

ANGEWANDTE CHEMIE

100. Jahrgang 1988
Heft 5
Seite 611-780

Mikroskopische Strukturierung von Festkörpern durch Molekularstrahl-Epitaxie – ortsaufgelöste Materialsynthese

Von Klaus Ploog*

Professor Albrecht Rabenau zum 65. Geburtstag gewidmet

Ortsaufgelöst in den Kristall eingebaute Grenzflächen und „Heteroübergänge“ können zu einer Strukturierung von (halbleitenden) Festkörpern bis in atomare Dimensionen führen. Dabei werden die elektrischen und optischen Eigenschaften lokal festgelegt, und Effekte kleinster Dimensionen („Quanteneffekte“) werden wichtiger als die chemischen Eigenschaften der verwendeten Materialien. Mit der Molekularstrahl-Epitaxie kann in einem zweidimensionalen Wachstumsprozeß Netzebene für Netzebene übereinander geschichtet werden, und es entstehen kristalline Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung in alternierenden, nur wenige Atomlagen dicken Schichten. Die mikroskopische Strukturierung durch Molekularstrahl-Epitaxie öffnet das Tor zu einer neuen Klasse von Festkörpern mit maßgeschneiderten elektrischen, optischen, magnetischen, dielektrischen, mechanischen etc. Eigenschaften. Die in diesem Aufsatz beschriebenen Halbleiter- und Metall-Übergitter, in denen dem Kristall in Wachstumsrichtung durch periodische Modulation der chemischen Zusammensetzung senkrecht zur Kristalloberfläche eine künstliche Periodizität aufgeprägt ist, bilden da erst den Anfang. Die Materialkombinationen Halbleiter/Metall, Halbleiter/Isolator und Metall/Isolator sowie magnetische Werkstoffe mit völlig anderen Eigenschaften und für ganz andere Anwendungszwecke werden folgen. Am Ende kann eine Vielzahl an gewünschten Kombinationen der Elemente ausgewählt werden, und es können metastabile Verbindungen mit neuartigen Eigenschaften mit der Molekularstrahl-Epitaxie synthetisiert werden.

1. Einleitung

In der modernen Werkstoff- und Materialforschung wird die genau kontrollierte Strukturierung bekannter Festkörper bis in mikroskopische Bereiche zunehmend wichtiger als die Suche nach immer neuen chemischen Verbindungen. Statistisch beeinflußte Herstellungsverfahren, z. B. Legieren und Diffundieren, werden durch physikalisch-chemisch genau definierte Methoden, z. B. Epitaxie-Verfahren, ersetzt^[1]. Am stärksten ist dieser Trend in

der Halbleiterforschung ausgeprägt. Er gilt aber auch für andere Materialien, z. B. Keramiken und Verbundwerkstoffe, und natürlich auch für die jüngst gefundenen Hochtemperatur-Supraleiter^[2]. Halbleitermaterialien, die für die Anwendung wichtig sind, müssen extrem reine, möglichst perfekte Kristalle sein. Grenzflächen und genau definierte Verunreinigungen („Dotierstoffe“) müssen gezielt und ortsaufgelöst in den Kristall eingebaut werden, um die elektrischen Eigenschaften lokal festzulegen und die gewünschten Potentialdifferenzen einstellen zu können. Die genaue Strukturierung von Festkörpern in immer kleineren Abmessungen hat zur Folge, daß Effekte kleinster Dimensionen („Quanteneffekte“) wichtiger werden als die chemischen Eigenschaften der verwendeten Materialien. Ein

[*] Dr. K. Ploog
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

herausragendes Beispiel für diese These ist der Quanten-Hall-Effekt^[3]. Der Wert des Hall-Widerstands hängt nur noch von Naturkonstanten ab, die Zusammensetzung und die Abmessungen der Kristalle werden nebенäglich.

Für die mikroskopische Strukturierung von Halbleitern werden „Heteroübergänge“, das sind Grenzflächen zwischen zwei gitterangepaßten kristallinen Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung, und p/n-Dotierungsübergänge ortsauflöst in den Kristall eingebaut. Man kommt damit zum Konzept des „Band-gap Engineering“^[4, 5] (Abb. 1), dessen Ursprünge bereits in der Patentanmeldung von Shockley für den Transistor^[6] und in den etwas später folgenden Arbeiten von Krömer über Heteroübergänge^[7] liegen. Die erste Bestätigung erhielt dieses Konzept 1970 durch die Herstellung von GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Heterostruktur-Lasern^[8], die kontinuierlich bei Raumtemperatur betrieben werden konnten. Der große Durchbruch für dieses Konzept gelang mit der Weiterentwicklung der Molekularstrahl-Epitaxie von III-V-Verbindungshalbleitern in den Bell-Laboratorien^[9] und mit den Vorschlägen zur Realisierung von künstlichen Halbleiter-Übergittern („superlattices“) in den Thomas-J.-Watson-Laboratorien von IBM^[10] zu Beginn der siebziger Jahre.

Das Konzept der Halbleiter-Übergitter^[10] sieht vor, daß dem Halbleiterkristall durch periodische Modulation der chemischen Zusammensetzung (z. B. GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As) in Wachstumsrichtung eine künstliche Periodizität aufgeprägt wird (Abb. 1b), die nur ein oder zwei Zehnerpotenzen größer als sein natürlicher Netzebenenabstand aber kleiner als die de-Broglie-Wellenlänge für Elektronen (in GaAs etwa 25 nm) ist. Die dem Kristallpotential überlagerte künstliche Periodizität führt zur Bildung von Mini- oder Subbändern für Elektronen und für Löcher und somit zu neuartigen elektrischen und optischen Eigenschaften. Bekannte Materialien werden mit neuen Strukturen zugleich neue elektronische Eigenschaften verliehen, die neue technische Einsatzmöglichkeiten eröffnen.

Das Verfahren der Molekularstrahl-Epitaxie^[9, 11] ermöglichte erstmals die gezielte Herstellung von Vielschicht-Heterostrukturen mit atomar abrupten Materialübergängen und mit genau kontrollierten Profilen in Zusammensetzung und Dotierung über Bereiche von nur wenigen Nanometern. Wichtig ist dabei, daß sich die einkristalline Ordnung der Gitterbausteine in aufeinanderfolgenden Schichten ohne Unterbrechung oder Versetzung an dazwischenliegenden Grenzflächen fortsetzt, sofern gitterangepaßte Materialsysteme, z. B. GaAs/AlAs, verwendet werden^[1].

Damit war die Voraussetzung für die Herstellung von „Quantum Wells“ (Potentialmulden, -trögen, -töpfen oder

[*] Die III-V-Verbindungshalbleiter sind für die Herstellung von Heterostrukturen mit nahezu perfekten Grenzflächen besonders gut geeignet, da sie fast alle in der Zinkblende-Struktur kristallisieren. Die Elemente dieser Verbindungen sind innerhalb derselben Gruppe des Periodensystems über weite Bereiche austauschbar, und auf diese Weise erhält man ternäre, quaternäre etc. Mischkristallsysteme [12]. Durch Wahl der Zusammensetzung können somit gezielt die Gitterkonstanten und die elektronischen Eigenschaften dieser Halbleiter über einen weiten Bereich verändert werden (Tabelle 1). So nimmt z. B. der Bandabstand des ternären Mischkristalls Al_xGa_{1-x}As von 1.42 eV für GaAs (bei 300 K) bis auf 1.91 eV für x=0.4 zu. Mit x>0.4 erfolgt bei Al_xGa_{1-x}As der Übergang von einem direkten zu einem indirekten Halbleiter, bei dem das indirekte X-Minimum des Leitungsbandes unter das direkte Γ -Minimum sinkt [12]. Für viele Anwendungen von GaAs/AlAs-Heterostrukturen wird daher anstelle des binären AlAs das ternäre Al_xGa_{1-x}As mit x<0.4 bevorzugt.

Tabelle 1. Bandabstand E_g und Gitterkonstante a binärer III-V-Halbleiter und der Elementhalbleiter Si und Ge bei Raumtemperatur. Der Bandstrukturtyp ist mit d (direkt) und i (indirekt) bezeichnet. Die Wellenlänge λ berechnet sich nach $\lambda = 1.24/E_g$.

Halbleiter	E_g [eV]	λ [μm]	a [nm]
GaAs	1.425 (d)	0.87	0.5653
AlAs	2.16 (i)	0.57	0.5661
InP	1.35 (d)	0.92	0.5869
InAs	0.36 (d)	3.44	0.6057
GaP	2.26 (i)	0.55	0.5451
GaSb	0.73 (d)	1.70	0.6095
InSb	0.17 (d)	7.29	0.6479
AlSb	1.65 (i)	0.75	0.6135
Si	1.12 (i)	1.10	0.5431
Ge	0.66 (i)	1.88	0.5658

-brunnen) geschaffen, die ein Ausschnitt aus dem Halbleiter-Übergitter und somit eine Schlüsselbaugruppe für das Band-gap-Engineering sind (Abb. 1c). Die Quantum Wells werden durch das Einbetten einer sehr dünnen Schicht eines Halbleiters mit kleinerem Bandabstand (z. B. GaAs) zwischen zwei Halbleiterschichten mit größerem Bandabstand (z. B. Al_{0.3}Ga_{0.7}As) gebildet. Ist die Dicke der GaAs-Schicht ähnlich wie oder kleiner als die de-Broglie-Wellenlänge für Elektronen, so resultieren für die eingeschlossenen Elektronen und Löcher Subbänder, deren energetische Lage nur noch von der Dicke und „Tiefe“ des Quantum Wells abhängt^[13]. Die Tiefe ist gegeben durch die Energie-

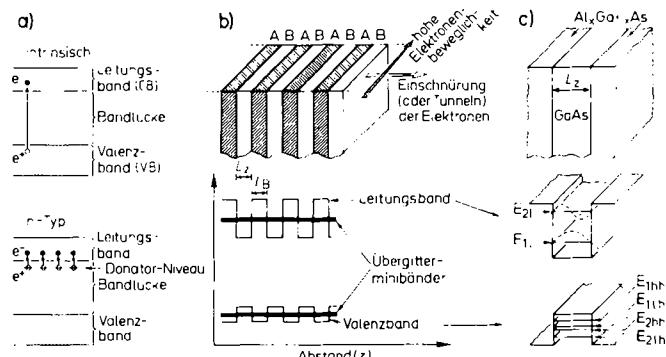


Abb. 1. Schematische Darstellung des Band-gap-Engineerings in Halbleiter-Übergittern und Quantum Wells. a) Verlauf von Leitungs- und Valenzbandkante in einem undotierten und in einem n-dotierten Halbleiter mit dem Bandabstand (Bandlücke) E_g . b) Periodische Modulation von Leitungs- und Valenzbandkante in einem Übergitter aus zwei Halbleitern mit unterschiedlichem Bandabstand und Bildung von Subbändern für Elektronen und für Löcher. c) GaAs-Quantum-Well zwischen zwei Al_xGa_{1-x}As-Barrieren mit Subbändern für Elektronen (E_{1h}) sowie für schwere (E_{1hh}) und leichte Löcher (E_{2hh}).

differenz zwischen den Leitungs- und Valenzbandkanten beider Halbleitermaterialien (man bezeichnet diese Energiedifferenzen auch als Banddiskontinuitäten). Die Energie des von III-V-Halbleitern emittierten oder absorbierten Lichts wird in diesen Quantum Wells im wesentlichen durch die Dicke, einen rein geometrischen Parameter, bestimmt. Auch hier tritt somit die lokale chemische Zusammensetzung des Materials in den Hintergrund, und Quanteneffekte beherrschen das Geschehen. Die Herstellung und Untersuchung von Quantum Wells aus III-V-Halbleitern war entscheidend für die Entwicklung von Quantum-Well-Lasern^[14], die wesentlich bessere Kenndaten als konventionelle Heterostruktur-Laser aufweisen, und für die

Entwicklung neuer Photodetektoren^[15]. Beide Bauelemente sind für die auf der Verarbeitung optischer Signale basierende moderne Photonik entscheidend. Mit der ortsaufgelösten Materialsynthese durch Molekularstrahl-Epitaxie wird die Quantisierung der Bewegung der Elektronen und Löcher in der Schichtebene heute für viele Materialsysteme beherrscht. Eine große Herausforderung für die Mikrostruktur-Materialforschung bleibt die Herstellung von Quanten-Drähten und Quanten-Kästen, in denen noch zusätzlich eine Eingrenzung der Ladungsträger in einer Dimension bzw. in zwei Dimensionen innerhalb der Schichtebene erfolgen muß.

In diesem Aufsatz wird in Abschnitt 2 zunächst das Prinzip der Molekularstrahl-Epitaxie am Beispiel der III-V-Halbleiter erläutert, und es werden die spezifischen Merkmale herausgearbeitet, die eine ortsaufgelöste Materialsynthese mit diesem Verfahren ermöglichen. In Abschnitt 3 werden vier Methoden zur Charakterisierung von feinstrukturierten Festkörpern vorgestellt: Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Doppelkristall-Röntgenbeugung, Lumineszenz- und Absorptionsspektroskopie sowie Hall-Effekt-Messungen. Es wird gezeigt, daß von verbesserten Methoden zur Materialcharakterisierung entscheidende Impulse für die Weiterentwicklung der ortsaufgelösten Materialsynthese ausgehen können. In Abschnitt 4 werden einige ausgewählte Beispiele für die mikroskopische Strukturierung senkrecht zur Kristalloberfläche gebracht, und es werden die neuen elektronischen Eigenschaften dieser strukturierten Festkörper diskutiert: Übergitter und Quantum-Well-Strukturen von III-V-Halbleitern, räumliche Trennung von freien Elektronen und ionisierten Störstellen in selektiv dotierten III-V-Heterostrukturen, (GaAs)₁(AlAs)₁-Monoschichtlegierungen als geordnete Mischkristalle der Zusammensetzung Al_{0.5}Ga_{0.5}As, Monolagen-Dotierung in GaAs, Kombination einer chemischen mit einer strukturellen periodischen Modulation in verspannten Si/Ge-Übergittern, und schließlich Metall-Übergitter. Im abschließenden Abschnitt 5 wird dann ein kurzer Ausblick auf zukünftige Entwicklungen der ortsaufgelösten Materialsynthese und der Mikrostruktur-Materialforschung gegeben.

2. Prinzip der Molekularstrahl-Epitaxie

Zur kontrollierten Herstellung von dünnen kristallinen Halbleiterschichten hoher Perfektion werden Epitaxie-Verfahren eingesetzt. Unter Epitaxie versteht man das orientierte Aufwachsen der Schichten auf der kristallinen Oberfläche eines Wirkkristalls („Substrat“). Die Anordnung der Gitterbausteine in den aufwachsenden Schichten wird dabei durch die Struktur des Wirkkristalls bestimmt. Epitaxie-Techniken sind besonders für die in optoelektronischen und Höchstfrequenzbauelementen eingesetzten III-V-Halbleiter in den letzten Jahren in hohem Maße verfeinert worden. Je nach den wissenschaftlich-technischen Anforderungen wird eines der einander ergänzenden Verfahren eingesetzt: die Gasphasen-Epitaxie, die Flüssigphasen-Epitaxie oder die Molekularstrahl-Epitaxie^[16].

Die Molekularstrahl-Epitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE) ist ein Verfahren zur Herstellung von extrem dünnen kristallinen Halbleiter- und Metallschichten und von

Schichtstrukturen mit Atom- und Molekülstrahlen („Molekularstrahlen“)^[11, 17]. Die besonderen Vorteile dieses hochentwickelten Verfahrens liegen darin, Halbleiterschichten bis in atomare Dimensionen strukturieren zu können^[18]. In Abbildung 2 ist schematisch das Prinzip der Molekularstrahl-Epitaxie für die Halbleiter GaAs, Al_xGa_{1-x}As, Ga_xIn_{1-x}As und Al_xIn_{1-x}As gezeigt. Das Verfahren ba-

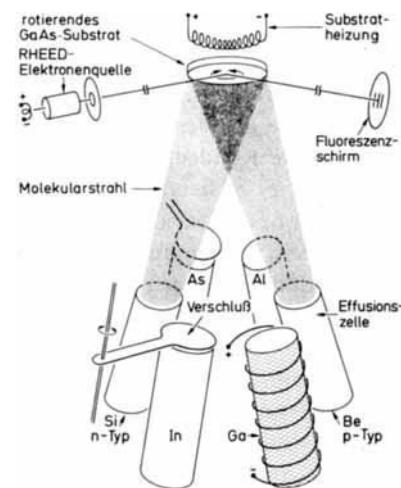


Abb. 2. Schematische Darstellung des Aufdampfprozesses bei der Molekularstrahl-Epitaxie von III-V-Halbleitern. RHEED = Reflection High-Energy Electron Diffraction (siehe auch Abb. 6).

siert auf der Reaktion von thermischen, nicht-ionisierten Molekularstrahlen der Ausgangselemente mit einer 500–600°C heißen (001)-orientierten GaAs- oder InP-Substratoberfläche. Bei dieser Substrattemperatur können die auftreffenden Moleküle miteinander reagieren, und die Atome wandern genügend schnell an ihre Gitterplätze, so daß keine Defekte entstehen. Die Molekularstrahlen werden durch Verdampfen der Elemente Ga, Al, In und As in kleinen zylindersförmigen Effusionszellen von 10 bis 100 cm³ Inhalt erzeugt. Dotierstoffe (Be für p- und Si für n-Dotierung), die entscheidend für die elektrischen Eigenschaften der Halbleiterschichten sind, werden über getrennte Molekularstrahlen in den wachsenden Kristall eingebaut. Vor den Austrittsöffnungen der Effusionszellen sind mechanische Verschlüsse angebracht, mit denen die auf das Substrat gerichteten Molekularstrahlen in Bruchteilen von Sekunden zu- oder abgeschaltet werden. Auf diese Weise können verfeinerte Schichtstrukturen, bei denen sich die Zusammensetzung und/oder die Dotierung über einen Bereich von wenigen Atomlagen ändert, kontinuierlich ohne merkliche Unterbrechung des Kristallwachstums abgeschieden werden. Durch Wahl der Zusammensetzung und der Schichtdicken können gezielt die elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Schichtstrukturen eingestellt werden. Die Molekularstrahl-Epitaxie ist ein relativ einfaches Syntheseverfahren, da bei der Reaktion an der Grenzfläche Gas-Festkörper keine Fremdgase vorhanden sind und keine Nebenprodukte entstehen.

Die ersten grundlegenden Arbeiten zur Molekularstrahl-Epitaxie von III-V-Halbleitern wurden bereits in den fünfziger Jahren in den Siemens-Laboreinheiten in Erlangen durchgeführt. Günther^[19] gelang mit seinem „Drei-Temperatur-Verfahren“ erstmals die Herstellung von stöchiometrisch zusammengesetzten dünnen Schichten der Verbin-

dungshalbleiter InSb, InAs und GaAs auf Glassubstraten. Die Schwierigkeiten bei der Herstellung dieser III-V-Halbleiter liegen in den großen Dampfdruckunterschieden der Elemente der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems (im folgenden kurz als III- bzw. V-Elemente bezeichnet), so daß die Kristalle sehr leicht inkongruent verdampfen. Die auf eine niedrige Temperatur T_1 eingestellte Verdampferquelle für die V-Elemente (z. B. 300°C für As) diente dazu, einen konstanten Dampfdruck in der Reaktionskammer aufrechtzuerhalten. Die Verdampferquelle für die III-Elemente wurde auf einer wesentlich höheren Temperatur T_3 (z. B. 950°C für Ga) gehalten. Die aus dieser Quelle auf dem Substrat auftreffenden Atome bestimmten die Kondensationsrate. Die Wahl der Substrattemperatur T_2 schließlich, die zwischen T_1 und T_3 liegen mußte, war besonders kritisch. Sie mußte unterhalb des inkongruenten Verdampfungspunktes liegen, damit die III-V-Verbindung kondensieren konnte; sie mußte aber mindestens so hoch sein, daß die überschüssige V-Komponente, die nicht reagiert hatte, wieder von der Substratoberfläche verdampfte. Die von Günther hergestellten Schichten waren polykristallin, da sie auf amorphen Glassubstraten abgeschieden worden waren. Auch die damals verfügbaren Vakuumbedingungen mit 10^{-5} Torr in der Reaktionskammer waren nicht ausreichend. Die Molekularstrahl-Epitaxie von kristallinen Halbleiterschichten begann dann erst zehn Jahre später, als Arthur^[20] und Cho^[9] in den Bell-Laboratorien die Wechselwirkung von Ga-Atomen und As₂-Molekülen mit kristallinen GaAs-Oberflächen unter Ultra-hochvakuum(UHV)-Bedingungen (Basisdruck 10^{-11} Torr) untersuchten. Im Institut des Autors wird die Molekularstrahl-Epitaxie seit 1974 betrieben.

Herausragendes Merkmal der Molekularstrahl-Epitaxie ist die niedrige Wachstumsrate von etwa einer Netzebene, d. h. einer vollständigen Lage Ga plus As auf der (001)-Oberfläche, pro Sekunde ($\approx 0.3 \text{ nm s}^{-1}$). Dadurch können die Kristallschichten in kontrollierter Weise Atom für Atom aufgebaut werden, und es entstehen atomar ebene Wachstumsflächen. Auch bei sehr dünnen Schichten wird so eine hohe Kristallperfektion erreicht. Wegen der hohen Reinheitsanforderungen für Halbleiter muß das Schichtwachstum in ausheizbaren UHV-Anlagen aus Edelstahl mit einem Restgasdruck von 10^{-11} Torr erfolgen (der zulässige Restgasdruck liegt noch um fünf Größenordnungen niedriger als in den Weltraumregionen des Spacelabs). Abbildung 3 zeigt den schematischen Querschnitt und Abbildung 4 die Ansicht einer im Institut des Autors aufgebauten UHV-Apparatur für die Molekularstrahl-Epitaxie, die aus folgenden Komponenten besteht:

- UHV-Reaktionskammer von 45 cm (≈ 18 Zoll) Durchmesser, innen ausgekleidet mit Flüssigstickstoff(LN₂)-Kaltwand
- Verdampfereinheit mit sechs bis zehn thermisch voneinander isolierten Effusionszellen
- Halter für Positionierung und Heizung von großflächigen (bis 75 mm Durchmesser) Substraten
- Schleusen- und Präparationskammer zum Einbringen der Substrate
- Meßtechnik zur Überwachung der Reinheit des Systems, der Molekularstrahlflüsse, der Substrattemperatur und des Kristallwachstums

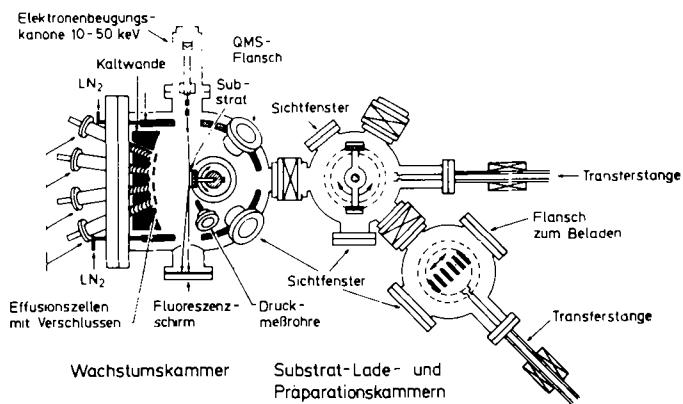


Abb. 3. Schematischer Querschnitt durch eine UHV-Apparatur für die Molekularstrahl-Epitaxie von III-V-Halbleitern mit Wachstums- oder Reaktionskammer, Präparationskammer und Lade- oder Schleusenkammer. Über die Präparationskammer können die Proben für weitere Prozeßschritte oder für detaillierte oberflächenanalytische Untersuchungen weitergeleitet werden.

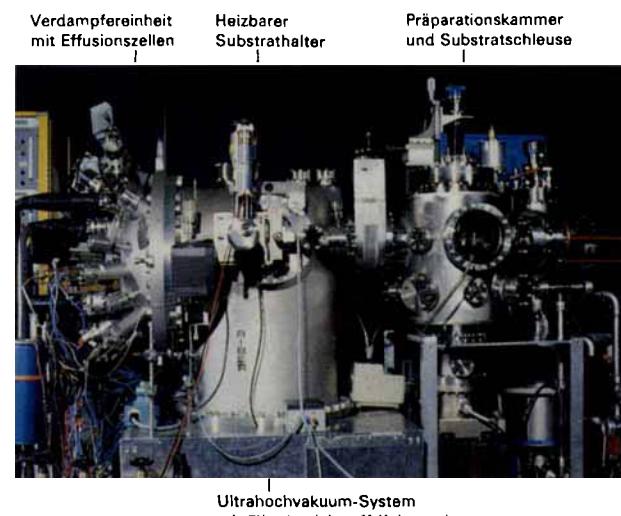


Abb. 4. Seitenansicht einer im Laboratorium des Autors aufgebauten Anlage für die Molekularstrahl-Epitaxie von III-V-Halbleitern.

