Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur quantitativen Analyse N-haltiger III/V-Halbleiterheterostrukturen

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Torsten Torunski
aus Stadtallendorf

Marburg/Lahn 2005

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg

als Dissertation angenommen am 12.07.2005

Erstgutachter: Dr. habil. W. Stolz

Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Thomas

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2005

Tue erst das Notwendige,

dann das Mögliche

und plötzlich schaffst Du

das Unmögliche.

Franz von Assisi

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Physikalische Grundlagen **5**
2.1 III/V-Halbleiter 5
2.2 Kristallstruktur 7
2.3 Kristallwachstum 10
2.4 Metastabilität 14
2.5 Elastisches Verhalten von Kristallen 17
2.6 Grundlagen der Elektronenmikroskopie 19
2.6.1 Theorie der Beugung 19
2.6.2 Abbildungprozess 33
2.6.3 Zweistrahlfall und Streifenkontrast 36
2.7 Bildauswertung 37
2.7.1 Verzerrungsanalyse (*SSA*) 38
2.7.2 Finite-Element-Simulationen (FE-Simulationen) 40
2.7.3 Chemische Kompositionsbestimmung (*CELFA*) 41
2.8 Molekülmechanik - *Valence Force Field* (VFF) 45

3 Experimentelle Methoden **49**
3.1 MOVPE und MBE 49
3.1.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) 49
3.1.2 Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) 51
3.2 Strukturelle Untersuchungsmethoden 53
3.2.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM) 53
3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 57
3.3 Probenpräparation 59
3.3.1 Spaltpräparation 59
3.3.2 Präparation dünner Proben mitttels Ar-Ionen 61

4 Optimierung der Probenpräparation **67**
4.1 Neuartige Untersuchungsmethode 68
4.2 Optimierung der Präparationsbedingungen 71
4.3 Finite-Element-Simulationen 74

5 Grenzflächenanalyse mittels HRTEM und AFM **81**
5.1 Korrelation von HRTEM und AFM 81
5.2 Möglichkeiten der HRTEM zur quantifizierten Strukturanalyse . . 90

6 TEM Dunkelfeldanalyse **93**
6.1 Einleitung 93
6.2 Optimierung der Anregungsbedingung unterschiedlicher Reflexe . 94
6.3 DF-TEM Analyse von (GaIn)(NAs) 98
6.4 Modellierung stabiler N-Konfigurationen 107
6.5 Mechanismen zum Auflösen stabiler N-Konfigurationen 110
6.5.1 Motivation 110
6.5.2 Annealing N-haltiger Materialien 110
6.6 Ausblick 115

7 Quantifizierung von III/V Halbleitern **117**
7.1 Einschätzung der quantitativen Analyse 118
7.2 Quantitative Analyse ternärer Materialien 121
7.3 Verfeinerte Strukturfaktorberechnung 128
7.4 Ansätze zur Quantifizierung des quaternären (GaIn)(NAs) 135

8 Zusammenfassung und Ausblick **143**

A Grenzflächenuntersuchung **149**

Literaturverzeichnis **151**

Danksagung **159**

Lebenslauf **161**

Abbildungsverzeichnis

2.1 Direkter (A) und indirekter (B) Bandübergang. 7
2.2 Nichtprimitive Einheitszelle der Zinkblendestruktur. 8
2.3 Millersche Indizes im kubischen Kristall. 9
2.4 Kristallwachstum in der MOVPE. 11
2.5 Die drei fundamentalen Wachstumsformen. 13
2.6 Zur Definition von binodaler und spinodaler Kurve. 15
2.7 Tetragonale Verzerrung der Einheitszelle. 18
2.8 Abbildungsmodi in der TEM. 20
2.9 Streuung an einem einzelnen Atom. 22
2.10 Beugung an periodischer Kristallstruktur. 25
2.11 Ewald Konstruktion. 27
2.12 (A) Strukturfaktoren des (002) und des (004)-Strahles gegen (GaIn)As aufgetragen. (B) Normierte Strukturamplitude. 29
2.13 Aufteilung von $\overrightarrow{k}_0$ und $\overrightarrow{k}$ in parallele und senkrechte Komponenten. 31
2.14 Strahlengang im TEM. 34
2.15 Durch Interferenz des (000) Strahles mit dem chemisch sensitiven (002)-Strahl gewonnenes Streifenbild eines (GaIn)As/GaAs-Quantumwells. 37
2.16 Messung von Verschiebungen im Auswerteprogramm DALI. 39
2.17 Bestimmung der geometrischen Phase und der geometrischen Amplitude. 42
2.18 (A) Farbkodierte Darstellung der mit CELFA ermittelten In-Verteilung. (B) In-Konzentrationsprofil. 44
2.19 Bindungswinkel, der von den Atomen i,s,j gebildet wird. 46

3.1 Schema Skizze der MOVPE Anlage Aix200. 50
3.2 Schema Skizze einer MBE Anlage. 52
3.3 Schematischer Aufbau des AFM. 54
3.4 Bildentstehung im AFM. 56
3.5 Schema Skizze des JEM3010 der Firma JEOL. 58
3.6 Spaltprobe 60
3.7 Konfiguration im Elektronenmikroskop. 60
3.8 Präparation von Querschnittsproben (Teil 1). 63

3.9 Präparation von Querschnittsproben (Teil 2). 64

4.1 TEM Defokus Serie von GaAs. 69
4.2 Experimenteller Aufbau: AFM an TEM-Proben. 70
4.3 Probenaufbau 71
4.4 Nicht optimierte Präparation von gitterangepasstem (GaIn)(NAs). 72
4.5 Optimierte Präparation von gitterangepasstem (GaIn)(NAs). . . . 73
4.6 Optimierte Präparation von verspanntem (GaIn)(NAs). 75
4.7 Finite Element Modell der in Abbildung 4.6 dargestellten Probe. . 76
4.8 Topographie der Spaltkante von $(Ga_{0.7}In_{0.3})(N_{0.01}As_{0.99})$. 77
4.9 Optimierte Präparation von Ga(NAs)/GaAs. 78

5.1 AFM-Aufnahmen von inneren GaAs-Grenzflächen. 83
5.2 (A) AFM-Aufnahme einer inneren Grenzfläche und (B) HRTEM-Abbildung eines (GaIn)(NAs)-Quantumwells. 85
5.3 Das Problem der projektiven Darstellung einer Struktur mit Dicke t. 86
5.4 AFM- und HRTEM-Aufnahme einer 120s wachstumsunterbrochenen (GaIn)(NAs)/GaAs-Heterostruktur. 87
5.5 Vergleich des Informationsgehaltes des TEM gegenüber dem AFM. 89
5.6 HRTEM-Aufnahme eines (GaIn)(NAs)/GaAs-QW. 92

6.1 Beugungsbilder einer (GaIn)(NAs)/GaAs-Heterostruktur in unterschiedlichen Projektionsebenen. 95
6.2 Optimale Anregungsbedingung des (002)-Reflexes. 96
6.3 Dunkelfeld-Aufnahmen eines (GaIn)As/GaAs-QWs mit unterschiedlichen Anregungsbedingungen des (002)-Strahles. 96
6.4 Optimale Anregungsbedingung für den (202)-Reflex. 98
6.5 Blochwellen-Berechnungen für den chemisch sensitiven (002)-Reflex. 99
6.6 Blochwellen-Berechnungen für die DF-Intensität des (002)-Reflexes für (GaIn)(NAs). 99
6.7 Dunkelfeldabbildungen eines (GaIn)(NAs)/GaAs-QWs. 101
6.8 Effekt der Verspannung bei Dunkelfeldabbildungen mittels chemisch sensitiver (002)-Reflexe. 101
6.9 g = (002) und g = (202) Dunkelfeldaufnahmen für (GaIn)As/GaAs und Ga(NAs)/GaAs. 103
6.10 g = (202) Dunkelfeldaufnahmen für (GaIn)(NAs)/GaAs mit unterschiedlichen N-Konzentrationen. 104
6.11 Bestimmung des mittleren Abstandes zwischen zwei Verspannungsfeldern. 105
6.12 Abstand d zwischen den Verspannungsfelder aufgetragen gegen die N-Konzentration in $(Ga_{0,7}In_{0,3})(N_xAs_{1-x})$. 106

6.13 Dunkelfeldaufnahme mit dem verspannungssensitiven (202)-Reflex einer (GaIn)(NAs)-Probe mit $In = 30\%$ und $N = 1\%$ in Aufsichtsgeometrie. 107
6.14 Verschiedene N-Anordnungen in Ga(NAs). 108
6.15 $g = (202)$ Dunkelfeldaufnahmen eines Ga(NAs)/GaAs QWs (A) vor und (B) nach dem Ausheizschritt. 111
6.16 $g = (002)$ Dunkelfeldaufnahmen eines (GaIn)(NAs)/GaAs QWs (A) vor und (B) nach dem Ausheizschritt. 111
6.17 Darstellung des Platzwechselvorgangs von N und As in quaternärem (GaIn)(NAs) durch thermisches Ausheizen. 113
6.18 N in verschiedenen Ga_xIn_{4-x}-Umgebungen. 114

7.1 $g = (002)$- Dunkelfeldintensität von (GaIn)As normiert auf GaAs als Funktion der Indium-Konzentration. 119
7.2 Dunkelfeldabbildungen mit dem chemisch sensitiven (002)-Reflex von (GaIn)As/GaAs mit variablem In-Gehalt. 119
7.3 Farbkodierte Darstellung der In-Verteilung in einem (GaIn)As/GaAs Quantumwell. 122
7.4 CELFA Analyse der N-Verteilung in einem Ga(NAs) Quantumwell. 124
7.5 Farbkodierte Darstellung des N-Profils eines Ga(NAs) Quantumwells vor und nach einem thermischen Ausheizschritt. 126
7.6 Farbkodierte Darstellung und (002) Dunkelfeldabbildungen eines Ga(NAs) QWs vor und nach dem Ausheizen. 127
7.7 (a) ungestörter GaAs-Kristall, (b) Ga(NAs)-Kristall ohne und (c) inkl. der statischen Verschiebungen der Atome. 129
7.8 $g = (002)$ Dunkelfeldabbildung eines Ga(NAs)/GaAs Quantumwells mit Intensitäts-Scanlinie. 131
7.9 Abhängigkeit der Komposition vom Strukturfaktor für {002}-Reflexe in tetragonal verzerrtem Ga(NAs). 132
7.10 Vergleich des N-Gehalts in Ga(NAs)/GaAs Heterostrukturen aus TEM und XRD Untersuchungen. 133
7.11 Farbkodierte Darstellung des N-Gehalts in quaternärem (GaIn)(NAs) mit $x_{In} = 8\%$ (A) vor und (B) nach einem thermischen Ausheizschritt. (C) Darstellung des integrierten N Profiles aus (A) und (B). 137
7.12 Abhängigkeit der Strukturfaktoren von der Umgebung des Stickstoffs in (GaIn)(NAs). 138
7.13 $g = (002)$ Dunkelfeld-Abbildungen von (GaIn)(NAs)-Solarzellenmaterial (A) vor und (B) nach einem thermischen Ausheizschritt. (C) Vergleich der Dunkelfeldintensitäten von (A) und (B). 139
7.14 $g = (002)$ DF-Abbildungen von (GaIn)(NAs)-Lasermaterial (A) vor und (B) nach einem thermischen Ausheizschritt. (C) Vergleich der Dunkelfeldintensitäten. 139

A.1 Die einzelnen Arbeitsschritte zum Freilegen innerer Grenzflächen von III/V-Halbleiterheterostrukturen. 150

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung der modernen Physik ist in besonderer Weise durch die Erforschung der Eigenschaften von Licht geprägt. Daher war und ist das Erkennen der spezifischen Eigenschaften des Lichtes die Triebfeder für neue Denkweisen in der Physik. Vor allem durch die Entwicklung des *Lasers*[1], speziell des Halbleiterlasers, vorangetrieben, ist es heute möglich, Licht als Werkzeug zu nutzen. Durch vielfältige Anwendungen in bedeutenden gesellschaftlich relevanten Feldern, wie in der Medizintechnik und Biologietechnologie, Information und Kommunikation, Beleuchtung und Energiegewinnung sowie der industriellen Fertigung, sind die optischen Halbleitertechnologien zum Innovationstreiber Nummer Eins geworden. So konnten wichtige Märkte wie Computer und Internet, CD und DVD-Speicher und die moderne Bioanalytik unter anderem durch den Schlüsselfaktor Halbleitertechnologie entstehen. Andere Märkte wie der Automobilbau, die digitale Drucktechnik und die Fertigungsautomatisation haben erheblich davon profitiert.

Die Halbleiterphysik gilt somit als eine der bedeutendsten Technologien des 21. Jahrhunderts. Während sich in der Mikroelektronik mit Silizium das Material, welches technologisch am Besten beherrschbar ist, durchgesetzt hat, spielen in optoelektronischen Bauelementen III/V-Verbindungshalbleiter, die aus Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe zusammengesetzt sind und sich insbesondere dadurch auszeichnen, elektrische Anregungen in Licht umzuwandeln, eine extrem wichtige technische und wirtschaftliche Rolle. Ein enormer Vorteil der III/V-Verbindungshalbleiter gegenüber Silizium ist, dass sie je nach Zusammensetzung eine *direkte Bandlücke*[2] besitzen, welche, in Abhängigkeit von der Konzentration der beteiligten Elemente, fast beliebig variiert werden kann. Daher ist ihr Einsatzgebiet wie oben beschrieben so immens groß. Die optische Datenübertragung nimmt hier eine zentrale Rolle ein, da es in der heutigen Informationsgesellschaft immer wichtiger wird, einen möglichst großen Satz an Informa-

[1] Im Folgenden werden alle erstmalig erwähnten Fachausdrücke sowie anderssprachige Formulierungen *kursiv* gesetzt. *LASER* (engl.): *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* = Lichtverstärkung durch induzierte Strahlungsemission.

[2] Vgl. Kapitel 2.1.

tionen in möglichst kurzer Zeit von A nach B zu übertragen. Um eine höhere Informationsdichte übertragen zu können, werden deshalb in den letzten Jahren zunehmend Glasfaserkabel an Stelle von Kupferkabeln eingesetzt. Da jede optische Datenübertragung in der Regel mit der Umwandlung eines elektrischen in ein optisches Signal beginnt, kommen als Lichtquelle meist Leuchtdioden (*LED*) oder Laserdioden (*LD*) zum Einsatz. Die Dämpfung der übertragenen Signale in einem Glasfaserkabel ist dabei wellenlängenabhängig. Daher werden zur Übertragung die so genannten optischen Fenster im Infraroten bei 850, 1300 und 1550nm genutzt, wo die Dämpfung niedriger als in anderen Wellenlängenbereichen ist. Bei der Entwicklung neuartiger Materialsysteme für Halbleiterlaser, welche genau diese Bedingung erfüllen, ist eine exakt kontrollierte Strukturierung der dabei verwendeten Materialien absolut notwendig.

Zur Herstellung und Entwicklung sogenannter Heterostrukturen, bei denen verschiedene Halbleitermaterialien in meist nur wenige Nanometer dicken Schichten aufeinander abgeschieden werden, dienen Epitaxieverfahren. Durch die Perfektionierung dieser Verfahren in den letzten Jahren, war es möglich, immer reinere Halbleiter mit immer besserer struktureller Qualität herstellen zu können. Allerdings ist nicht nur das Vorhandensein der notwendigen Ausstattung die Voraussetzung dafür, solche Strukturen herzustellen, ausserdem müssen die Mechanismen verstanden werden, welche während des Wachstums ablaufen.

In einer Heterostruktur bedeutet das, die Selbstorganisation der Bausteine der unterschiedlichen Materialien zu verstehen. Eine besondere Herausforderung liegt dabei bei der Charakterisierung von sogenannten *metastabilen Materialsystemen*, welche unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nicht stabil sind und zu Phasenseparationen in ihre stabileren Phasen neigen. Hauptaugenmerk wurde in dieser Arbeit auf die strukturelle Charakterisierung N-haltiger III/V-Halbleiter auf GaAs-Basis, speziell Ga(NAs) und (GaIn)(NAs) gelegt. Die Metastabilität wird bei diesen Strukturen durch den Einfluss des Stickstoffs hervorgerufen, welcher die strukturellen und elektronischen Eigenschaften in entscheidener Weise prägt. Um die innere Struktur und die strukturbildenden Prozesse in Halbleiterheterostrukturen untersuchen und charakterisieren zu können, müssen Methoden angewandt werden, die es erlauben, direkten Zugriff auf das Innere eines Halbleiterkristalls zu gewährleisten.

Integrierende, beugende Methoden, wie zum Beispiel die hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD) oder indirekte, optische Methoden, wie beispielsweise die Photolumineszenzspektroskopie (PL) erfordern eine tiefgreifende Modellierung der physikalischen Prozesse, um aus den Spektren Strukturinformationen zu gewinnen. Der Nachteil hier ist stets, dass in keinem Fall das direkte Abbild der inneren Struktur einer Heterostruktur erhalten wird. Die Rastertunnelmikroskopie (STM) erlaubt zwar, die lokale elektronische Struktur zu messen und so chemische Informationen auf atomarem Niveau zu bestimmen. Allerdings ist der zu untersuchende Bereich auf etwa 100nm begrenzt, was die Charakterisierung von strukturbildenden Prozessen sehr erschwert. Um innere Grenzflächen von

Heterostrukturen mit Hilfe des Rasterkraftmikroskop (AFM) auf großflächigen Skalen von einigen 100μm untersuchen zu können, existiert eine neuartige Methode, welche die nasschemische Präparation einer inneren Grenzfläche mit der darauffolgenden Untersuchung der freigelegten Fläche mit Hilfe des AFM ermöglicht [91], [92], [86], [42]. Jedoch erhält man keinerlei Informationen über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Ober- oder Grenzflächen. Um die Konzentrationsverteilungen der chemischen Kompositionen präzise vermessen zu können, ist zunächst eine räumliche Auflösung auf atomarer Skala notwendig, die dennoch nicht auf einige wenige Nanometer begrenzt ist. Dies wird durch die Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ermöglicht.

Diese Arbeit handelt von der Entwicklung und Anwendung neuer Methoden zur Nano-Material-Analyse von metastabilen N-haltigen III/V Halbleitern auf GaAs-Basis zum Einen mit Hilfe von TEM-Dunkelfeldtechniken und des Weiteren mit Hilfe der Anwendung eines speziellen Auswerteverfahrens (*Digital Analysis of Lattice Images* - DALI), welches von Rosenauer [21] entwickelt wurde, um Konzentrationsprofile in Heterostrukturen messen zu können. In Kapitel 2 werden zunächst die grundlegenden Aspekte der Halbleiterphysik besprochen, welche für das Verständnis der vorliegenden Arbeit unabdingbar sind. Das Ziel der Promotionsarbeit wird von der Charakterisierung verschiedener N-haltiger III/V-Halbleiter mit dem TEM gebildet. Daher wird auf die Besprechung der Elektronenbeugung an Kristallen, sowie auf die Möglichkeiten für die quantitative Analyse von TEM-Bildern besonders detailliert eingegangen. Kapitel 3 bildet die Beschreibung der Wachstumsapparaturen sowie die der eingesetzten Untersuchungsverfahren wie AFM und TEM. Das Kapitel schliesst mit der Beschreibung der unterschiedlichen Präparationsarten für TEM-Proben.

Die Basis aller in der TEM charakterisierten Materialsysteme und deren spätere Interpretation bildet die Probenpräparation. Daher muss sie von höchster Qualität sein und darf weder präparations- noch materialbedingte Dickenfluktuationen im elektronentransparenten Bereich aufweisen. In Kapitel 4 wird eine neue Methode eingeführt, welche die direkte Charakterisierung der elektronentransparenten Bereiche von TEM Proben mit Hilfe des AFM ermöglicht. Dadurch ist es nicht nur möglich, Aussagen über die Qualität der präparierten Bereiche zu machen, sondern auch durch den Vergleich mit Finite Element (FE) Simulationen, den Grad der Relaxation hochverspannter Materialsystem von extrem dünnen Proben zu bestimmen. Die in diesem Kapitel ermittelten Präparationsbedingungen sind von enormer Wichtigkeit und bilden den Ausgangspunkt aller in dieser Arbeit mit dem TEM untersuchten Schichtsysteme. In Kapitel 5 werden die Vor- und Nachteile der HRTEM gegenüber AFM an inneren Grenzflächen herausgearbeitet und gegenübergestellt. Durch die Kombination beider Messmethoden ist es möglich genauere Aussagen über stukturbildende Prozesse in III/V-Halbleiterheterostrukturen zu treffen, die durch diese Verknüpfung leichter modelliert werden können. Kapitel 6 und 7 bilden den Hauptteil der vorliegenden Arbeit. Zunächst wird in Kapitel 6 eine Methode vorgestellt, die

mit TEM-Dunkelfeldtechniken die Nano-Material-Analyse von N-haltigen Heterostrukturen, (GaIn)(NAs) und Ga(NAs), erlaubt. Mit der hier vorgestellten Methode ist es gelungen nachzuweisen, dass Stickstoff in den vorgegebenen Wachstumsparametern bevorzugt in einer kettenartigen Konfiguration in den <001> Kristallebenen ordnet. Dies führt zu enormen Verspannungsfeldern in den jeweiligen Materialsystemen, welche in entscheidener Weise das weitere Wachstum beeinflussen. Um die Ergebnisse theoretisch zu verifizieren, werden *Valence Force Field (VFF)*-Berechnungen durchgeführt, welche die Berechnung der energetischen Konfiguration von Superzellen mit einer großen Anzahl an Atomen erlauben. Um das inhomogene N-Einbauverhalten beurteilen zu können, steht die Quantifizierung der Materialsysteme (GaIn)As, Ga(NAs) und (GaIn)(NAs) mit dem DALI-Auswerteverfahren im Mittelpunkt des 7.Kapitels. In diesem Verfahren werden allerdings Näherungen benutzt, welche auf Strukturfaktoren beruhen, die von Doyle und Turner [80] in der Näherung isolierter Atome mittels Hartree Fock Rechnungen bestimmt wurden. Dabei wird die reale Elektronenverteilung im Festkörper sowie die lokale Atomanordnung vernachlässigt. Gerade der eingebaute Stickstoff aber bewirkt eine sehr große lokale, nicht tetragonale Verzerrung des Kristalls, was einen erheblichen Einfluss auf die Strukturfaktoren und somit auf die exakte Quantifizierung der jeweiligen Materialsysteme hat. Aus diesem Grund werden verfeinerte Strukturfaktorberechnungen für N-haltige Materialien vorgestellt, welche eine realistischere Quantifizierung erlauben. Die Zusammenfassung und der Ausblick in Kapitel 8 schließen die Arbeit ab.

Die vorliegende Arbeit wurde am Zentralen Materiallabor (ZML) des Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW) und dem Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg im Rahmen der DFG-Forschergruppe 483 *„Metastable Compound Semiconductor Systems and Heterostructures“* und des Europäischen Graduiertenkollegs *„Electron-Electron Interactions in Solids“* erstellt. Die Zusammenarbeiten mit den Arbeitsgruppen der Professoren Gerthsen (Technische Universität Karlsruhe) und Rosenauer (Universität Bremen), welche auf die quantifizierte Analyse von Halbleiterheterostrukturen mittels der Transmissionselektronenmikroskopie spezialisiert sind, haben unter anderem zum Erfolg der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Die Diskussion der physikalischen Grundlagen in diesem Kapitel ist zum Verständnis der vorliegenden Arbeit unabdingbar. Zunächst werden die in dieser Arbeit untersuchten III/V-Verbindungshalbleiter und deren Kristallstruktur angesprochen. Da es sich dabei um teilweise hochverspannte *Heterostrukturen*, das sind Schichtfolgen aus verschieden epitaktisch aufeinander abgeschiedenen Halbleitermaterialien mit nahezu abrupten Grenzflächen, handelt, wird kurz in die Elastizitätstheorie eingeführt. Den Hauptteil der Arbeit bildet die Charakterisierung der unterschiedlichen Materialsysteme mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Aus diesem Grund widmet sich dieses Kapitel etwas ausführlicher der Theorie der Elektronenbeugung an Kristallen, sowie den Möglichkeiten für die quantitative Analyse von TEM Bildern. Den Abschluss des Kapitels bildet die Einführung in die *Valence Force Field*-Methode, welche als Methode zur Berechnung von Kraftfeldern in Festkörpern bei der Simulation von Materialeigenschaften benutzt wird.

2.1 III/V-Halbleiter

Abgesehen von den reinen Elementhalbleitern Si und Ge, sind die meisten Halbleiter binäre Verbindungen aus einem p-wertigen und einem $(8-p)$-wertigen Element. Sie werden nach den Wertigkeiten bzw. nach den Spalten des Periodensystems klassifiziert, aus denen die Elemente stammen. Zum Beispiel ist ZnS ein II/VI-Halbleiter, GaAs ein III/V-Halbleiter und Si/C ein IV/IV-Halbleiter. Ursprünglich wurde der Begriff Halbleiter eingeführt, um Stoffe zu beschreiben, deren spezifische Leitfähigkeit zwischen der der Metalle und der der Isolatoren liegt, also im Bereich zwischen 10^2 und $10^{-9}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Eine genauere Definition lautet: Halbleiter sind Festkörper, die bei tiefer Temperatur isolieren, bei höheren Temperaturen jedoch messbare elektronische Leitung besitzen[1].

Bei dem Elementhalbleiter Si sind die Atome im Kristall sp^3-hybridisiert und bilden jeweils vier kovalente Bindungen zu den nächsten Nachbarn aus. Auch in

den oben angesprochenen Verbindungshalbleitern erfolgt eine sp^3-Hybridisierung der Atomorbitale, so dass jedes Atom vier kovalente Bindungen mit seinen nächsten Nachbarn eingeht. Je weiter die Atome von der vierten Hauptgruppe entfernt liegen, desto polarer sind die Bindungen und desto stärker ist der ionische Charakter der Bindungen.

Die räumlich periodische Anordnung der Atome auf den Gitterplätzen der Kristallstruktur hat auf Seiten der elektronischen Eigenschaften die Ausbildung von Energiebändern zur Folge. Aus diskreten Enegieniveaus der einzelnen Atome werden durch Überlappung der Wellenfunktionen der Elektronen sogenannte Energiebänder. Als Folge des gitterperiodischen Potentials entsteht eine Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor $\overrightarrow{k}$ der Elektronen. Das Schema der Energiezustände für Elektronen ist recht einfach: Ein Valenzband ist vom Leitungsband durch eine verbotene Zone mit der Breite E_g getrennt. Dieser energetisch verbotene Bereich wird als Energie- oder Bandlücke bezeichnet. Sie bestimmt die optischen und elektronischen Eigenschaften. Bei $T = 0$ ist das Valenzband voll mit Eektronen besetzt, das Leitungsband ist leer. Das heisst, die Fermienergie E_F liegt in der verbotenen Zone. Wird bei $T = 0$ an einen Halbleiter (oder Isolator) eine Spannung angelegt, so können die Elektronen des voll besetzten Valenzbandes keinen Impuls aufnehmen, da kein freier Endzustand im Valenzband vorhanden ist. Es liegt keine Leitung vor. Um Leitfähigkeit zu erzeugen, muss zuerst thermisch oder optisch ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Der Ladungsträger kann nun im Leitungsband beliebig Impuls aufnehmen und somit elektrische Leitfähigkeit ermöglichen.

Halbleiter werden von Isolatoren durch die Größe der Bandlücke unterschieden. Als Halbleiter werden typischerweise Materialien bezeichnet, die eine Bandlücke von $E_G = 0 - 3,5eV$ besitzen. Isolatoren besitzen eine Bandlücke von $E_G > 3,5eV$. Bei Metallen berühren oder überlappen sich die Bänder in der Nähe des Ferminiveaus. Das bedeutet, hier sind genügend freie Zustände vorhanden, die eine elektrische Leitfähigkeit auch ohne thermische oder optische Anregung ermöglichen. Wenn das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum denselben Kristallimpuls aufweisen, also das Leitungsbandminimum direkt oberhalb des Valenzbandmaximum liegt, dann ist die Rede von *direkten* Halbleitern. Liegen die Extrema bei unterschiedlichen Kristallimpulsen, werden die Halbleiter *indirekt* genannt (Abbildung 2.1). Optische Übergänge, also die Anregung eines Elektron-Loch-Paares durch Absorption eines Photons oder die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares unter Aussendung eines Photons, sind direkte Übergänge. Diese führen im $E(\overrightarrow{k})$-Diagramm (Abbildung 2.1) senkrecht nach oben. Übergänge mit unterschiedlichen $\overrightarrow{k}$-Werten sind aus Gründen der Impulserhaltung nur mit Hilfe eines Quasiimpulsteilchens, eines Phonons (geringe Energie, großer Impuls), möglich. Dies sind indirekte Übergänge. Auf Grund der Mitwirkung eines Phonons, ist die Übergangswahrscheinlichkeit für indirekte Übergänge viel geringer als für direkte. Ein Beispiel für einen direkten Halbleiter

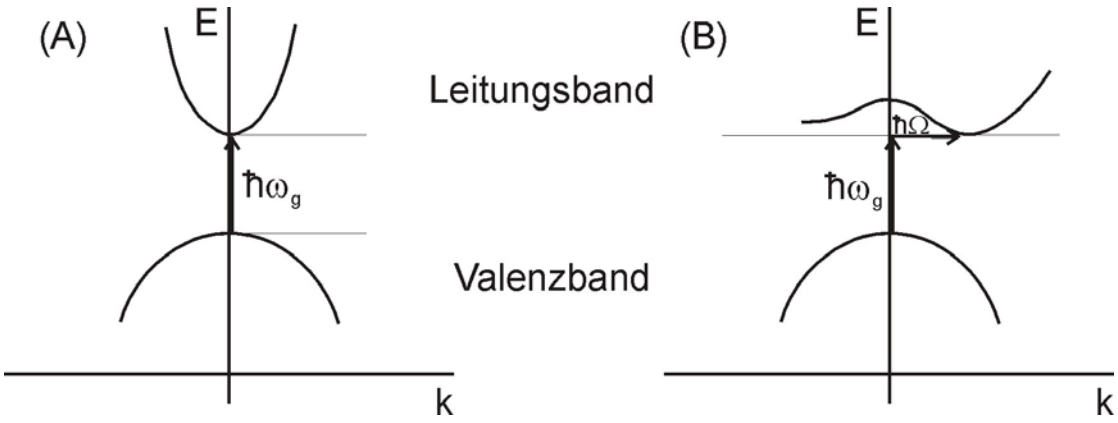

Abbildung 2.1: Direkter (A) und indirekter (B) Bandübergang.

ist GaAs. Ein Vertreter für indirekte Halbleiter ist beispielsweise GaP.

2.2 Kristallstruktur

Ein Kristall ist ein Festkörper, dessen mikroskopische Struktur durch eine dreidimensional-periodische Wiederholung einer Anordnung aus Atomen charakterisiert ist. Ein Kristall besitzt demnach eine wohlgeordnete Struktur. Die Periodizität der atomaren Anordnung bedingt die makroskopischen Eigenschaften der Kristalle. Der Großteil der III/V-Halbleiter kristallieren in der Zinkblendestruktur [2]. Die Metallatome (Al, Ga, In) sitzen auf einem kubisch flächenzentriertem Untergitter mit der Gitterkonstante a. Die Nichtmetallatome (N, P, As, Sb) sitzen ebenfalls auf einem kubisch flächenzentriertem Untergitter, welches um ein Viertel der Raumdiagonalen gegenüber dem Metallatomuntergitter verschoben ist (Abbildung 2.2).

Ein idealer Kristall baut sich durch eine unendliche Wiederholung identischer Struktureinheiten im dreidimensionalen Raum auf. Die Struktur eines jeden Kristalls wird durch ein Gitter beschrieben, dessen Gitterpunkte eine Gruppe von Atomen zugeordnet wird. Die Gruppe wird *Basis* genannt. Diese wiederholt sich im Raum und bildet so die Kristallstruktur, so dass gilt: $Gitter + Basis = Kristallstruktur$. Die Begrenzungskanten der Elementarzelle definieren ein Koordinatensystem, welches nicht unbedingt orthogonal sein muss. Die Kantenlänge der Elementarzelle, welche mit den entsprechenden Periodenlängen in den verschiedenen Raumrichtungen übereinstimmen, werden Gitterkonstanten a_i, $i = 1, 2, 3$ genannt. Die Elementarzelle wird durch drei Vektoren $\overrightarrow{a}_1$, $\overrightarrow{a}_2$, $\overrightarrow{a}_3$ aufgespannt, welche die Basisvektoren der Einheitszelle bilden. Für beliebige Eigenschaften f des Kristalls lautet die Perioditzitätsbedingung:

$$f(\overrightarrow{r}) = f(\overrightarrow{r} + \overrightarrow{R}) \tag{2.1}$$

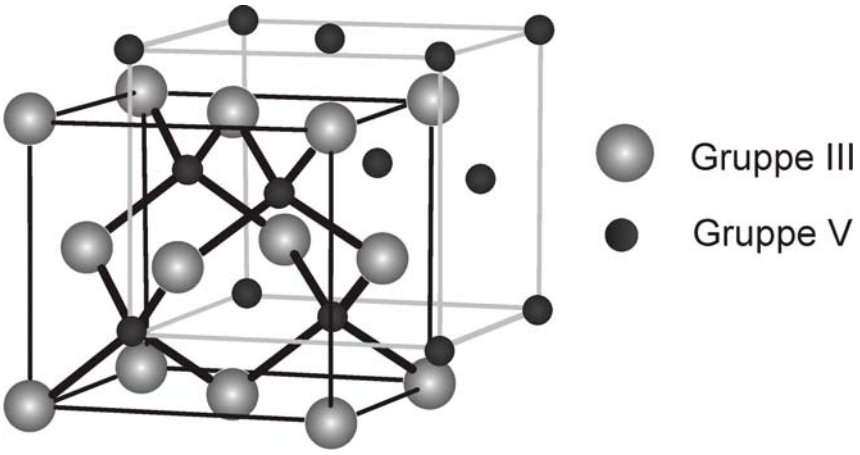

Abbildung 2.2: Nichtprimitive Einheitszelle der Zinkblendestruktur.

$\overrightarrow{R}$ ist dabei ein Gittervektor, der durch Linearkombination der Basisvektoren definiert ist:

$$\overrightarrow{R} = u\overrightarrow{a}_1 + v\overrightarrow{a}_2 + w\overrightarrow{a}_3 \text{ mit } u, v, w \in \mathbf{N} \tag{2.2}$$

Zu jedem Kristallgitter lässt sich ein reziprokes Gitter

$$\overrightarrow{g} = h\overrightarrow{b}_1 + k\overrightarrow{b}_2 + l\overrightarrow{b}_3 \text{ mit } h, k, l \in \mathbf{N} \tag{2.3}$$

durch

$$\overrightarrow{b}_i = \frac{\overrightarrow{a}_j \times \overrightarrow{a}_k}{(\overrightarrow{a}_1 \times \overrightarrow{a}_2) \cdot \overrightarrow{a}_3}, \qquad i, j, k \text{ zyklisch} \tag{2.4}$$

definieren. Hierbei stellen die Vektoren $\overrightarrow{b}_j$ die Basisvektoren des reziproken Gitters dar. Für ein Gitter mit Zinkblendestruktur spannen diese Vektoren ein raumzentriertes Gitter im reziproken Raum auf. Für die Basisvektoren des reziproken Gitters und des Gitters im Ortsraum gilt

$$\overrightarrow{a}_i \cdot \overrightarrow{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \text{ mit } i, j = 1, 2, 3, \tag{2.5}$$

wobei $\delta_{ij} = 1$,für $i = j$ und $\delta_{ij} = 0$, für $i \neq j$.

Ein Beugungsbild eines Kristalls ist die Darstellung des reziproken Gitters des Kristalls. Ebenen werden normalerweise über die Angabe des Ebenennormalenvektors spezifiziert. Mit Hilfe des reziproken Gitters existieren zu jeder Kristallebene Vektoren des reziproken Gitters, welche senkrecht zu dieser Ebene stehen. Damit eine Ebene eindeutig bezeichnet werden kann, wird der kürzeste aller dieser Gittervektoren gewählt. Dies sind die Koordinaten h, k, l des reziproken Gittervektors. Sie werden *Millersche Indizes* genannt (Abbildung 2.3). (hkl) können eine einzige Ebene oder eine Schar paralleler Ebenen bezeichnen. Schneidet eine Ebene eine Achse auf der negativen Seite des Ursprungs, so ist der zugehörige Index negativ. Dies wird durch ein Minuszeichen über dem Index angegeben: $(\overline{h}kl)$.

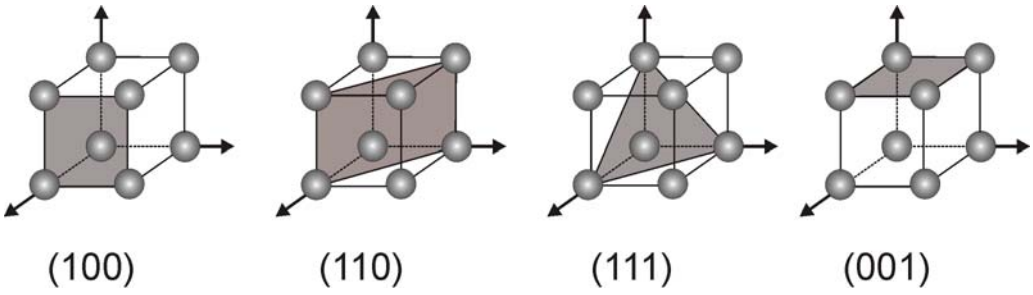

Abbildung 2.3: Die Millerschen Indizes wichtiger Gitterbenen im kubischen Kristall.

Die Würfeloberflächen eines kubischen Kristalls sind (100), (010), (001), $(\overline{1}00)$, $(0\overline{1}0)$ und $(00\overline{1})$. Ebenen, die aus Symmetriegründen gleichwertig sind, werden kollektiv mit $\{100\}$ adressiert. Die Indizes $[uvw]$ einer Richtung im Kristall sind die drei kleinsten ganzen Zahlen, die das gleiche Verhältnis wie die achsialen Komponenten eines Vektors in der gewünschten Richtung haben. Im kubischen Kristall steht die Richtung $[hkl]$ immer senkrecht auf der Ebene (hkl) mit denselben Indizes. Man bezeichnet mit $\langle hkl \rangle$ alle äquivalenten Richtungen $[hkl]$.

Wenn je eines der beiden Untergitter ausschließlich von Atomen einer Sorte (Sorte A, bzw. Sorte B) besetzt sind, so spricht man von einer binären Halbleiterverbindung AB. Ternäre Materialien werden Verbindungen genannt, bei denen ein Anteil x der Atome auf einem der Untergitter durch Atome einer Sorte B statistisch ersetzt sind. Dabei wird in einem ternären Verbindungshalbleiter $A_xB_{1-x}C$ mit x die Konzentration der Atomsorte A bezeichnet. Die Gitterkonstante a_{ABC} der ternären Verbindung kann zwischen den Gitterkonstanten der zugehörigen Verbindungen a_{AC} und a_{BC} nach dem Vegard'schen Regel [3]

$$a_{(A_{1-x}B_xC)} = (1-x)a_{(AC)} + xa_{(BC)}) \tag{2.6}$$

linear interpoliert werden.

Für quaternäre Materialien, also Materialien bei denen zusätzlich beispielsweise ein Anteil y der Atome auf dem anderen Untergitter durch Atome einer Sorte D statistisch ersetzt sind gilt nach Vegard:

$$\begin{aligned} a_{\ (A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y)} \ = \ & (1-x)\ (1-y)\ a_{(AC)} \\ & + x\ (1-y)\ a_{(BC)} \\ & + (1-x)\ ya_{(AD)} \\ & + xya_{(BD)}. \end{aligned} \tag{2.7}$$

2.3 Kristallwachstum

Es eröffnen sich sehr interessante Eigenschaften und Möglichkeiten, wenn Materialien gleicher Gitterkonstante, aber unterschiedlicher Bandlückenenergie kombiniert werden, d.h. in Form dünner Schichten nacheinander abgeschieden werden. Moderne Epitaxieverfahren[1] wie die Metallorganische Gasphasen-Epitaxie *(MOVPE)* oder die Molekularstrahl-Epitaxie *(MBE)* erlauben das Abscheiden solcher extrem dünner Halbleiterschichten mit bester Kristallqualität, exzellenter Flächenhomogenität und hervorragender Reproduzierbarkeit. Diese Schichtfolgen unterschiedlicher Halbleitermaterialien mit nahezu abrupten Grenzflächen werden *Heterostrukturen* genannt. Die Voraussetzung, um einkristalline Halbleiterfilme zu erhalten ist, dass die aufeinander abgeschiedenen Materialien annähernd die gleiche Gitterkonstante besitzen ($\frac{\Delta a}{a} < 1 - 2\%$). Wird diese Voraussetzung nicht erfüllt, werden verspannte Schichten erzeugt, welche je nach Stärke der Verspannung bereits nach wenigen Atomlagen z.B. unter der Ausbildung von Versetzungen relaxieren [4].

Zu den bedeutendsten Methoden gehören die Molekularstrahl-Epitaxie (*Molecular Beam Epitaxy* = MBE), die Flüssigphasen-Epitaxie (*Liquid Phase Epitaxy* = LPE) und die Metallorganische Gasphasenepitaxie (*Metalorganic Vapor Phase Epitaxy* = MOVPE). Die MBE und MOVPE erlauben die Herstellung äußerst dünner (nur einige Monolagen dicke) Kristallschichten, genannt Quantenfilme, mit atomar abrupten Materialübergängen in hervorragender Qualität. Im Gegensatz zur MBE und MOVPE handelt es sich bei der LPE um ein Wachstumsverfahren, bei dem das Kristallwachstum nahezu am thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet. Dies erlaubt also nur die Herstellung von sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mischkristallsystemen. Bei der MBE bzw. der MOVPE handelt es sich dagegen um Nicht-Gleichgewichts-Wachstumsverfahren, die die Herstellung auch von metastabilen Materialien ermöglichen.

Wir betrachten im Folgenden das Wachstumsverfahren der MOVPE, da zur Herstellung der Proben die in dieser Arbeit gezeigt werden, hauptsächlich dieses Verfahren benutzt wurde. Eine ausführliche Behandlung findet sich in Stringfellow [5]. In Abbildung 2.4 ist der Wachstumsprozess für die MOVPE schematisch dargestellt. Die Ausgangssubstanzen werden in Form von metallorganischen Verbindungen in einem laminaren Gasstrom (mit einer Geschwindigkeit von ca. 1m/s) eines inerten Trägergases (H_2) über das einkristalline, auf typischerweise 500 bis 750°C geheizte Substrat geleitet. Der laminare Gasstrom und die hohe Geschwindigkeit dienen dazu, die Konzentration der Reaktanden konstant und homogen über dem Substrat zu halten und ausserdem die Realisierung von scharfen Grenzflächen in einer Heterostruktur zu gewährleisten. Über dem Substrat bildet sich eine quasistationäre Gasschicht aus, durch die der Stofftransport mittels Diffusi-

[1] Epitaxie: (griechisch) epi: auf; taxis: Ordnung. Das bedeutet, dass die abgeschiedene Schicht die kristalline Ordnung des Substratmaterials einnimmt.

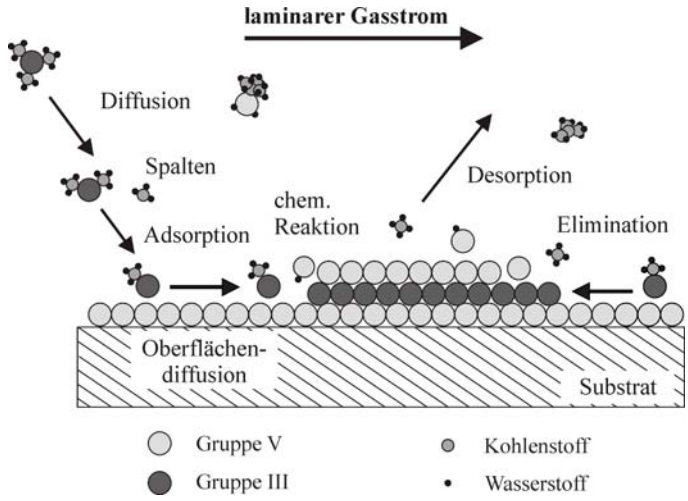

Abbildung 2.4: Kristallwachstum in der MOVPE.

on erfolgt. Die Reaktionen in diesem Bereich, also nahe und auf der Oberfläche des Substrates, beeinflussen das Wachstum. Durch die hohe Substrattemperatur werden die Ausgangsverbindungen in diesem Gasraum über dem Substrat gespalten. Auf dem Substrat angekommen, werden die Moleküle adsorbiert, und es kann eine weitere durch das Substrat katalysierte Zerlegung stattfinden. Thermisch aktiviert, diffundieren die Teilchen auf der Oberfläche bis zum Einbau (Nukleation). Die noch vorhandenen Wasserstoff- bzw. Alkylreste werden abgespalten, reagieren zu stabilen Produkten und desorbieren von der Wachstumsoberfläche. Im Idealfall wird der Kristall in dieser Weise atomlagenweise aufgebaut. Auf Grund der Möglichkeit, sehr schnell die Gaszusammensetzung über dem Substrat ändern zu können, können abrupte Grenzflächen erreicht werden.

Ein sehr wichtiger Punkt ist, dass sich Kristalloberflächen erheblich vom Innern eines Kristalls unterscheiden. An der Oberfläche eines Kristalls befinden sich ungesättigte Bindungen *(dangling bonds)*. Diese ungesättigten Bindungen sind energetisch sehr ungünstig. Eine Möglichkeit der Absenkung der Oberflächenenergie dieser Bindungen besteht darin, dass zwei Oberflächenatome ein bindendes Orbital bilden *(Dimere)*. Die Dimere führen zu einer Veränderung der Bindungsenergie auf der Oberfläche. Der Haftkoeffizient wird vom Gitterplatz abhängig und die Desorption verschiedener Atome wird möglich. Die Kombinationen aus freien Atomplätzen und Dimeren auf einer Oberfläche werden *Oberflächenrekonstruktionen* genannt. Da eine Oberfläche mehrere Symmetrien formen kann, werden die Oberflächenrekonstruktionen durch die Symmetrie der Oberflächeneinheitszelle beschrieben. Die Ausdehnung einer solchen Rekonstruktionselementarzelle ist ein Vielfaches der Gitterkonstanten a. Durch die Rekonstruktion wird der Wachstumsoberfläche eine Symmetrie und Anisotropie aufgeprägt, die sich in der Struktur von inneren Grenzfläche und von Oberflächen wiederspiegeln

und einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Kristalls haben kann [6], [7].

Anders als die LPE sind MBE und MOVPE Nichtgleichgewichtsprozesse, denn der in der Gasphase zur Verfügung gestellte Partialdruck der Ausgangssubstanzen ist bei typischen Wachstumsbedingungen viel größer als der Gleichgewichtspartialdruck der jeweiligen Elemente über dem entstehenden Kristall. Das bedeutet, dass die Oberflächenreaktionen schnell und die Wachstumsgeschwindigkeit bei normalen Wachstumsbedingungen auf Grund der Diffusion der Ausgangssubstanzen durch die Gasphase zur Oberfläche begrenzt sind. Beim Wachstum von III/V-Verbindungen haben die Gruppe-V-Spezies stets einen höheren Gleichgewichtspartialdruck als die Gruppe-III-Komponenten. Dadurch ist die Desorption der Gruppe-V-Atome von der Oberfläche größer. Die Bezeichnung hierfür ist *inkongruente Verdampfung*. Beim Wachstum ist es deshalb erforderlich, die Gruppe-V-Ausgangsstoffe in einem gewissen Überschuss anzubieten, um diese Desorption zu kompensieren. Dies gilt natürlich auch während einer Wachstumsunterbrechung, um einer Zerstörung des Kristalls entgegenzuwirken. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird durch den während des Wachstums zur Verfügung gestellten Partialdruck der Gruppe-III-Spezies bestimmt. Das V/III-Verhältnis ist definiert als:

$$V/III := \frac{\sum Partialdrücke(Gruppe - V)}{\sum Partialdrücke(Gruppe - III)}. \tag{2.8}$$

Das nötige V/III-Verhältnis ist stark von den Zerlegungseigenschaften der Quellen abhängig. Wie hoch das V/III-Verhältnis gewählt werden muss, um die Desorption ausreichend zu kompensieren, hängt von der Wachstumstemperatur, dem abzuscheidenden Material und den Ausgangsstoffen ab.

Für den Fall, dass die abgeschiedenen Materialien aus mehr als zwei Komponenten bestehen, wie z.B. (GaIn)(NAs), so spielt weiterhin das V/V-Verhältnis für die Zusammensetzung und die Qualität eine wichtige Rolle. In diesem speziellen Falle ist das V/V -Verhältnis:

$$V/V := \frac{p_p(UDMHy)}{p_p(TBAs)} \tag{2.9}$$

Die Zusammensetzung der III-er Seite folgt aus dem Zusammenhang, dass sich die Wachstumsgeschwindigkeit eines ternären Mischkristalls additiv aus den Wachstumsgeschwindigkeiten der binären Komponenten ergibt:

$$v_{gr((A_xB_{1-x})C)} := v_{gr(AC)} + v_{gr(BC)}, \quad mit \;\; x = \frac{v_{gr(AC)}}{v_{gr((A_xB_{1-x})C)}} \tag{2.10}$$

Da das V/III- bzw. V/V-Verhältnis als Partialdruckverhältnisse definiert sind, sagt es noch nichts über die realen Verhältnisse auf der Wachstumsoberfläche aus. Diese werden noch wesentlich durch die thermischen Zerlegungseigenschaften der Quellen beeinflusst. Bei der Verwendung von V-er Quellen mit niedriger

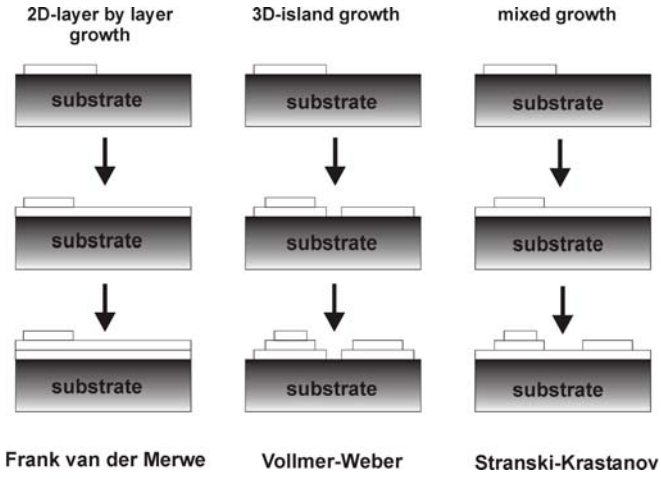

Abbildung 2.5: Die drei fundamentalen Wachstumsformen des Schichtwachstums bei zunehmender Bedeckung.

Zerlegungstemperatur (350°C-500°C) kann man mit nominell niedrigeren V/III-Verhältnissen die gleiche Oberflächenstabilisierung erreichen, wie bei der Verwendung von Quellen, die erst bei höheren Temperaturen (450°C-600°C) hinreichend zerlegt werden. Werden die Wachstumstemperaturen ausreichend hoch gewählt, so dass die Quellen vollständig zerlegt sind, wird die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Diffusion der Reaktanden zum Substrat bestimmt und ist damit weitgehend temperaturunabhängig. Sind die Quellen noch nicht vollständig zerlegt, wird die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Zerlegung bestimmt, und ist daher stark temperaturabhängig. Die Prozessführung ist im zweiten Falle deutlich schwieriger, weshalb man entweder höhere Wachstumstemperaturen oder effizienter zerlegende Quellen bevorzugt.

Abbildung 2.5 zeigt die drei fundamentalen Wachstumsformen basierend auf dem thermodynamischen Verhalten der Grenzschicht. Der aus der Gitterfehlanpassung der aufwachsenden Schicht zum Substrat resultierende Wachstumsmodus ist durch das Verhältnis zwischen der Oberflächen- und der Grenzflächenspannung bestimmt. Bei lagenweisem Wachstum, oder Frank van der Merwe-Wachstum [8],[9] bildet sich zuerst eine vollständige Lage, welche eine Monolage dick ist, aus. Diese Lage entsteht durch das Zusammenwachsen zweidimensionaler Inseln. Erst auf großen geschlossenen Flächen entstehen Wachstumskeime für die nächste Schichtlage. Dieses Wachstum entsteht, wenn die Summe der Grenzflächenenergie des Substrat-Schichtübergangs ΔF_i und der Oberflächenenergie der aufwachsenden Schicht ΔF_e geringer als die der Substratoberflächenspannung ΔF_s ist. Dabei gilt:

$$\Delta F_e + \Delta F_i < \Delta F_s \tag{2.11}$$

Andernfalls ist die Ausbildung einer homogenen Benetzungsschicht energetisch ungünstiger und es kommt zur Ausbildung eines Vollmer-Weber-Inselwachstums

[10]. Hier gilt folgende Energiebilanz:

$$\Delta F_e + \Delta F_i > \Delta F_s \tag{2.12}$$

Bei diesem Wachstumstyp bilden sich auf der Wachstumsoberfläche Inseln aus, die dreidimensional weiterwachsen. Das bedeutet, bis eine vollständig bedeckende homogene Schicht auf dem Substrat entstanden ist, haben sich schon Inseln auf Inseln mit größerer Höhenmodulation gebildet. Der Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus [11] repräsentiert eine Zwischenstufe, bei dem eine verspannt aufwachsende Schicht mit niedriger Grenzflächenenergie zunächst zweidimensional zu wachsen beginnt[2], um dann beim Überschreiten einer kritischen Schichtdicke seine Gesamtenergie durch Ausbildung von einzelnen relaxierten Inseln auf einer dünnen Benetzungsschicht (Dicke = 1 Monolage) abzusenken. Für das Stranski-Krastanov- Wachstum ist die Verspannung der pseudomorph aufwachsenden Schicht (Gitterfehlanpassung) notwendiges Kriterium und damit auch für das Entstehen von Quantenpunkten. Die oben angesprochenen dreidimensionalen Inseln wachsen dabei in ähnlicher Größe und in relativ regelmäßigen Abständen. Daher ist hier die Rede von selbstorganisierter Strukturbildung. Stranski-Krastanov-Wachstum tritt bei der Abscheidung von stark verspannten Schichten auf, zB. InAs auf GaAs. Diese Selbstorganisationseffekte werden durch lateral inhomogene Verspannungsfelder verursacht, welche sich um einen Quantenpunkt herum ausbilden. Unterhalb des Quantenpunktes wird das Substrat lateral verzerrt. Dadurch ändern sich das Diffusionsverhalten der Atome und das chemische Potential von Nukleationsplätzen. Da das Material in den Quantenpunkten seine relaxierte Gitterkonstante annehmen kann, ist die Ausbildung von Quantenpunkten gegenüber der Ausbildung von stark verspannten Quantenfilmen thermodynamisch begünstigt.

2.4 Metastabilität

Epitaxie bedeutet im Grunde die Erzeugung von kontrollierten Phasenübergängen, die zu einem kristallinen Festkörper führen. Das Wachstum der in dem vorangegangenen Kapitel beschriebenen Heterostrukturen ist thermodynanischen Gesetzen unterworfen. Es hat sich gezeigt, dass das kontrollierte Wachstum von Mischkristallen auf bestimmte Kompositionsintervalle beschränkt ist. Wenn man sich außerhalb dieser Materialkonzentrationen bewegt, wird die homogene Mischkristallphase instabil und es entstehen zwei stabile Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung und Kristallstruktur. Allgemein ist dann von *Phasenseparation* die Rede. Dieses Intervall wird auch als Mischungslücke bezeichnet. Die Ausdehnung solcher Mischungslücken ist temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur wird diese Ausdehnung jedoch immer kleiner, bis sie bei der sogenannten

[2] Hier gilt zunächst Energibilanz (2.11) und später Energiebilanz (2.12).

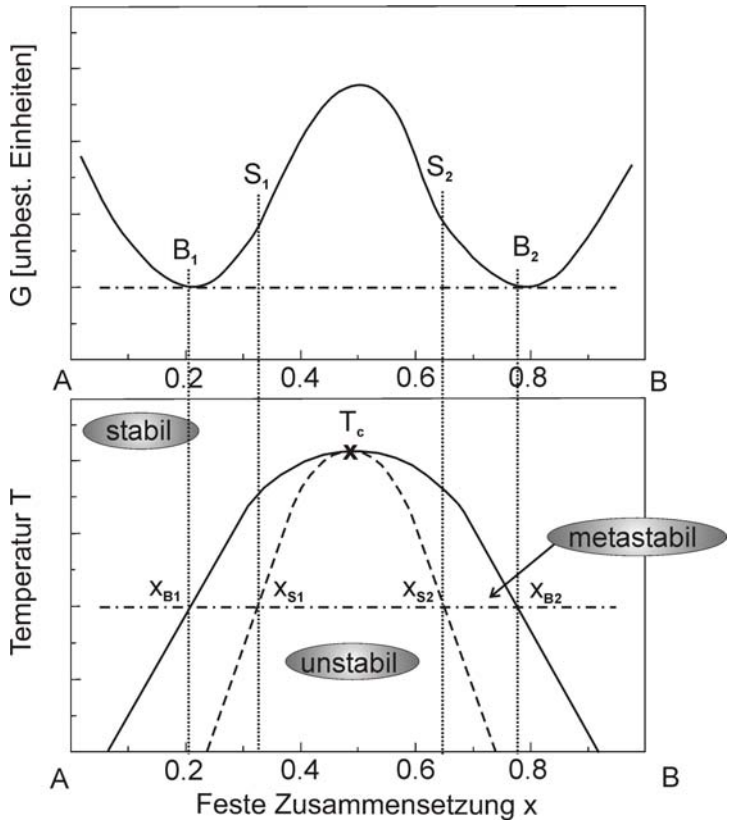

Abbildung 2.6: Zur Definition von binodaler und spinodaler Kurve.

kritischen Temperatur T_c gänzlich verschwindet. Die Mischbarkeit von verschiedenen Materialien wird durch die freie Energie beschrieben, welche durch die *Entropie* S und die *Entalpie* H definiert ist [12]. Stringfellow [13] geht in seinem Ansatz von konstantem Druck innerhalb des Systems aus und legt seinen Berechnungen somit die *Gibbsche freie Energie* G zu Grunde:

$$G = H - TS \tag{2.13}$$

Die Enthalpie H ist dabei:

$$H = E + pV \quad , \tag{2.14}$$

mit der inneren Energie E, Volumen V und Druck des Systems p.

Betrachtet man ein zweiphasiges System, dann besitzt G im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum. Die Gleichgewichtslage ist über die partielle Ableitung von G nach der Teilchenzahl x definiert und wird als *chemisches Potential* μ bezeichnet. Im Gleichgewichtsfall sind daher die chemischen Potentiale von Phase A und Phase B gleich. So gilt:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)^A = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)^B = \mu_B \quad . \tag{2.15}$$

Das obere Diagramm in Abbildung 2.6 zeigt die freie Gibbsche Energie als Funktion der Zusammensetzung. Die Kurve besitzt zwei Wendepunkte S_1 und S_2. Diese Wendepunkte korrespondieren mit der gestrichelten Kurve des unteren Diagramms. Die gestrichelte Kurve wird als *spinodale Kurve* oder *Spinodale* bezeichnet. Innerhalb dieser Kurve ist die Verbindung instabil unter kleinen Änderungen der Zusammensetzung. Mit anderen Worten: In diesem Bereich kann die Verbindung ohne Energieaufwand separieren. Den mathematischen Ausdruck für die Spinodale liefert die zweifache partielle Ableitung von G:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0 \quad . \tag{2.16}$$

Die Punkte B_1, bzw. B_2 sind Minima in der Abhängigkeit der freien Energie von der Zusammensetzung und definiert damit den für das System energetisch günstigsten Zustand. B_1 und B_2 gehören zur durchgezogenen Kurve des unteren Diagramms. Diese Kurve wird als *binodale Kurve* oder *Binodale* bezeichnet. Die Kurve weist drei unterschiedliche Stabilitätsbereiche des Materials in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf. Sie zeigt den *stabilen* Bereich in der Nähe der reinen Komponenten, einen *metastabilen* und einen *instabilen* Bereich. Unter der thermodynamischen Mischungslücke versteht man per Definition den instabilen und metastabilen Bereich, der von der binodalen Kurve begrenzt wird [14]. Außerhalb der binodale Kurve liegt der stabile Bereich. Das bedeutet, dass die Materialkomponenten vollständig mischbar sind. Der Bereich zwischen den Punkten S_1 und S_2 (bzw, innerhalb der Spinodalen, also zwischen den Punkten x_{S1} und x_{S2}) ist thermodynamisch instabil. Es kommt zur spontanen Entmischung, da schon kleine Änderungen in der Zusammensetzung zur Verringerung der freien Gibbschen Energie führen. Zwischen B_1 und S_1 sowie zwischen S_2 und B_2 (also der Bereich zwischen der Binodalen und der Spinodalen) liegt der metastabile Bereich. Hier kann durch Entmischung die freie Gibbsche Energie verringert werden. Allerdings ist eine Aktivierungsenergie für die Entmischung notwendig, da zunächst ein Zwischenzustand mit erhöhter freier Energie eingenommen werden muss, um den energetisch tiefsten Zustand zu erlangen. Die Punkte B_1 und B_2 stellen dabei die Zusammensetzungen dar, in welche sich das Materialsystem entmischt. Der für die Diskussion dieser Arbeit interessante Bereich, ist die Region, welche den metastabilen Bereich charakterisiert.

Oberhalb der kritischen Temperatur T_c existiert keine Mischungslücke mehr. Sie legt die Temperatur fest, für die eine Verbindung vollständig mischbar ist. Der kalkulierte Wert für Ga(NAs) für Tc, für die $T_C \sim (\Delta a)^2$ gilt, liegt oberhalb von 10000K [15]. Es ist unmöglich diese Kristalle im stabilen Bereich des Phasendiagramms herzustellen. Aus diesem Grund sind niedrige Abscheidebedingungen und extreme Nichtgleichgewichtsbedingungen notwendig, um metastabile Verbindungen realisieren zu können.

