8 Zusammenfassung

Die Verwendung des quaternären Halbleitermaterialsystems $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ eröffnet die Möglichkeit der Herstellung neuer elektronischer, optoelektronischer und Mikrowellen-Bauelemente für Anwendungen zum Beispiel in Telekommunikationssystemen. Unter bestimmten Herstellungsbedingungen können unerwünschte örtliche Variationen in der chemischen Zusammensetzung dieser Materialien auftreten, die auf die Existenz der Mischungslücke zurückzuführen sind. Durch diese lokalen Variationen der Kompositionen sind die Materialeigenschaften nicht mehr kontrollierbar und eine gezielte Materialzüchtung ist dann nicht mehr realisierbar. Moderne elektronische und optoelektronische Bauelemente, die heute aus epitaktisch hergestellten Mehrfachschichtstrukturen aufgebaut sind, werden durch die in den nur wenige Nanometer dicken Schichten auftretenden Entmischungseffekte in ihrer Qualität und Leistungsfähigkeit beeinträchtigt und damit in ihrer Anwendbarkeit begrenzt.
Bisher existierten nur vereinzelte, nicht in Zusammenhang stehende TEM-Untersuchungen solcher Entmischungsphänomene. Die Ergebnisse konnten jedoch aufgrund der schwierigen Interpretierbarkeit kaum Beiträge zu einem quantitativen Verständnis der Entmischung liefern. Daher war es das Ziel dieser Arbeit, eine umfassende qualitative und quantitative Charakterisierung von Entmischungsphänomenen mit Hilfe der RTEM-Messtechniken, die die Forderung nach hoher Nachweisempfindlichkeit bei höchster lateraler Ortsauflösung ausgezeichnet erfüllen, durchzuführen.

Zur Verbesserung der Auswertung von Ordnungszahlkontrastabbildungen wurde zunächst das Programmpaket für das Maximum-Entropie-Verfahren auf einem seinerzeit sehr leistungsfähigen Personal Computer (32 MB Arbeitsspeicher, 350 MHz Taktfrequenz) bereitgestellt und eine systematische Untersuchung des Einflusses der Eingabeparameter auf die Berechnungsergebnisse durchgeführt. Aus dieser Untersuchung ergaben sich mehrere Konsequenzen für die sich anschließenden Anwendungsbeispiele.
Die Verwendung einer theoretisch bestimmten Sondenfunktion zur Bestimmung der bestmöglichen Maximum-Entropie-Rekonstruktion ist aufgrund sehr aufwendiger und zeitintensiver Berechnungen nicht sinnvoll, da vergleichbare Ergebnisse wesentlich schneller mit einem Gauß- bzw. Lorentzprofil erzielt werden konnten.

Zur Ermittlung der passenden Halbwertsbreite des Sondenprofils hat es sich als praktikabel erwiesen, mit Hilfe der Extraktion eines Intensitätsprofils aus dem experimentellen Bild einen sinnvollen Startwert zu ermitteln. Dieser lieferte durch In- bzw. Dekrementierung dann schnell die optimale Sondenfunktion.
Sowohl Lorentz- als auch Gaußfunktion zeigten in Bezug auf das Intervall, in dem keine signifikanten Änderungen im rekonstruierten Mikrobild zu erkennen sind, ein relativ robustes Verhalten. Für die Wahl der Halbwertsbreite steht ein ausreichend großer Spielraum zur Verfügung, ohne dass sich die Qualität der Rekonstruktion entscheidend verschlechtert.

Im Anschluss an die Überprüfung der Eingabeparameter wurde die Leistungsfähigkeit des Maximum-Entropie-Verfahrens anhand ausgewählter Beispiele ausgelotet. Mit Hilfe der aus den Hochauflösungs-Ordnungszahlkontrastabbildungen berechneten Rekonstruktionen konnte folgendes gezeigt werden:

- Die rekonstruierten Mikrobilder geben die größte Wahrscheinlichkeit der tatsächlichen Atompositionen wieder. Über ihre Streuintensität ist eine qualitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Atomsäulen möglich.