Reaktionskammer, Präparationskammer und Schleusenkammer sind durch Ganzmetallventile mit großem Durchmesser voneinander isoliert, und sie werden unabhängig gepumpt: die Schleusenkammer mit einer He-Cryopumpe mit geschlossenem Kreislauf für rasche Pumpzyklen und die beiden anderen Kammern mit je einer Kombination aus Iongetterpumpe und Ti-Sublimationspumpe. Der Anteil an Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Restgas der Reaktionskammer muß so niedrig wie möglich sein. Die auf Mo-Haltern befestigten Substratscheiben werden mit magnetisch geführten Transferstangen von einer Kammer in die andere verbracht und mit einem Bajonettschluß an den heizbaren Haltern befestigt. Der Materialfluß aus den Effusionszellen wird mit einer beweglichen Bayard-Alpert-Druckmeßröhre bestimmt, die an die Position des Substrats in den Schnittpunkt der Molekularstrahlen gefahren werden kann. Diese Messungen sind ausreichend genau, sie sind jedoch nicht elementspezifisch. Zur genauen Bestimmung der Zusammensetzung des Restgases und für elementspezifische Flußmessungen kann ein empfindliches Quadrupol-Massenspektrometer verwendet werden. Für quantitative Flußmessungen muß dessen Ionisierungskammer von einem

LN₂-Kühlmantel umgeben sein, und das Massenspektrometer muß immer wieder nachgeeicht werden. Das Kristallwachstum auf der Substratoberfläche wird mit Elektronenbeugung unter streifendem Einfall (RHEED) kontrolliert. Einzelheiten dieser wichtigen in-situ-Analysenmethode werden später (siehe Abb. 6) diskutiert.

Die zum Verdampfen der Ausgangsmaterialien verwendeten Effusionszellen sind ein besonders wichtiger Bestandteil von MBE-Anlagen. Sie müssen aus Materialien mit einem sehr niedrigen Dampfdruck bei Betriebstemperaturen bis zu 1400°C gefertigt sein; die Materialien dürfen nicht mit den zu verdampfenden Substanzen reagieren, und die Temperatur muß sich auch bei 1000°C noch reproduzierbar auf $\pm 0.1^\circ$ einstellen lassen. Für genaue kinetische Untersuchungen zum Wachstumsprozeß wurden zunächst Knudsen(Gleichgewichts)-Effusionszellen mit sehr kleinen Austrittsöffnungen eingesetzt (Abb. 5a), um stoßfreie thermische Atom- und Molekülstrahlen der entsprechenden Elemente zu erzeugen. Die zur Berechnung der Winkelverteilung des Molekularstrahlflusses aus Knudsen-Zellen notwendigen Formeln wurden von *Herman*^[21] zusammengestellt. Experimentelle Daten zur Überprüfung der Berechnungen gibt es allerdings nur sehr wenige. Für die eigentliche Molekularstrahl-Epitaxie werden heute Nichtgleichgewichts-Effusionszellen vom Langmuir-Typ mit großen Austrittsöffnungen verwendet (Abb. 5b). Die

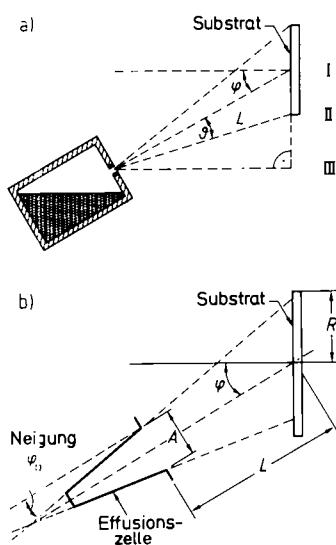


Abb. 5. Schematische Darstellung von a) Knudsen(Gleichgewichts)-Effusionszellen und b) Nichtgleichgewichts-Effusionszellen vom Langmuir-Typ für die Molekularstrahl-Epitaxie. θ = Öffnungswinkel des Molekularstrahls, L = Abstand Effusionszellenöffnung-Substrat, A = Durchmesser der Effusionszellenöffnung, R = Radius des Substrats, φ = Einfallsinkel des Molekularstrahls zur Substratnormalen, φ_0 = konischer Neigungswinkel der Effusionszellenwand.

zylindrisch oder konisch geformten Tiegel bestehen aus pyrolytischem Bornitrid (pBN); ihre Länge von 10–20 cm ist um etwa fünf- bis zehnmal größer als ihr Öffnungs-durchmesser. Die Füllmenge von 10 bis 100 cm³ reicht für Standzeiten von mehreren Monaten bis zum nächsten Nachfüllen. Der Ta-Heizdraht zum Aufheizen der Tiegel ist so gewickelt, daß keine magnetischen Streufelder die Elektronenbeugung während des Aufwachsens stören. Mehrere Lagen aus dünnem Ta-Blech sorgen für eine mög-

lichst gute thermische Abschirmung, um die Heizverluste gering zu halten. Temperaturreinstellung und Regelung erfolgen über kontinuierliche Regler mit Proportional-, Integral- und Differential-Stellglied, (PID)-Regler. Die Temperatur wird mit W/Re-Thermoelementen gemessen, die nicht mit den Molekularstrahlen reagieren und die an der Unterseite der zylindrischen Tiegel angebracht sind. Wichtig ist nicht die Messung der absoluten Temperatur in der Schmelze, sondern die reproduzierbare Messung am Ort des Thermoelements. Diese relative Temperatur wird dann in bezug gesetzt zum Materialfluß an der Substratoberfläche, der mit der beweglichen Druckmeßröhre oder über die Schichtdicke des abgeschiedenen Materials bestimmt wird. *Saito* und *Shibatomi*^[22] haben kürzlich die Abhängigkeit des Molekularstrahlflusses auf dem Substrat von der geometrischen Anordnung zwischen den Effusionszellen vom Langmuir-Typ und Substrat genau untersucht. Über einen Substratdurchmesser von 75 mm erreichten sie eine Abweichung in der Zusammensetzung der Al_xGa_{1-x}As-Schicht von weniger als $\pm 1\%$ durch Optimierung dreier geometrischer Parameter: Abstand zwischen Effusionszelle und Substrat, konischer Neigungswinkel φ_0 der Effusionszellenwand und Durchmesser der Austrittsöffnung.

Beim Verdampfen der III-Elemente im UHV entstehen ausschließlich Atome, d. h. es treten Atomstrahlen aus den Effusionszellen aus. Beim Verdampfen der V-Elemente dagegen bilden sich durch Sublimation fast ausschließlich tetraedrisch aufgebaute Moleküle (P₄, As₄, Sb₄)^[23]. Für die Herstellung von Phosphiden (GaP, InP etc.) und für andere spezielle Anwendungen werden Dimere (P₂, As₂, Sb₂) benötigt, für deren Erzeugung drei Verfahren zur Wahl stehen: inkongruentes Verdampfen der binären Verbindungen^[23], thermische Zersetzung von PH₃- oder AsH₃-Gas^[24] und Verwendung von Zweizonen-Effusionszellen^[25]. Beim letzteren Verfahren werden die zunächst durch Sublimation entstehenden As₄-Moleküle durch einen auf 900°C geheizten Cracker geleitet, der direkt vor der Austrittsöffnung der konventionellen Effusionszelle angebracht ist.

Das Wachstum der III-V-Halbleiter wird bei der Molekularstrahl-Epitaxie im wesentlichen durch die Haftkoeffizienten der auf das Substrat auftreffenden Atome und Moleküle bestimmt^[23]. Die Substrattemperatur wird meistens so gewählt, daß sie unterhalb vom inkongruenten Verdampfungspunkt der aufwachsenden Verbindung liegt. Der Haftkoeffizient der III-Elemente Al, Ga und In ist auf den (001)-orientierten GaAs-, InP- oder GaSb-Substraten gleich Eins, d. h. jedes auftreffende Atom haftet. Dagegen ist der Haftkoeffizient der V-Elemente auf reinen (001)-Substratoberflächen bei der Wachstumstemperatur gleich Null. Er wird nur dann verschieden von Null, wenn bereits Al-, Ga- oder In-Atome auf der Substratoberfläche kondensiert sind. Die Wachstumsrate wird also ausschließlich durch den Fluß der III-Elemente bestimmt. Die Stöchiometrie der III-V-Halbleiter ist gewährleistet und reguliert sich von selbst, solange ein Überschuß an Elementen der V-Gruppe angeboten wird. In der Praxis arbeitet man mit einem zwei- bis zehnfachen Überschuß; die überschüssigen Moleküle und Atome haften nicht auf der geheizten Wachstumsoberfläche. Der Kristall wird somit in [001]-Richtung Schicht für Schicht aufgebaut, d. h. es wird zunächst eine Schicht GaAs (oder InP, AlAs etc.) nahezu

vollständig beendet, bevor das Wachstum der nächsten Schicht beginnt. Der genaue Wachstumsmechanismus von III-V-Halbleitern wurde von *Foxon* und *Joyce*^[26] aus kinetischen Messungen hergeleitet und kürzlich durch Untersuchungen der periodischen Intensitätsschwankungen in den Reflexen der Elektronenbeugung bestätigt (siehe Abbildung 7).

Die Zusammensetzung der ternären III-III-V-Halbleiter $Al_xGa_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}As$ etc. kann also sehr genau über den Fluß der Molekularstrahlen der III-Elemente eingestellt werden, sofern die Substrattemperatur unterhalb vom inkongruenten Verdampfungspunkt der weniger stabilen binären Komponenten (zum Beispiel GaAs im Fall von $Al_xGa_{1-x}As$ oder InAs im Fall von $Ga_xIn_{1-x}As$) gehalten wird^[27]. Bei höheren Substrattemperaturen tritt dann eine bevorzugte Desorption des flüchtigeren III-Elements ein (z. B. Ga von der $Al_xGa_{1-x}As$ -Wachstumsoberfläche), und die endgültige Schichtzusammensetzung ist dann nicht nur durch die additiven Molekularstrahlflüsse, sondern auch durch die Unterschiede in den Desorptionsraten bestimmt. In erster Näherung kann die Verlustrate der III-Elemente aus den entsprechenden Dampfdruckdaten abgeschätzt werden, da der Dampfdruck dieser Elemente über ihren Verbindungen, z. B. Ga über GaAs, vergleichbar ist mit dem Dampfdruck dieser Elemente über ihrer eigenen Schmelze^[28]. In Tabelle 2 sind die Verlustraten für Al, Ga

Tabelle 2. Abdampfraten (Monolage pro s) von III-Elementen von der Oberfläche ternärer III-III-V-Halbleiter, abgeschätzt aus Dampfdruckdaten.

T [°C]	Al	Ga	In
550	—	—	0.03
600	—	—	0.3
650	—	0.06	1.4
700	—	0.4	8
750	0.05	2	30

und In für verschiedene Temperaturen aufgeführt. Die Oberfläche von Mischkristallen, die bei hohen Temperaturen aufwachsen, ist daher mit dem weniger flüchtigen Element angereichert. So erwarten wir z. B. einen beträchtlichen Verlust an In in $Ga_xIn_{1-x}As$ -Schichten, die oberhalb von 550°C hergestellt wurden, und einen Verlust von Ga in $Al_xGa_{1-x}As$ -Schichten, die oberhalb von 650°C hergestellt wurden. Für die genaue Einstellung der Temperatur der Effusionszellen ist es daher notwendig, die Zusammensetzung der Schichten unabhängig zu bestimmen, z. B. durch Röntgenbeugungs- oder Photolumineszenzmessungen (siehe Abschnitt 3). Die untere Grenze der Substrattemperatur bei der Molekularstrahl-Epitaxie ist in den meisten Fällen durch die Minderung der Kristallqualität infolge der Zunahme der Defektdichte gegeben, die z. B. bei GaAs unter 450°C auftritt. Allerdings konnten *Horikoshi* et al.^[29] kürzlich zeigen, daß GaAs und AlAs von guter Kristallqualität auch noch bei Substrattemperaturen von 300°C aufwächst, wenn Ga (oder Al) und As₄ alternierend auf der Substratoberfläche auftreffen. In dieser kurzzeitig vorhandenen arsenfreien Umgebung wird die Oberflächenbeweglichkeit von Ga und Al offenbar stark erhöht.

Die Herstellung der ternären III-V-Halbleiter mit genau kontrollierter Zusammensetzung ist schwierig, da be-

sonders bei den phosphorhaltigen Verbindungen der Anteil der in den Kristall eingebauten V-Elemente selbst bei niedrigen Substrattemperaturen nicht ihrem Fluß aus den Effusionszellen entspricht^[30]. Auch der Fluß des III-Elements auf der Substratoberfläche beeinflußt den Einbau der V-Elemente. Die Faktoren, die das Einbauverhalten der V-Elemente bestimmen, sind noch nicht genau verstanden.

Bei der Molekularstrahl-Epitaxie von III-V-Halbleitern werden meistens (001)-orientierte Substratscheiben aus GaAs, InP oder GaSb verwendet, die zwischen 300 und 500 µm dick sind. Die Substratoberfläche sollte vor dem Einbringen in die Reaktionskammer möglichst frei von Verunreinigungen und Defekten sein, damit die kristallinen Schichten in einem zweidimensionalen Wachstumsprozeß aufwachsen können. Verunreinigungen und Defekte bilden Keime für dreidimensionales Wachstum. Die Präparation der Substrate schließt die Behandlung mit organischen Lösungsmitteln und mit oxidierenden Lösungen ein. Am Ende steht immer ein Ätzschritt, der ein relativ stabiles Oxid auf der Substratoberfläche erzeugt^[11, 17]. Diese Oxidschicht dient als Schutz vor Kontamination. Nach dem Einbringen des Substrats in das MBE-System wird dieses Oxid durch Aufheizen auf eine Temperatur unterhalb des inkongruenten Verdampfungspunktes entfernt, und man erhält eine saubere, kristallographisch gut geordnete Substratoberfläche. Kleinere Substrate werden mit In, das bei 160°C flüssig wird und eine hohe Oberflächenspannung hat, auf einer kreisförmigen Mo-Platte aufgeklebt, die dann als Ganzes geheizt wird. Größere Substrate mit Durchmessern von 50 oder 75 mm werden ohne In in einem Mo-Ring befestigt. Nach dem Einbau dieser Mo-Halter mit dem Substrat in die Schleusenkammer und dem Abpumpen werden die Substrate vorgeheizt, um physisorbierte gasförmige Verunreinigungen, z. B. H₂O und CO, zu entfernen, und schließlich in der Präparationskammer so weit aufgeheizt, daß die gezielt erzeugte Oxidschicht verdampft. Das Entfernen der Oxidschicht kann auch in der Reaktionskammer selbst vorgenommen und mittels Elektronenbeugung beobachtet werden. In der Hauptkammer wird der Mo-Halter mit der Substratscheibe über einen Bajonettverschluß an einem Mo-Heizblock befestigt. Der Probenhalter, der das Substrat in den Schnittpunkt der Molekularstrahlen positioniert, trägt eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Rotation des Substrats während der Epitaxie senkrecht zur Oberfläche, um eine gute Homogenität über die gesamte Substratscheibe zu gewährleisten.

Die Reinheit der Halbleiterschichten hängt bei der Verwendung sehr reiner (> 99.9999%) Ausgangsmaterialien entscheidend von Verunreinigungen im Restgas der Reaktionskammer ab. In hochreinen GaAs-Schichten wurde kürzlich eine elektrisch nachweisbare Restverunreinigung von 2×10^{13} Atomen cm⁻³ gemessen^[31], die wahrscheinlich durch Kohlenstoff verursacht wird, der ein Acceptor in GaAs ist. Sowohl für grundlegende Untersuchungen als auch für den Einsatz in Bauelementen ist es notwendig, die Halbleiterschichten gezielt zu dotieren, d. h. in kontrollierter Weise geringe Mengen an Fremdatomen in den wachsenden Kristall einzubauen. Für die Molekularstrahl-Epitaxie von III-V-Halbleitern wird meistens Be für die p-Dotierung und Si für die n-Dotierung verwendet. Unter normalen Wachstumsbedingungen haben beide Elemente ei-

nen Haftkoeffizienten von Eins, und durch Öffnen und Schließen der Verschlüsse vor den Effusionszellen können abrupte Dotierprofile senkrecht zur Wachstumsoberfläche erzielt werden. Be substituiert Ga in GaAs-Kristallen und bildet einen nahezu idealen, flachen Acceptor^[32]. Bis zu einer Konzentration von 2×10^{19} Atomen cm^{-3} wird mit jedem eingebauten Be-Atom ein ionisierter Acceptor erzeugt. Es können sogar extrem hoch dotierte p-GaAs-Schichten mit Acceptor-Konzentrationen bis zu 2×10^{20} Atomen cm^{-3} hergestellt werden, wenn die Wachstums-temperatur auf unter 500°C erniedrigt wird. Das Si wird auf Ga-Plätzen in (001)-orientiertem GaAs eingebaut und bildet einen flachen Donator^[33]. Die elektrisch aktive Dotierungskonzentration ist bis zu $n = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ direkt proportional zur eingebauten Si-Konzentration, wenn man dafür sorgt, daß während des Aufwachsens keine H_2O - und CO-Verunreinigungen im Restgas vorhanden sind. Die Ursache für die Obergrenze von $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für die Elektronenkonzentration ist noch nicht genau bekannt, und es werden drei Möglichkeiten diskutiert: 1. Selbstkompensation durch den Einbau von Si auf Arsen- oder Zwischengitterplätzen^[34], 2. Verunreinigungen aus der auf über 1300°C gehaltenen Si-Effusionszelle^[35] oder 3. Bildung von Si-Leerstellen-Komplexen, die als Aczeptoren zu einer Kompensation im hochdotierten n-GaAs führen^[36]. In Zusammenhang mit der Herstellung von selektiv Si-dotierten n-Al_xGa_{1-x}As/GaAs-Heterostrukturen, in denen sehr scharfe Dotierungsprofile gefordert sind, ist die Frage der Diffusion von Si in Al_xGa_{1-x}As sehr kontrovers diskutiert worden^[37]. Es gibt Anzeichen, daß oberhalb von 2×10^{18} Atomen cm^{-3} ein konzentrationsabhängiger Diffusionsprozeß in Al_xGa_{1-x}As beim Aufwachsen stattfinden kann, der durch hohe Substrattemperaturen noch begünstigt wird. Der Einbau von Si auf Ga- oder As-Plätzen im GaAs-Kristall hängt entscheidend von der Orientierung des Substrats ab^[38]. In (001), (111)B, (211)B, (311)B, (511)A, (511)B und höher indizierten Orientierungen wird Si auf Ga-Plätzen als Donator eingebaut, während es in (111)A, (211)A und (311)A-Orientierungen auf As-Plätzen als Acceptor eingebaut wird. Für die letztgenannten Orientierungen weist Arsen einen sehr niedrigen Haftkoeffizienten auf. Dieses unterschiedliche Einbauverhalten von Si wird verwendet, um laterale p/n-Übergänge in GaAs an geeigneten Stufen auf der (001)-Substratoberfläche zu erzeugen^[39]. Durch diese ortsaufgelöste Synthese entstehen einige Hundert Nanometer große Bereiche eines Halbleiters mit völlig verschiedenen elektrischen Eigenschaften.

Die wichtigste Meßtechnik für die Überwachung des Kristallwachstums bei der Molekularstrahl-Epitaxie ist die Elektronenbeugung unter streifendem Einfall (RHEED)^[11]. In der in Abbildung 6a schematisch gezeigten geometrischen Anordnung mit einem Einfallswinkel von 1 bis 3° ist die Informationstiefe auch bei einer Primärenergie von 10–30 keV auf die obersten Atomlagen des wachsenden Kristalls begrenzt. Diese Geometrie ermöglicht die direkte Beobachtung des Beugungsbildes auf einem Leuchtschirm während des Kristallwachstums („in situ“). Die Beugungsreflexe sind zu charakteristischen „Streaks“ auseinandergezogen. Das Auftreten dieser Streaks kann mit der Ewald-Konstruktion allein (Abb. 6b), bei der die Gitterstäbe im reziproken Raum die Ewald-Kugel bei Erfüllung der Beugungsbedingung tangential be-

rühren, nicht erklärt werden. Es muß zusätzlich eine gewisse Fehlordnung in bestimmten Richtungen auf der Wachstumsoberfläche angenommen werden^[40]. Im Beugungsbild (Abb. 6c) treten zwischen den Hauptstrukturen-

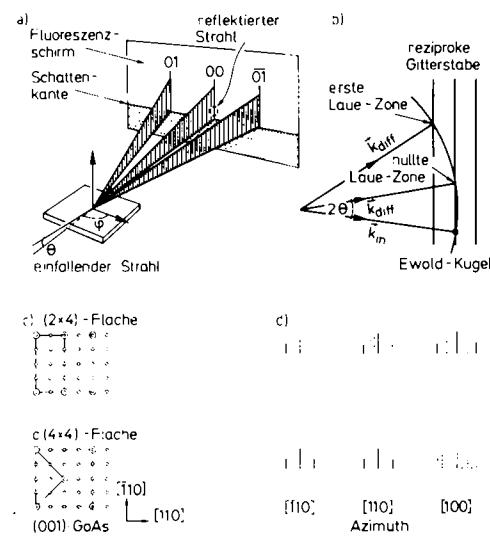


Abb. 6. a) Geometrische Anordnung der Elektronenbeugung unter streifendem Einfall (RHEED), die bei der Molekularstrahl-Epitaxie als in-situ-Analysemethode eingesetzt wird; b) Ewald-Konstruktion zur Erläuterung der Beugungsbedingungen; c) und d) Oberflächenelementarzelle bzw. Beugungsbilder für wichtige Rekonstruktionen bei der Molekularstrahl-Epitaxie von GaAs (schematisch).

flexen, die typisch für die Zinkblende-Struktur sind, noch Überstrukturreflexe auf, die durch eine für die Molekularstrahl-Epitaxie typische Oberflächenrekonstruktion hervorgerufen werden^[11]. Die Rekonstruktion führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie an der Oberfläche, d.h. die Oberflächenelementarzelle hat eine größere Periodenlänge. Diese Umordnung der Oberflächenatome wird durch die Rehybridisierung der Bindungsortale verursacht, um die freie Energie der Oberfläche zu erniedrigen. Auf der (001)-Oberfläche von III-V-Halbleitern können bei der Molekularstrahl-Epitaxie verschiedene Rekonstruktionen auftreten, die in enger Beziehung zur Stöchiometrie der Oberfläche stehen. Die Oberflächenzusammensetzung wiederum hängt direkt von den Wachstumsbedingungen (Substrattemperatur, Verhältnis der Molekularstrahlflüsse etc.) ab^[41]. In Abbildung 6d sind schematisch die Beugungsbilder für die beiden wichtigsten Oberflächenrekonstruktionen bei der Molekularstrahl-Epitaxie von GaAs, die arsenstabile (2x4)- und die (4x4)-Rekonstruktion, unter verschiedenem Azimut wiedergegeben. Aus dem Auftreten bestimmter Oberflächenrekonstruktionen, die aus dem Beugungsbild identifiziert werden, können somit Rückschlüsse auf die Reaktionsbedingungen gezogen und diese gegebenenfalls geändert werden. Die Beobachtung des Beugungsbildes ist besonders wichtig zu Beginn der Epitaxie auf dem chemisch geätzten und thermisch vorbehandelten Substrat und bei der Herstellung von abrupten Materialübergängen.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal dieser Elektronenbeugung unter streifendem Einfall ist die periodische Änderung der Intensität des direkt reflektierten und des gebeugten Strahls beim Kristallwachstum (Abb. 7 oben).

Die Periode dieser Intensitätsänderung entspricht genau der Zeit, die für die Abscheidung einer Netzebene GaAs (oder AlAs, $Al_xGa_{1-x}As$ etc.) erforderlich ist^[42]. Zur Erklärung kann man in erster Näherung annehmen (Abb. 7 unten), daß die Amplitude der Intensitätsoszillationen dann ihr Maximum erreicht, wenn gerade eine Netzebene GaAs vollständig fertiggestellt ist (maximales Reflexionsvermögen). Die Bildung der folgenden Netzebene beginnt mit statistisch verteilten zweidimensionalen Inseln mit einer Höhe von einer Lage GaAs, und die Intensität des gebeugten (oder reflektierten) Elektronenstrahls nimmt mit zunehmender Ausdehnung der Inseln ab. Bei Halbbedeckung ($\theta=0.5$) ist das Reflexionsvermögen der Wachstums-

weisen. Diese Unterschiede können ausgeglichen werden, wenn das Wachstum an jeder Grenzfläche kurz (10^1 – 10^2 s) unterbrochen wird.

3. Charakterisierung feinstrukturierter Festkörper

Die Charakterisierung von Festkörpern, die bis in atomare Dimensionen strukturiert sind, erfordert Analysenmethoden mit hohem Auflösungsvermögen und mit hoher Genauigkeit. Die Notwendigkeit einer genauen Charakterisierung folgt direkt aus der historischen Entwicklung der Halbleiter-Übergitter. Zunächst sind mit fundierten Theorien die Eigenschaften dieser mikroskopisch strukturierten Halbleitermaterialien vorhergesagt worden. Mit einer hochentwickelten Meßtechnik wurde dann überprüft, inwieweit die Vorhersagen stimmen. Für die heute mit der Molekularstrahl-Epitaxie realisierbare Perfektion der Materialübergänge reicht das Auflösungsvermögen konventioneller Methoden zur Analyse des Tiefenprofils, z.B. der schichtweise Abtrag durch Zerstäuben („Sputtern“) kombiniert mit einer Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung (Auger-Elektronenspektroskopie oder Massenspektrometrie), nicht mehr aus. Eine ständige Weiter- und Neuentwicklung der Analysen- und Meßtechnik ist daher erforderlich. Von verbesserten Methoden zur Materialcharakterisierung gehen auch entscheidende Impulse für die ortsaufgelöste Materialsynthese aus.