2.5 Elastisches Verhalten von Kristallen

In der Entwicklung der Halbleiter haben die bereits erwähnten Heterostrukturen eine immense Bedeutung. Wenn zwei Materialien mit unterschiedlicher Gitterkonstante a_s (Gitterkonstante des Substratmaterials) und a_e (Gitterkonstante der epitaktisch aufgebrachten Schicht) aufeinander abgeschieden werden, dann wird das aufwachsende Material senkrecht zur Wachstumsrichtung biaxial verspannt. Man spricht dabei von *tetragonaler Verzerrung* (Abbildung 2.7). In dieser Arbeit wird des Öfteren von *makroskopischer Verspannung* die Rede sein. Damit wird die Größe bezeichnet, die lateral homogen durch die tetragonale Verzerrung des Gitters hervorgerufen wird. Für den Fall, dass die relaxierte Gitterfehlanpassung

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{(a_e - a_s)}{a_s} \tag{2.17}$$

nicht zu groß ist, so passt sich die Einheitszelle der epitaktische aufgebrachten Schicht parallel zur Substratoberfläche der Gitterkonstanten des Substratmaterials an. Die Rede ist hier von *pseudomorphem* Wachstum der epitaktischen Schichten auf dem Substrat. Bei der tetragonalen Verzerrung bleiben die Gitterebenenabstände a_e^* und b_e^* der epitaktisch aufgebrachten Schicht gleich der Gitterkonstante des Substratmaterials a_s. Lediglich der Gitterebenenabstand in Wachstumsrichtung c_e^* verändert sich gegenüber der unverspannten Gitterkonstanten c_e.Um den Gitterebenenabstand in Wachstumsrichtung c_e zu berechnen, wird die Spannung S_{ij} und die elastische Verformung ϵ_{ij} definiert. Greift eine Kraft F_i an einer Fläche A_j eines Volumenelementes an, so wirkt auf das Volumenelement eine Spannung S_{ij}. Die Spannung S_{ij} wird definiert durch:

$$S_{ij} = \frac{F_i}{A_j}. \tag{2.18}$$

Analog zu der Spannung kann auch die elastische Verformung der Einheitszelle definiert werden. Auf diese Weise können insgesamt 18 Einzelspannungen bzw. 18 Einzelverformungen der Einheitszelle für die 6 Würfelseiten abgeleitet werden. Im statischen Fall dürfen keine resultierenden Kräfte vorhanden sein. Das bedeutet, dass Normalspannungen und Scherspannungen bzw. Verzerrungen und Scherungen an gegenüberliegenden Seiten, gleich sind. D.h. die Anzahl der unabhängigen Spannungen und Verformungen wird somit auf sechs reduziert. Durch das Hooksche Gesetz ist allgemein der Zusammenhang zwischen der Spannung S_{ij} und der Verzerrung ϵ_{kl} gegeben:

$$S_{ij} = \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl}\epsilon_{kl}, \qquad i,j,k,l \in \{1,2,3\}. \tag{2.19}$$

Dabei sind C_{ijkl} die Elastizitätmodule. Nach dem Voigtschen Indizierungsschema, nach dem je einem Indexpaar i, j eine Zahl von 1 bis 6 zugeordnet wird, lassen sich

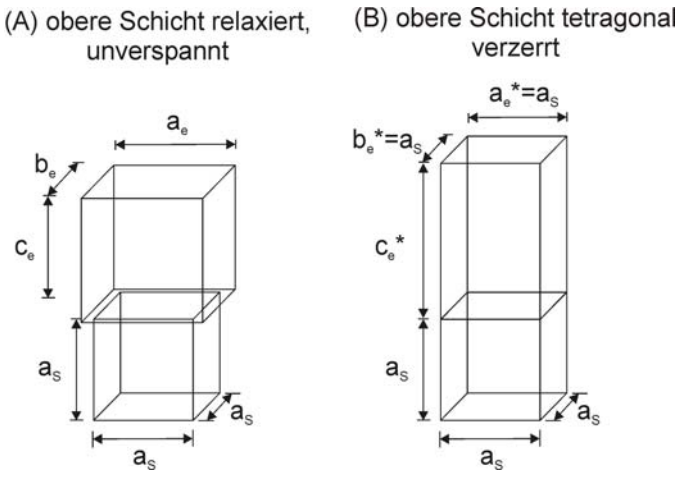

Abbildung 2.7: Tetragonale Verzerrung der Einheitszelle bei kompressiv verspannt aufgewachsener Epitaxieschicht.

die Spannungen und Verformungen aufgrund der oben beschriebenen Symmetrien durch einen 6 dimensionalen Vektor darstellen. Die Zuordnung erfolgt nach dem Schema:

$$\begin{array}{llll} 11 \rightarrow 1 & 23,32 \rightarrow 4 & & \\ 22 \rightarrow 2 & 13,31 \rightarrow 5 & \text{wobei} & S_{ij} \rightarrow S_k \text{ und } \epsilon_{ij} \rightarrow \epsilon_k \\ 33 \rightarrow 3 & 12,21 \rightarrow 6 & & \end{array} \tag{2.20}$$

Durch die Indizes 1,2,3 werden Normalspannungen und Verzerrungen, durch die Indizes 4,5,6 Scherspannungen und Scherungen beschrieben. In der abkürzenden Notation wird aus aus dem elastischen Tensor ein 6x6-symmetrischer Tensor mit maximal 21 unabhängigen Komponenten. Durch die Kristallsymmetrie wird die Zahl der unabhängigen Komponenten weiter reduziert. Bei kubischen Kristallen gibt es nur drei unabhängige Komponenten des elastischen Tensors. Der elastische Tensor besitzt folgende Form:

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \tag{2.21}$$

Für einen kubischen Kristall muss der elastische Tensor diese Form haben. Die drei kubischen Achsen sind gleichwertig. Deshalb müssen die Diagonalkomponenten für Scherungen und Normalverformungen jeweils gleich sein ($c_{11} = c_{22} = c_{33}$ und $c_{44} = c_{55} = c_{66}$). Aus einer Scherung um eine Achse können keine Kräfte entstehen, die eine Scherung um eine andere kubische Achse bewirken (also $c_{45} = 0$, usw.). Des Weiteren kann aus einer Scherung keine Normalspannung entstehen

Materialsystem	$c_{11}[10^{10}Pa]$	$c_{12}[10^{10}Pa]$	$c_{44}[10^{10}Pa]$	$a[\mathring{A}]$
GaAs[16]	11.9	5.38	5.95	5.6563
GaN (kubisch)[17]	2.96	1.54	2.06	4.52
InAs[18]	8.33	4.53	3.96	6.0584
InN (kubisch)[17]	1.84	1.16	1.77	4.98

Tabelle 2.1: Elastische Konstanten einiger III/V-Halbleiter.

(also $c_{14} = 0$, usw.) und die Querkräfte senkrecht zur Richtung einer Dehnung müssen isotrop sein ($c_{12} = c_{13}$, usw.) [96]. In Tabelle 2.1 sind die in dieser Arbeit gebrauchten elastischen Konstanten einiger III/V-Halbleiter tabellarisch zusammengefasst.

2.6 Grundlagen der Elektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie stellt die zentrale Charakterisierungsmethode der vorliegenden Arbeit dar. Sie ist bestens dafür geeignet die atomare Struktur anorganischer, aber auch organischer Materialien mit hoher lateraler Auflösung zu untersuchen. Die geringe Wellenlänge der Elektronen ermöglicht dabei eine laterale Auflösung bis zu atomaren Dimensionen. Dabei ist es nicht nur möglich, qualitative Aussagen über die vorliegende Schichtstruktur zu machen, sondern auch chemische Konzentrationsprofile, d.h. die quantitative Analyse des Materialsystems mit atomarer räumlicher Auflösung zu bestimmen. Konzentrationen können aus TEM-Bildern unter anderem durch Verzerrungsanalyse *SSA (strain state analysis)*[19],[22],[21],[23] und *CELFA (composition evaluation of lattice fringe analysis)*[20],[21] bestimmt werden. Diese beiden Verfahren sind in der Bildauswertesoftware *DALI (digital analysis of lattice images)* [22] implementiert. Bei diesen Verfahren erfolgt die Auswertung von Bildern der Gitternetzebenen von Halbleiterheterostrukturen. Um die Ideen, die hinter dieser Auswerteanalyse stecken, verstehen zu können, wird zunächst der elektronenmikroskopische Abbildungsprozess erläutert. Dazu wird zunächst die elastische Wechselwirkung einer ebenen Elektronenwelle mit der Probe beschrieben und die Wellenfunktion nach dem Durchlaufen der Probe berechnet. Abschließend wird auf den elektronischen Abbildungsprozess eingegangen.

2.6.1 Theorie der Beugung

Bei der Bildenstehung in der TEM müssen zwei Prozesse betrachtet werden. Zum Einen ist das die Wechselwirkung zwischen einfallendem Elektronenstrahl und der Probe, zum Anderen der elektronenmikroskopische Abbildungsprozess. Die wesentlichen Arten der Kontrastenstehung lassen sich mit Hilfe von Abbildung 2.8 erläutern. Die einfallende ebene Elektronenwelle durchdringt die Probe. Beim

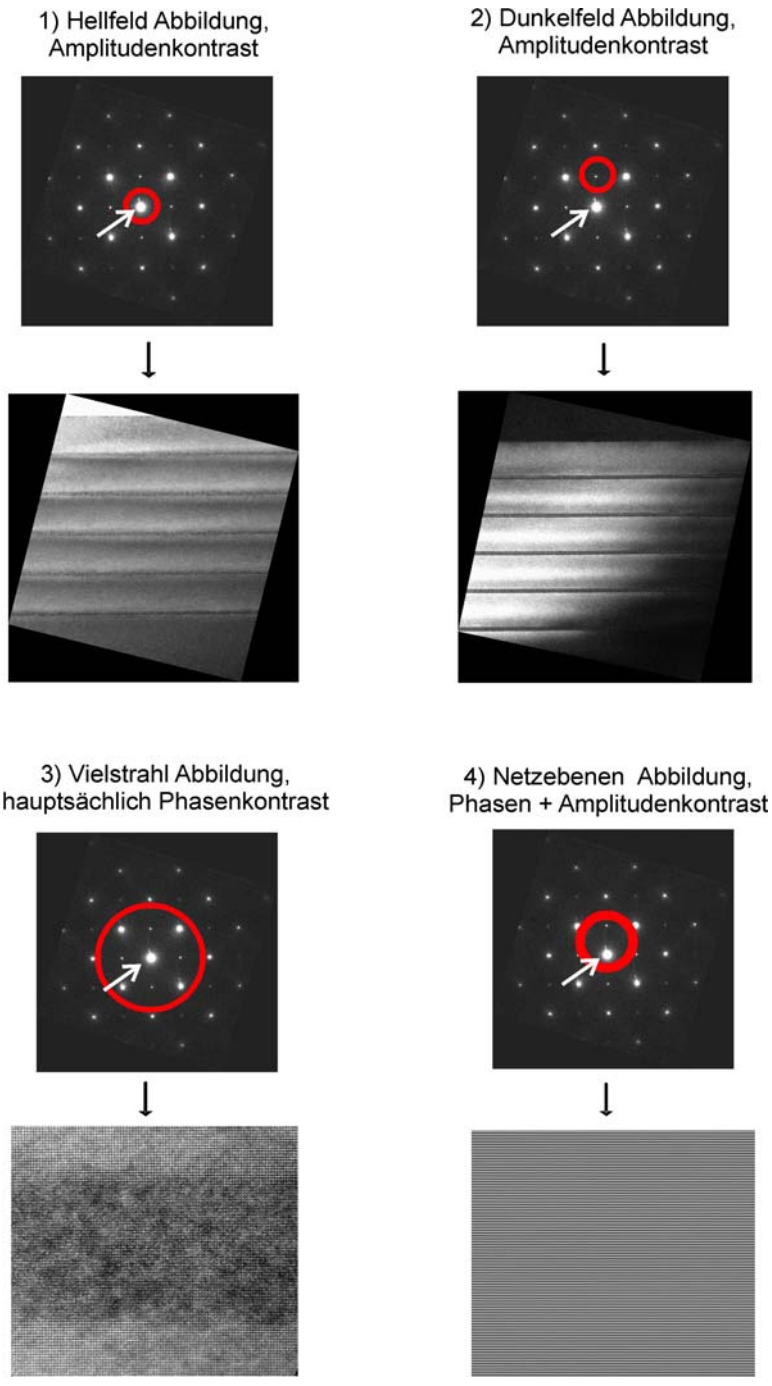

Abbildung 2.8: Die verschiedenen Abbildungsmodi. Die weißen Pfeile in den Beugungsbildern markieren jeweils den ungebeugten Elektronen- oder Primärstrahl. Die roten Kreise markieren die Position der Blende, welche nur die in diesem Bereich liegenden abgebeugten Strahlen zur Bildenstehung beitragen lassen.

Durchlaufen der Probe unterliegt der Elektronenstrahl der Wechselwirkung mit dem mittleren Potential und dem periodisch oszillierenden Potential der Probe. Je nach Orientierung der Probe führt dies zu unterschiedlich starken Beugungseffekten. Mit Hilfe des Objektivlinsensystems (näheres dazu in Kapitel 3.2.2) entsteht in der rückwärtigen Brennebene der Objektivlinse das Beugungsbild. In der Bildebene kommt es zu einer reellen, vergrößerten Abbildung des Objektes. Wenn, wie in Abbildung 2.8 (3) gezeigt, viele abgebeugte Strahlen mit dem Primärstrahl interferieren, so liegt eine *Vielstrahlabbildung* vor. Tragen wie in Abbildung 2.8 (1),(2) nur die ungebeugten, bzw in einem bestimmten Winkelbereich abgebeugten Elektronen zur Bildentstehung bei, so ist die Rede von einer *Amplitudenkontrastabbildung*. Werden nur die ungestreuten Elektronen zur Bildentstehung genutzt spricht man von einer *Hellfeldabbildung* (1), im Falle der abgebeugten Elektronen spricht man von einer *Dunkelfeldabbildung* (2). Dieser Amplitudenkontrast wird bei kristallinen Proben auch als *Beugungskontrast* bezeichnet. Die Intensitätsänderung des ungebeugten, bzw. abgebeugten Strahles wird hier als Funktion des Ortes angezeigt. Die Dunkelfeldabbildung, die eine zentrale Rolle in Kapitel 6 spielt, ist eine ideale Methode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, sofern es chemisch sensitive Reflexe gibt, sowie der Charakterisierung lokaler Änderungen der Verspannung innerhalb des Materials, da diese Verspannungsänderungen die Beugungsbedingungen durch lokale Verzerrungsfelder ändern, so dass diese Bereiche mit entsprechendem Kontrast sichtbar werden.

Allgemein entsteht eine Abbildung aus Amplituden- und Phasenkontrast. Bei der Phasenkontrastabbildung (Abbildung 2.8 (3)) kann eine Auflösung der Objektdetails auf atomarer Skala erreicht werden, wenn bestimmte Bedingungen hinsichtlich der Elektronenoptik (Linsenfehler, Stabilität der Beschleunigungsspannung und Linsenströme, Strahlkohärenz, Stabilität des Vakuums) und der Probe (homogene Probenpräparation (Kapitel 3.3 und Kapitel 4)) erfüllt sind. Im Falle der Netzebenenbbildung interferiert nur ein abgebeugter Strahl mit dem Primärstrahl (Abbildung 2.8 (4)). Die Periode des abgebildeten Streifenmusters entspricht den korrespondierenden Netzebenenabständen der zum Bild beitragenden Beugungsreflexe.

Im Folgenden werden die zum Verständnis der Elektronenbeugung wichtigen Ansätze vorgestellt: die kinematische und die dynamische Näherung der Beugung.

2.6.1.1 Kinematische Näherung

In der Elektronenmikroskopie nennt man alle Streuprozesse elastisch, bei denen die Elektronen innerhalb einer Probe keine oder nahezu keine Energieverluste erleiden und nur eine Änderung ihrer Bewegungsrichtung erfahren. Der elastische Streuprozess beruht hauptsächlich auf der Coulomb-Kraft, welche zwischen den negativ geladenen Primärelektronen und den positiv geladenen Atomkernen der Probe herrscht. Auf Grund des großen Massenunterschiedes zwischen den einfal-

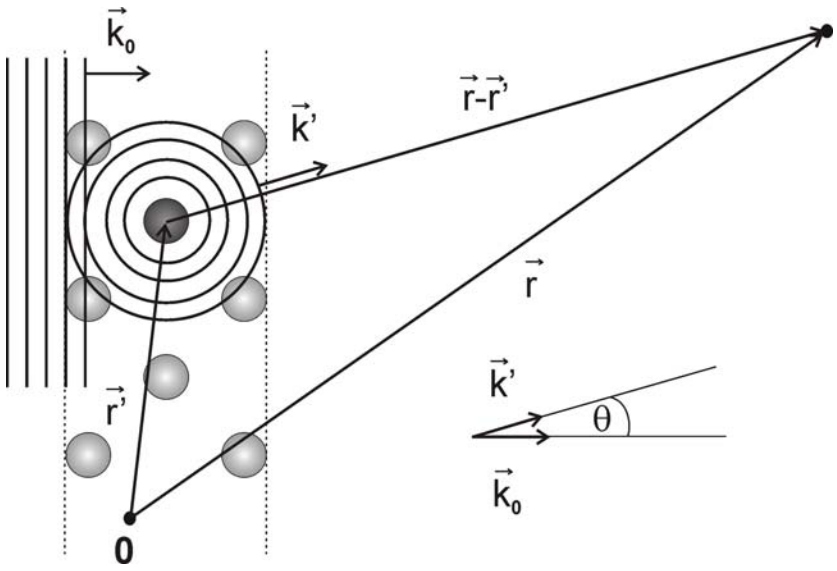

Abbildung 2.9: Streuung an einem einzelnen Atom.

lenden Elektronen und den im Kristallgitter gebundenen Atomkernen können die eindringenden Elektronen nahezu keinen Impuls auf das streuende Probenatom übertragen, wodurch die Änderung ihrer kinetischen Energie nur sehr gering ist. Der Ansatz der kinematischen Näherung verfolgt folgenden Weg: Die Streuung der einfallenden ebenen Welle an den einzelnen Atomen, welche der Einfachheit halber als gleichwertig vorausgesetzt werden sollen, führen dazu, dass von jedem Atom eine Streuwelle ausgeht. Die Amplitude der gesamten Streuwelle wird für eine dünne Folie sehr viel kleiner sein als die Amplitude der einfallenden Welle, so dass eine erneute Streuung der Streuwelle an einem zweiten Atom in erster Näherung nicht berücksichtigt werden muss. Bei Annahme der Einfachstreuung spricht man von *kinematischer Näherung,* welche gleichwertig mit der *ersten Bornschen Näherung* ist.

2.6.1.1.1 Beugung am einzelnen Atom Zunächst soll die Einfachstreuung an einem einzelnen Atom betrachtet werden. Die Beschreibung der Ausbreitung einer Elektronenwelle im Kristall mit elastischer Streuung beruht auf der stationären Schrödingergleichung

$$\nabla^2 \Psi\left(\overrightarrow{r}\right) + \frac{8\pi^2 me}{h^2}\left(E + \Phi\left(\overrightarrow{r}\right)\right)\Psi\left(\overrightarrow{r}\right) = 0, \tag{2.22}$$

wobei E die relativistisch zu korrigierenden Werte der kinetischen Energie des einfallenden Elektrons, m die relativistische Elektronenmasse, h das Plancksche Wirkungsquantum und $\Phi(\overrightarrow{r})$ das Coulomb Potentials des streuenden Atoms ist. Relativistische Korrekturen sind notwendig ab einer Beschleunigungsspannung

von 10kV [24]. Elektronen haben dann etwa 19% der Lichtgeschwindigkeit. Die Beschleunigungsspannungen der TEM liegen im Bereich zwischen 100kV und 3MV, was bedeutet, dass die Elektronen Geschwindigkeiten von 55% bis 99% der Lichtgeschwindigkeit besitzen. Daher müssen relativistische Korrekturen vorgenommen werden. Es reicht aus, in Gleichung 2.22 folgende Korrekturen durchzuführen [21], [23]:

$$E = U_A(1 + \frac{eU_A}{2m_0c^2})$$
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU_A\left(1 + \frac{eU_A}{2m_0c^2}\right)}} \quad . \tag{2.23}$$

Dabei ist m_0 die Ruhemasse des Elektrons, λ die de Broglie Wellenlänge[3] der Elektronen und c die Lichtgeschwindigkeit. Gleichung 2.22 kann als Differentialgleichung mit Inhomogenität

$$g(\overrightarrow{r}) := -\frac{8\pi^2me}{h^2}\Phi(\overrightarrow{r})\Psi(\overrightarrow{r}) \tag{2.24}$$

aufgefasst werden. Die Differentialgleichung 2.22 lässt sich in die Integralgleichung

$$\Psi(\overrightarrow{r}) = \Psi_0(\overrightarrow{r}) + \frac{2\pi me}{h^2}\int_\Omega \frac{\exp\left(-2\pi ik\prime\,|\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r}\prime|\right)}{|\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r}\prime|}\Phi(\overrightarrow{r}\prime)\Psi\left(\overrightarrow{r}\prime\right)d^3r\prime \tag{2.25}$$

mit $k^2 = \frac{2me}{h^2}E$ überführen [21]. $\Psi_0\left(\overrightarrow{r}\right)$ ist dabei die allgemeine Lösung der zu Differentialgleichung 2.22 gehörigen homogenen Differentialgleichung. Der Integralterm auf der rechten Seite von Gleichung 2.25 ist eine spezielle Lösung der inhomogenen Differentialgleichung. $\overrightarrow{r}\prime$ beschreibt dabei den Ortsvektor im Atom, $\overrightarrow{r}$ den Ortsvektor des Beobachtungspunktes und Ω bezeichnet das Streuvolumen. Abbildung 2.9 zeigt die Skizzierung zur Streuung an einem einzelnen Atom. Die Lösung zur Gleichung 2.22 gehörigen homogenen Differentialgleichung entspricht dem Fall $\Phi_0\left(\overrightarrow{r}\right) = 0$. Dies entspricht der einfallenden ebenen Welle. Das bedeutet

$$\Psi_0\left(\overrightarrow{r}\right) = \exp\left(-2\pi i\,\overrightarrow{k}_0\,\overrightarrow{r}\right), \tag{2.26}$$

wobei $\overrightarrow{k}_0$ der Wellenvektor der einfallenden ebenen Welle ist (Abbildung 2.9). In erster Bornscher Näherung kann, wie oben angesprochen, die Wellenfunktion Ψ im Integralterm von Gleichung 2.25 durch die einfallende ebene Welle ersetzt werden. Im Folgenden wird $\Psi\left(\overrightarrow{r}\right)$ nur für $|\overrightarrow{r}\prime| \ll |\overrightarrow{r}|$ betrachtet, d.h. die Beugung wird in großem Abstand vom beugenden Objekt betrachtet, so dass $\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r}\prime$, $\overrightarrow{k}\prime$ und $\overrightarrow{r}$ parallel sind. So ist die Näherung

[3] Als Daumenregel gilt: $\lambda[nm] = \sqrt{\frac{1,5}{U_A[V]}}$.

$$|\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r}\prime| \approx r - \frac{\overrightarrow{r}\overrightarrow{r}\prime}{|\overrightarrow{r}\prime|} \tag{2.27}$$

gültig und die Gleichung 2.25 geht in

$$\Psi(\overrightarrow{r}) = \Psi_0(\overrightarrow{r}) + \exp(-2\pi ik\prime r) \cdot \frac{2\pi me}{h^2} \int_\Omega \frac{\exp\left(-2i\pi(\overrightarrow{k_0} - \overrightarrow{k}\prime) \cdot \overrightarrow{r}\prime\right)}{|\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r}\prime|} \Phi(\overrightarrow{r}\prime) d^3r\prime \tag{2.28}$$

über. Der Streuvektor $\overrightarrow{K}$ wird durch

$$\overrightarrow{K} = \overrightarrow{k}_0 - \overrightarrow{k}\frac{\overrightarrow{r}}{|\overrightarrow{r}|} = \overrightarrow{k}_0 - \overrightarrow{k}\prime \tag{2.29}$$

definiert (Abbildung 2.9). Dieser hängt mit dem Streuwinkel θ durch $K = (\frac{2}{\lambda}) \sin\frac{\theta}{2}$ zusammen. Wird jetzt $|\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r}\prime|$ durch r ersetzt, erhält man:

$$\Psi(\overrightarrow{r}) = \Psi_0(\overrightarrow{r}) + \frac{1}{r}\exp(-2\pi ik\prime r) \cdot \frac{2\pi me}{h^2} \int_\Omega \exp\left(-2i\pi\overrightarrow{K}\overrightarrow{r}\prime\right) \Phi(\overrightarrow{r}\prime) d^3r\prime. \tag{2.30}$$

Hier bezeichnet der Ausdruck

$$f(\overrightarrow{K}) = \frac{2\pi me}{h^2} \int_\Omega \exp\left(-2i\pi\overrightarrow{K}\overrightarrow{r}\prime\right) \Phi(\overrightarrow{r}\prime) d^3r\prime \tag{2.31}$$

den *atomaren Streufaktor*, welcher auch als *Streulänge* bezeichnet wird, da er die Dimension einer Länge besitzt. Dieser atomare Streufaktor gibt an, wie stark die einzelnen Atome den Elektronenstrahl streuen. Die Wellenfunktion Ψ setzt sich also aus der Wellenfunktion der einfallenden ebenen Welle (Gleichung 2.26) und der Wellenfunktion einer gestreuten Kugelwelle $\Psi_s(\overrightarrow{r})$ mit der Amplitude $f(\overrightarrow{K})$ zusammen:

$$\Psi_s(\overrightarrow{r}, \overrightarrow{K}) = \frac{1}{r}\exp(-2\pi ik\prime r)\, f(\overrightarrow{K}). \tag{2.32}$$

2.6.1.1.2 Beugung am periodischen Gitter Nun soll die Streuung der einfallenden ebenen Welle am Kristallgitter, welches in Kapitel 2.2 definiert wurde, betrachtet werden. Hier muss nun berücksichtigt werden, dass Streuwellen von jedem Atom im Kristall ausgehen. Das Kristallpotential des Atoms muss durch die Potentialverteilung des Kristalls ersetzt werden. Dies geschieht, indem man alle Atome in einer Einheitszelle aufsummiert und des weiteren alle Einheitszellen im Kristall aufsummiert. Es soll jetzt die Einheitszelle eines Kristalls mit N Atomen mit dem atomaren Streufaktor $f_j(\overrightarrow{K})$ an den Positionen r_j $(j = 1, ..., N)$ (Abbildung 2.10) betrachtet werden. Der Vektor $\overrightarrow{r}\prime$ muß durch eine Summe von Vektoren ersetzt werden:

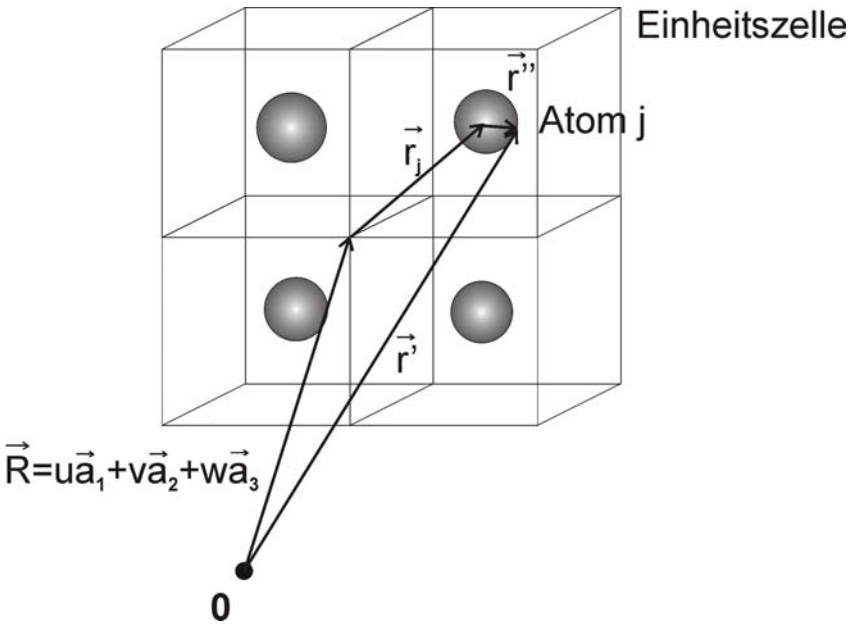

Abbildung 2.10: Beugung an einer periodischen Kristallstruktur.

$$\overrightarrow{r}\prime = \overrightarrow{R} + \overrightarrow{r}_j + \overrightarrow{r}\prime\prime \tag{2.33}$$

Der Vektor $\overrightarrow{r}\prime\prime$ läuft jetzt als Integrationsvariable über das gesamte Atom mit der Potentialverteilung $\Phi_j\,(\overrightarrow{r})$. Somit erhält man für die gestreute Wellenfunktion für den Kristall:

$$\begin{aligned}\Psi_s(\overrightarrow{r},\overrightarrow{K}) &= \frac{1}{r}\exp\left(-2\pi ik\prime r\right)\cdot\frac{2\pi me}{h^2}\cdot \\ &\sum_{\overrightarrow{R}}\sum_j\int_\Omega \exp\left(-2i\pi\overrightarrow{K}\left(\overrightarrow{r}\prime\prime+\overrightarrow{r}_j+\overrightarrow{R}\right)\right)\Phi(\overrightarrow{r}\prime\prime)d^3r\prime\prime\end{aligned} \tag{2.34}$$

Wird in Gleichung 2.34 geschickt ausgeklammert, so lässt sie sich in ein Produkt aus Gitteramplitude $G(\overrightarrow{K})$ und Strukturamplitude $\overrightarrow{F}_s(\overrightarrow{K})$, welche auch als *Strukturfaktor* bezeichnet wird, überführen. Man erhält:

$$\Psi_s(\overrightarrow{r},\overrightarrow{K}) = \frac{1}{r}\exp\left(-2\pi ik\prime r\right)\cdot F_s(\overrightarrow{K})G(\overrightarrow{K}) \tag{2.35}$$

mit:

$$F_s(\overrightarrow{K}) = \sum_j f_j(\overrightarrow{K})\exp\left(-2\pi i\overrightarrow{K}\overrightarrow{r}_j\right) \tag{2.36}$$

$$G(\overrightarrow{K}) = \sum_{\overrightarrow{R}}\exp\left(-2\pi i\overrightarrow{K}\overrightarrow{R}\right) \tag{2.37}$$

Bei der bisherigen Überlegung wurde noch nicht berücksichtigt, dass es sich bei einer Probe, die im Transmissionelektronenmikroskop untersucht wird, um einen Volumenkörper mit endlicher Ausdehnung, also Dicke t, handelt. Von jedem Punkt der Probenoberfläche gehen Elementarwellen der Form 2.35 aus. Diese besitzen am Beobachtungspunkt auf Grund ihrer unterschiedlichen Weglängen verschiedene Phasenlagen. Die unterschiedliche Phasenlage der Elementarwellen kann durch die Fresnelsche Zonenkonstruktion beschrieben werden [24],[25]. Wird die Ausdehnung t der Probe berücksichtigt, dann ergibt sich für die Streuwelle an einer dünnen Probe [21]:

$$\Psi_s(\overrightarrow{K}) = i\lambda t \frac{F_s(\overrightarrow{K})G(\overrightarrow{K})}{V_E} \exp\left(-2\pi i \overrightarrow{k}_0 \overrightarrow{d}\right), \tag{2.38}$$

wobei V_E das Volumen der Einheitszelle und $\overrightarrow{d}$ ein Normalenvektor auf der Probenoberfläche ist. Die Länge $\left|\overrightarrow{d}\right|$ ist der Abstand vom Beobachtungspunkt zur Probenoberfläche. In der kinematischen Näherung nimmt die Amplitude des gebeugten Strahls linear mit der Probendicke t ab. Die Abhängigkeit der Amplitude der gebeugten Welle von $1/r$ in 2.32 verschwindet in 2.38. Würde diese Näherung gültig sein, dann wäre die Amplitude der gebeugten Welle bei $t = V_E/(F_s(\overrightarrow{K})G(\overrightarrow{K})\lambda)$ (z.B. $t = 15nm$ für $\overrightarrow{g}_{002}$ in GaAs [21]) gleich der Amplitude der einfallenden Welle, wohingegen sich die Amplitude der ungebeugten Welle nicht ändern würde. Dies würde allerdings die Energieerhaltung verletzen, was verdeutlicht, dass die kinematische Näherung nur für sehr dünne Probendicken t gültig ist.

Für die Intensität einer Abbildung, welche nur mit Hilfe eines Strahles $\overrightarrow{g}_{hkl}$ entsteht, gilt:

$$I(\overrightarrow{g}_{hkl}) = \left|\Psi_s(\overrightarrow{g}_{hkl})\right|^2 \sim \left|F_s(\overrightarrow{g}_{hkl})\right|^2 . \tag{2.39}$$

Für den Fall, dass $\overrightarrow{g}_{hkl} = 0$ ist, spricht man von einer Einzelstrahl-Hellfeld-Abbildung (Abbildung 2.8 (1)). Im Fall, wenn einer der abgebeugten Strahlen zur Bildgebung benutzt wird, von einer Einzelstrahl-Dunkelfeld-Abbildung (Abbildung 2.8 (2)).

2.6.1.1.3 Chemische Sensitivität Die Gitteramplitude $G(\overrightarrow{K})$ 2.37 geht für eine unendliche Anzahl an Elementarzellen in eine Summe von Delta-Funktionen über an Stellen für die gilt:

$$\overrightarrow{K}\overrightarrow{R} = n \ , \quad n \in \mathbf{N}. \tag{2.40}$$

Diese Gleichung wird auch als Laue Gleichung bezeichnet. Mit Gleichung 2.5 ist Gleichung 2.40 dann erfüllt, wenn der Streuvektor $\overrightarrow{K}$ einem Punkt $\overrightarrow{g}_{hkl}$ im reziproken Gitter entspricht. D.h., wenn $\overrightarrow{K} = \overrightarrow{g}_{hkl}$ gilt. Ausgeschrieben lautet die Laue-Gleichung:

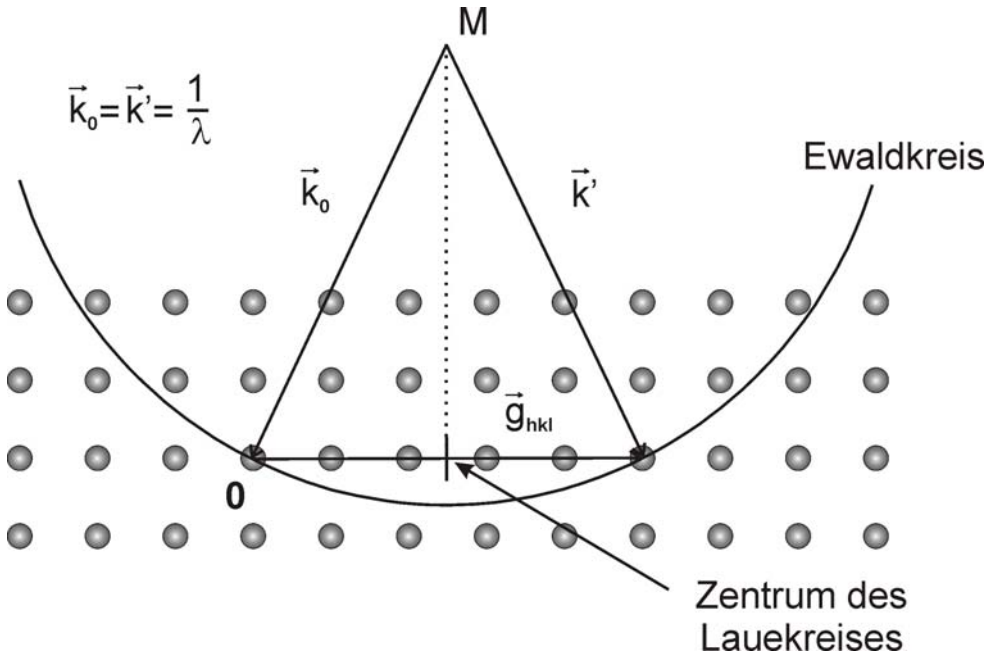

Abbildung 2.11: Ewald Konstruktion nach Reimer [26]. Das Zentrum des Laue-Kreises (engl.: *Center of Laue Circle-COLC*) ist der Schnittpunkt der Winkelhalbierenden zwischen $\overrightarrow{k}_0$ und $\overrightarrow{k}\prime$ mit der Laue-Zone 0ter Ordnung (*Zero Order Laue Zone-ZOLZ*).

$$\overrightarrow{K}\overrightarrow{R} = \overrightarrow{g}_{hkl}\overrightarrow{R} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} = hn_1 + kn_2 + \ln_3 = n. \tag{2.41}$$

Die Laue Bedingung ist in Abbildung 2.11[4] dargestellt. Bei der elastischen Streuung wird vorausgesetzt, dass einfallender und gebeugter Strahl die gleiche Länge besitzen. Der einfallende Wellenvektor endet im Ursprung O des reziproken Gitters. Nun wird eine sogenannte Ewald-Kugel mit dem Radius $\left|\overrightarrow{k}_0\right| = 1/\lambda$ um den Fußpunkt M von $\overrightarrow{k}_0$ gezeichnet. Schneidet die Kugel einen beliebigen Punkt im Raum, so entsteht ein gebeugter Strahl $\overrightarrow{k}\prime$. Der reziproke Gittervektor $\overrightarrow{g}_{hkl}$ verbindet den einfallenden Wellenvektor mit dem gebeugten Wellenvektor.

Um die Strukturamplitude $F_s(\overrightarrow{K})$ der Zinkblendestruktur zu berechnen, müs-

[4]Eine Zonenachse $\overrightarrow{u} = [uvw]$ wird durch die Schnittlinie zweier Netzebenen bestimmt. Insgesamt gibt es abzählbar unendlich viele verschiedenen Netzebenenscharen, die ebenfalls parallel zur Zonenachse liegen. Die Laue Zone 0ter Ordnung (*ZOLZ*) entspricht, wie in Abbildung 2.11 dargestellt, einer Ebene im reziproken Gitter. Sie wird von denjenigen Vektoren $\overrightarrow{g}_{ZOLZ}$ gebildet, die mit der Zonenachse einen rechten Winkel bilden. Für sie gilt: $\overrightarrow{g}_{ZOLZ} \cdot \overrightarrow{u} = 0$. Alle Vektoren des reziproken Gitters, deren Skalarprodukt mit $\overrightarrow{u}$ den Wert $n \in \mathbf{N}$ ergibt, gehören dementsprechend zur Laue-Zone N-ter Ordnung.

sen nun die Positionen der Atome in die Einheitszelle (Abbildung 2.2) eingesetzt werden. Gleichung 2.38 zeigt, dass die Amplitude der Wellenfunktion $\Psi_s(\overrightarrow{K})$ proportional zum Strukturfaktor $F_s(\overrightarrow{K})$ ist. Für den Strukturfaktor ergibt sich dann aus Gleichung 2.36 der folgende Zusammenhang:

$$F_s(\overrightarrow{g}_{hkl}) = 4\{f_A(\overrightarrow{g}_{hkl}) + f_B(\overrightarrow{g}_{hkl}) \exp[2\pi i(h+k+l)/4]\}, \tag{2.42}$$

wobei $f_A(\overrightarrow{g}_{hkl}, x)$ die atomaren Streufaktoren der Metallkomponente beziehungsweise $f_B(\overrightarrow{g}_{hkl}, x)$ die der Nichtmetallkomponte sind. Wie leicht berechnet werden kann, ergeben sich für die Zinkblendestruktur folgende Werte:

$$F_s(\overrightarrow{g}_{hkl}) = \left\{ \begin{array}{ccc} 4(f_A - f_B) & h+k+l = 4n-2 & h,k,l \text{ gerade} \\ 4(f_A + f_B) & h+k+l = 4n & h,k,l \text{ gerade} \\ 4(f_A - if_B) & h+k+l = 4n-3 & h,k,l \text{ ungerade} \\ 4(f_A + if_B) & h+k+l = 4n-1 & h,k,l \text{ ungerade} \\ 0 & \prime & \text{sonst} \end{array} \right\}, \tag{2.43}$$

und für das Betragsquadrat, welches proportional zur Intensität der entstehenden Abbildung (Gleichung 2.39) ist:

$$|F_s|^2 = \left\{ \begin{array}{ccc} 16(f_A - f_B)^2 & h+k+l = 4(n+1/2) & h,k,l \text{ gerade} \\ 16(f_A + f_B)^2 & h+k+l = 4n & h,k,l \text{ gerade} \\ 16(f_A^2 + f_B^2) & \prime & h,k,l \text{ ungerade} \\ 0 & \prime & \text{sonst} \end{array} \right\}. \tag{2.44}$$

Betrachtet man ternäre Materialien, so wird der atomare Streufaktor durch lineare Interpolation der Metall- bzw Nichtmetallkomponenten berechnet. Als Beispiel soll (Ga_xIn_{1-x})As dienen. Der atomare Streufaktor berechnet sich hier durch:

$$f^{(Ga_xIn_{1-x})}(\overrightarrow{g}_{hkl}) = xf^{(Ga)}(\overrightarrow{g}_{hkl}) + (1-x)f^{(In)}(\overrightarrow{g}_{hkl}). \tag{2.45}$$

In Gleichung 2.42 wird also jetzt einfach f_A durch $f^{(Ga_xIn_{1-x})}$ ersetzt. Für den (002)-Reflex, der auch *chemisch sensitiver Reflex* genannt wird und bei der Untersuchung von Halbleiterheterostrukturen, die in der Zinkblende-Struktur kristallisieren, ausgenutzt wird, folgt:

$$f(\overrightarrow{g}_{002}) = 4\{f^{(Ga_xIn_{1-x})}(\overrightarrow{g}_{002}) - f^{(As)}(\overrightarrow{g}_{002})\}. \tag{2.46}$$

Wird zudem noch die thermische Bewegung $\overrightarrow{\tilde{r}}$ der Atome um ihre Gleichgewichtslage berücksichtigt, so muss der zeitliche Mittelwert des Strukturfaktors betrachtet werden.

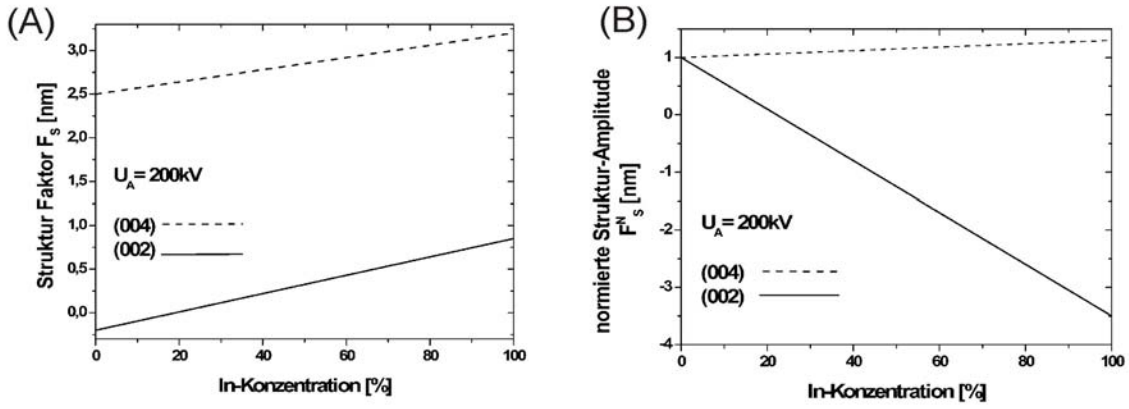

Abbildung 2.12: (A) Strukturfaktoren des (002) (durchgezogen) und des (004)-Strahles (gestrichelt) für (GaIn)As aufgetragen gegen die Indium Konzentration. (B) Normierte Strukturamplitude über Indium Konzentration (nach [21])

$$\widetilde{F}_s(\overrightarrow{K}) = \sum_j f_j(\overrightarrow{K}) \exp\left(-2\pi i \overrightarrow{K}(\overrightarrow{r}_j - \overrightarrow{\widetilde{r}})\right) = F_s(\overrightarrow{K}) \exp\left(-2\pi i \overrightarrow{K}\overrightarrow{\widetilde{r}}\right) \quad (2.47)$$

Unter der Annahme, dass die thermische Bewegung zu einer gaussverteilten Aufenthaltswahrscheinlichkeit um die Gleichgewichtsposition führt, ergibt sich der zeitliche Mittelwert der Amplitude zu:

$$\widetilde{F}_s(\overrightarrow{K}) = F_s(\overrightarrow{K}) \exp\left(-\pi^2 \overrightarrow{K}^2 \overrightarrow{b}^2\right) \quad (2.48)$$

Hier ist $\overrightarrow{b}$ die mittlere Auslenkung der Atome. Das Betragsquadrat des Strukturfaktors ergibt:

$$\left|\widetilde{F}_s(\overrightarrow{K})\right|^2 = \left|F_s(\overrightarrow{K})\right|^2 \exp\left(-2\pi^2 \overrightarrow{K}^2 \overrightarrow{b}^2\right). \quad (2.49)$$

Dabei wird der Exponential-Term als *Debye-Waller-Faktor* bezeichnet [28]. Berechnungen der Debye-Waller-Faktoren der für diese Arbeit wichtigen Elemente und Zusammensetzungen finden sich unter anderem in [29], [31] und [30]. Der Debye-Waller -Faktor bewirkt, dass mit zunehmender Temperatur mehr Intensität in den diffusiven Untergrund gestreut wird und die Reflexe dadurch weniger stark erscheinen. Der gesamte Streuquerschnitt jedoch und die Beugungswinkel bleiben konstant.

In Abbildung 2.12 (A) sind die Strukturfaktoren des (002) und des (004) Reflexes für $(Ga_{1-x}In_x)As$ zu erkennen, die gegen den Indium-Gehalt x aufgetragen wurden (die Werte wurden [21] entnommen). Die Auftragung zeigt, dass die

Amplitude des (002)-Strahles kleiner ist als die des (004)-Strahles. Allerdings ist für die praktische Zusammensetzungsanalyse die relative Änderung der Amplitude als eine Funktion der Zusammensetzung wichtig. Dies wird als *chemische Sensitivität* $S(\overrightarrow{g}_{hkl})$ definiert:

$$S(\overrightarrow{g}_{hkl}) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{F_s(\overrightarrow{g}_{hkl}, x)}{F_s(\overrightarrow{g}_{hkl}, 0)}\right) = \frac{\partial}{\partial x} F_s^N(\overrightarrow{g}_{hkl}, x), \tag{2.50}$$

wobei F_s^N als normierte Strukturamplitude bezeichnet wird. Abbildung 2.12 (B) zeigt die normierte Strukturamplitude aufgetragen gegenüber der In-Konzentration. Die Steigung des Graphen für den (002)-Reflex ist auf Grund seiner höheren chemischen Sensitivität größer als für den (004)-Reflex. Hier muss beachtet werden, dass die Steigung der normierten Strukturamplitude des Strahles als chemische Sensitivität bezeichnet wird und nicht die Steigung des Strukturfaktors selber.

2.6.1.2 Dynamische Näherung

Für eine quantitative Berechnung der Intensitäten der abgebeugten Reflexe muss die sogenannte dynamische Beugungsnäherung angewendet werden, da die kinematische Näherung, wie oben ausführlich erläutert, nur für sehr dünne Proben ($t < 10nm$) [26], gültig ist. Im Gegensatz zur kinematischen Näherung berücksichtigt sie die Tatsache, dass die gestreuten Wellen im Kristall wiederum gestreut werden, d.h. die gestreuten Wellen wechselwirken dynamisch sowohl untereinander als auch mit der einfallenden Welle. Es existieren verschiedene Lösungsansätze, die sich z.B. in [26], [32] und [33] finden. Der klassische Ansatz ist die Blochwellentheorie, welche auf Bethe [34] zurückzuführen ist. Dieser Ansatz soll nun kurz vorgestellt werden.

Das Kristallpotential lässt sich auf Grund der Gitterperiodizität eines durch periodische Randbedingungen theoretisch unendlich ausgedehnten Kristalls in eine diskrete Summe von Fourierkomponenten zerlegen:

$$\Phi\left(\overrightarrow{r}\right) = \sum_{\overrightarrow{g}} V_{\overrightarrow{g}} \exp\left(-2\pi i \overrightarrow{g}\,\overrightarrow{r}\right). \tag{2.51}$$

Das erste Glied V_0 dieser Entwicklung beschreibt hierbei den mittleren Anteil des Potentials im Innern des Kristalls.

Wird Gleichung 2.51 in die Schrödingergleichung 2.22 eingesetzt, dann spiegeln die Lösungen die Periodizität des Gitters wieder. Solche Lösungen der Schrödingergleichung werden *Blochwellen* genannt:

$$\Psi_{\overrightarrow{k}}(\overrightarrow{r}) = u_{\overrightarrow{k}}(\overrightarrow{r}) \exp(-2\pi i \overrightarrow{k}\,\overrightarrow{r}), \tag{2.52}$$

wobei $u_{\overrightarrow{k}}(\overrightarrow{r})$ die gitterperiodischen Funktionen sind. Die Funktion $u_{\overrightarrow{k}}(\overrightarrow{r})$ selbst ist wieder in einer Fourierreihe mit den Entwicklungskoeffizienten $C_{\overrightarrow{g}}^{\overrightarrow{k}}$ entwickelbar:

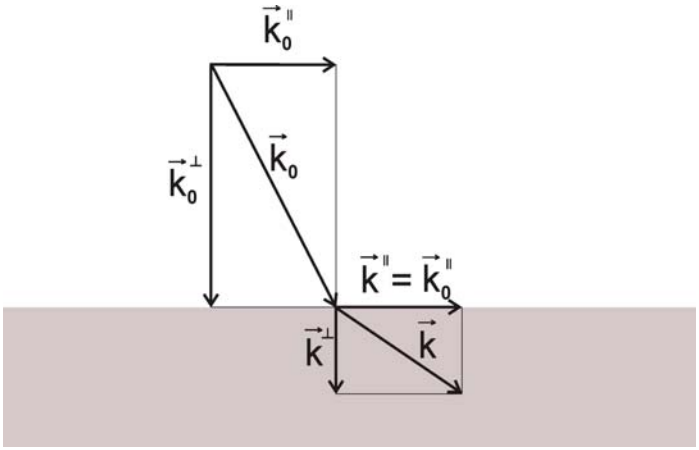

Abbildung 2.13: Aufteilung des einfallenden Wellenvektors $\vec{k}_0$ und des gebeugten Wellenvektors $\vec{k}$ in deren Komponenten parallel und senkrecht zur Kristalloberfläche.

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{\vec{k}} \exp\left(-2\pi i \vec{g}\,\vec{r}\right), \tag{2.53}$$

womit sich die Lösung der Schrödingergleichung im Festkörper allgemein als Superposition von Blochwellen schreiben lässt, die selbst wiederum auf der Basis ebener Wellen bechrieben werden:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{\vec{k}} \exp\left(-2\pi i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r}\right). \tag{2.54}$$

Einsetzen der Gleichungen 2.52 und 2.54 in die Schrödingergleichung 2.22 und ein wenig Rechenaufwand liefert mit den Abkürzungen $\kappa^2 = \frac{2me}{h^2}(E + V_0)$ und $U_{\vec{g}} = \frac{2me}{h^2} V_{\vec{g}}$:

$$\sum_{\vec{g}} [\kappa^2 - (\vec{g} + \vec{k})] C_{\vec{g}}^{\vec{k}} \exp(-2\pi i(\vec{g} + \vec{k})\vec{r}) \quad +$$

$$\sum_{\vec{h}} \sum_{\vec{g}\prime \neq \vec{h}} U_{\vec{g}\prime} C_{\vec{h}}^{\vec{k}} \exp(-2\pi i(\vec{k} + \vec{h} + \vec{g}\prime)\vec{r} = 0. \tag{2.55}$$

Diese Gleichung muss für alle $\vec{r}$ gelten. Mit $\vec{h} + \vec{g}\prime = \vec{g}$ erhält man die sogenannte Säkulargleichung:

$$[\kappa^2 - (\vec{g} + \vec{k})^2] C_{\vec{g}}^{\vec{k}} + \sum_{\vec{g} \neq \vec{h}} U_{\vec{g}-\vec{h}} C_{\vec{h}}^{\vec{k}} = 0. \tag{2.56}$$

Diese kann mit Hilfe der Hochenergie-Näherung[5] in eine Eigenwertgleichung überführt werden. Dazu wird $\overrightarrow{k}$ in seine Komponenten parallel $\overrightarrow{k}^{\parallel}$ und senkrecht $\overrightarrow{k}^{\perp}$ zur Kristalloberfläche (Abbildung 2.13) aufgeteilt. Auf Grund der Stetigkeitsbedingungen der Elektronenwelle an die Kristalloberfläche müssen die parallelen Komponenten innerhalb und außerhalb des Kristalls und für alle Blochwellen gleich sein. Für den Ausdruck in Klammern in Gleichung 2.56 folgt:

$$\kappa^2 - (\overrightarrow{g} + \overrightarrow{k})^2 = (\kappa^2 - \overrightarrow{k}^{\perp 2}) - (\overrightarrow{k}^{\parallel} + \overrightarrow{g})^2 = 0 \tag{2.57}$$

Hier wurde benutzt, dass $\overrightarrow{k}^{\parallel} \cdot \overrightarrow{k}^{\perp} = \overrightarrow{k}^{\perp} \cdot \overrightarrow{g} = 0$. Typische Elektronenenergien in der TEM liegen bei 200-400kV, d.h. $\kappa = \left|\overrightarrow{k}^{\perp}\right|$, womit die Hochenergienäherung in der Taylor-Entwicklung erster Ordnung $\kappa^2 - \overrightarrow{k}^{\perp 2} \approx 2\kappa(\kappa - \overrightarrow{k}^{\perp})$ gilt. Die Säkulargleichung geht in die Eigenwertgleichung

$$-(\overrightarrow{k} + \overrightarrow{g})^2 C^{\overrightarrow{k}}_{\overrightarrow{g}} + \sum_{\overrightarrow{g} \neq \overrightarrow{h}} U_{\overrightarrow{g}-\overrightarrow{h}} C^{\overrightarrow{k}}_{\overrightarrow{h}} = -2\kappa(\kappa - \overrightarrow{k}^{\perp}) C^{\overrightarrow{k}}_{\overrightarrow{g}} \tag{2.58}$$

über. Zur besseren Anschauung wird die Notation für die reziproken Gittervektoren der Laue-Zone 0ter Ordnung mit $\overrightarrow{g} \rightarrow \overrightarrow{g}_n, n = 1...N$ geändert. Die exakte Lösung der Schrödingergleichung erfordert $N \rightarrow \infty$. In der Praxis wird allerdings in sehr guter Näherung $N = 300$ für Blochwellen nahe der Zonenachse und $N \simeq 15$ für eine Probenorientierung benutzt, welche ein paar Grad aus der Zonenachse gekippt ist. Damit geht diese Gleichung in eine Eigenwertgleichung der Form $DC = \epsilon C$ über, wobei die Matrix D durch

$$[D]_{mn} := \begin{cases} -(\overrightarrow{k}^{\parallel} + \overrightarrow{g}_m)^2 & m = n \\ V_{\overrightarrow{g}_m - \overrightarrow{g}_n} & m \neq n \end{cases} \tag{2.59}$$

definiert ist und ϵ den dazugehörigen Eigenwert in der Matrix darstellt. Diese Matrix muss diagonalisiert und aus den Eigenwerten $\overrightarrow{k}^{\perp}$ bestimmt werden. Mit der Stetigkeitsbedingung der Elektronenwelle an die Kristalloberfläche $\overrightarrow{k}^{\parallel} = \overrightarrow{k}_0^{\parallel}$ bekommt man den Vektor $\overrightarrow{k}$. Die absolute Wellenfunktion $\Psi(\overrightarrow{r})$ berechnet sich aus $\Psi_{\overrightarrow{k}}(\overrightarrow{r})$ durch

$$\Psi(\overrightarrow{r}) = \sum_{\overrightarrow{k}} \alpha_{\overrightarrow{k}} \Psi_{\overrightarrow{k}}(\overrightarrow{r}) \tag{2.60}$$

mit den Anregungsstärken $\alpha_{\overrightarrow{k}} = C_0^{(\overrightarrow{k})*}$ der Blochwellen. Die $\alpha_{\overrightarrow{k}}$ können aus der Bedingung $\sum_{\overrightarrow{k}} \alpha_{\overrightarrow{k}} C_0^{\overrightarrow{k}} = 1$ bestimmt werden. Endlich erhält man auf Grund der

[5] In der Hochenergie-Näherung für schnelle Elektronen beschränkt man sich auf die Strahlen $\overrightarrow{g}$, der Laue Zone 0ter Ordnung, also sehr nahe der Zonenachse, da die Beugungsamplitude mit ansteigendem Bragg-Winkel sehr schnell kleiner wird.

Stetigkeitsbedingungen der Wellenfunktion an der oberen Grenzfläche der Probe für die Wellenfunktion an der unteren Probenoberfläche das Ergebnis:

$$\Psi(\overrightarrow{r}) = \sum_n F(\overrightarrow{g}_n) \exp[-2\pi i(\overrightarrow{k}^{\parallel} + \overrightarrow{g}_n)\overrightarrow{r}^{\parallel}] \tag{2.61}$$

mit:

$$F(\overrightarrow{g}_n) = \sum_{\overrightarrow{k}} C_0^{(\overrightarrow{k})*} C_{\overrightarrow{g}_n}^{\overrightarrow{k}} \exp(-2\pi i \overrightarrow{k}^{\perp} t). \tag{2.62}$$

$F(\overrightarrow{g}_n)$ wird als Amplitude des Strahles $\overrightarrow{g}_n$ bezeichnet und ist abhängig von der Probendicke t. Dieser Ausdruck spielt eine zentrale Rolle bei der Charakterisierung von Dunkelfeld-Bildern in Kapitel 6.

2.6.2 Abbildungprozess

Im vorangegangenen Kapitel wurde eine Möglichkeit vorgestellt, die Austrittswellenfunktion bei einer vorgegeben Kristallstruktur zu berechnen. Die Austrittswellenfunktion läuft jetzt weiter durch das Elektronenmikroskop und wird im weiteren Verlauf durch die Objetivlinse sowie die Projektionslinsen vergrößert (Abbildung 2.14). Die Objektivlinse hat den größten Einfluß auf die Wellenfunktion, und es genügt, die Auswirkung der Objektivlinse auf die Wellenfunktion zu betrachten (vgl. Kapitel 3.2.2). Das Beugungsbild in der hinteren Brennebene der Objektivlinse ist die Fouriertransformierte der Austrittswellenfunktion (Gleichung 2.61) $\widetilde{\Psi}(\overrightarrow{g}) = \mathfrak{F}\Psi(\overrightarrow{r})$. Dabei stellt $\overrightarrow{g}$ die Koordinate im reziproken Raum dar. Die Wellenfunktion in der Bildebene der Objektivlinse $\Psi_B(\overrightarrow{r})$ (1. Zwischenbild in Abbildung 2.14) bei einer perfekten Abbildung mit Defokus $\Delta f = 0$ und sphärischer Aberration $C_S = 0$ kann als inverse Fouriertransformation $\Psi_B(\overrightarrow{r}) = \mathfrak{F}\widetilde{\Psi}(\overrightarrow{g}) = \mathfrak{F}^{-1}\mathfrak{F}\Psi(\overrightarrow{r})$ der Wellenfunktion in der hinteren Brennebene der Objetivlinse berechnet werden. Allerdings existiert solch eine *ideale Abbildung* in Wirklichkeit nicht. Im Folgenden wird die Abbildung eines realen Mikroskops betrachtet. Ausgangspunkt ist die Austrittswellenfunktion an der hinteren Probenoberfläche $\Psi(\overrightarrow{r})$ in Abbildung 2.14. In der nachfolgenden vergrößerten Abbildung werden der Elektronenwelle auf Grund der Linsenfehler mit sphärischer Aberation und Defokus im reziproken Raum zusätzliche Phasen aufgeprägt. Diese lassen sich in Form einer Phasenplatte die bei kohärenter, axialer Beleuchtung die Form $T_{CTF}(\overrightarrow{g}) = \exp(i\chi)$ hat [26], [33] beschreiben. Sie wird auch *Kontrast-Übertragungsfunktion* genannt. χ ist eine sogenannte *Apparatefunktion*, welche vom jeweiligen TEM abhängig ist. Für die sphärische Abberation ergibt sich die zusätzliche Phase χ_S zu

$$\chi_S = \frac{1}{2}\pi C_S \lambda^3 (\overrightarrow{g}\prime\overrightarrow{g}\prime)^2, \tag{2.63}$$

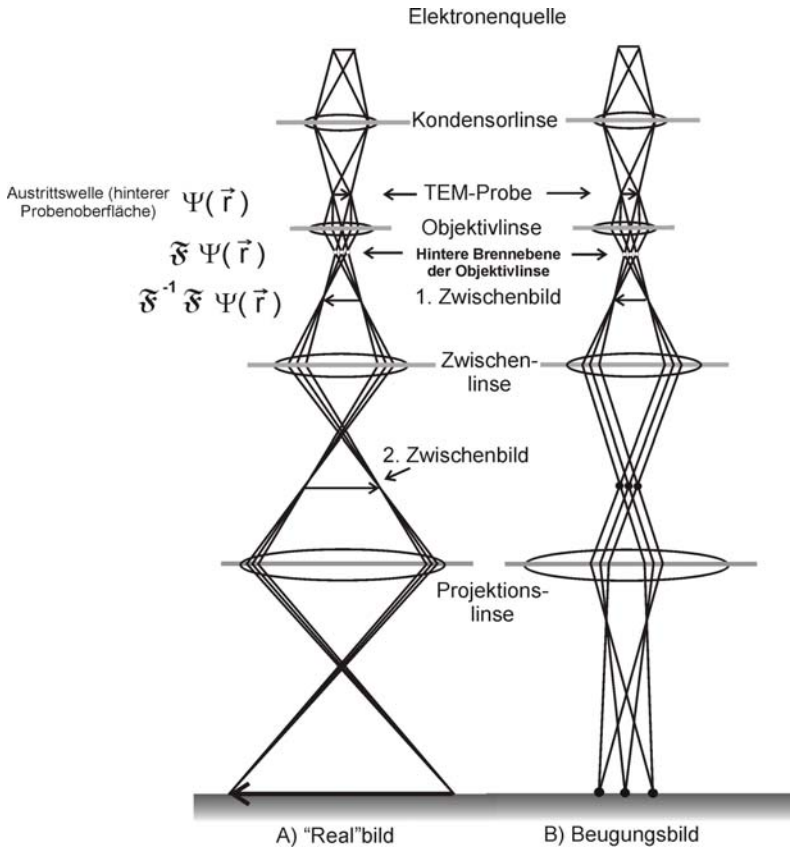

Abbildung 2.14: Strahlengang im TEM nach Reimer [26]

mit dem Wellenvektor $\overrightarrow{g}\prime$ der ebenen Welle senkrecht zur optischen Achse des Mikroskops, der Wellenlänge λ und der sphärischen Aberration oder Öffnungsfehlerkonstanten C_S. Die Phase $\chi_{\Delta f}$ des Defokus ergibt sich zu

$$\chi_{\Delta f} = \pi \Delta f \lambda (\overrightarrow{g}\prime \overrightarrow{g}\prime), \tag{2.64}$$

mit dem Defokus Δf. In der Bildebene (der Objektivlinse) werden nun die unterschiedlich abgebeugten Elektronen mit ihren zusätzlichen Phasen kohärent überlagert. Für die Wellenfunktion in der Bildebene ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Psi_B(\overrightarrow{r}) &= \mathfrak{F}^{-1}\left\{\mathfrak{F}\Psi(\overrightarrow{r}) \cdot \exp\left[i\left(\chi_S + \chi_{\Delta f}\right)\right]\right\} \\ &= \sum_{\overrightarrow{g}} \Psi_{\overrightarrow{g}} \exp(i\chi) \exp\left[-2\pi i \left(\overrightarrow{K} + \overrightarrow{g}\right) \overrightarrow{r}\right]. \end{aligned} \tag{2.65}$$

Die Gesamtintensität im Ortsraum wird letzlich als Betragsquadrat der Wellenfunktion 2.65 gemessen:

$$\begin{aligned} I(\overrightarrow{r}) &= \Psi_B^*(\overrightarrow{r})\Psi_B(\overrightarrow{r}) = \\ &\sum_{\overrightarrow{g}} \sum_{\overrightarrow{h}} \Psi_{\overrightarrow{g}}^* \Psi_{\overrightarrow{h}} \exp\{i[\chi(\overrightarrow{g}\prime) - \chi(\overrightarrow{h}\prime)]\} \exp[-2\pi i(\overrightarrow{g}\overrightarrow{r} - \overrightarrow{h}\overrightarrow{r})]. \end{aligned} \tag{2.66}$$

Dabei sind nur die Koeffizienten der Partialwellen zu berücksichtigen, die unabhängig von ihrer Anregung in der Probe von der tiefer liegenden Objektivblende selektiert werden und so am weiteren Verlauf des Strahlenganges teilnehmen. Durch die Intensitätsbestimmung kommt es jetzt zusätzlich zu den Kopplungstermen aus den Fourierkomponenten des Kristallpotentials $U_{\overrightarrow{g}-\overrightarrow{h}}$ zu einem defokusabhängigem Phasenbeitrag $\chi(\overrightarrow{g}\prime) - \chi(\overrightarrow{h}\prime)$. Dies bedeutet Folgendes:

Zur Entstehung von Kontrast bei der Abbildung von Licht oder Elektronen gibt es zwei Mechanismen: Zum einen den Amplitudenkontrast, zum anderen den Phasenkontrast. Beim Amplitudenkontrast werden einfach in Regionen mit unterschiedlichen Materialien unterschiedlich viele Photonen bzw. Elektronen absorbiert bzw. unterschiedlich stark abgebeugt. Die Amplitude A wird also in einigen Regionen stärker abgeschwächt als in anderen Regionen. Dies bedeutet, dass die Amplitude ortsabhängig ist. Das gilt auch für die Phase φ. Auch sie wird durch unterschiedliche Materialeigenschaften in unterschiedlichen Regionen diesbezüglich beeinflusst. Betrachtet man aber die Intensitätsbeziehung für ein ideales Mikroskop, so sieht man, dass mit

$$I(\overrightarrow{r}) = |\Psi(\overrightarrow{r})|^2 = |A(\overrightarrow{r}) \exp[i\varphi(\overrightarrow{r})]|^2 = (A(\overrightarrow{r}))^2 \tag{2.67}$$

durch die Quadratbildung, die Ortsabhängigkeit der Phase herausfällt. Dies heisst, dass Kontrast nur durch die räumliche Abhängigkeit der Amplitude entstehen

kann. Des Weiteren bedeutet das, dass bei sehr dünnen Proben fast keine Teilchen absorbiert werden und somit kein Kontrast sichtbar wäre. Durch eine geschickte Wahl des Defokus jedoch läßt sich der oben angesprochene Phasenbeitrag für bestimmte Ortsfrequenzen so einstellen, dass dieser genau $\pi/2$ beträgt. Durch diese zusätzliche Phasenverschiebung wird die Phasenlage der gestreuten Welle gleich der Phasenlage der ungestreuten Welle und somit wird der Phasenkontrast in einen Amplitudenkontrast umgewandelt.

