

**Nano-Charakterisierung struktureller und optischer Eigenschaften
von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen
im Raster-Transmissionselektronenmikroskop (RTEM)**

Vom Fachbereich Elektrotechnik der
Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation

von
Diplom-Physiker Georg Brockt
aus
Wuppertal

Referent: Prof. Dr.-Ing. E. Kubalek
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. K. Heime

Tag der mündlichen Prüfung: 11. April 2002

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungen und Formelzeichen	IV
1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Raster-Transmissionselektronenmikroskopie	4
2.1 Wechselwirkung zwischen Elektronen und Festkörper	4
2.1.1 Elastische Streuung	5
2.1.2 Inelastische Streuung	6
2.1.2.1 Lokalisation der inelastischen Streuung	12
2.1.3 Elektronenbeugung an Kristallen	14
2.2 Aufbau und Funktionsprinzip des RTE	17
2.3 Strukturelle Charakterisierungstechniken im RTE	20
2.3.1 Hellfeldabbildung	20
2.3.2 Ordnungszahlkontrastabbildung	21
2.3.3 Elektronenbeugung	22
2.4 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)	24
2.4.1 Funktionsprinzip der EELS	24
2.4.2 Das Elektronenenergieverlust-Spektrum	25
2.4.3 Chemische EELS-Charakterisierung (core-loss EELS)	28
2.4.4 Optische EELS-Charakterisierung (low-loss EELS)	31
2.4.4.1 Bestimmung optischer Materialparameter	31
2.4.4.2 Kollektive Anregungen	34
2.4.4.3 Interbandübergänge	35

3. Bisheriger Stand der Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden	38
3.1 Materialeigenschaften der Gruppe-III-Nitride	38
3.1.1 Strukturelle Eigenschaften	39
3.1.2 Optische Eigenschaften	42
3.1.3 Herstellungsverfahren	46
3.2 Ist-Stand der Nano-Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden	47
3.3 Leistungsstand der EELS	52
4. Apparative und messtechnische Verbesserungen der EELS-Charakterisierung	54
4.1 Aufbau einer hochauflösenden EELS-Detektionseinheit	54
4.2 Charakterisierung der Detektionseinheit	63
4.3 Quantitative Weiterverarbeitung der EEL-Spektren	68
4.3.1 Transmissionskorrektur des optischen Linsensystems	68
4.3.2 Verbesserung der Signalstatistik	70
4.3.3 Entfernung des zero-loss Peaks	73
4.4 Leistungsfähigkeit des verbesserten EELS-Systems	80
4.4.1 Energieauflösung	80
4.4.2 Ortsauflösung	83
4.4.3 Detektion von Bandlücken	86
5. Raster-Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung struktureller Eigenschaften von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen	88
5.1 Homoepitaktische GaN-Schichten	88

5.2	InGaN-Einzel-Quantentrogstrukturen	92
5.2.1	Grenzflächeneigenschaften	92
5.2.2	Chemische Fluktuationen	94
5.2.3	Lokale Verspannungsmessungen	98
5.3	Defekte in InGaN-Mehrfach-Quantentrogstrukturen	101
6.	Ortsaufgelöste Charakterisierung optischer Eigenschaften von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen mittels EELS	107
6.1	Optische Eigenschaften von GaN	107
6.1.1	Low-loss EELS-Messungen	107
6.1.2	Bestimmung dielektrischer und optischer Parameter	109
6.1.3	Vergleich mit experimentellen Ergebnissen optischer Messungen	111
6.1.4	Vergleich mit theoretischen Berechnungen	113
6.2	Optische Charakterisierung von Heteroschichten	115
6.3	Separationseffekte in InGaAlN-Schichten	119
6.3.1	Chemische Charakterisierung	119
6.3.2	Optische Charakterisierung	121
6.4	Untersuchung ausgedehnter Defekte in GaN	126
7.	Ausblick	130
8.	Zusammenfassung	132
9.	Literaturverzeichnis	136

Abkürzungen

CBED	Beugung mit konvergentem Elektronenstrahl (Convergent Beam Electron Diffraction)
CCD	Charged Coupled Device (ortsauflösender Detektor)
EEL	Elektronenergieverlust (Electron Energy-Loss)
EELS	Elektronenergieverlust-Spektroskopie
GOS	Generalisierte Oszillatorstärke
HAADF	Ringförmiger Dunkelfelddetektor (High Angle Annular Dark Field)
JDOS	Kombinierte Zustandsdichte (Joint Density of States)
KKT	Kramers-Kronig-Transformation
KL	Kathodolumineszenz
MBE	Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy)
MFW	Mittlere freie Weglänge
MOVPE	Metallorganische Gasphasenepitaxie (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)
PC	Personal Computer
PL	Photolumineszenz
QW	Quantentrog (Quantum Well)
MQW	Mehrfach-Quantentrog
RTEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskop
SAD	Feinbereichsbeugung (Selected Area Diffraction)
SNR	Signal/Rausch-Verhältnis
TD	Durchstoßungsversetzung (Threading Dislocation)
TE	Triethyl
TM	Trimethyl
UHV	Ultrahochvakuum
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)
YAG	Yttrium Aluminium Granat
YAP	Yttrium Aluminium Phosphor

Formelzeichen

A	Vorfaktor der Untergrundanpassungsfunktion von EEL-Spektren
A_m	Atomgewicht
B	Magnetische Flussdichte
C_s	Aberrationskonstante
E	Elektronenenergie
E_0	Primärelektronenergie
E_g	Bandabstandsenergie
E_n	Diskreter Energieverlust
E_p	Plasmonenergie
F_C	Coulombkraft
G_s	Fouriertransformierte von g_s
H_s	Fouriertransformierte von h_s
I_0	Intensität des einfallenden Primärelektronenstrahls
I_B	Intensitätsverteilung des Untergrundes unter einer Ionisationskante
I_K	Intensität einer Ionisationskante
M_{no}	Übergangsmatrixelement
\mathbb{N}	Menge der natürlichen Zahlen
N_e	Anzahl der detektierten Elektronen pro Detektorelement
N_0	Avogadrosche Zahl
N_{Std}	Konzentration eines chemischen Elements in einer Standardprobe
N_x	Elementkonzentration
R	Reflektivität
R_s	Fouriertransformierte von r_s
R_b	Richtstrahlwert
\tilde{R}_∞	Rydbergenergie
V	Atomvolumen
$V(r)$	Potenzial zwischen Atomhülle und Primärelektron
Z	Kernladungszahl

a	Gitterkonstante
a_0	Bohrscher Atomradius
a_e	Eindringtiefe
\bar{a}_j	Gittervektor
b	Streuparameter
c	Lichtgeschwindigkeit, Gitterkonstante
d	Gitterebenenabstand
d_r	laterale Ortsauflösung
$df(q,E)/dE$	GOS pro Energieverlust
$d\tau$	infinitesimal kleines Volumenelement
e	Elementarladung
$f(\theta)$	Streuamplitude
$f_n(q)$	GOS
g	instrumentelle Sprungantwort
\bar{g}	reziproker Gittervektor
h	Plancksches Wirkungsquantum, ideales EEL-Spektrum
h,k,l	Millersche Indizes
i,j,n	natürliche ganze Zahlen
k	Absorptionskonstante
\bar{k}_0, \bar{k}_1	Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Elektronen
m	Elektronenmasse
m_s	Begrenzungsfunktion
m_0	Ruhemasse des Elektrons
n	Brechungsindex
n_a	Elektronen pro Volumeneinheit
\bar{q}	Impulsübertrag beim Streuprozess
r	Betrag des Ortsvektors des Elektrons
r_s	reales EEL-Spektrum
r_p	Sondendurchmesser
\bar{r}	Ortsvektor des Elektrons
v	Elektronengeschwindigkeit
z	reales EEL-Spektrum
Δx	räumliche Aufspaltung
x	Elementkonzentration

α	Öffnungswinkel der Elektronensonde
β	Kollektionswinkel des EEL-Spektrometers
β_{\max}	maximaler Kollektionswinkel des Dunkelfelddetektors
β_{\min}	minimaler Kollektionswinkel des Dunkelfelddetektors
β_r	Quotient aus Elektronen- und Lichtgeschwindigkeit
γ	relativistischer Korrekturfaktor
δE	Energieauflösung
δ_{ij}	Kroneckersymbol
ε	Permittivität der Probe
ε''	Imaginärteil von ε
ε'	Realteil von ε
ε_0	Permittivität des Vakuums
ϕ	elektrostatisches Potenzial
λ	Elektronenwellenlänge
λ_{MFW}	mittlere freie Weglänge
θ	Streuwinkel
θ_0	Abschirmparameter
ρ	Materialdichte
σ	Wirkungsquerschnitt
ω	Kreisfrequenz
ω_p	Kreisfrequenz der Plasmonenschwingung
ξ	Dämpfungskonstante
$d\sigma/d\Omega$	differenzieller Wirkungsquerschnitt
$d\sigma/d\Omega dE$	doppelt differenzieller Wirkungsquerschnitt
$d\Omega$	Raumwinkelement
Δ	Integrationsbereich der Ionisationskante
ΔE	Elektronenenergieverlust
Γ	Anpassungsbereich für den Untergrund einer Ionisationskante
ϑ	Winkel der einfallenden Elektronenwelle
Ψ_0	Wellenfunktion eines Elektrons im Grundzustand
Ψ_n	Wellenfunktion eines Elektrons im angeregten Zustand
Ψ_n^*	konjugiert komplexe Wellenfunktion

1 Einleitung

Grundlegende Fortschritte bei der Herstellung von Gruppe-III-Nitride haben zu einem erheblichen wissenschaftlichen und kommerziellen Interesse an diesem Verbindungshalbleiter geführt /1.1/. Die technologische Bedeutung dieses Materials ergibt sich aus seinen außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften. Neben einer hohen mechanischen und chemischen Stabilität verfügt dieses Materialsystem über eine direkte Bandlücke, deren Größe sich über die Materialzusammensetzung in einem extrem großen Bereich einstellen lässt. Durch Kombination der Materialien In, Ga, Al - N lässt sich der Bandabstand zwischen 1,9 eV (650 nm) bis 6,2 eV (200 nm) variieren /1.2/. Für die Anwendung in optischen Bauelementen wird damit ein spektraler Bereich abgedeckt, der sich über das sichtbare Licht bis in den hohen UV-Bereich erstreckt. Insbesondere der kurzwellige Bereich konnte bisher lediglich durch Bauelemente auf der Basis von SiC bzw. II-VI-Verbindungen erfasst werden, die eine geringere Effizienz bzw. Lebensdauer aufweisen /1.3, 1.4/. Eine optimierte Erschließung des kurzwelligen Spektrums ist entscheidend für die Entwicklung künftiger optischer Bauelemente. Sie ermöglicht es z.B. das gesamte sichtbare Lichtspektrum durch effiziente Leuchtdioden (LEDs) abzudecken, die Herstellung weißer LEDs und die Revolutionierung der Beleuchtungstechnik in vielen Bereichen oder die Realisierung großflächiger Farbdisplays. Kurzwellige Laserdioden (LDs) werden z.B. benötigt zur Vergrößerung der Speicherdichte optischer Datenträger, in der Projektions- und Drucktechnik, Sensorik, Medizintechnik oder der optischen Datenkommunikation.

Die Herstellung effizienter gelber, grüner und blauer LEDs ist bereits gelungen und die Funktion kontinuierlich emittierender blauer LDs demonstriert worden /1.5, 1.6/. Diese Entwicklung ist jedoch bei weitem noch nicht abgeschlossen, da diese Erfolge nicht auf einem umfassenden Materialverständnis beruhen und weitere Optimierungen der Herstellungsverfahren Leistungssteigerungen erwarten lassen.

Die Herstellung optischer Bauelemente erfolgt auf der Basis von Halbleiter-Heterostrukturen. Diese Ausgangsstrukturen bestehen aus einer Abfolge dünner Schichten unterschiedlicher Halbleitermaterialien gleichen Kristalltyps. Die Dimensionen dieser Schichten und die Wahl der Materialien, insbesondere ihrer Bandabstände, bestimmt die Funktion des späteren Bauelementes. Bei der Herstellung mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie oder Molekularstrahlepitaxie werden diese Schichten gitterangepasst (epitaktisch) auf einem Substratmaterial atomlagenweise aufgewachsen.

Die Herstellung von Heterostrukturen aus Gruppe-III-Nitriden ist jedoch, bedingt durch ihre spezifischen Materialeigenschaften, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Sowohl der Mangel eines geeigneten Substrats mit angepasster Gitterkonstante, als auch die stark unterschiedlichen Gitterkonstanten der einzelnen Gruppe-III-Nitrid-Verbindungen führen beim epitaktischen Wachstum unvermeidlich zu starken Materialverspannungen und hohen Defektdichten. Weiterhin verlangen die Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten oftmals gegensätzliche Wachstumsparameter. Dadurch ist die Herstellung einer Heterostruktur stets mit Kompromissen verbunden, die häufig zu funktionseinschränkenden Materialdegradationen führen. Dies ist insbesondere bei Indium-haltigen ternären und quaternären Materialien der Fall, welche für optische Bauelemente im sichtbaren Spektrum benötigt werden. Die spezifischen Wachstumsparameter und die geringe thermische Stabilität von InN beeinträchtigen eine kontrollierte Steuerung des Indium-Einbaus /1.7/.

Derartige Materialdegradationen beeinflussen unkontrolliert die funktionsbestimmenden Heterostrukturparameter wie Schichtdicke, Grenzflächengüte, kristalline Struktur und chemische Zusammensetzung, aber auch die optischen Eigenschaften dieser Schichten.

Da sowohl die Ausdehnung dieser Materialinhomogenitäten, als auch die Heterostrukturgrößen selbst im Nanometerbereich liegen, sind entsprechende Charakterisierungsverfahren bei der Material- und Bauelemententwicklung erforderlich. Neben der hohen Ortsauflösung sollen diese Messmethoden analytische Informationen über die genannten Materialeigenschaften liefern.

Die ortsaufgelösten analytischen Methoden des Raster-Transmissionselektronenmikroskopes (RTEM) bieten hier vielfältige Möglichkeiten zur Charakterisierung von Halbleitern. Die Hellfeldabbildung dient der Untersuchung struktureller Defekte oder Grenzflächen, während die Elektronenbeugung die Analyse der lokalen Kristallgitterstruktur bzw. die quantitative Bestimmung lokaler Materialverspannungen erlaubt. Die Ordnungszahlkontrastabbildung liefert qualitative Aussagen über die lokalen chemischen Eigenschaften. Für eine ortsaufgelöste, quantitative chemische Analyse steht die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) zur Verfügung.

Die EELS in einem RTEM eröffnet darüber hinaus prinzipiell die Möglichkeit zur optischen Charakterisierung mit einer Ortsauflösung im Nanometerbereich, was bisher mit keiner anderen Messtechnik möglich ist. Allerdings erfordert dies spezifische experimentelle Methoden, weshalb die Nutzung dieser Verfahren bisher nur vereinzelt erfolgreich demonstriert wurde und diese sich noch nicht etabliert haben /1.8, 1.9/.

In der Charakterisierung der Gruppe-III-Nitride wurden bisher vor allem die Abbildungsverfahren der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt. Diese lieferten bisher wichtige Erkenntnisse über die strukturellen Materialparameter, erbrachten aber aufgrund des unterschiedlichen Funktionsprinzips nicht die Korrelation mit nanoskopischen analytischen Informationen wie es die Methoden des RTEM ermöglichen.

Das RTEM ist hingegen bei der Materialentwicklung der Gruppe-III-Nitride kaum eingesetzt worden. Die kombinierte Anwendung der unterschiedlichen abbildenden, analytischen und quantitativen Methoden wurde bisher bei der Optimierung von Heterostrukturen nicht systematisch genutzt.

Ordnungszahlkontrastabbildungen zur Untersuchung des problematischen Wachstums von InGaN-Nanoschichten wurden bislang nicht durchgeführt. Der direkte Nachweis und die quantitative Untersuchung nanoskopischer Inhomogenitäten bzw. Separationen mittels Ordnungszahlkontrastabbildungen und EELS ist noch nicht erfolgt.

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Nitrid-Heteroschichten wurden keine nanoskopischen Verfahren angewendet. Bei der Bestimmung von Bandabstand oder frequenzabhängiger Permittivität werden in der Regel optische Verfahren mit geringer oder keiner Ortsauflösung eingesetzt. Sie erlauben es daher nicht, den spezifischen Einfluss nanoskopisch lokalisierter Strukturen innerhalb von Bauelementen oder die optischen Eigenschaften einzelner Schichten innerhalb von Heterostrukturen zu bestimmen.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die unterschiedlichen orts aufgelösten, analytischen Messverfahren des RTEM zur umfassenden Charakterisierung von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen einzusetzen. Dazu ist das Potenzial der materialsensitiven Methoden der Ordnungszahlkontrastabbildung und der EELS an diesem Materialsystem auszuloten und zur nanoskopischen Analyse anzuwenden.

Die Methoden der EELS sollen verbessert und erweitert werden, so dass sie zusätzlich zur Messung optischer Parameter genutzt werden können. Dazu ist eine neue leistungsfähige EELS-Detektionseinheit mit hoher Energieauflösung aufzubauen und an das bestehende RTEM zu adaptieren. Durch geeignete Methoden der Signalverarbeitung soll die Bestimmung optischer Daten aus EELS-Messungen nutzbar gemacht werden. Dabei ist die Aussagekraft der Resultate und die erreichbare Ortsauflösung zu bestimmen.

Technologiebegleitende RTEM-Messungen sollen zum Verständnis der nanoskopischen Materialeigenschaften und zur Optimierung der Schichtqualität von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen beitragen.

2 Grundlagen der Raster-Transmissions- elektronenmikroskopie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Raster-Transmissionselektronenmikroskopie dargestellt. Diese Darstellungen beschränken sich im Wesentlichen auf die messtechnischen Methoden, die innerhalb dieser Arbeit angewendet wurden und sollen keinen allgemeinen Überblick über alle existierenden Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie geben. Es wird hier zunächst auf die physikalischen Grundlagen der Elektronenstreuung in Festkörpern eingegangen (Kap. 2.1) und anschließend der Aufbau des RTEM erläutert (Kap. 2.2). In Kapitel 2.3 erfolgt eine detailliertere Beschreibung der Messtechniken, die im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der strukturellen Materialeigenschaften eingesetzt wurden. Auf die Methoden zur orts aufgelösten chemischen und optischen Charakterisierung mittels der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie wird gesondert in Kapitel 2.4 eingegangen. Diese Messtechnik bildet in dieser Arbeit einen besonderen Schwerpunkt, da hierzu apparative und methodische Verbesserungen durchgeführt wurden, wodurch neue Möglichkeiten in der orts aufgelösten Materialcharakterisierung erschlossen wurden.

2.1 Wechselwirkung zwischen Elektronen und Festkörper

Im RTEM wird die zu untersuchende Probe mit einer fokussierten Elektronensonde abgetastet. Beim Beschuss eines Festkörpers mit hochenergetischen Elektronen kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und dem Probenmaterial. Infolge dieser Wechselwirkungen entstehen eine Vielzahl von Wechselwirkungsprodukten, welche Rückschlüsse über stattgefundene Wechselwirkungen zulassen. Aus der messtechnischen Erfassung dieser Wechselwirkungsprodukte und dem Verständnis ihrer Entstehung können qualitative und quantitative Informationen über die physikalischen und chemischen Materialeigenschaften der Probe gewonnen werden. Die wesentliche Wechselwirkung zwischen schnellen Elektronen und Festkörper besteht in der Streuung der Elektronen innerhalb der Hülle oder an den Kernen der Atome des Festkörpers. Man unterscheidet dabei grundsätzlich zwischen elastischer und inelastischer Streuung und hat darüber hinaus Effekte zu berücksichtigen, die durch die Streuung an der periodischen, kristallinen Struktur des Festkörpers entstehen, der Elektronenbeugung.

2.1.1 Elastische Streuung

Bei der elastischen Streuung bleibt die Energie des gestreuten Elektrons konstant und lediglich seine Bewegungsrichtung ändert sich. Die elastische Elektronenstreuung findet im Coulombfeld des streuenden Atomkerns statt. Die Wirkung der anziehenden Coulombkraft auf die Flugbahn des Elektrons ist schematisch in Bild 2.1 dargestellt. Die elastische Charakteristik dieser Streuung ergibt sich anschaulich aus dem großen Masseunterschied zwischen Elektron und Atomkern. Die Anregung von Phononen bleibt hier unberücksichtigt, da ihre geringen Energieüberträge ($< 0,1$ eV) in der elektronenmikroskopischen Messtechnik nicht genutzt werden können.

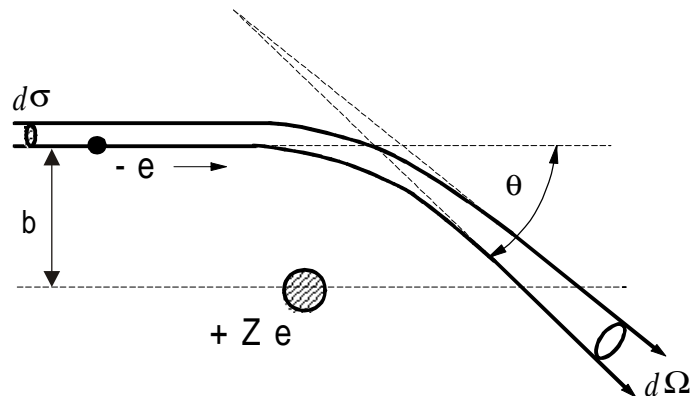


Bild 2.1 Elastische Elektronenstreuung im Coulombfeld des Atomkerns

Intensität und räumliche Verteilung der Streuung werden durch die Streuamplitude $f(\theta)$ und den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ beschrieben. Er ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron elastisch unter einem Winkel θ in einen Raumwinkelbereich $d\Omega = 2\pi \sin(\theta)d\theta$ gestreut wird. Der Streuquerschnitt σ selbst hat die physikalische Einheit einer Fläche und setzt die Anzahl der Streuprozesse pro Volumen ins Verhältnis zur Volumendichte der Streuzentren (Atomkerne) und der Flächendichte der einfallenden Teilchen. Für den Zusammenhang zwischen Streuquerschnitt und Streuamplitude gilt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad (2.1)$$

Bei Vernachlässigung des Einflusses der Elektronenhülle sowie relativistischer Effekte, wird die elastische Elektronenstreuung gut durch den Rutherford'schen Streuquerschnitt beschrieben /2.1/.

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \frac{e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 v^4 \sin^4(\theta/2)} \quad (2.2)$$

Es ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit zwischen dem differentiellen Streuquerschnitt und der Ordnungszahl Z . Diese Abhängigkeit gilt besonders für den Bereich großer Streuwinkel.

Bei kleinen Streuwinkeln hingegen ist der Abstand der gestreuten Elektronen zum Kern größer und der Einfluss der Elektronenhülle des Streuatoms gewinnt an Bedeutung. Zur Berechnung der Streuquerschnitte für Winkel $\Theta \leq 50 \text{ mrad}$ eignet sich der Mottsche Streuquerschnitt, welcher die Abschirmung des Kerns durch die Elektronenhülle in Form eines Abschirmparameter θ_0 berücksichtigt, sowie relativistische Effekte beinhaltet [2.1/].

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_M = \frac{e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 v^2} \left[\frac{1 - \beta_r^2 \sin^2(\theta/2) + \pi\alpha_M \beta_r (\sin(\theta/2) - \sin^2(\theta/2))}{[\sin^2(\theta/2) + \theta_0^2/4]^2} \right] \quad (2.3)$$

$$\text{mit } \beta_r = v/c \quad \alpha_M \cong Z/137 \quad \text{und} \quad \theta_0 = 0,1167 \sqrt[3]{Z} / \sqrt{E/\text{keV}}$$

2.1.2 Inelastische Streuung

Neben der beschriebenen elastischen Streuung finden bei der Wechselwirkung zwischen der Elektronensonde des RTE und der Atomhülle der Probenatome inelastische Streuprozesse statt, die sich generell in drei Bereiche einteilen lassen.

Erstens in die Wechselwirkung eines Sondenelektrons mit dem Elektron einer inneren Elektronenschale eines Probenatoms. Dieses kann in einen energetisch höheren Zustand übergehen oder ionisiert werden, wenn es mehr Energie aufnimmt als seiner ursprünglichen Bindungsenergie entspricht. Beim Übergang eines anderen Elektrons mit geringerer Bindungsenergie in den frei gewordenen Zustand wird Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung (Röntgenquant) oder in Form von kinetischer Energie freigesetzt, die auf ein drittes Elektron übertragen wurde (Auger-Elektron).

Die zweite mögliche inelastische Wechselwirkung ist die Anregung von Elektronen in den äußeren Schalen der Probenatome. In Isolatoren und Halbleitern können so Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband über den energetisch verbotenen Bereich der Bandlücke angeregt werden. Der Energieverlust dieser Elektronen entspricht der Bandabstandsenergie E_g ($< 10 \text{ eV}$). Liegt das Energieniveau des Endzustandes über dem

Vakuumniveau, können die angeregten Atome die Probe verlassen und als sogenannte Sekundärelektronen emittiert werden /2.1/.

Weiterhin können Wechselwirkungen zwischen Sondenelektronen und mehreren Hüllenelektronen, sowie mehreren Atomhüllen auftreten. Diese kollektiven Effekte werden Plasmonanregung genannt. Ihre Anregung ist mit einem Energieübertrag zwischen 10 und 25 eV verbunden.

Die nachfolgenden Darstellungen der inelastischen Streutheorie erfolgen vor allem vor dem Hintergrund der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie, wie sie im RTEM angewendet wird. Der auf die Probe einfallende Primärelektronenstrahl kann als eine kohärente Summe von Wellen betrachtet werden. Diese Wellen werden im Bereich der Probe zu einer konvergenten Elektronensonde mit einem Durchmesser von ca. 0,3 nm geformt. Der mögliche Bereich der einfallenden Wellenvektoren wird durch die Fokussierung der Elektronenoptik, insbesondere der Objektivblende, bestimmt. Der Impulsübertrag auf die Probe ist durch den Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$ gegeben. Seine Richtungskomponenten und sein Betrag hängen von der Primärstrahlenergie und der beim inelastischen Stoß übertragenen Energie ab. Durch Wahl des Kollektionswinkels für die transmittierten Elektronen können unterschiedliche Bereiche der gestreuten Wellenvektoren \vec{k}_1 und damit des Impulsübertrages erfasst werden.

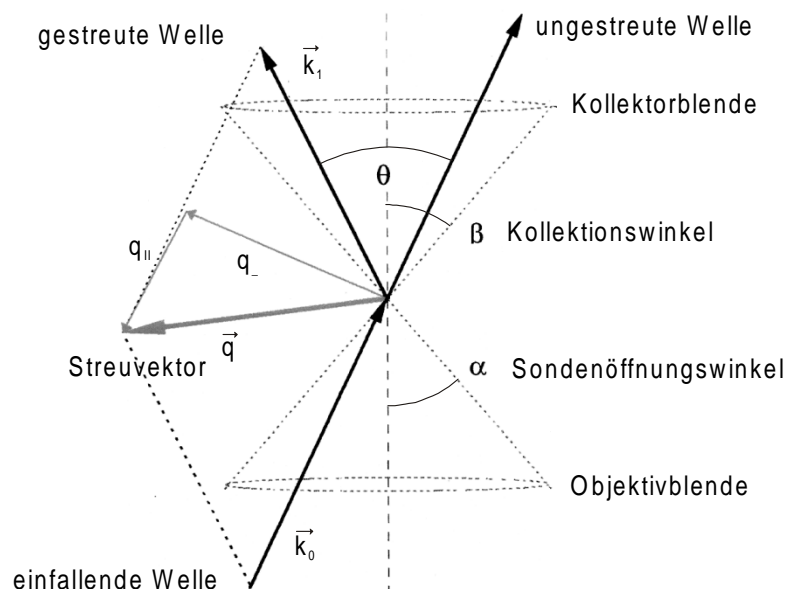


Bild 2.2 Impulsübertrag bei inelastischer Elektronenstreuung im RTEM

Für die Auslegung von EELS-Experimenten und zur Auswertung solcher Messungen haben sich in der EELS zwei wesentliche Theorien etabliert, welche aufgrund ihrer unter-

schiedlichen Handhabbarkeit in den verschiedenen Bereichen der EELS koexistent sind. Die erste, sogenannte Bethe-Theorie, ist quantenmechanischer Natur und basiert auf den diskreten Eigenschaften der einzelnen Streuatome. Die zweite Methode basiert auf einer dielektrischen Formulierung, welche die elektronentransparente Probe in einem RTEM als dielektrisches Medium modelliert.

Die Bethe-Theorie wurde bereits in den 30er Jahren entwickelt, um die inelastische Streuung zwischen geladenen Teilchen und Atomen bzw. Molekülen zu beschreiben /2.2/. Diese allgemeine Theorie wurde insbesondere sehr erfolgreich auf die Streuung von Elektronen an Festkörpern angewendet. Der hier gegebene zusammengefasste Überblick basiert auf den Ausführungen von /2.3/.

Generell kann die Elektronenstreuung im RTEM als sogenannte schnelle Streuung angesehen werden. D.h. die einfallenden Elektronen sind wesentlich schneller als die Orbitalgeschwindigkeit der am Stoß beteiligten Elektronen des Festkörpers. Der Einfluss der einfallenden Elektronen wird somit als eine kurze und kleine äußere Störung angenommen. Beim Stoß trifft ein einfallendes Elektron mit einer Geschwindigkeit v , der Masse m und Ladung e auf eine stationäre Masse in einem Zustand $|\Psi_0\rangle$. Dabei wird es in einen Raumwinkel $d\Omega$ gestreut und überträgt eine Energie E auf das Streuatom. Das Atom geht dadurch in einen angeregten Zustand $|\Psi_n\rangle$ über, dessen Energie um den Betrag E höher liegt als die des Ausgangszustandes $|\Psi_0\rangle$. Die kinetische Energie des gestreuten Elektrons ist nach dem Stoß um diesen Betrag verringert. Für den nichtrelativistischen Fall berechnet sich der Streuquerschnitt in erster Näherung mit einem Wechselwirkungspotenzial $V(\vec{r})$ (Bornsche Näherung) nach:

$$\frac{d\sigma_{\text{inel}}}{d\Omega} = \left(\frac{m_0}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} \left[\int V(\vec{r}) \Psi_0 \Psi_n^* \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\tau \right]^2 \quad (2.4)$$

Dabei wird jedes Elektron des Atoms vor dem Stoß durch eine Wellenfunktion Ψ_0 und nach dem Stoß durch Ψ_n beschrieben. \vec{k}_0 und \vec{k}_1 sind die Wellenvektoren des anregenden Elektrons vor und nach dem Stoß, während $\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$ den Impulsübertrag auf das Atom kennzeichnet. \vec{r} ist der Ortsvektor, m_0 die Ruhemasse dieses Elektrons und $V(\vec{r})$ kennzeichnet das Potenzial der Wechselwirkung. Die Integration geht über alle Volumenelemente $d\tau$ innerhalb des Atoms. Für Energien bis 300 keV kann für das Wechselwirkungspotenzial angesetzt werden /2.4/:

$$V(\vec{r}) = \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} - \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_j^Z \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

Der erste Term in Gleichung 2.5 beschreibt die Coulombanziehung eines Atomkerns mit der Ladung $+Ze$. Der zweite Term gibt die Summe der Abstoßungseffekte aller Elektronen des Atoms mit dem jeweiligen Ortsvektor \vec{r}_j wieder. Der differentielle Wirkungsquerschnitt kann durch die Gleichungen 2.4 und 2.5 in der Form

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \left(\frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \right) \frac{k_1}{k_0} |M_{n0}(\vec{q})|^2 \quad (2.6)$$

dargestellt werden. In der Gleichung ist $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{m}$ der Bohrsche Atomradius und $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ ein relativistischer Korrekturfaktor. Der dimensionslose sogenannte inelastische Formfaktor $|M_{n0}(\vec{q})|^2$ ist gegeben durch das Matrixelement M_{n0} :

$$M_{n0} = \left\langle \Psi_n \left| \sum_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.7)$$

Dieser Korrekturfaktor ist die Übergangswahrscheinlichkeit dafür, dass ein gebundenes Elektron unter Aufnahme des Impulsübertrages \vec{q} aus seinem Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ in den freien Zustand $|\Psi_n\rangle$ übergeht. Der Formfaktor kennzeichnet die elementcharakteristischen Streueigenschaften des Probenatoms und ist damit unabhängig von der Energie der einfallenden Primärelektronen.

In Anlehnung an die optische Spektroskopie wurde von Inokuti [2.3] eine dazu korrespondierende Größe, die generalisierte Oszillatorstärke (GOS), definiert:

$$f_n(q) = \frac{E_n}{\tilde{R}_\infty} \cdot \frac{|M_{n0}(q)|^2}{(q a_0)^2} \quad (2.8)$$

Diese beschreibt die Antwort eines Atoms bei Kollisionen mit Primärelektronen, wobei $\tilde{R}_\infty = 13,6 \text{eV}$ die Rydbergenergie und E_n der durch die Anregung erfolgte diskrete Energieverlust ist. Für den differentielle Wirkungsquerschnitt ergibt sich:

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \frac{4\gamma^2 \tilde{R}_\infty}{E_n q^2} \frac{k_1}{k_0} f_n(\vec{q}) \quad (2.9)$$

Da in der Mehrzahl der Fälle nicht der diskrete Energieverlust E_n , sondern eine kontinuierliche Verteilung des Energieverlustes von Interesse ist, ist es sinnvoll, den GOS pro Energieverlust $df(\vec{q}, E)/dE$ zu definieren. Die Winkelabhängigkeit und die Energieabhängigkeit der Streuung führt dann zu einem doppelt differenziellen Wirkungsquerschnitt der Form

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4\gamma^2 \tilde{R}_\infty}{E q^2} \frac{k_1}{k_0} \frac{df}{dE}(\vec{q}, E) \quad (2.10)$$

Um die Winkelabhängigkeit der inelastischen Streuung zu berücksichtigen, muss der Streuvektor \vec{q} in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ dargestellt werden. Für $\theta \ll 1\text{mrad}$ und $E \ll E_0$ (Dipol Näherung /2.4/) kann k_1/k_0 in guter Näherung zu 1 gesetzt werden und es ergibt sich:

$$q^2 = k_0^2(\theta^2 + \theta_E^2) \quad \text{mit} \quad \theta_E = \frac{E}{\gamma m_0 v^2} = \frac{E}{(E_0 + m_0 c^2) v^2 / c^2} \quad (2.11)$$

Die resultierende Gleichung für den doppelt differenziellen Wirkungsquerschnitt ergibt sich damit zu

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4\gamma^2 \tilde{R}_\infty}{E k_0} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \frac{df}{dE} = \frac{8a_0^2 \tilde{R}_\infty^2}{E m_0 v^2} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \frac{df}{dE} \quad (2.12)$$

Die hier vorgestellten Gleichungen stellen die Grundlage zur Berechnung der inelastischen Streuquerschnitte für die chemische EELS-Charakterisierung (Kap. 2.4.2.1) dar. Ihre Anwendung erfordert stets die Annahme eines Atommodells, so dass die GOS gerechnet werden kann. Dieser Ansatz ist daher am einfachsten zur Beschreibung einzelner Atome, wie der eines Gases, anzuwenden. Er wird aber auch zur Berechnung der inelastischen Elektronenstreuung an Festkörpern genutzt, insbesondere bei Streuung an inneren Atomschalen. Die analoge Beschreibung der Streuung an Elektronen in äußeren Atomschalen wird hingegen erschwert, da die Wellenfunktionen der äußeren Elektronen durch die chemischen Bindungen und kollektiven Effekte modifiziert werden.

Als alternative Beschreibung der inelastischen Streuung transmittierter Elektronen hat sich die dielektrische Formulierung bewährt. Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem

Festkörper wird hier durch dessen dielektrische Antwortfunktion $\varepsilon(\omega, \vec{q})$, seine Permittivität, charakterisiert /2.4, 2.5, 2.6/. Ein transmittierendes Elektron, das sich mit der Ortskoordinate \vec{r} und der Geschwindigkeit v in z-Richtung bewegt, wird durch eine Punktladung $-e\delta(\vec{r} - \vec{v}t)$ beschrieben. Diese Punktladung erzeugt in einem Medium, der Probe, ein räumlich und zeitlich veränderliches elektrostatisches Potenzial $\Phi(\vec{r}, t)$, welches die Poissongleichung erfüllt:

$$\varepsilon(\omega, \vec{q})\nabla^2\Phi(\vec{r}, t) = e\delta(\vec{r} - \vec{v}t) \quad (2.13)$$

Die Kraft, die auf das Elektron wirkt, ist gleich seiner Ladung, multipliziert mit dem Potentialgradienten in z-Richtung. Mit Nutzung der Fouriertransformation des Potenzials wurde der differenzielle Energieverlust pro Wegstrecke von /2.6/ berechnet zu:

$$\frac{dE}{dz} = \frac{2\hbar}{\pi a_0 m_0 v^2} \iint \frac{q_- \omega \operatorname{Im}[-1/\varepsilon(\omega, \vec{q})]}{q_-^2 + (\omega/v)^2} dq_- d\omega \quad (2.14)$$

ω , die Kreisfrequenz, entspricht E/\hbar und q_- ist die Tangentialkomponente des Streuvektors \vec{q} senkrecht zu \vec{v} . Der Imaginärteil von $[-1/\varepsilon(\omega, \vec{q})]$ kennzeichnet die Elektronenenergieverlust-Funktion und enthält die vollständige Beschreibung der Antwort des Probenmaterials auf das transmittierende Elektron. Das Energieverlust-Spektrum ist somit durch das spektrale Verhalten der Permittivität bestimmt. Für die Beziehung zwischen Energieverlust und doppelt differenziellem Wirkungsquerschnitt gilt:

$$\frac{dE}{dz} = \iint n_a E \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE \quad (2.15)$$

worin n_a die Atomdichte des Mediums bzw. der Probe repräsentiert. Mit $dq_- \cong k_0 \Theta$, $d\Omega = 2\pi\Theta d\Theta$ und $\Theta_E = E/(\gamma m_0 v^2)$ ergibt sich aus diesen Gleichungen der doppelt differenzielle Wirkungsquerschnitt zu:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\operatorname{Im}[-1/\varepsilon(\vec{q}, E)]}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n_a} \left(\frac{1}{\Theta^2 + \Theta_E^2} \right) \quad (2.16)$$

Ein Vergleich mit dem Ergebnis der Bethe-Theorie, Gl. 2.12, zeigt, wie jeweils dieselbe Winkelabhängigkeit und der Faktor v^2 in der Beschreibung der Streuquerschnitte eingehen. Die Bethe-Theorie und die dielektrische Formulierung sind identisch, wenn man definiert:

$$\frac{df_n}{dE}(\vec{q}, E) = \frac{2E}{\pi E_p^2} \text{Im}[-1/\epsilon(\vec{q}, E)] \quad (2.17)$$

Beide Theorien geben somit eine einheitliche Beschreibung der inelastischen Elektronenstreuung, jedoch mit unterschiedlichen Anwendungsschwerpunkten. Die Bethe-Theorie bietet eine gut zu handhabende Basis zur Beschreibung der Streuung an inneren Schalen, wie sie bei Auswertung von EEL-Spektren zur chemischen Analyse (core-loss EELS) notwendig ist, s. Kap. 2.4.2.1. In Ergänzung dazu erlaubt die dielektrische Formulierung eine effektivere Interpretation von EELS-Messungen der inelastischen Elektronenstreuung in äußeren Atomschalen (low-loss EELS), s. Kap. 2.4.2.2.

2.1.2.1 Lokalisation der inelastischen Streuung

Bei Anwendung der inelastischen Elektronenstreuung zur Nano-Analyse in einem Elektronenmikroskop ist die Lokalisation der inelastischen Streuung, neben apparativen Parametern, entscheidend für die erreichbare Ortsauflösung. Anschaulich ergibt sich zunächst aus der Betrachtung der Heisenbergschen Unschärferelation, dass der Ortsauflösung bei der Messung eines Energieverlustes physikalische Grenzen gesetzt sind. Eine hohe Ortsauflösung ist demnach generell verbunden mit einer Unschärfe in der Kenntnis des Energie- bzw. Impulsübertrages oder umgekehrt.

Aus dem Prinzip der Unschärferelation folgt, dass die Wechselwirkung innerhalb einer Distanz $\Delta x \propto 1/q$ lokalisiert ist. Diese Distanz entspricht dem Streuparameter b . Da bei der EELS inelastisch gestreute Elektronen innerhalb eines Winkelbereiches erfasst werden, betrachtet man nach /2.7/ einen mittleren Streuparameter b_{rms}

$$b_{\text{rms}} = \frac{\hbar v \Theta_{\text{max}}}{\Delta E} \left[(\Theta_{\text{max}}^2 + \Theta^2) \ln(\Theta_{\text{max}}^2 / \Theta^2 + 1) \right]^{-1/2} \quad (2.18)$$

Die Ortsauflösung d_r der inelastischen Streuung bei Wechselwirkung mit einer Elektronensonde des Durchmessers r_p , ist gegeben durch das geometrische Mittel aus Sondendurchmesser r_p und Streuparameter b_{rms} /2.8/:

$$d_r = \sqrt{(r_p^2 + b_{\text{rms}}^2)} \quad (2.19)$$

Der Sondendurchmesser r_p kann im Wesentlichen als konstant betrachtet werden und bei dem benutzten Feldemissions-RTEM bis auf 0,2 nm minimiert werden [2.9]. Der Streuparameter b_{rms} hingegen ist vom Energieübertrag der inelastischen Streuung abhängig, wie nachfolgend gezeigt:

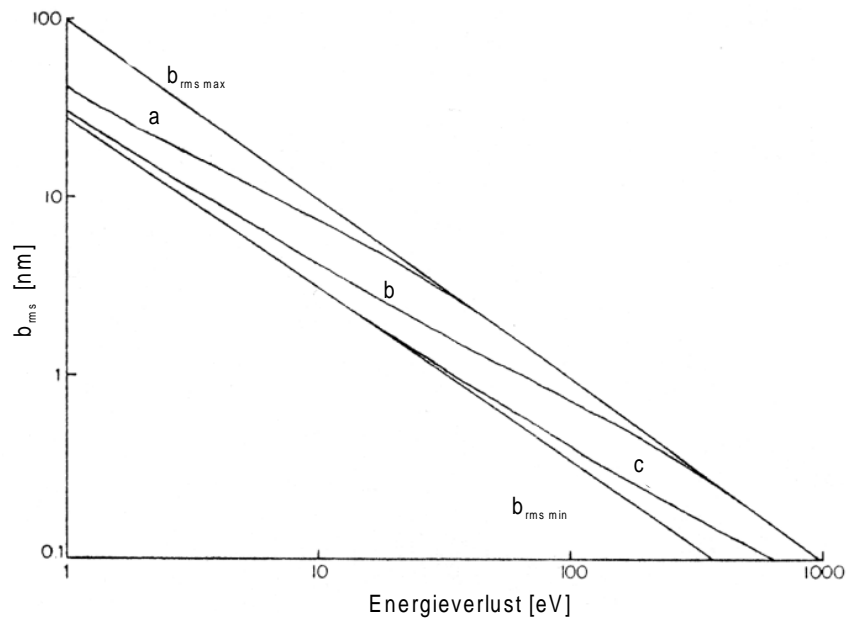


Bild 2.3 Energieabhängigkeit des Streuparameters b_{rms} für unterschiedliche Kollektionswinkel a) 0,1mrad, b) 1 mrad und c) 10 mrad, nach [2.8/

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass die Lokalisation der inelastischen Elektronenstreuung im Energiebereich der Ionisationskanten 50-1500 eV (core-loss EELS) im Subnanometerbereich liegt. Die Ortsauflösung der EELS wird hier also hauptsächlich durch den Durchmesser der Elektronensonde bestimmt und liegt für das beschriebene RTEM ebenfalls im Subnanometerbereich.

Bei kleinen Energieverlusten hingegen steigt der Streuparameter b_{rms} an und wird bestimmend für die Größe der Ortsauflösung. Bei Verwendung der zur Verfügung stehenden, hochfeinen Elektronensonde wird die Ortsauflösung der EELS im low-loss Bereich durch die Lokalisation der inelastischen Streuung begrenzt. Für kleine Elektronensondendurchmesser liegt die zu erwartende Ortsauflösung demnach in der Größenordnung einiger Nanometer.

2.1.3 Elektronenbeugung an Kristallen

Die Streuung von Elektronen an einer periodischen Struktur, wie sie ein kristalliner Festkörper darstellt, wird als Elektronenbeugung bezeichnet. Die Elektronen werden dazu durch ihre Welleneigenschaften beschrieben. Nach de Broglie wird ihnen ihrem Impuls entsprechend eine Wellenlänge λ zugeordnet:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{hc}{\sqrt{2m_0c^2E_0 + E_0^2}} \quad (2.20)$$

Durch die kohärente Streuung der Elektronenwellen an der periodischen Anordnung der Atome des Kristallgitters kommt es zu Interferenzen zwischen den gestreuten Wellen. In der räumlichen Verteilung ihrer überlagerten Amplituden entstehen die Maxima und Minima eines Beugungsmusters. Die räumliche Lage dieser Intensitätsmaxima wird durch die Braggsche Beschreibung der Beugungsphänomene vorhergesagt. Danach kann die Beugung an periodischen Strukturen als eine Reflexion an den Netzebenen eines Kristalls interpretiert werden. Intensitätsmaxima entstehen, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (2.21)$$

Θ bezeichnet den Streuwinkel bzw. den Einfallswinkel und Ausfallswinkel bezüglich der Netzebenen und d_{hkl} den Netzebenenabstand. Das Erscheinungsbild eines Beugungsmusters stellt die Fouriertransformierte des Beugungsgitters im realen Ortsraum dar. Die kristallographische Beschreibung eines Kristalls erfolgt daher zweckmäßigerweise bezüglich der Basis des reziproken Gitters \vec{a}_i^* ($i=1,2,3$), die eine reziproke Basis zu den Basisvektoren \vec{a}_i der Elementarzellen des Kristallgitters bilden:

$$\vec{a}_1^* = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_{EZ}}, \quad \vec{a}_2^* = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_{EZ}}, \quad \vec{a}_3^* = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_{EZ}} \quad (2.22)$$

mit $V_{EZ} = \vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ Volumen der Einheitszelle und $\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$ $i, j = 1, 2, 3$

Der reziproke Gittervektor \vec{g} beschreibt die Orientierung einer Netzebene durch die Millerindizes $h k l$, den Achsenabschnitten bezüglich der reziproken Basis:

$$\vec{g} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad (2.23)$$

Sein Betrag ist gleich dem reziproken Abstand der hkl Netzebenen

$$|\vec{g}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.24)$$

Die einfallenden Elektronen mit Wellenvektor \vec{k}_0 interferieren konstruktiv in Richtung der gestreuten Elektronen \vec{k} , wenn die vektorielle Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g} \quad (2.25)$$

Jeder Punkt des reziproken Raumes mit ganzzahligen hkl repräsentiert eine Netzebenenschar des Kristalls. Konstruktive Interferenz tritt an den Netzebenen auf, deren reziproker Gittervektor die Vektorgleichung 2.25 erfüllt. Alle möglichen Bragg-Reflexe die von einem einfallenden Elektronenstrahl \vec{k}_0 mit festem Betrag $|\vec{k}_0|$ angeregt werden können, liegen im reziproken Raum auf einer Kugeloberfläche, der Ewaldkugel /2.10/. Ihre Größe wird durch $|\vec{k}_0|$ und damit durch die Primärenergie der Elektronen bestimmt.

Zur Beschreibung der Lage und Intensität der einzelnen Beugungsreflexe eines Beugungsmusters kann in guter Näherung die kinematische Beugungstheorie herangezogen werden. Die Intensität mit der ein Beugungsreflex angeregt wird, hängt zunächst von der inneren Struktur der einzelnen Elementarzellen eines Kristalls ab. Die Lage der einzelnen Atome innerhalb einer Elementarzelle wird durch den Vektor \vec{r}_k ($k = 1, \dots, p$) bezüglich der realen Basis \vec{a}_i beschrieben. Für die resultierende Amplitude Ψ der gestreuten Elektronenwelle summiert man über alle N Atome einer Einheitszelle und über die Anzahl M_i der beteiligten Einheitszellen in den drei Raumrichtungen:

$$\Psi = \Psi_0 \underbrace{\sum_{k=1}^N f_k(\theta) \exp[-2\pi i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_k]}_F \cdot \underbrace{\sum_{m=1}^{M_1} \sum_{n=1}^{M_2} \sum_{o=1}^{M_3} \exp[-2\pi i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_g]}_G \quad (2.26)$$

$f_k(\theta)$ ist eine materialspezifische Streuamplitude. Die Amplitude der Wellenfunktion Ψ setzt sich aus zwei multiplikativen Anteilen zusammen. Die Strukturamplitude F beinhaltet die Art und Lage des Streuatoms innerhalb einer Einheitszelle, während die Gitteramplitude G die

Anordnung der Einheitszellen, also den Typ des Kristallgitters beschreibt. Für bestimmte Kombinationen der hkl wird die Strukturamplitude gleich Null, und dieser sogenannte verbotene Beugungsreflex wird nicht angeregt, obwohl die Bragg-Bedingung von Gl. 2.25 erfüllt ist.

Die Anregung eines Bragg-Reflexes innerhalb eines ausgedehnten Kristalls erfolgt nur, wenn die Bragg-Bedingung exakt erfüllt ist. In der Transmissionselektronenmikroskopie werden jedoch dünne, elektronentransparente Proben untersucht. Dies führt in Transmissionsrichtung zu einer Verbreiterung der reziproken Gitterpunkte zu Strichen. Dementsprechend können die Beugungsreflexe trotz kleiner Abweichungen \vec{s} von der Bragg-Bedingung angeregt werden.

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g} + \vec{s} \quad (2.27)$$

Die Intensität des angeregten Beugungsreflexes in Abhängigkeit vom Anregungsfehler \vec{s} wird in der kinematischen Beugungstheorie gegeben durch /2.11/

$$I_g = I_e \cdot \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi t s_z)}{(\pi s_z)^2} \quad (2.28)$$

I_e ist die Intensität der einfallenden Elektronenwelle, t die Probendicke, s_z die Komponente des Anregungsfehlers in Durchstrahlrichtung und ξ_g die Extinktionslänge. Diese ist umgekehrt proportional zur Strukturamplitude und ein Maß dafür, wie schnell die Amplitude eines Bragg-Reflexes anwächst. Da in Gl. 2.28 die Intensität eines Beugungsreflexes I_g nicht größer als die einfallende Intensität I_e werden kann, ist die Gültigkeit dieser Beschreibung auf dünne Kristalle beschränkt. In dieser Arbeit wurden zum Teil kinematische Beugungssimulationen zur Auswertung von Beugungsmustern herangezogen.

2.2 Aufbau und Funktionsprinzip des Raster-Transmissionselektronenmikroskops (RTEM)

Für die Nano-Analysen dieser Arbeit wurde ein RTEM des Typs HB501 der Firma "VG Microscopes" genutzt und zum Teil, den Anforderungen entsprechend, modifiziert. Aufbau, Ausführung und das Funktionsprinzip der wichtigsten Komponenten des Mikroskops sollen in diesem Abschnitt kurz dargestellt werden. Bild 2.4 zeigt schematisch die Anordnung der einzelnen Komponenten des RTEM. Den Aufbau eines Elektronenmikroskops unterteilt man typischerweise in zwei Bereiche: den Bereich der Elektronenquelle und den der elektronenoptischen Säule.

Als Elektronenquelle dient hier eine kalte Feldemissionsquelle mit einkristalliner Wolframkathode. Beim Betrieb der Elektronenquelle wird im Ultrahochvakuum (UHV) zwischen der Spitze dieser Kathode und einer Emissionsanode eine Extraktionsspannung (3 - 4 keV) angelegt, wodurch im Bereich der hochfeinen Wolframspitze ein elektrisches Feld in der Größenordnung von 10^9 V/m entsteht. Dies führt zu einer Absenkung und Verkürzung der Potenzialbarriere zwischen Kathodenspitze und Vakuum, so dass einige Elektronen die verbleibende Potenzialbarriere durchtunneln und die Kathode verlassen können. Dieser Elektronentransport ist in Form eines Tunnelstromes messbar, wobei ein klassischer Stromfluss zwischen Kathode und Extraktionsanode in Form eines Überschlags durch das Vakuum verhindert wird. Die Extraktionsanode ist als Wehneltzylinder [2.1] ausgelegt, den die extrahierten Elektronen durch eine Bohrung entlang der optischen Achse verlassen können. Anschließend werden sie in einem gesonderten elektrischen Feld zwischen Extraktionsanode und Beschleunigungsanode auf eine Energie von 100 keV beschleunigt und mittels einer ersten elektromagnetischen Linse durch eine Apertur fokussiert. Zum Betrieb der kalten Feldemission ist ein Vakuum von ca. 10^{-11} mbar erforderlich, das durch eine Kombination aus Ionengetter- und Titansublimationspumpe erzeugt wird. Kalte Feldemissionsquellen stellen die hochwertigste Elektronenquelle für Elektronenmikroskope dar, da sie einen hohen Strahlstrom mit einem Richtstrahlwert von 10^9 Acm⁻²sr⁻¹ bieten und einen nahezu monochromatischen Elektronenstrahl mit einer Energiebreite von 0,2 - 0,3 eV [2.1] erzeugen.

Der Bereich der Elektronenquelle ist durch eine Druckstufe in Form einer kleinen Öffnung von der übrigen elektronenoptischen Säule getrennt. In diesem Bereich wird ein Vakuumdruck von 10^{-9} mbar durch eine Öldiffusions- und eine Titansublimationspumpe aufrechterhalten.

Nachdem der Elektronenstrahl durch die Apertur der Druckstufe fokussiert wurde, wird sein Sondendurchmesser durch magnetische Kondensor- und Objektivlinsen weiter verkleinert. Diese beiden Linsen verfügen über Korrekturlinsen zur Kompensation des Astigmatismus. Die sphärische Abberation des Linsensystems bei 100 keV wurde zu $C_s=1.3\text{mm}$ bestimmt [2.12]. Der Öffnungswinkel α der Elektronensonde lässt sich durch Wahl der Objektivblende einstellen. Der Sondendurchmesser kann bis auf 0,2 nm fokussiert werden.

Zwischen Kondensor- und Objektivlinse befindet sich ein Paar Rasterpulsen, das zur Bilderstellung das zeilenweise Abtasten der Probe mit der Elektronensonde ermöglicht. Die

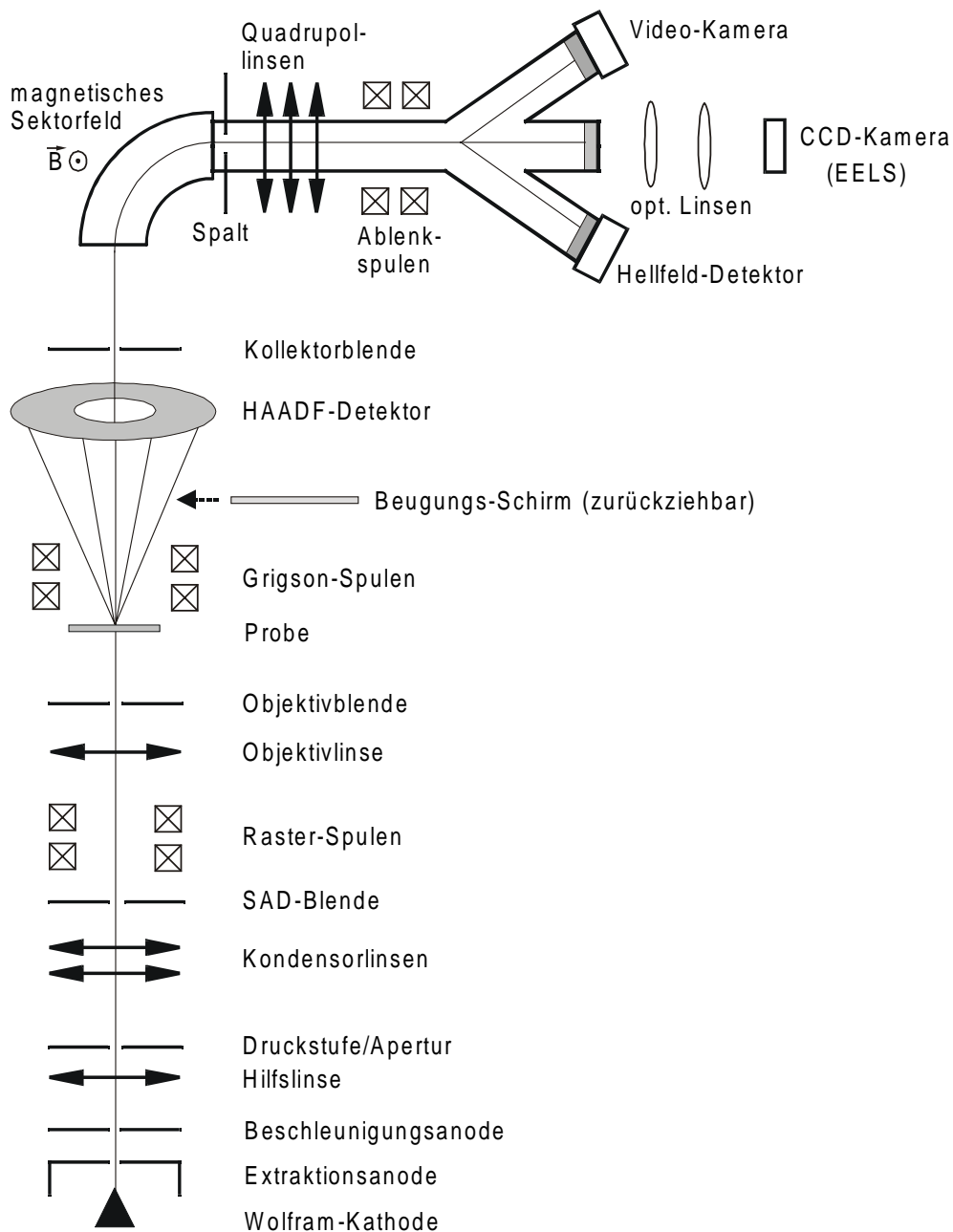


Bild 2.4 Aufbau des RTEM

Probe selbst kann in ihrer Probenhalterung zur Orientierung in zwei Richtungen verkippt, sowie lateral verschoben werden. Innerhalb der Probe können zahlreiche Wechselwirkungen zwischen den transmittierenden Elektronen und dem Probenmaterial angeregt werden, deren Wechselwirkungsprodukte durch unterschiedliche Detektoren hinter der Probe erfasst werden.

Zur Erstellung von Elektronenbeugungsmustern kann ein Phosphor-Szintillationsschirm in den Strahlengang gebracht werden, der über einen Umlenkspiegel und ein optisches Linsensystem auf einer CCD-Kamera abgebildet wird.

Elektronen, die unter einem großem Streuwinkel die Probe verlassen, werden durch einen Szintillationsschirm in Form eines ringförmigen Dunkelfelddetektors (HAADF, engl.: high angle annular dark field) erfasst. Zur Erstellung von Ordnungszahlkontrast-Abbildungen wird das Szintillationslicht durch einen Lichtleiter einem Photomultiplier zur Detektion zugeführt.