Es werden hier kurz vier Methoden vorgestellt, die heute nahezu routinemäßig zur Materialcharakterisierung von feinstrukturierten Festkörpern, speziell Halbleitern, eingesetzt werden: die Transmissionselektronenmikroskopie, die Doppelkristall-Röntgenbeugung, die Lumineszenz- und Absorptionsspektroskopie, und die Messung des Hall-Effekts. In vielen Fällen ist eine Kombination von zwei oder mehr Methoden notwendig.

3.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mit Dunkelfeld- und Gitterabbildung wurde zuerst von Petroff^[45] zur Analyse von Periodenlänge, Atomanordnung an der Grenzfläche und Zusammensetzung in GaAs/AlAs-Übergittern eingesetzt. Für die genannte Abbildungstechnik muß der Elektronenstrahl nahezu parallel zu den Schichten des Übergitters, d.h. parallel zur (001)-Ebene in [110]-Richtung (siehe Abb. 8 oben), einfallen. Die (001)-orientierte Substratscheibe mit der Epitaxieschicht muß daher in [110]-Richtung gespalten und die Spaltstücke müssen durch chemische Ätzverfahren oder durch Ionenstrahl-Ätzen auf eine Dicke von 10–20 nm gedünnt werden^[46]. Die regelmäßige Schichtenfolge ABAB... in der Epitaxieschicht führt zu einer periodischen Folge von Grenzflächen, die wiederum eine periodische Änderung des Kristallpotentials erzeugt, die dann als Phasengitter für den einfallenden Elektronenstrahl wirkt. Zusätzlich zu den Beugungsreflexen von den Netzebenen der Schichten A und B beobachtet man daher charakteristische Überstrukturreflexe im Elektronenbeugungsbild, die die Fourier-Transformierte des Phasengitters darstellen. Gitterabbildungen können nun entweder in der Hell- oder Dunkelfeldabbildung erhalten werden, indem man mit der Objek-

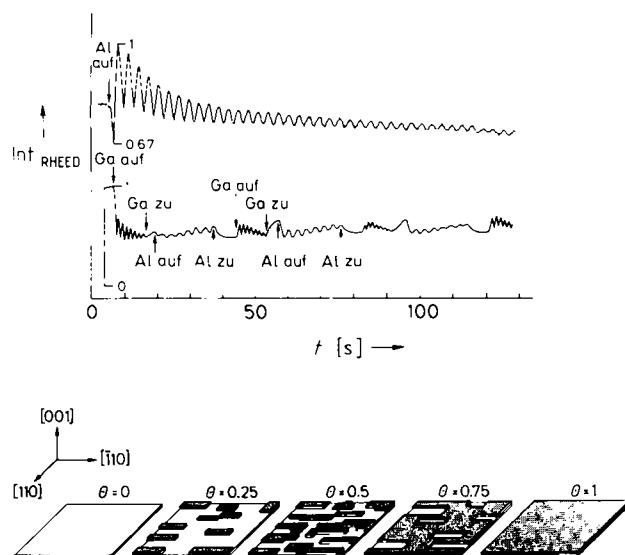
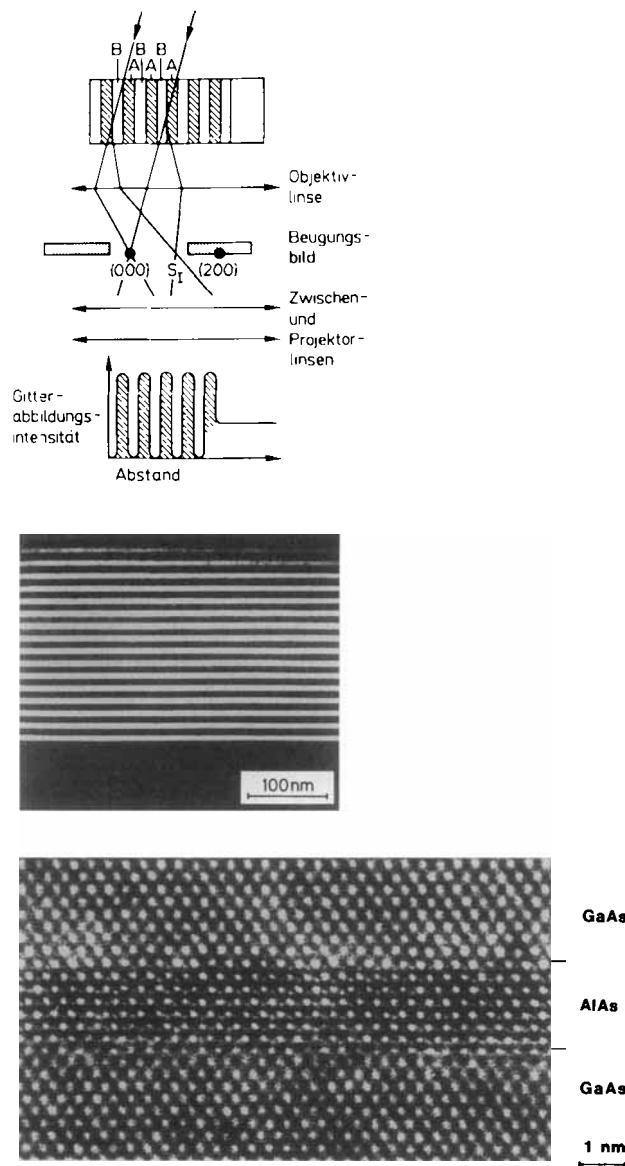


Abb. 7. Oben: Periodische Variation der Intensität des direkt reflektierten Strahls in der Elektronenbeugung (RHEED) als Funktion der Zeit bei der Molekularstrahl-Epitaxie von GaAs/AlAs-Schichten; RHEED-Intensität in willkürlichen Einheiten. Unten: Bildung von zweidimensionalen Wachstumsinseln unterschiedlicher Ausdehnung zur Erläuterung des unterschiedlichen Reflexionsvermögens der wachsenden Oberfläche für den Elektronenstrahl (schematisch).

oberfläche minimal. Mit weiter zunehmender Bedeckung wachsen die Inseln mehr und mehr zusammen, und das Reflexionsvermögen erreicht schließlich wieder ein Maximum bei $\theta=1$. Die zu beobachtende Dämpfung der Intensitätsamplitude beruht wahrscheinlich darauf, daß die vom Elektronenstrahl erfaßten Oberflächendomänen nicht in Phase sind. Diese Dämpfung kann vermieden werden, wenn die Oberflächenbeweglichkeit der III-Elemente z.B. durch kurzzeitiges Schließen der Arsen-Effusionszelle so stark erhöht wird, daß sich nur wenige große Domänen bilden^[43]. Die Beobachtung der Intensitätsoszillationen bei der Elektronenbeugung ist ein wesentlicher Beweis dafür, daß der Kristall tatsächlich Netzebene für Netzebene aufgebaut wird (zweidimensionaler Wachstumsprozeß). Diese Methode kann zur Bestimmung von absoluten Wachstumsraten eingesetzt werden, und man kann wichtige Aussagen über den mikroskopischen Aufbau von Grenzflächen bei abrupter Änderung der Zusammensetzung erhalten^[44]. So liefert bei der Bildung von GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ -Grenzflächen die Schichtfolge ternär-binär andere Ergebnisse als die Schichtfolge binär-ternär, da die Ga- und Al-Atome eine stark unterschiedliche Oberflächenbeweglichkeit auf-

tivapertur entweder den gebeugten oder den durchtretenden Strahl und einen oder mehrere Überstrukturreflexe ausblendet (Abb. 8 oben). Die Intensitätsverteilung in der resultierenden Gitterabbildung zeigt schließlich eine Periodizität, die allerdings nur bei sorgfältigem Einhalten bestimmter Abbildungsbedingungen die wirkliche Atomverteilung sowie Ordnung oder Unordnung an den Grenzflächen wiedergibt. So beeinflussen z. B. die Dicke des durchstrahlten Präparats und die Defokussierung der Objektivlinse die in der Abbildung beobachtete Periodizität.



Ab 18. Oben: Geometrische Anordnung zwischen einfallendem Elektronenstrahl und Schichten eines Übergitters und Entstehung der Abbildungsbedingungen bei der Transmissionselektronenmikroskopie (schematisch); Mitte und unten: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme bzw. hochauflöste Gitterabbildung von GaAs/AlAs-Übergittern. Die TEM-Aufnahmen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. H. Oppolzer, Siemens AG, München, gemacht.

In Abbildung 8 Mitte und unten zeigen wir Beispiele für eine Dunkelfeld-TEM-Aufnahme von einem 10-nm-GaAs/10-nm-AlAs-Übergitter bzw. für eine hochauflösende Gitterabbildung eines 2.8-nm-GaAs/2.3-nm-AlAs-Übergitters. In der Gitterabbildung erkennt man deutlich, daß sich die perfekte Anordnung der Gitterbausteine auch über die Grenzflächen hinweg fortsetzt. Die beiden binären

Komponenten GaAs und AlAs ergeben den stärksten Kontrast an den Grenzflächen dieses Übergitters. Suzuki und Okamoto^[47] haben kürzlich gezeigt, daß man auch von den technisch wichtigen GaAs/Al_{1-x}As-Übergittern mit $x=0.3$ einen hohen Kontrast in der Gitterabbildung erhalten kann, wenn die TEM-Präparate in (100)-Orientierung aus der Epitaxieschicht herausgeschnitten werden, so daß der Elektronenstrahl in [100]-Richtung einfallen kann. Die Herstellung derartiger Präparate ist allerdings sehr aufwendig, da bei diesen III-V-Halbleitern keine derart orientierte Spaltfläche existiert. Wenn die Periodenlänge des Übergitters größer als mehrere Netzebenenabstände ist, dann kann es bei einem Mikroskop geringerer Auflösung schwierig werden, eine Dunkelfeldabbildung aus den Überstrukturreflexen zu erzeugen, weil diese dann zu nahe an den Haupt-Gitterreflexen liegen. Da die Ga- und Al-Atome aber deutlich unterschiedliche Streufaktoren haben, kann die periodische Schichtenfolge nach wie vor sichtbar gemacht werden. In Abbildung 8 Mitte bilden die GaAs-Schichten die dunklen und die AlAs-Schichten die hellen Bänder. Die Auflösung ist allerdings nicht groß genug, um die Grenzfläche mit atomarer Auflösung zu definieren.

3.2. Doppelkristall-Röntgenbeugung

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist nicht zerstörungsfrei, und sie erfordert eine aufwendige Herstellung geeigneter Präparate. Die Doppelkristall-Röntgenbeugung dagegen ist zerstörungsfrei und erfordert einen weit geringeren Aufwand. Die Röntgenbeugung wurde schon zu Beginn der siebziger Jahre zur Charakterisierung von Halbleiter-Übergittern eingesetzt^[48], verlor dann aber wegen der damals begrenzten Aussagekraft schnell an Bedeutung. Seit etwa drei Jahren erfährt die Methode wieder verbreitete Anwendung, was durch eine stark verbesserte theoretische Durchdringung der experimentell gefundenen Beugungskurven eingeleitet wurde^[49]. In einem Halbleiter-Übergitter ist sowohl dem Gitterparameter als auch dem Streuvermögen eine eindimensionale periodische Modulation in Richtung der Schichtenfolge aufgeprägt. Das Röntgenbeugungsdiagramm enthält daher eine Folge von Satellitenreflexen, die symmetrisch um den Bragg-Reflex angeordnet sind. Abbildung 9 zeigt oben schematisch das Beugungsverhalten einer Epitaxieschicht auf einem kristallinen Substrat und unten das Prinzip des Doppelkristall-Röntgendiffraktometers in nichtdispersiver antiparalleler Anordnung. Ein versetzungsfreier Ge-Kristall dient als Kollimator zur Erzeugung eines kollimierten und monochromatischen Röntgenstrahls. Durch geeignete Wahl des Asymmetriefaktors des Kollimatorkristalls kann die Winkeldivergenz sehr klein gemacht werden (in unserem Fall beträgt sie etwa 2.35''), und man erhält dadurch eine hohe Auflösung.

Die geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Epitaxieschicht und GaAs-Substratkristall führen zu einer leichten Verzerrung der Elementarzelle des Epitaxiekristalls. Diese Verzerrung der Elementarzelle kann durch Messung zweier Reflexionskurven an einer Netzebenenschar parallel zur (001)-Kristalloberfläche und an einer zur Kristalloberfläche geneigten Netzebenenschar bestimmt werden. Unsere Messungen zeigten, daß parallel

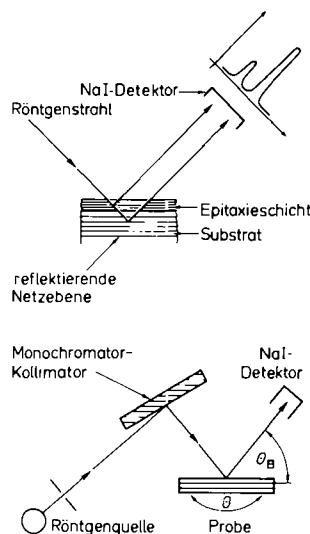


Abb. 9. Schematische Darstellung der Röntgenbeugung an einer kristallinen Epitaxieschicht auf einem Substrat (oben) und des Prinzips eines Doppelkristall-Röntgenspektrometers in nicht-dispersiver antiparalleler Bragg-Anordnung (unten).

zur (001)-Oberfläche *keine* Änderung der Gitterkonstanten auftritt, während die Gitterkonstantenänderung senkrecht zur Kristalloberfläche, d.h. in [001]-Richtung, linear von der chemischen Zusammensetzung des $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, d.h. von x , abhängt. Die relative Änderung der Gitterkonstanten senkrecht zur Kristalloberfläche für AlAs auf GaAs beträgt $\Delta a = 1.583 \times 10^{-3}$ nm und bei relaxiertem Kristallgitter $\Delta a_{\text{relax}} = 0.72 \times 10^{-3}$ nm. Durch Umrechnung von Δa zu Δa_{relax} nach der Elastizitätstheorie kann somit die chemische Zusammensetzung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Epitaxieschichten sehr genau bestimmt werden. Die Dicke der Schicht lässt sich aus den Abständen der Pendellösungsinterferenzen berechnen, sofern die Gesamtdicke kleiner als 2 μm ist.

Bei sehr dünnen Schichten (Dicke < 100 nm) und bei Schichtstrukturen sind die Beugungsmaxima von Epitaxieschicht und Substratkristall oft nicht mehr scharf getrennt, und man kann keine eindeutigen Aussagen über Gitterverzerrung und Kristalldicke mehr machen. In diesem Fall ist eine theoretische Beschreibung des Reflexionsverhaltens des gesamten Kristalls notwendig^[49]. Wir haben dafür zunächst eine semikinematische Näherung der dynamischen Beugungstheorie an gestörten Kristallen angewandt. Durch Anpassung der theoretischen Reflexionskurve an die experimentelle Meßkurve können Parameter wie Gitterverzerrung, chemische Zusammensetzung und Schichtdicke genau bestimmt werden. In Abbildung 10 zeigen wir den Vergleich zwischen gemessener und berechneter Reflexionskurve für ein aus zehn Perioden bestehendes GaAs/AlAs-Übergitter in der Nähe des symmetrischen (004)- $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Reflexes. Aus dem Winkelabstand zwischen dem Reflexmaximum des Substrats und der Epitaxieschicht („0“-Reflex) wird die mittlere Al-Konzentration der gesamten Epitaxieschicht bestimmt. Der Winkelabstand ($\Delta\theta$)_{±1} zwischen dem „0“-Reflex und dem Satellitenreflex „+1“ oder „-1“ ergibt die Periodenlänge T des Übergitters nach der Beziehung

$$T = \frac{\lambda}{(\Delta\theta)_{\pm1} \sin(2\theta_B)} \quad (1)$$

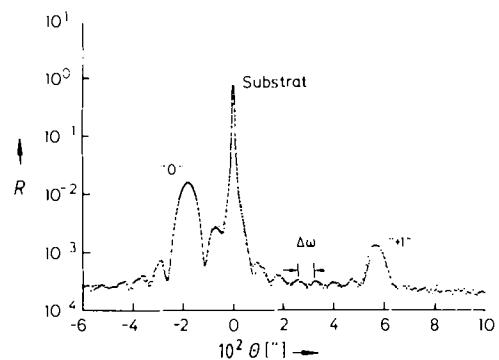


Abb. 10. Experimentelle (gestrichelt) und theoretische (durchgezogen) Röntgenbeugungskurve eines $(\text{GaAs})_{10}(\text{AlAs})_{44}$ -Übergitters, aufgenommen in der Nähe des (004)-Reflexes mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. R = Reflektivität.

mit λ = Röntgenwellenlänge und θ_B = Beugungswinkel des „0“-Reflexes. Daraus kann dann auch die Dicke der einzelnen GaAs- und AlAs-Schichten genau bestimmt werden. Lage, Intensität, Halbwertsbreite und Anzahl der Satellitenreflexe sind ein Maß für die Dicke, die Zusammensetzung, die Fluktuation von Periodenlängen und die Inhomogenitäten der Zusammensetzung. Abbildung 11 zeigt ein Beispiel für die Untersuchung von Inhomogenitäten und Verbreiterungen an den GaAs/AlAs-Grenzflächen eines Übergitters. Die Reflexionskurve wurde in der Nähe des quasi-verbotenen (002)-Reflexes aufgenommen, da hier die Satellitenreflexe stärker ausgeprägt und somit empfindlicher für Grenzflächeneffekte sind. Für diesen Reflex ist der Strukturfaktor von AlAs zehnmal so hoch wie der von GaAs. Das Vorliegen von Verbreiterungen an den Grenzflächen macht sich in der Zunahme der Halbwertsbreite und der Abnahme der Intensität der Satellitenreflexe bemerkbar. Die beiden in Abbildung 11 vermessenen

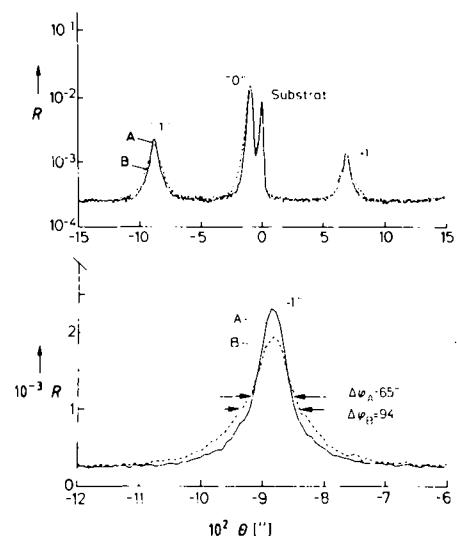


Abb. 11. Röntgenbeugungskurven von zwei $(\text{GaAs})_{10}(\text{AlAs})_{42}$ -Übergittern, aufgenommen in der Nähe des quasi-verbotenen (002)-Reflexes mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Probe A wurde mit und Probe B ohne Wachstumsunterbrechung an den Grenzflächen hergestellt.

GaAs/AlAs-Übergitter wurden unter gleichen Wachstumsbedingungen hergestellt, und sie haben die gleiche Periodenlänge (d.h. die Maxima der Satellitenreflexe zeigen

denselben Winkelabstand). Bei der Probe A wurde allerdings das Wachstum an jeder GaAs/AlAs- und AlAs/GaAs-Grenzfläche für 10 s unterbrochen, während bei Probe B das Wachstum durch Öffnen und Schließen des Ga- und Al-Verschlusses kontinuierlich erfolgte. Eine genaue quantitative Analyse der Reflexionskurven zeigt, daß sich bei kontinuierlichem Wachstum zweidimensionale Inseln mit einer Höhe von einem Netzebenenabstand bilden, die zu einer Fehlordnung und somit zur Verbreiterung der Grenzflächen in der Größenordnung von einer Gitterkonstanten (≈ 0.56 nm) führen. Die Wachstumsunterbrechung von 10 s reicht aus, um abrupte Materialübergänge und extrem scharfe Grenzflächen zu erzielen. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen zu den RHEED-Intensitätsoszillationen^[43, 44].

Besonders wichtig ist der Einsatz der Doppelkristall-Röntgenbeugung, wenn die Gitterkonstante der Epitaxieschicht nur bei einer ganz bestimmten Zusammensetzung mit der des Substrats übereinstimmt, wie z. B. $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ mit $x=0.47$ und $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ mit $x=0.48$ auf InP-Substrat. In $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Übergittern muß daher auch die genaue chemische Zusammensetzung der einzelnen Schichten bestimmt werden. Bei Abweichungen von mehr als 1% vom Idealwert treten Verspannungen auf, die zu einer deutlichen Änderung der elektronischen Eigenschaften führen. In diesem Fall reicht die zuvor eingesetzte semikinematische Näherung der dynamischen Beugungstheorie zur quantitativen Analyse der Reflexionskurven oft nicht mehr aus, und man muß die dynamische Theorie einsetzen^[50]. In Abbildung 12 oben zeigen wir den Vergleich von gemessener und berechneter Reflexionskurve von einem $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Übergitter. Die Leistungsfähigkeit sowohl der Molekularstrahl-Epitaxie als auch dieser Analysenmethode folgt direkt aus dem Vergleich der Daten, die in Tabelle 3 für vier Übergitter dieser Art zusammengestellt sind. Es sollte zum Schluß darauf hingewiesen werden, daß - wie in Abbildung 12 unten gezeigt - die Satellitenreflexe in einem ideal-gitterangepaßten $\text{Ga}_{0.468}\text{In}_{0.532}\text{As}/\text{Al}_{0.477}\text{In}_{0.523}\text{As}$ -Übergitter auf InP-Substrat nahezu völlig verschwunden sind. Die geringe Restintensität und die Pendellösungsinterferenzen werden nur von der periodischen Änderung des Strukturfaktors im Übergitter verursacht. Eine hohe Intensität der Satellitenreflexe deutet somit auf eine periodische Änderung der Verspannung in verspannten Übergittern hin. Wenn allerdings die Verspannungen in den $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ - und in den $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Schichten von derselben Größenordnung sind, dann sind die Satellitenreflexe auch nur schwach ausgeprägt (vgl. Abb. 12 oben und Tabelle 3).

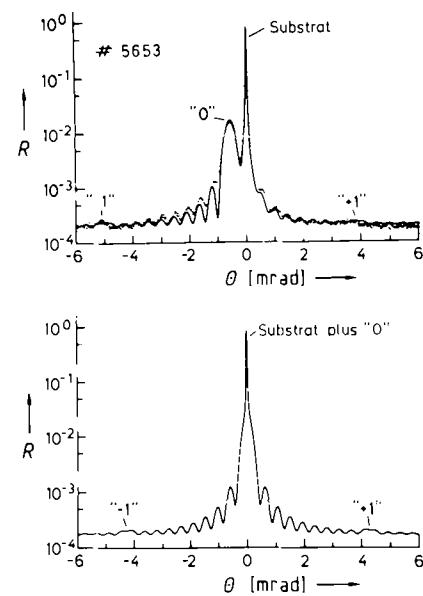


Abb. 12. Röntgenbeugungskurven von $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Übergittern auf InP-Substrat aufgenommen in der Nähe des (004)-Reflexes mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung. Oben: Mit Molekularstrahl-Epitaxie hergestellte Probe (--- Experiment, - - Theorie); unten: Berechnet für ideal gitterangepaßtes $\text{Ga}_{0.468}\text{In}_{0.532}\text{As}/\text{Al}_{0.477}\text{In}_{0.523}\text{As}$ -Übergitter.

3.3. Lumineszenz- und Absorptionsspektroskopie

Für viele III-V-Halbleiter spielen die spezifischen optischen Eigenschaften^[12] eine entscheidende Rolle für ihre technische Anwendung in optoelektronischen Bauelementen. Methoden zur Bestimmung dieser optischen Eigenschaften werden daher bevorzugt auch zur Charakterisierung von feinstrukturierten Halbleitern eingesetzt. So ist z. B. die Messung der Lumineszenzenergie gebundener Excitonen (Elektron-Loch-Paare) $E_0(x)$ in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Mischkristallen bei 4 K, die sich nach der Beziehung

$$E_0(x) = 1.515 \text{ eV} + x(1.247 \text{ eV}) \quad \text{für } 0 < x < 0.45 \quad (2)$$

mit steigendem x zu höheren Energien verschiebt, schon seit langem zur Bestimmung des Al-Gehalts verwendet worden (für GaAs, d. h. $x=0$, verringert sich der temperaturabhängige Bandabstand von 1.515 eV bei 4 K auf 1.424 eV bei 300 K). In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß durch den Einschluß von Elektronen und Löchern in den GaAs-Quantum-Wellen neue Energiezustände (Sub- oder Minibänder) im Leitungs- und Valenzband auftreten. Der Abstand auf der Energieskala zwischen den Subbändern im Leitungs- und Valenzband be-

Tabelle 3. Strukturelle Eigenschaften von vier $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Übergittern, bestimmt aus Doppelkristall-Röntgenbeugungsmessungen mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung.