Der Kontrast in der hochauflösenen Elektronenmikroskopie ist hauptsächlich auf Phasenkontrast zurückzuführen (Abbildung 2.8 (3)). Zusätzlich zu den Phasen $\chi(\overrightarrow{g}\prime)$ in Gleichung 2.66 werden die Beiträge $\Psi_{\overrightarrow{g}}$ mit steigendem $\overrightarrow{g}\prime$ durch Inkohärenzeffekte gedämpft [35]. Diese entstehen durch Fluktuationen in den Linsenströmen und der Beschleunigungsspannung und durch die endliche Größe der Elektronenquelle. Das reduziert den Kontrast hoher Ortsfrequenzen und limitiert damit im Wesentlichen das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops. Zu weiteren Bildfehlern in der Hochauflösungselektronenmikroskopie sei hier auf die Spezialliteratur verwiesen, z.B. [33], [21] oder[35].

2.6.3 Zweistrahlfall und Streifenkontrast

Durch die Eigenwertgleichung 2.58 ist es möglich, eine schnelle Berechnung auch von komplexeren Anregungsbedingungen und mit mehreren angeregten Blochwellen und Reflexen mit dem Computer durchzuführen. Für die Auswertung der Zusammensetzung ternärer oder auch quaternärer Halbleiterheterostrukturen können unter anderem zwei Größen benutzt werden. Die eine Möglichkeit besteht darin, die Abstände zwischen den Positionen von Atomsäulen zu vermessen, wie dies in der in Kapitel 2.7.1 erläuterten Verzerrungsanalyse der Fall ist, die zweite Möglichkeit ist, die Intensitäten von Gitterebenen im Bild zu benutzen, wie dies in der in Kapitel 2.7.3 dargestellten chemischen Kompositionsanalyse geschieht. Bei diesen Methoden werden Kristallorientierungen gewählt, welche als *Zweistrahlfall* bezeichnet werden, wie dies in Abbildung 2.8 (4) dargestellt ist. So wird der Anregungsfehler eines bestimmten Reflexes, im hier dargestellten Fall ist es der (002)-Reflex, minimiert, indem die dem Reflex zugeordneten Gitterebenen die Bragg-Bedingung erfüllen. Dies lässt sich realisieren, indem der jeweils ausgesuchte Reflex direkt auf die optische Achse gekippt wird. Eine geeignete Objektivblende erlaubt es dann, dass die Bildentstehung im Wesentlichen durch den Primärstrahl und den um $\overrightarrow{g}$ abgebeugten Strahl bestimmt wird. So wird eine quantitative Auswertung der Messung stark vereinfacht. Es ergibt sich ein Streifenbild, dessen Periodizität mit der beugenden Gitterebenenschar korreliert ist (Abbildung 2.8 (4), unten). Die Interferenz von zwei Strahlen im Bild ergibt sich ausgehend von Gleichung 2.61 und mit der Wellenfunktion in der Bildebene (Gleichung 2.65) und der Gesamtintensität im Ortsraum (Gleichung 2.66):

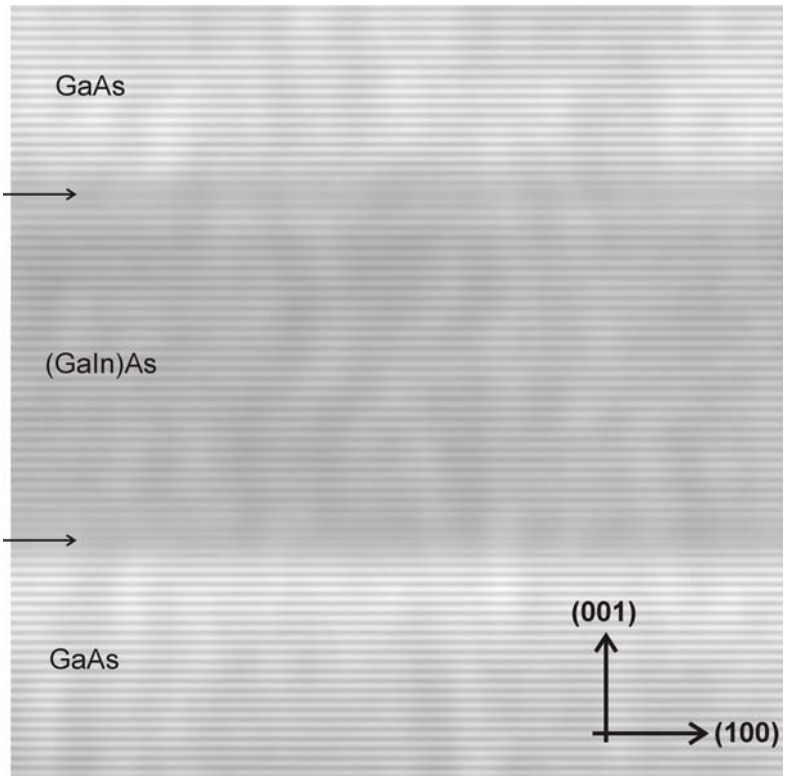

Abbildung 2.15: Durch Interferenz des (000) Strahles mit dem chemisch sensitiven (002)-Strahl gewonnenes Streifenbild eines (GaIn)As/GaAs-Quantumwells.

$$\begin{aligned} I_{0,\overrightarrow{g}}(\overrightarrow{r}) &= \left|\Psi_0 + \Psi_{\overrightarrow{g}} \exp(i\chi(\overrightarrow{g})) \exp(2\pi i \overrightarrow{g}\,\overrightarrow{r})\right|^2 \\ &= \Psi_0\Psi_0^* + \Psi_{\overrightarrow{g}}\Psi_{\overrightarrow{g}}^* + 2\left|\Psi_0\right|\left|\Psi_{\overrightarrow{g}}\right| \cos(\chi(\overrightarrow{g}) + 2\pi\overrightarrow{g}\,\overrightarrow{r}) . \end{aligned} \tag{2.68}$$

Dies wird auch als *Streifenbild* bezeichnet. Ein solches Streifenbild für ternäres (GaIn)As/GaAs ist in Abbildung 2.15 zu sehen.

2.7 Bildauswertung

Zur digitalen Bildauswertung werden zwei unterschiedliche Methoden vorgestellt, die in der Bildauswertesoftware *DALI* (*Digital Analysis of Lattice Images*) implementiert sind [22]. Konzeptionell am einfachsten ist die Verzerrungsanalyse im Hochauflösungsbild - *SSA* (= *Strain State Analysis*). Hier werden die Intensitätsmaxima als Positionen von Atomsäulen interpretiert und aus deren Koordinaten auf den Verzerrungszustand der Probe geschlossen. Mit Hilfe der Vegard'schen Regel [3] (Gleichungen 2.6 und 2.7) kann dann die Komposition des jeweils zu charakterisierenden Materials bestimmt werden. Dabei muss zur Quantifizierung der

Relaxationsgrad der dünnen TEM Probe mittels Finite-Element-Simulationen (FE-simulationen) berechnet werden. Geschieht dies nicht, so kann dies Abweichungen von bis zu 100% in der Elementkonzentration zur Folge haben. Bei der Auswertung mittels *CELFA* (= *Composition Evaluation by Lattice Fringe Analysis*) werden dagegen chemisch sensitive Reflexe zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzungen von unterschiedlichen Materialien verwendet.

2.7.1 Verzerrungsanalyse (*SSA*)

Bei der Verzerrungsanalyse (*SSA = Strain State Analysis*) werden die Intensitätsmaxima im Hochauflösungsbild als Positionen von Atomsäulen interpretiert und aus deren Koordinaten auf den Verzerrungszustand der Probe geschlossen. Dabei werden die maximalen relativen Verschiebungen der Gitternetzlinien bezüglich eines Referenzgitters mit einer Gitterkonstante a_{ref} bestimmt. Die Methode funktioniert sowohl mit Hochauflösungsbildern als auch mit Streifenbildern, in denen die Netzebenen der Struktur in Wachstumsrichtung dargestellt sind. Für die Verzerrungsanalyse mit DALI wird das Bild zunächst Wien-gefiltert [97]. Dieses Filtern dient der Rauschunterdrückung im digitalisierten Bild. Ursachen für dieses Rauschen können das elektronische Rauschen der Digitalkamera und eine amorphe Schicht auf der Probe sein. Diese amorphe Schicht entsteht sowohl während der Ionendünnung als auch während der Elektronenbestrahlung im Mikroskop. Im rauschgefilterten Bild werden dann die Intensitätsmaxima erfasst. Um dies zu gewährleisten, ist es notwendig, im Analysebereich ein homogenes Muster mit punktförmigen Maxima zu finden. An das Intensitätsprofil können dann Parabeln angefittet werden, wodurch sich die Maximapositionen mit Subpixelgenauigkeit bestimmen lassen. Die Maxima werden anschließend durch ein Gitter verbunden, womit die Nachbarbeziehungen festgelegt werden. Die Daten über die Intensitätsmaxima im Gitter und ihre Pixelkoordinaten im Bild können schließlich ausgewertet werden.

Im nächsten Schritt wird, wie bereits oben angesprochen, ein Referenzgitter, welches im Fall dieser Arbeit das Gitter des Substratmaterials GaAs ist, über den gesamten interessierenden Bereich extrapoliert (Abbildung 2.16). Dieser Bereich wird *Region of Interest - ROI* genannt. Ein Datensatz enthält somit die Differenzen zwischen den Positionen der realen Gitterpunkte und den zugehörigen Referenzpunkten. Die damit gewonnenen Daten können nun innerhalb oder auch ausserhalb der Auswertesoftware DALI weiter verarbeitet und graphisch dargestellt werden.

Im Einzelnen geschieht Folgendes: Mittels Linienscans werden zunächst senkrecht zu den Gitternetzebenen die Maximapositionen auf den Streifen eines Streifenbildes bestimmt. Ein zweidimensionales Gitter kann erzeugt werden, wenn diese Linienscans den gleichen Abstand aufweisen wie der zwischen zwei Streifen. Daraufhin können die Schnittpunkte indiziert werden. Für jede Maximumposition wird dann die Intensität in den umliegenden Elementarzellen entlang der

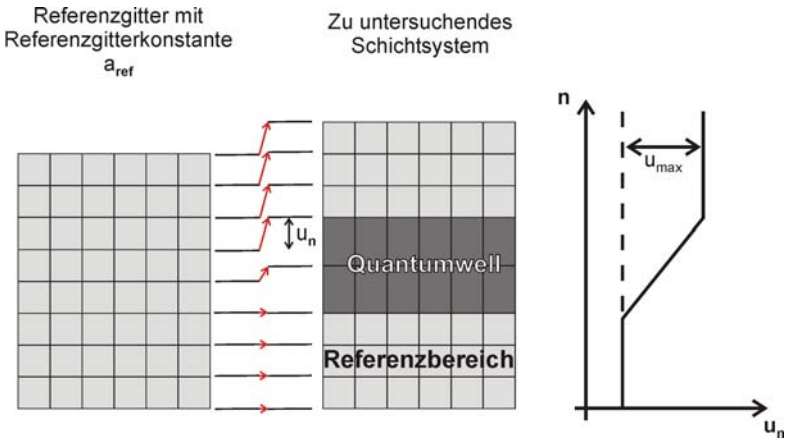

Abbildung 2.16: Messung von Verschiebungen im Auswerteprogramm DALI. Zunächst wird aus einem Referenzbereich eine Referenzgitterkonstante a_{ref} extrahiert. Damit wird dann ein Referenzgitter erzeugt. Die Verschiebung ergibt sich aus der Differenz des realen zum Referenzgitter.

Streifen gemittelt. Mit dem Intensitätsprofil ist es so möglich, die lokalen Maxima $Q_{i,j}$ mit Subpixelgenauigkeit zu bestimmen. Die Gitterebenenabstände in Wachstumsrichtung $r_{i,j}$ an der Position i, j sind dann als

$$r_{i,j} = Q_{i+1,j} - Q_{i,j} \tag{2.69}$$

definiert. Über die Mittelung der Gitterebenenabstände in einem Bereich mit bekannter Konzentration (in dieser Arbeit GaAs) lässt sich ein Referenzgitterparameter

$$a_{ref} = \frac{\sum_i^M \sum_j^N r_{i,j}}{MN} \tag{2.70}$$

bestimmen. Hier wurde ein rechteckiger Referenzbereich mit MxN Elementarzellen angenommen. Der relative Gitterebenenabstand $d_{i,j}$ ist definiert als

$$d_{i,j} = \frac{r_{i,j}}{a_{ref}} \tag{2.71}$$

und kann zur Berechnung der lokalen Konzentration benutzt werden. Die lokalen Verschiebungen sind durch

$$u_{n,j} = \frac{1}{a_{ref}} \sum_{i=1}^{n} (r_{i,j} - a_{ref}) = (\alpha_R - 1) \sum_{i=1}^{n} \frac{a_s - a_e}{a_s} \tag{2.72}$$

definiert. Dabei ist wie schon in Kapitel 2.5 beschrieben a_s die Gitterkonstante des Substratmaterials und a_e die der verspannten Schicht. Der Term α_R berücksichtigt die tetragonale Verzerrung der Einheitszelle in Wachstumsrichtung. Dabei

muss allerdings beachtet werden, dass bei TEM-Proben, die in Durchstrahlrichtung sehr dünn sind, die laterale Relaxation dazu führt, dass eine rein tetragonlae Verzerrung nicht mehr gegeben ist. Diese Dünnschichtrelaxation wirkt der tetragonalen Verzerrung entgegen. Mit den elastischen Konstanten $c_{i,j}$ des Elastizitätstensors (Gleichung 2.21) ergibt sich für den Term α_R:

$$\alpha_R = \begin{cases} -2\frac{c_{12}}{c_{11}} & \text{für eine dicke Probe} \\ -\frac{c_{12}+c_{11}}{c_{12}} & \text{für eine dünne Probe} \end{cases} \tag{2.73}$$

Der Faktor $(\alpha_R - 1)$ liegt etwa zwischen 1,3 für eine dünne und 2 für eine dicke Probe. Wird jetzt in Gleichung 2.72 gemäß der Vegard'schen Regel (Gleichung 2.6) a_e durch $a_e(x) = a^{GaAs} + x(a^{InAs} - a^{GaAs})$ ersetzt und angenommen, dass $a_s = a^{GaAs}$ ist, so erhält man für ternäres $(Ga_{1-x}In_x)As$ für jede Konzentrationsverteilung $x_{i,j}$ im Quantumwellmaterial, ohne Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der elastischen Konstanten, die Verschiebung:

$$u_{n,j} = \underbrace{(\alpha_R - 1)\frac{a^{InAs} - a^{GaAs}}{a^{GaAs}}}_{:=1/k_R} \underbrace{\sum_{i=1}^{n} x_{i,j}}_{:=G}. \tag{2.74}$$

Dabei wird k_R als elastischer Faktor und G als Gehalt an InAs bezeichnet. Um die Konzentrationsabhängigkeit der elastischen Konstanten zu berücksichtigen, muss k_R durch ein effektives $\overline{k}_R$ ersetzt werden. Dies geschieht durch:

$$\overline{k}_R = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{\sum_{i=1}^{n} \left[\alpha_R\left(x_i\right) - 1\right] f_0 x_i}. \tag{2.75}$$

Hier wurde f_0 als die relaxierte Gitterfehlanpassung (Gleichung 2.17) benutzt und der Index j, mit dem die Elementarzellen in Richtung der Streifen indiziert werden, weggelassen

2.7.2 Finite-Element-Simulationen (FE-Simulationen)

Wie oben schon angesprochen liegt der Wert für den Faktor $(\alpha_R - 1)$ etwa zwischen 1,3 für eine dünne und 2 für eine dicke Probe. Das heisst, dass die Abschätzung durch eine dünne und dicke Probe stark mit Fehlern behaftet ist. Um die Qualität der Messung nachzuweisen und gleichzeitig die Abschätzungsfehler zu minimieren, kann die Relaxation der TEM- Probe mittels Finite Element Simulationen (FE Simulationen) berechnet werden. Zu diesem Zweck wird ein dreidimensionales Modell der Probe mit dem Programm ANSYS/Multipackage [43] erstellt. Ein solches Modell wird aus verschiedenen festen würfelförmigen Bausteinen, so genannten *solids*, zusammengesetzt. Jeder dieser *solids* besitzt Knotenpunkte (mindestens 8). Je mehr Knotenpunkte ein *solid* besitzt, umso

genauer kann später die kompositions- und damit verspannungsabhängige Relaxation dargestellt werden. Jedes *solid* besitzt eine homogene Konzentration des zu simulierenden Materials. Konzentrationsprofile können durch das Anordnen verschiedener *solids* mit unterschiedlichen Konzentrationen simuliert werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten dreidimensionalen Modelle von FE Simulationen sind aus *solids* mit 8 Knoten im Barrierenmaterial und 20 Knoten im Quantumwellmaterial aufgebaut. Jedes *solid* besitzt eine Kantenlänge von 2nm. Neben einer Konzentration werden ihm noch elastische Konstanten und virtuelle thermische Ausdehnungskoeffizienten zugeordnet. Durch die Minimierung der totalen Verspannungsenergie wird das verspannte Material relaxiert. Die Differenz zwischen den unrelaxierten und relaxierten Positionen der miteinander verbundenen Knoten liefern Verschiebungsvektoren. Da die elastischen Konstanten richtungsabhängig sind, wird zu Beginn ein Koordinatensystem festgelegt, welches die Beziehung der elastischen Konstanten zum Modell bestimmt. Im Hinblick auf die unterschiedlichen Relaxationsarten von dünnen TEM Proben, können an verschiedenen Seiten des Modells Randbedingungen gewählt werden, die gewährleisten, in welcher Richtung Relaxation stattfindet.

2.7.3 Chemische Kompositionsbestimmung (*CELFA*)

Im Auswerteprogramm CELFA (= *Composition Evaluation by Lattice Fringe Analysis*) wird die Verteilung der Intensität eines chemisch sensitiven Reflexes (in dieser Arbeit des (002)-Reflexes) über das Bild im Realraum gemessen. Die daraus erhaltenen Daten werden mit einer zuvor erzeugten Tafel von simulierten Werten, die aus Blochwellenberechnungen mit dem Softwarepaket EMS [37] gewonnen wurden, verglichen, so dass die Bestimmung der lokalen Zusammensetzung möglich ist. Während bei der Verzerrungsanalyse neben der Auswertung von Streifenbildern auch die von Hochauflösungsbildern möglich ist, wird bei dem CELFA-Verfahren eine Zweistrahlbedingung ausgewählt. Das heisst, mit der Objektivblende werden lediglich zwei Strahlen ausgewählt, welche zur Interferenz gebracht werden. Dies sind der ungebeugte (000)-Primärstrahl und der chemisch sensitive (002)-Strahl. Da unter anderem Probendickeninhomogenitäten das Ergebnis stark beeinflussen können (Abbildung 6.3), muss die Probe so gekippt werden, so dass das Zentrum des Laue-Kreises (vgl. Abbildung 2.11) an der Position (20 0 1,5) liegt (Abbildung 6.2). Damit wird erreicht, dass diese Effekte keine signifikante Rolle mehr spielen. Damit Abberationen auf den chemisch sensitiven (002)-Strahl vermieden werden, wird dieser dann parallel zur optischen Achse gekippt. Anschließend wird mit einer Objektivblende geeigneter Größe nur der (000) und der (002)-Strahl selektiert und zur Interferenz gebracht.

Man erhält ausgehend von Gleichung 2.61 und Gleichung 2.62 mit dem Ab-

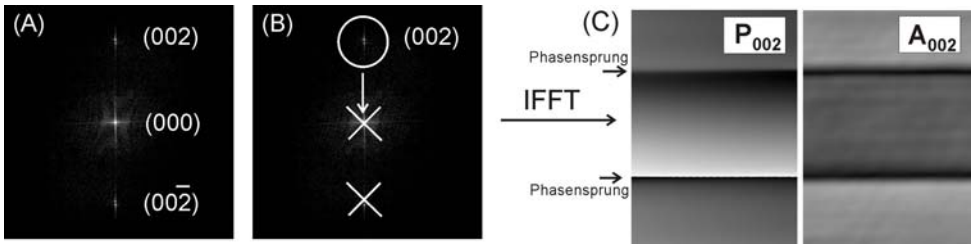

Abbildung 2.17: Bestimmung der geometrischen Phase und der geometrischen Amplitude. (A) Diffraktogramm des Streifenbildes. (B) Selektion des (002)-Reflexes und Verschiebung desselben in die Mitte des Bildes. (C) Nach inverser Furiertransformation des modifizierten Diffraktogramms gewonnene geometrische Phase (P_{002}) und Amplitude (A_{002}).

bildungsmechanismus 2.65 für die Interferenz von zwei Streifen im Bild [23]:

$$I(\overrightarrow{r}) = \underbrace{\left|F\left(\overrightarrow{g}_{000}\right)\right|^2 + \left|F\left(\overrightarrow{g}_{002}\right)\right|^2}_{A_{000}} + \underbrace{2a\left(\overrightarrow{g}_{000}\right)a\left(\overrightarrow{g}_{002}\right)}_{A_{002}} \cos\left(2\pi i\left(\overrightarrow{g}_{002} - \overrightarrow{g}_{000}\right)\overrightarrow{r} + \varphi\right) \quad (2.76)$$

wobei $\varphi = \chi\left(\overrightarrow{g}_{000\prime}\right) - \chi\left(\overrightarrow{g}_{002\prime}\right) + \varphi\left(\overrightarrow{g}_{000}\right) - \varphi\left(\overrightarrow{g}_{002}\right)$ ist. Die $F\left(\overrightarrow{g}_{hkl}\right)$ wurden hier als komplex mit einer Amplitude a_{hkl} und Phase φ_{hkl} angenommen. Ausserdem wurde die Abkürzung $\overrightarrow{g}\prime = \overrightarrow{g} + \overrightarrow{k}^{\parallel}$ benutzt. Die Intensität beschreibt eine Oszillation in Richtung $\left(\overrightarrow{g}_{002} - \overrightarrow{g}_{000}\right) / \left(\left|\overrightarrow{g}_{002} - \overrightarrow{g}_{000}\right|\right)$ mit einer Ortsfrequenz $\left|\overrightarrow{g}_{002} - \overrightarrow{g}_{000}\right|$, einer Amplitude A_{002} und einem zusammensetzungsabhängigen Hintergrund A_{000} [23]. A_{002} wird des Weiteren als geometrische Amplitude und das Argument der Kosinusfunktion als geometrische Phase bezeichnet. Auf Grund der chemischen Sensitivität des (002)-Strahles ist die Amplitude der Intensitätsoszillationen A_{002} für Materialsysteme mit unterschiedlichen atomaren Streufaktoren konzentrationsabhängig. Ebenso kann auch die geometrische Phase der Intensitätsoszillationen konzentrationsabhängig sein. Bei der CELFA-Auswertemethode wird die Amplitude der Intensitätsoszillationen von Streifenbildern ausgewertet und diese dann mit Blochwellenberechnungen verglichen. Die gemessenen Absolutwerte werden nicht direkt mit den berechneten Absolutwerten verglichen, sondern alle Größen werden auf Referenzwerte bezogen. Das bedeutet, dass Bilder aufgenommen werden, die zum einen den zu charakterisierenden Quantumwell enthalten als auch Bereiche des Substratmaterials und der Deckschicht (in dieser Arbeit jeweils GaAs). Somit lassen sich alle Größen relativ zu den umgebenden Bereichen messen, von denen die Zusammesetzung bekannt ist.

Die oben beschriebenen Blochwellenberechnungen werden beispielsweise für ternäres $(Ga_{1-x}In_x)As$ für Konzentrationen $0\% \leq x \leq 100\%$ mit einer Schrittweite von 1% für Probendicken von bspw. $0.5nm \leq t \leq 100nm$ mit einer Schrittweite von 0.5nm durchgeführt und in einer Tafel zusammengefasst. Als relative

Messgröße wird die normierte Amplitude der Intensitätsoszillationen durch

$$A^N_{002}(x,t) = \frac{A_{002}(x,t)}{A_{002}(0,t)} \tag{2.77}$$

definiert. Mit $A^{N,Bloch}_{002}$ wird eine mit Blochwellenberechnungen ermittelte Größe bezeichnet [23]. Die Zuordnung der In-Konzentration x zu einem vorgegebenen $A^N_{002}(x,t)$ für $(Ga_{1-x}In_x)As$ ist wie in den Abbildungen 6.5 und 6.6 zu erkennen ist, zweideutig, denn gleiche Werte von $A^{N,Bloch}_{002}$ können für Konzentrationen kleiner oder größer als $x_{krit} \approx 22\%$ erreicht werden. Die Phase weist allerdings bei $x \approx 22\%$ einen Sprung um $\frac{\pi}{2}$ auf. Dies bewirkt, dass die Streifen im Streifenbild an den Stellen mit dieser Konzentration um ein halbe Oszillationslänge verschoben sind (Abbildung 2.15, Grenzflächen GaAs→(GaIn)As und (GaIn)As→GaAs). Daraus lässt sich eine vorzeichenbehaftete Amplitude definieren, welche eine eindeutige Zuordnung der Amplitunde zu einer Konzentration zulässt.

Zur Bestimmung des Konzentrationsprofils muss die geometrische Phase und die geometrische Amplitude gemessen werden. Zum Verständnis soll die Illustration in Abbildung 2.17 dienen. Zunächst wird das Streifenbild (Abbildung 2.15) Fourier transformiert. Das Resultat ist ein Diffraktogramm welches in Abbildung 2.17 (A) zu erkennen ist. Der (002)-Reflex des Diffraktogramms wird ausgeschnitten und in die Mitte des Diffraktogramms geschoben (B). Dann wird das bearbeitete Diffraktogramm invers Fourier transformiert. So erhält man ein Bild der geometrischen Amplittude $A_{002}(\overrightarrow{r})$ und der geometrischen Phase $P_{002}(\overrightarrow{r})$ (Abbildung 2.17 (C)). Aus dem Phasenbild werden die Bereiche mit $x > x_{krit}$ ermittelt, da diese, wie oben beschrieben, von Phasensprüngen von $\frac{\pi}{2}$ begrenzt sind. Somit kann der Amplitude $A_{002}(\overrightarrow{r})$ in den unterschiedlichen Regionen unterschiedliche Vorzeichen zugeordnet werden. Das Resultat ist eine vorzeichenbehaftete, gemessene Amplitude $A^S_{002}(\overrightarrow{r})$. Indem der (002)-Reflex in die Mitte des Diffraktogramms geschoben wird, ist es möglich einen Gitterebenenabstand a_{ref} zu bestimmen und ein Gitter mit der Gitterkonstante a_{ref} zu erzeugen. Die Amplitude $A^S_{002}(\overrightarrow{r})$ wird in jeder Elementarzelle des erzeugten Gitters gemittelt. Dann werden zwei Regionen mit genau bekannter Konzentration (GaAs im Substratmaterial und in der Deckschicht) als Referenzgebiete gewählt. Aus diesen Bereichen wird eine Hintergrundsamplitude im gesamten Bild bestimmt, welche den Verlauf der Amplitude für reines GaAs beschreiben würde (im Programm mit A^{Back}_{002} bezeichnet). Um die Messdaten mit den simulierten Werten $A^{Bloch}_{002}(x,t)$ zu vergleichen, müssen die Tafeln auf ein gemeinsames Maß normiert werden. Dies geschieht mit einem Normierungsfaktor $T_{002}(\overrightarrow{r})$, welcher sich aus dem Vergleich der gemessenen Daten mit $A^{Bloch}_{002}(x=0)$ bestimmen lässt. Letztendlich erhält man die Konzentrationen aus dem Vergleich von $A^S_{002}(\overrightarrow{r})/T_{002}(\overrightarrow{r})$ mit A^{Bloch}_{002}. Das Resultat ist eine Konzentrationsverteilung $x(\overrightarrow{r})$, welche in Abbildung 2.18 (A) als farbkodierte Karte und in (B) als Konzentrationsprofil dargestellt ist.

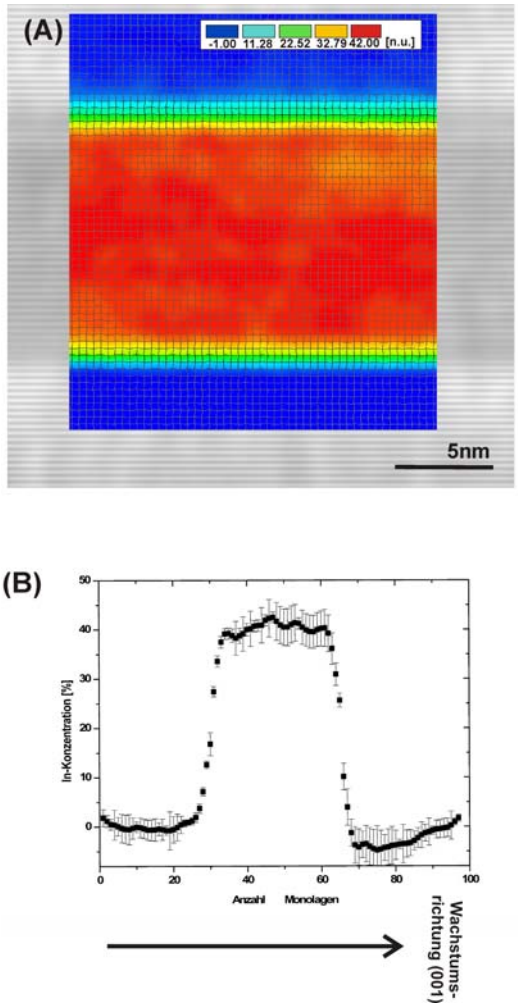

Abbildung 2.18: (A) Farbkodierte Darstellung der mit CELFA ermittelten In-Verteilung. (B) In-Konzentrationsprofil.

2.8 Molekülmechanik - *Valence Force Field* (VFF)

Viele physikalische Eigenschaften von Stoffen, seien sie fest-, flüssig- oder gasförmig, können experimentell untersucht werden. Es ist außerdem möglich, viele physikalische Eigenschaften von Stoffen theoretisch zu berechnen und zu bestimmen. *First Principle*-Berechnungen, also quantenmechanische Methoden liefern ohne jeden Zweifel sehr genaue Resultate. Allerdings benötigen diese Methoden einen immensen computergestützten Rechenaufwand, um die Schrödinger-Gleichung akkurat genug zu lösen. Für Vielteilchensysteme, die mehr als ein Elektron enthalten, ist eine exakte Lösung ohne Näherungen unmöglich. Als Näherungsverfahren für eine quantenmechanische Beschreibung solcher Vielteilchen-Systeme haben sich zwei Ansatzweisen etabliert. Bei *Hartee-Fock- (HF)-Verfahren*, welche auch *ab-initio-Verfahren* [49] genannt werden, wird für einen exakten Hamiltonoperator mit Hilfe der *Hartree-Fock*-Gleichungen eine genäherte Wellenfunktion gefunden. Dagegen wird bei den *Dichtefunktional-(DFT)-Methoden* für eine exakte Wellenfunktion, ein genäherter Vielteilchen-Hamiltonoperator gelöst [50]. Im Gegensatz zu den *HF*-Methoden, bei denen die Energie des Systems durch die angenäherte Wellenfunktion dargestellt wird, stellt in *DFT*-Methoden die Elektronendichte die fundamentale Größe der Berechnungen dar. Der empirische Charakter dieser ansonsten so exakten Methode entsteht dadurch, dass bei der Konstruktion der Elektronendichte nicht vorhergesagt werden kann, welches Funktional für welche Problemstellungen das beste Ergebnis liefert. Der Vorteil der *DFT*-Methoden gegenüber den *ab-initio*-Verfahren ist allerdings der, dass bei modernen Verfahren der Rechenaufwand mit $O(N^2)$ steigt, wobei N die Zahl der zu Grunde gelegten Basisfunktionen ist, während bei *HF*-Methoden der Rechenaufwand mit $O(N^4)$ ansteigt. Das bedeutet, dass für die Behandlung größerer Systeme, die aus 100 oder mehr Atomen bestehen, jeder quantenmechanische Ansatz immens rechenaufwendig und unpraktikabel ist. In diesen Fällen bedient man sich eines aus Gleichungen der klassischen Physik abgeleiteten Modells, der *Molekularen Mechanik*. Die theoretische Rechtfertigung liegt in der *Born-Oppenheimer-Näherung* [51], die schon in der kinematischen Näherung der Elektronenbeugung angesprochen wurde. Diese Näherung postuliert die Separierbarkeit von Kern- und Elektronenbewegung. Verglichen aber mit quantenmechanischen Ansätzen, bei denen die Born-Oppenheimer-Näherung, wie oben beschrieben, ebenfalls eine wichtige Rolle spielt, ist das molekularmechanische Modell auf die relative Betrachtung der Atomkerne in Relation zueinander bezogen. Sowohl *HF*- als auch *DFT*-Berechnungen sind jedoch eher auf eine Betrachtung der Elektronen im System zugeschnitten.

Ganz einfach gesprochen wird bei der Molekularen Mechanik der Geltungsbereich der klassischen Physik aus dem makroskopischen in den mikroskopischen Bereich übertragen. Die molekularen Eigenschaften im Modell werden direkt oder indirekt aus der molekularen Struktur abgeleitet. Die Idee basiert auf Wechselwirkungen über Bindungen zwischen einzelnen Atomen im Molekül oder Kristall

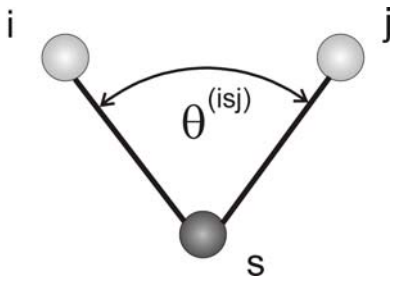

Abbildung 2.19: Bindungswinkel, der von den Atomen i,s,j gebildet wird.

und Wechselwirkungen zwischen chemisch nicht miteinander gebundenen Atomen durch den Raum, den *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen[6]. Dieses Modell impliziert die Existenz einer natürlichen Länge von Bindungen und einer natürlichen Größe von Winkeln. Der Hintergrund ist, dass sich einmal ermittelte Parameter, wie Bindungslängen und verschiedene Kraftkonstanten zwischen unterschiedlichen Atomen in Kristallen austauschen lassen. Parameter für die Abweichung von der idealen Geometrie, wie z. B. durch Einfügen von Fremdatomen in ein stabiles System, sind Änderungen der Bindungslängen (Streckanteile), des Bindungswinkels (Winkeldeformation), des Rotationsbeitrages und dem Anteil der nicht miteinander gebundenen Atome.

Das Keating-Modell [52], welches als Basis zur Modellierung stabiler N-Konfigurationen in ternären und quaternären Verbindungshalbleitern in Kapitel 6 dient, wurde ursprünglich hergeleitet, um die elastischen Eigenschaften von kovalent gebundenen Halbleitern mit Diamant-Struktur zu beschreiben. Es benutzt nur zwei kurzreichweitige Kraftkonstanten, zum Einen die Bindungsstreck-Kraftkonstante α für die Wechselwirkungen zwischen den unmittelbar nächsten Nachbarn, zum Zweiten die Winkeldeformations-Kraftkonstante β, welche die Wechselwirkungen zwischen den übernächsten Nachbarn beschreibt. Etwas später wurde dieses Modell auf binäre Verbindungen $A^{III}B^{V}$ mit Zinkblende-Struktur erweitert [53]. In diesem Fall existiert nur eine Kraftkonstante α für die Bindung $A-B$ aber zwei Kraftkonstanten β_1 für die Wechselwirkung zwischen den B-Atomen als Ergebnis auf Grund der Änderung des Bindungswinkels $B-A-B$ und β_2 für die Wechselwirkung zwischen den A-Atomen wegen der Änderung des Bindungswinkels $A-B-A$. Diese beiden Kraftkonstanten werden für ein zweikomponentiges System zu einer Durchschnitts-Kraftkonstante $\beta = (\beta_1 + \beta_2)/2$ zusammengefasst[7]. Die Beiträge, welche die nicht miteinander gebundenen Atome liefern, sind, wie bereits oben angedeutet, die Van-der-Waals- und die Coulomb-Wechselwirkungen. Diese Beiträge sind allerdings nur relevant für Molekülrechnungen, die Systeme mit stark ionischem Charakter beschreiben sollen, und kön-

[6] siehe auch Kapitel 3.2.1

[7] Für dreikomponentige Systeme gilt: $\beta^{(A-B-C)} = \frac{1}{2}[\ \beta^{(A-B-A)} + \beta^{(C-B-C)}]$.

Verbindung	α $[N/m]$	β $[N/m]$	r_0 $[nm]$	E_{chem} $[eV]$ aus [58]
GaAs	35.46	9.30	0.2448	-1.63
GaN	81.4	17.10	0.1957	-2.24
InAs	33.26	5.76	0.2623	-1.55
InN	66.30	9.60	0.2167	-1.93

Tabelle 2.2: Kraftkonstanten, Gleichgewichtsbindungslängen und Kohäsionsenergieen für die in dieser Arbeit benötigten binären Verbindungen.

nen daher für die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen vernachlässigt werden [54].

Die Gesamtenergie hängt damit nur noch von den Positionen der Atome $\overrightarrow{R}_i$ und von der chemischen Zusammensetzung ab [55]:

$$E_i = E_{strain}(\overrightarrow{R}_i) + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{4} E_{chem_{ij}}. \tag{2.78}$$

Dabei ist $E_{chem_{ij}}$ die Kohäsionsenergie für Bindungen des Typs ij. Als Gesamtspannungsenergie $E_{strain}(\overrightarrow{R}_i)$ wird die Summe von Wechselwirkungen über die Bindungen, basierend auf Keatings [52] und Martins [53] Modell, berechnet:

$$\begin{aligned} E_{strain} &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{4}\frac{3}{4r_0^2}\alpha(\overrightarrow{r}_{si}\cdot\overrightarrow{r}_{si} - r_0^2)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{4}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{4}\frac{3}{8r_0^2}\beta(\overrightarrow{r}_{si}\cdot\overrightarrow{r}_{sj} - r_0^2\cos\theta_0^{(isj)})^2 \text{ [54]}, \end{aligned} \tag{2.79}$$

wobei r_{si} den Abstand zwischen den Atomen s und i und r_0 den Gleichgewichtsabstand darstellt. Hier gilt für die Kraftkonstanten folgendes:

$$\alpha = \frac{r_0}{\sqrt{3}}(C_{11} + 3C_{12}) \tag{2.80}$$

und

$$\beta = \frac{r_0}{\sqrt{3}}(C_{11} - C_{12}). \tag{2.81}$$

Dabei sind C_{kl} die Elastizitätmodule, die in Gleichung 2.19 definiert wurden. Zur besseren Veranschaulichung soll Abbildung 2.19 dienen.

In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 2.2 aufgeführten Werte benutzt. Die Kraftkonstanten α und β wurden aus den elastischen Konstanten und Gleichgewichtsbindungslängen für GaAs [56] und InAs [57] hergeleitet. Für die Verbindungen GaN und InN wurden die Kraftparameter α und β benutzt, welche aus DFT-Berechnungen gewonnen wurden [54].

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Im Folgenden werden die dieser Arbeit zu Grunde liegenden experimentellen Methoden beschrieben. Alle Proben, deren Untersuchungen in den Kapiteln 4-7 diskutiert werden, wurden mit Hilfe der Metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) und der Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) hergestellt. Da das Kristallwachstum schon in Kapitel 2.3 besprochen wurde, werden nur kurz die Wachstumsapparaturen beschrieben. Anschließend werden die dieser Arbeit zu Grunde liegenden strukturellen Untersuchungsmethoden vorgestellt, wobei es sich um die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) handelt. Da in der TEM Proben untersucht werden, deren durchstrahlbarer und damit charakterisierbarer Bereich bei ca. 10-50nm liegt, werden abschließend noch die unterschiedlichen TEM-Präparationsmethoden vorgestellt.

3.1 MOVPE und MBE

3.1.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)

Für die Herstellung der Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind auf Seiten der MOVPE zwei kommerzielle MOVPE-Anlagen vom Typ Aix200 der Firma Aixtron AG Aachen eingesetzt worden.

Beide Anlagen sind über eine Handschuh-Box verbunden, welche sowohl den Probenein- und -ausbau als auch den Probentransfer zwischen den beiden Anlagen unter Reinsstickstoffatmosphäre ermöglicht. Der schematische Aufbau der Anlagen ist in Abbildung 3.1 skizziert. Im Gasmischkabinett wird das Gasgemisch für die Abscheidung zusammengestellt. Die Ausgangssubstanzen befinden sich in stählernen Behältern, sogenannten *Bubblern*. Die Substanzen werden diesen Gefäßen entnommen, indem als Trägergas Wasserstoff durch die Gefäße geleitet wird. Dieses wurde mittels einer Pd-Diffusionszelle auf $> 99,9999999\%$ aufgereinigt. Das Gas durchströmt die Substanz und sättigt sich so mit ihr. Für eine genau definierte Zusammensetzung des Gasgemisches, d.h. genau definierte Parti-

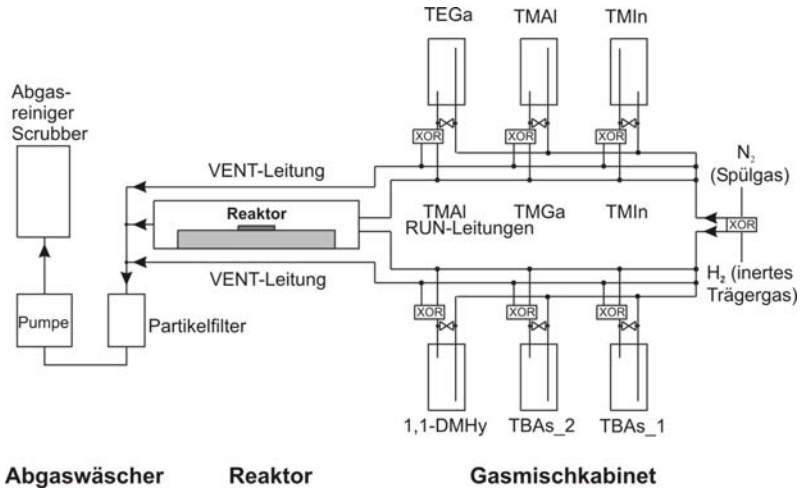

Abbildung 3.1: Schematischer Querschnitt durch die Wachstumsapparatur der MOVPE-Anlage Aix200.

aldrücke der einzelnen Quellen, ist die Temperatur und der Druck im Bubbler und der Fluss des Trägergases entscheidend. Der Partialdruck der Quellensubstanzen im Reaktor ist eine wichtige Prozessgröße. Sie legt z.B. die Wachstumsrate oder das V/III-Verhältnis fest. Der Partialdruck einer Quellensubstanz A, $p_p(A)$, wird bestimmt aus:

$$p_p(A) = \frac{Q_s}{Q_{tot}} \cdot \frac{p_s(A)}{p_{pc} - p_s(A)} \cdot p_r, \tag{3.1}$$

wobei Q_s der Fluss des Trägergases in die Bubbler hinein, Q_{tot} der Gesamtfluss durch den Reaktor ($6800 sml/\min$[1]), p_r der Reaktordruck (50mbar), $p_s(A)$ der Dampfdruck der Quelle und p_{pc} der Druck im Bubbler, der durch einen Druckregler nach dem Auslass eingestellt wird.

Die Bubbler stehen in Temperaturbädern, deren Temperatur auf ein zehntel Grad genau geregelt wird. Die Stabilität der Partialdrücke während des Wachstums ist sehr entscheidend. Daher sollten die Betriebsparameter während des Wachstums, d.h. Druck und Temperatur, keine Änderung erfahren. Um dafür Sorge zu tragen, werden die Gasströme, falls die Strukturparameter der zu wachsenden Schicht dies zulassen, möglichst konstant gehalten. Das Trägergas wird entweder über die *RUN*-Leitung zur Abscheidung in den Reaktor oder über die *VENT*-Leitung am Reaktor vorbeigeleitet. Beim Reaktor handelt es sich um einen Niederdruck-Horizontalreaktor. In diesem wird das Substrat horizontal von dem Gasgemisch als laminare Strömung überstrichen. Das Substrat befindet sich auf einem heizbaren Graphitblock mit Drehteller, dem *Suszeptor*. Der Suszeptor befindet sich in einem *Liner*-Rohr, in den das Gas während des Wachstumsvorgangs

[1] *sml* = Standard Mililiter

geleitet wird. Seine langgestreckte Geometrie sorgt dafür, dass ein rein laminarer Gasstrom ohne Verwirbelungen entsteht. Der Drehteller mit dem Substrat darauf wird mit einem Wasserstoffstrom in Drehung versetzt, was zur Abscheidung homogenerer Schichten führt. Der Suszeptor wird mittels Infrarotlampen geheizt. Dabei wird seine Temperatur mittels eingelassener Thermoelemente bis auf ein Zehntel Grad genau geregelt. Die Temperatur wurde anhand der Bildung des Al/Si-Eutektikums bei $577°C$ kalibriert. Eine Pumpe mit einem vorgeschalteten, elektronisch geregelten Schmetterlingsventil sorgt für einen konstanten Reaktordruck, der für alle für diese Arbeit hergestellten Proben bei 50mbar lag, und leitet die Gase an den Abgaswäscher, einen *Trockenscrubber* der Firma CS weiter, wo die Gase gereinigt werden. Die Raum- und Abgasluft werden ständig auf toxische Substanzen von einem hochempfindlichen Sicherheitssystem überwacht.

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme wurden auf der IIIer-Seite Triethylgallium (TEGa, $(C_2H_5)_3Ga$), Trimethylaluminium (TMAl, $(CH_3)_3Al$), Trimethylindium (TMIn $(CH_3)_3In$) und auf der Ver-Seite Tertiärbutylarsin (TBAs, $t-(C_4H_9)AsH_2$) und Unsymmetrisches Dimethylhydrazin (UDMHy, $1,1-(CH_3)_2N-NH_2$) verwendet. Letztere beiden Ausgangssubstanzen werden als alternative Gruppe-V-Quellen bezeichnet, da diese die Standardquellen Arsin (AsH_3) bzw. Ammoniak (NH_3) ersetzen. Die alternativen Quellen haben neben einer weitaus geringeren Gefährlichkeit den Vorteil, dass sie weitaus bessere thermische Zerlegungseigenschaften als die Standardquellen besitzen [27], [47], [48].

3.1.2 Molekularstrahl-Epitaxie (MBE)

Die Molekularstrahl-Epitaxie ist ein weiteres Verfahren zur kontrollierten Herstellung dünner kristalliner Halbleiterschichten mit hoher Perfektion auf einem einkristallinen Substrat. Es basiert darauf, die Ausgangselemente der zu wachsenden Schicht mit Hilfe von Molekularstrahlen auf die Substratoberfläche aufzubringen. Einen schematischen Querschnitt durch die Wachstumsapparatur einer Molekularstrahl-Epitaxie-Analage ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Transport der Ausgangsstoffe geschieht in einem Ultrahochvakuum von $10^{-11}mbar$, um die Reinheit der zu wachsenden Schicht zu gewährleisten. Um ein solches Vakuum überhaupt realisieren zu können, besteht das Pumpsystem beispielsweise aus einer Turbomolekularpumpe, die von mit Flüssigstickstoff gekühlten Kältefallen, sogenannten *shrouds*, unterstützt wird. Des Weiteren ist die Kammer mit einer Ionengetterpumpe und einer Ti-Sublimationspumpe bestückt. Letztere dienen dazu, den Hintergrunddruck genügend abzusenken. Die Gruppe III-Elemente Al, Ga oder In werden aus separaten Effusionszellen aus der Schmelze atomar verdampft. Das Gruppe V-Element As hingegen sublimiert als tetrameres Molekül As_4 und wird zu A_2 gespalten angeboten. Da Stickstoff nur gasförmig und in inerter Molekülform vorliegt, ist eine Zersetzung von Nöten, welche durch den Einsatz einer RF (Radio Frequenz) Plasma-Quelle mit hoher Kon-

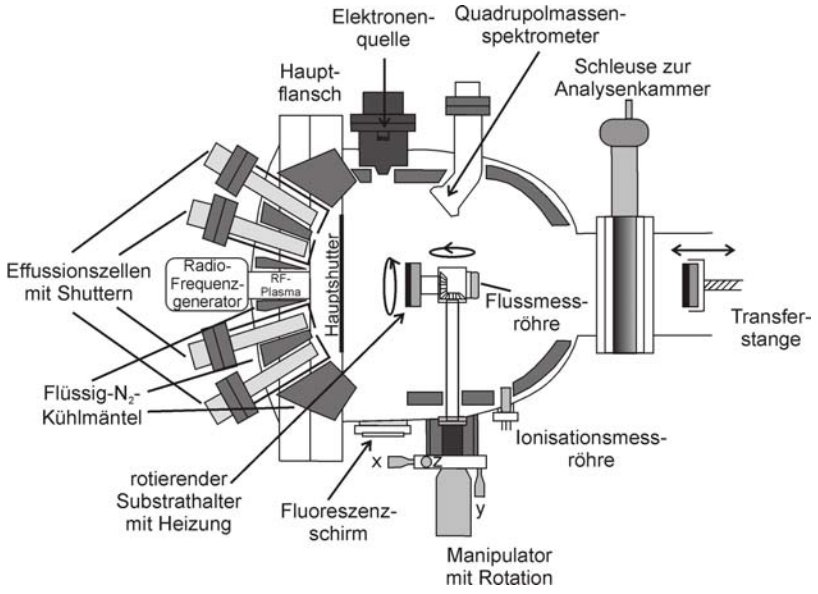

Abbildung 3.2: Schema Querschnitt durch die Wachstumskammer einer MBE-Anlage.

versionseffizienz realisiert wird. Der Fluss wird hier, im Gegensatz zu dem der Feststoffquellen, welcher über die Temperatur eingestellt wird, über einen Gas-Massenflussregler eingestellt. Dotierstoffe (z.B. Be für p- und Si für n-Dotierung), die entscheidend für die elektrischen Eigenschaften von Halbleiterheteroschichten sind, werden über getrennte Molekularstrahlen in den Kristall eingebaut [46]. Die Effusionszellen, deren Tiegel-Temperaturen mit Thermoelementen gemessen werden, sind voneinander über Tantalbleche und mit flüssigem Stickstoff durchflossenen Kühlmänteln thermisch entkoppelt, um eine voneinander unabhängige Temperatur-Regelung zu ermöglichen. Vor den Austrittsöffnungen der Effusionszellen befinden sich mechanische Verschlüsse, mit denen die auf das Substrat gerichteten Molekularstrahlen zu- oder abgeschaltet werden können.

In einer Vorkammer wird das Substrat auf einem hochreinen Molybdän-Block befestigt. Diese wird mittels einer Turbomolekularpumpe mit nachgeschalteter Ionengetterpumpe auf UHV abgepumpt. Die befestigten Substratscheiben werden mit magnetisch geführten Transferstangen in die Wachstumskammer transferiert und mit Hilfe eines Bajonettverschlusses an den heizbaren Haltern befestigt. Das Aufheizen des Substratkristalls hat zur Folge, dass alle auf der Oberfläche verbliebenen Fremdatome desorbieren. Auf Grund des inkongruenten Verdampfens von Verbindungshalbleitern oberhalb einer charakteristischen Temperatur, was zur Zerstörung des Kristalls führen würde, wird diese mit einem As_2-Fluss stabilisiert. Die Druckmessung erfolgt im UHV über Bayard-Alpert Ionisations-Messröhren, die auch zur Eichung des aus den Effusionszellen austretenden Partikelstroms benutzt werden. Diese Messungen sind zwar ausreichend genau, sie sind jedoch nicht

elementspezifisch. Zur genauen Bestimmung des Restgases kann ein empfindliches Quadrupol-Massenspektrometer benutzt werden. Das Kristallwachstum auf der Substratoberfläche wird in situ mit Elektronenbeugung unter streifendem Einfall (*RHEED: Reflection High Energetic Electron Diffraction*) kontrolliert. Ein Elektronenstrahl mit einer Energie von ca. 10 kV trifft unter einem flachen Winkel von ca. 2° auf die kristalline Oberfläche und wird dort von den ersten Atomlagen gebeugt. Auf einem Fluoreszenzschirm wird das Beugungsmuster sichtbar. Anhand dessen können Rückschlüsse auf den Zustand der Oberfläche gemacht werden [45]. Bei der Substratpräparation können so der Desorptionsprozess des an Luft gebildeten Oxids und die unterschiedlichen Oberflächenrekonstruktionen beobachtet werden. Mittels *RHEED* lässt sich auch der Übergang von $2d \rightarrow 3d$ beim Stranski-Krastanov-Wachstum beobachten. Während des Wachstums erscheinen im Beugungsbild Streifen, sogenannte *streaks*, welche bei Beginn des dreidimensionalen Wachstums verschwinden.

Um die Oberflächen-Temperatur des Substrats und dessen Bestrahlung durch die Effusionszellen zu homogenisieren, rotiert der Molybdänträger über der Heizwendel des Ofens. Die Oberflächentemperatur des Substrates wird von einem IR-Strahlungspyrometer überwacht. Probleme können entstehen, wenn für die Experimente Substratstücke in der Größe eines Viertel- oder Sechstel-2"großen *Wafers* verwendet werden. Die Schwierigkeit liegt hierbei darin, den Messfleck des Pyrometers auf die rotierende Probe zu fokussieren, um somit keine IR-Strahlung des Ofens oder Reflexionsstrahlung der Zellen zu messen.

Genau wie in der MOVPE lässt sich die Wachstumsgeschwindigkeit der Epitaxieschicht durch den auf der Substratoberfläche auftreffenden Fluss der Gruppe-III-Elemente bestimmen. Das Gruppe-V Element wird der Oberfläche in einem bestimmten Überschuss angeboten. Typische Wachstumsraten liegen im Bereich von einer Monolage pro Sekunde.

3.2 Strukturelle Untersuchungsmethoden

Dieses Unterkapitel widmet sich den in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten strukturellen Analysemethoden. Zunächst wird die Rasterkraftmikroskopie vorgestellt, welche die für Kapitel 5 relevante Analysemethode darstellt, danach wird der apparative Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops besprochen.

3.2.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (engl. *Atomic Force Microscope* = AFM) stellt eine oberflächensensitive Methode dar, mit der man in der Lage ist, auf glatten, harten Proben topographische Strukturen dreidimensional mit sub-atomarer Höhenauflösung und einer lateralen Auflösung von $5 - 10nm$ abzubilden. Das AFM liefert lokale Informationen von Festkörperoberflächen im Ortsraum und macht es damit

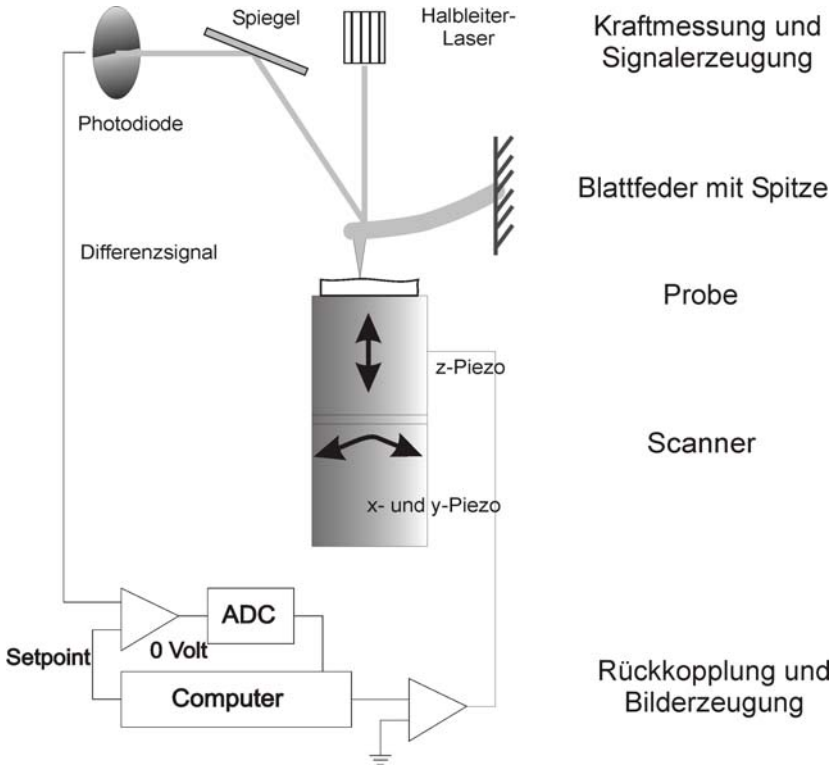

Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Rasterkraftmikroskops.

zum Einen bei der Qualitätsanalyse von präparierten TEM-Proben (Kapitel 4) zum idealen Werkzeug und zum Anderen bei der Charakterisierung der Morphologie innerer Halbleiter-Grenzflächen (Kapitel 5). Für die Messungen wurde das Mikroskop *Nanoscope IIIa* von *Digital Instrument* [36] verwendet, dessen Aufbau in Abbildung 3.3 skizziert ist. Das Mikroskop erlaubt die Messung von elektrisch nichtleitenden Proben an Laborluft.

Das Rasterkraftmikroskop stellt ein Nanosondenverfahren dar, bei denen eine als Nanosonde dienende sehr scharfe Spitze mit einem Radius von etwa 10nm mit der zu untersuchenden Struktur lokal in Wechselwirkung gebracht und mit Hilfe eines Detektionsverfahrens die Stärke der Wechselwirkung gemessen wird. Beim AFM ist die Nanosonde eine sehr feine (Silizium)-Spitze, welche in mechanischen Kontakt zu einer festen Probenoberfläche gebracht wird. Die pyramidenförmige Spitze ist einige Mikrometer hoch und befindet sich am äußeren Ende einer etwa 100μm langen Blattfeder, des so genannten *Cantilevers*, der seinerseits an einer mehreren Milimeter großen Halterung angebracht ist. Je nach Abstand der Spitze zur Probe können unterschiedliche Wechselwirkungen dominant sein. Meist werden die *Van-der-Waals-* oder die *Coulomb*-Wechselwirkung[2] zur Bilderzeugung genutzt. In beiden Fällen wirkt eine abstandsabhängige, kleine Kraft von ca. $10^{-9}N$ auf die Spitze welche optisch über die Verbiegung der Blattfeder gemessen wird. Diese biegt sich gemäß des Hook'schen Gesetzes, proportional zur wirkenden Kraft durch. Das Durchbiegen wird mit Hilfe eines Laserstrahls registriert. Das messbare optische Signal ist somit ein Maß für die Kraft zwischen Probe und Spitze. Die Probe wird auf einen zylinderförmigen *xyz-Piezo-Scanner* aufgesetzt, welcher die Probe unter der ortsfesten Spitze mit einer Genauigkeit im Ångstrom Bereich positioniert. Beim Rastern in *xy*-Richtung wird der Abstand zwischen Spitze und Probe über einen Rückkopplungsmechanismus konstant gehalten. Dazu wird die z-Position der Probe dynamisch mit dem Scanner angepasst. Aus den Informationen der z-Korrektur und der *xy*-Position wird dann das dreidimensionale Abbild der Oberflächenmorphologie erstellt. Es kann mit zwei unterschiedlichen Messmodi gearbeitet werden: Dem *contact-mode* oder dem *tapping-mode*.