Hinter dem HAADF-Detektor befindet sich die Kollektorblende. Sie bestimmt den Winkelbereich in dem Elektronen erfasst werden, welche in der Probe in kleine Winkel gestreut wurden, oder die Probe ungestreut durchdrungen haben. Diese Elektronen durchlaufen eine Spektrometeranordnung, die zur Aufnahme von Elektronenenergieverlust-Spektren genutzt wird. Der Aufbau dieses Spektrometers erfolgte im Rahmen dieser Arbeit und wird detailliert in Kapitel 4.1 beschrieben.

Zur Aufnahme von Hellfeld-Abbildungen kann die Funktion des Spektrometers deaktiviert werden und die ungestreuten bzw. in kleine Winkel gestreuten Elektronen einer eigenen Szintillator-Photomultiplier-Kombination, dem Hellfelddetektor, zugeführt werden. Dieser Detektor kann auch zur Dunkelfeldabbildung genutzt werden. Dazu werden im Strahlengang mit Hilfe der Grigson-Spulen die transmittierten Elektronen zwischen Probe und Kollektorblende so abgelenkt, dass nur die Elektronen, die in einen bestimmten Bragg-Reflex gestreut wurden, die Kollektorblende passieren können.

2.3 Strukturelle Charakterisierungstechniken im RTEM

In diesem Kapitel werden die angewendeten RTEM-Methoden zur Charakterisierung struktureller Materialeigenschaften beschrieben. Es erfolgt jeweils eine kurze Darstellung ihrer Funktionsweise, der damit erreichbaren Materialinformation und der erzielbaren Ortsauflösung. Am Ende des Kapitels sind die wichtigsten Informationen zu den strukturellen Charakterisierungsmethoden in einer tabellarischen Übersicht zusammengefasst.

2.3.1 Hellfeldabbildung

Die Methode der Hellfeldabbildung dient im RTEM zur Visualisierung struktureller Materialeigenschaften und ist das Standardverfahren z.B. zur Darstellung des Aufbaus einer Heterostruktur oder Charakterisierung innerer Grenzflächen und Defektstrukturen. Zur Entstehung von Hellfeldabbildungen tragen ausschließlich Elektronen bei, die unter einem kleinen Streuwinkel (< 50 mrad) die transmittierte Probe verlassen. Primär bestimmen somit ungestreute Elektronen das Bildsignal. Die Bildinformation entsteht hier aufgrund eines Beugungscontrastes. Dieser beruht darauf, dass Elektronen, die unter einem großen Winkel gestreut werden, durch die Kollektorblende ausgeblendet werden und nicht den Hellfelddetektor erreichen. Wird die Elektronensonde zur Bildentstehung über eine völlig homogene Probe gerastert, entsteht also ein ebenso gleichförmiges Bild in dem alle Bildpunkte dieselbe Helligkeit aufweisen. Trifft die Elektronensonde jedoch auf Probenbereiche, die sich in ihrer kristallinen Struktur von ihrer Umgebung unterscheiden, so wird ein geänderter Anteil der Elektronen in größere Winkel gestreut und geht für die Erzeugung des Bildsignals verloren. Dementsprechend erscheinen gestörte Probenbereiche wie z.B. Kristalldefekte oder Gitterverbiegungen dunkel im Hellfeldbild.

Neben dem Beugungscontrast trägt auch ein Phasencontrast zur Bildentstehung bei. Durch Wechselwirkung mit dem Kristallgitter wird neben der Amplitude auch die Phase der Wellenfunktion der transmittierten Elektronen beeinflusst. Dieser Phasencontrast ist vor allem bei Hochauflösungsabbildungen von Bedeutung [2.13]. Zur Erstellung von Hochauflösungsabbildungen wird der Öffnungswinkel der Elektronensonde größer als der doppelte Bragg-Winkel gewählt. Dies führt zu einer Überlappung der Bragg-Reflexe hinter der Probe, so dass es im Bereich dieser Überlappung zu einer kohärenten Überlagerung der Elektronenwellen kommt. Die Intensitätsmessung des Elektronendetektors enthält dadurch auch Informationen über die Phase der Elektronenwellen. Im Hochauflösungsmodus werden die höchsten Ortsauflösungen im Subnanometerbereich, also atomarer Größenordnung, erreicht. Für den Fall des vorliegenden RTEM wurde im Hochauflösungsbetrieb bereits eine

Ortsauflösung von 0,23 nm am Beispiel des Gitterebenenabstands (d_{111}) von Gold demonstriert /2.9/.

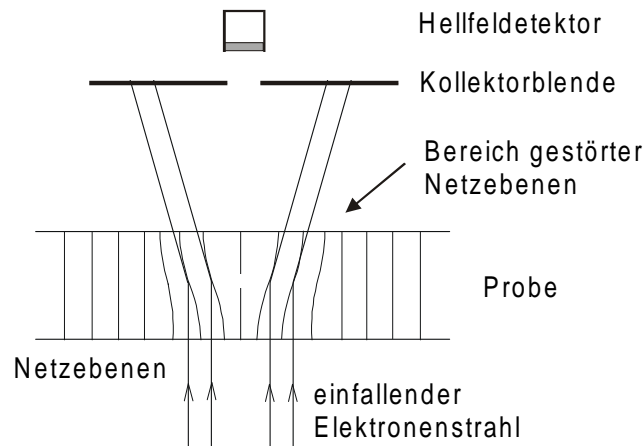


Bild 2.5 Hellfeld-Beugungskontrast an Kristalldefekt

2.3.2 Ordnungszahlkontrastabbildung

Die Ordnungszahlkontrastabbildung, auch Z-Kontrastabbildung abgekürzt, ist ein Abbildungsverfahren, das einen qualitativen Materialkontrast liefert, da der Bildkontrast durch die chemische Zusammensetzung der Probe beeinflusst wird. Das Verfahren der Bildaufnahme entspricht dem der Hellfeldabbildung mit dem entscheidenden Unterschied, dass hier ausschließlich transmittierte Elektronen detektiert werden, die unter einem großem Winkel ($\theta > 50 \text{ mrad}$) gestreut werden. In dem genutzten RTEM werden Elektronen in einem Streuwinkelbereich zwischen 60 -180 mrad zur Z-Kontrastabbildung genutzt. In diesem Streuwinkelbereich liegen Elektronen, die ausschließlich elastisch oder quasielastisch, d.h. mit Phononenaustausch gestreut wurden. Die Weitwinkelstreuung wird in guter Näherung durch die Rutherford-Streuung beschrieben, so dass entsprechend Gleichung 2.2 der Streuquerschnitt quadratisch von der Ordnungszahl Z abhängt. Für die Z-Kontrastabbildung ergibt sich daraus ein Helligkeitskontrast, der nahezu quadratisch von der Ordnungszahl des vom Primärstrahl erfassten Probenbereiches abhängt /2.14/. Probenbereiche mit größerem Z erscheinen in der Z-Kontrastabbildung also heller als solche mit kleinerem Z . Bei Mischkristallen ist jeweils die mittlere Ordnungszahl des Probenbereiches bestimmend für die Bildintensität. Das Verfahren der Z-Kontrastabbildung ist daher besonders geeignet, um lokale Änderungen in der chemischen Zusammensetzung wie Separationseffekte, Fluktuationen oder Grenzflächenübergänge abzubilden /2.15/.

Da die erfassten Streuwinkel für die Hellfeld- und Z-Kontrastabbildung komplementär sind, kann die Bildaufnahme beider Verfahren von identischen Probenbereichen simultan erfolgen.

2.3.3 Elektronenbeugung

Die Methoden der Elektronenbeugung werden im RTE M angewendet, um die lokalen kristallinen Probeneigenschaften zu charakterisieren. Dies ist erforderlich, um einerseits bestimmte experimentelle Bedingungen, wie z.B. spezifische Probenorientierungen, herzustellen. Andererseits sind zahlreiche makroskopische Materialparameter durch die mikroskopischen kristallinen Eigenschaften wie Kristalltyp, Gitterkonstante oder Gitterverspannung bestimmt. Eine gezielte Mikroanalyse der Kristallstruktur ist daher von großer materialwissenschaftlicher Bedeutung.

In dem beschriebenen RTE M stehen unterschiedliche Methoden der Elektronenbeugung zur Verfügung, die sich in Handhabbarkeit, experimentellem Aufwand, sowie Ortsauflösung unterscheiden und der jeweiligen Anwendung entsprechend eingesetzt werden. Grundsätzlich lassen sich die Methoden der Elektronenbeugung in zwei Gruppen einteilen, welche sich durch die Form der verwendeten Elektronensonde unterscheiden. Bei der sogenannten Feinbereichsbeugung (engl.: selected area diffraction, SAD) kommt ein paralleler Elektronenstrahl zum Einsatz, während bei der Elektronenbeugung im konvergenten Strahl (engl.: convergent beam electron diffraction, CBED) eine konvergent fokussierte Elektronensonde benutzt wird.

Bei der SAD wird die Probe mit einem nahezu parallelen Elektronenstrahl bestrahlt, dessen Durchmesser durch Wahl der SAD-Blende (vergl. Kap. 2.2) bestimmt wird. Bei ortsfester Elektronensonde lässt sich dann hinter der Probe auf einem Szintillationsschirm ein Beugungsbild sichtbar machen und mit Hilfe eines ortsaufgelösten Detektors, wie CCD-Kamera oder fotografischem Film aufzeichnen. Als alternatives Verfahren kann bei der Feinbereichsbeugung der einfallende parallele Elektronenstrahl bei ortsfestem Auftreffpunkt um seinen Einfallswinkel gerastert werden. Ohne Verwendung des Beugungsschirms wird nun die Intensität der transmittierten Elektronen mit dem nichtortsaufgelösten Hellfelddetektor gemessen und synchron zur Modulation der Einfallsrichtung punktweise in einem Bild dargestellt. Das so aufgezeichnete Beugungsmuster ist identisch zu dem der vorher beschriebenen Methode. Jedoch erlaubt die Verwendung des schnellen, hochempfindlichen Hellfelddetektors eine Echtzeit-Beobachtung des Beugungsmusters bei geringer Strahlungsbelastung der Probe. Diese Methode wird daher vor allem zur schnellen Probenorientierung und Beobachtung von Kristallgitteränderungen an Grenzflächen eingesetzt. Das Erscheinungsbild eines Feinbereichsbeugungsmusters besteht in erster Näherung aus einem Punktmuster, ähnlich dem eines Röntgenbeugungsmusters. Die Lage der Beugungsreflexe werden in guter Näherung durch die Bragg-Gleichungen beschrieben und geben erste Informationen über den Kristalltyp und die Probenorientierung. Die

Ortsauflösung der Feinbereichsbeugung ist durch den technisch realisierbaren Durchmesser bzw. die Stabilität der parallelen Elektronensonde limitiert und beträgt ca. 200 nm /2.12/. Bei der Elektronenbeugung im konvergenten Strahl (CBED) wird der Elektronenstrahl zu einer hochfeinen, konvergenten Sonde fokussiert. Dadurch kann bei diesem RTE M eine wesentlich höhere Ortsauflösung im Bereich von 1 nm erreicht werden. Die CBED ist daher vor allem für die hochortsaufgelöste Messung der Gitterkonstanten in kritischen Probenbereichen geeignet. Zur Gewährleistung der hohen Ortsauflösung wird die CBED ausschließlich mit ortsfester Primärelektronensonde betrieben und das Beugungsmuster mittels Szintillationsschirm und CCD-Kamera aufgezeichnet. Die Verwendung einer konvergenten Elektronensonde führt dabei im Unterschied zur Feinbereichsbeugung zu einer Aufweitung der Beugungsreflexe zu sogenannten Bragg-Scheiben. Die Bragg-Scheiben nahe der optischen Achse, also in der Mitte des Beugungsmusters, bilden die Laue-Zone nullter Ordnung. Die Bragg-Scheiben der höheren Laue-Zonen entarten im Beugungsmuster zu Linien. Dazu korrespondierend weisen die Bragg-Scheiben der nullten Laue-Zone eine innere Struktur in Form von linienförmigen Intensitätsminima auf. Diese Defizitlinien werden entsprechend als HOLZ-Linien (engl.: Higher Order Laue Zone) bezeichnet. Die Lage der HOLZ-Linien hängt von der Orientierung des Kristalls im Elektronenstrahl ab und variiert sensitiv mit Änderung der Gitterkonstanten. Durch den Vergleich von simulierten mit experimentellen Beugungsmustern oder durch Vergleichsmessungen innerhalb einer Probe, können lokale Änderungen der Gitterkonstante quantifiziert werden /2.16/. Die CBED im RTE M ermöglicht dadurch eine Messung relativer Gitterverspannungen mit einer Genauigkeit von $\Delta a/a \leq 10^{-3}$ bei einer Ortsauflösung im Nanometerbereich /2.17/.

Materialeigenschaften	RTE M - Methode	Leistungsfähigkeit
Schichtdicke	Hellfeldabbildung	0,3 nm Ortsauflösung
Schichtqualität, Defektdichte und -art	Hell-/Dunkelfeldabbildung	0,3 nm Ortsauflösung
qualitative chemische Eigenschaften, Grenzflächenbeschaffenheit	Ordnungszahlkontrastabbildung	0,3 nm Ortsauflösung
Kristallstruktur, lokale Gitterverspannungen	Elektronenbeugung im konvergenten Bündel	1 nm Ortsauflösung $\Delta a/a \geq 10^{-3}$ Empfindlichkeit

Tabelle 2.1 Übersicht der RTE M-Methoden zur strukturellen Charakterisierung

2.4 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)

Ziel der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) ist es die Energieverteilung der Elektronen zu messen, welche die zu untersuchende Probe transmittiert haben. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, können die Elektronen beim Durchdringen der dünnen Probe inelastisch gestreut werden und dabei einen Teil ihrer Energie verlieren. Aus der Energieverteilung der transmittierten Elektronen können Informationen über diese inelastischen Wechselwirkungen gewonnen und Aussagen über die Materialeigenschaften der Probe getroffen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die EELS angewendet um sowohl chemische Zusammensetzungen, als auch optische Materialeigenschaften im Nanometerbereich zu charakterisieren.

2.4.1 Funktionsprinzip der EELS

Die Messung der spektralen Verteilung des transmittierten Elektronenstrahls erfolgt mittels eines energiedispersiven Spektrometers in Form eines magnetischen Sektorfeldes und weiterer elektromagnetischer Linsen. Damit werden die transmittierten Elektronen in ihrer Energieverteilung räumlich getrennt und ihre Intensitäten selektiv detektiert. Durch Anwendung eines orts aufgelösten Detektors (CCD-Kamera) erfolgt die Aufnahme der EEL-Spektren simultan für den gesamten Energiebereich nach dem Prinzip der parallelen Detektion [2.18]. Das EEL-Spektrum gibt Aufschluss über den Probenbereich, der während der Messung vom Primärelektronenstrahl erfasst wurde. Zur Messung wird daher in der Regel der Rasterbetrieb des RTEM deaktiviert und die Elektronensonde ortsfest an einer Stelle der Probe gehalten. Bei Verwendung feiner Elektronensonden können so entsprechend orts aufgelöste Messungen durchgeführt werden und lokale Änderungen des EEL-Spektrums bzw. der genannten Materialeigenschaften erfasst werden. Eine detaillierte Darstellung des verwendeten Messsystems erfolgt in Kapitel 4.1.

Bei der EELS wird im Energiespektrum nicht die absolute Energie der Elektronen aufgetragen, s. Bild 2.6. Diese ist durch die Primärstrahlenergie bestimmt und enthält nur indirekt quantitative Informationen über die inelastische Wechselwirkung in der Probe. Stattdessen trägt man den Energieverlust auf, der bei der inelastischen Wechselwirkung auf die Probe übertragen wurde und dem transmittierten Strahl fehlt. Dadurch werden Messungen bei unterschiedlichen Primärstrahlenergien bzw. von unterschiedlichen Mikroskopen direkt vergleichbar.

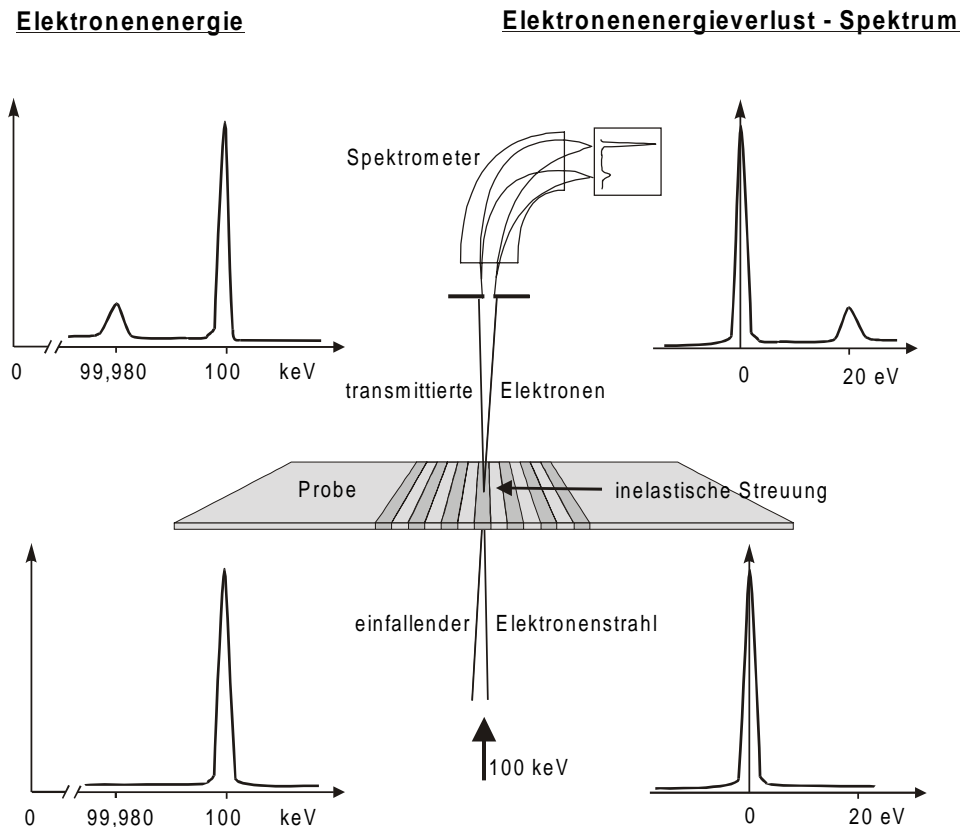


Bild 2.6 Darstellung des Elektronenenergieverlust-Spektrums

2.4.2 Das Elektronenenergieverlust-Spektrum

Die Energieverteilung des transmittierten Elektronenstrahls, das EEL-Spektrum, weist stets einige Charakteristika auf, die durch unterschiedliche physikalische Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Das prinzipielle Auftreten dieser Wechselwirkungen ist nahezu unabhängig von den individuellen Materialeigenschaften und wird in diesem Abschnitt beschrieben. Jedoch variiert die Phänomenologie dieser Effekte mit den Materialeigenschaften und kann bei entsprechender Detektion zur Materialanalyse genutzt werden, vergl. Kapitel 2.4.3 und 2.4.4.

Das EEL-Spektrum wird anhand der Größe des EEL differenziert betrachtet und lässt sich generell in drei Bereiche einteilen. Diese unterscheiden sich danach, ob die Elektronen nahezu keinen, einen geringen Energieverlust (< 50 eV) oder einen Energieverlust über 50 eV erfahren haben, in drei Bereiche:

1. zero-loss Bereich
2. low-loss Bereich
3. core-loss Bereich

Der zero-loss Bereich ($E \approx 0$ eV) wird durch den sogenannten zero-loss Peak gebildet, der die größte Intensität des EEL-Spektrums in sich vereint. Dieses Intensitätsmaximum wird hauptsächlich durch Elektronen hervorgerufen, welche die Probe ungestreut durchdrungen haben und dementsprechend keine Materialinformation liefern können. Den zweitgrößten Anteil zur zero-loss Peak Intensität tragen Elektronen bei, die innerhalb der Probe elastisch gestreut wurden und daher ebenso keinen Energieverlust erfahren haben. Zusätzlich tragen Elektronen zum zero-loss Peak bei, die in der Probe zur Anregung von Phononen beitragen. Ihr Energieverlust beträgt weniger als 0,1 eV. Aufgrund dieses geringen Energieverlustes und der geringen Materialabhängigkeit dieser Wechselwirkung können sie ebenfalls nicht zur Materialanalyse genutzt werden.

Die genannten Beiträge zum zero-loss Peak verursachen jedoch nicht die typische Form und Breite des zero-loss Peaks. Sein Erscheinungsbild wird in erster Linie durch die verwendete Elektronenquelle bestimmt. Eine kalte Feldemissionsquelle bietet die geringste Energiebreite von typischerweise 0,2 - 0,3 eV /2.13/. Die Breite eines experimentell gemessenen zero-loss Peaks wird zusätzlich durch Einflüsse der Elektronenoptik und des EEL-Spektrometers bzw. Detektors vergrößert. Ebenso wird die Form des zero-loss Peaks durch die Emissionscharakteristik der Elektronenquelle geprägt und weist im vorliegenden Fall einer Feldemissionsquelle im Wesentlichen die Form einer Fowler-Nordheim Charakteristik /2.19/ auf. Der zero-loss Peak charakterisiert den Primärelektronenstrahl bzw. Detektor und erlaubt z.B. die Bestimmung der Energieauflösung der EEL-Messungen.

Der low-loss Bereich (< 50 eV) des EEL-Spektrums umfasst Energieverluste bis ca. 50 eV. Die Signalintensität liegt in diesem Bereich ein bis drei Größenordnungen unterhalb der des zero-loss Peaks. Diese Energieverluste werden durch inelastische Streuung in den äußeren Schalen der Streuatome verursacht. Dabei können sowohl Interbandübergänge als auch kollektive Schwingungen der Elektronenhülle angeregt werden.

Die Interbandübergänge geben die elektronische Bandstruktur eines Kristalls wieder und bestimmen seine optischen Eigenschaften. Die wichtige Kenngröße des fundamentalen Bandabstandes von Halbleitern oder Isolatoren beispielsweise ist durch den Interbandübergang mit dem kleinsten Energieverlust gegeben. EELS-Messungen im low-loss Bereich beinhalten daher grundsätzlich Informationen über die Bandstruktur und die optischen Eigenschaften einer Probe. Die Methoden zur Gewinnung dieser Informationen aus einem EEL-Spektrum werden im Kapitel 2.4.4 dargestellt.

Kollektive Anregungen der äußeren Elektronenhülle, sogenannte Plasmonschnwingungen, sind mit inelastischer Streuung bei Energieverlusten zwischen 15 und 40 eV verbunden und führen im EEL-Spektrum zu einem ausgeprägten breiten Peak. Form und energetische Lage des Plasmon-Peaks ändert sich jedoch nur wenig mit den Materialeigenschaften der Probe, so dass dieser nur in Ausnahmefällen zu einer gezielten Materialanalyse genutzt werden

kann. Das Intensitätsverhältnis von Plasmon-Peak und zero-loss Peak liefert jedoch Informationen über die Dicke der untersuchten Probe.

Der core-loss Bereich (> 50 eV) des EEL-Spektrums wird durch Energieverluste infolge inelastischer Streuung in inneren Elektronenschalen geprägt. Dabei werden Elektronen aus den inneren Schalen ionisiert, was im EEL-Spektrum bei der entsprechenden Bindungsenergie zu einer korrespondierenden Ionisationskante im Verlauf der Verlustfunktion führt, s. Bild 2.7. Das ionisierte Elektron kann beim Stoß mehr Energie in Form von kinetischer Energie aufnehmen, als zum Überwinden der ursprünglichen Bindungsenergie erforderlich ist, und den Atomverband verlassen. Dies führt dazu, dass die Ionisationskanten nicht die Form eines schmalen Peaks aufweisen, sondern einen abrupten Anstieg und ein allmähliches Abfallen zeigen. Zusätzlich werden die Ionisationskanten von einem nichtelementspezifischen Untergrund überlagert.

Die spektrale Lage der Ionisationskanten wird durch die individuellen Bindungsenergien bestimmt und ist für jedes Element charakteristisch. Die Intensität der jeweiligen Ionisationskante oberhalb des Untergrundes ist proportional zur Elementkonzentration innerhalb der Probe. Die Ionisationskanten des core-loss Bereiches können somit zur quantitativen chemischen Analyse des Probenmaterials genutzt werden. Die Methoden zur chemischen EELS-Analyse werden in Kapitel 2.4.3 erläutert.

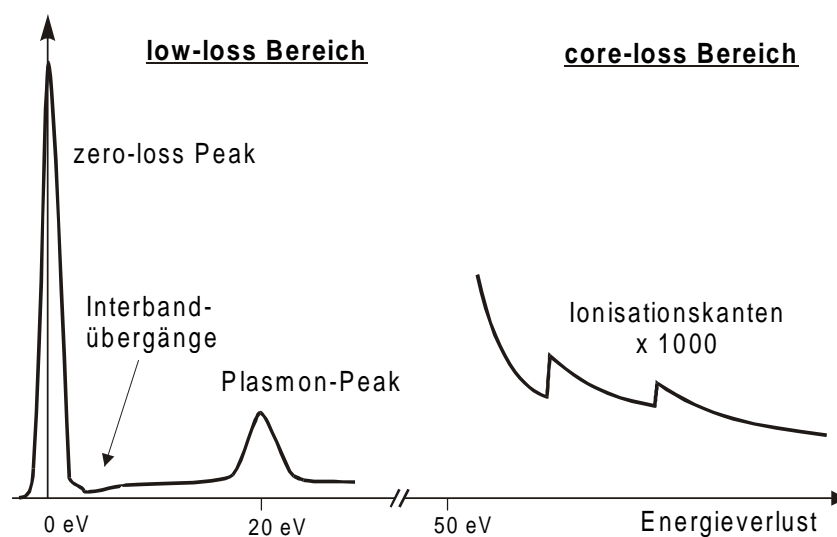


Bild 2.7 Schematische Darstellung des Elektronenenergieverlust-Spektrums

2.4.3 Chemische EELS - Charakterisierung (core-loss EELS)

Zur lokalen Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung einer Probe mittels EELS in einem RTEM nutzt man den core-loss Bereich des EEL-Spektrum. In diesem Energiebereich treten die durch Ionisationen von inneren Schalen hervorgerufenen Energieverluste in Form charakteristischer Kanten auf. Die Intensität einer Ionisationskante I_K ist ein direktes Maß für die zur Kante gehörende Elementkonzentration x an der untersuchten Probenstelle.

$$I_{K,x} = n_x t \sigma_x I_0 \quad (2.29)$$

Dabei ist n_x die Teilchenzahl pro Einheitsvolumen, t die Probendicke, I_0 der Sondenstrom und σ_x der partielle Streuquerschnitt. Für σ_x gilt:

$$\sigma_x = \int_{E_K}^{E_K+\Delta} \frac{d\sigma_x}{dE_K} dE_K \quad (2.30)$$

Da die Ionisationskante jedoch von einem nichtelementspezifischen Untergrund überlagert wird, ist es notwendig, diesen Untergrund von der jeweiligen Kante zu subtrahieren, s. Bild 2.8. Dieser Untergrund wird durch die Ionisation von Valenzelektronen und dem Dunkelstrom des eingesetzten Detektors hervorgerufen. Der Intensitätsverlauf des Untergrunds I_B wird in guter Näherung durch ein inverses Energiegesetz beschrieben [2.4]:

$$I_B = A \Delta E^{-r} \quad (2.31)$$

A und r sind hier Konstanten, die innerhalb eines Energieintervalls numerisch ermittelt werden müssen. Während der Parameter A in Abhängigkeit des Primärstrahlstroms in einem weiten Bereich variieren kann, liegt der Wert des Exponenten r in Abhängigkeit von der Probendicke, des Kollektionswinkels β , sowie des Energieverlustes ΔE zwischen 2 und 6. A und r sind für jede Ionisationskante individuell zu bestimmen. Durch Wahl dieser Konstanten kann der experimentelle Untergrund durch einen rechnerisch bestimmten Untergrund innerhalb des Anpassungsbereiches Γ angepasst werden. Dieser angepasste Untergrund wird innerhalb des Integrationsbereiches Δ bis unter die Ionisationskante extrapoliert und vom gemessenen Untergrund subtrahiert. Bild 2.8 zeigt die schematische Darstellung einer Ionisationskante mit extrapoliertem Untergrund.

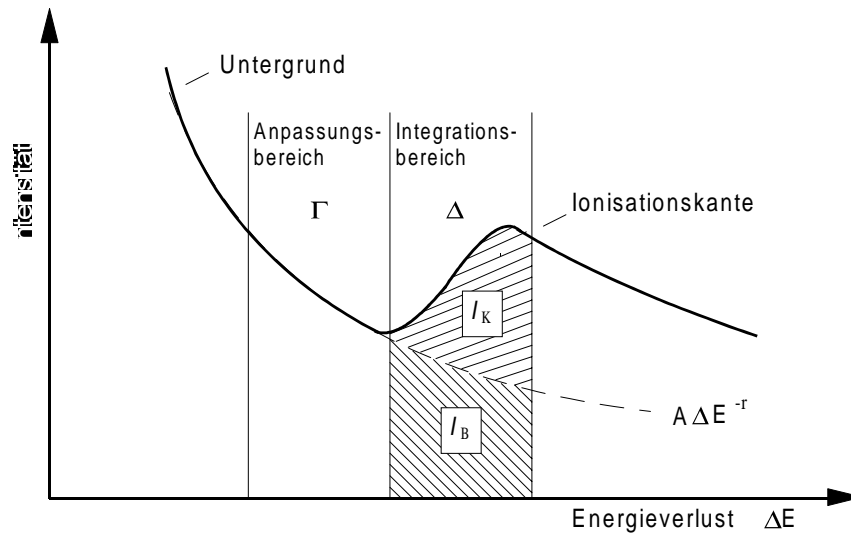


Bild 2.8 Schematische Darstellung einer Ionisationskante mit Untergrund

Zur numerischen Anpassung des Untergrundes wird üblicherweise die Methode der kleinsten Quadrate verwendet. Bei diesem Verfahren werden die Parameter A und r solange optimiert, bis das Quadrat der Differenz zwischen den gemessenen Intensitäten I_i und den rechnerisch bestimmten Intensitäten $A\Delta E_i^{-r}$ minimal wird [2.20/].

$$\sum_i (I_i - A\Delta E_i^{-r})^2 = \min \quad (2.32)$$

Zur Quantifizierung der Ionisationskante wird nun die angepasste Untergrundfunktion vom gemessenen Spektrum subtrahiert. Die eigentliche Kantenintensität I_K kann anschließend durch numerische Integration im Integrationsbereich Δ bestimmt werden. Die Bestimmung einer Elementkonzentration erfolgt aus dem Zusammenhang

$$N_x = \frac{I_K}{I_0 \sigma_x} \quad (2.33)$$

Hierbei ist N_x die Anzahl der Atome/cm³ und I_0 die Intensität des einfallenden Primärelektronenstrahls. Zur Korrektur bezüglich Vielfachstreuungen ist I_0 durch $I_1(\beta, \Delta)$ zu ersetzen [2.4/], wobei I_1 die Intensität im Bereich des zero-loss Peaks innerhalb des Energieintervalls der Breite von Δ ist.

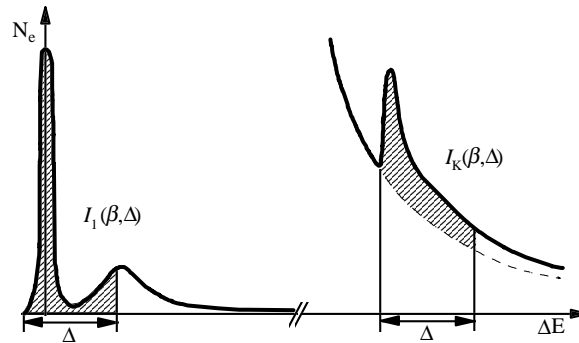


Bild 2.9 Dickenkorrektur bei der Bestimmung der Elementkonzentration

Die relative Elementkonzentration zweier Elemente A und B ergibt sich aus dem Verhältnis

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_{K,A}(\beta, \Delta) \sigma_{K,B}(\beta, \Delta)}{I_{K,B}(\beta, \Delta) \sigma_{K,A}(\beta, \Delta)} \quad (2.34)$$

Hierbei wird nicht mehr das zero-loss Spektrum benötigt, sondern es ist möglich das atomare Verhältnis der Elemente A und B aus einem Spektrum, das beide spezifische Kanten enthält, zu bestimmen.

Darüber hinaus ist es möglich die Konzentration eines einzelnen Elementes durch Vergleich mit Messungen an einem Teststandard mit bekannter Zusammensetzung N_{std} zu bestimmen. Voraussetzung dazu ist, dass die Vergleichsmessungen unter identischen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden. N_x ergibt sich über den Zusammenhang

$$N_x = N_{\text{std}} \frac{I_{K,x}}{I_{K,\text{std}}} \quad (2.35)$$

Insbesondere bei der Heteroschichtcharakterisierung können Schichten mit bekannter chemischer Zusammensetzung, wie z.B. das Substrat, als einfacher probeninterner Vergleichsstandard dienen. Solche Relativmessungen sind in dieser Arbeit das bevorzugte Messverfahren zur chemischen Charakterisierung, da sie die beste Genauigkeit bieten.

2.4.4 Optische EELS - Charakterisierung (low - loss EELS)

In diesem Abschnitt soll dargestellt werden wie sich aus EELS-Messungen, über die chemische Analyse hinaus, auch Aussagen über die lokalen optischen Eigenschaften eines Festkörpers treffen lassen. Die Darstellung dieser Sachverhalte erfolgt gesondert von den Ausführungen zur chemischen Charakterisierung, da hier ein völlig anderer Energiebereich des EEL-Spektrums, der low-loss Bereich (0-50 eV), betrachtet wird. Die Nutzung dieses Energiebereiches unterhalb der Ionisationsenergien erfordert sowohl eigene Methoden hinsichtlich der experimentellen Arbeiten und der Datenauswertung, als auch der theoretischen Beschreibung zur Interpretation der Messungen.

2.4.4.1 Bestimmung optischer Materialparameter

Die optischen Eigenschaften von Festkörpern, also Ihre Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, lassen sich, je nach den Erfordernissen durch mikroskopische oder makroskopische Größen beschreiben. Während man mikroskopisch z.B. die Absorption eines Photons durch die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares beschreibt, wird das Verhalten des Festkörpers in der Maxwell'schen Theorie durch entsprechende Materialgrößen, wie z.B. der Absorptionskonstanten, beschrieben.

Wesentliche optische Materialgröße ist die Permittivität $\epsilon(\omega)$. Sie beschreibt die makroskopische Antwort eines Materials auf eine elektromagnetische Welle, gegeben durch den elektrischen Feldvektor $\vec{E}(\omega)$.

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon_0 \hat{\epsilon}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (2.36)$$

Im allgemeinen Fall stellt die Permittivität $\hat{\epsilon}(\omega)$ einen frequenzabhängigen Tensor zweiter Stufe dar, der für den Fall isotroper Materialien oder idealer kubischer Kristalle durch einen Skalar $\epsilon(\omega)$ beschrieben werden kann. Für den Fall uniaxialer Kristalle, wie z.B. der hexagonalen III-Nitride, hat $\hat{\epsilon}(\omega)$ zwei unabhängige Komponenten $\epsilon_{\perp}(\omega)$ und $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ senkrecht und parallel zur hexagonalen c-Achse.

Absorption und Lichtbrechung werden in der Optik auch häufig durch die komplexe Brechzahl $\bar{n} = n - jk$ charakterisiert. Die Beziehung zu Real- und Imaginärteil der Permittivität, ϵ' bzw. ϵ'' , ist gegeben durch /2.21/:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \qquad \varepsilon'' = 2nk \qquad (2.37)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon' \right]^{1/2} \qquad k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon' \right]^{1/2} \qquad (2.38)$$

Die Größe k wird als frequenzabhängige Absorptionskonstante bezeichnet. Die Eindringtiefe a_e einer elektromagnetischen Welle der Wellenlänge λ in einem Medium mit Absorptionskonstante k beträgt $a_e = 4\pi k / \lambda$. Die Größe n ist der Brechungsindex. Er gibt die Phasengeschwindigkeit der Lichtwelle innerhalb eines Mediums im Verhältnis zur Vakuumlichtgeschwindigkeit an $n = c/v$. Das Reflexionsverhalten beim Übergang zwischen verschiedenen Medien ist durch die sogenannte Reflektivität R eines Materials gegeben, welche zu den oben genannten optischen Parametern wie folgt in Beziehung steht:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad (2.39)$$

Die Reflektivität R wird häufig als Kenngröße für die optischen Eigenschaften angegeben, da sie bei optischen Charakterisierungstechniken, zum Teil direkt gemessen wird.

Die komplexe Permittivität $\varepsilon(\omega)$ charakterisiert vollständig das frequenzabhängige Dispersions- und Absorptionsverhalten eines Materials.

$$\varepsilon(\omega) = \operatorname{Re}[\varepsilon(\omega)] - j \operatorname{Im}[\varepsilon(\omega)] = \varepsilon'(\omega) - j \varepsilon''(\omega) \qquad (2.40)$$

Die Real- und Imaginärteile der Permittivität sind über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft /2.23/:

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \Xi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \qquad (2.41)$$

$$\varepsilon''(\omega) - \frac{1}{\pi} = \Xi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' \qquad (2.42)$$

Ξ bezeichnet den Wert des Cauchy-Integrals, das die Singularität bei $\omega'=\omega$ ausspart. Die KKT erlaubt aus der Messung des Real- oder Imaginärteils von $\varepsilon(\omega)$ in einem großen Spektralbereich den jeweils anderen Teil der komplexen Permittivität zu berechnen. Für die Anwendung in der EELS kann eine KKT in der folgenden Form geschrieben werden /2.24/

$$\operatorname{Re}\left[\frac{1}{\varepsilon(E)}\right]=1-\frac{2}{\pi}\Xi\int_0^{\infty}\operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(E')}\right]\frac{E'}{E'^2-E^2}dE' \quad (2.43)$$

Im Integral steht hier die Verlustfunktion, $\operatorname{Im}[-1/\varepsilon(E)]$, so dass aus Messung der Elektronenenergieverlust-Funktion im gesamten Energiebereich und numerischer Integration $\operatorname{Re}[1/\varepsilon(E)]$ bestimmt werden kann. Die Permittivität $\varepsilon(E)$ selbst berechnet sich danach zu /2.25/:

$$\varepsilon(E)=\varepsilon'(E)-j\varepsilon''(E)=\frac{\operatorname{Re}[1/\varepsilon(E)]-j\operatorname{Im}[-1/\varepsilon(E)]}{\{\operatorname{Re}[1/\varepsilon(E)]\}^2+\{\operatorname{Im}[-1/\varepsilon(E)]\}^2} \quad (2.44)$$

Die Skalierung des Betrages der Permittivität erfolgt nach der Kramers-Kronig-Summenregel für $E=0$ /2.25/:

$$1-\operatorname{Re}\left[\frac{1}{\varepsilon(0)}\right]=\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty}\operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(E')}\right]\frac{dE'}{E'} \quad (2.45)$$

Da $\operatorname{Re}[1/\varepsilon(0)]=\varepsilon'/(\varepsilon'^2+\varepsilon''^2)$ ist, wird die linke Seite obiger Gleichung gleich 1 für den Fall eines Metalls, wo ε' und ε'' groß sind. Bei Isolatoren mit kleinem ε'' hingegen wird $\operatorname{Re}[1/\varepsilon(0)]\cong 1/\varepsilon'(0)$. Bei der Bestimmung der absoluten Werte der Permittivität aus EELS-Messungen wird daher ein Wert für $\varepsilon'(0)$ vorausgesetzt. Weiterhin kann die Verlustfunktion in der Praxis nicht von 0 bis ∞ gemessen werden, sondern muss für die KKT entsprechend extrapoliert werden. Liegen die Extrapolationsbereiche außerhalb des interessierenden Energiebereiches, führen Unsicherheiten hierbei jedoch lediglich zu geringen Abweichungen in den Absolutwerten der Permittivität und haben keine Auswirkungen auf das materialspezifische, charakteristische Frequenzverhalten der Permittivität. Die prinzipielle Vorgehensweise zur Bestimmung optischer Daten aus EELS-Messungen ist nachfolgend veranschaulicht.

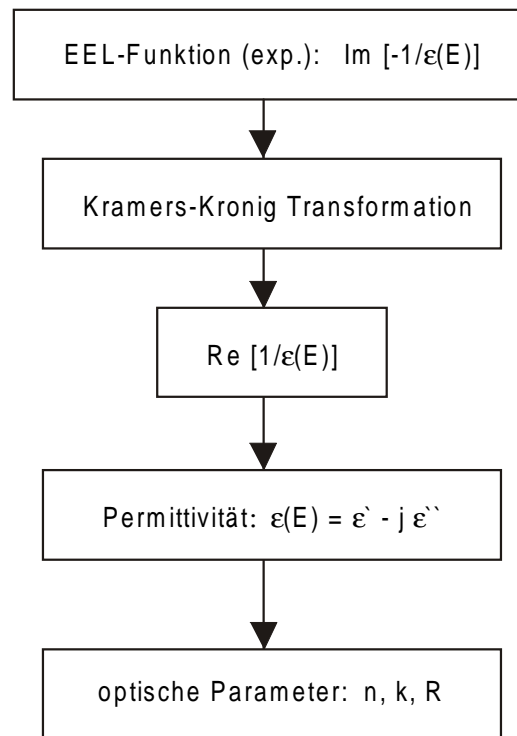


Bild 2.10 Bestimmung optischer Eigenschaften aus EELS-Messungen

2.4.4.2 Kollektive Anregungen

Für die optischen Materialeigenschaften sind Wechselwirkungen mit den schwach gebundenen Elektronen der äußeren Schalen maßgeblich. Entsprechend sind hier inelastische Streuvorgänge mit kleinen Energieübertrag, also der low-loss Bereich des EEL-Spektrums, zu betrachten. Die maximale Intensität im low-loss EEL-Spektrum befindet sich im zero-loss Peak. Er wird durch ungestreute oder elastisch gestreute Elektronen hervorgerufen und enthält somit keine Informationen über inelastische Wechselwirkung zwischen transmittierten Elektronen und Probenmaterial. Die zweitstärkste Intensitätskonzentration im low-loss Bereich wird durch den Plasmon-Peak gegeben. Dieser wird durch kollektive Anregungen der äußeren Elektronenhülle hervorgerufen. Zur Beschreibung dieser kollektiven Effekte der Elektronenhülle kann in guter Näherung das sogenannte Gelee-Modell (jellium-modell, fermi-sea) herangezogen werden. Die Valenzelektronen des Festkörpers, bzw. Leitungselektronen bei Metallen, werden als quasi freie Teilchen angesehen und ihre Wechselwirkung mit dem Kristallgitter in Form einer Dämpfungskonstante ξ berücksichtigt. Als Reaktion auf ein äußeres elektrisches Feld, wie es durch ein geladenes Teilchen erzeugt wird, entstehen kollektive Schwingungen mit einer charakteristischen Frequenz ω_p .

Klassische Bewegungsgleichungen /2.4/ beschreiben eine Resonanz im EEL-Spektrum bei der Plasmonenergie $E_p = \hbar 2\pi\omega_p$ mit der Plasmonfrequenz $\omega_p = \sqrt{n_a e^2 / \epsilon_0 m_0}$ und der Elektronendichte n_a :

$$\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)] = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = \frac{\omega\xi\omega_p^2}{(\omega^2 + \omega_p^2)^2 + (\omega\xi)^2} \quad (2.46)$$

In Ergänzung zu diesen Volumenplasmonen können durch Elektronenstreuung prinzipiell auch Oberflächenplasmonen angeregt werden. Im Gegensatz zu den Volumenplasmonen handelt es sich hier um transversale Elektronendichteschwingungen, die sich an der Festkörperoberfläche ausbilden. Ihre Resonanzfrequenz ω_s liegt unterhalb derer von Volumenplasmonen und ist in erster Näherung gegeben durch /2.4/:

$$\omega_s = \omega_p / \sqrt{2} \quad (2.47)$$

Bei der Anwendung hochfeiner Elektronensonden im RTEEM ist der Durchmesser der Elektronensonde klein gegen die Dicke der transmittierten Proben, so dass diese Oberflächeneffekte im Vergleich zu den Volumenanregungen vernachlässigbar sind.

2.4.4.3 Interbandübergänge

Im Energiebereich zwischen der Plasmonenergie und dem zero-loss Peak (0-15 eV) werden die Materialeigenschaften durch die elektronischen Zustände in den äußeren Schalen der Atomhülle geprägt. Insbesondere sind dadurch die optischen Materialeigenschaften wie das Emissions- bzw. Absorptionsverhalten, sowie die fundamentale Bandlücke eines Atoms bzw. Kristalls bestimmt.

Nach der dielektrischen Formulierung ist der inelastische Streuquerschnitt in diesem Bereich proportional zur EEL-Verlustfunktion und damit nach Gl. 2.16 direkt proportional zum Imaginärteil von $[-1/\epsilon]$. Daher bietet die EELS durch Messung der Verlustfunktion und Anwendung der Kramers-Kronig-Transformation prinzipiell einen Zugriff auf die Real- und Imaginärteile der Permittivität $\epsilon(\omega)$. Die Permittivität wiederum enthält in diesem Energiebereich alle Informationen über die optischen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten Probe. Bei der Anwendung von Halbleitern für optische Bauelemente interessiert hier vor allem die Charakteristik von Interbandübergängen, also die energetische Lage und Intensität von Elektronenübergängen zwischen den äußeren Atomschalen im Kristallverbund des Festkörpers.

Die Permittivität $\epsilon(E)$ wird im Energiebereich dieser optischen Übergänge primär durch die diskreten elektronischen Energiezustände der Bandstruktur bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der makroskopischen Permittivität und dem Elektronenanregungsspektrum lässt sich durch eine störungstheoretische Lösung der Schrödingergleichung für die Wechselwirkung zwischen Anregungsenergie und gebundenen Elektronen herstellen /2.10/ zu:

$$\epsilon''(E) \propto \frac{\pi}{\epsilon_0} \frac{e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{ij} \frac{1}{V} \int \left| \langle i, \vec{k} | \vec{\epsilon} | j, \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(E_j(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega) d\vec{k} \quad (2.48)$$

Der von Interbandübergängen bestimmte Teil der Permittivität setzt sich hauptsächlich aus zwei multiplikativen Anteilen zusammen: dem Matrixelement der einzelnen Übergänge und der kombinierten Zustandsdichte. Das Matrixelement variiert nur schwach mit \vec{k} und kann somit vor die Integration im k-Raum gezogen werden /2.10/. Bei sogenannten verbotenen Übergängen, welche z.B. die optischen Auswahlregeln verletzen, ist es jedoch in der Multiplikation dominant, da es zu Null wird. Durch die δ -Funktion wird aus dem Volumenintegral im k-Raum ein Flächenintegral über eine Fläche mit konstanter Energiedifferenz $E_j(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) = \hbar\omega$, so dass der Imaginärteil der Permittivität, $\epsilon''(E)$, im Energiebereich der Bandübergänge im Wesentlichen proportional ist zu /2.10/:

$$\epsilon''(E) \propto \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\hbar\omega = E_j - E_i} \frac{dS}{|\nabla E_j(\vec{k}) - \nabla E_i(\vec{k})|} \quad (2.49)$$

Dieses Integral entspricht der kombinierten Zustandsdichte (JDOS, engl.: joint density of states), welche die Werte der Permittivität dominiert. In diesem Term treten Maxima auf, wenn die Differenz der Gradienten der jeweiligen Energieflächen im E-k-Diagramm verschwindet. Das heißt, an solchen Stellen im Bandschema, wo die Steigungen der Energiebänder zwischen Anfangs- und Endzustand parallel verlaufen, ist die JDOS maximal. Die Wahrscheinlichkeit für eine Elektronenanregung bzw. einen Bandübergang ist bei den entsprechenden Energien besonders groß. Diese Punkte in der Bandstruktur verursachen markante Strukturen im spektralen Verlauf von $\epsilon''(E)$ und werden als kritische Punkte oder Hove-Singularitäten bezeichnet /2.26/. Sie prägen entscheidend die optischen Eigenschaften eines Materials. Ihre Existenz und energetische Lage variiert mit der chemischen Zusammensetzung, d.h. der atomaren Zusammensetzung und den kristallinen Eigenschaften, also der atomaren Anordnung im Gitter des Festkörpers.

Bild 2.11 veranschaulicht das Auftreten von kritischen Punkten in der Bandstruktur eines Festkörpers. Entsprechend zu Gleichung 2.49 liegen die kritischen Punkte nicht

ausschließlich an den Extremstellen der Bänder, sondern auch dort wo die einzelnen Bänder parallel verlaufen.

Grundsätzlich unterscheidet man hier zwischen direkten und indirekten Bandübergängen. Bei den indirekten Bandübergängen findet zusätzlich zum Energieübertrag auf den Festkörper auch ein Impulsübertrag statt, weshalb sie in der Bandstruktur nicht vertikal

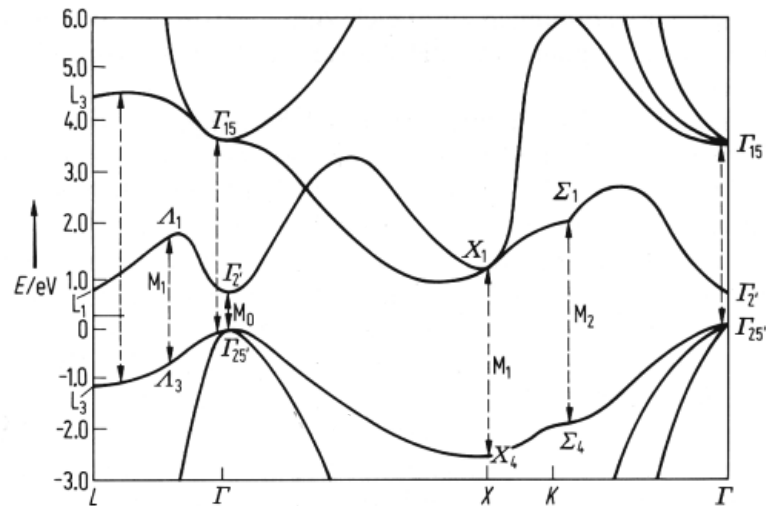


Bild 2.11 Kritische Punkte direkter Interbandübergänge im Bänderschema eines Festkörpers (Ge) aus /2.27/

verlaufen. Bei einer rein optischen Anregung ist dies nicht der Fall, so dass ausschließlich direkte Bandübergänge induziert werden können.

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Bandstruktur, Permittivität und Energieverlust-Funktion können also aus der Messung von EEL-Spektren im RTEM innerhalb des low-loss Bereiches Aussagen über die lokale Bandstruktur und die lokalen optischen Parameter eines Materials getroffen werden.

Wenn auch EELS grundsätzlich eine schlechtere Energieauflösung bietet als optische Spektroskopieverfahren, so ist der simultan erfassbare Energiebereich wesentlich größer. Energieverluste entsprechend dem sichtbaren und ultravioletten Licht bis hin zur weichen Röntgenstrahlung können in einem Experiment erfasst werden. Insbesondere der stark kurzwellige Bereich kann sonst nur mittels Synchrotronstrahlung an Teilchenbeschleunigern gemessen werden.

Der wesentliche Vorteil der EELS innerhalb eines Mikroskops ist jedoch vor allem die Möglichkeit einer hochauflösenden Nano-Analyse, wie sie mit optischen Methoden nicht möglich ist. Es kann darüber hinaus sowohl die räumliche Verteilung optischer Parameter erfasst werden, als auch durch andere RTEM-Verfahren eine Korrelation zu strukturellen und chemischen Eigenschaften identischer Materialbereiche hergestellt werden.

3 Bisheriger Stand der Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden

3.1 Materialeigenschaften der Gruppe-III-Nitride

Verbindungshalbleiter der III- und V-Hauptgruppe sind zur Zeit neben den Elementen der IV-Hauptgruppe die wichtigsten Halbleitermaterialien. Insbesondere Galliumarsenid (GaAs) wird seit den sechziger Jahren zunehmend industriell zur Herstellung von Halbleiter-Bauelementen genutzt. Im Unterschied zum häufiger verwendeten Silizium (Si) der IV-Hauptgruppe weist GaAs eine direkte Bandlücke bei 1,44 eV und eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit auf /3.1/. Da GaAs gegenüber Si gewisse technologische Nachteile hat, wie Kristallgröße, Dotierbarkeit, Toxizität und Kosten, konzentriert sich seine Nutzung meist auf spezielle Anwendungen wie z.B. Hochfrequenzelektronik oder optoelektronische Bauelemente. So sind Verbindungen wie Aluminiumgalliumarsenid (AlGaAs) und Galliumphosphid (GaP) derzeit die meist verwendeten Materialien für Leuchtdioden. Jedoch lässt sich mit diesem Materialsystem auf Grund der geringen Bandlücke nicht der blaue und ultraviolette Bereich abdecken. Daher führte Mitte der neunziger Jahre die erste Herstellung einer blauen Leuchtdiode auf der Basis von GaN zu einem plötzlichen Anstieg des Interesses an den optischen und strukturellen Eigenschaften dieses Materials /1.1, 3.2/.

Generell weisen Gruppe-III-Nitride (Al, Ga, In / N) eine Reihe außergewöhnlicher physikalischer Eigenschaften auf. Sie verfügen über eine hohe thermische, mechanische und chemische Stabilität, sowie einen großen Bandabstand und hohe Ladungsträgerbeweglichkeit /1.2, 3.4/. Dadurch eignet sich das Material für Bauelementanwendungen in der Leistungselektronik, bei hohen Temperaturen /3.5, 3.6/ und hohen Frequenzen /3.7/.

Bei den optischen Eigenschaften interessiert vor allem die direkte Bandlücke, deren Bandabstand sich durch geeignete Materialwahl in einem extrem großen Energiebereich einstellen lässt. Für optische Anwendungen lässt sich damit ein spektraler Bereich, über die Bandbreite des sichtbaren Lichts hinaus, bis in den hohen ultravioletten Bereich abdecken. Für den Bereich der Leuchtdioden ergeben sich dadurch neue Möglichkeiten wie die Herstellung weißer LEDs aus einem Materialsystem, die Realisierung großflächiger "Full-Color-Displays", Anwendungen in Fluoreszenzlampen und generell die Ersetzung konventioneller Beleuchtung. Weiterhin ließe sich durch die Herstellung kurzweiliger Festkörperlaser z.B. die Speicherdichte von Compact Discs (CD), holographischer Speicher oder

die Übertragungsbandbreite in der optischen Nachrichtentechnik erhöhen /3.8/. Auch eignet sich dieses Material ideal z.B. für solar-blinde UV-Detektoren /3.9, 3.10/.

3.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Wie die meisten III-V-Verbindungen kristallisieren die III-Nitride in einem tetragonalen Gitter. Diese Koordination existiert in zwei unterschiedlichen Gittertypen: dem kubischen Zinkblendegitter und der hexagonalen Wurtzitstruktur. Die beiden Gittertypen unterscheiden sich durch die periodische Stapelfolge ihrer dicht gepackten Ebenen. Während sich beim Zinkblendegitter die Stapelfolge nach drei Stapelbenen wiederholt (ABCABC...), ist dies bei der Wurtzitstruktur bereits nach zwei Ebenen der Fall (ABABAB...). Beiden Gittertypen ist gemeinsam, dass sie sich aus einer Ineinanderschichtung zweier kubischer (Zinkblende) bzw. zweier hexagonaler (Wurtzit) Gitter ergeben.

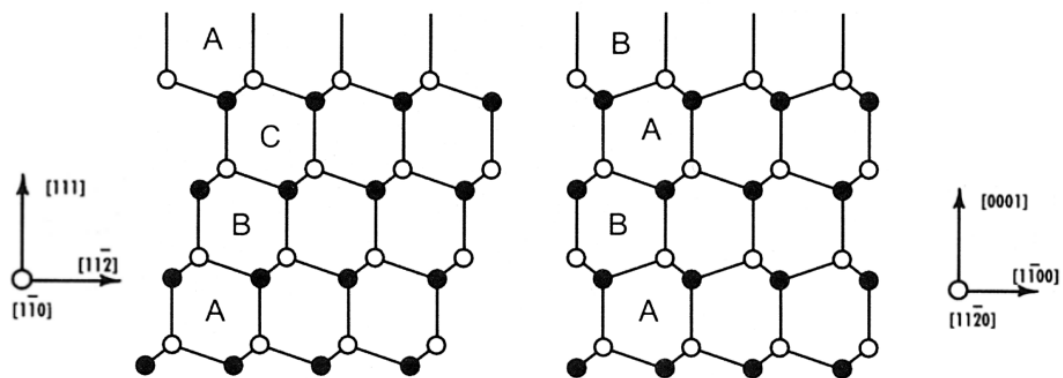


Bild 3.1 Stapelfolge im Zinkblende- und Wurtzitgitter

Gegenwärtig werden die besten Epitaxieergebnisse beim Wachstum von Wurtzit-GaN erzielt und dementsprechend bessere Leistungsdaten bei optoelektronischen Anwendungen erreicht /3.11/. Die Inhalte dieser Arbeit beziehen sich überwiegend auf Wurtzit-GaN, welches mittels MOVPE auf Saphir-Substrat aufgewachsen wurde /3.12/.

Jedes hexagonale Untergitter der Wurtzitstruktur wird in der Basisebene durch die gleich langen Basisvektoren a_0 aufgespannt, die jeweils einen Winkel von 120° einschließen. Die dritte Dimension des Gitters wird durch den Basisvektor c aufgespannt, der senkrecht auf a steht und die Länge $c = \sqrt{8/3} a$ aufweist.