Dicke der $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Schichten [nm]	Dicke der $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Schichten [nm]	mittlere Gitterfehlpassung des Übergitters $10^{-4} \bar{e}_{zz}$	Gitterverspannung in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Schichten $10^{-4} \bar{e}_{zz}$	Gitterverspannung in $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Schichten $10^{-4} \bar{e}_{zz}$	Molanteil x in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Schichten	Molanteil x in $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Schichten
10.6	10.6	-4.5	+ 6.0	- 15.0	0.464	0.487
10.2	10.2	+9.4	+ 9.5	+ 9.3	0.462	0.470
10.2	10.2	-4.0	+ 0.0	- 8.0	0.468	0.482
10.2	10.2	-3.5	+ 7.0	- 14.0	0.464	0.486

stimmt die energetische Lage der Lichtemission (Photo- und Elektrolumineszenz) und das Absorptionsverhalten^[13]. Der Prozeß der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch Absorption von Photonen und der Rekombinationen von Elektronen und Löchern, die zur Emission (Lumineszenz) führen, ist schematisch in Abbildung 13a darge-

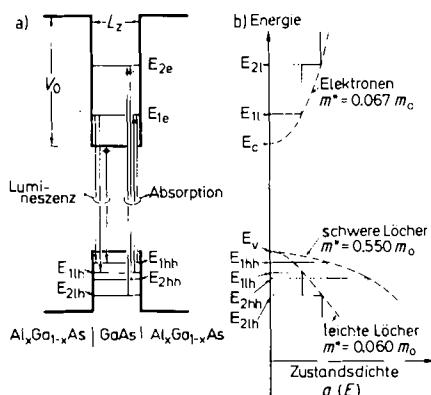


Abb. 13. Schematische Darstellung a) der strahlenden Elektron-Loch-Übergänge bei der Emission oder Absorption von Licht in einem GaAs-Quantum-Well und b) des Verlaufs der Zustandsdichte $g(E)$ in einem homogenen Halbleiter (gestrichelt) und in einem Quantum Well (durchgezogen).

stellt. Die energetische Lage der Subbänder hängt in erster Linie von der Breite (Dicke) L_z und in geringerem Maße von der Tiefe V_0 des Quantum Wells ab. Die Energie für den Einschluß der Elektronen, d.h. der Abstand zwischen unterster Leitungsbandkante und n -tem Subband, für unendlich tiefe Quantum Wells ist in erster Näherung gegeben durch^[13]

$$E_n = (n^2 \pi \hbar^2) / (2 m_e^* L_z^2) \quad (3)$$

mit m_e^* = effektive Masse der Leitungselektronen^[*] und \hbar = Plancksche Konstante dividiert durch 2π . (Für genaue Berechnungen unter Berücksichtigung der endlichen Tiefe eines Quantum Wells sind die erlaubten Subbänder für die Elektronen und für die Löcher Lösungen der Schrödinger-Gleichung, normiert durch die Randbedingung, daß die Wellenfunktion und deren Ableitung an der GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Grenzfläche stetig sind.) Aus Gleichung (3) folgt, daß der energetische Abstand der erlaubten Subbänder von der Bandkante direkt proportional zu $1/L_z^2$ ist. Die für die Lumineszenz maßgebende „optische“ Bandlücke hängt somit im wesentlichen von der Breite des GaAs-Quantum-Wells ab; sie ist um so größer, je schmäler dieser Quantum Well ist. Dieser Sachverhalt folgt direkt aus den in Abbildung 14 wiedergegebenen Photolumineszenzmessungen an GaAs-Quantum-Wells unterschiedlicher Breite. Die Lumineszenzenergie ($\hbar\omega$)_{PL} ist gegeben durch die Übergangssenergie zwischen dem $n=1$ Elektronen-Subband E_{1e} und dem $n=1$ schweren-Loch-Subband E_{1hh} minus der Exciton-Bindungsenergie E_{ex} ^[51] (E_g = Bandabstand von GaAs):

$$(\hbar\omega)_{PL} = E_g + E_{1e} + E_{1hh} - E_{ex} \quad (4)$$

[*] In Halbleitern wird m_e^* anstelle der Elektronenmasse m_e verwendet, um die Einflüsse des Kristallgitters auf die Leitungselektronen zu berücksichtigen („Effektive-Masse-Näherung“).

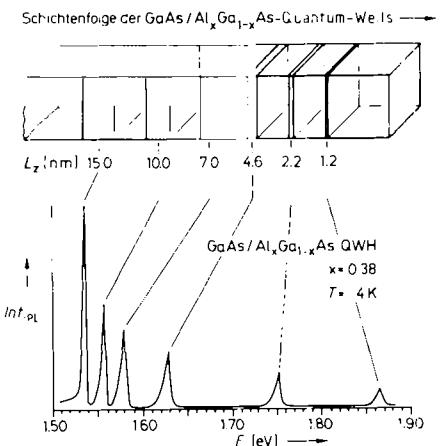


Abb. 14. Photolumineszenzspektren von GaAs-Quantum-Wells unterschiedlicher Breite L_z . Mit abnehmender Breite tritt eine starke Blauverschiebung (zu höheren Energien) der Lumineszenz auf. $Int. =$ Intensität in willkürlichen Einheiten.

Wenn man die Photolumineszenzmessungen bei tiefen Temperaturen (4 K) durchführt, dann kann man auch die Einflüsse von Verunreinigungen und Defekten sowie auch den Einfluß der „Rauigkeit“ der Grenzflächen genau untersuchen. Die Grenzflächenrauigkeit hat ihre Ursache in den zweidimensionalen Wachstumsinseln mit der Höhe einer Netzebene ($a_0/2 = 0.283 \text{ nm}$) und unterschiedlichen lateralen Ausdehnungen. Sie führen, wie in Abbildung 15 ge-

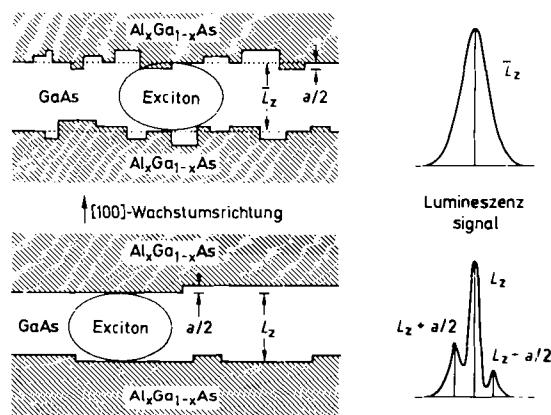


Abb. 15. Auswirkungen der verschiedenen Größen der Wachstumsinseln an der GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Grenzfläche auf die effektive Breite L_z des Quantum Wells und auf die Lokalisierung des Excitons.

zeigt ist, zu unterschiedlichen Breiten des Quantum Wells und folglich zu unterschiedlichen Lumineszenzenergien^[52]. Wenn die laterale Ausdehnung W der Wachstumsinseln größer als der doppelte Bohrsche Radius des Excitons a_B , d.h. $2a_B$ größer als 30 nm ist (siehe auch Abschnitt 4.2), dann treten im Photolumineszenzspektrum mehrere Peaks mit unterschiedlichen Energien von den verschiedenen Inseln auf. Wenn dagegen bei kleinen Wachstumsinseln $W < 2a_B$, dann „spürt“ das Exciton verschiedene Breiten des Quantum Wells, und es tritt eine Verbreiterung $\Delta(\hbar\omega)_{PL}$ der Lumineszenz auf^[53], die gegeben ist durch

$$\Delta(\hbar\omega)_{PL} = (\hbar^2/m_e^*) (\Delta L_z / L_z^3) \quad (5)$$

Im Experiment beobachtet man eine Zunahme der Linienbreite mit abnehmender Breite des GaAs-Quantum-Wells,

da der relative Einfluß von Wachstumsinseln konstanter Höhe ($a_0/2 = 0.283$ nm) größer wird. Durch Wachstumsunterbrechung an den Grenzflächen kann die durch die kleinen Inseln ($W < 2a_B$) bedingte Rauigkeit stark reduziert werden^[52]. Auch eine erhöhte Oberflächenbeweglichkeit der III-Elemente führt dazu, daß die großen Inseln auf Kosten der kleinen wachsen können. Diese Diskussion unterstreicht die Wichtigkeit, daß die Verschlüsse der Efusionszellen im Maximum der RHEED-Intensitätsoszillationen betätigt werden.

In den Photolumineszenzspektren beobachtet man immer nur Elektron-Loch-Übergänge zwischen den untersten Subbändern E_{1e} und E_{1hh} (bzw. E_{1lh}), da die injizierten Ladungsträger extrem schnell zu diesen Niveaus relaxieren. Höhere Subband-Niveaus können dagegen in Absorptionsmessungen beobachtet werden (siehe Abb. 13a). Abbildung 16 zeigt Absorptionsspektren eines $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ -Übergitters

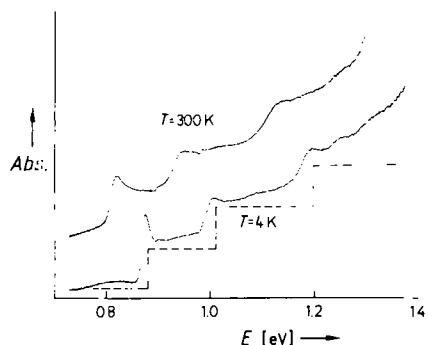


Abb. 16. Absorptionsspektren eines $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ -Übergitters bei 4 und 300 K. Die gestrichelte Linie deutet den stufenförmigen Verlauf der zweidimensionalen Zustandsdichte $g(E)$ an. Abs. steht für Absorption in willkürlichen Einheiten (logarithmische Skala).

$\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ -Übergitters, die bei 5 K und 300 K aufgenommen wurden^[54]. Man erkennt deutlich einen stufenförmigen Verlauf des Absorptionskoeffizienten als Funktion der Energie, der durch die geänderte Zustandsdichte in quasi-zweidimensionalen Systemen verursacht wird. Die Absorptionskante ist außerdem um einige meV zu niedrigen Energien verschoben, und man beobachtet excitonische Absorptionspeaks (siehe auch Abschnitt 4.1.2). Für die strahlenden Elektron-Loch-Übergänge zwischen den höheren Subband-Niveaus gilt die Auswahlregel $\Delta n = 0$, d. h. die Quantenzahl n darf sich nicht ändern.

Durch die Quantisierung der Wellenfunktionen für Elektronen und Löcher in den Quantum Wells in einer Richtung ändert sich auch die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte $g(E)$, d. h. die Zahl der erlaubten Zustände pro Energieintervall, und nimmt eine stufenförmige Form an (Abb. 13b)^[13]. In dickeren Halbleiterkristallen, in denen kleinste charakteristische Abmessungen weitaus größer als die mittlere freie Weglänge eines Elektrons sind, zeigt $g(E)$ immer einen parabelförmigen Verlauf und ist gleich Null beim Energieminimum, d. h. an der Bandkante. Bei Halbleitermaterialien verschiedener Zusammensetzung ändert sich nur die Krümmung der parabelförmigen $g(E)$ -Kurve. Im Gegensatz dazu nimmt der stufenförmige Verlauf der $g(E)$ -Kurve auch beim Energieminimum einen von Null verschiedenen endlichen Wert an. Außerdem kann der genaue Verlauf der Stufenkurve durch Wahl der Quantum-

Well-Breite L_z und der Potentialbarriere V_0 eingestellt werden. Die künstliche Anordnung der Atome führt somit auch für das Material aus bekannten Kristallbausteinen, wie GaAs und AlAs, zu einem völlig anderen Verlauf der $g(E)$ -Kurve. Zu dem in der Einleitung erwähnten Konzept des Band-gap-Engineerings kommt also noch das Konzept der Modifikation der Zustandsdichte. Aus Abbildung 13b geht weiter hervor, daß durch die Quantisierung auch die Entartung von leichten und schweren Löchern in GaAs aufgehoben wird, und man erhält für beide energetisch unterschiedliche, gebundene Zustände (E_{nhh} und E_{nlh}) in Quantum Wells^[13].

Für die Absorptionsmessungen muß das Substrat entweder transparent sein, wie im Falle von InP beim $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ -Übergitter^[54], oder es muß durch selektives Ätzen entfernt werden, wie im Falle von GaAs beim $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Übergitter^[13]. Das selektive Entfernen des Substrats ist schwierig, und es kann zu Verspannungen in der Epitaxieschicht führen. Man nutzt daher statt der Absorptionsmessungen oft die Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie^[51], um Informationen über die excitonische Resonanz und den Verlauf der Zustandsdichte zu erhalten. Bei dieser Methode mißt man die Lumineszenzintensität bei einer festgehaltenen Energie als Funktion der Energie der anregenden Laserlinie, die man über den gewünschten Energiebereich variiert. Abbildung 17 zeigt ein solches Photolumineszenz-Anregungs-

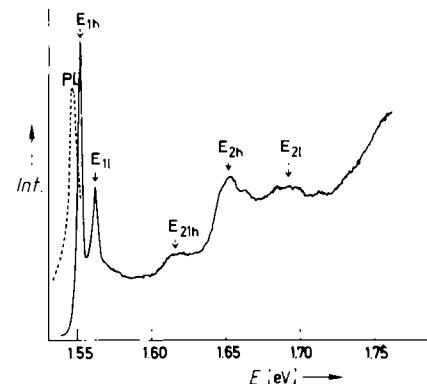


Abb. 17. Photolumineszenz-Anregungsspektrum eines 9-nm-GaAs-Quantum-Wellen bei 4 K. Die gestrichelte Kurve deutet die Lage der Photolumineszenzlinie an. Int. = Lumineszenzintensität in willkürlichen Einheiten.

spektrum von einer GaAs-Doppel-Quantum-Well-Struktur. Man erkennt deutlich auch die Übergänge zu höheren Subbändern, die auch im Absorptionsspektrum zu beobachten sind.

3.4. Hall-Effekt-Messungen

Die Möglichkeiten zur gezielten Dotierung von Halbleitern mit Donatoren (n-Leitung) und Acceptor (p-Leitung) und somit zur Realisierung von p/n-Übergängen innerhalb eines Kristalls bildeten die wichtigsten Grundlagen für die technische Anwendung dieser Materialien. Die Messung der Leitfähigkeit und des Hall-Effekts sind die wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Konzentration, der Beweglichkeit und der Art (Elektronen oder Löcher)

der Ladungsträger in einem Halbleiter. Der Hall-Effekt tritt auf, wenn Ladungsträger, die durch einen Kristall fließen, unter den Einfluß eines transversalen Magnetfeldes geraten^[55]. Dadurch wird ein elektrisches Feld erzeugt, dessen Richtung senkrecht zur Stromrichtung und zum magnetischen Feldvektor steht. Die dem elektrischen Feld entsprechende „Quer“- oder „Hall“-Spannung V_{H} ist proportional zur Stromstärke I und zum Magnetfeld B sowie umgekehrt proportional zur Probendicke d

$$V_{\text{H}} = R_{\text{H}} \frac{IB}{d} \quad (6)$$

Der Proportionalitätsfaktor R_{H} wird als Hall-Konstante bezeichnet und ist gegeben durch

$$R_{\text{H}} = \frac{1}{ne} \quad (7)$$

wobei e die elektrische Ladung des Elektrons (negatives Vorzeichen) und n die Konzentration der Elektronen pro cm^3 ist. Eine analoge Beziehung gilt für die Löcher.

Die Messung der Hall-Konstante R_{H} ermöglicht die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration n , die eine charakteristische Kenngröße von Halbleitern ist. Wenn in einer Probe sowohl Elektronen als auch Löcher zum Ladungstransport beitragen, dann hängt die Hall-Konstante auch noch von deren Beweglichkeiten ab. Die Beweglichkeit μ ist der Proportionalitätsfaktor in der Beziehung zwischen der Driftgeschwindigkeit v der Elektronen (oder der Löcher) in einem Halbleiterkristall und einem von außen angelegten elektrischen Feld E . Solange die mittlere Driftgeschwindigkeit klein gegenüber der thermischen Geschwindigkeit ist, gilt

$$|v| = \mu |E| \quad (8)$$

Hall-Konstante und Leitfähigkeit (oder spezifischer Widerstand) von Halbleiterschichten werden nach dem van der Pauw-Verfahren gemessen^[56]. Der Kehrwert der so bestimmten Beweglichkeit ist ein Maß für die Behinderung der Driftbewegung der freien Ladungsträger durch Einflüsse des Kristallgitters. Bei tiefen Temperaturen dominiert die Streuung der Elektronen (Löcher) an ionisierten Donatoren (Acceptoren) und an Gitterfehlern wie Versetzungen, Korngrenzen, Zwischengitteratomen etc. Bei höheren Temperaturen, z. B. bei Raumtemperatur, sind zahlreiche Gitterschwingungen angeregt, so daß auch eine starke Streuung an Gitterschwingungen (Phononen) stattfindet. Die verschiedenen Streumechanismen weisen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit auf^[57]. Außerdem verhalten sich Elektronen und Löcher unterschiedlich bei den Streuprozessen. Es wird daher oft ein komplizierter Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Proben-temperatur beobachtet. Abbildung 18 zeigt die Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit von der Temperatur für drei verschiedene GaAs-Proben. Die höchste Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen beobachtet man in einer feinstrukturierten und selektiv dotierten GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Heterostruktur, deren Aufbau und Eigenschaften in Abschnitt 4.2 genauer beschrieben sind.

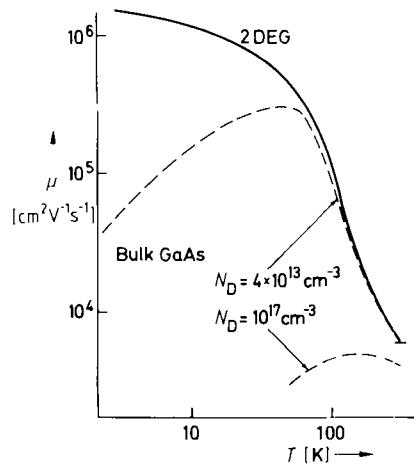


Abb. 18. Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit μ von der Temperatur T für drei verschiedene GaAs-Proben, bestimmt aus Hall-Effekt-Messungen. Der unterschiedliche Verlauf deutet darauf hin, daß sich die verschiedenen Streumechanismen unterschiedlich stark auswirken. 2 DEG = zweidimensionales Elektronengas. N_{D} = Konzentration der Dotieratome.

4. Ausgewählte Beispiele für die mikroskopische Strukturierung senkrecht zur Schichtoberfläche

Im ursprünglichen Konzept der Halbleiter-Übergitter von *Esaki* und *Tsu*^[10] wurden besonders die theoretischen Möglichkeiten des Ladungsträgertransports *senkrecht* zu den Schichten herausgearbeitet. In den Übergittern sollten schnelle sogenannte Bloch-Oszillationen durch Bragg-Reflexion an den Grenzen der Mini-Brillouin-Zone und negative Leitfähigkeiten, die auf Elektronentransfer in Gebiete mit negativer Masse der Mini-Brillouin-Zone basieren, auftreten können. Diese Bloch-Oszillationen konnten jedoch bisher nie beobachtet werden, und man nimmt heute an, daß bei den erforderlichen elektrischen Feldern eher Intersubband-Übergänge der Elektronen an den Zonengrenzen als Bragg-Reflexion wahrscheinlich sind^[58]. Ein negativer differentieller Widerstand in der Strom-Spannungs-Charakteristik senkrecht zu den Schichten kann auch in Halbleiter-Übergittern mit dickeren Barrieren auftreten, und zwar durch „resonantes“ Tunnellen von Elektronen zwischen benachbarten Quantum Wells, d. h. wenn Grundzustand (1. Subband) und angeregter Zustand (2. Subband) bei einem ganz bestimmten Wert des von außen angelegten elektrischen Feldes in ihrer Energie übereinstimmen, d. h. in „Resonanz“ sind (zur Erläuterung siehe Abb. 19a). Die ersten Experimente zu diesem Problem zu Beginn der siebziger Jahre^[59] waren jedoch nicht eindeutig, da die Probenqualität vor 15 Jahren den Anforderungen nicht genügte. Insbesondere die Schwankungen der Schichtdicken innerhalb der Quantum Wells, die durch die in Abschnitt 3.3 diskutierten Wachstumsinseln (siehe auch Abb. 15) verursacht werden, führten zum einen zu Fluktuationen der Subbandenergien in den Quantum Wells und zum anderen zu einer Zerstörung der Kohärenz der interferierenden und an den beiden Grenzflächen reflektierten Elektronenwellen. Daher traten vor zehn Jahren andere Eigenschaften von periodischen Halbleiterstrukturen in den Vordergrund, die im ursprünglichen Konzept nicht diskutiert worden waren: die optischen (excitonischen) Eigenschaften und der Transport parallel zu den Schichten (quasi-zweidimensionale Elektronen- und Loch-

Systeme). Die feinstrukturierten Halbleiter für die Untersuchung und Anwendung dieser Eigenschaften bestehen meistens aus einem oder mehreren Quantum Wells, die durch relativ dicke (>5 nm) Barrieren voneinander getrennt sind. Berechnungen zeigen, daß diese Halbleiter-schichtstrukturen in guter Näherung so behandelt werden können, als ob jede einzelne Schicht ihre charakteristischen Eigenschaften zu dem Gesamtsystem beiträgt^[60].

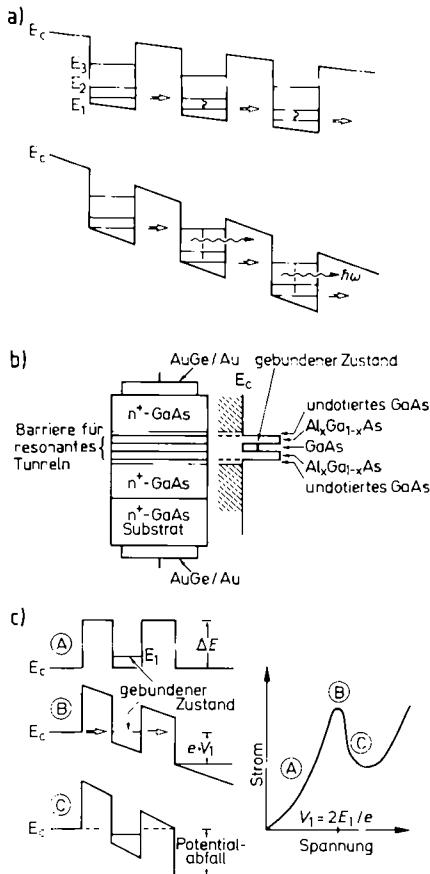


Abb. 19. Schematische Darstellung des resonanten Tunnelns von Elektronen in GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Übergittern und Quantum Wells (Transport senkrecht zu den Schichten). a) Sequentielles resonantes Tunneln in einem Übergitter, wenn der Potentialabfall über eine Übergitterperiode gleich der Energiedifferenz zwischen dem ersten angeregten Zustand und dem Grundzustand oder zwischen dem zweiten angeregten Zustand und dem Grundzustand ist. b) Schematischer Aufbau einer GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Doppelbarrieref-Diode zur Untersuchung des resonanten Tunnelns; (c) Resonanter Tunnelvorgang in der Doppelbarrieref-Diode und Verlauf der beobachteten Strom-Spannungs-Charakteristik.

Bevor wir einige ausgewählte Beispiele für die herausragenden optischen und elektrischen Eigenschaften von quasi-zweidimensionalen Elektronensystemen präsentieren, sollte darauf hingewiesen werden, daß aufgrund der starken Verbesserung der Grenzflächen in feinstrukturierten Halbleitern in den letzten Jahren auch wieder Untersuchungen zum resonanten Tunneln in diesen Strukturen durchgeführt wurden^[61]. Für eine Anwendung dieses Effekts in Mikrowellenbauelementen mit extrem hohen Schaltfrequenzen kommen besonders Doppel-Barrieren-Strukturen in Frage, deren Schichtaufbau schematisch in Abbildung 19b gezeigt ist. Die Funktionsweise dieser resonanten Tunneldiode folgt aus den Darstellungen in Abbildung 19c: Elektronen können nur dann die Doppel-Barrieref-Diode durchtunnen, wenn durch Anlegen einer äußeren

Spannung die potentielle (Fermi-)Energie der injizierenden (linken) Seite mit der Subband-Energie E_{1c} im Quantum Well zwischen den zwei Al_xGa_{1-x}As-Barrieref über-einstimmt (in Resonanz ist). Man beobachtet daher einen steilen Anstieg des Stroms in der I/V -Charakteristik bei einer Spannung $V=2E_1e^{-1}$, da die angelegte Spannungsdi-ferenz in zwei gleiche Beträge an jeder Barrieref aufgespalten wird. Bei weiterer Erhöhung der Spannung fällt der Strom wieder steil ab („negativer differentieller Wider-stand“), da die sehr scharfe Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt ist. Für den Betrieb von Mikrowellen-Dioden auch bei Raumtemperatur, deren Funktion auf dem Prinzip des resonanten Tunnelns basiert, werden sehr hohe Anforderungen an die Qualität der Grenzflächen gestellt, die bisher nur durch den Einsatz der RHEED-Intensitätsoszillationen in Verbindung mit Wachstumsunterbrechungen bei der ortsaufgelösten Materialsynthese der Molekularstrahl-Epitaxie erfüllt werden können^[62]. Auf diese Weise können Verstärker und Oszillatoren für den Submillimeterbereich mit Ansprechzeiten von weniger als 10^{-13} s realisiert werden. Die Grenzfrequenz ist bedingt durch die Tunnelzeiten von etwa $\tau \approx 10^{-13}$ s, die letztendlich durch die Unschärfebeziehung $\tau \leq \hbar/\Delta E$ (ΔE = Energieverbrei-tung des Tunnelzustands) begrenzt ist.