Beim *contact-mode* steht die Spitze im direkten Kontakt zur Probenoberfläche, was zum oben beschriebenen Durchbiegen der Blattfeder führt. Beim Rastern übt die Spitze allerdings Scherkräfte auf die Probe aus, was nicht nur die Zerstörung der Spitze, sondern im Hinblick auf die in Kapitel 4 extrem dünnen zu untersuchenden Probenstellen von TEM-Proben (ca.10 - 50nm), auch die Zerstörung der Probe bewirkt. Zudem kann die Messung durch Adhäsionskräfte beeinträchtigt werden, welche durch einen Wasserfilm hervorgerufen werden, der bei Messungen an Laborluft immer Spitze und Probe überzieht.

[2]Die *Van-der-Waals-Kraft* ist eine schwache, sehr kurzreichweitige, anziehende Kraft, die auf temporär induzierten Dipol-Dipol-Weschselwirkungen beruht. Die *Coulomb*-Kraft ist eine starke, kurzreichweitige, abstoßende Kraft, die auf der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronenhüllen zwischen den Spitzen- und der Probenatomen beruht.

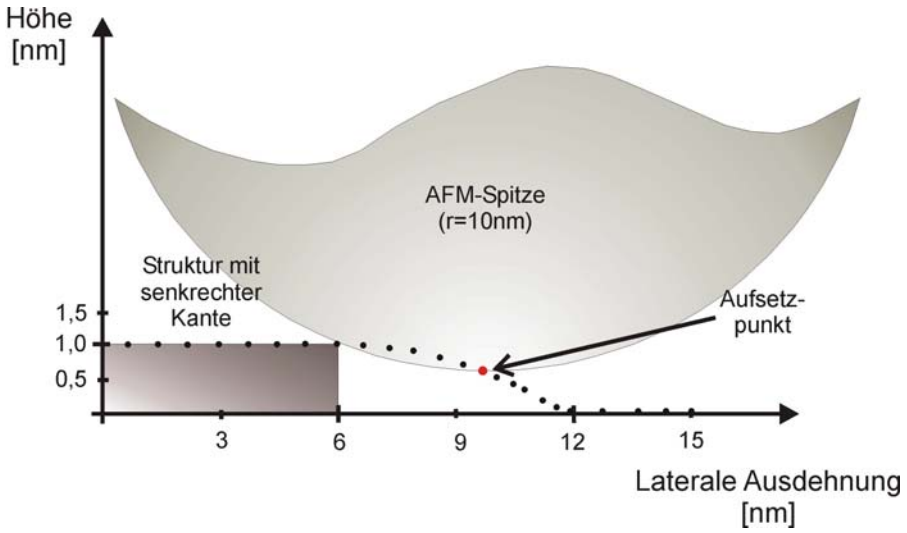

Abbildung 3.4: Messung einer Struktur mit senkrechtem Kantenprofil durch eine Spitze mit einem Radius von 10nm. Der gepunktete Graph stellt das Messergebnis dar.

Diese Nachteile werden durch den *tapping-mode* minimiert, der für alle Messungen im Folgenden eingesetzt wurde. Hier wird die Spitze durch einen weiteren Piezo resonant in z-Richtung zum Schwingen gebracht. Wird die Probe der Spitze angenähert, so wird die Schwingungs-Amplitude abstandsabhängig gedämpft. So verschiebt sich zum einen die Resonanzfrequenz durch das Auftreten der anziehenden Van-der-Waals-Kräfte und zum anderen wird die Amplitude durch den Kontakt mit der Probenoberfläche eingeschränkt [36]. Der Abstand der Spitze zur Probe wird in diesem Messmodus über das Einstellen der Schwingungsamplitude geregelt.

Das AFM-Messergebnis entsteht aus einer Faltung der Spitzen-Geometrie mit der Oberflächenstruktur (Abbildung 3.4). Zwar ist so eine Abbildung der Oberfläche mit einer Höhenauflösung im Sub-Ångstrom-Bereich gegeben, allerdings ist die laterale Auflösung durch die Spitzengeometrie limitiert.

Scannerfehler können die Interpretation der Aufnahmen und insbesondere deren quantitative Analyse erschweren. Die Probe wird in xy-Richtung durch die Biegung des Scannerrohres (Abbildung 3.3) bewegt. Dadurch läuft die Probe nicht auf einer ebenen Fläche, sondern auf einer gekrümmten, die mit einer Kugelschale vergleichbar ist. Atomar glatte Flächen weisen in der Abbildung eine Biegung auf, die nachträglich durch eine zweidimensionale polynomische Funktion bis zur dritten Ordnung korrigiert wird. Dieser Vorgang wird als *flatten* bezeichnet. Diese Korrektur gelingt bei größeren Bildausschnitten, wenn diese verhältnismäßig groß zum maximalen Arbeitsbereich des Scanners sind, nicht immer perfekt. In diesen Fällen tritt eine artifizielle Wellenstruktur auf den Bildern auf, auf die in

diesen Fällen nochmal gesondert hingewiesen werden wird.

3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist von seinem Aufbau, wie er in Abbildung 3.5 skizziert ist, einem optischen Mikroskop sehr ähnlich. In der Elektronenquelle werden Elektronen durch thermische Emission oder durch Feldemission emittiert. Über ein System von Kondensor-Linsen und Blenden wird der Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert, um eine optimale Intensität bei allen Vergrößerungen zu gewinnen. Anschließend wird der Elektronenstrahl durch das Objektivlinsensystem möglichst parallel durch die Probe geführt, um eine Beschreibung als ebene Welle beim Eintritt zu ermöglichen. Der Elektronenstrahl unterliegt beim Durchlaufen der Probe der Wechselwirkung sowohl mit dem inneren als auch mit dem periodisch oszillierendem Potential der Probe. Dies führt je nach Orientierung der Probe zu unterschiedlich starken Beugungseffekten (vgl. Kapitel 6.1). Diese Beugungseffekte können bspw. im Rahmen einer Blochwellen-Rechnung (Kapitel 2.6.1.2), bestimmt werden. Um den weiteren Strahlengang verfolgen zu können, sei hier auf Abbildung 2.14 verwiesen. Die Elektronen, die von einem Objektpunkt der Probe in verschiedene Richtungen ausgehen, werden durch die Objektivlinse in der ersten Zwischenbildebene zu einem Bildpunkt vereinigt. Die Gesamtheit der von allen Objektpunkten erzeugten Bildpunkte ergibt das Bild der zu untersuchenden Probe. Bis zum ersten Zwischenbild erfährt die an der Unterseite der Probe austretende Elektronenwelle durch die Ojektivlinse eine Geräte abhhängige 20 bis 100 fache Vergrößerung. Bei diesem Vorgang werden ihr Abbildungsfehler aufgeprägt, die in Kapitel 2.6.2 skizziert sind. Über weitere Vergrößerungsstufen wird die Elektronenwelle auf einem Leuchtschirm, bzw. auf die Aufnahmeinstrumente, wie *CCD*-Kamera (CCD = *Charge Coupled Device*, engl.: Ladungsträgerbaustein) oder *Image-Plate* (Photo-Platte) abgebildet, welche die Intensitätsverteilung in der Bildebene aufnehmen. Folgt man dem Weg des Elektronenstrahls durch das Mikroskop von der Objektivlinse aus durch die einzelnen Vergrößerungsstufen, dann findet man, dass sein Winkel zur optischen Achse (Einfallswinkel) invers proportional zur Bildvergrößerung ist. Die nächste Linse hinter der Objektivlinse ist die Zwischenlinse. Hier wird der Einfallswinkel der Strahlen um ein bis zwei Größenordnungen reduziert. Da sich die Linsen-Aberrationen erheblich mit kleiner werdendem Einfallswinkel der Strahlen verringern, können die Aberrationen aller folgender Linsen nach der Objektivlinse vernachlässigt werden. Das bedeutet, nur die Objektivlinse ist wichtig für die Bildentstehung. Außer der Abbildung des Objekts in der Bildebene, erzeugt die Objektivlinse in der hinteren Brennebene das Beugungsbild, in welchem alle von verschiedenen Objektpunkten in die gleiche Richtung ausgehenden Elektronen jeweils in einem Bildpunkt vereinigt werden. Um das Beugungsbild auf dem Leuchtschirm abzubilden, wird die Anregung der Zwischenlinse (Abbildung 2.14) so verändert, dass an Stelle der Bildebene die hintere Brennebene der Objektiv-

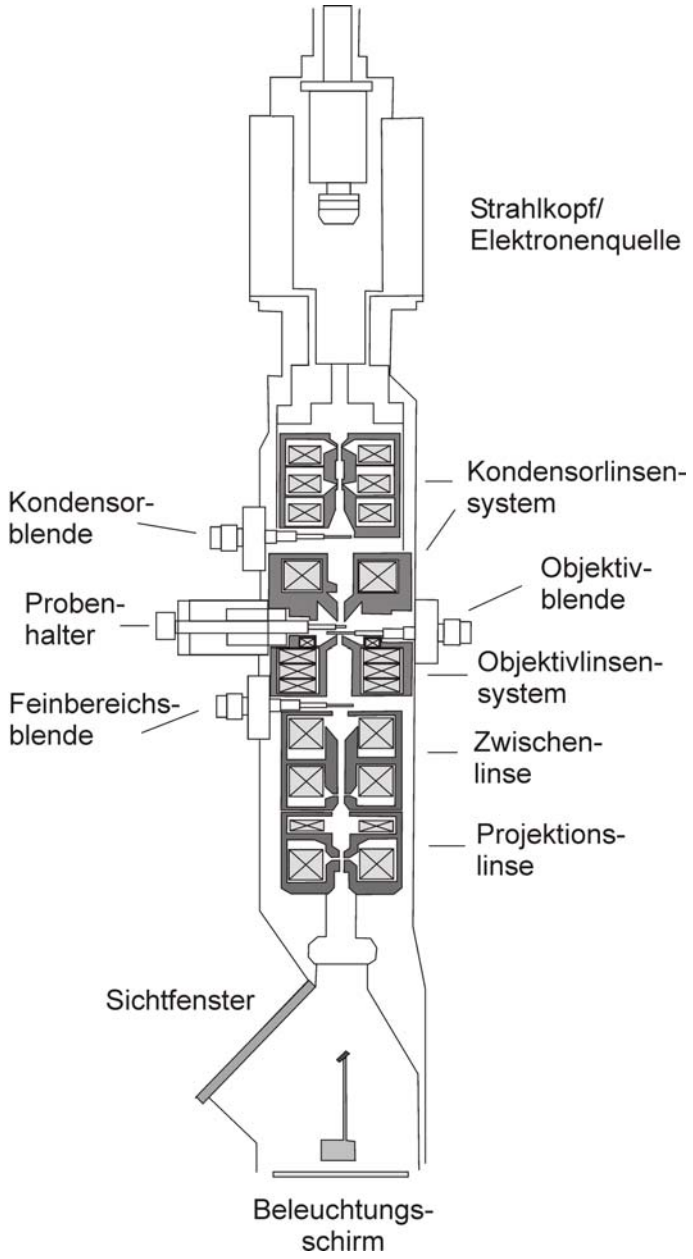

Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops JEM 3010 der Firma JEOL.

linse auf dem Leuchtschirm abgebildet wird (Abbildung 2.14, Beugungsbild).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Mikroskope eingesetzt. Zum Einen das dem WZMW zur Verfügung stehende JEM 3010 der Firma JEOL, welches mit einer LaB_6 Kathode ausgestattet ist und mit einer Beschleunigungsspannung von 300kV betrieben wird. Zum Anderen wurde ein CM200 FEG der Firma FEI eingesetzt, welches den Laboren für Elektronenmikroskopie der Technischen Universität Karlsruhe angehört. Das CM200 FEG ist, wie der Name schon sagt, mit einer Feldemissionsquelle ausgestattet und wird mit einer Beschleunigungsspannung von 200kV betrieben. Beide Mikroskope haben ihre Vor- und Nachteile. Das in Marburg verwendete JEM3010, welches eine Punktauflösung von 0,19nm besitzt, ist durch die Wahl bestimmter magnetischer Rundlinsen auf hochaufgelöste Bilder optimiert. Nachteile gegenüber dem CM200 FEG, welches eine Punktauflösung von 0,23nm besitzt, ergeben sich auf Grund des als Elektronenquelle verwendeten LaB_6-Kristalls, der zu den thermischen Elektronenquellen zählt. Im Vergleich dazu besitzt die im CM200 FEG benutzte Feldemissionsquelle eine viel schmälere energetische Verteilung der Elektronen und eine höhere Strahlstromdichte als die thermische Emissionquelle. Als Elektronenquelle im CM200 FEG dient eine feine ZrO_2 beschichtete Wolframspitze, welche Elektronen durch eine Kombination aus Feldeffekt und thermischer Emission emittiert, um den oben angesprochenen Kompromiss zwischen schmaler energetischer Verteilung der Elektronen und hoher Strahlstromdichte zu erhalten.

3.3 Probenpräparation

Die Charakterisierung von Halbleiterproben im TEM erfordert einen möglichst dünnen elektronentransparenten Bereich. Um dies zu realisieren, bedient man sich mehrerer Möglichkeiten, von denen die Spaltpräparation und die Präparation von dünnen Proben mit Hilfe von Ar-Ionen näher beschrieben werden wird.

3.3.1 Spaltpräparation

Bei der quantitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung von Halbleiterheterostrukturen werden Informationen über den Verlauf der Dicke der untersuchten Probe benötigt. Zu diesem Zweck werden die Proben zu einem möglichst perfekten 90° Keil mittels Spalten entlang der <011>-Kristallorientierungen präpariert. Dies ist eine Vorzugsrichtung, in denen Materialien, die in der Zinkblendestruktur kristallisieren und auf [100] exakt orientierten Wirtskristallen aufgewachsen wurden, spalten. Zuerst wird ein kleineres Stück (ca. 5mm × 5mm) herausgespalten, dann auf eine Dicke von ca. 70μm heruntergeschliffen und anschließend glatt poliert. Der letzte Polierschritt erfolgt mit einer Diamant-Poliercreme mit einer Körnung von 0,7μm. Anschließend wird mit Hilfe eines Ritzers und eines Spaltkeils das Probenstückchen mehrmals entlang der <011>-Hauptspaltrichtun-

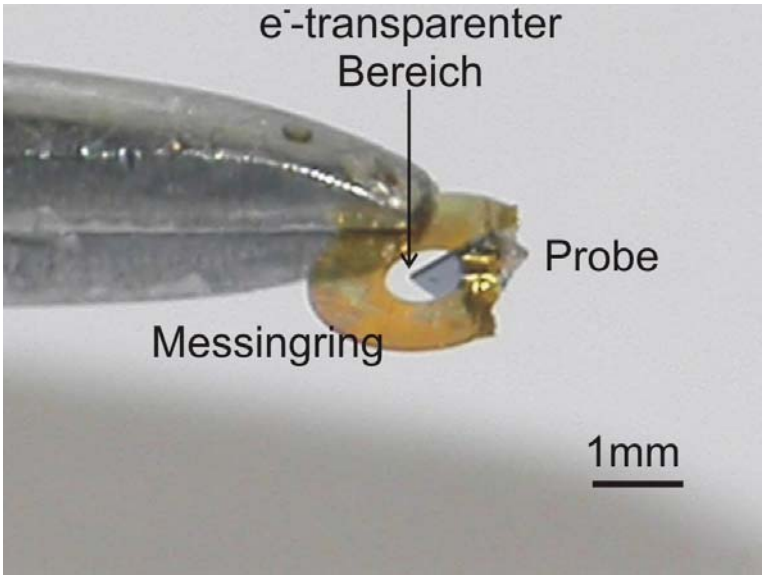

Abbildung 3.6: Fertig montierte 90°-Spaltprobe auf einem Messinghalter (festgehalten von einer Pinzette).

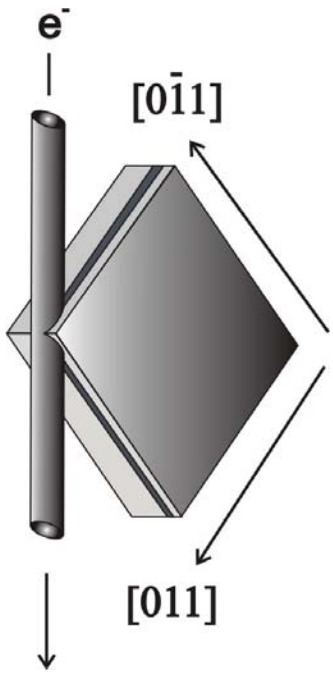

Abbildung 3.7: Konfiguration im Elektronenmikroskop.

gen gespalten, bis man ein rechteckiges Probenstückchen erhält, dessen Ausmaße nicht größer als 1mm × 1mm ist. Das Probenstückchen wird dann auf ein Messingring, wie in Abbildung 3.6 geschehen, aufgeklebt. Als Kleber wird ein besonderer Zweikomponentenkleber (G1) der Firma GATAN benutzt, der speziell für Anwendungen im Ultrahochvakuum benutzt wird. Dieser Kleber wird dann im Ofen bei $140°C$ für max. 10min. zum Aushärten gebracht. Die Probenstückchen müssen so auf dem Messinghalter aufgeklebt sein, dass man die Probe im TEM, wie in Abbildung 3.7 dargestellt, untersuchen kann. Dabei muss man darauf achten, dass die Probenstückchen in zwei senkrecht zueinander verlaufende Richtungen, [011] und $[0\bar{1}1]$, gebrochen wurden. Abschließend wird die Probe noch mit Leitsilber kontaktiert, um ein Aufladen der Probe im Elektronenmikroskop zu verhindern. Dieser letzte Schritt, das Kontaktieren mit Leitsilber, soll des Weiteren zur Stabilisierung dienen. Die elektronentransparenten Bereiche finden sich genau an der Spitze des Keils. Aus der Kenntnis der Netzebenenabstände und des verwendeten 90° Keils lässt sich leicht an jeder Position der Probe deren Dicke ermitteln.

3.3.2 Präparation dünner Proben mitttels Ar-Ionen

Der Nachteil der Spaltpräparation ist, dass die Probe, je weiter man sich vom Probenrand entfernt, bald eine so große Dicke erreicht, dass die Aufnahme von Hochauflösungsbildern nicht mehr möglich ist. Eine realistische Dicke für Hochauflösungsbilder liegt bei einer Probendicke von max. 50nm, für Netzebenenabbildungen (Abbildung 2.8 (4)), die für die quantitative Analyse in Kapitel 7 gebraucht werden, bei max. 80 - 100nm [44]. Um einen größeren elektronentransparenten Bereich zu erhalten, bedient man sich spezieller Dünnungsverfahren, von denen das Dünnen mit Argon-Ionenstrahlen im Folgenden näher beleuchtet werden soll.

3.3.2.1 Aufsichtsproben - *Plan View*

Das Ziel, welches mit der sogenannten Aufsichts- oder *plan view*-Technik erreicht werden soll, ist, einen möglichst großen lateralen Bereich zu untersuchen. Somit ist es möglich, Informationen über mögliche Defekt-Charakteristiken, wie Defektdichte oder -verteilung, aber auch die Verteilung charakteristischer Strukturen in einer Probe zu erhalten. Diese Technik wird in Kapitel 6 angewendet, um eine Aussage über die Verteilung der dort analysierten Verspannungfelder machen zu können.

Mit Hilfe eines Ultraschallbohrers wird aus der zu untersuchenden Probe eine runde Scheibe mit einem Durchmesser von 3mm herausgebohrt. Dieses Scheibchen wird anschließend nur von der Rückseite auf eine Dicke von ca. 50μm heruntergeschliffen (Abbildung 3.8, (5)) Dabei wird nach und nach Schleifpaste mit immer feiner werdender Körnung benutzt. Der letzte Polierschritt erfolgt, wie bereits oben erwähnt, mit einer Diamant-Poliercreme mit einer Körnung von $0{,}7\mu$m.

Abschließend wird die Probe nur von der unteren Seite mittels Argon-Ionen bis zur Elektronentransparenz gedünnt (Abbildung 3.9, (6)), sodass genau in der Mitte der Probe ein Loch entsteht, dessen Randbereiche für Charakterisierung im TEM zur Verfügung stehen.

3.3.2.2 Querschnittsproben - *Cross Section*

In der Aufsichtspräparation ist es nicht möglich, Aussagen über die strukturellen Eigenschaften von bspw. Quantumwells zu machen, die sich nicht direkt an der Oberfläche der Probe befinden oder chemische Inhomogenitäten in Wachstumsrichtung aufweisen. Dieses Problem wird durch die sogenannte Querschnittspräparation, im Folgenden auch öfters als *XTEM* bezeichnet, gelöst. In der Gemeinschaft der TEM-Probenpräparatoren gibt es unterschiedliche Auffassungen darüber, welche Methode der Querschnittspräparation die am Besten geeignete ist. Im Folgenden wird die Präparationsmethode erläutert, die sich als die am Geeignetsten für die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungsmethoden erwiesen hat. Hier sei auf Kapitel 4 verwiesen, die den experimentellen Beweis für die Qualität der hier verwendeten Technik liefert. Als Arbeitsanweisung soll Abbildung 3.8 und 3.9 dienen.

1. Zunächst werden zwei Plättchen einer Größe von ca. $5x5mm$ aus dem *Wafer* herausgespalten.

2. Als nächstes werden die beiden Probenhälften mit der bewachsenen Seite zusammengeklebt. Dabei wird ein Zweikomponentenkleber der Firma GATAN mit der Bezeichung G1 benutzt. Dieser wird im Verhältnis $10(Binder) : 1(Härter)$ gemischt. Nach dem Zusammenkleben wird der Probenwürfel mit einem Schraubstock fixiert, um einen möglichst dünnen Klebespalt ($< 500nm$) zu erhalten, und für max. 10min. im Ofen bei $140°C$ geheizt, um den Kleber zu härten. Die Zeit von 10min. sollte nicht überschritten werden, da der Kleber sonst spröde wird.

3. Der Probenwürfel wird in der gewünschten Orientierung mittels einer Diamantsäge unter Zuhilfenahme eines im Durchmesser $0{,}25mm$ starken Fadens gesägt. Die Abmessungen des gesägten Würfels sind $(H \times B \times T)$: $0,8mm \times 0,6 - 1,05mm \times 1,9mm$. Die Breite ist dabei abhängig von der *Waferdicke* und beträgt in der Regel $2 \times 525\mu m$ für GaAs-*Wafer* und $2 \times 300\mu m$ für GaP-*Wafer*.

4. Jetzt wird der Probenwürfel wie in Abbildung 3.8 (4) in einen Ti-Tiegel eingefasst und mit Hilfe des G1-Klebers fixiert. Der Kleber wird erneut für 10min. bei $140°C$ ausgehärtet.

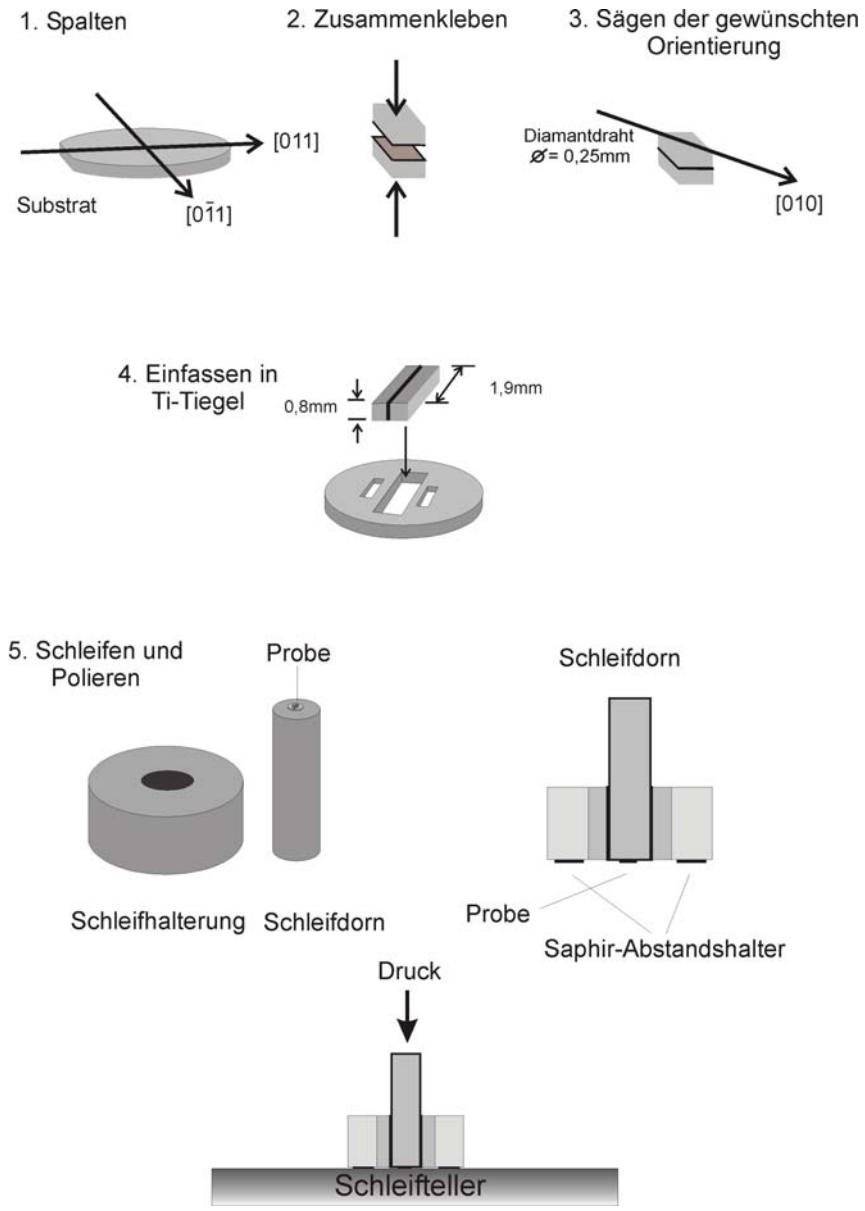

Abbildung 3.8: Präparation von Querschnittsproben (Teil 1).

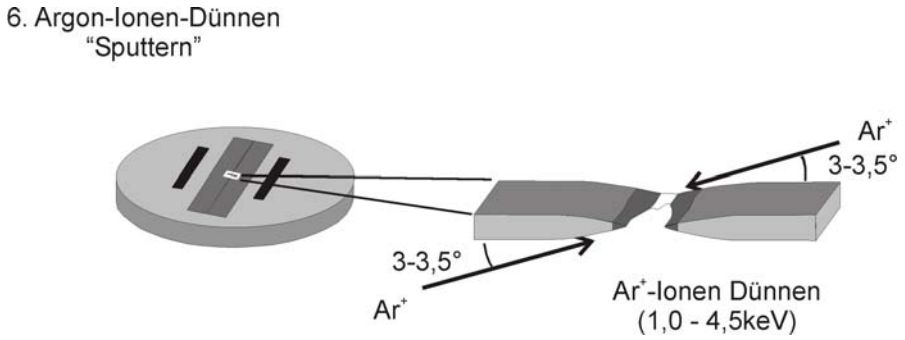

Abbildung 3.9: Präparation von Querschnittsproben (Teil 2).

5. Die eingefasste Probe wird nun mit Heißwachs auf einen Schleifdorn aufgeklebt. Um zu vermeiden, dass beim späteren Schleifen Material vom Schleifdorn mit abgetragen wird, und somit die Schleifscheibe kontaminiert, wird die Probe auf ein Saphirscheibchen ($d \approx 200\mu m$), welches selbst auf dem Schleifdorn mit Heißwachs fixiert ist, aufgeklebt. Der Schleifdorn wird zum Schleifen in die Führung eines Schleifhalters eingesetzt. Somit ist eine leichte vertikale Bewegung (um beim Schleifen Druck auf das System ausüben zu können) und Drehung des Dorns im Schleifhalter gegeben. Der Stempelhalter ist auf der unteren Seite mit Saphirscheiben versehen, die zum Einen als Gleiter, zum Anderen als Abstandshalter fungieren. Das Schleifen erfolgt manuell, da es sich im Vergleich zur automatischen Alternative präziser und zerstörungsfreier verhält. Als Schleifbasis wird Schleifpapier benutzt, welches mit einer Diamant-Schleifcreme und einem Alkohol-Wasser-löslichem Schleifmittel getränkt wird. Für jeden Schleifschritt wird Schleifcreme einer anderen Körnung benutzt (15μm - 7μm - 3μm - 1μm - 0,7μm). Es hat sich herausgestellt, dass es sinnvoll ist, keine feinere Körnung als 0,7μm zu benutzen, da das Material ansonsten großflächig wieder aufrauht. Bei der Querschnittspräparation müssen beide Seiten der Probe geschliffen und poliert werden. Die Probe wird auf diese Weise auf eine Dicke von ca. 50μm heruntergedünnt. Die Probe wird dann durch Erwärmung des Schleifdorns abgelöst und für jeweils 5min. in einem Aceton- und dann in einem Propanolbad gereinigt.

6. Den finalen Präparationsschritt bildet das Argon-Ionen-Dünnen, bei dem die Probe von beiden Seiten mit Argon-Ionen unter einem Winkel von zunächst 5° und im Folgenden unter einem Winkel von 3° bei einer Energie von zunächst 4,5kV und im finalen Schritt, welcher als Polierschritt dient, von 1 - 1,2kV bis zur Elektronentransparenz gedünnt wird.

Im Ionen-Dünnungs-Schritt wird ein Präzisions Ionen Polier System (*PIPS*) der Firma Gatan benutzt. Das System ist mit zwei Penning Ionen Kanonen ausge-

stattet, welche einen Arbeitsbereich von $\pm 10°$ Grad haben und mit einer Energie von $1 - 5kV$ betrieben werden können. Beide Kanonen arbeiten unabhängig voneinander, was das gleichzeitige Dünnen der Probe von beiden Seiten ermöglicht. Auf Grund äußerst leistungsstarker Magnete in den Ionenkanonen, ist es möglich, den Ionenstrahl auf einige wenige Mikrometer begrenzt auf der Probe zu fokussieren. Mit Hilfe von Justierschrauben kann der Ionenstrahl exakt in x- und y-Richtung positioniert werden. Um einer möglichen Kontamination der Proben vorzubeugen, besitzt das System ein ölfreies Vakuumsystem bestehend aus einer Turbomolekularpumpe mit einer vorgeschalteten 2-stufigen Diaphragma-Pumpe. Die Proben können innerhalb von 30s aus- und wieder eingeschleust werden. Aufgrund der hohen mechanischen Stabilität der Ionen-Kanonen ist kein erneutes Justieren des Ionenstrahls notwendig, was eine immense Zeitersparnis bedeutet.

Kapitel 4

Optimierung der Probenpräparation für TEM-Untersuchungen

Dieses Kapitel befasst sich mit der systematischen Untersuchung der elektronentransparenten Bereiche für die Transmissionselektronenmikroskopie an III/V-Halbleiter-Heterostrukturen. Hierfür wurde eine neuartige Untersuchungsmethode benutzt, welche die direkte qualitative Analyse der für die TEM relevanten Bereiche zulässt. Es handelt sich dabei um rasterkraftmikroskopische Untersuchungen, welche direkt auf dem elektronentransparenten Bereich von fertig präparierten Querschnittsproben stattfinden. Die Genauigkeit dieser Methode liegt hierbei bei einer lateralen Auflösung von 5nm und einer Höhenauflösung im Sub-Angstrom-Bereich. Somit ist es nicht nur möglich, die Qualität der Probenpräparation zu überprüfen, sondern auch den Grad der Relaxation verschiedener hochverspannter Materialien für extrem dünne Proben (< 20nm), wie sie für TEM-Untersuchungen gebraucht werden, zu bestimmen. Im ersten Abschnitt wird diese Untersuchungsmethode vorgestellt. Der folgende Abschnitt befaßt sich mit der Optimierung der Präparationsbedingungen für N-haltige Materialien, da diese einen höheren Härtegrad aufweisen als N-freie Materialien. Im letzten Abschnitt werden die experimentell bestimmten Daten mit Hilfe Finiter-Element-Berechnungen für hochverspanntes (GaIn)(NAs) an dünnen, sowie an dicken Probenstellen verifiziert.

4.1 Neuartige Untersuchungsmethode zur qualitativen Beurteilung der Probenpräparation

Wie schon im Kapitel 3.3.2 erwähnt, spielt eine Probenpräparation von hoher Qualität eine entscheidende Rolle bei TEM Untersuchungen, besonders bei der Interpretation von Hochauflösungsaufnahmen. Das bedeutet, dass die zu untersuchenden Probenbereiche eine möglichst homogene Dicke haben und auch keinerlei Dickenfluktuationen aufweisen sollten. Abbildung 4.1 zeigt eine Defokus-Serie von GaAs. In dem dargestellten Diagramm ist jeweils ein und derselbe Probenausschnitt mit unterschiedlich angenommener Probendicke (x-Achse) und verschiedenen Defokus-Längen (y-Achse) zu erkennen. Wie leicht zu sehen ist, folgt daraus, dass eine inhomogene Probenpräparation die Interpretation von Hochauflösungsaufnahmen unmöglich macht.

Um diese Fehler zu minimieren, wird als finaler Präparationsschritt beim Ionen-Dünnen (Kapitel 3.3.2) eine Energie von ca. 1keV gewählt, was quasi als Polierschritt der zu untersuchenden Bereiche dient. Bei Hochauflösungsaufnahmen kann anhand deren Qualität zwar eine vage Aussage darüber gemacht werden, inwiefern eine gute und homogene Probenpräparation stattgefunden hat, allerdings wurde die Qualität der Oberflächenmorphologie des durchstrahlbaren Bereiches von TEM Proben nie experimentell nachgewiesen.

Auf Grund der berührungsfreien Messung mit dem *tapping-mode* (Kapitel 3.2.1), ist das AFM das ideale Werkzeug zur Charakterisierung der für die in der TEM relevanten, elektronentransparenten Bereiche. Um die jeweilige Probenstelle zu untersuchen, wird die fertig präparierte TEM-Probe mit Hilfe eines Miniaturschraubstocks eingespannt und somit fixiert (Abbildung 4.2 (A)). Da die elektronentransparenten Bereiche an ihrer dünnsten Stelle weniger als 10nm dick sind, muss bei diesem Vorgang mit äußerster Vorsicht gearbeitet werden. Anschließend wird die Probe auf dem Scanner positioniert und die AFM-Spitze mit Hilfe von Mikrometerschrauben in der Nähe des Klebespaltes der zu untersuchenden Querschnittsprobe in Stellung gebracht (Abbildung 4.2 (B)). Zunächst wird die Position des Klebespaltes ausfindig gemacht und die Probe so positioniert, dass die Spitze im Folgenden nicht mehr (zu weit) über den Klebespalt hinwegscannt (Abbildung 4.2 (C)). Würde die Spitze über den elektronentransparenten Bereich der Probe in das durch das Ionen-Dünnen entstandene Loch geraten, würde dies die automatische Zerstörung dieses Bereiches durch die AFM-Spitze bedeuten, was die Probe für weiter Untersuchungen, AFM wie TEM, unbrauchbar macht. Der xyz-Piezo-Scanner ermöglicht es, die gewünschte Probenstelle unter der ortsfesten Spitze mit einer Genauigkeit im Ångstrom-Bereich zu positionieren. Anschließend wird der gewünschte Bereich aufgenommen. Die Untersuchungsparameter des AFM sind dabei die selben wie bei herkömmlichen Halbleiter-Oberflächen.

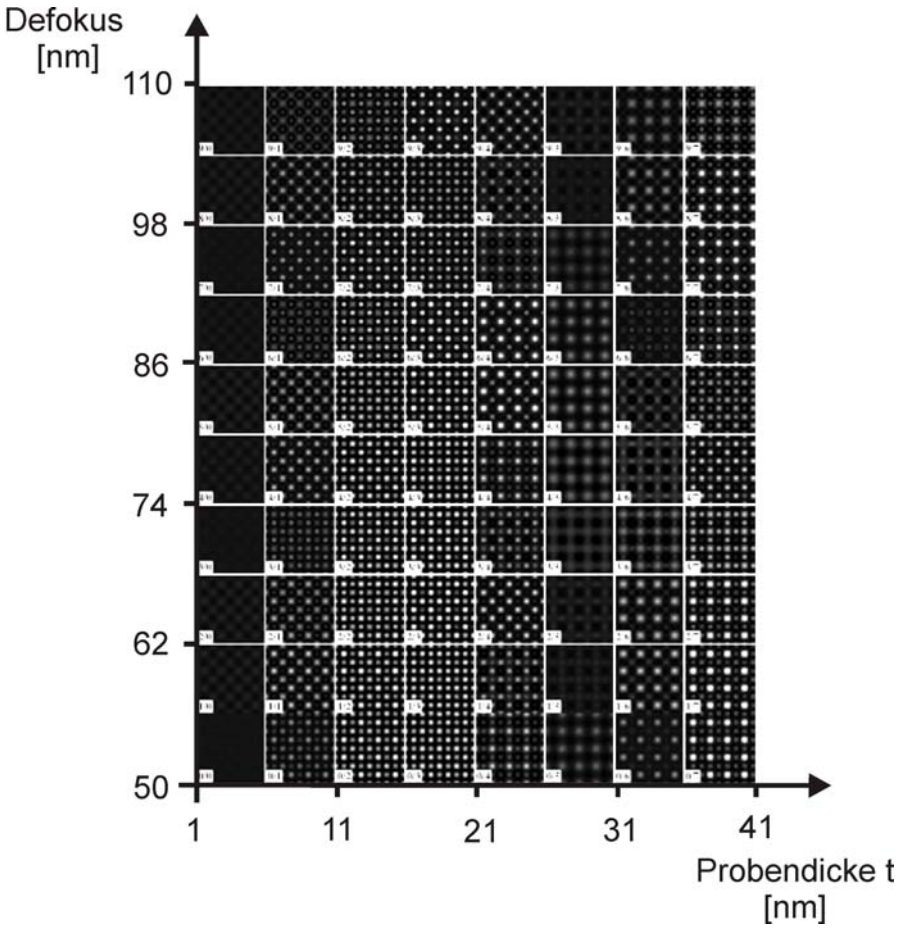

Abbildung 4.1: Hochauflösungs TEM Defokus Serie von GaAs berechnet mit dem EMS Paket[37].

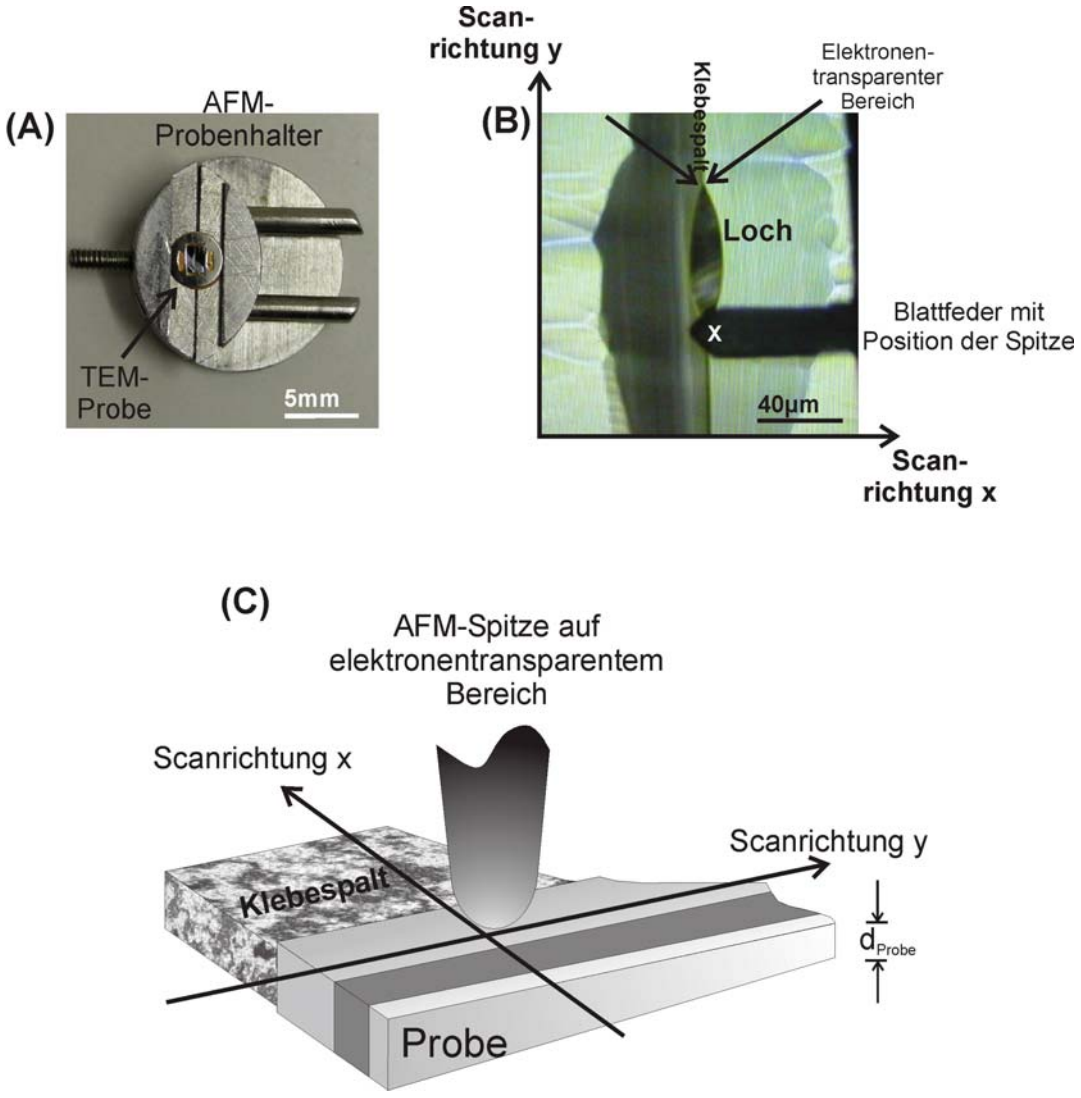

Abbildung 4.2: (A) TEM-Querschnittsprobe auf AFM-Schraubstock (B) Rückseite der Blattfeder (Cantilever) mit Position der AFM-Spitze in der Nähe des elektronentransparenten Bereiches (Pfeil) (C) Position der AFM-Spitze in der Nähe des Klebespaltes der TEM- Querschnittsprobe

4.2 Optimierung der Präparationsbedingungen

Durch die in Kapitel 4.1 beschriebene Methode ist es erstmals möglich geworden, den elektronentransparenten Bereich von TEM-Proben zu charakterisieren. Zwar gibt es Berichte über Rasterkraftmikroskopie, die an den Spaltkanten von (GaIn)As/InP [38], oder (GaIn)As/GaAs [39] durchgeführt wurden, um Aussagen über den Grad der Relaxation tensil und kompressiv verspannter Materialien zu machen, oder Rasterkraftmikroskopie an den Spaltkanten von (AlGa)As/GaAs-Heterostrukturen [40], um den Oxidationsprozess der unterschiedlichen Materialien an Luft zu untersuchen, allerdings wurden noch nie die äußerst schwierig zu untersuchenden elektronentransparenten Bereiche von TEM Proben in dieser Weise charakterisiert. So ist es möglich, jeden einzelnen Schritt der Probenpräparation qualitativ zu beurteilen. Ein sehr kritischer Faktor beim Ionen-Dünnen (Kapitel 3.3.2) ist der Winkel, unter welchem die Argon-Ionen auf die abzutragenden Bereiche treffen.

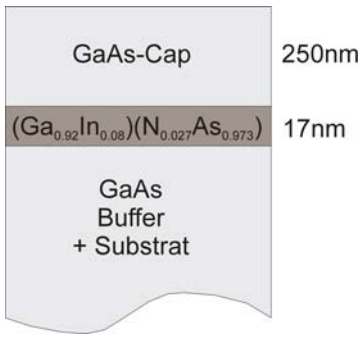

Abbildung 4.3: Probenaufbau

Dies spielt daher eine so wichtige Rolle, da die Abtragraten von unterschiedlichen Materialien sehr stark von diesem Winkel abhängig sind. Die unterschiedlichen Abtragraten rühren daher, dass z.B. N-haltige III/V-Halbleiter, die einen Schwerpunkt der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien darstellen, einen höheren Härtegrad aufweisen als N-freie Systeme[41]. Um Relaxationsmechanismen, welche durch Materialien von unterschiedlicher Gitterkonstante hervorgerufen werden, auszuschließen, wurde gitterangepasstes $(Ga_{0,92}In_{0,08})(N_{0,027}As_{0,972})$ gewählt. Somit ist es möglich, einzig den Einfluss von unterschiedlichen Winkeln, unter denen die Proben Ionen-gedünnt werden, auf die jeweiligen Materialien, zu untersuchen (Abbildung 4.3). Abbildung 4.4 zeigt eine AFM Aufnahme des elektronentransparenten Bereiches der in Abbildung 4.3 dargestellten Probe. Die Probe wurde im finalen Präparationsschritt unter einem Winkel von 8° bis hin zur Perforation gedünnt. Die laterale Skala der Aufnahme beträgt 2 x 2 μm^2, die Höhenskala 2nm. Wie leicht zu erkennen ist, ragt der (GaIn)(NAs)-QW auf Grund seines höheren Härtegrades im Vergleich zu seinem

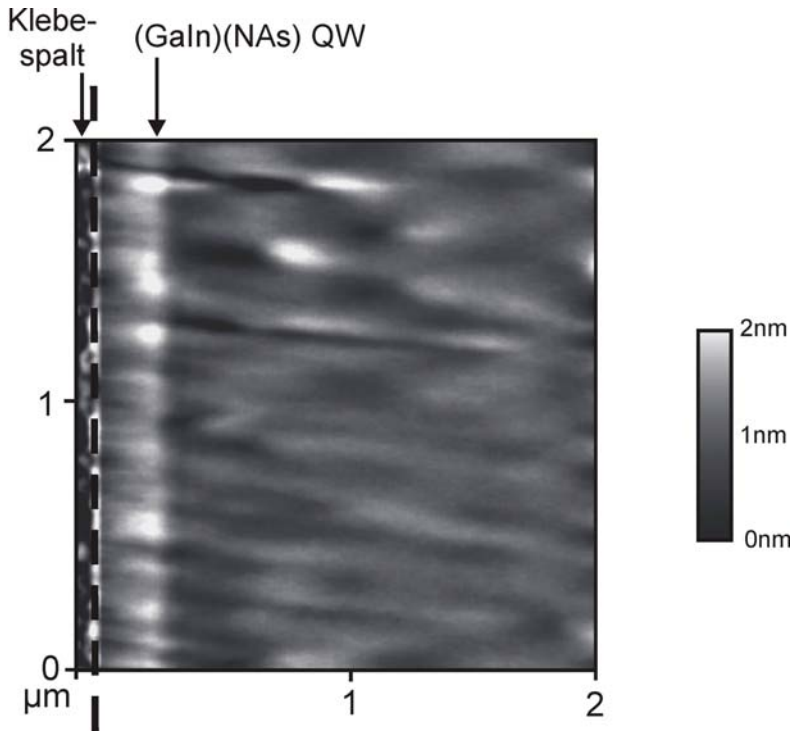

Abbildung 4.4: AFM Aufnahme des elektronentransparenten Bereiches einer TEM Querschnittsprobe von gitterangepasstem (GaIn)(NAs)/GaAs, präpariert unter nicht optimierten Bedingungen

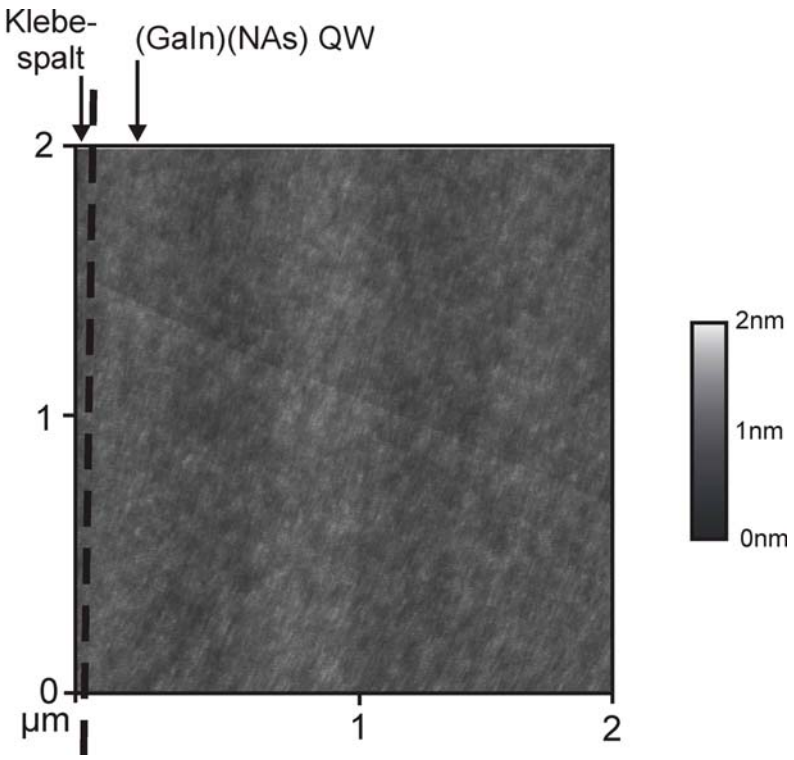

Abbildung 4.5: AFM Aufnahme desselben Probenausschnittes wie Abbildung 4.4, präpariert unter optimierten Bedingungen

ihm umgebenden Material aus der Probe hervor. Die Höhenbestimmung ergibt, dass, abhängig vom benutzten Winkel, das Material bis zu 1nm aus beiden Seiten der TEM Probe herausragt. Dies würde bei einer Probendicke von 20nm einen Unterschied in der Probendickenhomogenität von 10% bedeuten. Ausserdem ist zu erkennen, dass lateral große Höhenfluktuationen beim Sputtern mit einem zu hohen Winkel entstehen, was nicht nur die Interpretation von Hochauflösungsbildern, sondern auch eine quantifizierte Analyse des Materialsystems unmöglich macht. Wenn der Winkel, unter welchem die Probe gedünnt wird, verkleinert wird, ändert sich auch das Höhenprofil des relevanten Bereiches. Abbildung 4.5 zeigt denselben Bildausschnitt wie Abbildung 4.4, nur mit dem Unterschied dass im finalen Präparationsschritt ein Winkel von 3,5° gewählt wurde. Die AFM Aufnahme zeigt über den gesamten Bildausschnitt eine vollkommen homogen präparierte Probe, welche in dem Bereich, in dem sich der (GaIn)(NAs)-QW befindet, keinerlei Höhenfluktuationen aufweist. Des Weiteren sieht man im direkten Vergleich beider Aufnahmen, dass auch das GaAs unter dem Winkel von 3,5° viel homogener abgetragen wird als unter einem Winkel von 8°. Die Oberfläche der TEM Querschnittsprobe ist atomar glatt. Dies bedeutet, dass fehlerhafte Bildinterpretationen, die durch inhomogene Dickenprofile hervorgerufen werden,

ausgeschlossen werden können, wenn die Proben unter den oben beschriebenen optimierten Bedingungen präpariert werden.

4.3 Deformation von Querschnittsproben durch Relaxation und Vergleich mit Finite-Element-Simulationen

Einen weiteren wichtigen Punkt bei der quantitativen Analyse von TEM Proben, bildet die Verspannung, wenn zwei Materialien mit unterschiedlicher Gitterkonstante aufeinander abgeschieden werden. Das aufwachsende Material wird dabei senkrecht zur Wachstumsrichtung biaxial verspannt. Durch die biaxiale Verspannung wird die Einheitszelle der epitaktisch aufgewachsenen Schicht tetragonal verzerrt. Mit anderen Worten, der Gitterebenenabstand dieser Schicht verändert sich in Wachstumsrichtung gegenüber dem unverspannten Gitterebenenabstand. Durch die in Kapitel 4.2 gefundenen optimierten Präparationsbedingungen für TEM- Querschnittsproben ist es nunmehr gegeben, auch tensil und kompressiv verspannte Halbleiterheterostrukturen zu untersuchen, da somit störende und zu Fehlinterpretationen führende präparationsbedingte Artefakte ausgeschlossen werden können.

Eine TEM Probe muss in Durchstrahlrichtung sehr dünn sein. Die verspannte Gitterkonstante kann in Durchstrahlrichtung der Elektronen in einem verspannten Quantumwell je nach Probendicke unterschiedlich stark relaxieren. Um den Grad der Relaxation experimentell für dünne Proben (für HRTEM Messungen geeignete Probendicken) und für dicke Proben (Messung an der Querschnittsfläche von Spaltkanten einer unbehandelten Probe) zu bestimmen, wurde die in Kapitel 4.1 beschriebene Methode benutzt.

Abbildung 4.6a) zeigt die AFM-Aufnahme einer unter optimierten Bedingungen präparierten TEM- Querschnittsprobe einer relativ zum Substratmaterial kompressiv verspannten $(Ga_{0.7}In_{0.3})(N_{0.015}As_{0.085})$/GaAs 5fach MQW Struktur. Die Dicke der QWs beträgt 8nm, die der GaAs Barrieren 60nm. Der oberste QW der Struktur befindet sich direkt an der Oberfläche, das heisst, dieser ist nicht mit GaAs abgedeckt. Der laterale Maßstab der Aufnahme beträgt 1,5 x 1,5μm^2, der Höhenmaßstab 2nm. Eindeutig sind die 5 QWs zu erkennen, welche auf Grund ihrer relativ zum Substratmaterial kompressiven Verspannung und der Relaxation derselben aus der Probe hervorstehen. Die Höhenmessung der ersten vier QWs ergibt einen Wert von 0,26-0,34nm, die des obersten QWs eine Höhe von 0,69nm. Diese Diskrepanz lässt sich dadurch erklären, dass die oberste (GaIn)(NAs)- Schicht, da sie nicht mit GaAs abgedeckt ist, keinerlei räumlicher Einschränkung in Wachstumsrichtung unterworfen ist. Somit findet eine verspannungsabhängige Relaxation des Materials in drei Richtungen statt. Wie homogen die vorliegende Probe präpariert wurde, ist in der dreidimensionalen Darstellung

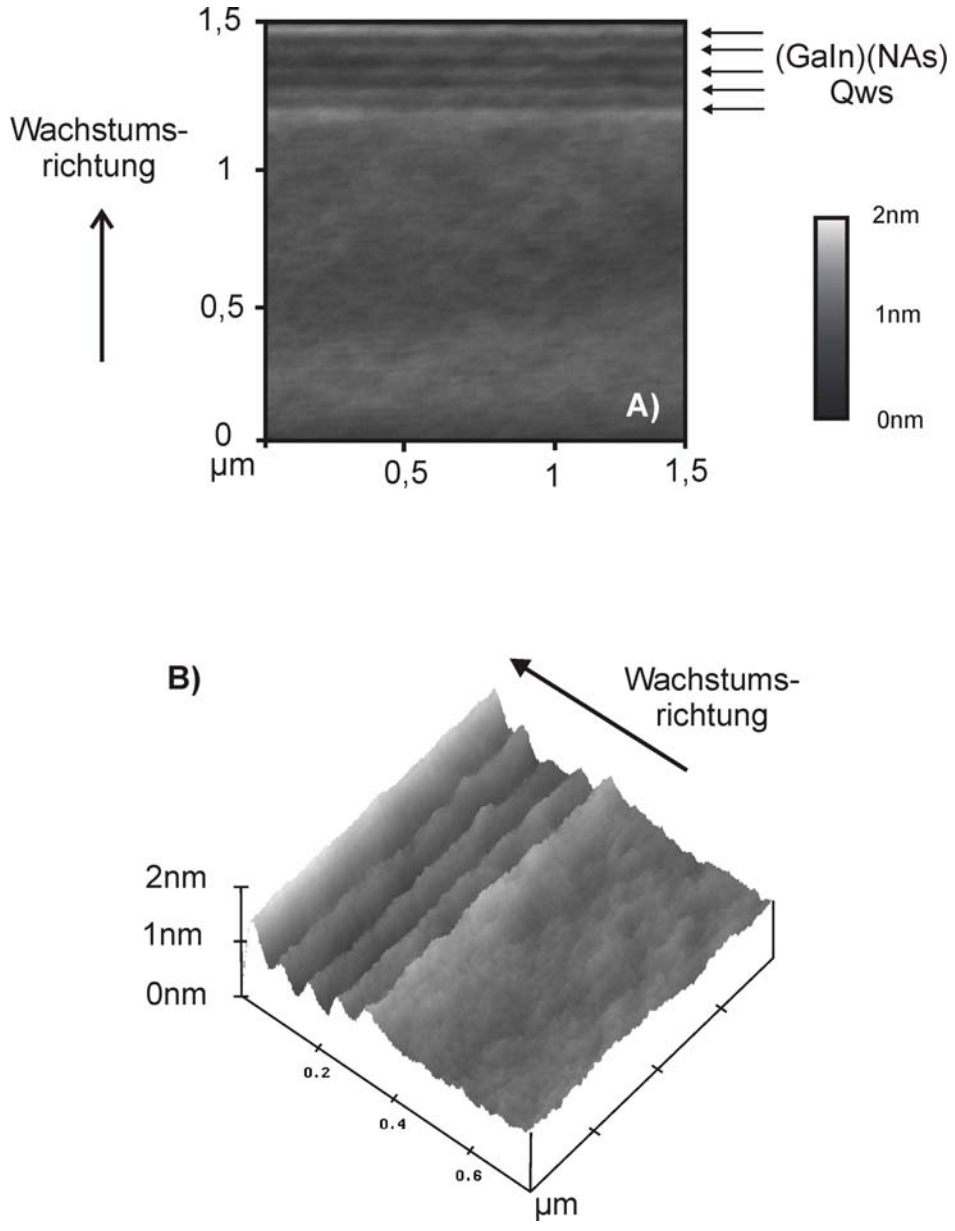

Abbildung 4.6: (A) AFM-Aufnahme der Oberfläche einer unter optimierten Bedingungen präparierten TEM-Querschnittsprobe einer relativ zum Substratmaterial kompressiv verspannten (GaIn)(NAs)/GaAs 5 x MQW Struktur (B) Dreidimensionale Darstellung der in (A) dargestellten Aufnahme

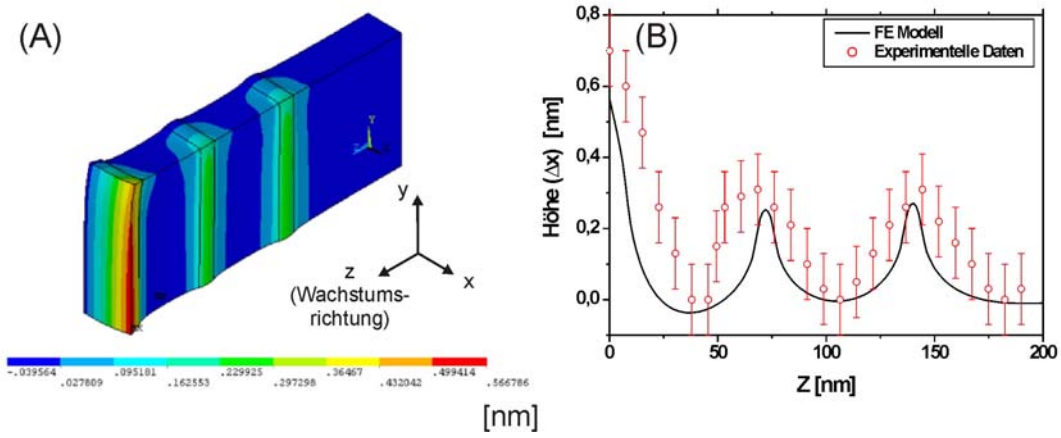

Abbildung 4.7: (A) Deformation eines Finite Element Modells der in Abbildung 4.6 dargestellten Heterostruktur für eine Probendicke von 20nm. Die farbliche Skalierung zeigt die Ausdehnung in x-Richtung. (B) Höhenprofil der Probe aus FE-Simulationen mit experimentell bestimmten Daten.

(Abbildung 4.6b)) zu sehen. Gut zu erkennen ist hier der Unterschied der unterschiedlichen Relaxationen des Materials mit und ohne Grenzbedingungen (ohne GaAs Abdeckung). Oxidationsprozesse, die dieses Höhenprofil verfälschen könnten, können nach Lelarge et. al [39] für (GaIn)As/GaAs-Heterostrukturen und wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich ist für (GaIn)(NAs)/GaAs-Heterostrukturen weitgehend ausgeschlossen werden, da der Oxidationsfilm gleichermaßen Barrieren- wie Quantumwellmaterial belegt. Dieser auf der Oberfläche durch die Präparation an Laborluft entstehende Oxidationsfilm besitzt eine Dicke von weniger als 1nm [42] und weist zumindest im Vergleich von $(Ga_{0,85}In_{0,15})As$ zu GaAs eine Fluktuation von weniger als 0,01nm auf, was unterhalb der mit dem AFM detektierbaren Höhe liegt [39].