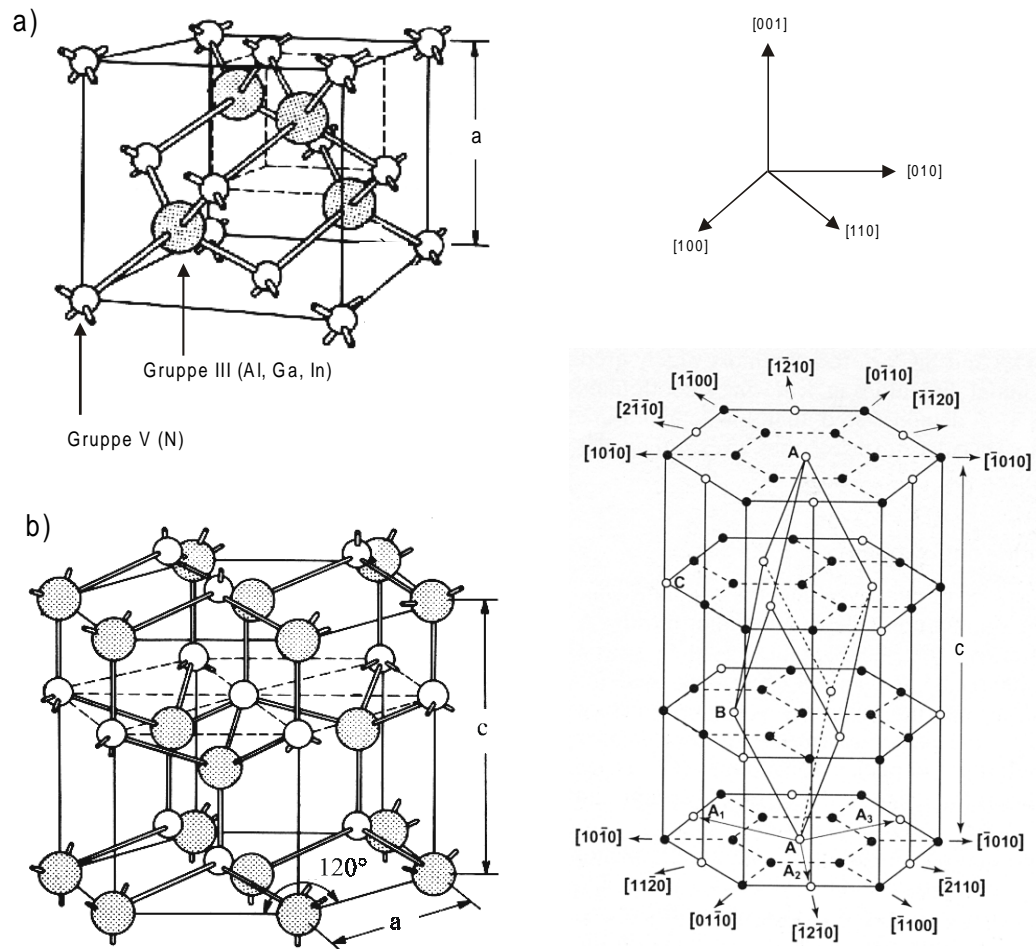


Bild 3.2 Kristallgitter und -Richtungen von a) Zinkblende- und b) Wurtzitstruktur /3.1/

Das epitaktische Wachstum von Gruppe-III-Nitriden ist bestimmt durch die Anpassung an ein Substrat bzw. durch den Mangel eines ideal geeigneten Substrates. Im Unterschied zu vielen anderen III-V- Halbleitern ist es hier noch nicht gelungen, Substrate in Form von Volumenkristallen in adäquater Größe herzustellen. Die Schwierigkeiten des homoepitaktischen Wachstums liegen vor allem im hohen Schmelzpunkt der III-Nitride (ca. 2500°C für GaN) /3.13/ und dem hohen Sättigungsdampfdruck /3.14/. Bisher konnten lediglich Kristalle mit einer Größe von wenigen mm^2 durch Ga-Schmelzung in Stickstoff-Atmosphäre bei einem Druck von 1,5 GPa hergestellt werden /3.15, 3.16/. Daher müssen andere Materialien als Substrat dienen, deren Gitterkonstante und thermischer Ausdehnungskoeffizient möglichst dem von GaN entspricht und deren thermische Stabilität den hohen Epitaxietemperaturen von GaN (800°C - 1500°C) genügt.

Gegenwärtig hat sich, nicht zuletzt aus Kostengründen, Saphir (Al_2O_3) als Substrat etabliert. Bei Verwendung dieses Materials liegt jedoch prinzipiell eine Gitterfehlانpassung von 33% für GaN bzw. 35% für AlN vor /3.17/. Im Allgemeinen erwartet man aber für Gitterfehlانpassungen von $> 15\%$ kein epitaktisches Wachstum mehr. Allerdings wachsen die GaN-Einheitszellen mit einer Verdrehung von 30° um die c-Achse bezüglich der Saphir-

Einheitszellen auf /3.18, 3.19/. Dadurch liegen in der Projektion die GaN $\{1\bar{1}00\}$ Ebenen parallel zu den $\{11\bar{2}0\}$ Ebenen, wodurch sich die Fehlanpassung auf 16% für GaN bzw. 13% für AlN reduziert. Demzufolge weisen epitaktisch gewachsene III-Nitridschichten grundsätzlich eine extrem hohe Defektdichte in der Größenordnung von 10^{16}cm^{-3} auf. Eine wesentliche Herausforderung bei der Epitaxie von III-Nitriden besteht darin, die Wachstumsparameter auf die Herstellung bestimmter Heterostrukturen abzustimmen ohne dabei die unvermeidliche Defektdichte zu groß werden zu lassen. Neben der großen Gitterfehlanpassung wird die Epitaxie durch Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den individuellen Wachstumsbedingungen der typischen Gruppe-III-Nitriden (Al, Ga, In, N) erschwert.

			GaN	AlN	InN	Al ₂ O ₃
Gitterkonstante	a	[nm]	0,3186	0,31114	0,35446	0,478
Gitterkonstante	c	[nm]	0,5178	0,49792	0,57034	1,2991
Ebenenabstand	$\{1\bar{1}00\}$	[nm]	0,2760	0,2695	0,3070	0,1374
Ebenenabstand	$\{11\bar{2}0\}$	[nm]	0,1593	0,1556	0,1772	0,2379
thermischer Ausdehnungs-	a		5,59	4,22	5,7	7,5
koeffizient [10^{-6}K^{-1}]	c		3,17	5,3	3,7	8,5

Tabelle 3.1 Strukturelle Daten der Gruppe-III-Nitride /3.11/

Da die Defektstrukturen die typische Größe weniger Nanometer bis einiger hundert Nanometer aufweisen, wurde die bisherige Entwicklung der Gruppe-III-Nitride stets durch elektronenmikroskopische und insbesondere transmissionselektronenmikroskopische Charakterisierung unterstützt. Dementsprechend werden in zahlreichen Publikationen diverse Defekte in GaN-Schichten beschrieben und zum Teil unterschiedlich benannt.

Die primäre Defektart in hexagonalen GaN Schichten bilden die sogenannten Durchstoßungsversetzungen (TD, engl.: threading dislocations). Sie entstehen aufgrund der großen Gitterfehlanpassung an der Substratgrenze, wobei ein großer Anteil von ihnen in Wachstumsrichtung die gesamte GaN-Schicht durchläuft. Sie setzen sich ebenfalls durch aktive Schichten fort, die typischerweise nach einer GaN-Schichtdicke von einigen hundert Nanometern folgen. Ein entscheidender Schritt zur Reduzierung der Defektdichte beim epitaktischen Wachstum von GaN war die Einführung einer dünnen AlN-Nukleationsschicht zwischen Substrat und GaN Schicht /3.20, 3.21/. Dennoch beträgt die Defektdichte im Allgemeinen 10^9cm^{-2} . Sie liegt damit ca. sechs Größenordnungen über der Defektdichte, die bei klassischen Halbleitern akzeptabel ist, um leistungsfähige Bauelemente herzustellen /3.65/. Die Bedeutung dieser Defekte für die elektronischen und optischen Eigenschaften der

Gruppe-III-Nitride ist im Wesentlichen noch unverstanden. Insgesamt wird momentan davon ausgegangen, dass einige Defektarten offensichtlich ohne gravierende funktions-einschränkende Bedeutung sind, während andere mit Defektzuständen in der Bandlücke und parasitären Rekombinationen verbunden sind.

Durchstoßungsdefekte treten in Form von Schrauben- oder Stufenversetzungen auf /3.11 3.22, 3.23/ und können darüber hinaus sogenannte Nano-Röhren bilden /3.24/. Diese hohlen Nano-Röhren mit einem Durchmesser einiger 10 nm führen zu Funktionseinschränkungen von Bauelementstrukturen. Sie durchlaufen das gesamte Schichtpaket, können sich z.B. bei der Kontaktierung mit Metallen füllen und lokale Kurzschlüsse verursachen /3.25, 3.26/.

In Ergänzung zu diesen Liniendefekten werden in der Literatur planare Defekte beschrieben, die sich ebenfalls in Wachstumsrichtung durch GaN Schichten fortsetzen. Hier unterscheidet man wiederum zwischen Stapel-Grenzen (SMB, engl.: stacking mismatch boundaries), die auch Doppel-Besetzungs-Grenzen (DPB, engl.: double position boundaries) genannt werden /3.27, 3.28, 3.29/ und Inversions-Domänen-Grenzen (IDB, engl.: inversion domain boundaries) /3.30/. IDBs liegen zwischen Kristallbereichen, die eine unterschiedliche Polarität des Wurtzitgitters aufweisen. D.h. deren Besetzung der asymmetrisch gebundenen Gitterplätze der Gruppe-III und N ist vertauscht /3.11/. Zusätzlich können in GaN Schichten Stapelfehler auftreten, bei denen die periodische Abfolge der Atomlagen gestört ist. Sie entstehen häufig infolge eines lokalen Übergangs zum kubischen Kristalltyp /3.31/.

3.1.2 Optische Eigenschaften

Wie die meisten III-V-Verbindungshalbleiter weisen die Gruppe-III-Nitride eine direkte Bandlücke auf. Daher sind strahlende Rekombinationen der bevorzugte Prozess für Überschussladungsträger in diesem Verbindungshalbleiter. Der Bandabstand des Basis-materials GaN beträgt 3,4 eV und liegt somit im UV-Bereich. Die Bandabstände der verwandten Materialien liegen bei 1,9 eV für InN bzw. 6,2 eV für AlN. Somit kann durch Kombination dieser Materialien ein vergleichsweise großer Bandabstand- bzw. Wellen-längenbereich abgedeckt werden. Bild 3.3 verdeutlicht das Potenzial der Gruppe-III-Nitride für optoelektronische Anwendungen im Vergleich zu den etablierten Verbindungshalbleitern. Die optische Bandbreite, die hier mit einem Materialsystem erreicht werden kann, übersteigt die Bandbreite, die insgesamt mit verschiedenen III-V und II-VI Materialsystemen erzielt wird.

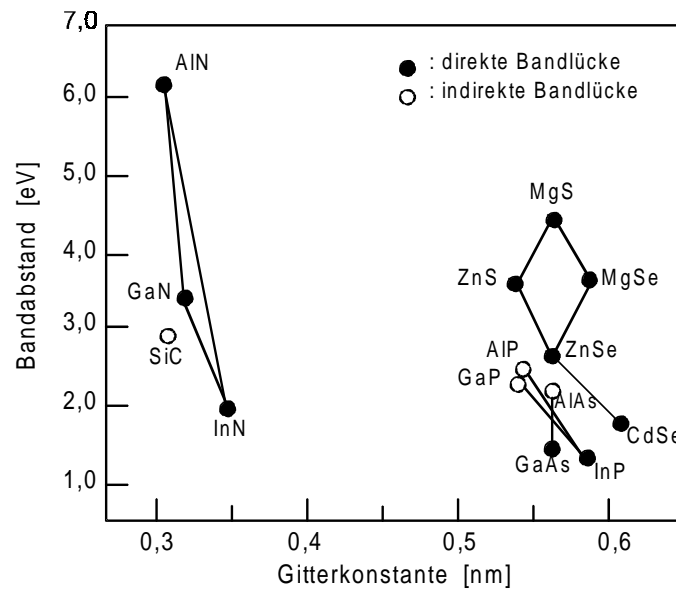


Bild 3.3 Bandabstand und Gitterkonstante von Gruppe-III-Nitriden im Vergleich mit anderen Verbindungshalbleitern /3.2/

Der blaue und ultraviolette Bereich wurde bisher vor allem durch II-VI-Materialien (ZnSSeMg) oder SiC abgedeckt. Bei ZnSSeMg sind bisher jedoch die Effizienz und Lebensdauer von Bauelementen durch den Einfluss struktureller Defekte begrenzt. SiC ist hingegen kein direkter Halbleiter und weist eine geringe strahlende Rekombinationsrate auf.

In Bild 3.5 sind als Eckpunkte jeweils binäre Verbindungen gekennzeichnet. Die Bandabstände für Linearkombinationen aus drei oder vier Elementen, d.h. ternäre und quaternäre Verbindungen, lassen sich nach dem Vegardschen Gesetz berechnen. Für die Bandabstände ternärer III-Nitrid-Verbindungen gilt /3.32/:

$$E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = 6,2 \cdot x + 3,4 \cdot (1-x) - 0,5 \cdot x \cdot (1-x)$$

$$E_g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = 1,9 \cdot x + 3,4 \cdot (1-x) - 1,0 \cdot x \cdot (1-x) \quad (3.1)$$

$$E_g(\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}) = 6,2 \cdot x + 1,9 \cdot (1-x) - 2,53 \cdot x \cdot (1-x)$$

Der Index x gibt hier die relative Konzentration eines Elementes der III. Hauptgruppe an.

Für die Berechnung quaternärer Verbindungen ist zu berücksichtigen, dass die drei Elemente In, Ga, Al zur der III. Hauptgruppe und ausschließlich N zur V. Hauptgruppe gehören. Die Besetzung der Gitterpositionen ist somit unsymmetrisch und die Berechnung der quaternären Verbindungen erfolgt über die Gewichtung der ternären Verbindungen /3.32, 3.33/:

$$E_{g(\text{InAlGaN})} = \frac{x \cdot y \cdot E_{g(\text{AlGaN})}(u) + y \cdot (1-x-y) \cdot E_{g(\text{AlInN})}(v) + x \cdot (1-x-y) \cdot E_{g(\text{InGaN})}(w)}{x \cdot y + y \cdot (1-x-y) + x \cdot (1-x-y)} \quad (3.2)$$

$$u = \frac{1-x+y}{2} \quad v = \frac{2-x-2 \cdot y}{2} \quad w = \frac{2-2 \cdot x-y}{2} \quad \text{mit} \quad x+y+z=1 \quad (3.3)$$

mit den Parametern u , v , w , der ternären Komponenten entsprechend Bild 3.4

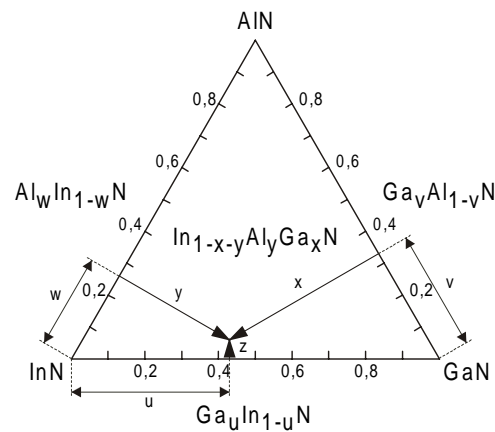


Bild 3.4 Graphische Darstellung zur Beschreibung quaternärer III-Nitrid-Verbindungen

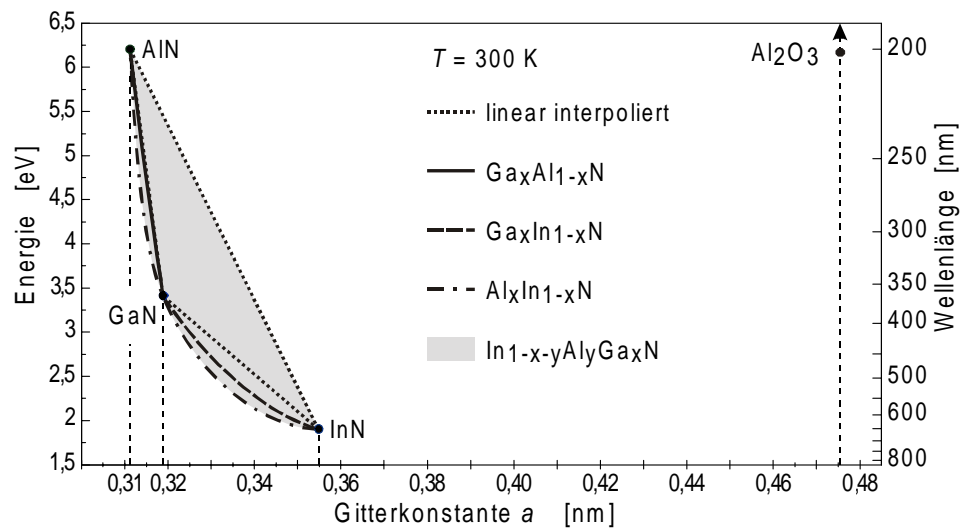


Bild 3.5 Bandabstand und Gitterkonstante von Gruppe-III-Nitriden

Die gezielte Erzeugung von Licht einer bestimmten Wellenlänge kann durch Bandkantenlumineszenz in Halbleitern erfolgen. Zur Generation solcher strahlender Rekombinationen von Überschussladungsträgern kann prinzipiell eine optische oder elektrische Anregung genutzt werden. Bei optoelektronischen Bauelementen wie Leuchtdioden oder Laserdioden wird eine elektrische Stimulation genutzt. Erzeugt man durch elektrisches Pumpen im Bereich eines pn-Übergangs ausreichend Überschussladungsträger, so finden in der Verarmungsschicht bei direkten Halbleitern strahlende Rekombinationen statt. Erhöht man die Zahl der Überschussladungsträger weiter bis zur Besetzungsinversion, kommt es ab einer gewissen Schwellstromdichte zur Verstärkung der Lichtemissionen durch stimulierte Emissionen (LASER, engl.: light amplification by stimulated emission of radiation). Dabei gilt es die Schwellstromdichte möglichst gering zu halten, um eine thermische Materialzerstörung zu vermeiden.

Als besonders effektiv haben sich dazu Quantentrogstrukturen erwiesen. Ein Quantentrog besteht prinzipiell aus einem Materialbereich von nanoskopischer Größe, der von einem anderem Material mit größerem Bandabstand begrenzt wird. Aufgrund der kleinen räumlichen Dimensionen sind die Besetzungszustände für Ladungsträger innerhalb eines Quantentrogges quantisiert und begrenzt. Andererseits können die Ladungsträger den Quantentrog nicht durch die umgebende Potenzialbarriere verlassen. Durch Ladungstransport in eine Quantentrogstruktur können dort also leicht hohe Besetzungsdichten erreicht werden und damit Ladungsträgerrekombinationen über die Bandlücke angeregt werden. Die elektronischen Zustände in einer Quantentrogstruktur werden durch die verwendeten Halbleitermaterialien und die räumlichen Abmessungen der Nanostruktur bestimmt.

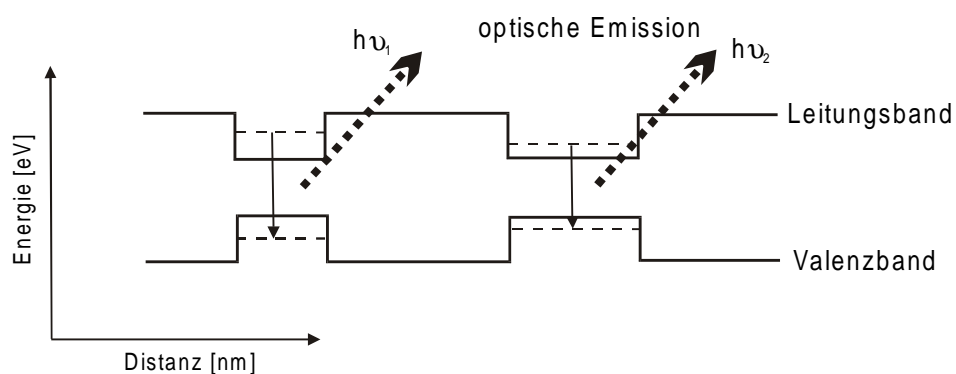


Bild 3.6 Bandschema einer Quantentrogstruktur

3.1.3 Herstellungsverfahren

Die Verfahren zur Herstellung von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen sind im Wesentlichen die Molekularstrahlepitaxie (MBE) und die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE bzw. MOCVD).

Bei der MBE werden die Elemente in Form hochreiner Ausgangsstoffe in sogenannten Knudsenzellen verdampft. Man erzeugt dadurch einen Strahl von Atomen oder Molekülen, der auf ein erhitztes Substrat gerichtet ist. Jedes verwendete Element wird durch eine eigene Knudsenzelle bereitgestellt, wobei die Zusammensetzung der resultierenden Schicht über die Temperatur der einzelnen Knudsenzellen gesteuert wird. Zur Erzeugung abrupter Schichtübergänge kann das Wachstum durch "Shutter" vor jeder Knudsenzelle unterbrochen werden. Die MBE erfordert zum Betrieb ein Ultrahochvakuum, was mit einem gewissen technischen Aufwand verbunden ist. Jedoch wird dadurch die Anwendung von in situ Charakterisierungsmethoden wie RHEED (reflection of high energy electron diffraction) oder Augerelektronen-Spektroskopie ermöglicht. Generell erfolgt das Wachstum in der MBE langsamer als z.B. bei der MOVPE, erlaubt jedoch eine gute Steuerung beim Wachstum atomar dünner Schichten. Bei der Herstellung epitaktischer Gruppe-III-Nitrid-Schichten mittels MBE bestehen jedoch gewisse Schwierigkeiten in der Erzeugung atomaren Wasserstoffs /3.34, 3.35/, was zu unterschiedlichen Resultaten bei der Wachstumsgeschwindigkeit und der Defektdichte führt.

In der MOVPE dienen organische Verbindungen als Ausgangsmaterial. Dort liegen die zu deponierenden Elemente in schwach gebundener Form vor und werden in sogenannten Bubbler von einem Trägergas (H_2 oder N_2) aufgenommen. Die gesättigten Trägergase gelangen, entsprechend geregelt, innerhalb eines Reaktors zum vorgeheizten Substrat. Dort werden sie thermisch gespalten und die zuvor aufgenommenen Elemente auf dem Substrat deponiert. Die organischen Reste werden mit dem Trägergas abtransportiert.

Die Vorteile der MOVPE gegenüber der MBE liegen im Verzicht auf ein UHV und in größeren Wachstumsraten. Das Verfahren eignet sich daher besser für die industrielle Massenproduktion. Weiterhin lassen sich hier Ausgangsmaterialien mit hohem Dampfdruck verwenden, die in MBE die Kontrolle des Massenflusses erschweren. Beim Nitrid-Wachstum werden Ammoniak als N-Quelle und Triethylgallium (TEGa), Trimethylindium (TMIn) und Trimethylaluminium (TMAI) als Gruppe-III-Quelle (Precursor) genutzt /3.36/.

3.2 Ist-Stand der Nano-Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden

Aufgrund der technologischen Bedeutung der Gruppe-III-Nitride ist ihre Charakterisierung gegenwärtig weltweit Arbeitsgebiet zahlreicher Forschungsgruppen. Eine detaillierte Darstellung aller möglichen oder bisher durchgeführten Charakterisierungsarbeiten ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die nachfolgenden Darstellungen beschränken sich daher auf die gängigsten und für das epitaktische Wachstum bedeutsamsten Analyseverfahren, sowie auf Methoden, welche bisher auf die in dieser Arbeit bearbeiteten materialwissenschaftlichen Fragestellungen angewendet wurden.

Die wichtigsten Methoden zur Charakterisierung struktureller und optischer Materialeigenschaften sind die Röntgendiffraktometrie (XRD) und die Photolumineszenz (PL) bzw. Kathodolumineszenz (KL).

Die Röntgendiffraktometrie basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlung an der kristallinen Struktur fester Körper. Der Beugungswinkel eines Bragg-Reflexes ermöglicht die Messung des zugehörigen mittleren Kristallebenenabstandes, während die Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe Aufschluss über die Konstanz des Gitterebenenabstands im analysierten Probenbereich, also die Gitterperfektion, gibt. Es ist allerdings auch möglich die Periodenlänge, also die mittlere Schichtdicke von Übergittern zu bestimmen. Jedoch ist z.B. die Schichtdickenmessung einzelner Schichten in komplexen Heterostrukturen mit der XRD nicht möglich. Generell kann die XRD nicht für orts aufgelöste Messungen eingesetzt werden, da sie stets über einen großen Probenbereich mittelt. Allerdings ist sie leicht zu handhaben, erfordert praktisch keinen präparativen Aufwand und ermöglicht präzise Messungen der Gitterkonstante bzw. der elastischen Deformation. Die XRD eignet sich daher als Standardverfahren zur Demonstration der kristallinen Perfektion einer Heterostruktur, sofern diese erzielt wurde. Für die gezielte Ursachenforschung von Wachstumsfehlern in der technologiebegleitenden Entwicklung ist sie jedoch oft zu unspezifisch.

Bei der Photolumineszenz wird die Probe mit kurzweiligem Licht bestrahlt, um Überschussladungsträger zu generieren. Lumineszenzlicht, das bei der strahlenden Rekombination der Überschussladungsträger entsteht, kann Aufschluss über Bandabstand und die energetische Lage von Störstellenniveaus in der Bandlücke geben. Die Ortsauflösung von PL-Messungen wird generell durch die Fokussierbarkeit des Lichtes und damit der Lichtwellenlänge begrenzt. Prinzipiell wurden zwar Ortsauflösungen bis in den μm Bereich demonstriert, in den weitaus meisten Fällen kann jedoch nur die Lumineszenz eines größeren Probenbereiches gemessen werden. Das Funktionsprinzip der Kathodolumineszenz unterscheidet sich von dem der PL hauptsächlich dadurch, dass zur Generation von Überschussladungsträgern ein Elektronenstrahl genutzt wird. In Abhängigkeit von

Probenmaterial und der Primärstrahlenergie bzw. des Dissipationsvolumens können hier zum Teil Ortsauflösungen bis in den Submikrometerbereich erzielt werden. Beiden optischen Messverfahren ist gemeinsam, dass Veränderungen von Probeneigenschaften wie chemische Zusammensetzung, elastische Verspannung, Schichtdicke oder Grenzflächeneigenschaften zwar die Bandkantenlumineszenz beeinflussen, aber nicht mit spezifischen bzw. eindeutig zuzuordnenden Charakteristika der Messwerte verbunden sind. Wegen ihrer guten Handhabbarkeit ist daher vor allem die PL zur Kontrolle optimierter Heterostrukturen bzw. zur Überwachung der Reproduzierbarkeit eines Wachstumsverfahrens geeignet.

Bei der Entwicklung von Halbleiterheterostrukturen auf der Basis neuer Materialsysteme, insbesondere von Nano-Strukturen wie Quantentrögen, sind hingegen Charakterisierungsverfahren mit entsprechend hoher Ortsauflösung im Nano- bzw. Subnanometerbereich notwendig. Neben der Raster-Tunnelmikroskopie, die ausschließlich Oberflächeninformationen liefert, erlaubt nur noch die Transmissionselektronenmikroskopie derartige laterale Ortsauflösungen. Über eine reine Darstellung und Quantifizierung struktureller Größen hinaus ist bei der Halbleiter-Charakterisierung zunehmend die Korrelation mit analytischen Materialinformationen gefragt. Die konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie kann durch ergänzende Bildsimulationen z.B. bedingt Informationen über die chemischen Eigenschaften geben /3.67/. Derartige Anwendungen beziehen sich jedoch in der Regel auf gitterangepasste Materialsysteme bei Abwesenheit struktureller Defekte. Im Unterschied dazu bietet die Raster-Transmissionselektronenmikroskopie im Feldemissions-RTEM aufgrund der Möglichkeit zur Positionierung einer hochfeinen Elektronensonde den Zugriff auf zahlreiche analytische Informationen bei (Sub-) Nanometer Ortsauflösung, s. Kap. 2.

Im Rahmen der Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden wurde die Transmissionselektronenmikroskopie bisher vor allem zur Charakterisierung der zahlreichen, in diesem Materialsystem unvermeidbaren, strukturellen Defekte eingesetzt. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wurden dadurch wesentliche Erkenntnisse über die Art und Verteilungsdichte unterschiedlichster Gitterdefekte, sowie die spezifischen Wachstumseigenschaften von GaN gewonnen. Die analytischen Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie und insbesondere die des RTEM wurden bisher jedoch nur vereinzelt an Gruppe-III-Nitriden angewendet. So wurde z.B. versucht die lokale Indium-Verteilungen mit Hilfe energiegefilterter Abbildungen darzustellen /3.37/. Auch ist es bereits gelungen Hochauflösungs-Z-Kontrastabbildungen von GaN zu demonstrieren /3.38/. Hingegen wurden die analytischen RTEM-Techniken bisher kaum genutzt zur systematischen, technologiebegleitenden Nano-Charakterisierung von Heterostrukturen im Hinblick auf die Bearbeitung spezifischer Fragen des epitaktischen Wachstums.

Eine wesentliche Problematik bei der Herstellung optischer Bauelemente für den Einsatz im sichtbaren Wellenlängenbereich besteht im Einbau von Indium (In) in ternären und quaternären Nitrid-Verbindungen GaInN, AlInN und AlGaInN. Dieser gestaltet sich wesentlich schwieriger als bei anderen III-V-Halbleitern auf der Basis von Phosphiden oder Arseniden. Die Schwierigkeiten bestehen generell in der Erzielung ausreichend hoher In-Einbauraten, sowie in der Einhaltung homogener Verteilungen und angestrebter Grenzflächeneigenschaften. /3.39/.

Die thermische Instabilität von InN erfordert hier erheblich niedrigere Wachstumstemperaturen, was wiederum einer Berücksichtigung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Wachstumsbedingungen der übrigen III-Nitride widerspricht /3.40, 3.42, 3.48 /. Auch wird nach thermodynamischen Berechnungen eine Mischungslücke für InGaN prognostiziert. Danach sind In-Konzentrationen in InGaN von mehr als 6% bei einer Wachstumstemperatur von 800°C kritisch und können mit Inhomogenitäten oder Entmischungen verbunden sein /3.43, 3.44/. Zusätzlich liegt zwischen InN und GaN ein Unterschied in der Gitterkonstanten von ca. 11% vor. Daher besteht selbst bei kleinen In-Gehalten eine große Gitterfehlانpassung zwischen der InGaN-Schicht und der GaN-Unterlage. Dies führt in dünnen Schichten zu einer starken pseudomorphen Verspannung, während bei Überschreitung einer kritischen Schichtdicke relaxierte, unverspannte Schichten erwartet werden /3.45/. Solche Schichtverspannungen werden auch als Ursache für Schichtdegenerationen in Form V- bzw. kegelförmiger Defektstrukturen vermutet, die beim Wachstum InGaN-haltiger Schichten und insbesondere bei InGaN-MQW mit zunehmender Gesamtdicke beobachtet werden.

Insgesamt erfordert die Epitaxie von InGaN-Schichten gegenüber GaN stark modifizierte Wachstumsbedingungen und gezielte, aussagekräftige Charakterisierungsmethoden zur Optimierung des Herstellungsprozesses.

Wie erwähnt, ist das Standardverfahren zur strukturellen Wachstumskontrolle die XRD. Indirekt kann damit auch über die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten auf die chemische Zusammensetzung von InGaN-Schichten geschlossen werden. Dies setzt jedoch die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes voraus, was nur an relaxierten, also relativ dicken, Schichten der Fall ist. Zusätzlich sind bei InGaN-Schichten innerhalb einer Heterostruktur Schichtdicken von mehreren 10 oder 100 nm erforderlich, um von dieser Schicht einen Beugungsreflex mit ausreichender Intensität im Diffraktogramm zu erhalten. Es werden daher in der Regel Referenzmessungen von dickeren, unter identischen Bedingungen gewachsenen, Schichten zur Extrapolation herangezogen. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung unabhängig von ihrem Spannungszustand ist jedoch mit der XRD nur sehr bedingt möglich /3.46, 3.47/. Darüber hinaus ist ein Nachweis innerhalb dünner

Quantentrog (QW)-Strukturen oder eine quantitative Erfassung von chemischen Variationen innerhalb solcher Nano-Strukturen aufgrund der fehlenden Ortsauflösung ausgeschlossen.

Zur indirekten Untersuchung der Homogenität von InGaN QW-Strukturen wurden ebenso spektroskopische PL-Charakterisierungsverfahren genutzt. Hier wurde eine unerwartete Zunahme der spektralen Breite von PL-Emissionen mit zunehmender QW-Breite beobachtet und mit möglichen Schichtinhomogenitäten in Zusammenhang gebracht [3.12, 3.42, 3.49]. Ergänzend zeigten zeitaufgelöste PL-Messungen bei hohen In-Konzentrationen bzw. zunehmenden QW-Breiten unerwartete Charakteristika in Form langer Zeitkonstanten im Emissionsverhalten [3.50, 3.42]. Diese Ergebnisse wurden verschiedentlich im Zusammenhang mit chemischen Fluktuationen diskutiert [3.41, 3.50]. Der direkte, zweifelsfreie Nachweis chemischer Fluktuationen innerhalb von InGaN-QW war hier noch nicht gelungen.

Aufgrund der vermuteten Fluktuationsvorgänge im Nanometermaßstab sind hier Charakterisierungsverfahren mit höchster Ortsauflösung gefragt. Gleichzeitig sind analytische, möglichst quantitative Resultate erforderlich, um die vorliegenden nanometrischen Materialeigenschaften verlässlich zu bestimmen.

Neben der Charakterisierung struktureller bzw. chemischer Parameter der Gruppe-III-Nitride ist die Bestimmung ihrer optischen Eigenschaften sowohl für ein grundsätzliches Materialverständnis, als auch für die Herstellung optoelektronischer Bauelemente von erheblicher Bedeutung. Das optische Emissionsverhalten wird primär durch spektroskopische Verfahren wie PL bzw. KL analysiert. Darüber hinaus ist die Kenntnis weiterer optischer Eigenschaften wie Permittivität bzw. der Frequenzabhängigkeit von Brechungsindex und Absorptionsverhalten notwendig für das Design optischer Bauelemente wie Leuchtdioden, Laserstrukturen, Lichtleiterschichten oder Bragg-Reflektoren.

Zur Messung dieser Materialeigenschaften werden vor allem Reflektivitäts- oder Ellipsometriemessungen eingesetzt. Bei diesen Verfahren werden aus Messung des Verhältnisses zwischen einfallender und reflektierter Strahlungsintensität und ihrer Phasenbeziehung bzw. ihres Polarisationszustandes die optische Größen einer Probe bestimmt. Aufgrund der verfügbaren Lichtquellen und Optiken sind diese Verfahren klassischerweise auf den Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts bzw. den nahen UV-Bereich begrenzt und können somit nur einen Teil des Spektrums der Gruppe-III-Nitride abdecken. Im höheren Energiebereich erfordern diese Messungen den Einsatz von Synchrotronstrahlung, welche an Teilchenbeschleunigern verfügbar ist [3.51, 3.52]. Grundsätzlich bieten diese Messungen jedoch keine orts aufgelösten Informationen. Sie erlauben es daher nicht die optischen Eigenschaften einzelner Schichten innerhalb von Heterostrukturen, an bestimmten Bereichen von Bauelementen oder den spezifischen Einfluss lokaler Strukturen zu bestimmen.

Die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie bei kleinen Energieverlusten (low-loss EELS, s. Kap. 2.4) bietet hier prinzipiell eine alternative Möglichkeit zur orts aufgelösten Charakterisierung optischer Materialeigenschaften. Da die erfolgreiche Realisierung orts aufgelöster low-loss EELS-Messungen wesentlich vom Entwicklungsstand der verwendeten Messtechnik abhängt, stellt sie gegenwärtig noch kein etabliertes Messverfahren zur optischen Charakterisierung dar. Dementsprechend existierten zu Beginn dieser Arbeit keine orts aufgelösten low-loss EELS Untersuchungen an Gruppe-III-Nitriden. Im Verlauf dieser Arbeit wurden weltweit in zwei anderen Arbeitsgruppen Versuche zur orts aufgelösten low-loss EELS an Gruppe-III-Nitriden unternommen [3.53, 3.45]. Diese wurden jedoch mit kommerzieller, wenig optimierter technischer Ausstattung und unterschiedlich effizienter Methodik hinsichtlich der Messwernerfassung und Datenauswertung durchgeführt. Die Resultate weisen daher eine eingeschränkte Energieauflösung auf und sind in ihrer Aussagekraft hinsichtlich detaillierter optischer Eigenschaften begrenzt. Die Arbeiten decken zum Teil einen sehr großen Energiebereich ab (bis 80 eV) und machen kaum Aussagen über energieabhängige Feinheiten in den optischen Parametern oder der Bandstruktur [3.54]. Insbesondere in dem wichtigen, aber schwer zu erfassenden Energiebereich unterhalb von 7 eV werden Extrapolationen angewendet, um z.B. die fundamentale Bandlücke zu bestimmen [3.56]. Auch werden bei der Datenauswertung Methoden verwendet, die insbesondere in Verbindung mit geringerer Energieauflösung mit Unsicherheiten der resultierenden Daten im Energiebereich der Bandlücke verbunden sind [3.56, 3.57], s. Kap. 4.3.3. Die Aussagekraft dieser Resultate ist daher insgesamt begrenzt, da sie wenig detaillierte Informationen im spektralen Verlauf der optischen Daten und unsichere Informationen im Bandlückenbereich geben.

Im Unterschied dazu war das Ziel dieser Arbeit die Qualität der experimentellen Messdaten durch apparative, messtechnische und auswertemethodische Verbesserungen soweit wie möglich zu optimieren. Dadurch sollten Unsicherheiten durch modellierende oder extrapolierende Annahmen vermieden werden. Wesentliche Aufmerksamkeit sollte dabei dem entscheidenden Energiebereich (< 15 eV) der Bandlücken und optischen Übergänge gewidmet werden. Es wurde angestrebt mit der low-loss EELS eine aussagekräftige Messtechnik bereitzustellen und in diesem Energiebereich zuverlässige und detaillierte Informationen bei der Charakterisierung von Gruppe-III-Heterostrukturen zu erzielen.

3.3 Leistungsstand der EELS

Die generelle Möglichkeit der EELS zu Materialanalyse aufgrund der Beziehungen zwischen inelastischer Streuung und chemischen bzw. optischen Materialeigenschaften ist allgemein bekannt und demonstriert worden /3.58, 3.59, 2.6/. Aufgrund der guten Fokussierbarkeit von Elektronen wird ebenfalls die orts aufgelöste EELS verbreitet angewendet. Insbesondere hat sich die core-loss EELS zur chemischen Mikro- bzw. Nanoanalyse in der Transmissions-elektronenmikroskopie etabliert /2.4/.

Im Unterschied dazu hat die low-loss EELS zur orts aufgelösten Analyse optischer Materialeigenschaften bisher keine allgemeine Verbreitung gefunden. Ein wesentlicher Grund dafür besteht in den erhöhten technischen Anforderungen die hier gestellt werden. Das Ziel einer guten Fokussierung der Elektronen erfordert hohe Elektronenenergien E_0 bzw. Beschleunigungsspannungen und widerspricht der gleichzeitigen Notwendigkeit einer bestmöglichen Energieauflösung δE . Die spektrale Auflösung ($E_0/\delta E$) muss proportional mit der Primärelektronenenergie wachsen. Die konsequente Realisierung erfordert daher:

1. RTEM zur Gewährleistung hoher Ortsauflösungen durch kleine Dissipationsvolumina bei feinsten Elektronensonden
2. kalte Feldemissions-Elektronenquelle für monoenergetischen Primärstrahl
3. hochauflösende Spektrometer/Detektoreinheit

Bisherige Realisierungen der orts aufgelösten low-loss EELS, die von diesem Konzept im 1. bzw. 2. Punkt abweichen, sind typischerweise mit geringerer Energie- oder Ortsauflösung verbunden /3.60, 3.61/. Andererseits existieren für RTEMs kommerziell keine speziellen Spektrometer, die auf höchste Energieauflösung im low-loss Bereich hin optimiert sind. Der Einsatz universeller, kommerzieller TEM-Spektrometer liefert auch an RTEMs mit kalter Feldemissions-Quelle Energieauflösungen nicht besser als 0,45 eV /3.56, 3.56/. Die besten Resultate hinsichtlich Ortsauflösung und Energieauflösung wurden bisher durch nicht-kommerzielle Modifikationen von RTEMs erreicht /3.62, 3.63, 3.64/. Mit diesen Systemen wurden experimentelle Energieauflösungen von teilweise besser als 0,3 eV bei einer Ortsauflösung im Nanometerbereich erzielt und bereits erfolgreich zu low-loss EELS-Messungen an Halbleitern eingesetzt /1.1, 1.9/. Untersuchungen an Gruppe-III-Nitriden mit Hilfe dieser Systeme liegen jedoch bisher nicht vor.

Die EELS am RTEM des Fachgebietes wurde bisher nicht im low-loss Bereich genutzt, da Energieauflösung, Stabilität und Handhabbarkeit des bestehenden Messstandes unzureichend waren. Ein Ziel dieser Arbeit war daher die Optimierung der EELS-Messtechnik, die Bereitstellung der Methoden zur orts aufgelösten Charakterisierung optischer Eigenschaften mittels low-loss EELS und die Anwendung dieser Methoden zur Charakterisierung von Gruppe-III-Nitriden.

4 Apparativen und messtechnische Verbesserungen der EELS-Charakterisierung

Um die chemischen und insbesondere die optischen Materialeigenschaften im RTEM mit größtmöglicher Genauigkeit und Effizienz bestimmen zu können, wurden in dieser Arbeit die Methoden der EELS-Charakterisierung grundlegend optimiert. In diesem Kapitel werden die apparativen und methodischen Verbesserungen beschrieben und die optimierte Leistungsfähigkeit der EELS demonstriert.

4.1 Aufbau einer hochauflösenden EELS-Detektionseinheit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die bestehende EELS-Einheit optimiert und dabei die meisten ihrer Komponenten modifiziert bzw. ausgetauscht. Die Modifikationen des bestehenden EELS-Systems ergaben sich aus folgenden Anforderungen, die an den optimierten Messstand gestellt wurden:

- Die Energieauflösung der EELS sollte nahe 0,3 eV sein. Damit sollte die geringe Energiebreite der Feldemissions-Elektronenquelle bestmöglichst genutzt werden und nicht mehr durch technische Defizite der EELS-Einheit verschlechtert werden.
- Die Energiedispersion des Systems sollte dazu möglichst hoch und in einem großen Bereich variabel sein.
- Ein einfacher und zuverlässiger Wechsel zwischen EELS-Messungen und dem Hellfeldabbildungsbetrieb war zu ermöglichen.
- Alle Betriebsparameter sollten einerseits eine hohe Stabilität aufweisen, andererseits aber flexibel und gut reproduzierbar zu wählen sein.
- Das Ultrahochvakuum des Mikroskops durfte durch die Modifikationen nicht beeinträchtigt werden. Somit waren zumindest einige Komponenten ausheizbar (180°C) zu gestalten.

Diese Anforderungen konnten durch ein kommerzielles Detektionssystem nicht erfüllt werden, so dass eine entsprechende, auf das RTEM zugeschnittene Einheit konzipiert, aufgebaut und erprobt werden musste. Die vorgenommenen Arbeiten betrafen den vakuumtechnischen Aufbau, die elektronenoptischen Quadrupollinsen, die lichteoptischen Komponenten und Kamerasysteme, sowie die elektronische Ansteuerung der gesamten

Einheit. Die Modifikationen der Vakuumkomponenten erfolgte in enger Kooperation mit Dr. Dennis McMullan, Microstructural Physics Group Cavendish Laboratories Cambridge UK, in Anlehnung an das Design eines bestehenden, nichtkommerziellen EELS-Systems /3.63/. Die Fertigung der mechanischen Komponenten erfolgte durch die Firma Cambridge Fine Instruments (CFI), während die elektronischen Komponenten im Fachgebiet nach Konzepten von Dr. D. McMullan hergestellt wurden. Im Folgenden wird der Aufbau des optimierten EELS-Messstandes beschrieben.

Bild 4.1 zeigt den schematischen Aufbau der modifizierten Detektionseinheit. Hier ist zu beachten, dass im Teil I. der Abbildung die elektronenoptische Säule wie gewohnt im seitlichen Querschnitt dargestellt ist, während Teil II. den weiteren Strahlengang in der vertikalen Draufsicht zeigt.

Die erste wesentliche Komponente des EELS-Systems besteht in dem magnetischen

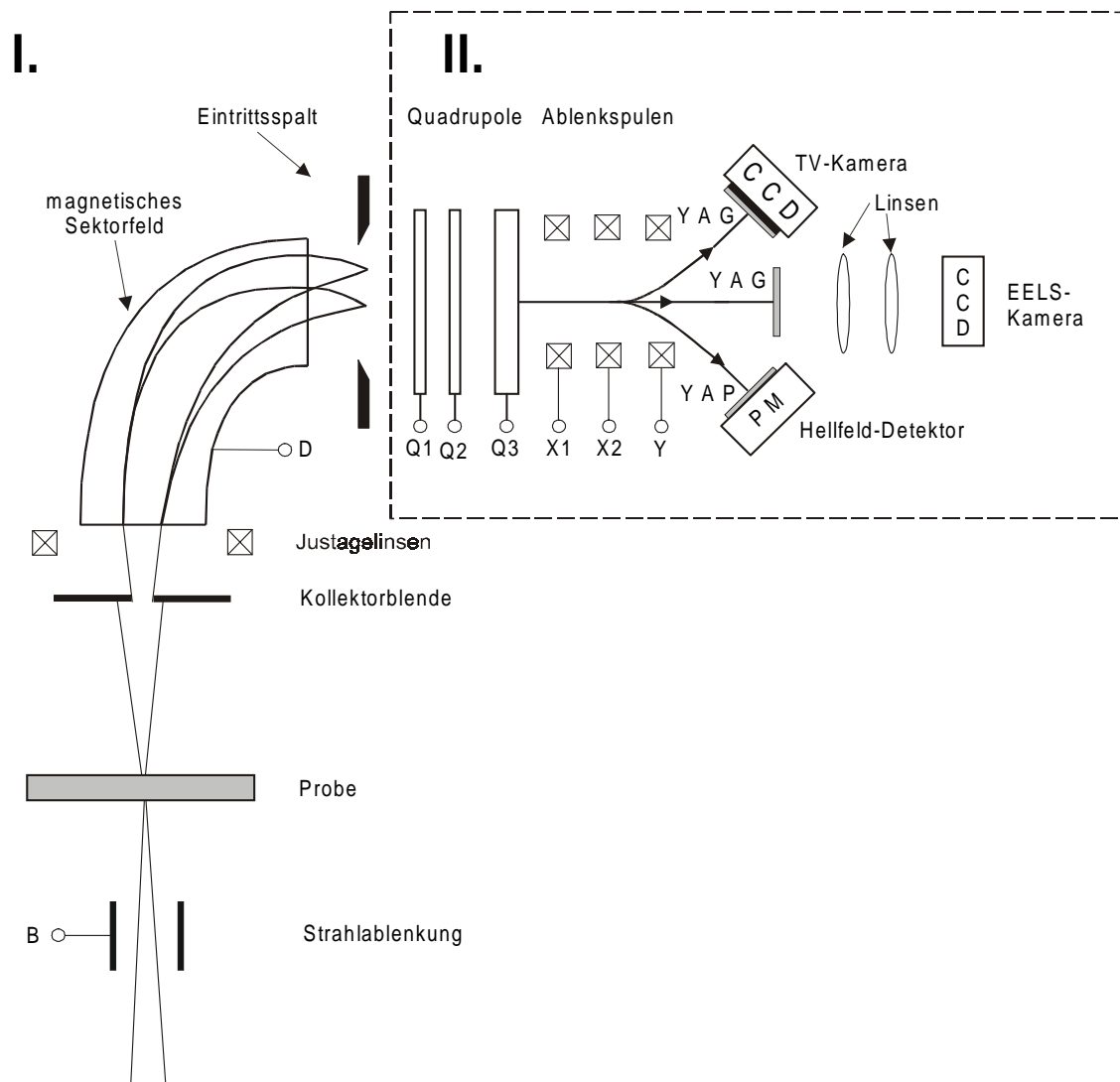


Bild 4.1 Schematischer Aufbau des optimierten EELS-Messstandes

Sektorfeld, das die energiedispersive Aufweitung des Elektronenstrahls bewirkt. Es handelt sich hier um ein sogenanntes Isaacson Spektrometer /4.1, 2.4/ in kommerzieller Ausführung der Firma VG. Seine Funktion wurde bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben. Am Eingang des Spektrometers befinden sich mehrere Korrekturspulen in Form von magnetischen Dipol- und Quadrupollinsen zur Zentrierung des Elektronenstrahls auf die optische Achse des Sektorfeldes, sowie Sextupol- und Hexapollinsen zur Abberationskorrektur /4.2/.

Am Ausgang des Spektrometers wurde eine Spaltanordnung mit variabler Breite eingebaut. Durch die bereits hinter dem Spektrometer vorliegende Energieaufspaltung können damit Teile des Energiespektrums herausgefiltert werden. Dieser Spalt wird vor allem für energiegefilterte Abbildungen oder Beugungsmuster genutzt. Durch den Spalt können z.B. inelastisch gestreute Elektronen vor der Erzeugung des Hellfeldsignals herausgefiltert werden, oder ausschließlich zero-loss oder Plasmonen für die Hellfeldabbildung oder Elektronenbeugung genutzt werden.

Im weiteren Verlauf des Strahlengangs folgt die magnetische Quadrupoloptik, bestehend aus drei Quadrupollinsen. Ihre Aufgabe ist es, die durch das magnetische Sektorfeld vorgegebene Energieaufspaltung weiter zu vergrößern, also die Energiedispersion variabel zu verstärken. Darüber hinaus werden sie zur Fokussierung der energetisch getrennten Elektronen benötigt. Elektronen mit gleicher Energie werden innerhalb eines Linienfokus auf dem nachfolgenden Szintillator abgebildet. Quadrupollinsen erlauben dabei eine unabhängige Fokussierung in dispersiver und nichtdispersiver Richtung. Dadurch kann die Dispersion in einem weiten Bereich verändert werden, während in nichtdispersiver Richtung nachfokussiert werden kann.

Die neu angebauten Quadrupollinsen weisen gegenüber den bisher verwendeten einige

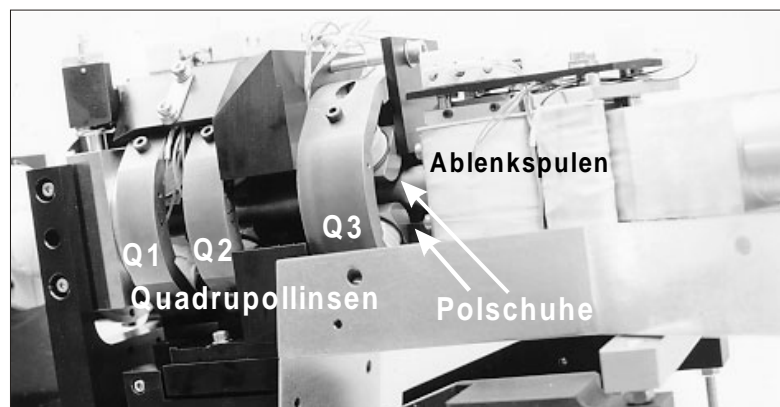


Bild 4.2 Quadrupoloptik des EELS-Systems

Vorteile auf. So verfügen nun alle drei Linsen über Polschuhe mit einem Querschnitt in Form eines Kreissegments. Diese Form stellt eine gute Annäherung an die ideale parabolische

Form dar. Die Erzeugung zusätzlicher Linsenfehler kann dadurch vermieden werden /4.3/. Weiterhin weist der dritte Quadrupol nun eine deutlich erhöhte Stärke auf und wurde in größerem Abstand von den ersten beiden Quadrupolen positioniert, um eine gegenseitige Feldbeeinflussung zu vermeiden.

Eine wesentliche Modifizierung des EELS-Systems besteht in der Konstruktion der sogenannten Psi-Röhre, Bild 4.3. Diese stellt einen Vakuumflansch in Form einer dreigeteilten Weiche dar. Dadurch kann der Elektronenstrahl am Ende des Spektrometers auf drei unterschiedliche Szintillatoren bzw. Beobachtungsfenster geleitet werden /4.4/. Diese Anordnung erlaubt es den Elektronenstrahl jeweils auf eine Szintillator/Detektor-Kombination zu lenken, die entsprechend dem gewählten Messverfahren optimiert ist, ohne irgendwelche mechanischen Manipulationen am Messstand vorzunehmen. Die Strahlsteuerung erfolgt mittels eigener Ablenkspulen, die neben der horizontalen Ablenkung eine Positionierung des Strahls in vertikaler Richtung erlauben. Bild 4.3 zeigt diese Anordnung in der Draufsicht. Der Vorteil des nichtmechanischen Wechsels zwischen EELS-Messung und Hellfeldabbildung ist nicht zu unterschätzen. Bisher war dies ausschließlich durch den manuellen Austausch der Detektoren oder Benutzung eines zurückziehbaren Spiegels zwischen YAG-Szintillator und Detektor möglich /2.9/. Derartige mechanische Eingriffe erlauben jedoch keinen stabilen Betrieb der hochsensiblen EELS-Fokussierung. Das Konzept der Psi-Röhre ersetzt diese mechanischen Eingriffe durch berührungsfreie elektronenoptische Manipulationen.

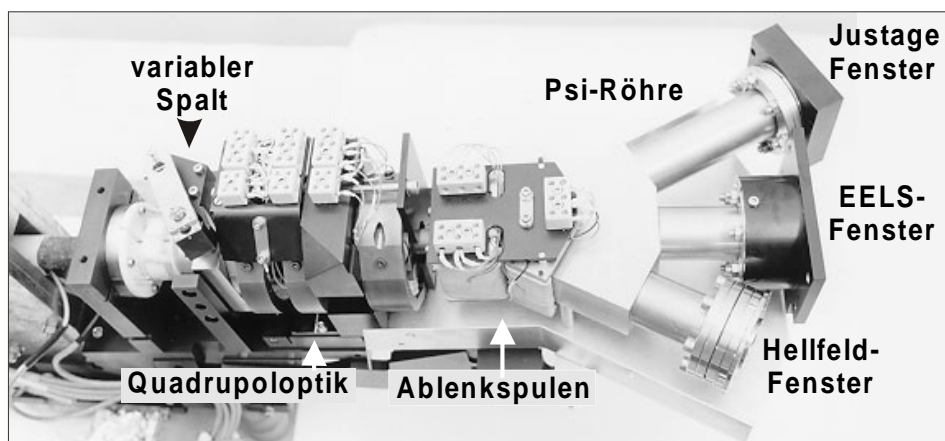


Bild 4.3 EELS-System mit Psi-Röhre in der Draufsicht

Das erste seitliche Beobachtungsfenster der Psi-Röhre wird zur schnellen Justage des Elektronenstrahls, insbesondere der Quadrupoloptik genutzt und erlaubt eine Echtzeit-Beobachtung von Beugungsbildern zur Orientierung der Probe. Das Beobachtungsfenster ist dazu mit einem YAG-Szintillator und einer schnell auslesenden CCD-Kamera ausgestattet /4.5/. Die Kamera ist durch eine Glasfaseroptik an das Szintillationsfenster gekoppelt.

Das zweite seitliche Beobachtungsfenster dient zur Detektion der Elektronen für Hellfeldabbildungen. Hier wird also nicht die Querschnittsform des Elektronenstrahls abgebildet, sondern seine gesamte Intensität mit großer Effizienz und hoher Zeitauflösung gemessen. Dazu wird ein YAP-Szintillator und ein Photomultiplier genutzt. Bei der Erstellung von Hellfeldabbildungen werden die Quadrupollinsen des Spektrometers jeweils abgeschaltet, um elastisch und inelastisch gestreute sowie ungestreute Elektronen zu erfassen.

Das mittlere Beobachtungsfenster der Psi-Röhre schließlich wird für die Aufnahme von EEL-Spektren verwendet. Hier kommt wiederum ein YAG-Szintillator zum Einsatz, der durch ein optisches Linsensystem auf den CCD-Chip einer hochempfindlichen Kamera abgebildet wird. Das optische Linsensystem setzt sich aus zwei extrem lichtstarken Optiken 1/100 mm und 0,7/50 mm (Rodenstock) und einem Umlenkprisma zusammen. Die einzelnen Optiken sind jeweils im Abstand ihrer Brennweite vor dem Szintillationsfenster bzw. dem CCD-Chip positioniert, so dass zwischen ihnen ein paralleler Strahlengang entsteht und eine verkleinerte Abbildung im Maßstab 2:1 erfolgt. Ein Umlenkprisma zwischen den beiden Linsen hat die Aufgabe den mechanischen Aufbau in horizontaler Richtung zu verkürzen und somit Hebelkräfte und mechanische Schwingungen zu verringern. Der Bildaufnahmechip der nachfolgenden CCD-Kamera verfügt über 385x288 Pixel und wird zur Rauschunterdrückung mittels eines luftgekühlten Peltierelementes auf eine Betriebstemperatur von -70°C gekühlt [4.6]. Gegenüber dem bisher verwendeten wassergekühlten System werden dadurch akustische bzw. mechanische Schwingungen vermieden, die durch das Pumpsystem hervorgerufen wurden. Die CCD-Kamera weist eine hohe Effizienz ($4\text{ e}^-/\text{count}$) auf und gewährleistet in Verbindung mit dem extrem lichtstarken Linsensystem eine größtmögliche Nachweisempfindlichkeit bei EELS-Messungen.

Zur Aufnahme von EEL-Spektren wird der energetisch aufgespaltete Elektronenstrahl in Form eines Linienfokus auf das Szintillationsfenster fokussiert. Die dispersive Richtung liegt entsprechend der Anordnung des magnetischen Sektorfeldes in der Vertikalen. Elektronen, die durch inelastische Streuung in der Probe einen Energieverlust erfahren, treffen somit unterhalb der zero-loss Elektronen auf das Szintillationsfenster. Bild 4.4 a) zeigt diesen Sachverhalt am Beispiel eines Elektronenstrahls, der eine GaAs Probe transmittiert hat und im Energiebereich 0 - 19 eV dispersiv auf das EELS-Szintillationsfenster abgebildet wurde. Die beiden stärksten Intensitäten im Bild werden durch die zero-loss Elektronen und Plasmonverlustelektronen verursacht. Zur Erstellung der EEL-Spektren werden diese Intensitäten mit einer Auflösung von 16 Bit zeilenweise aufaddiert und gegen die Zeilennummer, entsprechend einem Energiekanal, aufgetragen: Bild 4.4 b). Die Konstruktion aller Anbauteile der drei Beobachtungsfenster erfolgte derart, dass zum Ausheizen des Mikroskops die beschriebenen lichtoptischen Linsen und Detektoren problemlos entfernt werden können.

Im Rahmen der Modifizierung des EELS-Systems wurde weiterhin eine Anordnung zur Ausblendung des Elektronenstrahls implementiert. Diese Strahlausblendung besteht aus einer Plattenanordnung am Anfang der elektronenoptischen Säule, an der ein zuschaltbares

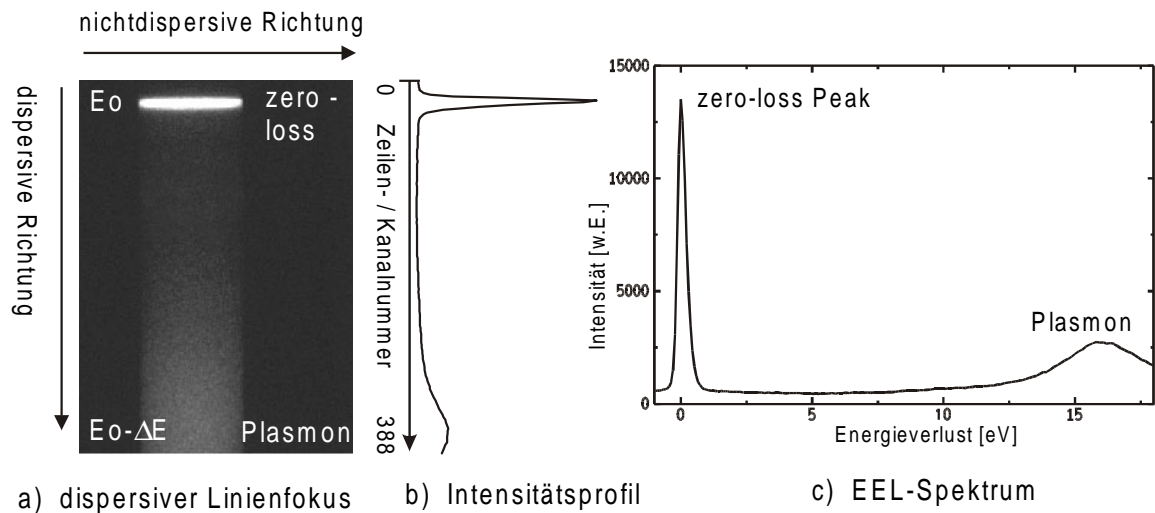


Bild 4.4 Aufnahme von EEL-Spektren

elektrisches Feld eine drastische Ablenkung des Elektronenstrahls bewirkt. Dadurch kann der Elektronenstrahl ausgeblendet werden ohne andere Betriebsparameter des Mikroskops ändern zu müssen. Insbesondere bei Punktmessungen kann so eine Strahlenbeschädigung der Probe minimiert werden, da der Strahl nur noch während der Spektromaufnahme eingeleitet wird. Weiterhin wird die Strahlausblendung für eine optimale Dunkelstromkorrektur der Spektren benötigt. Hierauf wird bei der Beschreibung der Spektrenaufnahme genauer eingegangen.

Zum Betrieb der erneuerten Komponenten des EELS-Systems wurde im Fachgebiet eine digitale Steuereinheit gefertigt, die neben stabilen Betriebsbedingungen eine rechnergestützte Ansteuerung erlaubt. Ihr Einsatz ermöglicht mit Hilfe eines PCs die Einstellung der Ströme in den Quadrupolen und Ablenkspulen, die Spannung am Flugrohr, sowie die Datenerfassung und Weiterverarbeitung der EEL-Spektren.

Dazu ist der Computer über eine 8-Bit-Leitung mit einem 8/16-Bit-Wandler verbunden. Die ersten zwölf Leitungen werden als Datenleitungen für die Steuerkomponenten der Flugrohrspannung, der Strahlablenkung, sowie der drei Quadrupole und Ablenkspulen verwendet. Die restlichen vier Leitungen dienen zur Ansteuerung der einzelnen Komponenten. Mithilfe eines Optokopplers wird die nachfolgende Elektronik galvanisch

getrennt. Die Ströme der Quadrupollinsen und Ablenkspulen können so mit einer Stabilität von 0,1 mA bei einem maximalen Strom von 1100 mA geregelt werden.

Diese digitalisierte, rechnergestützte Steuerung erlaubt es beliebige Einstellungen aller Komponenten abzuspeichern und reproduzierbar wieder herzustellen. Dadurch kann einerseits zügig und zuverlässig zwischen unterschiedlichen Dispersionseinstellungen gewechselt werden, ohne jeweils die Quadrupoloptik manuell neu justieren zu müssen. Andererseits kann z.B. zur gezielten Strahlpositionierung flexibel in den Hellfeldabbildungsmodus gewechselt werden, was ein Abschalten der Quadrupoloptik erfordert. Anschließend kann mit reproduzierbar identischen EELS-Einstellungen die Spektrumaufnahme erfolgen. Bei jeder Änderung der Linsenströme wird rechnergesteuert stets eine definierte Hystereseschleife durchlaufen, um reproduzierbare Feldstärken zu gewährleisten. Ebenso erfolgt die Ansteuerung der Spannungen am Flugrohr und Strahlablenkung, das Auslesen der CCD-Kamera, die Kameraverschlusssteuerung sowie der Datentransfer, automatisiert.

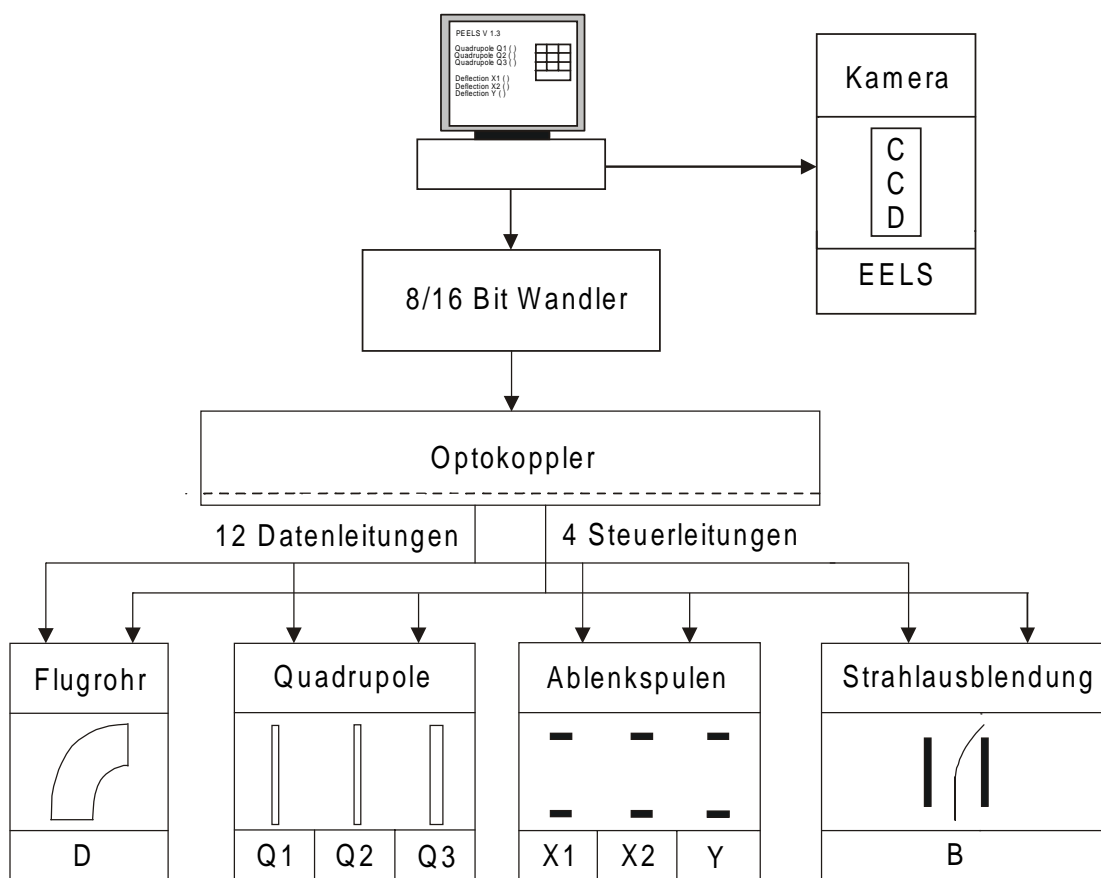


Bild 4.5 Blockschaubild der Steuerelektronik des EELS-Systems

Die Synchronisierung von Strahlablenkung und Kamerasteuerung bei der Spektrenaufnahme erfolgt derart, dass zunächst der Kameraverschluss geöffnet und anschließend mit 0,4 sec Verzögerung die Strahlablenkung deaktiviert, also der Elektronenstrahl freigegeben wird. Der Abschluss der Spektrenaufnahme erfolgt in umgekehrter Reihenfolge. Durch diese Abfolge können Erschütterungen der CCD-Kamera in Folge der Verschlussbetätigung zunächst abklingen, bevor die eigentliche EELS-Messung beginnt.

Ebenso nützlich ist die automatisierte Steuerung der Strahlablenkung zur Dunkelstromkorrektur. Hier wird unmittelbar nach der Aufnahme eines Spektrums die CCD-Kamera mit ausgeblendetem Elektronenstrahl bei geöffnetem Verschluss ausgelesen und diese Intensitäten vom zuvor aufgenommenen Spektrum subtrahiert. Dadurch wird nicht nur jeweils das Grundrauschen des CCD-Chips korrigiert, sondern auch ein Signaluntergrund durch mögliches Nachleuchten des Szintillators oder Streulichteinflüsse eliminiert. Diese Möglichkeiten zur Signalkorrektur wurden erst durch die Implementierung der Strahlablenkung geschaffen.

Die Steuerung der Spektrenaufnahme ermöglicht die Erfassung von bis zu hundert Spektren, bevor ein Speichern der Daten auf die Festplatte und damit eine Unterbrechung der Messung erforderlich wird. Die Auslegung der Steuerung zur Verarbeitung vieler Spektren ist insbesondere bei der low-loss EELS-Analyse von entscheidender Bedeutung, s. Kap. 4.3.2. Insgesamt folgt die automatisierte Aufnahme der EEL-Spektren dem Schema in Bild 4.6.

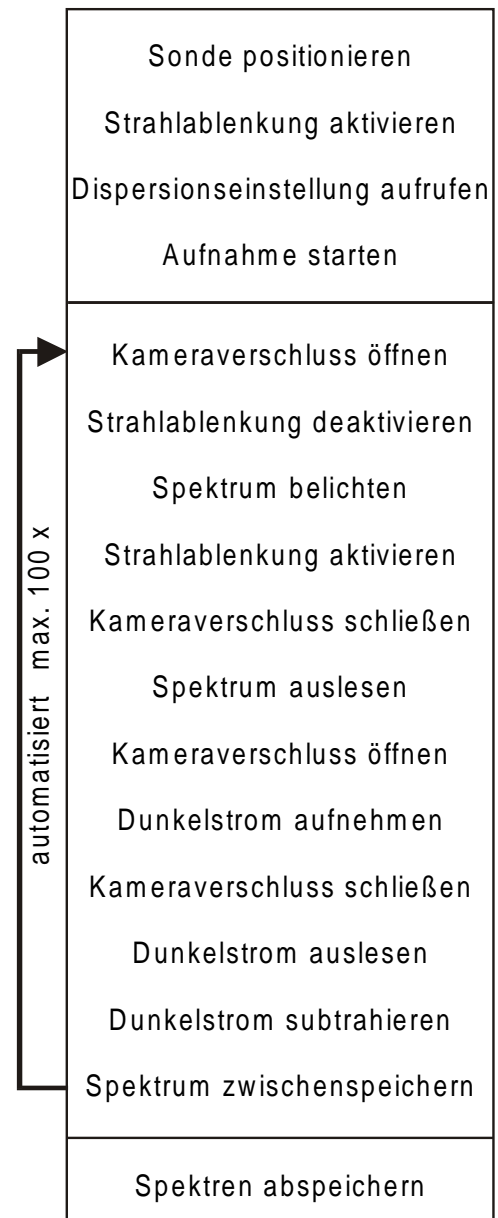


Bild 4.6 Schematischer Ablauf der automatisierten Aufnahme von EEL-Spektren

Durch die vorgenommenen apparativen Modifikationen weist der optimierte EELS-Messstand gegenüber der bisherigen Anordnung die folgenden Verbesserungen auf:

- optimierte und stärkere Präzisions-Quadruploptik
- Psi-Röhre zum reproduzierbaren Wechsel zwischen EELS- und Hellfeld-Abbildungsmodus
- hochwertige und lichtstarke optische Linsensysteme
- konvektionsgekühlte CCD-Kamera
- Strahlausblendung zur Schonung von Probe und EELS-Szintillator
- optimierte Dunkelstromkorrektur durch Strahlablenkung
- automatisierte, reproduzierbare Steuerung der EELS-Betriebsparameter
- automatisierte Aufnahme vieler Spektren
- variabler Spalt zur energiegefilterten Abbildung und Elektronenbeugung

4.2 Charakterisierung der Detektionseinheit

Neben Konzeption, Aufbau und Inbetriebnahme der EELS-Einheit ist die Charakterisierung und Optimierung verschiedener Betriebsparameter des Systems von wesentlicher Bedeutung für diese Arbeit. Nur durch eine intensive, systematische Durchführung dieser Arbeiten konnte der apparative Aufwand gerechtfertigt und die erzielten Verbesserungen in diesem Messverfahren erreicht werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich die EELS in der apparativen Reihenfolge am Ende des elektronenoptischen Systems im RTEM befindet, s. Bild 2.4. Somit wirkt sich prinzipiell der Fehler jedes Betriebsparameters auf das EELS-Signal aus.

In diesem Abschnitt ist die Charakterisierung und Optimierung der wichtigsten Betriebsparameter beschrieben, welche direkt EELS-Spektrometer bzw. -Detektor betreffen. Optimale experimentelle Betriebsbedingung des RTEM zur Erstellung mikroskopischer Abbildungen sind Voraussetzung dafür und werden daher im Weiteren nicht erwähnt.

Das magnetische Sektorfeld des EEL-Spektrometers verhält sich wie eine elektronenoptische Linse. Alle Elektronen gleicher Energie, die von einem Objektpunkt stammen, werden wieder in einer Bildebene fokussiert. Entscheidend für das Auflösungsvermögen eines Sektorfeldspektrometers ist neben einem optimierten Feldverlauf am Ein- und Austrittsort der Elektronen auch die Korrektur der verbleibenden Abberation. Zu ihrer Korrektur dienen weitere Hilfslinsen in Form von Dipol-, Quadrupol-, Sextupol- und Hexapollinsen vor dem Eingang des Spektrometers /4.2/. Einerseits ermöglichen sie ein Verkippen bzw. Verschieben des Elektronenstrahls um den Strahl auf die optische Achse des Sektorfeldes zu justieren. Andererseits erlauben sie eine Abberationskorrektur zweiter und dritter Ordnung. Für die Gewährleistung einer guten Energieauflösung der EELS ist die Optimierung der Betriebsparameter dieser Korrekturlinsen von elementarer Bedeutung. Neben der Anregung des magnetischen Sektorfeldes sind dabei sieben Parameter der Korrekturlinsen abzustimmen. Zur Optimierung der Justage wird der Spalt am Spektrometerausgang verkleinert und ein Beugungsmuster, die sogenannte Abberationsfigur, auf dem EELS-Szintillationsschirm erzeugt /4.7/. Die Symmetrie der Abberationsfigur entspricht dabei direkt dem anteiligen Auftreten der Abberationsterme in der Reihenentwicklung für die Fokusabweichung /4.1, 4.3/. Bild 4.7 zeigt a) die Abberationsfigur bei verbesserungsfähiger Korrektur, die durch Abberation zweiter Ordnung dominiert wird und b) bei korrigierter Abberationskorrektur zweiter Ordnung und reduzierter Abberation dritter Ordnung.

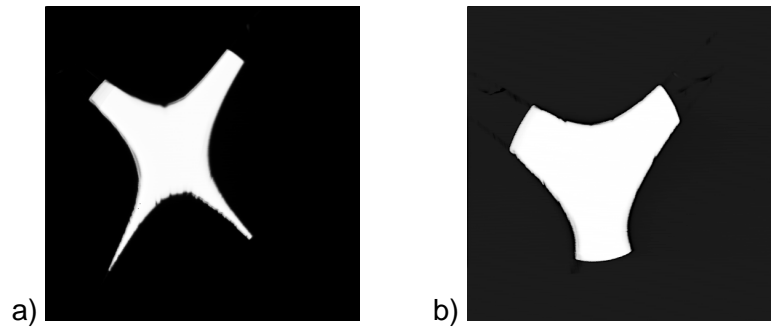


Bild 4.7 Optimierung der Korrekturlinsen am Spektrometereingang: Abberationsfigur bei a) Abberation 2. Ordnung und b) optimierter Abberationskorrektur 3. Ordnung

In Abschnitt 4.1 wurde bereits erwähnt, dass die drei magnetischen Quadrupollinsen des EELS-Systems die Aufgabe, haben die Dispersion des Spektrometers zu kontrollieren. Eine energetische Aufweitung des Elektronenstrahls ist bereits durch das vorgeschaltete magnetische Sektorfeld gegeben. Durch die nachfolgende Quadruploptik wird diese energetische Aufweitung des Elektronenstrahls mit variabler Vergrößerung auf den Szintillator abgebildet, wodurch die Dispersion der EEL-Spektren bestimmt werden kann. Gleichzeitig wird die Schärfe dieser elektronenoptischen Abbildung auf den Szintillator durch die Quadrupole kontrolliert. Das heißt, Elektronen mit gleicher Energie sollen in dispersiver Richtung auf denselben Bereich des Szintillators treffen, s. Bild 4.4. Dadurch wird eine gute Energieauflösung gewährleistet. Die Wirkung der einzelnen Linsen in der dispersiven (vertikalen) und nichtdispersiven (horizontalen) Richtung ist durch eine schematische, strahlenoptische Darstellung in Bild 4.8 gezeigt.

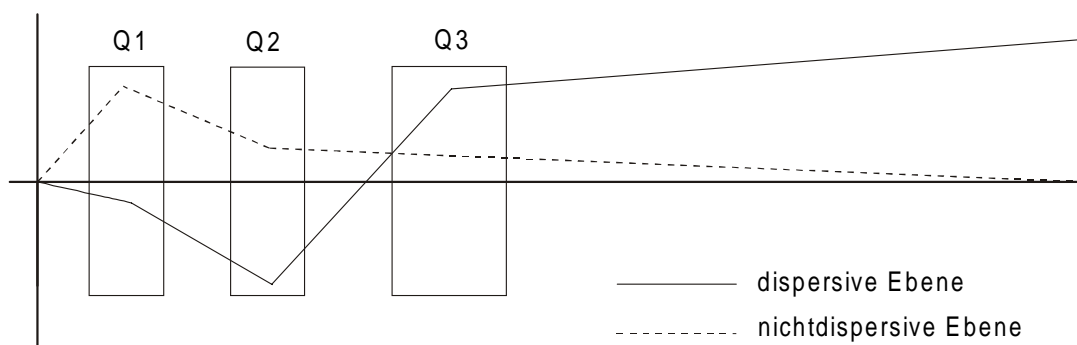


Bild 4.8 Schematische, strahlenoptische Darstellung der Fokussierung durch die drei magnetischen Quadrupollinsen in dispersiver und nichtdispersiver Richtung

Die Stärke der Vergrößerung bzw. der Dispersion wird durch die Anregung der dritten Quadrupollinse bestimmt. Diese wirkt strahlaufweitend in der dispersiven (vertikalen)

Richtung. Die erste Quadrupollinse hingegen kontrolliert die Fokussierung in der dispersiven Richtung. Dies bewirkt eine möglichst schmale, schlitzförmige Abbildung von Elektronen gleicher Energie auf den Szintillationsschirm. Die zweite Quadrupollinse steuert die Breite dieses Schlitzfokus. Sie wird jeweils so angepasst, dass die gesamte, über den Strahlquerschnitt verteilte, Intensität auf den Szintillator abgebildet wird.

Der Einfluss der Quadrupollinsen zur Erzeugung unterschiedlichen Dispersionen wird in Bild 4.9 am Beispiel von zero-loss Elektronen demonstriert. Die Abbildungen der unterschiedlichen Strahlfokussierungen auf den Szintillator wurden aus der EELS CCD-Kamera ausgelesen. Es wird deutlich, dass erst durch den Einsatz der Quadrupollinsen eine adäquate Fokussierung der Elektronen einer Energie zu einem schmalen Schlitz möglich wird. In Bild 4.9 c) wurde im Vergleich zu b) die Vergrößerung der Abbildung und damit die Dispersion um den Faktor 6 erhöht. Der zero-loss Elektronen Schlitzfokus, also der zero-loss Peak, erscheint entsprechend aufgeweitet und wird über mehr CCD-Pixel detaillierter aufgenommen.

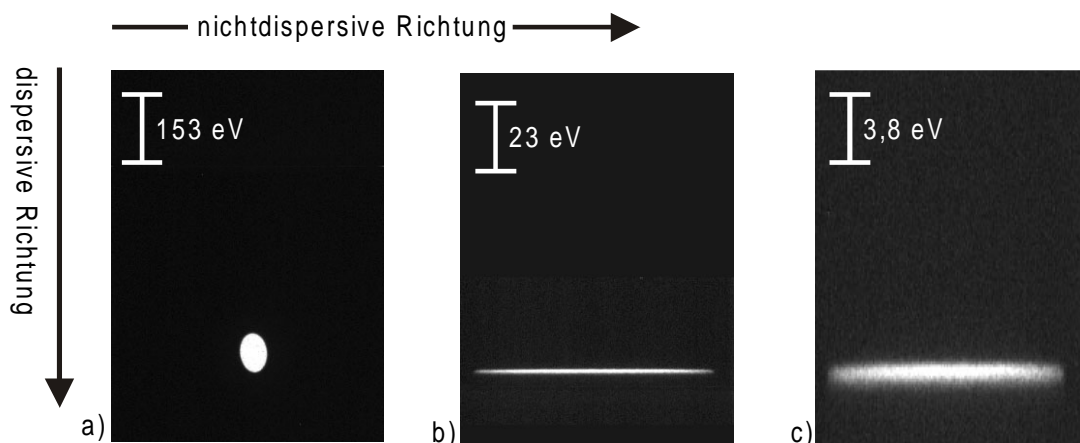


Bild 4.9 Wirkung der Quadrupollinsen zur dispersiven Fokussierung des Elektronenstrahls bei drei verschiedenen Dispersionen: a) ohne Quadrupoloptik 1,9 eV/Ch und b) mit Quadrupoloptik 0,3 eV/Ch bzw. c) 0,05 eV/Ch

Zur Kalibrierung der Energieskala der Spektren muss die Dispersion quantifiziert werden. Es wird die Energiebreite eines Kanals, entsprechend einer Pixelreihe der CCD-Kamera, in der Einheit Elektronenvolt pro Kanal [eV/Ch], angegeben. Kleine numerische Werte entsprechen hier also einer großen Dispersion. Zur Messung der Dispersion werden am Flugrohr des magnetischen Sektorfeldes unterschiedliche bekannte Spannungen angelegt und die Verschiebung des zero-loss Peaks im Spektrum gemessen. Die zugehörige Anzahl der Kanäle liefert die Dispersion in eV/Ch. Die Stärke der Dispersion ist den jeweiligen

experimentellen Erfordernissen anzupassen und variiert typischerweise zwischen 0,5 eV/Ch für core-loss Messungen und 0,05 eV/Ch im low-loss Bereich.

Neben dem spektral erfassbaren Energiebereich hat die Wahl der Dispersion auch indirekt einen Einfluss auf die Energieauflösung der Spektren. Einerseits führt eine zu geringe Dispersion zu einer groben Rasterung in der Energieabstufung zwischen den einzelnen Kanälen. Andererseits entsteht in der YAG-Schicht des Szintillators durch Streuung eine gewisse optische Verschmierung. Die optische Auflösung der Szintillationsschicht liegt hier bei 27 Linien pro mm, so dass 100 keV Elektronen in einem Abstand von 100 μm auftreffen sollten, um optisch getrennt zu erscheinen /4.19/.

Das Verhalten von Dispersion und Energieauflösung des optimierten EELS-Systems in Abhängigkeit von der Anregung der dritten Quadrupollinsen ist in Bild 4.10 zusammengefasst. Dieser Darstellung können Arbeitspunkte des Messsystems entnommen werden, welche sich in der Praxis bewährt haben.

Wie bei der Erstellung von Mikrobildern ist auch bei der EELS die Stabilität des Messaufbaus von wesentlicher Bedeutung. Instabilitäten in der Quadrupoloptik des EELS-Spektrometers

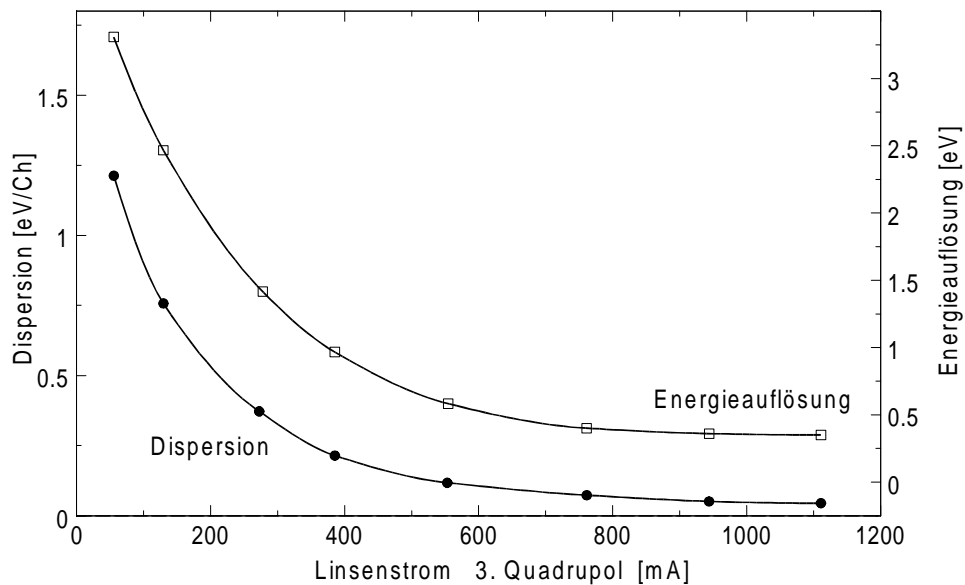


Bild 4.10 Experimentell ermittelte Dispersion und Energieauflösung in Abhängigkeit von der Anregung der dritten Quadrupollinse für verschiedene Arbeitspunkte

werden durch die beschriebene elektronische Regelung minimiert. Die größte verbleibende Instabilität des Systems besteht in Hochspannungsschwankungen des Mikroskops. Ihre Bedeutung ergibt sich aus der hohen spektralen Auflösung des EELS-Systems von $3 \cdot 10^5$. Bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV soll der Energieverlust der transmittierten Elektronen mit einer Genauigkeit von 0,3 eV gemessen werden. Eine Instabilität in der

Beschleunigungsspannung der Primärelektronen während der Messung führt zu einer Verschmierung der Spektren und Reduzierung der spektralen Auflösung. Daher sollte die zeitliche Drift der Beschleunigungsspannung klein sein gegen die Aufnahmezeiten der EEL-Spektren.

Die Stabilität des Messsystems wurde ermittelt, indem bei hoher Dispersion und extrem kurzen Aufnahmezeiten die Verschiebung des zero-loss Peaks zwischen den einzelnen Spektren gemessen wurde. Abb. 4.11 zeigt die Verschiebung des zero-loss Peaks über einen Zeitraum von 30 min. Demnach beträgt seine Drift maximal 1 eV/min. Für EELS-Messungen im low-loss Bereich ist diese Stabilität ausreichend, da die typischen Messzeiten im Bereich von Millisekunden liegen. Eine Langzeit-Drift resultiert hier lediglich in einem Energie-Offset zwischen den einzelnen Spektren. In Kapitel 4.3.2 werden Möglichkeiten zur Kompensation dieser Einflüsse bei der Datenauswertung diskutiert.

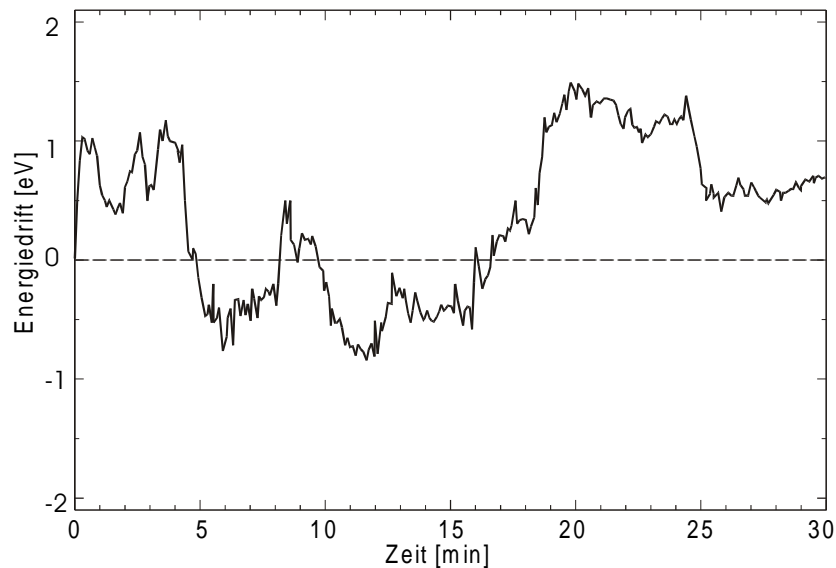


Bild 4.11 Stabilität des Messsystems charakterisiert durch die Energiedrift des zero-loss Peaks

4.3 Quantitative Weiterverarbeitung der EEL-Spektren

In Kapitel 2.4.4 wurde beschrieben, wie aus Messung der Elektronenenergieverlust-Funktion chemische oder optische Materialeigenschaften bestimmt werden können. Die Resultate dieser Berechnungsverfahren hängen wesentlich von der Qualität der Eingangsdaten, also der Messergebnisse ab. Diese sollten, neben einem guten Signal-Rauschverhältnis, soweit wie möglich frei von apparativen Einflüssen bzw. nicht-materialspezifischen Signalanteilen sein. Neben den apparativen Verbesserungen der EELS-Messtechnik wurden die Methodik der Datenanalyse optimiert und insbesondere den Erfordernissen der low-loss EELS angepasst.

4.3.1 Transmissionskorrektur des optischen Linsensystems

Die CCD-Kamera des EELS-Spektrometers ist zur Detektion der EEL-Spektren mittels eines optischen Linsensystems an den YAG-Szintillationsschirm gekoppelt, wie in Bild 4.1 gezeigt. Beim bisherigen Betrieb des EELS-Messstandes wurden das Transmissionsverhalten und mögliche Fehler dieser optischen Linsen nicht berücksichtigt. Für eine präzise, quantitative Auswertung der Spektren ist dies jedoch unerlässlich, da das Transmissionsverhalten des optischen Systems entscheidend die Untergrundintensitäten beeinflusst, wie im Folgenden demonstriert wird.

Generell erwartet man bei einer absolut gleichmäßigen Beleuchtung des optischen Linsensystems, dass die CCD-Kamera ein rotationssymmetrisches, parabolisches Intensitätsprofil aufzeichnet, welches durch das Transmissionsverhalten der optischen Linsen bestimmt wird. Dieses Intensitätsprofil wird somit jedem aufgenommenen EEL-Spektrum überlagert und muss bei einer korrekten Datenanalyse berücksichtigt werden.

Das idealerweise rotationssymmetrische und parabolische Intensitätsprofil wird in der Praxis gestört durch Fehler des YAG-Szintillationsschirmes, der Linsen oder der Anti-Reflexions-Vergütungsschichten der Linsen. Eine optimale Korrektur erhielte man durch das Abscannen des Linsensystems mit einem Laser, Vermessung der zweidimensionalen Intensitätsverteilung und entsprechender Korrektur jeder Pixelintensität. Dieses Verfahren wäre jedoch sowohl messtechnisch als auch für die Anwendung bei jeder einzelnen Messung rechnerisch recht aufwendig. Bei den EELS-Messungen wird über die Intensitäten der Spalten des CCD-Chips summiert, vergl. Bild 4.4. Detaillierte Intensitätsänderungen entlang der Spalten werden somit aufsummiert und es genügt, die eindimensionalen Transmissions-eigenschaften des Linsensystems in Zeilenrichtung zu korrigieren.

Zur Vermessung des Transmissionsverhaltens ist eine gleichmäßige Beleuchtung des Linsensystems erforderlich. Auf die Verwendung hierfür geeigneter Lichtquellen und Optiken wurde verzichtet und die Messungen direkt im RTEM durchgeführt. Zu diesem Zweck kann der Elektronenstrahl mittels der elektromagnetischen Quadrupoloptiken aufgeweitet und mit gleichmäßiger Intensitätsverteilung auf den EELS-Szintillationsschirm gelenkt werden. Dadurch wird auch gleichzeitig das Transmissions- und Lumineszenzverhalten des Szintillationsschirmes erfasst. Eine stärkere und damit auch gleichmäßigere Aufweitung des Elektronenstrahls lässt sich jedoch in einer Richtung (Linienfokus) besser erreichen als eine zweidimensionale Aufweitung. Daher wurde der Elektronenstrahl zu einer extrem dünnen, langen Linie fokussiert und entlang der dispersiven Richtung periodisch über Szintillator und optisches Linsensystem geführt. Synchronisiert dazu wurde die CCD-Kamera ausgelesen und das eindimensionale Transmissionsprofil der Linsen bei gleichmäßiger Beleuchtung erfasst. Das so gemessene Intensitätsprofil ist in Bild 4.12 dargestellt.

Dieser Einfluss der Linsen auf die aufgenommenen Spektren kann dann bei der Datenauswertung mit Hilfe des Computers herausdividiert werden. Hierzu wird die gemessene Intensitätsverteilung der Linsen durch einen Polynomenfit angepasst. Bild 4.12 zeigt, dass die experimentell gewonnene Intensitätsverteilung a) sehr gut durch eine Parabel b) angepasst werden kann. Für die Bestimmung der Güte der Anpassung wird das experimentelle Ergebnis wiederum durch die angepasste Parabel dividiert. Für eine gute Anpassung sollte dabei das dividierte Ergebnis über die gesamte Abmessung der Kamera möglichst konstant sein.

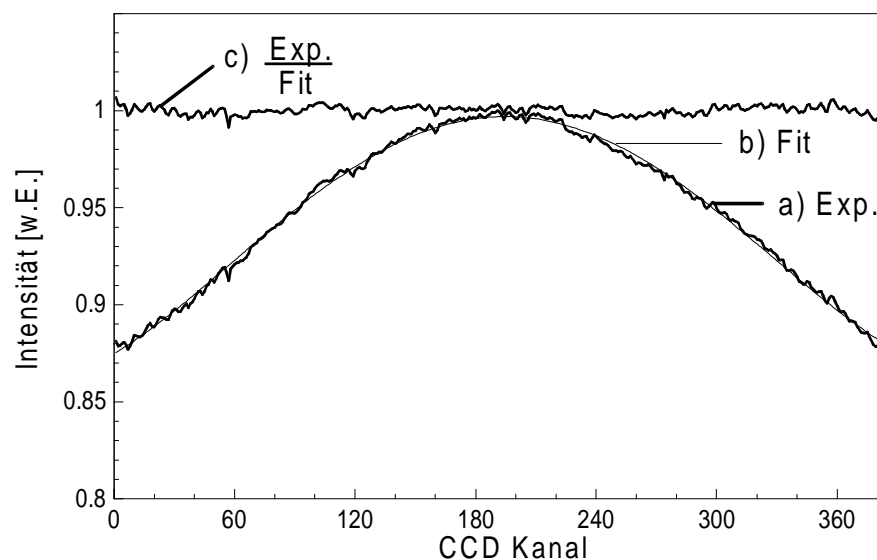


Bild 4.12 Transmissionskorrektur des optischen Linsensystems:
a) gemessenes Transmissionsprofil, b) angepasste Fitfunktion und
c) gemessenes Intensitätsprofil nach Transmissionskorrektur

Der Fehler in den gemessenen EEL-Spektren, verursacht durch das Transmissionsverhalten des optischen Linsensystems, konnte durch die Korrektur von ursprünglich 13% auf weniger als 1% reduziert werden.

Nachfolgend wird in Bild 4.13 der Nutzen und die Notwendigkeit der lichteoptischen Transmissionskorrektur bei der Auswertung von EEL-Spektren demonstriert. Als Beispiel wurde das EEL-Spektrum einer Stickstoff-K-Ionisationskante gewählt, welches bei großer Dispersion aufgenommen wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Spektrum ohne die Transmissionskorrektur degeneriert ist. Der Untergrund der Ionisationskante fällt nicht wie nach Gl. 2.3.2 erwartet kontinuierlich ab, sondern steigt im Gegenteil etwas an. Eine Untergrundanpassung nach Kapitel 2.4.5 ist nicht möglich. Nach der Transmissionskorrektur zeigt sich der typische Verlauf der Ionisationskante, die nun eine korrekte Untergrundanpassung nach Gl. 2.3.2 erlaubt, welche zur genauen quantitativen chemischen Analyse notwendig ist.

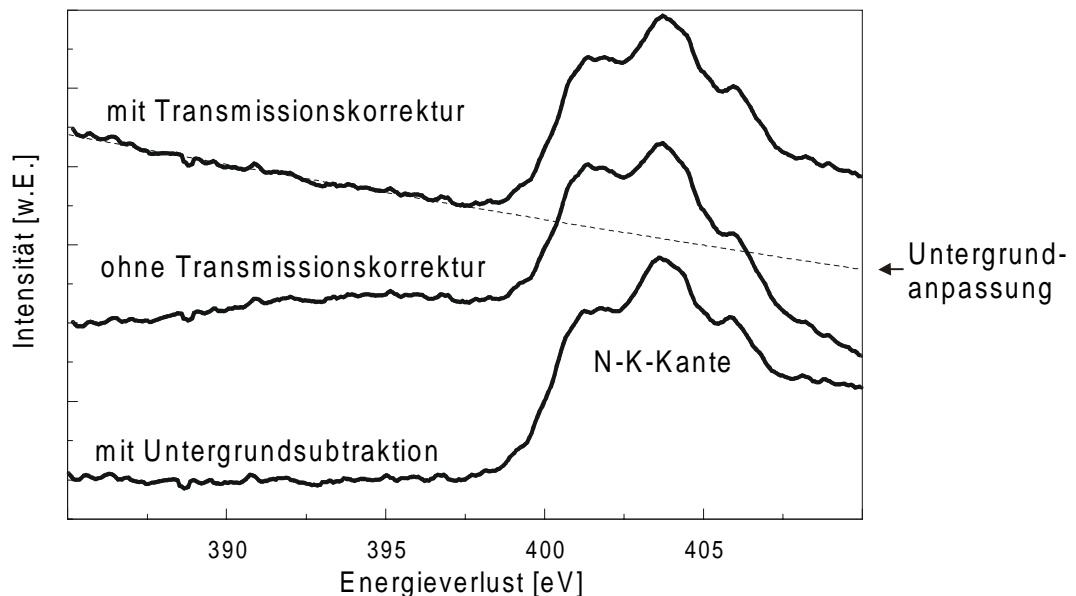


Bild 4.13 Demonstration der Transmissionskorrektur der optischen Linsen am Beispiel einer Stickstoff-K-Ionisationskante

4.3.2 Verbesserung der Signalstatistik

Die Wirkungsquerschnitte für inelastische Elektronenstreuung hängen stark vom jeweiligen Energieverlust ab, wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert wurde. Dies führt zu entsprechenden Detektionsempfindlichkeiten und Intensitätsunterschieden in den einzelnen Energiebereichen der EEL-Spektren. Bereits innerhalb des relativ schmalen low-loss Bereiches (0-50eV) sind die typischen Merkmale wie zero-loss Peak, Bandlückenbereich und Plasmonregion mit stark

unterschiedlichen Intensitäten präsent. Der Dynamikbereich zwischen zero-loss Peak und Bandlückenbereich umfasst etwa 5 Größenordnungen. Dennoch ist es für die spätere Auswertung erforderlich diese Merkmale innerhalb eines Spektrums zu erfassen. So ist es notwendig, wie in Kapitel 4.3.3 noch detailliert erläutert wird, zero-loss Peak und Bandlückenbereich simultan innerhalb eines Spektrums zu messen. Neben einer CCD Kamera mit geringem Rauschen und großem Dynamikbereich zur Aufnahme der Spektren sind daher auch Maßnahmen zur Verbesserung der Signalstatistik bei der Aufbereitung der Messdaten erforderlich.

Da die Aufnahmezeiten für ein Spektrum im low-loss Bereich lediglich einige Millisekunden betragen, liegt es nahe, eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses (SNR) im Bandlückenbereich durch die Mittelung über viele Spektren zu erreichen. Eine einfache Mittelung bzw. Addition einer größeren Anzahl von Spektren kommt jedoch auf Grund der in Kapitel 4.2 gezeigten Energiedrift des Mikroskops nicht in Frage. Diese Drift beträgt nach Bild 4.14 a), bei direkt hintereinander aufgenommenen Spektren, typischerweise 1 eV und eine Addition würde zu einer Verschmierung feiner Details bzw. einer deutlichen Verschlechterung der Energieauflösung führen. Eine Driftkorrektur jedes individuellen Spektrums kann jedoch bezüglich des zero-loss Peak, der jeweils den Nullpunkt eines Spektrums markiert, vorgenommen werden. Das Ergebnis der Ausrichtung einer Serie von hundert Spektren bezüglich des zero-loss Peak-Maximums ist in Bild 4.14 b) dargestellt.

Da das Maximum eines zero-loss Peaks in der Regel nicht in die Mitte eines CCD Pixels bzw. eines Energiekanals fällt, lässt sich nach dieser Methode der Nullpunkt jedes Spektrums lediglich mit einer Genauigkeit von ± 1 Pixel, entsprechend z.B. ± 0.05 eV, bestimmen.

Eine weitere Verbesserung dieser Driftkorrektur konnte erreicht werden, indem die Nullpunkt-Ausrichtung der Spektren statt nach der höchsten Intensität des zero-loss Peaks nach einer Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung zwischen den Spektren erfolgte. Dazu werden die einzelnen Spektren derart verschoben, dass Ihre mittlere quadratische Abweichung innerhalb eines Intervalls im Bereich des zero-loss Peaks minimal wird. Bild 4.14 c) zeigt das Resultat identischer Spektren im Vergleich zur vorher beschriebenen Driftkorrektur. Der Bereich in dem die Halbwertsbreiten der zero-loss Peaks liegen wurde in dem gezeigten Beispiel um 0,74 eV auf 0,35 eV gegenüber 1,1 eV bei der einfachen Maximalwert-Driftkorrektur verringert. Insgesamt kann durch dieses Verfahren der Driftkorrektur, auch bei der Addition über viele Spektren, die Halbwertsbreite des zero-loss Peaks bzw. die Energieauflösung einer einzelnen Messung aufrechterhalten werden. Es ist somit möglich, durch die Verarbeitung vieler Spektren, das SNR wesentlich zu verbessern ohne an Energieauflösung zu verlieren.

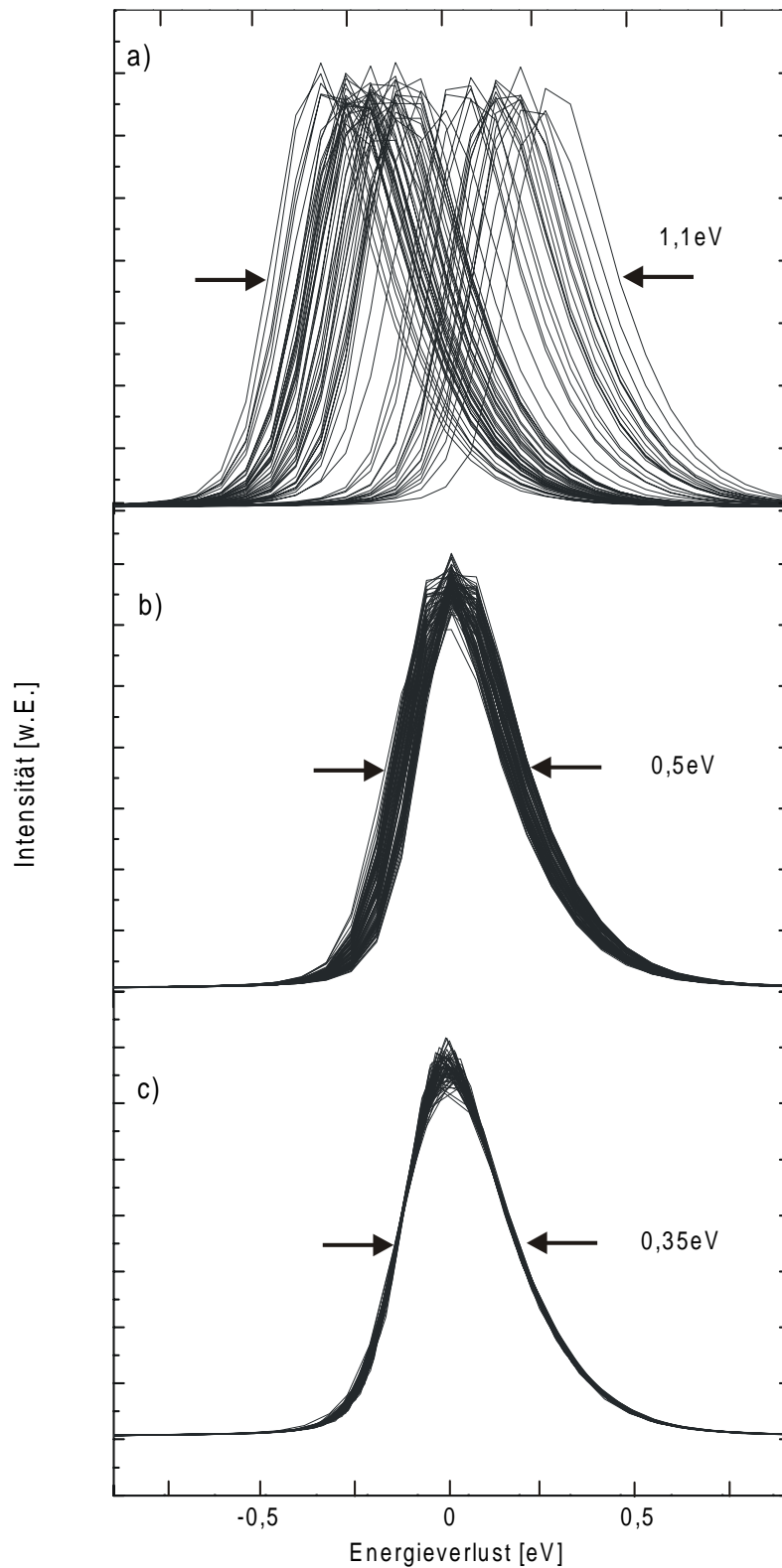


Bild 4.14 Methoden der Driftkorrektur bei der Verarbeitung von Spektrenserien
a) ohne Driftkorrektur, b) nach Ausrichtung auf Maximalwert und
c) Ausrichtung nach Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung

Die Verbesserung des SNR selbst wird in Bild 4.15 demonstriert. Vergleichend ist hier ein einzelnes EEL-Spektrum und das Resultat der Verarbeitung von 200 Spektren nach der Driftkorrektur und Summation dargestellt. Wenn auch hier der zero-loss Peak noch nicht entfernt wurde wird deutlich, wie sich die Signalstatistik im Bereich optischer Übergänge, also bei kleinen Energieverlusten, wesentlich verbessert hat. Durch die Summation werden deutliche Anstiege in der Verlustfunktion sichtbar, s. Markierungen, die bei einzelnen Spektren im Rauschen untergehen.

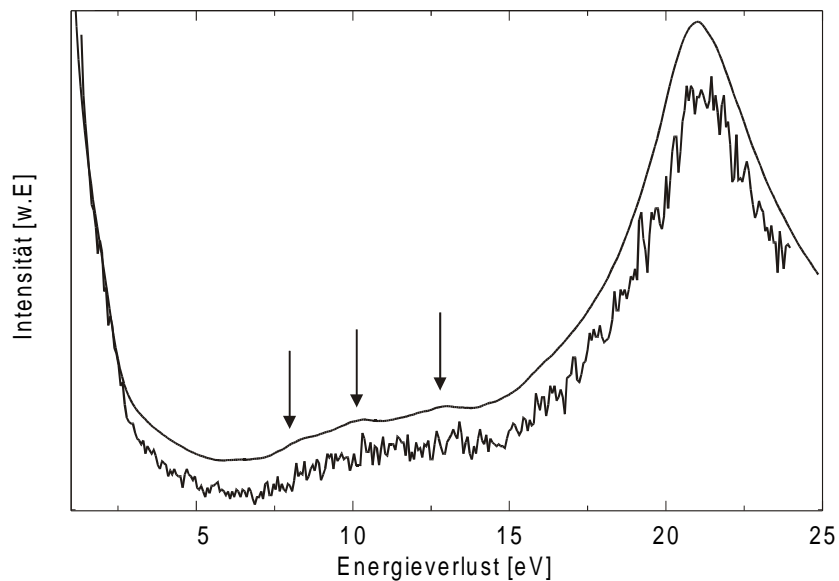


Bild 4.15 Verbesserung des SNR durch die Verarbeitung vieler Spektren

4.3.3 Entfernung des zero-loss Peaks

In diesem Abschnitt werden die Methoden erläutert, die erprobt und angewendet wurden, um den Einfluss des zero-loss Peaks auf das EELS Signal im low-loss Bereich zu minimieren. Wie bereits erwähnt, besteht eine grundsätzliche Schwierigkeit der low-loss EELS-Analyse darin, dass dem EEL-Spektrum bei kleinen Verlustenergien ein Untergrundsignal überlagert ist. Dieses Untergrundsignal stammt von der auslaufenden Flanke des zero-loss Peaks. Hierbei liegt das EELS-Signal bei kleinen Energieverlusten in derselben Größenordnung wie das Untergrundsignal des zero-loss Peaks. Somit besteht eine wesentliche Herausforderung bei der quantitativen Auswertung von low-loss EEL-Spektren darin, dass von Energieverlusten in der Probe herrührende Signal von dem Untergrundsignal des zero-loss Peaks zu trennen.

Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes zeigt Bild 4.16 ein low-loss Spektrum von AlN und zum Vergleich den Ausschnitt eines sogenannten Vakuum zero-loss Peaks. Dieser

wurde aufgenommen, ohne dass sich eine Probe im Elektronenstrahl befand und zeigt somit das Energiespektrum des primären Elektronenstrahls. Im Vergleich wird deutlich, dass prinzipiell der gesamte low-loss Bereich des Spektrums von der auslaufenden Flanke des zero-loss Peaks überlagert wird. Dieser Einfluss nimmt jedoch zu kleinen Energieverlusten hin überproportional zu und ist somit im Energiebereich der optischen Übergänge und der Bandlücke am größten.

Dies bedeutet, dass die Qualität und Zuverlässigkeit der Methoden zur Extraktion der interessierenden Informationen des EEL-Signals mit abnehmendem Bandabstand der zu analysierenden Probe an Bedeutung gewinnen. Der unerwünschte Einfluss des zero-loss Peaks wird dabei um so geringer, je kleiner die Breite des zero-loss Peaks bzw. um so besser die Energieauflösung der Messung ist. Darüber hinaus ist eine hohe Dispersion, also eine Aufspreizung der Spektren hilfreich, um den zero-loss Peak von Bandlückenbereich im Spektrum energetisch zu trennen. Eine Verbesserung dieser apparativen Eigenschaften wurde in den vorherigen Abschnitten beschrieben. Der Verringerung der Breite des zero-loss Peaks sind hier jedoch physikalische Grenzen gesetzt, gegeben durch die natürliche Energieverteilung der Feldemissions-Elektronenquelle.

Neben diesen apparativen Verbesserungen zur Optimierung der experimentellen Daten sind daher zusätzliche Maßnahmen bei der Auswertung der EEL-Spektren erforderlich, um die restlichen Einflüsse des zero-loss Peaks soweit wie möglich zu minimieren. Ideal wäre ein Verfahren, welches ausschließlich jeglichen Einfluss des zero-loss Peaks vollständig entfernte und die Anteile des Spektrums, die von Elektronenstreuung in der Probe herrühren, unbeeinflusst ließe.

Ein naheliegender Ansatz für die weitere Datenauswertung erscheint daher die Subtraktion eines Vakuum zero-loss Peaks von dem gemessenen EEL-Spektrum. Diese Vorgehensweise erwies sich jedoch als wenig zuverlässig wie im Folgenden erläutert wird: Da Vakuum zero-loss Peak und zero-loss Peak in der Regel nicht mit exakt denselben Intensitäten gemessen werden, ist vor der Subtraktion eine Normierung bzw. Skalierung der beiden Spektren durchzuführen. Dabei ist ein Punkt oder ein Energieintervall zu wählen, innerhalb dessen die Spektren einander angeglichen werden. Wählt man für die Skalierung den Energiebereich maximaler Intensität bei Energieverlusten nahe Null, so ist fraglich welche Zuverlässigkeit die nachfolgende Subtraktion im Energiebereich des Bandabstandes bietet. Denn hier sind die Intensitäten der Spektren um einen Faktor 10000 kleiner als im zero-loss Bereich, in dem die Skalierung vorgenommen wurde. Jede Ungenauigkeit beim Anpassen der Skalierung im zero-loss Bereich führt also zu einer erheblichen Ungenauigkeit der Auswertung im Bandlückenbereich, da hier wegen der geringeren Intensität das SNR deutlich schlechter ist.

Als Alternative für das Anpassungsintervall der Skalierung bietet sich ein Bereich auf der abfallenden Flanke der zero-loss Peaks zwischen der Verlustenergie $E=0$ und der Bandlückenenergie E_g an. Jedoch muss dabei die Größe und energetische Lage des Anpassungsintervalls jeweils der Bandlückenenergie E_g angepasst werden. Dadurch entstehen Fehler, die nach der Subtraktion zu Artefakten in den Spektren führen. Ebenso muss dazu die Lage von E_g bekannt sein, deren Bestimmung aber gerade oft Ziel der Messung ist. Bild 4.16 zeigt exemplarisch die Wirkung des Subtraktionsverfahrens. Von dem low-loss Spektrum a) gemessen an AlN, wurde das Spektrum eines Vakuum zero-loss Peaks b) subtrahiert. Der Normierungsintervall lag zwischen 2 und 5,5 eV. Das Resultat der Subtraktion c) zeigt dennoch nicht eindeutig den erwarteten Anstieg im Spektrum bei der Bandlückenenergie von 6,2 eV. Insbesondere weist der Bereich vor der Bandlückenenergie keinen monotonen Verlauf auf, was für das Erkennen des Beginns von Interbandübergängen erforderlich wäre.

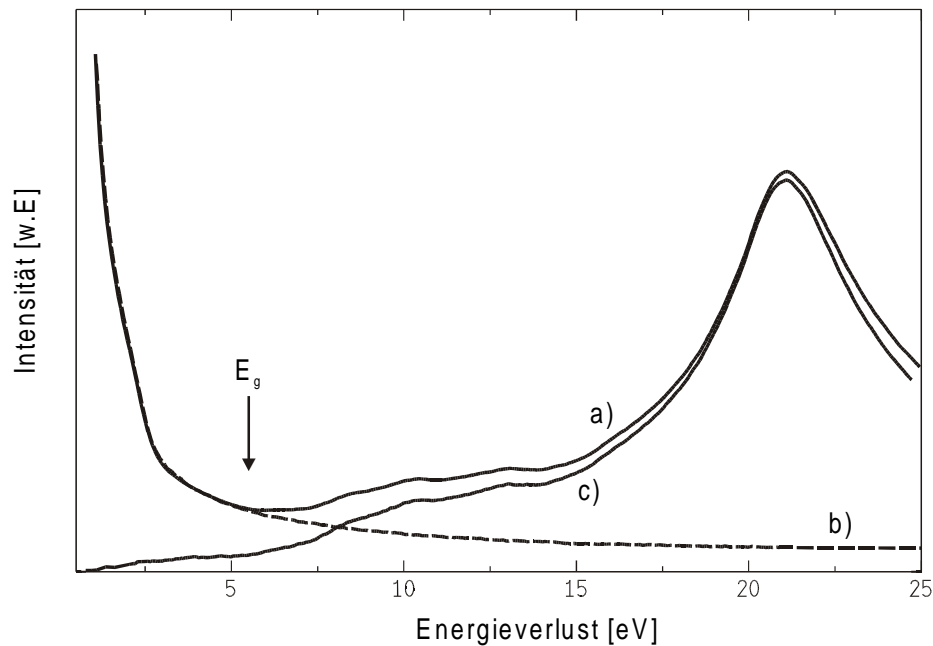


Bild 4.16 a) low-loss Spektrum von AlN, b) Vakuum zero-loss Peak und c) AlN Spektrum nach Subtraktion des Vakuum zero-loss Peaks

Aufgrund der genannten Fehlerquellen ist die Entfernung des zero-loss Peaks mittels Subtraktion somit kein Auswerteverfahren, welches eine zuverlässige und reproduzierbare Analyse der EEL-Spektren im low-loss Bereich erlaubt.

Als Alternative zum Subtraktionsverfahren bietet sich die Möglichkeit die zero-loss Peak-Einflüsse mittels einer Entfaltung aus den Spektren zu entfernen [4.8, 4.9, 2.4, 4.10]. Der zero-loss Peak stellt prinzipiell die Antwort des Messsystems, bestehend aus RTEM und EELS-Spektrometer, bezüglich der Elektronen dar, welche die Probe ohne Energieverlust

durchlaufen haben. Im Falle eines idealen Messsystems hätte er somit im Spektrum die Form eines Dirac-Pulses, der sich jedoch durch die Einflüsse des realen Messsystems zu der beschriebenen Form des zero-loss Peaks aufweitet. Dies bedeutet weiterhin, dass jeder Kanal des Spektrums mit dieser instrumentellen Sprungantwort überlagert wird. Eine Entfaltung der Spektren mit dieser Sprungantwort sollte daher sowohl eine Entfernung des zero-loss Peaks im Bandlückenbereich liefern, als auch eine Korrektur des gesamten Spektrums bezüglich instrumenteller Einflüsse bewirken. Hierin besteht ein weiterer Vorteil dieser Methode gegenüber dem Subtraktionsverfahren.

Ein ideales Spektrum $h_s(x)$, das ausschließlich die Information des Elektronenenergieverlustes trägt, wird also während der Messung mit der instrumentellen Impulsantwort $g_s(x)$ gefaltet. Die Form von $g_s(x)$ ist durch den zero-loss Peak gegeben. Das Ergebnis der Messung ist ein reales EEL-Spektrum $z_s(x)$.

$$z_s(x) = h_s(x) \otimes g_s(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} h_s(y) g_s(x-y) dy \quad (4.1)$$

Nach Fouriertransformation in den Frequenzraum gilt

$$Z_s(f) = H_s * G_s \quad H_s(f) = Z_s * 1/G_s \quad S_s = 1/G_s \quad (4.2)$$

mit s_s als inversem Filter zur Impulsantwort des Messsystems wäre

$$h_s(x) = s_s(x) * z_s(x) \quad (4.3)$$

das erwünschte, ideale Spektrum.

Hierbei ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, dass G_s mit steigender Energie gegen Null läuft und $1/G_s$ somit gegen unendlich strebt. Man erhielte daher mit einer einfachen Berechnung von $1/G_s$ keine brauchbaren Ergebnisse und das endgültige, entfaltete Spektrum wäre durch Rauschen und Schwingungs-Artefakte geprägt. Eine Lösung für dieses Problem ist die Multiplikation von $1/G_s$ mit einer Begrenzungsfunktion M_s , so dass in der resultierenden Funktion $r_s(x)$ alle Frequenzen oberhalb einer Grenzfrequenz verschwinden. Als Begrenzungsfunktion wurden Gaußfunktionen verwendet, deren Halbwertsbreiten notwendigerweise kleiner sind als die der instrumentellen Sprungantwort bzw. des zero-loss Peaks.

$$r_s(x) = h_s(x) \otimes m_s(x) \quad (4.4)$$

$$R_s = M_s * H_s = M_s * Z_s / G_s \quad (4.5)$$

Die Breite von $m_s(x)$ wird so gewählt, dass das Rauschen in Z und G_s vernachlässigbar ist. Je breiter $m_s(x)$ gewählt wird, desto geringer werden ihre hochfrequenten Anteile. Die Begrenzungsfunktion $m_s(x)$ dient anschaulich als Glättungsoperator.

Die jeweilige Breite von $m_s(x)$ wird im Einzelfall nicht willkürlich gewählt, sondern lässt sich objektiv aus dem Verhalten des endgültigen, entfalteten Spektrums $r_s(x)$ ermitteln. Wird die Breite von $m_s(x)$ zu groß gewählt, werden Details im Spektrum weggeglättet und gehen verloren. Ist die Breite zu klein, tauchen im Spektrum zusätzliche, oszillierende Artefakte auf. Zwischen diesen beiden Zuständen liegt die optimale Breite für $m_s(x)$, die bei der Entfaltungszurückführung ein Maximum an Informationen liefert ohne zusätzliche Artefakte zu produzieren. Ausgehend von der gemessenen Halbwertsbreite des zero-loss Peaks, wird die geeignete Breite von $m_s(x)$ jeweils mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ eV in einer Testreihe ermittelt. Das beschriebene Verfahren ist in Bild 4.17 exemplarisch dargestellt. Bei einer experimentellen Energieauflösung von 0,35 eV ist das Ergebnis der Entfaltung für verschiedene Breiten der Begrenzungsfunktion $m_s(x)$ gezeigt. Wird die Breite von $m_s(x)$ hier kleiner als 0,31 eV gewählt entstehen Schwingungs-Artefakte. Die Halbwertsbreite der optimalen Glättungsfunktion entspricht dabei der tatsächlichen Energieauflösung, die während der Messung erzielt wurde und liegt typischerweise ca. 10% unter der gemessenen Halbwertsbreite der Vakuum zero-loss Peaks. Diese Differenz wird z.B. durch kleinere Instabilitäten des Systems während der Aufnahmezeit des Vakuum zero-loss Peaks verursacht.

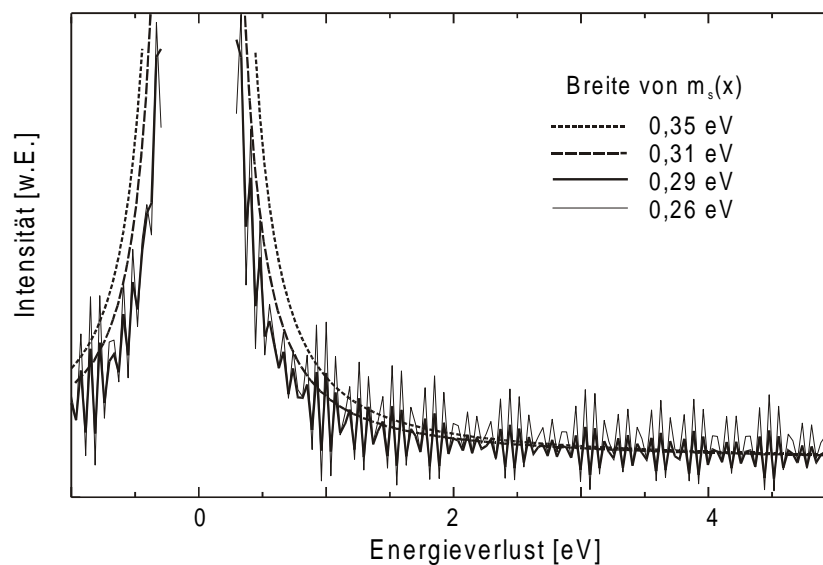


Bild 4.17 Einfluss verschiedener Breiten der Glättungsfunktion $m_s(x)$ auf die Entfaltungsroutine bei einer experimentellen Energieauflösung von 0,35 eV

Damit das Entfaltungsverfahren wie beschrieben arbeitet, ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Spektren mit einer Sprungantwort $g_s(x)$ entfaltet werden, die bei identischen Messbedingungen ermittelt wurde. Dies umfasst auch den Betrieb der CCD-Kamera zur Aufnahme der Spektren. Hier sollten ausschließlich korrekt belichtete Spektren für das beschriebene Auswerteverfahren genutzt werden. So muss während der Messung eine Überbelichtung, also eine Übersättigung einzelner Zellen der CCD-Kamera, vermieden werden. Es ist somit also nicht möglich z.B. den zero-loss Peak eines Spektrums überzubelichten um damit das SNR im Bandabstandsbereich zu verbessern. Denn ein Übersprechen zwischen den CCD-Zellen im Falle einer Übersättigung führt zu einer Verfälschung der Form des zero-loss Peaks im Spektrum. Dadurch ist eine korrekte Entfernung des zero-loss Peaks mittels Entfaltung nicht mehr möglich und im entgültigen Spektrum treten unerwünschte Artefakte auf. Eine Verbesserung des SNR im Bandlückenbereich sollte daher durch Aufsummierung über viele, korrekt belichtete Spektren erfolgen, vergl. Kapitel 4.3.2. Insgesamt stellt das Restrauschen in jedem der zu verarbeitenden Signale die limitierende Größe für die Genauigkeit des Entfaltungsverfahrens dar. Denn die maximal erreichbare Restaurierungsgüte ist grundsätzlich durch die Anwesenheit von Rauschen im Signal begrenzt.

Die Anwendung des beschriebenen Entfaltungsverfahrens zur Entfernung des zero-loss Peaks ist exemplarisch in Bild 4.18 am Beispiel eines AIN low-loss Spektrums dargestellt. Die obere Kurve a) zeigt das Spektrum vor dem Entfaltungsprozess. Für AIN erwartet man einen Anstieg der Verlustfunktion bei der Bandlückenenergie von 6,2 eV und es wird deutlich, wie stark sich das EELS Signal und das Untergrundsignal des zero-loss Peaks im Energiebereich der Bandlücke überlagern. Eine direkte, visuelle Identifizierung der Bandlückenenergie im EEL-Spektrum ist hier objektiv nicht möglich. Die Anwendung des Subtraktionsverfahrens, wie in Bild 4.16 exemplarisch demonstriert, ist hier lediglich möglich, wenn man für die Festlegung eines Normierungsintervalls die Bandlückenenergie als bekannt voraussetzt.

Die untere Kurve b) in Bild 4.18 hingegen zeigt das Spektrum nach der Entfaltung mit dem Vakuum zero-loss Peak. Das Untergrundsignal des zero-loss Peaks ist dadurch bis zu einer Energie von 1 eV entfernt worden und die gemessene Verlustfunktion verläuft bis 6 eV monoton bei Null. Erst bei der erwarteten Energie des Bandabstandes steigt die Verlustfunktion an. Oberhalb dieser Energie treten Energieverluste bei einigen der transmittierten Elektronen auf, da diese Interbandübergänge im Probenmaterial angeregt haben. Unterhalb der fundamentalen Bandlücke erwartet man in einem defektfreien Halbleitermaterial keine Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband und dementsprechend keine Anstiege im EEL-Spektrum.

Anhand dieses Beispiels wird deutlich, wie effektiv die hier angewendete Entfaltungsprozedur eine Minimierung der zero-loss Peak Einflüsse im EEL-Spektrum erlaubt und damit erst eine zuverlässige Identifizierung von Interbandübergängen in EEL-Spektren ermöglicht.

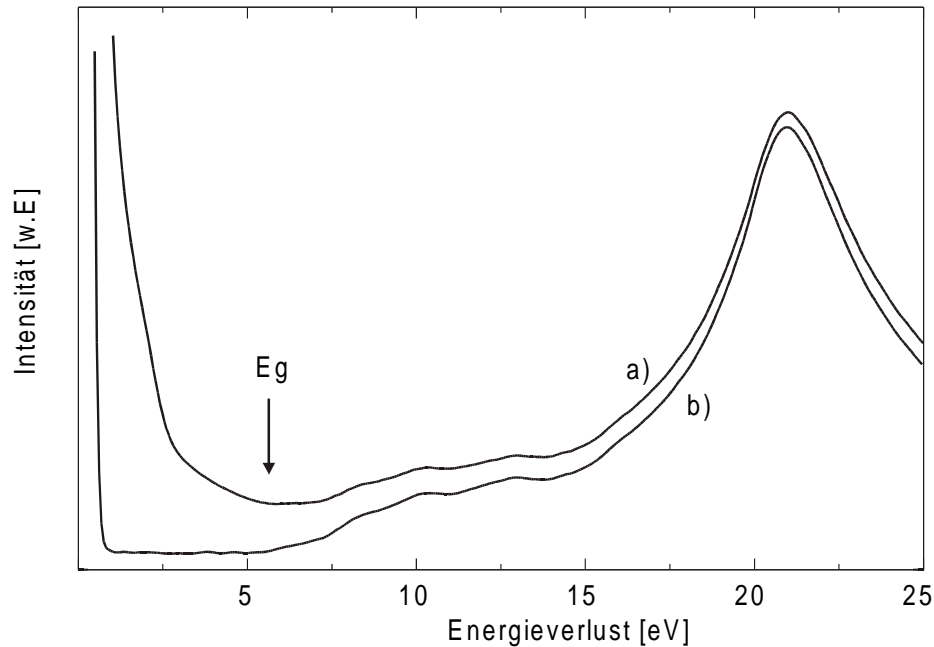


Bild 4.18 Entfernung des zero-loss Peaks mittels Entfaltung am Beispiel eines AlN low-loss Spektrums: a) low-loss EEL-Spektrum, b) Spektrum nach Entfaltung mit einem experimentellen Vakuum zero-loss Peak

Zusammengefasst bietet das beschriebene Entfaltungsverfahren zur Entfernung des zero-loss Peak Untergrundes aus den low-loss EEL-Spektren gegenüber dem Subtraktionsverfahren und anderen bisher angewandten Verfahren /4.11, 3.56/ folgende Vorteile:

- zuverlässige Entfernung des zero-loss Peaks aus den Spektren
- keine Abhängigkeit von willkürlich gewählten Normierungsintervallen
- keine Kenntnis des erwarteten Bandabstandes notwendig
- ermöglicht die Bestimmung unbekannter Bandabstände
- keine Unsicherheit bei der Wahl von Parametern zur Simulation eines Vakuum zero-loss Peaks
- Berücksichtigung der individuellen Messbedingungen jeder Messreihe

4.4 Leistungsfähigkeit des verbesserten EELS-Systems

In Kapitel 4.1 und 4.3 wurde beschrieben, welche apparativen, experimentellen und methodischen Verbesserungen an dem bestehenden EELS-System vorgenommen wurden. Aufgrund dieser Maßnahmen bietet das nun zur Verfügung stehende EELS-Messverfahren einen Leistungsstand, der im internationalen Vergleich zur Spitzengruppe gehört. Vergleichbare Möglichkeiten existieren weltweit momentan an wenigen Orten: Cambridge UK /1.9/, Oakridge /4.21/, Chicago /1.8/. Das optimierte EELS-Messsystem in Verbindung mit dem RTEM bietet eine Kombination aus Elektronenenergie, Ortsauflösung und Energieauflösung, welche insbesondere für die Halbleitercharakterisierung optimal ist. Die erzielten Leistungsdaten hinsichtlich Energie- und Ortsauflösung und die damit geschaffenen Möglichkeiten zur EELS-Analyse im low-loss Bereich werden im Weiteren an einigen exemplarischen Messungen demonstriert.

4.4.1 Energieauflösung

Die Energieauflösung des EELS-Verfahrens konnte vor allem durch die apparativen Modifizierungen erheblich gesteigert werden. Die Energieauflösung eines EELS-Spektrometers wird üblicherweise durch die Halbwertsbreite des zero-loss Peaks quantifiziert. Ein idealer zero-loss Peak hätte die Breite Null, was der idealen Detektion eines absolut monoenergetischen Elektronenstrahls entspräche. Eine erste Aufweitung ergibt sich jedoch bereits durch die Energiebreite der Elektronenquelle des Mikroskops. Bei der zur Verfügung stehenden kalten Feldemissions-Elektronenquelle beträgt die Energiebreite typischerweise 0,2-0,3 eV /2.1/. Eine weitere Energieunschärfe im Elektronen-Primärstrahl entsteht durch die Linsenfehler der Elektronenoptik des RTEM. Beide Einflüsse lassen sich nicht mehr durch das nachfolgende EEL-Spektrometer korrigieren. Den größten verbleibenden Einfluss auf die Energieauflösung von EELS-Messungen hat jedoch die Qualität des benutzten Spektrometers. Hier wurden entscheidende Verbesserungen durch die in Kapitel 4.1 gezeigten Modifizierungen des experimentellen Aufbaus, insbesondere durch die Optimierung der Quadrupollinsen erzielt. Die Halbwertsbreite des zero-loss Peaks konnte so auf 0,34 eV reduziert werden, wie in Bild 4.19 gezeigt.

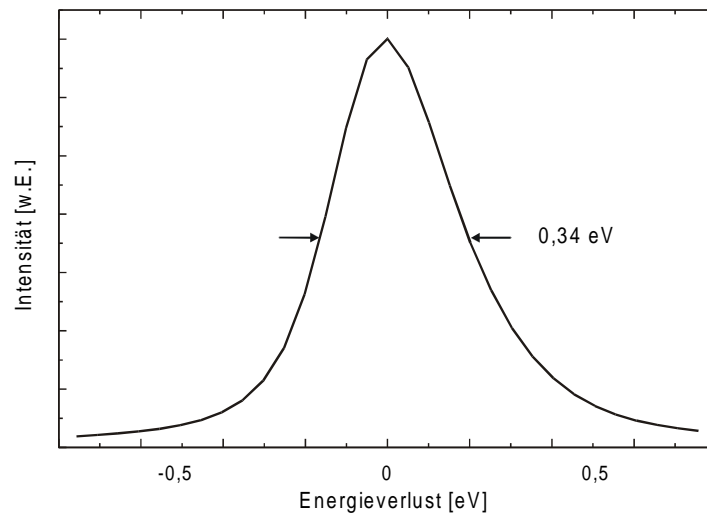


Bild 4.19 Vakuum zero-loss Peak bei hoher Dispersion gemessen, zeigt eine Energieauflösung von 0,34 eV

Die erzielte Energieauflösung ist insbesondere notwendig um aussagekräftige Messungen im low-loss Bereich durchführen zu können, wie der nachfolgende Vergleich zeigt. In Bild 4.20 sind low-loss Spektren von GaAs gezeigt, welche mit dem optimierten Messsystem a) bzw. mit dem bisherigen EELS-Detektor b) durchgeführt wurden. Die Spektren zeigen jeweils den zero-loss Peak und den Plasmon-Peak bei 16 eV [2.4]. Zunächst fällt auf, dass das neue Messsystem höhere Dispersionen erlaubt, wodurch detailliertere Informationen im Bandlückenbereich erzielt werden. Darüber hinaus wurde die Energieauflösung der Messungen verdoppelt. Der Vergleich macht deutlich, wie diese Verbesserung den Einfluss des zero-loss Peaks auf den Bandlückenbereich verringert. Weiterhin zeigt die Messung mit dem bisherigen Aufbau einen zusätzlichen flachen Peak in der auslaufenden Flanke des zero-loss Peaks. Dabei handelt es sich um einen Artefakt, der z.B. durch Mängel in den elektronenoptischen Elementen des EELS-Spektrometers oder durch Reflexionen an den optischen Linsen des Detektors verursacht wurde. Die genannten Mängel im gezeigten Spektrum b) des bisherigen Messaufbaus lassen eine quantitative Auswertung im low-loss Bereich nicht zu.

Die gesteigerte Energieauflösung ist nicht nur im low-loss Bereich von Bedeutung, sondern erlaubt auch im core-loss Bereich eine detailliertere Analyse der Nahkantenstruktur von Ionisationskanten (ELNES), wie im Bild 4.21 am Beispiel einer Kohlenstoff K-Ionisationskante gezeigt wird.

Die C-K-Ionisationskante in Graphit ist geprägt durch zwei charakteristische Peaks. Diese Peaks werden durch $1s \rightarrow 2p$ Übergänge verursacht, wobei die Leitungsbandzustände aufgrund der Anisotropie des Kristallgitters in Graphit in σ^* - bzw. π^* -Bänder aufspalten. Im Vergleich der beiden Spektren zeigt die Messung mit dem optimierten Aufbau eine

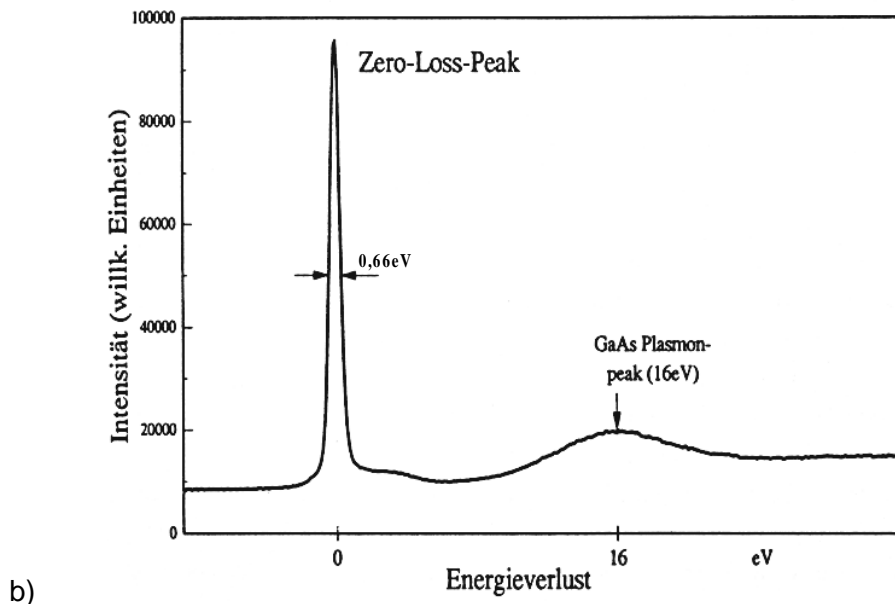
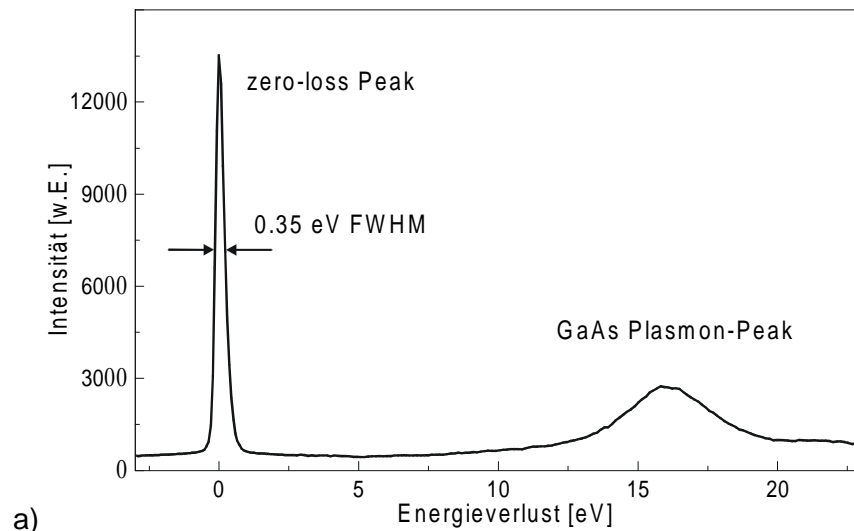


Bild 4.20 Low-loss Spektren von GaAs gemessen a) mit dem verbesserten EELS-Messsystem und b) mit dem bisherigen Messstand /2.9/

detailliertere Wiedergabe des π^* Peaks, als auch eine Aufspaltung des σ^* Peaks. Diese Aufspaltung des σ^* Peaks wird in der Literatur einer weiteren Bandaufspaltung zugeordnet und bereits durch EELS-Messungen /2.18, 4.12, 4.13/ mit 0,7eV quantifiziert, was der hier gemessenen Aufspaltung entspricht. Im Spektrum des alten EELS-Messstandes in Bild 4.20 b) ist diese Aufspaltung nicht zu erkennen.

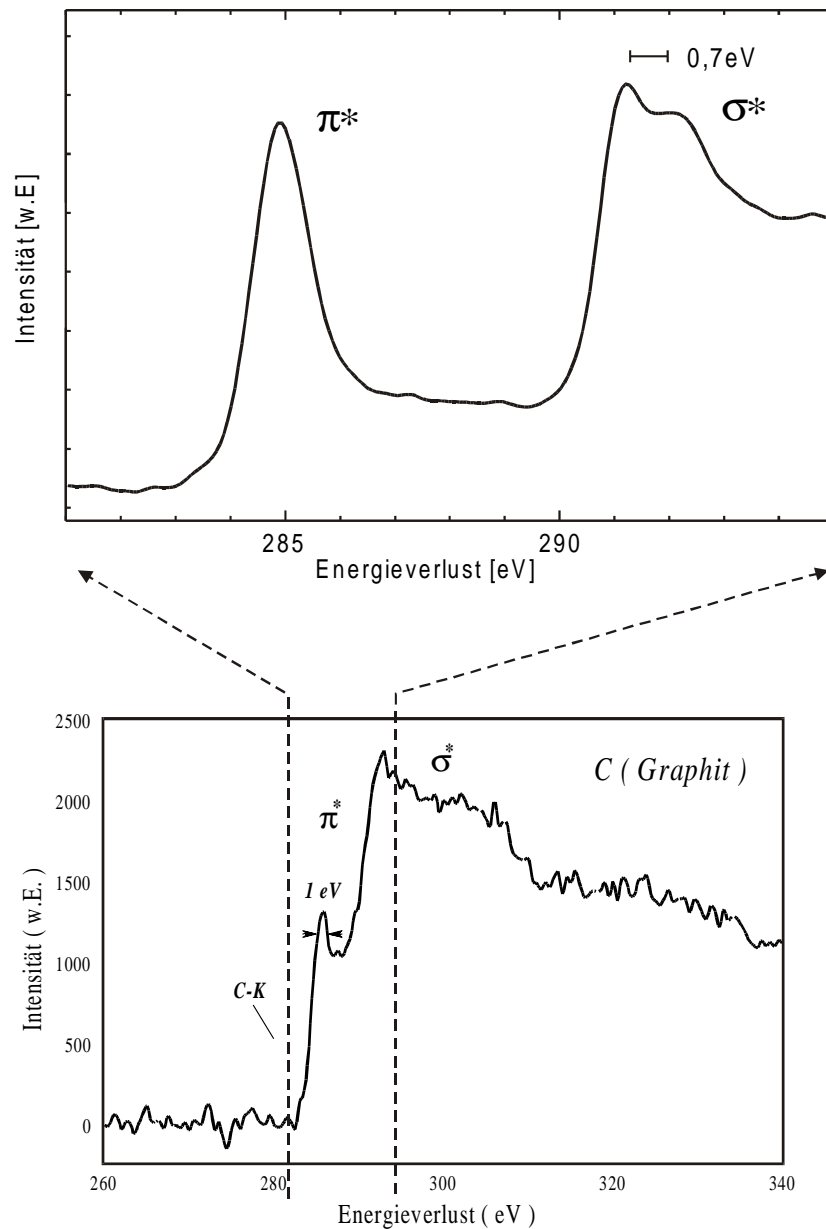


Bild 4.21 Kohlenstoff K-Ionisationskante gemessen in Graphit mit a) dem verbesserten EELS-Messsystem b) dem bisherigen EELS-Detektor /4.14/

4.4.2 Ortsauflösung

Die bei der RTEM-Charakterisierung typischerweise erreichbare Ortsauflösung liegt im Subnanometerbereich /2.8, 4.15, 4.16/, was auch bei der EELS-Analyse angestrebt wird. Bei den bisherigen EELS-Anwendungen im core-loss Bereich konnte im Fachgebiet eine Ortsauflösung im Subnanometerbereich erzielt werden /4.17/. Während dieser Leistungsstand bei der core-loss Analyse auch mit dem neuen, modifizierten EELS-Detektor zu erwarten war, war zu überprüfen welche Ortsauflösung sich im low-loss Bereich nachweisen lässt. Die experimentelle Beantwortung dieser Frage ist von besonderem

Interesse, da aufgrund der in Kap. 2.1.2.1 beschriebenen geringeren Lokalisation der Elektronenstreuung bei kleinen Energieüberträgen im low-loss Bereich eine subnanometer Ortsauflösung wie im core-loss Bereich prinzipiell fraglich ist.

Die Ortsauflösung des EELS-Messsystems wurde ermittelt, indem eine hochfeine Elektronensonde (0,3 nm) quer über die Begrenzung zwischen unterschiedlichen Halbleitermaterialien geführt wurde und dabei an Messpunkten im Abstand von 1,5 nm EEL-Spektren aufgenommen wurden. Es wurden jeweils Spektren sowohl im low-loss Bereich, als auch Ionisationskanten im core-loss Bereich gemessen, um die Änderung der Ortsauflösung in diesen unterschiedlichen Bereichen der Energieverluste zu bestimmen.

Bild 4.22 zeigt die Messungen an einem AlN/GaN Übergang. In Bild 4.22 a) sind die low-loss Spektren von GaN bzw. AlN, die jeweils im Abstand von 0,8 nm und 2,7 nm zu beiden Seiten der Materialgrenze aufgenommen wurden dargestellt. Im Bereich der Plasmonenergie fällt auf, dass sich die energetische Lage des Plasmon-Peaks kontinuierlich von 21,2 eV (AlN) nach 19,4 (GaN) verschiebt. Analog dazu tritt auch der für GaN typische zweite Peak der Plasmonregion, bei 23,3 eV, vergl. Kap.6.1, nicht abrupt, sondern mit zunehmender Deutlichkeit in Erscheinung. Das gleiche Verhalten zeigt sich im Energiebereich der fundamentalen Bandlücke. Auch hier lassen die beiden grenznahen Spektren keine eindeutige Bestimmung des Bandabstandes zu, während die weiter außen liegenden Spektren die jeweils typischen Bandlückenenergien und charakteristischen Anstiege in der Verlustfunktion erkennen lassen, vergl. Kap 6. Die Ortsauflösung im low-loss Bereich ist somit schlechter als 1,5 nm, aber besser als 5 nm.

Im core-loss Bereich, Bild 4.22 b), hingegen ist das Verhalten der Spektren grundverschieden. Hier wurde die Stickstoff K-Ionisationskante in AlN bzw. GaN an denselben Probenstellen gemessen wie die low-loss Spektren. Aufgrund der geänderten chemischen Bindung weist diese Ionisationskante in den beiden Materialien eine unterschiedliche Feinstruktur (ELNES) auf und kann so bei identischer Verlustenergie im EEL-Spektrum zur lokalen Unterscheidung der Materialien genutzt werden.

Im Unterschied zu dem räumlich verschleppten Wechsel der low-loss Spektren zeigen diese N-K-Ionisationskanten einen eindeutigen, abrupten Wechsel beim Übergang zwischen den beiden Materialien. Die Ortsauflösung ist hier also besser als 1,5 nm. Darüber hinaus belegen diese core-loss Messungen, dass die geringere Ortsauflösung der gezeigten low-loss Messungen nicht etwa durch eine unscharfe Grenzfläche oder ungenaue Orientierung der Probe verursacht wurden.

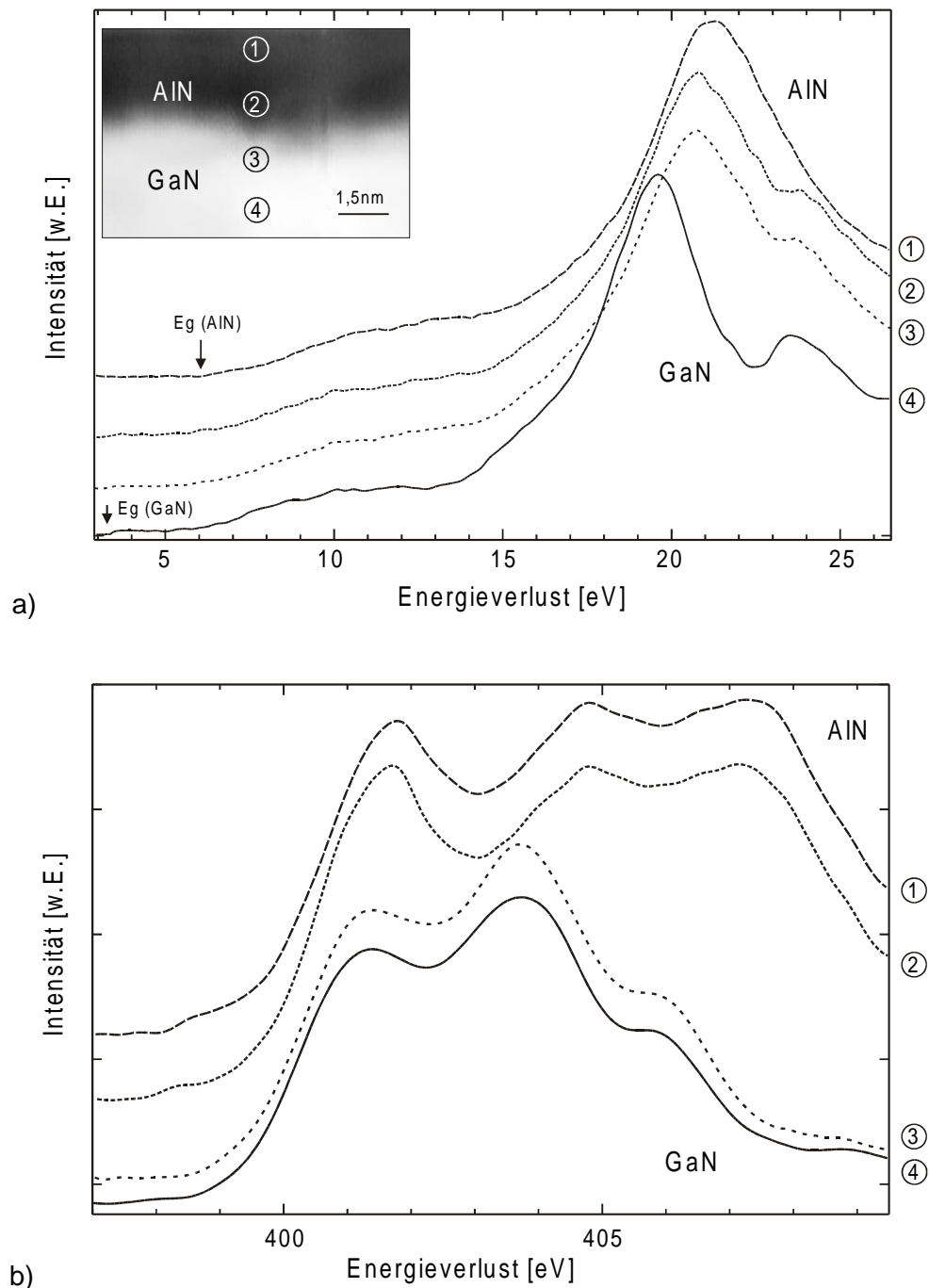


Bild 4.22 Bestimmung der EELS-Ortsauflösung durch Mapping über eine AlN/GaN-Grenze: a) Z-Kontrastabbildung und low-loss Spektren, b) core-loss Spektren der N-K-Ionisationskante

Die Resultate zur Bestimmung der Ortsauflösung der optimierten EELS im RTEEM zeigen, dass im low-loss Bereich die Ortsauflösung deutlich geringer ist als bei der Analyse von Ionisationskanten im core-loss Bereich. Diese Begrenzung wird nicht mehr durch die technischen Parameter des Mikroskops verursacht, sondern durch den physikalischen Sachverhalt, dass die Elektronenstreuung bei kleinen Energieverlusten nur begrenzt

lokalisiert ist. Dennoch bietet die low-loss EELS zur Bestimmung optischer Materialeigenschaften eine Ortsauflösung im Nanometerbereich, was bisher mit keinem optischen Messverfahren möglich ist.

Die Messungen an Ionisationskanten zur chemischen Analyse hingegen, können an dem Messstand wie bisher mit subnanometer Ortsauflösung durchgeführt werden.

4.4.3 Detektion von Bandlücken

Die apparativen Verbesserungen des EELS-Messstandes und die Optimierung der Datenauswertung, die in den Kapiteln 4.1 und 4.3 beschrieben wurden, ermöglichen low-loss EELS-Analysen in einer Qualität, die Aussagen über die Bandlückeneigenschaften der untersuchten Probe zulassen. Diese Möglichkeiten werden im Folgenden an einigen Materialien mit unterschiedlichem Bandabstand demonstriert.

Bild 4.23 zeigt die gemessenen low-loss Spektren von Saphir (Al_2O_3) und GaAs nach der Entfernung des zero-loss Peaks. Die Leistungsfähigkeit der optimierten EELS-Methoden wird hier vor allem im Bandlückenbereich (< 10 eV) deutlich.

Im Spektrum von Saphir ist ein deutliches Ansteigen bei 9 eV zu sehen, was in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert (8,9 eV) ist [4.18]. Im Bereich vor dieser Bandabstandsenergie verläuft die Verlustfunktion monoton. Dies demonstriert ein zuverlässiges Entfernen des zero-loss Peaks und ermöglicht somit Aussagen über die elektronischen Eigenschaften der Probe im Bandlückenbereich.

Das Spektrum von GaAs zeigt ebenfalls ein erstes Ansteigen der Verlustfunktion bei dem

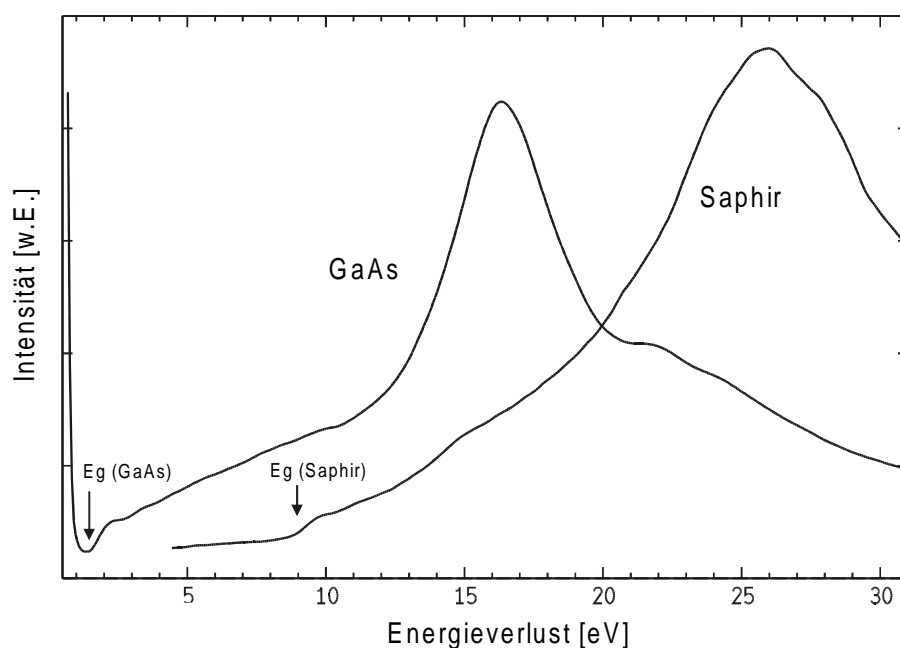


Bild 4.23 Bandabstandsenergien im low-loss Spektrum von Saphir und GaAs

theoretisch zu erwartenden Bandabstand von 1,44 eV. Diese Messung demonstriert, dass auch vergleichsweise kleine Bandlücken mit dem optimierten EELS-Verfahren messbar sind. Gleichzeitig werden hier aber auch die Grenzen dieses Verfahrens deutlich. Im Unterschied zur Messung an Saphir, verläuft das Spektrum vor der Bandlückenenergie nur in einem kleinen Intervall monoton. Der Bandlückenanstieg des Spektrums liegt hier nahe an dem verbliebenen zero-loss Peak. Für den Energiebereich kleiner als 1 eV können daher keine zuverlässigen Aussagen mehr gewonnen werden. Die Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit der Messungen liegt bei +/- 0,15 eV

Die gezeigten Beispiele wurden mit einer subnanometer Elektronensonde durchgeführt. Diese Messungen demonstrieren daher, dass die optimierten EELS-Verfahren zuverlässig eine ortaufgelöste Bestimmung von Bandabständen im Energiebereich > 1 eV ermöglichen.

Zusammenfassung von Kapitel 4:

Die Methoden der EELS wurden umfassend verbessert und erweitert, um sie zur ortsaufgelösten Charakterisierung optischer Materialeigenschaften einsetzen zu können. Hier wurde ein Leistungsstand erzielt, der im internationalen Vergleich zur Spitzengruppe gehört.

Dazu wurde eine optimierte, nichtkommerzielle EELS-Detektionseinheit aufgebaut und an das bestehende Mikroskop adaptiert. Die Energieauflösung der EELS konnte unter realen Messbedingungen auf 0,35 eV gesteigert werden. Verbesserungen hinsichtlich Stabilität, Reproduzierbarkeit und Handhabbarkeit ermöglichen eine effektive Signalerfassung im Energiebereich kleiner Energieverluste (low-loss EELS).

Weitere Methoden der EELS-Signalverarbeitung wie die Korrektur von Linseneinflüssen, Driftkorrektur zur Verarbeitung vieler Spektren und insbesondere Verfahren zur Entfernung des zero-loss Peaks wurden angepasst und implementiert. Die konsequente Optimierung der apparativen und methodischen Verfahren liefert EEL-Spektren, welche die direkte Bestimmung von Bandlückenenergien ermöglichen. Dies wurde an verschiedenen Materialien mit Bandabständen zwischen 1,4 und 9 eV demonstriert. Trotz der grundsätzlich geringeren Lokalisation der inelastischen Streuung bei kleinen Energieverlusten wurde die experimentelle Ortsauflösung bei Verwendung feinsten Elektronensonden mit ≤ 5 nm quantifiziert.

5 RTM-Untersuchung struktureller Eigenschaften von Gruppe-III-Nitrid- Heterostrukturen

5.1 Homoepitaktische GaN-Schichten

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich III-N-Heterostrukturen untersucht, die mittels MOVPE auf hexagonalen GaN-Schichten gewachsen wurden. Im folgenden Abschnitt werden die strukturellen Eigenschaften und die Optimierung dieser GaN-Ausgangsschichten beschrieben.

Die typische transmissionselektronische Erscheinungsform des Querschnitts einer Wurtzit GaN-Schicht ist in Bild 5.1 gezeigt. Es handelt sich um eine RTM-Hellfeldabbildung, die bei einer Elektronen-Beschleunigungsspannung von 100 kV erstellt wurde. In Wachstumsrichtung (nach oben) ist das Saphir Substrat, gefolgt von einer 80 nm dicken Nukleationsschicht zu erkennen, woran sich die eigentliche GaN-Schicht anschließt.

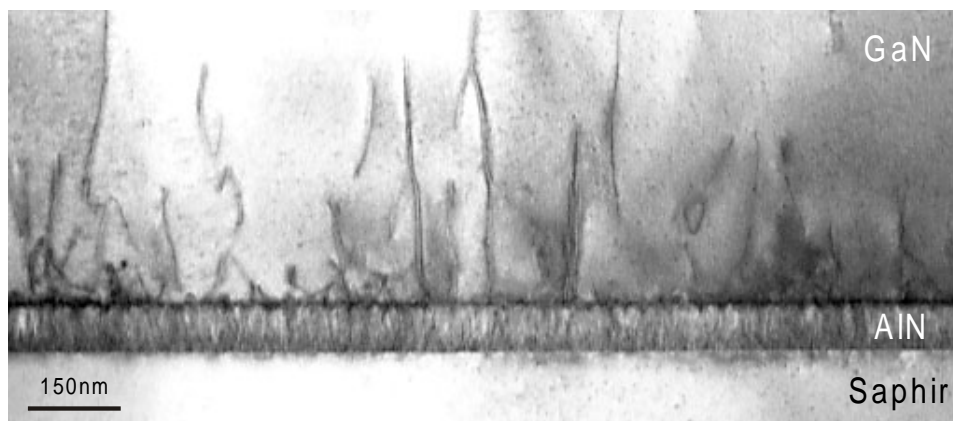


Bild 5.1 RTM-Hellfeldabbildung einer GaN-Schicht und AlN-Nukleationsschicht, MOVPE-gewachsen auf Saphir Substrat

Der Hellfeld-Beugungscontrast zwischen den einzelnen Materialien wird hier sowohl durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten der Materialien, als auch durch ihre individuelle kristalline Orientierung hervorgerufen.

Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, wächst GaN bzw. zunächst die AlN-Nukleationsschicht typischerweise um 30° verdreht gegenüber dem Saphirsubstrat auf. Dieser Sachverhalt konnte mittels Elektronenbeugung auch im Falle der untersuchten Proben bestätigt werden.

Bild 5.2 zeigt Feinbereichs (SAD) -Beugungsmuster von unterschiedlichen Bereichen der Substratgrenze. Während in Bild 5.2.a) ein Beugungsmuster von Saphir in $\langle 21\bar{3}0 \rangle$ -Projektion zeigt, wurde in der GaN-Schicht ein Beugungsmuster in $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Orientierung aufgenommen, ohne dass die Probe zwischen den beiden Aufnahmen verkippt wurde. Ihre Überlagerung innerhalb eines SAD-Beugungsmusters direkt von der Grenzfläche in Bild 5.2 c) verdeutlicht die Koexistenz der unterschiedlich orientierten Materialien.

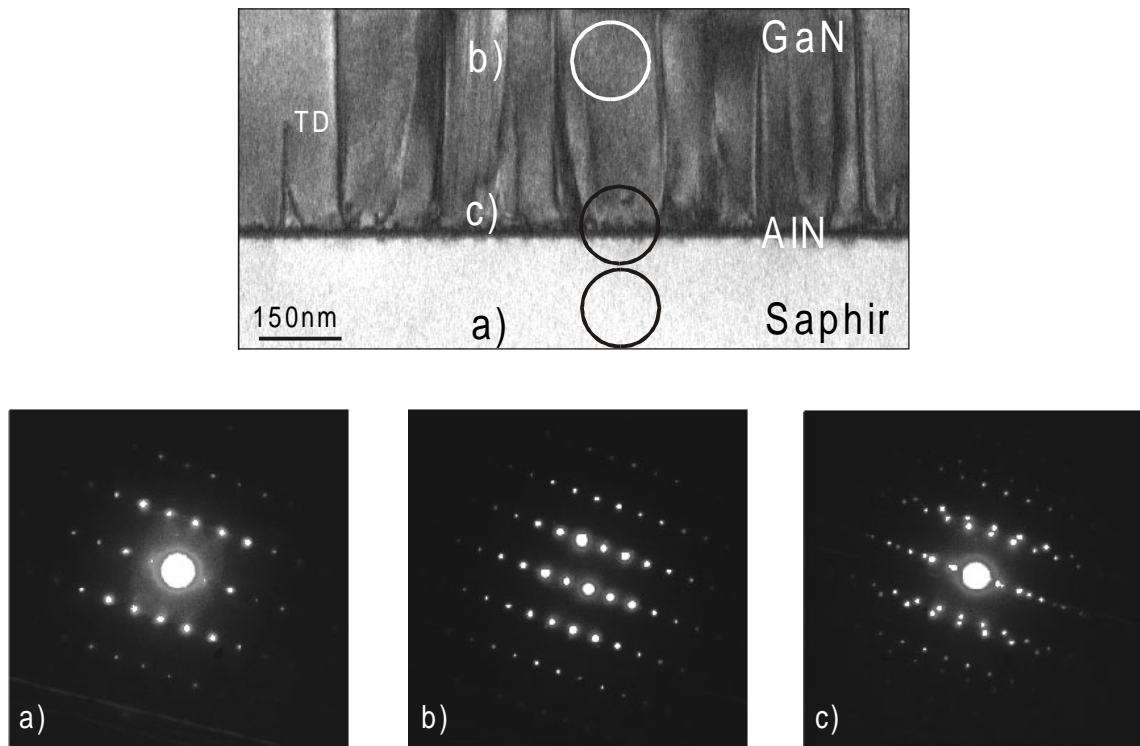


Bild 5.2 Hellfeldabbildung einer GaN-Schicht und Feinbereichs (SAD)-Beugungsmuster von a) Saphirsubstrat b) GaN-Schicht und c) an der Grenzfläche zum Substrat. Der Durchmesser der ausgeleuchteten Bereiche beträgt jeweils 150 nm

Die Hellfeldabbildungen der Bilder 5.1 und 5.2 zeigen die für hexagonales GaN typischen Durchstoßungsversetzungen. Hervorgerufen durch die große Gitterfehlpassung zwischen GaN und Saphir, ist ihre Verteilungsdichte im Bereich der Substratgrenze bzw. der AlN-Nukleationsschicht am Größten und reduziert sich wesentlich in den ersten 100 nm der GaN-Schicht. Im weiteren Verlauf der GaN-Schicht bleibt die Defektdichte konstant und die verbleibenden Durchstoßungsversetzungen durchlaufen die gesamte Schicht.

Das Auftreten der beispielhaft gezeigten Durchstoßungsversetzungen ist beim MOVPE-Wachstum auf Saphirsubstrat aufgrund der großen Gitterfehlpassung von 16% zwischen GaN und Saphir grundsätzlich unvermeidbar. Dennoch ist die Dichte dieser Defekte in

gewissen Grenzen abhängig von den Wachstumsparametern. Die wesentlichen Faktoren sind Wachstumstemperatur, V/III-Elementverhältnis und die Verwendung von Zwischenschichten. Bei den untersuchten Gruppe-III-Nitrid-Querschnittsproben erwiesen sich die nachfolgenden Richtwerte als optimale Wachstumsparameter /5.1, 5.2/. Die Anpassung von GaN-Schichten an das Saphirsubstrat gelang optimiert durch das Aufwachsen von Zwischenschichten aus AlN bei einer Wachstumstemperatur von 750⁰-800⁰.

	T [°C]	V / III - Verhältnis	Precursor
GaN	1000	4000	TEGa, NH ₃
AlGaN	1000	4000	TEGa, TMAI, NH ₃
InGaN	700 - 800	27000	TEGa, TMIIn, NH ₃

Tabelle 5.1 Typische MOVPE-Wachstumsparameter für Gruppe-III-Nitrid-Schichten

Der negative Einfluss davon abweichender Wachstumsparameter ist exemplarisch in Bild 5.3 gezeigt. Hier wurde die GaN-Schicht bei einer geringeren Temperatur von 800⁰C auf das Substrat gewachsen. Dadurch sollte die Wachstumstemperatur einer nachfolgenden InGaN-Schicht angeglichen werden, um die thermischen Spannungen zu verringern. Dies ist jedoch mit einer Verschlechterung der GaN-Schichtqualität verbunden, so dass neben einer allgemein erhöhten Dichte der Durchstoßungsdefekte hier zusätzliche Defekte in Form von Stapelfehlern auftreten.

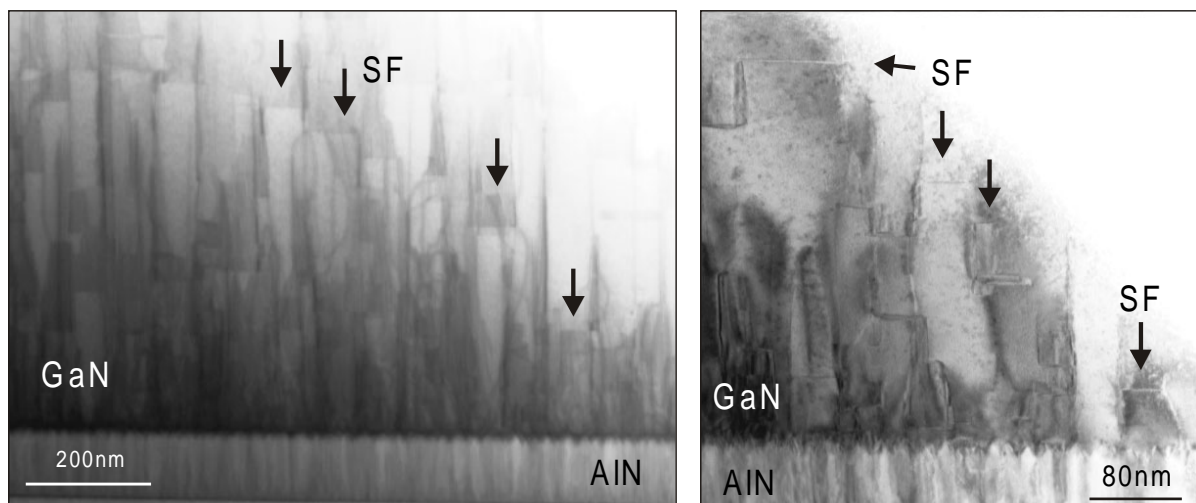


Bild 5.3 Stapelfehler (SF) innerhalb einer GaN-Schicht, hervorgerufen durch eine zu niedrige Wachstumstemperatur

Die Polarität der untersuchten GaN-Schichten wurde mittels Elektronenbeugung im konvergenten Strahl (CBED) bestimmt. Die Wurtzitstruktur von GaN weist in Wachstumsrichtung eine polare Asymmetrie auf, wobei die $\langle 0001 \rangle$ -Richtung nach Konvention von den Kationen (Gruppe-III) zu den Anionen (Stickstoff) zeigt. Das GaN-Wachstum in $\langle 000\bar{1} \rangle$ wird in der Literatur zum Teil mit der Entstehung zusätzlicher Defekte innerhalb des Schichtverlaufs und schlechteren optischen Eigenschaften verbunden [3.11/].

Die asymmetrische Struktur des Wurtzitgitters führt zu entsprechenden asymmetrischen Effekten in Elektronen-Beugungsmustern. Bei der Simulation von CBED-Beugungsmustern wird die Stapelfolge des Wurtzitgitters vorgegeben und es lässt sich jeweils der Einfluss der Polarität (Ga- oder N-terminiert) auf das Beugungsmuster überprüfen. Aus dem Vergleich derartiger Simulationen mit experimentellen Beugungsmustern lässt sich so die Polarität des Gitters an der untersuchten Probenstelle bestimmen.

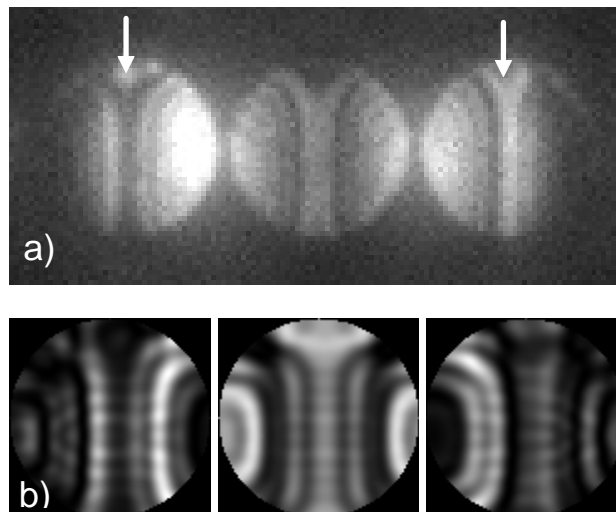


Bild 5.4 Polaritätsbestimmung mittels Elektronenbeugung (CBED): a) experimentelles CBED-Beugungsmuster von GaN b) simuliertes Beugungsmuster von Ga-terminiertem GaN. Asymmetrien sind durch Pfeile gekennzeichnet; Simulationen aus [5.3/]

Die mittels MOVPE hergestellten GaN-Schichten zeigen fast ausschließlich eine Polarität entsprechend einem $\langle 0001 \rangle$ -Wachstum (Ga-terminiert). Lediglich innerhalb kleiner Defektbereiche konnte zum Teil eine Umkehrung der Polarität beobachtet werden. Bild 5.4 zeigt exemplarisch die Bragg-Scheiben innerhalb eines CBED-Beugungsmusters. Die Asymmetrie in der Intensitätsverteilung der äußeren Bragg-Scheiben wird durch die zugehörige Simulation bestätigt.

5.2 InGaN-Einzel-Quantentrogstrukturen

InGaN-Quantentrogstrukturen (QW) sind gegenwärtig die wichtigsten Nitrid-Heterostrukturen zur Herstellung optischer Emitter im sichtbaren Wellenlängenbereich. Der Einbau von Indium ermöglicht es den hohen Bandabstand von reinem GaN (3,4 eV) in den sichtbaren Wellenlängenbereich abzusenken, s. Bild 3.3.

Beim Wachstum von InGaN bestehen jedoch Schwierigkeiten, bedingt durch die stark unterschiedlichen Wachstumsbedingungen bzw. physikalischen Eigenschaften von InN und GaN. Die große Differenz in der Gitterkonstanten, die geringe thermische Stabilität von InN und der um mehrere Größenordnungen höhere N_2 -Sättigungsdampfdruck über InN im Vergleich zu GaN erschweren die Abstimmung der Epitaxieparameter des ternären InGaN-Gemisches. Im Vergleich zum Basismaterial GaN ist eine etwa 200-300°C niedrigere Wachstumstemperatur und ein hohes In/Ga-Verhältnis in der Gasphase erforderlich. Dennoch werden die In-Einbauraten stets durch Rückverdampfungen (Desorptionen) von der Wachstumsoberfläche begrenzt. Die wesentlichen Probleme der Epitaxie bestehen hier generell in der Erzielung ausreichend hoher In-Einbauraten, sowie in der Gleichmäßigkeit des In-Einbaus. Insbesondere bei hohen In-Gehalten wird die Entstehung von Fluktuations- bzw. Separationseffekten erwartet, welche sich nachteilig auf die Grenzflächen- bzw. die generelle Schichtqualität auswirken.

Da sich diese Effekte in Nanometerdimensionen abspielen, ist mit nichtorts aufgelösten Charakterisierungsverfahren (XRD, KL, PL) dazu lediglich ein indirekter, unsicherer Nachweis möglich. Zur wachstumsbegleitenden Charakterisierung wurden hier die analytischen, hochorts aufgelösten RTEM-Verfahren der Z-Kontrastabbildung und der EELS eingesetzt.

5.2.1 Grenzflächeneigenschaften

Für die Untersuchung der Grenzflächengüte an Materialübergängen wurden primär Z-Kontrastabbildungen genutzt. Die hohe Ortsauflösung der Transmissionselektronenmikroskopie und die materialsensitive Abbildung mittels Z-Kontrast erlauben hier die gezielte Analyse einer einzelnen Grenzflächen innerhalb eines Schichtpakets, wie sie z.B. mit der Röntgendiffraktometrie nicht möglich ist. Im Falle des InGaN ist die Z-Kontrastabbildung besonders effektiv, da die große Ordnungszahl von Indium ($Z=49$) im Vergleich zu den übrigen Elementen einen hohen (hellen) Bildkontrast liefert. Dadurch lassen sich lokale Änderungen der In-Konzentration mikroskopisch abbilden.

Bei den Schichtfolgen GaN/InGaN/GaN zeigte sich, dass die in Wachstumsrichtung obere Grenzfläche InGaN/GaN stets weniger abrupt ausgeprägt ist. Dieser Sachverhalt ist exemplarisch durch Z-Kontrastabbildungen von Quantentrogstrukturen in Bild 5.5 dargestellt. Insbesondere die Linescans der Signalintensität verdeutlichen, dass die obere Grenzfläche der Nanoschichten vergleichsweise unscharf bzw. verschmiert erscheint. Die Beendigung des In-Einbaus zum Abschluss des InGaN-Schichtwachstums konnte hier nicht abrupt gesteuert werden.

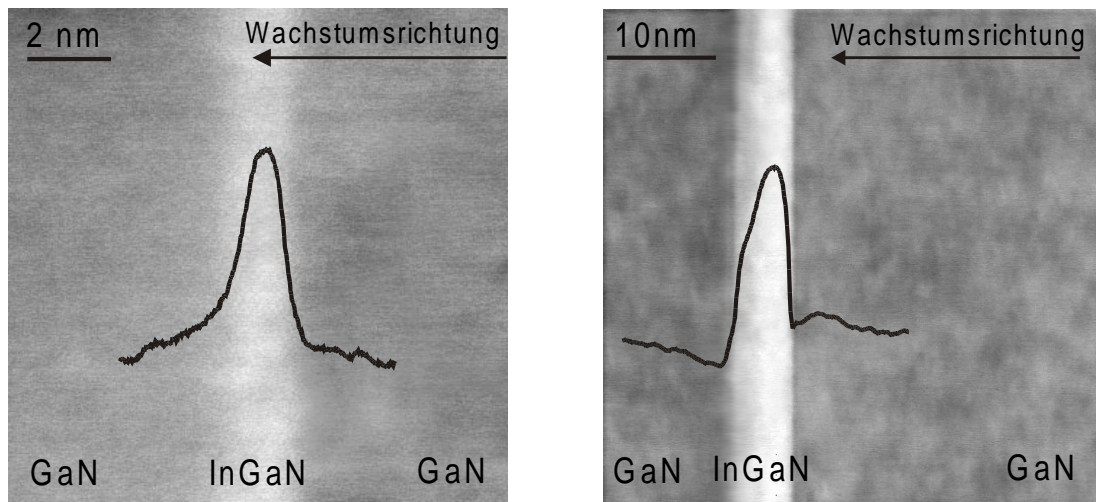


Bild 5.5 Z-Kontrastabbildungen und Intensitäts-Linescans von 2 nm $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ bzw. 7 nm $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$ Quantentrögen in GaN

Das grundsätzliche Problem beim Wachstum dieser Schichtfolge mittels MOVPE besteht in den stark unterschiedlichen Wachstumsbedingungen der Materialien. Insbesondere die Änderung der Wachstumstemperatur erfordert hier eine Wachstumsunterbrechung. Beim Wechsel von GaN nach InGaN stellt dies kein Problem dar, da die GaN-Oberfläche durch fortlaufenden NH_3 -Fluss stabilisiert werden kann. Beim Wechsel von InGaN nach GaN an der oberen Grenzfläche des QW ist dies jedoch zur Stabilisierung der InGaN-Schicht nicht ausreichend. Bei der Erhöhung der Temperatur von typischerweise 700°C für InGaN auf ca. 1000°C für GaN an der oberen Grenzfläche treten In-Desorptionen auf, welche zur Verschmierung dieser Grenzfläche führen. In Kooperation mit der Epitaxiegruppe (Kristalllabor des 4. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart) konnten diese Effekte erheblich verringert werden, s. Bild 5.8. Einerseits war hier ein schnelles Überwachsen der Quantenfilme notwendig, um nachträgliche In-Desorptionen zu vermeiden, andererseits sollte die nachfolgende GaN-Schicht möglichst wieder bei erhöhter Temperatur abgeschieden werden. Eine Optimierung gelang durch eine gesteigerte Wachstumsgeschwindigkeit mittels erhöhtem Galliumfluss, sowie einer Verkürzung der Wachstumspause zwischen den Schichten. Das weitere Überwachsen mit GaN sollte unmittelbar nach Beendigung der InGaN Schicht, bei zunächst noch geringeren Temperaturen innerhalb der

ersten nm erfolgen, während die Temperatur allmählich wieder hochgefahren wird /5.4, 5.5, 3.42/.

5.2.2 Chemische Fluktuationen

Neben dem Einbau ausreichend hoher In-Konzentrationen im Grenzflächenbereich von InGaN/GaN-QWs stellt das Auftreten lokaler Fluktuationen des In-Gehaltes innerhalb der Schichten eine wesentliche Schwierigkeit bei der Herstellung von Lichtemittern dar. Die üblicherweise angewandten Charakterisierungsverfahren zur Bestimmung des In-Gehalts wie Röntgendiffraktometrie oder Photolumineszenz /3.42, 5.6/ lassen, wenn überhaupt, nur eine sehr indirekte, nichtorts aufgelöste Untersuchung von Fluktuationen zu. Das analytische RTEM liefert hier direkte, quantitative Erkenntnisse über diese stark lokalisierten Effekte. Mittels Z-Kontrastabbildung und EELS wurden InGaN-Quantenstrukturen im Hinblick auf In-Fluktuationen untersucht.

Die Bilder 5.6 bzw. 5.7 zeigen Z-Kontrastabbildungen von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten mit nominellen In-Konzentrationen von $x=0,12$ bzw. $x=0,13$. Innerhalb der Schichten werden Kontrastvariationen sichtbar, die In-Fluktuationen mit einer lateralen Ausdehnung von wenigen Nanometern aufzeigen. Obwohl der In-Einbau in den Grenzflächenbereichen generell gering erscheint, handelt es sich hier nicht ausschließlich um einen Grenzflächeneffekt. Auch entlang der Schichtmitte erreicht die In-Verteilung keinen konstanten Wert. Dieser visuelle Eindruck wird durch die gezeigten Intensitäts-Linescans in Bild 5.6 verdeutlicht. Die Signalintensität der Z-Kontrastabbildungen verhält sich proportional zum Quadrat der mittleren Ordnungszahl, s. Kap. 2. Aus diesen Variationen in der Z-

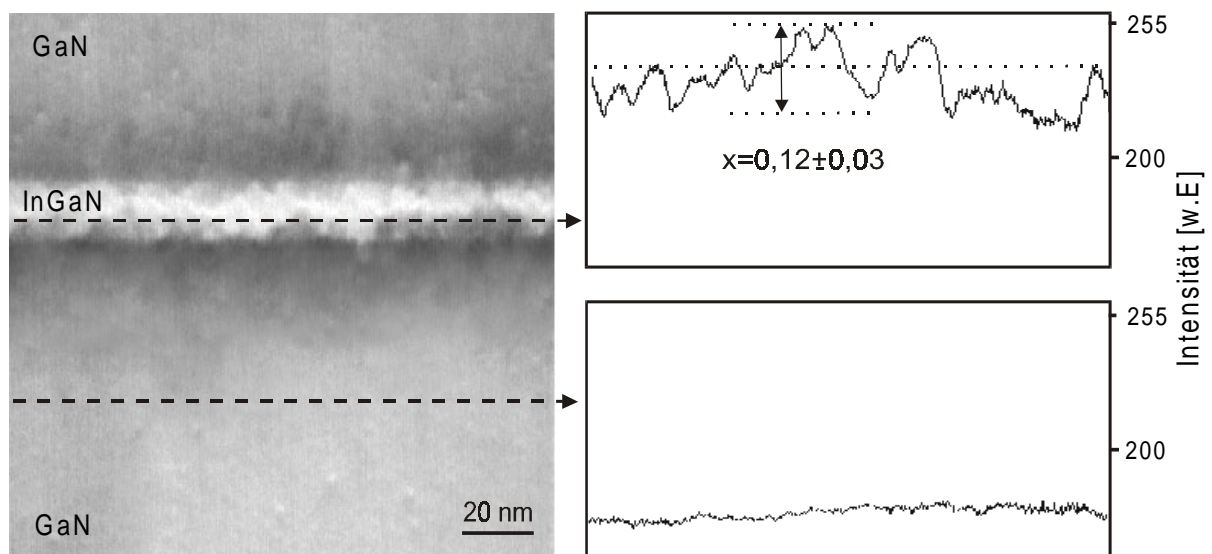


Bild 5.6 Z-Kontrastabbildung und Intensitäts-Linescans zeigen Indium-Fluktuationen innerhalb eines 17 nm $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ -Quantenfilms

Kontrast-Signalintensität lässt sich daher prinzipiell auf die Stärke der Variationen in der chemischen Zusammensetzung schließen. Ordnet man der mittleren Helligkeit der InGaN-Schicht die nominell angestrebte In-Konzentration zu, ergeben sich innerhalb der Schicht In-Fluktuationen im Bereich von $\Delta x=0,03$. Während Z-Kontrastabbildungen mit hoher Ortsauflösung die laterale Verteilung chemischer Zusammensetzungen darstellen, erlauben diese Abschätzungen jedoch lediglich eine grobe Bestimmung der Änderungen der Elementkonzentrationen.

Zur weitergehenden quantitativen chemischen Analyse der abgebildeten Indium-Fluktuationen wurden daher core-loss EELS-Messungen durchgeführt. Bei der chemischen EELS-Analyse ist allerdings eine direkte, quantitative Beobachtung des Elements Indium in InGaN im EEL-Spektrum kaum möglich, da die In-M-Ionisationskante bei 443 eV sich mit der N-K-Kante bei 400 eV überlappt. Dadurch kann eine Routine-Untergrundsubtraktion zur quantitativen Bestimmung der Ionisationskantenintensität nicht durchgeführt werden, da der Anpassungsbereich vor der Ionisationskante nicht einer Gesetzmäßigkeit von Gl. 2.32 folgt. Die quantitative chemische EELS-Analyse des In-Gehaltes in InGaN ist jedoch indirekt über die komplementäre Gruppe-III-Komponente Gallium möglich. Die Ga-L-Ionisationskante (1115 eV) wird von keiner Ionisationskante der anderen Elemente überlagert und lässt sich problemlos messen [5.17]. Intensitätsschwankungen der Ga-L-Ionisationskante können direkt In-Konzentrationsänderungen zugeordnet werden. Die GaN-Pufferschichten dienen dabei stets als zuverlässiger, probeninterner Vergleichsstandard.

Bild 5.7 zeigt das Zusammenwirken der qualitativen, materialsensitiven Z-Kontrastabbildungstechnik und den ergänzenden, quantitativen EELS-Messungen an einem InGaN-QW. In der Z-Kontrastabbildung erscheinen die In-Anreicherungen innerhalb des InGaN-QW hell gegenüber dem GaN. Die In-reichen Bereiche liegen wiederum nahezu in der Mitte der QW. In den Bereichen beider Grenzflächen ist kein nennenswerter In-Einbau erkennbar. Aber auch die In-reiche Zone längs des QW zeigt Helligkeitsschwankungen, die Materialfluktuationen aufzeigen.

Diese qualitativen Beobachtungen konnten durch punktuelle EELS-Messungen bestätigt und quantifiziert werden. Im gezeigten Beispiel mit einer nominellen In-Konzentration von $x=0,13$ wurden mittels EELS lokal variierende In-Konzentrationen zwischen $x=0,05$ und $x=0,16$ gemessen. Aufgrund des SNR und der Reproduzierbarkeit der Spektren liegt der Messfehler hier unterhalb von $\Delta x=0,01$.

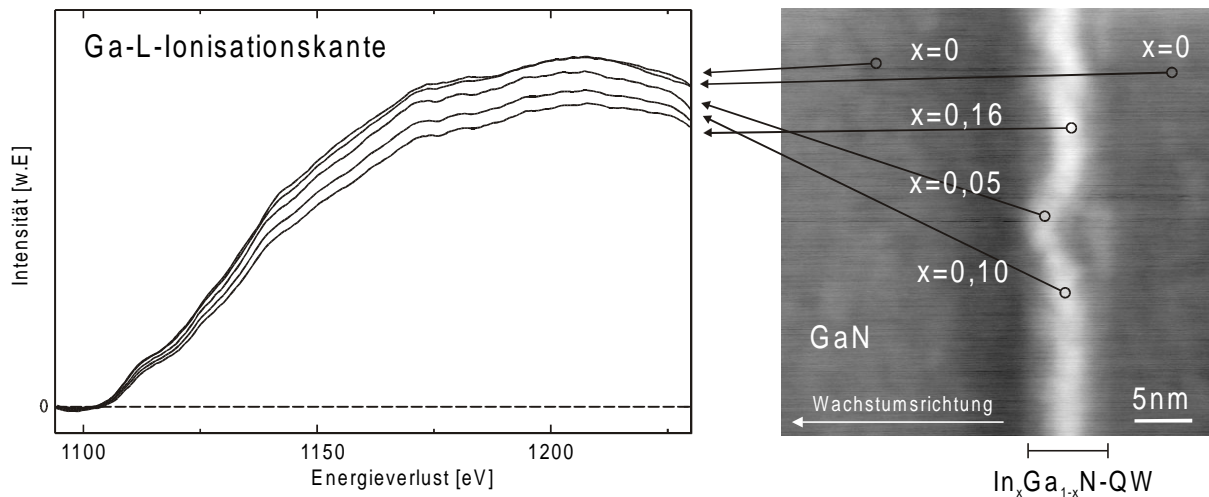


Bild 5.7 Z-Kontrastabbildung eines $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -QW in GaN und EELS-Punkt-Messungen zur Bestimmung lokaler In-Gehalte

Insgesamt wurde an Heteroschichten mit In-Gehalten bis $x=0,06$ im Rahmen der Messgenauigkeit der angewandten RTM-Verfahren keine Fluktuationen des In-Gehalts gemessen. Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie der Mischungslücke für InGaN /5.7, 5.8/, die für Wachstumstemperaturen von 800°C und für In-Gehalte größer als $x=0,06$ Probleme mit der homogenen Löslichkeit von Indium vorhersagt. Im Gegensatz dazu konnten In-Fluktuationen an Heteroschichten mit In-Gehalten von mehr als $x=0,10$ nachgewiesen werden. Das Auftreten dieser Fluktuationen ist mit starken Schwankungen der In-Konzentration von mehreren Prozent des Gruppe-III-Anteiles ($\Delta x \cong \pm 0,05$) verbunden. Die räumliche Ausdehnung dieser lokalen Konzentrationschwankungen hat Dimensionen unterhalb von 5 nm.

Generell ist jedoch zu beachten, dass das Einsetzen von In-Fluktuationen neben dem Mischungsverhältnis auch von der Dicke der Schicht bzw. ihrem Verspannungszustand abhängt. Es konnten an dünnen InGaN-Schichten mit Dicken unterhalb von 8 nm trotz hoher In-Gehalte von über $x=0,10$ und identischen Wachstumsbedingungen keine eindeutigen Hinweise auf Fluktuationen gefunden werden /5.5, 5.13/. Offensichtlich existiert hierfür in Abhängigkeit von der In-Konzentration eine kritische Schichtdicke für das Einsetzen von Fluktuationen, die bei der Herstellung dünner QW-Strukturen jedoch in der Regel unterschritten wird.

Darüber hinaus zeigte sich zusätzlich eine Abhängigkeit des In-Einbaus von anderen Epitaxieparametern. Durch Erhöhung der N_2/H_2 -Trägergaszusammensetzung und Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit konnten die In-Einbauraten erhöht und Desorptionen vermindert werden /5.1, 3.42/. Bei optimierten Bedingungen konnten

schließlich homogene InGaN-QW-Schichten mit In-Anteilen bis zu $x=0,13$ mit homogenen Grenzflächeneigenschaften, wie z.B. in Bild 5.8, gewachsen werden.

Das Verfahren der Z-Kontrastabbildung im RTEM erwies sich als effektive Methode zur direkten Visualisierung von In-Fluktuationen. Zur weitergehenden Quantifizierung der In-Konzentrationen innerhalb ternärer InGaN-Schichten kann die EELS genutzt werden. Durch die Anwendung dieser Techniken wurden In-Fluktuationen innerhalb ternärer InGaN-QW mit hohem In-Gehalt direkt und orts aufgelöst nachgewiesen. Die typischen Schwankungen der In-Gehalte betragen mehrere Prozent und sind in Bereichen weniger Nanometer lokalisiert.

Damit konnten Vermutungen über die Existenz von In-Fluktuationen auf Grund von PL-

Messungen /5.1/ bestätigt werden. Hier wurde eine Verbreiterung von PL-Peaks mit zunehmender QW-Dicke beobachtet /3.42, 5.1, 5.9/. Üblicherweise wird jedoch bei QWs ein gegenläufiges Verhalten beobachtet, das durch den zunehmenden Einfluss von Fluktuationen im Grenzflächenbereich bedingt ist. Die nanoskopischen Dimensionen der beobachteten In-Fluktuationen erklären darüber hinaus die Resultate zeitaufgelöster PL-Messungen /3.42/. Hier wurden mit zunehmender QW-Breite, im Unterschied zu bandkantennahen exzitonischen Rekombinationen, lange Zeitkonstanten beim Abklingen der PL-Emissionen festgestellt. Danach wurden Defektstrukturen vermutet, welche die Drift- bzw. Rekombinationszeit von Elektronen-Loch-Paaren verlängern. Während man in einem idealen QW von einer hohen Beweglichkeit der Elektronen-Loch-Paare ausgeht, können Inhomogenitäten, wie die im RTEM nachgewiesenen räumlichen Fluktuationen, die Rekombinationen behindern.

Neben dem prinzipiellen Nachweis von In-Fluktuationen und der Analyse von Grenzflächeneigenschaften lieferten diese RTEM-Untersuchungen wichtige Hinweise zur Optimierung der MOVPE-Wachstumsparameter, so dass homogene InGaN-Schichten bei relativ hohen Temperaturen (800°C) hergestellt werden konnten.

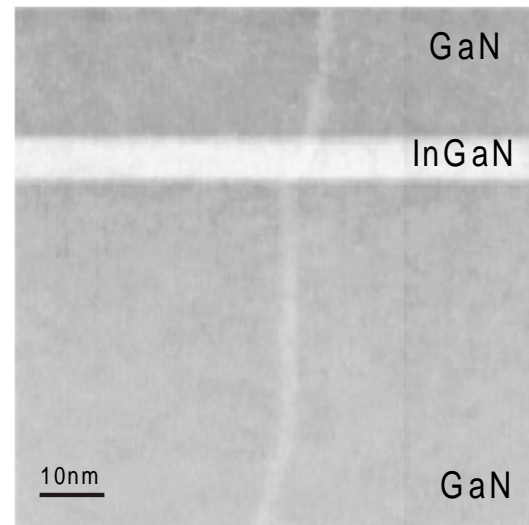


Bild 5.8 Z-Kontrastabbildung eines optimierten, homogenen $\text{In}_{0,11}\text{Ga}_{0,89}\text{N}$ -Quantenfilms

5.2.3 Lokale Verspannungsmessungen

In den vorherigen Kapiteln wurde das kritische Verhalten von InGaN-Schichten, insbesondere bei hohen In-Gehalten und zunehmenden Schichtdicken beschrieben und die nanoskopischen chemischen Eigenschaften untersucht. Als eine Ursache für die Schwierigkeiten beim InGaN-Wachstum wird der große Unterschied zwischen den Gitterkonstanten von InN und GaN und die damit verbundenen Gitterverspannungen diskutiert.

Mit Hilfe der Elektronenbeugung mit konvergenter Sonde (CBED) im RTEM können lokale Verspannungszustände auch innerhalb dünnster Nano-Schichten bestimmt werden. Mittels CBED wurden die Verspannungen in Quantentrogstrukturen mit unterschiedlichen In-Gehalten und Schichtdicken untersucht. Die hohe Ortsauflösung im Nanometerbereich erlaubt neben der Bestimmung des individuellen Verspannungszustandes der Schichten eine generelle Überprüfung, inwieweit lokal ein pseudomorphes Wachstum gelungen ist oder Relaxationen vorliegen.

Bild 5.9 zeigt das CBED-Beugungsmuster eines 2 nm $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ -QW. Das Beugungsmuster entstand bei planarer Verkippung der Probe, d.h. in Längsrichtung des QW. Dadurch werden HOLZ-Linien angeregt, deren Position sensitiv von der c-Gitterkonstanten abhängt.

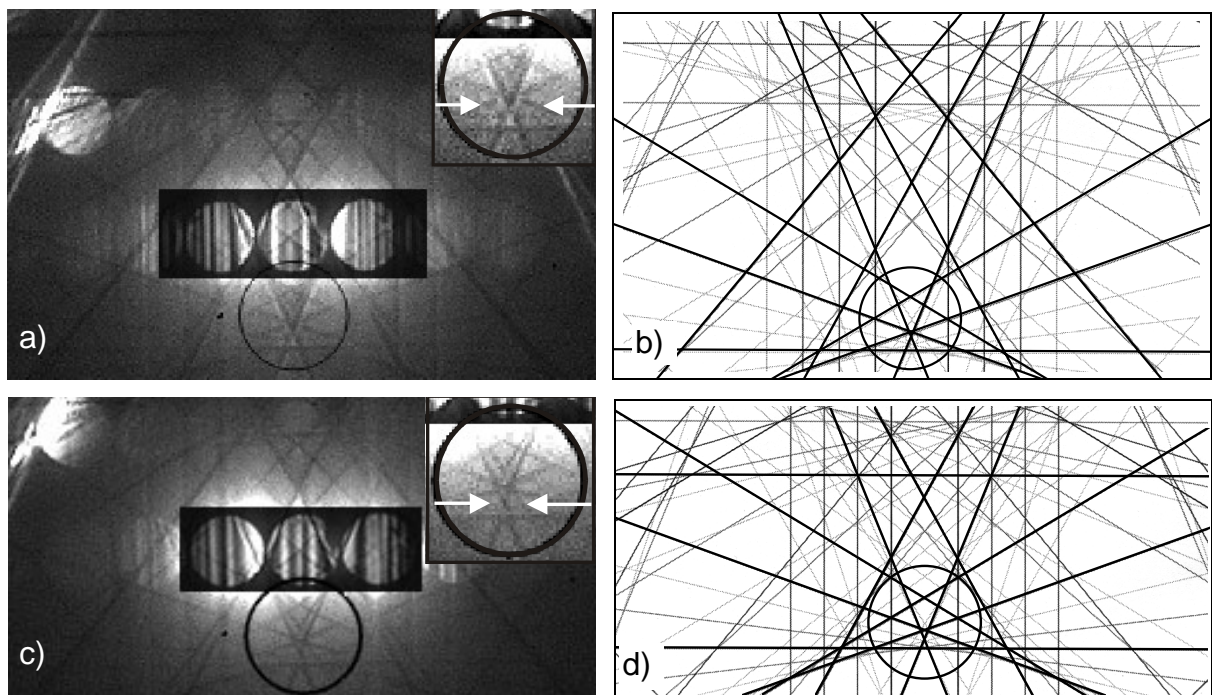


Bild 5.9 Experimentelle CBED-Beugungsmuster a) aufgenommen innerhalb eines 2 nm breiten $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ Quantentroges bzw. c) Vergleichsmessungen aus der GaN-Pufferschicht und b) bzw. d) entsprechende Simulationen

Andererseits bleibt die hohe laterale Auflösung der Messung erhalten, da der Elektronenstrahl die Probe parallel zu den Grenzflächen der Schicht durchläuft. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden bei identischer Probenorientierung Vergleichsmessungen im GaN-Puffer vorgenommen, sowie entsprechende Simulationen der Beugungsmuster durchgeführt. In Bild 5.9 werden in Folge von Änderungen der Gitterkonstanten zwischen QW und GaN-Puffer Verschiebungen in der Lage der HOLZ-Linien sichtbar. Diese Variationen der Beugungsmuster werden vor allem an sich kreuzenden HOLZ-Linien deutlich. Die Vergleichsmessungen und Simulationen zeigen, dass der QW pseudomorph auf den GaN-Puffer gewachsen wurde. D.h. die a -Gitterkonstante ist identisch, während in der c -Gitterkonstanten (in Wachstumsrichtung) eine Verspannung vorliegt. Danach ergeben sich die Gitterkonstanten innerhalb der Schicht zu $a=0,319$ $c=0,523$ nm bzw. im GaN-Puffer zu $a=0,319$ $c=0,519$ nm. Im Vergleich zur Pufferschicht liegt damit innerhalb des Quantenfilmes in der c -Gitterkonstanten eine relative Verspannung von $\Delta c/c=7,71 \cdot 10^{-3}$ vor. Bezogen auf die rechnerischen Daten, die sich aus dem Vegardschen Gesetz für relaxiertes $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ ergeben ($a_{\text{rel}}=0,322$, $c_{\text{rel}}=0,524$), zeigt der QW eine relative Verspannung von $\Delta a/a_{\text{rel}}=9,31 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\Delta c/c_{\text{rel}}=1,91 \cdot 10^{-3}$ auf.

Im Unterschied zum pseudomorphen Wachstum dünner Quantenfilme konnten an dickeren Quantenfilmen mit höherem In-Gehalt Relaxationen nachgewiesen werden. Beispielhaft ist nachfolgend, Bild 5.10, die Charakterisierung einer 17 nm breiten InGaN-Schicht, ebenfalls

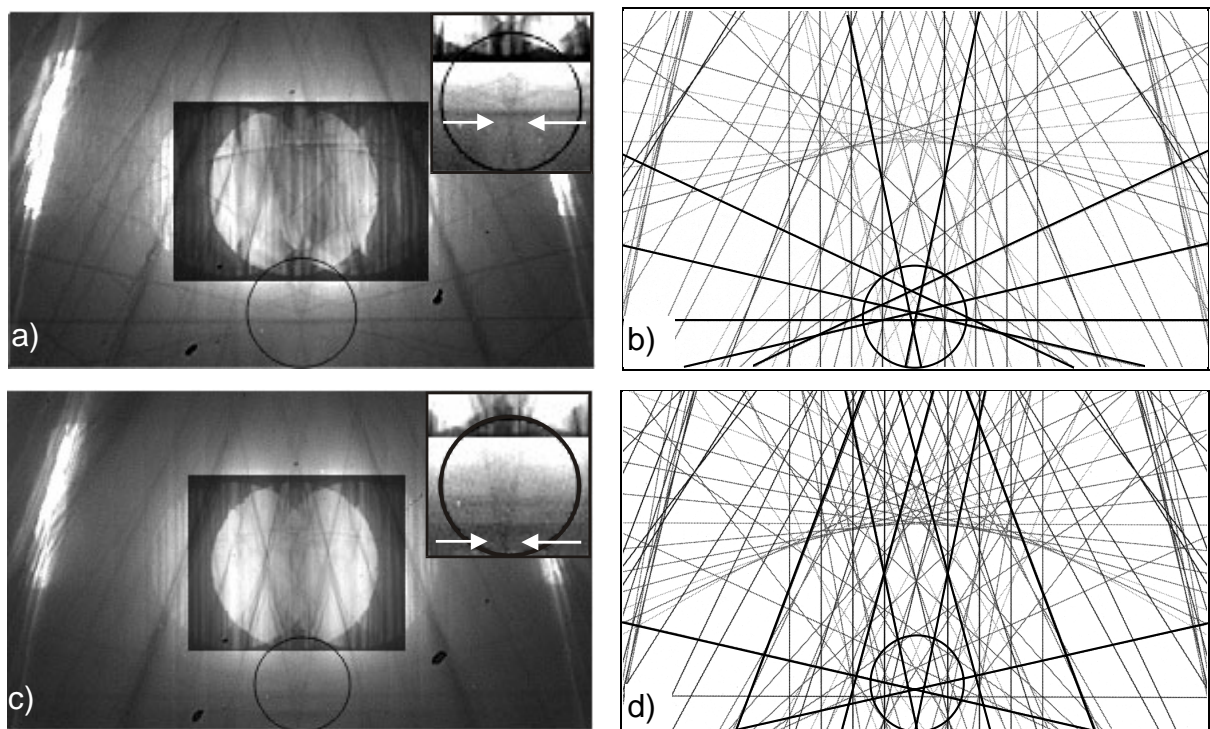


Bild 5.10 CBED-Beugungsmuster a) eines relaxierten 17 nm breiten $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ -Quantentroges bzw. b) der GaN-Pufferschicht und b) bzw. d) entsprechende Simulationen

mit einem nominellem In-Gehalt von $x=0,12$, gezeigt. Bei vergleichenden CBED-Messungen und Simulationen zwischen Schicht und GaN-Puffer wurde hier zusätzlich eine deutliche Änderung in der a-Gitterkonstanten festgestellt. Die Auswertung ergab für die Gitterkonstanten innerhalb der InGaN-Schicht: $a=0,323$ und $c=0,527$ nm. Damit liegen im Vergleich zum GaN erhebliche Änderungen der Gitterkonstanten vor. Andererseits stimmen diese Werte gut mit den theoretischen Daten für das relaxierte Material überein. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass diese Schicht nicht gitterangepasst aufgewachsen, sondern relaxiert ist.

Bei Relaxationen ist der Abbau der Materialverspannung in der Regel mit der Entstehung zusätzlicher Gitterdefekte verbunden. Für den Fall dieser relaxierten InGaN-Schicht konnten mit Hilfe von RTEM-Hellfeldabbildungen neben den in GaN üblichen Durchstoßversetzungen, zusätzliche strukturelle Defekte im Bereich der InGaN-Schicht nachgewiesen werden. Wie in Bild 5.11 gezeigt, konnten im Hellfeldmodus bei hohem Beugungskontrast, also kleinen Kollektoraperturen, Versetzungen entlang $\{\bar{1}2\bar{1}1\}$ -Ebenen abgebildet werden. Damit wird der Nachweis von Relaxationen aus den CBED-Verspannungsmessungen eindeutig bestätigt.

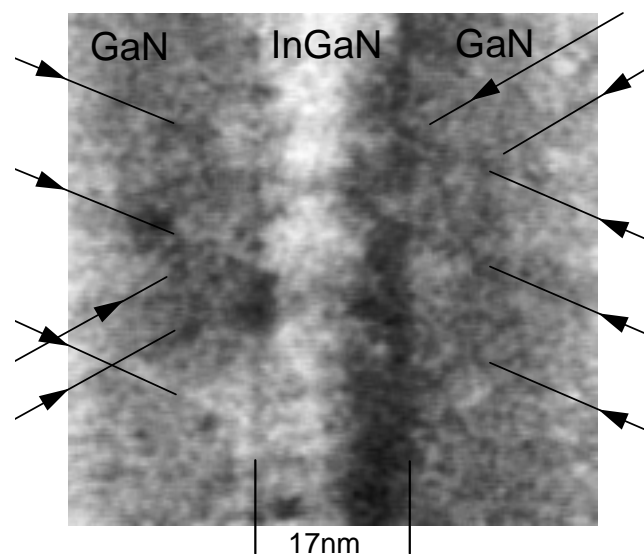


Bild 5.11 Hellfeldabbildung eines 17 nm breiten $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ -Quantentrogs. In Folge von Relaxationen treten Versetzungen entlang $\{\bar{1}2\bar{1}1\}$ -Ebenen auf.

Die kombinierte Anwendung der CBED und der Hellfeldabbildung erlaubt sowohl die Verspannungsmessung innerhalb dünnster InGaN-Nano-Schichten, als auch die unmittelbare Korrelation mit lokalen Defektstrukturen. Dabei wurden mit zunehmender Schichtdicke stärkere Verspannungen festgestellt, die zum Teil in Relaxationen und der Entstehung zusätzlicher Defekte resultieren.

5.3 Defekte in InGaN-Mehrfach-Quantentrogstrukturen

Für die Herstellung optischer Bauelementstrukturen mit hoher Effizienz (z.B. Laser) werden häufig Mehrfach-Quantentrogstrukturen (MQW) genutzt. Beim epitaktischen Wachstum von MQW-Strukturen aus InGaN/GaN-Schichtfolgen zeigen sich jedoch mit zunehmender Schichtdicke sogenannte V-förmige Defekte, die in der Literatur oft als „v-grooves“ bezeichnet werden /5.11, 5.12, 5.13/. Als Ursache für das Entstehen dieser Defekte wurden bisher primär die Verspannungen im Materialaufbau vermutet /5.12, 5.14/.

Zum Verständnis und zur Vermeidung der Entstehung dieser Defekte wurden technologiebegleitend RTEM-Untersuchungen an unterschiedlichsten InGaN/GaN-MQW durchgeführt. Insbesondere zur Klärung des Einflusses der Schichtverspannungen auf die Defektentstehung, wurden InGaN-MQW-Strukturen mit unterschiedlichen Verspannungszuständen charakterisiert. In MQWs mit jeweils 10 Perioden wurden die Verspannungen durch unterschiedliche Schichtdicken von Quantentopf oder GaN-Barriere bzw. Veränderungen des In-Gehaltes variiert.

Die abbildenden Methoden im RTEM erlauben, in Abhängigkeit von den variierenden Wachstumsparametern, die detaillierte Kontrolle der Defekteigenschaften wie geometrische Form, Größe oder Verteilungsdichte. Änderungen dieser lokalen Eigenschaften sind in der nichtortsaufgelösten strukturellen Analyse der Röntgendiffraktometrie nicht eindeutig zuzuordnen.

Bild 5.12 zeigt RTEM-Abbildungen der V-Defekte in einem InGaN/GaN-MQW. Diese Defekte weisen die Form inverser sechseckiger Pyramiden auf, deren Seiten durch $\{10\bar{1}1\}$ -Ebenen gebildet werden. Ihre Entstehung ist an die in hexagonalen III-Nitriden typischen Durchstoßungsversetzungen gebunden. Die Dichte der V-Defekte in den Schichtpaketen hängt daher direkt von der Dichte der Durchstoßungsversetzungen im GaN-Puffermaterial ab.

Die RTEM-Abbildungen der Querschnittsproben ergaben, dass die geometrische Form der V-Defekte nach ihrer Entstehung erhalten bleibt. Dadurch vergrößert sich mit zunehmender Gesamtdicke der Schichtpakete der Anteil defektbehafteter Bereiche, sowie die Rauigkeit der Oberflächentopographie. Ergebnisse optischer Charakterisierungsverfahren konnten hierdurch zwanglos erklärt werden /5.15/. Bild 5.13 zeigt integrale Kathodolumineszenz-Abbildungen von MQW-Strukturen mit unterschiedlicher (dreifacher) GaN-Barriendicke im MQW. Sie lassen eine unterschiedliche Defektdichte an der Oberfläche der (Volumen-) Proben erkennen. Die dunklen Stellen in den KL-Abbildungen entsprechen defektbehafteten Bereichen, an denen vermindert strahlende Rekombinationen stattfinden. Im Gegensatz dazu zeigen die zugehörigen RTEM-Querschnittsabbildungen dieser Proben in Bild 5.14

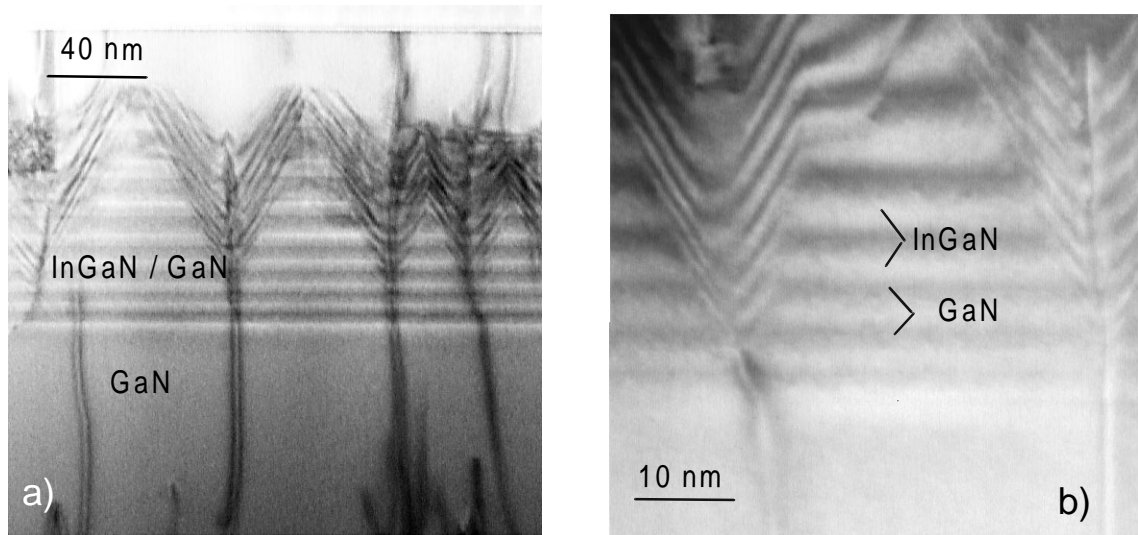


Bild 5.12 V-Defekte in InGaN/GaN MQW-Struktur a) RTEM-Hellfeld- und b) Z-Kontrastabbildung

jedoch grundsätzlich dasselbe Defektverhalten. Die unterschiedliche Defektdichte an der Oberfläche wird hier nicht durch Unterschiede im Spannungszustand aufgrund der unterschiedlichen Barrierendicken, sondern lediglich durch unterschiedliche Gesamtschichtdicken bei einheitlicher Geometrie der Defekte hervorgerufen.

Weiterhin ergaben die RTEM-Untersuchungen, wie z.B. Bild 5.12 und 5.14, dass die QW- und Barrierendicke in den gestörten Schichten nicht mehr einer festen Periodizität folgt, sondern in Wachstumsrichtung zunimmt. Dieser Effekt wird vermutlich durch die zunehmenden Anlagerungen des in den V-Defekten fehlenden Materials verursacht. Zusätzlich zeigen sich wie in Bild 5.12, in den Flanken der V-Defekte zum Teil unbeabsichtigte, periodische Schichtstrukturen, die eigene Quantenzustände bedingen. Beide Effekte bestätigen die Beobachtung zusätzlicher Emissionslinien in Tieftemperatur-Photolumineszenz-Spektren /5.15/.

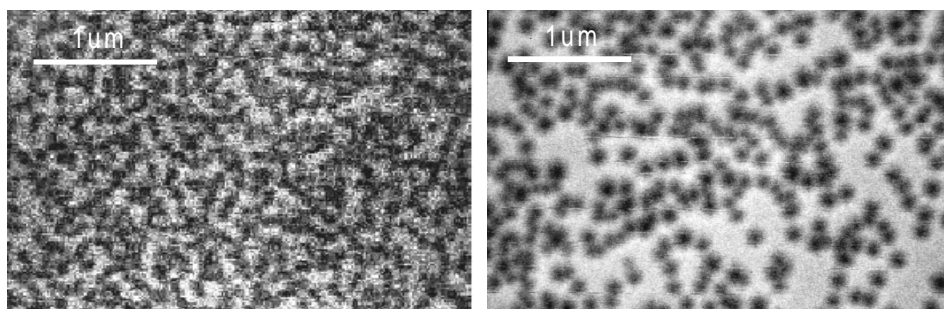


Bild 5.13 KL-Abbildungen der Oberfläche von unterschiedlich verspannten MQW-Strukturen /5.15/. Die scheinbar unterschiedliche Defektdichte ist durch die unterschiedlichen Gesamtdicken der MQW-Strukturen bedingt.

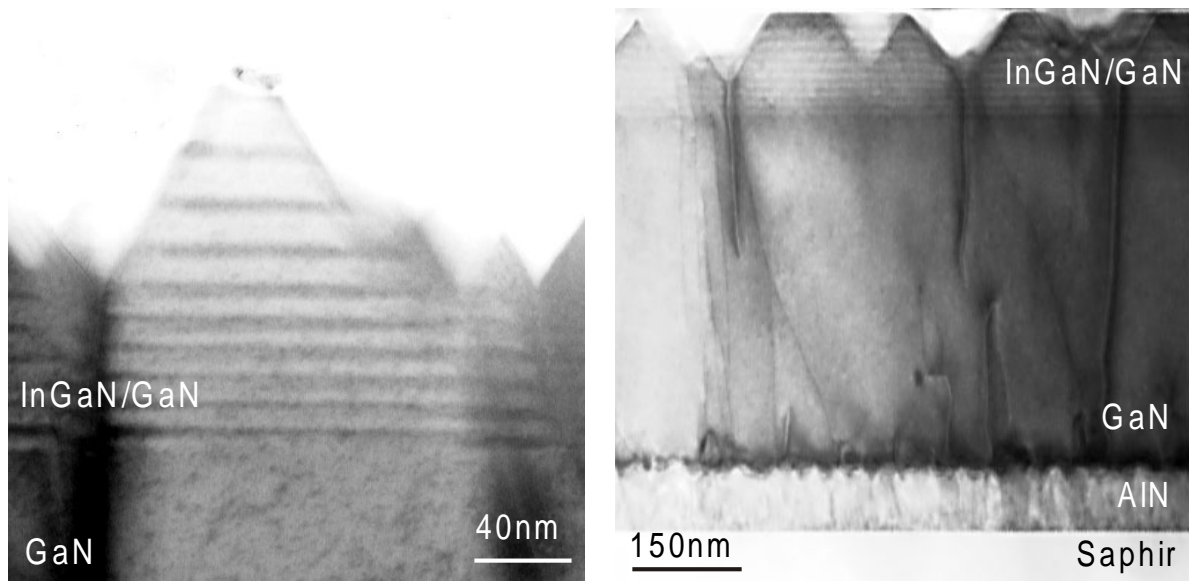


Bild 5.14 RTEM-Hellfeldabbildungen von InGaN/GaN-MQW mit unterschiedlichen Verspannungen aufgrund geänderter GaN-Barrierendicken. Es werden die gleichen V-Defektstrukturen sichtbar.

Die Charakterisierung unterschiedlichster MQW ergab überraschenderweise, dass die Degradationen der Schichtfolgen jeweils etwa nach dem dritten Quantentrog auftreten, unabhängig vom individuellen Verspannungsverlauf oder der Schichtdicke. Diese Untersuchungen der MQW zeigten nicht die erwartete Abhängigkeit von den verspannungsrelevanten Schichtparametern.

Die Hypothese der materialspezifischen Verspannungen als primäre Ursache für die Entstehung von V-Defekten in InGaN/GaN Strukturen wurde zusätzlich durch Betrachtung verspannungskompensierter MQW-Strukturen entkräftet. Dazu wurden InGaN/AlGaN Schichten gleicher geometrischer Dimensionen herangezogen. Innerhalb dieser Schichten wird die Druckverspannung der InGaN-Quantentröge durch die Zugverspannung der AlGaN-Barrieren kompensiert. Dennoch zeigten die MQWs dieselben Defektstrukturen. In Bild 5.15 sind z.B. in einer $\text{In}_{0,04}\text{Ga}_{0,96}\text{N}/\text{Al}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{N}$ -Schichtfolge die V-Defekte unverändert zu erkennen.

Die RTEM-Charakterisierungen der MQW-Strukturen mit unterschiedlichsten Verspannungszuständen zeigen im wesentlichen dieselben Defektstrukturen innerhalb der Schichtpakete. Ein prinzipieller Zusammenhang zwischen der Entstehung der V-Defekte und den Verspannungen der Schichten kann zwar dadurch grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden. Dennoch zeigen die Untersuchungen, dass in den für die Herstellung von Bauelementen relevanten Grenzen, die Entstehung der V-Defekte allein durch die Vermeidung bestimmter Verspannungszustände nicht verhindert werden kann.

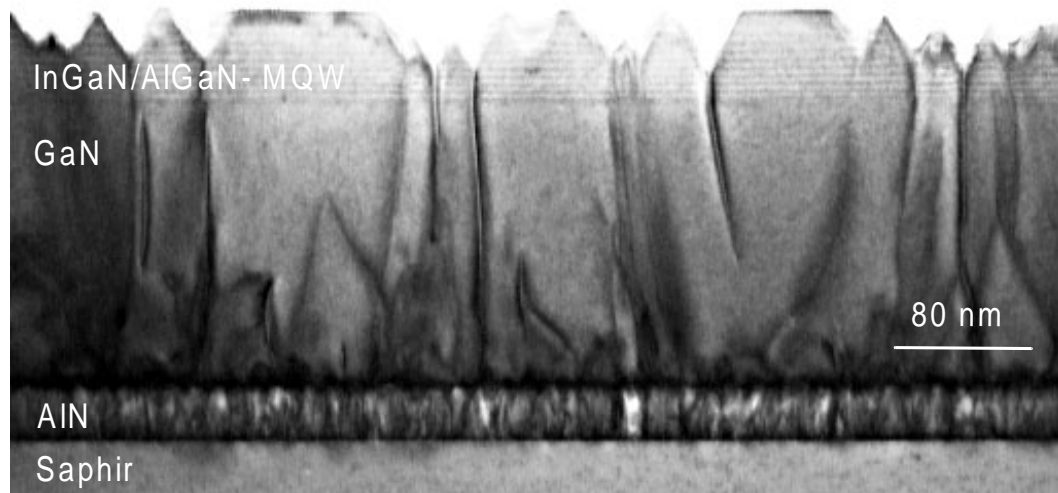


Bild 5.15 RTEM-Hellfeldabbildung von V-Defekten in einer verspannungskompensierten InGaN/AlGaN-MQW-Struktur

Im Unterschied dazu wurde bei der Entstehung der V-Defekte eine Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen, insbesondere der Wachstumstemperatur, festgestellt. Einerseits war zwar eine merkbliche Änderung mit der Wachstumstemperatur des MQW-Pakets, im Bereich der für InGaN akzeptablen Grenzen ($750\text{-}850^\circ\text{C}$), nicht nachweisbar [5.15, 5.16]. Andererseits gelang es, die V-Defekte nach Abschluss des MQW mit GaN bei höherer (GaN-angepasster) Temperatur zu überwachsen und somit eine nachträgliche Glättung der Schichtoberfläche zu erreichen.

Eine Optimierung des InGaN/GaN-MQW Wachstums gelang schließlich durch drastische Temperaturmodulationen zwischen 700°C und 1000°C , während des Wachstums der einzelnen GaN Barrieren. Wachstumsunterbrechungen wurden dabei jedoch vermieden [5.16]. Eine optimierte $\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,90}\text{N}/\text{GaN}$ -MQW-Struktur ist in Bild 5.16 dargestellt. Die mittels Temperaturmodulation verbesserten MQW-Strukturen wiesen keine V-Defekte mehr auf, während die Schichtdicken der Quantentröge und Barrieren eine konstante Periodizität zeigten. Die Z-Kontrastabbildungen zeigten gleichbleibende scharfe Grenzflächenübergänge und ergaben keine Hinweise für Materialseparationen.

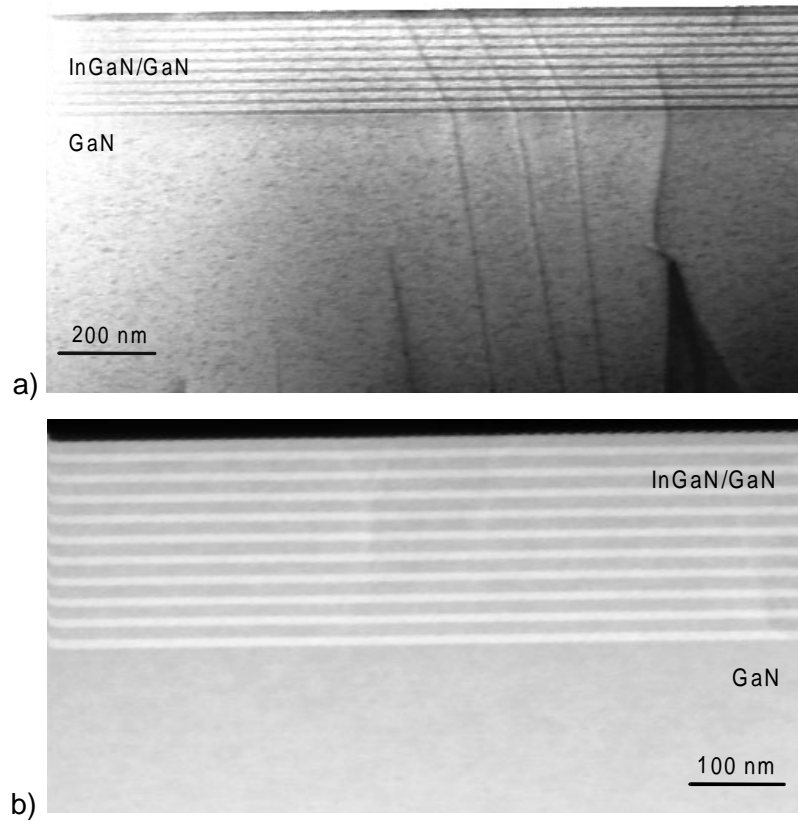


Abb. 5.16 a) RTEM-Hellfeld- und b) Z-Kontrastabbildung einer optimierten InGaN/GaN-MQW-Struktur

Das Potenzial der RTEM-Abbildungen zur gezielten Defektcharakterisierung kann durch den Vergleich mit Resultaten der Röntgendiffraktometrie verdeutlicht werden. Bild 5.17 zeigt die entsprechenden hochaufgelösten Röntgendiffraktometrie-Spektren des MQW-Quantenfilmes mit zahlreichen V-Defekten aus Bild 5.12 und des optimierten MQW aus Bild 5.16. Die

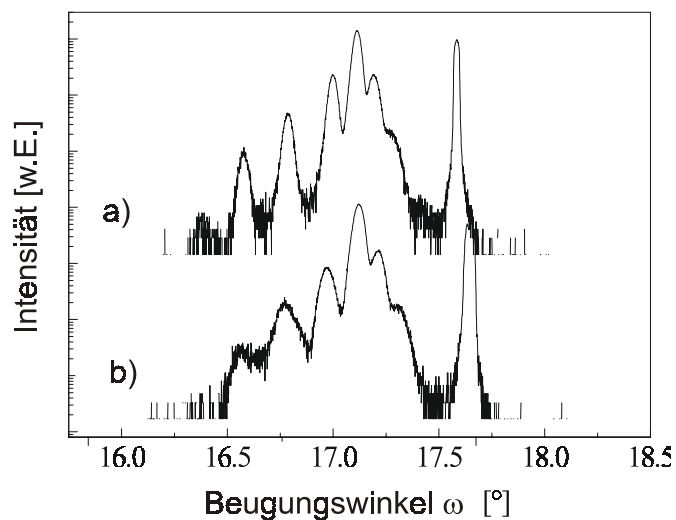


Bild 5.17 Röntgendiffraktometrie-Spektren /5.16/ a) der mit V-Defekten behafteten und b) der optimierten MQW-Strukturen aus Bild 5.12 bzw. 5.16

Qualität der optimierten Struktur äußert sich in den Spektren durch intensivere und schärfere Satelliten-Peaks. Die RTEM-Untersuchungen liefern hier die entscheidenden Hinweise hinsichtlich der strukturellen Ursachen für eine im Mittel schlechtere Schichtqualität, d.h. die jeweilige lokale Ausprägung und Charakteristik der Defektstrukturen.

Zusammenfassung von Kapitel 5:

Die unterschiedlichen abbildenden und analytischen Methoden des RTEM wurden zur umfassenden Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften hexagonaler Gruppe-III-Nitrid Heterostrukturen genutzt. Einerseits konnte der Einsatz der analytischen Methoden hier neue Möglichkeiten der Charakterisierung zur Klärung schwer zugänglicher material-spezifischer Fragestellungen aufzeigen, andererseits wurde die RTEM-Charakterisierung systematisch zur technologiebegleitenden Optimierung des Schichtwachstums von Nano-Strukturen für optische Emitter eingesetzt.

Homoepitaktische GaN-Schichten als Ausgangsschichten für Gruppe-III-Nitrid Heterostrukturen wurden hinsichtlich Gitterstruktur, Substratanpassung, Polarität und Defektdichte charakterisiert um Richtwerte für das Wachstum qualitativ hochwertiger GaN-Pufferschichten abzusichern.

Als Grundstrukturen für optische Bauelemente im sichtbaren Licht wurden InGaN-Einzel-Quantentrogstrukturen im Hinblick auf ihre strukturellen und lokalen chemischen Eigenschaften untersucht. Die RTEM-Verfahren der Z-Kontrastabbildung und der EELS erwiesen sich als effektive und nützliche Charakterisierungsverfahren zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften und chemischen Inhomogenitäten in InGaN-Heteroschichten. Erstmals wurden mit RTEM-Z-Kontrastabbildungen Indium-Fluktuationen direkt nachgewiesen und abgebildet. Die Materialsensitivität und Ortsauflösung dieser Technik erlauben die Visualisierung von Materialvariationen in Bereichen weniger Nanometer. Die Stärke dieser chemischen In-Variationen konnte, neben der qualitativen Beurteilung aufgrund von Z-Kontrastabbildungen, durch ortsaufgelöste EELS-Messungen im Bereich von mehreren Prozent quantifiziert werden.

Bei der Optimierung von InGaN-Mehrfach-Quantentrogstrukturen lieferten die RTEM-Analysen entscheidende Hinweise zum Verständnis und der Vermeidung der material-spezifischen V-Defekte. Ortsaufgelöste Informationen über die Defekteigenschaften in Abhängigkeit der Schichtdimensionen und Wachstumsparameter konnten sowohl bis dahin favorisierte Hypothesen über die Defektursachen entkräften, als auch zur Realisierung V-defektfreier Schichtstrukturen beitragen.

6 Ortsaufgelöste Charakterisierung optischer Eigenschaften von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen mittels EELS

Das Design der Bandstruktur von Bauelementen (bandgap engineering) basiert auf der Nutzung lokal gezielt veränderter Bandstrukturen und entsprechend lokal modifizierter dielektrischer und optischer Eigenschaften. Durch die vorgenommenen apparativen und methodischen Verbesserungen in der EELS-Analyse im sogenannten low-loss Bereich (0 bis 50 eV) wurde es ermöglicht, diese Materialeigenschaften mit einer Ortsauflösung $< 5\text{nm}$ innerhalb einzelner Heteroschichten zu bestimmen. Die optimierte Messtechnik wurde genutzt, um erstmalig die optischen Eigenschaften von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen mit dieser hohen Orts- und Energieauflösung zu bestimmen.

6.1 Optische Eigenschaften von GaN

In diesem Abschnitt wird die optische Charakterisierung des Grundmaterials GaN mittels low-loss EELS beschrieben. Neben den EELS-Daten in Form der Elektronenenergieverlust-Funktion werden die daraus bestimmten optischen Materialparameter dargestellt und mit den experimentellen Daten anderer nichtortsaufgelöster Messverfahren, sowie mit theoretischen Bandstrukturberechnungen verglichen.

6.1.1 Low-loss EELS-Messungen

Ausgangspunkt für die ortsaufgelöste Bestimmung optischer Materialeigenschaften im RTEM ist die Messung der Elektronenenergieverlust-Funktion im Bereich kleiner Energieverluste (0-50 eV) mit der angestrebten Ortsauflösung und möglichst hoher Energieauflösung. Die gesamten frequenz- bzw. energieabhängigen optischen Informationen, welche durch die Wechselwirkung in den äußeren Elektronenschalen der Atomhülle bestimmt werden, sind in der EEL-Funktion enthalten. Die Messung der Verlustfunktion und Aufbereitung der EELS-Daten erfolgte nach der in Kapitel 4 erarbeiteten Methodik. Diese Messungen wurden an Querschnittsproben durchgeführt und dementsprechend die $\epsilon_{\perp}(\omega)$ Komponente der Permittivität bestimmt.

Bild 6.1 zeigt ein EEL-Spektrum im low-loss Bereich bis 27 eV. Die Einflüsse des zero-loss Peaks wurden bereits entsprechend Kap. 4.3.3 entfernt. Auf dieser Energieskala ist die Verlustfunktion stets durch einen breiten Plasmon-Peak zwischen 15 und 25 eV geprägt. Diese Energieverluste werden nicht durch Anregung diskreter Energieübergänge in den Elektronenschalen hervorgerufen, sondern durch die Anregung kollektiver Schwingungen der äußeren Elektronenschalen verursacht, vergl. Kap. 2.4.4.2. Beim Spektrum von GaN fällt auf, dass die Plasmonregion durch zwei breite Peaks dominiert wird. Davon wird lediglich der Peak bei 19,4 eV durch Plasmonanregung verursacht. Der Peak bei 23,3 eV hingegen wird durch Elektronenübergänge von Ga-3d-Elektronen ins Valenzband hervorgerufen. Die 3d-Zustände im Gallium sind mit zahlreichen (10) Elektronen besetzt und bilden im Bänder-schema flach verlaufende Strukturen mit hoher Besetzungsdichte bei ähnlichen Energien. Daher stehen bei Erreichen dieser Energie zahlreiche Elektronen für Interbandübergänge zur Verfügung, was zu einer quasi-kollektiven Anregung, ähnlich der Plasmonanregung führt, welche mit einer entsprechend breiten Struktur im EEL-Spektrum verbunden ist. Diese Doppelstruktur im Plasmonbereich wurde bereits bei Elektronen-Spektroskopie- bzw. optischen Reflektivitätsmessungen an GaAs bzw. GaSb beobachtet [2.25, 6.1] und ist auch im GaAs EEL-Spektrum in Kapitel 4.4.3 zu erkennen. Im Falle von GaN wird die Energie dieser Anregungen durch optische Messungen bestätigt [6.2].

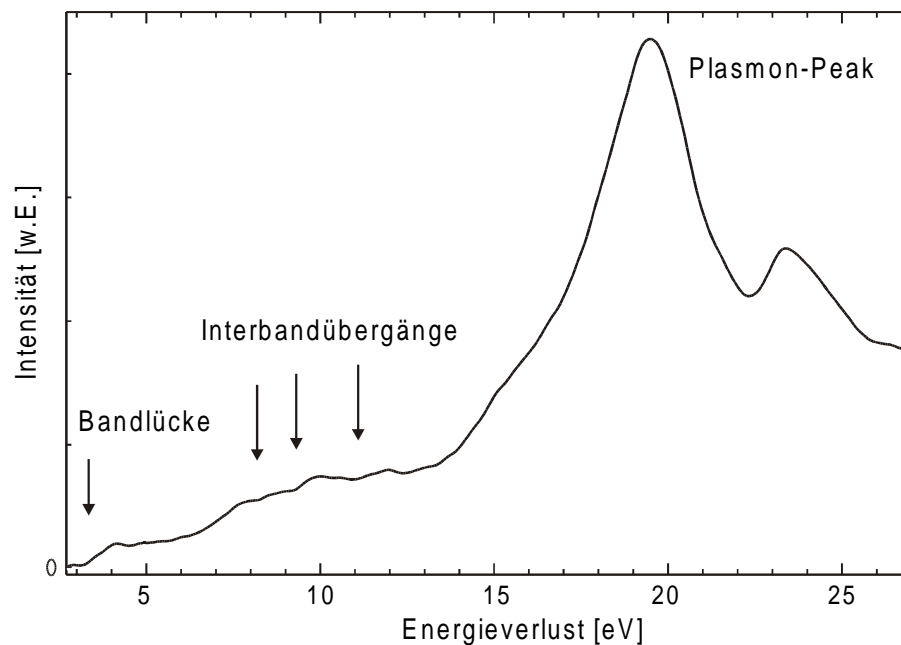


Bild 6.1 Low-loss EEL-Spektrum von GaN

Die Gesamtform der EEL-Funktion im low-loss Bereich ist geprägt durch einen ansteigenden Verlauf, beginnend bei der Energie der fundamentalen Bandlücke. Unterhalb dieser Bandlückenenergie ist in defektfreien Halbleitern oder Isolatoren keine Anregung von Energieverlusten durch inelastische Streuung möglich. Der weitere Anstieg der EEL-Funktion

bis in den Plasmonbereich wird durch die Zunahme der kombinierten Zustandsdichte bestimmt. Mit zunehmender Energie können immer mehr Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband angeregt werden. Zusätzlich kommt es über 10 eV bereits zu einer Überlappung mit dem Peak der Plasmonanregung.

Der niedrige Energiebereich des low-loss Spektrums enthält Informationen zu Elektronenübergängen über die fundamentale Bandlücke. Im low-loss Spektrum von GaN wird ein erstes Ansteigen der Energieverlust-Funktionen von der Nulllinie bei einer Energie von 3,3 eV sichtbar, was in guter Übereinstimmung mit den Bandkantenenergien von GaN (3,4 eV) ist. Die apparativen und methodischen Optimierungen der EELS ermöglichen hier eine direkte Bestimmung der Bandkantenenergien ohne die Anwendung weiterer Extrapolationen.

Über den fundamentalen Bandkantenanstieg hinaus sind im weiteren Verlauf der Spektren weitere, zum Teil stufenartige Anstiege zu beobachten. Diese Strukturen entsprechen kritischen Punkten in der Bandstruktur, also weiteren optischen Übergängen über die Bandlücke. Ihre Existenz und Eigenschaften werden bei der Berechnung der optischen Materialdaten deutlicher und in den folgenden Kapiteln diskutiert.

6.1.2 Bestimmung dielektrischer und optischer Parameter

Aus den Daten der EEL-Funktionen, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, wurden mittels Kramers-Kronig Transformation (KKT) die frequenzabhängigen dielektrischen Eigenschaften von GaN ermittelt. Zur Durchführung der numerischen Integrationen der KKT und Berechnung der Real- und Imaginärteile der Permittivität ϵ , s. Kap. 2.4.4.1, wurde das Programm "dk" verwendet, dass freundlicherweise von der "Microstructural Physics Group, Cavendish Laboratory, Cambridge UK" zur Verfügung gestellt wurde.

Bei der KKT ist gemäß Gl. 2.43 prinzipiell über die EEL-Funktion in einem unendlich großen Energiebereich zu integrieren. Die EELS-Messungen erfolgten dazu typischerweise in einem Energiebereich bis 40 eV und der weitere, monoton abfallende Verlauf der Spektren wurde durch einen nichtelementspezifischen Untergrund von Gl. 2.32 extrapoliert. Eine experimentelle Vermessung durch Aneinanderreihung von Spektren aus höheren Energiebereichen brachte hier keine weiteren Informationen und erwies sich als unnötig. Weiterhin ist zur Durchführung der KKT bzw. Skalierung der Permittivität, Gl. 2.45, der statische Wert der Permittivität erforderlich. Hierzu wurden Literaturwerte herangezogen. Beide unumgänglichen Näherungen erwiesen sich als unkritisch für das Ergebnis der KKT. Selbst willkürliche, drastische Variationen dieser Eingabedaten beeinflussen lediglich die Beträge der Permittivität, ändern jedoch nicht den interessierenden Frequenzverlauf der Permittivität.

Die berechneten Real- und Imaginärteile der Permittivität von GaN sind in Bild 6.2 gezeigt. Der grobe Gesamtverlauf der Permittivität entspricht dem typischen resonanten Verhalten eines dielektrischen Mediums oder eines Oszillators. Der Imaginärteil der Permittivität spiegelt die Absorptionseigenschaften wieder, während der Imaginärteil dem Phasenverlauf, also der Dispersion entspricht.

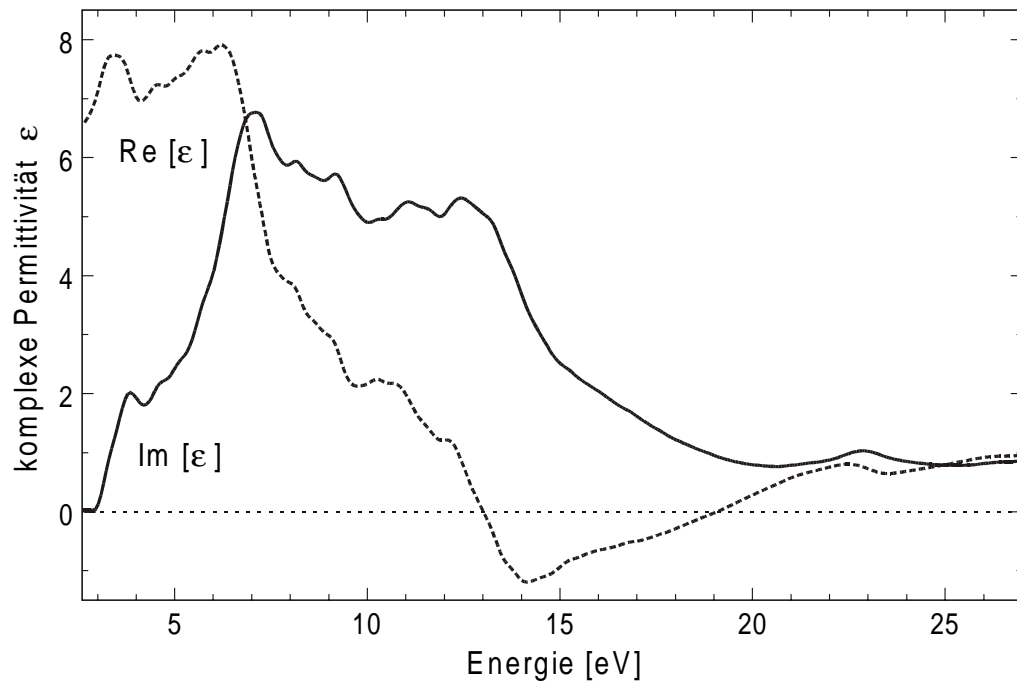


Bild 6.2 Real- und Imaginärteil der komplexen Permittivität von GaN

Das entscheidende und für die optische Charakterisierung interessante Ergebnis dieser Messungen besteht jedoch nicht im Gesamtverhalten der Permittivität, sondern in den detaillierten frequenzspezifischen Strukturen innerhalb dieser Kurvenverläufe. Das Einsetzen von Interbandübergängen war bereits in den Energieverlust-Spektren zu beobachten und äußert sich hier im ersten Ansteigen des Imaginärteils. Im weiteren Verlauf vom $\text{Im}[\epsilon]$ sind einzelne Peaks zu erkennen, die auf kritische Punkte in der Bandstruktur zurückzuführen sind. Bei ihren Energien ist die Wahrscheinlichkeit einen Interbandübergang anzuregen hoch und dementsprechend weist der Imaginärteil der Permittivität ein lokales Maximum auf.

