



Institut für Festkörperforschung

# ***Interdiffusion von Heterostrukturen auf Antimonidbasis***

*Burkhard Jahnen*





# ***Interdiffusion von Heterostrukturen auf Antimonidbasis***

*Burkhard Jahnen*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3953**  
ISSN 0944-2952  
Institut für Festkörperforschung Jül-3953  
D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek  
52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland  
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

**Zusammenfassung** Die Interdiffusion in dem für optoelektronische Bauelemente im infraroten Wellenlängenbereich wichtigen Materialsystem GaSb–AlSb wird quantitativ untersucht und in einem atomistischen Modell gedeutet. Dazu wurden nominell undotierte GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Heterostrukturen einer thermischen Behandlung unter antimonreichen und galliumreichen Bedingungen im Temperaturbereich von 600 °C bis 700 °C unterworfen. Die Analyse der Heterostrukturen erfolgte mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie. Zur quantitativen Bestimmung von Konzentrationsprofilen im Nanometermaßstab wurde eine TEM-Hellfeldtechnik entwickelt, die auf einem Fünfstrahlfall mit symmetrischer Anregung der systematischen Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen als Abbildungsbedingung beruht. Es wird gezeigt, daß die Interdiffusion durch einen konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten beschrieben werden kann. Die Interdiffusion verlangsamt sich mit steigender Aluminiumkonzentration  $x$  des  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristalls. Unter antimonreichen Bedingungen vollzieht sich die Interdiffusion signifikant schneller als unter galliumreichen Bedingungen. In der Arbeit wird gezeigt, daß die Interdiffusion von Gallium und Aluminium in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristallen durch ein atomistisches Modell erklärt werden kann, in dem Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter von zentraler Bedeutung sind. Danach ist ihre Konzentration unter antimonreichen Bedingungen durch Verlust von Gruppe-III-Atomen an die Gasphase hoch. Unter galliumreichen Bedingungen ist die Konzentration der Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter grundsätzlich niedriger, und sie entstehen indirekt durch Besetzung von Leerstellen auf dem Gruppe-V-Untergitter durch Gruppe-III-Atome. Die Gleichgewichtskonzentration der Gruppe-III-Leerstellen wird als die maßgebliche Größe für die beobachteten experimentellen Ergebnisse identifiziert.

**Abstract** Interdiffusion in alloys based on the GaSb–AlSb material system that is suitable for optoelectronic devices for the infrared range is investigated quantitatively and is interpreted in terms of an atomistic model. To this end, nominally undoped GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  heterostructures were subjected to thermal treatment under both Sb-rich and Ga-rich conditions in the temperature range of 600 °C to 700 °C. For characterisation of the heterostructures, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction were applied. For quantitative analysis of concentration profiles on a nanometer scale, a TEM bright-field technique was developed that is based on a symmetric five-beam imaging condition with excitation of the systematic row of  $\{200\}$ -beams. It is shown that interdiffusion in the GaSb–AlSb system can be described by a concentration-dependent interdiffusion coefficient. Interdiffusion is retarded with increasing aluminium concentration  $x$  of the  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  alloy. Under Sb-rich conditions, interdiffusion is significantly faster than under Ga-rich conditions. The present study shows that the mechanism of interdiffusion of the group-III atoms in the GaSb–AlSb system can be described in terms of vacancies on the group-III sublattice. Under Sb-rich conditions, evaporation of group-III atoms into the gas phase leads to a high concentration of group-III vacancies. Under Ga-rich conditions, these vacancies are created indirectly by formation of group-III antisites. The equilibrium concentration of the group-III vacancies is identified as the relevant factor for the observed experimental results.



# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                         |           |
|----------|---------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                       | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Diffusion in III/V-Halbleitern</b>                   | <b>5</b>  |
| 2.1      | Quantitative Beschreibung der Interdiffusion . . . . .  | 5         |
| 2.2      | Das Materialsystem Ga-Sb . . . . .                      | 9         |
| <b>3</b> | <b>Experimentelle Methoden</b>                          | <b>13</b> |
| 3.1      | Heteroepitaxie . . . . .                                | 13        |
| 3.1.1    | Das verwendete Probenmaterial . . . . .                 | 13        |
| 3.1.2    | Molekularstrahlepitaxie . . . . .                       | 17        |
| 3.2      | Diffusionsexperimente . . . . .                         | 19        |
| 3.2.1    | Antimonreiche Bedingungen . . . . .                     | 20        |
| 3.2.2    | Galliumreiche Bedingungen . . . . .                     | 23        |
| 3.3      | Röntgendiffraktometrie . . . . .                        | 25        |
| 3.4      | Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .            | 28        |
| 3.4.1    | Hellfeldtechnik . . . . .                               | 28        |
| 3.4.2    | Präparation von 90°-Keilproben durch Spalten . . . . .  | 30        |
| 3.4.3    | Eingesetzte Abbildungsbedingungen . . . . .             | 35        |
| <b>4</b> | <b>Bestimmung von Gruppe-III-Konzentrationsprofilen</b> | <b>37</b> |
| 4.1      | Chemischer Kontrast in Dickenkonturen . . . . .         | 37        |
| 4.2      | Dynamische Theorie . . . . .                            | 39        |
| 4.3      | Anwendung auf das Materialsystem GaSb-AlSb . . . . .    | 41        |

|          |                                                                                                |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.1    | Orientierung entlang der $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse . . . . .                           | 43         |
| 4.3.2    | Fünfstrahlfall mit $\{200\}$ -Strahlen . . . . .                                               | 47         |
| 4.3.3    | Zusammenfassung . . . . .                                                                      | 52         |
| 4.4      | Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten . . . . .                              | 53         |
| 4.5      | Bildartefakte und Meßunsicherheit . . . . .                                                    | 65         |
| 4.5.1    | Bildartefakte . . . . .                                                                        | 66         |
| 4.5.2    | Fehler bei der Einstellung der Abbildungsbedingungen . . . . .                                 | 69         |
| 4.5.3    | Fehler bei der Bildauswertung . . . . .                                                        | 71         |
| 4.5.4    | Meßunsicherheit . . . . .                                                                      | 76         |
| 4.6      | Zusammenfassung . . . . .                                                                      | 78         |
| <b>5</b> | <b>Experimentelle Ergebnisse</b>                                                               | <b>79</b>  |
| 5.1      | Ausgangszustand der Proben vor Diffusion . . . . .                                             | 79         |
| 5.2      | Antimonreiche Diffusionsbedingungen . . . . .                                                  | 84         |
| 5.3      | Galliumreiche Diffusionsbedingungen . . . . .                                                  | 89         |
| 5.4      | Vergleich der Diffusionsbedingungen . . . . .                                                  | 96         |
| <b>6</b> | <b>Quantitative Beschreibung der Interdiffusion</b>                                            | <b>97</b>  |
| 6.1      | Deutung der Konzentrationsprofile . . . . .                                                    | 97         |
| 6.2      | Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten . . . . .                          | 98         |
| 6.2.1    | Mathematischer Ansatz . . . . .                                                                | 98         |
| 6.2.2    | Interdiffusion unter antimonreichen Bedingungen . . . . .                                      | 103        |
| 6.2.3    | Interdiffusion unter galliumreichen Bedingungen . . . . .                                      | 110        |
| <b>7</b> | <b>Diskussion</b>                                                                              | <b>119</b> |
| 7.1      | Bewertung des Interdiffusionskoeffizienten . . . . .                                           | 119        |
| 7.1.1    | Vergleich der Diffusionsbedingungen . . . . .                                                  | 119        |
| 7.1.2    | Abhängigkeit der Interdiffusion von der Aluminiumkonzentration des<br>Mischkristalls . . . . . | 122        |
| 7.1.3    | Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur . . . . .                                          | 125        |

---

|          |                                                                   |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.2      | Atomistisches Modell der Interdiffusion . . . . .                 | 127        |
| 7.2.1    | Interdiffusion unter antimonreichen Bedingungen . . . . .         | 127        |
| 7.2.2    | Interdiffusion unter galliumreichen Bedingungen . . . . .         | 129        |
| 7.2.3    | Konzentrationsabhängiger Interdiffusionskoeffizient . . . . .     | 132        |
| <b>8</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                            | <b>137</b> |
| <b>A</b> | <b>Elastische Eigenschaften von heteroepitaktischen Schichten</b> | <b>139</b> |
| A.1      | Grundbegriffe . . . . .                                           | 139        |
| A.2      | Das Materialsystem GaSb–AlSb . . . . .                            | 141        |
| <b>B</b> | <b>Theorie der Elektronenbeugung</b>                              | <b>143</b> |
| B.1      | Reflexe im Beugungsbild . . . . .                                 | 143        |
| B.2      | Kikuchi-Linien im Beugungsbild . . . . .                          | 146        |
| B.3      | Dynamische Theorie . . . . .                                      | 147        |
| B.3.1    | Blochwellenansatz . . . . .                                       | 147        |
| B.3.2    | Intensität des direkten Strahls . . . . .                         | 149        |
| <b>C</b> | <b>Kalibrierung der Meßmethode</b>                                | <b>153</b> |
| <b>D</b> | <b>Längenkalibrierung</b>                                         | <b>157</b> |
| <b>E</b> | <b>Simulierte Konzentrationsprofile</b>                           | <b>159</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                                       | <b>165</b> |



# Abbildungsverzeichnis

|      |                                                                                                                                                   |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | Bandlücke und Wellenlänge der Lichtemission als Funktion der Gitterkonstanten der Antimonide, ihrer Legierungen und weiterer Halbleiter . . . . . | 2  |
| 2.1  | Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsphasen im System Ga–Sb . . . . .                                                                           | 10 |
| 2.2  | Temperaturabhängigkeit von Defektkonzentrationen in GaSb unter antimonreichen und galliumreichen Bedingungen . . . . .                            | 11 |
| 2.3  | Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Fremddiffusion von Indium und von Selbstdiffusion von Gallium bzw. Antimon in GaSb . . . . | 12 |
| 3.1  | Einheitszelle der Zinkblende-Struktur . . . . .                                                                                                   | 14 |
| 3.2  | Schichtaufbau der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben . . . . .                                                                            | 16 |
| 3.3  | Schema der Wachstumskammer einer MBE-Anlage . . . . .                                                                                             | 17 |
| 3.4  | Schema des für die Diffusionsexperimente verwendeten Ofenaufbaus . . . .                                                                          | 20 |
| 3.5  | Mit Probenmaterial befüllte Ampulle für antimonreiche Diffusionsbedingungen, Zustand vor dem Diffusionsexperiment . . . . .                       | 21 |
| 3.6  | Wirkung der Ampullengeometrie für antimonreiche Diffusionsexperimente zur Verringerung der Kondensation von Antimon auf der Probe . . . . .       | 23 |
| 3.7  | Mit Probenmaterial befüllte Ampulle für galliumreiche Diffusionsbedingungen, Zustand vor dem Diffusionsexperiment . . . . .                       | 24 |
| 3.8  | Anordnung von Röntgenquelle, Probe und Detektor für Röntgendiffraktometrie in Reflexion . . . . .                                                 | 25 |
| 3.9  | Geometrie bei Anregung eines asymmetrischen Reflexes bei Röntgendiffraktometrie . . . . .                                                         | 26 |
| 3.10 | Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop . . . . .                                                                                        | 29 |
| 3.11 | Probengeometrie bei gespaltenen Keilproben . . . . .                                                                                              | 31 |
| 3.12 | Spaltkante einer TEM-Probe . . . . .                                                                                                              | 33 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.13 | Phasen der Präparation von Keilproben durch Spalten . . . . .                                                                                                                                                                   | 33 |
| 3.14 | Wirkung der Oxidation von aluminiumreichen Schichten bei einer Keilprobe                                                                                                                                                        | 34 |
| 3.15 | Abbildungsbedingung für die Bestimmung der Zusammensetzung auf dem<br>Gruppe-III-Untergitter, $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse . . . . .                                                                                       | 35 |
| 3.16 | Abbildungsbedingung für die Bestimmung der Zusammensetzung auf dem<br>Gruppe-III-Untergitter, Fünfstrahlfall . . . . .                                                                                                          | 36 |
| 4.1  | Dickenkonturen des Hellfeldbildes einer Keilprobe . . . . .                                                                                                                                                                     | 39 |
| 4.2  | Lokalisierung der drei am stärksten angeregten Blochzustände für Orientie-<br>rung entlang der $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse . . . . .                                                                                      | 43 |
| 4.3  | Eigenwerte $\gamma^{(j)}$ der Säkulargleichung als Funktion der Aluminiumkonzen-<br>tration $x_{\text{Al}}$ für Orientierung entlang der $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse . . . . .                                            | 44 |
| 4.4  | Oszillationsperioden (Extinktionslängen) der drei wichtigsten Blochwellen-<br>interferenzen als Funktion der Aluminiumkonzentration $x_{\text{Al}}$ für Orientierung<br>entlang der $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse . . . . . | 45 |
| 4.5  | Relative Intensität des direkten Strahls $I_0$ als Funktion der durchstrahlten<br>Probendicke $t$ für die $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse unter Berücksichtigung von Absorption                                               | 46 |
| 4.6  | Lokalisierung der drei am stärksten angeregten Blochzustände für den Fünf-<br>strahlfall . . . . .                                                                                                                              | 47 |
| 4.7  | Eigenwerte $\gamma^{(j)}$ der Säkulargleichung als Funktion der Aluminiumkonzen-<br>tration $x_{\text{Al}}$ für den Fünfstrahlfall und für Orientierung entlang der $\langle 100 \rangle$ -<br>Zonenachse . . . . .             | 49 |
| 4.8  | Oszillationsperioden (Extinktionslängen) der drei wichtigsten Blochwellen-<br>interferenzen als Funktion der Aluminiumkonzentration $x_{\text{Al}}$ für den Fünf-<br>strahlfall . . . . .                                       | 49 |
| 4.9  | Relative Intensität des direkten Strahls $I_0$ als Funktion der durchstrahlten<br>Probendicke $t$ für den Fünfstrahlfall . . . . .                                                                                              | 50 |
| 4.10 | Beiträge der Interferenzen der Blochwellen 1 und 2 sowie 1 und 4 zur Inten-<br>sität des direkten Strahls als Funktion der durchstrahlten Probendicke $t$ für<br>den Fünfstrahlfall . . . . .                                   | 51 |
| 4.11 | Intensität des direkten Strahls $I_0$ als Funktion der durchstrahlten Proben-<br>dicke $t$ für den Fünfstrahlfall unter Berücksichtigung von Absorption . . .                                                                   | 51 |
| 4.12 | Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten,<br>Schritt 1: Feststellen der Bildgeometrie und Auslesen des Hellfeldbildes . .                                                                           | 54 |
| 4.13 | Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten,<br>Schritt 2: Feststellen der Referenzbereiche von reinem GaSb . . . . .                                                                                  | 55 |

|      |                                                                                                                                                    |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.14 | Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, Schritt 3: Messen des Oxidationseffekts bei aluminiumreichen Schichten . .   | 56 |
| 4.15 | Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, Schritt 4: Filterung des Hellfeldbildes . . . . .                            | 57 |
| 4.16 | Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, Schritt 6: Normierung der Intensitätsprofile auf die GaSb-Referenz . . . . . | 60 |
| 4.17 | Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, Schritt 7: zu integrierende Intensität . . . . .                             | 61 |
| 4.18 | Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, Schritt 7: Parameterprofil . . . . .                                         | 62 |
| 4.19 | Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, Schritt 8: Konzentrationsprofil . . . . .                                    | 63 |
| 4.20 | Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, Schritt 8: Kalibrierkurven . . . . .                                         | 64 |
| 4.21 | Durch Relaxation von Verzerrungsfeldern veränderter Bildkontrast in einem Hellfeldbild . . . . .                                                   | 67 |
| 4.22 | Modell der Gitterverbiegung an einer Heterostruktur als Folge der Relaxation von Verzerrungsfeldern nach Präparation . . . . .                     | 67 |
| 4.23 | Oxidation aluminiumreicher Schichten als Funktion der Aluminiumkonzentration . . . . .                                                             | 68 |
| 4.24 | Abweichung der Intensitätsprofile vom Vergleichsmaß infolge unzulänglicher Probenorientierung . . . . .                                            | 69 |
| 4.25 | Durch Fresnelsäume infolge von Defokussierung veränderte Intensitätsprofile                                                                        | 70 |
| 4.26 | Systematische Fehler bei falschem Auslesen der Bildgeometrie . . . . .                                                                             | 71 |
| 4.27 | Beitrag falsch zugeordneter Pixel zum primären Maß für die lokale Zusammensetzung . . . . .                                                        | 72 |
| 4.28 | Wirkung der Filterung an einem Intensitätsprofil einer Probenstelle mit reinem GaSb, Fünfstrahlfall . . . . .                                      | 75 |
| 4.29 | Streuung des Parameterprofils einer Heterostruktur nach mehreren unabhängigen Messungen . . . . .                                                  | 77 |
| 4.30 | Meßunsicherheit als Funktion der Aluminiumkonzentration . . . . .                                                                                  | 78 |
| 5.1  | Ausgangszustand des verwendeten Probenmaterials vor den Diffusionsexperimenten, dargestellt anhand von Probe DIFF-SB . . . . .                     | 80 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.2  | Probe DIFF-GA-XRD, Röntgendiffraktogramm für Messungen an dem un-symmetrischen Reflex (115) mit zwei verschiedenen Strahlengängen, Ausgangszustand vor den Diffusionsexperimenten . . . . .                                                      | 81 |
| 5.3  | Konzentrationsprofile der AlSb-Schichten 2 bis 7 von Probe DIFF-SB, Ausgangszustand vor den Diffusionsexperimenten . . . . .                                                                                                                     | 82 |
| 5.4  | Konzentrationsprofile der AlSb-Schichten 2 bis 7 von Probe DIFF-GA, Ausgangszustand vor den Diffusionsexperimenten . . . . .                                                                                                                     | 82 |
| 5.5  | Übersichtsaufnahme einer typischen Probe nach Diffusionsexperiment unter antimonreichen Bedingungen . . . . .                                                                                                                                    | 84 |
| 5.6  | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 680 °C, 10 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .                      | 86 |
| 5.7  | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 660 °C, 15 und 22 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .               | 86 |
| 5.8  | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 640 °C, 30 und 45 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .               | 87 |
| 5.9  | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 620 °C, 60, 90 und 120 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .          | 87 |
| 5.10 | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 600 °C, 240 und 360 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .             | 88 |
| 5.11 | Röntgendiffraktogramm (004-Reflex) von Probe DIFF-GA-XRD, Ausgangszustand und nach Diffusionsglühung . . . . .                                                                                                                                   | 89 |
| 5.12 | Ausschnitt aus den experimentell bestimmten Konzentrationsprofilen der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 660 °C bzw. 640 °C, galliumreiche Bedingungen . . . . . | 91 |
| 5.13 | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 700 °C, 10 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .                      | 93 |
| 5.14 | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 680 °C, 15 und 22 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .               | 93 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.15 | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 660 °C, 15, 30 und 60 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .      | 94  |
| 5.16 | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 640 °C, 60, 90 und 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .     | 94  |
| 5.17 | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 620 °C, 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .                | 95  |
| 5.18 | Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 600 °C, 180 und 360 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .        | 95  |
| 6.1  | Typische Abweichung zwischen simulierten und experimentellen Konzentrationsprofilen bei angenommener Linearität zwischen $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$ und $x_{\text{Al}}$ sowie verbesserte Anpassung durch Ansatz mit Potenzgesetz . . . . . | 100 |
| 6.2  | Grundsätzlicher Verlauf des effektiven Interdiffusionskoeffizienten $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$ als Funktion der Aluminiumkonzentration $x_{\text{Al}}$ für den verwendeten funktionalen Zusammenhang mit einem Potenzgesetz . . . . .       | 102 |
| 6.3  | Interdiffusionskoeffizient als Funktion der Aluminiumkonzentration $x_{\text{Al}}$ , Gesamtanpassung und Einzelanpassungen. Diffusionsbedingungen: 660 °C, 15 und 22 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .                           | 104 |
| 6.4  | Simulierte Konzentrationsprofile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB, Gesamtanpassung und Einzelanpassung. Diffusionsbedingungen: 620 °C, 60, 90 und 120 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .    | 104 |
| 6.5  | Interdiffusionskoeffizient als Funktion der Aluminiumkonzentration, antimonreiche Diffusionsbedingungen . . . . .                                                                                                                           | 106 |
| 6.6  | Diffusionskoeffizient als Funktion der inversen absoluten Temperatur, antimonreiche Diffusionsbedingungen . . . . .                                                                                                                         | 106 |
| 6.7  | Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie $\Delta Q$ der Interdiffusion, antimonreiche Diffusionsbedingungen . . . . .                                                                                                           | 108 |
| 6.8  | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA. Diffusionsbedingungen: 660 °C, 15, 30, 60 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .                                                           | 111 |
| 6.9  | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA. Diffusionsbedingungen: 640 °C, 60, 90, 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .                                                          | 111 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.10 | Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten als Funktion der Aluminiumkonzentration. Einzelanpassung in Abhängigkeit von der Schichtposition in der Überstruktur. Diffusionsbedingungen: 640 °C, 90 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . . | 112 |
| 6.11 | Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten als Funktion der Aluminiumkonzentration. Gesamtanpassung und Einzelanpassung. Diffusionsbedingungen: 640 °C, 60, 90 und 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .                             | 112 |
| 6.12 | Interdiffusionskoeffizient als Funktion der Aluminiumkonzentration, galliumreiche Diffusionsbedingungen . . . . .                                                                                                                             | 114 |
| 6.13 | Diffusionskoeffizient als Funktion der inversen absoluten Temperatur, galliumreiche Diffusionsbedingungen . . . . .                                                                                                                           | 114 |
| 6.14 | Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie $\Delta Q$ der Interdiffusion, galliumreiche Diffusionsbedingungen . . . . .                                                                                                             | 116 |
| 7.1  | Diffusionskoeffizient als Funktion der inversen absoluten Temperatur für antimonreiche und galliumreiche Diffusionsbedingungen, Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit Literaturdaten . . . . .                                 | 121 |
| 7.2  | Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie der Interdiffusion, antimonreiche und galliumreiche Diffusionsbedingungen . . . . .                                                                                                      | 123 |
| 7.3  | Aus dem gemeinsamen Diffusionsgeschehen resultierender Fluß von Aluminiumatomen nach kurzer Glühzeit . . . . .                                                                                                                                | 134 |
| 7.4  | Aus dem gemeinsamen Diffusionsgeschehen zu erwartende zeitliche Änderung der Leerstellenkonzentration nach kurzer Glühzeit . . . . .                                                                                                          | 134 |
| B.1  | Ewaldkonstruktion zur Darstellung des Beugungsprozesses . . . . .                                                                                                                                                                             | 145 |
| B.2  | Konzept des Anregungsfehlers bei Laue-Orientierung . . . . .                                                                                                                                                                                  | 145 |
| B.3  | Lage von Kikuchi-Linien für Laue-Orientierung . . . . .                                                                                                                                                                                       | 146 |
| D.1  | Mehrstrahlinterferenzbild eines Katalase-Kristalls . . . . .                                                                                                                                                                                  | 158 |
| E.1  | Simuliertes Profil der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB. Diffusionsbedingungen: 680 °C, 10 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .                                                                     | 159 |
| E.2  | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB. Diffusionsbedingungen: 660 °C, 15 und 22 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .                                                              | 160 |
| E.3  | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB. Diffusionsbedingungen: 640 °C, 30 und 45 Minuten, antimonreiche Bedingungen . . . . .                                                              | 160 |

