiegels ausgehen. Somit gibt es, wie in Abb. 1.19 skizziert, einen Kernflussbereich und begrenzt durch den Tiegeldurchmesser einen Halbschatten.

Die Auswirkung des Halbschattens wird in der Schattenmaske selbst ersichtlich. Abb. 1.19 zeigt die geometrische Verteilung des Materialflusses bei rechtwinkligem Einfall des Materials. Bedingt durch die sphärische Anordnung der Zellen und die Möglichkeit des Schwenkens des Probenmanipulators, wird die zweidimensionale Betrachtung des geometrischen Problems schnell unübersichtlich.

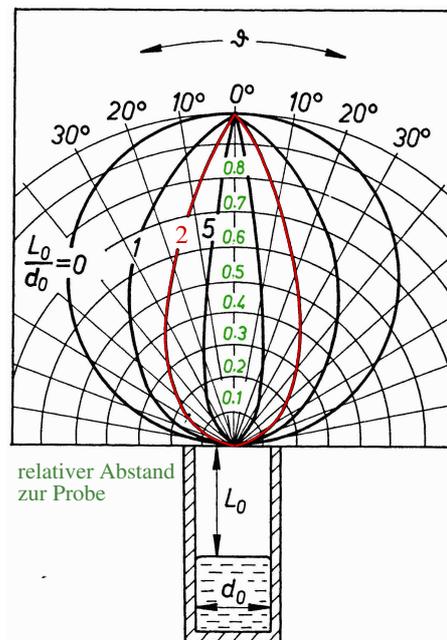


Abbildung 1.20: Quantitative Flussdichteverteilung einer Riber Standard-Effusionszelle [HS89].

Zur Berechnung der Materialdepositionswinkel innerhalb der Schattenmaske wurde ein Mathematica™-Skript geschrieben, das in Anhang C abgedruckt ist. Dieses Skript berechnet für beliebige Manipulatorwinkel die Materialdepositionswinkel bezüglich der Schattenkanten unter der Annahme, dass diese horizontal ausgerichtet sind.

In Abb. 3.7 (Kap. 3.2) wird gezeigt, dass durch die mittels des Mathematica™-Skripts berechneten Materialdepositionswinkel eine reale Probe sehr genau beschreiben. Hierdurch wird ferner eine Aufklärung der Wachstumsmechanismen unterstützt.

1.4.4 Justage der Probe

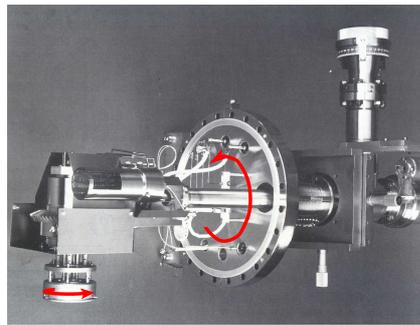


Abbildung 1.21: *Der Riber Manipulator mit Probenhalter. Rote Pfeile markieren die Schwenk- und Rotationsachsen [HS89].*

Winkels θ ebenso ca. 0.5° (vgl. Abb. 1.13). Bezüglich des Winkels ϕ erfolgt die Justage direkt über die Winkelskala des Hauptmanipulators, für den Winkel θ hingegen indirekt über die visuelle Auswertung der Symmetrie des RHEED¹⁰-Beugungsbildes (vgl. Kap. 2.2) der Probe.

Bevor jedoch derartige Wachstumsexperimente stattfinden konnten, wurden zunächst Wachstumsversuche über nur einer Schattenkante durchgeführt. Dies lag zum Einen daran, dass die technologischen Verfahren zur Aperturreduktion noch nicht weit genug gediehen waren und zum Anderen, dass Oberflächendiffusion von Zink und Selen auf der Wachstumsoberfläche untersucht werden musste um die optimale Drahtorientierung bezüglich ausgezeichneter Kristallachsen finden zu können (Kap. 3).

Zur reproduzierbaren Auswertbarkeit der Messungen wurde das Substrat mittels des Manipulators so bezüglich der Effusionszellen ausgerichtet, dass die Winkelhalbierende des Winkels zwischen den beiden beteiligten Effusionszellen senkrecht auf der Probenoberfläche steht (vgl. Abbn. 1.14 u. 1.13).

Hierdurch fallen sowohl Zn als auch Se spiegelsymmetrisch in die Maske und die Halbschattengebiete sind vergleichbar groß (vgl. Abb. 3.7 (Kap. 3.2)).

Die Genauigkeit der Justage beträgt bezüglich des Winkels ϕ ca. 0.5° (vgl. Abb. 1.14) und bezüglich des

¹⁰Reflection High Energy Electron Diffraction

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Neben dem Versuchsaufbau und den notwendigen technologischen Verfahren soll nun in diesem Kapitel zusätzlich eine kurze Einführung in die Theorie der Quantendrähte und -punkte auf der Basis des II-VI Materialsystems gegeben werden, nicht zuletzt um erneut kurz zu motivieren, warum Nanostrukturen überhaupt Sinn machen.

Die Interpretation struktureller Messung mittels hochauflösender Röntgenbeugung an Drahtstrukturen, die während des Wachstums zu relaxieren vermochten, wird erstmals in dieser Arbeit vorgestellt. Die zum Verständnis notwendigen Grundlagen der Röntgenbeugung werden in Kap. 2.5 vorgestellt.

Das "Denken" im reziproken Raum wird zwar den meisten Lesern geläufig sein, jedoch bedürfen die speziellen Eigenschaften während des Wachstums lateral elastisch relaxierender Drähte einer eingehenden Beschreibung der zu erwartenden Effekte. Dies ist insbesondere wichtig um die im Kap. 2.5 vorgestellten Modelle der elastischen Relaxation verstehen zu können.

2.1 Allgemeines

Im Standard-MBE-Prozess werden im Verhältnis zur Schichtdicke lateral beliebig weit ausgedehnte Filmstrukturen, im folgenden Mesen genannt, hergestellt. Wird, durch welches Verfahren auch immer, die laterale Ausdehnung des Halbleiterkristalls auf den Bereich einiger Nanometer begrenzt, so ergeben sich gegenüber der Mesa-Struktur charakteristische Unterschiede.

Dies sind zum Einen die Eigenschaften des Gitters (Kap. 2.3), und die daraus unter anderem resultierenden Eigenschaften der Bandstruktur (Kap. 2.4). Die Bandstruktureigenschaften werden durch optische Verfahren wie Photolumineszenz

(PL) charakterisiert während die Kristallstruktur mittels hochaufgelöster Röntgendiffraktometrie (HRXRD¹) untersucht wurde.

Bereits während des Wachstums werden die entstehenden Schicht in-situ mittels Elektronenbeugung untersucht.

2.2 In-situ-Charakterisierung

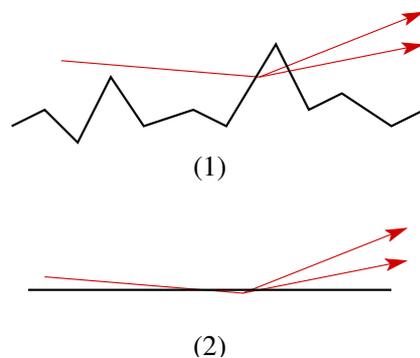


Abbildung 2.1: Bei der Elektronenbeugung muss zwischen Transmissions- (1) und reiner Reflexionsbeugung (2) unterschieden werden.

Zur Kontrolle der Wachstumsbedingungen und zur Vermeidung etwaiger Fehler während des Wachstums wird die sogenannte RHEED-Methode angewendet. Hierbei wird ein scharf fokussierter Elektronenstrahl mit einer Elektronenenergie zwischen 10 und 30 keV unter einem sehr flachen Winkel ($\leq 3^\circ$) auf die Probe gelenkt.

Diese sehr oberflächensensitive Methode erzeugt auf dem gegenüberliegenden Fluoreszenzschirm ein vom Azimutalwinkel abhängiges charakteristisches Beugungsbild, das Aussagen über die Oberflächenrekonstruktion (vgl. Kap. 3.4.2) und den Wachstumsmodus (vgl. Kap. 3.4.1)

sowie die Qualität des Wachstums erlaubt.

Nachdem RHEED eine unerlässliche *in-situ*-Kontrolle für das Wachstum darstellt, jedoch im Allgemeinen „stiefmütterlich“ behandelt wird, sollen an dieser Stelle zumindest die Grundlagen für das Verständnis des RHEED-Beugungsbildes erläutert werden. Ausführliche Darlegungen zu diesem Thema finden sich in [HS89] Kapitel 4.

Anders als der Name der Methode vermuten lässt, handelt es sich bei RHEED nicht nur um ein Reflexionsbeugungsexperiment, sondern abhängig von der Qualität, anschaulich der Rauigkeit, der Oberfläche auch um ein Transmissionsbeugungsexperiment. Abb. 2.1 zeigt einfach illustriert, dass der auf eine raue Oberfläche flach auftreffende Elektronenstrahl Teile der Probe durchstrahlt.

Als Resultat der Transmissionsbeugung ergeben sich Punkte, als Resultat der Reflexionsbeugung Streifen im Beugungsbild. Um dies verstehen zu können, muss zunächst an die Ewald-Konstruktion zur Beschreibung des Beugungsexperiments erinnert werden (vgl. Abb. 2.2).

¹High Resolution XRay Diffraction

Der einfallende Elektronenstrahl²⁾ \vec{k}_i fällt unter einem Winkel ω auf die Probe. Der Auftreffpunkt definiert gleichzeitig den Koordinatenursprung 000 des reziproken Raumes. In der Ewald-Konstruktion wird nun der Vektor des unter dem selben Winkel ω ausfallenden Strahls \vec{k}_s an den Anfang des Vektors \vec{k}_i parallelverschoben. Der $\angle(\vec{k}_i, \vec{k}_s)$ heißt 2Θ und ist entsprechend der geometrischen Konstruktion gerade der doppelte Einfallswinkel ω .

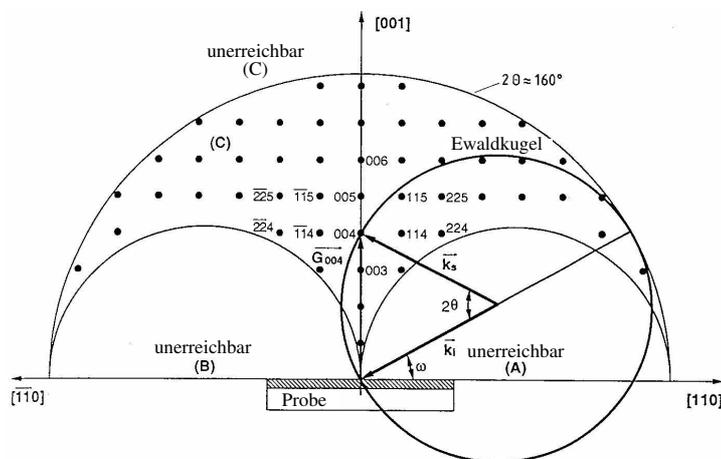


Abbildung 2.2: Ausschnitt des reziproken Raumes zur Veranschaulichung der Ewald-Konstruktion. Diese ist gleichermaßen für Elektronen- wie Röntgenbeugung anwendbar.

Wenn auch nicht streng physikalisch formuliert, so muss dennoch bedacht werden, dass das Beugungsexperiment nicht an der Oberfläche der Probe stattfindet, sondern an Netzebenen, die nicht zwingend parallel zur Oberfläche verlaufen müssen (vgl. Kap. 4).

Unter der Voraussetzung elastischer Streuung sind die Vektoren $\vec{k}_{i,s}$ gerade gleich lang. Ferner genügt zur Detektion eines Signals nicht allein die Erfüllung der Beugungsbedingung, sondern der gebeugte Strahl muss die Probe auch wieder in die obere Halbebene verlassen. Es ergibt sich somit ein durch die Halbkugeln (A), (B) und (C) begrenzter Ausschnitt des reziproken Raumes. Nur dieser ist dem Beugungsexperiment zugänglich.

Wird im Rahmen des Beugungsexperiments ein periodisches, drei-dimensionales Gitter betrachtet, wie beispielsweise ein Volumenkristall, so ergeben sich im Beugungsdiagramm Reflexe, wenn die Ewaldkugel auf einen reziproken Gitterpunkt

²⁾Die Beschreibung gilt in gleicher Weise auch für die Beugung eines Photonenstrahls.

trifft, also die Beugungsbedingung erfüllt wird. Es ist von sogenannten Bragg- oder Lauereflexen die Rede. Bei der Transmissionsbeugung (vgl. Abb. 2.1 (1)) ist genau dies der Fall. Das Resultierende RHEED-Beugungsmuster zeigt Punkte, wie sie bei der Beugung an einem Volumenkristall zu erwarten sind.

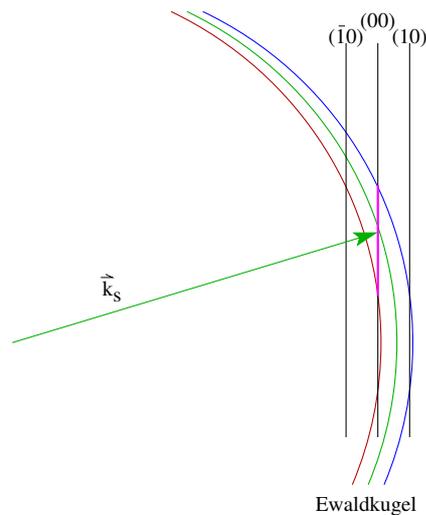


Abbildung 2.3: Ewald-Konstruktion für den zwei-dimensionalen Fall. Wegen des nicht monochromatischen Elektronenstrahls wird die Beugungsbedingung für eine Vielzahl von Punkten auf einer Ewald-Stange erfüllt (Magenta). Das resultierende Beugungsbild ist somit ein Streifenmuster.

Die beobachteten Reflexe sind nicht scharf sondern in einer Richtung elongierte Punkte. Eine Ursache hierfür ist die zwar zwei-dimensionale aber nicht perfekte Oberfläche des Kristalls. Je nach Wachstumsbedingungen und Beschaffenheit des „rohen“ Substrats bilden sich während des Wachstums unterschiedliche Domänengrößen aus. Deren Beugungsreflexe variieren in ihrer Lage bezüglich einander, was zu einer Elongation der Reflexe führt.

Einen weiteren Grund bedingt das Verfahren der Erzeugung des Elektronenstrahls: Die Geschwindigkeit der Elektronen ist maxwellverteilt. Um in der Beschreibung der Abb. 2.3 zu verbleiben: Die durch die Vektoren $\vec{k}_{1,s}$ aufgespannte Ewald-Kugel hat bedingt durch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen eine endliche „Dicke“. Somit sind die Schnittmengen der Ewald-Stangen mit der Ewald-Kugel keine scharfen, sondern elongierte Punkte (Striche).

Bei der Reflexionsbeugung streift hingegen der RHEED-Strahl die Probe (vgl. Abb. 2.1 (2)) und detektiert somit nur Oberflächen- und keine Volumeneigenschaften. Der Übergang vom dreidimensionalen Volumenkristall zur zwei-dimensionalen Oberfläche delokalisiert den reziproken Gitterpunkt zu einer Linie, einer sogenannten Ewald-Stange.

Dies ist aber noch nicht die Erklärung für die Beobachtung eines „streifigen“ RHEED-Beugungsbildes. Abb. 2.3 zeigt einen Ausschnitt analog zu Abb. 2.2 für den Fall eines zwei-dimensionalen Problems.

Die durch die Vektoren $\vec{k}_{1,s}$ aufgespannte Ewald-Kugel erfüllt die Beugungsbedingung nun jeweils an Schnittpunkten mit den Ewald-Stangen. Das zu erwartende RHEED-Muster sind somit erneut Punkte, die auf einem Kreisbogen angeordnet sind.

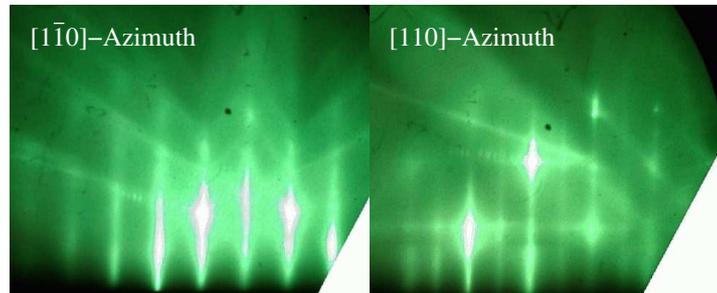


Abbildung 2.4: Rheedbild einer 2×1 -Se-reich rekonstruierten ZnSe-Oberfläche bei Wachstumstemperatur ($280\text{ }^{\circ}\text{C}$). Um die Linien besser voneinander trennen zu können, wurde für das rechte Bild die Beschleunigungsspannung reduziert und somit die Wellenlänge der Elektronen vergrößert. Daher ist die Skalierung der Aufnahmen nicht vergleichbar.

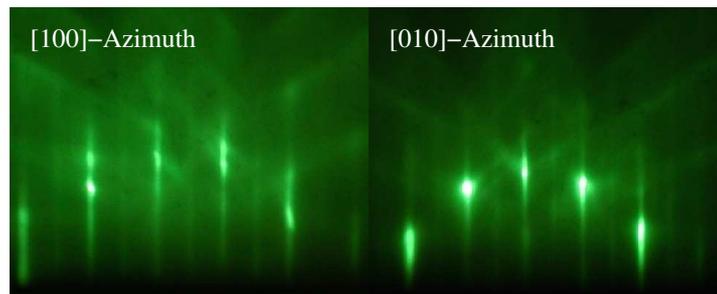


Abbildung 2.5: Rheedbild einer 2×2 -Zn-reich rekonstruierten ZnSe-Oberfläche bei Wachstumstemperatur ($280\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Skalierung der Aufnahmen ist nicht vergleichbar.

Ein typisches Rheedbild für eine 2×1 -Se-reiche Rekonstruktion ist in Abb. 2.4 gezeigt. In beiden Bildern zu erkennen sind auf Kreisbögen angeordnete Strichmuster. Im $[110]$ -Azimut ergibt sich durch die zusätzliche Symmetrie der Se-Dimere sogenannte Rekonstruktionslinien zwischen den Hauptreflexlinien. Diese halbieren genau den Abstand zwischen den Hauptreflexen, da sie im Realraum gerade die doppelte Periode des Kristallgitters haben.

Analog, aber nicht ganz so einfach, lässt sich Abb. 2.5 erklären: Die Zn-reiche Oberfläche ist nur mit einer halben Monolage Zn bedeckt. Diese Oberfläche ist sowohl in $[100]$ - als auch in $[010]$ -Richtung symmetrisch, wie in Abb. 3.10 in Kap. 3.4.2 gezeigt. Eine Verdoppelung der Periode lässt sich aus dem dort gezeig-

ten Realraumbild nicht unmittelbar ableiten. Nur eine 1×1 Rekonstruktion wäre direkt erklärbar. Beim Übergang in den reziproken Raum wird jedoch im $[100]$ - und $[010]$ -Azimut eine zweifach rekonstruierte Oberfläche erkennbar. Genauere Betrachtungen hierzu finden sich in [OHY⁺99; Gun01].

2.3 Kristallstruktur

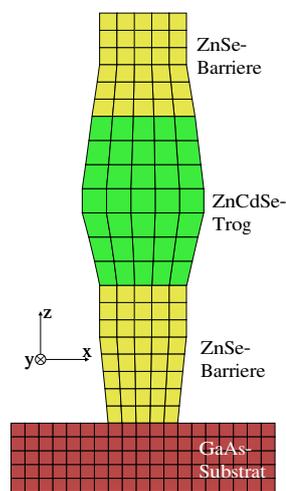


Abbildung 2.6: Schematisches Bild einer ZnCdSe/ZnSe Drahtstruktur. Die Proportionen sind mit Rücksicht auf den darzustellenden lateralen elastischen Relaxationsvorgang übertrieben dargestellt.

Film haben die Elementarzellen keine Möglichkeit in lateralen Richtungen zu entspannen. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Schichtdicke immer mehr Verspannungsenergie in den Kristall eingebaut wird. Nach Erreichen der sogenannten kritischen Schichtdicke, die von J. W. Matthews und A.E. Blakeslee [MB74] 1974 eingeführt wurde, beginnt der Kristall Verspannungsenergie durch den Einbau von Versetzungen abzubauen (vgl. auch [Ebe97]).

Nachdem das Wachstum durch die Schattenmaske lateral begrenzt stattfindet, kann erwartet werden, dass das Material bereits während des Wachstums lateral, im Falle eines Drahtes also sowohl senkrecht zum Draht als auch parallel zur Wachstumsrichtung, elastisch relaxieren kann. Dies legt ferner nahe, dass hinreichend schmale Drähte ausschließlich elastisch relaxieren sollten und somit ohne den Einbau von

Ein Großteil der Arbeit befasst sich mit dem Wachstum von ZnCdSe/ZnSe-Quantentrogstrukturen auf (001) -GaAs-Substraten. Das binäre Barrierematerial ZnSe mit einer Gitterkonstanten von $a_{\text{ZnSe}} = 5.6684 \text{ \AA}$ ist gegenüber GaAs ($a_{\text{GaAs}} = 5.6533 \text{ \AA}$) zu 0.27% fehlgepasst [Reß98]. Somit wächst ZnSe verspannt auf das GaAs-Gitter. Da $a_{\text{GaAs}} < a_{\text{ZnSe}}$, ist das Gitter in lateralen Richtungen (xy) kompressiv, in vertikaler (z) Richtung tensil verspannt.

Da sich aus historischen Gründen bei der Nomenklatur die Verspannung nur auf die Richtung senkrecht zur Wachstumsrichtung bezieht, spricht man beim GaAs-ZnSe-System von einem kompressiv verspannten System.

In einem mittels des Standard-MBE-Prozesses aufgewachsenen

Versetzungen weit größere Schichtdicken erreicht werden könnten, als bei einer lateral ausgedehnten Schicht.

Des weiteren lässt sich hieraus die Vorstellung ableiten, dass möglicherweise die Gitterzellen am Rand des Drahtes mehr Verspannungsenergie elastisch abbauen können als die in der Mitte des Drahtes. Zu erwarten ist somit ein laterales Verspannungsfeld, das natürlich auch die physikalischen Eigenschaften der Drahtstruktur beeinflusst [CT95; NGD⁺98].

Die prinzipielle Vorstellung von einer solchen Drahtstruktur ist in Abb. 2.6 gezeigt. Das Bild ist in jeder Hinsicht stark vereinfacht und soll lediglich eine bildliche Vorstellung von den Auswirkungen der jeweiligen Teilrelaxationen geben. Hier ist sowohl ein kompressiv wie auch ein tensil verspannter Quantentrog angenommen worden.

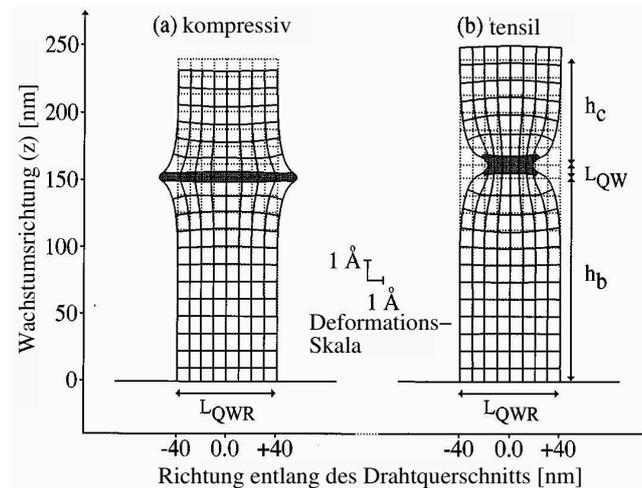


Abbildung 2.7: Zur Beschreibung der Auswirkung elastischer Relaxationsphänomene aus [NGD⁺98] entnommene Zeichnung zweier Quantendrahtstrukturen, einmal mit kompressiv und einmal mit tensil verspanntem Quantentrog.

Zur Diskussion des Problems wird Abb. 2.7 aus [NGD⁺98] angeführt. Hier ist die Auswirkung einer lateralen elastischen Relaxation eines Quantendrahtsystems einmal kompressiv (a) und einmal tensil (b) verspannt gezeigt. Die Längenbezeichnungen für Breite und Dicke des Trog sowie der einhüllenden Barrieren werden für die folgende Beschreibung verwendet.

Die Quantentröge bauen Verspannungsenergie ab, indem die Atome der Elementarzelle lateral so verrücken, dass sich die Gesamtenergie des Systems verringert. Während sie dies tun „ziehen“ sie ferner am einhüllenden Barrierematerial und übertragen somit Verspannung auf die in vertikaler Richtung umgebenden

Schichten. Wächst die Struktur, wie im Fall des Wachstums durch Schattenmasken, bereits in der Form eines Drahtes, so vermag die laterale elastische Relaxation die plastische Relaxationswahrscheinlichkeit auf Grund der zuvor beschriebenen lateralen Relaxation und der somit geringeren Gesamtenergie des Systems zu reduzieren.

Zur mathematischen Beschreibung der Verspannung eines Halbleiterkristalls wird in [Nye57] der Verspannungstensor $\hat{\epsilon}$ definiert. In [NGD⁺98] (vgl. auch Dissertation von Tilmar Kümmell [K99]) wurde das Verspannungsfeld für verschiedene Strukturen tensil und kompressiv verspannter Quantentröge eingebettet in Drahtstrukturen simuliert. Diese Drahtstrukturen sind analog der in den Abbn. 2.6 u. 2.7 gezeigten Drähten geformt (senkrechte Seitenflanken).

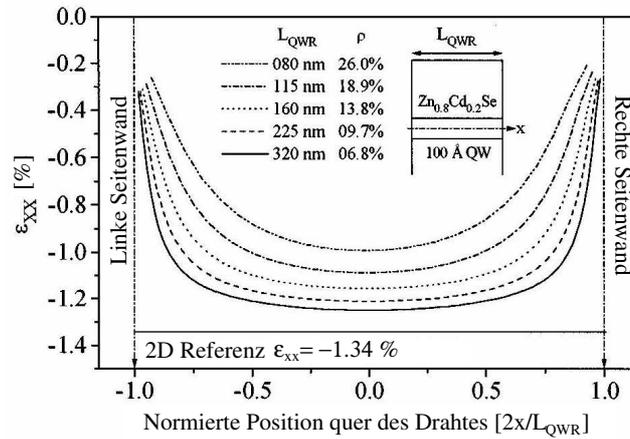


Abbildung 2.8: Simulation des Verspannungsfeldes in verschieden breiten $Zn_{0.8}Cd_{0.2}Se$ -Quantendrähten senkrecht zur Drahtrichtung (ϵ_{xx}) verglichen mit einer 2D-Referenz — aus [NGD⁺98].

Zunächst wird vereinbart, dass der Draht entlang der y -Richtung eines kartesischen Koordinatensystems ausgedehnt ist. Die x -Richtung soll entlang der Breite und somit die z -Richtung entlang der Höhe des Drahtes, also der Wachstumsrichtung, orientiert sein. Hiermit beschreibt das Element ϵ_{xx} des Verspannungstensors $\hat{\epsilon}$ die Verspannung in Richtung der x -Achse, senkrecht zum Draht; das Element ϵ_{zz} die Verspannung in Richtung der z -Achse, der Wachstumsrichtung. Da der Draht in y -Richtung als unendlich ausgedehnt angesehen werden kann, kann $\epsilon_{yy} = \text{konst.} \forall (x/L_x)$ gesetzt werden.

Abb.2.8 zeigt die in lateraler Richtungs senkrecht zum Draht zu erwartenden Effekte ϵ_{xx} für verschieden breite $Zn_{0.8}Cd_{0.2}Se$ -Quantendrähte. Der Parameter zur Beschreibung, der in das System eingeprengten Verspannung ρ ist aus didaktisch

wenig wertvollen Überlegungen als

$$\rho = 1 - \frac{\varepsilon_{xx}^0}{\varepsilon_{||}} \quad (2.1)$$

definiert. Hierbei ist ε_{xx}^0 die Verspannung ε_{xx} in der Mitte des Drahtes und $\varepsilon_{||}$ die laterale Deformation der Volumenstruktur. Somit ergibt sich entgegen des aus der Röntgenstrukturanalyse bekannten Relaxationsparameters γ (vgl. Abschn. 2.5, S. 45) genau das umgekehrte Verhalten: $\rho = 0 \hat{=} \gamma = 1$ ($\rho \hat{=}$ Verspannungsgrad; $\gamma \hat{=}$ Relaxationsgrad).

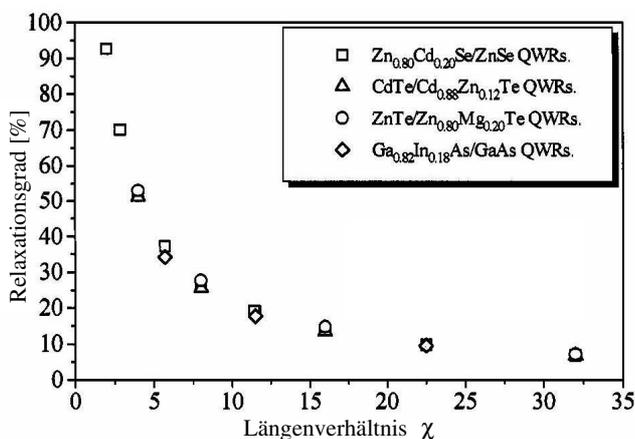


Abbildung 2.9: Aufgetragen ist der Relaxationsgrad über das Verhältnis aus Trogbreite zu Trogdicke (Gl. 2.2). Unabhängig vom Materialsystem und dem Vorzeichen der Verspannung zeigen die Proben das selbe Verhalten.

Nachdem die Längen h_c und h_b (vgl. Abb. 2.7) wesentlich größer als L_{QW} sind, wird die den Verspannungsgrad ρ wesentlich beeinflussende Größe gerade das Verhältnis

$$\chi = \frac{L_{QWR}}{L_{QW}} \quad (2.2)$$

sein. Abb. 2.9 zeigt die Abhängigkeit des Verspannungsgrades vom Längenverhältnis Quantentrogbreite zu Quantentrogdicke (vgl. Gl. 2.2) für in binäres Barrierematerial eingebettete Quantentröge aus II-VI- und III-V-Materialien. Interessanterweise zeigen sowohl kompressiv als auch tensil verspannte Systeme ein qualitativ gleichartiges Verhalten.

Das kompressiv verspannte (negatives Vorzeichen von ϵ_{xx}) $\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Se}$ Trogmaterial relaxiert zum Drahttrand immer mehr hin zu seiner Volumengitterkonstante (vgl. Abb. 2.8). Der Grad der Verspannung in der Drahtmitte kommt mit wachsender Drahtbreite (L_{QWR}) immer näher an den Wert für den biaxial verspannten 2D-Trog des Volumenmaterials.

Entsprechend der Erwartungen ist der Kristall am Drahttrand bei Weitem am stärksten elastisch relaxiert, aber auch in der Drahtmitte ist der Relaxationsgrad selbst bei $L_{QWR} = 320$ nm breiten Drähten gegenüber dem identisch zusammengesetzten 2D-Trog des Volumenmaterials deutlich erhöht.

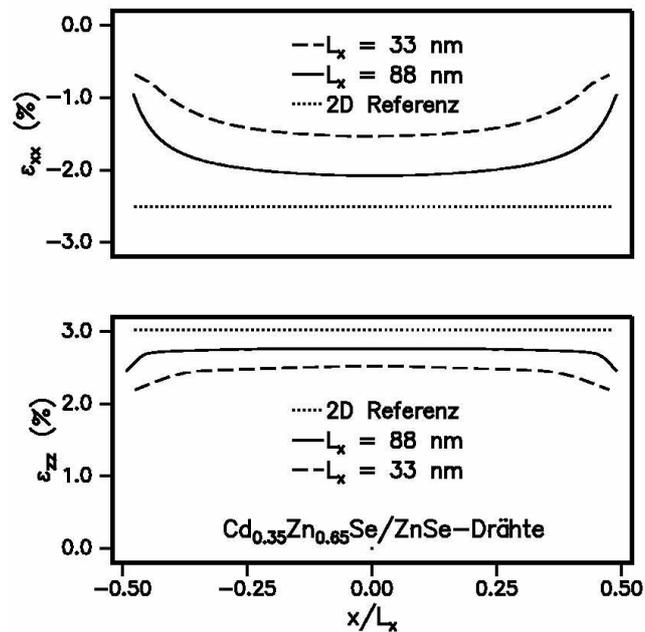


Abbildung 2.10: Simulation des Spannungsfeldes zweier verschieden breiter $\text{ZnCdSe}/\text{ZnSe}$ -Drahtstrukturen im Vergleich zum Volumenmaterial. Die z -Position ist die Mitte des Quantentrog. (aus [K99])

Die aus der Arbeit [K99] entnommene Abb. 2.10 zeigt eine zu Abb. 2.8 vergleichbare Simulation zusätzlich für die z -Richtung (ϵ_{zz} , vgl. unteren Teil der Abb. 2.10). Hier ergibt sich qualitativ dasselbe Verhalten des Systems wie in x -Richtung. Auf Grund der tensilen Verspannung ist das Vorzeichen hier umgekehrt.