Um die Qualität der Messung nachzuweisen, kann die Relaxation der TEM-Probe mittels Finite Element Simulationen (FE Simulationen) berechnet werden. Zu diesem Zweck wird ein dreidimensionales Modell der Probe mit dem Programm ANSYS/Multipackage [43] erstellt. In Abbildung 4.7(A) ist die Deformation eines FE Modells der in Abbildung 4.6 dargestellten Heterostruktur zu sehen. Die angenommenen Probendicke liegt dabei bei 20nm. Die farbliche Skalierung zeigt die verspannungsabhängige Ausdehnung in x-Richtung. Zur besseren Veranschaulichung wurde eine Heterostruktur mit nur 3 QWs gewählt. Das Modell besteht, wie die reale Struktur, aus $(Ga_{0.7}In_{0.3})(N_{0.015}As_{0.985})$ QWs mit einer Dicke von 8nm und dazwischen liegenden 60nm dicken GaAs Barrieren. Um einen besseren Vergleich der mit dem AFM gewonnenen Daten und der FE Simulation zu gewährleisten, wurde das Oberflächenprofil der Simulation in einem

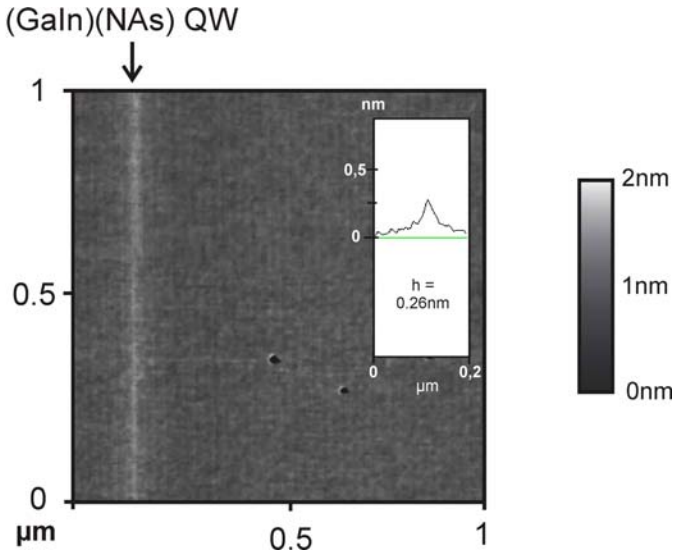

Abbildung 4.8: Topographie der Spaltkante einer hoch kompressiv verspannten $(Ga_{0.7}In_{0.3})(N_{0.01}As_{0.99})$/GaAs Heterostruktur mit gemessenem Höhenprofil.

Diagramm aufgetragen, die experimentell mit dem AFM bestimmten Daten sind als rote Punkte zu erkennen (Abbildung 4.7(B)). Die zwei Maxima der Höhe von 0,3nm stimmen mit den mit dem AFM bestimmten Höhen der QWs, die von GaAs umgeben sind, sehr gut überein. Die Abweichungen liegen im Bereich des Rauschens, und somit der Messungenauigkeit des AFM (Fehlerbalken +/- 0,1nm). Der oberste QW zeigt analog der mit dem AFM bestimmten Höhe eine signifikant größere Höhe als die anderen QWs. Wie schon oben angeführt, liegt dies an den halboffenen Randbedingungen, da der oberste QW nicht mit GaAs abgedeckt ist. Die Quantumwells erscheinen nach den AFM-Daten erheblich dicker, als in den FE-Simulationen berechnet. Der Grund hierfür liegt an der bereits in Abbildung 3.4 skizzierten Faltung zwischer Spitzen- und Oberflächengeometrie, welche letztendlich die AFM-Abbildung ergibt.

Um die Relaxationsgeometrie quasi unendlich dicker Proben zu studieren, wurden AFM Messungen an der Spaltkante einer hoch kompressiv verspannten $(Ga_{0.7}In_{0.3})(N_{0.01}As_{0.99})$/GaAs Struktur durchgeführt (Abbildung 4.8). Das ermittelte Höhenprofil ergibt einen Wert von 0,26nm, welchen das verspannte Material aus der Probe herausragt. FE Simulationen ergeben für eine mit identischer Elementkonzentration angenommenem Quantumwell und eine als quasi unendlich dicke angenommene Probe, eine Höhe von 0,29nm. Auch hier zeigt sich die exzellente Übereinstimmung des Experimentes mit der mit FE Simulationen bestimmten Relaxationsgeometrie.

Bisher wurden nur stark kompressive Materialien vorgestellt. Abbildung 4.9 zeigt die AFM Aufnahme der Oberfläche einer unter optimierten Bedingungen

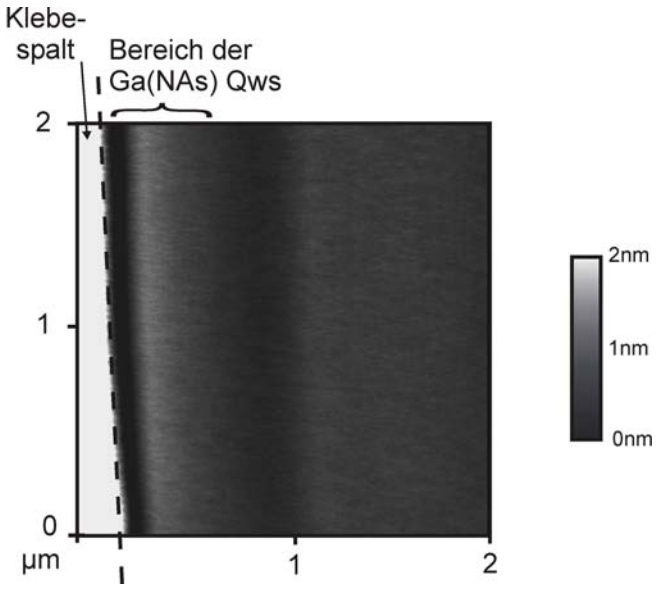

Abbildung 4.9: AFM Aufnahme der Oberfläche einer unter optimierten Bedingungen präparierten TEM Querschnittsprobe einer relativ zum Substratmaterial tensil verspannten Ga(NAs)/GaAs 10 x MQW Struktur.

präparierten TEM Querschnittsprobe einer relativ zum Substratmaterial tensil verspannten $Ga(N_{0.028}As_{0.972})$/GaAs 10 x MQW Struktur. Die Topographie zeigt eine über den gesamten Bereich der TEM Probe homogen Fläche, welche keinerlei Höhenfluktuationen aufweist. Zu erwarten wäre in dem Bereich, in dem die QWs liegen, ein Höhenprofil der N haltigen Schichten welcher auf Grund der tensilen Verspannung, einen dunkleren Kontrast als das GaAs aufweisen. Der hier zu erkennende Hell-Dunkel-Kontrast ist ein Artefakt des AFM. Die Probe wird in *xy*-Richtung durch die Biegung des Scannerrohres bewegt. Dadurch läuft die Probe nicht auf einer ebenen Fläche, sondern auf einer gekrümmten. Atomar glatte Flächen weisen in der Abbildung eine Biegung auf, die nachträglich durch eine zweidimensionale polynomische Funktion bis zur dritten Ordnung korrigiert wird (*flatten*) (vgl. Kapitel 3.2.1 - Rasterkraftmikroskopie). Diese Korrektur gelingt insbesondere nicht dann immer korrekt, wenn sich auf der dargestellten Aufnahme große Höhenunterschiede befinden. Dies ist in Abbildung 4.9 der Fall. Hier gibt es einen großen Höhenunterschied zwischen dem Klebermaterial und der Halbleiterprobe von mehreren 10nm. Von diesem Scannerfehler abgesehen, lassen sich die hier untersuchten tensil verspannten Schichten mit der in Kapitel 4.1 dargestellten Methode nicht detektieren. Die FE Simulation des Schichtsystems zeigt eine Höhendifferenz des tensil verspannten Materials zum unverspannten Material von 0,1nm. Da dieser Wert allerdings im Bereich des Rauschens und somit der Messungenauigkeit der Methode (+/- 0,1nm) liegt, ist es nicht möglich, den Relaxationsgrad des hier vorgestellten tensil verspannten Ga(NAs)/GaAs

Schichtsystems experimentell zu ermitteln.

Alles in allem zeigt die Übereinstimmung der Modellgeometrie mit den experimentell ermittelten Daten für kompressiv verspanntes (GaIn)(NAs), dass die allgemein benutzten FE Simulationen die korrekte Relaxationsgeometrie für verdünnt N haltige Materialien liefern. Des Weiteren lässt sich zusammenfassen, dass die hier gefundenen Ergebnisse den Ausgangspunkt für die gesamte Präparation der im Folgenden gezeigten Proben und damit die Basis für jegliche Quantifizierung der chemischen Komposition liefert.

Kapitel 5

Möglichkeiten der HRTEM zur Strukturanalyse in Kombination mit AFM

5.1 Korrelation der Messmethoden HRTEM und AFM an inneren Grenzflächen

Um die Struktur und die strukturbildenden Prozesse auf inneren Grenzflächen von Halbleiterheterostrukturen untersuchen und charakterisieren zu können, muss man sich Methoden bedienen, die es erlauben, direkten Zugriff auf das Innere eines Halbleiterkristalls zu gewährleisten. Die geeignetste Methode, auf großflächiger Skala innere Grenzflächen zu charakterisieren, ist eine im WZMW entwickelte Methode, welche die nasschemische Präparation einer inneren Grenzfläche mit der nachfolgenden Untersuchung der freigelegten Fläche mit dem AFM verbindet[1]. Das Grundprinzip dieser Methode basiert darauf, dass verschiedene Materialien, welche in einer Heterostruktur übereinander abgeschieden sind, nicht nur verschiedene elektronische bzw. optische, sondern auch unterschiedliche chemische Eigenschaften aufweisen. Es ist bei geeigneter Wahl von hochselektiven Ätzen möglich, das bedeckende Material zu entfernen ohne die freizulegende Grenzfläche anzugreifen. Die Grenzfläche, welche nach dem Abätzen der abdeckenden Schichten zur Oberfläche geworden ist, kann dann mittels des AFM großflächig, d.h über mehrere hundert μm charakterisiert werden. Das Auflösungsvermögen wird dabei hauptsächlich durch die Geometrie der Spitze des AFM limitiert. Das bedeutet eine atomare Höhenauflösung bei einer lateralen Auflösung von $5 - 10nm$. Um die mikroskopischen Triebkräfte, die der Grund für strukturbildende Prozesse darstellen, allerdings genau charakterisieren zu können, bedarf es Methoden, mit denen es möglich ist, eine hohe räumliche Auflösung der Struktur

[1] Vgl. Anhang A.

auf atomarer Skala zu erhalten. Eine Möglichkeit liefert bspw. die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM). Durch diese Methode wird eine genügend hohe räumliche Auflösung zur Verfügung gestellt. In der hohen räumlichen Auflösung liegt allerdings auch eines der Probleme. Es können leider keine Bereiche der inneren Struktur auf großflächiger Skala dargestellt werden wie dies mit dem AFM der Fall ist. Exemplarisch soll dies zunächst für das Materialsystem GaAs demonstriert werden.

Das Wachstum des binären GaAs wird im Wesentlichen von mehreren Parametern bestimmt: Wachstumsgeschwindigkeit, Stufendichte der Wachstumsoberfläche, Wachstumstemperatur und V/III-Verhältnis.

Der Parameter Wachstumsgeschwindigkeit kann dabei die Elementarprozesse Adsorption, Diffusion, Einbau und Desorption auf der Wachstumsoberfläche beeinflussen. Dieser Parameter wird bestimmt durch den Fluss der Gruppe-III-Elemente.

Von der Fehlorientierung des Substrates hängt die Stufendichte der (001)-Wachstumsoberfläche ab. Diese Stufendichte definiert eine charakteristische Längenskala und kann in Verbindung mit dem Diffusions-und Einbauverhalten den Wachstumsmodus bestimmen. Erreichen die Gruppe-III-Atome in der Zeit, welche ihnen zur Verfügung steht, eine Stufenkante, wo sie bevorzugt eingebaut werden, so ergibt sich der sogenannte *step-flow*-Wachstumsmodus. Erreichen sie keine Stufenkante, so nukleieren die Adatome als Inseln.

Das V/III-Verhältnis (Gleichung 2.8) beschreibt die Belegung der Wachstumsoberfläche mit der As-Spezies. Auf Grund der inkongruenten Verdampfung von As ab einer Temperatur von $530°C$ besitzen epitaktisch abgeschiedene GaAs-Schichten trotz eines V/III Verhältnisses > 1 ein stöchiometrisches Ga-zu-As-Verhältnis. Das V/III-Verhältnis bestimmt in Verbindung mit der Temperatur die Oberflächenrekonstruktion und hat damit Auswirkungen auf das Wachstum und die Struktur von Wachstumsoberflächen.

Die Wachstumstemperatur hat auf das Wachstum und die Eigenschaften der untersuchten Heterostrukturen erhebliche Auswirkungen. Sowohl die kinetischen Prozesse als auch die thermodynamisch bestimmten Eigenschaften sind temperaturabhängig und werden alle gleichzeitig durch eine Modifikation dieses einen Wachstumsparameters geändert. Bei tiefen Wachstumstemperaturen bestimmt die Temperatur zum Beispiel die Zerlegung der Ausgangssubstanzen, somit die Wachstumsgeschwindigkeit und damit, neben den eingestellten Quellenflüssen, die Konzentration und die Art der Wachstumsspezies auf der Wachstumsoberfläche. Vor allem kann die Wachstumstemperatur die Oberflächendiffusion, den Einbau und die Desorption der Adatome bestimmen. Dabei können die Oberflächenvorgänge als individuelle *Hüpfprozesse* von Adatomen theoretisch gedeutet werden [95]. Die Rate dieser Hüpfprozesse hängt dabei von den materialspezifischen Aktivierungsenergien E_A und von der thermischen Energie k_BT ab. Die Dynamik der Strukturbildung auf Wachstumsoberflächen wird somit über die Wachstumstemperatur beeinflusst. Die Prozesse laufen dabei allerdings auf

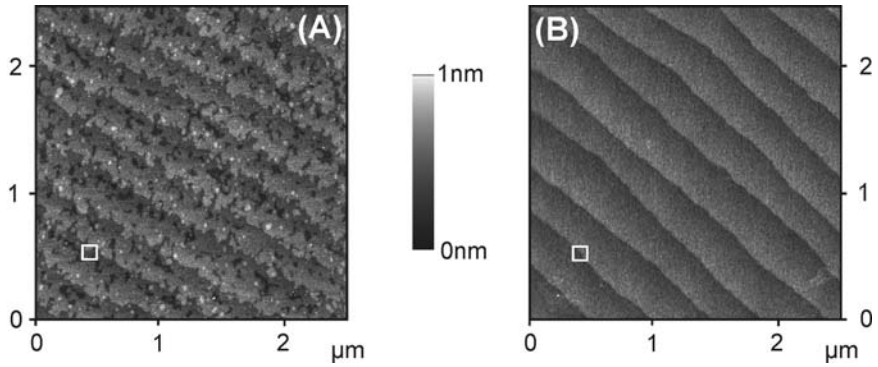

Abbildung 5.1: AFM-Aufnahmen von inneren GaAs-Grenzflächen. A) Ohne und B) mit direktem Ausheizschritt auf der GaAs-Grenzfläche. Die Quader in A) und B) mit einer Kantenlänge von 70nm geben den maximalen Bereich an, in dem hochaufgelöste TEM-Bilder noch dargestellt werden können (bei einer Vergrößerung von mindestens 400000fach).

so großen Skalen ab, dass es manchmal unmöglich ist, sie mittels der HRTEM sichtbar zu machen. Beispielhaft soll dies an Abbildung 5.1 gezeigt werden. Die Wachstumstemperatur dieser Proben betrug $525°C$. Hier sind zwei identische mit dem AFM aufgenommene innere GaAs-Grenzflächen abgebildet. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Grenzfläche in Abbildung B) zusätzlich direkt auf dem GaAs unter TBAs-Stabilisierung für 5min. bei $650°C$ thermisch ausgeheizt wurde. Danach wurde die Temperatur wieder auf $525°C$ abgesenkt, um das Schichtwachstum fortzusetzen. Im Vergleich zu A) erkennt man eine ideal glatte Monolagen-Terassenstruktur, welche nur noch durch die Fehlorintierung des Substrates geprägt ist. Die Terassenkanten sind gerade und nicht mehr verschlungen wie in Abbildung A). Hier muss explizit darauf hingewiesen werden, dass die Abbildungen von AFM Bildern sehr stark überhöht dargestellt sind. Der Abbildungsbereich zeigt ein Quadrat mit den Maßen $2,5x2,5\mu m^2$ bei einer Höhendarstellung von gerade mal $1nm$ (!) (Graukeil). Diese Unterschiede mit dem TEM sichtbar zu machen, ist auf Grund der Skalen, auf denen diese Umlagerungsprozesse ablaufen, nicht möglich. Die weißen Quader in den AFM-Abbildungen repräsentieren den maximalen Bereich in denen hochaufgelöste TEM-Bilder (die eine minimale Vergrößerung von 400000fach benötigen) gerade noch dargestellt werden können. Auf diesem Bereich eine Stufe von gerade mal einer Monolage zu detektieren ist schon alleine deswegen so gut wie ausgeschlossen, da diese Stufe schon während der Probenpräparation exakt *getroffen* werden muss. D.h. die Stufe muss sich in dem Bereich der TEM-Probe befinden, in dem Hochauflösungsaufnahmen möglich sind.

Um es kurz zusammenzufassen bedeutet das, dass ein Strukturbildungsprozess, der, wie oben beschrieben auf makroskopischer Skala abläuft, mittels der HRTEM nicht beobachtet werden kann.

Dagegen können *mesoskopische* Strukturbildungsprozesse sehr wohl beobachtet werden. Wenn hier von einer mesoskopischer Struktur gesprochen wird, dann sind Strukturgrößen oder Inseln[2] gemeint, welche eine Monolage hoch sind und einen Durchmesser von 5nm (also gerade noch mit dem AFM detektierbar) bis 30nm aufweisen. Strukturen die unterhalb des Auflösungsvermögens des AFM liegen werden als Mikrorauigkeiten oder Mikrostrukturen bezeichnet. Das Auftreten der mesoskopischen Inselstruktur auf exakt orientierten (Ga(In))As-Grenzflächen ist ein Temperatureffekt, der erst kürzlich entdeckt wurde und bisher theoretisch noch nicht geklärt werden konnte [92], [93]. Die mesoskopische Inselstruktur ist eine Eigenschaft des Halbleiterkristalls, welche unabhängig vom verwendeten Wachstumsverfahren auftritt, da sie gleichermaßen in der MBE [7] wie MOVPE [92], [93] beobachtet wurde. Sie wurde an inneren GaAs und (GaIn)As Grenzflächen detektiert, welche bei höheren Temperaturen (550-675$°C$) fixiert wurden. Der Effekt ist unabhängig von der Wachstumstemperatur. Beispielsweise beobachtet man bei GaAs-Proben, die bei 625$°C$ gewachsen und dann auf eine Temperatur von 525$°C$ abgekühlt und überwachsen wurden, den Effekt nicht. Dagegen ist die mesoskopische Inselstruktur auf Proben zu finden, welche bei 525$°C$ gewachsen und vor dem Überwachsen auf 625$°C$ aufgeheizt wurden. Dasselbe gilt für Proben, die bei 625$°C$ gewachsen und überwachsen wurden [86]. Es handelt sich also um einen thermodynamischen Gleichgewichtseffekt. Erstmals ist es nun gelungen, die mesoskopische Inselstruktur auch auf quaternärem (GaIn)(NAs) zu detektieren. Abbildung 5.2 zeigt die AFM-Aufnahme einer inneren Grenzfläche von gitterangepasstem (GaIn)(NAs) mit einem In-Gehalt von $x_{In} = 8\%$ und einem nominellem N-Gehalt von $y_N = 3,3\%$. Die Wachstumstemperatur betrug 550$°C$, die Grenzfläche wurde vor dem Fixieren 120s unter TBAs-Stabilisierung wachstumsunterbrochen. Die AFM-Aufnahme (A) weist glatte Flächen auf, welche jedoch durch tiefe Lochstrukturen unterbrochen sind, die eine Tiefe von ca. 7nm (der Hälfte der Quantumwelldicke) aufweisen. Diese Lochstrukturen sind eine Struktureigenschaft des quaternären (GaIn)(NAs), welches in Wachstumsunterbrechung im Gegensatz zum binären GaAs oder den ternären Materialien (GaIn)As und Ga(NAs) ein starkes Aufrauhen zeigt [42], [86]. Interessanter sind hier allerdings die glatten, großflächigen Bereiche, welche mit einer sehr feinen Inselstruktur, die laut AFM-Messungen eine Ausdehnung von 10-15nm aufweisen, überzogen sind. Die Inseln (in Abbildung (A) mit Quadraten markiert) haben eine Höhe von 0,29nm, was der Höhe einer Monolage ($h_{ML(GaAs)} = 0,28266nm$) entspricht. Diese mesoskopische Rauigkeit konnte bis heute nicht in hochaufgelösten TEM-Bildern nachgewiesen werden[3]. Die Pfeile in der Abbildung bezeichnen durch das Ätzen entstandene Artefakte. Diese Artefakte besitzen zwar ähnliche Ausdehnungen wie die oben angesprochenen mesoskopischen Inseln, allerdings

[2] Eine Insel bildet eine zusammenhängende Monolagenschicht, welche zu allen Seiten durch eine Stufenkante begrenzt ist.

[3] Dies gilt für alle Materialsystem bei denen die mesoskopische Inselstruktur jemals detektiert wurde: GaAs und (GaIn)As.

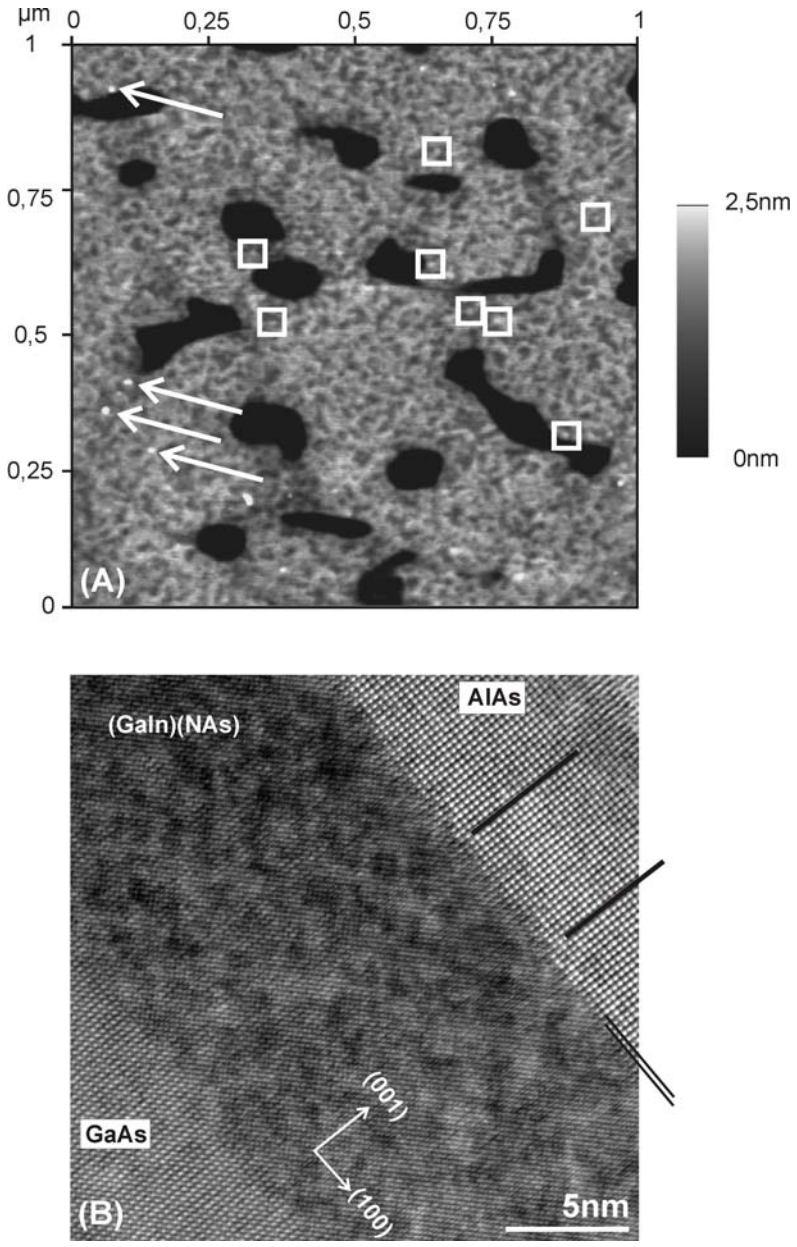

Abbildung 5.2: (A) AFM-Aufnahme einer inneren (GaIn)(NAs) Grenzfläche mit mesoskopischer Inselstruktur. Die Quadrate besitzen die Kantenlänge des HRTEM-Bildes in (B) und markieren jeweils eine mesoskopische Insel. Die Pfeile bezeichnen durch das Ätzen entstandene Artefakte, welche im Vergleich zu den Inselstrukturen eine Höhe von bis zu 2nm aufweisen. (B) HRTEM Querschnittsaufnahme des (GaIn)(NAs)-Quantumwells, abgedeckt mit AlAs. Die mesoskopische Insel auf dem (GaIn)(NAs) ist exakt eine Monolage hoch und hat eine Ausdehnung von 5,9nm.

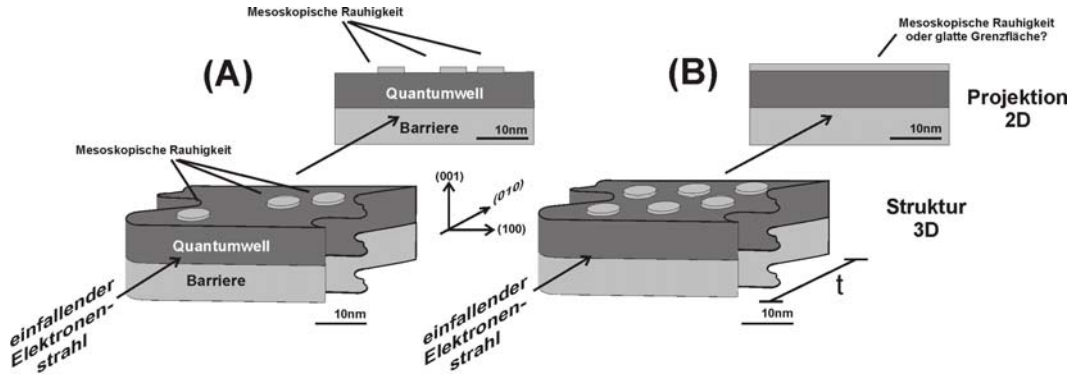

Abbildung 5.3: Das Problem der projektiven Darstellung einer Struktur mit Dicke t. (A) Mesoskopische Strukturen können hier dargestellt werden, da sie sich in der Projektion nicht überlagern. (B) Keine Auflösung der mesoskopischen Strukturen in der projektiven Darstellung.

weisen sie eine Höhe von bis zu 2nm auf, was eine eindeutige Charakterisierung der mesoskopischen Inseln ermöglicht. Abbildung 5.2 (B) zeigt in [010]-Projektion die Querschnittsansicht eines (GaIn)(NAs)/GaAs Quantumwells, welcher mit AlAs abgedeckt ist. Sehr schön ist auf der oberen Grenzfläche eine der mesoskopischen Inselstrukturen zu erkennen. Die Wachstumsrichtung ist wie in der Abbildung vermerkt in (001) von links unten nach rechts oben. Die Strukturgröße der Insel beträgt exakt eine Monolage in der Höhe und 5,9nm in der Breite. Bedenkt man, dass die AFM-Aufnahme aus der Faltung zwischen AFM-Spitzengeometrie und der Geometrie der aufgenommenen Oberfläche entsteht (Kapitel 3.2.1., Abbildung 3.4), so korreliert auch das Ergebnis beider Messmethoden für die Inselbreite miteinander. Ein Grund, warum es so schwierig ist, diese mesoskopische Strukturgröße anhand von HRTEM-Aufnahmen zu charakterisieren, liegt darin, dass es sich bei TEM-Aufnahmen um Projektionen einer dreidimensionalen Struktur auf eine zweidimensionale Ebene handelt. Abbildung 5.3 verdeutlicht diesen Umstand. In (A) sind die mesoskopischen Inseln so angeordnet, dass sie in der Projektion abgebildet werden können. Sind die Inseln aber wie in Beispiel (B) angeordnet, ist es selbst in hochaufgelösten TEM-Bildern unmöglich, diese Strukturen sichtbar zu machen, da sie sich in der projektiven Darstellung überlagern und somit einen Konzentrationsgradienten suggerieren würden. Die Wahrscheinlichkeit, gerade in dem Bereich der TEM-Probe, in der Hochauflösungsbilder möglich sind, genau eine solcher Inseln zu detektieren, ist allerdings verschwindend gering.

Einfacher dagegen ist die Charakterisierung von morphologisch markanten Proben. Als Beispiel soll Abbildung 5.4 dienen. In Wachstumsunterbrechung unter TBAs-Stabilisierung bei einer Temperatur von $525°C$ direkt auf dem quaternären Materialsystem ist ein starkes Aufrauen von (GaIn)(NAs)-Grenzflächen zu beobachten [42]. Die dabei beobachtete Struktur gleicht keinem der bisher un-

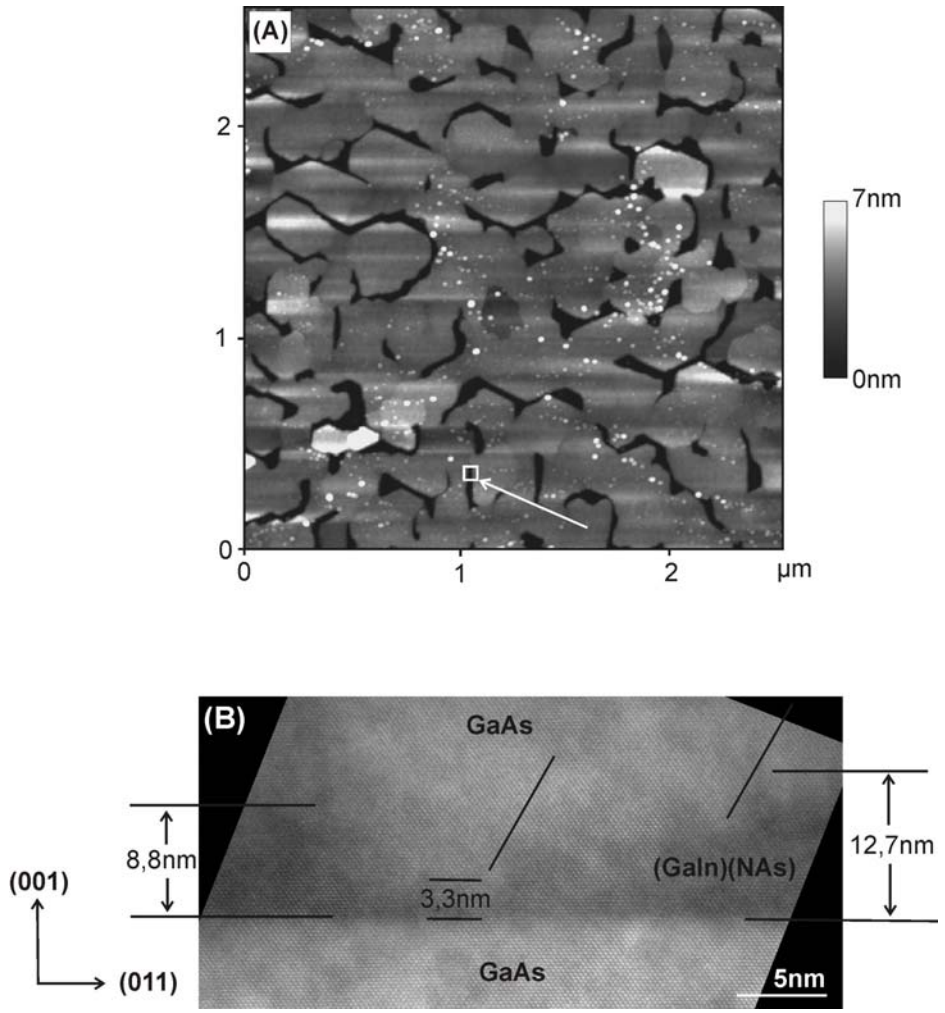

Abbildung 5.4: (A) AFM-Aufnahme einer inneren (GaIn)(NAs)-Grenzfläche nach einer Wachstumsunterbrechung von 120s. Der Quader (mit Pfeil) stellt als Größenvergleich den Ausschnitt der HRTEM-Aufnahme in (B) dar.

tersuchten Materialsysteme. Die AFM-Aufnahme in Abbildung 5.4 (A) zeigt die innere (GaIn)(NAs)-Grenzfläche nach einer Wachstumsunterbrechungszeit von 120s, also ähnlich der gitterangepassten Struktur in Abbildung 5.2 (A). Die Morphologie der Grenzfläche wird durch ausgedehnte Plateaus, welche von tiefen Gräben begrenzt sind, charakterisiert. Die Gräben weisen eine Tiefe von teilweise über 12nm auf, obwohl die nominelle Schichtdicke nur 8,5nm beträgt. Erklärt werden kann dies durch TEM-Aufnahmen, welche Querschnittsabbildungen der Strukturen liefern. Abbildung 5.4 (B) zeigt die HRTEM Abbildung der in (A) dargestellten (GaIn)(NAs)-Struktur. Erst in der TEM Aufnahme ist zu erkennen, dass es sich bei der Aufrauung der Struktur um einen Materialumlagerungsprozess während der Wachtsumsunterbrechung handelt[4], der dazu führt, dass die Quantumwellstruktur an einigen Stellen doppelt so dick wie nominell gewachsen, an anderen Stellen gar nicht mehr vorhanden ist. Des Weiteren zeigen die TEM-Untersuchungen, dass keine Anzeichen für die Schädigung des Einkristalls beobachtet wird und es außerdem auch keine Anzeichen für das Ausscheiden von Clustern gibt. Inwiefern es hier zu chemischen Phasenseperationen kommt, die auf Grund des metastabilen Charakters der quaternären Struktur denkbar sind, ist aus dieser Aufnahme nicht ersichtlich. Dieser Umstand wird im nächsten Kapitel noch diskutiert werden.

Werden Wachstumsparameter geändert, um die strukturellen und auch elektronischen Eigenschaften von Materialsystemen zu verbesseren, so können die Veränderungen auf so kleinen Skalen ablaufen, dass es nur noch sehr schwer möglich ist, diese mittels des AFM zu bestimmen. Ein Nachteil des AFM ist hier, dass es sich um eine Methode zur Charaterisierung von Oberflächen handelt und stark durch die Geometrie der AFM-Spitze eingeschränkt ist. Beispielsweise können sehr kleine Strukturen gar nicht mehr quantitativ ausgewertet werden. Dies soll durch Abbildung 5.5 verdeutlicht werden. In (A1) ist die innere Grenzfläche einer (GaIn)(NAs)-Grenzfläche dargestellt. Die äußerst feingliedrige Inselstruktur mit einem Durchmesser von bis zu 15nm lässt sich mittels des AFM gerade noch quantitativ bestimmen. Die Inselgrößen der inneren (GaIn)(NAsSb)-Grenzfläche (B1) liegen laut AFM-Analyse bei einem Durchmesser von bis zu 10nm. Die ermittelten Durchmesser der Inselstrukturen erscheinen allerdings durch die schon in den letzten Kapiteln angesprochene Faltung von Spitzen- und Oberflächengeometrie bei sehr kleinen Strukturgrößen mehr als doppelt so breit (vgl. Abbildung 3.4). Erst aus den HRTEM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Sb-haltige Schicht (B2) erheblich glattere Grenzflächen mit Inseldurchmessern von $\emptyset = 2nm$ als die Sb-freie Schicht (A2) mit Inseldurchmessern von $\emptyset = 10nm$ aufweist. Die Zugabe von Antimon zum quaternären (GaIn)(NAs), welcher während des Wachstums als oberflächenaktives Element wirkt, führt zum Ausglätten der Struktur. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass Antimon eine andere Oberflächenrekonstruktion

[4]Eine nicht-wachstumsunterbrochene (GaIn)(NAs)/GaAs Heterostruktur mit identschen In- und N-Gehalten ist in Abbildung 5.6 zu sehen.

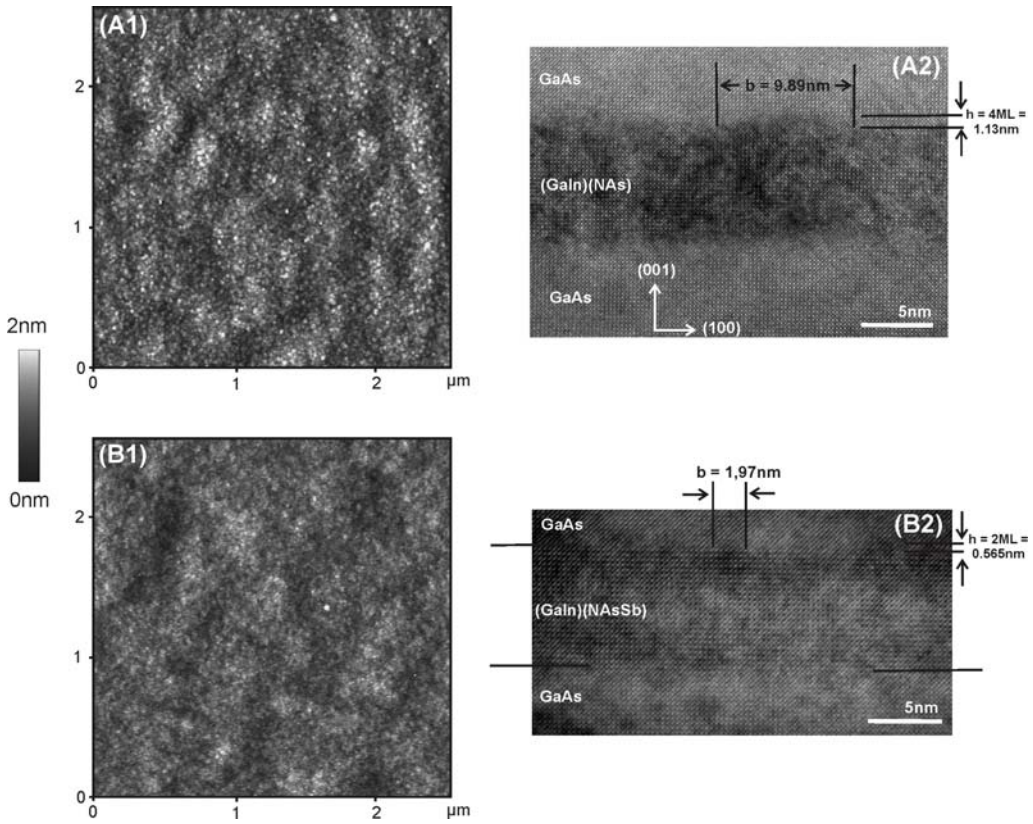

Abbildung 5.5: Vergleich des Informationsgehaltes des TEM gegenüber dem AFM. Während die AFM-Abbildungen (A1) (innere (GaIn)(NAs) Grenzfläche) und (B1) (innere (GaIn)(NAsSb)-Grenzfläche) nahezu identisch erscheinen, werden die Unterschiede erst in den HRTEM-Aufnahmen (A2) und (B2) deutlich.

der Wachstumsoberfläche induziert und so zum Ausglätten der Struktur führt. Die Änderung der Morphologie, die mit der Veränderung der Inselgrößen auf dieser Skala einhergeht, lässt sich somit durch Hilfe des TEM besser bestimmen, als mit dem AFM.

Damit kann zusammengefasst werden, dass die beiden Messmethoden HRTEM und AFM an inneren Grenzflächen jede für sich auf den für sie zugänglichen Skalen wertvolle Informationen über die Struktur und strukturbildene Prozesse von Halbleiterheterostrukturen liefern können. Allerdings kann das Potential beider Methoden erst durch ihre Kombination besser ausgeschöpft werden. Inwiefern darüberhinaus Informationen über die chemische Komposition quantitativ mit der hochauflösenden TEM bestimmt werden können, wird im nächsten Kapitel diskutiert.

5.2 Möglichkeiten der HRTEM zur quantifizierten Strukturanalyse

Bisher wurden die Hochauflösungsbilder der untersuchten Strukturen eher durch eine qualitative Sichtprüfung, als durch eine quantitative Analyse charakterisiert. Eine quantitative Analyse von Hochauflösungsbildern erfordert allerdings weitaus mehr, als die Beurteilung der Grenzflächen von Heterostrukturen durch ihren in den Bildern dargestellten unterschiedlichen Kontrast oder die Änderung des Punktmusters von hochaufgelösten Strukturen. Schon durch die Wahl unterschiedlicher Defoki (vgl. Abbildung 4.1), entsteht der Eindruck, unterschiedliche Materialsysteme vorliegen zu haben. Ein HRTEM-Bild spiegelt normalerweise die atomare Geometrie und Symmetrie des untersuchten Materials wieder, aber nicht notwendigerweise die Atompositionen. Hier zeigt sich das Hauptproblem der HRTEM. Ein hochaufgelöstes TEM-Bild ist nicht einfach eine simple Projektion des inneren Potentials von dem abzubildenden Objekt, sondern wird auch durch das elektronenoptische System beeinflusst. Dies ist einer der limitierenden Faktoren bei der Interpretation von HRTEM-Bildern, da die Informationen an Grenzflächen, aber auch an Defekten, verwischt werden. Weitere Begrenzungen für die quantitative Interpretationen eines HRTEM Bildes sind neben Kontrast-Delokalisierung, die nichtlinearen Abbildungsbeiträge, nicht separierbare Amplituden- und Phasenbeiträge und Kontrast-Inversionen auf Grund von Linsen-Aberrationen.

Der prominenteste Vertreter von Aberrationen ist die sphärische Aberration C_s der Objektivlinse. Ihr Effekt auf den Bildgebungsprozess wird durch eine Phasenverschiebung der Elektronenwelle in der hinteren Brennebene der Objektivlinse beschrieben (Gleichung 2.63). Dieser Fehler kann allerdings nur mit Hilfe eines C_s-korrigierten Mikroskops behoben werden [59]. Weiter spielt das unexakte Fokussieren der Objektivlinse (Abbildung 4.1), wie oben angesprochen, eine

erhebliche Rolle bei der korrekten Interpretation. Ein Bild ist *unterfokussiert*, wenn die Ebene, welche exakt fokussiert ist, in die Richtung des Elektronenstrahls von der unteren Probenoberfläche schiebt. Ein positiver Defokus wird *Überfokus* genannt. Der Einfluss des Defokus auf die Bildentstehung ist in Gleichung 2.64 beschrieben, und wurde in Kapitel 2.6.2 besprochen. Eine Möglichkeit den Fehler dieses Effektes zu minimieren, ist die Defokus-Serien-Rekonstruktion [60], [61], [62]. Hierbei werden von ein und derselben Probenstelle mehrere Bilder mit unterschiedlichen Fokuslängen aufgenommen und diese dann mit Simulationsprogrammen ermittelten HRTEM Bildern verglichen. Ein Nachteil dabei ist, dass es durch die vergleichsweise lange Expositionszeit des Elektronenstrahles auf der Probe zu einer Kontaminierung auf der Probenstelle und somit zu einer Verfälschung der Daten kommt.

Weiter verursachen Delokalisierungen nicht zu vernachlässigende Fehler bei der quantitativen Auswertung von hochaufgelösten TEM-Bilder. Durch die Aberrationen der Objektivlinse des Mikroskops wird der Wellenfunktion eine Phasenrampe im Fourierraum aufaddiert [23]. Diese Aufaddition entspricht einer Verschiebung im Realraum. Das heisst, dass ein Objekt in der Probe, welches durch zwei verschiedene Strahlen im Mikroskop übertragen wird, in der Abbildung an zwei räumlich separierten Stellen abgebildet wird. Ein Objekt, wie zum Beispiel ein Quantumwell, besitzt im Fourierraum eine endliche Ausdehnung der Strahlen. Dies kann bei der quantifizierten Analyse, wie zum Beispiel in der Kompositions-Analyse in Kapitel 7 berücksichtigt und (näherungsweise) korrigiert werden.

All dies wurde bei der bisherigen Betrachtung von HRTEM-Bildern allerdings nicht berücksichtigt. Eine exakte Aussage über eine physikalische Rauhigkeit der Grenzflächen war also nur bedingt, eine Aussage über die chemische Rauhigkeit der Grenzflächen bisher gar nicht machbar. Dies wird in Abbildung 5.6 verdeutlicht. Zu sehen ist ein in [011]-Projektionsebene dargestellter (GaIn)(NAs)-Quantumwell, der von GaAs-Barrieren eingefasst ist. Die Wachstumsrichtung ist von unten nach oben in (100)-Richtung. Der Quantumwell weist laut Sichtprüfung keine kontrastspezifische Inhomogenitäten im Wellmaterial und Rauigkeiten von 2 Monolagen an der unteren und oberen Grenzfläche zum Barrierenmaterial auf, was darauf schließen lässt, dass das Material chemisch homogen gewachsen ist und auf Grund der nahezu perfekten Grenzflächen, ein abruptes Wachstum von Well-Material → Barrieren-Material stattgefunden hat. Daher werden in Kapitel 6 Methoden für die Nanostruktur-Analyse dieses Materials vorgestellt und in Kapitel 7 Methoden zur Analyse der chemischen Komposition auf atomarer Ebene angewendet, um die erforderlichen Informationen zur Quantifizierung des Materialsystems zu liefern.

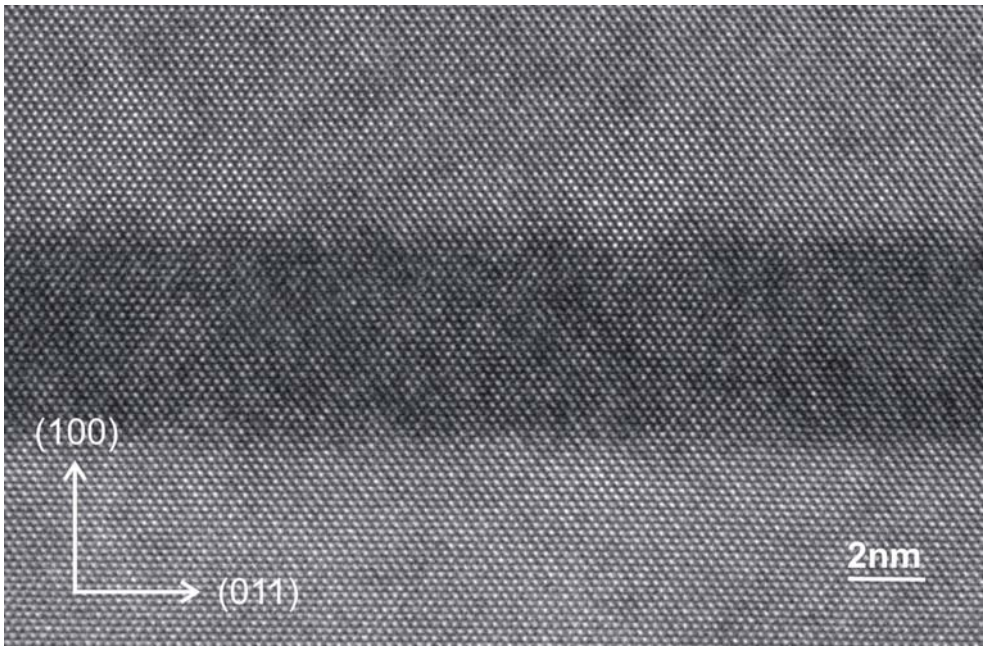

Abbildung 5.6: HRTEM-Aufnahme eines (GaIn)(NAs)/GaAs-QW mit scheinbar nahezu abrupten Grenzflächen. Eine qualitative Sichtprüfung lässt nur schwer Aussagen über die physikalischen und chemischen Rauhigkeiten des Materialsystems zu.

Kapitel 6

Kombination der chemisch- und strukturell-sensitiven Reflexe in TEM Dunkelfeldtechnik zur Nano-Material-Analyse

6.1 Einleitung

Wie das letzte Kapitel gezeigt hat, stellt die quantitative Charakterisierung von III/V-Halbleiterheterostrukturen, besonders von quaternären Materialien, mit Hilfe der hochauflösenden TEM eine große Herausforderung dar. Um die erforderlichen physikalischen (d.h. mikroskopische Rauigkeiten der Morphologie) und chemischen (d.h. Kompositionsgradienten) Rauhigkeiten zu erhalten, reicht es nicht aus, eine qualitative Sichtprüfung der HRTEM-Aufnahmen vorzunehmen. Für binäre und ternäre III/V-Halbleiter mit Zinkblende-Struktur sind in der Literatur verschiedene Wege bekannt, um die Zusammensetzung zu bestimmen [63], [64]. Um dies zu realisieren, bedient man sich bei der Zusammensetzungsanalyse der chemisch sensitiven (002)-Reflexe, welche in Kapitel 2.6.1.1.3 eingeführt wurde. Ist die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung für ternäre Materialien noch vergleichsweise einfach zu realisieren, so stellt die Ermittlung der Zusammensetzung quaternärer Mischkristallsysteme üblicherweise ein gewisse Herausforderung dar. Um die Konzentration des vierten Elementes exakt bestimmen zu können, muss die des dritten Elements als bekannt vorausgesetzt werden. Intensive Untersuchungen mit Hilfe hochauflösender Röntgenbeugung (*HRXRD - high resolution X-ray diffraction*) [47], [48] zeigen für das (GaIn)(NAs)-System eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ im Indium-Gehalt und daraus folgend $\pm 0,5\%$ im N-Gehalt. In dieser recht unbefriedigenden Genauigkeit liegt das große Problem der Quantifizierung der Zusammensetzung dieses Materialsystems. Da es sich um ein metastabiles Materialsystem handelt (Kapitel 2.4), welches unter extremen Nicht-

gleichgewichtsbedingungen abgeschieden werden muss, spielen mögliche Phasenseparationseffekte auf Grund der extrem großen Mischungslücke oder auch andere Elementanhäufungsprozesse, sogenanntes *Clustering*, eine immens wichtige Rolle. Dies könnte beispielsweise zu lokalen Verspannungsfeldern und so zu einer Umordnung der Quantumwellstruktur führen, was dann natürlich erhebliche Auswirkungen auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der Halbleiterprobe hat. Das Materialsystem unterliegt einem morphologischen Phasenübergang, wenn ein kritischer N-Gehalt im System überschritten [47], oder eine unter Asstabilisierte Wachstumsunterbrechung auf dem Materialsystem durchgeführt wird [42]. Bis jetzt sind jedoch die mikroskopischen Triebkräfte, welche eine intrinsische Eigenschaft des Materialsystems zu sein scheinen, da diese Phasenübergänge gleichermaßen in mittels MBE wie auch in mittels MOVPE gewachsenen Proben beobachtet wurden, nicht geklärt. Auf Grund der oben angesprochenen Genauigkeitsgrenzen für die Bestimmung des In- und des N-Gehaltes wird das Modellieren von strukturbildenden Prozessen erheblich erschwert. Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel eine Methode vorgestellt, welche die Nano-Material-Analyse mit Hilfe von Dunkelfeld-TEM-Techniken erlaubt. Dazu wird eine Kombination von Dunkelfeld-TEM mit dem chemisch sensitiven (002)-Reflex und dem struktur-oder verspannungssensitiven (202)-Reflex benutzt. Zunächst werden die optimalen Anregungsbedingungen der Reflexe vorgestellt, die, um Fehlinterpretationen der TEM-Bilder zu vermeiden, eine äußerst wichtige Rolle spielen. Mit Hilfe der unterschiedlichen Dunkelfeldabbildungen ist es dann gelungen, einige nur wenige nm-große Verspannungsfelder in N-haltigen Materialien zu detektieren. Das darauffolgende Unterkapitel beschäftigt sich mit der Modellierung stabiler N-Konfigurationen in N-haltigen III/V-Halbleitern, die zu solchen Verspannungsfeldern führen können. Dies wurde mit *Valence Force Field*-Methoden (*VFF*) berechnet, welche in Kapitel 2.8 eingeführt wurden. Am Ende des Kapitels werden Möglichkeiten diskutiert, die Verspannungsfelder wieder aufzuheben.

6.2 Optimierung der Anregungsbedingung unterschiedlicher Reflexe

Wie schon in den Kapiteln 2.6.1.1.2 und 2.6.1.1.3 ausführlich erläutert, spielen die Probendicke t und die Orientierung des einfallenden Elektronenstrahles eine sehr wichtige Rolle bei der Auswertung von Amplitudenkontrasten für die chemische Kompositionsanalyse. Der dort berechnete Ausdruck $F(\overrightarrow{g}_n)$ (Gleichung 2.62) wird als *Amplitude des Strahles* $\overrightarrow{g}_n$ bezeichnet und wird in den folgenden Paragraphen umfassend benutzt werden. Allerdings spielen außer diesen Faktoren auch die *richtige Probenorientierung* eine wichtige Rolle. Damit ist die Orientierung gemeint, in welcher der Kristall präpariert wurde. Abbildung 6.1 zeigt die Beugungsbilder einer (GaIn)(NAs)/GaAs-Heterostruktur mit Anregung jeweils in

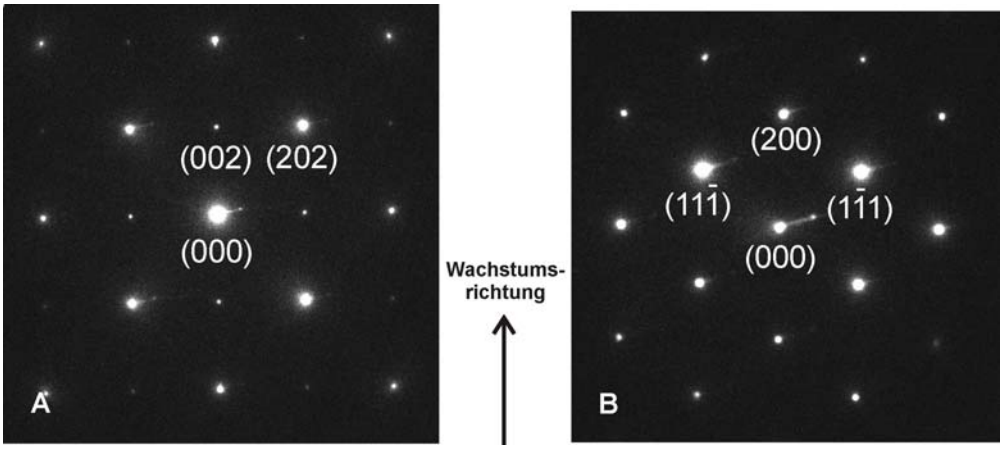

Abbildung 6.1: (A) Beugungsbild einer (GaIn)(NAs)/GaAs Heterostruktur in [010]-Projektionsebene. (B) Beugungsbild der selben Heterostruktur in [011]-Projektionsebene. Der chemisch sensitive (200)-Reflex beinhaltet durch die Einflüsse der (11-1) und (1-11)-Strahlen zusätzliche Verspannungsinformationen und ist daher für die chemische Kompositionsanalyse nicht brauchbar.

Zonenachse (zur Erläuterung, vgl. Fußnote zu Abbildung 2.11) im Fall A für die Projektion in [010]-Richtung und im Fall B für die Projektion in [011]-Richtung. Abbildung 5.6 wurde unter den Bedingungen im Fall B aufgenommen. Der für die chemische Analyse wichtige (200)-Reflex enthält in diesem Fall nicht nur die Informationen über die chemische Komposition, sondern wird unter anderem durch die Umweganregung der Strahlen (11$\bar{1}$) und (1$\bar{1}$1) überlagert. Diese beiden Strahlen beinhalten jedoch auch Informationen über die Verspannung, sprich die Struktur, der Probe, womit der (002)-Reflex in diesem Fall für die chemische Kompositionsanalyse ausscheidet. Der Grund, warum es für ein und denselben Kristall zwei unterschiedliche Beugungsbilder gibt ist Folgender: Betrachtet man die Ewald-Konstruktion in Abbildung 2.11, so schneidet die Ewald-Kugel im Koordinatenursprung des Kristalls den reziproken Gitterpunkt (000). Wird dann gleichzeitig ein weiterer Gitterpunkt von der Ewald-Kugel geschnitten, so ist der Reflex zu diesem Gitterpunkt angeregt. Durch Drehung des Kristalls, also der Präparation der Probe in unterschiedlichen Richtungen, können sukzessiv weitere Gitterpunkte in Anregung gebracht werden. So entstehen unterschiedliche Beugungsbiler von ein und derselben Probe. Für die chemische Kompositionsanalyse ist nur der (002)-Reflex in Abbildung 6.1, A von Bedeutung, da die Information des Strahles hier nicht durch die Informationen anderer Strahlen überlagert werden. Dies bedeutet, dass alle in den folgenden Paragraphen gezeigten Proben in [010]-Projektionsebene präpariert wurden.

Wie schon oben angedeutet, spielt auch die Orientierung des einfallenden Elektronenstrahles eine sehr wichtige Rolle bei der Auswertung von Amplituden-

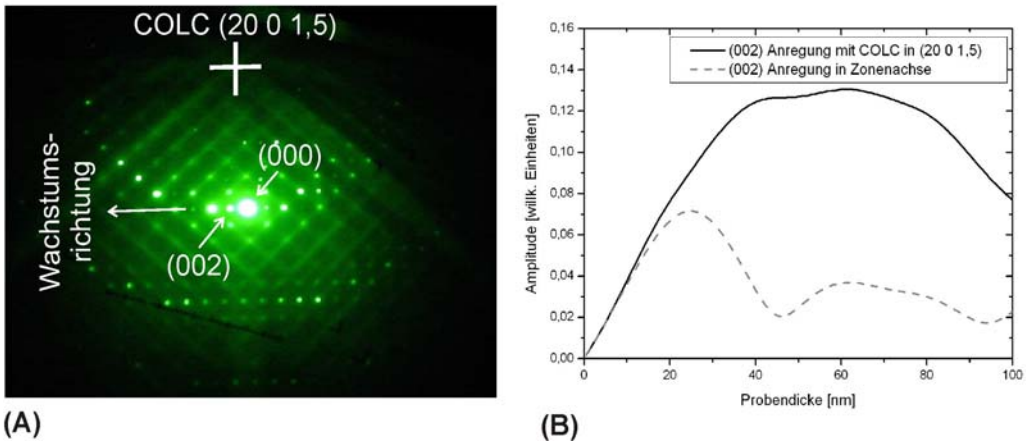

Abbildung 6.2: A) Beugungsbild einer (GaIn)(NAs)/GaAs- Heterostruktur mit der optimalen Anregungsbedingung des (002)-Reflexes. B) Amplitude des (002) Strahles aufgetragen gegen die Probendicke. Die Berechnungen wurden mit der Bloch-Wellen Methode für GaAs durchgeführt. Der graue Graph gibt das Intensitätsverhältnis der Amplitude für eine Zonenachsen-Orientierung der Probe mit einem einfallenden Strahl in [010] Richtung an. Der schwarze Graph wurde berechnet für eine Orientierung außerhalb der Zonenachse mit dem Zentrum des Lauekreises (engl.: *Center of Laue Circle - COLC*) an der Position (20 0 1,5).

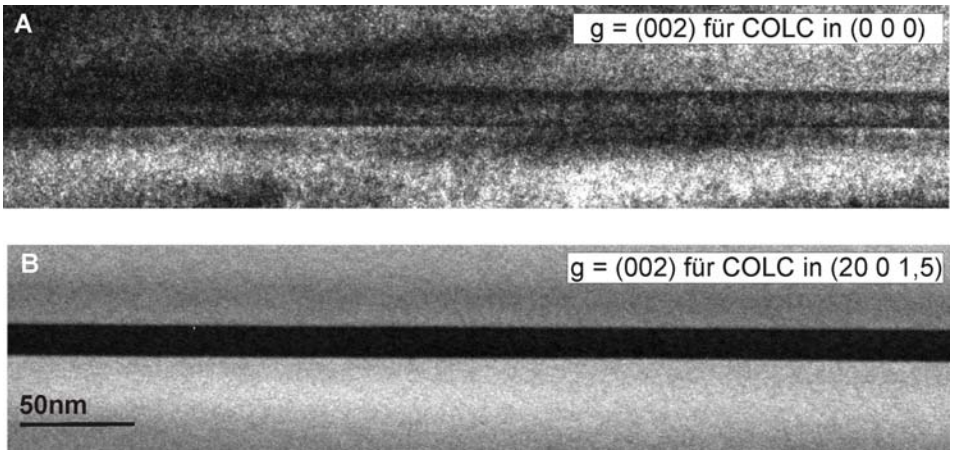

Abbildung 6.3: Dunkelfeld-Aufnahmen eines (GaIn)As/GaAs Quantumwells mit unterschiedlichen Anregungsbedingungen des (002)-Strahles. A) Die Anregung in Zonenachse suggeriert eine chemische Inhomognität des QWs durch die fluktuierende Kontraständerung innerhalb des QWs. B) Die Anregung fand hier außerhalb der Zonenachse mit dem Zentrum des Laue-Kreises an der Position (20 0 1,5) statt.

kontrasten. Abbildung 6.2 (B) zeigt ein Beispiel der Abhängigkeit der Strahlamplitude von der Probendicke in Elektronenstrahlrichtung. Die Graphen wurden mit Hilfe des EMS-Programm-Pakets berechnet [37]. Abbildung 6.2 (B) zeigt die Amplitude des (002)-Strahles für zwei unterschiedliche Orientierungen des einfallenden Elektronenstrahles in Bezug auf die Probe (hier GaAs). Der graue Graph entspricht der exakten [010]-Zonenachsen-Orientierung, wobei der Elektronenstrahl parallel zur [010]-Projektionsebene der Probe liegt. Der schwarze Graph zeigt das Ergebnis eines Elektronenstrahles, welcher um 5° aus der exakten [010]-Zonenachsenorientierung herausgekippt wurde. Das Zentrum des Laue-Kreises (engl.: *Center of Laue Circle - COLC*) (vgl. Abbildung 2.11) liegt an der Stelle (20 0 1,5). In diesem Fall ist der (002)-Strahl im Vergleich zu seiner Anregung in Zonenachse sehr stark angeregt, was sich in einer deutlich höheren Amplitude niederschlägt. Zwischen der Strahlamplitude und der Probendicke besteht in exakter Zonenachsenorientierung auf Grund der komplizierten Wechselwirkung vieler mitwirkender Strahlen eine komplexe Beziehung. Auf Grund der kurzen Wellenlänge der Elektronen besitzt die Ewald-Kugel nur eine geringe Krümmung. Dadurch sind viele Strahlen stark in der exakten Zonenachsenorientierung angeregt. Die Graphen in Abbildung 6.2 (B) zeigen, dass eine Anregung der Probe außerhalb der exakten Zonenachsenorientierung besser für eine Kompositionsanalyse, welche auf der Berechnung der Amplitude des (002)-Strahles basiert, geeignet ist. Die Beziehung zwischen der Amplitude und der Probendicke ist hier viel einfacher und geringe Fluktuationen der Probendicke haben nur einen minimalen, zu vernachlässigenden Einfluß auf die Berechnungen der Zusammensetzung. In Abbildung 6.2 (A) ist das Beugungsbild für eine (GaIn)(NAs)/GaAs-Heterostruktur zu sehen mit der Anregung der Probe mit dem Zentrum des Laue-Kreises an der Position (20 0 1, 5). Wie stark der Einfluss der unterschiedlichen in Abbildung 6.2 (B) berechneten Anregungsbedingungen auf eine Dunkelfeldaufnahme mit dem (002)-Strahl ist, wird in Abbildung 6.3 deutlich. Beide Aufnahmen zeigen ein und dieselbe Probenstelle eines (GaIn)As-QWs mit unterschiedlichen Anregungsbedingungen für den (002)-Strahl. Abbildung 6.3 (A), also der Fall für die exakte Zonenachsenorientierung, suggeriert eine chemische Inhomogenität innerhalb des QWs, hervorgerufen durch die Fluktuation des Kontrastes innerhalb der Struktur. Erst die optimalen Anregungsbedingungen (B) erlauben reelle Aussagen über die Komposition der Struktur. In diesem Fall ergibt sich eine homogene chemische Verteilung der Elemente.