4.1. Optische (excitonische) Eigenschaften von quasi-zweidimensionalen Elektronen- und Löcher-Systemen

4.1.1. Quantum-Well-Heterostruktur-Laser

In konventionellen GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Doppelheterostruktur-Lasern mit 0.1–0.2 μm dicker aktiver Schicht ist die Energie des emittierten Laserlichts im wesentlichen durch den Bandabstand des Materials der aktiven Zone (≈ 1.42 eV für GaAs bei 300 K) vorgegeben^[12]. Darüber hinaus wird die Emission durch Verunreinigungen und Dotierung der GaAs-Schicht stark beeinflußt. Die Emissionsenergie liegt immer knapp unterhalb des Bandabstands von GaAs, da im dotierten Material immer die *extrinsische Lumineszenz* dominiert. Die die Lumineszenz verursachen strahlenden Elektron-Loch-Übergänge ändern sich jedoch drastisch, wenn die Dicke der aktiven GaAs-Schicht auf unter 30 nm verringert wird. Bei diesen Abmessungen beginnt die Bildung eines Quantum Wells mit Subbändern für Elektronen und für Löcher (siehe Abb. 13). Die Elektronen und Löcher können sich nur noch parallel zu den Schichten (in x- und y-Richtung) frei bewegen, senkrecht dazu (in z-Richtung) setzt eine Quantisierung des Impulses, der Energie und der Wellenfunktion ein. Wir haben bereits in Abschnitt 3.3 gezeigt, daß die Lumineszenz in diesen quasi-zweidimensionalen Systemen unter normalen Anregungsbedingungen dadurch zustande kommt, daß Elektronen aus dem untersten Leitungssubband (E_{1c}) mit schweren Löchern aus dem obersten Valenzsubband (E_{1h}) strahlend rekombinieren (Übergänge aus höheren besetzten Subbändern unter Beibehaltung der Quantenzahl-Auswahlregel $\Delta n=0$ sind nur bei Hochanregung zu beobachten). In den GaAs-Quantum-Wellen dominiert also die *intrinsische Lumineszenz*. Da die Energie der Subbänder für Elektronen und Löcher in erster Linie von L_z abhängt (Gl. 3), eröffnet sich die Möglichkeit, durch Wahl der GaAs-

Schichtdicke, also eines rein geometrischen Parameters, zwischen 30 nm und 1 nm die Energie des emittierten Lichts beliebig zwischen 1.42 eV und etwa dem Bandabstand der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Barrieren einzustellen (siehe Abb. 14).

Neben der einstellbaren Wellenlänge des emittierten Lichts war vor allem die geänderte Zustandsdichte $g(E)$ in diesen quasi-zweidimensionalen Systemen der Ausgangspunkt für die Entwicklung von Quantum-Well-Heterostruktur-Lasern, deren Aufbau schematisch in Abbildung 20a gezeigt ist. Je nach Anforderungen an die Laser-Diode werden unterschiedliche Konfigurationen für die aktive Zone gewählt (Abb. 20b), die zu einer Modifikation der

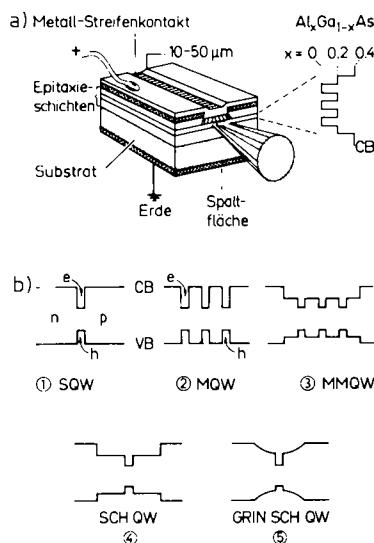


Abb. 20. Schematischer Aufbau eines Quantum-Well-Heterostruktur-Lasers. a) Schichtenfolge eines MMQW-Lasers und Verlauf der Leitungskantenspannungen; b) verschiedene Konfigurationen (Schichtenfolgen) der aktiven Zone von Quantum-Well-Lasern, dargestellt am Verlauf der Leitungskantenspannungen (SQW = single quantum well, MQW = multi QW, MMQW = modified multi QW, SCH QW = separate confinement heterostructure QW).

elektrischen und optischen Einschnürung der injizierten Ladungsträger bzw. des Lichtes führen. Die gleichzeitige elektrische und optische Einschnürung ist nur realisierbar wegen des reziproken Verhaltens von direktem Bandabstand und Brechungsindex in diesen Halbleitermaterialien. Die optische Einschnürung in Quantum Wells ist für den praktischen Betrieb dieser Laser allerdings nicht ausreichend. Daher wird in den sogenannten „Separate Confinement“-Heterostrukturen (SCH) eine getrennte elektrische (im Quantum Well) und optische (in der draufgesetzten Doppelheterostruktur) Eingrenzung vorgenommen (siehe auch Abb. 20b).

Die Vorteile der Quantum-Well-Heterostruktur-Laser lassen sich wie folgt zusammenfassen^[63]:

1. Wegen des stufenförmigen Verlaufs der Zustandsdichte $g(E)$ in quasi-zweidimensionalen Systemen erhält man eine schmale Bandbreite der optischen Verstärkung mit einem im Vergleich zum parabelförmigen $g(E)$ -Verlauf hohen Maximalwert. Die zum Betrieb des Lasers notwendige Besetzungsinversion wird mit weit geringeren Pumpströmen erreicht, und man erhält um den Faktor

drei bis fünf niedrigere Schwellstromdichten als in konventionellen Laserdioden^[14].

2. Die charakteristische Temperatur T_0 , die ein Maß für die Temperaturempfindlichkeit des Schwellstroms I ist, ist höher^[64]. Die Temperaturabhängigkeit des Schwellstroms von Halbleiterlasern ist durch die empirische Beziehung

$$I = I_0 \exp(T/T_0) \quad (9)$$

gegeben. Der stufenförmige Verlauf der Zustandsdichte $g(E)$ führt zu einer geringeren Temperaturempfindlichkeit der Energieverteilung der Ladungsträger. Die daraus resultierende verringerte Temperaturempfindlichkeit der Emissionswellenlänge ist besonders wichtig für $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}/\text{InP}$ und $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -Laser, die im langwelligeren Bereich von 1.3 bis 1.65 μm betrieben werden.

3. Die Quantum-Well-Laser zeigen ein gutes (direktes) Modulationsverhalten auch bei sehr hohen Grenzfrequenzen^[65].
4. Quantum-Well-Laser eignen sich besonders gut für eine monolithische Integration mit anderen aktiven und passiven Komponenten auf demselben Substrat^[66], da der nicht angeregte Teil der Quantum-Well-Struktur bei der Wellenlänge des emittierten Laserlichts einen um einen Faktor drei bis fünf niedrigeren Absorptionskoeffizienten als konventionelle Laser hat.

Die besten Kennwerte für GaAs-Laserdioden erzielt man heute mit dem in Abbildung 20b ⑤ gezeigten parabelförmigen Verlauf der Bandkanten bzw. der Al-Konzentration in den $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Barrieren. Diese sogenannten „GRAded INDEX Separate Confinement Heterostructure“ (GRINSCH)-Laser können mit Schwellstromdichten von nur 150 A cm⁻² betrieben werden^[67]. Die genau kontrollierte Variation der Zusammensetzung und der Dotierung als Funktion der Schichtdicke zur Erzielung eines symmetrischen parabelförmigen Verlaufs von Leitungs- und Valenzbandkante in den GRINSCH-Strukturen stellt hohe Anforderungen an die ortsaufgelöste Materialsynthese.

Die Wellenlängenbereiche der minimalen optischen Verluste in Glasfasern sind von früher 0.85 μm über 1.3 μm auf heute 1.55 μm verschoben worden. Für die optische Nachrichtenübertragung über größere Entfernungen werden daher Laserdioden aus $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}/\text{InP}$ und $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ gitterangepaßt auf InP-Substrat sowie aus $\text{GaSb}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ verwendet, deren Materialzusammensetzung und Breite der Quantum Wells genau so gewählt werden, daß sie in dem gewünschten Wellenlängenbereich emittieren. Der Einsatzbereich der GaAs-Quantum-Well-Laserdioden verschiebt sich immer mehr zur optischen Datenspeicherung und -verarbeitung und zur Informationsübertragung und -verarbeitung in lokalen Netzen (einschließlich Computernetzen).

4.1.2. Excitonische Effekte

Durch den Einschluß von Elektronen und Löchern in Quantum Wells spielen excitonische Effekte eine ganz besondere Rolle bei den optischen Eigenschaften von fein-

strukturierten Halbleitern^[51,68]. Excitonen sind gebundene Elektron-Loch-Paare mit einer geringen Bindungsenergie, z. B. 4 meV in GaAs; sie entstehen bei der Absorption von Photonen. Daher beobachtet man diese Excitonen in den meisten homogenen Materialien nur bei tiefen Temperaturen. Der Einschluß von Excitonen in Quantum Wells verhindert eine Dissoziation durch thermische Anregung, so daß auch bei Raumtemperatur und sogar darüber noch excitonische Effekte auftreten^[69], die eine Anwendung in neuen optoelektronischen und photonischen Bauelementen finden. Die mit dem Einschluß von Excitonen in Quantum Wells verbundene Erhöhung der Bindungsenergie kann bildlich aus Abbildung 21 verstanden werden. Das dreidimensionale Exciton in GaAs hat einen Bohrschen Radius von etwa 14 nm. In einem Quantum Well mit einer Breite von weniger als 28 nm muß das Exciton daher schrumpfen und eine ellipsenförmige Gestalt annehmen. Die durch die Einschnürung erzwungene stärkere Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch führt zu einer Erhöhung der Bindungsenergie etwa um den Faktor vier für ein Exciton in einem 5 nm breiten Quantum Well^[70]. In noch schmaleren Quantum Wells dringt die Wellenfunktion des Excitons teilweise in die Barrieren ein. Sein Bohrscher Radius nimmt daher wieder zu und somit seine Bindungsenergie wieder ab.

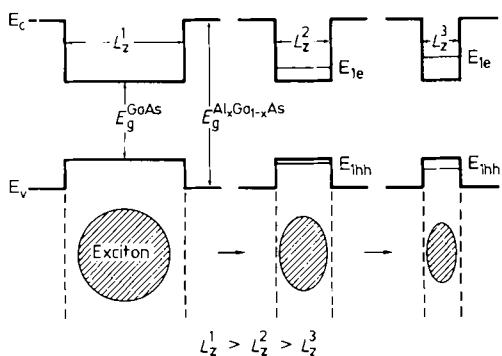


Abb. 21. Schematische Darstellung der Einschnürung von Excitonen in Quantum Wells verschiedener Breite (Dicke) L_z .

Die Stabilität des Excitons selbst oberhalb von Raumtemperatur hat zur Folge, daß Halbleiter-Quantum-Wells und -Übergitter stark ausgeprägte Nichtlinearitäten sowohl für den Absorptionskoeffizienten als auch für den Brechungsindex zeigen^[71]. Man beobachtet bereits bei geringer Intensität des eingestrahlten Lichts eine Sättigung der excitonischen Absorption wegen der Abschirmung der Excitonen durch freie Ladungsträger. Bereits ein geringes Anwachsen der Intensität des eingestrahlten Lichts kann plötzlich ein starkes Anwachsen der des wieder ausgesandten bewirken^[72]. Die stark ausgeprägten nichtlinearen optischen Eigenschaften machen diese feinstrukturierten Halbleiter zu geeigneten Elementen in photonischen Schaltkreisen für rein optische Computer^[73].

Durch die Einschnürung in Quantum Wells sind Excitonen auch in einem elektrischen Feld stabil gegen Ionisierung. Man beobachtet allerdings eine starke Rotverschiebung und eine leichte Intensitätsabnahme der excitonischen Resonanzen in den Absorptions- und Emissionspektren, wenn ein elektrisches Feld senkrecht zu den

Schichten angelegt wird^[74]. Dieses elektrische Feld in der Größenordnung von einigen 10 mV pro 10 nm, entsprechend einigen 10^4 V pro cm, führt zu einer starken Polarisierung von Elektron- und Loch-Wellenfunktion zu den Grenzflächen in entgegengesetzte Richtungen (Abb. 22).

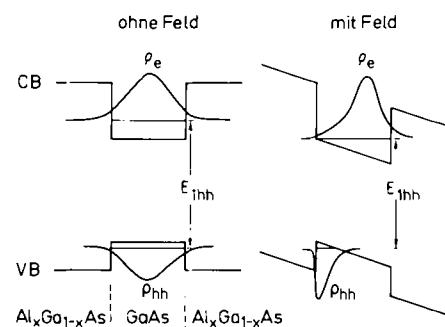


Abb. 22. Entgegengesetzte Polarisierung von Elektron- und Loch-Wellenfunktionen in einem GaAs-Quantum-Well durch Anlegen eines elektrischen Feldes senkrecht zu den Schichten. CB = Leitungsbandkante, VB = Valenzbandkante, ρ_e und ρ_{hh} = Wellenfunktion für Elektronen bzw. schwere Löcher.

Das Feld zieht das Elektron-Loch-Paar zwar auseinander, die Potentialbarrieren halten beide aber noch nahe genug zusammen, so daß eine Ionisierung verhindert wird. Ionisierung tritt erst ein, wenn das Feld so groß geworden ist, daß die Einschnürungsenergie überwunden und die Teilchen aus dem Quantum Well heraustunneln können^[75]. Man kann also elektrische Felder anlegen, die etwa 50mal größer als das klassische Ionisierungsfeld sind. Auf diese Weise erzielt man selbst bei Raumtemperatur noch eine Rotverschiebung des Absorptionspeaks in diesen Strukturen, die der 2.5fachen Excitonenbindungsenergie entspricht, und kann trotzdem noch excitonische Resonanzen beobachten! Die starken optischen Nichtlinearitäten und die starke Rotverschiebung der excitonischen Absorption waren der Ausgangspunkt für die Entwicklung von extrem schnellen (131 ps) optischen Modulatoren^[76] und selbstregulierenden elektro-optischen Bauelementen (Self-Electro-optic Effect Device, SEED)^[77]. SEEDs können als optische Gatter mit sehr niedrigen Schaltenergien, als selbstlinearisierende Modulatoren oder als optische Verschieberegister eingesetzt werden.

Die Rotverschiebung der excitonischen Photonen in feinstrukturierten Halbleitern bei Anlegen eines elektrischen Feldes macht sich natürlich nicht nur in der Absorption, sondern auch in der Emission bemerkbar, und sie ist besonders stark bei tiefen Temperaturen. Nach der von *Brum* und *Bastard*^[78] entwickelten Theorie ist die niedrigerenergetische Verschiebung ΔE_{1e} des untersten Leitungsbandes in einem elektrischen Feld der Stärke E entsprechend

$$\Delta E_{1e} \approx \text{const } E^2 L^4 \quad (10)$$

am größten für breitere GaAs-Quantum-Wells. Diese Annahme wird durch die in Abbildung 23 gezeigten experimentellen Ergebnisse bestätigt. Man muß daher einen Kompromiß finden zwischen der gewünschten Verschiebung im elektrischen Feld und der notwendigen Einschnürung bei der Wahl der Breite des Quantum Wells. Aus der genauen Analyse der Verschiebung von Absorptionen im

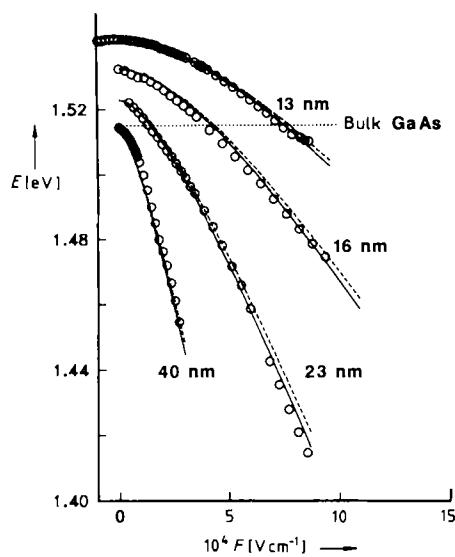


Abb. 23. Verschiebung der Lumineszenz von GaAs-Quantum-Wells unterschiedlicher Breite L_z in einem elektrischen Feld zu niedrigeren Energien (Rotverschiebung). Die Rotverschiebung ist bei größeren L_z am stärksten.

elektrischen Feld können detaillierte Aussagen über die energetische Struktur von Valenzsubbändern gewonnen werden, die wegen der partiellen Mischung von Subbändern der schweren und der leichten Löcher als Funktion von L_z extrem kompliziert und noch weitgehend unverstanden ist. Als außerordentlich wertvoll hat sich dabei die Technik der Photostrom-Spektroskopie herausgestellt, denn die als Beispiel in Abbildung 24 wiedergegebene Än-

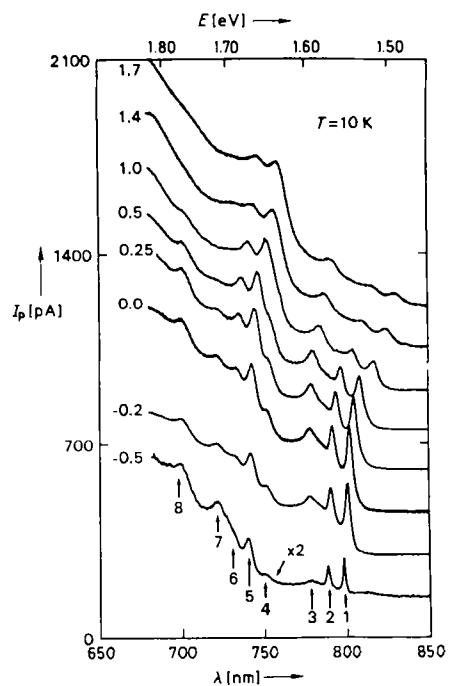


Abb. 24. Photostrom-Spektren eines GaAs/Al_{0.8}Ga_{0.2}As-Übergitters mit $L_z = 8.5$ nm bei verschiedenen elektrischen Feldern senkrecht zu den Schichten. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die einzelnen Spektren um 150 pA in der vertikalen Achse gegeneinander verschoben. Am linken Rand sind die angelegten Spannungen in Volt angegeben.

derung des beobachteten Photostroms als Funktion der Energie des eingestrahlten Lichts bei verschiedenen elektrischen Feldern ist ein genaues Abbild der direkten opti-

schen Absorption^[79]. Die Änderung des Photostroms kann mit höherer Genauigkeit als die Änderung des Absorptionskoeffizienten gemessen werden. Die in Abbildung 24 wiedergegebenen Ergebnisse machen deutlich, daß wegen der Deformation der Wellenfunktionen im elektrischen Feld die Auswahlregeln für die Elektron-Loch-Übergänge nicht mehr der Parität gehorchen und somit auch Übergänge mit $\Delta n \neq 0$ möglich sind. Und gerade diese „verbetenen“ Übergänge erlauben einen tieferen Einblick in die energetische Struktur der Subbänder in Quantum Wells und Übergittern. Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch darauf hingewiesen, daß der hier beschriebene Effekt vergleichbar ist mit dem Stark-Effekt, den man bei Atomen im elektrischen Feld beobachtet. Daher spricht man hier auch vom „Quantum Confined-Stark-Effekt (QCSE)“.

4.2. Räumliche Trennung von freien Ladungsträgern und ionisierten Störstellen in selektiv dotierten Heterostrukturen

Die außergewöhnlichen elektrischen Eigenschaften von quasi-zweidimensionalen Elektronen- und Löchersystemen wurden besonders eindrucksvoll mit den Untersuchungen zum Quanten-Hall-Effekt und mit der Entwicklung des „High Electron Mobility Transistors (HEMT)“ an selektiv dotierten GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Heterostrukturen demonstriert. Durch die ortsaufgelöste Materialsynthese bei der Molekularstrahl-Epitaxie muß gewährleistet sein, daß in diesen feinstrukturierten Halbleitern nur das Material mit dem größeren Bandabstand (hier: Al_xGa_{1-x}As) in einem genau definierten Bereich selektiv mit Si-Donatoren (oder mit Be-Aczeptoren) einer bestimmten Konzentration dotiert wird, das Material mit dem kleineren Bandabstand (hier: GaAs) dagegen undotiert und extrem rein bleibt^[80]. Wie in Abbildung 25 gezeigt ist, werden in diesem Fall die

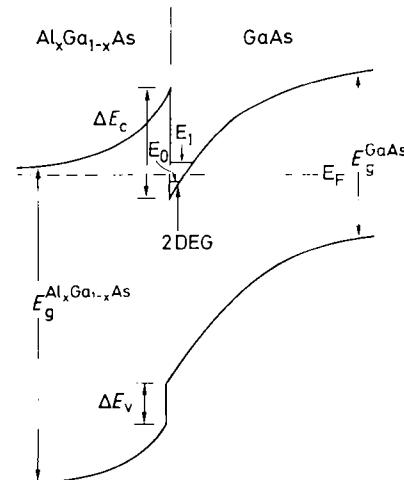


Abb. 25. Schematischer Verlauf von Leitungs- und Valenzbandkante in einer selektiv n-dotierten GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Heterostruktur, in der nur das Al_xGa_{1-x}As gezielt mit Si-Donatoren dotiert ist. An der Grenzfläche bildet sich im GaAs ein quasi-zweidimensionaler Anreicherungskanal für Elektronen.

von den flachen Donatoren abgegebenen Elektronen in das energetisch günstigere Leitungssubband E_1 des angrenzenden GaAs transferiert (Analogen gilt für den Trans-

fer der von den flachen Aczeptoren abgegebenen Löcher in das Valenzsubband). Das $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ist dann zur Grenzfläche hin verarmt, während sich im GaAs nahe der Grenzfläche ein quasi-zweidimensionaler Elektronenanreicherungskanal bildet (zur Grenzfläche hin tritt natürlich auch im GaAs eine starke Bandverbiegung auf). Die Leitungsbanddiskontinuität an der Grenzfläche führt also zu einer räumlichen Trennung der Elektronen von ihren ortsfesten ionisierten Störstellen im $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Dadurch wird die Störstellenstreuung deutlich verringert, und man beobachtet im Vergleich zu homogen dotiertem GaAs mit einer äquivalenten dreidimensionalen Elektronenkonzentration von $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ extrem hohe Beweglichkeiten, speziell bei tiefen Temperaturen (siehe Abb. 18 und 26). Aber selbst bei Raumtemperatur, bei der die thermische Phononenstreuung der dominierende Streuprozeß ist, zeigen selektiv dotierte Heterostrukturen eine um den Faktor zwei höhere Elektronenbeweglichkeit^[57].

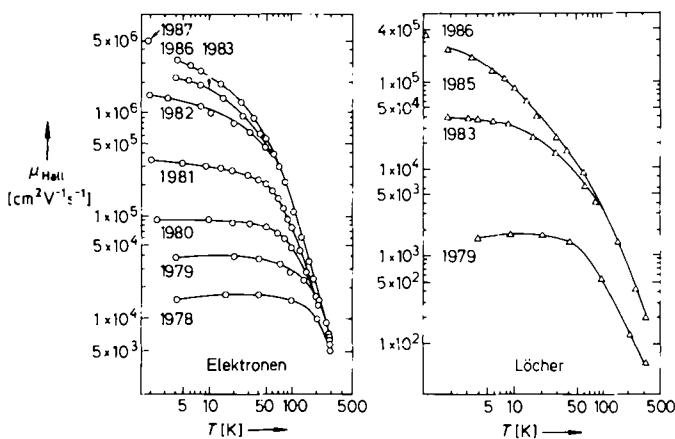


Abb. 26. Verbesserung der Hall-Beweglichkeit μ von Elektronen (links) und Löchern (rechts) als Funktion der Temperatur T in selektiv dotierten GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Heterostrukturen seit 1978.