|      |                                                                                                                                                                                                  |     |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| E.4  | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB. Diffusionsbedingungen: 620 °C, 60, 90, 120 Minuten, antimonreiche Bedingungen                         | 161 |
| E.5  | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB. Diffusionsbedingungen: 600 °C, 240 und 360 Minuten, antimonreiche Bedingungen                         | 161 |
| E.6  | Simuliertes Profil der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 700 °C, 10 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . . | 162 |
| E.7  | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA. Diffusionsbedingungen: 680 °C, 15 und 22 Minuten, galliumreiche Bedingungen .                         | 162 |
| E.8  | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA. Diffusionsbedingungen: 660 °C, 15, 30, 60 Minuten, galliumreiche Bedingungen .                        | 163 |
| E.9  | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA. Diffusionsbedingungen: 640 °C, 60, 90, 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen .                       | 163 |
| E.10 | Simuliertes Profil der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA. Diffusionsbedingungen: 620 °C, 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen . . . . .                       | 164 |
| E.11 | Simulierte Profile der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB. Diffusionsbedingungen: 600 °C, 180 und 360 Minuten, galliumreiche Bedingungen                         | 164 |



# Tabellenverzeichnis

|     |                                                                                                                                                                              |     |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 | Diffusionsexperimente unter antimonreichen Bedingungen . . . . .                                                                                                             | 22  |
| 3.2 | Diffusionsexperimente unter galliumreichen Bedingungen . . . . .                                                                                                             | 24  |
| 6.1 | Aktivierungsenthalpie $\Delta Q$ und präexponentieller Faktor $\tilde{D}_0$ für verschiedene Aluminiumkonzentrationen, antimonreiche Diffusionsbedingungen . . . . .         | 108 |
| 6.2 | Aktivierungsenthalpie $\Delta Q$ und präexponentieller Faktor $\tilde{D}_0$ für verschiedene Aluminiumkonzentrationen, galliumreiche Diffusionsbedingungen . . . . .         | 116 |
| A.1 | Gitterparameter und elastische Eigenschaften von GaSb und AlSb . . . . .                                                                                                     | 141 |
| C.1 | Nominelle und experimentell bestimmte Aluminiumkonzentrationen $x_{\text{Al}}$ der $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten der Proben KALIB-1 bis KALIB-4 . . . . . | 155 |



# Abkürzungen

| Kürzel           | Bedeutung                                             |
|------------------|-------------------------------------------------------|
| AlSb             | Aluminiumantimonid                                    |
| CCD              | Charge Coupled Device                                 |
| EDX              | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy                  |
| GaAs             | Galliumarsenid                                        |
| GaSb             | Galliumantimonid                                      |
| HRTEM            | High Resolution Transmission Electron Microscopy      |
| InAs             | Indiumarsenid                                         |
| InP              | Indiumphosphid                                        |
| MBE              | Molecular Beam Epitaxy                                |
| MOMBE            | Metal Organic Molecular Beam Epitaxy                  |
| STM              | Scanning Tunnelling Microscopy                        |
| TEM              | Transmission Electron Microscopy                      |
| VCSEL            | Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser                |
| VPE              | Vapour Phase Epitaxy                                  |
| $A^{\text{gas}}$ | Spezies in einer Gasphase                             |
| $A_A$            | Spezies auf ihrem Gitterplatz                         |
| $Al_{\text{Sb}}$ | Aluminium-Antisite-Atom                               |
| $Ga_{\text{Sb}}$ | Gallium-Antisite-Atom                                 |
| $Sb_{\text{Ga}}$ | Antimon-Antisite-Atom                                 |
| $I_{\text{Ga}}$  | Gallium auf einem Zwischengitterplatz (interstitiell) |
| $I_{\text{Sb}}$  | Antimon auf einem Zwischengitterplatz (interstitiell) |
| $V_A$            | Leerstelle auf einem Gitterplatz der Spezies A        |
| $V_{\text{III}}$ | Leerstelle auf dem Gruppe-III-Untergitter             |
| $V_{\text{Al}}$  | Aluminium-Leerstelle                                  |
| $V_{\text{Ga}}$  | Gallium-Leerstelle                                    |
| $V_{\text{Sb}}$  | Antimon-Leerstelle                                    |

| Symbol                                                      | Größe                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_E$                                                       | Gleichgewichtsgitterparameter einer epitaktischen Schicht                                                    |
| $a_S$                                                       | Gleichgewichtsgitterparameter eines Substrats                                                                |
| $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$                                 | Basisvektoren einer kristallographischen Einheitszelle                                                       |
| $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$                           | Basisvektoren des reziproken Gitters                                                                         |
| $\alpha$                                                    | ein Parameter des effektiven Interdiffusionskoeffizienten                                                    |
| $\alpha^{(j)}$                                              | Anregungskoeffizient der $(j)$ -ten Blochwelle                                                               |
| $A$                                                         | Anisotropiefaktor der elastischen Eigenschaften                                                              |
| $\beta$                                                     | ein Parameter des effektiven Interdiffusionskoeffizienten                                                    |
| $c$                                                         | Konzentration pro Volumen                                                                                    |
| $C_A^{\text{eq}}$                                           | Gleichgewichtskonzentration einer Spezies A                                                                  |
| $C_{iklm}, C_{\text{kubisch}}$                              | Tensor der elastischen Konstanten (für kubische Kristalle)                                                   |
| $C_{11}, C_{12}, C_{44}$                                    | Komponenten des Tensors in Voigtscher Schreibweise                                                           |
| $C(\vec{r})$                                                | Blochfunktion, von einem Ortsvektor $\vec{r}$ abhängig                                                       |
| $C_g, C_g^{(j)}$                                            | $g$ -te Fourierkomponente (der $(j)$ -ten) Blochfunktion                                                     |
| $C_g^{*(j)}$                                                | Konjugiertkomplexe der $g$ -ten Fourierkomponente der $(j)$ -ten Blochfunktion                               |
| $d$                                                         | Dicke einer Überstrukturperiode im Realraum                                                                  |
| $d_{hkl}$                                                   | Abstand einer durch Millersche Indizes bezeichneten Schar kristallographischer Ebenen                        |
| $D_i$                                                       | Fremddiffusionskoeffizient für eine Spezies $i$ (ideale Lösung)                                              |
| $\tilde{D}_i$                                               | (individueller) Diffusionskoeffizient für eine Spezies $i$ (nicht-ideale Lösung)                             |
| $\tilde{D}$                                                 | Interdiffusionskoeffizient                                                                                   |
| $e$                                                         | Ladung eines Elektrons                                                                                       |
| $\epsilon_{lm}$                                             | Tensor der elastischen Verzerrung                                                                            |
| $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}$                              | Komponenten des Tensors der elastischen Verzerrung senkrecht zur Wachstumsrichtung                           |
| $\epsilon_{zz}$                                             | Komponente des Tensors der elastischen Verzerrung entlang der Wachstumsrichtung                              |
| $E$                                                         | Youngscher Elastizitätsmodul                                                                                 |
| $E_{\text{gap}}, E_{\text{F}}^{\text{intr}}, E_{\text{V-}}$ | Energielücke, Lage des Fermi-niveaus bzw. Lage des Energieniveaus einer einfach negativ geladenen Leerstelle |
| $E_{\text{r}}$                                              | relativistisch korrigiertes beschleunigendes Potential für ein Elektron                                      |
| $f$                                                         | Fehlpassung, Maß für Unterschiede der Gleichgewichtsgitterparameter zwischen Schicht und Substrat            |
| $f_i$                                                       | Atomformfaktor eines Atoms $i$                                                                               |
| $F_i$                                                       | chemische Kraft auf eine diffundierende Spezies $i$                                                          |
| $F(hkl), F_g$                                               | Strukturfaktor (auf einen Reflex $g$ bezogen)                                                                |
| $\vec{g}$                                                   | ein Vektor des reziproken Gitters                                                                            |

| Symbol                             | Größe                                                                                                               |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\gamma$                           | ein Parameter des effektiven Interdiffusionskoeffizienten                                                           |
| $\gamma_i$                         | Aktivitätskoeffizient einer diffundierenden Spezies $i$                                                             |
| $\gamma^{(j)}$                     | Eigenwert der Säkulargleichung für die $(j)$ -te Blochwelle                                                         |
| $G$                                | Schubmodul                                                                                                          |
| $(hkl)$                            | Millersche Indizes kristallographischer Ebenen                                                                      |
| $I_g(t), I_0(t)$                   | Intensität eines gebeugten Strahls $g$ bzw. des direkten Strahls als Funktion der durchstrahlten Probendicke $t$    |
| $\mathcal{I}_{x-y}$                | Integral einer normierten Intensität über einen Probendickenbereich von $x$ nm bis $y$ nm                           |
| $(j)$                              | Ordnungszahl einer Blochwelle (Ordnung nach Energie)                                                                |
| $j_i$                              | Fluß einer diffundierenden Spezies $i$                                                                              |
| $k_B$                              | Boltzmannkonstante                                                                                                  |
| $\vec{k}_0, \vec{k}$               | Wellenvektor, einfallende bzw. gebeugte Elektronenwelle                                                             |
| $\vec{k}^{(j)}$                    | Wellenvektor der $(j)$ -ten Blochwelle                                                                              |
| $\vec{k}_z^{(j)}$                  | $z$ -Komponente des Wellenvektors der $(j)$ -ten Blochwelle (parallel zur Durchstrahlungsrichtung)                  |
| $\vec{k}_t^{(j)}$                  | $t$ -Komponente des Wellenvektors der $(j)$ -ten Blochwelle (tangential zu einem Vektor $g$ des reziproken Gitters) |
| $\vec{K}$                          | mittlerer Wellenvektor hochenergetischer Elektronen in einem Kristall                                               |
| $\vec{K}$                          | Wellenvektor hochenergetischer Elektronen im Vakuum                                                                 |
| $\lambda$                          | Wellenlänge                                                                                                         |
| $m$                                | Atommasse                                                                                                           |
| $m_c^*, m_v^*$                     | effektive Masse von Elektronen bzw. Löchern                                                                         |
| $m_r$                              | relativistisch korrigierte Masse eines hochenergetischen Elektrons                                                  |
| $\mu_i$                            | chemisches Potential einer Spezies $i$                                                                              |
| $M$                                | Debye-Waller-Faktor                                                                                                 |
| $M_i$                              | Beweglichkeit einer diffundierenden Spezies $i$                                                                     |
| $\nu$                              | Frequenz der thermischen Schwingungen eines Atoms                                                                   |
| $\Omega$                           | Einfallswinkel der Röntgenstrahlung                                                                                 |
| $P_A$                              | Partialdruck einer Spezies A in der Gasphase                                                                        |
| $\phi$                             | Drehwinkel, unter dem eine Probe um ihren Normalenvektor gedreht wird (XRD)                                         |
| $\varphi$                          | Neigungswinkel einer Netzebenenschar zur Probenoberfläche                                                           |
| $\Delta\varphi$                    | Differenz der Neigungswinkel von Schicht und Substrat zur Probenoberfläche                                          |
| $\Phi$                             | thermodynamischer Faktor                                                                                            |
| $\Delta Q, \Delta Q_B, \Delta Q_W$ | Aktivierungsenthalpie für Diffusion bzw. die Anteile zur Bildung und Wanderung der diffundierenden Spezies          |

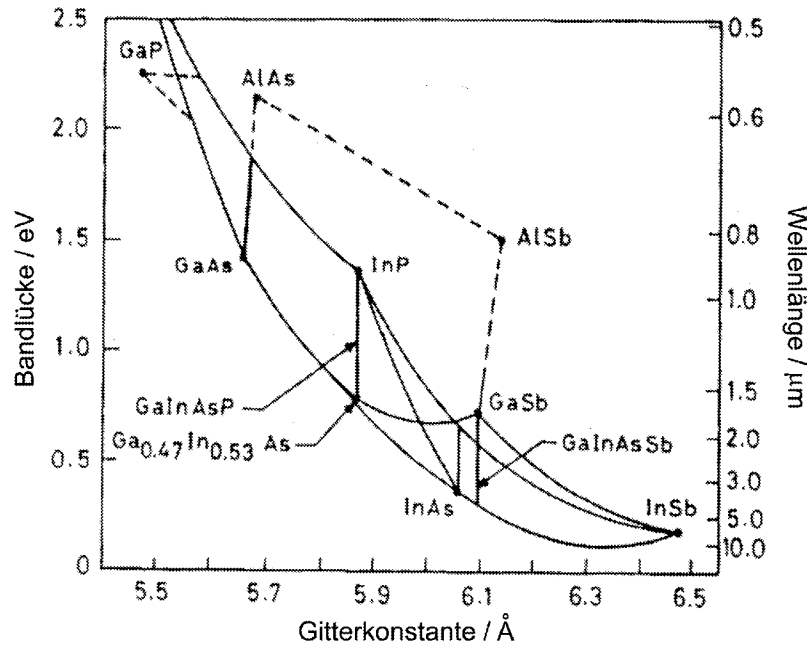
| Symbol                                         | Größe                                                                                                                             |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $q$                                            | Beugungsvektor (XRD)                                                                                                              |
| $\vec{q}^{(j)}$                                | Imaginärteil des Wellenvektors der $(j)$ -ten Blochwelle                                                                          |
| $\vec{r}$                                      | Ortsvektor in einem Kristall                                                                                                      |
| $\dot{R}$                                      | Wachstumsrate einer heteroepitaktischen Schicht                                                                                   |
| $s$                                            | Ortskoordinate, Distanz über eine Heterostrukturschicht                                                                           |
| $\vec{s}, \vec{s}_g$                           | Anregungsfehler (für einen Reflex $g$ )                                                                                           |
| $\sigma_{ik}$                                  | Tensor der elastischen Spannungen                                                                                                 |
| $t$                                            | durchstrahlte bzw. relative Dicke einer TEM-Probe                                                                                 |
| $t_G$                                          | Glühzeit                                                                                                                          |
| $\theta$                                       | Winkel, unter dem Beugung gemessen wird                                                                                           |
| $\theta_B$                                     | Braggwinkel konstruktiver Interferenz                                                                                             |
| $\Delta\theta$                                 | Differenz der Braggwinkel von Schicht und Substrat (XRD)                                                                          |
| $T$                                            | absolute Temperatur                                                                                                               |
| $\nu$                                          | Poissonzahl                                                                                                                       |
| $U_g$                                          | $g$ -te Fourierkomponente des modifizierten Kristallpotentials                                                                    |
| $V_m$                                          | molares Volumen                                                                                                                   |
| $V(\vec{r}), V'(\vec{r})$                      | periodisches Kristallpotential bzw. sein Imaginärteil,<br>von einem Ortsvektor $\vec{r}$ abhängig                                 |
| $V_g$                                          | $g$ -te Fourierkomponente des periodischen Kristallpotentials                                                                     |
| $\Delta\omega, \Delta\omega_+, \Delta\omega_-$ | Winkelseparation zwischen Substrat- und Schichtsignal<br>(nach Messung mit verschiedenen Strahlengängen) (XRD)                    |
| $x$                                            | Molenbruch bzw. atomare Konzentration                                                                                             |
| $x_i, y_i, z_i$                                | Position des $i$ -ten Atoms in einer kristallographischen<br>Einheitszelle                                                        |
| $\Psi(\vec{r})$                                | von einem Ortsvektor $\vec{r}$ abhängige Wellenfunktion hochener-<br>getischer Elektronen in einem periodischen Kristallpotential |
| $\Psi^{total}(\vec{r})$                        | Austrittswellenfunktion                                                                                                           |
| $\Psi^{(j)}$                                   | Wellenfunktion der $(j)$ -ten Blochwelle                                                                                          |

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Entwicklung der Halbleitertechnik ist seit mehreren Jahrzehnten eng verknüpft mit Fortschritten in der Prozeßtechnik des Elementhalbleiters Silizium. Dieses Material bildet die Basis der Informationstechnik, und seine Rolle ist angesichts der Massenproduktion darauf basierender Bauelemente bis heute ungebrochen. In den vergangenen Jahren haben jedoch wachsende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit integrierter Schaltungen dazu geführt, daß auch Verbindungshalbleiter den Weg von Spezialanwendungen zum Massenmarkt gefunden haben. Herausragende Bedeutung haben dabei III/V-Halbleiter gewonnen, insbesondere die Arsenide, die zum Beispiel in schnellen Transistoren und in optoelektronischen Bauelementen eingesetzt werden. Die Prozeßtechnik der Arsenide ist etabliert, und grundlegende Materialfragen sind in den vergangenen Jahren ausgiebig untersucht worden. Durch den für sie charakteristischen Wellenlängenbereich der Lichtemission sind Arsenide jedoch nur bedingt für den Einsatz in modernen Bauelementen zur optischen Datenübertragung geeignet. Für dieses angesichts wachsenden Datenaufkommens immer wichtiger werdende Einsatzgebiet ist eine Wellenlänge gefordert, die dem Dämpfungsminimum der Glasfaser entspricht, das als Übertragungsmedium dient. Dieser Wert liegt heutzutage bei  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  und wird mit der Entwicklung neuer Glasfasermaterialien mit weiter verringerter Dämpfung voraussichtlich in den Bereich von  $2\text{ }\mu\text{m}$  bis  $4\text{ }\mu\text{m}$  ansteigen (Nagel et al. 1987). Gegenwärtig werden Arsenide in optoelektronischen Bauelementen für Wellenlängen bei  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  in Verbindung mit weiteren Elementen als quaternäre Systeme eingesetzt.

Die Antimonide entsprechen den heutigen und zukünftigen Anforderungen an die Eigenschaften von Bauelementen bereits mit ternären Systemen gut und stellen auch aufgrund weiterer optischer und elektronischer Eigenschaften ein vielversprechendes Materialsystem dar (Milnes und Polyakov 1993, Levinshtein et al. 1996, Dutta et al. 1997). Ihre Bandlücken decken den infraroten Spektralbereich in einem weiten Umfang ab (siehe Abbildung 1.1), von InSb mit einer Emission bei  $7\text{ }\mu\text{m}$  bis GaSb bei  $1,6\text{ }\mu\text{m}$ . AlSb weist eine indirekte Bandlücke auf. Das technisch interessante ternäre System GaSb–AlSb ist vollständig mischbar (Joullié und Gautier 1979), und der Übergang von direkter zu indirekter Bandlücke findet in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristallen bei etwa  $x = 0,2$  statt (Alibert et al. 1983). Da



**Abbildung 1.1:** Bandlücke und Wellenlänge der Lichtemission als Funktion der Gitterkonstanten der Antimonide, ihrer Legierungen und weiterer Halbleiter (nach Dutta et al. 1997).

in Quantentopfstrukturen, die auf GaSb und AlSb basieren, sowohl Elektronen als auch Löcher in GaSb lokalisiert sind, ist eine hohe Quanteneffizienz gewährleistet. GaSb und AlSb zeichnen sich zudem mit 0,7 % durch einen geringen Unterschied der Gleichgewichtsgitterparameter aus. Daher ist mit dem ternären System GaSb–AlSb grundsätzlich eine Deposition defektfreier Heterostrukturen bei guter Kontrolle der Zusammensetzung möglich.

Dies sind notwendige Voraussetzungen für qualitativ hochwertige Bauelemente, auf deren Basis bereits verschiedene Anwendungen realisiert wurden und andere in Aussicht genommen werden (Manasreh 1997). Ein Beispiel für hochwertige Bauelemente sind Laser, die typischerweise aus einer vollständig elastisch verzerrten Mehrfachheterostruktur bestehen. Entsprechende Bauelemente auf Antimonidbasis wurden bereits als sog. Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers (VCSEL) realisiert (Koeth et al. 1998), ein Konzept, das besonders hohe Quanteneffizienz bei geringer spektraler Linienbreite erlaubt. Vorteilhaft sind in diesem Zusammenhang auch die sich stark unterscheidenden Brechungsindizes von GaSb und AlSb, wodurch die Gesamtdicke der Mehrfachheterostruktur gegenüber einem entsprechenden Bauelement mit dem bislang verwendeten Materialsystem InP/InGaAsP (siehe z.B. Choa et al. 1991) deutlich reduziert werden kann. Auch als Detektoren im infraroten Spektralbereich ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, etwa für die Sensorik in der Umwelttechnik und die Thermographie in der Medizintechnik. Interessante elektrische Eigenschaften erschließt das System GaSb–AlSb in Verbindung mit InAs wegen einer Vielzahl von möglichen Bandübergängen (Beresford et al. 1990, Wagner et al. 1997).

Zur Herstellung hochwertiger Bauelemente ist eine Depositionstechnik notwendig, die eine genaue Steuerung von Dicke und Zusammensetzung einzelner Schichten auf dem angestrebten Maßstab von wenigen Nanometern zuläßt. Nur so können letztlich die optischen und elektrischen Eigenschaften maßgeschneidert werden. Dabei steht das grundsätzliche Verhalten des Materials bei den in Relation zum Schmelzpunkt oft hohen Wachstumstemperaturen sowie die Reaktion des Materials auf nachfolgende Prozeßschritte mit erhöhter thermischer Belastung für bereits abgeschiedene Schichten im Vordergrund. Die Kenntnis der Diffusion ist daher sowohl in quantitativer Hinsicht (Diffusionsgeschwindigkeit) als auch in qualitativer Hinsicht (Mechanismen auf atomarer Ebene) wichtig. Unter dem Aspekt Interdiffusion wird das Augenmerk insbesondere darauf gerichtet, wie stark sich Konzentrationsübergänge in einer Heterostruktur durch thermische Einwirkung verbreitern, sich dadurch von angestrebten steilen Profilen oder anderen definierten Gradienten unterscheiden und so zu verminderter Leistungsfähigkeit des Bauelements führen.

In III/V-Halbleitern sind an der Diffusion stets beide Untergitter beteiligt. Während zur Untersuchung der Interdiffusion auf dem Gruppe-III-Untergitter Messungen von Konzentrationsprofilen auf Spezies dieses Untergitters beschränkt werden können, müssen für die Interpretation auch mögliche Wechselwirkungen mit dem Gruppe-V-Untergitter berücksichtigt werden. Die Leerstellenkonzentration auf diesem Untergitter ist wegen des hohen Dampfdrucks der Gruppe-V-Elemente in starkem Maße von den Umgebungsbedingungen abhängig und kann sich bis zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichts zwischen Umgebung und Halbleiter verändern.

Während für Arsenide die Phänomene der Selbst- und Interdiffusion ausführlich untersucht worden sind (siehe z.B. Shaw und Casey Jr. 1973, Tuck 1988, Sharma 1989), erfahren Antimonide erst in jüngster Zeit wieder Aufmerksamkeit in Bezug auf Diffusionsmessungen. So gibt es einerseits ältere Erkenntnisse zur *Selbstdiffusion* in Antimoniden (siehe z.B. Willardson et al. 1968 und Zitate darin), insbesondere auch in GaSb (Eisen und Birchenall 1957, Weiler und Mehrer 1984, Weiler et al. 1984). Über neue systematische Studien zu den Mechanismen der Selbstdiffusion in GaSb berichten Bracht et al. (2000, 2001). Andererseits wurde die Diffusion von verschiedenen *Fremdatomen* in GaSb untersucht (Boltaks und Gutorov 1960, Bougnot et al. 1968, Da Cunha und Bougnot 1974, Mimkes et al. 1998). Allerdings erstrecken sich diese Arbeiten nicht auf die Diffusion von Gruppe-III-Elementen. Allein Indium wurde in dieser Hinsicht systematisch untersucht (Boltaks und Kulikov 1957, Eltoukhy und Greene 1979, Mathiot und Edelin 1980).

Bei den Materialien, die den älteren Arbeiten zugrundeliegen, handelt es sich in der überwiegenden Mehrzahl nicht um epitaktisch gewachsenes Material, wie es für funktionstragende Schichten von Bauelementen verwendet wird, sondern um mit unterschiedlichen Methoden gezüchtete, undotierte Einkristalle. Sie sind mit Untersuchungen in Zusammenhang zu sehen, deren Ziel in der Aufklärung der Gründe für eine stets vorhandene p-Leitfähigkeit von nominell undotiertem GaSb bestand. In technischer Hinsicht sind Lösungen dieser Problematik gefunden worden (Zhang et al. 1999). Sie bestehen vorwiegend in geeigneten Dotierungsmaßnahmen (Baxter et al. 1965, Bublik et al. 1992a, Hidalgo et al. 1997), aber

auch im Zulegieren von Aluminium (Ichimura et al. 1993, Voronina et al. 1998). Auch zur Deutung des Phänomens der p-Leitfähigkeit durch intrinsische Defekte geben sowohl experimentelle Untersuchungen an Substratmaterial (van der Meulen 1967, Meinardi et al. 1993, Dutta et al. 1996) und epitaktisch gewachsenem Material (Zhao et al. 1998) als auch theoretische Berechnungen (Ichimura et al. 1990) konsistente Anhaltspunkte. Ein Bedarf nach darauf aufbauenden, weitergehenden Untersuchungen von komplexeren Systemen ist daher zu erwarten. So berichten Bracht et al. (2001) etwa über erste Ergebnisse zur Abhängigkeit der Selbstdiffusion in GaSb von Zink-Dotierung. An technisch relevanten Heterostrukturen mit Schichtdicken von nur wenigen Nanometern wurden bislang erst exemplarisch Auswirkungen der Interdiffusion auf optische Eigenschaften von Quantentöpfen diskutiert (Lomascolo et al. 1998). Aus den genannten Untersuchungen konnten bereits Rückschlüsse auf die der Diffusion zugrundeliegenden Vorgänge gezogen und atomistische Modelle formuliert werden. So wird für den Mechanismus der Diffusion von Gruppe-III-Elementen der substitutionelle Mechanismus über Leerstellen des Gruppe-III-Untergitters vorgeschlagen (Mathiot und Edelin 1980, Bracht et al. 2000, 2001).

In der vorliegenden Arbeit wird die Interdiffusion von Aluminium und Gallium in GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Heterostrukturen untersucht. Das Ausgangsmaterial besteht aus einer Überstruktur von nominell reinen AlSb- bzw. GaSb-Schichten. Die AlSb-Schichten weisen eine Dicke von nur wenigen Nanometern auf. Das Ausgangsmaterial ist damit modellhaft für Strukturen realer Bauelemente. Durch eine große Periode der Überstruktur ist gleichzeitig gewährleistet, daß das Verhalten der einzelnen Schichten der Überstruktur unabhängig voneinander analysiert werden kann. Die nominell undotierten Schichten sind mit metallorganischer Molekularstrahlepitaxie auf GaSb-Substraten hergestellt.

Ziel der Arbeit ist es, Ga/Al-Interdiffusion unter definierten antimonreichen und galliumreichen Bedingungen zu untersuchen und mit einem atomistischen Modell der Diffusion zu deuten. Dazu wird zunächst eine Methode entwickelt, mit der quantitativ Aluminium- bzw. Gallium-Konzentrationsprofile einer Heterostruktur mit einer lateralen Auflösung von besser als 2 nm bestimmt werden können. Zur Untersuchung wird die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt, mit der die Schichten direkt abgebildet und gleichzeitig in ihrer chemischen Zusammensetzung unter Nutzung des lokalen Bildkontrastes analysiert werden. Ferner wird für die Diffusionsexperimente eine Technik entwickelt, mit der die Proben reproduzierbar und ohne Einbußen der Kristallqualität einer thermischen Behandlung unterworfen werden können. Schließlich wird zur Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten ein Verfahren zur Simulation von Konzentrationsprofilen eingesetzt, mit der die experimentell gemessene Interdiffusion beschrieben werden kann.

Im Anschluß an diese Einleitung werden zunächst Grundlagen der Diffusion in III/V-Halbleitern beschrieben. Danach werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden dargestellt. Nach der Darstellung der Ergebnisse und der quantitativen Beschreibung der Interdiffusion folgt die übergreifende Diskussion, in der die Interdiffusion in einem atomistischen Modell beschrieben wird.

# Kapitel 2

## Diffusion in III/V-Halbleitern

In diesem Kapitel werden grundlegende Aspekte der Diffusion in Halbleitermaterialien dargestellt, die zum Verständnis der quantitativen Beschreibung des Diffusionsgeschehens und dessen Deutung mit einem atomistischen Modell notwendig sind. Zunächst steht der mathematische Rahmen im Vordergrund, mit dem Diffusion und speziell die Interdiffusion quantitativ erfaßt und in Abhängigkeit von Temperatur und Defektkonzentration beschrieben wird. Danach wird das Phänomen der Dampfdruckabhängigkeit der Gruppe-V-Leerstellenkonzentration in III/V-Halbleitern erläutert. Die Dampfdruckabhängigkeit ist die physikalische Grundlage, auf der die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Diffusionsexperimente gestaltet sind. Anschließend werden wichtige Eigenschaften des Materialsystems Ga–Sb beschrieben, die in Zusammenhang mit der Interpretation der Ergebnisse von Diffusionsexperimenten von Bedeutung sind.

### 2.1 Quantitative Beschreibung der Interdiffusion

Diffusion in Festkörpern ist ein thermisch aktivierter Prozeß und geschieht über Punktdefekte des Kristallgitters (Shaw und Casey Jr. 1973, Tuck 1988, Mehrer 1990, Beke 1998). Die wichtigsten Punktdefekte stellen Leerstellen (vacancies, abgekürzt V) und Zwischengitteratome (interstitials, abgekürzt I) dar. Im Falle des Mechanismus über Zwischengitterplätze ist das Atom selbst das Diffusionsvehikel. Die Diffusion einer Leerstelle hingegen bewirkt *indirekt* die Wanderung eines Atoms auf den entsprechenden Gitterplätzen. Die treibende Kraft der Diffusion ist ein Gradient des chemischen Potentials. Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials ist für eine Spezies  $i$  als Funktion des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  und des Molenbruchs  $x_i$  dieser Spezies gegeben durch

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(\gamma_i x_i), \quad (2.1)$$

wobei  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur ist. Der Aktivitätskoeffizient beschreibt ein von dem einer idealen Lösung abweichendes Verhalten des Systems.

Für die Änderung des chemischen Potentials als Funktion des Molenbruchs folgt:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} = \frac{k_B T}{x_i} \underbrace{\left\{ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right\}}_{\Phi} \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\Phi$  der sog. thermodynamische Faktor. Bis zum Erreichen des angestrebten thermischen Gleichgewichts wirkt im System eine chemische Kraft  $F_i$  auf die Spezies, die durch die Ableitung von  $\mu_i$  bezüglich der Ortskoordinate  $s$  gemäß

$$F_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial s} \quad (2.3)$$

definiert ist. Für den Fluß  $j_i$  folgt mit der Beweglichkeit  $M_i$  und der Konzentration pro Volumen  $c_i = x_i/V_m$  ( $V_m$ : molares Volumen):

$$j_i = -M_i c_i F_i = -\tilde{D}_i \frac{\partial c_i}{\partial s} \quad (2.4)$$

$\tilde{D}_i$  ist der Diffusionskoeffizient der Spezies  $i$  im allgemeinen Fall einer nicht-idealen festen Lösung. Er ist über den thermodynamischen Faktor  $\Phi$  verknüpft mit dem Fremddiffusionskoeffizienten  $D_i$  in einer verdünnten (idealen) Lösung ( $x_i \rightarrow 0$ ) gemäß

$$\tilde{D}_i = D_i \Phi \quad (2.5)$$

und ist konzentrationsabhängig und damit ortsabhängig. Die partielle Differentialgleichung, deren Lösung die lokale Konzentration  $c_i$  der Spezies  $i$  als Funktion des Ortes  $s$  und einer Glühzeit  $t_G$  ist, lautet dann allgemein:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t_G} = \frac{\partial}{\partial s} \left( \tilde{D}_i \frac{\partial c_i}{\partial s} \right) \quad (2.6)$$

Diese Diffusionsgleichung ist die allgemeine Form des eindimensionalen zweiten Fickschen Gesetzes.

**Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mischkristalls** Im Fall der Interdiffusion in einem binären System (Mischkristall aus den Komponenten A und B), die über Leerstellen des Kristallgitters abläuft (substitutionelle Diffusion), gilt in der Regel  $x_i \neq 0$ . Für die zwei Spezies ( $i \in \{A, B\}$ ) lautet die Flußgleichung 2.4 unter Verwendung des Molenbruchs  $x_i$ , der atomaren Konzentration der Spezies  $i$  auf ihrem Untergitter:

$$j_i = -\tilde{D}_i(x_i) \frac{\partial x_i}{\partial s} \quad (2.7)$$

$\tilde{D}_i$  wird in diesem Fall als individueller Diffusionskoeffizient der Spezies  $i$  bezeichnet. Allgemein gilt  $\tilde{D}_A \neq \tilde{D}_B$ , d.h. es kommt zu einem Nettofluß  $j_V$  von Leerstellen:

$$\vec{j}_V = -(\vec{j}_A + \vec{j}_B) \quad (2.8)$$

Mit  $x_A = 1 - x_B$  stellt sich Gleichung 2.7 bezüglich der Spezies A wie folgt dar:

$$j_A = -\tilde{D}(x_A) \frac{\partial x_A}{\partial s} \quad (2.9)$$

Der über  $x_A$  von der Zusammensetzung des Mischkristalls abhängige chemische Interdiffusionskoeffizient  $\tilde{D}(x_A)$ , der das gemeinsame Diffusionsgeschehen beschreibt, ist dabei gegeben durch die zweite Darken-Gleichung

$$\begin{aligned} \tilde{D}(x_A) &= x_A \tilde{D}_B + (1 - x_A) \tilde{D}_A \\ &= [x_A D_B + (1 - x_A) D_A] \Phi. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Im Grenzfall  $x_A = 0$  ist  $\tilde{D} = D_A$ , also gleich dem Fremddiffusionskoeffizienten der Spezies A im reinen Material B. Für  $x_A = 1$  ist  $\tilde{D} = D_B$ , also gleich dem Fremddiffusionskoeffizienten der Spezies B im reinen Material A. Gleichzeitig gilt jeweils  $\Phi = 1$ . Für eine exakte Beschreibung von  $\tilde{D}(x_A)$  ist ferner die Aufnahme eines weiteren Faktors in Gleichung 2.10 notwendig, der die aus dem Nettofluß der Leerstellen und damit aus der Änderung der Leerstellenkonzentration folgende lokale Beschleunigung bzw. Verlangsamung der Diffusion beschreibt und der im Englischen als „vacancy wind factor“ (Leerstellen-Wind) bezeichnet wird (Manning 1968, Allnatt und Lidiard 1993).

**Abhängigkeit von Temperatur und Leerstellenkonzentration** Die thermische Aktivierung der Diffusion wird ausgedrückt durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gemäß der Arrhenius-Beziehung

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{\Delta Q}{k_B T} \right], \quad (2.11)$$

wobei  $\Delta Q$  die Aktivierungsenthalpie als die zu überwindende Barriere für einen erfolgreichen Gitterplatzwechsel darstellt. Im Falle der Diffusion über einen Leerstellenmechanismus sind der präexponentielle Faktor  $D_0$  und damit auch  $D$  selbst proportional zur Frequenz  $\nu$  der thermischen Schwingungen eines Atoms sowie zur Gleichgewichtskonzentration  $C_V^{\text{eq}}$  der Leerstellen. Die Frequenz der thermischen Schwingungen steigt mit fallender Atommasse  $m$  gemäß

$$\nu \propto 1/\sqrt{m}. \quad (2.12)$$

Der Diffusionskoeffizient der Leerstellen  $D_V$  ist über eine Arrhenius-Beziehung mit einer Wanderungsenthalpie  $\Delta Q_W$  von der Temperatur abhängig. Für die Diffusion einer Spezies über einen Leerstellenmechanismus folgt dann für die Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  des Diffusionskoeffizienten  $D$ :

$$\Delta Q = \Delta Q_B + \Delta Q_W \quad (2.13)$$

Sie setzt sich zusammen aus einem Beitrag zur Leerstellenbildung ( $\Delta Q_B$ ) und einem Beitrag zur Wanderung ( $\Delta Q_W$ ) der betrachteten diffundierenden Spezies.

Da Leerstellen eine Ladung tragen können, ist ihre Gleichgewichtskonzentration  $C_V^{\text{eq}}$  in einem Halbleiter eine Funktion der Lage ihres Energieniveaus in der Energielücke  $E_{\text{gap}}$  relativ zum Fermi-niveau. Unter intrinsischen Bedingungen gilt für eine einfach negativ geladene Leerstelle auf dem Gruppe-III-Untergitter mit dem Fermi-niveau  $E_F^{\text{intr}}$  (Shockley und Moll 1960):

$$C_V^{\text{eq}} = C_{V0}^{\text{eq}} \{1 + \exp [(E_F^{\text{intr}} - E_{V-})/(k_B T)]\} \quad (2.14)$$

Dabei ist  $C_{V0}^{\text{eq}}$  die Gleichgewichtskonzentration der betreffenden ungeladenen Leerstelle und  $E_{V-}$  das Energieniveau für den einfach negativ geladenen Zustand. Die Lage des Fermi-niveaus ist als Funktion der effektiven Masse  $m_c^*$  der Elektronen im Leitungsband bzw.  $m_v^*$  der Löcher im Valenzband über

$$E_F^{\text{intr}} = \frac{1}{2} E_{\text{gap}} + \frac{3}{4} k_B T \ln [m_v^*/m_c^*] \quad (2.15)$$

von der Temperatur abhängig (Enderlein und Schenk 1992). Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen von den elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters nach den Gleichungen 2.14 und 2.15 wird als Fermi-niveau-Effekt bezeichnet.

**Dampfdruckabhängigkeit der Gruppe-V-Leerstellenkonzentration** In III/V-Halbleitern weist der Gleichgewichtsdampfdruck des Gruppe-V-Elements über dem Festkörper einen wesentlich höheren Wert auf als der des Gruppe-III-Elements (siehe z.B. Hellwege et al. 1984, Ichimura und Wada 1990). Über einen weiten Temperaturbereich bis hin zum Schmelzpunkt kann daher unter Nichtgleichgewichtsbedingungen ein Verlust von Gruppe-V-Atomen aus dem Kristall auftreten. In der Folge wird die Stöchiometrie des Kristalls unter Erzeugung von Leerstellen auf dem Gruppe-V-Untergitter verändert. Dies hat unmittelbar Auswirkungen auf die Diffusion, die somit durch unterschiedliche Randbedingungen in der Gasphase über dem Kristall entscheidend beeinflusst wird (Willardson et al. 1968, Shaw und Casey Jr. 1973).

Tritt eine Spezies A in der Gasphase als Tetramer auf ( $A_4^{\text{gas}}$ ), so wird die Reaktion zwischen der Gasphase und dem Kristall beschrieben durch



wobei  $A_A$  die Spezies A auf ihrem Gitterplatz und  $V_A$  eine Leerstelle auf diesem Gitterplatz bedeutet. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt damit für die Gleichgewichtskonzentration  $C^{\text{eq}}$  von Leerstellen auf den Gitterplätzen der Spezies A als Funktion des Partialdrucks  $P$

$$C_{V_A}^{\text{eq}} \propto P_{A_4}^{-1/4}. \quad (2.17)$$

## 2.2 Das Materialsystem Ga–Sb

**Nichtstöchiometrie** Im Materialsystem Ga–Sb wurde die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Antimon bereits experimentell und theoretisch untersucht. So ermittelten Brice und King (1963) experimentell einen Antimon-Dampfdruck über GaSb von  $(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$  Torr bei 712 °C, dem kongruenten Schmelzpunkt von GaSb, an dem der Kristall stöchiometrisch vorliegt (Joullié und Gautier 1979). Neuere Berechnungen der Gleichgewichtspartialdrücke von Ga, Sb, Sb<sub>2</sub> und Sb<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur ergeben einen ähnlichen Wert für den Gesamtdruck von Antimon (McAfee Jr. et al. 1986). Im Vergleich mit anderen III/V-Halbleitern handelt es sich um einen sehr geringen Wert (Hellwege et al. 1984). Entscheidend für die Stöchiometrie des Kristalls ist jedoch das Verhältnis zum Partialdruck des entsprechenden Gruppe-III-Elements. Für Gallium über GaSb wird dieser Wert mit  $10^{-9}$  Torr nahe der Schmelztemperatur angegeben und liegt damit etwa drei Größenordnungen niedriger als der von Antimon (McAfee Jr. et al. 1986).