Die diesen Rechnungen zu Grunde liegende Drahtgeometrie beschreibt eine rechteckförmige Struktur mit zwei Seitenflanken in $[100]$ -Richtung. Eine Geometrie,

wie sie bei nasschemischen Verfahren und beim Trockenätzen von Strukturen auf (001)-Substraten entsteht.

Beim Wachstum durch Schattenmasken verhält sich das System jedoch anders. Es entsteht ein trapezförmiger Drahtquerschnitt, so dass die o.g. Rechnungen nicht unbedingt übertragbar sind. Ferner gilt es zu beachten, dass geätzte Strukturen nominell pseudomorph³⁾ aufgewachsen werden. Die elastische Relaxation kann somit erst nach dem Ätzen der Struktur eintreten. In Schattenmasken hingegen wächst das Schichtsystem von Anfang an lateral begrenzt und vermag sich somit bereits während des Aufwachsens lateral elastisch zu entspannen. Kap. 4 beschreibt anhand der hochaufgelösten Röntgenstrukturanalyse die Auswirkung der elastischen Relaxation auf die kristalline Struktur.

2.4 Bandstruktur

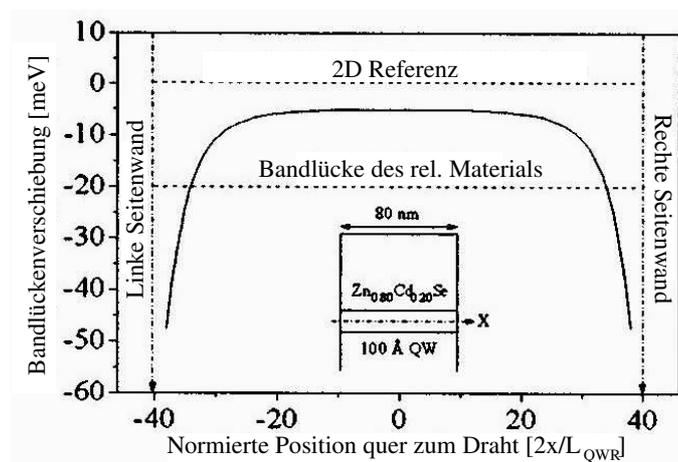


Abbildung 2.11: Verschiebung der Bandlücke bedingt durch die elastische Relaxation eines kompressiv verspannten ZnCdSe-Quantentrogs in einer ZnSe-Matrix [NGD⁺98].

Als Fortsetzung des Kapitels der strukturellen Eigenschaften, die die Bandstruktur signifikant mitbestimmen, soll hier zunächst unter Vernachlässigung von Quantisierungseffekten die zu erwartende Rotverschiebung der Photolumineszenz diskutiert werden.

³vollständig verspannt

Wie bereits im vorangegangenen Kap. 2.3 beschrieben, führt die laterale Strukturierung des Halbleiters zu einer Verzerrung des Kristallgitters insbesondere in lateralen Richtungen. Der sich lateral ausbildende Verspannungsgradient hat natürlich Einfluss auf die Bandstruktur des Systems.

Der Abbau von Verspannungsenergie induziert eine Verschiebung des fundamentalen Bandunterschieds zwischen Valenz- und Leitungsband und damit eine Änderung der Wellenlänge der Lumineszenz der Proben.

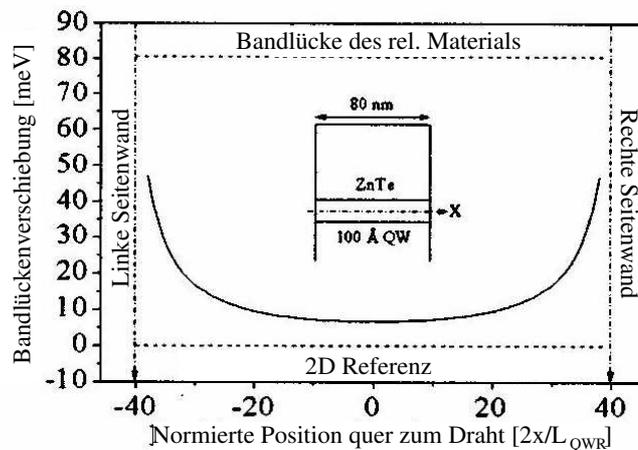


Abbildung 2.12: Verschiebung der Bandlücke bedingt durch die elastische Relaxation eines tensil verspannten ZnTe-Quantentrogs in einer $Zn_{0,8}Mg_{0,2}Te$ -Matrix [NGD⁺98].

Abb. 2.11 zeigt, dass die für kompressiv verspannte Quantentröge zu erwartende Energieverschiebung negativ ist, dementsprechend eine Rotverschiebung der Lumineszenz eintreten sollte. Bei tensil verspannten Systemen hingegen (vgl. Abb. 2.12) tritt folgerichtig zu der Argumentation in Kap. 2.3 eine Blauverschiebung der Lumineszenz ein.

Wird die Ausdehnung einer Schicht in irgendeiner Richtung so klein, dass sie die Größenordnung der Ausdehnung der Wellenfunktion der Ladungsträger des Halbleiters erreicht, so treten auf Grund der Dimensionsreduktion Quantisierungseffekte auf. Zum Einen wird die Lumineszenzausbeute des Materials erhöht (vgl. Kap. 1.2), zum Anderen ergibt sich durch die nun merkliche Verschiebung der Subbänder der Potentialtopfstruktur eine Blauverschiebung der Lumineszenz.

In der Arbeit von Hubert Straub [Str97] ist die Energieverschiebung für verschiedenen breite kompressiv verspannte II-VI-Quantendrähte und -punkte untersucht. Abb. 2.13 zeigt mit kleiner werdender lateraler Ausdehnung zunächst die erwartete Rotverschiebung des Emissionsmaximums und schließlich ab einer lateralen

Ausdehnung von weniger als 60 nm eine zunehmende Blauverschiebung der Lumineszenz.

Entsprechend dieser Messungen lässt sich eine für die in Kap. 3.5.3 wichtige Aussage treffen, dass durch die elastische Relaxation eine maximale Rotverschiebung der Photolumineszenz von nicht mehr als 10 meV gegenüber der 2D-Referenz zu erwarten ist.

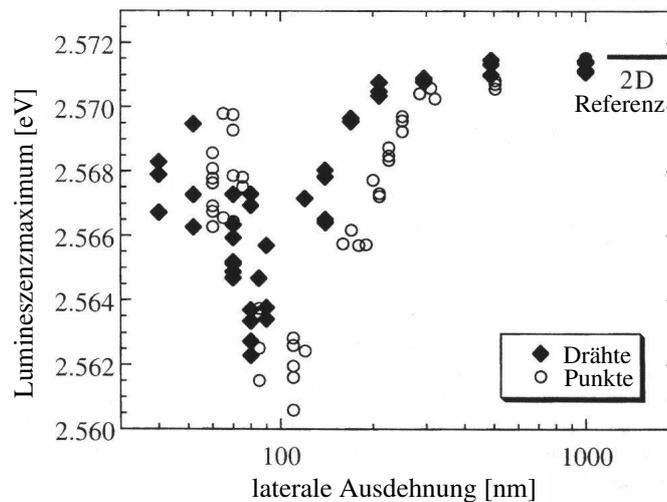


Abbildung 2.13: Aufgetragen ist das Lumineszenzmaximum für verschiedene kompressiv gespannte Draht- und Punktstrukturen. Mit absteigender lateraler Ausdehnung ist bis 60 nm eine Relaxationsrotverschiebung zu beobachten. Erst danach setzt eine Blauverschiebung durch Quantisierungseffekte ein [Str97].

2.5 Bestimmung der Kristallstruktur

Typische Strukturanalysen an Halbleiterkristallstrukturen erfolgen mittels hochauflösender Röntgenbeugung (HRXRD). Eine ausführliche Einführung in Röntgenbeugung kann an dieser Stelle nicht erfolgen. Der Leser wird gebeten diese Informationen einschlägiger Literatur [BR96; Reß98; Ger99] zu entnehmen.

Dieser Abschnitt soll kurz erläutern, welche wesentlichen Informationen aus reziproken Gitterkarten, die bei verschiedenen Reflexen aufgenommen werden, entnommen werden können.

Hierzu werden Richtungen und die Lage von Punkten im reziproken Raum anhand eines symmetrischen und eines asymmetrischen Röntgenreflexes diskutiert.

2.5.1 Zwei ausgewählte Reflexe

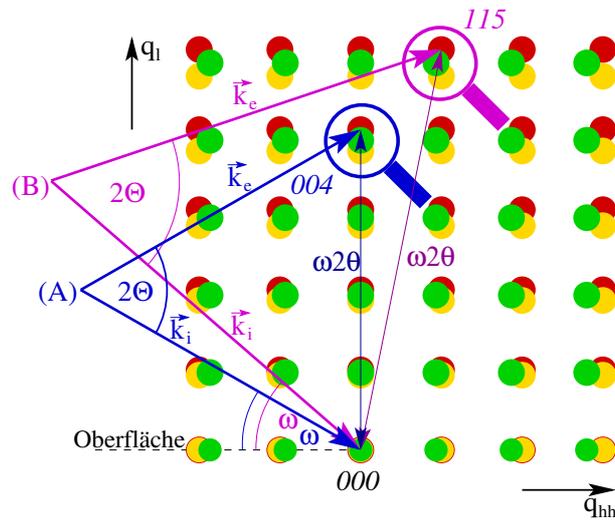


Abbildung 2.14: (A) 004 - vs. (B) 115 -Reflex. Die roten Punkte beschreiben das Substrat im reziproken Raum, die gelben die pseudomorph gespannte und die grünen Punkte die vollständig plastische relaxierte Schicht. Da auf der Abzisse die Richtung q_{hh} aufgetragen ist, muss der laterale Abstand der Punkte mit $\sqrt{2}$ skaliert werden.

Bereits in den vorhergehenden Kapiteln (vgl. Kap. 2.3) wurde von der lateralen elastischen Relaxation der durch die Schattenmaske gewachsenen Drahtstruktur ausgegangen. Zur Aufklärung der Kristallstruktur muss folglich ein Röntgenreflex gefunden werden, der neben vertikalen auch laterale Gitterkonstanten misst.

Abb. 2.14 soll anhand des reziproken Raumes den Unterschied zwischen einem symmetrischen 004 - und einem asymmetrischen 115 -Reflex verdeutlichen. Zu sehen ist der reziproke Raum, der zur Veranschaulichung in die hhl -Ebene projiziert ist.

Die roten Kreise stehen stellvertretend für das Substrat (GaAs). Für die Schicht, z.B. ZnSe wurden die gelben und grünen Kreise verwendet. Sie beschreiben die Extrema der möglichen Relaxationszustände.

Während ZnSe auf GaAs wächst, zwingt das Substrat der Schicht zunächst seine laterale Gitterkonstante auf, d.h. die ZnSe-Schicht ($a_{\text{GaAs}} < a_{\text{ZnSe}}$) wird lateral auf die Gitterkonstante von GaAs komprimiert und vertikal tensil gespannt (vgl. Kap. 2.3). Dieser sogenannte pseudomorphe Fall wird in den Abbn. 2.14, 2.15 und 2.16 repräsentiert durch die gelben Punkte.

Ist der Kristall nach der Überschreitung der kritischen Schichtdicke vollständig relaxiert, ergibt sich die durch die grünen Punkte beschriebene Situation, dass die aufgewachsene Schicht ihre charakteristische Gitterkonstante angenommen hat. Das von den grünen Punkten aufgespannte Gitter ist somit wieder kubisch.

Der blau eingezeichnete 004 -Reflex beschreibt einen symmetrischen Reflex, zumindest für die in dieser Arbeit betrachteten Strukturen. Ein Reflex heißt symmetrisch, wenn die beugenden Netzebenen parallel zur Oberfläche des Kristalls verlaufen. Bei den verwendeten 001 -Substraten sind also all jene Reflexe symmetrisch, für die gilt: $h = k = 0$.

Abb. 2.15 zeigt den heraus vergrößerten Bereich der blauen Lupe aus Abb. 2.14. Da der Reflex symmetrisch ist, bleibt der Reflex der relaxierten Schicht, beschrieben durch den grünen Punkt, in q_l -Richtung oberhalb der pseudomorphen Schicht (gelber Punkt) ohne jegliche Verschiebung in lateralen Richtungen, also bei $h = k = 0$. Eine

Messung in $\omega 2\Theta$ -Richtung beschreibt für den Fall eines 004 -Reflexes eine Gerade in q_l -Richtung, somit in Richtung der Oberflächennormalen des (001) -Substrates. Der entsprechend der Bragg-Bedingung gemessene Netzebenenabstand

$$2d_{hkl} \sin(\Theta) = \lambda \quad (2.3)$$

beschreibt normiert auf die Reflexindizes somit lediglich die vertikale Gitterkonstante des gemessenen Systems. Eine Aussage über die Änderungen der lateralen Gitterkonstante kann somit nicht getroffen werden.

Die magentafarbene Lupe aus Abb. 2.14 illustriert eine bezüglich der q_l -Richtung schiefwinklig verlaufende Relaxationsgerade, braun dargestellt. Offenbar findet sich, gegeben durch den Netzebenen-Neigungswinkel ϕ , der Reflex des relaxierten Gitters (grüner Punkt) innerhalb der hhl-Ebene verschoben. Bedingt durch die Geometrie des Experiments liegt die $\omega - 2\Theta$ -Richtung nun nicht mehr parallel der Oberflächennormalen der Struktur sondern ist für $h=k$ um den Winkel

$$\tan(\phi) = \sqrt{2} \frac{h}{l}, \quad (2.4)$$

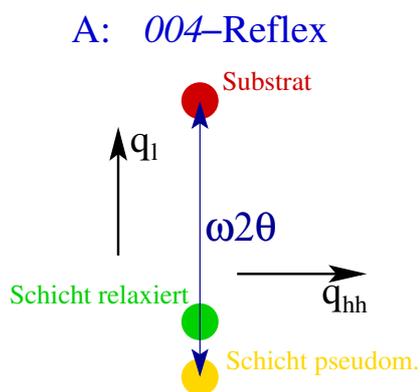


Abbildung 2.15: Schema des 004 -Reflexes. Für beliebige Relaxationszustände ändert sich die laterale Koordinate des Reflexes nicht.

also im Fall des 115 -Reflexes um $\phi = 15.79^\circ$ bezüglich der q_l -Richtung geneigt. Der mittels einer Beugungsmessung ermittelte Netzebenenabstand hat nun durch den Neigungswinkel ϕ gewichtete Anteile lateraler und vertikaler Gitterkonstanten.

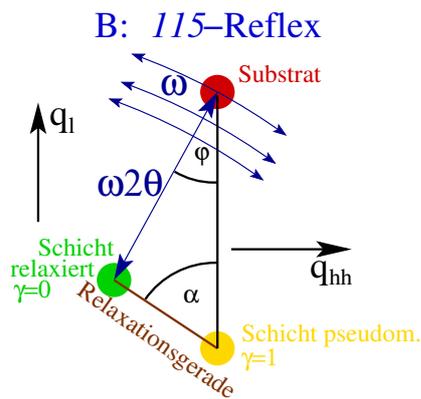


Abbildung 2.16: Die Netzebene eines sog. asymmetrischen Reflexes ist um dem Winkel ϕ bzgl. der Oberflächennormale (Wachstumsrichtung) geneigt.

den Flächen der Elementarzellen 90° bleiben, also keine trikline Verzerrung des Gitters vorliegt.

Im Realraum nimmt das Kristallgitter sowohl in vertikaler wie auch in lateraler Richtung seine relaxierte Gitterkonstante an. Die Änderung der lateralen Gitterkonstanten führt im reziproken Raum zu einer Verschiebung des Schichtreflexes in $[HH0]$ -Richtung. Die Änderung der vertikalen Gitterkonstante führt, wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts beim symmetrischen Reflex beschrieben, zu einer Verschiebung des Reflexes in $[001]$ -Richtung. Die Verschiebung des Schichtreflexes während der Relaxation erfolgt auf der geraden Verbindungslinie zwischen dem Punkt für das pseudomorphe Gitter (gelb) und dem Punkt für das relaxierte Gitter (grün) auf der sogenannten Relaxationsgeraden (braun) (vgl. Abb. 2.16).

Die Lage des Beugungsreflexes auf der Relaxationsgeraden wird als der Relaxationszustand der Schicht bezeichnet. So kann der Relaxationszustand durch den sogenannten Verspannungsparameter γ quantifiziert werden. Per Definitionem gilt für den pseudomorphen Fall $\gamma = 1$ und für den Fall vollständiger Relaxation $\gamma = 0$.

Für einen bestimmten Reflex wird der Neigungswinkel α der Relaxationsgeraden gegenüber der q_l -Richtung ausschließlich durch die elastischen Konstanten des Kristalls festgelegt. Durch die kubisch flächenzentrierte Symmetrie des

Beim Überschreiten der kritischen Schichtdicke (vgl. Kap. 2.3) beginnt der Kristall Verspannungsenergie durch den Einbau von Versetzungen abzubauen. An der Lage des pseudomorphen Reflexes (gelb) und des vollständig relaxierten Reflexes (grün) wird erkennbar, dass mit einsetzender Relaxation der Schichtreflex auf der Relaxationsgeraden zu „wandern“ beginnt.

Bildlich gesprochen nehmen zunächst Teile der verspannten Gitterzellen, bei hinreichend hoher Schichtdicke schließlich alle Gitterzellen der aufwachsenden Schicht, ihre ideale, hier kubische, Form an. Diese Modellvorstellung gilt so lange wie durch die Verspannung des Kristalls die Winkel zwischen

Zinkblende-Kristalls verbleiben drei von Null verschiedene Elemente der Transformationsmatrix [Nye57]. Unter der Annahme, dass die pseudomorphe Schicht rein elastisch verspannt ist, kann der Winkel aus den elastischen Konstanten durch

$$\tan(\alpha) = -\tan(\phi) \frac{c_{11}}{2c_{12}}. \quad (2.5)$$

beschrieben werden.

2.5.2 Die reziproke Gitterkarte

Um Zahlenwerte für den Verspannungsparameter γ ermitteln zu können, werden sogenannte reziproke Gitterkarten aufgenommen, die bedingt durch das Experiment entlang der Winkelachsen des Goniometers aufgenommen werden. Hierbei werden mit geeigneter Winkelauflösung eine Schar von ω -Messungen für verschiedene Winkel $\omega - 2\Theta$ aufgenommen. Somit kann in einer Umgebung des Substratreflexes, auf den die Probe typischerweise justiert ist, der gesamte reziproke Raum abgetastet werden.

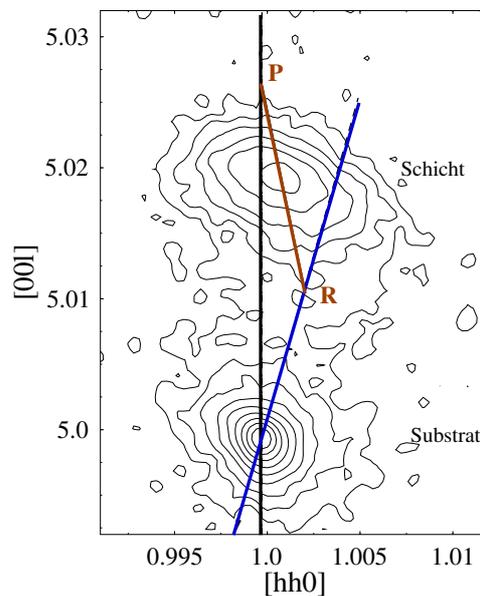


Abbildung 2.17: $11\bar{5}$ -Reflex einer teilweise relaxierten Standard-MBE-Probe.

Abb. 2.17 zeigt beispielhaft die reziproke Gitterkarte einer teilrelaxierten flächigen II-VI-Standard-MBE-Probe. Das aufgewachsene Schichtmaterial hat in die-

sem Fall eine kleinere Gitterkonstante als das Substrat, weshalb der Schichtreflex bei größeren l -Werten im reziproken Raum zu finden ist. Die schwarze senkrechte Linie beschreibt die l -Richtung, die parallel mit der q_z -Richtung in die Richtung der Oberflächennormalen der Probe verläuft. Die blaue Gerade ist in einem Winkel ϕ (vgl. Gl. 2.4) bezüglich der q_z -Richtung bzw. in $\omega 2\Theta$ -Richtung geneigt. Die braune Linie (vgl. Abb. 2.17) beschreibt die Relaxationsgerade.

Genau auf dieser Relaxationsgeraden liegt erwartungsgemäß der Reflex der teilrelaxierten Schicht. In diesem Beispiel ist der Abstand des Schicht-Reflexes vom Punkt R um einen Faktor 0.6 kleiner als die Länge der Relaxationsgeraden (RP). Es ist daher $\gamma = 0.6$ für diese Schicht.

Ist diese Schicht eine Drahtstruktur, also nicht lateral über viele Millimeter ausgeht, sondern nur wenige Mikrometer oder gar Nanometer breit, so führen zusätzliche elastische Relaxationsphänomene zu einer Verschiebung des Schichtreflexes von der Relaxationsgeraden. Durch die Verwendung eines auf Monte-Carlo-Simulation basierenden Verfahrens, das im Kapitel 4 vorgestellt wird, ist eine qualitative Erklärung des elastischen Relaxationsphänomens auf der Grundlage der Messungen möglich.

Kapitel 3

II-VI-Epitaxie

Zu Beginn der Epitaxieexperimente standen nur verhältnismäßig große Schattenmasken, Masken mit Aperturen im Bereich von $40\ \mu\text{m}$ und mehr, zur Verfügung. Mittels dieser Masken war die Epitaxie von Nanostrukturen zunächst nicht denkbar. Somit wurden anfänglich Ziele verfolgt, die Aufschluss über die elementaren Eigenschaften des Wachstums in Schattenmasken geben.

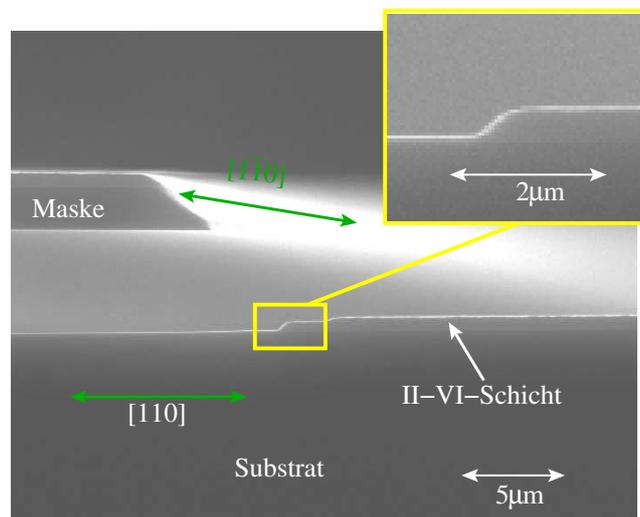


Abbildung 3.1: REM-Bild: Gezeigt ist ein Schnittbild entlang der $[110]$ -Richtung. Hier treten im Halbschattenbereich der in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufenden Maskenkante ausgeprägte Selbstorganisationseffekte auf.

3.1 Das Schattenkantenexperiment

Bereits im Kap. 1.4 wurde auf die prinzipielle Vorstellung des zu erwartenden Wachstums durch die Schattenmaske eingegangen. Zunächst gilt es zu prüfen, inwieweit die dort vorgestellte Vereinfachung tatsächlich zutrifft.

3.1.1 Vorbereitung

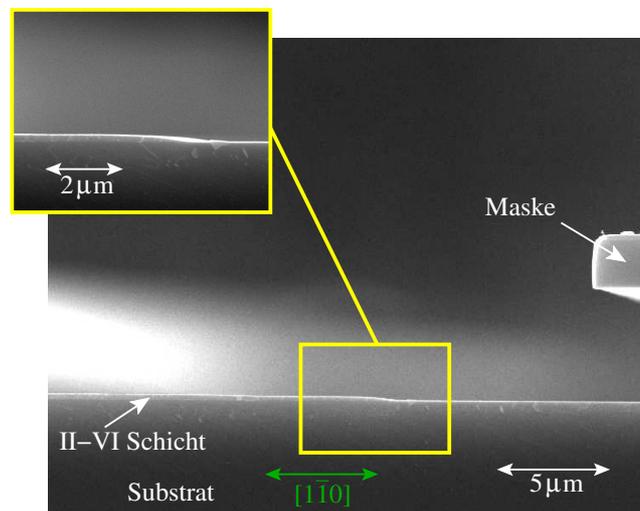


Abbildung 3.2: REM-Bild: Schnittbild analog Abb. 3.1. Die Maskenkante verläuft in $[110]$ -Richtung. Im Halbschattenbereich treten hier jedoch keine ausgeprägten Selbstorganisationseffekte auf.

Die ersten Experimente zur Untersuchung der Diffusionseigenschaften werden durch zwei REM-Bilder (vgl. Abb. 3.1 und Abb. 3.2) repräsentiert. Beide Proben wurden unter vergleichbaren Bedingungen gewachsen. Sowohl die Dimension der Maske als auch die Geometrie des Experiments sind gleich eingestellt. Jedoch verläuft in Abb. 3.1 die $[1\bar{1}0]$ -Richtung senkrecht zur Bildebene während sie in Abb. 3.2 parallel zur Bildebene verläuft.

Es ist deutlich erkennbar, dass die Ausrichtung der Schattenkanten bezüglich der Kristallrichtung bei ansonsten identischen Wachstumsbedingungen erheblichen Einfluss auf die Selbstorganisation des Wachstums nimmt. Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Spezies hängen also nicht nur von klassischen Parametern wie der Temperatur, sondern auch von der Kristallrichtung ab.

Gruppe-II und -VI Spezies diffundieren anisotrop auf (001)-Oberflächen. Lediglich in der $[110]$ -Richtung – entsprechend sind hier die Schattenkanten entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgedehnt – bildet sich eine organisiert gewachsene Kante im Halbschattenbereich aus.

Nach den in Abschn. 3.1.1 beschriebenen Voruntersuchungen wurde für die Wachstumsexperimente durch Schattenmasken nun stets die $[1\bar{1}0]$ -Richtung als Drahrichtung gewählt. Während eines typischerweise gruppe-VI-reichen Wachstums werden hierbei durch Selbstorganisationseffekte scharf definierte Kanten des deponierten Materials im Halbschattengebiet der Maske erreicht.

3.1.2 Überlappende Quantentröge

Da sich der Probenmanipulator schwenken lässt (vgl. Kap. 1.4.1), sollte es prinzipiell möglich sein, Schichten sequentiell so unter verschiedenen Winkeln über eine Schattenkante zu wachsen, dass lateral unterschiedlich begrenzte Schichten entstehen.

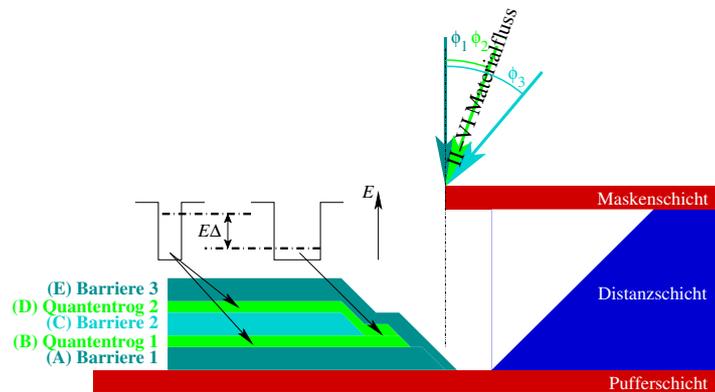


Abbildung 3.3: Skizze des Wachstumsprinzips von Quantendrähten durch Überlappung zweier zwei-dimensionaler Quantentröge.

Abb. 3.3 zeigt schematisch die intendierte Struktur. Über nur eine Schattenkante, die entlang der $[1\bar{1}0]$ -Kristallrichtung orientiert ist, wird unter verschiedenen Winkeln (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) Material auf der Substratoberfläche deponiert. Zunächst wird senkrecht zur Maskenöffnung gitterangepasstes $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ als Barrierematerial in die Maske gewachsen ((A); $\phi_1 = 0^\circ$). Für die zweite Schicht, einen ZnSe-Quantentrog (B), wird nun der Manipulator auf ϕ_2 so geschwenkt, dass die erste Barrierschicht nicht vollständig bewachsen wird. Unter einem Winkel ϕ_3 wird mit der kleinst möglichen Winkeldifferenz (vgl. folgender Absatz) von

$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 = 7^\circ$ nun erneut $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ als Barrierematerial abgeschieden (C).

Zwar liegt die Genauigkeitsgrenze für den minimal einstellbaren Winkel bei 1° , da die verwendete Maskenstruktur jedoch insgesamt $4.1 \mu\text{m}$ hoch ist, beträgt die laterale Ausdehnung des Halbschattens auf der Substratoberfläche ca. 350 nm . Deshalb wurde der Differenzwinkel auf 7° , was einer lateralen Ausdehnung von ca. 800 nm entspricht, eingestellt, damit die Strukturen hinreichend scharf voneinander getrennt bleiben.

Der zweite Trog (D) wird nun wieder unter ϕ_2 gewachsen, so dass beide Tröge nur in einem schmalen Bereich von in diesem Fall ungefähr $1 \mu\text{m}$ überlappen. Die gesamte Struktur wird schließlich wieder unter ϕ_1 mit einer abschließenden Barriere (E) überwachsen.

Zur Prüfung, ob mittels des geplanten Verfahrens tatsächlich überlappende Tröge hergestellt werden können, wurde eine Referenzstruktur der gleichen Zusammensetzung und unter den gleichen geometrischen Bedingungen, jedoch mit Quantentrogdicken von ca. 100 nm gewachsen. Der Materialkontrast zwischen $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ und ZnSe ist hinreichend groß, dass die Schichten optisch¹⁾ voneinander getrennt werden können.

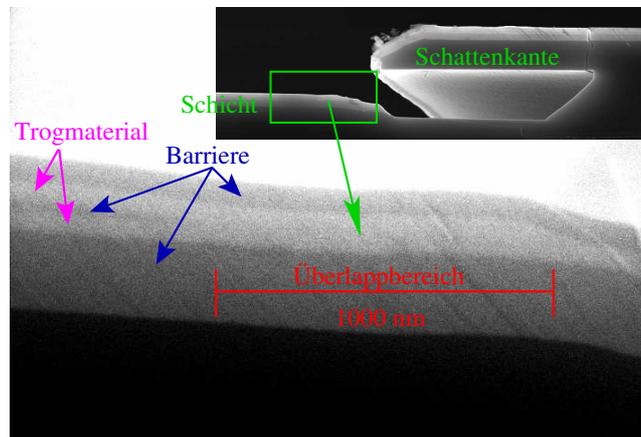


Abbildung 3.4: Der untere Ausschnitt des oben rechts eingesetzten REM-Bildes zeigt die Vergrößerung des Trogüberlappbereichs. Auf Grund des Differenzwinkels von 7° ist ein Überlappungsbereich mit einer Ausdehnung von ca. $1 \mu\text{m}$ deutlich erkennbar. Im linken Bereich der Abbildung (magentafarbene und blaue Pfeile) sind die beiden Quantentröge noch durch Barrierematerial voneinander getrennt.

¹⁾Im Sinne der Funktionsweise eines Elektronenmikroskops.

Abb. 3.4 zeigt die oben genannte Referenzstruktur als Ausschnitt eines REM-Bildes. Oberhalb des roten Maßstabes ist der Überlappbereich der beiden „ZnSe-Tröge“ deutlich erkennbar. Im linken Bereich der Abbildung (magentafarbene und blaue Pfeile) sind die beiden Quantentröge noch durch Barrierematerial voneinander getrennt.

Schließlich wurde die eigentliche Quantentrogstruktur mit nur noch 40 Å dicken überlappenden ZnSe-Schichten gewachsen. Gemäß Gl. 3.1 kann somit bei Raumtemperatur von einem zusätzlichen Elektronen-Confinement von 117.5 meV ausgegangen werden. In Gl. 3.1 beschreibt h die Planck'sche Konstante, m^* die effektive Elektronenmasse und L die Breite des idealen Potentialtopfs.