In den Abbildungen 18 und 26 ist der charakteristische Verlauf der Hall-Beweglichkeit μ des zweidimensionalen Elektronengases als Funktion der Temperatur für verschiedene Proben wiedergegeben. Mit abnehmender Temperatur erfolgt zunächst ein sehr steiler Anstieg der Beweglichkeit bis 77 K und dann eine weniger starke Erhöhung bis zur Temperatur des flüssigen Heliums (4.2 K). Die Flächenladungsträgerkonzentrationen des zweidimensionalen Elektronengases bei 4.2 K liegen typischerweise bei $n_s = (2-6) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, so daß nur das unterste Subband im Dreieckspotential an der Grenzfläche (siehe Abb. 25) besetzt ist. Die auch bis hin zu tiefen Temperaturen ausgeprägte kontinuierliche Beweglichkeitserhöhung ist charakteristisch für selektiv dotierte Heterostrukturen (GaAs/Al_xGa_{1-x}As, Ga_xIn_{1-x}As/InP, Ga_xIn_{1-x}As/Al_xIn_{1-x}As etc.) mit zweidimensionalen Elektronengasen und ist eine direkte Folge der fehlenden Streuung an ionisierten Störstellen, die in homogen dotierten Proben bei tiefen Temperaturen den dominierenden Streuprozeß bildet^[57]. Seit der ersten Anwendung der selektiven Dotierung in Heterostrukturen und Übergittern von Dingle et al.^[81] im Jahre 1978 wurden jedes Jahr neue Rekorde der Elektronenbeweglichkeit erzielt (Abb. 26). Die stete Verbesserung der La-

dungsträgerbeweglichkeiten konnte durch folgende Maßnahmen bei der Probenherstellung erreicht werden:

1. Das ursprünglich verwendete Übergitter^[81], in dem nur die Al_xGa_{1-x}As-Barrieren dotiert waren, wurde ersetzt durch die in Abbildung 25 gezeigte einfache Heterostruktur mit nur einer Grenzfläche.
2. Zwischen der Grenzfläche und dem dotierten Al_xGa_{1-x}As-Bereich wurde eine dünne (10-30 nm) undotierte Al_xGa_{1-x}As-Zwischenschicht („Spacer“) eingeführt^[82], um die freien Ladungsträger in dem zweidimensionalen Anreicherungskanal räumlich weiter von ihren ionisierten Störstellen zu trennen.
3. Die Wachstumsbedingungen wurden so verfeinert, daß die Restverunreinigung der GaAs-Schicht mit dem zweidimensionalen Elektronengas so gering wie möglich ist ($< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) und daß die GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Grenzfläche möglichst frei von Defekten ist^[83]. Bei der Wahl der Designparameter der Heterostruktur (Schichtdicken, Al-Gehalt und Dotierungskonzentration) mußte beachtet werden, daß die Al_xGa_{1-x}As-Schicht vollständig verarmt ist und sich alle freien Ladungsträger im zweidimensionalen Elektronengas befinden.

Die höchsten Beweglichkeiten für Elektronen liegen heute bei $5 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Abb. 26), für Löcher liegen die Beweglichkeiten wegen der entsprechend größeren effektiven Masse etwa um den Faktor zehn niedriger.

Die selektiv dotierten GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Heterostrukturen werden weltweit in vielen Forschungs- und Entwicklungslaboratorien für die Fertigung von elektronischen Bauelementen mit sehr hohen Schaltgeschwindigkeiten und geringem Energieverbrauch (HEMT, GaAs-IC)^[84] sowie für Untersuchungen des Quanten-Hall-Effekts^[3, 85] verwendet. Die miniaturisierten Bauelemente von integrierten Schaltungen (ICs) basieren vielfach auf dem Prinzip des Feldeffekt-Transistors (FET) (Abb. 27). Für viele Anwen-

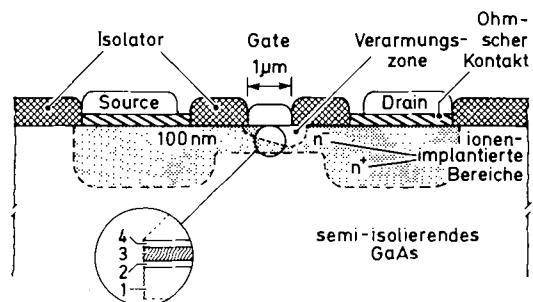


Abb. 27. Schematischer Aufbau eines Feldeffekt-Transistors („HEMT“), dessen aktiver Bereich aus einer selektiv dotierten GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Heterostruktur besteht.

dungen ist man an kurzen Schaltzeiten, d.h. hohen Grenzfrequenzen interessiert. Die Realisierung von kurzen Schaltzeiten erfordert kleine Kanallängen ($L_G < 1 \mu\text{m}$) und hohe Elektronenbeweglichkeiten im Kanal, wie sie in den selektiv dotierten Heterostrukturen vorliegen. Mit diesen als HEMT bezeichneten Bauelementen können in Testschaltungen Schaltzeiten pro Gatter von 10 ps bei 300 K und 5 ps bei 77 K erreicht werden^[86]. Diese Werte sind vergleichbar mit Schaltzeiten der bisher am schnellsten schal-

tenden Josephson-Elemente, die allerdings bei noch tieferen Temperaturen betrieben werden müssen. Der Einsatz von Strukturen mit hochbeweglichen Löchern und Elektronen bietet die Möglichkeit zur Entwicklung einer komplementären Transistor-Logik auf GaAs-Basis. Primäre Anwendungen für die aus selektiv dotierten Heterostrukturen gefertigten Transistoren und Schaltungen sind sehr schnelle Prozessoreinheiten für Supercomputer, extrem schnell arbeitende Digital-Analog- bzw. Analog-Digital-Umsetzer und sehr rauscharme analoge Verstärker für die Mikrowellentechnik^[84]; diese werden schon von mehreren Herstellern auf dem Markt angeboten.

Die Quantisierung des Hall-Widerstands in quasi-zweidimensionalen Elektronen- und Löchersystemen spielt neben der großen Bedeutung für die Metrologie (Bestimmung der Einheit des elektrischen Widerstands bzw. der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten α ^[87]) auch eine wichtige Rolle in grundlegenden Bereichen der experimentellen und theoretischen Festkörperphysik (Lokalisierung, Wigner-Gitter, Elektron-Elektron-Wechselwirkung, Vierteilchen-Effekte etc.)^[3,85]. Zur Messung dieser makroskopischen Quantenphänomene wird bei tiefen Temperaturen ($T < 4.2$ K) senkrecht zur Bewegungsebene des zweidimensionalen Elektronengases ein starkes Magnetfeld ($5 < B < 20$ T) angelegt. Dadurch wird das System vollständig quantisiert. Zu der elektrischen Quantisierung der Bewegung senkrecht zur Grenzfläche kommt die magnetische Quantisierung der Bewegung parallel zur Grenzfläche, die zur Bildung von Landau-Niveaus führt, deren Energie durch die Landau-Quantenzahl gekennzeichnet ist. Jedes Landau-Niveau kann nur eine bestimmte Anzahl von Elektronen aufnehmen, und diese hängt nur von e/h und B ab. Makroskopische Quantenphänomene, z. B. relative Extrema im elektrischen Widerstand der Probe, treten immer dann auf, wenn die Fermi-Kante E_F ein Landau-Niveau kreuzt. So lassen sich solche Quantenoszillationen bei konstanter Ladungsträgerdichte der Heterostruktur beobachten, wenn die transversale magnetische Flußdichte (Induktion) B kontinuierlich von 0 bis 20 T variiert wird. Mit steigender Flußdichte wandern die Landau-Niveaus über die im Mittel konstante Fermi-Kante E_F hinweg, und es treten Oszillationen im Magnetowiderstand (Längswiderstand) R_{xx} auf (siehe Abb. 28), die als Shubnikov-de-Haas-Oszillationen bekannt sind^[57]. Die gemessene Hall-Spannung U_H des zweidimensionalen Elektronengases ist gegeben durch $U_H = R_H IB$ [vgl. auch Gl. (6)], wobei die Hall-Konstante R_H des zweidimensionalen Ladungsträgersystems nur von der (konstanten) Trägerdichte und der (konstanten) Elementarladung abhängt. Führt man nun den Hall-Widerstand $R_{H,i} = U_{H,i}/I$ ein und mißt diese Größe unter der Bedingung, daß eine bestimmte Anzahl i von Landau-Niveaus vollständig gefüllt ist, d. h. bei bestimmten B -Werten, dann führt dies zu einer Quantisierung des Hall-Widerstands in rationalen Bruchteilen von h/e^2 .

In Abbildung 28 sind typische Meßkurven des Magnetowiderstands R_{xx} und des Hall-Widerstands $R_{H,i}$ dargestellt, die von einer selektiv dotierten GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Heterostruktur bei 1.3 K erhalten wurden^[3]. Im Verlauf des Magnetowiderstands R_{xx} erkennt man deutlich die bekannten Shubnikov-de-Haas-Oszillationen. Immer wenn bei einer bestimmten magnetischen Flußdichte eine bestimmte Anzahl i von Landau-Niveaus gerade vollständig

gefüllt ist, dann befindet sich die Fermi-Kante E_F im Bereich der Energielücke zwischen zwei Landau-Niveaus, und die Leitfähigkeit σ_{xx} geht mit sinkender Temperatur gegen Null (da keine freien Zustände in der Umgebung von E_F existieren, kann keine Streuung stattfinden). Die einzelnen Niveaus sind in Abbildung 28 mit der entsprechenden Landau-Quantenzahl n bezeichnet. Die zusätzli-

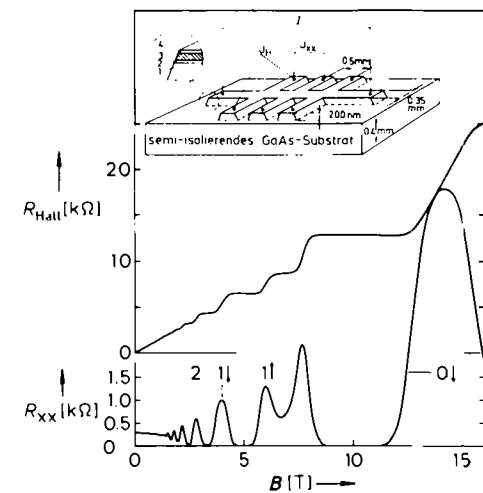


Abb. 28. Hall-Widerstand R_H und Magnetowiderstand (Längswiderstand) R_{xx} einer selektiv dotierten GaAs/Al_xGa_{1-x}As-Heterostruktur als Funktion der magnetischen Flußdichte B . Im oberen Bildteil ist der Aufbau der Hall-Probe schematisch wiedergegeben.

che Struktur für $n \leq 2$ ist durch Spinaufspaltung bedingt. Bei $B \geq 3$ T sind die Minima des Magnetowiderstands stark verbreitert, und in der $R_{H,i}$ -Kurve treten ausgeprägte Bereiche konstanter Widerstands (Plateaus) auf, die Werte von h/e^2 aufweisen, und die vollkommen unabhängig von der Geometrie der Hall-Probe und von den Designparametern der Heterostruktur sind^[85]. Die Hall-Plateaus sind sehr eben und können genau ausgemessen werden^[87]. Die Werte des quantisierten Hall-Widerstands sind nicht nur unabhängig von der verwendeten Probe, sondern auch vom Material. Die chemischen Eigenschaften der Materialien spielen bei diesen makroskopischen Quantenphänomenen eine untergeordnete Rolle. Zur Erklärung der Plateaus im Hall-Widerstand muß man die Existenz von lokализierten Zuständen zwischen den diskreten Landau-Niveaus annehmen, die durch Defekte oder Restverunreinigungen in den Proben erzeugt werden können^[3]. So beobachtet man die Hall-Plateaus in Proben mit höherer Ladungsträgerbeweglichkeit ($\mu > 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zwar bereits bei geringerer magnetischer Flußdichte, die Breite der Plateaus nimmt bei diesen Proben mit geringerer Restverunreinigung jedoch rasch ab. Für grundlegende Untersuchungen zum Verständnis des Quanten-Hall-Effekts werden heute ortsaufgelöst Verunreinigungen in den Bereich des zweidimensionalen Elektronengases von selektiv dotierten Heterostrukturen eingebaut^[88].

Auf der Grundlage der zuvor geschilderten Ergebnisse wurden in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig Präzisionsmessungen des quantisierten Hall-Widerstands mit einer bis dahin nicht erreichten Genauigkeit und Reproduzierbarkeit durchgeführt^[89]. Der Hall-Widerstand auf der Stufe $i = 2$ wurde

zu $R_{H,2} = 12906.403 (1 \pm 2.7 \times 10^{-7})$ Ohm bestimmt. Daraus folgt für die Feinstrukturkonstante der Wert von $\alpha^{-1} = 137.035992 (1 \pm 2.7 \times 10^{-7})$. Für das Verhältnis des Hall-Widerstands auf dieser Stufe $i=2$ zu einem Vergleichswiderstand mit annähernd gleichem Nennwert ergab sich für eine längere Meßreihe eine Standardabweichung von $s = 4.6 \times 10^{-8}$. Diese hohe Genauigkeit ermöglicht es, den Quanten-Hall-Effekt zur Überwachung des in staatlichen Instituten bewahrten Widerstandsnormals einzusetzen.

4.3. GaAs/AlAs-Monoschichtlegierungen

Die Molekularstrahl-Epitaxie wird heute so gut beherrscht, daß auch periodische Schichtstrukturen aus III-V-Verbindungshalbleitern oder Elementhalbleitern der vierten Hauptgruppe reproduzierbar hergestellt werden können, deren Periodenlänge gleich oder kleiner ist als die Gitterkonstante der Komponenten des Übergitters^[90]. Das $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$ -Übergitter ist aus alternierenden (001)-GaAs- und (001)-AlAs-Netzebenen aufgebaut (Abb. 29). Dieses $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$ -Übergitter wird auch als Monoschichtlegierung oder Monoschichtmischkristall bezeichnet. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das ternäre

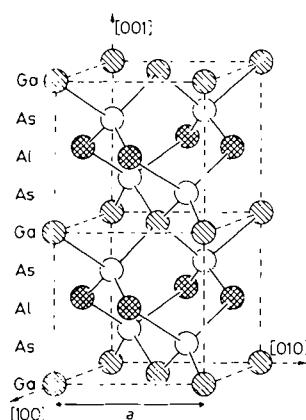


Abb. 29. Schematische Atomanordnung in einem $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$ -Übergitter („Monoschichtlegierung“), in dem ein geordneter $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Mischkristall vorliegt.

$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ und ist somit ein geordneter Mischkristall^[91]. Ausgangspunkt für die Herstellung dieser $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ -Übergitter mit $(m, n) < 5$ waren Überlegungen zum Ersatz des ternären $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Mischkristalls, in dem die Al- und Ga-Atome die Gitterplätze der III-Elemente in statistischer Verteilung besetzen, und der einige unerwünschte Eigenschaften hat. So ist $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ ein indirekter Halbleiter^[12], in dem strahlende Elektron-Loch-Rekombination nur unter Mitwirkung eines Phonons möglich ist. Bei der Dotierung mit Donatoren bilden sich im $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ mit $x > 0.2$ tiefe Donatoren (Elektronenfallen), deren Konzentration mit x zunimmt und die zum Effekt der gespeicherten Photoleitung führt^[92]. Schließlich treten beim Übergang $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ wegen der unterschiedlichen Oberflächenbeweglichkeiten von Al und Ga Grenzflächenrauhigkeiten auf^[43, 44], die nur sehr schwer zu vermeiden sind.

Bei der MBE-Herstellung von $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ -Übergittern mit $(m, n) < 5$ wird die Wachstumsrate und die Bildung der Grenzfläche über die RHEED-Intensitätsoszillationen genau kontrolliert^[90]. Die Wachstumstemperatur wird auf 500°C erniedrigt, um die Interdiffusion von Al und Ga über die Grenzflächen zu verhindern, und die Wachstumsrate wird auf eine Netzebene pro 5 s reduziert, um den Aufbau des Kristalls Atom für Atom zu ermöglichen^[91]. An jeder Grenzfläche wird das Wachstum 5 s unterbrochen, so daß vor dem Aufwachsen der folgenden Schicht atomar ebene Oberflächen entstehen können. Zur Realisierung dieser Wachstumsparameter müssen sehr gute UHV-Bedingungen in der MBE-Anlage vorliegen. Die regelmäßige periodische Anordnung der Ga- und der Al-Schichten in den auf diese Weise hergestellten $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ -Übergittern mit $m = n$ und $m = 1, 2, 3$ folgt direkt aus den Ergebnissen der Röntgenbeugung (Abb. 30)^[91]. Wie erwartet, sind diese kurzperiodischen Übergitter leicht tetragonal verzerrt. Aus der Lage der Satellitenreflexe und der Winkelauflösung $\Delta\theta_{0,5}$ der Bragg-Reflexe von der Epitaxieschicht und vom Substrat (in Abb. 30

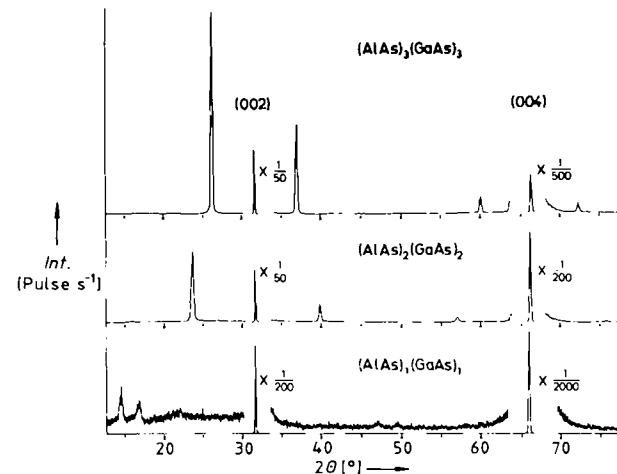


Abb. 30. Röntgenbeugungsdiagramme von drei kurzperiodischen $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ -Übergittern mit $m = 1, 2, 3$.

nicht gezeigt) kann man auf dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Wege die wichtigsten strukturellen Parameter der $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ -Übergitter erhalten, die in Tabelle 4 zusammengefaßt sind. Die Ergebnisse zeigen, daß die Peri-

Tabelle 4. Strukturelle Eigenschaften von kurzperiodischen $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ -Übergittern, bestimmt aus Röntgenbeugungsmessungen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

Übergitter- konfiguration	$\Delta\theta_{0,5} \times 10^{-4}$	Mitt- lerer rad (004)	Lage der Al-Ge- (002)	Periode T/a (004)
$(\text{AlAs})_1(\text{GaAs})_1$	-9.27	0.51	8.43 23.49	0.6117 1.08
$(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2$	-9.27	0.51	11.83 19.87	1.135 2.01
$(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3$	-8.81	0.49	13.73 18.55	1.714 3.03

odenlänge im $m=1$ -Übergitter um etwa 8% größer als der Idealwert von 0.566 nm ist. Diese Abweichung hat aber keinen Einfluß auf die optischen Eigenschaften dieser Probe.

Es stellt sich nun natürlich die Frage, ob sich diese kurzperiodischen $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_m$ -Übergitter in ihren elektronischen Eigenschaften tatsächlich vom ternären $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Mischkristall derselben Zusammensetzung unterscheiden. Zur Klärung haben wir die Photolumineszenz dieser Proben miteinander verglichen; die Ergebnisse sind in Abbildung 31 und in Tabelle 5 zusammengefasst.

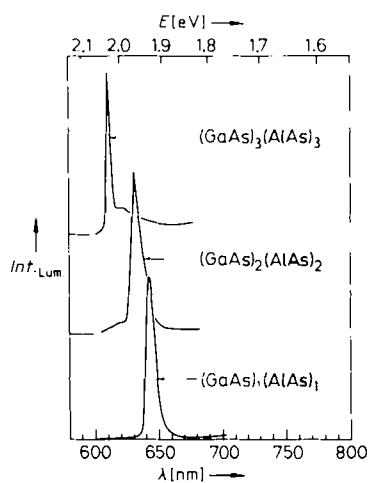


Abb. 31. Photolumineszenzspektren von kurzperiodischen $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_m$ -Übergittern mit $m = 1, 2, 3$. Int._{Lum} = Lumineszenzintensität in willkürlichen Einheiten (lineare Skala).

Tabelle 5. Verschiebung der Photolumineszenzenergie in kurzperiodischen $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_m$ -Übergittern als Funktion der Periodenlänge (bei 2 K). Zum Vergleich ist auch die Energie der Lumineszenz gebundener Excitonen im ternären $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Mischkristall aufgeführt.

Übergitterkonfiguration	mittlerer Al-Gehalt	Lumineszenz-Peakenergie [eV]
$(\text{AlAs})_1(\text{GaAs})_1$	0.51	1.931
$(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2$	0.51	1.968
$(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3$	0.49	2.033
$(\text{AlAs})_4(\text{GaAs})_4$	0.49	1.964
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Mischkristall	0.52	2.077

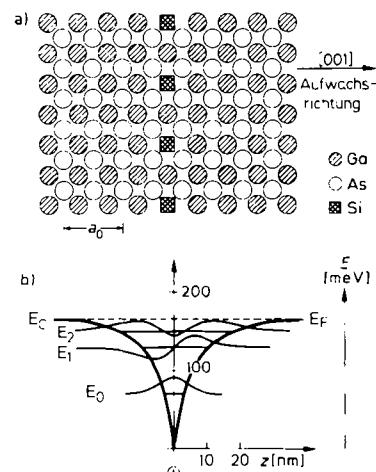
mengestellt^[91]. Während das Lumineszenzspektrum des $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ -Mischkristalls (indirekter Halbleiter) aus drei etwa gleich starken Linien besteht (die zwei niederenergetischen Linien sind durch Phononen bedingt), zeigen die $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_m$ -Übergitter mit $1 < m < 4$ nur eine intensive Linie, die sich mit der Periodenlänge energetisch stark verschiebt. Interessant ist, daß die Lumineszenzenergie bei $m = 3$ den höchsten Wert von 2.033 eV erreicht, für $m < 3$ und für $m > 3$ dann aber stark abfällt. Letzteres konnte nach Berechnungen der gebundenen Zustände in Quantum Wells und Übergittern erwartet werden, während die niederenergetische (Rot)-Verschiebung der Lumineszenz von $m = 3$ über $m = 2$ nach $m = 1$ überraschend gegenläufig ist. Man kann bei der Beschreibung der elektronischen Eigenschaften dieser Übergitter mit $m = 1, 2$ und 3 nicht mehr davon ausgehen, daß jede einzelne Schicht ihre charakteristischen Eigenschaften zum Gesamtsystem beiträgt. Die Verschiebung der Lumineszenz der $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$ -Monoschichtlegierung um 146 meV zu niedrigeren Energien im Vergleich zum $\text{Al}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ -Mischkristall zeigt eindeutig, daß hier ein neues synthetisches Material vorliegt. Zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften

(Bandstruktur) muß der Übergitterkristall als Ganzes betrachtet werden. Neuere Berechnungen, die auf dieser Basis durchgeführt wurden, stimmen mit unseren experimentellen Ergebnissen an den kurzperiodischen Übergittern recht gut überein^[93]. Von besonderem Interesse sind schließlich auch die elektrischen Eigenschaften der $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$ -Monoschichtlegierung. Man erwartet eine starke Reduzierung der Mischkristallstreuung in dotierten Proben^[94]. Dieser zusätzliche Streumechanismus führt zu einer deutlichen Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeiten in ungeordneten ternären und quaternären Mischkristallen.

Die hier vorgestellten kurzperiodischen Übergitter bis hin zu Monoschichtlegierungen sind nicht nur mit gitterangepaßten Komponenten, wie GaAs/AlAs , sondern auch mit Komponenten realisiert worden, die beträchtliche Unterschiede in den Gitterkonstanten aufweisen, z. B. GaAs/InAs (7% Fehlanpassung)^[95] und Si/Ge (4% Fehlanpassung)^[96].

4.4. Monolagen-Dotierung in GaAs

Das Konzept der Monolagen-Dotierung, auch Delta(δ)- oder Schicht-Dotierung genannt, das schematisch in Abbildung 32 dargestellt ist, wurde ursprünglich vorgeschlagen, um das Dotierungsprofil in Ge-dotierten n-GaAs-Schichten zu verbessern^[97]. Wir haben die Monolagen-Dotierung mit Si-Donatoren und Be-Acceptoren in GaAs eingesetzt, um symmetrische V-förmige Potentialtopfe mit einem quasi-zweidimensionalen Ladungsträgergas zu erzeu-



Funktion nach $N_D = N_D^{2D} \delta(z)$ beschrieben werden, in der N_D^{2D} die zweidimensionale Donatorkonzentration ist. Die Schicht positiver Ladungen bildet einen V-förmigen Potentialtopf. Wegen der elektrostatischen Anziehung bleiben die Elektronen nahe bei den ionisierten Donatoren und bilden ein quasi-zweidimensionales Elektronengas mit quantisierten Energieniveaus (Subbändern) im Potentialtopf. Die Existenz eines quasi-zweidimensionalen Ladungsträgersystems wurde durch Magnetotransportmessungen nachgewiesen^[99].

Die Monolagen-Dotierung erreicht man bei der Molekularstrahl-Epitaxie, indem man das Wachstum der GaAs-Epitaxieschicht an der gewünschten Stelle durch Schließen des Verschlusses vor der Ga-Effusionszelle unterbricht und die Dotieratome bei weiter geöffneter Arsenquelle für eine gewisse Zeit (je nach Dotierkonzentration bis zu einigen Minuten) auf der arsenestabilisierten Wachstumssoberfläche abscheidet. Nach Erreichen der gewünschten Dotieratomkonzentration wird die Effusionszelle geschlossen, und die GaAs-Epitaxieschicht kann nach Öffnen der Ga-Quelle ungestört weiterwachsen. Wenn die Wachstumstemperatur unter 550°C gehalten wird, bleibt die Verteilung der Dotieratome innerhalb einer (001)-Netzebene erhalten. Auf diese Art können sowohl mit Si als auch mit Be in einfacher Weise Dotieratomkonzentrationen von über $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ in GaAs erhalten werden. Damit ist lokal die Löslichkeitsgrenze dieser Verunreinigungen in GaAs weit überschritten, und trotzdem sind nahezu alle Donatoren oder Akzeptoren ionisiert, und die gemessene Konzentration freier Ladungsträger ergibt ein realistisches Bild über die gezielt eingebauten Fremdatome^[98]. Die Beweglichkeit der Ladungsträger in diesem V-förmigen Potentialtopf ist wegen der räumlichen Nähe der ionisierten Störstellen vergleichbar mit homogenem dotiertem Material und liegt damit weit niedriger als in den in Abschnitt 4.2 beschriebenen selektiv dotierten Heterostrukturen.

Mit der Monolagen-Dotierung bei der Molekularstrahl-Epitaxie gelingt es, ortsaufgelöst eine auf eine Netzebene begrenzte elektronen- (oder löcher-)reiche Schicht in einen Halbleiterkristall einzubauen. Es sei angemerkt, daß selbst bei einer Dotieratomkonzentration von $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ noch nicht einmal jedes hundertste Ga-Atom in der (001)-Ebene durch ein Fremdatom ersetzt wird (daher die hohen Reinheitsanforderungen beim Aufwachsen der Epitaxieschicht!). Wir wollen hier zwei Beispiele für die Anwendung dieser auf eine Netzebene begrenzten elektronenreichen Schicht in GaAs bringen: 1. Nicht einlegierte Ohmsche Kontakte mit niedrigem Kontaktwiderstand^[98] und 2. Feldeffekt-Transistoren (FETs) mit hoher Steilheit^[100]. Wenn die mit der Monolagen-Dotierung von $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ versehene Netzebene nur etwa 3 nm unter der Kristalloberfläche liegt, dann können Ladungsträger zwischen einer auf dieser Oberfläche angebrachten Metallelektrode und dem quasi-zweidimensionalen Ladungsträgersystem nahezu ohne Potentialbarriere hin und her tunneln. Diese Anordnung stellt einen Ohmschen Kontakt zwischen dem aufgedampften Metall und dem darunterliegenden Halbleiter dar, der ohne Einlegieren (d.h. kurzzeitiges Erhitzen auf 400°C im H₂-Strom) einen niedrigen spezifischen Kontaktwiderstand von weniger als $10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-2}$ aufweist. Eine etwa 25 nm unter der Kristalloberfläche verlaufende Netzebene mit $N_D^{2D} = 4-6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ kann als stromfüh-

rende Schicht in einem FET verwendet werden. Untersuchungen des in Abschnitt 4.2 beschriebenen HEMTs haben gezeigt, daß neben der erhöhten Elektronenbeweglichkeit vor allem der Einschluß der Elektronen in einen zweidimensionalen Kanal für die verbesserten Kennwerte dieses Bauelements sorgen. Im monolagendotierten FET (δ -FET) sind die Elektronen in einem V-förmigen Potentialtopf eingeschlossen und können beim Abschnürvorgang unter dem Gate auch nicht in den undotierten Halbleiter ausweichen. Auf diese Weise erzielt man hohe Steilheiten mit diesem Transistor. In dem δ -FET sind Elektronendichten bis zu $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ realisierbar, die somit um den Faktor drei höher sind als im HEMT. Dadurch werden die niedrigeren Elektronenbeweglichkeiten mehr als ausgeglichen, und der δ -FET zeigt hervorragende Kennwerte.

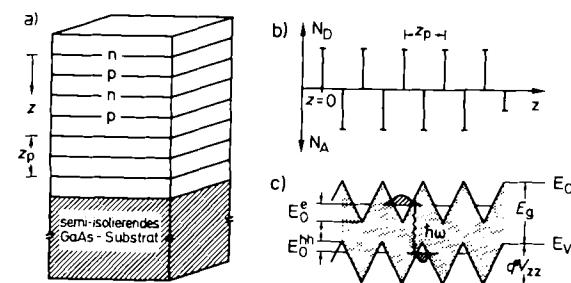


Abbildung 33. a) Schematischer Aufbau eines GaAs-Sägezahn-Dotierungsübergitters, das aus einer periodischen Folge von abwechselnd n- und p-dotierten Netzebenen besteht. b) Periodische Variation des Dotierungsprofils in Richtung der Schichtenfolge. c) Sägezahnförmiger Verlauf von Leitungs- und Valenzbandkante. Ebenfalls angedeutet ist die strahlende Elektron-Loch-Rekombination zwischen unterstem Leitungs- und Valenzsubband.

Das GaAs-Sägezahn-Dotierungsübergitter, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 33a gezeigt ist, besteht aus einer periodischen Folge von abwechselnd n- und p-dotierten Netzebenen mit 5–20 nm undotiertem GaAs dazwischen^[101]. Das Dotierungsprofil (Abb. 33b) kann durch eine periodische Folge von δ -Funktionen beschrieben werden. Die periodische Variation der positiven und der negativen Raumladungsebenen in z-Richtung führt zu einer sägezahnförmigen Modulation der Leitungs- und Valenzbandkanten (Abb. 33c). In diesem Übergitter erfolgt die für die Lichtemission notwendige Ladungsträger-Rekombination zwischen dem untersten Elektron- und Lochsubband, E_{1e} und E_{1hh} . Der „optische“ Bandabstand, der gegeben ist durch

$$E_g^{SL} = E_g^0 - q V_z + E_{1e} + E_{1hh} \quad (11)$$

ist *kleiner* als der Bandabstand E_g^0 des homogenen Materials. In Gleichung (11) ist q die Elementarladung und $V_z = \frac{1}{4} (q/\epsilon) N^{2D} z_p$ die Amplitude der Bandkantenmodulation (mit z_p = Periodenlänge des Übergitters und ϵ = Permittivität des Halbleiters). Der Bandabstand des GaAs-Sägezahn-Dotierungsübergitters kann durch geeignete Wahl der Monolagen-Dotierungskonzentrationen und der Periodenlänge um einige Hundert meV zu niedrigeren Energien verschoben werden. Wir haben diesen Effekt benutzt, um Leuchtdioden und Laser herzustellen, die im Wellenlängenbereich $\lambda > 900 \text{ nm}$ arbeiten. Durch den ortsaufgelösten Einbau von acceptor- und donatorreichen Netzebe-

nen in einem GaAs-Kristall wurde somit ein neues Material mit maßgeschneiderten optischen Eigenschaften geschaffen.

4.5. Verspannte Si/Ge-Übergitter

In den bisher beschriebenen gitterangepaßten Halbleiter-Übergittern weichen die Gitterkonstanten der Komponenten um weniger als 0.5% voneinander ab. Die Anordnung der Bandkanten relativ zueinander wird daher im wesentlichen durch die Unterschiede in den Elektronenaffinitäten an der Grenzfläche bestimmt. Aber bereits im GaSb/AlSb-Übergitter mit einer Gitterfehlanpassung von 0.7% kann die Verspannung der einzelnen Schichten die energetische Anordnung der Bandkanten beeinflussen^[102]. Bei größerer Gitterfehlanpassung nimmt die Verspannung zu, und sie kann zu einer völligen Neuordnung der Bandkantenenergien führen. Mathews und Blakeslee^[103] hatten bei der Untersuchung von Übergittern aus dem System GaP/GaAs bereits zu Beginn der siebziger Jahre erkannt, daß nahezu versetzungsreie Halbleitergitter auch aus Komponenten mit großer Gitterfehlanpassung hergestellt werden können, wenn die einzelnen Schichtdicken einen bestimmten kritischen Wert, z. B. 10 nm, nicht überschreiten. In diesem Fall wird die Fehlanpassung vollständig durch kohärente elastische Verspannung ausgeglichen, und es treten keine Fehlanpassungsversetzungen an den Grenzflächen auf. Der Vorgang zur Bildung von verspannten Übergittern ist schematisch in Abbildung 34 wiedergegeben. Die zunächst wenig beachteten früheren Arbeiten zu diesem Thema wurden zu Beginn der achtziger Jahre wieder aufgegriffen, und verspannte Übergitter werden heute intensiv bearbeitet. Wir greifen hier das System Si/Ge heraus, da es von besonderem Interesse für die Anwendung ist^[104].

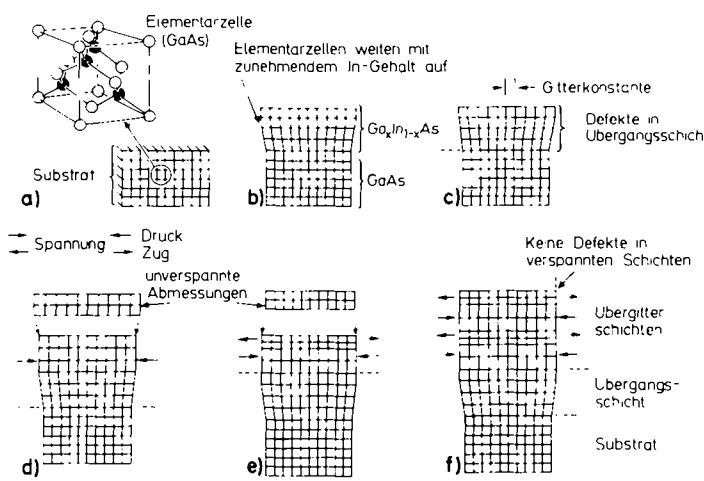


Abb. 34. Schematische Darstellung der Bildung von verspannten Übergittern, z. B. GaAs/Ga_{1-x}In_xAs mit $x \approx 0.3$.

Die Gitterfehlanpassung η_0 zwischen Si und Si_xGe_{1-x} ist nach der Vegardschen Regel durch $\eta_0 = (a_{\text{SiGe}} - a_{\text{Si}})/a_{\text{Si}} = 0.042x$ gegeben, wobei a_{Si} und a_{SiGe} die entsprechenden Gitterkonstanten sind. Die Herstellung von Si/Si_xGe_{1-x}-Übergittern über den gesamten Zusammensetzungsbereich gelang erst, nachdem die Substrattemperatur

bei der Molekularstrahl-Epitaxie auf 600°C gesenkt werden konnte (Si wird wegen der hohen Temperatur aus Elektronenstrahlverdampferquellen verdampft). Bei diesen Experimenten zeigte sich, daß die kritischen Schichtdicken, oberhalb derer die Bildung von Fehlanpassungsversetzungen eintreten, wesentlich größer als die von *van der Merwe* berechneten Werte sind^[104].

Ein ganz besonders interessanter Aspekt der verspannten Übergitter ist die Möglichkeit, die Verteilung der Verspannung der gesamten Epitaxieschicht auf die einzelnen Schichten durch Wahl des Substrats (oder der Pufferschicht) gezielt zu steuern (siehe Abb. 35). Dadurch kann die Anordnung von Leitungs- und Valenzbandkanten der Komponenten relativ zueinander genau eingestellt werden^[105]. Durch die tetragonale Verspannung spalten im Si/Ge-System die sechsfach entarteten Leitungsband-Minima in zwei- und vierfach entartete Minima auf. Wenn, wie in Abbildung 35a gezeigt, ein Si/Si_{0.5}Ge_{0.5}-Übergitter auf einem Si-Substrat oder einer Si-Pufferschicht aufwächst, dann sind die Si-Schichten nicht verspannt, während die

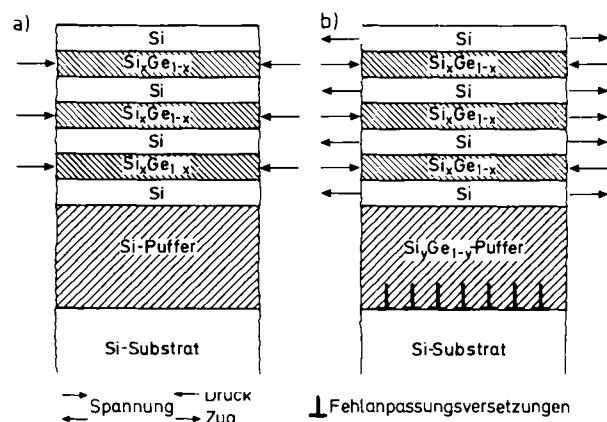


Abb. 35. Schematische Darstellung der Verteilung der Spannung der gesamten Epitaxieschicht auf die Einzelschichten durch geeignete Wahl der Pufferschicht oder des Substrats (Einzelheiten siehe Text).

Si_{0.5}Ge_{0.5}-Schichten die gesamte (Druck)-Verspannung aufnehmen müssen. Diese Verspannung kann gleichmäßig auf beide Schichten verteilt werden, wenn das Übergitter auf einer dicken Si_{0.75}Ge_{0.25}-Pufferschicht aufwächst, deren Gitterkonstante zwischen der von Si und von Si_{0.5}Ge_{0.5} liegt (Abb. 35b). In diesem Fall sind die beiden Schichten um denselben Betrag, aber in entgegengesetzten Richtungen verspannt (Zugspannung im Si und Druckspannung im Si_{0.5}Ge_{0.5}). Diese beiden Möglichkeiten zur Aufteilung der Verspannung führen natürlich zu einer völlig anderen energetischen Lage der Bandkanten relativ zueinander (Abb. 36).

Es ist zu beachten, daß bei Verwendung einer Si_{0.75}Ge_{0.25}-Pufferschicht die Leitungsbandkante der Si-Schichten energetisch *unter* der der Si_{0.5}Ge_{0.5}-Schichten liegt^[105]. Durch selektive Dotierung dieser Si_{0.5}Ge_{0.5}-Schichten mit Donatoren kann man also ein quasi-zweidimensionales Elektronengas erhöhte Beweglichkeit in den Si-Schichten erhalten (Abb. 37). Eine selektive n-Dotierung der Si-Schichten führt zu keiner Beweglichkeitserhöhung. Bei selektiver Dotierung der Si_{0.5}Ge_{0.5}-Schichten mit Akzeptoren kann sich aber auch ein quasi-zweidimensio-

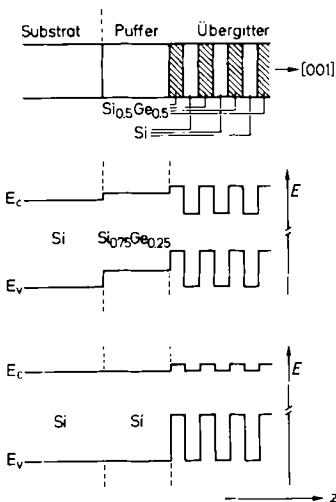


Abb. 36. Variation der energetischen Lage der Bandkanten in $\text{Si}/\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ -Übergittern relativ zueinander mit der unterschiedlichen Verteilung der Verspannungen auf die einzelnen Schichten durch die Wahl zweier verschiedener Pufferschichten.

nales Löchergas erhöhter Beweglichkeit in den Si-Schichten bilden, wenn das Übergitter auf einer Si-Pufferschicht aufgewachsen ist^[106]. Die stark erhöhten Ladungsträgerbeweglichkeiten in diesen selektiv dotierten $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ -Übergittern sind von großem Interesse für die Anwendung in schnellen Transistoren, die nach dem gleichen Prinzip wie der in Abschnitt 4.2 beschriebene HEMT arbeiten.

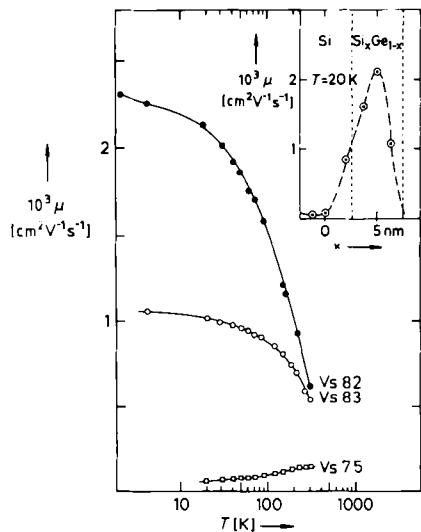


Abb. 37. Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit μ in verspannten, selektiv n-dotierten $\text{Si}/\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ -Übergittern, abgeschieden auf $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ -Pufferschichten für drei Proben mit verschiedener Lage der Sb-Dotieratome (Vs 75: Zentrum der Si-Schicht, Vs 82: Zentrum der $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ -Schicht, Vs 83: Rand der $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ -Schicht). Im Kasten oben rechts ist die Veränderung der Hall-Beweglichkeit μ bei 20 K als Funktion der Lage der Sb-Dotieratome wiedergegeben.

In den verspannten Halbleiterübergittern liegt neben der chemischen noch eine strukturelle periodische Modulation in Richtung der Schichtenfolge vor, die einen weiteren Freiheitsgrad zur Einstellung von neuen maßgeschneiderten elektronischen Eigenschaften in diesen Materialien

bietet. Wir stehen auf diesem Gebiet erst ganz am Anfang der Entwicklung, da hier die Kombinationsmöglichkeiten weitaus vielfältiger sind als bei den gitterangepaßten Materialsystemen.

4.6. Metall-Übergitter

In Metallen liegen keine gerichteten kovalenten Bindungen wie in Halbleitern vor. Die zwei Elemente zur Bildung von künstlichen Übergittern müssen daher immer sehr sorgfältig ausgewählt werden, damit die erwartete periodische Modulation der chemischen Zusammensetzung in Wachstumsrichtung bei der erforderlichen Substrattemperatur auch stabil bleibt. Die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Metall-Übergitter waren zunächst relativ gering, bis es Schuller^[107] 1980 gelang, ein Nb/Cu-Übergitter herzustellen, dessen elementare Komponenten völlig verschiedene Kristallstrukturen haben und große Unterschiede in den Gitterkonstanten aufweisen. Das kubisch raumzentrierte Nb wächst in diesem Übergitter in [110]-Richtung auf. Seither können die Metall-Übergitter grob in zwei Gruppen eingeteilt werden. In der Gruppe 1 haben die beiden elementaren Komponenten die gleiche Kristallstruktur, und sie bilden eine kontinuierliche Mischkristallreihe. Die periodische Modulation der Zusammensetzung, die während der Herstellung erzeugt wird, ist in sich instabil. Beispiele sind Cu/Ni, Ag/Pd, Nb/Ta und Gd/Y. In der Gruppe 2 haben die beiden Elemente verschiedene Kristallstrukturen, und sie sind (fast) nicht miteinander mischbar. Die periodische Modulation der Zusammensetzung hat somit eine größere Stabilität. Beispiele sind Nb/Cu, Nb/Al und Mo/Ni. Zur Auswahl der beiden Elemente für Übergitter der Gruppe 2 und ihrer gegenseitigen Orientierung können in erster Näherung geometrische Betrachtungen herangezogen werden^[108]. Es werden bevorzugt Netzebenen solcher Orientierung aufeinander wachsen, in denen die Packungsdichten der Atome (Atome pro nm^2) möglichst hoch und für beide Elemente vergleichbar sind.

Zur Herstellung von Metall-Übergittern der Gruppe 1 wird meistens die Molekularstrahl-Epitaxie eingesetzt. Sorgfältig hergestellte einkristalline Proben, z. B. Nb/Ta^[109] oder Gd/Y-Übergitter^[110], besitzen Kohärenzlängen in der periodischen Modulation von mehreren Hundert Nanometern, und die Verbreiterung der Grenzfläche beträgt nur wenige Atomlagen. Die Periodenlänge im $(\text{Gd})_m(\text{Y})_n$ -Übergitter konnte auf zehn Atomlagen, d. h. $(m, n) = 5$, reduziert werden. Die Übergitter der Gruppe 2 dagegen sind bisher meistens mit Sputter-Verfahren hergestellt worden^[111], bei denen relativ hohe Restgaskonzentrationen in den Reaktionskammern vorhanden waren. Viele Metalle sind bekanntlich ausgezeichnete Getter für Bestandteile des Restgases, und es gibt leider bis heute keinerlei systematische Untersuchungen über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Eigenschaften dieser Vielschichtstrukturen. In vielen Fällen liegen sogar inkohärente periodische Vielschichtstrukturen vor, oder aber die Kohärenzlängen sind sehr klein. Hier müssen also noch große präparative Anstrengungen unternommen werden, um die Untersuchungen der strukturellen und elastischen sowie der elektrischen und magnetischen Eigenschaften und ihre Beziehungen zueinander auf eine gesicherte Basis zu stellen.

5. Schlußbemerkung und Ausblick

Grenzflächen und Heteroübergänge, die ortsaufgelöst in den Kristall eingebaut sind, führen zu einer mikroskopischen Strukturierung von halbleitenden Festkörpern. Die daraus resultierenden lokalen Diskontinuitäten von Leitungs- und Valenzband bilden die Grundlage für das Band-gap-Engineering in Halbleitern. Die elektrischen und optischen Eigenschaften werden lokal festgelegt, und Quanteneffekte werden wichtiger als die chemischen Eigenschaften der verwendeten Materialien. Bekannte Materialien bekommen durch die mikroskopische Strukturierung zugleich neue elektronische Eigenschaften.

Mit der Molekularstrahl-Epitaxie wird der Kristall kontrolliert Atom für Atom aufgebaut. In einem zweidimensionalen Wachstumsprozeß wird Netzebene für Netzebene übereinander geschichtet, und es entstehen atomar ebene Oberflächen. Die niedrige Wachstumsrate von etwa einer Netzebene pro Sekunde ermöglicht die Steuerung der Schichtdicke bis herab zu einer Monolage und die Abscheidung von kristallinen Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung in alternierenden, nur wenige Atomlagen dicken Schichten. Die relativ niedrige Wachstumstemperatur von einigen Hundert °C verhindert, daß die Materialien ineinander diffundieren, und es bilden sich scharfe, saubere Grenzflächen. Die besonderen Vorteile dieses hochentwickelten Verfahrens zur Kristallzucht liegen darin, Festkörper bis in atomare Dimensionen strukturieren zu können. Durch die gezielte periodische Modulation der chemischen Zusammensetzung senkrecht zur Kristalloberfläche entstehen Übergitter, in denen dem Kristall in Wachstumsrichtung eine künstliche Periodizität aufgeprägt ist, die ein oder zwei Zehnerpotenzen größer als sein natürlicher Netzebenenabstand ist.

Die MBE-Synthese von periodisch modulierten Strukturen öffnet das Tor zu einer neuen Klasse von Festkörpern mit maßgeschneiderten elektrischen, optischen, magnetischen, dielektrischen etc. Eigenschaften. Die in Abschnitt 4. beschriebenen Halbleiter- und Metall-Übergitter bilden da erst den Anfang, und die Materialkombinationen Halbleiter/Metall, Halbleiter/Isolator, Metall/Isolator und magnetische Werkstoffe mit völlig anderen Eigenschaften und für noch nicht absehbare Möglichkeiten der Anwendung werden folgen. Es ist allerdings erforderlich, daß der Materialhersteller (Chemiker) sich zunehmend auch mit grundlegenden Fragen der Festkörperphysik und der Quantentheorie befaßt. So genügt es z. B. zur Vorhersage der elektronischen Eigenschaften von periodisch modulierten Halbleiterstrukturen nicht, die elektronischen Eigenschaften der Einzelschichten zu kennen. Man muß auch die von den Grenzflächen hervorgerufenen Effekte verstehen und genauestens berücksichtigen.

Das Konzept des Band-gap Engineerings erfährt gegenwärtig eine bedeutende Erweiterung, indem die lokal festgelegten Diskontinuitäten der Energiebänder einstellbar oder sogar von außen steuerbar gemacht werden. Ein Beispiel für die Steuerbarkeit der Leitungs- und Valenzbanddiskontinuität wurde mit den in Abschnitt 4.5 beschriebenen verspannten $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ -Übergittern bereits genannt. In diesem Fall führen die verschiedenen Möglichkeiten zur Aufteilung der Verspannung auf die Einzelschichten ortsaufgelöst zu völlig anderen energetischen Lagen der Band-

kanten relativ zueinander. Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Banddiskontinuitäten ergibt sich, wenn in der Nähe oder direkt an der Grenzfläche eine Monolage (oder ein Bruchteil davon) eines Fremdmaterials epitaktisch eingebaut wird. Diese Zwischenschicht führt lokal zu einer deutlichen Änderung der Banddiskontinuität^[112]. Bei der dritten Möglichkeit schließlich werden einige Nanometer von der Grenzfläche entfernt auf beiden Seiten Donatoren und Aczeptoren in Monolagendotierung eingebaut. Das elektrostatische Potential dieser Doppelschicht von ionisierten Donatoren und Aczeptoren („Dipolschicht“) wird je nach Polarität zu dem Potential der Banddiskontinuität entweder addiert oder aber davon subtrahiert^[113]. Wenn der Abstand zwischen den Schichten positiver und negativer Ladung in der Größenordnung der de-Broglie-Wellenlänge liegt, dann „spüren“ die Elektronen, die die Grenzfläche passieren, eine neue Banddiskontinuität $\Delta E_c \pm e\Delta\phi$, wobei $\Delta\phi$ das Potential der Doppelschicht ist. Diese neuen Möglichkeiten des ortsaufgelösten Band-gap Engineerings führen dazu, daß das Verhalten von Elektronen und Löchern in mikroskopisch genau definierten Bereichen getrennt gesteuert und untersucht werden kann. Daraus ergeben sich neue elektronische Funktionen für Bauelemente der Elektronik und Photonik, die auf elektrischer bzw. optischer Signalverarbeitung beruhen.