Ähnlich verhält es sich bei der Analyse des verspannungs- oder strukturensitiven (202)-Reflexes. Abbildung 6.4 (b) zeigt, dass eine optimale Anregung nur mit dem Zentrum des Laue-Kreises an der Position ($\overline{10}$ 0 12) stattfindet. Findet eine Anregung in exakter Zonenachsenorientierung statt, so zeigt die Amplitude des (202)-Strahles ein stark fluktuierendes Verhalten mit zunehmender Probendicke, was leicht zu Fehlinterpretationen der Dunkelfeldbilder führen kann. Abbildung 6.4 (a) zeigt die optimale Anregung des (202)-Strahles mit dem Zentrum des Laue-Kreises an der Position ($\overline{10}$ 0 12).

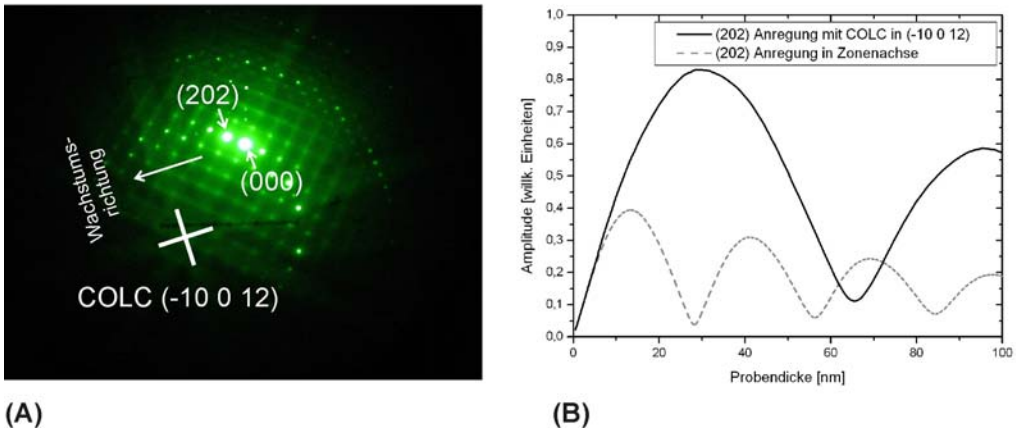

Abbildung 6.4: A) Beugungsbild einer (GaIn)(NAs)/GaAs- Heterostruktur mit der optimalen Anregungsbedingung des (202)-Reflexes. B) Amplitude des (202)-Reflexes aufgetragen gegen die Probendicke. Die graue Linie korrespondiert mit der Anregung in Zonenachse, die schwarze Linie mit einer Anregung außerhalb der Zonenachse mit dem Zentrum des Lauekreises an der Position (-10 0 12).

6.3 Kombination der chemisch und strukturell sensitiven Reflexe in DF-TEM zur Analyse von (GaIn)(NAs)

Wie im Vorfeld ausgeführt, werden Dunkelfeldabbildungen mit dem Beugungsvektor $\overrightarrow{g} = (002)$ vielfach benutzt, um die Elementverteilung in ternären oder auch quaternären III/V-Halbleiterheterostrukturen, welche in der Zinkblende Struktur kristallisieren, zu bestimmen. Ein Hauptproblem liegt jedoch darin, dass N-Konzentrationen um 1% im metastabilen (GaIn)(NAs)-System einen nur geringen Effekt auf die Änderung der (002)-Reflexintensität haben. Um entscheiden zu können, ob inhomogene Elementverteilungen für das quaternäre, verdünnt N-haltige (GaIn)(NAs)-System auf Nanometerskala in der benutzten TEM-Querschnittsgeometrie (Kapitel 3.3.2.2) vorliegen, wurden Blochwellen-Berechnungen mit dem EMS Programm-Paket [37], [65] für die Amplitudenintensität des (002)-Strahles für die Systeme (GaIn)As, Ga(NAs) und (GaIn)(NAs) durchgeführt. Die berechneten Intensitäten des (002)-Strahles normiert auf die Intensität des (002)-Strahles für GaAs sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

Dabei wurde die Abhängigkeit der Intensität vom In-Gehalt auf der unteren x-Achse aufgetragen und die Abhängigkeit vom N-Gehalt auf der oberen x-Achse. Betrachtet man die Intensitätsverteilung für (GaIn)(NAs) mit 1% N fest, so ist erkennbar, dass es für eine Abweichung von ±10% vom In-Gehalt von 30% (was

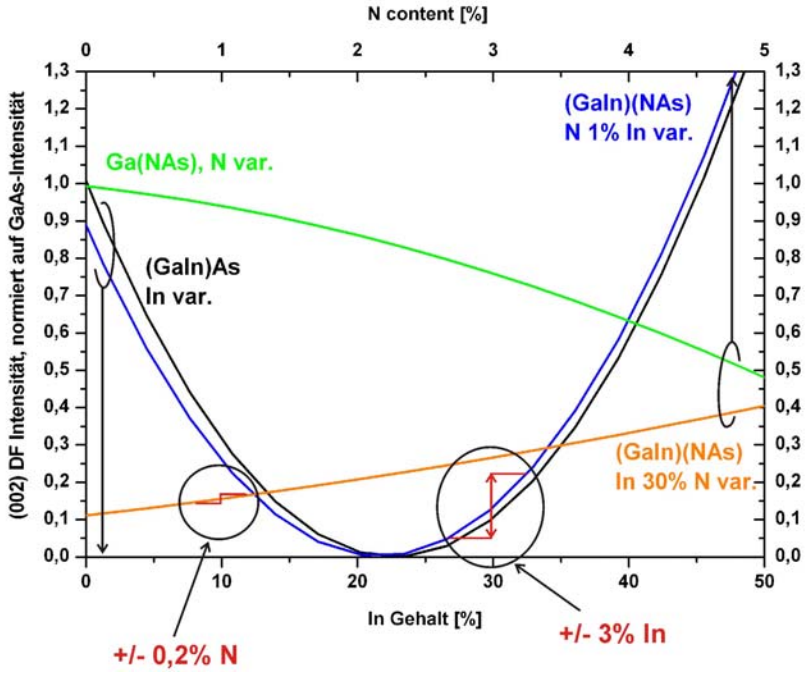

Abbildung 6.5: Blochwellen-Berechnungen [37] für den chemisch sensitiven (002)-Reflex für (GaIn)As, (GaIn)(NAs) und Ga(NAs) in Abhängigkeit des In- und des N-Gehaltes. Die Intensitäten wurden auf die Werte für GaAs normiert.

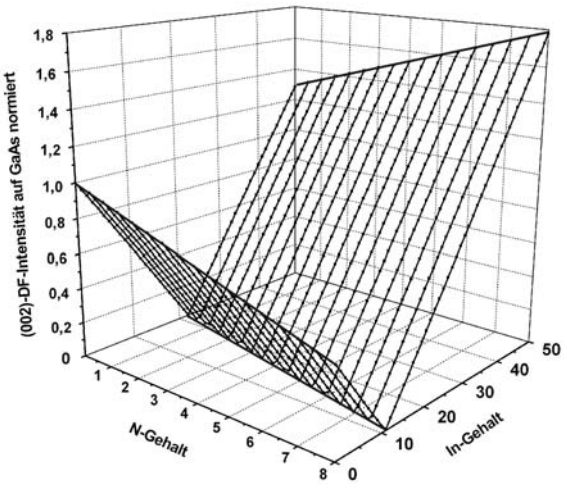

Abbildung 6.6: Blochwellen-Berechnungen für die DF-Intensität des (002)-Reflexes für (GaIn)(NAs) normiert auf GaAs in Abhängigkeit des N- und In-Gehaltes.

eine Abweichung ±3% vom absoluten In-Gehalt bedeutet) zu einer Änderung der Abbildungsintensität von +100% bzw. −70% von dem Wert in der Mitte des QWs kommen würde. Eine Elementanhäufung oder *Clustering* in dieser Größenordnung ist somit leicht erkennbar. Werden die gleichen Berechnungen für N durchgeführt (Graph für (GaIn)(NAs) mit 30% In fest), so zeigt eine Änderung des N-Gehaltes von ±10% (was eine Abweichung ±0, 1% vom absoluten N-Gehalt bedeutet) eine Änderung des Abbildungskontrastes von weniger als ±10% seines Wertes an dieser Position, wenn das Material 30% Indium enthält. Diese nur sehr geringe Veränderung des Abbildungskontrastes kann in der dargestellten Querschnittsgeometrie und auf Grund des Rauschens, verursacht durch die amorphen Schichten der TEM-Probe auf beiden Seiten der Probe, welche auf Grund der Präparation der Proben an Laborluft entstehen, nicht detektiert werden. Sind beide Elemente In und N zusammen anwesend, so kann N entweder zur Abnahme oder zum Ansteigen der Abbildungsintensität führen, je nachdem, wieviel In sich im Materialsystem befindet. Dies wird in Abbildung 6.6 deutlich. Für das (GaIn)(NAs)-Materialsystem, aber auch für (GaIn)As und Ga(NAs) gibt es einen In- und N-konzentrationsabhängigen Nulldurchgang der DF-Intensität des (002)-Strahles. Wird dem System (GaIn)As Stickstoff hinzugefügt, so schiebt dieser Nulldurchgang hin zu geringeren In-Konzentrationen. Befindet man sich im Bereich links dieses Nulldurchgangs so führt die Zugabe von Stickstoff zu einer Verringerung der DF-Intensität, wohingegen die Zugabe von Stickstoff zu (GaIn)As auf der rechten Seite des Nulldurchgangs zu einer Erhöhung der DF-Intensität führt.

Wird also der chemisch sensitive (002)-Reflex zur Kompositionsanalyse im quaternären (GaIn)(NAs) benutzt, so können Inhomogenitäten auf dem Gruppe-III-Untergitter, d.h. Inhomogenitäten in der In-Verteilung für den oben dargestellten Fall, als Kontrastfluktuationen für mehr als ±1% In detektiert werden. Das Detektieren von N-Fluktuation, besonders N-Anreicherungen wie *Clustering*, ist nur dann möglich wenn sich die chemische Zusammensetzung des Materials drastisch ändert. Die minimale Fluktuation, welche detektierbar ist, kann nach obiger Ausführung in der Größenordnung von ±0, 5% N festgelegt werden.

Im Folgenden wird die Methode vorgestellt, mit welcher es möglich ist, Verspannungsfelder zu detektieren, obwohl eine homogene Elementverteilung in den oben abgeschätzten Grenzen vorliegt. Abbildung 6.7 zeigt Dunkelfeldaufnahmen eines $(Ga_{1-x}In_x)(N_yAs_{1-y})$ QWs mit $x = 30\%$ In und $y = 2,4\%$ N. Die hier angegebenen Elementkonzentrationen wurden mittels HRXRD bestimmt. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Zusammensetzung in ternären und quaternären III/V-Halbleiterheterostrukturen mittels HRXRD sind z. B. in [48] und [47] nachzulesen. Dabei wurde Abbildung A) mit dem chemisch-sensitiven (002)-Reflex und B) mit dem verspannungssensitiven (202)-Reflex, unter den im Kapitel 6.2 dargestellten Bedingungen aufgenommen. Die Aufnahme (A) zeigt eine einheitliche Kontrastverteilung in den Wachstumsebenen über die gesamte Dicke des QWs. Das Intensitätsprofil in Wachstumsrichtung zeigt jedoch zwei dunkle-

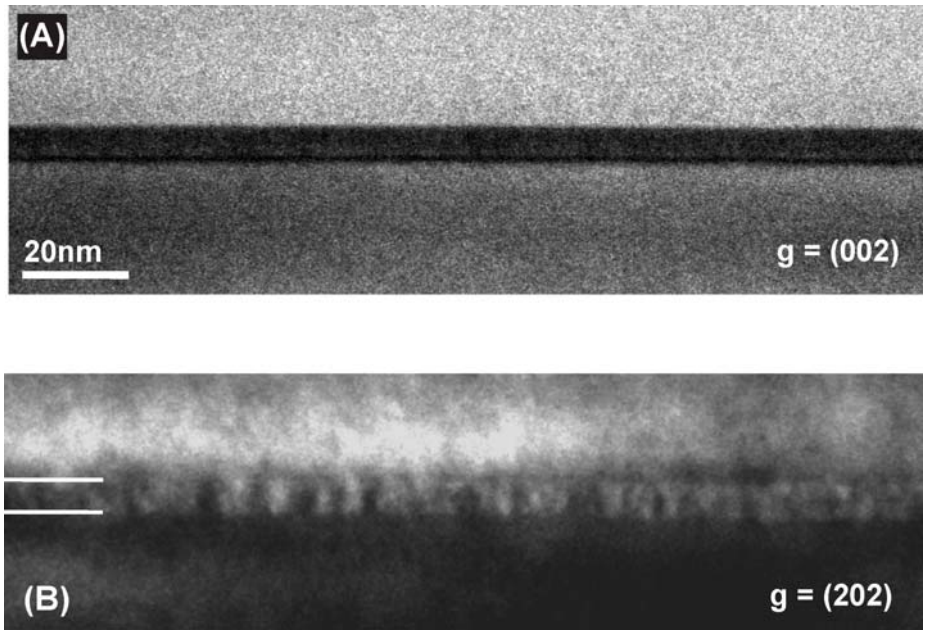

Abbildung 6.7: Dunkelfeldabbildungen eines (GaIn)(NAs)-QWs. A) Abbildung mit dem chemisch sensitiven (002)-Reflex. B) Abbildung mit dem verspannungssensitiven (202)-Reflex.

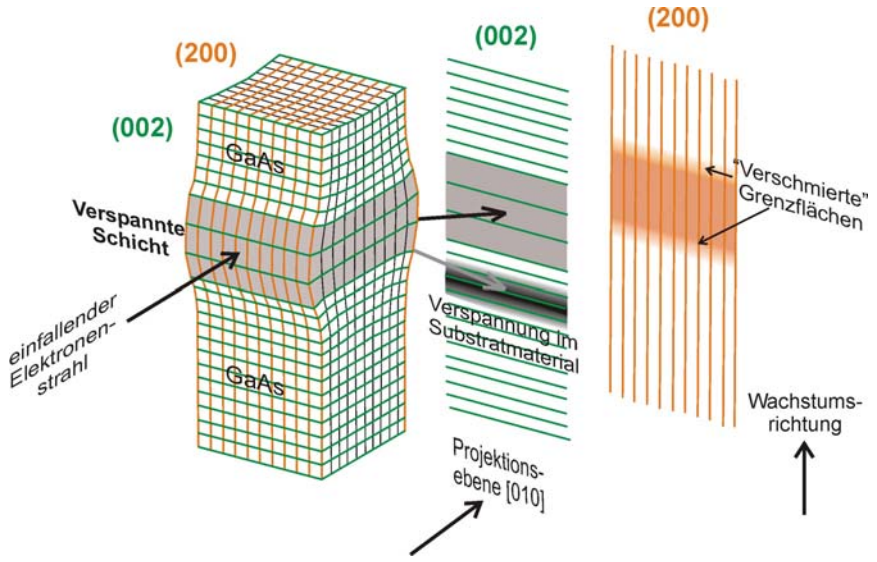

Abbildung 6.8: Effekt der Verspannung bei Dunkelfeldabbildungen mittels des chemisch sensitiver (002)-Reflexe. (Erklärung siehe Text)

re Linien an der unteren GaAs/(GaIn)(NAs)- und oberen (GaIn)(NAs)/GaAs-Grenzfläche. Die Erklärung wurde schon oben gegeben und in den Abbildungen 6.5 und 6.6 skizziert. Für In-Zusammensetzungen überhalb von ca. 20% bedeutet die Abnahme der Abbildungsintensität im (002)-Reflex entweder einen geringeren Indium-Gehalt oder einen immens geringeren N-Gehalt in diesen Bereichen. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass die Grenzflächen vom binären zum quaternären und vom quaternären zum binären Material nicht abrupt scharf sind. Entweder existiert eine In-Segregation in das Barrierenmaterial oder das Quantumwellmaterial besitzt rauhe Grenzflächen zu seinen Barrieren. Aus dem einheitlich homogenen Kontrast in der $x-y$-Ebene kann des Weiteren geschlossen werden, dass es zu keinerlei Elementanhäufungen in den o. a. Grenzen in der Wachstumsebene kommt. Das Indium ist demnach homogen in den Wachstumsebenen des QWs verteilt.

Da schon eine geringe Zufuhr von N eine große Menge an Verspannung im Kristall bewirkt, kann eine unter Umständen inhomogene Stickstoffverteilung eher durch dessen Verspannungskontrast als durch seinen chemischen Kontrast sichtbar gemacht werden. Die Aufnahme 6.7 (B) mit dem verspannungssensitiven (202)-Reflex von der gleichen Probenstelle zeigt die Existenz kolumnarer Regionen mit einer inhomogenen Verspannungsverteilung über die gesamte Dicke des QWs. Diese Verspannungsfelder zeigen sich in hell-dunklen Kontrastfluktationen, welche eine Ausdehnung in der $x-y$-Ebene von 7 - 12nm haben, Abstände zu den nächsten Verspannungsfelder von 10 - 20nm aufweisen und sich über die gesamte Dicke des QWs erstrecken. Der Ursprung dieser Verspannungsfelder wird im Folgenden noch genauer diskutiert. Allerdings kann als Ursache eine inhomogene In-Verteilung weitgehend ausgeschlossen werden. Zwar gibt es Berichte in der Literatur [66], nach denen auch inhomogene In-Verteilungen zu Verspannungsfeldern führen könnten, dort ist der In-Gehalt jedoch um einiges höher, als es in dieser Arbeit der Fall ist. Zudem ist in den hier untersuchten Proben nach Abbildung (A) das Indium homogen verteilt.

Zu klären bleibt noch das unterschiedliche Kontrastverhalten des Barrierenmaterials unterhalb und überhalb des verspannten QWs. Dies soll am Beispiel von Abbildung 6.7 (A) mit Hilfe der schematischen Darstellung in Abbildung 6.8 erklärt werden. Das Barrierenmaterial überhalb des (GaIn)(NAs)-QWs in Abbildung 6.7 (A) zeigt einen deutlich helleren Kontrast als das Barrierenmaterial unterhalb des QWs. Der dunkle Kontrast ist ein Verspannungseffekt basierend auf der Probenrelaxation. Die tetragonale Verzerrung und die teilweise stattfindende Probenrelaxation auf Grund der extrem dünnen Probengeometrie einer TEM-Probe in [010]-Durchstrahlrichtung führen zu (002)-Gitterebenen, welche unterschiedliche Gitterparameter in der verspannten Schicht und dem Substratmaterial besitzen. Das Resultat sind *verbogene* Gitterebenen nahe der Grenzfläche zwischen der verspannten und der unverspannten Schicht wie es in Abbildung 6.8 dargestellt ist. Die Ebenen sind nicht mehr genau parallel zur Einstrahlrichtung der Elektronen. Somit wird der Elektronenstrahl nicht mehr scharf abgebeugt

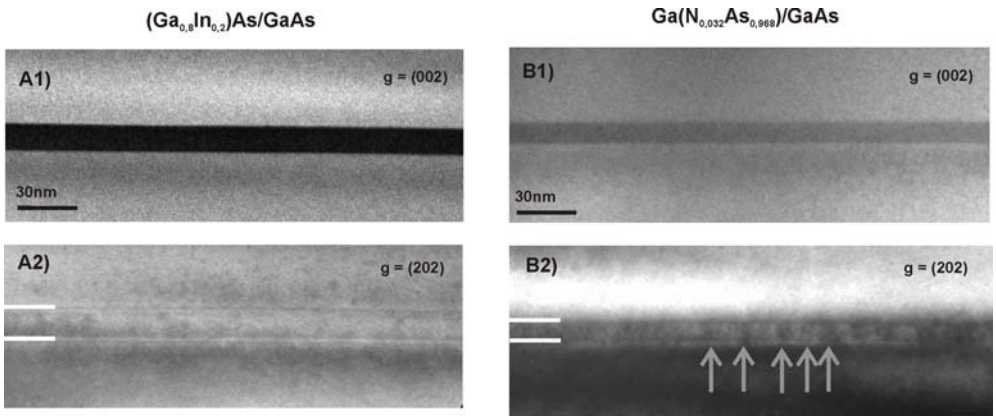

Abbildung 6.9: A1) g = (002) und A2) g = (202) Dunkelfeldaufnahmen für (GaIn)As/GaAs. B1) g = (002) und B2) g = (202) Dunkelfeldaufnahmen für Ga(NAs)/GaAs.

sondern bewirkt ein unterschiedliches Kontrastverhalten überhalb und unterhalb der verspannten Schicht. Auf der anderen Seite hat dieser Verspannungseffekt keinerlei Auswirkung auf die (200)-Ebenen senkrecht zu den Grenzflächen. Diese sind nur in der Hinsicht betroffen, dass es zu einer Aufweitung der Grenzflächenregion, sprich zu einer Ausschmierung des Kontrastes zwischen verspannter und unverspannter Schicht kommt. Dies impliziert eine nicht vorhandene Rauigkeit der Grenzflächen, die hier ein Effekt der Probenrelaxation auf Grund der extrem dünnen TEM-Probengeometrie ist. Der gleiche Effekt gilt für die Aufnahme mit dem verspannungssensitiven (202)-Reflex (Abbildung 6.7 (B)). Auch hier ist das unterschiedliche Kontrastverhalten im Barrienmaterial unterhalb und oberhalb der verspannten Schicht mit dem Effekt der teilweise stattfindenden Probenrelaxation zu begründen.

Um die Ursache der in (GaIn)(NAs) (Abbildung 6.7 (B)) detektierten Verspannungsfleder zu finden, wurden weitere Dunkelfelduntersuchungen mit dem (002) und dem (202)-Reflex an Stickstoff-freien $(Ga_{0,8}In_{0,2})As$ und Indium-freien $Ga(N_{0,032}As_{0,968})$ durchgeführt. Dabei wurde die In-Konzentration im (GaIn)As so gewählt, sodass die gleiche makroskopische Verspannung im Wellmaterial wie in den zuvor gezeigten (GaIn)(NAs)-Heterostrukturen vorliegt. Abbildung 6.9 zeigt die Dunkelfeldaufnahmen von (GaIn)As und Ga(NAs) jeweils mit dem chemisch sensitiven (002)-Reflex und mit dem verspannungssensitiven (202)-Reflex. Weder im (GaIn)As- noch im Ga(NAs)-Materialsystem sind chemische Inhomogenitäten, welche durch einen fluktuierenden Kontrast in den (002)-Dunkelfeldaufnahmen (A_1 und B_1) zu erkennenen wären, auszumachen. Die Aufnahme mit dem verspannungssensitiven Reflex für (GaIn)As (A_2) zeigt weiter, dass hier keinerlei Verspannungsfelder im Quantumwellmaterial zu finden sind. Dies lässt den Schluss zu, dass es in den o.a. Grenzen zu keinerlei Elementanhäufungen kommt,

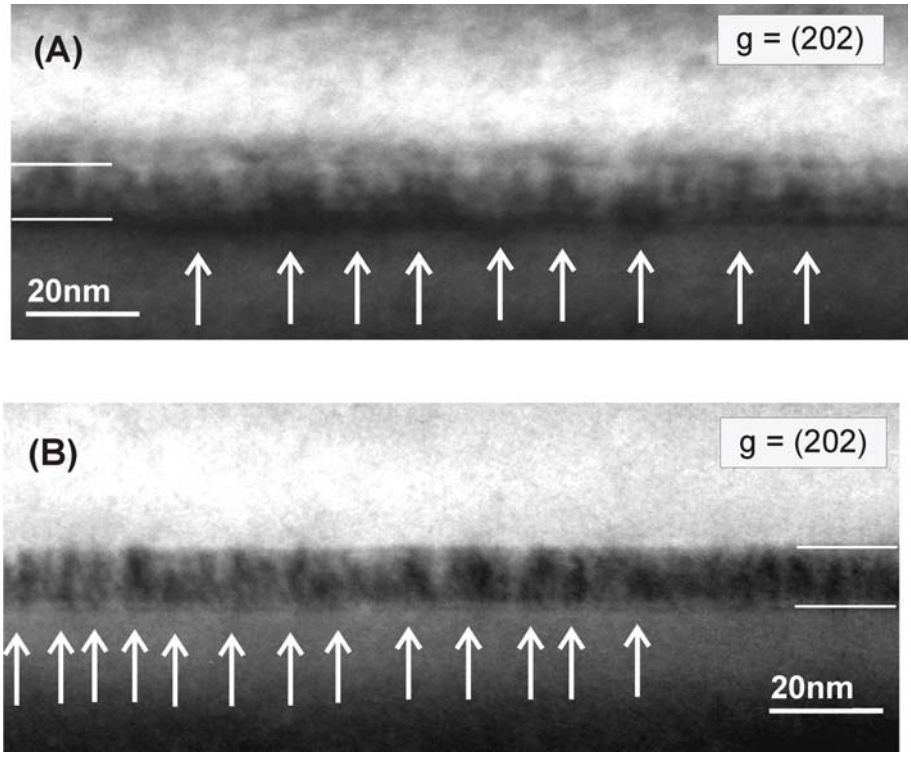

Abbildung 6.10: Dunkelfeldaufnahmen mit dem verspannungssensitiven (202)-Reflex für (A) $(Ga_{0,7}In_{0,3})(N_{0,005}As_{0,995})$ und (B) $(Ga_{0,7}In_{0,3})(N_{0,024}As_{0,976})$. Die Dichte der Verspannungsfelder steigt mit zunehmendem N-Gehalt an.

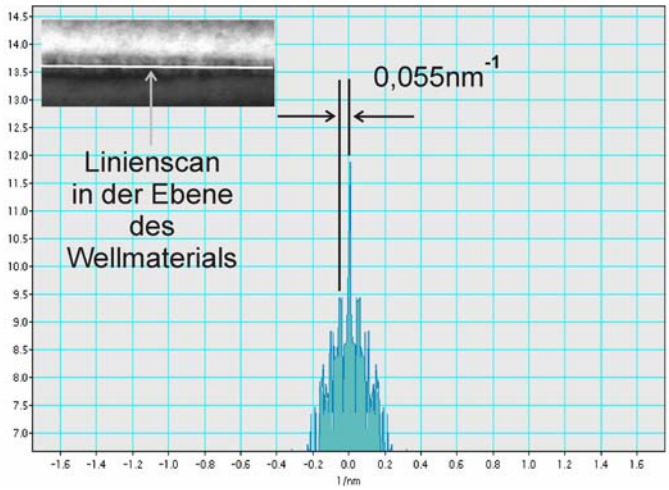

Abbildung 6.11: Bestimmung von Raumfrequenzen mittels Fourier-Transformation (*FFT = Fast Fourier Transformation*) von Linienscans von g = (202) Dunkelfeldaufnahmen in der Ebene des Wellmaterials zur Ermittlung des mitleren Abstandes zwischen zwei Verspannungsfeldern. Der Wert von $0{,}055\frac{1}{nm}$ entspricht einem mittleren Abstand von 18nm zwischen zwei Verspannungsfeldern.

welche evtl. inhomogene Verspannungsfelder erzeugen könnten. Dahingegen zeigt einzig die (202)-Aufnahme des Ga(NAs)-Systems (B_2) die Präsenz der bereits im quaternären (GaIn)(NAs)-Materialsystem detektierten Verspannungsfelder. Ebenso wie im quaternären Material besitzen die hier gefundenen Verspannungsfelder eine Ausdehnung von 7 - 12nm und erstrecken sich über die gesamte Dicke des Wellmaterials. Dadurch, dass keinerlei Anzeichen für Elementanhäufungen im Ga(NAs) in der (002)-Dunkelfeldaufnahme gefunden wurden, kann mit oben getroffenen Abschätzungen geschlossen werden, dass schon eine Anhäufung von weniger als 0,5% N zu den hier gefundenen kolumnaren Verspannungsfeldern führt. Des Weiteren zeigen diese Ergebnisse, dass einzig die Anwesenheit von N in diesen Materialsystemen dafür verantwortlich ist, dass solche Verspannungsfelder induziert werden.

Eine Erhöhung des N-Gehaltes im quaternären $(Ga_{0,7}In_{0,3})(N_xAs_{1-x})$ von 0,5% auf 2,4% zeigt bei gleichbleibender Indium-Konzentration, dass die Dichte der inhomogenen Verspannungsfelder im Wellmaterial ansteigt. Dies beweisen $g = (202)$ Dunkelfeldaufnahmen der Proben, welche in Abbildung 6.10 zu sehen sind. Der N-Gehalt in Probe (A) beträgt $x = 0,5\%$ und in Probe (B) $x = 2,4\%$. Während sich ihre Ausdehnung D in x-Richtung nicht sonderlich ändert, was den Schluss zulässt, dass die Ursache für die Verspannungsfelder den selben Ursprung haben muss, nimmt der Abstand d, den zwei Verspannungsfelder voneinander einnehmen, drastisch ab. Um die durchschnittlichen Abstände zu bestimmen, wurden Fouriertransformationen (*FFT = fast fourier transformation*) von Lini-

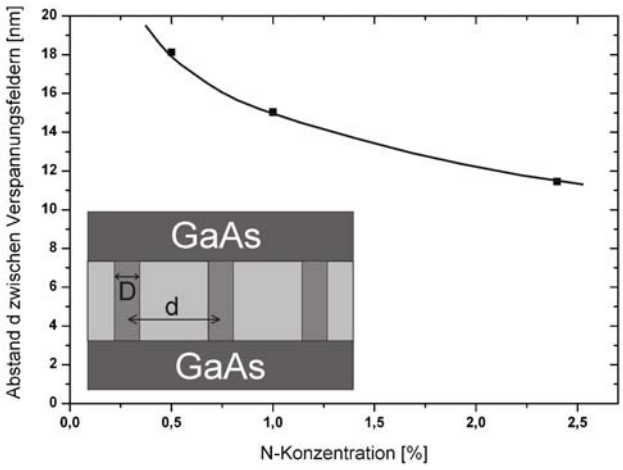

Abbildung 6.12: Abstand d zwischen den Verspannungsfelder aufgetragen gegen die N-Konzentration in $(Ga_{0,7}In_{0,3})(N_xAs_{1-x})$.

enscans berechnet, welche von $g = (202)$ Dunkelfeldaufnahmen in der Ebene der QWs vorgenommen wurden. Dadurch ist es möglich, Raumfrequenzen zu berechnen, aus denen wiederum der mittlere Abstand zwischen den Verspannungsfeldern bestimmt werden kann, insofern diese einen homogenen Abstand voneinander einhalten. Exemplarisch ist dies in Abbildung 6.11 dargestellt. In der linken oberen Ecke ist der Linienscan in der Ebene eines QWs dargestellt, der im Dunkelfeldmodus mittels des verspannungssensitiven (202)-Reflexes aufgenommen wurde. Aus dem Abstand des ersten Hochpunkts zum absoluten Hochpunkt bei $0\frac{1}{nm}$ kann der mittlere Abstand zwischen zwei Verspannungsfeldern berechnet werden. Für eine N-Konzetration von 0,5% ergibt sich demnach ein mittlerer Abstand zwischen zwei Verspannungsfeldern von $d = 18nm$. Abbildung 6.12 zeigt eindeutig die Korrelation des durchschnittlichen Abstandes zwischen den Verspannungsfeldern zu dem N-Gehalt in der Probe. Wie leicht zu erkennen ist, verringert sich der durchschnittliche Abstand mit ansteigendem N-Gehalt.

Da es sich bei den oben dargestellten Dunkelfeldabbildungen um Proben handelt, die in Querschnittsgeometrie (Kapitel 3.3.2.2) präpariert wurden, ist es schwierig, eine genaue Aussage über die Anzahl der Verspannungsfelder im Material zu treffen, da es sich um die Projektion einer Probe mit einer bestimmten Dicke t handelt. Dadurch ist es möglich, dass mehrere in der Tiefe der Probe hintereinanderliegende Verspannungsfelder abgebildet werden, die zu falschen Aussagen über die wahre Dichte der Verspannungsfelder in der Probe führen.

Abbildung 6.13 zeigt eine in Aufsichtsgeometrie (Kapitel 3.3.2.1) präparierte $(Ga_{0,7}In_{0,3})(N_{0,01}As_{0,99})$-Probe, welche die wahre Verteilung der Verspannungs-

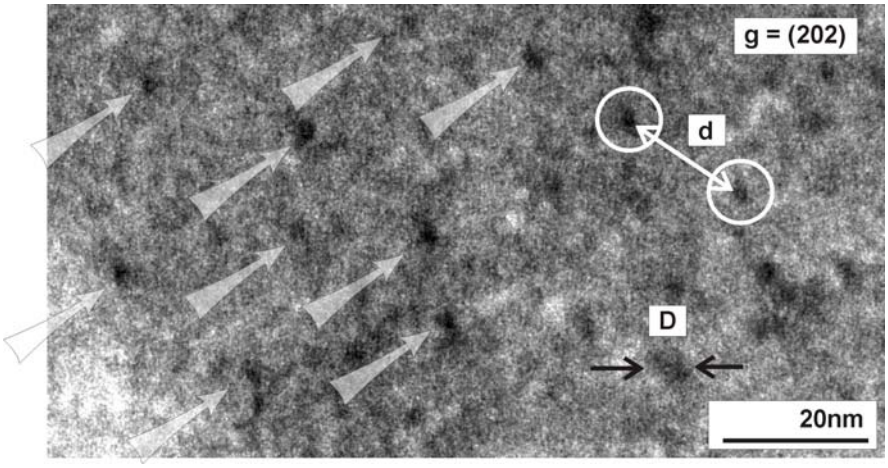

Abbildung 6.13: Dunkelfeldaufnahme mit dem verspannungssensitiven (202)-Reflex einer (GaIn)(NAs)-Probe mit $In = 30\%$ und $N = 1\%$ in Aufsichtsgeometrie.

felder und deren Aufsichtsmaße zeigt. Das Bild wurde mittels des strukturell sensitiven (202)-Reflexes aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass die Verspannungsfelder homogen über den gesamten abgebildeten Bereich verteilt sind. Sie besitzen eine Ausdehnung von 7 - 12nm und halten jeweils einen Abstand von 14 - 19nm zueinander ein, was im Bereich des oben ermittelten Abstandes für 1% N-haltiges (GaIn)(NAs) für Proben in Querschnittsgeometrie liegt (Abbildung 6.12). Aus HRXRD-Untersuchungen ist bekannt, dass sich 1% N in der hier gezeigten (GaIn)(NAs)-Heterostruktur befindet. Zieht man die Dichte der hier dargestellten Verspannungsfelder in Betracht und bedenkt weiterhin, dass die $g = (002)$ Dunkelfeldaufnahme der Probe keinerlei Kontrastfluktuationen zeigt, was bedeutet dass keine Kompositionsfluktuationen des Stickstoffs im Bereich größer als $\pm 0,5\%$ vorliegen, so läßt sich nach oben hin abschätzen, dass sich maximal 10% des zur Verfügung stehenden Stickstoffs des Wellmaterials in den kolumnaren Regionen der Verspannungsfelder befinden können, was bei einer Gesamtkonzentration von $y_N = 1\%$ also insgesamt max. 0,1% N bedeutet.

6.4 Modellierung stabiler N-Konfigurationen in ternären und quaternären Systemen

Die im vorangegangenen Kapitel detektierten Verspannungsfelder spielen eine große Rolle, zum einen um die Wachstumsmechanismen ternärer, quaternärer oder in Zukunft auch pentanärer Heterostrukturen besser verstehen zu können, zum anderen aber auch um Strukturbildungsprozesse, wie morphologische Phasenübergänge, wie sie in Kapitel 5.1 beobachtet wurden, unterdrücken zu können.

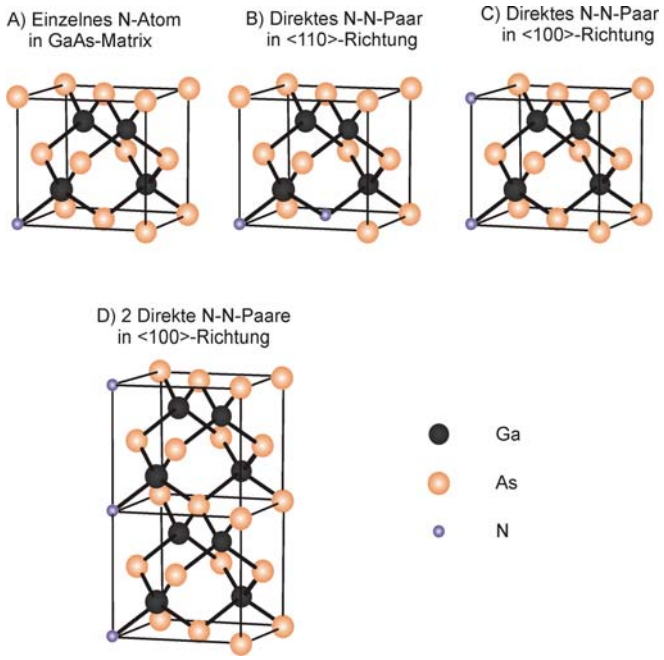

Abbildung 6.14: Verschiedene N-Anordnungen in Ga(NAs).

Daher ist es wichtig, den Ursprung dieser Felder zu klären und ihre Entstehung zu modellieren. Die oben gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass der Stickstoff in den untersuchten Halbleiterheterostrukturen für die Ausbildung der gefundenen Verspannungsfelder verantwortlich ist. Untersuchungen von McKay et. al. [68] zeigen mittels Tunnelmikroskopie an Spaltkanten von ternärem Ga(NAs) unter UHV-Bedingungen eine erhöhte Anzahl von Stickstoff-Paaren, welche in [001]-Richtung ausgerichtet sind. *First Principle*- und *Valence Force Field (VFF)*- Berechnungen von Zhang und Zunger [69] und Kent und Zunger [70] belegen weiterhin, dass eine Anordnung von N-N-Paaren in [001]-Richtung in Ga(NAs) zu einer deutlichen Verringerung der Verspannungsenergie des Systems führt. Aus diesem Grund wurden VFF-Berechnungen mit längeren N-Ketten und einer erheblich größeren Anzahl von Atomen durchgeführt, um die im letzten Kapitel gefundenen Verspannungsfelder in Ga(NAs) und (GaIn)(NAs) theoretisch zu untermauern. Dabei wurden N-Atome in einer großen GaAs- oder (GaIn)As-Superzelle plaziert und in Bezug auf die Verspannungsenergie des Systems relaxiert. Dabei wurde eine Superzelle mit der Größe von $5x5x8,5nm^3$ mit insgesamt 10456 Atomen benutzt. Die Größe der Superzelle wurde dabei so gewählt, um eine reale Beschreibung der gesamten Verspannungsenergie zu liefern. Die Bindungsstreck- und Winkeldeformations-Kraftkonstanten wurden dabei wie in Kapitel 2.8 beschrieben aus den elastischen Konstanten und von den Gleichgewichtsbindungslängen der binären Zink-Blende-Verbindungen gewonnen (Tabelle 2.2, Kapitel 2.8). Die Vorgehensweise bei der Berechnung ist dann Folgende: Zunächst wer-

Lokale Konfiguration	$\mathbf{\Delta E}_{Verspannung}[eV]$
einzelnes N-Atom	0
N-N in <110>	+ 0.38*
N-N in <100>	- 0.1**
N-N-N in <100>	- 0.22

*0,38eV (DFT+LDA)[70] **-0.1eV (DFT+LDA)[70]

Tabelle 6.1: Verspannungsenergieen [eV] aus VFF-Berechnungen mit unterschiedlichen N-N-Konfigurationen in GaAs

den die Untergitter der Superzelle mit As- und Ga-Atomen, bzw. In-Atomen aufgefüllt. Danach wird das zentrale As- durch ein N-Atom ersetzt und man lässt das System wieder relaxieren. Die Werte für die Verspannung von verschiedenen N-Konfigurationen befinden sich in Tabelle 6.1 [55] und stimmen exzellent mit den in der Literatur berichteten Werten [70], [69] überein, welche dort unter anderem mit quantenmechanischen Methoden wie DFT oder LDA (*Local Density Approximation*) bestimmt wurden. Dies zeigt, dass das hier benutzte VFF-Modell in guter Übereinstimmung zu den *first-principle*-Methoden steht und daher sehr gut zur Berechnung weiterer N-Konfigurationen in Ga(NAs) und vor allem auch in In-haltigen Materialien benutzt werden kann.

Die im letzten Kapitel beobachteten Verspannungsfelder können nicht durch die Gitterverzerrung eines einzelnen N-Atoms in der GaAs-Matrix erklärt werden. Daher wurden die Berechnungen auf verschiedene *N-N-Nächste-Nachbar* Konfigurationen konzentriert. Tabelle 6.1 zeigt, dass N-N-Paare orientiert in <110>-Richtung eine sehr viel höhere Verspannungsenergie im Kristall bewirken, als 2 einzelne getrennte N-Atome in GaAs. Ein positiver Wert der Energie ΔE bedeutet dabei eine repulsive, d.h. abstoßende Wechselwirkung zwischen zwei Fremdatomen in der Matrix, wohingegen ein negatives Vorzeichen für eine attraktive, also anziehende Wechselwirkung steht. Die Konfiguration von N-N-Paaren in <110>-Richtung dürfte also während des Wachstums nicht eingenommen werden. Dahingegen zeigen N-N-Paare, die in <100>-Richtung geordnet sind, eine Reduzierung der Verspannungsenergie des Kristalls um 0.1eV gegenüber zwei isolierten N-Atomen in einer GaAs-Matrix. Eine bildliche Veranschaulichung ist in Abbildung 6.14 A) für ein einzelnes N-Atom in einer GaAs-Matrix, B) für ein N-N-Paar angeordnet in <110>-Richtung und C) für ein N-N-Paar angeordnet in <100>-Richtung gegeben. Die Verspannungsenergie wird weiter reduziert, je länger die N-Ketten sind, die in <100>-Richtung ordnen (Abbildung 6.14, D) und Tabelle 6.1). Die im letzten Kapitel beschriebenen kolumnaren Verspannungsfelder, welche die Tendenz zeigen, sich in Wachstumsrichtung auszudehnen und sowohl in ternärem Ga(NAs) als auch in quaternärem (GaIn)(NAs) gefunden wurden, können somit dem kettenartigem Ordnen des Stickstoffs während des epitaktischen Wachstums zugeordnet werden. Des Weiteren folgt aus Dunkelfelduntersuchungen an identischen mittels MBE gewachenen Proben, die ebenfalls in N-haltigen

Materialien diese kolumnaren Verspannungsregionen aufweisen, dass es sich um einen intrinsischen Effekt dieser metastabilen Materialsysteme handelt.

6.5 Mechanismen zum Auflösen stabiler N-Konfigurationen in ternären und quaternären Systemen

6.5.1 Motivation

Die in den letzten Kapiteln detektierten und modellierten Verspannungsfelder in N-haltigen Verspannungsfelder könnten die Ursache des morphologischen Phasenübergangs sein, welchem der Kristall unterliegt, wenn ein kritscher N-Gehalt in (GaIn)(NAs) [71] oder Ga(NAs) [72] überschritten oder eine Arsen-stabilisierte Wachstumsunterbrechung direkt auf (GaIn)(NAs) [42] durchgeführt wird. Eine Ursache für diesen Phasenübergang wäre, wenn die Verspannungsfelder mit zunehmendem N-Gehalt immer weiter zusammenrücken, bis eine Minimalentfernung zwischen zwei Verspannungsfeldern (Abbildung 6.12) erreicht ist. Das Resultat wäre dann eine komplette Umordnung des Quantumwells. Des weiteren könnten diese Verspannungsfelder, die eine Ausdehnung von 7 - 12nm aufweisen, für die extrem kurzreichweitigen Minoritäts-Ladungsträger-Diffusionslängen der Elektronen in (GaIn)(NAs) [75] verantwortlich sein, welche ähnliche Längen besitzen. Ein weiterer Effekt dieser Verspannungsfelder könnte sich im Wachstum von extrem dicken Schichsystemen wie z.B. VCSEL (*Vertical Cavity Surface Emitting Laser*) Strukturen, welche als aktives Material N-haltige Schichten beinhalten, niederschlagen. Wird die Verspannung dieser inhomogenen Felder über das Barrierenmaterial weitergeführt, würde sich dies auf die Grenz- und Oberflächenmorphologie der aufwachsenden Materialien auswirken, so dass es hier zu einer Aufrauung kommt, was zur Folge hätte, dass die Funktion des Bauelementes nicht mehr gegeben ist. Aus diesen Gründen werden im folgenden Kapitel Möglichkeiten vorgestellt, um die stabilen N-Konfigurationen in den oben untersuchten ternären und quaternären Materialsystemen wieder aufzulösen.

6.5.2 Annealing N-haltiger Materialien

Das metastabile (GaIn)(NAs) zeigt nach einem thermischen Ausheilschritt einen interessanten Effekt. Es wird neben einer drastischen Erhöhung der Lumineszenz-Intensität, was unter anderem durch die Verringerung nichtstrahlender Rekombinationszentren erklärt werden kann, eine Blauverschiebung der Bandlücke beobachtet. Diese Blauverschiebung beträgt in einigen Schichten bis zu 100meV (was mehr als 80nm der emittierten Wellenlänge entspricht) und ist in den quaternären Schichten deutlich höher als in ternären Ga(NAs)-Schichten [47], [48].

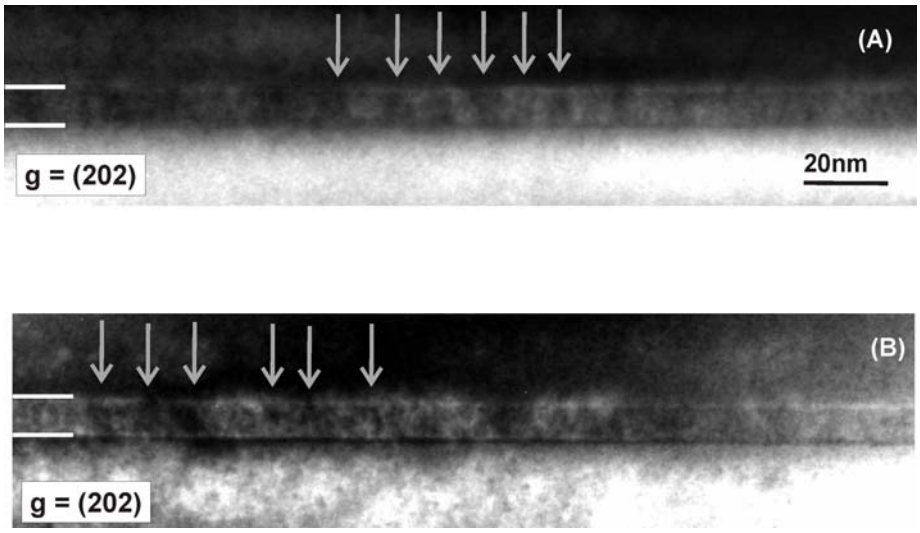

Abbildung 6.15: $g = (202)$ Dunkelfeldaufnahmen eines Ga(NAs)/GaAs QWs (A) vor und (B) nach dem Ausheizschritt. Im Gegensatz zum (GaIn)(NAs)/GaAs-Materialsystem sind die Verspannungsfelder nach dem Ausheizen noch immer präsent.

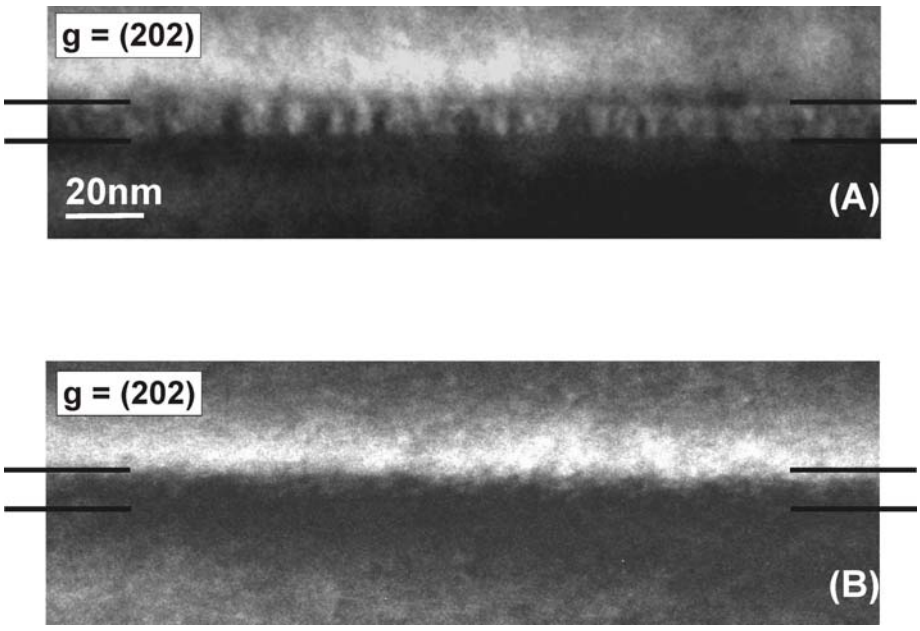

Abbildung 6.16: $g = (002)$ Dunkelfeldaufnahmen eines (GaIn)(NAs)/GaAs QWs (A) vor und (B) nach dem Ausheizschritt.

Das Auftreten des Effektes ist von intrinsischer Natur, da er sowohl in der MOVPE als auch in der MBE beobachtet wird. Als Ursache der Blauverschiebung sind verschiedene Mechanismen möglich. Diese Mechanismen können unter anderem eine Entmischung oder Ausdiffusion von Stickstoff in das Barrierenmaterial sein, was aber durch HRXRD-Untersuchungen in MOVPE gewachsenem Material weitgehend ausgeschlossen werden konnte [47]. Andere denkbare Möglichkeiten wären z.B. eine inhomogene Stickstoffverteilung und Clusterbildung oder auch das Umordnen von Indium oder Stickstoff in eine andere Umgebung innerhalb des Quantumwells. Bis auf die letzte hier genannte Möglichkeit, bei der sich die Zusammensetzung des Quantumwells nicht in dem Maße verändert, dass es einen Einfluss auf die XRD-Spektren vor und nach dem Ausheizen gibt, können die anderen Mechanismen für die hier betrachteten Proben weitgehend ausgeschlossen werden.

Theoretische Superzellen-Berechnungen ergaben, dass die Bandlückenenergie des metastabilen (GaIn)(NAs) sehr stark davon abhängt in welcher Umgebung sich der eingebaute Stickstoff befindet. Wie bereits im Grundlagenteil angesprochen, kristallisiert das (GaIn)(NAs) in der Zinkblendestruktur. Dabei umgeben jeweils vier Atome ein anderes (Abbildung 2.2), was insgesamt fünf mögliche Nächste-Nachbar Umgebungen für das Stickstoffatom zulässt. Je nachdem ob Stickstoff ausschließlich an Ga- oder über alle weiteren denkbaren Möglichkeiten ausschließlich an In-Atome gebunden ist, hängt die Bandlückenenergie stark von der jeweils unterschiedlichen Umgebung der Stickstoffatome ab [73], [74].

Um zu überprüfen, inwiefern sich die oben beschriebenen Effekte auf das strukturelle Verhalten der Proben auswirken, wurde das Verhalten der in den letzten Kapiteln detektierten Verspannungsfelder in den N-haltigen Materialsystemen Ga(NAs) und (GaIn)(NAs) auf den thermischen Ausheizschritt untersucht. Dabei wurden die untersuchten Proben jeweils für 5 Minuten bei $700°C$ unter TBAs-Stabilisierung und anschließend weitere 25 Minuten bei $625°C$ unstabilisiert, d.h. nur in Wasserstoffatmosphäre, thermisch ausgeheizt. Die Dunkelfeldabildungen mit dem chemisch sensitiven $g = (002)$ Reflex (hier nicht dargestellt) zeigen weder für das ternäre Ga(NAs) noch für das quaternäre (GaIn)(NAs) Hinweise auf Elementanhäufungen oder Verarmungszonen vor und nach dem Ausheizprozess für N- oder In-Atome in den in Kapitel 6.3 festgelegten Grenzen. Dahingegen werden bei den Dunkelfeldabbildungen mit dem verspannungssensitiven $g = (202)$ Reflex Unterschiede zwischen dem ternären und dem quaternären Materialsystem vor und nach dem thermischen Ausheizen deutlich (Abbildung 6.15 und 6.16). Abbildung 6.15 zeigt eine $Ga(N_{0.024}As_{0.976})$/GaAs Struktur (A) vor dem thermischen Ausheizen und (B) hinterher. Deutlich ist zu erkennen, dass die kolumnaren Verspannungsregionen auch nach dem Ausheizen noch präsent sind. Der Effekt wird eher noch verstärkt, was durch den noch deutlicheren Wechsel von hell-dunkel Kontrasten in der Quanumwellregion zu erkennen ist. Inwiefern sich die mikroskopische Verteilung der Stickstoffkonzentration innerhalb des Quantumwellmaterials verändert wird in Kapitel 7 diskutiert.

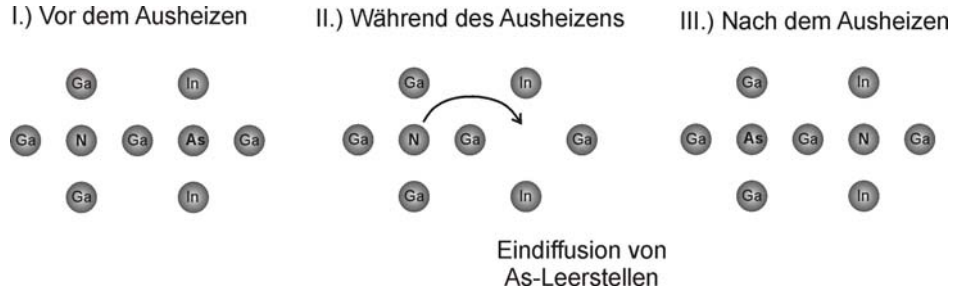

Abbildung 6.17: Darstellung des Platzwechselvorgangs von N und As in quaternärem (GaIn)(NAs) durch thermisches Ausheizen.

Ein anderes Verhalten zeigt unter den hier durchgeführten Ausheizbedingungen die in Abbildung 6.16 dargestellte $(Ga_{0,7}In_{0,3})(N_{0,024}As_{0,976})$/GaAs Struktur. Es sind wiederum Dunkelfeldabbildungen mit dem verspannungssensitiven $g = (202)$ Reflex von Proben (A) ohne und (B) mit Ausheizschritt dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass nach dem thermischen Ausheizen die kolumnaren Verspannungsfelder verschwunden sind, während sie davor noch vorhanden waren. Ein möglicher Erklärungsansatz für diesen Effekt ist ein Platzwechselvorgang von As- und N-Atomen wie er in Abbildung 6.17 schematisch dargestellt ist. Während des Wachstums baut der Stickstoff bevorzugt in einer Ga-reichen und In-armen Umgebung ein, da an der Wachstumsoberfläche der Einfluss von starken chemischen Bindungen am höchsten ist. Sind die N-Atome aber einmal eingebaut, können sie ihren Platz bei den während des Wachstums herrschenden Temperaturen von $T_{Wachstum} = 525°C$ nicht mehr wechseln (Abbildung 6.17 I). Im Kristallverband machen sich lokale Verspannungen bemerkbar, die dazu führen würden, dass eine In-reichen Umgebung für das eingebaute N-Atom energetisch günstiger ist. Erst durch die thermische Aktivierung während des Ausheizschrittes kann der Stickstoff zum Teil über As-Leerstellen auf den Gruppe-V-Plätzen (Abbildung 6.17 II) in eine In-reiche Umgebung wechseln und so mit As-Atomen die Gitterplätze tauschen (Abbildung 6.17 III). Durch den unstabilisierten Ausheizschritt wird dabei die Eindiffusion von As-Leerstellen gefördert, was den N↔As Austausch beschleunigt.

Ein ähnliches Verhalten für die In-Atome anzunehmen, ist eher unwahrscheinlich. Zum einen wird durch deren Größe und zum Anderen durch die geringere Anzahl an Gruppe-III-Leerstellen ein Diffusionsprozess, über welchen eine Bewegung der In-Atome am ehesten erfolgen würde erschwert. Außerdem zeigen Untersuchungen mit variiendem As-Dampfdruck während des Ausheizens einen deutlichen Effekt auf die Blauverschiebung der Bandlücke, was die Theorie unterstützt, dass der N-Platzwechsel über As-Leerstellen stattfindet [47], [76].

Die energetischen Argumente, welche zum Platzwechsel eines einzelnen N-atoms führen, sind auch die Triebkräfte für das Auflösen der [001] orientier-

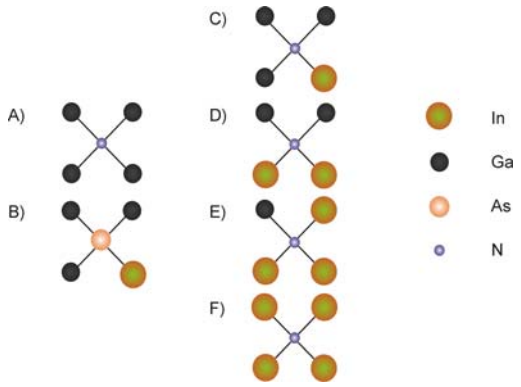

Abbildung 6.18: N in verschiedenen Ga_xIn_{4-x}-Umgebungen.

Lokale Konfiguration	$\mathbf{E}_{Verspannung}$	$\Delta\mathbf{E}_{Verspannung}$	$\Delta\mathbf{E}_{chem}$	$\Delta\mathbf{E}$
N-Ga_3In_1	1.28	-0.55	0.23	-0.32
N-Ga_2In_2	0.92	-1.05	0.46	-0.59
N-Ga_1In_3	0.61	-1.50	0.69	-0.81
N-Ga_0In_4	0.39	-1.86	0.92	-0.94

Tabelle 6.2: Verspannungs-, Kohäsions- und Gesamtenergieen [eV] aus VFF-Berechnungen für unterschiedliche N-In- Konfigurationen in einer GaAs-Matrix, mit steigender Anzahl der N-In-Bindungen

ten N-Ketten in (GaIn)(NAs). Da die Möglichkeit des Umgebungswechsels in eine In-reiche Umgebung für ternäres Ga(NAs) nicht gegeben ist, können die kolumnaren Verspannungsfelder hier nicht abgebaut werden und werden durch die in Kapitel 6.4 beschriebene Affinität des Stickstoffs während des Wachstums in [001]-Ketten zu ordnen bei dem Ausheizprozess sogar noch verstärkt, was in Abbildung 6.15 (B) zu beobachten ist. Der Abbau der kolumnaren Verspannungsfelder in (GaIn)(NAs), der in Abbildung 6.16 gezeigt ist, wird durch theoretische Berechnungen mit VFF-Kalkulationen erklärt, wenn der Einfluss des Indiums auf die Verspannung im Kristall betrachtet wird. Abbildung 6.18 zeigt die unterschiedlichen Indium-Umgebungen für ein N-Atom. Die dazugehörigen Werte für die Gesamt- und die Verspannungsenergieen der verschiedenen Ga_xIn_{4-x}, $x = 0, 1, 2, 3$ Umgebungen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Die Verspannungsenergie eines einzelnen N-Atoms in GaAs von $E_{Verspannung} = 1.94eV$[1] wird um einen Faktor von mehr als 4 reduziert, wenn ein N-Atom von einer Ga_4In_0 in eine Ga_0In_4-Umgebung wechselt. Wird des Weiteren die Bindungsenergie in Betracht gezogen, welche auf Grund der Schwäche der In-N-Bindung für In-haltiges Material reduziert wird, wenn Stickstoff in eine In-reiche Umgebung gepackt wird, dann verdeutlichen die Werte in Tabelle 6.2 eindeutig die signi-

[1] Literaturwerte: 1.70eV (VFF) [69], 1.78eV (ab initio) [77].

fikante Abnahme der Gesamtenergie. Dadurch werden die in [001]-orientierten kolumnaren Verspannungsfelder aufgelöst und sind daher in der Dunkelfeldabbildung 6.16 (B) nicht mehr zu erkennen.

Das Auflösen der Verspannungsfelder spielt im Hinblick auf mögliche Bauelementanwendungen eine wichtige Rolle. Falls diese Felder für die extrem kurzreichweitigen Minoritäts-Ladungsträger-Diffusionslängen der Elektronen im Materialsystem (GaIn)(NAs) verantwortlich sind, würde deren Auflösen durch Ausheizprozesse einen immensen Einfluss auf die Transporteigenschaften des Materialsystems nehmen. Dafür müssten die Ausheizbedingenen für die jeweiligen Materialsysteme angepasst werden, da die jeweilige In- und N-Konzentration darüber entscheidet, inwieweit überhaupt in ausreichendem Maße As↔N Platzwechsel stattfinden kann, der die detektierten kolumnaren Verspannungsfelder und damit die N-Ketten auflösen zu können. Aus diesem Grund zeigen bisherige Dunkelfelduntersuchungen an $(Ga_{0,92}In_{0,08})(N_{0,03}As_{0,97})$ was als Solarzellenmaterial eingesetzt wird, kein komplettes Auflösen der Verspannungsfelder, da bisher noch keine angepassten thermischen Ausheilbedingungen gefunden wurden.

6.6 Ausblick

Die in diesem Kapitel dargestellte Untersuchungsmethode ermöglicht das Detektieren von nur nm-großen Verspannungsfeldern in N-haltigen III/V-Halbleiterproben. Diese Verspannungsfelder werden durch [001]-orientierte N-Ketten induziert und beeinflussen die elektrischen und strukturellen Eigenschaften der Proben. Mit Hilfe bestimmter thermischer Ausheilbedingungen ist es möglich, diese Ketten in quaternärem (GaIn)(NAs) wieder aufzulösen.

Im Hinblick auf das in Kapitel 5.1 beschriebene ausgeglättete Grenzflächenverhalten (Abbildung 5.5) wäre eine andere Möglichkeit, die Entstehung der Ketten schon während des Wachstums zu verhindern, die Zugabe von Antimon, welches während des Wachstums als oberflächenaktives Element, als sogenannter *surfactant*, eine andere Oberflächenrekonstruktion induziert und somit das kettenartige Ordnen des Stickstoffs verhindern könnte. Diese Vermutung wird durch erste Untersuchungsergebnisse gestützt, welche in der Tat eine geringere Dichte von Verspannungsfeldern in pentanärem (GaIn)(NAsSb) mit identischem N-Gehalt wie dem der oben diskutierten quaternären Proben aufweisen. Berechnungen von Zhang et. al. [69] belegen in der Tat, dass die Anwesenheit von Sb während des Wachstums eine unterschiedliche Oberflächenrekonstruktion bewirkt.