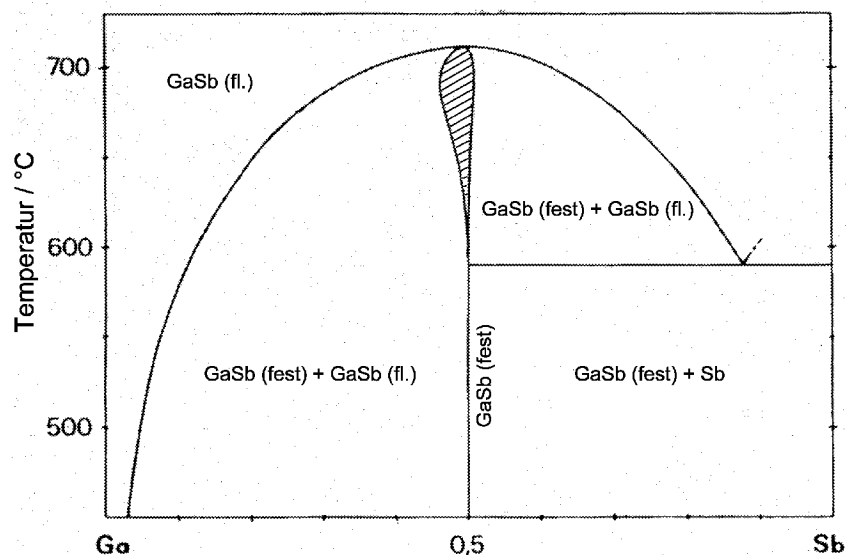
Der Verlust von Antimon führt dazu, daß im System Ga–Sb oberhalb von etwa 400 °C das Existenzgebiet von GaSb von der streng stöchiometrischen Verbindung auf eine galliumreiche Verbindung ausgedehnt ist, wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist. Die exakte Ausdehnung des Bereichs der Nichtstöchiometrie wird abhängig von der Methode zu seiner Bestimmung unterschiedlich angegeben (Edelin und Mathiot 1980, Ichimura et al. 1990, Bublik et al. 1992b). Ihre maximale Ausdehnung wird jedoch weitgehend übereinstimmend mit  $\Delta x_{\text{Ga}} \approx 10^{-5}$  bei etwa 650 °C angegeben.

Aus thermodynamischer Sicht bedarf es also besonderer Anstrengung, um eine galliumreiche Verbindung, also einen zunächst an Sb-Leerstellen ( $V_{\text{Sb}}$ ) reichen GaSb-Kristall (im folgenden *galliumreiche* Bedingungen genannt), zu vermeiden (Ichimura et al. 1990). Dies wird durch verschiedene Untersuchungen bestätigt, die sowohl im Falle von gezüchteten Einkristallen als Substratmaterial (Effer und Etter 1964, van der Meulen 1967, Meinardi et al. 1993, Dutta et al. 1996) als auch von epitaktischen Schichten (Nagel et al. 1987, Zhao et al. 1998) auf galliumreiches GaSb durch intrinsische Defekte schließen lassen. Während einer thermischen Behandlung in dem Temperaturbereich, der dem Existenzbereich des nichtstöchiometrischen Kristalls entspricht, kann demgegenüber eine antimonreiche Verbindung durch Beigabe von Sb-reichem Material oder reinem Antimon erreicht werden (siehe z.B. Jiang et al. 1995). Dies wird im folgenden *antimonreiche* Bedingungen genannt.

**Bildung von Ga-Antisite-Atomen** Unter galliumreichen Bedingungen ist infolge der erhöhten Konzentration von Sb-Leerstellen die Bildung eines weiteren Defekttyps begünstigt, des Ga-Antisite-Atoms ( $\text{Ga}_{\text{Sb}}$ ). Jedes Ga-Antisite-Atom kann auf Kosten jeweils einer Sb-Leerstelle und unter Bildung einer Ga-Leerstelle entstehen gemäß



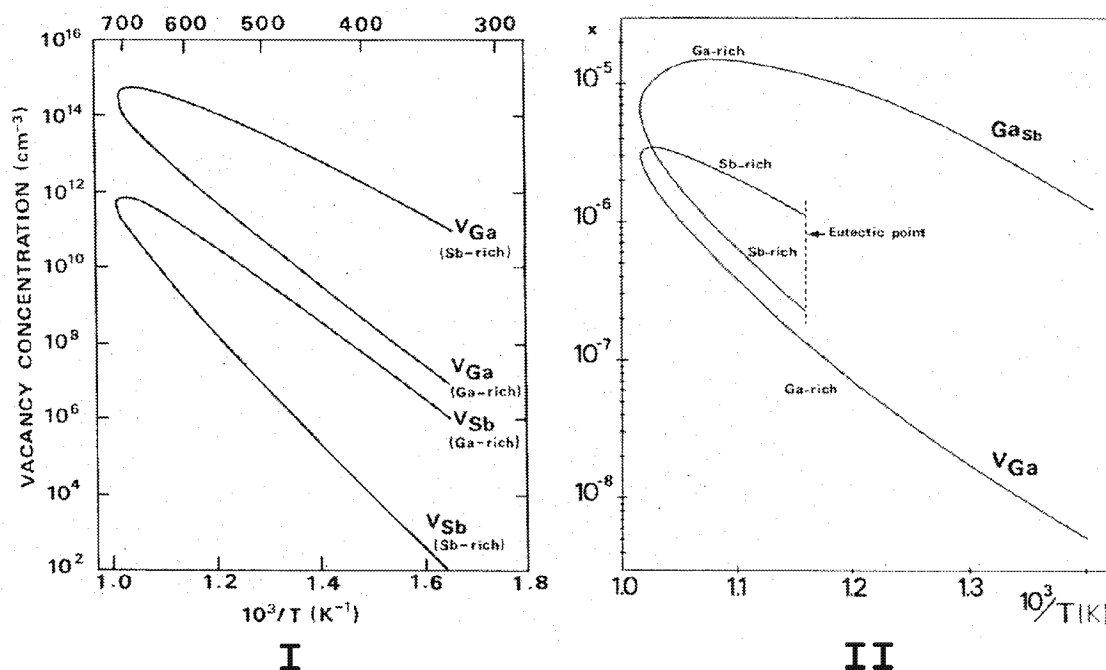
wobei  $\text{Ga}_{\text{Ga}}$  ein Galliumatom auf seinem Gitterplatz und  $V_{\text{Ga}}$  die Leerstelle, die es hinterläßt, bedeuten. Auf die Existenz dieses Mechanismus der Konzentrationsverringern



**Abbildung 2.1:** Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsphasen im System Ga–Sb, aufgetragen gegenüber der Temperatur (in °C) als Funktion des Molenbruchs. Das Existenzgebiet der nichtstöchiometrischen Verbindung ist schraffiert gezeichnet (nach Mathiot und Edelin 1980).

von Sb-Leerstellen schließen übereinstimmend Ichimura et al. (1990) sowie Edelin und Mathiot (1980) aus ihren theoretischen bzw. experimentellen Untersuchungen und berechnen darauf basierend die Gleichgewichtskonzentrationen dieser und anderer intrinsischer Defekte in GaSb. In Abbildung 2.2 ist deren Temperaturabhängigkeit nach Ichimura et al. (Teilbild I, Konzentration pro Volumen) und nach Edelin und Mathiot (Teilbild II, Molenbruch) für antimonreiche und galliumreiche Bedingungen dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Konzentration von Ga-Leerstellen ( $V_{\text{Ga}}$ ) unter galliumreichen Bedingungen in einem weiten Temperaturbereich etwa eine Größenordnung kleiner ist als unter antimonreichen Bedingungen. Die Unterschiede verschwinden in der Nähe des kongruenten Schmelzpunkts von GaSb, entsprechend dem in Abbildung 2.1 gezeigten Bereich der Nichtstöchiometrie. Dabei ist zu beachten, daß Ichimura et al. ihre Berechnungen für den Wachstumsprozeß eines Einkristalls aus einer Schmelze durchgeführt haben, Edelin und Mathiot ihre Ergebnisse hingegen auf Messungen des Halleffektes stützen. Der prinzipielle Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Leerstellenkonzentration kann jedoch als gesichert angenommen werden.

Unabhängig von der Temperatur ist unter galliumreichen Bedingungen auch eine deutlich höhere Konzentration von Ga-Antisite-Atomen als von Sb-Leerstellen zu erwarten. Das Gleichgewicht für die Umwandlung einer Sb-Leerstelle in den Platz für ein Ga-Antisite-Atom bei gleichzeitiger Bildung einer Ga-Leerstelle liegt demzufolge auf der rechten Seite von Gleichung 2.18. Das Ga-Antisite-Atom wird als die wahrscheinlichste Ursache für

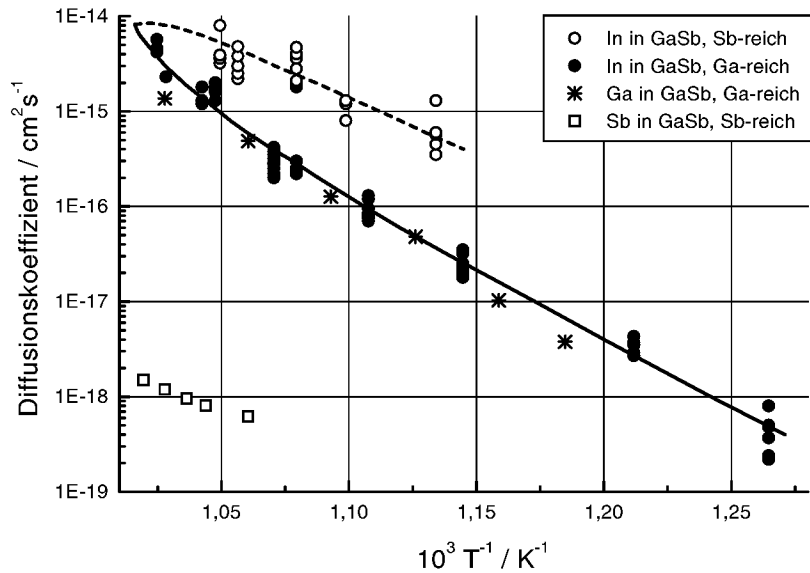


**Abbildung 2.2:** Temperaturabhängigkeit von Defektkonzentrationen in GaSb unter antimonreichen und galliumreichen Bedingungen („Sb-reich“) bzw. („Ga-reich“). Teilbild I: Thermodynamische Berechnungen, als Konzentration pro Volumen (Ichimura et al. 1990). Teilbild II: Berechnungen nach Ergebnissen von Halleffekt-Messungen, als Molenbruch (Edelin und Mathiot 1980). Berücksichtigt: Ga-Leerstellen ( $V_{\text{Ga}}$ ), Sb-Leerstellen ( $V_{\text{Sb}}$ ), Gallium-Antisite-Atome ( $\text{Ga}_{\text{Sb}}$ ).

die stets vorhandene p-Leitfähigkeit von nominell undotiertem GaSb angesehen, da es einen doppelten Akzeptor darstellt. Eine Kopplung von  $\text{Ga}_{\text{Sb}}$  und  $V_{\text{Ga}}$  zu einem Komplex  $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$  ist in der Literatur jedoch umstritten (siehe Ichimura et al. 1990 und Zitate darin), da  $V_{\text{Ga}}$  ein einfacher Akzeptor ist und damit eine abstoßende Wechselwirkung zwischen diesen Defekten zu erwarten ist. Das Antisite-Atom allein ist jedoch infolge seiner hohen Konzentration schon für die Erklärung der p-Leitfähigkeit ausreichend.

Ein Mechanismus analog zu der durch Gleichung 2.18 beschriebenen Reaktion von Sb-Leerstellen wird auch in dem den Antimoniden verwandten Materialsystem der Arsenide experimentell beobachtet (siehe z.B. Baraff und Schlüter 1985, Walukiewicz 1989).

**Messungen der Diffusion** Die in Abbildung 2.2 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Defektkonzentrationen wird auch angeführt für die Deutung von Diffusionsmessungen. So finden Mathiot und Edelin (1980) mit ihren Experimenten zur Fremddiffusion von Indium in GaSb eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit unter antimonreichen Bedingungen (siehe Abbildung 2.3, gestrichelte Linie) als unter galliumreichen Bedingungen (durchgezogene Linie). Die Unterschiede verschwinden in der Nähe des Schmelzpunkts von GaSb.



**Abbildung 2.3:** Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für Fremddiffusion von Indium in GaSb nach Mathiot und Edelin (1980) (Symbol Kreis, Linien) und von Selbstdiffusion von Gallium bzw. Antimon in GaSb nach Bracht et al. (2000, 2001) (Symbol Stern bzw. Rechteck).

Die Autoren deuten dieses Verhalten als unmittelbare Folge der Nichtstöchiometrie des Kristalls und damit der Konzentrationsunterschiede der Ga-Leerstellen zwischen antimonreichen und galliumreichen Bedingungen. Sie schlagen als atomistisches Modell für die Fremddiffusion von Indium in GaSb daher einen reinen Leerstellenmechanismus vor. Dies wird durch ihre Beobachtung gestützt, daß der auf die Gleichgewichtskonzentration  $C_V^{\text{eq}}$  der Leerstellen normierte Diffusionskoeffizient unabhängig vom Partialdruck von Antimon in der Gasphase ist.

Bracht et al. (2000, 2001) leiten aus ihren experimentellen Ergebnissen der Selbstdiffusion von Gallium bzw. Antimon in GaSb (Abbildung 2.3, Symbol Stern bzw. Rechteck) für die beiden Diffusionsbedingungen verschiedene Modelle für die Vorgänge auf atomarer Ebene ab. Insbesondere wird gefolgert, daß Selbstdiffusion auf den beiden Untergittern unabhängig voneinander verläuft, da für Gallium und Antimon eine Differenz der jeweiligen Diffusionskoeffizienten von mehreren Größenordnungen gemessen wird. Die Selbstdiffusion von Antimon ist dabei unabhängig von den Diffusionsbedingungen stark unterdrückt. Aus den Ergebnissen wird für das Gruppe-III-Untergitter auf den Leerstellenmechanismus geschlossen. Die Reaktion von Galliumatomen mit Sb-Leerstellen gemäß Gleichung 2.18 (Seite 9) wird als die wahrscheinlichste Ursache für die gering ausgeprägte Antimon-Selbstdiffusion sowie die Existenz einer hinreichenden Konzentration von Ga-Leerstellen für die Gallium-Selbstdiffusion unter galliumreichen Bedingungen angesehen.

# Kapitel 3

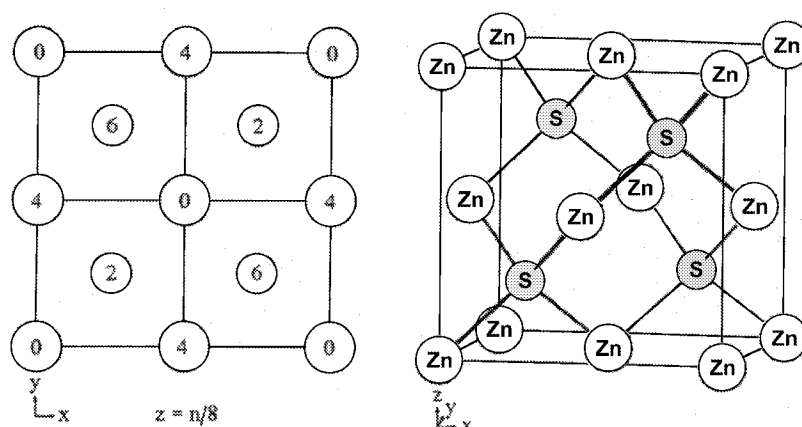
## Experimentelle Methoden

Zunächst werden in einem ersten Abschnitt das eingesetzte Probenmaterial und die zu dessen Herstellung verwendeten Techniken der konventionellen und der metallorganischen Molekularstrahlepitaxie beschrieben. In einem weiteren Abschnitt werden die Diffusionsexperimente dargestellt. Dabei wird das Augenmerk insbesondere auf diejenigen Maßnahmen gerichtet, die für reproduzierbare antimonreiche und galliumreiche Diffusionsbedingungen getroffen werden. Danach wird die Methode der Röntgendiffraktometrie dargestellt, die zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials für die Diffusionsexperimente dient. Schließlich werden die methodischen Aspekte der transmissionselektronenmikroskopischen Technik beschrieben, die zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter eingesetzt wird.

### 3.1 Heteroepitaxie

#### 3.1.1 Das verwendete Probenmaterial

Die Antimonide kristallisieren wie die anderen in der Halbleitertechnik eingesetzten III/V-Verbindungen in der Zinkblende-Struktur (siehe Abbildung 3.1), die durch die Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  und das Pearson-Symbol cF8 beschrieben wird (Jackson 1991). Ein für die eingesetzte Meßmethode wichtiges Merkmal dieser kubischen Kristallstruktur ist die tetraedrische Koordination eines jeden Atoms. Das Kristallgitter kann dabei gedanklich in zwei um ein Viertel einer Raumdiagonale verschobene kubisch flächenzentrierte Untergitter unterteilt werden, die jeweils nur mit Gruppe-III- bzw. Gruppe-V-Atomen besetzt sind. Entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung bestehen Atomsäulen daher jeweils aus der Spezies nur *eines* Untergitters. Bei der Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop treten dadurch Beugungseffekte auf, die für die Analyse der Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter nutzbar sind (Kapitel 4).



**Abbildung 3.1:** Einheitszelle der Zinkblende-Struktur (nach Burzlaff und Zimmermann 1993). In der links dargestellten Projektion der Einheitszelle ist mit der Zahl  $n$  jeweils die  $z$ -Koordinate eines Atoms gemäß  $z = n/8$  als Bruchteil des Gitterparameters angegeben.

Die im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangsmaterial für die Diffusionsexperimente bzw. zur Kalibrierung der Meßmethode verwendeten Proben bestehen aus heteroepitaktisch auf GaSb-Substrate gewachsenen Überstrukturen von  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten mit definierter Zusammensetzung  $x$  auf dem Gruppe-III-Untergitter. Die unterschiedlichen Gleichgewichtsgitterparameter der Schichtmaterialien führen zu einem charakteristischen Verzerrungszustand der Schichten. Die Relaxation dieses Verzerrungszustands beeinflusst einerseits die zur Messung der Zusammensetzung genutzten Beugungseffekte. Andererseits hat sie potentielle Auswirkungen auf die Diffusion, wie im folgenden für den Fall einer einzelnen heteroepitaktischen Schicht auf einem Substrat kurz skizziert wird.

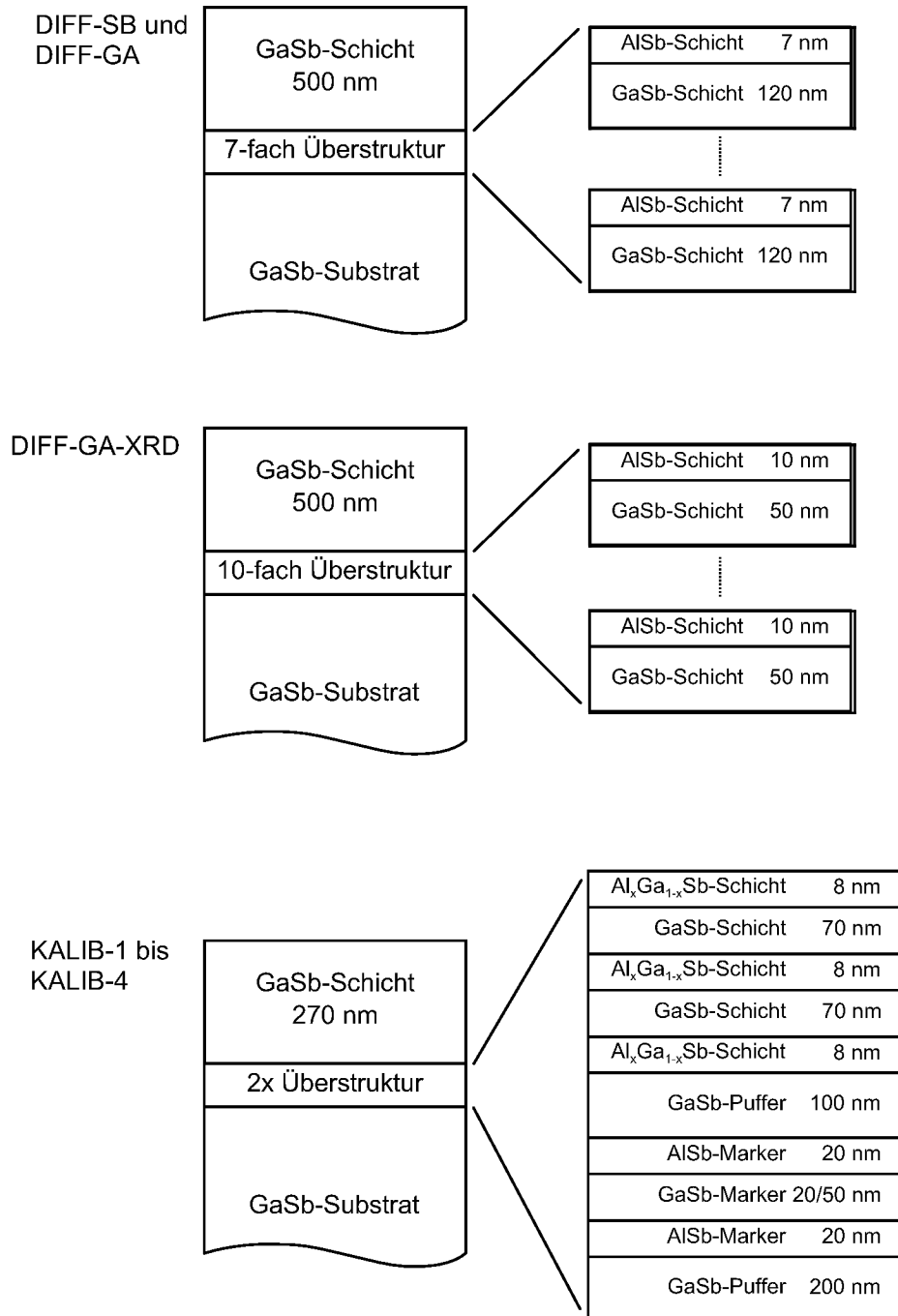
Wegen der unterschiedlichen Gleichgewichtsgitterparameter von Schicht und Substrat tritt während des Wachstums zunächst eine elastische Verzerrung der Schicht parallel zur Grenzfläche auf und mit ihr einhergehend eine Querdehnung in Wachstumsrichtung (Anhang A). Es herrscht ein ebener Spannungszustand in der Grenzfläche. Die Schicht wird dabei als pseudomorph bezeichnet, sofern die Grenzfläche kohärent, d.h. frei von Defekten ist (siehe z.B. Ickert und Schneider 1983). Die Verzerrungsenergiedichte nimmt mit steigender Dicke der heteroepitaktischen Schicht zu. Die Verringerung dieser Energiedichte ist treibende Kraft für eine Relaxation der Verzerrung, die sowohl während des Wachstums als auch anschließend erfolgen kann. Eine Relaxation ist *nach* dem Wachstum bei der Präparation einer Probe zur transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung zu erwarten, da die Bedingung des ebenen Spannungszustands nicht mehr erfüllt ist. Die Auswirkungen auf den zu analysierenden Bildkontrast werden in Kapitel 4 dargestellt. Eine teilweise oder vollständige Relaxation der Verzerrung ist auch bereits *während* des Wachstums durch Bildung von Defekten des Kristallgitters oder von Dicken- und Konzentrationsfluktuationen möglich (siehe z.B. Bauer 1958, Matthews und Blakeslee 1974, Srolovitz 1989).

Dies ist unerwünscht, da in der Folge lokal unterschiedliche Diffusionsbedingungen nicht ausgeschlossen werden können, die sich z.B. im Falle von Kristalldefekten in Senken für Diffusionsvehikel äußern. Der Schichtaufbau des verwendeten Probenmaterials ist daher so gestaltet, daß ein Auftreten von Relaxationsmechanismen grundsätzlich *nicht* zu erwarten ist. Eine Verifikation erfolgt mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie, mit der Aussagen über den Verzerrungszustand in einer Probe getroffen werden können (Kapitel 3.3).

In der untenstehenden Übersicht werden die Proben mit den im folgenden verwendeten Bezeichnungen aufgeführt. Der Schichtaufbau der Proben mit den nominellen Schichtdicken ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

- GaSb/AlSb-Überstruktur DIFF-SB
  - nominell reine AlSb- und GaSb-Schichten auf GaSb-Substrat
  - Ausgangsmaterial für Interdiffusion unter *antimonreichen* Bedingungen
- GaSb/AlSb-Überstruktur DIFF-GA
  - nominell reine AlSb- und GaSb-Schichten auf GaSb-Substrat
  - Ausgangsmaterial für Interdiffusion unter *galliumreichen* Bedingungen
- GaSb/AlSb-Überstruktur DIFF-GA-XRD
  - nominell reine AlSb- und GaSb-Schichten auf GaSb-Substrat
  - Ausgangsmaterial für Interdiffusion unter galliumreichen Bedingungen
  - zur Verifikation des Verzerrungszustandes des Ausgangsmaterials
- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mehrfachheterostruktur KALIB-1 bis KALIB-4
  - aluminiumreiche Schichten unterschiedlicher Konzentration, GaSb-Substrat
  - zur Kalibrierung der Meßmethode

Durch den Schichtaufbau der primär für die Diffusionsexperimente verwendeten Proben DIFF-SB und DIFF-GA mit einer siebenfachen Überstruktur von GaSb- und AlSb-Schichten ist gewährleistet, daß örtlich unterschiedliche Diffusionsbedingungen durch voneinander abweichende Konzentrationsprofile der einzelnen Schichten nach einem Diffusionsexperiment detektiert werden können. Mit der nach der Überstruktur folgenden GaSb-Schutzschicht wird sichergestellt, daß die Schichten der Überstruktur bei der Präparation zur transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung nicht beschädigt werden.

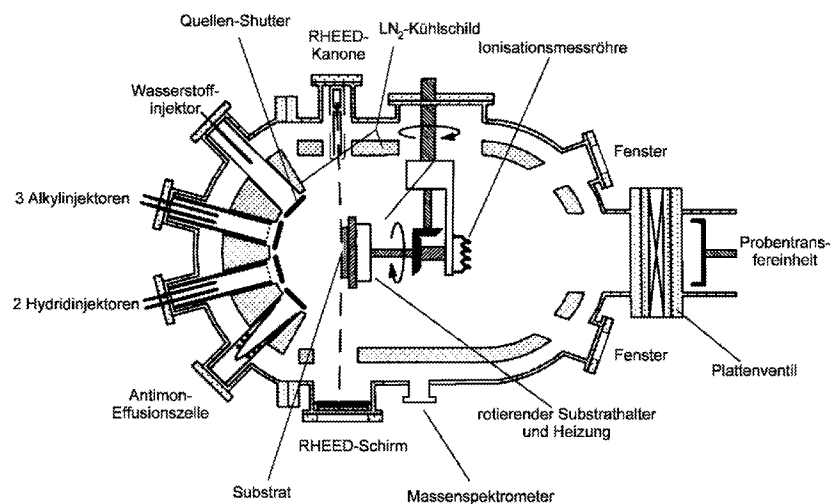


**Abbildung 3.2:** Schichtaufbau der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben. Aufgeführt sind die nominellen Schichtdicken. Die gezeichneten Schichtdicken sind nicht maßstäblich. Jede der Proben KALIB-1 bis KALIB-4 dient zur Kalibrierung von je zwei Aluminiumkonzentrationen.

### 3.1.2 Molekularstrahlepitaxie

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme sind mit Epitaxieverfahren hergestellt worden, die auf dem Konzept der gerichteten Verdampfung von Prekursoren auf ein Substrat beruhen: konventionelle Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE) und metallorganische Molekularstrahlepitaxie (Metal Organic Molecular Beam Epitaxy, MOMBE). Die Reaktion von einem oder mehreren Strahlen von Atomen oder Molekülen auf der einkristallinen Substratoberfläche führt zum Wachstum der gewünschten Schicht. Durch den kombinierten Effekt des während der Epitaxie herrschenden Ultrahochvakuums, der unabhängigen Steuerung der Strahlquellen und der langsamen Deposition ergibt sich eine sehr gute Schichtqualität. Auf diese Weise können sehr präzise wenige Monolagen dünne Schichten und vor allem steile Konzentrationsgradienten realisiert werden (siehe z.B. Ohring 1992 und Zitate darin).

Das Schema einer Wachstumskammer für Molekularstrahlepitaxie ist in Abbildung 3.3 dargestellt. In dieser auf einen Basisdruck von typischerweise etwa  $10^{-10}$  Torr abgepumpten Kammer befindet sich zentral der beheizbare Substrathalter. Dem Substrat gegenüber sind die Quellen (Injektoren) angebracht, die im Falle der konventionellen MBE als Feststoff-Effusionsquellen ausgeführt sind, wie in der Abbildung für die Antimonquelle angedeutet. Im Falle der MOMBE sind die Gruppe-III-Quellen als Gasquellen mit metallorganischen Prekursoren ausgeführt. Während des Wachstumsprozesses können die Gasflüsse rasch zu- und abgeschaltet werden, indem die Injektionsleitungen mit einem sog. Shutter geöffnet bzw. geschlossen werden. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist eine Voraussetzung für



**Abbildung 3.3:** Schema der Wachstumskammer einer MBE-Anlage, teilweise für metallorganische Quellen. Bei einer konventionellen MBE-Anlage sind die Alkyl- und Hydridinjektoren durch Effusionszellen ersetzt, entsprechend der Antimonquelle im Bild (nach Ungermanns 1998).

kleine Schichtdicken und steile Konzentrationsübergänge.

Der Einsatz von Feststoffquellen bei der MBE ist heute Standard. Im Falle einiger Materialsysteme, wie zum Beispiel der Antimonide (Ungermanns 1998), läßt sich mit Metallorganika jedoch eine bessere Schichtqualität erreichen, da unter anderem eine erhöhte Oberflächendiffusion der Admoleküle bzw. ihrer Zersetzungsprodukte auf dem Substrat zu verzeichnen ist. Beim Einsatz von Feststoffquellen liegen die entsprechenden Spezies beim Auftreffen auf das Substrat bereits in derjenigen Form vor, in der sie in das Kristallgitter eingebaut werden. Über weite Temperaturbereiche überwiegt dabei der Prozeß der Adsorption gegenüber dem konkurrierenden Prozeß der Desorption. Hingegen müssen metallorganische Prekursoren auf dem Substrat erst thermisch zerlegt werden. Durch Pyrolyse werden die Alkyliliganden abgespalten, und das zurückbleibende zu deponierende Atom diffundiert auf der Substratoberfläche bis zu seinem Einbau in das Kristallgitter. Bereits vor ihrer Zerlegung können die metallorganischen Prekursoren auch desorbieren. Die Wahrscheinlichkeit für die Desorption ist dabei höher als im Fall von Feststoffquellen. Dies führt zu einer starken Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Substrattemperatur. Aufgrund der höheren Oberflächendiffusivität ergibt sich jedoch eine gute Homogenität der Schichten.

Für die Herstellung von Probe DIFF-SB (für Diffusionsexperimente unter antimonreichen Bedingungen) und die Proben DIFF-GA und DIFF-GA-XRD (für Diffusionsexperimente unter galliumreichen Bedingungen) wurden die im folgenden aufgeführten Wachstumsparameter verwendet. Probenherstellung durch Roland Schmidt, Institut für Schichten und Grenzflächen, Forschungszentrum Jülich GmbH (siehe auch Ungermanns 1998).

- Epitaxieverfahren: MOMBE
- Al-Prekursor: Dimethylethylaminalan (DMEAAI), Strahldruck  $4,0 \cdot 10^{-5}$  Torr
- Ga-Prekursor: Triethylgallium (TEGa), Strahldruck  $4,2 \cdot 10^{-5}$  Torr
- Sb: Feststoffquelle, Strahldruck  $1,4 \cdot 10^{-6}$  Torr
- Substrat: (001)-orientiertes, nominell undotiertes GaSb
- Substrattemperatur: 530 °C

Für die Proben KALIB-1 bis KALIB-4 zur Kalibrierung der Meßmethode zur Bestimmung der Zusammensetzung gelten die untenstehenden Wachstumsparameter. Probenherstellung durch Thomas Bleuel, Technische Physik, Universität Würzburg. In Anhang C sind die Einzelheiten der Kalibrierung dargestellt.

- Epitaxieverfahren: MBE
- Feststoffquellen für Ga, Al und Sb
- Substrat: (001)-orientiertes, nominell undotiertes GaSb

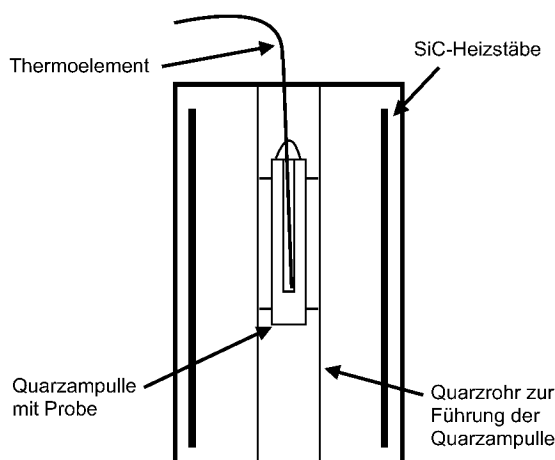
## 3.2 Diffusionsexperimente

Die Diffusionsexperimente werden in geschlossenen, evakuierten Quarzampullen durchgeführt. Dabei wird das Ausgangsmaterial während der Diffusionsexperimente antimonreichen bzw. galliumreichen Bedingungen unterworfen. Für eine systematische Untersuchung der Interdiffusion im System GaSb–AlSb sind daraus Unterschiede im Diffusionsverhalten zu erwarten (vgl. Kapitel 2.2). Im folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit für die Einstellung der Diffusionsbedingungen getroffenen Maßnahmen beschrieben, die sich in der Geometrie der Quarzampullen äußern.

Antimonreiche Bedingungen werden in den Diffusionsexperimenten durch Beigabe von reinem Antimon in die Ampulle erreicht. Galliumreiche Bedingungen hingegen werden dadurch eingestellt, daß ein ungehindertes Verdampfen von Antimon erfolgen kann. Für jedes Diffusionsexperiment ist dabei das folgende vorbereitende Verfahren einheitlich:

1. Sägen eines Probenstücks mit den Abmessungen  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  (Dicke  $0,5\text{ mm}$ ) aus dem zu untersuchenden Wafer mit der Heterostruktur mittels Fadensäge
2. Reinigen der Probe und des Beigabematerials in Aceton
3. Befüllen der Ampulle mit Material
4. mehrstündiges Evakuieren der Ampulle mittels Turbomolekularpumpe
5. dreimaliges Spülen mit hochreinem Argon, jeweils gefolgt von Evakuierschritten
6. Evakuieren auf einen Restdruck von  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  Torr
7. Abschmelzen der Ampulle

Während einer Diffusionsglühung wird die Temperatur mit einem NiCr-Ni-Thermoelement in unmittelbarer Nähe der Probe gemessen und auf etwa  $\pm 2\text{ K}$  konstantgehalten. Es wird ein konventioneller widerstandsgeheizter Ofen mit SiC-Heizstäben verwendet. Die Aufheizphase dauert ungefähr  $5\text{ min}$  für alle eingestellten Temperaturen von  $600\text{ °C}$  bis  $700\text{ °C}$ . Der Ofen ist in senkrechter Lage aufgestellt (siehe Abbildung 3.4). In den Ofen ist ein Quarzrohr von  $40\text{ mm}$  Innendurchmesser eingelassen, durch das eine reproduzierbare laterale Lage der Ampulle gewährleistet ist, die über entsprechende Abstandshalter verfügt. Die Ampulle wird mit daran befestigtem Thermoelement von oben so in das Rohr herabgelassen, daß sie sich in dem Bereich mit dem geringsten vertikalen Temperaturgradienten von weniger als  $0,3\text{ K/cm}$  befindet. Der Temperaturgradient senkrecht zur Ofenachse ist aufgrund der definierten Ampullenführung vernachlässigbar. Während des Diffusionsexperiments sind beide Enden des Quarzrohres mit Aluminiumoxidwolle abgedichtet. Das Experiment wird durch Abschrecken der Ampulle in einem unter dem Ofen befindlichen Wasserbehälter beendet.

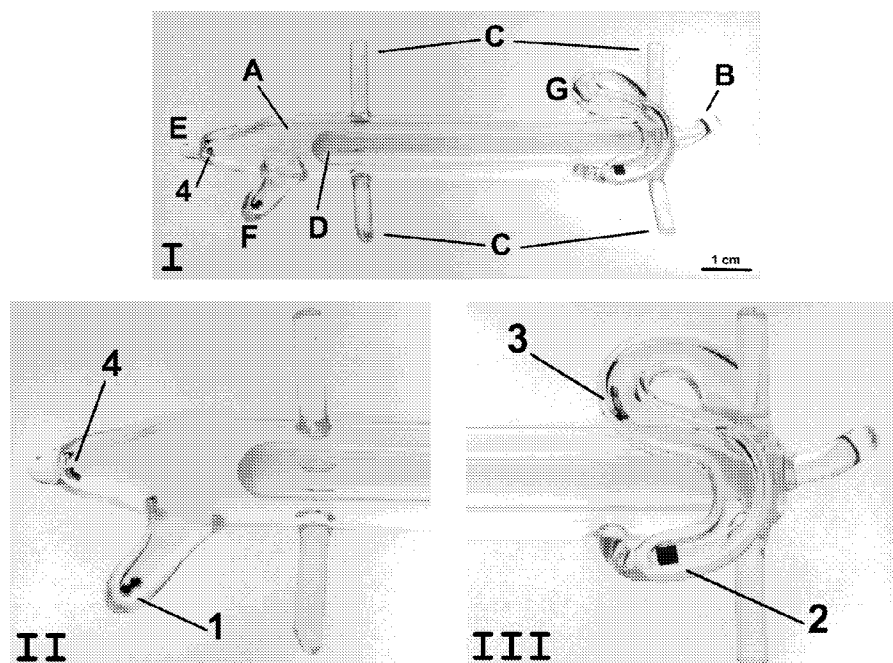


**Abbildung 3.4:** Schema des für die Diffusionsexperimente verwendeten Ofenaufbaus.

### 3.2.1 Antimonreiche Bedingungen

Für antimonreiche Bedingungen wird zusätzlich zur Probe reines Antimon in Form von kleinen Kugeln in die Ampulle gegeben. Der Dampfdruck von Sb über reinem Antimon, das einen Schmelzpunkt von etwa 630 °C besitzt (Meyer und Pietsch 1949), ist in dem verwendeten Temperaturbereich deutlich höher als der von Sb über GaSb (Nesmeyanov und Gary 1963). Dadurch wird ein Verlust von Antimon aus der Probe vermieden. Reproduzierbare Diffusionsbedingungen werden durch eine Sättigung des gasförmigen Antimon in der Ampulle über dem festen bzw. flüssigen Antimon erreicht. Eine Gesamtmasse von etwa 25 mg Antimon reicht dazu bei dem Volumen der Ampulle von etwa 3,5 cm<sup>3</sup> aus. Die besondere Form der Quarzampulle für Glühung unter antimonreichen Bedingungen wird im folgenden beschrieben.

In Abbildung 3.5 ist eine mit Probenmaterial befüllte, evakuierte Ampulle in dem Zustand dargestellt, in dem sie vor dem Diffusionsexperiment vorliegt. Ihre besonderen Merkmale sind in den Ausschnittvergrößerungen in den Teilbildern **II** und **III** zu erkennen: die Nase für die Beigabe von reinem Antimon in Kugelform (**1**) und die gewundene Röhre, an deren Ende sich die eigentliche Probe (**2**) und in deren Mitte sich drei Stücke GaSb-Wafer (**3**) befinden. Die gewundene Röhre ist mit der Hauptröhre verbunden und entsprechend evakuiert. Zwei weitere Stücke GaSb-Wafer liegen ferner am unteren Ende der Ampulle (**4**). In der Nase werden die Antimonkugeln an einem definierten Ort gehalten, so daß insbesondere bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Antimon diese Schmelze lokalisiert ist. Die hinzugefügten GaSb-Wafer dienen beim Abschrecken der Ampulle als Kondensationsflächen für das gasförmige Antimon. Durch ihre Platzierung am unteren Ende der Ampulle und in der Mitte der gewundenen Röhre noch vor der eigentlichen Probe ist sichergestellt, daß ein Kondensieren von Antimon auf der Probenoberfläche weitgehend vermieden wird: Beim Abschrecken beginnt der Temperaturgradient am unteren Ende der



**Abbildung 3.5:** Mit Probenmaterial befüllte Ampulle für antimonreiche Diffusionsbedingungen, Zustand vor dem Diffusionsexperiment. Teilbild I: Übersichtsaufnahme, Teilbilder II und III: Ausschnittvergrößerungen. A Haupttröhre, B Öse für die Aufhängung im Ofen, C Abstandshalter zur Führung der Ampulle im Ofen, D innere Röhre zur Führung des Thermoelements, E Abschmelzstelle, F Nase zur Beigabe von reinem Antimon, G gewundene Röhre zur Plazierung der Probe, 1 reines Antimon in Kugelform, 2 Probe, 3 und 4 GaSb-Wafer als Kondensationsflächen für den Antimondampf beim Abschrecken.