Diese Daten der Permittivität bilden die Grundlage zur Berechnung weiterer optischer Materialparameter. Entsprechend der Beziehungen in Kap. 2.4.4.1 können daraus die frequenz- bzw. energieabhängigen optischen Größen, wie Brechungsindex n , Absorption k oder Reflektivität R , berechnet werden. Diese optischen Daten enthalten zwar keine grundsätzlich anderen physikalischen Aussagen, erlauben jedoch z.B. einen direkten Vergleich mit den Resultaten anderer optischer Messverfahren.

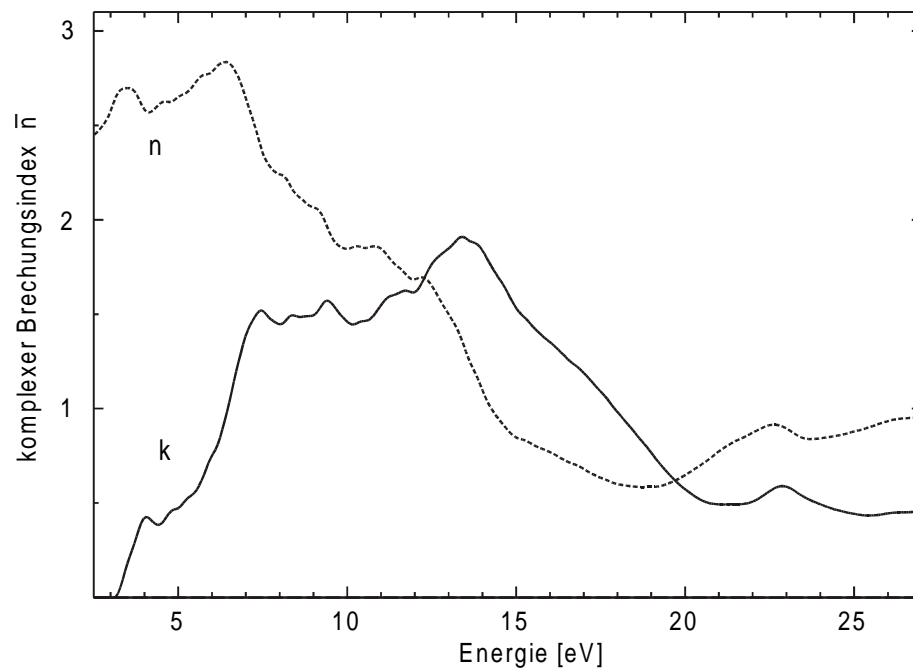


Bild 6.3 Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex von GaN

6.1.3 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen optischer Messungen

Zur Beurteilung von Informationsgehalt und Aussagekraft der EELS-Messungen bei der Bestimmung optischer Daten, wurden diese Resultate mit den Ergebnissen etablierter optischer Messverfahren verglichen. Um die optischen Eigenschaften in großen Energiebereichen zu messen, werden bisher vor allem Reflektivitäts- bzw. Ellipsometriemessungen angewendet. Dabei ist die Anwendung von UV-Licht bzw. Synchrotronstrahlung erforderlich, um den Nitride spezifischen kurzwelligen Energiebereich erfassen zu können.

Bislang existieren eine Reihe derartiger Messungen an GaN, die zum Teil unterschiedliche Energiebereiche abdecken [6.3, 3.51, 6.2, 6.14]. In den vergleichbaren Energiebereichen stimmen diese Resultate gut überein, so dass sie zu einem seriösen Vergleich genutzt werden können. Exemplarisch werden hier die Synchrotronmessungen von [6.2] herangezogen, da sie einen breiten Energiebereich durchgehend erfassen. Weiterhin wurden diese Messungen bei steilen Einfallswinkeln zur Probenoberfläche durchgeführt und erfassen daher, wie die EELS-Messungen, primär $\varepsilon_{\perp}(\omega)$.

In Bild 6.4 sind dazu die nach Gl. 2.39 berechneten Daten der Reflektivität der EELS-Messungen an GaN aufgetragen und den Resultaten aus [6.2] gegenübergestellt. Die EELS-

Daten der Reflektivität weisen, wie bereits die Daten der Permittivität, wiederum die Einflüsse kritischer Punkte in Form von Peaks auf. Sie sind Bild 6.4 willkürlich mit E0-E6 markiert.

Im Vergleich mit den Synchrotronmessungen ist zunächst eine sehr gute Übereinstimmung im Gesamtverlauf der Kurven zu beobachten. Es wird allerdings eine systematische Abweichung im Absolutwert der Reflektivität sichtbar. Diese Abweichung kommt sehr wahrscheinlich durch Einflüsse der Probenoberfläche auf die Reflektivitätsmessungen zustande. In /6.14/ wurde gezeigt, dass mit zunehmender Oberflächenrauigkeit die mittels Ellipsometrie gemessene Permittivität abnimmt.

Neben Übereinstimmungen im groben Verlauf der Messdaten, wird insbesondere die Lage der detaillierten Peaks der EELS-Messungen durch die optischen Daten bestätigt. Dieser Vergleich verdeutlicht das Potenzial der EELS zur Charakterisierung optischer Materialeigenschaften und demonstriert den Informationsgehalt feiner Strukturen in den EEL-Spektren. Andererseits wird deutlich, dass die durchgeführten Verbesserungen der EELS absolut erforderlich sind, um aussagekräftige optische Charakterisierungen durchzuführen. Nur aufgrund der Optimierungen hinsichtlich Energieauflösung, Stabilität des Messsystems sowie der Auswertemethodik können hier Resultate erzielt werden, die mit denen optischer Messungen vergleichbar sind.

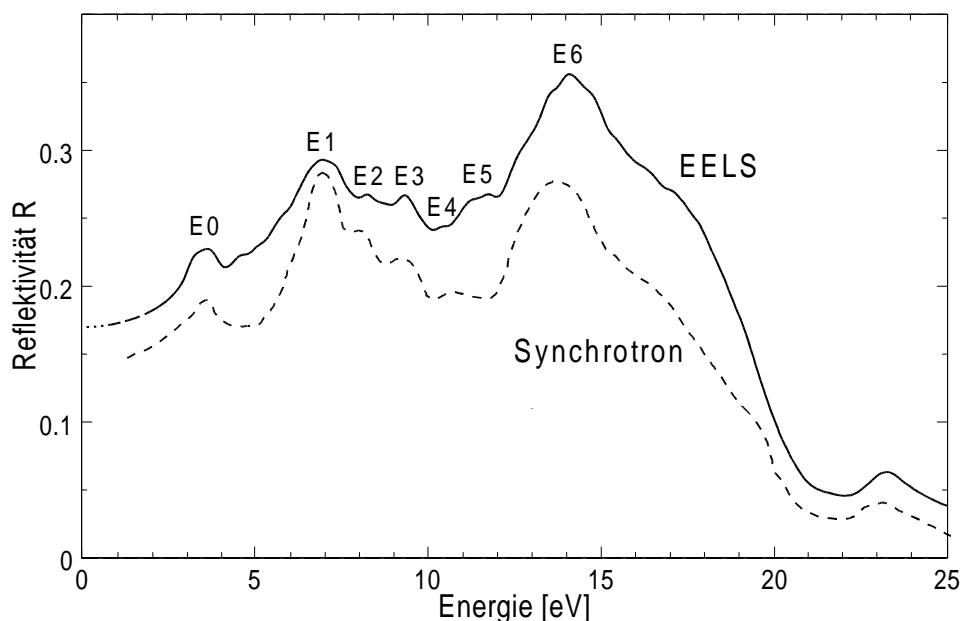


Bild 6.4 Reflektivität von GaN gemessen mittels EELS und Vergleich mit Synchrotronmessung von /6.2/

Im Unterschied zu den optischen Messtechniken eröffnet die EELS die Möglichkeit einer orts aufgelösten Charakterisierung bis in den Nanometerbereich. Darüber hinaus ist EELS im RTEEM unbeeinflusst von Oberflächeneffekten und erfordert im Vergleich zu Synchrotronmessungen einen erheblich geringeren experimentellen Aufwand.

6.1.4 Vergleich mit theoretischen Berechnungen

Die charakteristischen Details im Energieverlauf der optischen Daten sind mit kritischen Punkten in der Bandstruktur des Festkörpers verbunden. Die gezeigten EELS-Messungen erlauben es, die lokalen Änderungen dieser Eigenschaften zu bestimmen. Ergänzend können diese experimentellen Charakteristika durch den Vergleich mit theoretischen Bandstrukturberechnungen gezielt kritischen Punkten bzw. spezifischen Interbandübergängen zugeordnet werden.

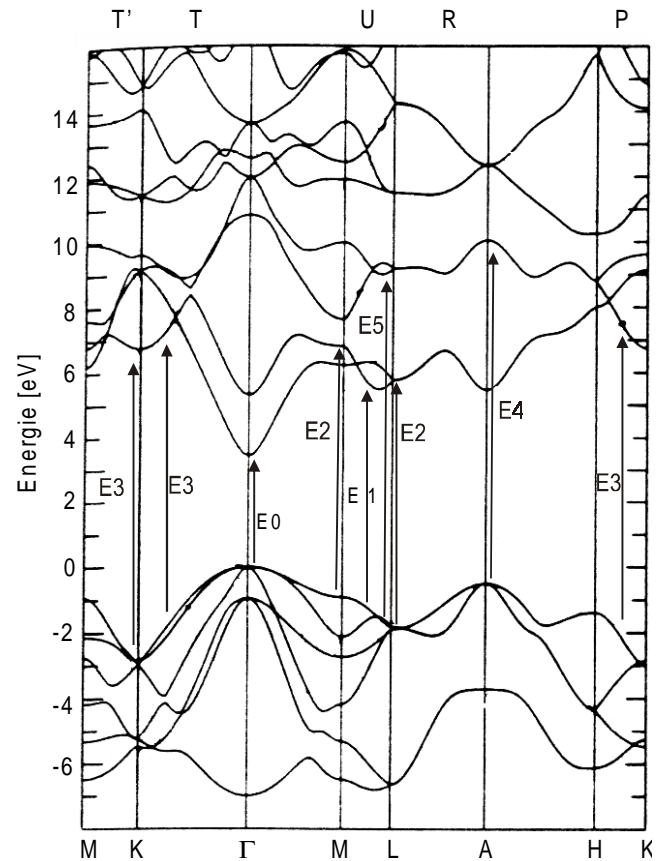
Zur Bandstruktur von GaN wurden bereits verschiedene theoretische Berechnungen durchgeführt /6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8/. Ihre Resultate geben den Verlauf der Energiebänder mit guter Übereinstimmung wieder. Jedoch bestehen in Abhängigkeit von der angewandten Berechnungsmethode zum Teil erhebliche Unterschiede im Gesamtabstand zwischen Valenz- und Leitungsbändern, also der fundamentalen Bandlücke. Eine willkürliche Korrektur dieses systematischen Offsets ist als Voraussetzung für einen Vergleich mit experimentellen Werten jedoch wenig sinnvoll. Für den vorliegenden Vergleich wurden daher die theoretischen Bandstrukturberechnungen von /6.8/ herangezogen, da sie die fundamentale Bandlücke mit dem bekannten Wert für GaN (3,4 eV) wiedergeben. Die weiteren charakteristischen Peaks in den optischen Daten der EELS-Messungen wurden mit den kritischen Punkten dieser theoretischen Berechnungen von GaN verglichen.

Aufgrund der gewählten experimentellen Bedingungen, kleine Kollektionswinkel, wurden bei den EELS-Messungen optische Anregungen erfasst, was bereits durch die Übereinstimmung mit optischen Messverfahren belegt wurde. Dementsprechend werden auch beim Vergleich mit den theoretischen Daten optische, in der Bandstruktur senkrechte, Interbandübergänge berücksichtigt. Bei der Zuordnung der kritischen Punkte ist neben einer Übereinstimmung der Übergangsenergien die Erfüllung optischer Auswahlregeln, also die prinzipielle Existenz eines Bandübergangs, zu berücksichtigen. Weiterhin beeinflusst die kombinierte Zustandsdichte und der Verlauf der Energiebänder eines kritischen Punktes die Wahrscheinlichkeit und Energiebreite des Elektronenübergangs. Zum Vergleich wurden daher die kritischen Punkte herangezogen, die in /6.8/ zusammengefasst und als prägend für die optischen Materialeigenschaften bestimmt wurden.

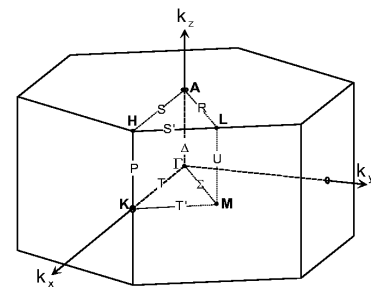
Die kritischen Punkte sind in der Darstellung der Bandstruktur von Bild 6.5 und der Tabelle 6.1 entsprechend den Übergängen der EELS-Daten von Bild 6.4 bezeichnet (E0-E6). Der Übergang $v_1 \rightarrow c_1$ bezeichnet in der Tabelle z.B. den Übergang vom höchsten Valenzband ins niedrigste Leitungsband usw. Die Energien der charakteristischen Peaks der EELS-Messungen, können den theoretisch berechneten Energien der kritischen Punkte zugeordnet werden. Ihre Energiewerte liegen im Rahmen der Zuverlässigkeit von Bandstrukturberechnungen in guter Übereinstimmung.

	kritischer Punkt	Energie theor. [eV]	Energie exp. [eV]
E0	$\Gamma: v1 \rightarrow c1$	3,42	3,4
E1	$U: v1 \rightarrow c1$	6,87	6,9
E2	$M: v1 \rightarrow c2$	7,65	8
	$L: v1,2 \rightarrow c1,2$	7,56	
E3	$L: v3 \rightarrow c1$	8,1	9,2
	$T: v1 \rightarrow c1$	9,19	
E4	$P: v1 \rightarrow v3$	9,58	10,4
	$K: v2 \rightarrow c1$	9,68	
E5	$A: v1 \rightarrow c3$	10,53	11,2 -
	$L: v3 \rightarrow c3$	11,05	
E6	$M: c4 \rightarrow c3$	11,75	11,8
	$\Gamma: v1 \rightarrow c5$	11,95	
E6	$T': v2 \rightarrow c5$	14,0	14
	$K: v2 \rightarrow c5$	14,38	
	$M: v1 \rightarrow c8$	14,54	

Tabelle 6.1 Vergleich zwischen den Energien der charakteristischen Peaks aus EELS-Messungen und kritischen Punkten der Bandstrukturberechnungen aus /6.8/



a)



b)

Bild 6.5 a) Berechnete Bandstruktur von hexagonalem GaN und b) Richtungen größter Symmetrie in der Brillouin-Zone /6.8/

6.2 Optische Charakterisierung von Heteroschichten

Agrund der hohen Ortsauflösung ermöglicht die low-loss EELS im RTEM bei der Anwendung an Querschnittsproben die Charakterisierung der optischen Eigenschaften innerhalb von Heterostrukturen. Damit können die Bandlückeneigenschaften oder die Permittivität einzelner Schichten innerhalb einer Heteroschichtfolge bestimmt werden. Im Unterschied dazu kann bei Reflektivitäts- bzw. Ellipsometriemessungen bereits bei der Charakterisierung einer homoepitaktischen Schicht eine Korrektur der Substrateinflüsse erforderlich sein [6.9].

Nachfolgend ist die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Schichten innerhalb einer InGaAlN-Heterostruktur demonstriert. Die hochfeine Elektronensonde des Feldemissions-RTEM kann hier zu Punktmessungen innerhalb der einzelnen Nano-Schichten positioniert werden.

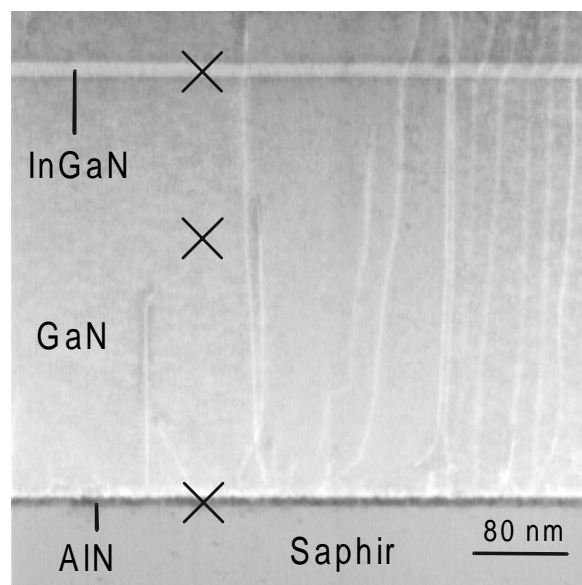


Bild 6.6 Z-Kontrastabbildung einer AlN/GaN/In_{0,12}Ga_{0,88}N/GaN-Heterostruktur. Die Messpunkte der low-loss EELS-Messungen sind markiert.

In Bild 6.7 sind die low-loss EEL-Spektren im Überblick gezeigt. Auf dieser Energieskalierung sind zwischen den Spektren der InGaN- bzw. GaN-Schicht zunächst nur geringe Unterschiede zu erkennen. Hingegen zeigt die Verlustfunktion der AlN-Schicht in diesem Energiebereich eine stark verschobene Plasmonenergie bei 21,2 eV. Im Gegensatz zu den anderen Spektren wird hier kein zweiter Peak innerhalb der Plasmonregion sichtbar. Aufgrund der fehlenden Besetzung der 3d-Elektronenzustände in AlN treten hier keine Einflüsse von 3d-Übergängen wie beim GaN auf.

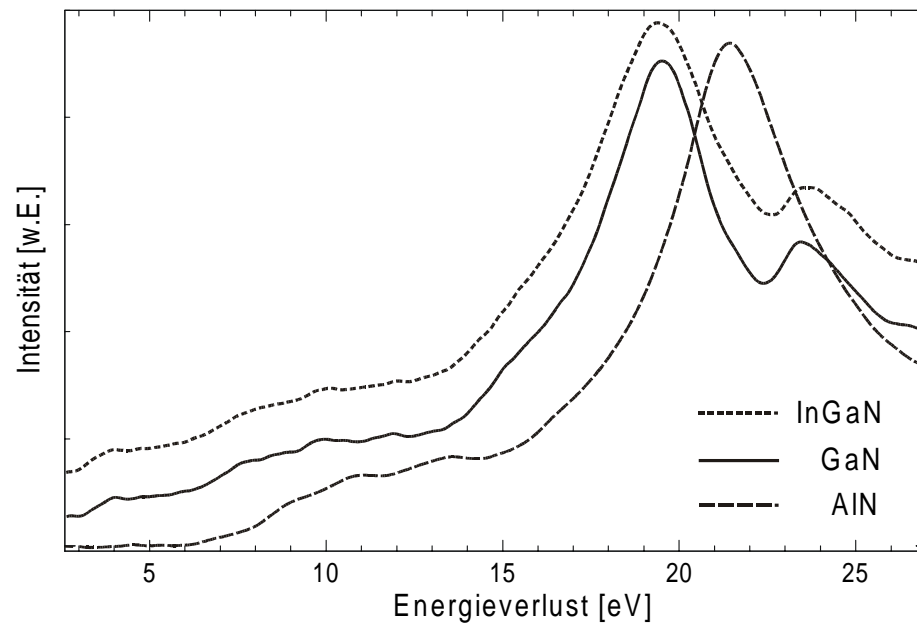


Bild 6.7 Low-loss EELS-Spektren der einzelnen Heteroschichten aus Bild 6.6

Die wesentlichen Materialunterschiede werden im Energiebereich der optischen Übergänge und der fundamentalen Bandlücke sichtbar, wie in Bild 6.8 dargestellt. Die Qualität der optimierten low-loss EELS-Methodik ermöglicht es hier die Bandabstandsenergien der einzelnen Schichten direkt aus den EEL-Spektren zu bestimmen. In der (10 nm) AlN-Schicht ist ein Ansteigen der Verlustfunktion bei 6,1 eV zu erkennen, was in guter Übereinstimmung dem erwarteten Bandabstand von AlN entspricht. Der Bandabstand der (15 nm) InGaN-Schicht erscheint gegenüber dem des GaN um 0,3 eV verringert. Diese Verschiebung

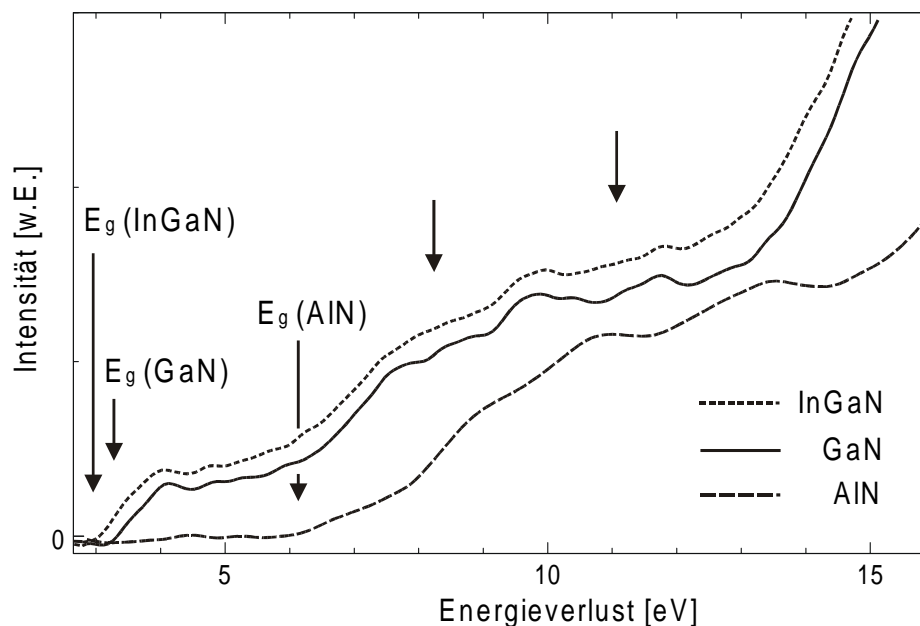


Bild 6.8 EEL-Spektren im Energiebereich der Bandlücken und Interbandübergänge. Unterschiede zwischen InGaN- und GaN-Schicht sind markiert.

entspricht der Bandabstandsverringering, die sich nach dem Vegardschen Gesetz für $\text{In}_{0,12}\text{Ga}_{0,88}\text{N}$ ergibt. Da weitere Charakteristika der Spektren in ihrer energetischen Lage, z.B. bei 7,0 9,3 oder 12 eV, wieder übereinstimmen, ist diese Verschiebung der Bandabstandsenergie nicht auf einen systematischen Fehler in Form eines Offsets zurückzuführen.

Im Bereich der optischen Übergänge, bei höheren Energien im Spektrum, verlaufen die Verlustfunktionen dann wieder nahezu gleich. Bei den Energien von 8 eV bzw. 11 eV jedoch weist das Spektrum von GaN Merkmale auf, die bei der InGaN-Schicht nicht zu erkennen sind. Eine deutlichere Beurteilung solcher spezifischer optischer Charakteristika ist anhand der Permittivitäten möglich.

Das nachfolgende Bild 6.9 zeigt Imaginär- bzw. Realteile der Permittivitäten, die aus den EEL-Spektren der einzelnen Schichten bestimmt wurden. Insbesondere der Vergleich der Imaginärteile der Permittivitäten von InGaN und GaN zeigt einerseits wiederum eine nahezu identische Übereinstimmung der Daten in den meisten Energiebereichen, andererseits aber

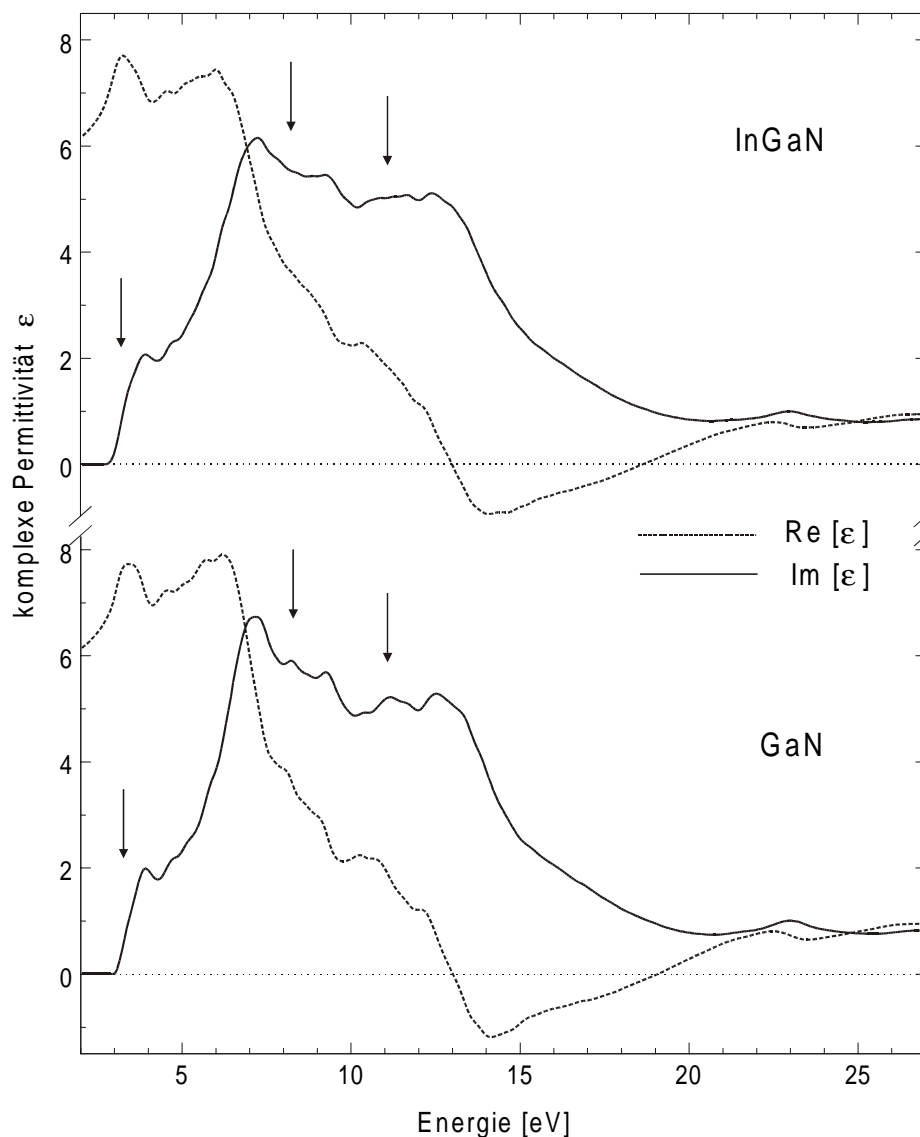


Bild 6.9 Komplexe Permittivität der InGaN bzw. GaN-Schichten

deutliche Unterschiede bei einzelnen Charakteristika im Bereich der optischen Übergänge, s. Markierungen in Bild 6.9. Wie bereits in den Verlustfunktionen zu erkennen, steigt auch hier der Imaginärteil der Permittivität, in Folge der Bandabstandsverringering der InGaN-Schicht, früher an und folgt einem flacheren, abknickenden Verlauf gegenüber dem GaN. Zwischen 4 und 7 eV ist der Verlauf der Permittivitäten dann wieder identisch. Bei 8 eV fehlt in der InGaN-Permittivität ein Peak, der beim GaN deutlich erkennbar ist. Dieser Elektronenübergang bzw. kritische Punkt, in Kapitel 6.1.4 mit E2 bezeichnet, existiert in der InGaN-Schicht offensichtlich nicht oder ist erheblich schwächer ausgeprägt. Der nachfolgende Übergang E3 bei 9 eV zeigt dagegen im InGaN wie im GaN wieder die gleiche Ausprägung. Weiterhin fehlt im Falle des InGaN der GaN Peak bei 11,3 eV. Im Bereich dieses Übergangs zeigt $\text{Im}[\epsilon]$ des InGaN einen flachen, plateauartigen Verlauf. Dieser weist auf eine deutlich geringere Übergangswahrscheinlichkeit oder eine größere Energiebreite dieses Interbandübergangs hin.

Die Permittivität der AlN-Schicht in Bild 6.10 zeigt im Vergleich zu den anderen Materialien erwartungsgemäß völlig eigene Charakteristika. Wie in der Verlustfunktion fehlt auch in der Permittivität der Einfluss von d-Bandübergängen bei 23 eV. Daneben weist der Verlauf des Imaginärteils der Permittivität relativ wenige charakteristische Peaks bei 7,2 8,8 11 und

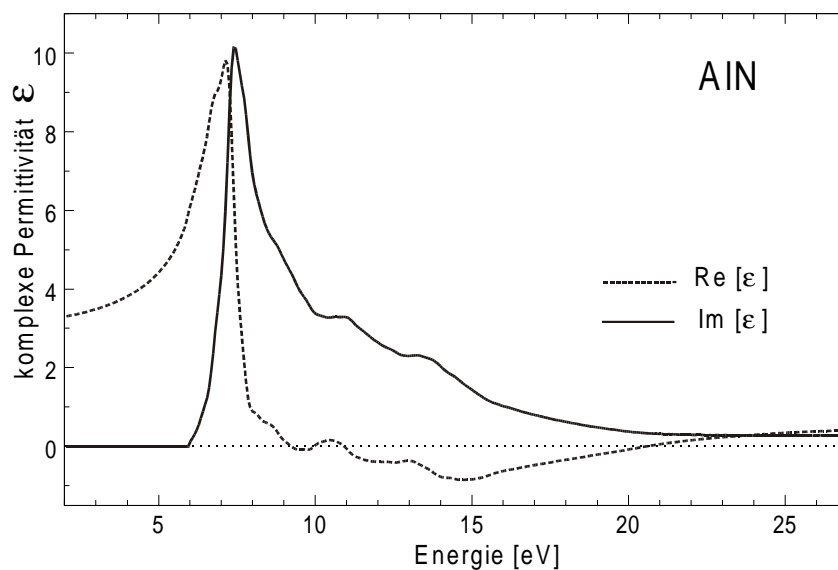


Bild 6.10 Permittivität der AlN-Schicht aus Bild 6.6

13,3 eV auf. Diese Daten zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit Reflektivitätsmessungen von /6.10/. Andererseits existieren optische Messungen mit auch voneinander stark abweichenden Resultaten /6.11, 6.12, 6.13/. Die Gründe dafür sind wohl messtechnischer Natur. Bei den optischen, oberflächenabhängigen Messungen besteht im Falle des AlN das Problem der Bildung sehr stabiler Oberflächenoxidationen. Diese lassen sich im Gegensatz zu denen an GaN z.B. thermisch kaum ohne ein Materialzerstörung entfernen /6.14/. Solche Einflüsse sind bei der volumenabhängigen RTEM/EELS-Methodik unerheblich.

6.3 Separationseffekte in InGaAlN-Schichten

Die große Gitterfehlpassung zwischen ternären Verbindungen InGaN/AlGaN bzw. GaN und die daraus resultierenden Verspannungen können zu störenden Effekten bei der Herstellung von Heterostrukturen führen. Eine Lösung dieses Problems liegt in der Verwendung quaternärer InGaAlN-Verbindungen. Diese erlauben durch Steuerung der Zusammensetzung prinzipiell eine unabhängige Einstellung von Bandlücke und Gitterkonstante. Allerdings stellen diese Verbindungshalbleiter erhebliche Herausforderungen an den Kristallzüchter, da die einzelnen Komponenten stark gegensätzliche Wachstumstemperaturen erfordern. Während für nennenswerte Indium-Einbauraten Temperaturen von 700-800°C nötig sind, wären für GaN und AlN hohe Wachstumstemperaturen von 1000°C und mehr wünschenswert. Entsprechend existieren zur Epitaxie des quaternären Materials bisher relativ wenige Arbeiten [1.7, 6.15].

Ebenso stellt dieses Material spezifische Anforderungen an die Charakterisierungsverfahren. So ist eine Kompositionsbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie alleine nicht möglich. Zusätzlich müssen hier Lumineszenzmessungen herangezogen werden, stets unter der Voraussetzung, dass der Zusammenhang zwischen Bandlücke und Komposition (Bowlingparameter) für dieses Material mit ausreichender Genauigkeit bekannt ist. Weiterhin sind diese nichtorts aufgelösten Messtechniken primär an homogenen Materialbereichen aussagekräftig, wovon bei diesem schwierigen Materialsystem zum gegenwärtigen Stand kaum ausgegangen werden kann. Die abbildenden und analytischen RTEM-Verfahren, insbesondere die neuen Möglichkeiten der low-loss EELS, ermöglichen eine orts aufgelöste unabhängige Bestimmung der unterschiedlichsten Materialparameter.

6.3.1 Chemische Charakterisierung

In Bild 6.11 ist die Hellfeldabbildung einer InGaAlN-Schicht auf GaN-Puffer gezeigt. Man erkennt, dass die quaternäre Schicht keine geschlossene Oberfläche aufweist, da es nach einem Schichtwachstum von etwa 50 nm zur Ausbildung von V-Defekten kommt. Wie bei den ternären InGaN-Schichten ist auch hier die Entstehung der V-Defekte an Durchstoßungsversetzungen (TD) gebunden.

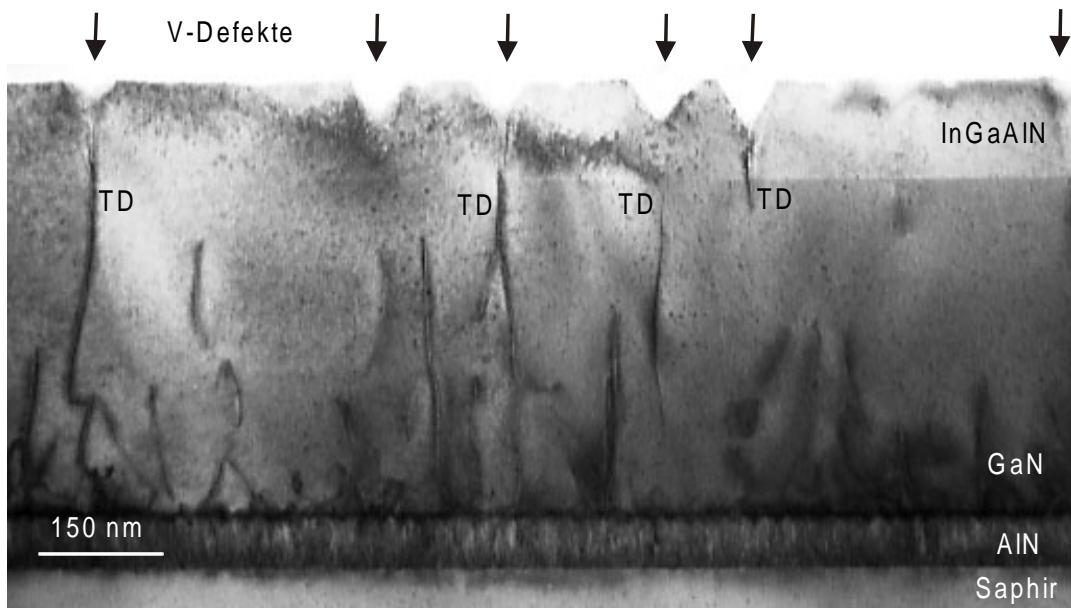


Bild 6.11 Hellfeldabbildung einer AlN/GaN/InGaAlN-Heterostruktur. In der quaternären Schicht entstehen an Durchstoßungsversetzungen (TD) V-Defekte.

In Ergänzung zu diesen strukturellen Defekten werden in der nachfolgend gezeigten Z-Kontrastabbildung zusätzlich chemische Inhomogenitäten innerhalb der InGaAlN-Schicht sichtbar. Insbesondere bei stärkeren Vergrößerungen sind unterhalb der V-Defekte dunklere, ebenfalls V-förmige Materialbereiche zu erkennen. Sie repräsentieren Bereiche in denen die Konzentration leichter Elemente (Al) erhöht ist bzw. ein Mangel an schwereren Elementen (In, Ga) vorliegt. Die Existenz dieser Materialseparationen ist in den zugehörigen Hellfeldabbildungen nicht ersichtlich und wird erst durch Anwendung der Z-Kontrasttechnik

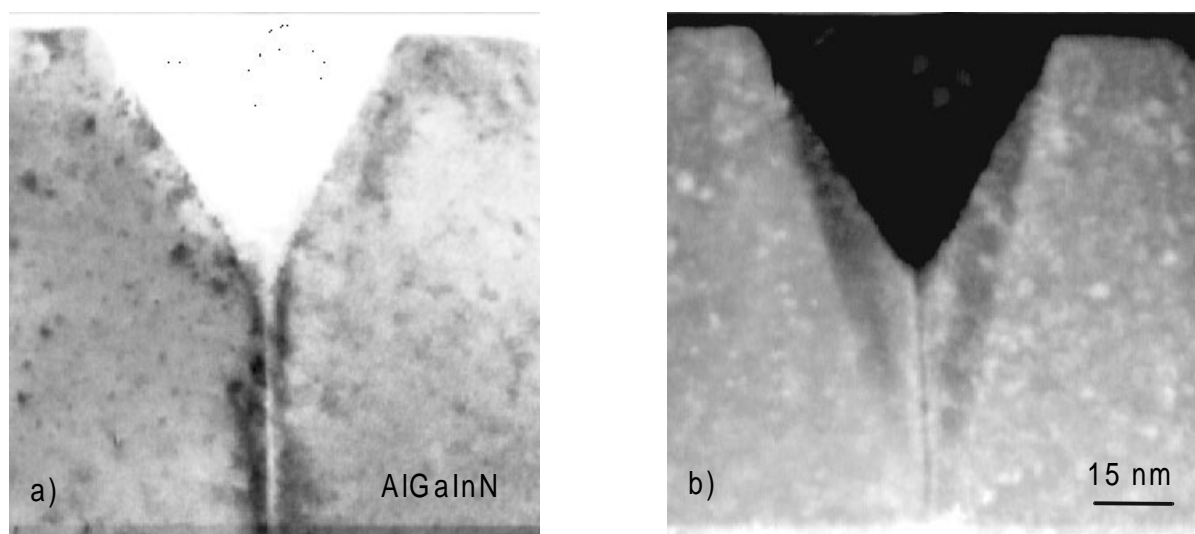


Bild 6.12 a) Hellfeldabbildung und b) Z-Kontrastabbildung eines V-Defektes in der InGaAlN-Schicht. In der Z-Kontrastabbildung werden chemische Separationen unterhalb des V-Defektes sichtbar.

deutlich. Weiterhin zeigt die Z-Kontrastabbildung, dass die dunklen Bereiche unterhalb des V-Defektes bereits an der Grenzfläche zwischen GaN-Puffer und Schicht entstehen. Das V-Defekt behaftete Wachstum setzt also direkt zu Beginn des Schichtwachstums ein und nicht erst ab der Hälfte der Schichtdicke, wie es die strukturellen Informationen der Hellfeldabbildung vermuten lassen.

Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung innerhalb dieser separierten Bereiche wurden orts aufgelöste core-loss EELS-Messungen durchgeführt. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen erfolgte anhand der Ionisationskantenintensitäten der Al-L- bzw. Ga-L-Ionisationskante bei vergleichenden Messungen in V-Defekten, ungestörten InGaAlN-Schichtbereichen und GaN-Puffer. Die Konzentrationsunterschiede der Elemente Al und Ga werden durch die EEL-Spektren von V-Defekten und defektfreier Schicht in Bild 6.13 verdeutlicht. Danach erhöht sich die Al-Konzentration am V-

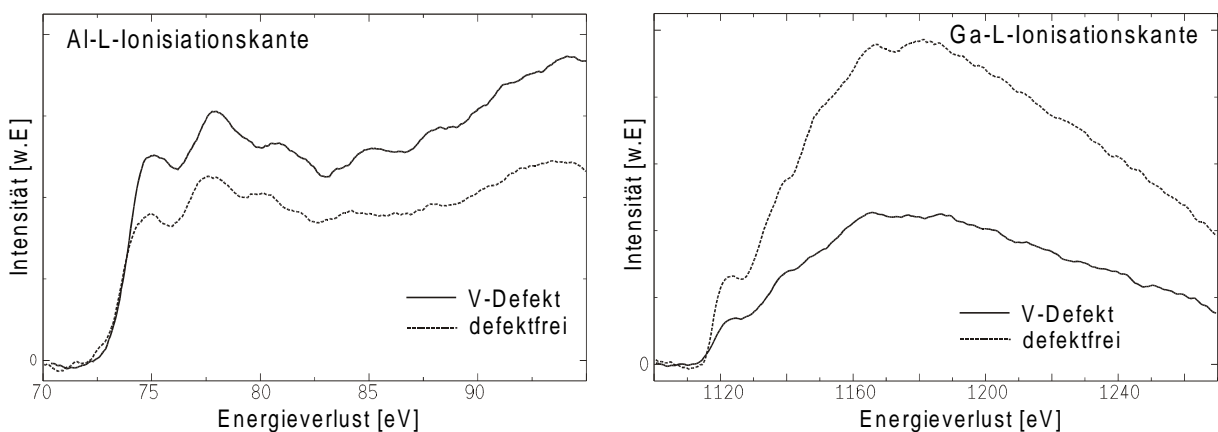


Bild 6.13 Core-loss EEL-Spektren der orts aufgelösten chemischen Analyse von V-Defekt und defektfreiem Bereich der InGaAlN-Schicht

Defekt um das 1,4-fache, während der Ga-Anteil um den Faktor 0,46 abnimmt. Insgesamt ergaben sich die chemischen Zusammensetzungen zu $\text{In}_{0,19}\text{Ga}_{0,25}\text{Al}_{0,56}\text{N}$ am V-Defekt und $\text{In}_{0,06}\text{Ga}_{0,54}\text{Al}_{0,40}\text{N}$ in den defektfreien Bereichen der quaternären Schicht.

6.3.2 Optische Charakterisierung

Neben der strukturellen und chemischen Charakterisierung wurden die optischen Eigenschaften dieser Schichtstruktur mit low-loss EELS untersucht, da Ergebnisse optischer Kathodolumineszenz (KL)-Messungen unklare Resultate lieferten. Die oben beschriebenen analytischen RTEM-Ergebnisse lassen bereits vermuten, dass mit den chemischen Separationen auch uneinheitliche optische Eigenschaften verbunden sind. Die im Folgenden gezeigten low-loss EELS-Messungen dienten der Bestimmung der lokalen Bandabstände am V-Defekt im Vergleich zur übrigen defektfreien Schicht.

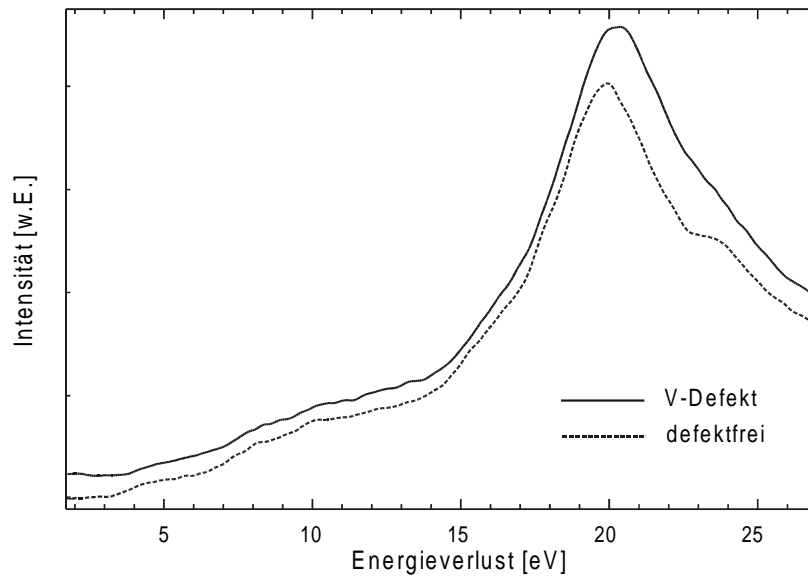


Bild 6.14 Low-loss EEL-Spektren von V-Defekt und defektfreiem Schichtbereich

Die Gesamtansicht des low-loss Bereiches in Bild 6.14 zeigt zunächst Unterschiede in der Plasmonregion der beiden Spektren. Im EEL-Spektrum des V-Defektes sind die Einflüsse der Ga-3d-Übergänge bei 23 eV kaum zu erkennen, sowie eine Erhöhung der Energie des Plasmonpeaks um 0,5 eV zu beobachten. Beide Effekte werden durch die Al-Zunahme und Ga-Abnahme am V-Defekt hervorgerufen und belegen den Einfluss der chemischen Änderungen auf den low-loss Bereich des EEL-Spektrums.

Unterschiede in den Bandabständen zwischen den untersuchten Materialbereichen werden im Ausschnitt des low-loss EEL-Spektrums in Bild 6.15 deutlich. Das Ansteigen der Verlustfunktion und damit die Anregung erster Bandübergänge ist am V-Defekt bei 3,8 eV zu beobachten, während der Bandabstand im Spektrum der übrigen Schicht bei 3,2 eV

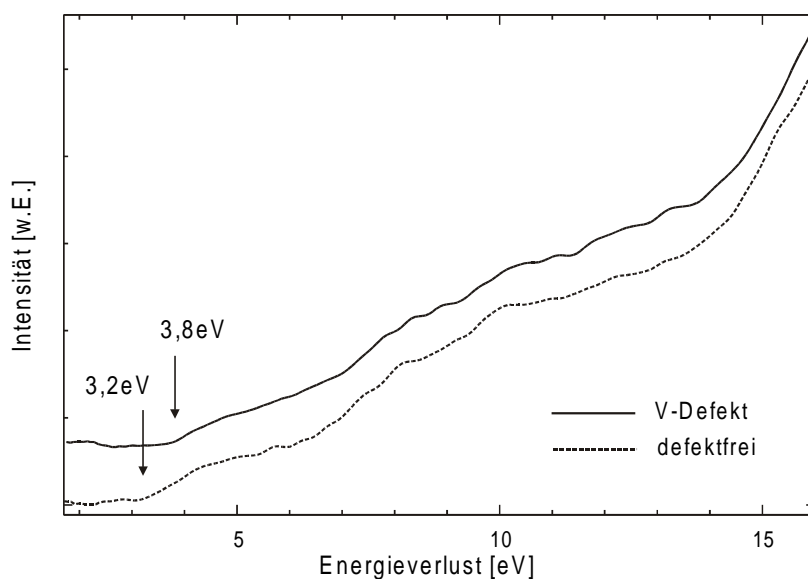


Bild 6.15 Bandlückenbereich der low-loss EEL-Spektren von V-Defekt und defektfreiem Schichtbereich

erscheint. Unterschiede bei einigen Energien im weiteren Verlauf der Verlustfunktionen deuten auf weitere Abweichungen in der elektronischen Struktur beider Materialien hin und sollen im Spektrum der Permittivität eingehender betrachtet werden.

In Bild 6.16 sind jeweils die Imaginär- bzw. Realteile der Permittivität von V-Defekt und defektfreier Schicht zusammen aufgetragen. Im detaillierten Verlauf der Imaginärteile werden zahlreiche Unterschiede in der elektronischen Struktur der beiden Materialbereiche sichtbar. Einige Interbandübergänge, die im defektfreien Material erkennbar sind, fehlen im $\text{Im}[\epsilon]$ -Verlauf des V-Defekts oder sind erheblich schwächer ausgeprägt. Einige Beispiele dazu sind in Bild 6.16 mit A, B, C markiert. Umgekehrt tritt bei G auch ein zusätzlicher kritischer Punkt im V-Defekt auf. Weiterhin treten einige Übergänge mit verschobener Energie in den Kurven auf, wie z.B. bei E, während viele andere Charakteristika in ihrer energetischen Lage

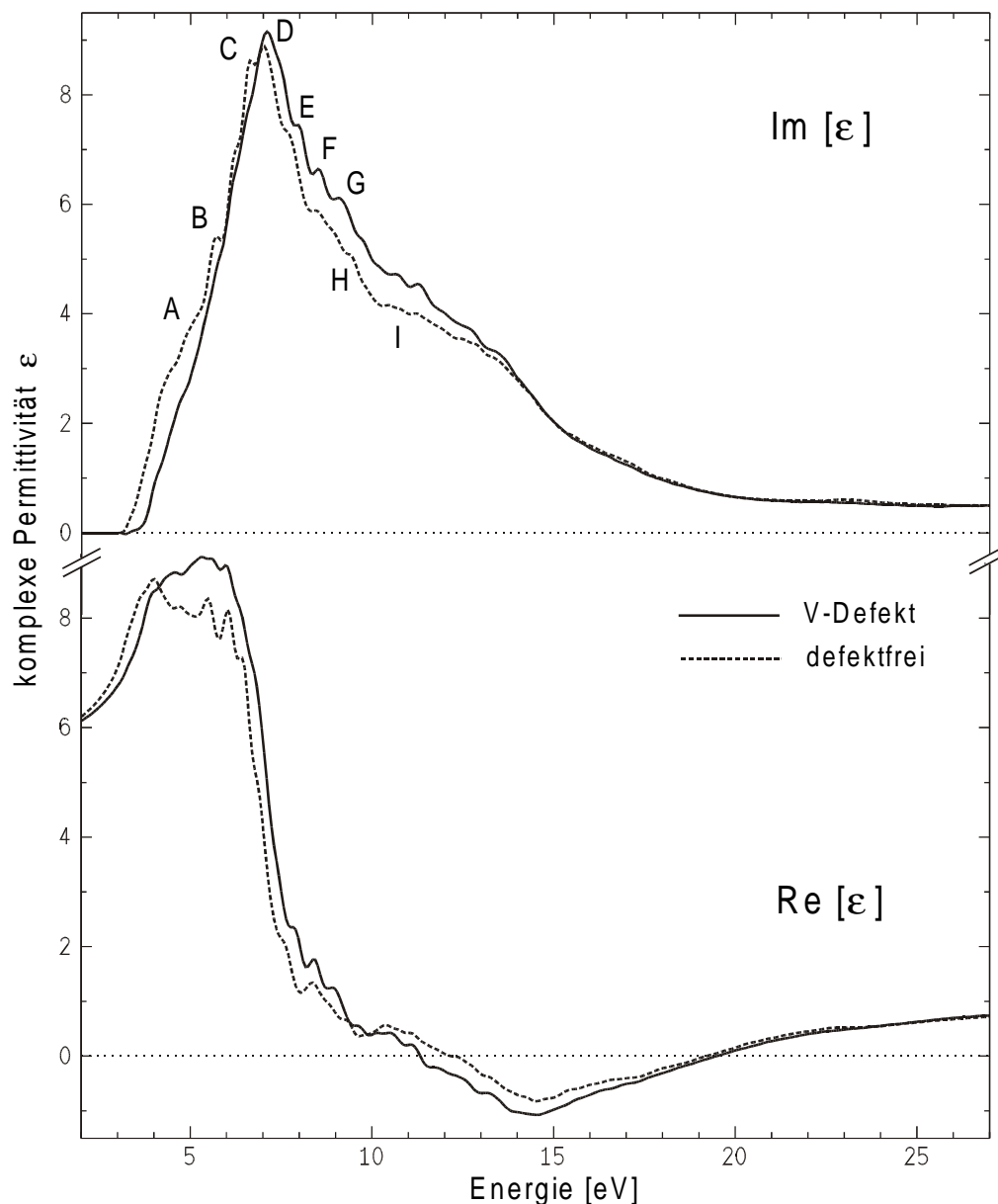


Bild 6.16 Permittivität von V-Defekt und defektfreiem Schichtbereich

übereinstimmen, s. Markierungen D, F, I.

Zur vergleichenden Betrachtung kann auch ein Cole-Cole Diagramm herangezogen werden, wie in Bild 6.17. Dabei ist zu beachten, dass der Verlauf der Energie (gegen den Uhrzeigersinn) keiner festen Skalierung folgt. Eine Verschiebung in der Energielage eines Übergangs ist dadurch nicht direkt von einer Änderung der Beträge von Real- bzw. Imaginärteil der Permittivität zu unterscheiden, s. Markierungen E und F. Andererseits bietet diese Darstellung ein gutes Kriterium für die Existenz eines kritischen Punktes und seine Ausprägung. Die oben beschriebenen Unterschiede in der elektronischen Struktur werden hier schnell deutlich, s. Pfeilmarkierungen.

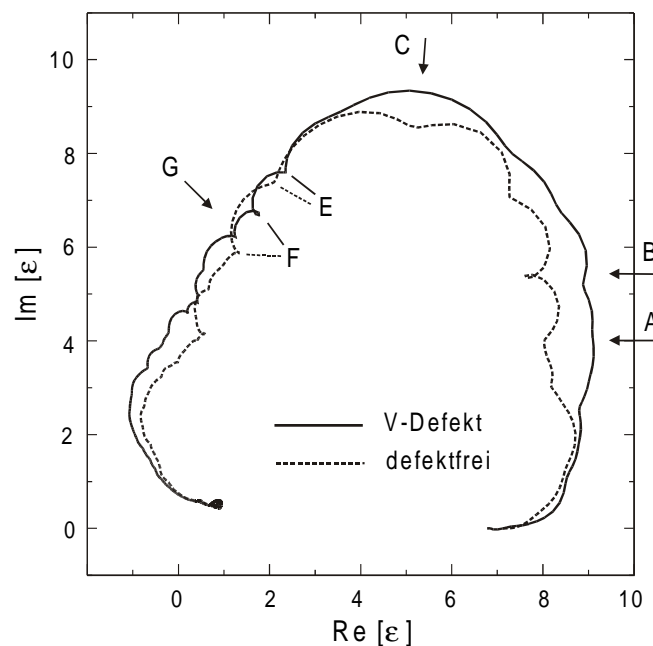


Bild 6.17 Cole-Cole Diagramm der Permittivitäten aus Bild 6.16

Abschließend sollen die optischen EELS-Messungen an der quaternären InGaAlN-Schicht mit KI-Messungen verglichen werden. Diese nichtorts aufgelösten KI-Messungen an massiven Proben zeigten Resultate, die zunächst nicht eindeutig interpretiert werden konnten. In Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls, also der Eindringtiefe in die Probe, zeigte sich Bandkantenlumineszenz bei drei unterschiedlichen Energien, s. Bild 6.18 /6.16/. Der mittlere Emissionspeak bei 3,4 eV nimmt mit zunehmender Eindringtiefe zu und konnte daher zwanglos der GaN-Pufferschicht zugeordnet werden. Die Ursache der beiden anderen Peaks, deren Intensität sich gegenläufig mit der Eindringtiefe ändert, konnte aus diesen Messungen jedoch nicht abgeleitet werden.

Die Energien dieser Peaks stimmen hingegen mit den Bandabstandsenergien der EELS-Messungen überein. Diese ortsaufgelösten Messungen an Querschnittsproben zeigen, dass

die Energie des KL-Peaks bei 3,8 eV mit den low-loss EELS-Messungen im Bereich des V-Defekts übereinstimmt. Die chemisch separierten Bereiche unterhalb des V-Defektes, s. Bild 6.12 b), verursachen daher die Lumineszenz des ersten Peaks der KL-Spektren. Dadurch wird auch dessen Intensitätsabnahme mit zunehmender Eindringtiefe erklärbar. Diese separierten Materialbereiche nehmen aufgrund ihrer V-förmigen Geometrie mit zunehmender Schichttiefe weniger Volumen ein, wodurch die Intensität ihrer Bandkantenlumineszenz abnimmt. Dementsprechend nimmt die Intensität des dritten KL-Peaks bei 3,2 eV mit der Eindringtiefe zu. Denn er entspricht der Lumineszenz innerhalb der quaternären Schicht. Diese Zuordnung wird durch die Übereinstimmung mit Bandabstandsenergie der lokalen EELS-Messung ermöglicht.

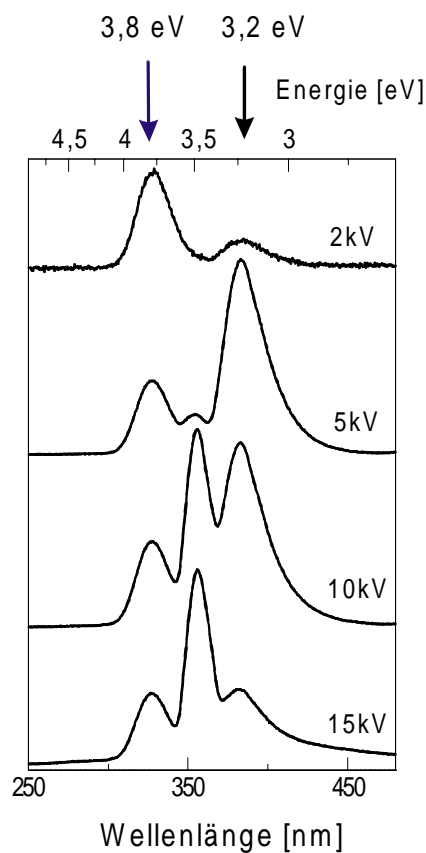


Bild 6.18 Tiefenabhängige KL-Messungen an einer massiven Probe der Heterostruktur von Bild 6.11 /6.16/

Durch diesen Vergleich mit KL-Daten werden die Ergebnisse der low-loss EELS-Messungen einerseits bestätigt. Andererseits verdeutlicht der Vergleich die Aussagekraft der ortsaufgelösten EELS-Messungen, insbesondere in Verbindung mit weiteren analytischen Informationen zu chemischen und strukturellen Materialeigenschaften.

6.4 Untersuchung ausgedehnter Defekte in GaN

Der offensichtlich geringe Einfluss struktureller Defekte auf die optischen Eigenschaften von Gruppe-III-Nitriden ist trotz erster experimenteller und theoretischer Arbeiten im Wesentlichen ungeklärt. Ergebnisse orts aufgelöster KL-Messungen deuten darauf hin, dass die Bandkantenlumineszenz in Bereichen mit erhöhter Defektdichte, insbesondere zwischen Kristalliten, unterdrückt wird. Diese Bereiche sind typischerweise durch zahlreiche Durchstoßungsversetzungen geprägt [3.29]. Aufgrund der begrenzten Ortsauflösung dieser Messungen ist jedoch eine eindeutige Korrelation mit individuellen Defekten, deren laterale Dimension im Nanometerbereich liegt, nicht möglich [6.17, 3.11]. Einige Autoren formulieren dementsprechend die Frage, ob die Ursache für diese Beobachtungen in der Struktur der Defekte selbst liegt, oder durch andere Mechanismen im Umfeld dieser Defekte bedingt ist [6.18].