Der Einsatz der Molekularstrahl-Epitaxie für die ortsaufgelöste Materialsynthese ermöglicht heute die fast routinemäßige Herstellung einer Vielzahl mikroskopisch strukturierter Festkörper, in denen eine (periodische) Modulation der chemischen Zusammensetzung senkrecht zur Kristalloberfläche bis in atomare Dimensionen vorliegt. In solchen quasi-zweidimensionalen Halbleiterschichtstrukturen ist die Bewegung der Ladungsträger *in* der Schichtebene quantisiert. Berechnungen zeigen, daß Quanteneffekte in niedrig-dimensionalen Halbleitersystemen wesentlich verstärkt werden, wenn die Dimensionalität noch weiter reduziert wird. Zur experimentellen Untersuchung von quasi-eindimensionalen und quasi-nulldimensionalen elektronischen Eigenschaften muß die Bewegung der Elektronen und Löcher daher sowohl *in* der Ebene als auch *senkrecht* zur Ebene quantisiert, d.h. die Ladungsträger müssen in einem Quanten-Draht oder Quanten-Kasten eingeschnürt werden, deren relevante Abmessungen kleiner als die charakteristischen Längen sind. Je nach den zu untersuchenden Eigenschaften könnten letztere die de-Broglie-Wellenlänge des Elektrons, die elastische Streulänge oder die inelastische Diffusionslänge sein. Obwohl in selektiv dotierten $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Heterostrukturen mit Elektronenbeweglichkeiten von 10^5 – $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 4 K die inelastische Diffusionslänge mit 5 μm und die elastische Streulänge mit 500 nm relativ große Werte erreichen, sind die bisherigen Fortschritte bei der Herstellung von Quanten-Drähten und Quanten-Kästen noch gering. Ausgehend von quasi-zweidimensionalen Halbleiterschichtstrukturen werden derzeit bevorzugt folgende Verfahren zur lateralen Strukturierung im Nanometerbereich eingesetzt:

- Holographische optische oder Elektronenstrahl-Lithographie und reaktives Ionen- oder Plasma-Ätzen zum lokalen Abtragen des Materials^[114];

b) Lateral auf einige zehn Nanometer begrenzte Interdiffusion in $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Quantum-Wells durch sein fokussierte ($< 50 \text{ nm}$) Ga-Ionenstrahlimplantation und anschließendes kurzes Tempern^[115].

Darüber hinaus wird versucht, durch Verwendung geeigneter strukturierter oder gezielt fehlorientierter Substrate bei der Molekularstrahl-Epitaxie eine zusätzliche Einschnürung der Ladungsträger zu erreichen.

In den elektrischen Eigenschaften erwartet man für die Quanten-Drähte eine starke Erhöhung der Elektronenbeweglichkeit^[116], während die Quanten-Kästen isolierend sein sollten. Die optischen Eigenschaften sollten durch die zusätzliche Einschnürung der Excitonen und die geänderte Zustandsdichte [im Quanten-Kasten wird $g(E)$ eine Folge von δ -Funktionen] besonders stark beeinflußt werden^[117]. Die Energie der Subbänder für Elektronen und Löcher, die Reaxation von angeregten Ladungsträgern und die Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern ändern sich drastisch. Dadurch werden die Bildung von Excitonen, die Lokalisierung von Ladungsträgern, mögliche Kristallisationseffekte der Elektronen und die Sättigung der optischen Absorption beeinflußt. Die Änderung der Zustandsdichte bzw. die zusätzliche Quantisierung konnte durch das Auftreten von zahlreichen zusätzlichen Linien in Photolumineszenz-Anregungsspektren von $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Quanten-Drähten bereits bestätigt werden^[115].

Die gezielte Herstellung von mikroskopisch strukturierter (halbleitenden) Festkörpern mit quasi-ein- und -nulldimensionalen elektronischen Eigenschaften bleibt eine der großen Herausforderungen für die ortsaufgelöste Materialsynthese und für den gesamten Bereich der Mikrostruktur-Materialforschung. Es müssen Methoden entwickelt werden, mit denen Materialien Atom für Atom und Netzebene für Netzebene in genau kontrollierter Weise und ohne Beschädigung der Kristalloberfläche wieder abgetragen werden können. Die bisher verfügbaren Ätzverfahren sind dafür nicht geeignet. Die Notwendigkeit für die Entwicklung von Verfahren, mit denen Atome in einem Kristall einzeln manipuliert (Aufwachsen, Entfernen, Verschieben) werden können^[118], kann durch einfache, weit in die Zukunft gerichtete Überlegungen begründet werden. In den hochintegrierten 4Mbit-Halbleiterspeichern werden heute etwa 10^{13} Si-Atome für eine 1bit-Speicherzelle benötigt. In den Ende der neunziger Jahre vorliegenden 1Gbit-Speichern werden noch 10^{11} bis 10^{12} Si-Atome für die 1bit-Speicherzelle erforderlich sein. Dagegen nimmt man für die molekulare Elektronik an, daß für „Bio“-Speicher nur noch etwa 10^3 Atome pro 1bit-Speicherzelle notwendig sein werden. Wenn wir auch für die (anorganischen) Halbleiter bei der weiteren Miniaturisierung von informationsverarbeitenden Schaltkreisen einige Prinzipien der Biologie übernehmen, dann reicht die bloße Verkleinerung seiner Dimensionen allerdings nicht mehr aus. Durch Nutzung „exotischer“ Effekte müssen andere Funktionsweisen für die Transistoren und für die Informationsspeicherung realisiert werden. Die Informationsverarbeitung muß schließlich durch Aufprägen multifunktionaler atomarer Strukturen auf den (halbleitenden) Kristall mit einer gewissen Selektivität vorgenommen werden können, die der einzigartigen Stereoselektivität der großen Biomoleküle nacheifert. Für die Herstellung und Bearbeitung dieser (anorganischen) Materiali-

en, deren räumliche Abmessungen von Mikron- auf Subnanometer-Dimensionen verringert werden, muß die Mikrostruktur-Materialforschung Verfahren entwickeln und bereitstellen.

Am Schluß dieses Aufsatzes sei der Hinweis erlaubt, daß die hier beschriebenen Arbeiten zur Mikrostruktur-Materialforschung ein wichtiges Teilgebiet der *Chemie* sind, das auch an den Universitäten seinen Platz haben sollte und das man nicht – wie in der Vergangenheit fast ausschließlich geschehen – den Ingenieurwissenschaften und der Physik überlassen sollte. Dieses faszinierende Gebiet der Materialforschung beschäftigt sich mit dem Aufwachsen und Entfernen von Materialien in genau definierten geometrischen und räumlichen Anordnungen. Es geht um die Erforschung der mikroskopischen Mechanismen beim Aufwachsen oder Entfernen von Atomen, Ionen und Molekülen, was wichtig für die Entwicklung neuer Materialien und neuer Prozeßtechnologien ist; es geht um die Erforschung der Eigenschaften von Metallen, Halbleitern, Isolatoren, magnetischen Werkstoffen, Keramiken und Verbundwerkstoffen in eingeschränkten Dimensionen; und es geht schließlich um die Erforschung der Grenzflächen zwischen diesen Materialien. Mit der Verringerung der Abmessungen bis in den Subnanometerbereich läßt sich letztendlich auch die Frage klären, bei welcher Größe eine Ansammlung von wenigen Atomen („Cluster“) beginnt, die charakteristischen Eigenschaften fester Körper anzunehmen^[119].

Meinen Mitarbeitern, die die Entwicklung der Molekularstrahl-Epitaxie und die damit verbundene Mikrostruktur-Materialforschung aktiv und mit großem Engagement vorangetrieben haben, danke ich herzlich. Es sind dies insbesondere die Herren A. Fischer, H. Fronius, Dr. K. Fujiwara, M. Hauser, Dr. Y. Horikoshi, Dr. T. Isu, Dr. H. Jung, J. Knecht, Dr. H. Künzel, Dr. J. Nagle, Dr. E. F. Schubert, Dr. L. Tapfer, Dr. S. Tarucha und Frau H. Willerscheidt. Ich danke den Herren Prof. Dr. A. Rabenau, Prof. Dr. H. J. Queisser und Prof. Dr. K. von Klitzing für die stete Unterstützung der hier beschriebenen Arbeiten. Mein Dank gilt schließlich Frau E. Klasmeier für die Anfertigung der Zeichnungen, Frau I. Zane für das Schreiben und Herrn Dr. J. Maier für die kritische Durchsicht des Manuskripts. Dem Bundesminister für Forschung und Technologie und der Stiftung Volkswagenwerk danke ich für die finanzielle Unterstützung, ohne die diese Arbeiten nicht möglich gewesen wären.

Eingegangen am 5. August 1987 [A 669]

- [1] A. A. Chernov: *Modern Crystallography III. Crystal Growth* (Springer Ser. Solid-State Sci. 36). Springer, Berlin 1984.
- [2] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189; A. Khurana, *Phys. Today* 40 (1987) Nr. 4, S. 17; H. J. Deiseroth, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 488; A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579; T. H. Geballe, J. K. Hulm, *Science* 239 (1988) 367.
- [3] K. von Klitzing, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 519.
- [4] H. Sakaki, *Proc. Int. Symp. Foundations of Quantum Mechanics*, Tokyo 1983, 94.
- [5] F. Capasso, *Science* 235 (1987) 172.
- [6] W. Shockley, U.S.-Pat. 2569347 (1951).
- [7] H. Krömer, *RCA Rev.* 18 (1957) 332; *Proc. IEEE* 51 (1963) 1782.
- [8] Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, D. Z. Garbuzov, Yu. V. Zhilyaev, E. P. Morozov, E. L. Portnoi, V. G. Trofim, *Fiz. Tekh. Poluprovodn. (Lenigrad)* 4 (1970) 1826; *Sov. Phys. Semicond. Engl. Transl.* 4 (1970) 1573; I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, S. Sumski, *Appl. Phys. Lett.* 17 (1970) 109.

- [9] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 2780.
- [10] L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.* **14** (1970) 61.
- [11] A. Y. Cho, J. R. Arthur, *Prog. Solid State Chem.* **10** (1975) 157.
- [12] O. Madelung: *Physics of III-V Compounds*, Wiley, New York 1964; H. C. Casey, M. B. Panish: *Heterostructure Lasers*, Academic Press, New York 1978.
- [13] R. Dingle in H. J. Queisser (Hrsg.): *Festkörperprobleme 15* (1975) 21.
- [14] N. Holonyak, R. M. Kolbas, R. D. Depuis, P. D. Dapkus, *IEEE J. Quantum Electron. QE-16* (1980) 170; W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **39** (1980) 786.
- [15] F. Capasso, W. T. Tsang, G. F. Williams, *IEEE Trans. Electron Devices ED-30* (1983) 381.
- [16] Übersicht: J. W. Mathews (Hrsg.): *Epitaxial Growth*, Academic Press, New York 1975.
- [17] K. Ploog in H. C. Freyhardt (Hrsg.): *Crystals: Growth, Properties, and Applications*, Springer, Berlin 1980, S. 73.
- [18] A. C. Gossard, *Treatise Mater. Sci. Technol.* **24** (1982) 13.
- [19] K. G. Günther, *Z. Naturforsch. A 13* (1958) 1081.
- [20] J. R. Arthur, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 4032.
- [21] M. A. Herman, *Vacuum* **32** (1982) 555.
- [22] J. Saito, A. Shibatomi, *Fujitsu Tech. J.* **21** (1985) 190.
- [23] C. T. Foxon, B. A. Joyce in E. Kaldis (Hrsg.): *Current Physics in Materials Science*, Vol. 7, North-Holland, Amsterdam 1981, S. 1.
- [24] M. B. Panish, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 2729.
- [25] H. Künzel, J. Knecht, H. Jung, K. Wünstel, K. Ploog, *Appl. Phys. A 28* (1982) 167.
- [26] C. T. Foxon, B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **50** (1975) 434; *ibid.* **64** (1977) 293.
- [27] C. T. Foxon, B. A. Joyce, *J. Cryst. Growth* **44** (1978) 75.
- [28] C. T. Foxon, J. A. Harvey, B. A. Joyce, *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 1693.
- [29] Y. Horikoshi, M. Kawashima, H. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L868.
- [30] C. T. Foxon, B. A. Joyce, M. T. Norris, *J. Cryst. Growth* **49** (1980) 132.
- [31] E. C. Larkins, E. S. Hellman, D. G. Schlom, J. S. Harris, M. H. Kim, G. E. Stillman, *J. Cryst. Growth* **81** (1987) 344.
- [32] M. Ilegems, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 1278.
- [33] K. Ploog, A. Fischer, H. Künzel, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 400.
- [34] E. Nottenburg, H. J. Bühlmann, M. Frei, M. Ilegems, *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 71.
- [35] R. Sacks, H. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 374.
- [36] J. Maguire, R. Murray, R. C. Newman, R. B. Beal, J. J. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 516.
- [37] L. Gonzales, J. B. Clegg, D. Hilton, J. P. Gowers, C. T. Foxon, B. A. Joyce, *Appl. Phys. A 41* (1986) 237.
- [38] W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan, L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 826; H. Nobuhara, O. Wada, T. Fujii, *Electron. Lett.* **23** (1987) 35.
- [39] D. L. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 1309.
- [40] B. A. Joyce, J. N. Neave, P. J. Dobson, P. K. Larsen, *Phys. Rev. B 29* (1984) 814; C. S. Lent, P. I. Cohen, *Phys. Rev. B 33* (1986) 8329.
- [41] K. Ploog, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 838.
- [42] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, N. Norton, *Appl. Phys. A 31* (1983) 1; J. M. van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite, P. I. Cohen, *J. Vac. Sci. Technol. B 1* (1983) 741.
- [43] M. Tanaka, H. Sakaki, J. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L155; F. Voillot, A. Madhukar, J. Y. Kim, P. Chen, N. M. Cho, W. C. Tang, P. G. Newman, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 1009.
- [44] T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai, T. Kojima, K. Bando, *Superlattices Microstruct. I* (1985) 347; B. A. Joyce, P. J. Dobson, J. H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen, B. Böger, *Surf. Sci.* **168** (1986) 423.
- [45] P. M. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1977) 973.
- [46] M. S. Abrahams, C. J. Buiocchi, *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 3315; S. N. G. Chu, T. T. Sheng, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 2663.
- [47] Y. Suzuki, H. Okamoto, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 3456.
- [48] A. Segmüller, P. Krishna, L. Esaki, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1977) 1.
- [49] L. Tapfer, K. Ploog, *Phys. Rev. B 33* (1986) 5565; Y. Kashihara, T. Kase, J. Harada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 1834.
- [50] L. Tapfer, W. Stolz, K. Ploog, *Ext. Abstracts 1986 ICSSDM* (Jpn. Soc. Appl. Phys., Tokyo 1986) S. 603.
- [51] R. C. Miller, D. A. Kleinmann, *J. Lumin.* **30** (1985) 520.
- [52] R. C. Miller, C. W. Tu, S. K. Sputz, R. F. Kopf, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1245.
- [53] C. Weisbuch, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **56** (1981) 711.
- [54] W. Stolz, L. Tapfer, A. Breitschwerdt, K. Ploog, *Appl. Phys. A 38* (1985) 97.
- [55] E. H. Hall, *Am. J. Math.* **2** (1879) 287.
- [56] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13** (1958) 1.
- [57] Übersicht über die verschiedenen Streumechanismen: T. Ando, A. B. Fowler, F. Stern, *Rev. Mod. Phys.* **54** (1982) 437.
- [58] R. O. Grondin, W. Porod, J. Ho, D. K. Ferry, G. J. Iafrate, *Superlattices Microstruct. I* (1985) 183.
- [59] L. L. Chang, L. Esaki, R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **24** (1974) 593.
- [60] I. Ivanov, J. Pollmann, *Solid State Commun.* **32** (1979) 869.
- [61] Für eine Übersicht über neueste Arbeiten siehe: F. Capasso, K. Mohammed, A. Y. Cho, *IEEE J. Quantum Electron. QE-22* (1986) 1853.
- [62] M. Tsuchiya, H. Sakaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L185; *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1503.
- [63] L. C. Chiu, A. Yariv, *J. Lumin.* **30** (1985) 551.
- [64] N. K. Dutta, *Electron. Lett.* **18** (1982) 451; *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 7211; B. Saint-Cricq, F. Lopez-Dupuy, Vassilieff, *IEEE J. Quantum Electron. QE-22* (1986) 625.
- [65] K. Uomi, N. Chinone, T. Ohtoshi, T. Kajimura, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **79** (1986) 703.
- [66] S. Tarucha, H. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 1; H. Nobuhara, M. Kuno, M. Makiuchi, T. Fujii, O. Wada, *IEEE J. Quantum Electron. QE-23* (1987) 160.
- [67] T. Hayakawa, M. Kondo, T. Suyama, K. Takahashi, S. Yamamoto, T. Hijikata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L302.
- [68] D. S. Chemla, *Helv. Phys. Acta* **56** (1983) 607; *Phys. Today* **38** (1985) Nr. 5, S. 57.
- [69] T. Ishibashi, S. Tarucha, H. Okamoto, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **63** (1982) 587.
- [70] J. C. Maan, G. Belle, A. Fasolino, M. Altarelli, K. Ploog, *Phys. Rev. B 30* (1984) 2253.
- [71] Y. Suzuki, H. Okamoto, *J. Electron. Mater.* **12** (1983) 397.
- [72] H. M. Gibbs, S. S. Tarn, J. L. Lewell, D. A. Weinberger, K. Tsai, A. C. Gossard, S. L. McCall, A. Passner, *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 221.
- [73] S. D. Smith, *Appl. Optics* **25** (1986) 1550.
- [74] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, A. C. Burrus, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2173; H. J. Polland, L. Schultheis, J. Kuhl, E. O. Göbel, C. W. Tu, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2610; L. Vina, R. T. Collins, E. E. Mendez, W. I. Wang, L. L. Chang, L. Esaki, *Superlattices Microstruct. 3* (1987) 9.
- [75] Y. Horikoshi, A. Fischer, K. Ploog, *Phys. Rev. B 31* (1985) 7859.
- [76] T. H. Wood, C. A. Burrus, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *IEEE J. Quantum Electron. QE-21* (1985) 117.
- [77] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, T. H. Wood, C. A. Burrus, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *IEEE J. Quantum Electron. QE-21* (1985) 1462.
- [78] J. A. Brum, G. Bastard, *Phys. Rev. B 31* (1985) 3893.
- [79] R. T. Collins, K. von Klitzing, K. Ploog, *Phys. Rev. B 33* (1986) 4378.
- [80] H. L. Störmer, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegmann, M. D. Sturge, *Solid State Commun.* **29** (1979) 705; G. Abstreiter, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1308.
- [81] R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 665.
- [82] H. L. Störmer, A. Pinczuk, A. C. Gossard, W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **38** (1981) 691.
- [83] J. J. Harris, C. T. Foxon, K. W. J. Barnham, D. E. Lacklison, J. Hewett, C. White, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 1219; J. H. English, A. C. Gossard, H. L. Störmer, K. W. Baldwin, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1826.
- [84] M. Abe, T. Mimura, K. Nishiuchi, N. Yokoyama, in *VLSI Electron.: Microstruct. Sci. 11* (1985) 333; T. J. Drummond, W. T. Masselink, H. Morkoc, *Proc. IEEE* **74** (1986) 773.
- [85] R. E. Prange, S. M. Girvin (Hrsg.): *The Quantum Hall Effect*, Springer, Berlin 1987.
- [86] N. J. Shah, S. S. Pei, C. W. Tu, P. C. Tiberio, *IEEE Trans. Electron Devices ED-33* (1986) 543; P. M. Smith, P. C. Chao, K. H. G. Duh, L. F. Lester, B. R. Lee, *Electron. Lett.* **22** (1986) 780.
- [87] G. Landwehr, *Phys. Bl.* **37** (1981) Nr. 3, S. 59; K. von Klitzing, G. Ebert, *Metrologica* **21** (1985) 11. Für eine Zusammenfassung von Präzisionsmessungen des quantisierten Hall-Widerstands siehe auch: *IEEE Trans. Instrum. Meas. IM-34* (1986) 301 und *Metrologica* **22** (1986) 155.
- [88] R. J. Haug, R. R. Gerhardt, K. von Klitzing, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1349.
- [89] L. Bick, E. Braun, F. Melchert, P. Warnecke, W. Schlapp, G. Weimann, K. Ploog, G. Ebert, *Phys. Bl.* **39** (1983) 157.
- [90] A. C. Gossard, P. M. Petroff, W. Wiegmann, R. Dingle, A. Savage, *Appl. Phys. Lett.* **29** (1976) 323; M. Nakayama, K. Kubota, H. Kato, S. Chika, N. Sano, *Solid State Commun.* **53** (1985) 493.
- [91] T. Isu, D. S. Jiang, K. Ploog, *Appl. Phys. A 43* (1987) 75.
- [92] E. F. Schubert, K. Ploog, *Phys. Rev. B 30* (1984) 7021.
- [93] T. Nakayama, H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 4726; M. A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. C. Herbert, *Phys. Rev. B 34* (1986) 2416; M. Cardona, T. Suemoto, N. Christensen, T. Isu, K. Ploog, *ibid.* **36** (1987) 5906.
- [94] T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) L680.
- [95] Y. Matsui, H. Hayashi, K. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 1060.
- [96] J. Bevk, A. Ourmazd, L. C. Feldman, T. P. Pearsall, J. M. Bonar, B. A. Davidson, J. P. Mannaerts, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 760.
- [97] C. E. C. Wood, G. Metze, J. Berry, L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 383.
- [98] K. Ploog, *J. Cryst. Growth* **81** (1987) 304.

- [99] A. Zrenner, H. Reisinger, F. Koch, K. Ploog, *Proc. 17th Int. Conf. Phys. Semicond. 1984* (Hrsg.: J. D. Chadi, W. A. Harrison), Springer, Berlin 1985, S. 325.
- [100] E. F. Schubert, A. Fischer, K. Ploog, *IEEE Trans. Electron Devices ED-33* (1986) 625.
- [101] K. Ploog, A. Fischer, E. F. Schubert, *Surf. Sci. 174* (1986) 120.
- [102] E. F. Schubert, A. Fischer, Y. Horikoshi, K. Ploog, *Electron. Lett. 21* (1985) 411; *Appl. Phys. Lett. 47* (1985) 219.
- [103] J. W. Mathews, A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth 27* (1974) 118.
- [104] E. Kasper, *Surf. Sci. 174* (1986) 630.
- [105] G. Abstreiter, H. Brugger, T. Wolf, H. Jorke, H. J. Herzog, *Surf. Sci. 174* (1986) 640.
- [106] R. People, J. C. Bean, D. V. Lang, A. M. Sergent, H. L. Störmer, K. W. Wecht, R. T. Lynch, K. Baldwin, *Appl. Phys. Lett. 45* (1984) 1231.
- [107] I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett. 44* (1980) 1597.
- [108] C. M. Falco, *J. Phys. Colloq. 5* (1984) 499.
- [109] S. M. Durbin, J. E. Cunningham, C. P. Flynn, *J. Phys. F12* (1982) L75.
- [110] K. Kwo, E. M. Gyorgy, D. B. McWhan, M. Hong, F. J. DiSalvo, C. Vettier, J. E. Bower, *Phys. Rev. Lett. 55* (1985) 1402.
- [111] I. K. Schuller, C. M. Falco, *Surf. Sci. 113* (1982) 443.
- [112] D. W. Niles, G. Margaritondo, P. Perfetti, C. Quaresima, M. Capozi, *Appl. Phys. Lett. 47* (1985) 1092.
- [113] F. Capasso, A. Y. Cho, K. Mohammed, P. W. Foy, *Appl. Phys. Lett. 46* (1985) 664.
- [114] R. E. Behringer, P. M. Mankiewich, R. E. Howard, *J. Vac. Sci. Technol. B5* (1987) 326; W. Hansen, M. Horst, J. P. Kothaus, U. Merkt, C. Sikorski, K. Ploog, *Phys. Rev. Lett. 58* (1987) 2586.
- [115] H. Okamoto, *Jpn. J. Appl. Phys. 26* (1987) 315; J. Cibert, P. M. Petroff, G. J. Dolan, S. J. Pearton, A. C. Gossard, J. H. English, *Appl. Phys. Lett. 49* (1986) 1275.
- [116] H. Sakaki, *Jpn. J. Appl. Phys. 19* (1980) L735.
- [117] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, *Phys. Rev. B35* (1987) 8113.
- [118] Über einen ersten Erfolg wurde kürzlich berichtet: J. S. Foster, J. E. Frommer, P. C. Arnett, *Nature (London)* 331 (1988) 324.
- [119] T. P. Martin, *Angew. Chem. 98* (1986) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25* (1986) 197.