Erste Untersuchungen an GaP-basierendem (GaIn)(NP) zeigen, dass N-induzierte Verspannungsfelder dort erheblich weniger zu finden sind und vermehrt auftreten, wenn As dem System zugeführt wird [79]. Inwiefern hier dieses Verhalten durch eine unterschiedliche Oberflächenrekonstruktion während des Wachstums zu begründen ist, allerdings hier durch die Anwesenheit von Phosphor, werden zukünftige Untersuchungen mit Hilfe der oben diskutierten Methode zeigen.

Kapitel 7

Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung ternärer und quaternärer Verbindungshalbleiter

Um die in Kapitel 6 gefundenen strukturbildenden Prozesse auf mikroskopischer Skala modellieren zu können, bedarf es Quantifizierungsverfahren, die es ermöglichen, mit atomarer Auflösung und hoher Genauigkeit die Konzentrationen in den untersuchten Proben zu bestimmen. Die im letzten Kapitel dargestellte Methode erlaubt zwar qualitativ eine Aussage über die Verspannungsverteilung und auch eine gewisse Genauigkeit bei der Bestimmung der chemischen Komposition, allerdings handelt es sich dabei noch um keine quantitative Bestimmung, sondern mehr um eine relative Zusammensetzungsbestimmung. Allein die Tatsache, dass bei der in Kapitel 6 benutzten Dunkelfeld-Materialanalyse nur jeweils einer der abgebeugten Strahlen zur Bildentstehung benutzt wurde, bedeutet, dass eine hohe Ortsauflösung, welche für eine quantitative Analyse unabdingbar ist, nicht gegeben sein kann. Es ist zwar möglich, Abschätzungen der Zusammensetzungen für die jeweils untersuchten Bereiche zu treffen, nur fehlt eben die Auflösung. Um Konzentrationsprofile der Halbleiterheterostrukturen lateral, aber auch in Wachstumsrichtung zu bestimmen, kommt das CELFA-Verfahren zur Anwendung, welches von Rosenauer [21] entwickelt und in Kapitel 2.7.3 eingeführt wurde. Zunächst wird abgeschätzt, inwiefern den absolut ermittelten Kompositionswerten Glauben geschenkt werden kann. Nach der quantitativen Analyse von ternärem (GaIn)As und Ga(NAs), also den Basismaterialien des quaternären (GaIn)(NAs), wird erst der thermische Ausheizprozess für ternäres Ga(NAs) auf atomarer Ebene beschrieben und mit den in Kapitel 6.4 und 6.5 gefundenen Ergebnissen verglichen. Der Vergleich mit hochauflösender Röntgenbeugung weist darauf hin, dass der N-Gehalt in den Proben durch die TEM-Analyse dabei dramatisch unterbestimmt wird. Zu diesem Zweck werden verfeinerte Strukturfaktorberechnungen

vorgestellt, die eine genauere quantitative Analyse zulassen. Das Kapitel schliesst mit Ansätzen zur quantitativen Analyse des quaternären (GaIn)(NAs) und dem Einfluss des thermischen Ausheizschrittes auf dieses Materialsystem.

7.1 Einschätzung der quantitativen Analyse

Das CELFA Verfahren erlaubt es, mit atomarer Auflösung und recht guter Genauigkeit Konzentrationsverteilungen in III/V-Halbleiterheterostrukturen zu bestimmen. Dabei wird der chemisch sensitive (002)-Reflex zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzungen der unterschiedlichen Materialien verwendet. Allerdings bedient sich das CELFA-Verfahren für die Analyse einiger Annahmen, die in dieser Form die Bestimmung von Absolutkonzentrationen nicht zulassen. Vor der Untersuchung der Halbleiterheterostrukturen mit dem CELFA-Verfahren werden Blochwellenberechnungen (Kapitel 2.6.1.2 und Kapitel 2.7.3) mit dem Softwarepaket EMS [37] durchgeführt, welche bspw. für ternäre Materialien, sehr vereinfacht ausgedrückt, für die Reflexintensität des abgebeugten chemisch sensitiven Strahles die jeweilige Elementkonzentration bestimmt. Dabei werden Strukturfaktoren verwendet, die von Doyle und Turner [80] in der Näherung isolierter Atome mittels Hartree Fock Rechnungen bestimmt wurden. In Abbildung 6.6 und 7.1 ist zu erkennen, dass der für (GaIn)As typische Minimalwert der Reflexintensität für den chemisch-sensitiven (002)-Strahl einem Wert von $x_{In} \approx 22\%$ zugeordnet wird. Cagnon et al. [81] haben gezeigt, dass bei der Verwendung der oben genannten Strukturfaktoren, die Bestimmung der In-Konzentration aus der chemischen Sensitivität des (002)-Reflexes zu Konzentrationen führt, welche die reale In-Konzentration um mehr als 22,7% überschätzt. Die minimale Reflexintensität für (GaIn)As liegt nach Cagnon et al. bei $x_{In} \approx 17\%$. Derselbe Schluss ergibt sich aus Abbildung 7.1. Hier wurde die Reflexintensität des chemisch sensitiven (002)-Reflexes gegen die In-Konzentration in ternärem (GaIn)As aufgetragen. Der schwarze Graph stellt dabei das Ergebnis der dynamischen Simulation mittels der Strukturfaktorberechnungen von Doyle und Turner in der Näherung isolierter Atome dar. Der rote Graph stellt dabei das Ergebnis eines parabolischen Fits $(1 + ax)^2$ dar, dessen Datenpunkte aus Werten von Cagnon et al. [81], welche mit Hilfe von Kathodolumineszenz-Messungen gewonnen wurden (Quadrate) und zusätzlich aus eigenen Werten, die aus hochauflösenden Röntgenmessungen ermittelt wurden (Sterne), bestehen. Die dazugehörigen Dunkelfeldbilder, von $Ga(In_xAs_{1-x})$ mit $x = 20\%$, 28%, 35% welche mittels des chemisch sensitiven (002)-Reflexes aufgenommen wurden, befinden sich in Abbildung 7.2.

Mögliche Fehlerquellen bilden bei der Quantifizierung die Vernachlässigung der lokalen Atomanordnung und die Nichtbeachtung der Elektronenverteilung im Festkörper. Werden bei der Bestimmung der Strukturfaktoren die statischen Verschiebungen der Atome, sogenannte *Static Atomic Displacements*, in Betracht gezogen, so hat Glas [82] gezeigt, dass die In-Konzentration weiter um ca. 1% zu

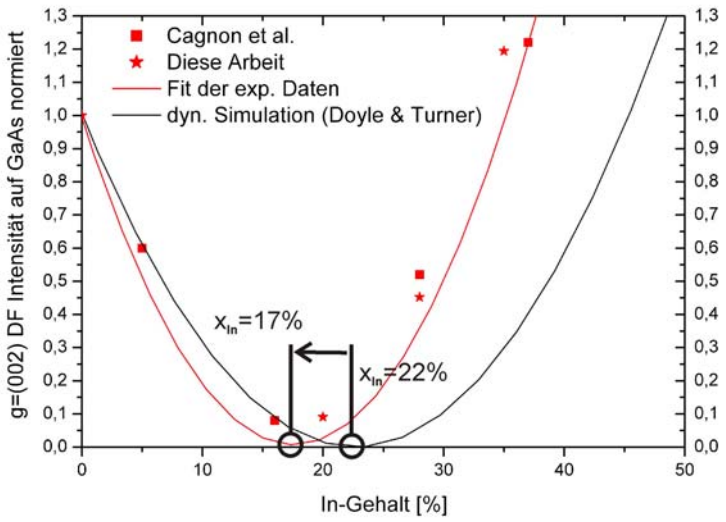

Abbildung 7.1: $g = (002)$ Dunkelfeldintensität von (GaIn)As normiert auf GaAs als Funktion der Indium-Konzentration. Die experimentellen Daten wurden mit einer parabolischen Funktion der Form $(1 + ax)^2$ gefittet. Die Quadrate entsprechen Werten aus der Arbeit von Cagnon et al. [81], die Sterne stellen eigene Messwerte dar.

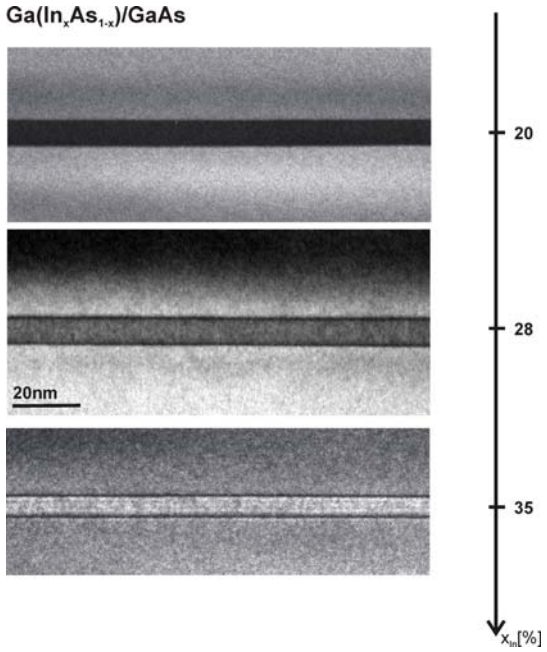

Abbildung 7.2: Dunkelfeldabbildungen mit dem chemisch sensitiven (002)-Reflex von (GaIn)As/GaAs mit variablem In-Gehalt.

kleineren Werten hin schiebt. Bei dem Effekt der *Static Atomic Displacements* handelt es sich um eine Verschiebung der Gitteratome von deren exakten Gitterplatzpositionen auf Grund veränderter Bindungslängen.

Berücksichtigt man des Weiteren bei der Bestimmung der Streuamplituden an Stelle der isolierten Atom-Näherungen von Doyle und Turner die Ladungsumverteilung der Elektronen im Festkörper durch DFT-Rechnungen, so hat dies zur Folge, dass der Minimalwert der Reflexintensität für (GaIn)As von $x_{In} \approx 22\%$ hin zu $x_{In} \approx 18\%$ schiebt [83], [84]. Durch DFT-Berechnungen in Kombination mit dem Einbeziehen der statischen Verschiebungen der Atome wird insgesamt der reale Indium-Gehalt in ternärem (GaIn)As berechnet werden können.

Die im nächsten Kapitel bestimmten In- und N-Konzentrationen wurden allerdings mittels der isolierten Atom-Näherung von Doyle und Turner bestimmt, da DFT-Rechnungen für N-haltige Materialsysteme noch nicht durchgeführt wurden. Auf diese Abweichung wird im Folgenden jeweils explizit hingewiesen werden. Das bedeutet, dass die Konzentrationswerte für ternäres (GaIn)As und Ga(NAs) nicht den realen Werten entsprechen. Daher dienen die in diesem Kapitel mittels CELFA bestimmten Konzentrationsverteilungen der jeweligen Elemente dazu, die im Kapitel 6 gefundenen inhomogenen Verspannungsfelder zu modellieren, auch wenn Abweichungen zu den *realen* Absolutwerten bestehen. Der Einfluss des Stickstoffs auf die statischen Atomverschiebungen ist in Ga(NAs) auf Grund seiner geringen Größe und hohen Elektronegativität um einiges größer als der des Indiums in (GaIn)As[1]. Daher werden des Weiteren verfeinerte Strukturfaktorberechnungen vorgestellt [85], die zeigen, dass es durch die CELFA-Auswertung, die auf der Näherung eines virtuell perfekten Kristalles basiert, also ohne statische Verschiebungen der Atome, zu einer Unterschätzung des Stickstoff-Gehaltes in ternärem Ga(NAs) um ca 50% kommt. Dies bedeutet auch, dass die Umgebung des Stickstoffs aus oben genannten Gründen in quaternärem (GaIn)(NAs) auf Grund von unterschiedlichen Bindungslängen im Kristall einen erheblichen Einfluss auf die Größe der Strukturfaktoren einnimmt, was verfeinerte Strukturfaktorberechnungen für quaternäres (GaIn)(Nas) und der jeweilige Vergleich mit den entsprechenden Dunkelfelabbildungen gegen Abschluss des Kapitels zeigen werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine Quantifizierung der Zusammensetzung möglich ist, wenn man von den anfänglichen Annahmen eines virtuellen, lokal unverzerrten Kristalls und einer Elektronenverteilung basierend auf dem Modell von Doyle und Turner übergeht zur Einführung von lokalen Verschiebungen der Atome und einer realistischen Elektronenverteilung des jeweiligen Materialsystems. Dies bedeutet letztendlich für eine quaternäre Halbleiter-Heterostruktur einen immensen Rechenaufwand, da für alle Zusammensetzungs-

[1]Kovalenzradien der unterschiedlichen Elemente: $N : 0,70\mathring{A}$; $As : 1,21\mathring{A}$; $Ga : 1,26\mathring{A}$; $In : 1,44\mathring{A}$

Elektronegativitäten: $N : 3,07$; $As : 1,49$; $Ga : 1,82$; $In : 2,20$ Werte nach Alfred-Rochow in [94]

und Bindungskombinationen die Strukturfaktoren neu berechnet werden müssten.

7.2 Quantitative Analyse ternärer Materialien

Um die in Kapitel 6.3 gefundenen inhomogenen Verspannungsfelder im quaternären (GaIn)(NAs) letztendlich mit atomarer Auflösung charakterisieren zu können, werden im Folgenden die ternären Ausgangsmaterialien (GaIn)As und Ga(NAs) mit der CELFA-Auswertemethode quantifiziert. In Abbildung 7.3 ist eine farbkodierte Darstellung der In-Konzentrationsverteilung in einem nominell 28% In-haltigen (GaIn)As-Quantumwell (die dazugehörige DF-Abbildung findet sich in Abbildung 7.2, mitte) zu erkennen, welche mittels CELFA-Analyse aus einem Streifenbild abgeleitet wurde. Die Wachstumstemperatur dieser Struktur betrug $525°C$. Auf der GaAs-Unterlage wurde eine 120s lange Arsen-stabilisierte Wachstumsunterbrechung durchgeführt, welche als Ausglättschritt dient [42]. Die obere Barriere wurde ohne Wachstumsunterbrechung auf dem Quantumwell aufgewachsen. Die nominellen Konzentrationswerte wurden mittels Simulationen aus Röntgenbeugungsprofilen ermittelt. Nach der CELFA-Auswertung liegt die mittlere Indium-Konzentration im Quantumwell bei 42% (Farbpalette I.). Die recht erheblichen Abweichungen resultieren aus den in Kapitel 7.1 dargestellten Näherungen. Werden allerdings die in Abbildungen 7.1 ermittelten Werte als Umrechnungsfaktor für die mittels CELFA-Analyse ermittelten In-Konzentrationen verwendet, so ergeben sich in der Absolutkonzentration nur noch Abweichungen von ca. 2,5% (Abbildung 7.3 oben, Farbpalette II.).

Das Indium-Tiefenprofil zeigt ein recht homogenes Plateau mit einigen Bereichen, die eine sehr leichte Konzentrationsfluktuation aufweisen. Allerdings sind keine Elementanhäufungen zu erkennen, die Hinweise auf eventuelles Clustern geben. Die Breite der Grenzfläche vom Barrierenmaterial ins Wellmaterial beträgt 6 Monolagen (ML) auf beiden Seiten. Wie strukturelle rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an inneren (GaIn)As-Grenzflächen mit einem nominellen In-Gehalt von 28% und den oben angegebenen Wachstumsparametern ohne Wachstumsunterbrechung ergaben, weisen diese Grenzflächen allerdings eine glatte Terassencharakteristik mit einer Rauigkeit der Grenzfläche (GaIn)As→GaAs von nur 1-2 Monolagen auf einer Fläche von $500nm^2$ auf [42]. Im Hinblick auf die unterschiedlichen Relaxationsarten von dünnen TEM Proben wurden FE-Simulationen durchgeführt. Diese zeigten jedoch dass die Relaxation nur zu einer Verbreiterung der Grenzflächenregion in Durchstrahlrichtung des Elektronenstrahles von 0,14nm also einer halben ML führt. Somit kann die mittels CELFA-Analyse ermittelte 6 ML breite Grenzflächenregion auf einen chemischen Gradienten und nicht auf eine morphologische Rauhigkeit zurückgeführt werden.

Das Ziel, welches es nun zu verfolgen gilt, ist die weitere Studie der in Kapitel 6.3 diskutierten inhomogenen Verspannungsfelder, die nur dann anwesend sind, wenn das Materialsystem Stickstoff enthält. Daher soll im Folgenden die Quanti-

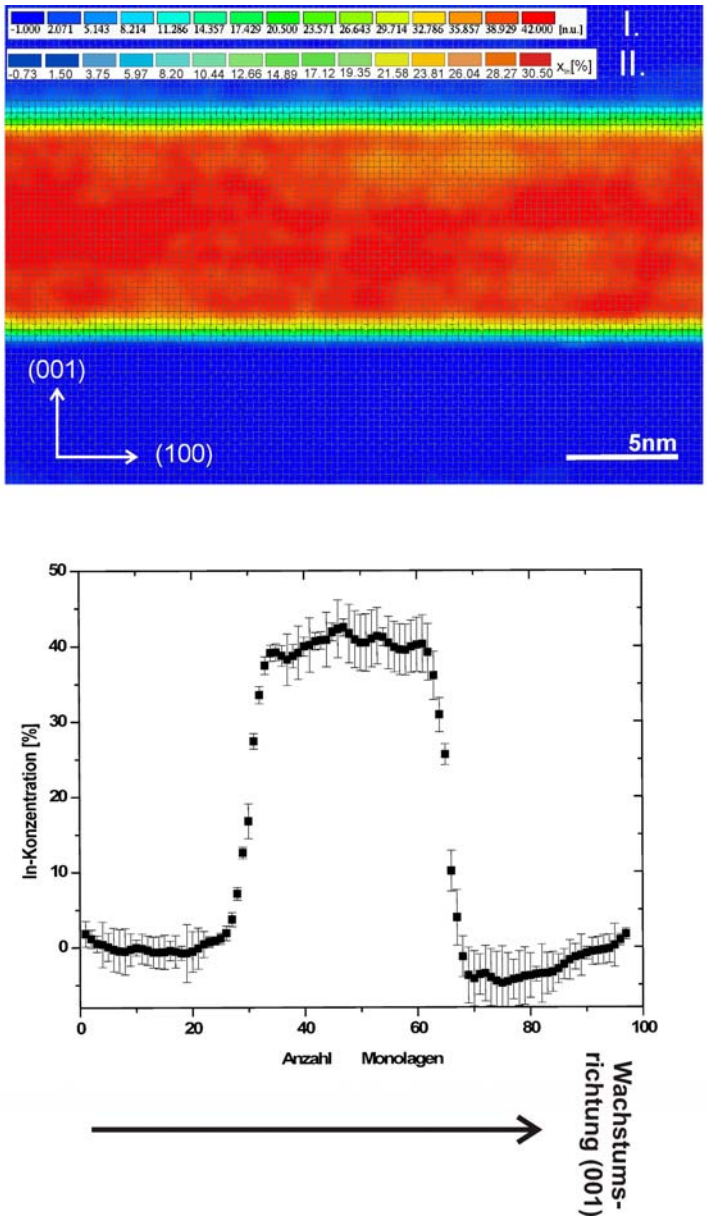

Abbildung 7.3: (oben) Farbkodierte Darstellung der Indium-Verteilung in einem (GaIn)As Quantumwell. Ein Karo entspricht einer Monolage. Dabei stellt (I.) das Ergebnis der CELFA-Analyse dar und (II.) die aus Abbildung 7.1 berechneten Indium-Konzentrationen. Die hohen Absolutwerte in (I.) resultieren aus der in Kapitel 7.1 erläuterten Abweichungen der Methode. (unten) Indium-Konzentration aus der CELFA-Analyse als Funktion der Distanz Monolagen.

fizierung der Komposition des ternären Ga(NAs) im Vordergrund stehen, bevor sich das letzte Kapitel dem quaternären (GaIn)(NAs) widmet.

Abbildung 7.4 zeigt im oberen Teil die farbkodierte Darstellung der N-Verteilung eines $Ga(N_{0.028}As_{0.972})$/GaAs Quantumwells. Die Abbildungen 7.4 A) und B) zeigen die Messungen von Verschiebungen, die aus einem Streifenbild von derselben Struktur mit Hilfe von Verspannungsanalysen gewonnen wurden. Dies soll am Beispiel B) näher erläuteret werden. In einer Heterostruktur, die aus einem Substrat GaAs (hier das Referenzgitter), der verspannten Schicht (hier Ga(NAs)) und einer Deckschicht (GaAs) besteht, verschwindet die Verschiebung zwischen dem realen Gitter und dem Referenzgitter GaAs (Bereich I.), steigt an im verspannten Bereich (Bereich II.) und nimmt einen konstanten Wert, nämlich den der maximalen Verschiebung, in der GaAs-Deckschicht an (Bereich III.). Aus der maximalen Verschiebung, gemessen zwischen Substrat und Deckschicht, lässt sich dann akkurat der Gesamtgehalt an Stickstoff in der Schicht bestimmen (vgl. Kapitel 2.7.1). Dabei ist deutlich zu erkennen, dass je geringer die Steigung des Graphen (rote Linien), umso geringer auch der Anteil an Stickstoff in der Struktur ist (d.h. umso geringer ist die Verspannung). Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Übergang zwischen GaAs→Ga(NAs) und Ga(NAs)→GaAs nicht abrupt stattfindet, sondern einen Gradienten von ca. 3-4ML aufweist. Ausserdem weisen die Grenzflächen neben einem chemischen Gradienten auch eine physikalische Rauigkeit von 1-2ML auf. Die Messungen der Verschiebungen im N-reichen Bereich der Probe (Graph 7.4 A)) ergeben eine maximale Verschiebung, die einem Wert von 2,8% N entsprechen. Die Messungen der Verschiebungen im Bereich B) mit homogener Elementverteilung ergeben eine N-Konzentration von 2,2%. Die Werte korrelieren zwar mit den ermittelten Werten der CELFA Analyse (Abbildung 7.4 farbkodierte Karte). Allerdings muss bei der Verzerrungsanalyse der korrekte Relaxationsgrad in Betracht gezogen werden, d.h. die exakte Probendicke muss bekannt sein. Ist dies nicht der Fall kann dies Abweichungen in der Elementkonzentration von bis zu 50% bedeuten. Somit kann, wie auch bei der CELFA-Analyse der N-Gehalt falsch bestimmt werden.

Von der absoluten N-Konzentration abgesehen bestätigen sich die Ergebnisse aus Kapitel 6.3 und 6.4, welche den dort gefundenen inhomogenen Verspannungsfeldern Stickstoff-Ketten in <100>-Richtungen zuordnen, die in diesen Abbildungen detektierbar sind. Außerdem zeigen die Ergebnisse der ermittelten N-Konzentrationen in Regionen mit N-Anreicherungen und in Regionen mit homogener N-Verteilung, dass die in Kapitel 6.2 getroffenen Abschätzungen, N-Fluktuationen in (002)-Dunkelfeldabbildungen von Ga(NAs) nicht detektieren zu können, welche unterhalb von $\pm 0,5\%$ liegen, somit unterstrichen werden können.

Die Breite der Grenzflächenregion, in welcher die N-Konzentration sprunghaft von 2% auf 0% zurückgeht beträgt 1-2 Monolagen. Man erkennt Inseln, welche einen Durchmesser von mehreren Nanometern auf beiden Seiten der Grenzflächen aufweisen. Die Höhe dieser Inseln stimmen sehr gut mit Ergebnissen aus rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen an inneren Ga(NAs)-Grenzflächen über-

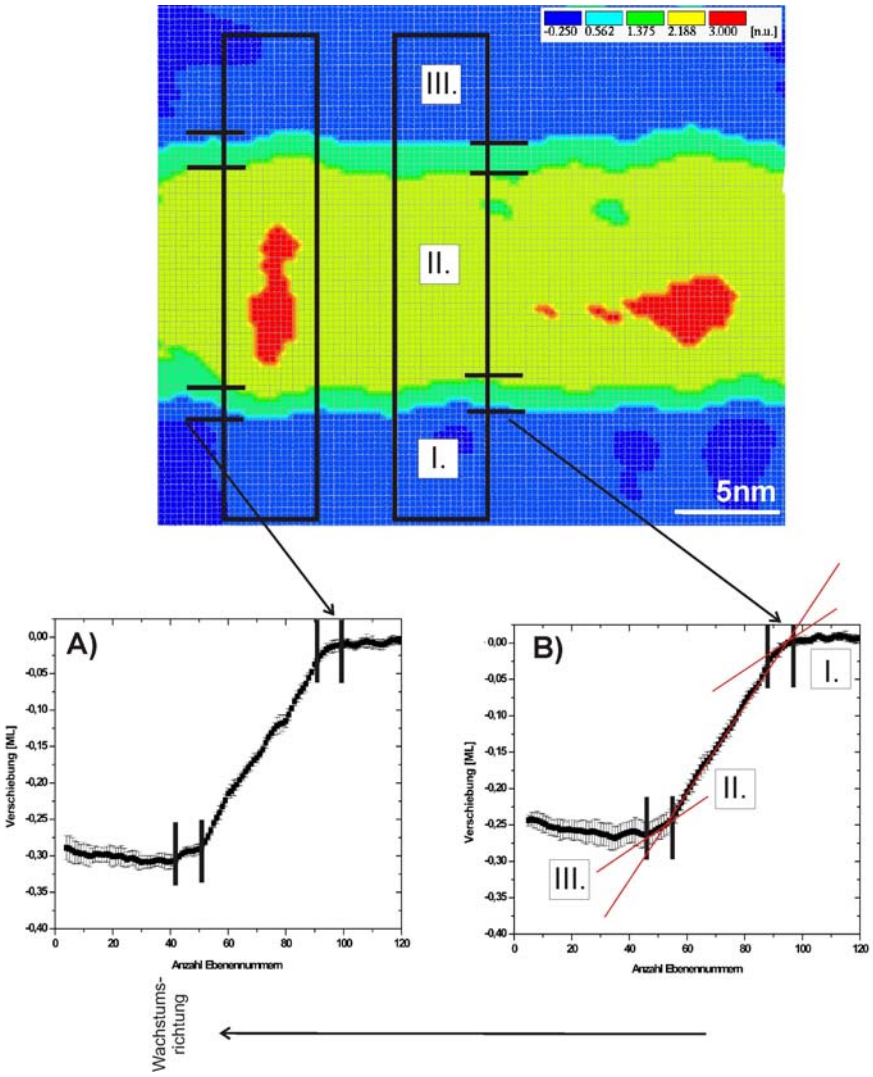

Abbildung 7.4: Farbkodierte Darstellung der N-Verteilung in einem Ga(NAs)-Quantumwell. (A) Darstellung der Verschiebungen des realen Gitters zum Refernzgitter GaAs eines N-reichen Bereiches und (B) eines N-armen Bereiches (Erläuterung siehe Text).

ein (Abbildung 7.5 (C), Kreis mit Pfeil), welche unter identischen Bedingungen abgeschieden wurden (Wachstumstemperatur $525°C$, keine Wachstumsunterbrechung).

Nun soll das in Kapitel 6.4 und 6.5 beobachtete Verhalten des Ga(NAs) nach einem thermischen Ausheizschritt untersucht werden. Nach den dort durchgeführten VFF-Berechnungen nach denen N-Ketten, die <100>-Richtung geordnet sind, energetisch begünstigt sind, kommt es nach einem thermischen Ausheizschritt zu einer Verstärkung dieses Effektes, so dass ein verstärktes Ordnen von längeren Ketten in <100>-Richtung zu erwarten ist. Das thermische Ausheizen entspricht dabei den Bedingungen, welche für Lasermaterial, also (GaIn)(NAs) mit 30%In und 1,5%N, in Bezug auf dessen Photolumineszenzintensität optimiert wurden. Abbildung 7.5 zeigt die Stickstoffverteilung in einem Ga(NAs)/GaAs Quantumwell A) vor dem thermischen Ausheizschritt und B) hinterher. Es handelt sich hierbei um dieselbe Struktur wie in Abbildung 7.4. In Abbildung 7.5 D) sind die integrierten Stickstoff Profile der Messungen A) und B) zusammen als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Abbildung (C) zeigt, wie schon o.a. die AFM-Aufnahme der inneren Ga(NAs)-Grenzfläche der in (A) dargestellten Probe. Werden die Abmessungen der Inseldurchmesser aus der CELFA-Analyse und der AFM-Untersuchung verglichen, und die in Kapitel 3.2.1 beschriebene Faltung zwischen AFM-Spitzengeometrie mit der Oberflächenmorphologie in betracht gezogen, so stimmen die Maße sowohl in Bezug auf ihre Höhe als auch auf ihre Breite sehr gut überein. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei dem sprunghaften Abfall der N-Konzentration von 2 % auf 0% um die physikalische Rauigkeit der Grenzflächenmorphologie handelt.

Wie deutlich in (D) zu erkennen ist, ist sowohl der integrale N-Gehalt als auch die Dicke des Quantumwells vor und nach dem Ausheizen unverändert. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es zu keinerlei Ausdiffusion des Stickstoffs in das Barrierenmaterial kommt. Dagegen ist in der farbkodierten Darstellung (B) der ausgeheizten Struktur eindeutig zu erkennen, dass es in der Mitte des Quantumwells zu einem Aufsteilen der Stickstoffkonzentration kommt. Die Grenzflächen sind eher durch eine chemische als eine physikalische Rauigkeit charakterisiert. Das heisst, hier handelt es sich um einen N-Konzentrationsgradienten. Dieses hier beobachtete Verhalten entspricht zum Einen den Ergebnissen der Dunkelfeldanalyse aus Kapitel 6.5.2 und 6.4, wo die dort detektierten Verspannungsfelder in Ga(NAs) nach dem Ausheizen verstärkt gefunden wurden (Abbildung 6.15) und zum Anderen den in den VFF-Berechnungen gefundenen N-Ketten die energetisch begünstigt in <100>-Richtung ordnen (Abbildung 6.14). Aus den farbkodierten Darstellungen wird deutlich, dass die N-Ketten beim Ausheizen nicht bevorzugt in Wachstumsrichtung, also (001) ordnen, sondern jede <100>-Richtung möglich ist.

Abbildung 7.6 zeigt einen ansteigenden Trend dieses Aufsteilprozesses der Stickstoffkonzentration in Ga(NAs) nach dem thermischen Ausheizen unter den oben gewählten Bedingungen. In Abbildung 7.6 (A) ist ein Ga(NAs) Quantumwell

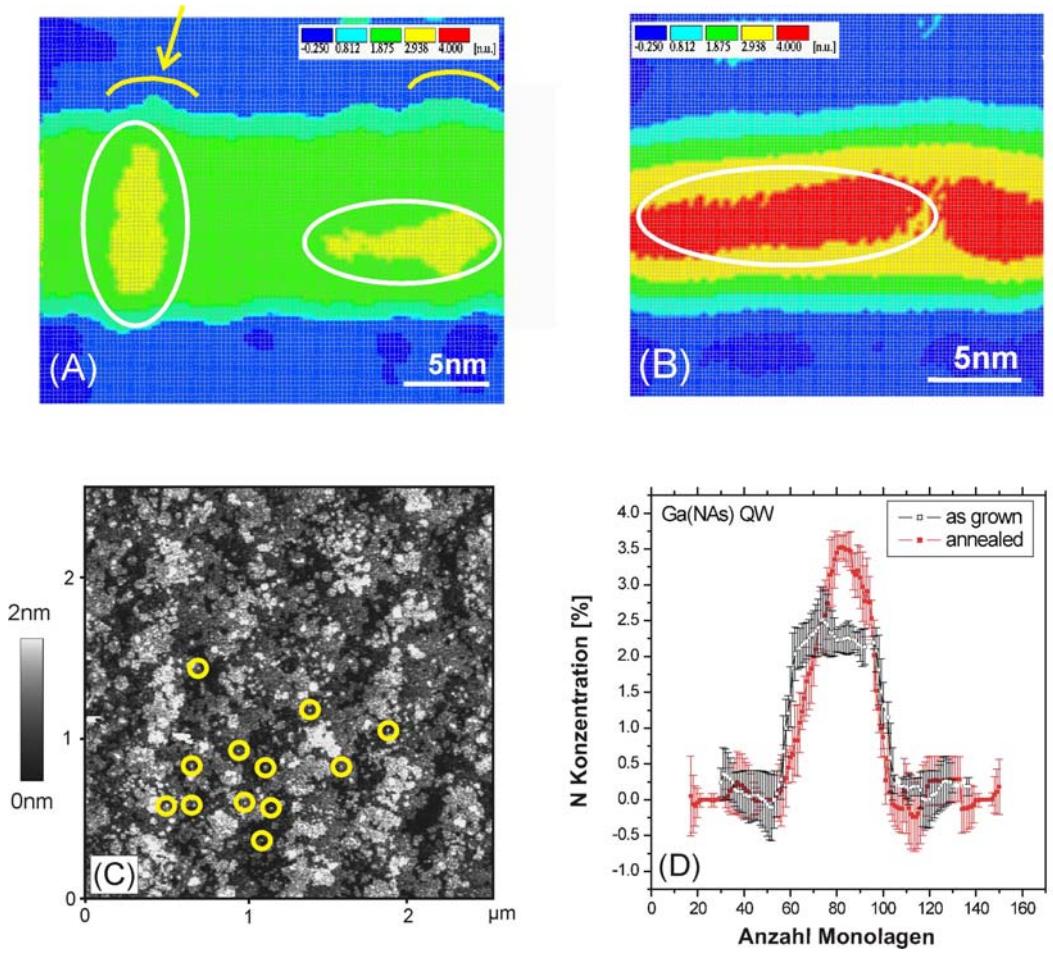

Abbildung 7.5: Farbkodierte Darstellung des N-Profils eines Ga(NAs) Quantumwells (A) vor und (B) nach einem thermischen Ausheizschritt. Abbildung (C) zeigt die AFM-Aufnahme der inneren Ga(NAs)-Grenzfläche von (A). Die Kreise markieren illustrativ jeweils eine der in (A) dargestellten Inselstrukturen auf der Grenzfläche (dort durch gelbe Linien angedeutet). (D) zeigt das integrierte N-Profil aus (A) und (B).

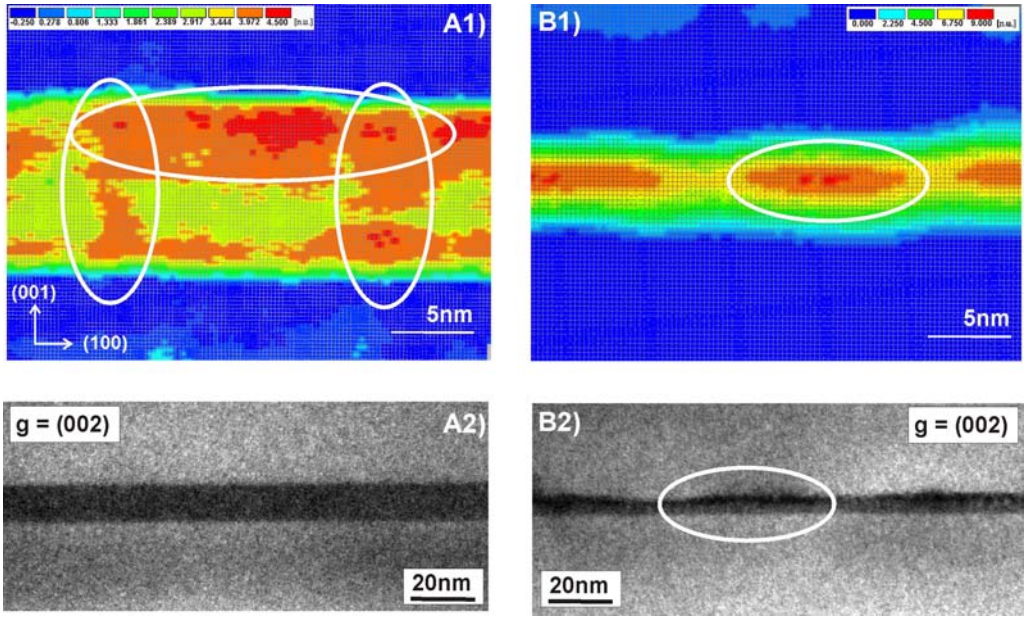

Abbildung 7.6: (A_1) und (B_1): Farbkodierte Darstellung des N-Gehaltes eines Ga(NAs)-QWs mit höherem N-Gehalt als in Abbildung 7.5. (A_1) zeigt die Struktur vor und (B_1) nach dem Ausheizen. (A_2) und (B_2) zeigen die dazugehörigen $g = (002)$ Dunkelfeldabbildungen.

mit höherer N-Konzentration als in Abbildung 7.5 zu erkennen. Der Quantumwell besitzt eine Dicke von 14,4 nm. Man sieht, dass die Grenzflächenregion eine physikalische Rauigkeit von 2-4ML und einen chemischen Gradienten von bis zu 6ML aufweist. Des Weiteren erkennt man Regionen mit erhöhter N-Konzentration, die in ihren Ausdehnungen den in Kapitel 6.3 detektierten inhomogenen Verspannungsfeldern in Ga(NAs) (Abbildung 6.15 und 6.9 (B_2)) entsprechen. Nach dem Ausheizen kommt es zu einer kompletten Umordnung der Quantumwellstruktur. Die Schichtdicke beträgt nur noch im Mittel 8 nm und weist unter anderem eine starke Grenzflächenrauigkeit auf. Deutlich zu erkennen sind auch die Bereiche, in denen der N-Gehalt auf über den doppelten Wert der unbehandelten Struktur angestiegen ist. Wiederum sind elongierte N-Anreicherungen in der Ebene in (100)-Richtung zu finden, was die VFF-Berechnungen in Kapitel 6.4 untermauert. Die Änderung der Morphologie und der Chemie sind so drastisch, dass diese auch sehr deutlich in den chemisch sensitiven (002) Dunkelfeldabbildungen zu erkennen sind. In Abbildung 7.6 (b_2) ist ein eindeutiger Wechsel des Kontrastes in den dickeren Bereichen des Quantumwells zu sehen. Das hier gezeigte Verhalten des ternären Ga(NAs) erinnert sehr stark an den im quaternärem (GaIn)(NAs) beobachteten morphologischen Phasenübergang nach einer längeren Wachstumsunterbrechung unter TBAs-Stabilisierung direkt auf (GaIn)(NAs) [42] und Abbildung 5.4.

Über die Triebkräfte, welche letztendlich hinter diesem Effekt stehen, kann zum jetzigen Zeitpunkt nur spekuliert werden. Ein möglicher Erklärungsansatz wäre ein Phasensepartionsprozess, welcher bei den hier gewählten thermischen Ausheizbedingungen einsetzt. Unterstützt wird diese These einmal durch die Verstärkung des Effektes der N-Anreicherung wenn mehr Stickstoff in der Struktur beinhaltet ist und weiter durch die durchgeführten VFF-Berechnungen. Die hier beobachteten Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die Ausheizbedingungen für das ternäre Materialsystem Ga(NAs) definitiv nicht optimiert sind. Dieses Ergebnis ist vor allem für Bauelementanwendungen wichtig, welche gleichermaßen das quaternäre (GaIn)(NAs) als aktives Material und das ternäre Ga(NAs) als Barrierenmaterial beinhalten, da beide Materialsysteme bei den hier getroffenen Ausheizbedingungen jeweils unterschiedliches Verhalten zeigen. Dies verdeutlichen zum Einen die Ergebnisse der Dunkelfeldanalyse (Abbildung 6.16) und zum Anderen die im letzten Kapitel für (GaIn)(NAs) durchgeführte CELFA Analyse (Abbildung 7.11), nach der keine signifikante Strukturveränderung dieses Materialsystems vor und nach dem Ausheizen aufzufinden ist.

7.3 Verfeinerte Strukturfaktorberechnung

Vor der Beschreibung des quaternären Materials soll auf die Quantifizierbarkeit der Konzentrationsangaben eingegangen werden. Der in den Gleichungen 2.35 und 2.36 eingeführte Strukturfaktor $F_s(\overrightarrow{K})$ stellt das Verhältnis zwischen der Streuung an einem realen Objekt und der Streuung an einem einzelnen Atom im Ursprung dar. Wenn der Streuvektor $\overrightarrow{K}$ einem Punkt $\overrightarrow{g}_{hkl}$ im reziproken Gitter entspricht, so ist die Laue-Gleichung erfüllt (Kapitel 2.6.1.1.3). Für die quantitative Analyse und Interpretation der in den vorigen Kapiteln gezeigten Ergebnisse, ist die Kenntnis des akuraten Strukturfaktors des jeweiligen Materialsystems und auch der korrekten atomaren Streufaktoren $f_j(\overrightarrow{g})$ und damit der präzisen Kristallstruktur unabdingbar. Zwar existieren genaue Berechnungen der atomaren Streufaktoren $f_j(\overrightarrow{g})$, allerdings komplizieren verschiedene Effekte diese Berechnungen, wenn die Atome Teil eines Kristalls sind [87]. Da sich die Strukturfaktoren $F_s(\overrightarrow{K})$ direkt auf die Fourierkoeffizienten des Kristallpotentials beziehen, können Berechnungen, die auf der Näherung isolierter Atome beruhen [80] nur als grobe Näherung erster Ordnung verwendet werden.

Das Hauptproblem, welches hier besteht ist, dass es auf Grund der unterschiedlichen Bindungen zwischen den Atomen im Kristallverband unter anderem zu einer Änderung der jeweiligen Atompositionen kommt, nämlich den schon in Kapitel 7.1 kurz angesprochenen statischen Verschiebungen der Atome (*engl.: static atomic displacements*). Um die quantitativen chemischen Informationen einer Heterostruktur zu erhalten, müssen Vergleiche mit gemessenen Kalibrationskurven oder mit theoretischen Simulationen durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurden Ga(NAs)/GaAs Quantumwellstrukturen mit unterschiedlichem N-

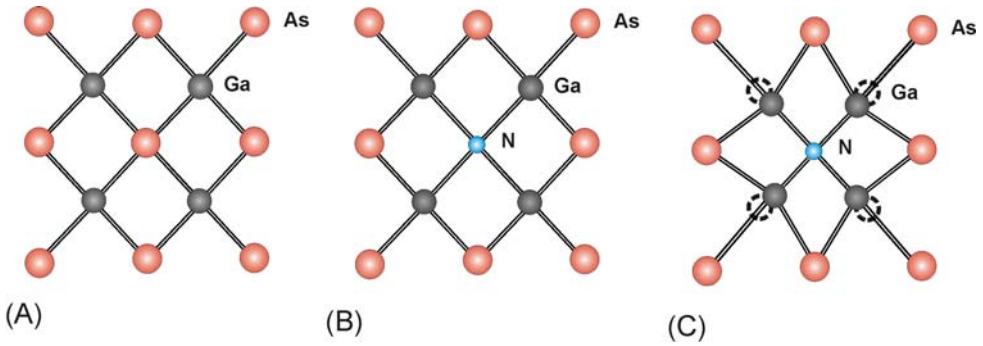

Abbildung 7.7: (a) ungestörter GaAs-Kristall, (b) Ga(NAs)-Kristall ohne und (c) inkl. der statischen Verschiebungen der Atome.

Gehalt untersucht. Für jede einzelne Schicht wurde zuvor mittels hochauflösender Röntgenbeugung und den dazugehörigen Simulationsprofilen die Zusammensetzung bestimmt. Dabei wurde die tetragonale Verzerrung des Ga(NAs) hinsichtlich des GaAs Basismaterials benutzt, um die chemische Komposition mit Hilfe der Vegard'schen Regel (Gleichung 2.6) zu bestimmen. Die Berechnungen der Simulationsprofile für die jeweiligen XRD-Spektren werden dabei durch die statischen Verschiebungen der Atome lediglich vernachlässigbar beeinflusst, da die Auswertung mittels des (004)-Reflexes über die tetragonale Verzerrung des Kristalls und weniger über die Auswertung von Intensitäten bestimmt wird. Dagegen ist der Effekt dieser Verschiebungen auf die für die quantitative DF-TEM Analyse wichtigen Strukturfaktoren, wie im Folgenden gezeigt werden wird, nicht zu vernachlässigen, da diese einen erheblichen Einfluss auf die Intensität des (002)-Reflexes besitzen.

Für die theoretischen Berechnungen der jeweiligen Streuintensitäten wurde die Methode, die von Glas [88], [82], [87] vorangebracht wurde, benutzt. Des Weiteren wurde die makroskopische Verspannung, die ihren Ursprung in der Gitterfehlanpassung der beiden Materialien hat und zu einer tetragonalen Verzerrung des Kristalls führt, mit in die Berechnungen einbezogen. Für die Berechnungen wurden Superzellen mit einer Größe von $20x20x20$ Einheitszellen benutzt. Die Intensität einer Abbildung, welche mit einem abgebeugten Strahl $\overrightarrow{g}_{hkl}$ entsteht, ergibt sich gemäß Gleichung 2.39 zu:

$$I(\overrightarrow{g}_{hkl}) \sim \left|F_s(\overrightarrow{g}_{hkl})\right|^2 . \tag{7.1}$$

Der Strukturfaktor ist in Gleichung 2.36 für ein Atom j an der Position $\overrightarrow{r}_j$ mit dem atomaren Streufaktor $f_j(\overrightarrow{g})$ beschrieben. Für den ungestörten GaAs Kristall

mit N Einheitszellen berechnet dieser sich zu:

$$\begin{aligned} F(\overrightarrow{g}) &= N^{-1}\sum_j f_j^{(V)}(\overrightarrow{g})\exp\left(2\pi i\overrightarrow{g}\cdot\overrightarrow{r}_j^{(V)}\right)+ \\ & N^{-1}\sum_j f_j^{(III)}(\overrightarrow{g})\exp\left(2\pi i\overrightarrow{g}\cdot\overrightarrow{r}_j^{(III)}\right). \end{aligned} \tag{7.2}$$

Hierbei besetzen die Gruppe-V-Atome die Positionen mit den Koordinaten $\overrightarrow{r}^{(V)} = (0,0,0)$ und die Gruppe-III-Atome die Positionen mit $\overrightarrow{r}^{(III)} = \overrightarrow{T} = (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ (Abbildung 7.7 (a)). Im nächsten Schritt werden die Fremdatome ihrer Konzentration entsprechend an die jeweiligen Positionen des Gitters gesetzt (Abbildung 7.7 (b)). Dabei wurde die tetragonale Verzerrung des Kristalls berücksichtigt. Bis zu diesem Punkt wurde allerdings noch nicht berücksichtigt, dass das Einbringen eines einzelnen Stickstoff Fremdatoms zu einer lokalen Verzerrung der GaAs Matrix von bis zu 10% führt. Das bedeutet, dass das Gitter nicht mehr ideal tetragoanl verzerrt ist, sondern eher eine unterschiedliche lokale Symmetrie aufweist. Dabei kommt es zu einer Verschiebung $\overrightarrow{r}\prime_j$ der Gruppe-III-Atome aus ihrer ursprünglichen Position (Abbildung 7.7 (c)). Der Strukturfaktor nimmt dann folgende Form an:

$$\begin{aligned} F(\overrightarrow{g}) &= N^{-1}\sum_j f_j^{(V)}(\overrightarrow{g})\exp\left[2\pi i\overrightarrow{g}\cdot\overrightarrow{u}_j\right]+ \\ & N^{-1}\sum_j f_j^{(III)}(\overrightarrow{g})\exp\left[2\pi i\overrightarrow{g}\cdot\left(\overrightarrow{T}+\overrightarrow{u}_j\right)\right], \end{aligned} \tag{7.3}$$

mit dem Verschiebungsvektor $\overrightarrow{u}_j = \frac{\left(\overrightarrow{r}_j - \overrightarrow{r}\prime_j\right)}{a_0}$ und a_0 der Gitterkonstante des relaxierten, nicht tetragonal verzerrten Kristalls. Um den Parameter $\overrightarrow{r}\prime_j$ der Verschiebungen zu erhalten, wurden dann VFF-Berechnungen unter Berücksichtigung der Gesamtverspannungsenergie nach Keating's [52] und Martin's [53] Modell, wie in Gleichung 2.79 beschrieben, durchgeführt. Die jeweiligen Wechselwirkungsparameter befinden sich in Tabelle 2.2.

Um die theoretischen Berechnungen mit den Experimenten zu vereinen, muss dafür Sorge getragen werden, dass auch das *richtige* Intensitätsprofil der (002) Dunkelfeldabbildung ausgewertet wird. Dabei spielt nicht nur eine optimale Probenpräparation einen wichtige Rolle, sondern auch die genaue Interpretation des Intensitätsprofils der jeweiligen Dunkelfeldabbildungen. Abbildung 7.8 zeigt die $g = (002)$ Dunkelfeldabbildung einer Ga(NAs)/GaAs Quantumwellstruktur mit einem aus XRD-Messungen bestimmten N-Gehalt von 9,6%. Die Quantumwellregion weist in der Wachstumsebene keinerlei Kontrastfluktuationen auf, welche auf eine chemische Inhomogenität in den in Kapitel 6.3 getroffenen abgeschätzten Grenzen von $\pm 0,5\%N$ schließen lässt. Allerdings ist in der Abbildung ein dunklerer Kontrast unterhalb des Quantumwells in der GaAs-Barriere zu erkennen. Dieser Effekt wurde schon in Kapitel 6.3 erläutert und lässt sich zurückführen

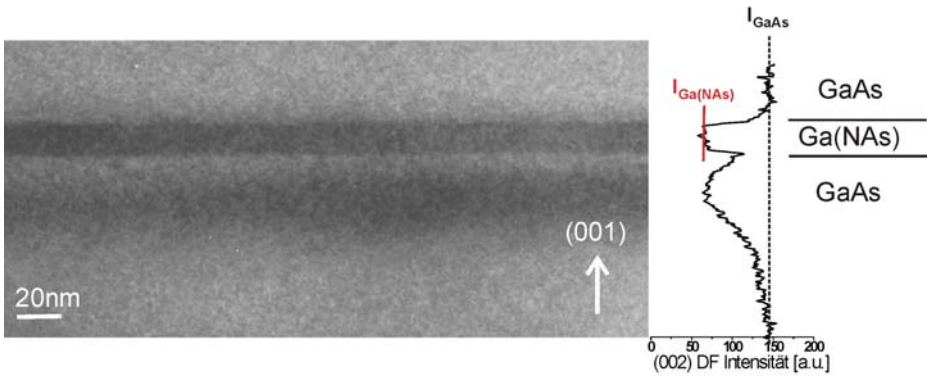

Abbildung 7.8: g = (002) Dunkelfeldabbildung einer Ga(NAs)/GaAs Struktur mit einem N-Gehalt von 9.6% (aus XRD). Rechts ist eine Scanlinie zu sehen, welche durch das Dunkelfeldbild gelegt wurde und die verschiedenen Intensitäten der jeweiligen Materialien GaAs und Ga(NAs) anzeigt.

auf die teilweise stattfindende Probenrelaxation auf Grund der Gitterfehlanpassung des verspannten Materials und der extrem dünnen elektronentransparenten Bereiche der TEM-Probe (Abbildung 6.8). Der N-Gehalt wurde aus der auf GaAs normierten Ga(NAs) Dunkelfeldintensität bestimmt ($I_{Ga(NAs)}/I_{GaAs}$, Scanlinie in Abbildung 7.8). Dabei wurde Wert darauf gelegt, dass zur Normierung die *richtige* GaAs-Intensität hinzugezogen wurde, da wie in der Dunkelfeldabbildung gut zu erkennen ist, durch die Ga(NAs)-Schicht eine erhebliche Verspannung im Barrierenmaterial induziert wird. Daher wurden Messungen an verschiedenen Probenbereichen unterschiedlicher Dicke und an Spaltkanten (Kapitel 3.3.1) durchgeführt, um sicher zu gehen, dass immer ein identischer Wert des Intensitätsverhältnisses ermittelt wird und sich verspannungs- und chemischer Kontrast nicht überlagern. Des Weiteren wurde der N-Gehalt der Proben jeweils mit der CELFA-Analyse ermittelt, der auf der selben Annahme beruht.

Nach Gleichung 7.1 kann das Quadrat der Absolutwerte der Strukturfaktoren für GaAs und Ga(NAs) mit unterschiedlichem N-Gehalt direkt mit den Intensitätsverhältnissen verglichen werden. Zunächst wurde ein perfekter Kristall angenommen, wobei die Gruppe-V Atome die (000)-Positionen besetzen und Ga die um den Vektor $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$-verschobenen. Die Strukturfaktoren wurden gemäß Gleichung 7.2 ohne die statischen Verschiebungen der Atome berechnet. Die Ergebnisse sind die offenen Symbole in Abbildung 7.9, welche für einen virtuell gemittelen Kristall erhalten wurden. Wird die tetragonale Verzerrung der verspannten Schicht in Betracht gezogen, so ist schon in der schematischen Darstellung in Abbildung 2.7 zu erkennen, dass die unterschiedlichen (002) und (200)-Ebenen nicht

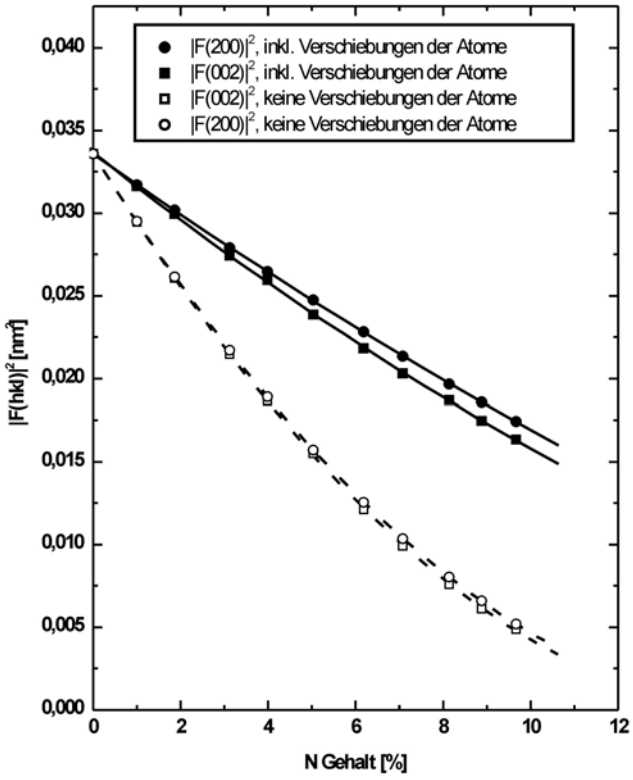

Abbildung 7.9: Abhängigkeit der Komposition vom Strukturfaktor für {002}-Reflexe in tetragonal verzerrtem Ga(NAs). Die ausgefüllten Symbole stehen für Ergebnisse inkl. der statischen Verschiebung der Atome, die leeren für die ohne.

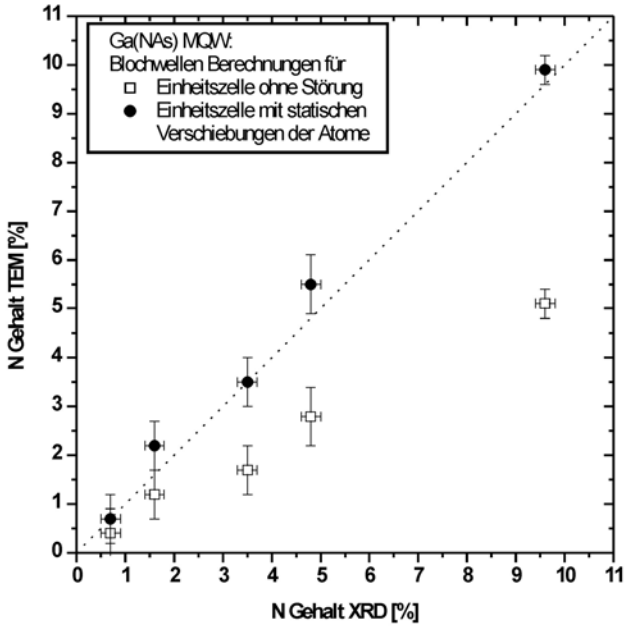

Abbildung 7.10: Vergleich des N-Gehalts in Ga(NAs)/GaAs Heterostrukturen, welcher aus TEM und XRD Untersuchungen erhalten wurde. Die gefüllten Symbole stehen für die Ergebnisse der Strukturfaktoren inkl. der statischen Verschiebungen der Atome, die leeren Symbole für Ergebnisse, welche die Verschiebungen nicht berücksichtigen.

äquivalent sind und daher unterschiedliche Werte für den Strukturfaktor ergeben müssen. In Abbildung 7.9 sind die unterschiedlichen Richtungen durch quadratische und runde Datenpunkte dargestellt. Allerdings sind die Unterschiede der Werte für die verschiedenen Ebenen vernachlässigbar klein und liegen innerhalb des Fehlerbalkens. Fliessen jedoch die statischen Verschiebungen der Atome mit in die Berechnungen ein (Gleichung 7.3) so ist ein deutlicherer Unterschied der Strukturfaktoren zwischen den (002) und (200)-Ebenen zu verzeichnen (gefüllte Symbole).

Nun wurden die N-Zusammensetzungen, die aus den Berechnungen bezugnehmend auf die virtuell gemittelte Einheitszelle stammen, mit den Werten aus hochauflösenden XRD-Messungen verglichen (Abbildung 7.10, offene Symbole). Werden die aus XRD-Werten ermittelten N-Gehalte den aus den Dunkelfeldabbildungen gewonnenen N-Konzentrationen zugeordnet, so ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Werte der TEM-Untersuchungen klar unter den Werten der XRD-Analyse liegen. Die Fehlerbalken der TEM-Berechnungen (parallel der y-Achse)

sind relativ groß und beinhalten all die Kontrastwerte, welche aus unterschiedlich dicken Probenstellen sowie aus unterschiedlich präparierten Proben gewonnen wurden. Die Fehlerbalken, welche den XRD-Messungen zugeordnet sind (parallel der x-Achse), sind eher klein und betragen für ternäres Ga(NAs) $\pm 0,2\% N$ [48], [47].

Wie klar zu sehen ist, stimmen die Werte für den N-Gehalt der Proben zwischen XRD und TEM Messungen auch innerhalb der Fehlerbalken nicht überein. Daher wurden die Strukturfaktoren des Ga(NAs) inklusive der statischen Verschiebungen der Atome mit VFF-Berchnungen unter Zuhilfenahme von Gleichung 7.3 neu ermittelt. Das Resultat dieser Berechnungen findet sich in Abbildung 7.9 (gefüllte Symbole). Das Quadrat der Strukturfaktoren inkl. der Verschiebungen der Atome sind signifikant höher, als das der Strukturfaktoren ohne Verschiebungen. Für Dunkelfeldabbildungen mittels des chemisch sensitiven (002)-Kontrastes, für dessen Intensität Gleichung 7.1 gilt, bedeutet das, dass das Kontrastverhältnis des Ga(NAs) welches auf GaAs normiert wurde umso größer ist, je größer der Strukturfaktor ist. Werden also diese Strukturfaktoren, welche die lokal relaxierte Einheitszelle inklusive der statischen Verschiebungen der Atome berücksichtigen, benutzt, um den N-Gehalt der Proben aus den TEM-Messungen zu erhalten, so erhält man die gefüllten Symbole in Abbildung 7.10. Wie zu erkennen ist, erhält man nun eine sehr gute Übereinstimmung der N-Gehalte, welche zum Einen aus den XRD-Messungen und zum Anderen aus den TEM-Messungen ermittelt wurden. Wie schon in Kapitel 7.1 erläutert wurde, könnte dieses Ergebnis noch weiter verfeinert werden, wenn bei der Bestimmung der Streuamplituden an Stelle der isolierten Atom-Näherungen die Ladungsumverteilung der Elektronen im Festkörper durch DFT-Berechnungen berücksichtigt werden, wie dies für das Materialsystem Ga(InAs) durchgeführt wurde, um dort die Genauigkeit zu verbessern [83], [84].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Strukturfaktorberechnungen für Ga(NAs) bis zu einem N-Gehalt von 10%, den absoluten Wert für die N-Konzentration, die man aus (002)-DFTEM-Abbildungen ermittelt, drastisch unterbewerten, wenn die Intensitätsberechnungen des (002)-Reflexes für Kristalle durchgeführt werden, welche nur den gemittelten, tetragonal verzerrten Kristall beschreiben. Werden die statischen Verschiebungen der Atome durch die lokale Relaxation des Kristalls zu den Berechnungen hinzugezogen, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse der TEM-Analys mit den Ergebnissen aus den XRD-Messungen. Das bedeutet, dass die Relaxation der Einheitszelle auf atomarer Ebene unbedingt mit in die Berechnungen einbezogen werden müssen, wenn die quantitative Analyse der Elementkonzentrationen von Halbleiterheterostrukturen aus TEM Abbildungen mittels des chemisch sensitiven Reflexes realisiert werden soll. Dies gilt vor allem für Kristalle, die aus Elementen mit stark unterschiedlichen kovalenten Radien bestehen, wie dies z.B. in Ga(NAs) der Fall ist. Somit bilden die hier gezeigten Ergebnisse die Basis für eine quantitative Analyse von verdünnt N-haltigen Materialien auf atomarer Ebene für Methoden,

welche den chemisch sensitiven (002)-Reflex oder auch Hochauflösungsmethoden, die diesen Reflex für die Abbildung beinhalten, ausnutzen.

7.4 Ansätze zur Quantifizierung des quaternären (GaIn)(NAs)

Die Quantifizierung der chemischen Komposition des quaternären (GaIn)(NAs) ist um einiges komplizierter als es für das ternäre (GaIn)As oder Ga(NAs) der Fall ist. Mittels hochauflösender Röntgenbeugung kann die Bestimmung der Kompositionen auf $\pm 2\%$ im Indium-Gehalt und auf $\pm 0,5\%$ im Stickstoff-Gehalt abgeschätzt werden [48], [47]. Dabei wird sich auf folgende Annahme gestützt: Durch das Wachstum von quaternären (GaIn)(NAs) Mischkristallen wird der In-Einbau, welcher leicht aus In-Testschichten ermittelt werden kann, nicht verändert. Durch Ermittlung des Röntgenbeugungsprofils und unter Annahme eines bekannten In-Einbaus, lässt sich dann der N-Anteil in den Kristallen berechnen. Allerdings ist die Annahme des unveränderten In-Einbaus nur für einen Teil der Wachstumsbedingungen gerechtfetigt. Das bedeutet, dass der In-Einbau eine Abhängigkeit von den Wachstumsparametern des Stickstoffs, speziell dem UDMHy-Partialdruck, aufweist. Daher bestimmt sich die Genauigkeit der Methode zu den oben angegebenen Grenzen. Zusätzlich handelt es sich um eine integrale Methode, welche auf atomarer Skala keine exakte Bestimmung zulässt.