- Aus den Maximum-Entropie-Rekonstruktionen können wichtige Informationen über die atomare Struktur der untersuchten Proben erlangt werden, die im Normalfall aufgrund der minderen Qualität der experimentellen Aufnahmen unentdeckt bleiben würden. Die Hochauflösungs-Ordnungszahlkontrastabbildung konnte in Hinblick auf eine weitergehende Auswertung von Defektstrukturen nutzbar gemacht werden.

- Bei dem Materialsystem GaSb konnten bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV in der Rekonstruktion Doppelatomsäulen in der <110>-Projektion aufgelöst werden. Das heißt, es ist eine Ortsauflösung von 0,15 nm erreicht worden. Dies ist an diesem Material bisher noch nicht erreicht worden. Das Informationslimit der entsprechenden Hochauflösungs-Ordnungszahlkontrastabbildung lag bei 0,21 nm. Die Ortsauflösung in der Rekonstruktion konnte somit um 25 % verbessert werden.

Die RTEM-Charakterisierungsmethoden Ordnungszahlkontrastabbildung, Elektronenenergieverlust-Spektroskopie und Elektronenbeugung im konvergenten Bündel wurden nun erstmals systematisch zur Nanocharakterisierung von Entmischungsphänomenen im quater-

nären Materialsystem $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ eingesetzt. Es wurden sowohl $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Einzelschichten als auch $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Heterostrukturen (Übergitter) untersucht und alle sinnvollen Zusammensetzungsbereiche der Mischungslücke, für die technisch relevante Substratmaterialien (GaAs und InP) zur Verfügung stehen, berücksichtigt. Im Einzelnen konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Alle $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Einzelschichten zeigen sowohl in der Hellfeld- als auch in der Ordnungszahlkontrastabbildung quasiperiodische Kontrastmodulationen, deren laterale Ausdehnungen sich auf einer Längenskala von 20 bis 30 nm bewegen.

- Die chemischen Entmischungsvorgänge konnten anhand von EELS- und CBED-Messungen im Nanometermaßstab quantifiziert werden. Bei $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Einzelschichten mit geringem As-Gehalt spielt sich die Entmischung hauptsächlich bei den Elementen der III. Hauptgruppe ab ($\Delta y = 0{,}04$ und $\Delta x = 0{,}18$).

- Die Richtung der Entmischung, die sich aus den in der Theorie bestimmten Gleichgewichtsgeraden ergibt, konnte im Experiment tendenziell bestätigt werden. Die theoretisch vorhergesagte Ausdehnung der Mischungslücke konnte für den Fall von $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Einzelschichten ebenfalls verifiziert werden.

- Die CBED-Beugungsmuster wiesen bei den quaternären Einzelschichten eine Linienaufspaltung bestimmter HOLZ-Linien auf. Anhand von CBED-Simulationen konnte als Ursache für das Splitting der Beugungslinien Oberflächenrelaxationen der dünn präparierten Probe im Bereich der entmischten Phasen verifiziert werden. Diese Oberflächenrelaxationen sind auch mitverantwortlich für die starken Kontrastvariationen in der Ordnungszahlkontrastabbildung.

- Die Annahme, dass die Phasenseparation gehemmt wird, wenn sich der Herstellungsprozess vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt, konnte verifiziert werden. Dazu wurde der Einfluss des Mindesttotaldrucks abhängig vom Arsengehalt auf die Entmischung in Übergittern untersucht. Durch eine Erhöhung des Totaldrucks kann der Entmischungsvorgang vermindert oder sogar ganz vermieden werden.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit die Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit des Raster-Transmissionselektronenmikroskops in der umfassenden Charakterisierung von entmischten $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$-Schichten unter Beweis gestellt werden. Durch die Korrelation der Analyse der strukturellen Qualität von quaternären Übergittern mit den Herstellungsbedingungen konnte durch ein „Feed-back“ die Optimierung der Wachstumsprozesses erfolgen, was durch die erfolgreiche Prozessierung eines Wannier-Stark-Effekt-Modulator gezeigt werden konnte.