Dieses Confinement ist somit um ca. einen Faktor 4.5 höher als kT bei Raumtemperatur, womit ein deutlich beobachtbarer Effekt erwartet wird.

$$\Delta E = \frac{h^2(2n+1)}{8m^*L^2} \quad (3.1)$$

Die optischen Untersuchungen erfolgten mittels Kathodolumineszenz. Abb. 3.5 zeigt ein Falschfarben-Kathodolumineszenz-Bild der realen Quantentrogstruktur. Der vertikale Streifen, der geometrisch eindeutig als der Überlappbereich identifiziert wurde, ist Ausdruck einer deutlich erhöhten Lichtemission.

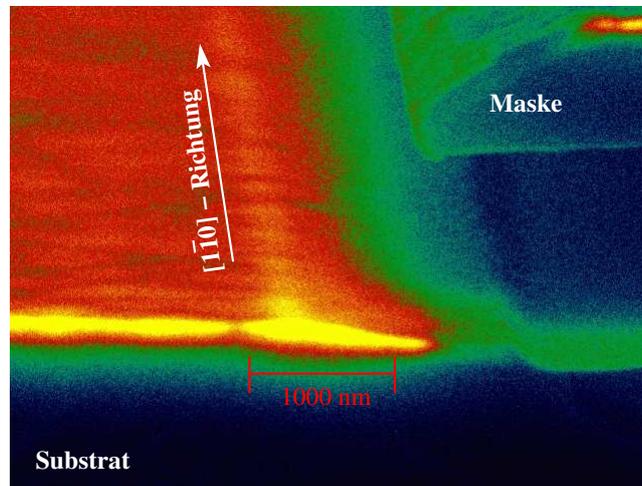


Abbildung 3.5: In diesem Kathodolumineszenz-Falschfarbenbild ist als vertikaler gelber Streifen der stärker lumineszierende Überlappungsbereich zweier ZnSe-Quantentröge erkennbar.

Nachdem der Überlappbereich der beiden ZnSe-Quantentröge in diesem Bereich

aus geometrischen Gründen kaum in eine Größenordnung < 40 nm gebracht werden kann, ist diese Methode zur Herstellung von Drahtstrukturen, die ausgeprägte Quantisierungseffekte zeigen sollen, eher ungeeignet. Jedoch zeigt die Schattenmaskenmethode bereits in diesem frühen Stadium, dass über die genaue Kontrolle der Materialdepositionswinkel eine laterale *in-situ* Kontrolle der Struktur einer Halbleiterprobe möglich ist.

Die folgenden Unterkapitel beschreiben die Fortschritte der Methode nachdem die Herstellung von Masken mit hinreichend kleinen Aperturen möglich wurde.

3.2 Wachstum durch Schattenmasken

Unter üblichen Wachstumsbedingungen wird ZnSe durch die Schattenmaske epitaxiiert. Die Substrattemperatur betrug typische 280° C und die Materialflüsse der Effusionszellen waren so eingestellt, dass die Gruppe-VI-Spezie auf der Wachstumsoberfläche überwog.

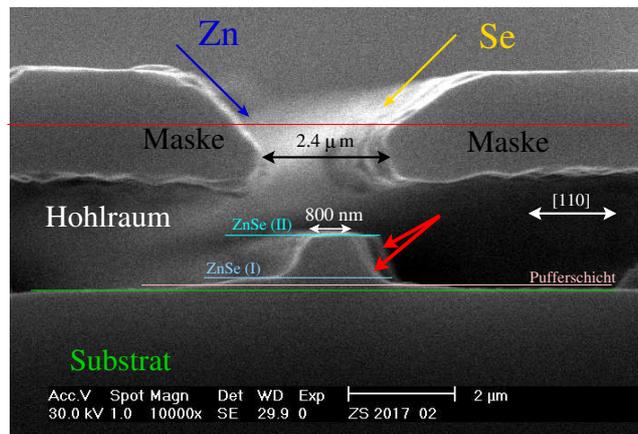


Abbildung 3.6: REM-Bild: ZS 2017 zeigt wegen der noch zu großen Apertur der Maske keine ausgeprägte Zuspitzung.

Die Maske wurde mittels des Manipulators so bezüglich der Effusionszellen ausgerichtet, dass die Winkelhalbierende des Winkels zwischen den beiden beteiligten Effusionszellen senkrecht auf der Probenoberfläche steht (vgl. Abbn. 1.14 u. 1.13 auf den Seiten 28 u. 27).

Hierdurch fallen sowohl Zn als auch Se spiegelsymmetrisch in die Maske ein und die Halbschattengebiete sind vergleichbar groß (vgl. Abb. 3.7 in Kap. 3.2, S. 56).

Gegenüber der ZnSe-Schicht, bei deren Wachstum die Substratrotation angehalten wurde die Pufferschicht mit Substratrotation gewachsen. Hierdurch ist die Pufferschicht lateral weiter ausgedehnt als die darüberliegenden ZnSe-Schichten (I) u. (II).

Dies soll sicherstellen, dass die aufwachsende ZnSe-Schicht auch im Randbereich optimale Wachstumsbedingungen vorfindet.

Eine der ersten schmalen Maskenaperturen war $2.5\ \mu\text{m}$, jedoch noch mit einer erklecklichen Rauigkeit der Kante. Abb. 3.6 zeigt ein REM-Bild der Probe ZS 2017, die insbesondere im Röntgenkapitel (Kap. 4) noch eingehend betrachtet werden wird. Bei der visuellen Auswertung des Sekundärelektronenbildes lässt sich der Schichtaufbau nachvollziehen. Jedoch wird eine ZnSe-Schulter links der Hauptstruktur, die mit ZnSe(I) gekennzeichnet ist erkennbar, die nicht ohne weiteres verstanden werden kann.

Eine Reduktion der Maskenapertur auf $1.8\ \mu\text{m}$, wie dies für die Probe ZS 2020 erreicht wurde, zeigt diese ZnSe-Schulter in ausgeprägterer Form (vgl. Abb. 3.7).

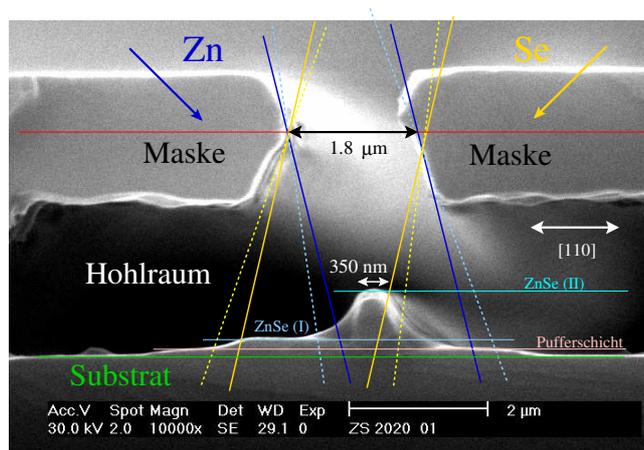


Abbildung 3.7: REM-Bild: ZS 2020 Bei $1.8\ \mu\text{m}$ Apertur zeigt die Probe eine ausgeprägte Zuspitzung. Die ZnSe-Schulter im Zn-Schatten ist deutlich auszumachen. Oberhalb der roten Linie ist die Maske mit ZnSe bewachsen.

Nachdem die Probe in der MBE-Kammer bezüglich ihrer Neigung relativ zu den Effusionszellen sehr genau positioniert werden kann (vgl. Kap. 1.4), lassen sich aus der bekannten Kammergeometrie die tatsächlichen Winkel, unter denen das Material in die Schattenmaske eingefallen ist, berechnen (vgl. hierzu auch das in Anhang C abgedruckte Mathematica-Skript). Abb. 3.7 zeigt, eingezeichnet als farbige Hilfslinien, die Flussverteilung, wie sie in guter Näherung während des Wachstums herrschte.

Für eine exakte Beschreibung müsste zusätzlich das Mitwachsen der Schattenmaske und die hierdurch leicht veränderte Geometrie berücksichtigt werden.

Die blauen durchgezogenen Linien beschreiben den Kernflussbereich des Zn. Die hellblauen unterbrochenen Linien trennen das Zn-Halbschattengebiet vom Zn-Schatten. Gleichermäßen gilt diese Beschreibung für Se entsprechend der gelben Linien.

Aus Abb. 3.7 wird ersichtlich, dass die mit ZnSe(I) gekennzeichnete Schulter offensichtlich im Zn-Schatten gewachsen ist. Im Bereich des Se-Halbschattens wird eine kontinuierliche Reduktion der Wachstumsrate erkennbar, bis jenseits der Se-Schattengrenze kein weiteres Wachstum mehr auftrat.

Die GaAs-Pufferschicht, die vor der II-VI-Epitaxie durch die Maske aufgewachsen wurde, ist lateral weiter ausgedehnt, da hier die Probe während des Wachstums rotiert wurde und zusätzlich die Flussgeometrie eine lateral weiter ausgedehnte Materialdeposition zuließ. Diese Geometrie wurde sinnvollerweise so gewählt, damit die entstehende II-VI-Struktur vollständig auf der Pufferschicht Platz findet.

3.3 Nachweis der ZnSe-Schulter

Bislang wurde die im Zn-Schatten wachsende ZnSe-Schulter lediglich geometrisch erklärt. Der physikalische Nachweis, ob es sich wirklich um ZnSe handelt, ist jedoch noch nicht erbracht. Abb. 3.8 zeigt das charakteristische Röntgenphotonenspektrum auf verschiedenen Stellen der Probe ZS 2016 angeregt durch den Elektronenstrahl des Raster-Elektronen-Mikroskops.

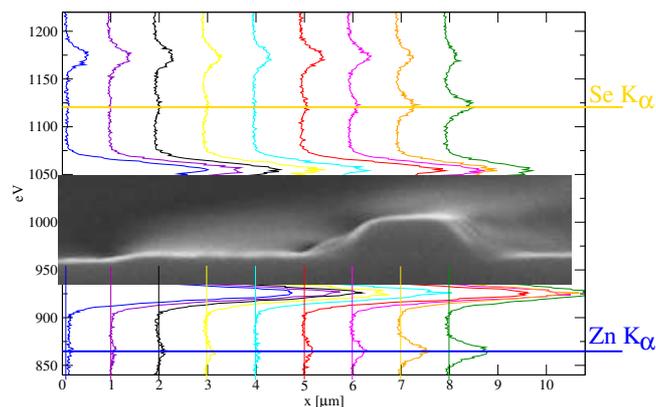


Abbildung 3.8: Die charakteristische Röntgenphotonenspektroskopie zeigt, veranschaulicht durch das REM-Bild, dass die Schulter entsprechend der Vermutung tatsächlich aus ZnSe besteht.

Die Ortsauflösung des Elektronenstrahls ist hinreichend gut um bei einer über mehrere μm ausgedehnten Probe die Schulter von der eigentlichen Struktur trennen zu können (vgl. auch Kap. 3.5.3).

Die einzelnen Spektren zeigen jeweils die Intensitäten der Zn- und Se- K_{α} -Linie an verschiedenen Orten auf der Probe. Das REM-Ausschnittsbild der Probe wurde über die hier nicht relevanten Linien des GaAs gelegt. Anhand der Intensität der charakteristischen Zn- und Se-Linien lässt sich zweifelsfrei feststellen, dass die links neben der Hauptstruktur ausgedehnte Schulter aus ZnSe besteht, das entsprechend der Geometrieauswertung aus Abb. 3.7 im Zn-Schatten gewachsen ist.

3.4 Erklärung der ZnSe-Schulter

Zusammen mit den Voruntersuchungen aus Kap. 3.1.1 wurde gezeigt, dass sich das Wachstum in den beiden ausgezeichneten Kristallrichtungen $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ verschieden verhält.

Um dieses Verhalten verstehen zu können, muss der mikroskopische Wachstumsprozess näher beschrieben werden:

3.4.1 Wachstums-Modi

Wird Zn und Se aus zwei Effusionszellen für das Wachstum von ZnSe angeboten, so werden diese Zellen auf eine für das Wachstum optimale Temperatur eingestellt. Die Temperatur legt fest, wie groß der Materialfluss auf die Probenoberfläche ist. Die Probenoberfläche selbst muss natürlich auch eine definierte Temperatur haben um ein Optimum zwischen Beweglichkeit der Spezies auf der Oberfläche und Abdampfrate einzustellen.

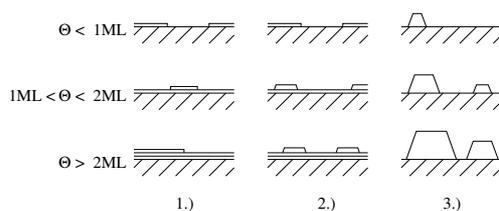


Abbildung 3.9: Schematisches Bild zur Veranschaulichung der drei Wachstumsmodi.

Für verschiedene Substrattemperaturen und Flussverhältnisse ergeben sich verschiedene Wachstums-Modi (im Folgenden beschreibt Θ die Bedeckung der Substrates mit Schichtmaterial):

1. **Frank – van der Merwe:** Dieser Modus wird auch „layer-by-layer“ genannt. Hierbei wächst bildlich Schicht für Schicht auf, ohne dass sich Inseln auf der Oberfläche ausbilden. Natürlich wachsen auch beim Frank – van der Merwe Modus Inseln zusammen deren vertikale Ausdehnung nicht mehr als eine Monolage beträgt. Dieser Modus ist der angestrebte Wachstumsmodus.
2. **Stranski-Krastanov** Wachstum ist ein für die Herstellung von Nanostrukturen typischer Wachstumsmodus. Die Bindungsenergie der angebotenen Spezies untereinander ist vergleichbar mit der Bindungsenergie der Spezies an das Substrat. Somit koexistieren sowohl Schicht- als auch Inselwachstum. Beim verspannungsinduzierten Wachstum von Quantenpunkten spricht man ebenfalls von Stranski-Krastanov-Wachstum. Stranski-Krastanov-Wachstum beschreibt somit genau den Mischmodus zwischen Frank – van der Merwe und
3. **Volmer-Weber.** Hierbei handelt es sich um das beim Standard-MBE-Prozess gefürchtete Inselwachstum. Die nukleierten Inseln wachsen mehr vertikal als lateral und es bilden sich leichter ausgedehnte Versetzungen und raue Grenzflächen.

Bei der Epitaxie flächiger Schichtstrukturen sowie durch Schattenmasken gewachsener Schichten herrschte der Modus 1. Frank – van der Merwe während des Wachstums vor. Bei einer Wachstumstemperatur von 270 °C - 320 °C wird dieser Modus typischerweise bei einem Gruppe-VI-reichen Wachstum erreicht.

3.4.2 Oberflächenrekonstruktion

Die Bedingungen unmittelbar während des Wachstumsstarts vernachlässigend ergibt sich der favourisierte Frank – van der Merwe-Modus für die in dieser Arbeit gewachsenen Proben für eine vorherrschend gruppe-VI-reiche Oberfläche während des Wachstums.

Um den optimalen Wachstumsmodus einstellen zu können, muss zwischen einer gruppe-II- und gruppe-VI-reichen Oberfläche während des Wachstums unterschieden werden können. Hierzu wird die bereits in Abschn. 2.2 (S.34) eingeführte RHEED-Methode verwendet.

Bei Betrachtung der Abbn. 3.10 und 3.11 wird erkennbar, wie sich der Überschuss einer Spezies auf die Beschaffenheit der Kristalloberfläche und somit auf deren Rekonstruktionsverhalten auswirkt.

Für den Fall der Zn-reichen Oberfläche wird bislang davon ausgegangen, dass die oberste Zn-Monolage nur halb besetzt ist [OHY⁺99]. Abb. 3.10 zeigt in projizierter Form die Oberflächensituation für den Zn-reichen Fall. Die gelben Punkte repräsentieren die Se-Atome, die blauen die Zn-Atome. Der Durchmesser der Punkte

deutet deren Position in vertikaler Richtung an²⁾. Die Bindungen zwischen Zn und Se sind lediglich für die oberste Lage und die Lage darunter in Form schwarzer Linien eingezeichnet.

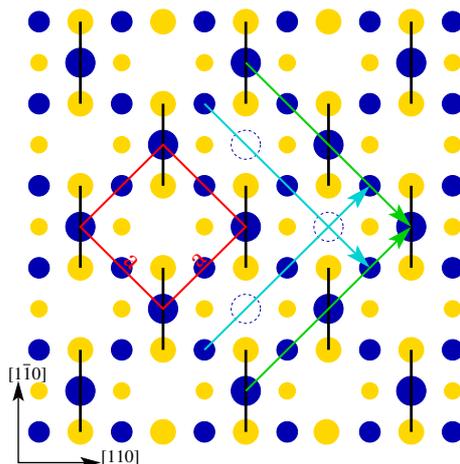


Abbildung 3.10: 2x2 rekonstruierte Zn-reiche Oberfläche.

Nachdem im Zn-reichen Fall die oberste Monolage nur halb besetzt ist, ergibt sich neben der üblichen Gitterperiode a im $[100]$ - und $[010]$ -Azimut (cyan-farbene Linien in Abb. 3.10) für die fehlenden Zn-Atome eine zusätzliche Symmetrie mit der doppelten Periode $2a$ (grüne Linien in Abb. 3.10).

Das resultierende Rheed-Muster zeigt somit in beiden o.g. Azimuten neben den Hauptlinien sogenannte Rekonstruktionslinien (vgl. Kap. 2.2).

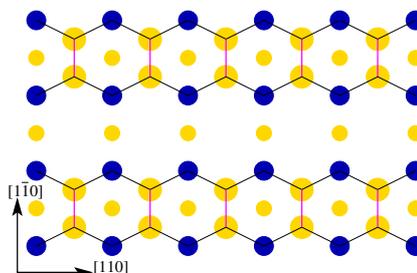


Abbildung 3.11: 2x1 rekonstruierte Se-reiche Oberfläche.

Bei der Se-reichen Oberfläche hingegen ist die letzte Monolage vollständig mit Se-Atomen besetzt. Die Se-Atome haben gegenüber den Zn-Atomen ein ausgeprägtes Bestreben ihre freien Bindungen abzusättigen. In Abb. 3.11 ist schematisch skizziert, wie die Se-Atome dies erreichen. Die Bindungen von Se an Zn weisen überwiegend entlang der $[110]$ -Richtung (schwarze Linien in Abb. 3.11). Entsprechend finden sich jeweils gegenüberliegende Se-Atome aus zwei in $[110]$ -Richtung ver-

²Große Punkte liegen weiter oben als Kleine.

laufenden Se-Reihen zu sogenannten Se-Dimeren zusammen. Die Dimer-Bindung ist als magenta farbene Linie in Abb. 3.11 eingezeichnet.

Diese Dimere sind entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert. Die Ausbildung eines Dimers fordert, dass die beiden betroffenen Se-Atome sozusagen näher zusammenrücken, so dass zwischen zwei Dimer-Reihen ein "Graben" in $[110]$ -Richtung entsteht.

Durch die Ausbildung dieser Dimerreihen und der geänderte Elektronendichteverteilung ergibt sich somit entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung eine Symmetrie mit der doppelten Periodenlänge des Gitters in dieser Richtung. Entsprechend wird im Rheed-Bild eine 2fach-Rekonstruktionslinie im $[1\bar{1}0]$ -Azimut beobachtet. Im dazu senkrechten $[110]$ -Azimut bleibt die ursprüngliche Oberflächenrekonstruktion erhalten. Es wird daher von einer 2×1 -Rekonstruktion gesprochen.

3.4.3 Der $[110]$ -Diffusionskanal

Von der rein topologischen Seite kann somit die ZnSe-Schulter im Zn-Schattenbereich (vgl. Abb. 3.7) erklärt werden: Denn im typischen Wachstumsmodus wird ein leichter Se-Überschuss verwendet, so dass, abgesehen vom Wachstumsstart von ZnSe auf GaAs, mittels RHEED stets eine 2×1 , also Se-reiche, Rekonstruktion beobachtet wird. Auf der Oberfläche existieren somit die oben beschriebenen Gräben in $[110]$ -Richtung (vgl. zur Veranschaulichung die perspektivische Skizze in Abb. 3.12), genau in der Richtung, in der die ZnSe-Schulter im Zn-Schattenbereich beobachtet wird.

Um diese topologisch begründete These quantitativ zu erhärten, wurden von Stefan Gundel [Gun01] auf Dichtefunktionaltheorie basierende Simulationen unter anderem für genau diesen Oberflächentypus durchgeführt.

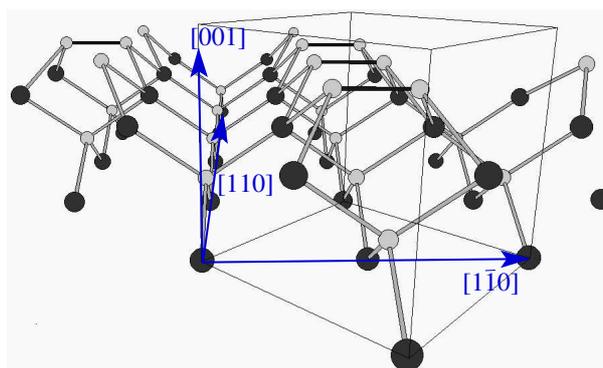


Abbildung 3.12: Perspektivische Darstellung der in $[110]$ -Richtung verlaufenden Diffusionskanäle, die durch Ausbildung von Se-Dimeren entstehen.

Abb. 3.13 zeigt anhand der farbig gekennzeichneten Äquipotentiallinien, dass die 2×1 Se-reich rekonstruierte Oberfläche nicht nur topographisch, sondern auch energetisch einen Diffusionskanal in $[110]$ -Richtung ausbildet. Die energetischen Barrieren, die den Diffusionskanal in $[1\bar{1}0]$ -Richtung begrenzen betragen mindestens 550 meV. Entlang des Diffusionskanals, also in $[110]$ -Richtung finden sich im pastellfarbenen Randbereich jedoch stark elongierte Äquipotentiallinien, so dass in $[110]$ -Richtung eine Mindestbarriere von weniger als 50 meV bleibt.

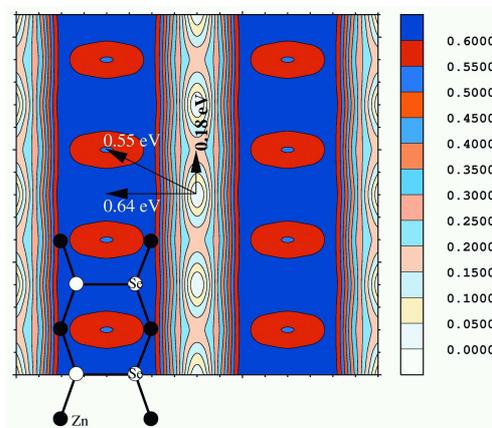


Abbildung 3.13: Potentialverlauf einer Se-reich 2×1 rekonstruierten ZnSe Oberfläche.

Bei einer Wachstumstemperatur von ca. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt die thermische Energie eines Elektrons ca. 52 meV. Eine Energie, die hinreichend groß ist, dass sich das Zn-Atom innerhalb des Diffusionskanals frei bewegen kann.

3.5 CdZnSe-Drahtstrukturen

Die bisher beschriebenen Strukturen wurden durch Schattenmasken gewachsen, deren Apertur im kleinsten Fall knapp unter $2\text{ }\mu\text{m}$ lag. Im Folgenden sollen nun die ersten ZnSe/ZnCdSe-Drahtstrukturen beschrieben werden, deren Ausdehnung im Bereich des Quantentropes nur noch 100 nm betragen.

3.5.1 Herstellung

Abb. 3.7 zeigt, dass bei einer Maskenapertur von $1.8\text{ }\mu\text{m}$ die Strukturausdehnung an der Spitze nur noch 20% der Maskenöffnung beträgt. Diese Aussage zu Grunde

legend ist zu erwarten, dass mit Maskenaperturen um die 200 nm Strukturen hergestellt werden können, deren Ausdehnung an der Spitze in die Größenordnung einer Nanostruktur kommen.

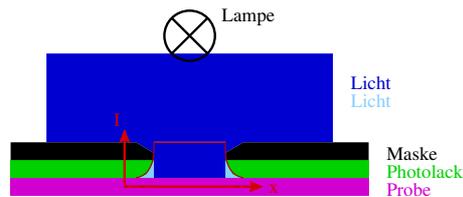


Abbildung 3.14: Bei der Belichtung durch die Maske kommt es bedingt durch das Herstellungsverfahren der Maske im Randbereich des zu belichtenden Materials zu einem Belichtungsgradienten und somit zu einer Verbreiterung der Struktur.

Hierzu wurden Schattenmasken hergestellt, deren Deckschicht nur noch 200 nm dick war. Diese Dicke muss als ein Kompromiss zwischen minimalem Durchhängen und Ätzverbreiterung betrachtet werden. Da die für die Deckschicht verwendete Ätze (vgl. Kap. 1.3.3, Seite 24) GaAs isotrop angreift, wird die Maskenapertur wenigstens genauso groß, wie die Deckschicht dick ist. Da die Deckschicht bei der Ätzung des Wachstumshohlraumes jedoch bis zu einigen μm unterätzt wird, ist eine Mindest-

dicke von 200 nm erforderlich. Hierdurch wird sichergestellt, dass die Deckschicht auch im bewachsenen Zustand nur wenig durchhängt.

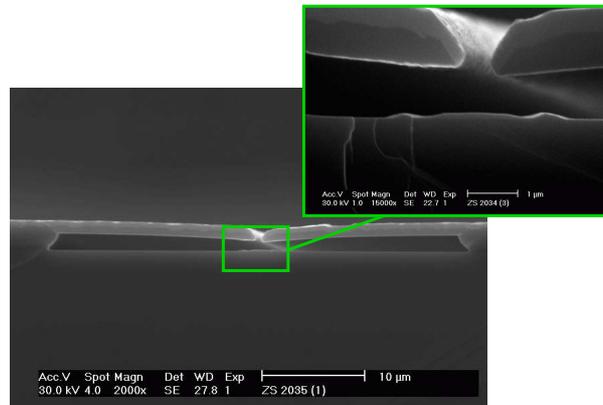


Abbildung 3.15: Dieses REM-Bild zeigt die erste in eine submikrometer-Apertur gewachsene und überwachsene Struktur (ZS 2034). Beide Bilder zeigen deutlich die Neigung zum Durchhängen der Maskenstruktur, zu der es bei nicht optimaler Einstellung der HF-Ätzzeit leicht kommt.

Das nächste Problem auf dem Weg zu einer möglichst kleinen Apertur stellt die Belichtungseinheit und die Qualität der Belichtungs-Masken (in Abb. 3.14 nur

Maske genannt) dar, die für diese Arbeit zur Verfügung standen. Da der Materialauftrag bei der Herstellung der Belichtungs-Masken nicht beliebig homogen ist, kommt es am Rand der zu belichtenden Streifenstruktur nicht zu einem scharfen Schatten, sondern zu einem Belichtungsgradienten, der die belichtete Strukturbreite erhöht. Abb. 3.14 versucht die Belichtungsprobleme skizzenhaft zu illustrieren.

Unabhängig von dieser Problematik liegen die minimal realisierbaren Streifenbreiten auf Grund der Geometrie und Qualität der vorhandenen Belichtungs-Masken bei ca. $6 \mu\text{m}$, was für die Herstellung einer Nanostruktur nicht hinreichend klein ist. Aus diesem Grund wurde ein Verfahren analog dem im Kap. 3.1 beschriebenen Schattenkantenexperimenten (vgl. Abb. 3.3) entwickelt: In einer Metallisierungskammer wurde Aluminium unter einem definierten Winkel auf die bereits belichtete Probe über den Photolack als Schattenkante gedampft. Hierdurch wird der gesamte Photolack außer dem geometrischen Schattenstreifen mit Aluminium bedampft. Der somit geometrisch definierte Schatten ist mit einer Breite $\leq 1 \mu\text{m}$ hinreichend schmal und deshalb für die Herstellung einer Nanostruktur-Maske geeignet.

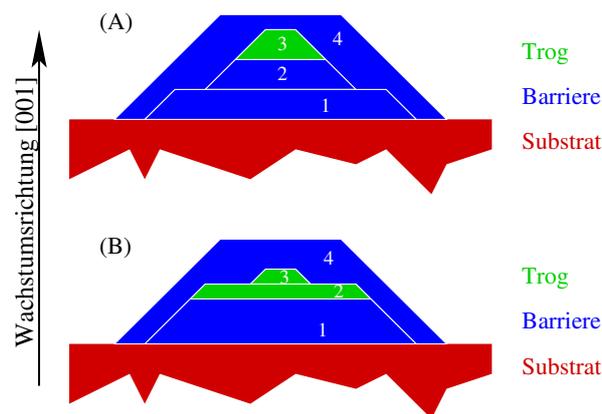


Abbildung 3.16: Die Skizzen (A) und (B) beschreiben zwei ähnliche Ansätze zum Wachstum einer ZnCdSe-Drahtstruktur. Die Schichtfolge unterscheidet sich lediglich in der Wachstumsdauer und der Substratrotation (vgl. Beschreibung im Text).

Somit wurden ferner durch die exakte Wahl der Ätzzeiten Maskenaperturen von $\leq 500 \text{ nm}$ erreicht. Abb. 3.15 zeigt sowohl die Maske als auch die fertige Struktur (ZS 2034). Es ist deutlich erkennbar, dass die Deckschicht wegen der nicht optimal gewählten HF-Ätzzeit des $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ im Bereich der Maskenöffnung „nach unten“ durchhängt.

Die hier beschriebene Struktur ist eine ZnCdSe-Drahtstruktur. Zur Überprüfung des Wachstumsverfahrens sind in zwei Durchgängen prinzipiell gleiche Strukturen

mit jedoch unterschiedlicher Schichtfolge gewachsen worden. Abb. 3.16 zeigt die beabsichtigte Schichtfolge, die anhand der Tieftemperatur-PL-Spektren diskutiert werden soll.

Die laterale Ausdehnung der durch die Schattenmaske wachsenden Schicht kann durch die Substratrotation beeinflusst werden. Wird die Struktur unter Rotation gewachsen ergibt sich eine weit größere laterale Ausdehnung der einzelnen Schichten. Skizze (A) in Abb. 3.16 zeigt, dass nur die Schichten 1 und 4 mit Rotation gewachsen werden sollen, in Skizze (B) hingegen sollen außer Schicht 3 alle Schichten unter Probenrotation gewachsen werden. Wenngleich die grün gezeichneten Tröge in den Skizzen unterschiedlich dick wirken, so ist im Experiment die Wachstumszeit der Tröge beider Proben so gewählt worden, dass die Gesamtdicke der Quantentröge innerhalb des Fehlers der Wachstumsparameter gleich ist ($d(A3) = d(B2) + d(B3)$).

Zum Wachstum waren jeweils 3 Probenstücke auf den Molybdänhalter mittels Indium aufgeklebt: Zwei jeweils nominell identische Maskenstrukturen und ein unstrukturiertes Substrat (EPI-ready) als Referenz. Die in Abb. 3.16 (A) gezeigte Struktur wurde auf das Probenpaar ZS 2030 und ZS 2034 angewendet. Abb. 3.16 (B) wird durch das Probenpaar ZS 2031 und ZS 2035 repräsentiert.

3.5.2 Charakterisierung I

Unter Ausnutzung der bekannten Wachstumsrate und der Maskenapertur wurde für beide Probenpaare (A + B in Abb. 3.16) eine laterale Trogbreite von ca. 100 nm angestrebt. Eine Serie klassisch strukturierter Quantendrähte und -punkte zeigt bezüglich ihrer lateralen Ausdehnung bis zu einer Breite von ca. 100 nm eine Rotverschiebung des PL-Signals. Diese kann durch das elastische Relaxationsverhalten des Kristallgitters erklärt werden. Bei Strukturen kleinerer lateraler Ausdehnung beginnen Quanteneffekte die zuvor rotverschobene PL wieder in Richtung kürzerer Wellenlängen zu verschieben. Abb. 3.19 aus [Str97] zeigt, dass die bei nominell identischer Zusammensetzung des Quantentrog maximal zu erwartende Rotverschiebung bei ca. 10 meV liegt.

Zur Charakterisierung der Proben wurden nach dem Ablösen der Maske PL-Untersuchungen durchgeführt. Nominell sollte für beide Probenpaare das gleiche PL-Verhalten gemessen werden. Mit „nominell“ ist gemeint, dass starke Abweichungen zwischen den PL-Übergangsenergien nicht durch den Unterschied des strukturellen Aufbaus beider Proben, sondern vielmehr durch Diffusionsvorgänge erklärt werden müssen.

Die Abbn. 3.17 und 3.18 zeigen die Tieftemperatur-PL-Spektren der in Abb. 3.16 bzgl. ihres Aufbaus skizzierten Proben. Bei der Betrachtung beider Graphen ist sofort augenscheinlich, dass ein erheblicher Unterschied zwischen beiden Probenpaaren besteht.