Über die quantitative Analyse des quaternären (GaIn)(NAs) Materialsystems finden sich recht wenige Veröffentlichungen in der Litaratur. Die meisten Berichte beruhen auf der Messung der lokalen Verspannung unter Berücksichtigung der tetragonalen Verzerrung des Kristalls. Die Kombination der dadurch gewonnenen Gitterparameter und der (002) Dunkelfeldintensität werden mit simulierten Daten verglichen, um die Messung des In- und des N-Gehaltes zu erhalten [66], [89]. Eines der Probleme bei der Methode ist, dass bei der Simulation der Daten lediglich die isolierte Atom Näherung von Doyle und Turner [80] angewendet wird, was, wie im letzten Kapitel ausgeführt, gegen die Genauigkeit der Methode spricht. Außerdem ist die Anwendung der Verzerrungsanalyse im Bereich des Intensitätsminimum des (002)-Reflexes fragwürdig. Litvinov et al. [90] hat die In- und N-Verteilung durch die CELFA-Analyse in (GaIn)(NAs)/GaAs bestimmt. Hier wurde zunächst über eine In-Testschicht die Indium Konzentration in (GaIn)As bestimmt und des Weiteren angenommen, dass sich der Indium Einbau durch die Zugabe von Stickstoff in die Struktur nicht ändert, was auch nur bedingt richtig ist. Aus der Änderung der normierten Amplitude der (002) Fourierkoeffizienten des chemisch sensitiven (002)-Reflexes wurde dann die N-Konzentration bestimmt. Über den Vergleich mit Daten aus der Verspannungsanalyse derselben Struktur lässt sich die Genauigkeit der Methode zu $\pm 1,9\%$ im Indium-Gehalt und zu $\pm 1,1\%$ im N-Gehalt bestimmen. Dies ist zwar immer noch eine recht

grobe Genauigkeit, liefert aber befriedigerende Ergebnisse, als die von Albrecht et al. vorgeschlagene Methode [66]. Allerdings wurden auch hier die lokalen Verschiebungen der Atome nicht berücksichtigt, was zu einer Untereinschätzung des N-Gehaltes von 50% führt. Eine bessere Genauigkeit der Methode könnten daher verfeinerte Strukturfaktorberechnungen ergeben, welche die Ladungsumverteilung der Elektronen im Festkörper durch DFT-Berechnungen und vor allem auch die lokalen Verschiebungen der Atome berücksichtigt.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse befassen sich in erster Linie mit dem Verhalten des quaternären (GaIn)(NAs) vor und nach einem thermischen Ausheizschritt. Dabei wird die quantitative Auswertung der Daten mittels der CELFA Analyse unter Einbeziehung der isolierten Atomnäherung realisiert. Abbildung 7.11 zeigt die farbkodierte Darstellung eines (GaIn)(NAs)/GaAs Quantumwells mit einer nominellen Konzentration von $x_{In} = 8\%$ und $y_N = 3,3\%$[2] (A) vor und (B) nach einem thermischen Ausheizschritt mit den in Kapitel 6.5.2 benutzten Ausheizbedingungen, welche allerdings nur für Lasermaterial optimiert sind. Abbildung 7.11 (C) zeigt die integrale Darstellung des N-Gehalt, ermittelt aus den farbkodierten Karten (A) und (B). Um den N-Gehalt zu bestimmen, wurde die In Konzentration als konstant über die gesamte Struktur angenommen.

Werden die N-Profile der Proben vor und nach dem Ausheizen verglichen, so ist zu erkennen, dass weder die Profilgestalt, deren Breite, noch die maximale N-Konzentration durch das Ausheizen des quaternären Materialsystems verändert wird. Interessanterweise steht dieses Verhalten im krassen Gegensatz zu den im ternären Ga(NAs) beobachteten Ausheizverhalten. Dies ist eine wichtige Information hinsichtlich der Stabilität, wenn das Verhalten beider Materialsysteme verglichen wird. Im Gegensatz zum Ga(NAs)-Materialsystem, welches ein Aufsteilen der N-Konzentration in der Mitte des Quantumwells bis hin zur strukturellen Degradation nach dem Ausheizen aufweist (Abbildungen 7.5 und 7.6), stabilisiert das vierte Element Indium in (GaIn)(NAs) das Materialsystem gegen Phasenseparationseffekte. Der Grund liegt möglicherweise in dem schon in Kapitel 6.5.2 beschriebenen Trend, verstärkt In-N Bindungen im quaternären Material nach dem Ausheizen zu formieren, im Gegensatz zum ternären Materialsystem, welches bezugnehmend auf die durchgeführten VFF-Berechnungen eher eine bevorzugte Formierung von <100> orientierten N-Ketten und somit N-Anhäufungen erwarten lässt. Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen, die aus den Dunkelfeldabbildungen mit dem chemisch- und dem verspannungssensitiven Reflex ermittelt wurden.

Die Änderung der lokalen N-Umgebung wirkt sich auf Grund der unterschiedlichen Bindungen auch drastisch auf die Strukturfaktoren aus. Dies spielt bei der quantitativen Analyse des quaternären Materialsystems vor und nach dem Ausheizen eine signifikante Rolle und hängt empfindlich von der Zusammensetzung

[2] Hierbei handelt es sich um gitterangepasstes Material, welches als Solarzellenmaterial eingesetzt werden kann.

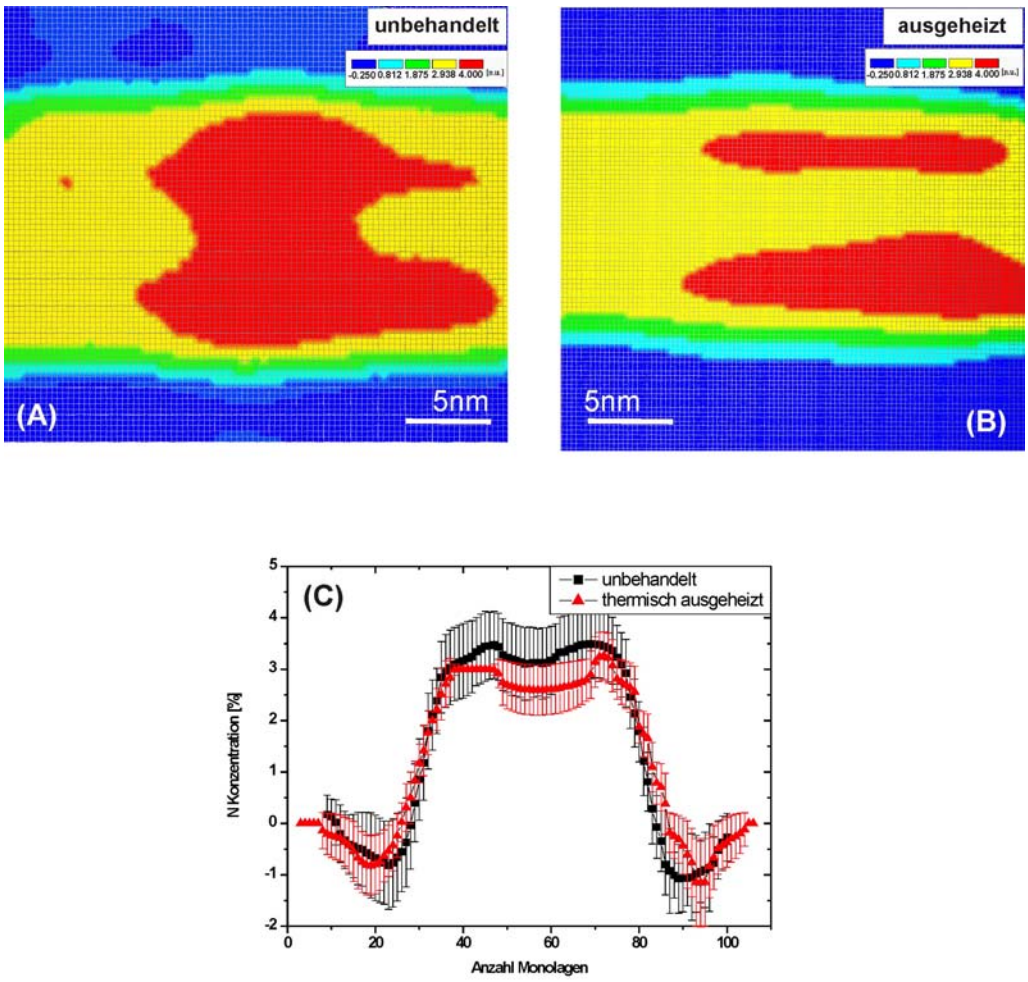

Abbildung 7.11: Farbkodierte Darstellung des N-Gehalts in quaternärem (GaIn)(NAs) mit $x_{In} = 8\%$ (A) vor und (B) nach einem thermischen Ausheizschritt. (C) Darstellung des integrierten N Profiles aus (A) und (B).

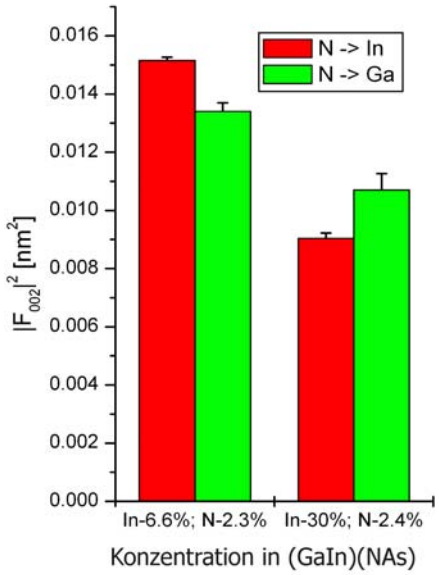

Abbildung 7.12: Abhängigkeit der Strukturfaktoren von der Umgebung des Stickstoffs in (GaIn)(NAs).(rot) Solarzellenmaterial mit $x_{In} = 6,6\%$ und $y_N = 2,8\%$, (grün) Lasermaterial mit $x_{In} = 30\%$ und $y_N = 2,4\%$.

des Kristalls ab. Unter Berücksichtigung der statischen Verschiebungen der Atome bewirkt N für Solarzellenmaterial in einer Ga-reichen Umgebung einen kleineren Wert des Quadrates des Strukturfaktors als in einer In-reichen Umgebung. Ein umgekehrtes Verhalten zeigt sich für Lasermaterial. Hier bewirkt N in einer In reichen Umgebung einen geringeren Wert des Strukturfaktors, als N in einer Ga-reichen Umgebung.

Die aus VFF-Berechnungen gewonnenen Werte für die Quadrate der Strukturfaktoren unter Berücksichtigung der statischen Verschiebungen der Atome sind in Abbildung 7.12 zu finden. Um diese Berechnungen experimentell zu untermauern, wurden Dunkelfelduntersuchungen mittels des chemischen sensitiven (002) Reflexes zum Einen an gitterangepasstem Solarzellenmaterial ($x_{In} = 8\%$, $y_N = 3,3\%$) (Abbildung 7.13) und zum Anderen an Lasermaterial ($x_{In} = 30\%$, $y_N = 1,5\%$) (Abbildung 7.14), jeweils vor und nach einem Ausheizschritt, durchgeführt. Dabei muss erwähnt werden, dass Untersuchungen mit hochauflösender Röntgenbeugung an beiden Materialsystem vor und nach dem Ausheizen unter den hier gewählten Bedingungen keinerlei Veränderungen aufzeigen [76], [72], [47]. Rechts neben den Dunkelfeldabbildungen 7.13 und 7.14 sind jeweils exemplarisch Scanlinien, welche über die Struktur gelegt wurden, zu erkennen, die das jeweilige Intensitätsprofil der einzelnen Materialsysteme darstellen. Der Vergleich der Scanlinien unterstreicht das in Abbildung 7.12 berechnete Verhalten der Strukturfaktoren der jeweiligen Materialsysteme.

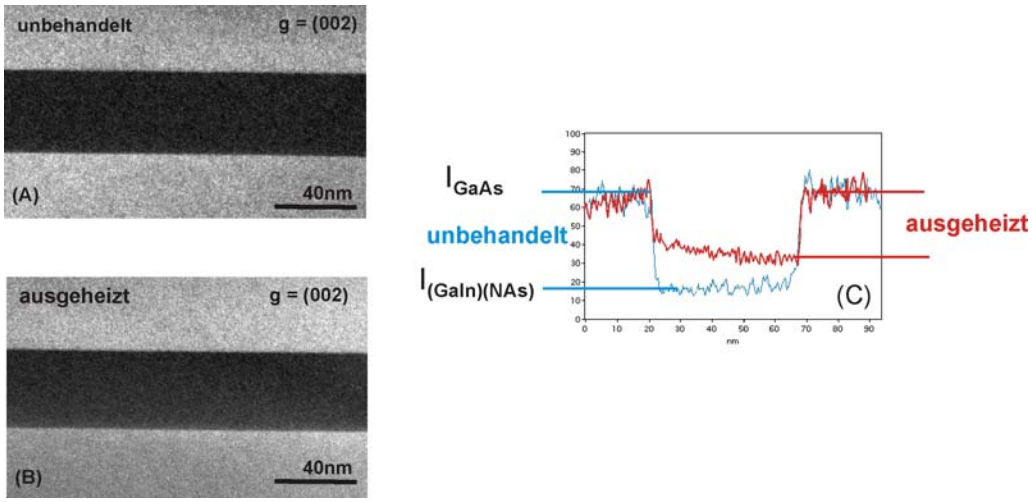

Abbildung 7.13: $g = (002)$ Dunkelfeld-Abbildungen von (GaIn)(NAs)-Solarzellenmaterial (A) vor und (B) nach einem thermischen Ausheizschritt. (C) Vergleich der Dunkelfeldintensitäten von (A) und (B).

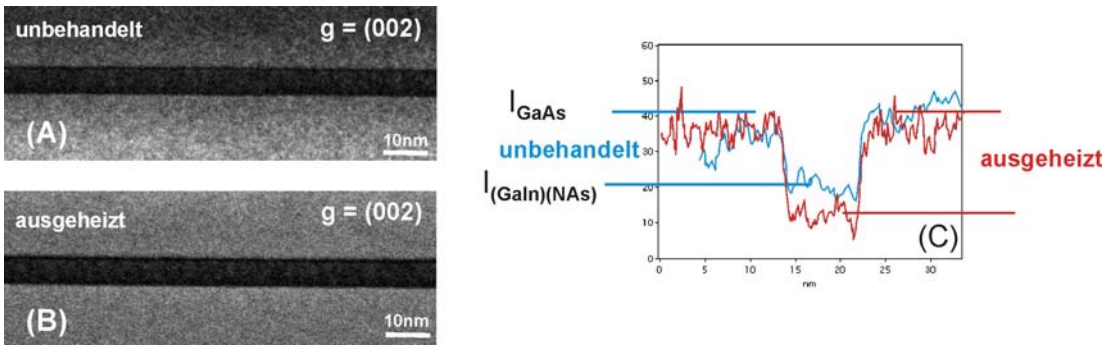

Abbildung 7.14: $g = (002)$ Dunkelfeldabbildungen von (GaIn)(NAs)-Lasermaterial (A) vor und (B) nach einem thermischen Ausheizschritt. (C) Vergleich der Dunkelfeldintensitäten. Das Intensitätsverhältnis ist hier umgekehrt zu dem des Solarzellenmaterials vor und nach dem Ausheizen.

System	Theorie	Experiment
	$\lvert F_{002}\rvert^2_{ann} \,/\, \lvert F_{002}\rvert^2_{ag}$	$I_{(GaIn)(NAs)ann}/I_{(GaIn)(NAs)ag}$
Solarzellenmaterial	1.127	1.179±0.1
Lasermaterial	0.849	0.825±0.1

Tabelle 7.1: Vergleich der Kontrastunterschiede theoretisch und experimentell bestimmter Werte

Dabei gilt für das Solarzellenmaterial Folgendes: Für den Fall, dass sich der Stickstoff in einer In-reichen Umgebung befindet, ist laut den Berechnungen (Abbildung 7.12) das Quadrat des Strukturfaktors größer, als wenn sich der Stickstoff in einer Ga-reichen Umgebung befindet. Nach dem in Kapitel 6.5.2 vorgestellten Modell bewirkt das thermische Ausheizen des quaternären Materials einen Platzwechsel des Stickstoffes in eine In-reiche Umgebung. Auf die Dunkelfeldabbildungen hat das folgenden Einfluss: Ein höherer Wert für den Strukturfaktor bedeutet ein höheres Intensitätsverhältnis $I_{(GaIn)(NAs)}/I_{GaAs}$, welches sich in einem geringeren Kontrast von (GaIn)(NAs) zu GaAs bemerkbar macht (es gilt im hier betrachteten Zusammensetzungsfall: $I_{GaAs} > I_{(GaIn)(NAs)}$). Genau das zeigt das Intensitätsprofil der Struktur vor und nach dem Ausheizen.

Ein umgekehrtes Verhalten wird für Lasermaterial berechnet. Hier bewirkt N in einer In-reichen Umgebung eine Abnahme des Strukturfaktors, somit ein geringeres Intensitätsverhältnis $I_{(GaIn)(NAs)}/I_{GaAs}$ und damit einen höheren Kontrast zwischen (GaIn)(NAs) und GaAs nach dem Ausheizen (Abbildung 7.14). Der Grund dieses unterschiedlichen Verhaltens wird deutlich, wenn man das Dunkelfeldintensitätsprofil für (GaIn)(NAs) mit unterschiedlichen In- und N-Konzentrationen betrachtet (Abbildung 6.6). Je nachdem auf welcher Seite des In- und N-konzentrationsabhängigen Nulldurchgangs man sich befindet, wirkt sich die lokale Änderung der N-Umgebung unterschiedlich auf die Dunkelfeldintensitäten der jeweiligen Materialsysteme aus.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zur besseren Übersicht zusammengestellt. Nach den Gleichungen 2.39 und 7.1 kann der Wert für den Quotienten $I_{(GaIn)(NAs)annealed}/I_{(GaIn)(NAs)as\ grown}$ (die Intensitätswerte wurden zuvor auf GaAs normiert) direkt mit dem von $\lvert F_{002}\rvert^2_{annealed} \,/\, \lvert F_{002}\rvert^2_{as\ grown}$ verglichen werden. Die experimentellen Daten stimmen exzellent mit den theoretischen überein, womit sich das Ergebnis des N-Platzwechsels in eine In-reiche Umgebung bestätigt, welcher unter anderem auch für das Auflösen der in Kapitel 6.3 detektierten kolumnaren Verspannungsfeldern und der Blauverschiebung der Bandlücke verantwortlich ist.

Abschließend kann Folgendes zusammengefasst werden. Obwohl die chemische Komposition des Materialsystem (GaIn)(NAs) auf Grund der in den vorangegangenen Unterkapiteln erläuterten Näherungen nicht absolut quantifiziert werden konnte, wurden durch den Vergleich zum ternären Ga(NAs) wichtige Erkenntnisse über das Ausheizverhalten von (GaIn)(NAs) gefunden und somit auch die

Bestätigung des Modells, dass der N während des Ausheizens über As-Leerstellen in eine In-reiche Umgebung wechselt. Eine genaue quantitative Analyse der chemischen Komposition des quaternären Materialsystems stellt eine große Herausforderung dar, wird aber mit den in dieser Arbeit gefundenen Erkenntnissen in Zukunft leichter zu realisieren sein. Über die verfeinerten Strukturfaktorberechnungen wurde somit eine gute Basis für die quantitative Analyse dieses sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die technische Anwendung sehr interessanten Materialsystems gelegt. Darüberhinaus stellt das hier beschriebene Verfahren eine sehr gute Möglichkeit dar, künftig auch die Quantifizierung P-basierender III/V-Halbleiterheterostrukturen zu realisieren.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Das Verständnis der Struktur und der Morphologie von N-haltigen GaAs-basierenden Materialsystemen baut auf der erfolgreichen Anwendungen verschiedener neuartiger transmissionselektronenmikroskopischer Studien (TEM-Studien) in Kombination mit unterschiedlichen theoretischen Modellierungen auf. Daher ist das Ziel der hier vorgestellten Arbeit, neue Methoden zur Nano-Material-Analyse N-haltiger III/V-Halbleiterheterostrukturen auf GaAs-Basis zu entwickeln und anzuwenden. Damit wird die Basis für das Verständnis unterschiedlicher Charakteristika der sowohl für die grundlegende Forschung als auch für die industrielle Anwendung so wichtigen neuartigen Klasse N-haltiger, metastabiler Materialsysteme gelegt.

Ein wichtiger Schritt zur Quantifizierung von hochaufgelösten TEM-Bildern (HRTEM) war die Optimierung der TEM-Probenpräparation für vergleichsweise hartes, N-haltiges Material. Zu diesem Zweck wurde eine neue Methode entwickelt, die mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) die Bestimmung der Probenqualität und darüberhinaus die Messung der Probenrelaxation verspannter Materialsysteme für dünne Probenbereiche ($t \approx 20nm$) erlaubt. Finite Element-Simulationen (FE-Simulationen) zur Beschreibungen der Probenrelaxation wurden eingeführt und damit nachgewiesen, dass die konventionell benutzten elastischen Konstanten für verdünnt N-haltiges Material das richtige Resultat für dünne Proben liefern. Des Weiteren wurden verschiedene Dunkelfeldtechniken (DF) zur Detektion von Stickstoff im Querschnittsprofil ternärer und quaternärer Materialien Ga(NAs) und (GaIn)(NAs) eingeführt. Um die Ergebnisse theoretisch zu untermauern, wurde ein Valence Force Field (VFF) Code entwickelt, welcher die Berechnung stabiler N-Konfigurationen im Kristall erlaubte und damit wichtige Erkenntnisse über die Materialverteilung in N-haltigen Materialien in thermisch ausgeheizten (annealed) und unbehandelten (as grown) Proben lieferte. Zur Quantifizierung der N-haltigen Materialsysteme wurde der im Programmpaket DALI (Digital Analysis of Lattice Images) implementierte Auswertalgorithmus CELFA (Composition Evaluation of Lattice Fringe Analysis) benutzt. Das Auswerteverfahren bedient sich jedoch Strukturfaktoren, welche von Doyle und Turner [80] in

der Näherung isolierter Atome bestimmt wurden. Dadurch wird die reale Elektronenverteilung im Festkörper vernachlässigt, was zu ungenaue Ergebnissen führt. Ausserdem werden die Strukturfaktoren stark durch die lokale Atomanordnung im Festkörper beeinflusst. Daher wurden verfeinerte Strukturfaktorberechnungen für N-haltiges Ga(NAs) und (GaIn)(NAs) durchgeführt, die durch Einbeziehung der lokalen Atomanordnung in N-haltigem Material, zu einer genaueren absoluten Quantifizierung der vorgestellten Materialsysteme führt.

Die Grundlage aller in der TEM charakterisierten Materialsysteme, seien es organische Materialien, Metalle oder wie in dieser Arbeit Halbleiterheterostrukturen, und deren spätere Interpretation bildet die Probenpräparation. Da sie von höchster Qualität sein muss und die Proben weder präparations- noch materialbedingte Dickenfluktuationen im elektronentransparenten Bereich aufweisen dürfen, wurde zunächst die Probenpräparation für TEM-Untersuchungen optimiert. Um die Präparationsqualität zu überprüfen, wurde ein neues Untersuchungsverfahren vorgestellt, welches die direkte Charakterisierung des elektronentransparenten Bereiches mit Hilfe des AFM erlaubt. Das AFM stellt auf Grund der berührungsfreien Messung mit dem *tapping mode* das ideale Messwerkzeug für diese extrem empfindlichen Probenbereiche dar. Bei der Präparation kommt es auf Grund von unterschiedlichen Härtegraden von stichstoffhaltigem und -freiem Material zu unterschiedlichen Abtragraten der verschiedenen Materialsysteme während des Ionendünnens. Um relaxationsbedingte Effekte auszuschließen, wurde gitterangepasstes $(Ga_{0,92}In_{0,08})(N_{0,027}As_{0,972})$ gewählt. Als idealer Abtragwinkel ergab sich ein Wert von $\leqq 3,5°$. Wird ein Winkel oberhalb dieses Wertes benutzt, kommt es je nach Winkelgröße und Stickstoffkonzentration zu einer Höhendifferenz auf beiden Seiten der TEM-Probe, was die spätere quantitative Analyse unmöglich macht. Durch die optimierte Probenpräparation war es dann möglich, auch den Einfluss von Verspannung auf die extrem dünnen Probenbereiche in nicht gitterangepassten Systemen zu untersuchen. Der Vergleich mit FE-Simulationen ergab dabei eine exzellente Übereinstimmung der mit dem AFM experimentell ermittelten Daten und den theoretischen Berechnungen. Diese Übereinstimmung der Modellgeometrie mit den experimentellen Daten zeigt, dass die allgemein benutzten FE-Simulationen die korrekte Relaxationsgeometrie für verdünnt stickstoffhaltige Materialsysteme liefern. Die ermittelten Ergebnisse dienten somit als Grundlage für die gesamte Präparation der in dieser Arbeit gezeigten Proben und damit als Basis für jegliche Quantifizierung der chemischen Komposition.

Die HRTEM liefert Informationen über die Qualität von Mischkristallen oder die Längenskalen von Inseln an den Grenzflächen. Dabei sind jedoch nur Querschnitte durch die Grenzfläche möglich, wobei über die endliche Probendicke von in der Regel mindestens 10nm integriert wird. Um die Struktur von inneren Grenzflächen auf großflächiger Skala untersuchen zu können, existiert eine neuartigen Methode, die die nasschemische Präparation einer inneren Grenzfläche mit der anschließenden Untersuchung der freigelegten Fläche mit dem AFM erlaubt

[91], [92], [93], [42]. Durch die Kombination beider Messmethoden ist es möglich, exaktere Aussagen über strukturbildende Prozesse in Halbleiterheterostrukturen zu treffen. Dies gilt allerdings nur für physikalische Rauigkeiten der jeweiligen Grenzflächen. Eine Aussage über die chemische Rauigkeit der Grenzflächen zu treffen, ist anhand der Analyse nur von HRTEM-Bildern möglich.

Aus diesem Grund kamen zur chemischen Nano-Material-Analyse TEM-DF-Techniken mit unterschiedlichen Reflexen zum Einsatz, welche zum Einen sensitiv auf die chemische Komposition und zum Anderen sensitiv auf die Verspannung im Material sind. Im Gegensatz zur HRTEM, welche zur Bildentstehung die Interferenz vieler abgebeugter Strahlen mit dem Primärstrahl benötigt, können im Dunkelfeldmodus die unterschiedlichen Eigenschaften des Kristalls, Chemie und Verspannung, separiert werden. Zunächst konnten so in erster Linie eher inhomogene Elementverteilungen als die Quantifizierung der absoluten Kompositionen bestimmt werden. Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Analyse des metastabilen (GaIn)(NAs) gelegt, dessen Parameter für Lasermaterial (In=30%, N=1%) optimiert waren. Mit Hilfe von Dunkelfeldabbildungen mit dem chemisch sensitiven $g = (002)$ Strahl wurde die homogene Verteilung der Elemente auf dem Gruppe-III-Untergitter nachgewiesen. Mit Hilfe von Blochwellenberechnungen wurde die Detektionsgrenze für In-Fluktuationen bei einer Konzentration von $x_{In} = 30\%$ und $y_N = 1\%$ zu $\pm 1\%$ im In-Gehalt und $\pm 0,5\%$ im N-Gehalt bestimmt. Dunkelfeldabbildungen mit dem verspannungssensitiven $g = (202)$ Strahl wurden benutzt, um die Verspannungsverteilung in den MQW-Strukturen abzubilden. Die Ergebnisse zeigten, dass schon geringe Mengen an Stickstoff ausreichen, um enorme Verspannungsfelder im Kristall, sichtbar an einem fluktuierendem Wechsel der Abbildungskontraste, zu induzieren. Die Verspannungsfelder zeigten unabhängig von der N-Konzentration im quaternären (GaIn)(NAs) eine laterale Ausdehnung von 7-12 nm. Bei gleichbleibender In-Konzentration und gleichzeitig ansteigender N-Konzentration wurde allerdings festgestellt, dass die Abstände zwischen zwei Verspannungsfeldern kleiner wurden, also insgesamt die Dichte der Verspannungsfelder zunahmen. Mit Hilfe von Untersuchungen an (GaIn)As/GaAs Heterostrukturen mit identischer makroskopischer Verspannung und an Ga(NAs)/GaAs MQWs mit identischem N-Gehalt wie im zuvor charakterisierten (GaIn)(NAs)/GaAs Schichtsystem, wurde gezeigt, dass die inhomogenen Verspannungsfelder einzig in N-haltigen Materialien zu finden sind. Damit wurde bewiesen, dass die Verspannungsfelder N-induziert sind und allein die Präsenz von N zu deren Auftreten führt. Nachdem N als Ursprung der Verspannungsfelder identifiziert werden konnte, wurden VFF Superzellenberechnungen von unterschiedlichen Nächste-Nachbar-Konfigurationen des N in GaAs und (GaIn)As im Rahmen von Keatings [52] und Martins [53] Modell durchgeführt. Die Verspannungsfelder mit der oben beschriebenen Ausdehnung können nicht durch die Gitterverzerrung eines einzelnen N-Atoms in GaAs erklärt werden. Da die Verspannungsenergie für N-N-Paare in <110>-Richtungen um 0.48eV höher ist als zwei separierte N-Atome in GaAs sollte eine solche Konfiguration während des

Wachstums nicht bevorzugt sein. Dahingegen zeigen N-N-Paare die in <100>-Richtungen ausgerichtet sind, eine Abnahme der Verspannungsenergie um 0.1eV. Die Verspannungsenergie wird umso kleiner, je länger dieses kettenartige Anordnen des Stickstoffs ist. Die kolumnaren Verspannungsfelder, welche die Tendenz haben, in Wachstumsrichtung zu entstehen und welche sowohl in Ga(NAs) als auch in (GaIn)(NAs) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gefunden wurden, können so dem kettenartigen Ordnen von N während des epitaktischen Wachstums zugeordnet werden.

Da diese Verspannungsfelder die elektronischen Eigenchaften der untersuchten Materialsysteme stark beeinflussen können, wurde nach Möglichkeiten gesucht, diese Felder wieder aufzulösen. Nach einem thermischen Ausheizschritt nach vollendetem Wachstum der Schicht wurden keinerlei Verspannungsfelder mehr im quaternären (GaIn)(NAs) detektiert. VFF-Berechnungen belegen, dass die Verspannungsenergie des Kristalls stark von der Nachbarschaft des N abhängt. Die Energie ist am größten, wenn dieser sich in einer Ga_4In_0-Umgebung und am geringsten wenn er sich in einer Ga_0In_4-Umgebung befindet. Durch den Wechsel von N in eine In-reiche Umgebung baut der Kristall die Verspannung also so weit ab, dass das kettenartige Ordnen von N, welches die inhomogenen Verspannungsfelder induziert, experimentell nicht mehr beobachtet wird. Dieses Ergebnis bestätigt weiterhin das Modell, dass N während des Ausheizens über As-Leerstellen in eine In-reiche Umgebung wechselt, was so zu einer Blauverschiebung der Emissionswellenlänge im quaternären Material führt [73]. Dies erklärt auch, warum die Verspannungsfelder nach dem Ausheizen verstärkt im ternären Ga(NAs) zu finden sind. Ohne die Anwesenheit von In ist das kettenartige Ordnen des N in <100>-Richtungen in diesem Materialsystem energetisch präferiert.

Um dieses strukturelle Verhalten von N auf mikroskopischer Skala modellieren zu können, wurde hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie in Verbindung mit dem von Rosenauer [21] entwickelten Auswerteverfahren CELFA eingesetzt. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung von Halbleiterheterostrukturen auf atomarer Skala zu messen. Mit Hilfe einer Zweistrahlbedingung, bei welcher der chemisch sensitive (002)-Reflex mit dem ungebeugten (000)-Reflex zur Interferenz gebracht wird, ist es möglich die chemischen Komposition mit hoher Ortsauflösung zu bestimmen. Die Auswertungen des ternären Ga(NAs) und des quaternären (GaIn)(NAs) ergaben, dass es nach dem thermischen Ausheizen im ternären Material zu einer N-Anreicherung lateral in (100)-Richtung kommt, was zeigt, dass die N-Ketten nach dem Ausheizen nicht bevorzugt in Wachstumsrichtung ordnen, sondern jede <100>-Richtung möglich ist. Dahingegen zeigte das quaternäre Materialsystem so gut wie keinerlei Veränderung der N-Verteilung vor und nach dem Ausheizen. Der Grund ist das vorhandene Indium im Material. Für den Stickstoff gibt es in (GaIn)(NAs) stabilere Konfigurationen als das Ordnen in N-Ketten. Durch das vorhandene In kommt es zu keiner weiteren Kettenbildung nach dem Ausheizen, sondern lediglich zu einem Platzwechsel des Stickstoffs in der nächsten Nachbarschaft zu

einer In-reichen Umgebung. Da Solarzellenmaterial weit weniger In beinhaltet als Lasermaterial ist es noch nicht gelungen die kolumnaren Verspannungsfelder im Solarzellenmaterial gänzlich aufzulösen. Alles in allem konnten die zuvor gefundenen inhomogenen Verspannungsfeldern den N-Anreicherungen im ternären Ga(NAs) zugeordnet werden.

Bei der quantifizierten Auswertung mit dem CELFA-Verfahren wurden Strukturfaktoren benutzt, welche von Doyle und Turner [80] in der Näherung isolierter Atome mittels Hartree-Fock Rechnungen bestimmt wurden. Diese Näherung bewirkt eine Überschätzung des In-Gehaltes in (GaIn)As und (GaIn)(NAs) und eine Unterschätzung des N-Gehaltes in Ga(NAs) und (GaIn)(NAs). Der Grund ist das Nichbeachten der realen Elektronenverteilung im Festkörper, wie es in der Näherung isolierter Atome der Fall ist und das Vernachlässigen der lokalen Atomanordnung. Werden bei der Bestimmung der Strukturfaktoren für Ga(NAs) die lokalen Verschiebungen der Atome (*static atomic displacements*) in Betracht gezogen, die durch den Einfluss von N eine Änderung der jeweiligen Atompositionen bewirken, so ergibt sich durch diese Änderung ein erheblicher Einfluss auf die Intensität des chemisch sensitiven (002)-Reflexes. Ein einzelnes N-Atom in einer GaAs Matrix bewirkt demnach eine so große Änderung der lokalen Verschiebung, dass das Gitter nicht mehr ideal tetragonal verzerrt ist und so eine unterschiedliche lokale Symmetrie aufweist. Das Ergebnis ist eine Untereinschätzung des N-Gehaltes von fast 100% im Vergleich zu den mit HRXRD ermittelten Werten für Ga(NAs) mit einem N-Gehalt bis 9.6%. VFF-Berechnungen, welche bei der Bestimmung der Strukturfaktoren die lokalen Verschiebungen der Atome mitberücksichtigten, ergaben eine exzellente Übereinstimmung der TEM und HRXRD Daten.

Im quaternären (GaIn)(NAs) bedeutet die Tatsache, dass der Kristall nach dem thermischen Ausheizen eher $InN + GaAs-$artig als $GaN + InAs-$artig ist, ebenfalls eine Änderung der Strukturfaktoren. Vergleiche von VFF-Berechnungen mit den Intensitätsprofilen von experimentell ermittelten (002)-Dunkelfeldprofilen zeigten eine Änderung der Intensität des chemisch sensitiven (002)-Reflexes und unterstrichen somit dieses Ergebnis für das quaternäre (GaIn)(NAs)-Materialsystem.

Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Arbeiten und Ergebnisse werfen eine Reihe von Fragen auf, welche durch weitere Experimente in Zukunft geklärt werden könnten. Gänzlich unverstanden ist bis dato der strukturelle Phasenübergang des quaternären (GaIn)(NAs) und ternären Ga(NAs), dem das Materialsystem unterliegt, wenn ein kritischer N-Gehalt überschritten wird. Dieser Phasenübergang zeigt sich durch ein Umordnen der Quantumwellstruktur mit Bereichen, welche teilweise doppelt so dick wie ursprünglich und teilweise ganz verschwunden sind. Ein möglicher Erklärungsansatz wäre, dass die in dieser Arbeit vorgestellten inhomogenen Verspannungsfelder bei einem kritischen N-Gehalt so eng zusammenrücken, dass der Kristall lokal zu stark verzerrt wird und es somit

zu dem beobachteten strukturellen Phasenübergang kommt.

Weiter spielt das Auflösen der Verspannungsfelder im Hinblick auf mögliche Bauelementanwendungen eine wichtige Rolle. Falls diese Felder für die extrem kurzreichweitigen Minoritäts-Ladungsträger-Diffusionslängen der Elektronen im Materialsystem (GaIn)(NAs) verantwortlich sind, würde deren Auflösen durch Ausheizprozesse einen immensen Einfluss auf die Transporteigenschaften des Materialsystems nehmen. Dafür müssten die Ausheizbedingenen für die jeweiligen Materialsysteme angepasst werden, da die jeweilige In- und N-Konzentration darüber entscheidet, inwieweit überhaupt in ausreichendem Maße As↔N Platzwechsel stattfinden können,um die detektierten kolumnaren Verspannungsfelder und damit die N-Ketten aufzulösen.

Die hier dargestellte Methoden, welche durch die Kombination der chemisch- und strukturell-sensitiven Reflexe in TEM Dunkelfeldtechnik ein recht einfaches Verfahren zur Nano-Material-Analyse darstellt, kann darüberhinaus unter anderem auf GaP-basierende Materialsysteme angewendet werden. Erste Untersuchungen an GaP-basierendem (GaIn)(NP) zeigen, dass N-induzierte Verspannungsfelder dort erheblich weniger als in (GaIn)(NAs) zu finden sind und vermehrt auftreten, wenn As dem System zugeführt wird [79]. Inwiefern hier dieses Verhalten durch beispielsweise eine unterschiedliche Oberflächenrekonstruktion während des Wachstums zu begründen ist, allerdings durch die Anwesenheit von Phosphor, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen.

Eine absolute Quantifizierung der Zusammensetzung des quaternären Materialsystems (GaIn)(NAs) wird in Zukunft möglich sein, wenn man von den anfänglichen Annahmen eines virtuellen, lokal unverzerrten Kristalls und einer Elektronenverteilung basierend auf dem Modell von Doyle und Turner übergeht zur Einführung von lokalen Verschiebungen der Atome und einer realistischen Elektronenverteilung des jeweiligen Materialsystems. Dies bedeutet letztendlich für eine quaternäre Halbleiter-Heterostruktur einen immensen Rechenaufwand, da für alle Zusammensetzungs- und Bindungskombinationen die Strukturfaktoren neu berechnet werden müssten. Über die in dieser Arbeit vorgestellte verfeinerten Strukturfaktorberechnungen wurde allerdings eine gute Basis für die quantitative Analyse dieses sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die technische Anwendung sehr interessanten Materialsystems gelegt.

Anhang A

Strukturelle Untersuchung innerer Grenzflächen mit Hilfe des AFM

Um innere Grenzflächen von Heterostrukturen mit Hilfe des AFM untersuchen zu können, wurde eine neuartige Methode eingesetzt, welche die nasschemische Präparation einer inneren Grenzfläche mit der darauffolgenden Untersuchung der freigelegten Fläche mit Hilfe des AFM ermöglicht. Die einzelnen Arbeitsschritte sind in Abbildung A.1 schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Schicht wird mit AlAs unter den Wachstumsbedingungen für das Material direkt überwachsen und seine Morphologie quasi eingefroren. Um eine Oxidation der AlAs-Schicht zu vermeiden, wird diese anschließend mit einer dünnen (10nm) GaAs-Schicht überwachsen. Werden diese Materialien mittels hochselektiver Ätzen, welche nur das abdeckende Material, nicht aber die zu untersuchende Schicht entfernt, benutzt, so kann die zu charakterisierende innere Grenzfläche dieser Schicht, welche dann zur Oberfläche geworden ist, mittels des AFM untersucht werden. Das bedeutet, dass eine Charakterisierung gemäß der in Kapitel 3.2.1 angegebenen Auflösungsgrenzen, also mit atomarer Höhenauflösung und einer lateralen Auflösung von 10 - 20nm möglich ist. Als Ätzlösungen wurden zum Einen zum Entfernen des GaAs eine H_2O_2-Lösung (31%) benutzt, deren pH-Wert mit NH_3-Lösung auf $7,0 \pm 0,1$ eingestellt wurde und zum Anderen wurde zum Entfernen des AlAs wässrige Flusssäure (HF) (1,5%) verwendet. Die Funktionalität dieser Methode wurde an verschiedenen Aluminium-/Gallium-basierenden Materialsystemen erfolgreich nachgewiesen. Hier beruht die Selektivität der Methode auf dem unterschiedlichen Ätzverhalten von Al-haltigen Arseniden im Vergleich zu Ga-, bzw. In-haltigen Arseniden[1]. Die ausführlichen Darstellungen für das Freilegen innerer GaAs-, (GaIn)As- und (AlGa)As-Grenzflächen sind in [93] und [92] zu finden.

[1] Bei Phosphor-/Arsen-basierenden Materialsystemen beruht die Selektivität auf dem unterschiedlichen Ätzverhalten der Gruppe-V-Komponenten, während Ga oder In keinen Einfluss auf den Ätzprozess haben [91], [92].

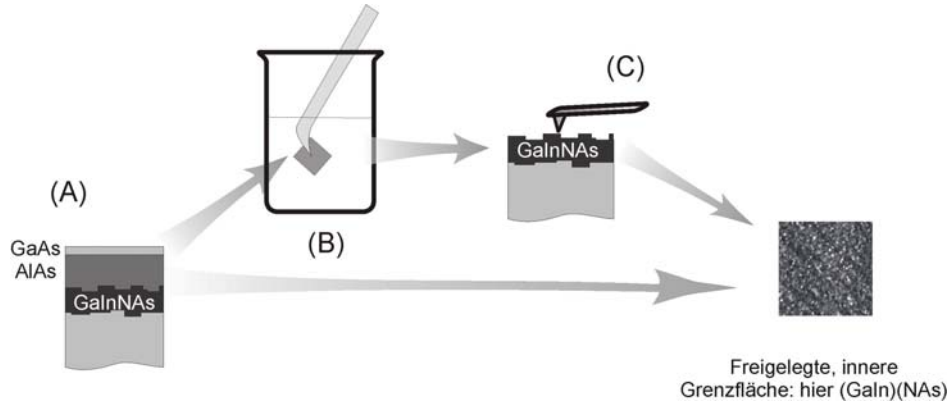

Abbildung A.1: Die einzelnen Arbeitsschritte zum Freilegen innerer Grenzflächen von III/V-Halbleiterheterostrukturen. (A) Überwachsen der freizulegenden Schicht im Reaktor, (B) Selektives Ätzen und Freilegen der Schicht, (C) Charakterisierung der zur Oberfläche gewordenen inneren Grenzflächen mit Hilfe des AFM.

Die Erweiterung der Methode auf das quaternäre (GaIn)(NAs) findet man in [42] und [86].

Literaturverzeichnis

[1] Bergmann-Schäfer: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 Festkörper,* de Gruyter 1992

[2] Yu, P.Y., Cardona, M., *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996

[3] L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, **5**,(1921), S.17-26

[4] Prost, W., *Technologie der III/V-Halbleiter*, Springer Verlag 1997

[5] Stringfellow, G.B., *Organometallic Vapor-Phase-Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press 1999

[6] Lars Gottwald, K. Pierz, F. J. Ahlers, and E. O. Göbel, S. Nau, T. Torunski, and W. Stolz: *Correlation of the physical properties and the interface morphology of AlGaAs/GaAs heterostructures*, J. Appl. Physics, Vol **94**, Number 4, p 2464 (2003)

[7] Lars Gottwaldt, Physikalisch-Technische Bundesanstalt und Philipps-Universität Marburg, *Dissertation* (2002)

[8] E. Bauer, *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen, Zeitschrift für Kristallographie*, **110**, (1958),372

[9] E. Bauer und J. H. van der Merwe, *Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to supperlattice*, Phys. Rev. B, **33**, (1986), 3657

[10] M.Vollmer und A.Weber, *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, Zeitschrift f. Phys. Chemie, **119**, (1926) , 277

[11] I.N.Stranski und L.von Krastanow, *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*, Sitzungsber.Akad.Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl IIb,**146**, (1937),797

[12] Swalin,R.A., *Thermodynamics of solids*, Wiley-Interscience Publication, New York 1972

[13] Stringfellow, G.B., *Miscibility gaps and spinodal decomposition in III/V-quaternary alloys of type* $A_xB_yC_{1-x-y}D$, J.Appl.Physics, **54** (1),(1983),S.404-409

[14] Cremoux de,B., Hirtz, P., Ricciardi,J., *On the presence of a solid immiscibility domain in the GaInAsP phase diagram*, Inst.Phys.Conf.Ser., **56**,(1980),S.115-124

[15] Schlenker D., Miyamoto T.,Pan Z.,Koyama F.,Iga K., J. Crystal Growth, **196**,(1999),67

[16] Blakemore J.S.,J.Appl.Physics,**53**,(1982),R123

[17] Kim K.,Lambrecht W.R.L., Segall B., Phys.Rev.B,**53**,(1996),16310

[18] Gerlich D.,J.Appl.Physics,**34**,(1963),2915

[19] R. Bierwolf, J.Hohenstein, F.Phillipp,O.Brandt,G.E.Crook und K.H.Ploog, *Direct measurement of local lattice distortions in strained layer structures by HREM*, Ultramicroscopy,**49**,(1993),273

[20] A.Rosenauer, U.Fischer, D.Gerthsen und A.Förster, *Composition evaluation by lattice fringe analysis*, Ultramicroscopy,**72**,(1998),121

[21] A.Rosenauer, *Transmission electron Microscopy of semiconductor Nanostructures - An Analysis of Composition and Strain State*, (Heidelberg Springer) Springer Tracts in Modern Physics 182, 2003

[22] A.Rosenauer, S.Kaiser, T.Reisinger,J.Zweck, W.Gebhardt und D.Gerthsen, *Digital analysis of high resolution transmission electron microscopy lattice images*, Optik,**102** (2),(1996),63

[23] M.Schowalter, *Segregation in III-V Halbleiterheterostrukturen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TU),2003

[24] Bergmann-Schäfer: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik,* de Gruyter 1992

[25] David B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy-A Textbook for Materials Science*, Plenum Press New York and London, 1996

[26] L.Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, (Heidelberg Springer) Springer Series in Optical Sciense 36, 1993

[27] C. Agert, *Metallorganische Gasphasenepitaxie von (GaIn)(PAs) mit den Gruppe-V-Quellen TBAs und TBP*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1998

[28] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R.Oldenburg Verlag München Wien, 1989

[29] H. X. Gao and L.-M. Peng, *Parameterization of the temperature dependence of the Debye-Waller factors,* Acta Cryst. **A55**,(1999), 926-932

[30] John S. Reid, *Debye-Waller Factors of Zinc-Blende-Structure Materials- A Lattice Dynamical Comparison*, Acta Cryst. **A39**,(1983), 1–13

[31] J. Stahn, M. Möhle and U. Pietsch, *Comparison of Experimental and Theoretical Structure Amplitudes and Valence Charge Denstities of GaAs*, Acta Cryst. **A54**,(1998), 231-239

[32] P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D.W. Pashley, M.J.Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Robert E. Krieger Publishing Co. Inc.,Malabar, Florida , 1977

[33] John M. Cowley, *Diffraction Physics 2*, Reviewed Edition, Amsterdam 1990

[34] H. A. Bethe, Annalen der Physik, **87**,(1928),55

[35] F.Ernst and M.Rühle, *High Resolution Imaging and Spectrometry of Materials (Chapter 3)*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003

[36] *Multi Mode Scanning Probe Microscope Instruction Manual / Command Reference Manual V 4.11*, Digital Instruments Inc., Santa Barbara, USA (Veeco), 1996

[37] P. Stadlmann, *EMS-A software package for electron diffraction analysis and HRTEM image simulation in material sciences*, Ultramicroscopy, **21**, (1987), 131

[38] F. Lelarge, O. Dehaese, E. Kapon, C. Priester, *Strain relaxation at cleaved surfaces studied by Atomic Force Microscopy*, Appl.Phys.A, **69**, (1999), 347-351

[39] F. Lelarge, C. Priester, C. Constntin, A. Rudra, K. Leifer, E. Kapon, *Strain mapping of V-groove InGaAs/GaAs strained quantum wires using cross sectional Atomic Force Microscopy*, Appl. Surface Science, **166**, (2000), 290-294

[40] F. Reinhardt, B. Dwir, E. Kapon, *Oxidation of GaAs/AlGaAs heterostructures studied by atomic force microscopy in air*, Appl. Phys. Letters, **68** (22), (1996), 3168-3170

[41] K. Momose, H. Yonezu, Y. Fujimoto, K. Ojima, Y. Furukawa, A. Utsum and K. Aiki, Hardening effect of $GaP_{1-x}N_x$ and $GaAs_{1-x}N_x$ Alloys by adding Nitrogen atoms, Jpn. J. of Appl. Phys., **41**, (2002), 7301-7306

[42] T. Torunski, *Strukturelle Untersuchung innerer Grenzflächen im metastabilen Materialsystem (GaIn)(NAs)*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2001

[43] Ansys-Simulationspaket

[44] Osamu Ueda, *Reliability and degradation of III-V optical devices*, Artech House Inc. Boston London, 1996

[45] M. Hermann, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxie*, 2. Auflage Springer-Verlag, 1996

[46] K. Ploog, *Mikroskopische Strukturierung von Festkörpern durch Molekularstrahl-Epitaxie-ortsaufgelöste Materialsynthese*, Angewandte Chemie, **100**, (1988), S.611-639

[47] J. Koch, *Epitaxie metastabiler III-NAs/NP Mischkristallsysteme und Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2002

[48] F. Höhnsdorf, *Herstellung und Untersuchung von (GaIn)(NAs)/GaAs-Halbleiterstrukturen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2000

[49] V. Fock, Zeitschrift der Physik, **62**, (1930), S. 795-805

[50] W. Kohn, L.J.Sham, Phys. Rev., **137** (6A), (1965), S. 1697-1705

[51] M. Born, R. Oppenheimer, Annalen der Physik, **84**, (1927), 457-484

[52] P. N. Keating, *Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure*, Phys. Rev., **145** (2), (1965), S.637-645

[53] R. M. Martin, *Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors*, Phys. Rev. B, **1** (10), (1970), S.4005-4011

[54] F. Grosse, J. Neugebauer, *Limits and accuracy of valence force models for $In_xGa_{1-x}N$ alloys*, Phys. Rev. B, **63**, (2001), 085207

[55] O.Rubel, K.Volz, T.Torunski, S.D.Baranovskii, F.Grosse, W.Stolz, *Columnar [001]-oriented nitrogen order in -Ga(NAs) and (GaIn)(NAs) alloys*, Appl. Phys. Letters, **85**, (2004), 5908

[56] Y. A. Burenkov, Y. M. Burdukov, S. Y. Davidov and S. P. Nikanorov, Sov. Phys. Solid State, **15**, (1973), 1175

[57] Y. A. Burenkov, S. Y. Davidov and S. P. Nikanorov, Sov. Phys. Solid State, **17**, (1975), 1446

[58] W. A. Harrison, *Electronic structure and properties of solids*, Dover, 1989

[59] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius, K. Urban, Ultramicroscopy, **64**, (1998), 167

[60] W. O. Saxton, *Object Reconstruction in Computer Techniques for imabe processing in Electron Microscopy*, (Ed. L. Marton), Academic Press New York, (1978), 236

[61] D. van Dyck, W. M. J. Coene, *A new procedure for wave reconstruction in high resolution electron microscopy*, Optik, **77**, (1987), 125

[62] D. van Dyck, M. Op de Beek, W. M. J. Coene, *A new approach to object wave reconstruction in electron microscopy*, Optik, **93**, (1993), 103

[63] A. Ourmazd, W. T. Tsang, J. A. Rentschler, D. W. Taylor, Appl. Physics Lett., **50** (20), (1987), 1417

[64] A. Ourmazd, F. H. Baumann, M. Bode, Y. Kim, Ultramiccroscopy, **34**, (1990), 237

[65] K. Volz, T. Torunski, W. Stolz, *Detection of nm-sized Strain Fields in (GaIn)(NAs) Alloys by Specific Dark Field TEM Imaging*, J. Appl. Phys. **97** (1), (2005), 014306

[66] M. Albrecht, V. Grillo, T. Remmele, H. P. Strunk, A. Yu Egorov, Gh. Dumitras, H. Riechert, A. Kaschner, R. Heitz, A. Hoffmann, Appl. Phys. Lett., **81**, (2002), 2719

[67] O. Forster, *Analysis 1 (4.Auflage)*, Vieweg Braunschweig, 1992

[68] H. A. McKay, R. M. Feenstra, T. Schmidtling, and U. W. Pohl, *Arrangement of nitrogen atoms in GaAsN alloys determined by scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett., **77**, (2001), 82

[69] S. B. Zhang and Alex Zunger, Surface-reconstruction-enhanced solubility of N, P, As, and Sb in III-V semiconductors, Appl. Phys. Lett., **71**, (1997), 677

[70] P. R. C. Kent and Alex Zunger, *Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys*, Phys. Rev. B, **64**, (2001), 115208

[71] K. Volz, A. Hasse, A. Schaper, TE. Weirich, F. Höhnsdorf, J. Koch, W. Stolz, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **618**, (2000), 291

[72] J. Koch, *Herstellung von (GaIn)(NAs) mit neuartigen Gruppe-V-Quellen und Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1999

[73] P. J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrodt, A. M. Kamal Saadi, A. Lindsay, and E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B, **64**, (2001), 121203(R)

[74] H. Grüning, *Stickstoffinduzierte Bandbildung in den metastabilen Halbleitersystemen Ga(N,As) und (Ga,In)(N,As)*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2004

[75] S. R. Kurtz, A. A. Allermann, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas, B. E. Hammons, Appl. Phys. Lett., **74** (5), (1999), 729

[76] S. Schaefer, *Untersuchung zur Veränderung der Bandstruktur metastabiler (Ga,In)(N,As)-Heterostrukturen unter thermischen Ausheizprozessen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2001

[77] K. Kim, W. R. Lambrecht, and S. Segall, Phys. Rev. B, **53**, (1996), 16310

[78] A. Chakrabarti and K. Kunc, Phys. Rev. B, **70**, (2004), 085313

[79] B. Kunert, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2005

[80] P. Doyle and P. Turner, *Relativistic Hartree-Fock X-Ray and electron Scattering Factors*, Acta Cryst. A, **24**, (1968), 390

[81] J. Cagnon, P. A. Buffat, P. A. Stadelmann and K. Leifer, *Quantitative (200) darkfield imaging of InGaAs/GaAs layers; measurement of chemical composition and strain effects*, Inst. Phys. Conf. Ser., **169**, (2002), 37

[82] F. Glas, *The effect of the static atomic displacement on the structure factor of low intensity reflections in III/V alloys*, Inst. Phys. Ser., **180**, (2003), 191

[83] M. Schowalter, A. Rosenauer, D. Gerthsen, R. Sellin, D. Bimberg, Proc. Microsc. Microanal., **9** (3), (2003), 234

[84] A. Rosenauer, M. Schowalter, F. Glas, D. Laemon, *submitted*

[85] K. Volz, O. Rubel, T. Torunski, S. D. Baranovskii, W. Stolz, *Nanoanalytical Quantification of the Nitrogen Content in Ga(NAs)/GaAs by using Transmission Electron Microscopy in Combination with Refined Structure Factor Calculation*, *submitte*d

[86] S. Nau, *Struktur innerer Grenzflächen von (GaIn)(NAs)-Heterostrukturen und Eigenschaften von (GaIn)(NAs)-Laserdioden*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2004

[87] F. Glas, *The effect of the static atomic displacements on the structure factors of weak reflections in cubic semiconductor alloys*, Phil. Mag., **84** (20), (2004), 2055

[88] F. Glas, *Evaluation of Advanced Semiconductors Materials by Electron Microscopy*, NATO Adv. Study. Inst. Ser.B, **203**, (1989), 217

[89] J.-M. Chauveau, A. Trampert, K. H. Ploog, E. Tournié, *Nanoscale analysis of the In and N spatial redistributions upon annealing of GaInNAs quantum wells*, Appl. Phys. Lett., **84** (14), (2004), 2503

[90] D.Litvinov, D.Gerthsen, A.Rosenauer, Ph. Gilet, L. Grenouillet, *Measurement of nitrogen-concentration profile in GaInNAs/GaAs heterostructures by quantitative HRTEM, submitted*

[91] R. Rettich, *Untersuchung struktureller Unordnung in Halbleiterheterostrukturen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1998

[92] G. Bernatz, *Struktur innerer Grenzflächen von Halbleiter-Heterostrukturen und ihre Auswirkung auf optische Eigenschaften*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2000

[93] S. Nau, *Entwicklung und Anwendung einer neuartigen Methode zur strukturellen Untersuchung GaAs-basierender epitaktischer Heterostrukturen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1999

[94] Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. de Gryter Berlin, New York, 1985

[95] F. Grosse, M. F. Gyure, *Ab initio based modeling of III-V semiconductor surfaces: Thermodynamic equilibrium and growth kinetics on atomic scales*, Phys. Rev. B **66**,(2002), 075320

[96] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*, 5.Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1999

[97] P. W. Hawkes, E. Kasper: *Principles of Electron Optics Vol. 3 Wave Optics*, Academic Press, 1996

Danksagung

An dieser Stelle soll allen gedankt sein, die maßgeblich am Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Dr. habil. Wolfgang Stolz für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, der interessanten Aufgabenstellung und seiner steten Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Peter Thomas für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Florian Gebhardt und Herrn Prof. Dr. Peter Thomas stellvertretend für das europäische Graduiertenkolleg "*Electron-Electron Interaction in Solids*", welchem ich auf Grund der finanziellen Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet bin.

Frau Dr. Kerstin Volz für ihre Betreuung auf elektronenmikroskopischer Seite, die Einweisung in die Welt der Elektronenmikroskopie, ihre Hilfe, in all der Zeit den Überblick nicht zu verlieren, die Anregung vieler Ideen und das damit verbundene Voranbringen der Arbeit.

Herrn Dr. Oleg Rubel für die Berechnungen der Finiten Element Simulationen, den Valence Force Field-Berechnungen für atomistische Modelle und den Berechnungen für die verfeinerte Strukturfaktorberechnung.

Herrn Prof. Dr. Andreas Rosenauer und Herrn Dr. Marco Schowalter für die Einweisung und Bereitstellung der DALI-Software und die interessanten Diskussionen in Karlsruhe und Antwerpen über die quantitative Analyse von HRTEM-Bildern.

Frau Prof. Dr. Dagmar Gerthsen für die Möglichkeit, Messungen am TEM am Institut für Elektronenmikroskopie an der TU Karlsruhe vornehmen lassen zu können.

Herrn Dr. Peer Kruse für den theoretischen Background hinter der Auswertesoftware DALI, die vielen Stunden der Messungen am TEM in Karlsruhe und die Zeit, die er dafür für mich geopfert hat.

Frau Bernardette Kunert für das Wachsen und Bereitstellen der in dieser Arbeit charakterisierten Halbleiter-Schichtsysteme und die gute Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. Siegfried Nau, meinem Diplombetreuer, für die Zusammenarbeit in

dieser Zeit und die vielen Diskussionen über innere Grenzflächen.

Herrn Michael Hellwig für das Implementieren des ein oder anderen Programms in Linux und die technische Betreuung des TEM.

Herrn Thomas Ochs und Herrn Stefan Reinhardt für die technische Unterstützung bei den anderen Apparaturen vor allem des Raster-Elektronenmikroskops, des AFM und der PIPS.

Herrn Dr. Michael Lampalzer und Herrn Michael Pokoj für die Hilfe bei Computerfragen.

Für das Korrekturlesen seien ganz besonders gedankt: Frau Juliane Torunski und Frau Dr. Kerstin Volz.

Dem gesamten WZMW-Team gebührt Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre. In alphabetischer Reihenfolge (inkl. Ehemalige): Celina Diebel, Dr. Lars Gottwald, Dr. Falko Höhnsdorf, Bernardette Kunert, Dr. Jörg Koch, Rüdiger Kesting, David Lackner, Dr. Michael Lampalzer, Simone Leu, Heidi Metzdorf, Dr. Siegfried Nau, Igor Nemeth, Stefan Oberhoff, Thomas Ochs, Michael Pokoj, Dr. Arun Ramakrishnan, Stefan Reinhardt, Dr. Oleg Rubel, Stefan Schäfer, Dr. Wolfgang Stolz, Dr. Kerstin Volz.

Meiner Lauf- und Marathongruppe aus dem MOVE, die für den sportlichen Ausgleich gesorgt haben: Bernd, Dirk, Ole und Richard

Meinen Freunden, die maßgeblich für meine Beruhigung, gerade in den kritischen Prüfungszeiten, sorgten: Olli, Thorsten, Matthias, Tanja, Markus, Lidia, Didi, Carsten, Pipe, Bianca, Doby, Kalli, Murx, Mareike, Henning, Otti, Hardy, Anke, Tania, Sandra, Silvia und alle, die ich vergessen haben sollte.

Meiner Freundin Martina dafür, dass sie immer für mich da ist, wenn ich sie brauche, für die schöne Zeit, die ich mit ihr zusammen verbringen darf und für ihren Beistand, der sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern Juliane und Alfred und meinem Bruder Sebastian, die durch ihre finanzielle und moralische Unterstützung überhaupt erst den Weg ermöglicht haben, den ich eingeschlagen habe.

Lebenslauf

19.11.1974	geboren in Marburg
1994	Abitur
10/1995 - 08/2001	Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
05/1998	Vordiplom
08/1999 - 10/1999	Betriebspraktikum bei der Robert Bosch GmbH (K8/STZ1) in Reutlingen
08/2001	Physik-Diplom, Titel der Arbeit: "*Strukturelle Untersuchung innerer Grenzflächen im metastabilen Materialsystem (GaIn)(NAs)*"
09/2001 - 07/2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg
01/2003	Auslandsaufenthalt in Belgien zur Teilnahme an der Weiterbildung "*Advanced School on Transmission-Electron-Microscopy*"
09/2001 - 06/2002	Kollegiat des Graduiertenkollegs "*Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter*", Philipps-Universität Marburg
07/2002 - 2005	Kollegiat des europäischen Graduiertenkollegs "*Electron-Electron Interaction in Solids*", Philipps-Universität Marburg
seit 08/2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg