3 Bisheriger Kenntnisstand

3.1 Ist-Stand bei der Charakterisierung von Entmischungs-phänomenen in $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Halbleiter-Heteroschichten

Die Verwendung des quaternären Verbindungshalbleiters $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ ist von besonderem technologischen Interesse, weil die Bandlücke und die Gitterkonstante des Materials über weite Kompositionsbereiche unabhängig voneinander einstellbar sind (vgl. Kapitel 2.3). Allerdings sagen theoretische Arbeiten im Falle von quaternären III-V-Halbleitern die Existenz einer thermodynamischen Mischungslücke voraus (siehe Kapitel 2.2) [8].

Seit etwa 20 Jahren werden experimentelle Arbeiten veröffentlicht, die sich mit dem Problem von Entmischungsvorgängen im Materialsystem $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ beschäftigen. Der Hauptteil dieser Arbeiten bezieht sich auf $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Proben, welche hauptsächlich mittels der Flüssigphasen-Epitaxie (engl.: Liquid Phase Epitaxy, LPE) oder in jüngerer Zeit mittels der Gas-Quellen-Molekularstrahl-Epitaxie (engl.: Gas Source Molecular Beam Epitaxy, GSMBE), einer Weiterentwicklung der konventionellen MBE, hergestellt worden sind [57], [58]. Durch die stetige Weiterentwicklung der MOVPE wurden in den letzten Jahren auch $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Heteroschichten mit diesem Epitaxieverfahren hergestellt [59]. Da im Gegensatz zur LPE der Prozess der MOVPE nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet, sind die Ergebnisse, die an mittels LPE hergestellten Proben erzielt wurden, nicht auf die mittels der MOVPE-Technologie hergestellten Halbleiter-Heteroschichten übertragbar. Des Weiteren variieren die Wachstumstemperaturen der $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Schichten in den vorliegenden Arbeiten sehr stark, so dass ein direkter Vergleich nicht sinnvoll erscheint, da die Temperatur wie in Kapitel 2.2 beschrieben einen direkten Einfluss auf die Ausdehnung der Mischungslücke hat (vgl. Bild 2.19).

Die $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Schichten wurden bis auf sehr wenige Ausnahmen ausschließlich auf InP-Substrat hergestellt. Für das Substratmaterial GaAs existieren nur vereinzelte, nicht systematische Untersuchungen. Um gitterangepasstes Wachstum auf InP zu erzielen, sind völlig andere Kompositionen erforderlich als bei GaAs. Berücksichtigt man die Lage der Komposition innerhalb der Mischungslücke, zeigt sich, dass ab einer bestimmten Temperatur die möglichen Kompositionen für das Substratmaterial InP vollständig im metastabilen

Bereich liegen, während sie beim Substratmaterial GaAs sowohl im metastabilen als auch im instabilen Bereich der Mischungslücke liegen können (siehe Bild 2.17). Daher können die auf der Basis des InP-Substrats erzielten Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Schichten, die auf GaAs aufgebracht wurden, übertragen werden.

Die Charakterisierung der $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Heterostrukturen erfolgte unabhängig von Epitaxieverfahren, Wachstumstemperatur und verwendetem Substratmaterial hauptsächlich mittels der Photolumineszenz (PL), der Röntgenbeugung (engl.: X-Ray Diffraction, XRD), und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die hier angegebene Reihenfolge ist auf das Auflösungsvermögen des jeweiligen Verfahrens bezogen, angefangen mit der schlechtesten Ortsauflösung.

Der Schwerpunkt aller Arbeiten lag in der Abbildung der Entmischungsvorgänge in $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ mittels der konventionellen Abbildungstechniken der TEM wie Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung. Es wurde vielfach von lateralen Kontrastmodulationen berichtet, die im Bereich von ca. 10 nm bis 100 nm lagen [60]. Aufgrund dieser geringen Abmessungen wird klar, dass die zuvor genannten Charakterisierungsverfahren PL und XRD, bei denen das zu analysierende Probenvolumen größer als 1 μm^3 ist, nur unzureichend für die Untersuchung von Entmischungsvorgängen geeignet sind. So kann z.B. das wiederholt genannte Auftreten eines stark verbreiterten PL-Peaks in einer $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Schicht lediglich als Indiz dafür gewertet werden, dass sich im untersuchten Probenvolumen die Kristallstruktur und bzw. oder die chemische Zusammensetzung verändert. Quantitative Aussagen sind jedoch nicht möglich.
Die mittels der TEM abgebildeten Kontrastvariationen deuten zwar auf örtliche Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung in quaternären Halbleiter-Heteroschichten hin, doch zeigen neuere Untersuchungen [61] eindeutig, dass die beobachteten Kontrastfluktuationen nicht zwingend auf Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung zurückgeführt werden können. Selbst chemisch homogene quaternäre Halbleiterschichten können solche Kontrastfluktuationen aufweisen, die auf die Variationen der Bindungslängen (engl.: static atomic displacements) in quaternären Halbleitern zurückzuführen sind [62]. Eine eindeutige Zuordnung auftretender Kontrastvariationen war deshalb bislang nicht möglich.

Es muss daher festgestellt werden, dass die konventionelle TEM bislang die eindeutige Charakterisierung von Entmischungsphänomenen in quaternären $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Hetero-

schichten nur bedingt zulässt und keine aussagekräftigen, systematischen Untersuchungen zu dieser Fragestellung existieren.
Die Charakterisierung der Entmischungseffekte erfordert analytische Verfahren mit großer Empfindlichkeit für die chemische Zusammensetzung und kristalline Güte (Defekte, Verspannungen, Ausbildung von Untergittern) bei gleichzeitig hoher lateraler Auflösung im Nanometerbereich.

Ein vielversprechender Ansatzpunkt für die hochortsaufgelöste Untersuchung sowohl periodischer als auch nichtperiodischer Variationen der chemischen Zusammensetzung ist der Einsatz der nur im RTEM möglichen Ordnungszahlkontrastabbildung, welche die qualitative chemische Analyse von Halbleiter-Heteroschichten mit höchster Ortsauflösung erlaubt. Zu Beginn dieser Arbeit standen entsprechende Untersuchungen in Bezug auf nicht periodische Variationen der chemischen Zusammensetzung von Halbleiter-Heteroschichten und entsprechende Entmischungsphänomene noch völlig aus.

Zur quantitativen chemischen Analyse steht die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie im RTEM zur Verfügung, die durch die parallele Detektion der Spektren eine quantitative Bestimmung der chemischen Analyse bis in den Sub-Nanometerbereich mit hoher Nachweisempfindlichkeit erlaubt [63].
Das Verfahren der konvergenten Elektronenbeugung erlaubt die hochortsaufgelöste Untersuchung von Ordnungseffekten, also periodische Variationen der Zusammensetzung, und die Bestimmung von lokalen Gitterverspannungen, welche durch nichtperiodische Variationen der chemischen Zusammensetzung verursacht werden [64], [65].
Die oben genannten Verfahren erscheinen daher prädestiniert für Charakterisierung von Entmischungsphänomenen, jedoch wurden beide Verfahren bisher ebenfalls nicht zur Untersuchung entsprechender Entmischungsphänomene eingesetzt.

3.2 Ist-Stand in der Anwendung des MEV an Hochauflösungs-Ordnungszahlkontrastabbildungen

Weltweit gibt es nur wenige Gruppen, die experimentelle Hochauflösungs-Ordnungszahl-kontrastabbildungen von Kristallen erzielt haben. Dementsprechend wurde das Maximum-Entropie-Verfahren bisher nur von sehr wenigen Forschergruppen an Hochauflösungs-Ordnungszahlkontrastabbildungen angewendet [66], [67], [68].

In den wenigen, bisher bekannten Arbeiten wurde das MEV meist auf das Oxid $SrTiO_3$, welches als Substratmaterial für den Hochtemperatur-Supraleiter $Yba_2Cu_3O_{7-x}$ eingesetzt wird, angewendet. Vereinzelt gibt es auch Ergebnisse an den Halbleitermaterialien CdTe (II-VI-Verbindungshalbleiter; der zur Herstellung von Solarzellen genutzt wird), am III-V-Substratmaterial GaAs und an Silizium. Resultate von bauelementrelevanten III-V- oder II-VI-Halbleitermaterialien wie z.B. den ternären Materialien InGaAs und ZnSSe oder quaternären Materialien wie GaInAsP und ZnMgSSe liegen bisher nicht vor.

Die Hochauflösungs-Ordnungszahlkontrastabbildungen, an denen das Maximum-Entropie-Verfahren angewendet worden ist, wurden in einem Raster-Transmissionselektronen-mikroskop aufgenommen, welches eine Beschleunigungsspannung von 300 kV ($C_s = 1\,\text{mm}$) verwendet. Das heißt, dieses Gerät besitzt eine theoretische Auflösungsgrenze für Z-Kontrastabbildungen von 0,13 nm (vgl. hierzu Kapitel 2.1.3.2). Den bereits vorhandenen Arbeiten liegen somit Betriebsparameter zugrunde, die mit denen des institutseigenen Gerätes nicht unmittelbar vergleichbar sind. Daher ist es unumgänglich, den notwendigen Eingabeparameter für das angewendete Softwarepaket, nämlich das Intensitätsverteilungs-profil der angenommenen Elektronensonde (PSF), auf die vorliegenden Parameter des bei der Arbeit genutzten Messstandes anzupassen.

Bei dem zur Verfügung stehenden, kommerziell erhältlichen Programm ”MAXENT” der Firma ”VG Scientific” kann zwischen drei möglichen PSF (Gauß‘sches-, Lorentz- und berechnetes Verteilungsprofil) gewählt werden. Es ist daher zunächst zu klären, welchen Einfluss die Art der gewählten PSF auf die Anwendung des MEV besitzt, um danach gesicherte Aussagen darüber treffen zu können, ob und in welcher Höhe eine Verbesserung der Ortsauflösung der Z-Kontrastabbildung durch die Anwendung des Maximum-Entropie-Verfahrens zu erreichen ist. Außerdem ist die Leistungsfähigkeit des Verfahrens in Hinblick auf die Quantifizierung von chemischen Zusammensetzungen von Atomsäulen und die Beurteilung der Güte der Kristallstruktur zu klären.