1 Einleitung

Die technologische Bedeutung des quaternären Halbleitermaterialsystems $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ zur Herstellung von einer Vielzahl elektronischer und optoelektronischer Bauelemente wie z.B. Laserdioden, LEDs (engl.: Light Emitting Diode), Photodioden, Feldeffekttransistoren oder Modulatoren hat in den vergangenen Jahren stark zugenommen [1], [2], [3]. Das besondere Interesse am Materialsystem $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ (die Indizes x und y geben hier die relativen Konzentrationen der Elemente aus der III. bzw. V. Hauptgruppe des Periodensystems an) ist in der Tatsache zu sehen, dass über die Wahl der chemischen Zusammensetzung der Bandabstand E_g des Halbleitermaterials gezielt einstellbar ist und sich die Gitterkonstante unabhängig vom Bandabstand wählen lässt [4]. Als Substratmaterial bieten sich insbesondere InP und GaAs an, da sich $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ über einen weiten Kompositionsbereich gitterangepasst auf InP und GaAs aufwachsen lässt. Das $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$/InP-System erreicht dabei mögliche Bandabstände von 1,35 eV (0,92 µm) bis zu 0,75 eV (1,65 µm) [5]. Diese Bandabstände umfassen den Wellenlängenbereich, der für die moderne optische Nachrichtentechnik von Interesse ist. Bei $\lambda = 1{,}3\,\mu m$ liegt der Dispersionsnulldurchgang und bei $\lambda = 1{,}55\,\mu m$ besitzt eine optische Glasfaser ihr absolutes Absorptionsminimum [6]. Das $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$/GaAs-System hingegen ist z.B. für die Herstellung von kurzwelligen Laserdioden für die optische Speicherung interessant [7].

Die Realisierung dieser Bauelemente erfolgt mittels Halbleiter-Heterostrukturen (aneinander grenzende, dünne Schichtsysteme aus unterschiedlichen Halbleitern mit gleichem Kristallaufbau, jedoch verschiedenen Bandabständen) und Übergittern (periodisch wiederholt gewachsene Heteroschichten). Mit Hilfe der metallorganischen Gasphasenepitaxie oder der Molekularstrahlepitaxie können solche extrem dünnen Schichten Atomlage für Atomlage kontrolliert abgeschieden werden.

Die Abscheidung von qualitativ hochwertigen quaternären $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Heteroschichten ist durch die Existenz der sogenannten Mischungslücke, die in theoretischen Arbeiten von Stringfellow [8], Onabe [9] und de Cremoux [10] vorhergesagt wird, problematisch, da sich technologisch relevante Zusammensetzungen innerhalb dieser Mischungslücke befinden. Unter dem Begriff Mischungslücke versteht man, dass in einem Materialsystem bei bestimmten Zusammensetzungen der im Materialsystem vorhandenen Elemente in Abhängigkeit von der Temperatur die homogene Mischkristallphase instabil wird und in zwei

stabile Phasen unterschiedlicher Zusammensetzungen zerfällt. Dieser Prozess wird auch als Entmischung oder Phasenseparation bezeichnet.

Außerdem können z.B. nach Mahajan [11] Ordnungseffekte auftreten. Als Ordnungseffekt bezeichnet man die Umordnung der Atome zweier oder mehrerer Elemente eines Materialsystems aus einer Mischkristallphase mit statistisch regelloser Atomverteilung in die gleiche Mischkristallphase mit geordneter Atomverteilung. Im geordneten Zustand nehmen die Atome zweier oder mehrerer Elemente ganz bestimmte Gitterplätze ein. Es bilden sich dadurch Untergitter für bestimmte Elemente, die zu einer Überstruktur führen.

Diese örtlichen periodischen oder auch nichtperiodischen Variationen der Materialparameter führen zu unkontrollierbaren Materialeigenschaften im atomaren Bereich und verhindern eine gezielte Materialzüchtung. Die Bauelemente werden aufgrund dieser in den nur wenige Nanometer dicken Schichten auftretenden Entmischungseffekte in ihrer Qualität und Leistungsfähigkeit beeinträchtigt und in ihrer Anwendbarkeit begrenzt.