Die optimierten Methoden der orts aufgelösten low-loss EELS lassen grundsätzlich einen Zugang zu diesen Fragestellungen erwarten. Exemplarisch wurden daher in dieser Arbeit die Möglichkeiten dieser Messtechnik zur optischen Charakterisierung individueller Defekte an einigen Defektstrukturen in GaN erprobt. Die low-loss EEL-Spektren sowie die entsprechenden Permittivitäten einiger Messungen an unterschiedlichen Defekten im Vergleich zu defektfreiem GaN sind in Bild 6.19 bzw. 6.20 dargestellt.

Die orts aufgelösten Punktmessungen innerhalb von Durchstoßungsversetzungen (TD) in verschiedenen GaN-Schichten ergaben keine reproduzierbaren, systematischen Unterschiede zu den Messungen in defektfreiem Material. Wie in den exemplarisch gezeigten Daten waren im Energiebereich der Bandlücke keine Charakteristika, die auf Störstellenniveaus innerhalb der Bandlücken hinweisen, festzustellen. Genauso werden im weiteren Verlauf der Spektren und der Permittivität keine besonderen Charakteristika deutlich. Die Existenz und Lage der charakteristischen Peaks im Imaginärteil der Permittivität von Durchstoßungsversetzung und defektfreiem GaN stimmen überein. Lediglich in den Beträgen der Permittivitäten lassen sich geringe Unterschiede feststellen, welche aber keine Hinweise auf eine deutlich geänderte Bandstruktur geben.

Einerseits ist dieses Ergebnis überraschend, da die Bedeutungslosigkeit solch massiver struktureller Defekte auf die Bandstruktur grundsätzlich nicht zu erwarten ist. Andererseits entspricht dieses Resultat der generellen Verwunderung über die effiziente Funktionstüchtigkeit von Nitrid-Bauelementen trotz extrem hoher Dichte der unvermeidlichen Durchstoßungsdefekte [3.23, 3.2].

In Bezug auf die erwähnten Ergebnisse ortsaufgelöster KL-Messungen mit geringerer Ortsauflösung legen die EELS-Resultate die Schlussfolgerung nahe, dass nicht allein die kristalline Struktur von Durchstoßungsversetzungen Ursache für die verminderte Lumineszenz in Bereichen mit hoher TD-Defektdichte ist. Dazu werden auch andere ursächliche Modelle diskutiert, bei denen Punktdefekte in Form von Ga- bzw. N-Fehlstellen in der Umgebung von TD unbeabsichtigte Zustände in der Bandlücke verursachen /6.19, 6.20, 6.21/. Derartige Punktdefekte wären generell mit einem (R)TEM nicht abzubilden /2.13/. Daher ist zunächst eine gezielte analytische Messung an Punktdefekten nicht möglich. Ein Einfluss von Punktdefekten auf das EELS-Signal in Folge inelastischer Streuung erscheint dagegen prinzipiell denkbar. Dies würde jedoch eine erhebliche Konzentration solcher Punktdefekte innerhalb des von der Elektronensonde erfassten Probenbereichs voraussetzen. So ist beispielsweise der Nachweis von Dotierstoffen (0,1% Si bzw. C) in InGaAs-Schichten mittels core-loss EELS nicht gelungen /6.22/. Eine Erfassung der vermuteten Punktdefekte im low-loss EELS-Signal erscheint somit nicht realistisch.

Die gezeigten EELS-Messungen an TDs legen dennoch den Schluss nahe, die oben erwähnten Inhomogenitäten in KL-Messungen mit Wechselwirkungen an Punktdefekten in der Umgebung von TD in Verbindung zu bringen.

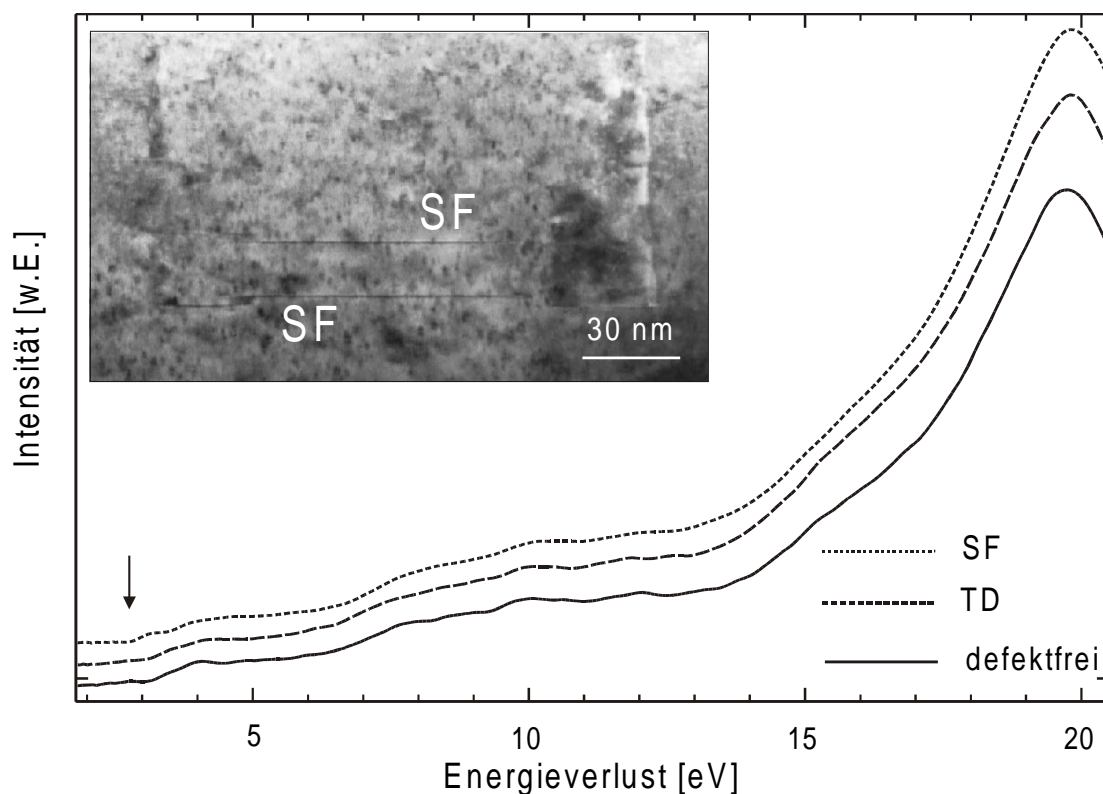


Bild 6.19 RTEM-Hellfeldabbildung und low-loss EELS-Spektren von Stapelfehlern (SF), Durchstoßungsversetzungen (TD) und defektfreiem GaN

Im Gegensatz zu den Messungen an Durchstoßungsversetzungen ergab die low-loss Charakterisierung von Stapelfehlern (SF) eindeutige Hinweise auf Veränderungen der optischen Eigenschaften. Zunächst ist in der entsprechenden Verlustfunktion in Bild 6.19 ein erstes Ansteigen der Verlustfunktion bereits bei einer Energie von 2,7 eV zu erkennen. Im Gegensatz zum defektfreien GaN finden daher am Stapelfehler Interbandübergänge statt, an denen Zustände innerhalb der Bandlücke von GaN beteiligt sind. Darüber hinaus werden im Verlauf der Permittivität dieser Messungen weitere Unterschiede in der Bandstruktur deutlich. Neben dem Einsetzen von Interbandübergängen bei 2,7 eV, erscheint im Imaginärteil der Permittivität der eigentlich fundamentale Bandübergang bei 3,4 eV deutlich weniger ausgeprägt, als im defektfreien Material. Weiterhin ist der charakteristische Peak des defektfreien GaN bei 8 eV nicht in der Kurve des Stapelfehlers zu erkennen.

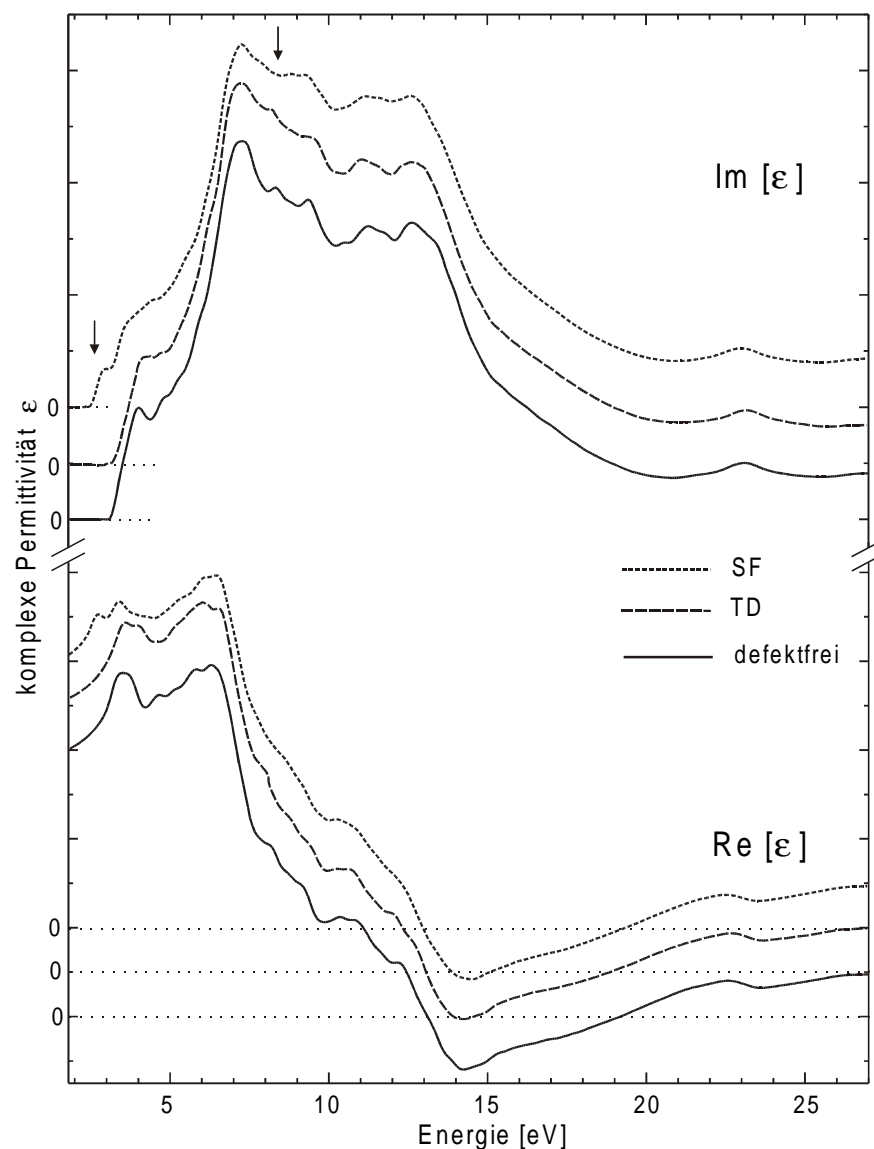


Bild 6.20 Permittivitäten der low-loss EELS-Spektren von Stapelfehlern (SF), Durchstoßungsversetzungen (TD) und defektfreiem GaN

Stapelfehler zeigen somit, im Unterschied zu Durchstoßungsversetzungen, im Vergleich zu defektfreiem Material eine modifizierte Bandstruktur mit Defektzuständen innerhalb der Bandlücke.

Insgesamt konnte durch diese Messungen das Potenzial der orts aufgelösten low-loss EELS zur gezielten Charakterisierung individueller Defekte demonstriert werden. Diese Messtechnik eröffnet einen experimentellen Zugang zu einem tieferen Verständnis der Auswirkungen struktureller Defekte in Gruppe-III-Nitriden. Weitere systematische Untersuchungen sollten hierzu mit energetisch höher aufgelösten optischen Messungen an identischen Proben korreliert werden, um eine lückenlose Verzahnung von nanoskopischen strukturellen und optischen Eigenschaften mit den makroskopischen optischen Eigenschaften zu erzielen.

Zusammenfassung von Kapitel 6:

Die im Rahmen dieser Arbeit optimierten Methoden der low-loss EELS wurden erfolgreich zur orts aufgelösten Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen eingesetzt.

Die Bandabstandseigenschaften und Permittivität von GaN konnten aus low-loss EELS-Messungen bestimmt werden. Die erzielten Daten weisen eine Energieauflösung und Zuverlässigkeit auf, wie sie bisher mit orts aufgelösten EELS-Messungen nicht erzielt wurde. Ihre Aussagekraft hinsichtlich Bandabstand und elektronischer Struktur dieses Materials wurden durch Vergleiche mit Synchrotronmessungen und theoretischen Bandstrukturberechnungen belegt.

Die hohe Ortsauflösung der EELS wurde genutzt um die optischen Eigenschaften innerhalb einzelner dünner Schichten von InGa_N-Heterostrukturen zu bestimmen. Die detaillierten optischen Eigenschaften der individuellen Schichten konnten mit höchster Ortsauflösung eindeutig bestimmt werden, wie es mit keinem anderen Charakterisierungsverfahren möglich wäre.

In quaternären InGaAlN-Schichten konnte die orts aufgelöste EELS entscheidend zum Verständnis des uneinheitlichen optischen Emissionsverhaltens beitragen. Durch low-loss EELS in Verbindung mit anderen analytischen RTEM-Verfahren konnten eindeutig chemische Separation im Nanometerbereich als Ursache für zusätzliche Emissionslinien nachgewiesen werden.

Die Anwendung der low-loss EELS zur Charakterisierung ausgedehnter Defekte in GaN erbrachte erste Hinweise hinsichtlich ihres Einflusses auf die optischen Eigenschaften. Danach zeigten Messungen an Durchstoßungsversetzungen keine deutlich geänderte Bandstruktur, während diese an Stapelfehlern Hinweise für eine modifizierte Bandstruktur mit Defektzuständen innerhalb der Bandlücke ergaben.

7 **Ausblick**

Die analytischen Methoden des bestehenden RTEM haben sich bei der Analyse nanoskopischer Materialeigenschaften der Gruppe-III-Nitride bewährt. Hinsichtlich einer Leistungssteigerung der angewendeten Messverfahren, sowie ihrer Ergänzung durch weitere analytische RTEM-Verfahren ergeben sich verschiedene Perspektiven.

- Eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung auf 300 kV sollte die Ortsauflösung auf ca. 0,13 nm steigern und somit Hochauflösungsabbildungen von Gruppe-III-Nitriden im RTEM ermöglichen, wie es bereits demonstriert wurde /7.1/. Durch Hochauflösungs-Z-Kontrastabbildungen ist vor allem ein Informationsgewinn bei der Untersuchung chemischer Fluktuationen, insbesondere an Indium-haltigen Quantenfilmen und deren Grenzflächen, zu erwarten. Allerdings ist dabei die erhöhte Gefahr von Probenbeschädigungen aufgrund der höheren Elektronenenergie zu berücksichtigen. Vor allem bei analytischen Punktmessungen könnte dies nachteilig sein und den Gewinn an Ortsauflösung nicht immer rechtfertigen.
- Bei der quantitativen chemischen Analyse Indium-haltiger Nitrid-Schichten bietet die Implementierung eines energiedispersiven Röntgendetektors (EDX) eine Ergänzung zur bestehenden core-loss EELS-Messtechnik. Bei leicht geringerer Ortsauflösung bietet diese Technik an schweren Elementen ($Z > 35$) eine größere Nachweisempfindlichkeit und stellt bei der chemischen Analyse eine komplementäre Ergänzung zu EELS dar.
- Eine weitere Steigerung der Energieauflösung der EELS würde eine bessere Untersuchung von Halbleitern mit kleineren Bandabständen ermöglichen. Dies ist jedoch nicht durch weitere Modifikationen der Spektrometer/Detektor-Einheit zu erreichen, sondern erfordert eine grundsätzliche Optimierung des Elektronen-Primärstrahls bzw. der Elektronenquelle. Derzeit gibt es Entwicklungen, die durch den zusätzlichen Einsatz eines Monochromators im 200 keV-TEM die natürliche Energiebreite der kalten Feldemissions-Elektronenquelle auf 0,2 eV optimieren sollen. Gegenwärtig wird an der Realisierung von simulierten Designvorgaben /7.2/ gearbeitet.
- Hinsichtlich der Datenauswertung im low-loss Bereich ist alternativ oder in Ergänzung zur Auswertung zahlreicher Spektren der Einsatz neuester Datenanalyseverfahren zu erwägen. Zur Zeit wird der Einsatz von Maximum-Entropie-Verfahren zur Auswertung von core-loss Spektren erprobt. Diese Verfahren wurden bisher bei der Steigerung des

Informationsgehalts von Abbildungen angewendet /7.3/. Diese Algorithmen sind zur Anwendung an den eindimensionalen Datensätzen der EELS-Spektren zu modifizieren. Erste Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Aussagekraft von Ionisationskanten bei eingeschränktem SNR optimiert werden kann /7.4/. Es ist zu prüfen, in wie weit der Einsatz dieser modifizierten, kommerziell bisher nicht verfügbaren Programme auch im low-loss Energiebereich möglich ist und die Resultate der low-loss EELS optimieren oder die Auswerteverfahren vereinfachen kann.

8 Zusammenfassung

Das Materialsystem der Gruppe-III-Nitride (In,Ga,Al-N) bietet ein großes Potenzial zur Entwicklung neuer optoelektronischer Bauelemente für zahlreiche Anwendungen in der Informations- und Kommunikationstechnik. Derartige Bauelemente werden auf der Basis von Heteroschichten mit Strukturgrößen im Nanometerbereich hergestellt. Bei der Entwicklung dieser Schichtfolgen sind zur Überprüfung der hergestellten Strukturen und der Optimierung des Wachstumsprozesses Charakterisierungsverfahren erforderlich, die bei entsprechender Ortsauflösung Informationen über physikalische und chemische Materialeigenschaften liefern. Der Einsatz der Elektronenmikroskopie war dazu bisher primär auf die konventionelle TEM zur Abbildung der strukturellen Eigenschaften von Gruppe-III-Nitriden beschränkt. Zur Charakterisierung ihrer optischen Eigenschaften wurden hingegen Messtechniken mit geringer oder keiner Ortsauflösung angewendet.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die analytischen Techniken des Raster-Transmissions-elektronenmikroskops (RTEM) zur ortsaufgelösten Charakterisierung von Gruppe-III-Nitrid-Heteroschichten einzusetzen und zu erweitern, um neue Charakterisierungsmöglichkeiten aufzuzeigen und zur Optimierung des Herstellungsprozesses beizutragen.

Die Methoden der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) wurden grundlegend modifiziert und erweitert, um die EELS über eine chemische Charakterisierung hinaus zur ortsaufgelösten Analyse optischer Eigenschaften nutzbar zu machen. Zur Erfüllung der notwendigen messtechnischen Anforderungen, insbesondere einer hohen Energieauflösung, wurde eine neue nichtkommerzielle EELS-Detektionseinheit aufgebaut. Dabei wurde die UHV-Anordnung des bestehenden RTEMs modifiziert und durch neue elektronenoptische bzw. lichteptische Linsensysteme sowie unterschiedliche Detektoren ergänzt. Zur Erzielung der angestrebten Leistungsdaten waren die Betriebsparameter der einzelnen Komponenten aufeinander abzustimmen. Die Bestimmung optischer Eigenschaften mittels EELS erfordert Messdaten aus dem low-loss Bereich der EELS (< 50 eV), die über eine gute Signalstatistik verfügen und möglichst frei von apparativen Einflüssen sind. Daher wurden Methoden zur Datenauswertung erarbeitet, die das Transmissionsverhalten der lichteptischen Linsen korrigieren, die Signalstatistik durch die Verarbeitung zahlreicher Spektren entscheidend verbessern, sowie die unvermeidbaren instrumentellen Einflüsse des zero-loss Peaks mit hoher Effektivität entfernen. Aufgrund der durchgeführten Verbesserungen weist die EELS folgende Leistungsmerkmale auf:

- Die Energieauflösung der EELS wurde auf 0,35 eV verbessert. Dies ist Voraussetzung für die Bestimmung optischer Daten.
- Die Dispersion, Stabilität, Reproduzierbarkeit, Flexibilität und Handhabbarkeit der EELS wurden auf einen Stand gebracht, der eine effektive Erfassung von low-loss EELS-Daten ermöglicht.
- Optimierte Methoden der Datenauswertung erlauben es die materialspezifischen, für die optische Charakterisierung entscheidenden Daten, aus den low-loss Spektren zu extrahieren
- Die Energien des fundamentalen Bandabstandes können aus den low-loss EEL-Spektren bestimmt werden.
- Bei der Bestimmung optischer Daten mittels low-loss EELS wurde eine Ortsauflösung von 5 nm erzielt.

Die Bestimmung von Bandabständen aus low-loss EEL-Spektren wurde an Materialien mit Bandabständen zwischen 1,4 eV und 9 eV demonstriert, wodurch der Energiebereich der Gruppe-III-Nitride abgedeckt wird.

Durch Anwendung numerischer Kramers-Kronig Transformationen kann aus den low-loss EEL-Spektren die frequenzabhängige Permittivität bestimmt werden. Dadurch lassen sich optische Parameter wie Brechungsindex, Absorption oder Reflektivität mit sehr hoher Ortsauflösung bestimmen.

Die Kombination der verschiedenen RTE-M-Analysetechniken wurde zur umfassenden Charakterisierung von Gruppe-III-Nitrid-Heteroschichten eingesetzt. Der Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der Untersuchung von MOVPE gewachsenen Nano-Schichten für optische Bauelemente, wobei insbesondere Ordnungszahlkontrastabbildungen, Elektronenergieverlust-Spektroskopie sowie Elektronenbeugung mit konvergenter Sonde (CBED) zur technologiebegleitenden Charakterisierung genutzt wurden.

Für die Herstellung optischer Bauelemente, die im spektralen Bereich des sichtbaren Lichtes arbeiten, sind InGaN-Quantentrogstrukturen erforderlich. Die spezifischen Materialeigenschaften und Wachstumsbedingungen von InN führen oftmals zu Materialdegradationen innerhalb von GaN/InGaN/GaN-Heteroschichten.

Einzel- und Mehrfachquantentrogstrukturen wurden hinsichtlich ihrer Grenzflächenbeschaffenheit, sowie ihrer lokalen strukturellen und chemischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurden erstmalig Z-Kontrastabbildungen zur systematischen technologiebegleitenden Direktabbildung von Indium(In)-Verteilungen innerhalb von Nano-Schichten eingesetzt.

- Z-Kontrastabbildungen zeigten unbeabsichtigte systematische Unterschiede in der Grenzflächenbeschaffenheit von InGaN-Quantentrögen. Die in Wachstumsrichtung obere Grenzfläche war hier infolge von In-Desorptionen weniger abrupt ausgeprägt. Durch die Vermeidung von Wachstumsunterbrechungen und die Modifizierung der Temperatursteuerung bei der Epitaxie dieses Schichtübergangs, konnten die Grenzflächeneigenschaften wesentlich verbessert werden.
- Innerhalb von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Nano-Schichten wurden erstmalig lokale Inhomogenitäten der In-Verteilung mittels Z-Kontrastabbildungen nachgewiesen. Der qualitative Materialkontrast konnte durch orts aufgelöste EELS-Messungen quantifiziert werden. Die lokalen chemischen Inhomogenitäten zeigen Schwankungen des In-Gehaltes von mehreren Prozent ($\Delta x = \pm 0,05$) bei lateralen Ausdehnungen von 2 bis 5 nm. Das Auftreten von Indium-Inhomogenitäten konnte in Schichten mit hohen Indium-Gehalten ($x > 0,10$) und Schichtdicken oberhalb von 8 nm festgestellt werden.
- Zur orts aufgelösten Bestimmung der Verspannungen innerhalb von InGaN-Quantentrögen wurde die CBED eingesetzt. An breiten Quantentrögen konnten dabei lokale Relaxationen nachgewiesen werden und durch Hellfeldabbildungen mit der Entstehung zusätzlicher Versetzungen innerhalb der InGaN-Quantentröge korreliert werden.
- In InGaN/GaN-Mehrfachquantentrögen (MQW) wurde die Entstehung sogenannter V-Defekte systematisch in Abhängigkeit von Schichtdicke und Indium-Gehalt untersucht. Das Einsetzen des defektbehafteten Wachstums zeigte keine wesentliche Abhängigkeit von den genannten Schichtparametern und den damit verbundenen Verspannungszustand der Übergitter. Hingegen konnte ein deutlicher Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Defektentstehung festgestellt werden. Es wurde gezeigt, dass durch eine gezielte Temperaturmodulation während der Epitaxie der Schichtfolgen die Generation von V-Defekten in InGaN/GaN-MQW vermieden werden kann.

Zur orts aufgelösten Charakterisierung der optische Eigenschaften von Gruppe-III-Nitrid-Heteroschichten wurden die optimierten Methoden der low-loss EELS eingesetzt.

- Erstmals wurden EELS-Messungen mit der erzielten Energie- und Ortsauflösung eingesetzt um Bandabstand und Permittivität von GaN zu bestimmen. Die Resultate erlauben eine orts aufgelöste Bestimmung von Bandabstand, frequenzabhängigen optischen Parametern und Bandstruktureigenschaften. Die Qualität und Aussagekraft

dieser orts aufgelösten Messungen wurde durch Vergleiche mit Synchrotronmessungen und theoretischen Bandstrukturdaten demonstriert.

- Aufgrund der hohen Ortsauflösung der EELS konnten die optischen Eigenschaften einzelner Schichten innerhalb von AlN/GaN/InGaN-Heteroschichten bestimmt werden. Derartige Charakterisierungen sind gegenwärtig mit keinem anderen Messverfahren möglich.
- In quaternären InGaAlN-Schichten wurden durch RTEM-Abbildungen Separationseffekte in der Größenordnung von 10 nm nachgewiesen. Ihre spezifischen Auswirkungen auf die optischen Schichteigenschaften konnten durch orts aufgelösten EEL-Messungen quantifiziert und eindeutig zugeordnet werden. Die Korrelation struktureller, chemischer und optischer RTEM-Untersuchungen zeigte, dass die Separationseffekte Ursache einer uneinheitlichen optischen Emissionscharakteristik der Schichten sind.
- Die Bestimmung der optischen Eigenschaften individueller Kristalldefekte wird durch die hohe Ortsauflösung der EELS ermöglicht. Gezielte Messungen an unterschiedlichen Defektarten zeigen Möglichkeiten zur Klärung der Bedeutung struktureller Defekte für die optischen Eigenschaften von GaN auf. An den in hexagonalen GaN unvermeidlichen Durchstoßungsversetzungen konnten keine Änderungen in der Bandstruktur festgestellt werden. Im Unterschied dazu ergaben die Messungen an Stapelfehlern Abweichungen in der Bandstruktur mit Defektzuständen innerhalb der Bandlücke.

Die abbildenden und analytischen Methoden des RTEM erwiesen sich in dieser Arbeit als universelle und aussagekräftige Analyseverfahren zur orts aufgelösten Charakterisierung struktureller und optischer Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride.

Einerseits konnte die Anwendung der analytischen Messtechniken neue Möglichkeiten der Charakterisierung innerhalb von Gruppe-III-Nitrid Nano-Schichten dort aufzeigen, wo weniger orts aufgelöste Verfahren keine eindeutige Beantwortung spezifischer Fragestellungen der Epitaxie erlauben. Andererseits ergaben die Ergebnisse gezielte Hinweise für die Optimierung des Wachstums von Gruppe-III-Nitrid-Heterostrukturen.

9 Literatur

- /1.1/ S. Nakamura: Candela Class High-Brightness InGaN/AlGaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. Applied Physics Letters 64 13 (1994) 1687
- /1.2/ S. Strite and H. Morkoc: GaN, AlN and InN: A Review. Journal of Vacuum Science and Technology B 10 (1992) 1237
- /1.3/ K. Koga, T. Yamaguchi: Single Crystals of SiC and Their Application to Blue LEDs. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 23 (1991) 127
- /1.4/ M. Haase, J. Qui, F. DePuydt and H. Chen: Blue and Green Laser Diodes Made from II-VI-Semiconductors. Applied Physics Letters 59 (1991) 1272
- /1.5/ L. Rubins: Focus on Photonics - GaN Applications. Physics Today 01 (1999) 73
- /1.6/ S. Nakamura, M. Massyuki, S Nagahama, N. Iwasa, T. Matsuhita and T. Mukai: Blue InGaN-Based Laser Diodes with an Emission Wavelength of 450 nm. Applied Physics Letters 76 1 (2000) 22
- /1.7/ S.M Bedair, F.G. McIntosh, J.C. Roberts, E.L. Piner, K.S. Boutros and N.A. El-Masry: Growth and Characterization of In-Based Nitride Compounds. Journal of Crystal Growth 178 (1997) 32
- /1.8/ P.E. Batson: Spatially Resolved Inter-Band Spectroscopy. Scanning Microscopy Supplement 1 (1987) 189
- /1.9/ B. Rafferty and L.M. Brown: EELS in the Region of the Fundamental Bandgap. Institute of Physics Conference Series 153 (1997) 347
- /2.1/ L. Reimer: Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. Second Edition Springer (1998)

-
- /2.2/ H.A. Bethe: Bremsformel für Elektronen relativistischer Geschwindigkeit. Zeitschrift für Physik 76 (1932) 293
- /2.3/ M. Inokuti: Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules - The Bethe-Theory Revisited. Reviews of Modern Physics 43 3 (1971) 297
- /2.4/ R.F. Egerton: Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. Plenum Press (1996)
- /2.5/ E. Fermi: The Ionisation Loss of Energy in Gases and Condensed Material. Physical Review 57 (1940) 485
- /2.6/ R.H. Ritchie: Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. Physical Review 106 5 (1957) 874
- /2.7/ C. Colliex, V. Cosslett, R.D. Leapman and P. Trebbia: Ultramicroscopy. 1 (1976) 301
- /2.8/ S.J. Pennycook: High Resolution Electron Microscopy and Microanalysis. Contemporary Physics. 23 4 (1982) 371
- /2.9/ H. Lakner: Ortsaufgelöste Charakterisierung von AlGaAs/InGaAs-Heteroschichten im Raster-Transmissionselektronenmikroskop (RTEM). Dissertation Universität Duisburg (1993)
- /2.10/ H. Ibach und H. Lüth: Festkörperphysik. Springer Verlag (1999)
- /2.11/ P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D. Washley and M.J. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals. Robert Krieger Publishing (1977)
- /2.12/ B. Bollig: Raster-Transmissionselektronenmikroskopie an ZnSSe/ZnSe-Heteroschichten. Dissertation Universität Duisburg (1995)
- /2.13/ L. Reimer: Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis Fourth Edition Springer (1997)

-
- /2.14/ S.J. Pennycook: High Resolution Z-Contrast Imaging of Crystals. Ultramicroscopy 37 (1991) 14
- /2.15/ S.J. Pennycook: Elemental Mapping with Elastically Scattered Electrons. Journal of Microscopy 144 (1986) 229
- /2.16/ I.Zuo: Electron Microdiffraction. Plenum Press New York (1992)
- /2.17/ H. Lakner: Quantitative Convergent Beam Electron Diffraction (CBED) from III-V Semiconductor Heterostructures and Interfaces with Nanoscale Spatial Resolution. Institute of Physics Conference Series 146 IOP Publishing (1995)
- /2.18/ O.L. Krivanek: Progress in Parallel-Detection EELS. EMAG-MICRO 89 Inst. Phys. Conf. Ser. 98 2 (1989) 33
- /2.19/ R.H. Fowler, F.R.S.. and Dr. L. Nordheim: Electron Emission in Intense Electric Fields. Proc. Roy. Soc A 119 (1928) 173
- /2.20/ M. Unser, J.R. Ellis, T. Pun and M. Eden: Optimal Background Estimation in EELS. Journal of Microscopy 145 (1987) 245
- /2.21/ R. Coelho: Physics of Dielectrics. Elsevier Scientific Publishing Company (1979)
- /2.22/ H.G.T. Tompkins: A User`s Guide to Ellipsometrie. Academic Press (1993)
- /2.23/ D.J. Jackson: Klassische Elektrodynamik. Walter de Gruyter Verlag (1983)
- /2.24/ D.W. Johnson: A Fourier Series Method for Numerical Kramers-Kronig Analysis. Journal of Physics A 8 (1975) 490
- /2.25/ J. Daniels, C. von Festenberg, H. Raether and K. Zeppenfeld: Optical Constants of Solids by Electron Spectroscopy. Springer Tracts in Modern Physics. 54 (1970)
- /2.26/ L. van Hove: The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal. Physical Review 89 (1953) 1189

-
- /2.27/ Bergmann, Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik Festkörper. Walter de Gruyter Verlag (1992)
- /2.28/ H. Bethge: Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik. Springer Verlag (1982)
- /2.29/ C. Joy: Principles of Analytical Electron Microscopy. Plenum Press. (1986)
- /2.30/ S.Horiuchi: Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy. North Holland (1994)
- /2.31/ J.M. Cowley: Diffraction Physics. North Holland (1990)
- /3.1/ S.M. Sze: Physics of Semiconductors. John Wiley & Sons (1981)
- /3.2/ S. Nakamura: The Blue Laser Diode. Springer-Verlag (1997)
- /3.3/ F.A. Ponce: Nitride-Based Semiconductors for Blue and Green Light-Emitting Devices. Nature 386 (1997) 351
- /3.4/ J.H. Edgar: Properties of Group III Nitrides. EMIS (1994)
- /3.5/ J. Burm: 75 A GaN Channel Modulation Doped Field Effect Transistors. Applied Physics Letters 68 (1996) 2849
- /3.6/ G. Gelmont, K. Kim and M. Shur: Monte Carlo Simulation of Electron Transport in Gallium Nitride. Journal of Applied Physics 74 (1993) 1818
- /3.7/ M. Khan, S. Shur, J.N. Kuznia, Q. Chen, J. Burm, and W. Schaff: Temperature Activated Conductance in GaN/AlGa_N Heterostructure Field Effect Transistors Operating at Temperatures up to 300 °C. Applied Physics Letters 66 (1995) 1083
- /3.8/ S. Nakamura: InGa_N/Ga_N/AlGa_N-based Laser Diodes with Modulation Doped Strained Layer Superlattices Grown on Epitaxially Laterally Overgrown GaN Substrate. Applied Physics Letters 72 (1998) 211

-
- /3.9/ J.D. Brown, Z. Yu, J. Matthews, S. Harney and S. Krishnankutty: Visible-Blind UV Digital Camera Based on a 32x32 Array of GaN/AlGaN p-i-n Photodiodes. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research 4 (9) (1999)
- /3.10/ D. Walker, V. Kumar, K. Mi, P. Sandvik, P. Kung, X. Zhang and M. Razeghi: Solar-Blind AlGaIn Photodiodes with Very Low Cutoff Wavelength. Applied Physics Letters 76 (4) (2000) 403
- /3.11/ F.A. Ponce: Structural Defects and Materials Performance of the III-V Nitrides, Group-III-Nitrides Semiconductors Compounds. Clarendon Press, Oxford (1998)
- /3.12/ F. Scholz: Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of GaN and GaInN/GaN Heterostructures and Quantum Wells. Progress in Crystal Growth and Characterization 35 (1997) 243
- /3.13/ van Vechten: Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. III. Pressure-Temperature Phase Diagrams, Heats of Mixing, and Distribution Coefficients. Physical Review B 7 (1973) 1479
- /3.14/ J. Karpinski, J. Jun and S. Porowski: Equilibrium Pressure of N₂ Over GaN and High Pressure Solution Growth of GaN. Journal of Crystal Growth 66 (1984) 1
- /3.15/ S. Porowski, Mbockowski, B. Lucznik, K. Paluka and J. Baranowski: MRS Symposium Proceedings 449 (1997) 35
- /3.16/ C. Wetzel, T. Suxki J.W. Ager, K.B. Meyer and P. Perlin: Pressure Induced Deep Gap State of Oxygen in GaN. Physical Review Letters 78 (1997) 3923
- /3.17/ H. Morkoc: Nitride Semiconductors and Devices. Springer (1997)
- /3.18/ L. Sugiura: Dislocation Motion in GaN Light-Emitting Devices and its Effect on Device Lifetime. Journal of Applied Physics 81 (1997) 1633
- /3.19/ P. Kung, C.J Sun, A. Saxler, H. Ohsato and M Razeghi: Crystallography of Epitaxial Growth of Wurtzite-Type Thin Films on Sapphire Substrates. Journal of Applied Physics 75 (1994) 4515

-
- /3.20/ I. Akasaki: Effects of AlN Buffer Layer on Crystallographic Structure and on Electrical and Optical Properties of GaN and Ga_{1-x}Al_xN Grown on Sapphire Substrate by MOVPE. *Journal of Crystal Growth* 98 (1989) 209
- /3.21/ S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh: High-power GaN P-N junction blue-light-emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991) L1705
- /3.22/ X.J. Ning, F.R. Chien, P. Pirouz, J.W. Yang, M. Khan: Growth Defects in GaN Films on Sapphire: The Probable Origin of Threading Dislocations. *Journal of Material Research* 11 (1996) 580
- /3.23/ S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A.: High Dislocation Densities in High Efficiency GaN-Based Light-Emitting Diodes. *Applied Physics Letters* 66 (1996) 1249
- /3.24/ D. Cherns: Observation of Coreless Dislocations in a-GaN. *Journal of Crystal Growth* 178 (1997) 201
- /3.25/ W. Qian, M. Skowronski; K. Doverspike, L.B. Rowland and D.K. Gaskill: Observation of Nanopipes in a-GaN Crystals. *Journal of Crystal Growth* 151 (1995) 396
- /3.26/ P. Vennéguès, B. Beaumont, M. Vaille, and P. Gibart: Study of Open-Core Dislocations in GaN Films on (0001) Sapphire. *Applied Physics Letters* 70 (1997) 2434
- /3.27/ Y. Xin, P.D. Brown and C.J. Humphreys: Domain Boundaries in Epitaxial Wurtzite GaN. *Applied Physics Letters* 70 (1997) 1308
- /3.28/ D.J. Smith: Characterization of Structural Defects in Wurtzite GaN, *Applied Physics Letters* 67 (1995) 1830
- /3.29/ J.L. Rouviere, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet and O. Briot: Transmission Electron Microscopy Structural Characterization of GaN Layers Grown on (0001) Sapphire. *Materials Science and Engineering B* 50 (1997) 61
- /3.30/ L.T. Romano: Inversion Domains in GaN Grown on Sapphire. *Applied Physics Letters* 66 (1996) 2394

-
- /3.31/ M. Hao: Stacking Faults and its Effect on the GaN Epitaxial Growth. Physics Conference Series 162 (1998) 675, IOP Publishing
- /3.32/ T. Peng and J. Piprek: Refractive Index of AlGaInN Alloys. Electronics Letters 32 (1996) No.24
- /3.33/ C.K. Williams: Energy Bandgap and Lattice Constant Contours of III-V Quaternary Alloys from $A_xB_yC_zD$ or $AB_xC_yD_z$ (1978)
- /3.34/ T.D. Moustakas: Epitaxial Growth of GaN Films Produced by ECR-Assisted MBE. Material Research Society Proceedings 395 (1996) 111
- /3.35/ R.F. Davis: Issues and Examples Regarding Growth of AlN, GaN and Al/sub x/Ga/sub 1-x/N Thin Films Via OMVPE and Gas Source MBE. Material Research Society Proceedings 395 (1996) 3
- /3.36/ I. Akasaki: Polarization of Light From an Optically Pumped (Al-Ga-N)/(Ga-In-N) Double Heterostructure. Journal of Electrochemical Society 141 (1994) 2266
- /3.37/ N. Sharma, P. Thomas, D. Tricker and C. Humphreys: Chemical Mapping and Formation of V-Defects in InGaN Multiple Quantum Wells. [Journal Paper] Applied Physics Letters 77 (9) (2000) 1274-6
- /3.38/ Y. Xin, S.J. Pennycook, P.D. Nellist, S. Sivianthan and P. Gibart: Direct Observation of the Core Structure of Threading Dislocations in GaN. Applied Physics Letters 72 (21) (1998) 2680
- /3.39/ G.B. Stringfellow: Thermodynamic Aspects of Organometallic Vapor Phase Epitaxy. Journal of Crystal Growth 62 (1983) 225
- /3.40/ T. Matsuoka, T. Sasaki, A. Katsui: Growth and Properties of a Wide-Gap Semiconductor InGaN: Optoelectronics - Devices and Technologies 5 (1990) 53
- /3.41/ F. Scholz, V. Härle, F. Steuber, A. Sohmer and A. Hangleiter: Low Pressure MOVPE of GaN and GaInN/GaN Heterostructures. Journal of Crystal Growth 170 (1997) 321

-
- /3.42/ A. Sohmer, J. Off, H. Bolay, V. Härle and F. Scholz: GaInN/GaN-Heterostructures and Quantum Wells Grown by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research 2 14 (1997)
- /3.43/ I. Ho and G.B. Stringfellow: Solid Phase Immiscibility in GaInN. Applied Physics Letters 69 (18) (1996) 2701
- /3.44/ A. Koutiku, N. Takahashi, T. Taki and H. Seki: Thermodynamic Analysis of InGaN Alloy Composition Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. Japanese Journal of Applied Physics 35 (1996) L673
- /3.45/ J.W. Matthews and A.E. Blakeslee: Defects in Epitaxial Multilayers. Journal of Crystal Growth 27 (1974) 118
- /3.46/ J. Off, A. Kniest, C. Vorbeck, F. Scholz and O. Ambacher: Influence of Buffer Layers on the In-Content of GaInN Layers. Journal of Crystal Growth 195 (1998) 286
- /3.47/ L.T Romano, B.S Krusor, M.D. McCluskey and D.P. Bour: Structural and Optical Properties of Ga_xN_{1-x} alloys. Applied Physics Letters 72 (13) (1998) 1757
- /3.48/ F. Scholz, V. Härle, F. Steuber, A. Sohmer and H. Lakner: Metalorganic Vapor Phase Epitaxial Growth of GaInN/GaN Heterostructures and Quantum Wells. MRS Symposium Proceedings 449 (1997) 3
- /3.49/ C.J. Sun, J.W. Yang, Q. Chen, B.W. Lim and M. Asif Khan: Photoluminescence Study of High Quality InGaN-GaN Single Heterojunctions. Applied Physics Letters 69 5 (1996) 668
- /3.50/ Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita and S. Fujita: Recombination Dynamics of Localized Excitons in InGaN Multiple Quantum Wells. Physical Review B 55 4 (1996) R1938
- /3.51/ S. Logothetidis and J. Petalas: Optical Properties and Temperature Dependence of the Interband Transitions of Cubic and Hexagonal GaN. Physical Review B 50 (24) (1994) 18017

-
- /3.52/ T. Wethkamp, K. Wilmers, N. Esser, W. Richter and M. Cardona: Spectroscopic Ellipsometry Measurements of AlGaN in the Energy Range 3-25 eV. *Thin Solid Films* 313 (1998) 745
- /3.53/ U. Bangert, A. Harvey, C. Dieker, A. Rizzie, D. Freundt and H. Davock: STEM Investigations of GaN. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 187 (1999) 348
- /3.54/ M.K.H. Natusch, E.A. Botton, R.F. Broom, P.D. Brown, D.M. Tricker and C.T. Humphreys: Local Electronic Structure of Defects in GaN from Spatially Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 482 (1998) 763
- /3.55/ M.K.H. Natusch, E.A. Botton and C.T. Humphreys: Developing a Methodology for the Electron Energy-Loss Spectroscopy of Defects in GaN. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 197 (1997) 213
- /3.56/ U. Bangert, A.J. Harvey and R. Keyse: Assessment of Electron Energy Loss Spectroscopy below 5 eV in Semiconductor Materials in VG STEM. *Ultramicroscopy* 68 (1997) 173
- /3.57/ U. Bangert, A. Harvey, R. Keyse and D. Freundt: Highly Spatially Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy in the Bandgap Regime. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 157 (1997) 209
- /3.58/ E. Rudberg: Theory of Inelastic Scattering of Electrons from Solids. *Physical Review* 50 (1936) 138
- /3.59/ E. Kröger: Berechnung der Energieverluste schneller Elektronen in dünnen Schichten mit Retardierung. *Zeitschrift für Physik* 216 (1968) 115
- /3.60/ X.D. Fan, J.L. Peng and L.A. Bursil: Joint Density of States Wide-Band-Gap Materials by Electron Energy Loss Spectroscopy. *Modern Physics Letters B* 12 (13) (1998) 541
- /3.61/ M. Terauchi, M. Tanaka, K. Tsuno and M. Ishida: Development of High Energy Resolution Energy-Loss Spectroscopy Microscope. *Journal of Microscopy* 194 (1999) 203

-
- /3.62/ P.E. Batson: High-Resolution Electron Spectrometer for 1-nm Spatial Analysis. Rev. Sci. Instrum. 57 (1) (1986) 43
- /3.63/ McMullan, P.J. Fallon, Y. Ito and A.J. McGibbon: Further Development of a Parallel EELS CCD Detector for a VG HB501 STEM. 1(1992) 103
- /3.64/ B. Rafferty and L.M. Brown: Direct and Indirect Transitions in the Region of the Bandgap Using Electron-Energy-Loss Spectroscopy. Physical Review B 58 (16) (1998) 10327
- /3.65/ K.P. O'Donnell: Beyond Silicon: The Rise of Compound Semiconductors. Group-III-Nitrides Semiconductors Compounds. Clarendon Press, Oxford (1998)
- /3.66/ B.N. Svedlov, G.A. Martin and H. Morkoc: Formation of Threading Defects in GaN Wurtzite Films Grown on Nonisomorphic Substrates. Applied Physics Letters 67 (1995) 2063
- /3.67/ A. Qurmazd: Chemical Mapping of Semiconductor Interfaces at Near-Atomic Resolution. Physical Review Letters 62 (1989) 933
- /4.1/ M. Isaacson and M. Scheinfein: A High Performance Electron Energy Loss Spectrometer for Use with a Dedicated STEM. J. Vac. Sci. Technol. B1 (4) (Okt.-Dec.1983)
- /4.2/ N.W. Parker, M. Utlaut and M.S. Isaacson: Design of Magnetic Spectrometers with Second-Order Aberrations Corrected. I Optik 51 No.4 (1978) 333
- /4.3/ C.P. Scott: Design Considerations for an Electron Energy Loss Spectroscopy Parallel Recording System. Thesis University of Glasgow (1988)
- /4.4/ D. McMullan, J.M. Rodenburg and W.T. Pike: Post-Spectrometer Instrumentation for STEM. ICEM (1990) 104
- /4.5/ EEV Limited: Super Photon CCD Camera User Guide. Essex UK (1996)
- /4.6/ Wright Instruments Ltd: CCD Camera Manual. Enfield UK (1996)

-
- /4.7/ R.F. Egerton: Alignment and Charakterization of an Electron Spectrometer. Ultramicroscopy 6 (1981) 93
- /4.8/ E.O. Brigham: Schnelle Fourier-Transformation. Oldenburg-Verlag (1995)
- /4.9/ D. Achilles: Die Fourier-Transformation in der Signalverarbeitung. Springer-Verlag (1985)
- /4.10/ P.E. Batson, D.W. Johnson and J.H.C. Spence: Resolution Enhancement by Deconvolution Using a Field Emission Soure in Electron Energy Loss Spectroscopy. Ultramicroscopy 41 (1992) 137
- /4.11/ M.K.H. Natusch, E.A. Botton and C.T. Humphreys: Developing a Methodology for the Electron Energy-Loss Spectroscopy of Defects in GaN. Inst. Phys. Conf. Ser. 197 (1997) 213
- /4.12/ P.E. Batson: Carbon 1s Near-Edge-Absorption Fine Structure in Graphite. Physical Review 48 (1993) 2608
- /4.13/ T. Fauster, F.J. Himpsel, J.E. Fisher and E.W. Plummer: Three-Dimensional Energy Band in Graphite and Lithium-Intercalated Graphite. Physical Review Letters 51 (1983) 430
- /4.14/ M. Bronowicki: Erprobung einer CCD-(Charge Coupled device) Kamera für die Detektion von Elektronenenergieverlust- Spektren. Diplomarbeit Universität Duisburg (1995)
- /4.15/ P.E. Batson: Atomic Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. Electron Microscopy 1 (1994) 709
- /4.16/ P.E. Batson: Atomic Resolution Electronic Structure in Device Development. Microscopy and Microanalysis 3 Suppl.2 (1997) 645
- /4.17/ H. Lakner: Characterization of III-V Semiconductor Interfaces by Z-Contrast Imaging, EELS and CBED. Journal of Physics D-Applied Physics 29 No.7 (1996)1767

-
- /4.18/ D.M. Roessler and D.R. Huffman: Handbook of Optical Constants of Solids II. Academic Press (1991)
- /4.19/ O.L. Krivanek, C.C. Ahn and R.B. Keeney: Parallel Detection Spectrometer Using Quadrupole Lenses. *Ultramicroscopy* 22 (1987) 103
- /4.20/ P.E. Batson: Simultaneous STEM Imaging and Electron Energy-Loss Spectroscopy with Atomic Column Sensitivity, *Physical Review* 48 (1993) 2608
- /4.21/ X.Fan, S.J. Pennycook and M.K. Sunkara: Z-Contrast Imaging and Electron Energy-Loss Spectroscopy Analysis of Chromium-Doped Diamond-Like Carbon Films. *Applied Physics Letters* 75 (18) (1999) 2740
- /5.1/ F. Scholz: In Incorporation Efficiency and Composition Fluctuations in MOVPE Grown GaInN/GaN Heterostructures and Quantum Wells. *Materials Science and Engineering B* 50 (1997) 238
- /5.2/ H. Lakner, Q. Liu, G. Brockt, A. Radefeld and F. Scholz: Structural and Optical Properties of Group-III-Nitride Quantum Wells Studied by (S)TEM and CL. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 482 (1997) 351
- /5.3/ A. Radefeld: Simulation von Elektronenbeugungsmustern für mesoskopische Halbleiterstrukturen. Dissertation Universität-Duisburg (2000)
- /5.4/ F. Scholz, J. Off, A. Sohmer, V. Syganow and O. Ambacher: MOVPE of GaInN Heterostructures and Quantum Wells. *Journal of Crystal Growth* 189/190 (1998) 8
- /5.5/ G. Brockt, C. Mendorf, A. Radefeld, F. Scholz and H. Lakner: STEM Characterization of MOVPE-Grown (Al,Ga,In) N Quantum Wells. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 157 (1997) 221
- /5.6/ M. Shimizu: MOVPE Growth of Thick Homogenous InGaN Directly on Sapphire Substrate Using AlN Buffer Layer. *Solid State Electronics* 41 2 (1997) 145
- /5.7/ I. Ho, and G.B. Stringfellow: Solid Phase Immiscibility in GaInN. *Applied Physics Letters* 69 (18) (1996) 2701

-
- /5.8/ T. Matsuoka: Calculation of Unstable Mixing Region in Wurtzite $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ (1997) 105
- /5.9/ C.J. Sun, M.Z. Anwar, O. Chen, J.W. Yang and M. Asif Khan: Quantum Shift of Band-Edge Stimulated Emission InGaN-GaN Multiple Quantum Well Light-Emitting Diodes. Applied Physics Letters 70 (22) (1997) 2978
- /5.10/ O.L. Krivanek, D.C. Na and C. Ahn: EELS Atlas. Gatan Inc, Warrendale (USA)
- /5.11/ X.H Wu, C.R. Elsass, A. Abare, M. Mack and J.S. Speck: Structural Origin of V-Defects and Correlation with Localized Excitonic Centers in InGaN/GaN Multiple Quantum Wells. Applied Physics Letters 72 (6) (1989) 692
- /5.12/ Y. Chen, T. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki and S.Y. Wang: Pit Formation in GaInN Quantum Wells. Applied Physics Letters 72 (6) (1998) 710
- /5.13/ H. Lakner: Investigation of Inhomogeneities in (Al, Ga, In)N Heterostructures by STEM and Cathodolumineszenz. Materials Science and Engineering B 51 (1998) 44
- /5.14/ K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki and K. Oki: The Coposition Pulling Effect in MOVPE Grown InGaN on GaN or AlGaIn and its TEM Characterization. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research 2 (1997) 6
- /5.15/ J. Off, F. Scholz, E. Fehrenbacher, O. Gfrörer and H. Lakner: Investigations on the V-Defect Formation in GaInN-GaN Multi Quantum Well Structures. Physicus Status Solidi (b) 216 (1999) 529
- /5.16/ F. Scholz, J. Off, E. Fehrenbacher, O. Gfrörer and G. Brockt: Investigation on Structural Properties of GaInN-GaN Multi Quantum Wells Structures for Short Wavelength Laser Applications: Physicus Status Solidi (a) 180 (2000) 315
- /6.1/ H.R. Philip and H. Ehrenreich: Optical Properties of Semiconductors. Physical Review 129 (1963) 1550

-
- /6.2/ C.G. Olson and D.W. Lynch: 10-30-eV Optical Properties of GaN. *Physical Review B* 24 (8) (1981) 4629
- /6.3/ T. Kawashima: Optical Properties of Hexagonal GaN. *Journal of Applied Physics* 82 (7) (1997) 3528
- /6.4/ Z.Q. Yang and Z.Z. Xu: Electronic and Optical Properties of Wurtzite GaN. *Acta Physica Sinica* 6 (8) (1997) 597
- /6.5/ M.Z. Huang and W.Y. Ching: A Minimal Basis Semi-ab Initio Approach to the Band Structures of Semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46 (8) (1985) 977
- /6.6/ N.E. Christensen and I. Gorczyca: Optical and Structural Properties of III-V Nitrides Under Pressure. *Physical Review B* 50 (1994) 4397
- /6.7/ L. Benedict and E.L. Shiley: Ab Initio Calculations of $\epsilon_2(\omega)$ Including the Electron-Hole Interaction: Application to GaN and CaF₂. *Physical Review B* 59 (8) (1998) 5441
- /6.8/ W.R.L. Lambrecht, B. Segal, J. Rife, W.R. Hunter and D.K. Wickenden: UV Reflectivity of GaN: Theory and Experiment. *Physical Review B* 51 (19) (1995) 13516
- /6.9/ U. Rossow, W. Richter: In *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*. ed. by W. Richter, G. Bauer Springer Berlin (1996)
- /6.10/ Q. Guo, H. Ogawa: Optical Properties of Aluminium Nitride, *Physical Review B* 55 (24) (1997) R15987
- /6.11/ S. Loughin, R.H. French, W.Y. Chin, Y.N. Xu and G.A. Slack: Electronic Structure of Aluminium Nitride: Theory and Experiment. *Applied Physics Letters* 63 (9) (1993) 1182
- /6.12/ V.V. Michailin, V.E. Ornakowskii, S. Pacesov, J. Pasternak and A.S. Salamatov: Optical Properties of AlN Single Crystals in the Range 3 to 4 eV. *Physica Status Solidi*, 55 K (1973) 51

-
- /6.13/ H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa and S. Yoshida: Optical Properties of AlN Thin Films in the Vacuum Ultraviolet Region. *Journal of Applied Physics* 50 (2) (1979) 896
- /6.14/ T. Wethkamp, K. Wilmers, C. Cobet, N. Esser, R. Richter, O. Ambacher, M. Stutzmann and M. Cardona: Dielectric Function of Hexagonal AlN Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry in the Vacuum-UV Spectral Range: *Physical Review B* 59 (3) (1999) 1845
- /6.15/ M.E. Aumer, S.F. LeBedoef, F.G. McIntosh and S.M. Bedair: High Optical Quality AlInGaN by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Applied Physics Letters* 75 (1999) 3315
- /6.16/ C. Schulte-Ortbeck: Entwurf, Aufbau und Erprobung eines Kathodolumineszenz-Meßstandes für Messungen in Transmission. Diplomarbeit Universität-Duisburg (1999)
- /6.17/ S.J. Rosner, E.C. Carr, M.J. Ludowise, G. Girolami and H.I. Erikson: Correlation of Cathodoluminescence Inhomogeneity with Microstructural Defects in Epitaxial GaN Growth by MOVPE. *Applied Physics Letters* 70 (4) (1996) 420
- /6.18/ F.A. Ponce, D.P. Bour, W. Götz and P.J. Wright: Spatial Distribution of the Luminescence in GaN Thin Films: *Applied Physics Letters* 68 (1) (1995) 57
- /6.19/ J. Neugebauer and C.G. Van der Walle: Gallium Vacancies and the Yellow Emission in GaN. *Applied Physics Letters* 69 (1996) 503
- /6.20/ P. Bogusewski, E.L. Briggs and J. Bemholc: Native Defects in Gallium Nitride. *Physical Review B* 51 (1995) 17255
- /6.21/ J. Elsner, R. Jones, M.I. Heggie, P.K. Sitch, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Öberg and P.R. Briddon: Deep Acceptor Trapped at Threading Edge Dislocations in GaN. *Physical Review* 58 (1998) 12571
- /6.22/ C. Mendorf: Ortsaufgelöste Materialanalyse von ternären und quaternären Halbleitern. Diplomarbeit Universität-Duisburg (1996)

- /7.1/ Y. Xin, S.J. Pennycook, N.D. Browning, P.D. Nellist, S. Sivanathan, B. Beaumont, P. Faurie and P. Gibart: Direct Observation of Atomic Structure of Defects in GaN by High Resolution Z-Contrast STEM. Nitride Semiconductors Symposium, Mat. Res. Soc. (1998) 781
- /7.2/ F.Kahl: Design eines Monochromators für Elektronenquellen. Dissertation (1999) TU Darmstadt
- /7.3/ P.D. Nellist and S.J. Pennycook: Accurate Structure Determination from Image Reconstruction in ADF STEM. Journal of Microscopy 190 (1998) 159
- /7.4/ M.H.F. Overwijk and D. Reefman: Maximum-Entropie Deconvolution Applied to Electron Energy-Loss Spectroscopy. Micron 31 (2000) 325

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Kubalek, dem Leiter des Fachgebietes Werkstoffe der Elektrotechnik der Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg, für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Fachgebiet anfertigen zu können, sowie seine hilfreichen Anregungen und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. K. Heime, dem Leiter des Instituts für Halbleitertechnik der RWTH Aachen, danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates.

Meiner Kollegin, Frau Dr.-Ing. Christina Mendorf, danke ich für die zahlreichen Diskussionen und ihre kollegiale Unterstützung.

Den Herren Dr. D. McMullan und Dr. B. Rafferty von der University of Cambridge danke ich für die hilfreichen Hinweise beim Aufbau der EELS-Detektionseinheit und die freundliche Aufnahme am Cavendish Laboratory.

Für die Bereitstellung zahlreicher Proben bedanke ich mich bei Herrn Dr. rer. nat. F. Scholz und Herrn Dipl.-Phys. J. Off vom 4. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart.

Herrn Dr.-Ing. Hubert Lakner danke ich für die wertvollen Hinweise zum Betrieb des RTEM und die hilfreichen Diskussionen während der Einarbeitungszeit.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei Frau K. Fehr für die Durchführung der Probenpräparation, bei Herrn H. Lebeau für die Fertigung der EELS-Steuereinheit und bei Herrn U. Rau für die Unterstützung in technischen und logistischen Fragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Fachgebietes Werkstoffe der Elektrotechnik und besonders der Fachgebietssekretärin, Frau I. Schäl, danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.