Ampulle mit ihrem Eintauchen in Wasser. Gasförmiges Antimon im zentralen Bereich der Ampulle kondensiert daher vorwiegend an den Waferstücken bei Position 4 und am Ort des reinen Antimon (1). Der Temperaturgradient setzt sich innerhalb der mit gasförmigem Antimon gefüllten Ampulle und in der gewundenen Röhre schneller fort als von außen über das Quarzglas. Er erreicht die Waferstücke bei Position 3 und bewirkt, daß sich das gasförmige Antimon aus dem Volumen der gewundenen Röhre und im wesentlichen aus dem Bereich in unmittelbarer Nähe der Probe auf diesen Waferstücken und nur zu einem sehr geringen Teil auf der Probe selbst niederschlägt.

Mit der so definierten Ampullengeometrie ist die ursprüngliche Kristallqualität der Probe auch nach dem Diffusionsexperiment gewährleistet. Wie stark Kondensation von Antimon auf der Probenoberfläche verringert wird, ist in Abbildung 3.6 exemplarisch dargestellt. Teilbild I ist zunächst ein rasterelektronenmikroskopisches Bild der Oberfläche einer Probe, auf der eine große Masse Antimon kondensiert ist. Es ist zu erkennen, daß das Antimon zu Tröpfchen kondensiert ist. Die GaSb-Schutzschicht, die die zu untersuchende GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Überstruktur bedeckt, und Teile dieser Überstruktur werden durch das

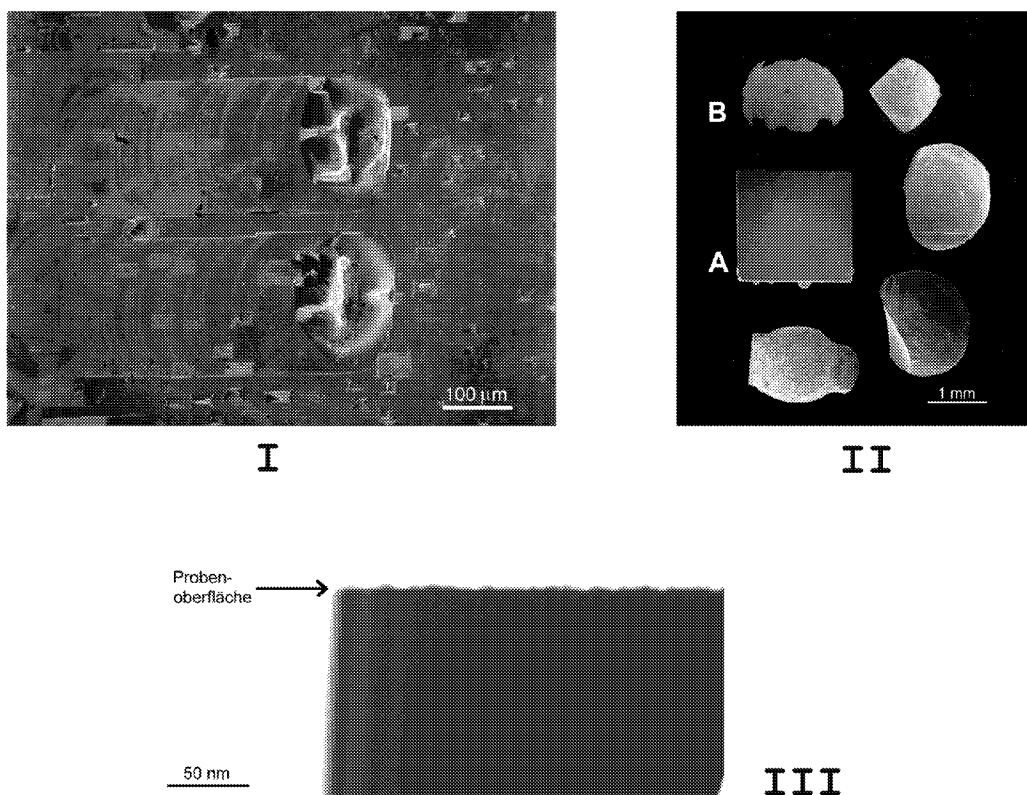
| Temperatur |      | Glühzeit |     |     |  |
|------------|------|----------|-----|-----|--|
| in °C      | in K | in min   |     |     |  |
| 680        | 953  | 10       |     |     |  |
| 660        | 933  | 15       | 22  |     |  |
| 640        | 913  | 30       | 45  |     |  |
| 620        | 893  | 60       | 90  | 120 |  |
| 600        | 873  | 240      | 360 |     |  |

**Tabelle 3.1:** Diffusionsexperimente unter antimonreichen Bedingungen.

kondensierende Antimon angelöst und lokal zerstört, so daß die Probe unbrauchbar wird. Auch eine geringere Bedeckung durch Antimon ist unvorteilhaft, da dadurch die Präparation der Probe für die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen (Kapitel 3.4.2) wesentlich erschwert ist. Wird hingegen die oben beschriebene optimierte Ampullengeometrie verwendet, so bleibt die Probe von Antimon-Kondensation weitgehend unberührt (Teilbild **II**, Markierung **A**), während sie auf den beigelegten Stücken GaSb-Wafer festzustellen ist (unbezeichnete Stücke). Auch an der Stelle des reinen Antimon findet Kondensation statt, woraus geschlossen werden kann, daß während des Diffusionsexperiments noch festes Antimon vorliegt und so eine Sättigung der Gasphase in der Ampulle erreicht wird. Auch bei Experimenten oberhalb des Antimon-Schmelzpunktes von 630 °C ist dies gegeben, da ein Restvolumen von geschmolzenem Antimon verbleibt, das beim Abschrecken als Kondensationskeim dient (Markierung **B**).

Kondensation von Antimon wird so weit vermindert, daß unter einem Lichtmikroskop kaum Veränderungen der Oberflächenmorphologie gegenüber dem Ursprungszustand auszumachen sind. Erst mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden kleine Erhebungen von etwa 3 nm Höhe auf der Probenoberfläche sichtbar, die als zu vernachlässigende Kondensation zu interpretieren sind. In Teilbild **III** von Abbildung 3.6 ist eine TEM-Querschnittsaufnahme eines kleinen Teils der GaSb-Schutzschicht über der GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Überstruktur gezeigt. Die Schutzschicht ist in ihrer ursprünglichen Dicke vollständig erhalten, und auf der Probenoberfläche sind nur kleine Bereiche von kondensiertem Antimon erkennbar.

Die Diffusionsexperimente unter antimonreichen Bedingungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

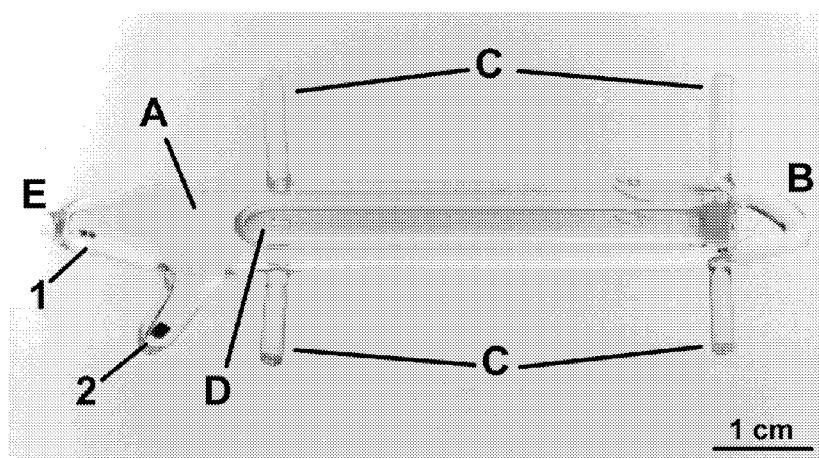


**Abbildung 3.6:** Wirkung der Ampullengeometrie für antimonreiche Diffusionsexperimente zur Verringerung der Kondensation von Antimon auf der Probe. Teilbild I: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Oberflächenmorphologie einer Probe, wenn Antimon-Kondensation nicht verhindert wird. Teilbild II: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Bei Verwendung der optimierten Ampullengeometrie ist die Probe weitgehend frei von kondensiertem Antimon (Markierung A). Diese findet nur auf den Stücken des GaSb-Wafers statt (unbezeichnete Stücke) bzw. am Ort des reinen Antimon (Markierung B). Teilbild III: Transmissionselektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme der Probe. Die Oberfläche der Probe ist bis auf kleine Erhebungen frei von kondensiertem Antimon.

### 3.2.2 Galliumreiche Bedingungen

Galliumreiche Bedingungen werden dadurch eingestellt, daß ein ungehindertes Verdampfen von Antimon erfolgen kann, bis der Gleichgewichtsdruck von Antimon über GaSb eingestellt ist, der der während des Experiments herrschenden Temperatur entspricht. Die Menge des Antimon-Verlusts wird durch das Volumen der Ampulle bestimmt, sofern die Diffusionszeit für das Erreichen des Gleichgewichts ausreicht.

In Abbildung 3.7 ist eine mit Probenmaterial befüllte, evakuierte Ampulle für galliumreiche Bedingungen in dem Zustand dargestellt, in dem sie vor dem Diffusionsexperiment vor-



**Abbildung 3.7:** Mit Probenmaterial befüllte Ampulle für galliumreiche Diffusionsbedingungen, Zustand vor dem Diffusionsexperiment. **A** Haupttröhre, **B** Öse für die Aufhängung im Ofen, **C** Abstandshalter zur Führung der Ampulle in der Quarzröhre, **D** innere Röhre zur Führung des Thermoelements, **E** Abschmelzstelle, **1** GaSb-Wafer, **2** Probe.

liegt. Wie für die Diffusionsexperimente unter antimonreichen Bedingungen liegen Stücke eines GaSb-Wafers an Position **1**. Die Probe (**2**) befindet sich jedoch in der Nase der Quarzampulle. Die beiden GaSb-Stücke dienen zur Kontrolle, ob eine nach dem Diffusionsexperiment eventuell matt erscheinende Probenoberfläche auf das Ausgangsmaterial selbst oder auf veränderte Umgebungsbedingungen in der Ampulle zurückzuführen sind, etwa auf ein verschlechtertes Vakuum. Wegen der GaSb-Stücke beträgt die Gesamtfläche von Probenmaterial in der Ampulle, von der aus Antimon während des Diffusionsexperiments verdampfen kann, insgesamt  $12 \text{ mm}^2$ . Die Fläche der eigentlichen Probe mit der GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Heterostruktur macht davon ein Drittel aus.

Die Diffusionsexperimente unter galliumreichen Bedingungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

| Temperatur<br>in °C   in K |     | Glühzeit<br>in min |    |     |     |
|----------------------------|-----|--------------------|----|-----|-----|
| 700                        | 973 | 10                 |    |     |     |
| 680                        | 953 | 15                 | 22 |     |     |
| 660                        | 933 | 15                 | 30 | 60  |     |
| 640                        | 913 |                    | 60 | 90  | 120 |
| 620                        | 893 |                    |    | 120 |     |
| 600                        | 873 |                    |    | 180 | 360 |

**Tabelle 3.2:** Diffusionsexperimente unter galliumreichen Bedingungen.

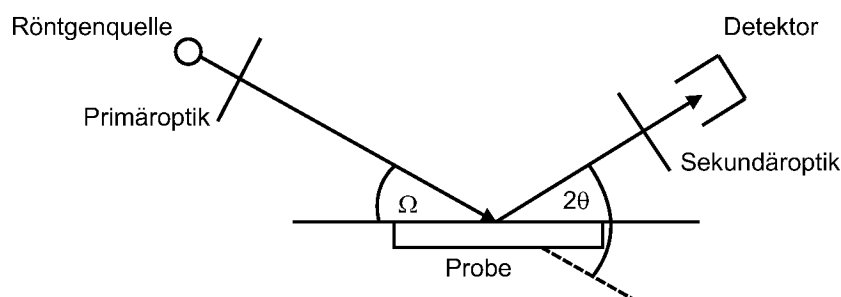
### 3.3 Röntgendiffraktometrie

Mit Röntgendiffraktometrie wird in dieser Arbeit der Zustand elastischer Gitterverzerrungen und damit der Relaxationsgrad des Ausgangsmaterials für die Diffusionsexperimente ermittelt. Dies ist von Bedeutung für die Interpretation des beobachteten Diffusionsgeschehens, da die lokalen Diffusionsbedingungen von eventuell ablaufenden Mechanismen der Relaxation von Verzerrungen beeinflusst werden, wie in Kapitel 3.1.1 skizziert wurde. Auf den Verzerrungszustand einer Schicht wird über die aus der Fehlpassung zwischen Schicht und Substrat resultierenden Querdehnung  $\epsilon_{zz}$  in Wachstumsrichtung geschlossen (vgl. Anhang A zu den elastischen Eigenschaften von heteroepitaktischen Schichten).

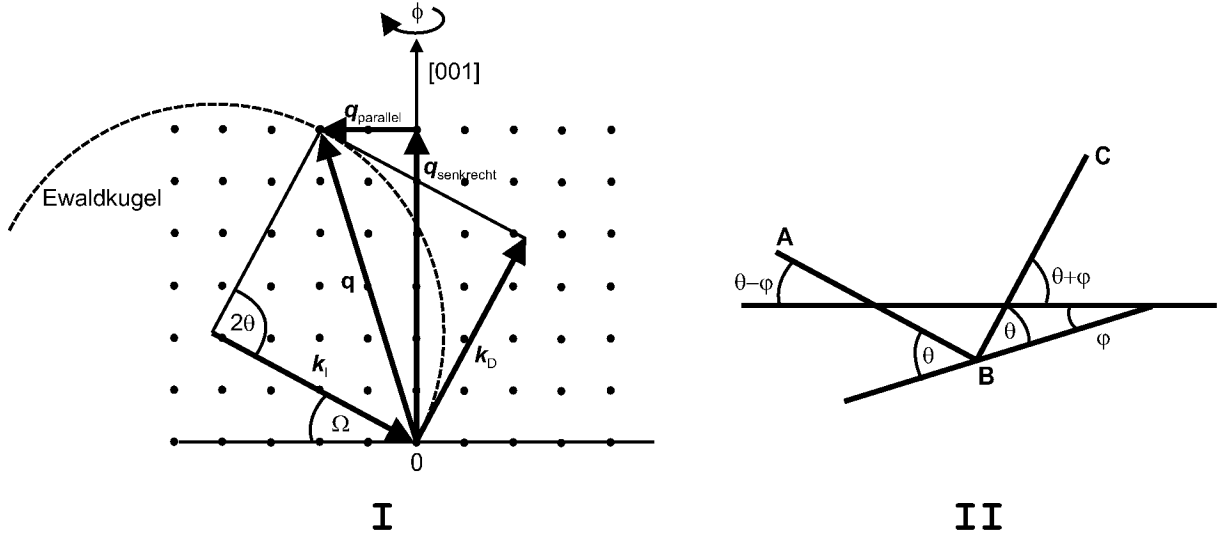
Für Röntgendiffraktometrie in Reflexion wird die in Abbildung 3.8 skizzierte Anordnung aus Röntgenquelle, Probe und Detektor verwendet. Mit  $\Omega$  wird der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung bezeichnet. Unter dem Winkel  $2\theta$  wird die gebeugte Strahlung detektiert. Die aus der gezeigten Anordnung folgende Geometrie im reziproken Raum ist in Teilbild I von Abbildung 3.9 erläutert. Es stellt einen durch die einfallende und die gebeugte Röntgenstrahlung (Wellenvektor  $\vec{k}_I$  bzw.  $\vec{k}_D$ ) sowie den Beugungsvektor  $\vec{q}$  definierten Schnitt durch das reziproke Gitter für einen allgemeinen Fall dar. Ferner ist in der Abbildung der Drehwinkel  $\phi$  angedeutet, unter dem die Probe um ihren Normalenvektor gedreht werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Proben unter Anregung eines symmetrischen Reflexes und eines asymmetrischen Reflexes charakterisiert. Bei Anregung eines *symmetrischen* Reflexes, für den die Netzebenen parallel zur Probenoberfläche liegen (hier der (400)-Reflex), läßt sich unter Annahme vollständiger elastischer Verzerrung die Querdehnung einer heteroepitaktischen Schicht in Wachstumsrichtung messen. Mit dem Winkel  $\theta_{\text{Substrat}}$ , unter dem das Signal des Substrats detektiert wird, und der Winkeldifferenz zum Signal der Schicht  $\Delta\omega$  folgt aus der Bragg-Gleichung (Seite 144):

$$\epsilon_{zz} = -\cot(\theta_{\text{Substrat}})\Delta\omega \quad (3.1)$$



**Abbildung 3.8:** Anordnung von Röntgenquelle, Probe und Detektor für Röntgendiffraktometrie in Reflexion.  $\Omega$  ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung, die gebeugte Strahlung wird unter dem Winkel  $2\theta$  detektiert.



**Abbildung 3.9:** Geometrie bei Anregung eines asymmetrischen Reflexes. Teilbild I: Schnitt durch das reziproke Gitter.  $\vec{k}_I$  und  $\vec{k}_D$  sind die Wellenvektoren der einfallenden und der gebeugten Röntgenstrahlung.  $\Omega$  ist der Winkel, unter dem die Röntgenstrahlung einfällt. Unter dem Winkel  $2\theta$  wird die gebeugte Röntgenstrahlung detektiert. Der Beugungsvektor  $\vec{q}$  kann durch seine Komponenten  $\vec{q}_{\text{parallel}}$  parallel zur Probenoberfläche und  $\vec{q}_{\text{senkrecht}}$  senkrecht dazu dargestellt werden. Die Probe kann unter dem Winkel  $\phi$  um ihre Oberflächennormale gedreht werden. Teilbild II: Schematische Darstellung des Strahlengangs  $\overline{ABC}$  bzw.  $\overline{CBA}$ . Die Netzebenen­schar ist um den Winkel  $\varphi$  zur Probenoberfläche geneigt.

Die Komponenten des Verzerrungstensors  $\epsilon_{zz}$  in Wachstumsrichtung und die Komponenten  $\epsilon_{xx}$  bzw.  $\epsilon_{yy}$  in der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat sind getrennt meßbar, wenn ein *asymmetrischer* Reflex angeregt wird (hier der (115)-Reflex, siehe z.B. Halliwell et al. 1989, Macrander et al. 1988 und Zitate darin). In diesem Fall kann der Beugungsvektor durch seine Komponenten parallel zur Oberfläche ( $\vec{q}_{\text{parallel}}$ ) bzw. senkrecht dazu ( $\vec{q}_{\text{senkrecht}}$ ) dargestellt werden (vgl. Abbildung 3.9, Teilbild I). Die Netzebenen­schar liegt dann unter einem Winkel  $\varphi$  zur Probenoberfläche (Teilbild II). Die im Röntgendiffrakto­gramm gemessene Winkelseparation  $\Delta\omega$  zwischen den Signalen von Schicht und Substrat setzt sich dann wegen der Verzerrung aus zwei Komponenten zusammen:

1. Komponente  $\Delta\theta$  aus den unterschiedlichen Netzebenenabständen von Schicht und Substrat
2. Komponente  $\Delta\varphi$  aus den unterschiedlichen Neigungswinkeln dieser Netzebenen bezüglich der Probenoberfläche

Aus den mit zwei separaten Messungen ermittelten Werten  $\Delta\omega_+$  bzw.  $\Delta\omega_-$  der Winkeldif-

ferenz (Strahlengang  $\overline{ABC}$  bzw.  $\overline{CBA}$  nach Teilbild **II** von Abbildung 3.9), folgt

$$\Delta\theta = 1/2(\Delta\omega_+ + \Delta\omega_-) \quad (3.2)$$

bzw.

$$\Delta\varphi = 1/2(\Delta\omega_+ - \Delta\omega_-). \quad (3.3)$$

Daraus folgt für die Komponenten des Verzerrungstensors

$$\epsilon_{zz} = \frac{\sin \theta_{\text{Substrat}}}{\sin(\theta_{\text{Substrat}} + \Delta\theta)} \frac{\cos \varphi}{\cos(\varphi + \Delta\varphi)} - 1 \quad (3.4)$$

bzw.

$$\epsilon_{xx} = \frac{\sin \theta_{\text{Substrat}}}{\sin(\theta_{\text{Substrat}} + \Delta\theta)} \frac{\sin \varphi}{\sin(\varphi + \Delta\varphi)} - 1. \quad (3.5)$$

Bei Röntgenbeugung an Proben mit einer periodischen Überstruktur aus Schichten abwechselnder chemischer Zusammensetzung und Gleichgewichtsgitterparameter, wie sie im Falle der Proben für die Diffusionsexperimente vorliegt, entstehen im Diffraktogramm zusätzliche Reflexe (Überstrukturereflexe), deren Periodizität die Anordnung der Heterostrukturschichten entlang der Wachstumsrichtung widerspiegelt. Bei Anregung eines symmetrischen Reflexes ist der Abstand zweier Überstrukturereflexe  $\Delta\omega$  in der Nähe des Substratsignals (Winkel  $\theta_{\text{Substrat}}$ ) mit der Periode  $d_{\text{Überstruktur}}$  der Überstruktur im Realraum durch die Beziehung

$$d_{\text{Überstruktur}} = \frac{\lambda \sin \theta_{\text{Substrat}}}{\Delta\omega \sin(2\theta_{\text{Substrat}})} \quad (3.6)$$

verknüpft (Holý et al. 1999). Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Dem Überstrukturereflex nullter Ordnung, der bei Heterostrukturen mit geringer Fehlpassung unmittelbar neben dem Signal des Substrats liegt, kommt bei vollständiger elastischer Verzerrung der Überstruktur eine besondere Bedeutung zu. Da seine Lage die mittlere Fehlpassung einer Periode repräsentiert, kann aus ihr die mittlere chemische Zusammensetzung der Periode bestimmt werden.