Da diese örtlichen Variationen der Materialparameter im Nanometerbereich und darunter zu erwarten sind, sind für deren Nachweis Charakterisierungsmethoden mit hoher Nachweisempfindlichkeit und gleichzeitig höchster Ortsauflösung erforderlich, die eine direkte, unabhängige Untersuchung von Schlüsselparametern wie Schichtdicke, chemischer Zusammensetzung und Kristallstruktur erlauben.

Das Raster-Transmissionselektronenmikroskop (RTEM) ist für eine solche ortsaufgelöste Materialanalyse prädestiniert, da es abbildende und analytische Messverfahren mit höchster Ortsauflösung miteinander vereinigt. Als Abbildungstechniken stehen dabei die Hellfeldabbildung, die zur Lokalisierung von strukturellen Defekten im Kristall dient, und die Ordnungszahlkontrastabbildung, welche qualitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung erlaubt, zur Verfügung. Die Ordnungszahlkontrastabbildung mit atomarer Auflösung, die sogenannte Hochauflösungs-Ordnungszahlkontrastabbildung, ist erst seit dem Jahr 1988 bekannt [12].

Bisher wurden zur Abbildung von Entmischungsphänomenen in ternären oder quaternären Halbleiter-Heterosystemen nur die konventionellen Abbildungstechniken der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), und zwar die Hellfeld- und die Dunkelfeldabbildung eingesetzt. Aufgrund der schwierigen Interpretation der TEM-Ergebnisse konnten jedoch kaum

Beiträge zu einem quantitativen Verständnis der Entmischung gewonnen werden. Eine Charakterisierung mit Hilfe der Ordnungszahlkontrastabbildung in Bezug auf Variationen der chemischen Zusammensetzung von Halbleiter-Heteroschichten und entsprechenden Entmischungsphänomenen steht noch völlig aus.

Für quantitative Untersuchungen stehen im vorhandenen RTEM-Messstand die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) und die Beugung im konvergenten Elektronenbündel (Convergent Beam Electron Diffraction, CBED) zur Verfügung. EELS erlaubt die Analyse der chemischen Zusammensetzung mit einer Ortsauflösung von ≤ 1 nm und einer Nachweisempfindlichkeit von ca. 1 at %. CBED ermöglicht bei einer Ortsauflösung von 1-2 nm die Untersuchung von lokalen Gitterverspannungen, die durch nichtperiodische Fluktuation der chemischen Zusammensetzung verursacht werden, mit einer Nachweisempfindlichkeit von $\Delta a / a \geq 10^{-3}$.
Sowohl die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie als auch die konvergente Elektronenbeugung wurden bislang nicht zur Untersuchung von Entmischungsphänomenen, die sich durch die Ausbildung von nicht streng periodischen Variationen der chemischen Zusammensetzung im nm-Maßstab ergeben, eingesetzt.

Insgesamt existieren keine aussagefähigen, systematischen TEM-Untersuchungen zu Entmischungsphänomenen in quaternären $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Heteroschichten. Diese Arbeit hat daher zum Ziel, die genannten RTEM-Messtechniken zur umfassenden, systematischen Charakterisierung von Entmischungsphänomenen einzusetzen.
Zur Unterstützung der Auswertung von Hochauflösungs-Ordnungszahlkontrastabbildungen mittels des Maximum-Entropie-Verfahrens, welches aus einem mit Fehlern behafteten Datensatz ein optimales Bild rekonstruiert, ist dazu zunächst die entsprechende Software und Rechnerkapazität verfügbar zu machen und deren Leistungsfähigkeit auszuloten.
Eine Untersuchung der Entmischungsphänomene soll sowohl an $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Einzelschichten als auch an $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Übergittern erfolgen. In Zusammenarbeit mit dem Epitaktiker sollen die beobachteten Entmischungsprozesse mit den Herstellungsparametern beim Epitaxieprozess korreliert werden, um damit die Prozessoptimierung und die Herstellung geeigneter Materialsysteme für optoelektronische Bauelemente zu ermöglichen.