Anhand der Lage der Signale der Referenzschichten, die nur um 3 meV differieren, wird erkennbar, dass die nominelle Materialdeposition während des Wachstums sehr gut vergleichbar ist.

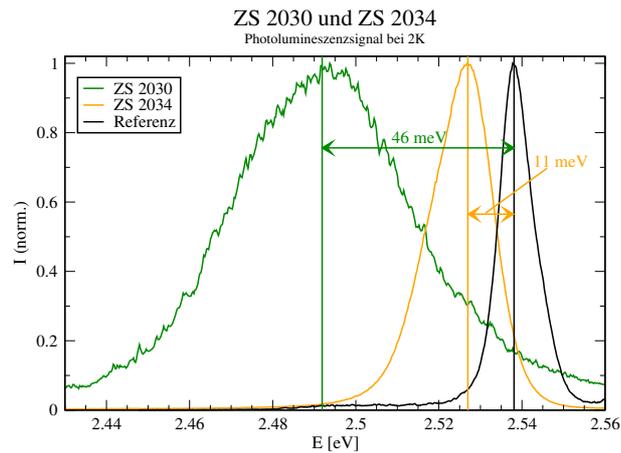


Abbildung 3.17: Tieftemperatur-PL-Spektren des Probenpaares ZS 2030 u. ZS 2034 sowie der Referenzstruktur.

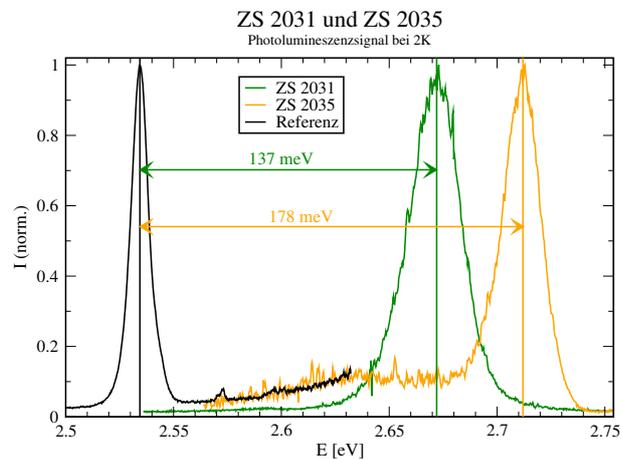


Abbildung 3.18: Tieftemperatur-PL-Spektren des Probenpaares ZS 2031 u. ZS 2035 mit der Referenzstruktur.

Der Cd-Gehalt der Probe soll bedingt durch die Einstellung der Flussverhältnisse

bei etwa 20% liegen. Die Energielücke von 2.53 eV bei 2 K der beiden Referenzstrukturen zeigt, dass der gewünschte Cd-Gehalt sehr genau eingestellt war.

Die Probe ZS 2034 (gelber Graph in Abb. 3.17) zeigt ein Verhalten, das mit bereits bekannten Effekten erklärt werden könnte. Entsprechend der angestrebten 100 nm lateraler Ausdehnung des Troges könnte ein gegenüber der Referenz um 11 meV rotverschobenes PL-Signal im wesentlichen durch die elastische Relaxation des Kristallgitters erklärt werden (vgl. Abb. 3.19). Jedoch zeigen alle anderen Proben eine weitaus größere Abweichung von der Referenz, die nicht allein mit elastischer Relaxation erklärt werden kann.

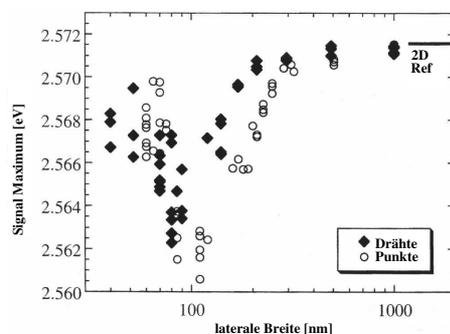


Abbildung 3.19: *Abhängigkeit der energetischen Verschiebung des PL-Signals von der lateralen Ausdehnung der Struktur (aus [Str97]).*

zurückgeführt werden. Wie bereits aus dem vorangegangenen Kapitel 3.4.3 bekannt, vermag die Gruppe-II-Spezies Zn entlang der Se-Dimer-Kanäle zu diffundieren. Dies legt nahe, dass auch Cd (ebenfalls Gruppe II) auf der Se-reichen Wachstumsoberfläche diffundiert.

3.5.3 Cd-Diffusion

Zum Verständnis der PL-Spektren wurde eine lateral einige μm breite und einige 100 nm dicke $\text{Zn}_{80}\text{Cd}_{20}\text{Se}$ -Schicht durch eine Schattenmaske gewachsen, um den lateralen Cd-Gehalt insbesondere im Bereich der Schulter (vgl. Kap. 3.2) zu bestimmen. Mittels eines Photonenspektrometers (PS) und des anregenden Elektronenstrahls eines REMs kann innerhalb einer lateralen Auflösungsgrenze von ca. 20 nm mit einem Fehler von etwa $\pm 3\%$ die atomare Zusammensetzung eines Kristalls bestimmt werden, wenn die Integrationszeit hinreichend lang gewählt wird³⁾.

³⁾Bei Verwendung der LineScan-Funktion der EDAXTM-Software empfiehlt sich die höchste Einstellung für die Integrationszeit (32768 ms), wengleich 90 s der bessere Kompromiss wäre, aber nicht einstellbar sind.

Nachdem die Temperatur während der PL-Messung sehr genau fixiert ist und die Probenstücke während des Wachstums im Plateaubereich der Flusskeulen justiert waren, kann weder eine vergrößerte noch verkleinerte Cd-Deposition im Bereich der Drahtstrukturen verglichen mit der Referenz ursächlich sein (vgl. hierzu auch Anhang D).

Jede größere Abweichung der Wellenlänge des PL-Signals von der Referenz, als sie aus Abb. 3.19 erwartet werden kann, muss somit auf Cd-Diffusion

Das Verfahren heißt EDAXTM und wird im Folgenden synonym mit der oben beschriebenen Charakterisierungsmethode verwendet.

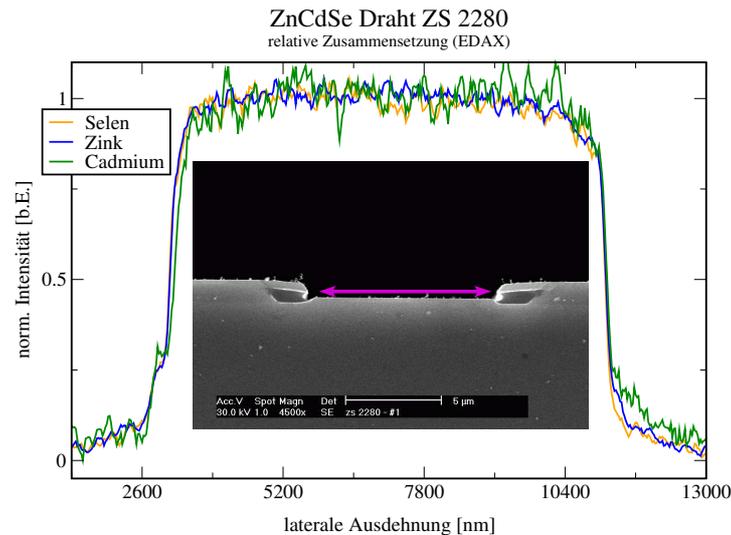


Abbildung 3.20: REM-Bild und EDAXTM-Spektrum der Referenzschicht ZS 2280 zu Untersuchung der Cadmium Diffusionseigenschaften auf einer 2x1-Se-stabilisierten ZnSe-Oberfläche.

Um den Messaufwand für die laterale Charakterisierung der Probe ZS 2280 auf einem erträglichen Maß zu halten, musste auf die quantitative Interpretation der EDAXTM-Messung verzichtet werden⁴⁾. Bereits in der Übersichts-Abbildung 3.20 ist zu erkennen, dass im Bereich der Flanken, bzw. der Ränder der Probe, das Cadmium stärker diffundiert, als das Zink.

Die bereits in den vorangegangenen Kapiteln (vgl. Kap 3.3) beschriebene ZnSe-Schulter, die durch die Diffusionskanäle in der Se-reichen 2x1-ZnSe-Oberfläche erklärt werden konnte, zeigt sich in diesen Experimenten als ZnCdSe-Schulter, jedoch mit einem höheren Cd-Anteil, als in der Hauptstruktur. Die charakteristischen Photonenspektren der drei Spezies Zn, Cd und Se, aus denen der Mischkristall ZS 2280 zusammengesetzt ist, sind auf die Intensität im Bereich der Hauptstruktur (vgl. magentafarbener Pfeil in Abb. 3.20) normiert.

⁴Bei der EDAXTM-Aufnahme eines Spektrums der lateralen Zusammensetzung wird seitens der Software die Messzeit pro Messpunkt so gering gewählt, dass nur qualitative Aussagen möglich sind. Für quantitative Aussagen müsste zum Einen jede der 256 Messungen „von Hand“ vorgenommen werden, zum Andern würde die Probe durch die langen Integrationszeiten so stark beschädigt, dass eine quantitative Aussage über die Zusammensetzung nicht mehr vertretbar wäre.

Abb. 3.21 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des linken Schulterbereichs der in Abb. 3.20 gezeigten Struktur. Hier wird erkennbar, dass Cd aus dem Bereich der Strukturflanke in den Bereich der Schulter diffundiert ist.

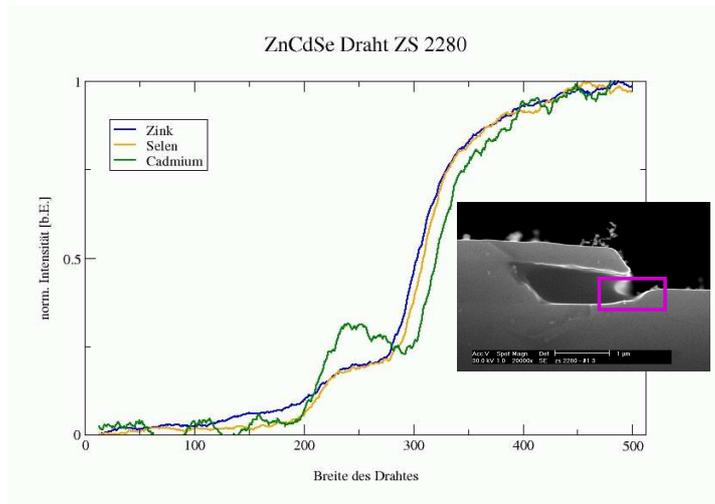


Abbildung 3.21: Ausschnitt von Abb. 3.20.

Auch in Abb. 3.22, die eine Ausschnittsvergrößerung des rechten Bereichs der Probe ZS 2280 zeigt, wird eine Cd-Diffusion im Flankenbereich erkennbar. Hier ist der Bereich des Se-Schattens. In dieser Region ist der Diffusionskoeffizient der durch die geometrischen Bedingungen noch vorhandenen Spezies Zn und Cd auf Grund der 2×2 -Gruppe-II-reichen Oberfläche wesentlich geringer.

Zusammenfassend zeigt dieses Experiment, eine starke Cd-Diffusion insbesondere im Bereich der Probenflanken, im Bereich der Einfach-Schattengrenzen bzw. Halbschattengebiete also. Gemeint ist hiermit das Schattengebiet nur einer Spezies (Gruppe II oder Gruppe VI). Die Probe musste hierzu maßstäblich vergrößert gewachsen werden um die Auflösungsgrenze des Analyseverfahrens nicht zu unterschreiten.

Die Diffusion erfolgt senkrecht zur Flanke aus der Probe heraus. Dies ist unabhängig davon, ob die Oberfläche Zn- oder Se-stabilisiert ist. Der Vorgang findet in beiden Einfachschattengebieten statt, wenngleich er erwartungsgemäß im Bereich der Se-stabilisierten 2×1 -Oberfläche (linker Bereich in Abb. 3.20) ausgeprägter erkennbar ist.

Im vorliegenden Fall einer schmalen Drahtstruktur reduziert sich die geometrische Gestalt im wesentlichen auf die rechte und linke Begrenzung des Drahtes. Die Tatsache, dass die Struktur sozusagen nur noch aus "Flanke" besteht, legt den Schluss

nahe, dass mit einer erheblichen Cd-Diffusion aus dem beabsichtigten Depositionsort des Quantentrog hinein in den Bereich des Schattengebietes zu rechnen ist.

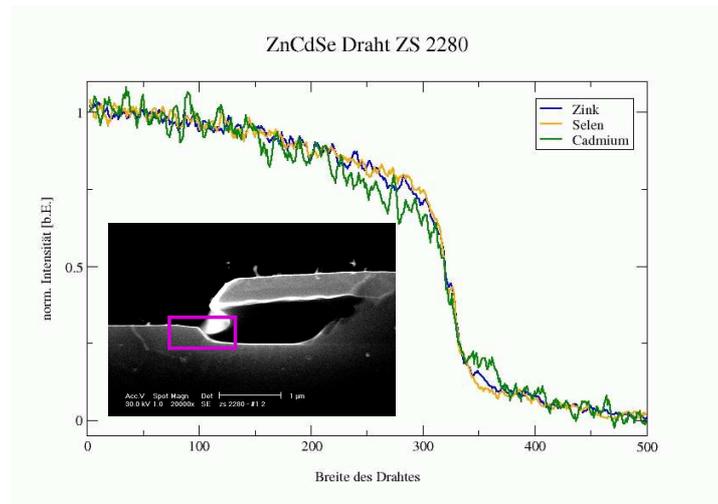


Abbildung 3.22: Ausschnitt von Abb. 3.20.

Obwohl, wie zuvor beschrieben, eine quantitative Aussage über die Cd-Diffusion mit der für diese Messungen verwendeten Apparatur schwierig fällt, so lässt sich aus den in den vorangegangenen drei Abbildungen gezeigten EDAXTM-Messungen qualitativ aussagen, dass die Umlagerung von Cd durchaus im Bereich einiger Prozent liegt ($\Delta(1-x) > 0.04$).

Bei erneuter Betrachtung der Abb. 3.16 wird somit klar, dass ein erheblicher Teil des Cadmiums aus dem Trog heraus entlang der Flanken in die Einfach-Schattengebiete diffundieren wird.

3.5.4 Charakterisierung II

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Diffusion des Cadmiums in einer makroskopischen Struktur zumindest qualitativ verstanden werden konnte, sollen nun die PL-Spektren (vgl. Abbn. 3.17 und 3.18) erneut diskutiert werden.

Zunächst muss der Leser jedoch auf den Anhang D verwiesen werden, in dem die Änderung der Energielücke in Abhängigkeit der Cadmiumkonzentration, der Barriere und der Dicke des Troges diskutiert wird.

Nun wieder zurück zu den Abbn. 3.17 und 3.18. Bei einer lateralen Ausdehnung des Troges von ca. 100 nm für die Proben ZS 2030 und ZS 2034 kann von einer

vollständig elastisch relaxierten Struktur ausgegangen werden. Wie bereits weiter oben erwähnt ist die Rotverschiebung der Probe ZS 2034 um 11 meV somit allein aus der elastischen Relaxation erklärbar.

Die Probe ZS 2030 zeigt eine Rotverschiebung um weitere 36 meV. Die in Anhang D aufgeführten Gründe, die zu einer Verschiebung des PL-Signals in Frage kommen, reduzieren sich auf die Zusammensetzung. Die zu erwartende Cd-Diffusion würde eine Reduzierung des Cd-Gehalts im Trog bewirken, der in der PL wiederum eine Blauverschiebung des Signals bewirken sollte. Eine Rotverschiebung hingegen kann nur durch eine Cd-Anreicherung verstanden werden.

Eine Erklärung hierfür kann wie folgt gegeben werden: Wird, wie im Beispiel der um 46 meV gegenüber der Referenz verschobenen Probe ZS 2030, der Quantentrog einer Dicke von 80 Å ohne Probenrotation auf eine Barriere gewachsen, die wiederum unter Probenrotation epitaxiert wurde, so ist der Querschnitt mit der in Abb. 3.23 AFM-Aufnahme (vgl. Erklärung in Kap. 3.6) gut vergleichbar.

Wie in Kap. 3.6 beschrieben sammelt sich der überwiegende Teil des Schultermaterials nahe der Vollschattengrenze. Aus Kap. 3.5.3 ist bekannt, dass Cadmium gar noch verstärkt in den Schulterbereich diffundiert. Für den Fall der Probe ZS 2030 ist es also wahrscheinlich, dass die in den PL-Spektren gezeigte Quantentrogemission gar nicht aus dem Bereich der Hauptstruktur, sondern vielmehr aus der Schulter stammt.

Ist dies der Fall, so beträgt die Trogbreite in diesem Bereich jedoch deutlich mehr als 100 nm, nämlich ca. das 2.5 fache. Entsprechend Abb. 3.19 kann bei solchen lateralen Ausdehnungen des Troges noch mit keiner Auswirkung der elastischen Relaxation auf die Photolumineszenzspektren gerechnet werden. Die gesamte Verschiebung der Trogemissionslinien für beide Proben ZS 2030 und ZS 2034 (46 meV und 11 meV) muss also allein durch eine Cd-Anreicherung im Schulterbereich der Struktur erklärt werden.

Quantitativ bedeutet dies, dass abhängig vom Materialangebot auf der Probe und der Oberflächenterminierung während des Wachstums Cadmium-Umlagerungen zwischen 1-5% aus der Hauptstruktur in den Schulterbereich erfolgen.

Die typische Wachstumsrate während des Wachstums liegt bei etwa 1.25 \AA s^{-1} , da der Zn-Fluss für das Trogwachstum nicht korrigiert werden kann⁵⁾, ist die Wachstumsrate hier etwa 5% höher. Als obere Schranke für die Dauer der oben beschriebenen Cd-Diffusion kann auf Grund der Wachstumsrate etwa eine Minute abgeschätzt werden.

Die Proben ZS 2031 und ZS 2035 zeigen bezüglich der PL-Verschiebung gerade das gegenteilige Verhalten, sie sind jedoch (vgl. Abb. 3.16) mit einem anderen Verfahren gewachsen. Während die Tröge des Probenpaares ZS 2030 und ZS 2034

⁵⁾Die Temperatur-Stabilisierung einer wie in Abb. 1.17 auf Seite 29 gezeigten Effusionszelle liegt bei etwa 30 min. Während dieser Wartezeit, die zur Optimierung des Zn-Flusses verstreichen müsste, würde die Oberfläche der zuvor gewachsenen Barriere durch Adsorption unerwünschter Restgasatome zu sehr in Mitleidenschaft gezogen.

ohne Unterbrechung und ohne Substratrotation gewachsen wurden, so wurden im Beispiel der Proben ZS 2031 und ZS 2035 die Tröge in zwei Schritten gewachsen: Die ersten 40 \AA (Trog 1) mit und die zweiten 40 \AA (Trog 2) ohne Rotation des Probenhalters. Dies bedeutet einen lateral bezüglich seines Sockels ähnlich weit ausgedehnten Trog (1) wie die darunter liegende Barriere. Trog 2 hingegen ist weit weniger lateral ausgedehnt und erneut sind 1-5% des Cadmiums nun aber in den Trog 1 diffundiert.

Es ergibt sich die Schlussfolgerung, dass im Fall des Probenpaares ZS 2031 und ZS 2035 die Photoemission dem oberen dünneren Trog 2 entstammt. Dieser ist auf Grund seiner Dicke um ca. 50 meV blauverschoben. Die restliche Verschiebung kann analog dem Probenpaar ZS 2030 und ZS 2034 nun aber mit einer Abwanderung von Cadmium im Bereich von 5% erklärt werden.

3.6 ZnSe-Nanostrukturen

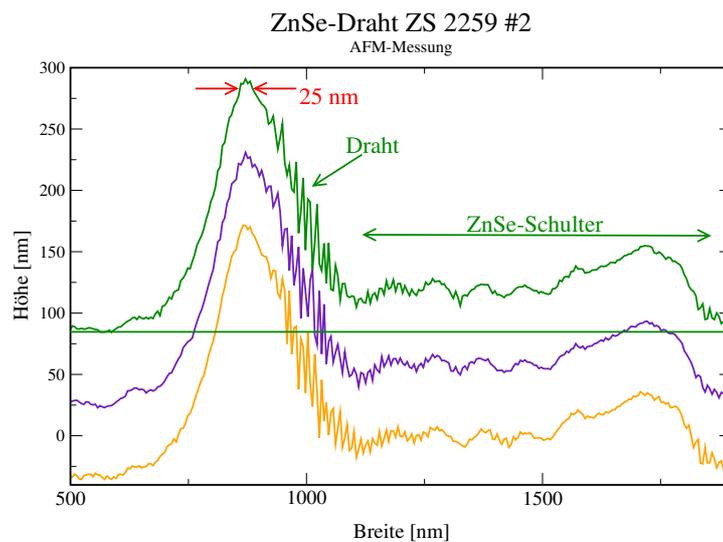


Abbildung 3.23: *LOI (Line Of Interest)-Graphen aus einem AFM-Bild der Probe ZS 2259. Mit einer lateralen Ausdehnung von nur noch 25 nm im Bereich der Spitze der eigentlichen Drahtstruktur ist sie die kleinste bislang durch Schattenmasken gewachsene Struktur.*

Die durch sukzessive Optimierung der technologischen Schritte zur Prozessierung der Masken und des Wachstums entstandene bislang kleinste Struktur trägt die Probennummer ZS 2259. Ihre laterale Ausdehnung im Bereich der Spitze beträgt nur

noch 25 nm. Abb. 3.23 zeigt eine Atom-Kraft-Mikroskopieaufnahme (AFM⁶) an drei verschiedenen Stellen der Probe jeweils senkrecht zum Draht gemessen.

Bedingt durch die geometrischen Bedingungen während des Wachstums ist die ZnSe-Schulter etwa um einen Faktor 2 weiter lateral ausgedehnt als die Hauptstruktur.

Ferner ist erkennbar, dass die Dicke der Schulter im Mittel nur etwa $\frac{1}{4}$ der Hauptstruktur ausmacht und die Schichtdicke gleichzeitig inhomogen entlang der Ausdehnungsrichtung ist. Das überwiegende Volumen des Schichtmaterials in der ZnSe-Schulter sammelt sich im 2. Drittel unmittelbar vor der Grenze zum vollständigen Schatten.

Hiermit hat die Technik des Wachsens durch Schattenmasken gezeigt, dass durch die Effekte der Selbstorganisation wie durch die gezielte Verwendung von Schatteneffekten Strukturen im Maßstab von Nanostrukturen ohne nachträgliche Strukturierungsmaßnahmen entstehen. Hierfür ist die Verwendung eines Standard-Lithographie-Prozesses im UV-Wellenlängenbereich, der nur eine etwa um einen Faktor 10 größere minimale Strukturgröße zulässt hinreichend.

⁶Atomic Force Microscopy

Kapitel 4

Strukturanalyse

Zur Bewertung der strukturellen Beschaffenheit ZnSe-basierter Drahtstrukturen kann ein symmetrischer wie ein asymmetrischer Röntgenreflex gleichermaßen herangezogen werden.

Ein asymmetrischer Röntgenreflex erfüllt die Beugungsbedingung für Netzebenen, die schiefwinklig zur Wachstumsrichtung¹⁾ verlaufen und erlaubt somit zusätzlich Aussagen über die laterale Gitterkonstante der vermessenen Struktur.

Bereits in Kap. 2.5 (S. 45) wurden die Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse am Beispiel des *115*-Reflexes eingeführt.

4.1 XRD an Schattenmasken

Die strukturellen Eigenschaften der noch nicht bewachsenen Schattenmasken geben einen Eindruck von dem, was von den durch Schattenmasken gewachsenen Drahtstrukturen [RGS⁺99] erwartet werden kann. Da die Geometrie der Al_{0,5}Ga_{0,5}As-Streifenstrukturen, wie sie durch den Ätzprozess entstehen vergleichbar ist mit der Geometrie der durch Schattenmasken gewachsenen Drähte, zeigen beide Strukturtypen auch vergleichbares Relaxationsverhalten. Wegen des deutlich höheren Streuvolumens der größeren Maskenstrukturen, erreichen die Standardmessmethoden ferner ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis.

Die in [RGS⁺99] vorgestellten Messungen sollen an dieser Stelle für die Schattenmaske SM 1599, die bereits in Kap. 1.3.3 (S. 24) erwähnt wurde, zusammenfassend beschrieben werden. Die in den Folgekapiteln vorgestellten Modelle können erstmalig die Messungen anhand des Realraumbildes und simulierter RGKn erklären.

Als Startoberfläche für das epitaktische Drahtwachstum dient die Pufferoberfläche auf dem GaAs-Substrat, die bereits bei der Maskenepitaxie selbst entsteht. Alle

¹Die Wachstumsrichtung ist die [001]-Richtung.

weiteren Schichten der Schattenmaskenstruktur, die $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Distanzschicht und die GaAs-Deckschicht müssen hinsichtlich der Epitaxie keine hohe strukturelle Qualität haben. Dennoch ist die kristalline Qualität der Maskenepitaxieschichten $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ - mit GaAs-Deckschicht sehr gut. Bei dünnen Distanzschichten (vgl. Abb. 1.10 auf S. 23) von ca. $1\ \mu\text{m}$ liegt die Halbwertsbreite in $\omega - 2\Theta$ -Richtung bei $24''$, damit ist die Variation der c -Gitterkonstante des Substrats sehr klein.

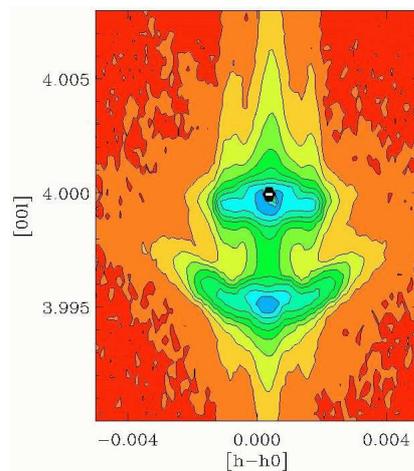


Abbildung 4.1: Reziproke Gitterkarte des 004 -Reflexes der Schattenmaske SM 1599.

entspannen. Dies ist bis auf den Umstand, dass die laterale Entspannung nicht bereits während des Wachstums einsetzen kann derselbe Effekt, wie er für die II-VI-Drahtstrukturen erwartet werden kann.

Abb. 4.1 zeigt die RGK des 004 -Reflexes der vollständig prozessierten Maskenstruktur SM 1599 (vgl. Abb. 1.11 auf S. 25). Der obere Reflex bei $l = 4$ repräsentiert die drei GaAs-Schichten der Struktur: Substrat, Puffer und Deckschicht. Nachdem, wie erwähnt, das Schichtsystem vollständig zur Schattenmaske prozessiert wurde, hat die Deckschicht im Gegensatz zu Pufferschicht und Substrat laterales elastisches Relaxationspotenzial. Somit kann aus der q_x -Verbreiterung²⁾ des Reflexes bei $l = 4$ zunächst keine Einzelaussage über eine der GaAs-Schichten der Maskenstruktur getroffen werden. Im weiteren Verlauf des Kapitels kann gezeigt werden, dass sich die charakteristische Form des Röntgendiffraktogramms durch elastische Relaxation erklärt werden kann.

Der $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Reflex bei $l = 3.995$ hingegen repräsentiert nur eine einzige Schicht. Die in ω -Richtung (q_x) gemessene Verbreiterung ist also al-

Nachdem die ca. 200 nm dicke Pufferschicht ebenso wie das Substrat und die Deckschicht aus GaAs besteht, lässt sich aus den RGKn ablesen, dass auch diese für das anschließende Wachstum wesentliche Pufferschicht mit einer Halbwertsbreite von wenigstens $10''$ außerordentlich hoher kristallinen Qualität ist.

Durch das Ätzen der $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Distanzschicht wird der laterale Widerstand für das verbliebene $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ reduziert. Nachdem Teile der Distanzschicht zur Schaffung der Wachstumskavität entfernt wurden (vgl. Kap. 1.3.3, S. 24), hat der verbliebene $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Steg, der die Deckschicht trägt, die Möglichkeit lateral zu ent-

²⁾Die q_x -Richtung entspricht der [h-h0]-Richtung in Abb.4.1.

lein auf die strukturellen Eigenschaften der $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Distanzschicht zurückzuführen. Natürlich bezieht sich die Beugungsmessung nicht auf einen einzelnen $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Draht, wie er durch den Ätzprozess entsteht, sondern vielmehr auf eine Mittelung über viele solcher Drähte. Bei einer typischen Probengröße von 6×6 mm und unter flachem Einfall wie etwa bei einem asymmetrischen Reflex, wird über rund 100 Drähte gemittelt³⁾. Bei einem symmetrischen Reflex, wie im Beispiel der in diesem Unterkapitel vorgestellten Messungen, erfolgt die Mittelung nur über etwa 30 Drähte.

Um die von Drahtstrukturen gemessenen RGKn erklären zu können wird im Kap. 4.3 ein atomares Modell konstruiert, das durch Abarbeitung eines Monte-Carlo-Algorithmus' die Minimalenergie des Systems durch elastische Relaxation sucht.

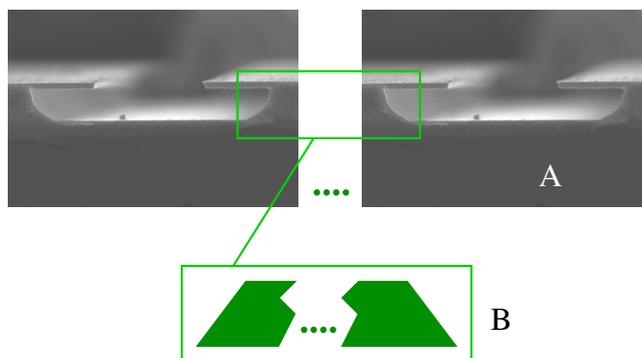


Abbildung 4.2: Zur Ableitung der Form des simulierten Drahtes wird als Vereinfachung der im oberen Teil (A) gezeigten realen Struktur ein trapezförmiger Querschnitt gewählt. Zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse vgl. auch Abb. 1.11 (S. 25).

Als Ansatz zur geometrischen Beschreibung der Form des zu simulierenden Drahtes wird als Vereinfachung des realen Drahtes, wie sie in Abb. 4.2 (A) gezeigt ist, eine Struktur mit trapezförmigem Querschnitt gewählt (vgl. Abb. 4.2 (B)). Auf atomarer Ebene bedeutet dies eine Form, wie sie Abb. 4.9 (S. 85) zeigt.

Zunächst bleibt jedoch beim Vergleich der reziproken Gitterkarten der vollständig prozessierten und der unstrukturierten Schicht nur eine unerwartete Beobachtung zu konstatieren:

Offenkundig (vgl. Abb. 4.3) liegt das Beugungsmaximum des ausschließlich der $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Distanzschicht zuzuordnenden Reflexes (vgl. Teilbild B in Abb. 4.3)

³⁾Natürlich kann bei einem asymmetrischen Reflex der Strahlverlauf auch umgekehrt werden, also bei steilem Einfall gemessen werden. Zur Vergrößerung des Integrationsvolumens wurde für die hier beschriebenen Experimente jedoch ein flacher Einfallswinkel (streifender Einfall) gewählt.

bei einem größeren l -Wert als das der **ursprünglichen**, also unstrukturierten Schicht (vgl. Teilbild A in Abb. 4.3) ($l_{\text{str}} > l_{\text{unstr}}$). Zur Orientierung markiert die magentafarbene Linie den Wert $l = 3.995$, der die Lage des Maximums des Schichtreflexes der unstrukturierten Schicht kennzeichnet.

Eine Reflexverschiebung in $[00l]$ -Richtung ist bei einem symmetrischen Reflex durch Veränderung der c -Gitterkonstante des Kristalls und somit durch eine Veränderung des Netzebenenabstandes, zum Beispiel durch Änderung der ternären Zusammensetzung des Kristalls, zu erklären — in Vorausschau auf das Ergebnis kann das Messergebnis hingegen so interpretiert werden, dass der gemessene Netzebenenabstand keine physikalische Verkleinerung des c -Gitterabstandes der Kristallatome bedeuten muss, sondern vielmehr Resultat eines elastischen Verspannungsphänomen sein kann.

Typischerweise würde hier mit der Reduzierung des Aluminiumgehalts der Probe argumentiert, denn ein geringerer Aluminiumgehalt würde den Netzebenenabstand verkleinern. Nachdem die Prozessierung jedoch bei Raumtemperatur erfolgte und es sich bei den oben gezeigten RKGn um Beugungsmessungen an **ein und derselben** Probe handelt, kann eine Veränderung des Aluminiumgehalts hin zu kleineren Konzentrationen jedoch ausgeschlossen werden.

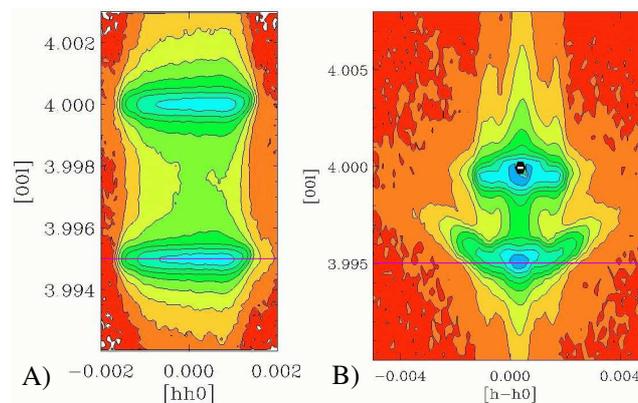


Abbildung 4.3: RKGn der Schattenmaske SM 1599. Unstrukturiert (A), vollständig strukturiert (B). Der Schichtreflex der strukturierten Maske ist zu größeren l -Werten verschoben (vgl. magenta farbene Linie). Die Farbskala ist logarithmisch gestuft.

Der Schlüssel für die Lösung dieses Problems liegt in der Natur eines Interferenzexperimentes selbst. Wie Eingangs beschrieben, betreibt die Röntgenbeugung eine Messung an virtuellen mehr oder minder physikalischen Netzebenen und misst deren, über das gesamte Messvolumen gemittelten, Abstand. Dieser Netz-

ebenenabstand ist über die Reflexgeometrie, den Millerschen Indizes hkl also und mit den Gitterparametern des Kristalls korreliert.

Diese Korrelation gilt genau solange, wie von einem unendlich ausgedehnten Gitter gesprochen werden kann. Im Fall der strukturierten Schattenmaske existiert nur noch eine endlich ausgedehnte Drahtstruktur. Eine solche Struktur zeigt jedoch keine im klassischen Sinne scharf definierten Bragg-Reflexe. Die zusätzlichen Randbedingungen durch die offenkundig vorhandene Verzerrung des Kristalls und die Abbruchbedingungen auf Grund der seitlichen Begrenzung der Probe verfälschen daher das klassische Bild der Netzebenen.

4.2 XRD an ZnSe-Drähten

Bevor durch die Modellierung und Simulation der Drahtstrukturen qualitative Interpretationen der RGKn gegeben und quantitative Aussagen gemacht werden können, sollen zunächst die reinen Messergebnisse an ZnSe-Drahtstrukturen vorgestellt werden.

Hierzu werden exemplarisch zwei ZnSe-Drahtstrukturen unterschiedlicher Breite herausgegriffen. Bereits im Kap. 3.2 (S. 56) wurde das REM-Bild (Abb. 4.4) der Probe ZS 2017 gezeigt. Bedingt durch den Stand der Strukturierungstechnik zu diesem Zeitpunkt ist die Probe ca. 800 nm breit. Bei genauerer Betrachtung lässt sich hier auch die Rauigkeit der Schattenkanten und die daraus resultierende Rauigkeit der eigentlichen Drahtstruktur (rote Pfeile) erkennen. Diese Rauigkeit wird vor allem bei der späteren Interpretation der Röntgendiagramme der 30 nm Strukturen wichtig.

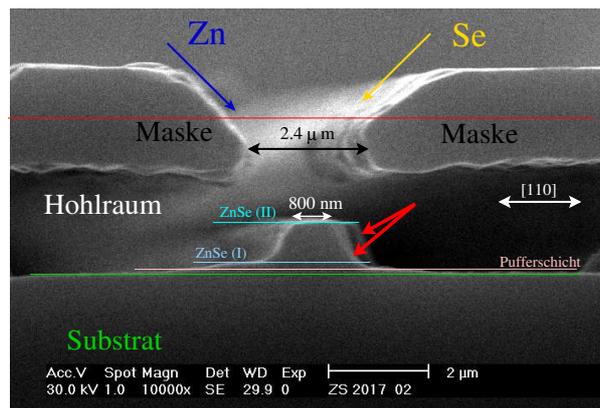


Abbildung 4.4: REM-Bild der Probe ZS 2017 zur Veranschaulichung der Rauigkeit des Drahtrandes (rote Pfeile).

Da während des Wachstums durch die Schattenmaske auch die Maske selbst bewächst (vgl. Abb. 3.7, S. 57), wird diese vor der Röntgenstrukturanalyse mittels Flusssäure abgehoben (vgl. hierzu auch Kap. 1.3 ab S. 21).

Von der Struktur ZS 2017 wurde ein 115 -Reflex aufgenommen, der in den Abbn. 4.5 A) und B) gezeigt ist. Der 115 -Reflex, dessen Eigenschaften bereits im Kap. 2.5.1 (S. 46) eingehend beschrieben wurden, liefert bei der Anwendung auf $[001]$ -orientierte Schichten wegen $h = k \neq 0$ neben einer Aussage über die vertikale Gitterkonstante zusätzlich Aussagen über die lateralen Gitterkonstanten des Kristalls.

Da der Draht in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung über mehrere Millimeter ausgedehnt ist, jedoch nur einige 100 nm breit ist, wird zumindest für den lateralen Gitterparameter ein anderer Messwert erwartet, je nach dem, ob der Draht senkrecht ($\phi = 0^\circ$) oder parallel ($\phi = 90^\circ$) zur Beugungsebene vermessen wird. Der linke Teil A) der Abb. 4.5 zeigt die RGK für den Fall $\phi = 0^\circ$, der rechte Teil B) den Fall $\phi = 90^\circ$. Das blaue Dreieck beschreibt das Relaxations-Dreieck (vgl. Kap. 2.5.2 auf S. 49).

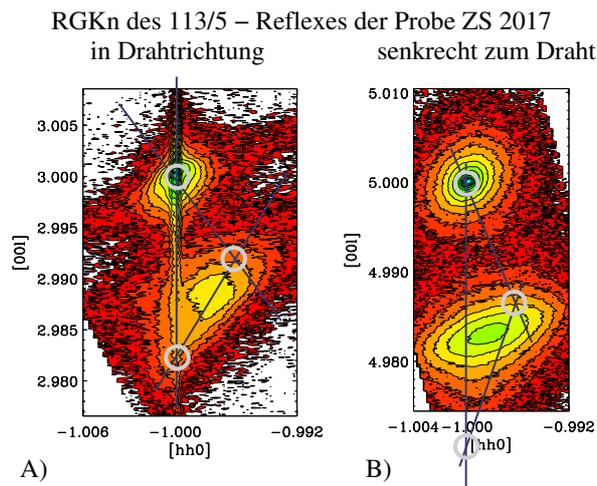


Abbildung 4.5: Die Teilbilder A) und B) zeigen die RGKn der Probe ZS2017 für den 113 - und 115 -Reflex. Die wesentliche Aussage wird hier aus dem lateralen Gitterparameter gezogen, weshalb die Abweichung in l auf Grund der ungleichen Reflexe unbedeutend ist.

Die Erwartungen an die Messungen werden voll bestätigt. Die RGK A) zeigt ein Relaxationsverhalten wie es bei einer Standard-Schichtstruktur erwartet wird. Der Reflex ist exakt entlang der Relaxationsgeraden verschoben. Der Schichtreflex einer Probe, die dicker als die kritische Schichtdicke⁴⁾ gewachsen ist, verläuft ent-

⁴⁾Je nach Präparation der Startoberfläche (Pufferoberfläche) wird bei ZnSe eine typische kritische

sprechend des Einbaus von Versetzungen auf Grund plastischer Relaxation, exakt entlang der Relaxationsgeraden (Teilbild A).

Die RGK B) hingegen bestätigt das unerwartete Verhalten auch dieser Probe (vgl. Abb. 4.3 B)). Der Reflex im Teilbild B) liegt nicht auf der Relaxationsgeraden sondern ist analog der Messungen an den Schattenmaskenstrukturen, die im vorangegangenen Unterkapitel vorgestellt wurden, hin zu größeren l -Werten verschoben.

Dass der Schichtreflex bei Werten $h = k \neq 1$ gemessen wird zeigt, dass die Probe ZS 2017 wegen ihrer weit überkritischen Schichtdicke von etwa $1\ \mu\text{m}$ erwartungsgemäß plastisch teilrelaxiert ist und nicht ausschließlich elastische Relaxationseigenschaften zeigt.

Als zweites Beispiel dient eine Drahtstruktur, die durch Masken mit Aperturen im Bereich weniger 100 nm gewachsen wurde. Die Ausdehnung dieser Proben beträgt im Bereich der Spitze des dreieckigen Drahtquerschnitts nur noch 25 nm. Die Fußbreite (Basis des Dreiecks) ist etwa 250 nm ausgedehnt, die Höhe der Struktur beträgt ca. 120 nm (vgl. Kap. 3.5, S. 63).

Die Vermessung dieser Drähte, wie der exemplarisch im REM-Bild in Abb. 4.6 abgebildete⁵⁾, zeigen erneut vergleichbare Effekte, wie die in Kap. 4.1 beschriebenen Schattenmaskenstrukturen bzw. die oben beschriebene Probe ZS 2017.

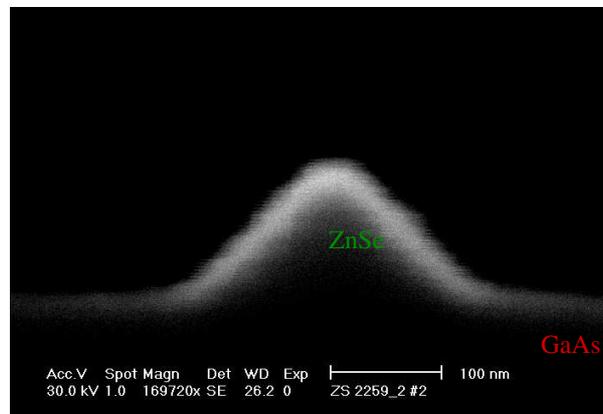


Abbildung 4.6: REM-Realraumbild einer 30 nm ZnSe-Drahtstruktur. Die Begrenzung des Drahtes vermag durch das Elektronenmikroskop nicht mehr aufgelöst zu werden.

Schichtdicke zwischen 150 und 200 nm gemessen. Ab dem Erreichen der kritischen Schichtdicke wird die Verspannung des Systems durch den Einbau von Versetzungen abgebaut.

⁵⁾Die entlang der seitlichen Begrenzung der Struktur verlaufenden horizontalen Linien rühren von Vibrationen des Mikroskoptisches während der Messung. Diese sind bedingt durch die Räumlichkeiten in denen das Mikroskop aufgebaut ist.

Entgegen der RGKn der Schattenmaskenstrukturen zeigen die RKGn, die von ZnSe-Drahtstrukturen aufgenommen wurden, keinerlei Streifenreflexe in der Umgebung des Strukturreflexes. Die Erklärung hierfür erfolgt später in diesem Kapitel.

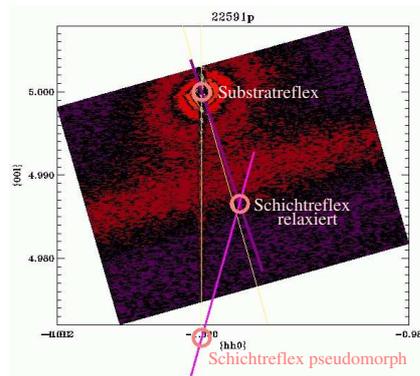


Abbildung 4.7: RGK der Drahtstruktur ZS 2259 gemessen senkrecht zum Draht.

In Übereinstimmung mit den Messungen an elastisch relaxierten $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Strukturen wie auch den RGKn der Probe ZS 2017 ist aus den RKGn in Abb. 4.7 erkennbar, dass der der Drahtstruktur zuzuordnende Reflex bei größeren Werten q_z gemessen wird, als dies gar für eine vollständig relaxierte ZnSe-Schicht zu erwarten wäre.

Wesentlicher Nachteil bei Messungen dieser Art ist zum Einen das geringe Streuvolumen der vermessenen Drähte und zum Anderen die durch die Rauigkeit der Schattenkante bedingte Rauigkeit der Drahtoberfläche, deren Anteil am Signal erneut auf Grund des geringen Streuvolumens gewachsen ist.

In den RGKn der Probe ZS 2259 lässt sich ein Unterschied zwischen den Orientierungen $\phi = 0^\circ$ und $\phi = 90^\circ$ nicht mehr ausmachen. Die Ursache hierfür liegt in der Rauigkeit der Schattenkanten, die somit auch einen "rauen" Schatten wirft. Aus diesem Grund zeigt Abb. 4.7 auch nur die RGK einer Orientierung.

Der Draht zeigt in diesem Fall sowohl in Richtung seiner Seitenflanken, also auch in Richtung seiner Längsausdehnung dieselben elastischen Relaxationseigenschaften. Die makroskopische Vorstellung hierfür muss so aussehen, dass die Rauigkeit der Drahtflanken dazu führt, dass eine elastische Relaxation im Flankenbereich nun auch längs des Drahtes stattfinden kann.

Die Auswirkung der Drahtrauigkeit auf das Diffraktogramm ist vom Quotienten (*Volumenanteil der seitlichen Begrenzung*) / (*Volumen der inneren Struktur*) abhängig.

Wie bereits weiter oben erwähnt, zeigt die die Probe ZS 2017 eine ausgeprägte Rauigkeit der Seitenflächen (rote Pfeile in Abb. 4.4). Hier ist der oben angesprochene Quotient jedoch weit kleiner als bei der ZS 2259. Somit wird qualitativ klar, dass sich die Röntgendiffraktogramme bei einer großen Drahtrauigkeit für beide azimutalen Messrichtungen angleichen.

4.3 Modellierung der Drahtstruktur

4.3.1 Einführung

Aus den vorangegangenen Sektionen wird deutlich, dass ohne eine Modellierung der Drahtstruktur eine qualitative Beschreibung der physikalischen Eigenschaften schwierig fällt.

Dieses Kapitel geht in zwei Teilen auf die modellhafte Beschreibung einer Halbleiter-Drahtstruktur ein:

Zunächst wird ein einfaches Modell, das die plastische Verformung eines Würfels qualitativ beschreibt, die eigentliche Kristallstruktur jedoch noch unberücksichtigt lässt, vorgestellt. Schließlich wird anhand eines Modells gezeigt, dass die Strukturen auf atomarer Ebene beschreibt, dass auch quantitative Aussagen über den plastischen Relaxationsprozess möglich sind. Hier soll über einen Monte Carlo Algorithmus die minimale Energie eines zunächst voll verspannten Systems gesucht werden.

Die vorgestellten Modelle sind gleichermaßen für die Beschreibung der GaAs-Masken-Strukturen wie auch der durch Schattenmasken gewachsenen ZnSe-Drähte geeignet.

4.3.2 Das qualitative Kristallmodell

Die q_z -Verschiebung des Strukturreflexes gegenüber dem des unstrukturierten Kristalls war bislang unverständlich. Ohne Beachtung der Kristallstruktur und der Raumrichtungen, sondern nur unter Berücksichtigung einer würfelförmigen bzw. tetragonal verspannten Einheitszelle lässt sich rein aus dem "Gefühl" ein Drahtmodell finden, das die q_z -Verschiebung qualitativ und einleuchtend erstmals erklären kann:

Abb. 4.8 zeigt Einheitszellen die derart triklin (vgl. Anhang F) verspannt sind, dass die ehemals parallel zum Substrat verlaufenden Netz-

ebenen innerhalb der Abbildungsfläche die Form eines Zylindersegments bilden. Der Draht selbst soll senkrecht zur Abbildungsebene verlaufen. Das Modell beschreibt lediglich den oberen Teil des Drahtes, geht somit davon aus, dass hier der elastische Relaxationsprozess vollständig abgeschlossen ist.

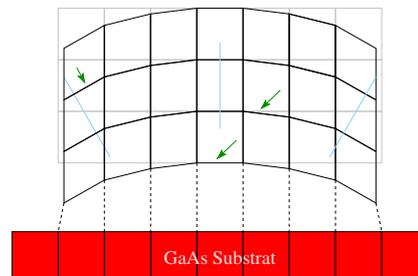


Abbildung 4.8: Modell einer zylinderförmig relaxierten Drahtstruktur. Das hellgraue Gitter zeigt den pseudomorph verspannten Draht.

Die Röntgendiffraktometrie misst, wie eingangs beschrieben (Kap. 4.1), den über das Streuvolumen gemittelten Netzebenenabstand entsprechend der Bragg-Gleichung (Gl. 2.3 S. 47). In diesem Modell sollen zum einfacheren Verständnis diese Netzebenen durch die obere oder untere Begrenzung der Einheitszelle repräsentiert werden (grüne Pfeile).

Durch die postulierte tetragonale elastische Relaxation in Form eines zylindersegmentförmigen Drahtquerschnitts sollte sich also eine im Mittel über den gesamten Draht kleinerer Netzebenenabstand ergeben, als dieser für einen nicht relaxierten Draht zu erwarten wäre (vgl. hellgraues Gitter in Abb. 4.8). Dies ist zumindest die Erwartungshaltung, die dieses Modell geeignet machen würde, die reziproken Gitterkarten (vgl. Kap. 4.1 und 4.2) zu erklären, da dann der Schichtreflex in Richtung des Substrat-Reflexes schiebt.

Bei der trapezförmigen Verzerrung eines Würfels, bzw. eines Quadrats⁶⁾ ändert sich der Abstand d der gegenüberliegenden Seiten mit dem Sinus des effektiven Verzerrungswinkels stets hin zu kleineren Werten. Ursache ist die Eigenschaft der Sinusfunktion im Intervall $0 < x < \pi$. Hier ist die Funktion konvex und es gilt $f''(x) < 0$, wenn $f(x) = \sin(x)$. Wird nur der Betrag von $f(x)$ betrachtet, so lässt sich diese Aussage auf das gesamte Intervall $0 < x < 2\pi$ erweitern.

Hieraus ergibt sich für den Mittelwert \bar{d} der Netzebenenabstände in einem Verzerrungsintervall $\alpha \pm \Delta\alpha$ stets $\bar{d} < d(\alpha)$.

Anschaulich ist hiermit die q_z -Verschiebung des Schichtreflexes sowohl der $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Distanzschicht der Schattenmaske als auch des ZnSe -Drahtes geklärt. Alleine es fehlt der Beweis, dass von einer solch zylindersegmentförmigen Querschnittsfläche des Drahtes ausgegangen werden kann. Auch die charakteristischen Nebenreflexe, wie sie zumindest für die größeren Streuvolumina der $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Distanzschichten gemessen werden, lassen sich durch diese einfache Theorie nicht erklären.

4.3.3 Das atomare Kristallmodell

Dieser Beweis lässt sich nur über die Simulation der elastischen Relaxation eines auf atomarer Ebene modellierten Drahtes erbringen. Zu diesem Zweck steht am Institut für Mineralogie und Kristallstrukturlehre der Fakultät für Geowissenschaften der Universität Würzburg ein Softwarepaket namens **DISCUS**⁷⁾ [PN97] zur Verfügung (vgl. Anhang E).

Bereits in den Kapn. 3.4.2 und 3.4.3 wurde die geometrische Struktur der Oberfläche und die sich aus den Diffusionseigenschaften der II-VI-Spezies ergebende optimale Orientierung des Drahtes auf der Substrat-Oberfläche erörtert.

So ist die II-VI-Drahtstruktur entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung also gerade in Richtung der Se-Dimere und somit senkrecht zur Vorzugsdiffusionsrichtung der Gruppe-II-Spezies ausgerichtet, damit während des Wachstums unter diffusionsgestütz-

⁶⁾Bei Projektion in eine geeignete Ebene.

⁷⁾**DISCUS** Diffuse Scattering and defect structure Simulation

ter Selbstorganisation eine scharfe Definition der Drahtflanken erreicht wird (vgl. Kap. 3.1.1, S. 52).

Der reale Draht verläuft somit in eine Richtung, die zu keiner Seite der Einheitszelle parallel wäre. Um dennoch periodische Randbedingungen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung simulieren zu können, muss eine gegenüber der Konvention gedrehte Einheitszelle für die Simulation so definiert werden, dass ihre begrenzenden Flächen parallel bzw. senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen.

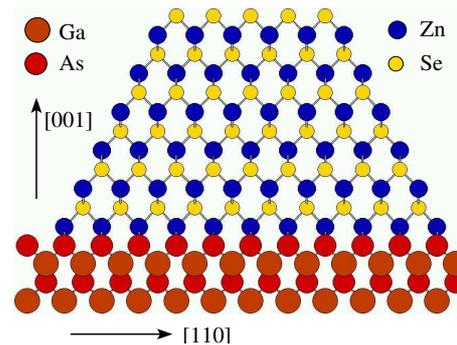


Abbildung 4.9: Atomares Modell der Drahtstruktur, das jedoch zur besseren Übersicht mit stark reduzierter Atomzahl dargestellt ist.

Somit wurde die Einheitszelle mit identischer Atomzahl wie die Einheitszelle der Zinkblendestruktur, so gewählt (vgl.

Abb. 4.10), dass ihre Ausdehnung in Wachstumsrichtung der kubischen Gitterkonstante des Originals entspricht; in lateralen Richtungen ist sie hingegen einmal um den Faktor $\sqrt{2}$ verlängert und senkrecht zu dieser Richtung um den Faktor $\sqrt{2}$ verkürzt.

Abb. 4.9 zeigt das Modell der Drahtstruktur, der Übersichtlichkeit wegen jedoch gegenüber der simulierten Struktur mit deutlich reduzierter Atomzahl.

Ebenfalls aus Gründen der Vereinfachung wurden für die Simulation (111) -Flächen als laterale Begrenzung des Drahtes gewählt. Aus den REM-Aufnahmen der Drähte lässt sich geometrisch auswerten, dass es sich im Realfall um keine hochsymmetrische laterale Begrenzungsfläche handelt, da deren Neigungswinkel ca. 45° beträgt und dies eben keiner ausgezeichneten Fläche entspricht, zumindest keiner deren projizierte Flächennormale senkrecht der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen würde und deshalb in Frage käme.

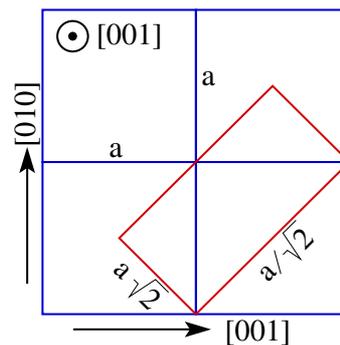


Abbildung 4.10: Zur Simulation musste eine gegenüber der üblichen Elementarzelle (blau) gedrehte (rot) definiert werden.

4.4 Monte Carlo Simulation

4.4.1 Kurzbeschreibung

Im Allgemeinen ist das Monte Carlo Verfahren eine Methode zur statistischen Beschreibung eines vollständigen Phasenraumes. Dieser wiederum ist gegeben durch die Position (Koordinaten) und die Geschwindigkeit aller Teilchen, die an einer Simulation teilnehmen sollen.

Somit wird im konkreten Beispiel ein, in Bezug auf seine mikroskopische Dimension, realer Kristall beschrieben, der aus praktischen Gründen⁸⁾ in seiner makroskopischen Ausdehnung beschränkt bleiben muss. Bezüglich seiner makroskopischen Form soll er jedoch so genau wie möglich die Geometrie des realen Drahts beschreiben⁹⁾.

Der Formalismus beschreibt eine Anordnung von Atomen deren Gesamtpotenzial durch die Energie E gegeben ist. In zufälliger Weise wird nun ein einzelnes Atom um eine geringfügige Wegstrecke aus seiner ursprünglichen Position ausgelenkt. Die geänderte Gesamtanordnung hat ein ebenfalls geändertes Potenzial $E' = E + \Delta E$. Das Resultat der zufällig ausgeführten Bewegung wird Ausgangspunkt für den nächsten Schritt, falls $\Delta E < 0$, d.h. sich durch diese Veränderung die Gesamtenergie des Systems verkleinert hat. Im Falle einer unvorteilhaften Änderung der Gesamtenergie ($\Delta E > 0$), wird das neue System nur mit einer Wahrscheinlichkeit $P \propto \exp(-\Delta E/kT_p)$ beibehalten. Hierdurch wird eine Pseudo-Temperatur, die der thermischen Anregung der Atome Rechnung trägt, in das System eingeführt. Der Vorgang beginnt nun von Neuem.

Mit wachsender Temperatur werden somit vermehrt energetisch ungünstigere Zustände des Gesamtsystems wahrscheinlich. In der Praxis bedeutet dies, dass der Parameter Temperatur für die Simulation so gewählt werden muss, dass das System einerseits energetisch ungünstige Zustände mit erklecklicher Wahrscheinlichkeit zulässt um das Energieminimum in vertretbarer Zeit finden zu können. Andererseits würde sich die Simulation bei zu hoher Temperatur, also bei zu großer Akzeptanz für ungünstige Zustände, all zu leicht in die Irre begeben und zu keinem Energieminimum konvergieren.

In der Literatur werden die Elastizitätseigenschaften von Halbleiterdrahtstrukturen üblicherweise mittels der Elastizitätstheorie oder der Methode der finiten Elemente beschrieben [NGD⁺98; K99; JHAP95]. Beide Methoden haben Nachteile bei der in dieser Arbeit beabsichtigten Aufklärung der atomaren Struktur des Kristalls und bei der Übertragbarkeit auf RGKn.

Rechnungen entsprechend der Elastizitätstheorie beschreiben in der Regel nur die mittlere Verspannung eines Drahtes oder nur eines Quantentroges innerhalb

⁸Rechenkapazität

⁹Wie Einstein riet: "Eine Theorie soll so einfach sein wie möglich, aber nicht einfacher!"

des Drahtes, nicht jedoch den atomaren Draht als Ganzes. Ähnlich der Finite-Elemente-Methode vermag die in dieser Arbeit verwendete Methode der Monte Carlo Simulation (MCS) des Kristalls jedoch die exakte atomare Struktur des Drahtes zu berücksichtigen.

Beabsichtigt wird hier ein Verständnis der RKGn, die mittels eines hochauflösenden Labor-Röntgen-Diffraktometers aufgenommen wurden. Die verwendete Methode muss somit einen Zugang zum reziproken Raum ebenso wie zum realen Raum haben um direkte Vergleiche anstellen zu können.

Die MCS-Methode auf Basis der Software **DISCUS** erfüllt diese Anforderungen.

4.4.2 Durchführung

Das in Abb. 4.9 gezeigte, aus Gründen der Anschaulichkeit bezüglich seiner Atomzahl verkleinerte Drahtmodell soll nun, vergrößert auf ein für Software und Rechner erträgliches Maß von ca. 4000 Atomen, simuliert werden. Dies entspricht in etwa den Proportionen der bislang kleinsten Drahtstruktur ZS 2259.

Hierzu müssen zunächst die Randbedingungen für die Simulation vereinbart werden. Die Atome sollen bezüglich der Freiheitsgrade ihrer Bewegung entlang der Drahtrichtung fest sein. Auch in der realen Struktur ist davon auszugehen, dass sich die Atome umgangssprachlich beschrieben nur nach "oben" und zur "freien" Seite hin bewegen können.

Entlang des Drahtes soll mit keiner für das Ergebnis relevanten Bewegung der Atome zu rechnen sein. Dies stimmt natürlich nur so lange, wie von einer sehr perfekten, also atomar glatten, lateralen Begrenzungsfläche des Drahtes ausgegangen werden kann. Bei der genauen Interpretation der Ergebnisse aus Kap. 4.2 wird sich herausstellen, dass diese Randbedingung nicht ohne weiteres aufrecht erhalten werden kann.

Die Auswirkung der Drahtrauigkeit auf das Diffraktogramm ist vom Quotienten Volumenanteil der *seitlichen Begrenzung* / *Volumen* der inneren Struktur abhängig, wie bereits in Abschn. 4.2 erwähnt. Somit gilt diese den idealen Draht voraussetzende Randbedingung nicht mehr für die kleinste gemessene Struktur ZS 2259.

In einem wie in Abb. 4.11 beschriebenen Koordinatensystem sind nur Bewegungen entlang der x - und z -Richtung erlaubt. Dies wird durch periodische Randbedingung in y -Richtung er-

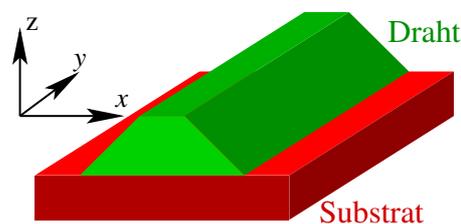


Abbildung 4.11: Koordinatensystem des Drahtes für die Simulation.

reicht, d.h. der Draht ist in guter Übereinstimmung mit dem realen Draht in y -Richtung unendlich weit ausgedehnt.

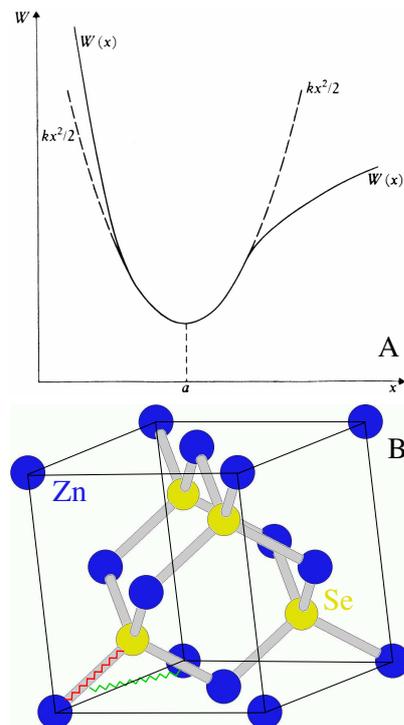


Abbildung 4.12: Ein L.-J.- oder Buck.-Potential ist in einem Bereich um das Minimum (r_0) gut mittels eines Federpotentials beschreibbar (A). (B) zeigt den Sitz der „Federn“ in der Elementarzelle.

Ferner werden zwei „Federn“ benötigt, die sozusagen die Atome im Kristall an ihrem Platz halten. Abb. 4.12 (B) zeigt die Zinkblende Elementarzelle mit den beiden verschiedenen Federtypen zum Einen zur Beschreibung der Gruppe II an Gruppe VI Bindung (rot) und zum Anderen des Tetraederwinkels (grün).

Beide sollen Rückstellung der Atome in die Position bewirken, die sie im vollständig relaxierten Zustand des Volumenkristalls hätten. Hierzu wird ein quadratisches Potenzial angenommen.

Typischerweise wird für die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen in einem Kristallverbund der Potentialtyp Lennard-Jones oder das sogenannte Buckingham-Potenzial angesetzt. Derartige Potenziale, wie sie qualitativ in Abb. 4.12 (A) [BJ83] gezeigt sind, sind um die Gleichgewichtslage r_0 unsymmetrisch. Für kleine Auslenkungen der Atome aus der Potentialmulde (ihrer Ruhelage), lässt sich in guter Näherung ein klassisches Federpotential mit quadratischem Verlauf ansetzen (vgl. erneut Abb. 4.12 (A)).

Bei der Beschreibung der elastischen Relaxation eines Kristallgitters kann

in guter Übereinstimmung mit der Realität dieser Ansatz gewählt werden.

Des weiteren wird das System zur Simulation so definiert, dass die dem Substrat zugeordneten Atome keine Bewegung ausführen dürfen. Dies ist zwar mit dem realen System so nicht vergleichbar, jedoch wird sich diese Einschränkung im wesentlichen nur auf die ersten Monolagen des Drahtes auswirken und beschreibt daher einen guten Kompromiss.

Auf Grund der Auslegung der Software musste die prozentuale Änderung der c -Gitterkonstante gegenüber dem Volumenmaterial des zu Beginn der Simulation tetragonal elastisch verspannten Kristalls um einen Faktor 10 gegenüber den realen

Größenverhältnissen skaliert werden. Die Software produziert bei realen Größenverhältnissen Rundungsfehler, die ein Konvergieren des Systems verhindern.

Den Startzustand des virtuellen Kristalls der Simulation bildet der vollständig pseudomorph verspannte Draht. Dieser Kristall vermag während der simulierten Relaxation keine Versetzungen einzubauen. Wie zuvor diskutiert führen durch plastische Relaxation in den Halbleiter eingebaute Versetzungen bei der Vermessung eines symmetrischen wie asymmetrischen Reflexes zu einer Verschiebung des Schichtreflexes entlang der Relaxationsgeraden (vgl. Kap. 2.5.2 auf S. 49). Die Fouriertransformierten¹⁰⁾ der simulierten Strukturen können diesen Effekt nicht zeigen.

4.5 Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation

Zur Interpretation der Simulationsergebnisse und deren Verknüpfung mit den Beugungsmessungen an realen Drahtstrukturen sollen die Hauptreflexe und die zusätzlich in den Beugungsbildern auftretenden diffusen Streifen in zwei Abschnitten getrennt von einander diskutiert werden.

Der erste Abschnitt diskutiert die elastische Relaxation der Drahtstruktur ohne Berücksichtigung der Orientierung und der Beschaffenheit der Seitenflächen der Probe.

Im zweiten Abschnitt werden eben die lateralen Abbruchbedingungen der Probe auf das Diffraktogramm auch unter Berücksichtigung des Effekts einer rauen Oberfläche diskutiert.

Zum Verständnis der Bilder der Fouriertransformierten (simulierte Beugungsbilder) soll an dieser Stelle erwähnt sein, dass die in diesem Abschnitt diskutierte Simulation aus 1000 Zyklen (0 - 999) besteht. Der Zyklus 0 beschreibt den vollständig pseudomorph verspannten Draht, der Zyklus 999 repräsentiert den Gleichgewichtszustand der Simulation, dem energetischen Minimum der Struktur, das dem vollständig elastisch relaxierten Draht entspricht.

4.5.1 Interpretation der Hauptreflexe

Wie bereits in Kap. 4.3.2 rein argumentativ vorgeschlagen, soll die elastische Relaxation einer Drahtstruktur zu einem zylinderförmigen Drahtquerschnitt führen. Dieser Abschnitt kann anhand der Auswertung der MCS dieses Model untermauern.

Abb. 4.13 zeigt die Fouriertransformierte des im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Drahtes am Beispiel des *004*-Reflexes zunächst im Anfangszustand, also vor Einsetzen der elastischen Relaxation.

¹⁰⁾Diese sind gerade die Beugungsbilder, die aus der Simulation des Realraumes entstehen.

Dieser Zustand ist dem realen Beugungsexperiment nicht zugänglich, da die Probe auf der Stelle elastisch relaxiert. Jedoch ist das Diffraktogramm des Anfangszustands der Simulation ein wichtiger Ausgangspunkt für die Interpretation der Ergebnisse nach Einsetzen der elastischen Relaxation.

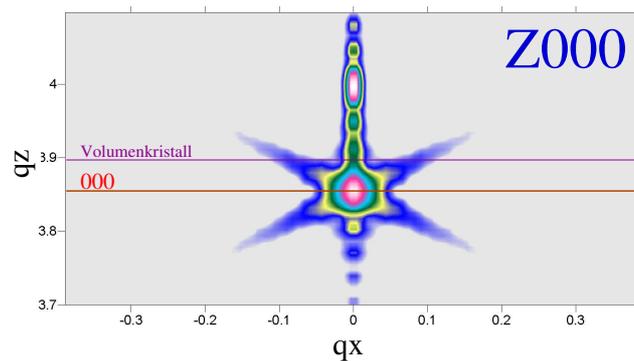


Abbildung 4.13: *004-Reflex des pseudomorphen simulierten Drahtes.*

In l -Richtung (q_z -Richtung in Abb. 4.13) sind ausgeprägte Oszillationen erkennbar. Diese entstehen durch die wohldefinierten (001)-Grenzflächen sowohl zwischen Substrat und Schicht als auch zwischen Schicht und Vakuum¹¹. Zur Veranschaulichung der oben genannten Grenzflächen kann Abb. 4.19 (A) herangezogen werden. In dieser Abbildung ist das Substrat durch die überwiegend grüne Fläche und der Draht durch die überwiegend rote repräsentiert.

Der Schichtreflex zeigt auf Grund seiner (111)-Fasetten (vgl. Abschn. 4.3.3, S. 84) 2 diffuse Streifen, die unter dem Winkel der zwischen (111)- und (001)-Ebene bzgl. der l -Achse geneigt sind.

In den Abb. 4.13 und Abb. 4.14 markieren die rote, grüne und orange Linie die Lage des Schichtreflexes in q_z -Richtung für den pseudomorphen bzw. relaxierten Fall und einen Zustand dazwischen.

Mit dem Beginn der Simulation verlieren die unteren Zweige der diffusen Streifen bereits während der ersten 5 Zyklen drastisch an Intensität während die Peaklage im reziproken Raum noch unverändert bleibt. Mit fortschreitendem Abbau elastischer Verspannung beginnt dann auch die Peaklage in Richtung des Substrates zu verschieben. Hieraus ist unmittelbar ableitbar, dass sich die elastische Relaxation zunächst nur auf die oberflächennahen Atome des Drahtes auswirkt.

¹¹Die Umgebung des Drahtes in der Simulation liefert keinen Beitrag zur Fouriertransformierten und wirkt sich daher wie Vakuum aus.

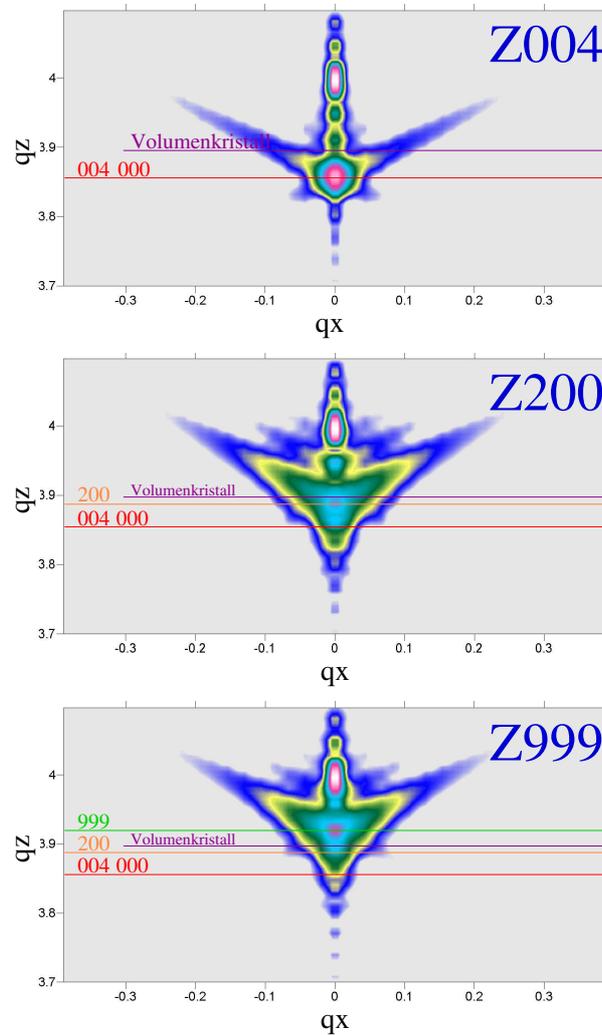


Abbildung 4.14: *004-Reflexe des relaxierenden Drahtes unmittelbar nach dem Start (Zyklus 004), während (Zyklus 200) und zum Ende der Simulation (Zyklus 999).*

Die magentafarbene Linie markiert die q_z -Position des Schichtreflexes, die für den simulierten Volumenkristall erwartet wird (vgl. Abschnitt. 4.4.2, S. 87 bzgl. der im Vergleich zur Realität skalierten Einheitszelle des Schichtmaterials.).

Mit dem Erreichen des energetischen Minimums der simulierten Struktur (Zyklus 999) liegt der Schwerpunkt des Schichtreflexes näher am Substrat, als dies

für den Volumenkristall erwartet würde.

Hiermit ist die Simulation offenkundig in der Lage das zuvor beschriebene Gedankenmodell (Abschn. 4.3.2, S. 83) zu untermauern. Insbesondere lassen sich nun erstmals auch die diffusen Streifen der $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schichtreflexe der SM 1599 in Abb. 4.1 (vgl. Abschn. 4.1, S. 75) erklären. Sie resultieren aus der Abbruchbedingung der Fouriertransformierten und sind unmittelbar ein Maß für die laterale Begrenzung der Drahtstruktur. Für den Fall einer exakt ebenen Oberfläche des Drahtes ist der Winkel zwischen dieser Oberfläche und der Senkrechten im realen Raum gerade derselbe wie der Winkel zwischen einem der diffusen Streifen und der l -Richtung im reziproken Raum.

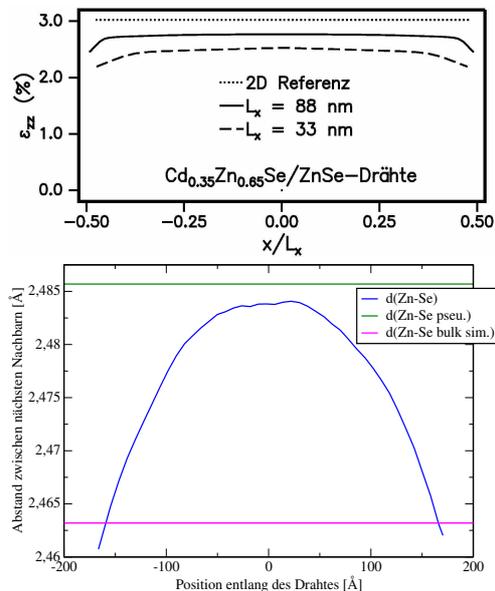


Abbildung 4.15: Qualitativ sollen anhand dieser beiden Graphen die Vergleichbarkeit der Ergebnisse des MCS-Verfahrens mit denen der Elastizitätstheorie dokumentiert werden.

Draht (vgl. Abb. 4.11, S. 87).

Ein direktes Maß für die in einen Kristall eingepreßte Verspannung gibt die Betrachtung des Abstands nächster Nachbarn (Zn und Se) im Vergleich zu deren Abstand im Volumenmaterial.

Die Auftragung des Abstandes nächster Nachbarn über die Position entlang des Drahtquerschnitts ist in Abb. 4.15 (Graph unten) dargestellt; exemplarisch heraus-

Nachdem eine vollständig quantitative Beschreibung des Kristalls mit der hier angewandten MCS-Methode noch aussteht, sollen die gewonnenen Ergebnisse mit denen der Elastizitätstheorie verglichen werden um zu zeigen, dass eine gute Übereinstimmung vorliegt.

Niquet et. al. [NGD⁺98] und vergleichbar auch Tillmar Kümmell [K99] berechnen das Spannungsfeld (vgl. Abb. 2.8, S. 40) innerhalb eines in eine ZnSe-Barriere eingebetteten ZnCd-Se Quantentrog. Der obere Graph in Abb. 4.15 zeigt die elastische Verspannung eines solchen Quantentrog bzgl. der z -Richtung. Der in [K99] berechnete Draht ist bzgl. seiner Orientierung im Raum identisch mit dem in dieser Arbeit verwendeten

gegriffen ist hier eine halbe Monolage in der Mitte des Kristalls. Eine qualitative Übereinstimmung beider Methoden ist unmittelbar zu erkennen.

Die auf der Elastizitätstheorie beruhende Rechnung in diesem Beispiel beschreibt den elastischen Spannungszustand eines in einer Barriere eingebetteten Quantentrog. Der Volumenunterschied zwischen Quantentrog und unterer und oberer Barriere bewirkt, dass sich der Trog nur im unmittelbaren Randbereich des Drahtes gegenüber den Barrieren elastisch entspannt. Daher bleiben weite Teile des Troges gegenüber der Barriere verspannt, was durch den überwiegend horizontalen Verlauf von ε_{zz} ausserhalb des Randbereichs widergespiegelt wird.

Ferner liefert das Realraumbild erstmals Informationen, wie sie aus dem über den gesamten Draht integrierten Bild des reziproken Raumes bzw. einer Elastizitätsrechnung nicht abgelesen werden können:

Beim elastischen Abbau der durch die Gitterfehlpassung zwischen Substrat- und Schichtmaterial in den Draht eingebauten Verspannung ist das System im Gleichgewichtszustand (Zyklus 999) keineswegs homogen auf die Atomabstände des Volumenkristalls relaxiert, sondern hat ein Spannungsfeld aufgebaut, das im Randbereich des Drahtes (vgl. Abzissenbereiche $\pm 170 \text{ \AA}$ in Abb. 4.15 (Graph unten)) zu einer tensilen Verspannung führt.

Werden nun die Atompositionen des simulierten Drahtes zum Zeitpunkt der vollständigen elastischen Relaxation direkt aufgetragen, so wird das Bild der „verbogenen“ Atomlagen unmittelbar sichtbar. Abb. 4.16 zeigt diese Auftragung exemplarisch für fünf Monolagen im unteren, mittleren und oberen Bereich des Drahtes. Die Nummerierung der Monolagen erfolgte in Wachstumsrichtung.

Der Spannungsabbau innerhalb des Drahtes läuft genau so ab, dass in den Randbereichen eine tensile Verspannung auftritt, dies ist sozusagen „reine Statik“: Die stabilste Konfiguration wird erreicht, wenn alle wirkenden Kräfte gerade innerhalb der begrenzenden Oberfläche wirken, somit nur eine tangential Komponente haben¹²⁾. Somit wird erwartet, dass die favorisierte Krümmung einer Atomlage oder Lage von Einheitszellen gerade dem Cosinus Hyperbolicus gehorcht.

In Abb. 4.16 sind die einzelnen Netzebenen mit der Cosinus-Hyperbolicus-Funktion angepasst worden (rote Linien). Interessanterweise lassen sich auch die ersten Monolagen sehr gut durch den *cosh* beschreiben. Da das Simulationsprogramm die Ga- und As- Atome als fixiert annimmt, kann dieses Ergebnis nicht unbedingt auf die reale Struktur übertragen werden. Je weiter die betrachteten Monolagen vom GaAs-Substrat entfernt liegen, um so besser stimmen Realität und Simulation überein.

¹²Nach bestem Wissen des Autors ist der Dom der St. Paul's Cathedral in London entsprechend der Cosinus-Hyperbolicus-Funktion errichtet worden. Die Vorzüge gegenüber den mehr und mehr häufig werdenden „italienischen Modellen“ ist unverkennbar.

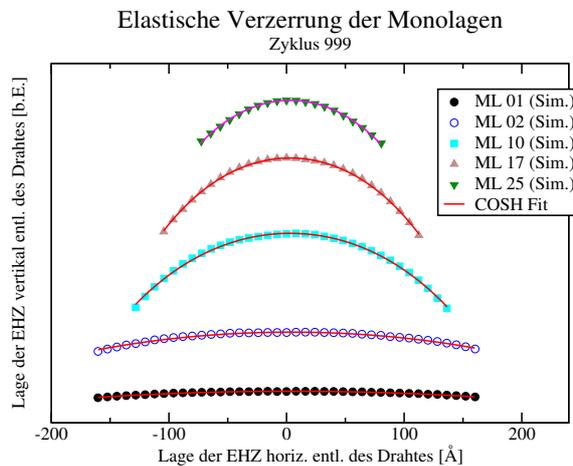


Abbildung 4.16: Diese Abbildung beschreibt den Zyklus 999 der MCS. Die Atome und somit auch die Einheitszellen des elastisch relaxierten Kristalls ordnen sich zu einer entsprechend einer Cosinus-Hyperbolicus-Funktion verbogenen Linie an.

Damit ist der seit Kap. 4.3.2, S. 83 ausstehende Beweis für die modellhaft angenommenen „verbogenen“ Netzebenen erbracht. Die elastisch verbogenen Lagen von Einheitszellen oder Atomen hat unmittelbar eine „Verbiegung der Netzebenen“ zur Folge. Somit ist der Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Schichtreflexes in q_z -Richtung hin zum Substrat direkt mit der Cosinus-Hyperbolicus-förmigen Verzerrung der Atomlagen des Drahtes korreliert.

Die MCS hat somit „verbogene“ Netzebenen als energetisch günstigsten Zustand für den elastisch relaxierten Kristall gefunden. Ohne jeglichen Einbau von Versetzungen genügt alleine die trikline Verzerrung der Einheitszellen und somit der Netzebenen um eine Verschiebung des im realen Beugungsexperiment gemessenen Schichtreflexes in Richtung des Substrates (l -Richtung) zu erklären. Die Ursache hierfür liegt allein in der Projektion des Netzebenenabstandes in die Ebene des gemessenen Röntgenreflexes (vgl. auch die geometrische Begründung in Abschn. 4.3.2, S. 83).

Als weitere anschauliche Darstellung ist eine Falschfarben-Darstellung des Drahtes gewählt worden, die den simulierten Drahtquerschnitt im Gleichgewichtszustand zeigt (Abb. 4.17). Die unterschiedlichen Farbwerte geben ein Maß für den aus den Atompositionen berechneten 004 -Netzebenenabstand.

Der 004 -Netzebenenabstand wurde aus der Projektion des Abstandes zweier unmittelbar benachbarter Zn- und Se-Atome auf die triklin verzerrte Seitenfläche der Elementarzelle berechnet. Die Auflösung in dieser Darstellung beträgt daher ein Achtel der Einheitszelle. Der Farbbalken am rechten Rand der Abb. 4.17 zeigt, wie

die Farbwerte den Skalierungsfaktor für den Netzebenenabstand des Volumenkristalls, der auf eins normiert ist, bestimmen.

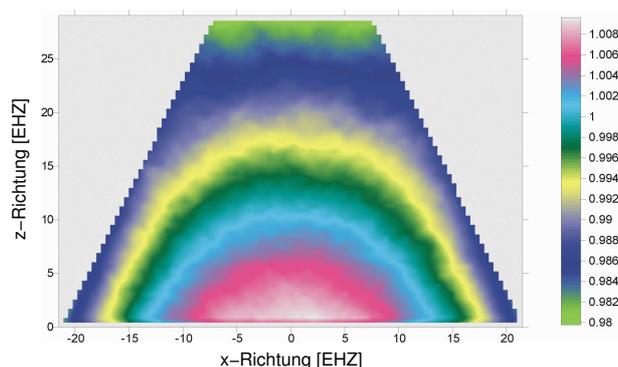


Abbildung 4.17: Gezeigt ist der 004-Netzebenenabstand im Gleichgewichtszustand der Simulation. Der Netzebenenabstand, wie er für den Volumenkristall berechnet wird, ist in türkiser Farbe repräsentiert, vgl. hierzu auch die Farbskala rechts. Der Skalierungsfaktor 1 beschreibt den Netzebenenabstand des Volumenkristalls.

In der Mitte des Drahtes, wo aus Symmetrieüberlegungen die höchste Restverspannung erwartet wird, wird der Netzebenenabstand (d) des Volumenkristalls bereits nach sieben Einheitszellen in z -Richtung erreicht. Durch den direkten Einfluss des in dieser Simulation als starr angenommenen Substrates wird der Volumenwert für d in x -Richtung erst nach elf Einheitszellen erreicht. Nur innerhalb des rosafarbenen Bogens im unteren Drahtbereich ist d noch größer als im Volumenkristall. Der weitaus größere Teil des Drahtvolumens ist zu Netzebenenabständen $d < d_{\text{Volumen}}$ relaxiert.

Die Fouriertransformierte der hier simulierten Drahtstruktur beschreibt gerade das Beugungsbild, das auch für einen nass-chemisch geätzten makroskopischen $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Draht gemessen wird.

Die diffusen Streifen oberhalb rechts und links des Hauptreflexes zeugen von den konvex gewölbten Seitenflächen des Drahtes.

Für den Zyklus 999 der Simulation, den Zustand vollständiger elastischer Relaxation, ist in Abb. 4.18 die verbliebene laterale Auslenkung der Randatome aus der Position des pseudomorphen Zustandes gegen ihre z -Position aufgetragen. Die unteren sechs Monolagen verbleiben beinahe unverändert in der Position der pseudomorphen Struktur. Im mittleren Bereich dagegen (Monolagen 6-24) wölbt sich der Kristall immer stärker nach außen, während die laterale Verschiebung der Randatome im oberen Bereich wieder konstant wird.

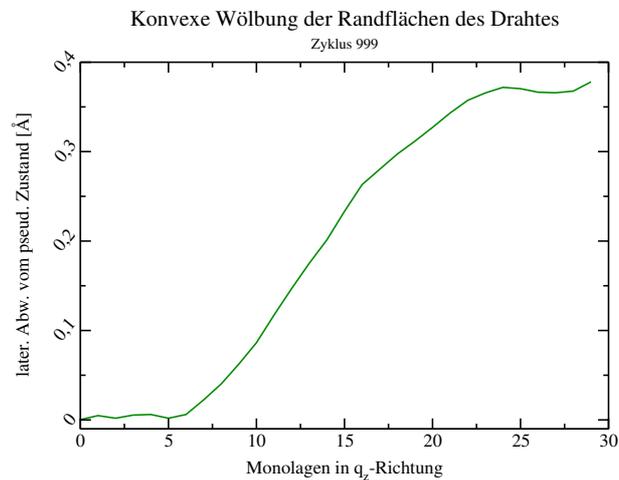


Abbildung 4.18: Besonders im mittleren Bereich (Monolagen 6-24) wölbt sich der Draht stark. Die Wölbung ist konvex.

Eben diese auf der elastischen Relaxation beruhende konvexe Wölbung bewirkt das Verschwinden der unteren beiden diffusen Streifen durch das Verschwinden der horizontalen Symmetrie. Daher treten die sich diagonal kreuzenden Streifen nur im simulierten Beugungsbild des vollständig pseudomorphen Drahtes in Erscheinung und verschwinden bereits unmittelbar zu Beginn der Simulation.

4.5.2 Die Auswirkung der Oberflächenrauigkeit

In den Abbn. 4.5 (S. 80) und 4.7 (S. 82) sind RGKn zweier durch Schattenmasken gewachsener Drähte (ZS 2017 und ZS 2259) dargestellt. Die Diffraktogramme dieser Drähte zeigen keine bzw. nur einen Satelliten. Wie im Folgenden diskutiert wird, kann hierfür als Ursache die große Rauigkeit der Oberfläche angenommen werden.

Während bei der geätzten Maskenstruktur die Ätzzraten sehr genau bekannt sind und die Ätzzeit sehr genau eingestellt werden kann, so ist durch die Variation der Maskenbreite die Schwankung der Drahtbreite der epitaktisch direkt gewachsenen Kristalle über die gesamte Drahtlänge erheblich. Die Rauigkeit liegt bei ca. 100 nm wie zu Beginn des vierten Kapitels erwähnt. Hierdurch wird die Oberfläche der Drahtflanke sehr inhomogen. Die nicht mehr periodischen Abbruchbedingungen der Seitenflanken bewirken, dass keine Satellitenreflexe entstehen können.

Abbn. 4.19 und 4.20 zeigen im oberen Teilbild den Draht, wie er bei der Simulation im vorangegangenen Abschnitt verwendet wurde und im unteren einen Draht mit

einer aufgerauten Innenfläche. Dass diese Oberfläche innen ist, hat keine Auswirkung auf das Beugungsbild. Um die Reflexe voneinander trennen zu können, sind Außen- und Innenflächen gegeneinander geneigt.

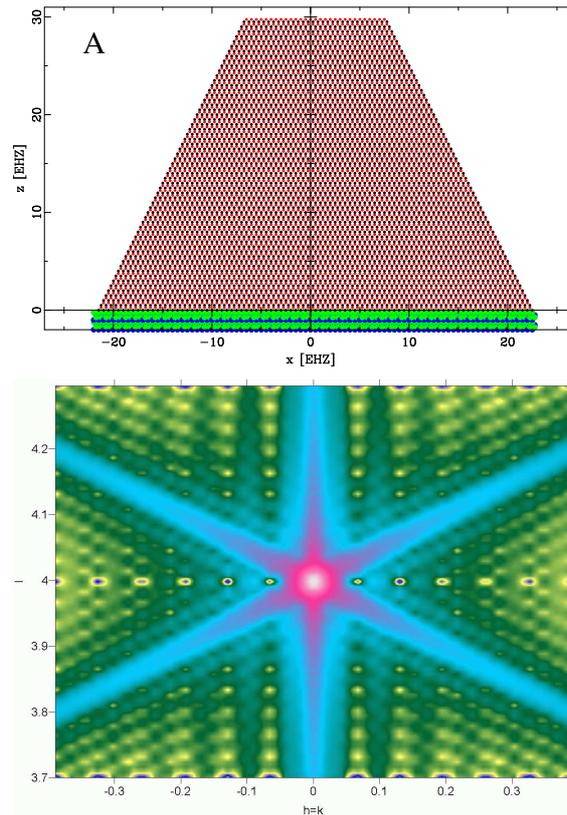


Abbildung 4.19: Simulation zum Vergleich einer glatten mit einer rauen Drahtoberfläche (vgl. mit Abb. 4.20).

Gegenüber Abb. 4.19 fallen in Abb. 4.20 mehrere Effekte der Veränderung des Kristalls unmittelbar ins Auge: Zum Einen führt der breite Schnitt durch den Kristall zu einem Ungleichgewicht der begrenzenden Oberflächen zueinander. In der RGK lässt sich dieses direkt anhand des Verschwindens des von oben rechts nach unten links verlaufenden Satelliten (vgl. Abbn. 4.19 und 4.20) erkennen.

Zusätzlich ist die Drahtflanke gegenüber der inneren Oberfläche wesentlich glatter gewählt. Somit ist der von der inneren Oberfläche herrührende diffuse Streifen weit weniger prägnant. Bei einer völlig unregelmäßigen Oberfläche, wie sie bei der Probe ZS 2017 durch die hohe Maskenrauigkeit bereits im REM-Bild (Abb. 4.5,

S. 80) erkennbar ist, tragen beliebig viele verschieden orientierte Oberflächen zum Streusignal bei. Es ist daher davon auszugehen, dass sich die Streifenreflexe in diesem Fall wegmitteln.

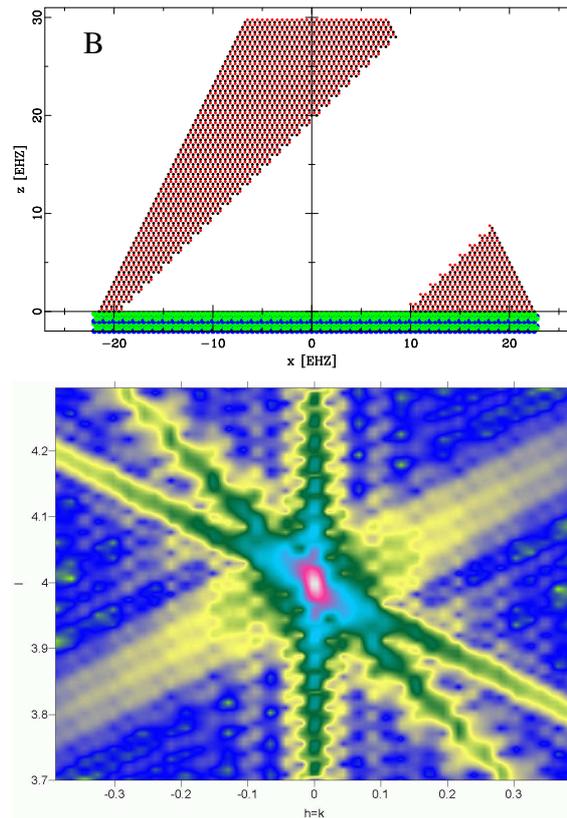


Abbildung 4.20: Simulation zum Vergleich einer glatten mit einer rauen Drahtoberfläche. Durch den breiten Schnitt ändert sich das Gleichgewicht zwischen den Satelliten beider Oberflächen (vgl. Abb. 4.19). Der zusätzliche Satellit auf Grund der inneren Oberfläche ist wegen seiner größer gewählten Rauigkeit weit weniger ausgeprägt.

Bei der Interpretation des Schicht- und/oder Satellitenreflexes der kleinsten Streifenstruktur ZS 2259 würde gerade die Rauigkeit der Seitenflanken kein Auftreten von Streifenreflexen erwarten lassen. Jedoch ist (vgl. Abb. 4.7, S. 82) der Schichtreflex sehr breit. Um im Interpretationsbild der Satellitenreflexe zu bleiben: Die RGK der ZS 2259 zeigt einen diagonal verlaufenden Streifen. Innerhalb der Auswertegenauigkeit kann der Neigungswinkel dieses Streifens bezüglich der l -Achse

zu $59^\circ \pm 2^\circ$ bestimmt werden. Dieser Winkel stimmt sehr gut mit dem Winkel überein, wie er für eine (111)-Fläche ($57,688^\circ$) erwartet würde.

Auf Grund der Kleinheit der Struktur lassen sich weder mittels des Elektronenmikroskops (Auflösungsgrenze) noch mittels des Atomkraftmikroskops (Faltungsfunktion der Messspitze) stichhaltige Geometriebestimmungen der Struktur vornehmen. Es bleibt mit einem Ausblick auf die Fortsetzung dieser Arbeit zu konstatieren:

Entweder ist durch Effekte der Selbstorganisation nur eine der beiden drahtbegrenzenden Seitenflächen so homogen (111)-orientiert, dass nur ein diffuser Streifenreflex entstehen konnte — möglicherweise genau diejenige Seitenfläche, die der Flanke in Abb. 3.23 (S. 73) zugewandt ist. Diese Seite ist der Bereich des Zn-Schattens und Se-Überschusses während des Wachstums. In Abschn. 3.4 (S. 59) wurde gezeigt, dass bei der hier gewählten Drahtorientierung mit einer Diffusion des Zinks in den Bereich des Zn-Schattens und somit den Bereich des Se-Flusses hinein zu rechnen ist. Diese Diffusion kann die Glättung der dem Zn-Schattengebiet zugewandten Facette der Drahtstruktur unterstützen.

Als eine zweite Ursache kommen Gleitversetzungen, die sich entlang der (111)-Ebenen verschieben, in Frage. Um dies jedoch genau untersuchen zu können müssen erneut sehr schmale ZnSe-Drahtstrukturen durch präziser gefertigte Schattenmasken gewachsen werden. Durch Schattenmasken mit Schattenkanten von signifikant geringerer Rauigkeit könnten Drahtstrukturen gewachsen werden, die ausgeprägte diffuse Beugungserscheinungen in Form von Streifen, die von den scharf definierten Facetten herrühren, zeigen.

Im Anschluss an diese Dissertation ist ein solches Vorhaben zum Abschluss des laufenden SFB innerhalb des Teilprojektes A1 vorgesehen.

4.6 Ausblick

Oft wird in der Grundlagenforschung ein neuer Weg eingeschlagen, der sich dann nicht als Erfolg versprechend erweist. Gelegentlich ergeben sich auch unverhofft neue Ziele, die zu Beginn einer Arbeit noch nicht abgesehen wurden:

Erstmals gelingt es auf der Basis eines einfachen atomaren Modells die Beugungsbilder von sowohl nass-chemisch geätzten wie auch durch Schattenmasken gewachsenen Drahtstrukturen zu erklären. Die Idee hierzu entstand mit den ersten ebenso unerwarteten wie zunächst unerklärlichen Diffraktogrammen der Schattenmaske 1599 [RGS⁺99].

Wenngleich viele bislang unverstandene Eigenschaften der Beugungsbilder von Drahtstrukturen mit dem Ende dieses Kapitels bereits aufgeklärt sind, so ist dennoch erst der Anfang der zum vollständigen und vor allem quantitativen Verständnis notwendigen Simulationsarbeit geleistet.

In der Restperiode des laufenden Projekts A1 des SFB 410 bietet das Schattenmaskenverfahren noch ein großes Potenzial den Zugang zum Verständnis der elastischen Relaxationseigenschaften von Halbleiterdrahtstrukturen zu vertiefen.

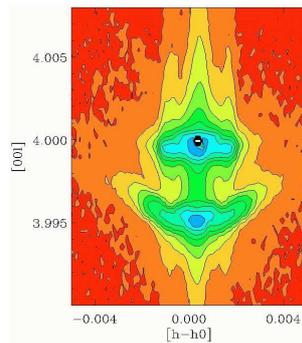


Abbildung 4.21: Reziproke Gitterkarte des 004-Reflexes der Schattenmaske SM 1599 mit seitlichen diffusen Reflexen, die von den konvex gewölbten Seitenflächen herrühren.

Hierzu müssen hochpräzise Masken gefertigt werden, deren Kantenrauigkeit nur noch im Bereich von höchstens einem Nanometer liegt. Dann sollten sich die Diffraktogramme für die beiden azimutalen Richtungen $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ deutlich unterscheiden. Zusätzlich sollten nun durch die scharf definierten Abbruchbedingungen der glatten Seitenflächen auch diffuse Streifenreflexe in den Beugungsbildern der schmalen Strukturen sichtbar werden.

Diese Messungen sind nur an solchen Proben interessant, die sowohl in vertikaler wie in lateraler Richtung sehr klein sind und auf Grund dessen noch keine Versetzungen eingebaut haben sollten. Das kleine Streuvolumen der Drähte fordert, dass diese Messungen nur an einem Synchrotron durchgeführt werden können. Ein entsprechender Antrag beim HASYLAB ist daher in Vorbereitung.

Zusammenfassung

Warum eigentlich Schattenmasken als neues alternatives Verfahren zur lateralen Strukturierung?

Alle bislang üblichen Verfahren zur Herstellung lateral begrenzter Halbleiter-Kristalle strukturieren die zuvor epitaktisch flächig aufgewachsenen Schichten nachträglich. Hierdurch können Probleme entstehen. Etwa erzeugen nach einem nasschemischen Ätzprozess freistehende Quantentröge im Randbereich Oberflächenzustände, die zu nicht strahlender Rekombination führen können und daher die Lichtausbeute reduzieren. Der Prozess des erneuten Überwachsens solcher nachträglich geätzter Strukturen ist bislang noch nicht reproduzierbar.

Weitere alternative Techniken, wie das Wachstum selbstorganisierter Quantenpunkte oder das *in-situ* Spalten, bieten entweder noch keine befriedigende Kontrollmöglichkeit der Strukturgröße oder sind für eine industrielle Anwendung nur wenig praktikabel.

Deshalb richtete sich der Blick auf das aus der III-V-Epitaxie bekannte Schattenmasken-Verfahren zur Herstellung makroskopischer sogenannter „nipi-Strukturen“. Diese zeigen den interessanten Effekt, dass sich die durch eine Schattenmaske wachsende Struktur in Wachstumsrichtung während des Wachstums von selbst zuspitzt. Die Größe der Masken-Apertur kann dadurch in einer Größenordnung bleiben, wie sie durch ein ultra-violett optisch lithographisches Verfahren hergestellt werden kann. Durch die Maske wächst dennoch, unterstützt von Schatten- und Selbstorganisationseffekten, ein Halbleiter-Kristall, der an seiner Spitze die Ausdehnung einer Nanostruktur hat.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals mittels der Schattenmaskentechnologie eine ZnSe-Draht-Struktur herzustellen, deren Ausdehnung an der Spitze nur noch 25 nm beträgt.

Da dieses Verfahren erstmals zur Herstellung von II-VI-Halbleiter-Schichten etabliert wurde, konnte auf keinerlei Vorarbeiten zurückgegriffen werden. Vor der Herstellung geeigneter Schattenmasken mussten zunächst geeignete Belichtungs-Masken für die optische Lithographie entworfen werden, bevor die Ätztechniken zur Herstellung der Schattenmasken selbst optimiert werden konnten. Am Ende der Schattenmaskenentwicklung stand ein Verfahren zur Präparation einer

verlässlichen Startoberfläche für die anschließende II-VI-Epitaxie, ohne die ein reproduzierbares Wachstum durch die Schattenmaske nicht möglich ist.

Nachdem die technologische Seite abgearbeitet war, mussten anhand geeigneter Epitaxieexperimente die Einflüsse durch die geänderten Wachstumsbedingungen erforscht werden. Insbesondere spielen beim Wachstum durch Schattenmasken Oberflächeneffekte wie Diffusion oder die Orientierung der Masken-Apertur bzgl. der Kristallrichtung eine wesentliche Rolle.

Für die in dieser Arbeit verwendete Geometrie des Wachstums (Gruppe-II- und Gruppe-VI-Spezies werden aus bzgl. der Masken-Apertur spiegelbildlichen Raumwinkelbereichen angeboten) wurde herausgefunden, dass die Maskenöffnung entlang der $[1\bar{1}0]$ -Kristallrichtung orientiert sein sollte. Entlang dieser Richtung sind die Se-Dimere einer Se-reich rekonstruierten Oberfläche orientiert und somit verläuft die Vorzugsdiffusionsrichtung senkrecht zum Draht. Hierdurch können diffusionsgestützt schärfer definierte Flanken des Drahtes wachsen, als bei einer um 90° gedrehten Geometrie.

Eigentlich soll nicht nur eine binäre Drahtstruktur entstehen, sondern es soll zum Beispiel ein $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ -Quantentrog in einen Draht aus einem geeigneten Barriere-Material eingebettet werden. Bei diesen Versuchen stellte sich anhand von Tieftemperatur-PL- und charakteristischen Röntgenphotonen-Spektren heraus, dass Cadmium in einem epitaktisch gewachsenen Draht stärker als andere Spezies auf der Wachstumsoberfläche diffundiert. Eine kontrollierte Deposition eines $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ -Quantentroges ist nicht möglich.

Um Diffusionseffekte zu vermeiden kann statt eines ternären Troges ein binärer in eine nun quaternäre Barriere eingebettet werden. Dieser Ansatz wird bereits in einer parallel zu dieser Arbeit begonnenen Dissertation erfolgreich verfolgt.

Bei der Etablierung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Halbleiter-Kristallen müssen auch Aussagen über die strukturellen Eigenschaften der gewachsenen Strukturen getroffen werden. Hierzu wurden die mittels eines „Lift-Off“-Prozesses nun freistehenden Drahtstrukturen einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Die reziproken Gitterkarten zeigen bei senkrechter Orientierung der Beugungsebene relativ zum Draht, dass der Schichtreflex nicht auf der Relaxationsgeraden liegt. Bei einer rein plastischen Relaxation eines Halbleiter-Kristalls müsste dies jedoch für beide Orientierungen der Beugungsebene (senkrecht und parallel zum Draht) der Fall sein.

Der Schichtreflex ist in Richtung des Substratreflexes verschoben. Der Netzebenenabstand ist somit also verkleinert. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die zylinderförmige „Verbiegung“ der Atomebenen im Realraum und somit der Netzebenen im reziproken Raum. Die Überlegungen führen somit auf eine zusätzlich elastische anstelle ausschließlich plastischen Relaxation des Kristalls.

Um eine solche These erhärten zu können wurde auf der Basis der aus den REM- und AFM-Bildern ausgewerteten Geometrie der Drahtstrukturen ein atomares Modell eines verspannten Kristalls erstellt. Mittels eines Monte-Carlo-Algorithmus

kann dieses Modell seine eingeprägte Verspannungsenergie elastisch abbauen. Die Fouriertransformierte des Realraumbildes des elastisch relaxierten Drahtes lässt sich direkt mit den reziproken Gitterkarten vergleichen.

Mittels dieser Simulation konnte die vertikale Verschiebung des Schichtreflexes unmittelbar den zylindrisch „verbogenen“ Kristallebenen zugeordnet werden.

Ferner ermöglichen die Simulationen erstmalig die qualitative Interpretation der Beugungsmessungen an den Schattenmasken selbst. Die im Rahmen der Dissertation von H.R. Ress [Reß98] vorgenommenen Beugungsmessungen an den Schattenmasken zeigen neben der vertikalen Verschiebung des $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -Schichtreflexes charakteristische diffuse Streifen um den Schichtreflex, die bislang unverstanden waren. Die Simulationen zeigen, dass diese Streifen erst bei der elastischen Relaxation des Drahtes durch die konvexe Wölbung der Drahtflanke entstehen.

Diese diffusen Streifen lassen sich in den in dieser Arbeit gewachsenen Drähten aus II-VI-Halbleitern nicht unmittelbar nachweisen. Da die Schattenmasken bedingt durch das Herstellungsverfahren eine Rauigkeit der Schattenkanten von bis zu 150 nm aufweisen sind auch die Flanken der durch die Masken gewachsenen Strukturen stark aufgeraut. Deshalb streuen die den Draht begrenzenden Fassetten nicht kohärent und bieten entsprechend keine definierte Abbruchbedingung der Fouriertransformation.

Anhang A

MBE-Kammer-System

Da die MBE-Anlagen-Skizzen aus Kap. 1.1 für die Detailbetrachtung zu klein sind, folgen auf den kommenden Seiten die selben Abbildungen in vergrößerter Form.

Anordnung und Bestückung der UHV-Kammern

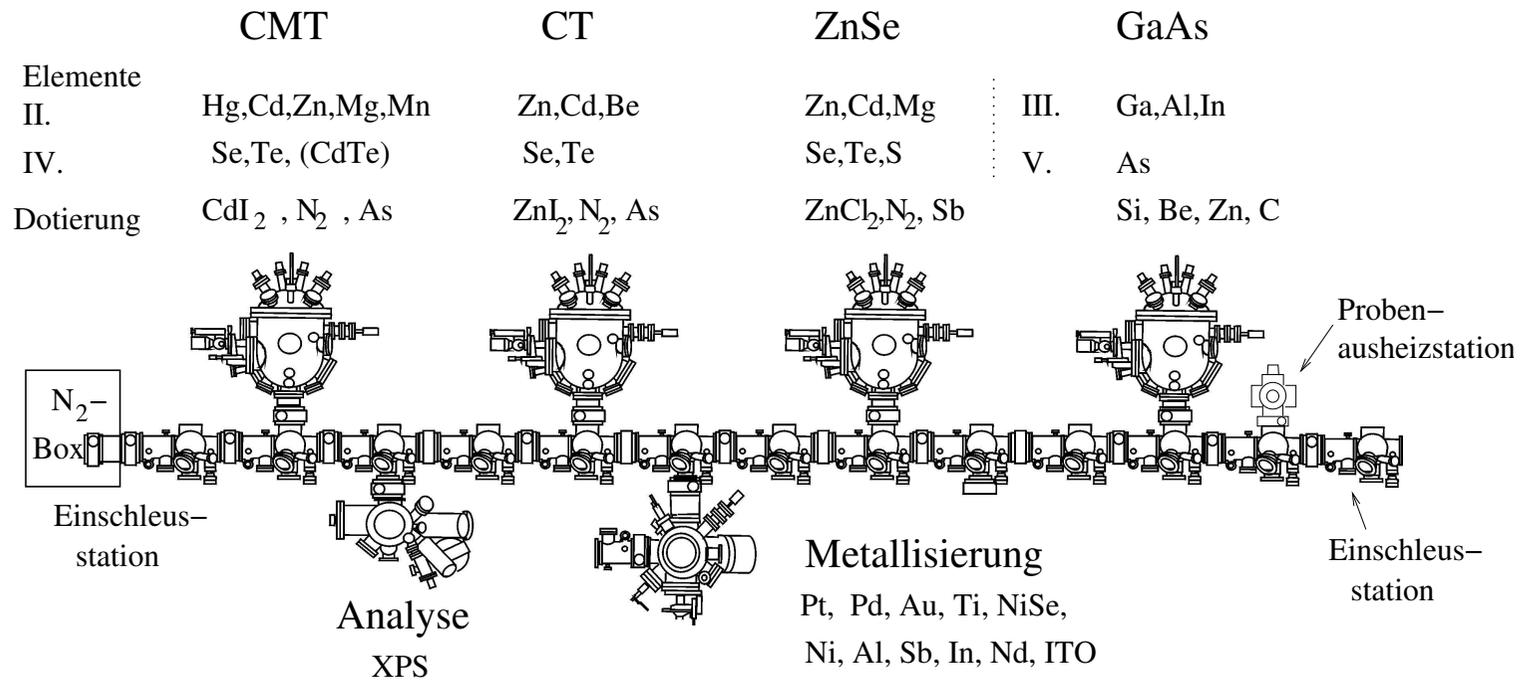


Abbildung A.1: Prinzipskizze der MBE-Anlage vor den organisatorisch notwendig gewordenen Umbauarbeiten

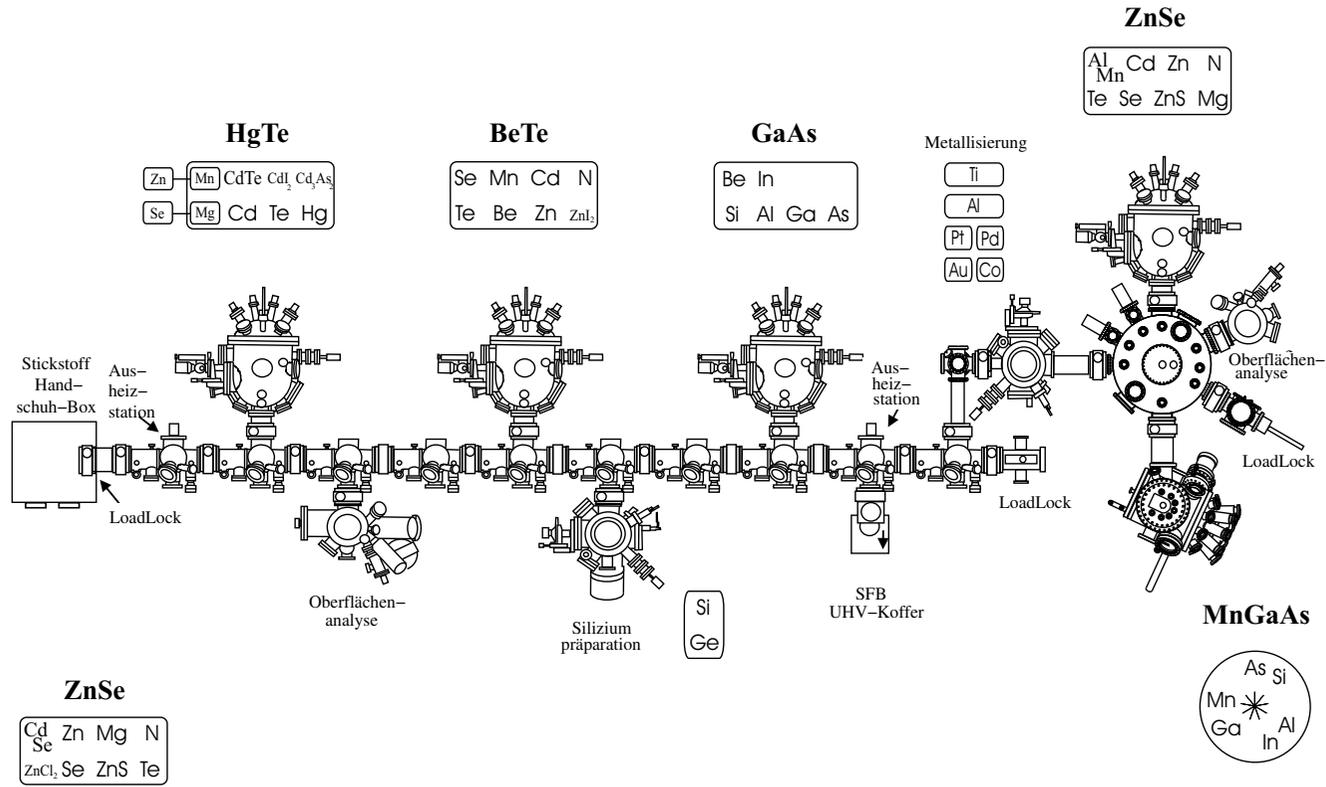


Abbildung A.2: Prinzipskizze der MBE-Anlage nach den Umbaumaßnahmen

Anhang B

Wachstumsvorbereitung

B.1 Zustand der Pufferoberfläche

Bedingt durch den $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Ätzvorgang mittels Flusssäure (HF) bilden sich abhängig von der Ätzgeschwindigkeit und des geätzten Volumens der $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Distanzschicht mikroskopische Rückstände auf der Pufferoberfläche (vgl. Abb. B.1).

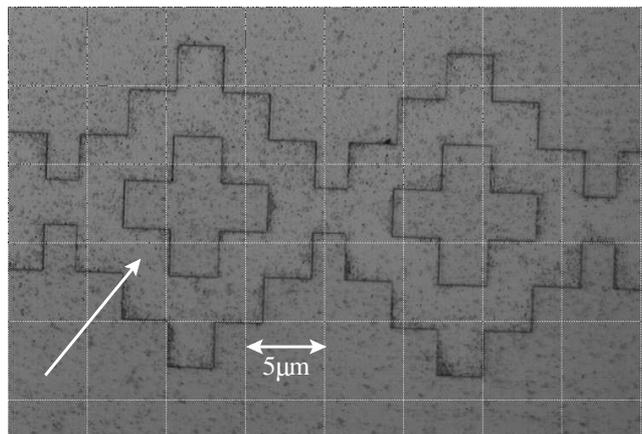


Abbildung B.1: Die innenliegenden Bereiche (Pfeil) geben einen Eindruck von der Verunreinigung der Pufferoberfläche nach dem $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -ätzen durch HF. (Lichtmikroskopbild)

B.2 Präparation der Startoberfläche

In einem ersten Schritt wird durch einen ausgedehnten H_2O_2 -Dip von 60 Sekunden die Substratoberfläche gespült. Die Dichte der im Lichtmikroskop erkennbaren Verunreinigungen ist bereits deutlich zurückgegangen (Abb. B.3).

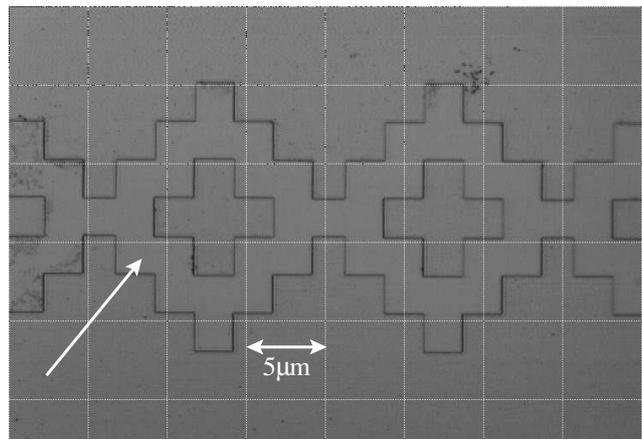


Abbildung B.2: ZS 2011 #15 nach 1 minütiger H_2O_2 -Behandlung.

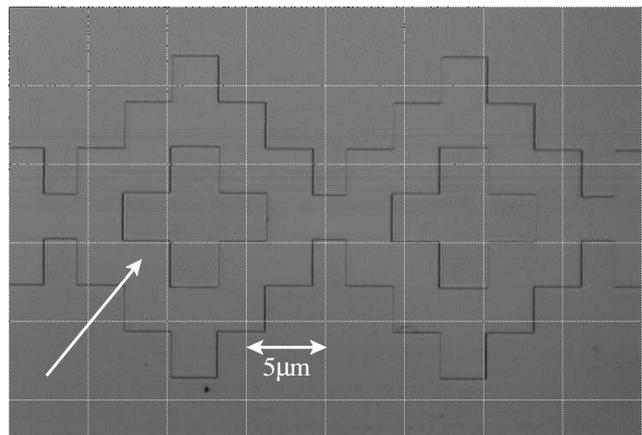


Abbildung B.3: ZS 2011 #15 nach der Behandlung in einem Polierätzbad und anschließendem H_2O_2 -Dip.

Schließlich wird noch eine Polierätze (NH_3 H_2O_2 H_2O (8:3:400)) angesetzt, die die GaAs-Pufferoberfläche wenige nm anätzt um die restlichen verbliebenen Verunreinigungen abzulösen. Nach einem anschließenden 3s H_2O_2 -Dip zeigt sich, dass im Lichtmikroskop keine Verunreinigungen mehr erkennbar sind.

Abb. B.4 zeigt das SEM¹⁾-Bild derselben Probe nach einem 20 minütigen ZnSe-Wachstum. Es ist erkennbar, dass weite Teile der Probe eine im Sinne eines qualitativ hochwertigen ZnSe-Wachstums glatte Oberfläche zeigen.

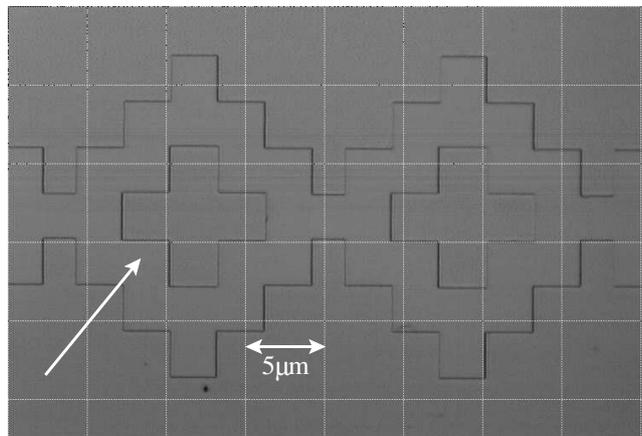


Abbildung B.4: Bei derselben Probe wie in obigen Abbildungen jedoch im bewachsenen Zustand sind nur wenige Verunreinigungen der Oberfläche zu erkennen.

Die in Tab. B.1 angegebenen Ätzen und Ätzzeiten wurden zur Substrat bzw. Startoberflächen Präparation aller in dieser Arbeit vorgestellten Proben verwendet.

Substanz / Ätze	Konzentration	Ätzdauer (s)
NH_3 H_2O_2 H_2O	1:10:10	2-20
HF	konz.	40-400
H_2O_2	konz.	60 zur Spülung, 3 als Dip
NH_3 H_2O_2 H_2O	8:3:400	30

Tabelle B.1: Die für die Herstellung und Präparation der Schattenmasken verwendeten Ätzen.

¹Sekundär Elektronen Mikroskopie

Anhang C

Berechnung der Riber 2300 Geometrie

Zur Berechnung der Kammergeometrie wurde ein kleines Mathematica™ Skript geschrieben, mittels dessen sich die Einfallswinkel aller Materialien bezüglich eines beliebig orientierten Substrates berechnen lassen. Zu Grunde liegen mittlere Ofenfüllstände, so dass $L_0/d_0 = 2$ (vgl. Kap. 1.4.3) angenommen wurde.

C.1 Das Mathematica™ Skript

Das Skriptum lautet wie folgt:

```
(* Winkelberechnung Riber 2300 Geometrie *)

Clear['@']

yo:=<<kammer.m

<<Calculus`VectorAnalysis`

(* Drehwinkel des Manipulators aus der Horizontalen *)
manip=27.5

(* Ofenpositionen in Polarkoordinaten mit
Probenmittelpunkt in Wachstumsposition als Ursprung
*)
```

```

c[1]={123, 5+90, -33}
c[2]={123, 5+90, -11}
c[3]={123, 5+90, 11}
c[4]={123, 5+90, 33}
c[5]={123, 32+90, -33}
c[6]={123, 32+90, -11}
c[7]={123, 32+90, 11}
c[8]={123, 32+90, 33}

(* Translationsvektor in Karthesischen Koordinaten,
der die Oefen in die richtige Position bezüglich des
wahren Ursprungs (Drehpunkt des Manipulators bewegt.
*)
t ={101, 0, -53}

(* Ursprung *)
u ={ 0, 0, 0}

(* x-, y-, z-Achse *)
xa={1, 0, 0}
ya={0, 1, 0}
za={0, 0, 1}

rx[phi_]:={{1, 0, 0}, {0, Cos[phi], -Sin[phi]}, {0,
Sin[phi], Cos[phi]}}
ry[phi_]:={{Cos[phi], 0, -Sin[phi]}, {0, 1, 0},
{Sin[phi], 0, Cos[phi]}}
rz[phi_]:={{Cos[phi], -Sin[phi], 0}, {Sin[phi],
Cos[phi], 0}, {0, 0, 1}}

x[r_, theta_, phi_]:=r Cos[phi Pi / 180] Sin[theta Pi /
180]
y[r_, theta_, phi_]:=r Sin[phi Pi / 180] Sin[theta Pi /
180]
z[r_, theta_]:=r Cos[theta Pi / 180]

```

```

ska[i_]:= {x[c[i][[1]], c[i][[2]], c[i][[3]]],
y[c[i][[1]], c[i][[2]], c[i][[3]]], z[c[i][[1]],
c[i][[2]]]}

sk[v_]:= {x[v[[1]], v[[2]], v[[3]]], y[v[[1]], v[[2]],
v[[3]]], z[v[[1]], v[[2]]]}

(* reale Positionen der Oefen: 9=Probe 10=Ursprung*)
d=Table[ska[i]+t, {i, 1, 10}]
d[[9]]=ry[(-manip) Pi / 180].({114, 0, 0}+{0, 0, 0})
d[[10]]=u

(* Senkrechte der Oberflaechennormale der Probe*)
so=ry[Pi/2].d[[9]]

(* Radien der Oefen a: z - Richtung, b: -z - Richtung;
z-Richtung ist *)
(* relevant fuer horizontal verlaufende Streifen. *)
a[1]=rz[-33].{0, 0, 6}+d[[1]]
a[2]=rz[-11].{0, 0, 6}+d[[2]]
a[3]=rz[ 11].{0, 0, 6}+d[[3]]
a[4]=rz[ 33].{0, 0, 6}+d[[4]]
a[5]=rz[-33].{0, 0, 6}+d[[5]]
a[6]=rz[-11].{0, 0, 6}+d[[6]]
a[7]=rz[ 11].{0, 0, 6}+d[[7]]
a[8]=rz[ 33].{0, 0, 6}+d[[8]]
b[1]=rz[-33].{0, 0, -6}+d[[1]]
b[2]=rz[-11].{0, 0, -6}+d[[2]]
b[3]=rz[ 11].{0, 0, -6}+d[[3]]
b[4]=rz[ 33].{0, 0, -6}+d[[4]]
b[5]=rz[-33].{0, 0, -6}+d[[5]]
b[6]=rz[-11].{0, 0, -6}+d[[6]]
b[7]=rz[ 11].{0, 0, -6}+d[[7]]
b[8]=rz[ 33].{0, 0, -6}+d[[8]]

(* Winkel zwischen zwei bel. Vektoren *)

```

```

w[v1_, v2_] := ArcCos[(v1.v2) / (Sqrt[v1[[1]]^2+v1[[2]]^2+v1[[3]]^2]
Sqrt[v2[[1]]^2+v2[[2]]^2+v2[[3]]^2])] 180 / Pi

(* Abstand zwischen Probe und Ofen Nr. o_ *)
dop[o_] := Sqrt[(d[[o]]-d[[9]]) . (d[[o]]-d[[9]])]

(* Divergenzwinkel von Ofen Nr. o_ bezüglich der Probe *)
dvwa[o_] := w[(d[[o]]-d[[9]]), ((d[[o]]-d[[9]])+a[o])]
dvwb[o_] := w[(d[[o]]-d[[9]]), ((d[[o]]-d[[9]])+b[o])]

Print["Winkel Probe - Horizontale = ", N[manip],
"°"]
Print["Winkel Probe.Zn/Mg - Probe.ZnS/Se = ",
N[w[d[[2]]-d[[9]], d[[6]]-d[[9]]]], "°"]
Print["Winkel Substratofl - Probe.Zn/Mg = ", N[w[so,
d[[2]]-d[[9]]]], "°"]
Print["Winkel Substratofl - Probe.ZnS/Se = ",
N[w[so, d[[6]]-d[[9]]]], "°"]
Print["Abstand Zn/Mg - Probe = ", N[dop[2]], "
mm"]
Print["Abstand ZnS/Se - Probe = ", N[dop[6]], "
mm"]
Print["Abstand N/Te - Probe = ", N[dop[1]], " mm"]
Print["Abstand DZ/ZnCl2 - Probe = ", N[dop[5]], "
mm"]
Print["Divergenzwinkel Zn/Mg A - Probe = ",
N[dvwa[2]], "°"]
Print["Divergenzwinkel Zn/Mg B - Probe = ",
N[dvwb[2]], "°"]
Print["Divergenzwinkel ZnS/Se A - Probe = ",
N[dvwa[6]], "°"]
Print["Divergenzwinkel ZnS/Se B - Probe = ",
N[dvwb[6]], "°"]
Print["Divergenzwinkel Te/ZnCl2 A - Probe = ",
N[dvwa[5]], "°"]
Print["Divergenzwinkel Te/ZnCl2 B - Probe = ",
N[dvwb[5]], "°"]

```

```

(*Print["Winkel Probe - Horizontale = ", N[manip],
"°"]
Print["Winkel Probe.As - Probe.Ga = ",
N[w[d[[8]]-d[[9]], d[[7]]-d[[9]]]], "°"]
Print["Winkel Substratofl - Probe.As = ", N[w[so,
d[[8]]-d[[9]]]], "°"]
Print["Winkel Substratofl - Probe.Ga = ", N[w[so,
d[[7]]-d[[9]]]], "°"]
Print["Abstand In - Probe = ", N[dop[2]], " mm"]
Print["Abstand Al/Ga - Probe = ", N[dop[6]], "
mm"]
Print["Abstand Be - Probe = ", N[dop[1]], " mm"]
Print["Abstand Si/As - Probe = ", N[dop[5]], "
mm"]
Print["Divergenzwinkel In A - Probe = ", N[dvwa[2]],
"°"]
Print["Divergenzwinkel In B - Probe = ", N[dvwb[2]],
"°"]
Print["Divergenzwinkel Al/Ga A - Probe = ",
N[dvwa[6]], "°"]
Print["Divergenzwinkel Al/Ga B - Probe = ",
N[dvwb[6]], "°"]
Print["Divergenzwinkel Si/As A - Probe = ",
N[dvwa[5]], "°"]
Print["Divergenzwinkel Si/As B - Probe = ",
N[dvwb[5]], "°"]*)

pts:=Table[Cuboid[0.1 d[[i]]], {i, 1, 10}]

p1:=Graphics3D[{pts}, Axes->True, BoxRatios->{1, 1, 1},
ViewPoint->{0,1,0}]

p2:=ParametricPlot3D[{123 Cos[t] Cos[u], 123 Sin[t]
Cos[u], 123 Sin[u]}, {t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2, Pi/2}]

Show[p1]

```


Anhang D

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ -Schichtstrukturen

Im Rahmen der Laserprojekte auf der Basis des II-VI-Halbleiter-Material-Systems wurden in der Vergangenheit zahlreiche begleitende Projekte durchgeführt, so auch die temperatur- und kompositionsabhängige Charakterisierung von $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ -Schichtstrukturen durch Udo Lunz (vgl. [LKG⁺96]).

Die folgenden Zahlenwerte sind bei der Interpretation der PL-Spektren der durch Schattenmasken gewachsenen Trogdrahtstrukturen (vgl. Kap. 3.5.2) wichtig, um eine Einschätzung dafür zu bekommen, welcher Effekt die wesentliche Verschiebung des PL-Signals von der Referenz trägt.

Der prinzipielle strukturelle Aufbau des zu charakterisierenden Probenmaterials ist eine $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ -Mischkristallschicht in einer Barriere, deren Energielücke größer sein muss, sodass Elektronen wie Löcher zwischen dem Barrierematerial gesammelt werden können (vgl. Abb. D.1).

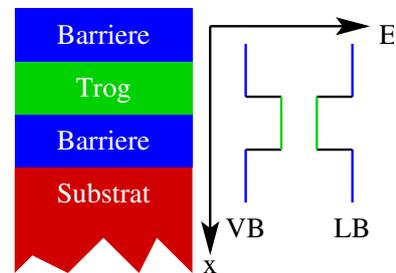


Abbildung D.1: *Prinzipskizze & Energieschema Barriere und Trog [LKG⁺96].*

Zu einer Verschiebung des Energieüberganges des Troges können verschiedene Effekte führen:

1. Die Zusammensetzung, also z.B. der Cd-Gehalt in einem $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ -Trog.
2. Die Temperatur.
3. Die Dicke des Troges.

4. Der Unterschied zwischen Barriere und Trog, bzw. die energetische Differenz zwischen Leitungsband der Barriere und des Troges (Elektroneneinchluss) und analog die Differenz zwischen Valenzband der Barriere und des Troges (Löcherkonfinement).
5. elastische Relaxation (vgl. Kap. 3.5.2).

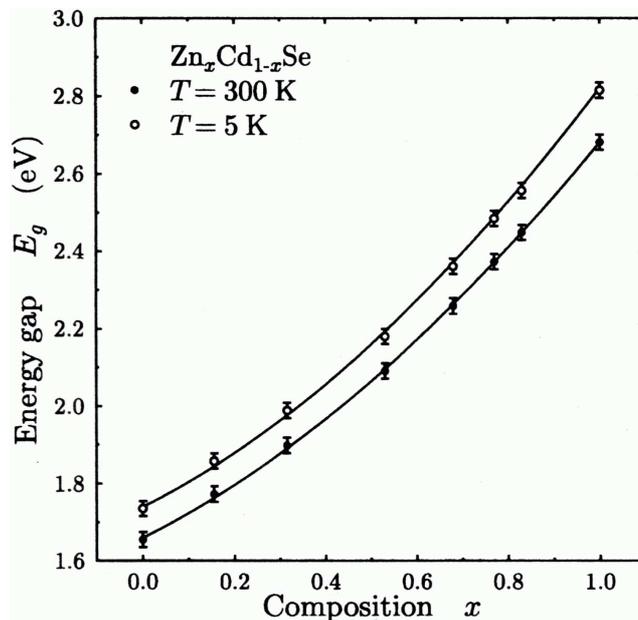


Abbildung D.2: Diese Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Energielücke von der Cadmiumkonzentration bei tiefen Temperaturen (5 K) und bei Raumtemperatur [LKG⁺96].

Natürlich wirkt sich auch eine Veränderung der Barriere auf die Eigenschaften des eingeschlossenen Troges aus, hier soll jedoch nur der Trog interessieren. Die Barriere sei stets so gewählt, dass ihr Valenzband niedriger und ihr Leitungsband höher liegt als das jeweilige Band des Troges.

Um die PL-Spektren aus Kap. 3.5.2 geeignet interpretieren zu können sollen die folgenden Abbildungen eine Vorstellung von der Größenordnung der o.g. Effekte geben.

Die kompositionsabhängige Bandlücke ist sowohl bei tiefer als auch bei Raumtemperatur in Abb. D.2 gezeigt. Die Schichtdicke der hier charakterisierten Strukturen liegt bei etwa $1\mu\text{m}$, d.h. dass neben dem Temperatur- und Kompositionseffekt keine weiteren Effekte wie in der obigen Aufzählung unter 3.) und 4.) aufgeführt

zu erwarten sind, sondern die reinen Volumeneigenschaften gemessen werden. Je nach Cadmiumkonzentration im Mischkristall liegt der energetische Unterschied bei dieser Temperaturdifferenz bei ca. 110 - 130 meV, somit bei etwa 0.4 meV K^{-1} .

Eine Temperaturänderung um einige Grad bewirkt daher nur eine sehr kleine Verschiebung in der Wellenlänge des gemessenen Übergangs.

Eine Änderung der Zusammensetzung, beispielsweise eine Verschiebung des Cd-Gehalts um $\pm 5\%$ in einer typischen Umgebung von $1 - x = 0.2$, einer Cd-Konzentration von 20% also, bewirkt hingegen eine wesentlich ausgeprägtere Verschiebung der Übergangsenergie in der Größenordnung von 100 meV.

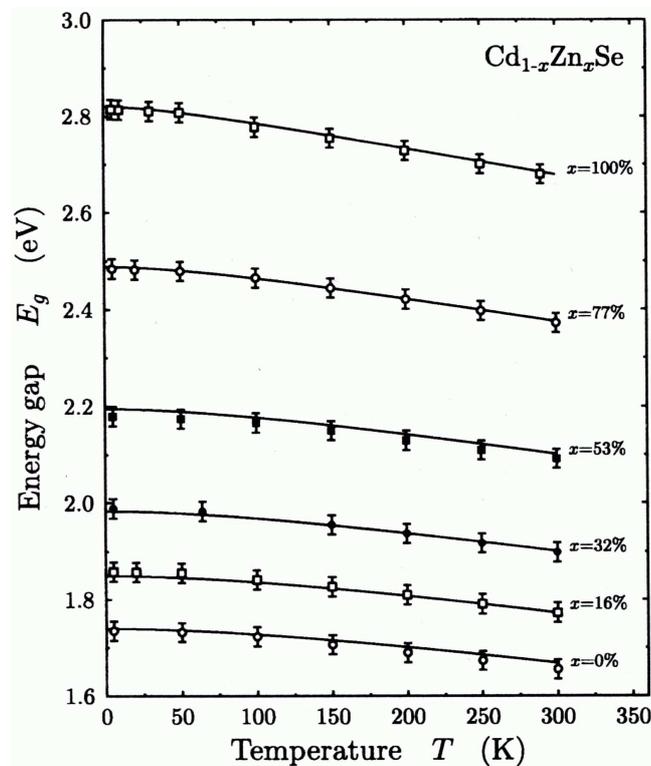


Abbildung D.3: Diese Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Energielücke von der Temperatur für verschiedene Cadmiumkonzentrationen [LKG⁺96].

Nur der Vollständigkeit halber zeigt Abb. D.3 die Temperaturabhängigkeit der Energielücke für verschiedene Cd-Konzentrationen.

Der Einfluss der Trogdicke eines $\text{Cd}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Se}$ in einer ZnSe-Barriere wird in Abb. D.4 diskutiert.

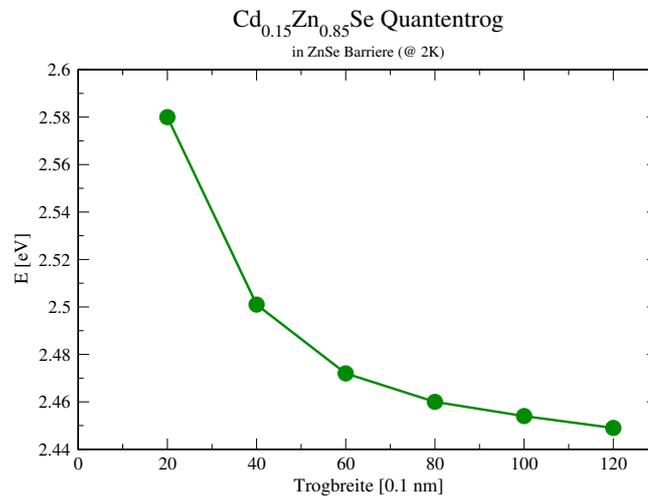


Abbildung D.4: Änderung der Übergangsenergie eines $\text{Cd}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Se}$ -Trog in einer ZnSe-Barriere in Abhängigkeit der Trogdicke. Die Berechnungen gelten für 2 K [LKG⁺96].

Aus diesem Graphen wird klar, dass bei Trogdicken in einem Bereich um 80 Å der auf Grund der Subbandverschiebung zu erwartende Effekt selbst bei einer Dickenungenauigkeit von unrealistischen 10% eine Verschiebung der Übergangsenergie von nur 4-8 meV zu erwarten ist.

Anhang E

DISCUS

DISCUS ist ein Akronym für **D**iffuse **S**cattering and defect **s**trUcture **S**imulation. Die von Herrn Prof. Dr. R.B. Neder¹⁾ und Dr. Th. Proffen²⁾ [PN97] entwickelte Software dient der Strukturaufklärung beliebiger Kristallstrukturen. Die Struktur eines Kristalls wird mit DISCUS mittels eines Monte Carlo Verfahrens simuliert und schließlich wird die Fouriertransformierte berechnet.

Auf diese Weise lassen sich unter anderem auch die für diese Arbeit gewünschten Zinkblende Kristallstrukturen generieren, elastische Relaxation des gesamten Drahtsystems simulieren und schließlich die reziproke Gitterkarte eines charakteristischen Röntgenreflexes berechnen.

Die Software steht für wissenschaftliche Zwecke frei zur Verfügung und kann als sog. "Source Code" von der DISCUS-Homepage (www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/...crystal/discus/discus.html) downgeloaded werden.

Auf derselben Homepage befinden sich Links zur Dokumentation sowie den verwandten Softwareprojekten **KUPLLOT** und **PDFFIT**, von denen **KUPLLOT** als Plattform für **DISCUS** fungiert und von daher zwingend erforderlich ist.

In eigener Sache bleibt zu erwähnen, dass der Software Source Code für alle gängigen Computer-Plattformen kompilierbar ist, die vorherige Konsultation eines Programmierers, der gerne, hilfsbereit und kompetent zur Verfügung steht, kann jedoch mehrere Nachmittage Arbeit ersparen.

¹Mineralogisches Institut, Universität Würzburg

²Los Alamos National Laboratory

Anhang F

Gittertypen

System	Anzahl der Gitter	Einschränkungen bezüglich der Achsen und Winkel der gebräuchlichen Einheitszelle
Triklin	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklin	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Orthorombisch	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kubisch	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhomboedrisch (o. trigonal)	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Tabelle F.1: Die 14 Gittertypen im Drei-dimensionalen. Entnommen aus [Kit86].

Im Drei-dimensionalen ergeben sich aus den Symmetrieeigenschaften der Punktgruppen 14 zu unterscheidende Gittertypen, die in der vorangegangenen Tab. F.1 aufgelistet sind.

Die Zinkblendestruktur, diejenige Gitterstruktur, in der die in dieser Arbeit betrachteten Halbleiter kristallisieren, ist ein kubisch flächenzentriertes Gitter (vgl. Abb. F.1).

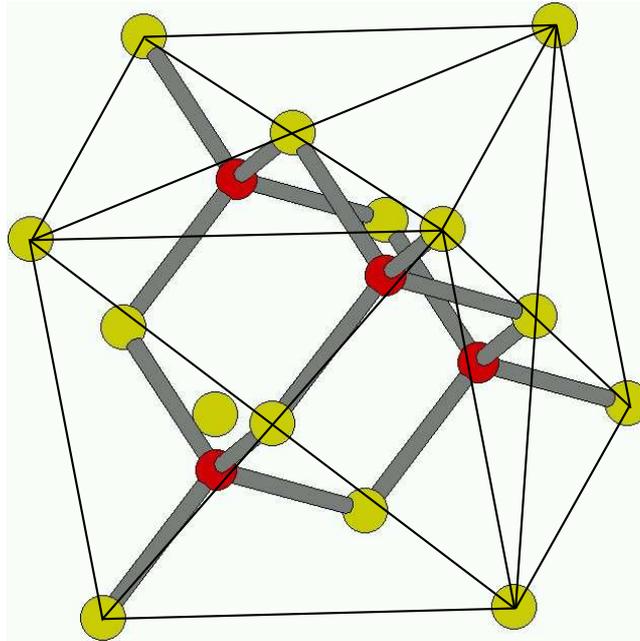


Abbildung F.1: Zinkblendestruktur.

Literaturverzeichnis

- [BJ83] B.H. Brandtsden and C. Joachain. *Physics of Atoms an Molecules*. Longman Scientific & Technical, Essex, England, 1983.
- [BR96] Günther Bauer and Wolfgang Richter. *Optical Characterisation of Epitaxial Semiconductor Layers*. Springer, Berlin Heidelberg, 1996.
- [BTLB⁺97] R.N. Bicknell-Tassius, K. Lee, A.S. Brown, G. Dagnall, and G. May. The growth of AlGaAs-InGaAs quantum-well structures by molecular beam epitaxy: observation of critical interdependent effects utilizing the design of experiments approach. *J. Cryst. Growth*, 175/176, S.1131, 1997.
- [CJC⁺88] E.M. Clausen, Jr., H.G. Craighead, L.M. Schiavone, M.C. Tamarago, and J.L. de Miguel. Reactive ion etching of epitaxial ZnSe thin films. *J. Vac. Sci. Technol.*, B6(6), S.1889, 24 August 1988.
- [CT95] L. De Caro and L. Tapfer. Strain and piezoelectric fields in arbitrarily oriented semiconductor heterostructures. II. Quantum wires. *Phys. Rev.*, B 51(7), S.4381, 15. Februar 1995.
- [DNG⁺93] J. Ding, A.V. Nurmikko, D.C. Grillo, L. He, J. Han, and R.L. Gunshor. Photoluminescence in ZnSe-based quantum well wire structures. *Appl. Phys. Lett.* 63(16), S.2254, 1993.
- [Ebe97] R. Ebel. Einfluß der Heterogrenzflächenpräparation auf ZnSSe-Schichteigenschaften im Hinblick auf optoelektronische Bauelemente. *Dilpomarbeit, Univ. Würzburg*, 1997.
- [FCD⁺94] C.T. Foxon, T.S. Cheng, P. Dawson, D.E. Lacklison, J.W. Orton, W. van der Vienteun, O.H. Hughes, and M. Henni. External photoluminescence efficiency and minority carrier lifetime of (Al,Ga)As-GaAs multi-quantum-well samples grown by molecular beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol.*, B12(2), S.1026, April 1994.

- [Fis98] F. Fischer. Die Entwicklung von blau-grün emittierenden Halbleiterlasern auf der Basis von Beryllium haltigen II-VI-Halbleitern. *Dissertation, Univ. Würzburg*, 1998.
- [Ger99] T. F. Gerhard. Neue Methoden der Röntgenbeugung mit Hilfe von Synchrotronstrahlung. *Dissertation*, 1999.
- [Gun01] S. Gundel. Ab initio simulations of II-VI semiconductors: bulk-properties, surfaces, and implications for crystal growth. *Dissertation, Univ. Würzburg*, 2001.
- [GWS⁺93] K.H. Gulden, X. Wu, J.S. Smith, P. Kiesel, A. Hofler, M. Kneisl, P. Riel, and G.H. Dohler. Novel shadow mask molecular beam epitaxial regrowth technique for selective doping. *Appl. Phys. Lett.*, 62(24), S.3180, 14. Juni 1993.
- [Hel88] Karl-Heinz Hellwege. *Einführung in die Festkörperphysik*. Physik. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork, 1988.
- [HS89] M.A. Herman and H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy - Fundamentals and Current Status*. Springer Verlag, Berlin, 1. edition, 1989.
- [IBK⁺95] M. Illing, G. Bacher, T. Kümmell, A. Forchel, T.G. Andersson, D. Hommel, B. Jobst, and G. Landwehr. Lateral quantisation effects in lithographically defined CdZnSe/ZnSe quantum dots and quantum wires. *Appl. Phys. Lett.* 67(1), S.124, 10. Mai 1995.
- [JHAP95] S.C. Jain, A.H. Harker, A. Atkinson, and K. Pinaridi. Edge-induced stress and strain in stripe films and substrates: A two-dimensional finite element calculation. *J. Appl. Phys.*, 78(3), S.1630, August 1995.
- [JS00] J. Johansson and W. Seifert. Size control of self-assembled quantum dots. *J. Cryst. Growth*, 221, S.566, 2000.
- [K99] T. Kümmell. II-VI-Quantendrähte und Quantenpunkte: Hochauflösende Lithographie und optische Charakterisierung. *Dissertation, Univ. Würzburg*, 1999.
- [KBF⁺97] T. Kümmell, G. Bacher, A. Forchel, J. Nürnberger, W. Faschinger, G. Landwehr, B. Jobst, and D. Hommel. Low damage thermally assisted electron cyclotron resonance etch technology for wide gap II-VI materials. *J. Vac. Sci. Technol.*, B15(6), S.2656, November/Dezember 1997.
- [Kit86] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörper Physik*. Oldenbourg, München, Wien, 1986.

- [Kop89] K. Kopitzki. *Festkörperphysik; Einführung*. Physik. Teubner, B.G., Stuttgart, 1989.
- [LJSP00] H. Lee, J.A. Johnson, J.S. Speck, and P.M. Petroff. Controlled ordering and positioning of InAs self-assembled quantum dots. *J. Vac. Sci. Technol.*, *B18(4)*, S.2193, 25 Mai 2000.
- [LKG⁺96] U. Lutz, J. Kuhn, F. Goschenhofer, U. Schüssler, S. Einfeldt, C.R. Becker, and G. Landwehr. Temperature dependence of the energy gap of zinc-blende CdSe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ epitaxial layers. *J. Appl. Phys.*, *80(12)*, S.6861, 12. Dezember 1996.
- [LKZ90] H. Löwe, P. Keppel, and D. Zach. *Halbleiterätzverfahren*. Akademie - Verlag, Berlin, 1. edition, 1990.
- [LRS⁺96] M. Lowisch, M. Rabe, B. Stegemann, F. Henneberger, M. Grundmann, V. Türck, and D. Bimberg. Zero-dimensional excitons in (Zn,Cd)Se quantum structures. *Phys. Rev. B*, *54(16)*, S. R11074, 15. Oktober 1996.
- [Lug99] H. J. Lugauer. Herstellung und Optimierung blau-grüner Laserdioden auf der Basis von berylliumhaltigen II-VI-Halbleitern. *Dissertation, Univ. Würzburg*, 1999.
- [MB74] J. W. Matthews and A.E. Blakeslee. Defects in epitaxial multilayers I. Misfit dislocations. *J. Cryst. Growth*, *27*, S.118, 1974.
- [MFGG89] B.E. Maile, A. Forchel, R. Germann, and D. Grützmacher. Impact of sidewall recombination on the quantum efficiency of dry etched InGaAs/InP semiconductor wires. *Appl. Phys. Lett.* *54(16)*, S.1552, 17. April 1989.
- [MYMaHN00] K. Maehashi, N. Yasui, Y. Murase, and A. Shikimi and H. Nakashima. Formation of self-organized CdSe quantum dots on ZnSe(100) surfaces by molecular beam epitaxy. *Appl. Surf. Sci.* *166*, S. 322, 2000.
- [Nö1] J. Nürnberger. Optimierung blauer und grüner Halbleiterlaserdioden auf der Basis von ZnSe. *Dissertation, Univ. Würzburg*, 2001.
- [NGD⁺98] Y.M. Niquet, C. Gourgon, Le Si Dang, H. Mariette, C. Priester, C. Vieu, H. Straub, G. Brunthaler, A. Darhuber, Th. Grill, W. Faschinger, and G. Bauer. Influence of inhomogeneous strain relaxation on the photoluminescence of II-VI nanostructures. *J. Cryst. Growth*, *184/185*, S.334, 1998.
- [Nye57] J.F. Nye. Physical Properties of Crystals. *Oxford University Press*, Oxford 1957.

- [OHY⁺99] A. Ohtake, T. Hanada, T. Yasuda, K. Arai, and T. Yao. Structure and Composition of the ZnSe(001) surface during atomic-layer epitaxy. *Phys. Rev. B*, 60(11), S.8326, 15. September 1999.
- [OQMT90] A. Osinsky, Y. Qui, J. Mahan, and H. Temkin. Novel wet chemical etch for nanostructures based on II-VI compounds. *Appl. Phys. Lett.* 71(4), S.509, 17. Dezember 1990.
- [PD94] P.M. Petroff and S.P. DenBaars. MBE and MOCVD growth and properties of self-assembling quantum dot arrays in III-V semiconductor structures. *Superl. and Microstr.*, 15(1), S.15, 1994.
- [PN97] Th. Proffen and R.B. Neder. Discus: a program for diffuse scattering and defect-structure simulations. *J. Appl. Cryst.*, 30, S.171, 1997.
- [PYT⁺95] R. Panepucci, C. Youtsey, D.A. Turnbull, S.Q. Gu, C. Caneau, S.G. Bishop, and I. Adesida. Fabrication of InP/InGaAs quantum wires by free Cl₂. *J. Vac. Sci. Technol.*, B13(6), S.2752, 24 August 1995.
- [Reß98] H. Reß. Neue Messmethoden in der hochauflösenden Röntgen-diffraktometrie. *Dissertation*, 1998.
- [Reu00] G. Reuscher. Neue Lichtemitter auf der Basis von II-VI-Halbleitern. *Dissertation*, Univ. Würzburg, 2000.
- [RGS⁺99] H.R. Reß, T. Gerhard, C. Schumacher, V. Hock, M. Li, M. Korn, W. Faschinger, and G. Landwehr. Structural investigations of shadow masks by means of x-ray reciprocal space mapping. *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 32(10A), S.26, 21. Mai 1999.
- [SN98] S. Strom and W. Neumann. Preparation of (001) znse surfaces for homoepitaxy. *J. Cryst. Growth*, 197, S.517, 16. Juni 1998.
- [Str97] H. Straub. Photoluminescence and Strain Relaxation of CdZn-Se/ZnSe Quantum Wires. *Dissertation*, Johannes-Kepler-Universität Linz, Österreich, 1997.
- [TNSA00] J. Tatebayashi, M. Nishioka, T. Someya, and Y. Arakawa. Area-controlled growth of InAs quantum dots and improvement of density and size distribution. *Appl. Phys. Lett.* 77(21), S.3382, 20. November 2000.
- [WBF⁺99] H. Wenisch, M. Behringer, M. Fehrer, M. Klude, A. Ishmann, K. Ohkawa, and D. Hommel. Device properties of homo- and heteroepitacial ZnSe-based laser diodes. *Jap. J. Appl. Phys.*, 38(4B), S.2590, April 1999.

- [WGT⁺93] X. Wu, K.H. Gulden, M. Thomas, J.S. Smith, J.R. Whinnery, S. Malzer, P. Kiesel, M. Kneissl, and G.H. Döhler. Hetero-nipi band filling modulator with laterally interdigital contacts made by shadow mask molecular beam epitaxy regrowth. *Appl. Phys. Lett.*, 62(2), S.152, 11. Januar 1993.
- [WPN⁺90] W. Walecki, W.R. Patterson, A.V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth, J.K. Furgyna, M. Kobayashi, S. Durbin, and R.L. Gunshor. Ultraviolet and blue holographic lithography of ZnSe epilayers and heterostructures with feature size to 100 nm and below. *Appl. Phys. Lett.* 57(25), S.2641, 17. Dezember 1990.
- [WSA⁺97] W. Wegscheider, G. Schedelbeck, G. Abstreiter, M. Rother, and M. Bichler. Atomically Precise GaAs/AlGaAs Quantum Dots Fabricated by Twofold Cleaved Edge Overgrowth. *Phys. Rev. Lett.*, 79(10), S.1917, 8. September 1997.
- [WSBA97] W. Wegscheider, G. Schedelbeck, M. Bichler, and G. Abstreiter. Quantum Wires and Dots Fabricated by Cleaved Edge Overgrowth. *Phys. stat. sol (a)*, 164, S.601, 15. November 1997.
- [XWY⁺96] S.H. Xin, P.D. Wang, A. Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J.L. Merz, and J.K. Furdyna. Formation of self-assembling CdSe quantum dots on ZnSe by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 69(25), S.3884, 16. Dezember 1996.
- [YSI97] Y. Yamagata, T. Sawada, and K. Imai. Electrical properties of regrowth ZnSe homointerfaces formed by molecular beam epitaxy. *Jap. J. Appl. Phys.*, 37(3B), S.1443, 19. September 1997.

Index

- Ätzverfahren, 18
- Überwachsen, 19
- Bandstruktur, 43
- Diffusion, 52
 - auf 2x1-Oberfläche, 62
 - von Cadmium, 68
 - EDAX, 70
- Diffusionskanal, 63
- Elastizitätstheorie, 86
- finite Elemente, 86
- Gitterfehlpassung, 19, 93
- Halbschatten, 31
- Lithographie, 24
- Monte Carlo Simulation
 - siehe Simulation, 86
- Nanostrukturen, 74
- Oberflächenrauigkeit, 96
- optische Lithographie, 24
- Photolumineszenz, 72
- Quantentrog, 53
 - überlappend, 54
 - Photolumineszenz, 55
 - Einfluss el. Relaxation, 66
 - Größe, 56
 - Grundlagen, 119
 - in Drähten, 64
 - Photolumineszenz, 66
 - temperaturabh. En.-Lücke, 120
- Röntgenbeugung, 45
 - 004-Reflex, 46
 - 115-Reflex, 46
 - Relaxationsgerade, 47
 - reziproke Gitterkarte, 49, 75
- Relaxation, 75
 - atomistisches Modell, 84
 - Bandstruktur, 43
 - einfaches Modell, 83
 - elastische, 39, 86
 - Einfluss auf Photol., 66
 - finite Elemente, 86
 - plastische, 38, 40
 - Simulation, 86
 - diffuse Streifen, 90
 - Ergebnisse, 89
 - Hauptreflexe, 89
 - Prinzip der, 87
 - Rauigkeit, 96
 - Realraumbild, 93
 - Verspannungsabbau, 93
 - verbogene Netzebenen, 94
 - von II-VI-Drähten, 79
 - von Schattenmasken, 75
- RHEED, 32, 34, 60, 62
- Schattenkante, 53
 - Photolumineszenz, 55
 - Wachstum über eine, 53
- Schattenmasken, 21
 - Aufbau, 22

- Epitaxie, 23
 - geom. Voraussetzungen, 26
 - Halbschatten, 31
 - Materialdeposition, 29
 - Motivation, 22
 - optische Lithographie, 24
 - präp der Startoberfl., 110
 - Probenjustage, 32
 - Relaxation, 75
 - Wachstum durch, 56
- Simulation
 - siehe auch Relaxation, 86
- Verspannungsabbau, 93, 94
- vorbogene Netzebenen, 94
- Wachstum, 56
 - durch Schattenmasken, 56
 - Modi, 59
 - selbstorganisiert, 19

Eigene Veröffentlichungen

Monte Carlo Simulation of the Relaxation Behaviour of MBE grown wire structures

C. Schumacher and A.S. Bader and T. Schallenberg and N. Schwarz and W. Faschinger and L.W. Molenkamp and R.B. Neder

eingereicht bei J. Appl. Phys.

Januar 2003

Self-organized nucleation of sharply defined nanostructures during growth into shadow masks

C. Schumacher and W. Faschinger

J. Cryst. Growth, 214/215, S.732

Juni 2000

In situ lateral structuring during II-VI-MBE growth with $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ -GaAs shadow masks

C. Schumacher and W. Faschinger and V. Hock and H.R. Röss and J. Nürnberger and M. Ehinger

J. Cryst. Growth, 201-202, S.599

Mai 1999

In Situ X-Ray Bragg Diffraction as a new method to control Epitaxial growth

A.S. Bader and W. Faschinger and C. Schumacher and R.B. Neder and J. Geurts and G. Karczewski and L.W. Molenkamp

eingereicht bei Nature

Januar 2003

Shadow mask technology

T. Schallenberg and C. Schumacher and S. Gundel and W. Faschinger
Thin Solid Films, 412, S.24
2002

Selective ultrahigh vacuum dry etching process for ZnSe-based II-VI semiconductors

M. Legge and G. Bacher and T. Kümmler and A. Forchel and J. Nürnberger and C. Schumacher and W. Faschinger and G. Landwehr
J. Vac. Sci. Technol., 19(3), S.692
Juni 2001

Reduction of the ZnSe/GaAs(100) valence band offset by a Te interlayer

Th. Gleim and C. Heske and E. Umbach and C. Schumacher and W. Faschinger
Appl. Phys. Lett., 78(13), S.1867
26 März 2001

Structural investigations of shadow masks by means of x-ray reciprocal space mapping

H. R. Reß and T. Gerhard and C. Schumacher and V. Hock and M. Li and M. Korn and W. Faschinger and G. Landwehr
J. Phys. D.: Appl. Phys., 32(10A), S.26
21. Mai 1999

Molecular beam epitaxy growth over shadow edges: A new method for in situ growth of nanostructures

W. Faschinger and C. Schumacher,
Semicond. Sci. Technol., 14(3), S.289
März 1999

Structural properties of ZnTe/Zn(S,Te)-superlattices grown by molecular beam epitaxy on (001) GaAs substrates

M. Korn and T. Gerhard and H.R. Reß and D. Albert and A. Gerhard and C. Schumacher and W. Faschinger
J. Cryst. Growth, 184-185, S.62
6. Februar 1998

ZnSe-based MBE-grown photodiodes

A. Gerhard and J. Nürnberger and K. Schüll and V. Hock and C. Schumacher and M. Ehinger and W. Faschinger

J. Cryst. Growth, 184-185, S.1319

6. Februar 1998

The energy gap E_g of $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ epitaxial layers as a function of composition and temperature

U. Lunz and C. Schumacher and J. Nürnberger and K. Schüll and A. Gerhard and U. Schüssler and B. Jobst and W. Faschinger and G. Landwehr

Semicond. Sci. Technol., 12, S.

13. Mai 1997

Danksagung

In meinem Fall gestaltete sich die Abfassung einer „Danksagung“, die jedem Beteiligten gerecht wird, nicht ganz einfach. Einerseits habe ich im Laufe meiner Dissertation mit so vielen Technikern und Physikern unseres Instituts zusammengearbeitet, dass die folgende chronologische Danksagung wie eine Ahnengalerie anmuten muss. Eigentlich kein Wunder, nur wenige waren länger da, ... eigentlich niemand, ... naja Volker Latussek. Andererseits ist mit dem Tod meines Doktorvaters Wolfgang Faschinger mehr als nur der Betreuer dieser Arbeit gestorben.

Wolfgang Faschinger betreute zu seinen Lebzeiten diese Arbeit stets mit Freude und teils übermächtig anmutender Fachkompetenz. Er war **der** Didakt unseres Instituts, der einem nicht nur die Physik erklärte, sondern dieses mit einer Leidenschaft und einem Enthusiasmus tat, dass echte Begeisterung für das Thema entstand. Dies auch dann, wenn, wie bei allen Themen der Grundlagenforschung, die Wochen der Rückschläge kamen. Die ersten drei Kapitel der vorliegenden Arbeit sind unter seiner Betreuung entstanden. Gelernt habe ich aber deutlich mehr von ihm, nicht nur in fachlicher Hinsicht. Meine böse Zunge könnte jetzt sagen, dass Jean Genet recht behalten hat. Ich denke dabei aber mehr an die Menschlichkeit in seinem Umgang mit Anderen und sein ausgeprägtes Gespür für Gerechtigkeit. Für dieses und all das was ich hier nicht schreibe: Danke!

Ein großer Dank gebührt natürlich auch Herrn Prof. Dr. Gottfried Landwehr & Herrn Prof. Dr. Laurens W. Molenkamp, die mir die Arbeit hier überhaupt ermöglichten, die Infrastruktur bereitstellten und über die üblichen Finanznöte in MBE-Arbeitsgruppen stets unbürokratisch hinweghalfen. Vor allem der Wechsel in der „Chefetage“ lief für unsere Arbeitsgruppe ohne Beeinträchtigungen ab.

Vielen Dank Prof. Dr. Andreas Waag, der nach Wolfgangs Tod spontan die Rolle des Erstgutachters übernommen hat.

Dank vor allem den Kollegen, die für meinen Geschmack häufig vernachlässigt werden und ohne die ein geordneter Forschungsbetrieb nicht im Ansatz möglich wäre: den Technikern unseres Instituts, namentlich und chronologisch Alfred Schönteich, Gerd Manger, Rainer Brauner, Roland Ebert, Petra Wolf-Müller, Thomas Schuhmann, Susanne Parusel, Volkmars Hock, Nadine Schwarz, Nadine Hemmrich, Julia Büttner und Anita Gebhardt. Gerade zu Zeiten des großen Umbaus aber auch während des normalen Betriebs zeigte sich, dass ein Team von

technischen Assistenten, von Nicht-Physikern also, eine wesentliche Rolle spielt. Zum Beispiel wenn es darum geht einfach einmal nichts kaputt zu machen, die Anleitung vor dem Einschalten zu lesen oder nachdrücklich zu versichern, dass Flusssäure ehrlich nichts in Glasbehältnissen zu suchen hat. Ganz zu schweigen vom Chaos im Labor, das nur deshalb ausbleibt, weil es zahlreiche fleißige Hände gibt, die zumindest lokal die Entropie des Systems reduzieren können.

Noch zu Wolfgangs Lebzeiten entwickelte sich eine Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Reinhard Neder vom Mineralogischen Institut, der im Wesentlichen das vierte Kapitel dieser Arbeit betreute. Er hat sich ohne jedes Zögern dem „Röntgen-Teil“ der Arbeitsgruppe angenommen. Herzlichen Dank dafür, auch im Namen des Rests der Arbeitsgruppe. Jedem, der in seiner Arbeit noch Fragen bezüglich der kristallinen Struktur seiner Proben offen hat, sei Herr Neder als Diskussionspartner dringend ans Herz gelegt. Der Blick über den physikalischen Tellerrand in die „ferne“ Mineralogie lohnt sich!

Weiter waren am Gelingen dieser Arbeit Anja Brück-Poirier, Horst Schäfer, Charlie Becker, Stefan Scholl, Sven Einfeldt, Bernhard Jobst, Martin Behringer, Heidrun Heinke, Elisabeth Kurtz, Lukas Worschech, Uli Zehnder, Thomas Behr, Danna Nowak, Markus Ehinger, Jochen Nürnberger, Frank Goschenhofer, Michael Thomas Litz, Udo Lunz, Karl Schüll, Stefan Oehling, Jörg Gerschütz, Wolfgang Spahn, Kai Ortner, Gisela Schott, Alexander Pfeuffer-Jeschke, Frank Fischer, Hans-Jürgen Lugauer, Michael Fehrer, Thomas Gruber, Jochen Karrer, Frank Hofmann, Andreas Klein, Frank Reusch, Peter Grabs, Renate Ebel, Markus Keim, Günther Reuscher, Prof. Jean Geurts, Veit Wagner, Heiko Roland Reß, Mathis Korn, David Albert, Bernd Olzowi, Rainer Schmitt, Thomas Gerhard, Stefan Gundel, Andreas Gerhard, Volker Daumer, Joachim Wagner, Roland Fiederling, Bernd König, Alex u. Dirk Keller, Priv. Doz. Gerd Bacher, Michael Legge, Markus Welsch, Jochen Seufert, Xinchang Zhang, Tobias Muck, Hatto Schick, Johannes Siess, Lars Hansen, Michael Obert, Timo Schallenberg, Armin Bader, Axinja Wolf, Hartmut Buhmann, Georg Schmidt, Georg Richter, Ming Li, Klaudia Hradil, Georg Müller, Massimo Tormen, Tanja Borzenko, Anatoly und Taras Slobodskyy, Jian Liu, Charles Gould, Jens Engel, Matthias Schäfer, Rasa Staskunaite, Christian Kumpf, Wolfgang Weigand, Antje Möglinger, Peter Bach, Daniel Supp, Christian Rüster, Prof. Sepp Ossau und Prof. Grzegorz Karczewski beteiligt.

Alle hatten ihren auch manchmal ganz speziellen Anteil am Erfolg dieser Arbeit. Jemanden speziell herauszugreifen würde vor allem den Rahmen dieser Danksagung sprengen. Ich denke, dass diejenigen, die mich kennen, nicht diese Danksagung lesen müssen um zu wissen, dass ihnen Dank oder Undank gebührt.

Danke EP-III!