## 3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

In diesem Kapitel wird die transmissionselektronenmikroskopische Methode zur quantitativen Bestimmung der Gruppe-III-Konzentrationsprofile dargestellt, die in dieser Arbeit die Grundlage der Analyse der Interdiffusion ist.

Das Kapitel gliedert sich in drei Schwerpunkte: Im ersten werden kurz Aufbau und Anwendung eines Transmissionselektronenmikroskops beschrieben, wobei das Augenmerk auf das Prinzip der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Hellfeldtechnik gelegt wird. Danach folgt eine Darstellung der Präparationstechnik, mit der die zu untersuchenden Proben für die Analyse im Transmissionselektronenmikroskop durch Spalten zu 90°-Keilproben vorbereitet werden. In einem dritten Abschnitt werden die eingesetzten Abbildungsbedingungen beschrieben. In Kapitel 4 wird darauf aufbauend der zentrale Aspekt behandelt, wie Kontrast in sog. Dickenkonturen eines Hellfeldbildes im Sinne einer lokal variierenden Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter zu interpretieren ist.

Die nachfolgenden Darstellungen sind bewußt auf diejenigen Aspekte beschränkt, die zum Verständnis der eingesetzten Technik notwendig sind. Für weitere Einzelheiten zur elektronenmikroskopischen Praxis und zu theoretischen Grundlagen der Bildentstehung sei auf einführende und weiterführende Literatur hingewiesen (von Heimendahl 1970, Edington 1976, Williams und Carter 1996, Reimer 1984).

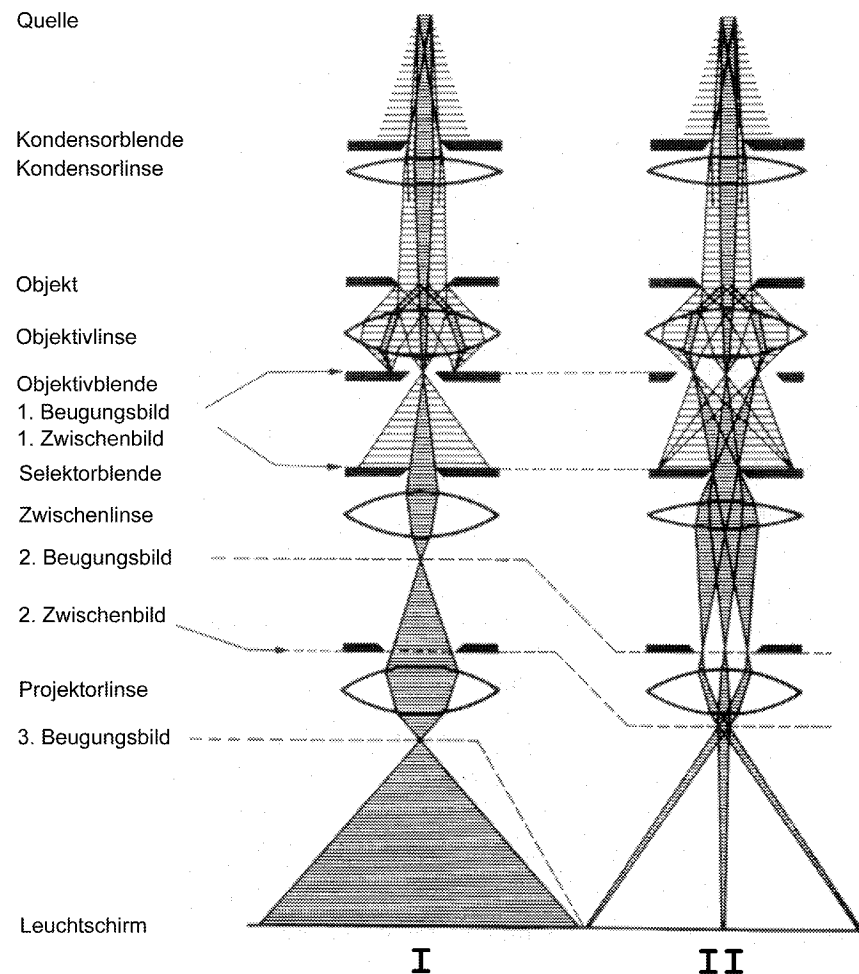
### 3.4.1 Hellfeldtechnik

Transmissionselektronenmikroskopie beruht auf dem Prinzip, daß mit einem Strahl monochromatischer Elektronen eine dünne Probe durchstrahlt wird, die in der Festkörperphysik in der Regel kristallin ist. Durch die Wechselwirkung der einfallenden Elektronenwelle mit dem elektrischen Potential der Probe, das mit dem Kristallgitter periodisch ist, entsteht eine für das durchstrahlte Material charakteristische Austrittswellenfunktion an der Unterseite der Probe. Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist so gestaltet, daß die im Material auftretende Beugung der Elektronen unter verschiedenen, gezielt einstellbaren Bedingungen stattfinden kann und durch ein System elektromagnetischer Linsen abgebildet wird.

Anhand von Abbildung 3.10 seien wichtige Begriffe erläutert, die später Verwendung finden. Sie zeigt den Strahlengang der Elektronen für die zwei Abbildungsmodi, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind: Abbildungsmodus unter Hellfeldbedingung (Teilbild **I**) und Beugungsmodus (Teilbild **II**). Die elektromagnetischen Linsensysteme sind vereinfachend als einzelne Linsen dargestellt.

- Objekt

Das durchstrahlte Objekt befindet sich auf einem Träger von 3 mm Durchmesser in einem Doppelkipphalter, mit dem die Position des Objekts und seine Orientierung relativ zum einfallenden Elektronenstrahl verändert werden kann.



**Abbildung 3.10:** Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop für Abbildungsmodus unter Hellfeldbedingung (Teilbild I) und Beugungsmodus (Teilbild II) (nach Reimer 1984).

- **Objektivlinse und Objektivblende**

Unter gleichen Winkeln abgebeugte Elektronen werden durch die Objektivlinse in der hinteren Brennebene fokussiert. Durch Auswertung des so entstehenden Beugungsbildes läßt sich die Kristallorientierung bestimmen, insbesondere durch die relative Lage der diskreten Reflexe und der ebenfalls auftretenden Kikuchi-Linien (vgl. Anhang B.2). Über die Objektivblende wird die Zahl der abgebeugten Strahlen bestimmt, die zur Bildentstehung beitragen. Wird nur der direkte Strahl zur Bildentstehung herangezogen, wie bei der in dieser Arbeit eingesetzten TEM-Methode, so wird dies *Hellfeldbedingung* genannt, das entsprechende Bild *Hellfeldbild*. Auswahl eines abgebeugten Strahls liefert ein *Dunkelfeldbild*. Wird Interferenz von mehreren Strahlen zugelassen, so ergibt sich im Bild ein Interferenzmuster, das vereinfachend als *Hochauflösungsbild* bezeichnet wird.

- Leuchtschirm

Auf dem Leuchtschirm erscheint das vergrößerte Bild. Zur computergestützten Auswertung der Hellfelddbilder wird in dieser Arbeit eine CCD-Kamera (charge coupled device) verwendet.

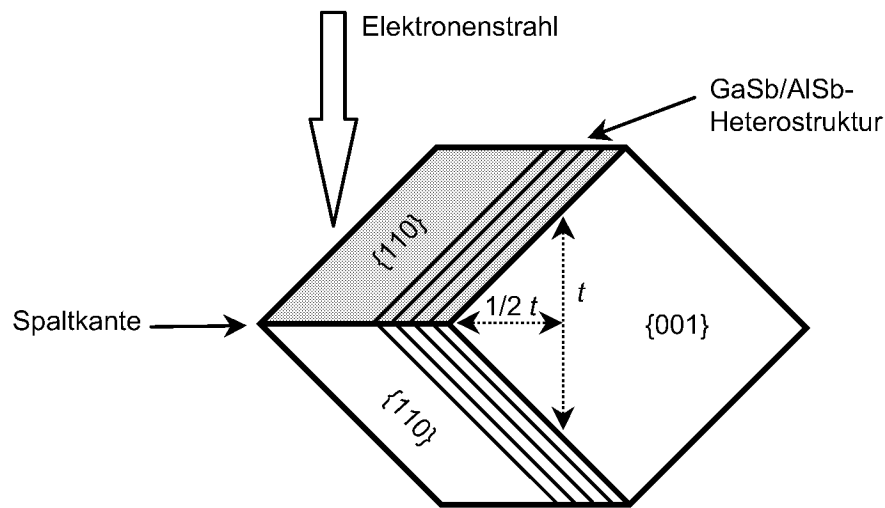
### 3.4.2 Präparation von 90°-Keilproben durch Spalten

Für TEM-Untersuchungen werden grundsätzlich dünne Proben benötigt, die mit Elektronen der eingesetzten Energie durchstrahlbar sind. Probenpräparation ist daher in der Regel ein zerstörendes Verfahren, das unter Materialabtrag die Bereiche von Interesse einerseits zugänglich machen soll, sie in ihrer Mikrostruktur und chemischen Zusammensetzung aber andererseits unverändert lassen soll.

Untersuchungen von heteroepitaktischen Schichtsystemen erfordern zudem sog. Querschnittsproben, so daß mit Durchstrahlung senkrecht zur Wachstumsrichtung eine gleichzeitige Abbildung aller Schichten im Querschnitt möglich ist. Dabei wird eine Durchstrahlung parallel zu den Grenzflächen angestrebt, um systematische Projektionsfehler zu vermeiden. In der Regel ist dies durch Orientierung entlang einer zur Wachstumsrichtung senkrechten Zonenachse bzw. entsprechender Verkipfung aus einer Zonenachse erreichbar. Dies impliziert jedoch stets eine Mittelung der zum Bild beitragenden physikalischen Eigenschaften über die gesamte durchstrahlte Probendicke, und Schwankungen der Materialeigenschaften können nur in zwei Dimensionen aufgelöst werden.

Als Präparationstechnik wird in dieser Arbeit das Verfahren des mechanischen Spaltens angewendet (siehe z.B. Hetherington 1988). Es entstehen jeweils senkrecht aufeinander zulaufende {110}-Spaltflächen mit im Idealfall atomar glatten Oberflächen und entsprechend gut definierten Spaltkanten. Im Unterschied zu anderen in der Literatur vorgeschlagenen Spalttechniken, die zu höher indizierten Spaltflächen führen (siehe z.B. McCaffrey 1991, Walck und McCaffrey 1997), und insbesondere im Gegensatz zu konventionellen Präparationsmethoden, die zu flachen Dickengradienten führen, ergibt sich ein definierter 90°-Keil.

Durchstrahlbar ist eine so präparierte TEM-Probe nahe der Spaltkante. In Abbildung 3.11 ist die Probengeometrie in Bezug zum Elektronenstrahl schematisch dargestellt. Die gesamte Heterostruktur vom Substrat bis zur Oberfläche der zuletzt abgeschiedenen Schicht steht als Querschnittsprobe für Untersuchungen zur Verfügung. Wegen der strengen 90°-Keilform beträgt die durchstrahlte Probendicke bei optimaler Präparation lokal stets das Zweifache des Abstands von der Spaltkante. Der durchstrahlbare Probenbereich ist dadurch zwar eingeschränkt, die Kenntnis der lokalen Probendicke ist jedoch günstig für die Interpretation des Bildkontrastes, etwa bei hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (siehe z.B. Thoma und Cerva 1991a,b, Yabuchi et al. 1991, Walther et al. 1995). Der definierte Dickengradient ist für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte TEM-Untersuchungsmethode unter Hellfeldbedingung eine wichtige Komponente der reproduzierbaren Abbildungsbedingungen und wesentliche Voraussetzung für die Analyse der Konzentrationsprofile, wie in Kapitel 4 ausführlich dargestellt wird.



**Abbildung 3.11:** Probengeometrie bei gespaltenen Keilproben. Die exponierten Flächen sind einerseits die Spaltflächen vom Typ  $\{110\}$ , andererseits die Oberfläche der zuletzt abgeschiedenen Schicht (Typ  $\{001\}$ ), hier als Flächen eines würfelförmigen Probenstücks dargestellt. Die durchstrahlte Probendicke  $t$  beträgt wegen der  $90^\circ$ -Keilform lokal stets das Zweifache des Abstands von der Spaltkante. Die Durchstrahlung mit Elektronen erfolgt in der Nähe der Spaltkante.

Im folgenden werden die einzelnen Präparationsschritte skizziert, die sich in die Vorbereitung der Probe und des Probenträgers sowie die Befestigung eines gespaltenen Probenstücks auf dem Träger gliedern.

- Vorbereitung der Probe

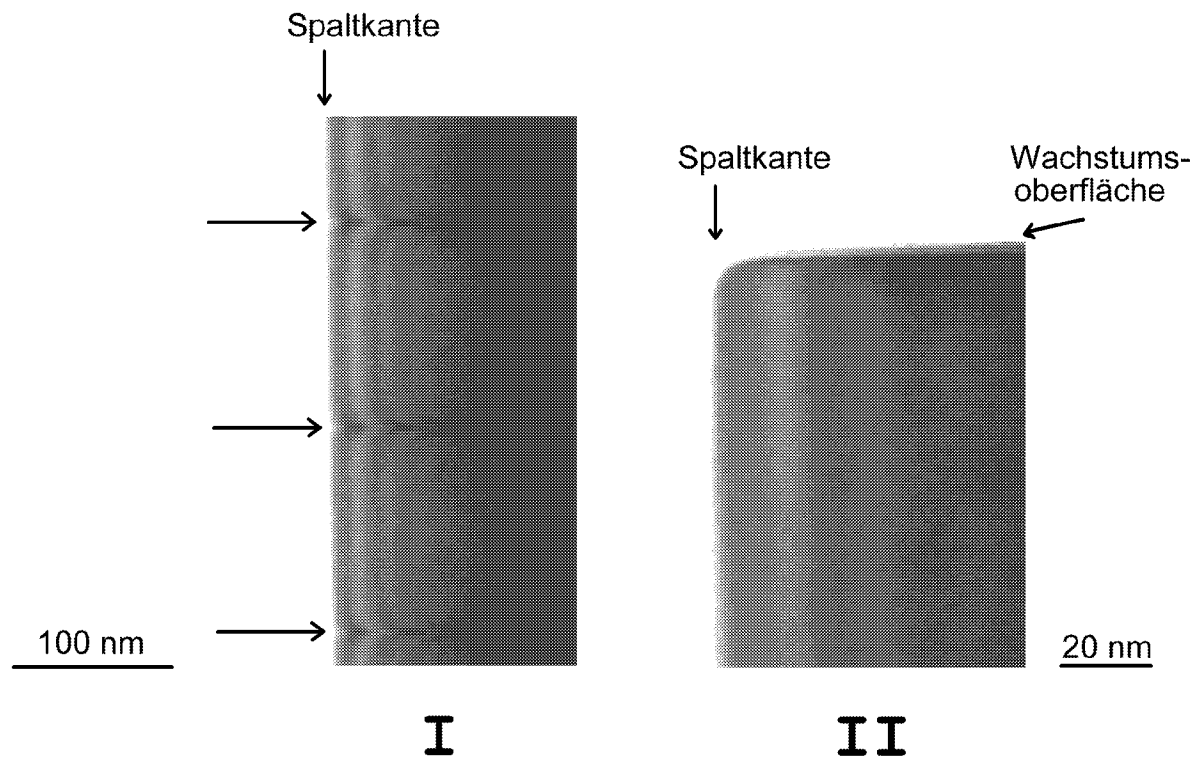
Ausgangspunkt ist ein  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  großes Probenstück (Dicke  $500\text{ }\mu\text{m}$ ), wie es für die Diffusionsexperimente eingesetzt wird.

1. Zur leichteren Handhabung wird die Probe mit der Schichtseite auf einen Glasstempel aufgeklebt. Es wird ein einkomponentiger sog. Thermoklebstoff (Crystalbond 509, Fa. T-E-Klebertechnik) eingesetzt, dessen Erweichungspunkt bei  $71\text{ }^\circ\text{C}$  liegt.
2. Materialabtrag von der Substratseite her mittels Schleifpapier der Körnung  $15,2\text{ }\mu\text{m}$  auf eine Restprobendicke von  $50\text{ }\mu\text{m}$  bis  $70\text{ }\mu\text{m}$ . Polieren ist nicht erforderlich.
3. Ablösen der Probe vom Glasstempel und Reinigung in Aceton.
4. Spalten der Probe. In der Praxis hat es sich als günstig erwiesen, eine große Anzahl von gespaltenen Probenstücken herzustellen, aus denen dann geeignete ausgewählt werden. Zunächst wird die Probe mit der Schichtseite auf eine weiche

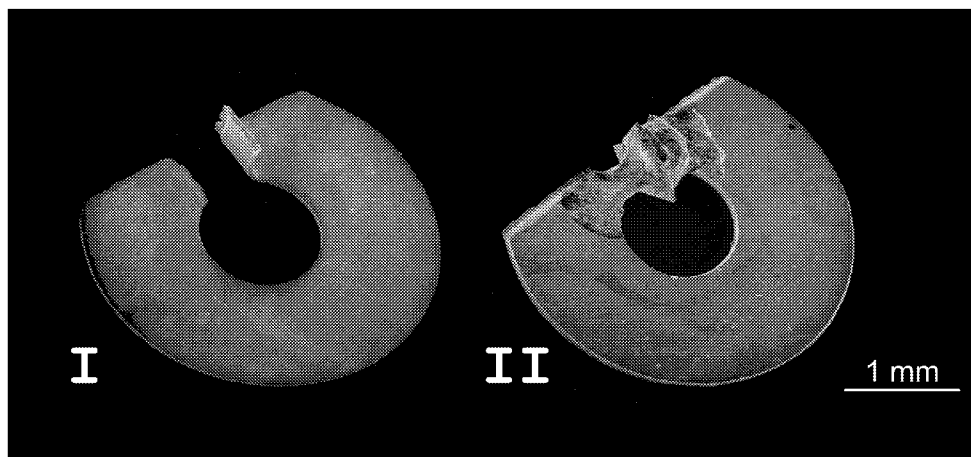
Unterlage aus Papiertüchern gelegt. Dann wird senkrecht zu den äußeren Probenkanten der Spaltvorgang eingeleitet, indem mit einer daneben aufgesetzten Pinzette Druck auf die Probe ausgeübt wird. Dies wird an verschiedenen Stellen so oft wiederholt, bis hinreichend kleine gespaltene Probenstücke vorliegen. Auf diese Weise ergeben sich sechs bis zehn rechteckige gespaltene Probenstücke von maximal etwa  $1 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$  Größe. Zusätzliche Verfahrensschritte für eine gezielte Spalteinleitung (siehe z.B. Graham 1989) sind nicht notwendig. Der Anteil der Probenstücke von hervorragender Qualität der Spaltflächen beträgt mindestens 50 %. Die Spaltkante verläuft dann senkrecht zu den Schichten der Heterostruktur, und die Probe ist an der exponierten Ecke nahe der Wachstums Oberfläche unbeschädigt, wie in Abbildung 3.12 exemplarisch gezeigt ist.

- Vorbereitung des Probenträgers (siehe Teilbild I von Abbildung 3.13)  
Ausgangspunkt ist ein auch für konventionelle Präparation verwendeter Messingring von 3 mm Außendurchmesser und 1 mm Innendurchmesser und etwa  $50 \mu\text{m}$  Dicke. Das folgende Verfahren wurde in Anlehnung an einen Vorschlag von Graham (1989) entwickelt.
  1. Abtrennen eines Streifens mittels einer Fadensäge (tangentialer Schnitt). Ein schmaler Steg bleibt bestehen, der Schnitt wird nicht durch das Loch geführt.
  2. Schnitt durch diesen Steg mittels Rasierklinge.
  3. Aufrichten eines Teils des Stegs in eine Lage senkrecht zum übrigen Messingring.
- Befestigung eines gespaltenen Probenstücks auf dem Probenträger (siehe Teilbild II von Abbildung 3.13)
  1. Benetzen des aufgerichteten Stegs mit einem zweikomponentigen Klebstoff (G1, Fa. Gatan).
  2. Anbringen des gespaltenen Probenstücks am Steg. Die Probe wird so orientiert, daß die Spaltflächen jeweils um  $45^\circ$  zur Oberfläche des Messingrings geneigt sind. Die Spaltkante weist zur Mitte des Messingrings. Dadurch ist eine grobe Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse schon vor dem Einbau in das Transmissionselektronenmikroskop gewährleistet.
  3. Aushärten des Klebers auf einer Heizplatte bei etwa  $100^\circ\text{C}$  innerhalb von 20 Sekunden.
  4. Bedecken großer Teile der gespaltenen Probe und daran angrenzender Stellen des Messingrings mit Leitsilber (in Lösungsmittel) zur Vermeidung von Aufladungseffekten während der TEM-Untersuchung. Anschließend beschleunigtes Verdampfen des Lösungsmittels auf einer Heizplatte.

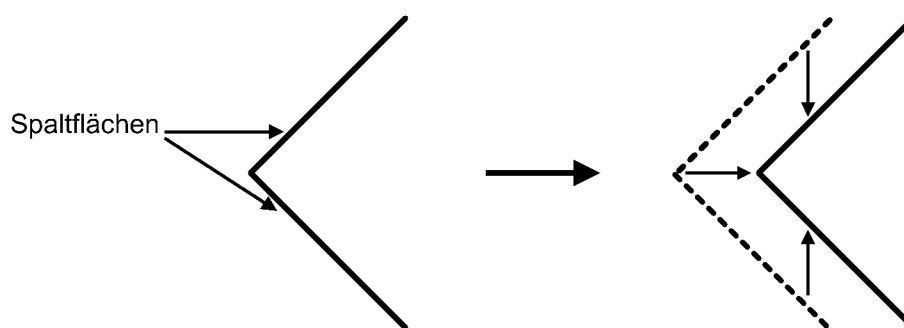
Neben der Vermeidung von Aufladungseffekten, die zu ruckartigen Bewegungen der TEM-Probe aufgrund von Entladung Anlaß gäben, führt die dargestellte Präparationstechnik insbesondere dazu, daß kontinuierliche Probendrift vernachlässigbar gering ist.



**Abbildung 3.12:** Spaltkante einer TEM-Probe, TEM-Hellfeldbild. Teilbild **I**: Übersichtsaufnahme eines Bereichs mit Heterostruktur. Die Spaltkante verläuft senkrecht zu den Schichten der Heterostruktur (Pfeile). Teilbild **II**: Detailaufnahme der exponierten Ecke der Probe an der Oberfläche der zuletzt abgeschiedenen Schicht.



**Abbildung 3.13:** Phasen der Präparation von Keilproben durch Spalten, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Probenträgers. Teilbild **I**: Probenträger mit aufgerichtetem Steg. Teilbild **II**: Fertige TEM-Probe mit einem am Steg aufgeklebten gespaltenen Probenstück sowie mit Bedeckung durch Leitsilber.



**Abbildung 3.14:** Wirkung der Oxidation von aluminiumreichen Schichten bei einer Keilprobe. Die von beiden Spaltflächen ausgehende Oxidation führt zu einem Versatz der Spaltkante des kristallinen Materials relativ zu der Spaltkante der aluminiumfreien Schichten.

Die Präparation von Heterostrukturproben mit aluminiumreichen Schichten erfordert besondere Aufmerksamkeit, da deren Qualität durch Oxidation sehr schnell beeinträchtigt wird. Durch die entstehende Oxidschicht verringert sich die Dicke des kristallinen Materials am Ort der aluminiumreichen Schicht. Die Spaltkante erscheint dann im TEM-Bild versetzt (z.B. de Jong und Janssen 1990, Thoma und Cerva 1991a,b). In Abbildung 3.14 ist der Effekt schematisch dargestellt. Wegen der 90°-Keilform der TEM-Probe entspricht ein Versatz von  $\Delta t$  relativ zu wenig angegriffenen aluminiumfreien Schichten einer Reduktion des durchstrahlten kristallinen Materials von  $2\Delta t$ . Der Effekt skaliert zudem mit der Dicke der aluminiumreichen Schicht.

Eine Passivierung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , wie sie zum Beispiel als vorbereitender Schritt für Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunnelling Microscopy, STM) durchgeführt wird (Gwo et al. 1994) und auch an Antimoniden zur Reduktion von Oberflächenzuständen gezeigt wurde (Dutta et al. 1994), lieferte keine TEM-Proben ausreichender Qualität. Stattdessen hat sich im Rahmen dieser Arbeit eine zügige Präparation mit der oben genannten kurzen Aushärtezeit des Klebstoffs und eine unmittelbar danach durchgeführte Zwischenlagerung unter Vakuum als angemessenes Verfahren herausgestellt. Durch Verwendung geringer Dicken der aluminiumhaltigen Schichten und durch numerische Kompensation des Spaltkantenversatzes vor der Bildinterpretation wird eine Beeinträchtigung durch Oxidation weitgehend vermieden.

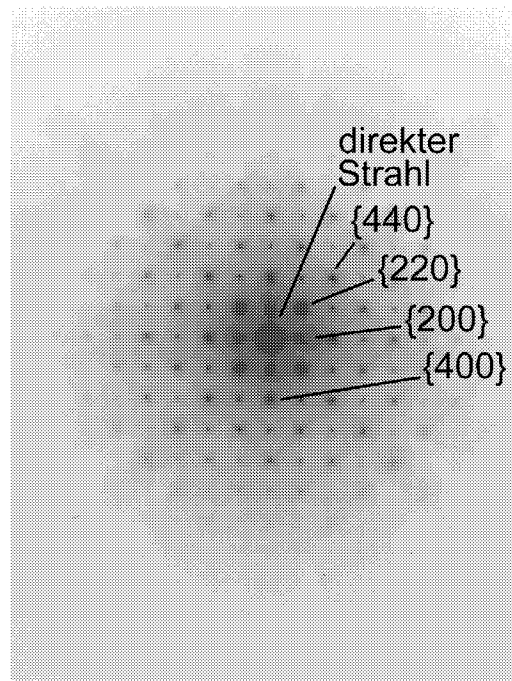
### 3.4.3 Eingesetzte Abbildungsbedingungen

Unter Verwendung der Hellfeldtechnik werden zwei Abbildungsbedingungen angewendet, die sich durch die Orientierung der TEM-Probe relativ zum Elektronenstrahl unterscheiden:

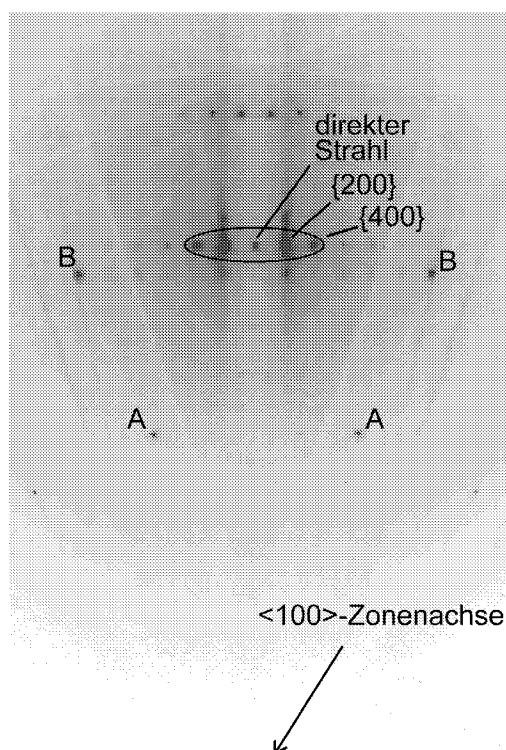
- Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse
- Fünfstrahlfall mit Anregung der systematischen Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen, der durch Verkippung aus der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse eingestellt wird

Zur reproduzierbaren Orientierung der Probe zum Elektronenstrahl werden unter beiden Abbildungsbedingungen Kriterien angewendet, die auf charakteristischen Merkmalen des Beugungsbildes beruhen. Als nützlich erweist sich dabei die relative Lage der Reflexe in Bezug zu Kikuchi-Linien, welche sehr empfindlich von der Probenorientierung abhängt (vgl. Anhang B.2).

Im Falle der Einstrahlung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse ist eine exakte Orientierung bereits aufgrund der hohen Symmetrie des Beugungsbildes möglich (siehe Abbildung 3.15). Neben den  $\{200\}$ -Reflexen weisen ferner die  $\{400\}$ -Reflexe sowie die  $\{220\}$ - und  $\{440\}$ -Reflexe große Intensität auf.



**Abbildung 3.15:** Abbildungsbedingung für die Bestimmung der Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter, experimentelles Beugungsbild,  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse.



**Abbildung 3.16:** Abbildungsbedingung für die Bestimmung der Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter, experimentelles Beugungsbild, **Fünfstrahlfall** mit Anregung einer systematischen Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen. Die mit **A** und **B** bezeichneten Reflexe dienen zur reproduzierbaren Einstellung der Abbildungsbedingung durch ihre Lage relativ zu den Kikuchi-Linien.

Das dem Fünfstrahlfall entsprechende Beugungsbild ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Daraus geht einerseits die symmetrische Anregung der systematischen Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen hervor: In dem durch das Oval markierten Bereich des Beugungsbildes liegt der direkte Strahl symmetrisch bezüglich der Kikuchi-Linien, und die  $\{200\}$ -Reflexe liegen auf den  $\{400\}$ -Kikuchi-Linien, die  $\{400\}$ -Reflexe auf den  $\{800\}$ -Kikuchi-Linien. Strahlen höherer Indizierung weisen eine deutlich niedrigere Intensität auf, da ihre Anregungsfehler größer sind. Aus dem Beugungsbild ist erkennbar, wie diese Abbildungsbedingung durch die Lage weiterer Reflexe in der Nähe von Schnittpunkten von Kikuchi-Linien charakterisiert ist (mit **A** und **B** markierte Reflexe). Durch sie ist der Kippwinkel aus der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung festgelegt. Er beträgt  $5,7^\circ$ . Zudem erleichtern es die Reflexe, die Abbildungsbedingung symmetrisch zu halten, um die zu den Grenzflächen der Heterostruktur parallele Einstrahlung zu gewährleisten. Von denjenigen Reflexen, die nicht der systematischen Reihe angehören, haben die durch **B** markierten Reflexe die höchste Intensität. Sie tragen in geringem Umfang chemische Information. Im Zuge der Kalibrierung der Meßmethode anhand experimenteller Hellfeldbilder wird dies berücksichtigt (Kapitel 4.4).

# Kapitel 4

## Bestimmung von Gruppe-III-Konzentrationsprofilen

In diesem Kapitel wird der zentrale Aspekt der Untersuchungsmethode behandelt, wie Kontrast in den Dickenkonturen eines TEM-Hellfeldbildes bei Verwendung von 90°-Keilproben im Sinne einer lokal variierenden Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter zu interpretieren ist. Nach einer kurzen Darstellung des Prinzips steht zunächst die Beschreibung der grundlegenden physikalischen Phänomene durch die dynamische Theorie der Elektronenbeugung im Vordergrund. Innerhalb des so gesteckten Rahmens wird dann die auf das Materialsystem GaSb–AlSb abgestimmte Wahl der Abbildungsbedingungen beschrieben und der Kontrast in Dickenkonturen von GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Heterostrukturen erläutert. Im Anschluß daran wird die Methodik dargelegt, mit der Konzentrationsprofile experimentell aus Bildkontrasten berechnet werden. Es schließt sich eine Diskussion über mögliche Bildartefakte und ihren Einfluß auf die Interpretierbarkeit der experimentellen Ergebnisse sowie die Darstellung der Meßunsicherheit an.

### 4.1 Chemischer Kontrast in Dickenkonturen

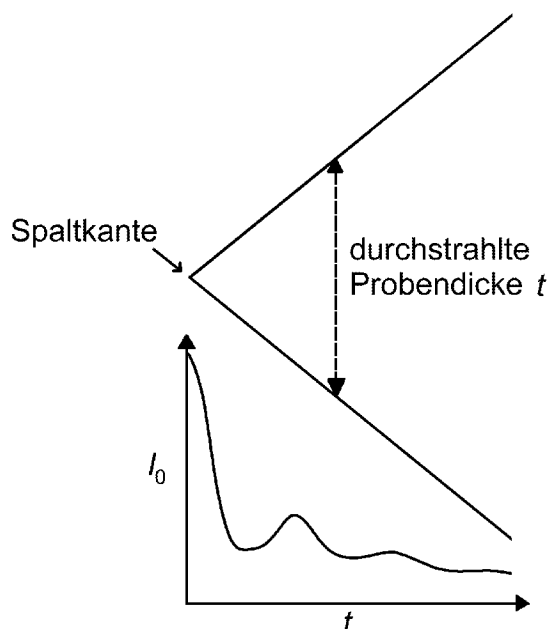
Grundlage der Gewinnung von Konzentrationsprofilen aus TEM-Hellfeldbildern ist ein sich mit der lokalen Zusammensetzung verändernder Bildkontrast. Er kann unmittelbar auf die Intensität der abgebeugten Strahlen und im Rahmen der dynamischen Theorie der Elektronenbeugung weiter auf materialspezifische Größen zurückgeführt werden. Für den Zweck der Analyse ist entscheidend, daß bei der gewählten Abbildungsbedingung diejenigen abgebeugten Strahlen nennenswerte Intensität aufweisen, deren besondere Eigenschaft die sog. chemische Sensitivität ist: Ihre Intensität an einer beliebigen Probenstelle soll eine Funktion der lokalen Zusammensetzung sein. Wegen der dynamischen Wechselwirkung des direkten Strahls mit den als chemisch sensitiv bezeichneten Strahlen wird auch dem direkten Strahl

chemische Sensitivität aufgeprägt. Dies resultiert in einer in erster Näherung cosinusförmigen Oszillation der Intensität des direkten Strahls in Abhängigkeit von der durchstrahlten Probendicke  $t$ . Die Oszillation ist an einem Probenkeil in Form von Dickenkonturen sichtbar als Bereiche hoher und geringer Bildintensität, ausgehend von der Probenkante (siehe Abbildung 4.1). Ein durch Spalten erzielter definierter  $90^\circ$ -Probenkeil erleichtert dabei die Interpretation des Bildkontrastes.

In einer homogenen Probe geben die Dickenkonturen Orte konstanter Dicke an. Im allgemeinen hängen die Dickenkonturen jedoch von der Probenorientierung, von Verzerrungsfeldern und von der lokalen Zusammensetzung ab. Wenn Verzerrungsfelder vernachlässigt werden können, ist die lokale Zusammensetzung von Heterostrukturen in  $90^\circ$ -Keilproben bei festgelegter Probenorientierung anhand systematischer Veränderungen der Dickenkonturen quantitativ bestimmbar. Ein Parameter, der unter Verwendung einer  $90^\circ$ -Keilprobe aus einem lokalen Intensitätsprofil gewonnen wird, kann dann als stabiles Maß für die lokale Zusammensetzung herangezogen werden. Zur Minderung der Meßunsicherheit ist es vorzuziehen, den Parameter aus einem möglichst großen Bereich des Intensitätsprofils zu gewinnen, zum Beispiel durch ein Integral über die Intensität des direkten Strahls. In Kapitel 4.4 wird dies ausführlich beschrieben. Der über eine Heterostruktur hinweg ermittelte Parametersatz, der den chemischen Kontrast der Dickenkonturen widerspiegelt, ist schließlich Grundlage für ein Konzentrationsprofil der Heterostruktur.

Die grundsätzliche Nützlichkeit der Dickenkonturen für eine Bestimmung der lokalen Zusammensetzung wurde in der Literatur bereits vor einiger Zeit dargestellt, zuerst von Kakibayashi et al. (Kakibayashi und Nagata 1985, 1986, Kakibayashi et al. 1987). Die Anwendbarkeit auf verschiedene Systeme von III/V-Verbindungshalbleitern ist zwar aufgezeigt worden (siehe z.B. Eaglesham et al. 1987, Hetherington et al. 1987), im Vordergrund standen jedoch dort vor allem die Arsenide (ausführliche Darstellung von Glaisher und Cockayne 1993). Anwendungen auf konkrete Halbleiterheterostrukturen beschränken sich auf  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Mischkristalle (de Jong und Janssen 1990, Bonard und Ganière 1996), wobei die notwendige Kalibrierung meist an simulierten Intensitätsprofilen erfolgte.

Allen genannten Arbeiten liegt die Einstrahlung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse zugrunde. Der für die Analyse zugängliche Bereich der Aluminiumkonzentration ist dabei in der Mehrzahl der Analysen auf 0 at-% bis 70 at-% beschränkt. Dies ist unmittelbar auf die Gestalt der Intensitätsprofile unter dieser Abbildungsbedingung zurückzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird daher mit dem Fünfstrahlfall bevorzugt eine andere Abbildungsbedingung verwendet. Die Meßunsicherheit wird in der Literatur bei Anwendung der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse im Falle von  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Mischkristallen auf besser als  $\pm 7$  at-% beziffert, bei günstiger Wahl des Parameters auf besser als  $\pm 5$  at-%. Die laterale Auflösung wird je nach Ausleseverfahren der TEM-Hellfeldbilder und der verwendeten Glättungsalgorithmen mit etwa 1 nm bis 2 nm angegeben. Auch die direkte Beobachtung von Verzerrungsfeldern ist untersucht worden (Kakibayashi und Itoh 1991, Harvey et al. 1991, 1993). Eine quantitative Analyse erfordert jedoch umfangreiche rechnerische Simulationsschritte.



**Abbildung 4.1:** Dickenkonturen des Hellfeldbildes einer Keilprobe. Ein Intensitätsprofil parallel zum Dickengradienten entspricht der Oszillation der Intensität des direkten Strahls  $I_0$  mit durchstrahlter Probendicke  $t$ .

## 4.2 Dynamische Theorie

Das für die Untersuchungen dieser Arbeit verwendete Prinzip des chemischen Kontrasts in Dickenkonturen beruht mit dem Fünfstrahlfall auf einer für das System GaSb–AlSb besonders geeigneten Abbildungsbedingung. Für das Verständnis der spezifischen, von der Probenorientierung abhängigen Beugungsphänomene ist die dynamische Theorie der Elektronenbeugung von großer Bedeutung und wird im folgenden für die Erläuterung des chemischen Kontrasts herangezogen.

Die dynamische Theorie wird zur quantitativen Beschreibung der betrachteten Beugungsphänomene verwendet, da sie im Unterschied zur kinematischen Näherung die dynamische Wechselwirkung der Teilwellen beim Probendurchgang berücksichtigt. Wegen der durch den Probenkeil hervorgerufenen großen Probendicken ist der Bildkontrast im gesamten Bereich eines Hellfeldbildes einer  $90^\circ$ -Keilprobe von dynamischen Effekten bestimmt, die nun erläutert werden sollen. Bei der Darstellung wird dem Ansatz nach Bethe und Bloch gefolgt, der auf der Beschreibung der Propagation einer Elektronenwelle durch den Kristall durch eine Linearkombination von Blochwellen beruht (Bethe 1928). Die im weiteren Verlauf dargestellten Blochwellenrechnungen wurden mit dem Programmpaket EMS durchgeführt (Stadelmann 1987). Die atomaren Streufaktoren, die den Berechnungen zugrundeliegen, sind im Programmpaket integriert und beruhen auf Arbeiten von Smith und Burge (1962) und Doyle und Turner (1968).

In Anhang B.3 ab Seite 147 sind die mathematischen Aspekte der dynamischen Theorie, die für die Darstellung der Intensität  $I_0$  des direkten Strahls als Funktion der durchstrahlten Probendicke  $t$  relevant sind, in Grundzügen aufgeführt. Ausgehend von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung wird dort ein Ausdruck für  $I_0(t)$  hergeleitet. Wie aus Abbildung 4.1 hervorgeht, ist dies gerade diejenige Größe, die experimentell den Verlauf der Intensitätssoszillation einer Dickenkontur im Hellfeldbild beschreibt. Die wichtigsten Aspekte der Herleitung, die für das Verständnis der Anwendung der Untersuchungsmethode auf das Materialsystem GaSb–AlSb von Bedeutung sind (nachfolgendes Kapitel 4.3), werden im folgenden zusammengefaßt:

1. Das Kristallpotential hat eine dispersive Wirkung auf die einfallende Elektronenwelle. Aus der einfallenden Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{K}$  im Vakuum werden Blochwellen mit jeweils unterschiedlichem Wellenvektor  $\vec{k}^{(j)}$  und damit unterschiedlicher kinetischer Energie.
2. Aus Gründen der Energieerhaltung ist die potentielle Energie der Blochwellen verschieden. Dies entspricht einer unterschiedlichen Lokalisierung der Blochwellen in Bezug auf das Kristallgitter.
3. Die verschiedenen Wellenvektoren  $\vec{k}^{(j)}$  sind Anlaß zu Interferenzerscheinungen zwischen den einzelnen Blochwellen.
4. Unter bestimmten Näherungen ergibt sich eine explizite Lösung der Schrödingergleichung in Form einer Eigenwertgleichung, der sog. Säkulargleichung. Die Eigenwerte für jede Blochwelle ( $j$ ) sind für die Einstrahlung parallel zu einer Zonenachse bzw. bei symmetrischer Anregung einer systematischen Reihe von Strahlen durch

$$(k_z^{(j)} - K) = \gamma^{(j)} \quad (4.1)$$

gegeben, also durch die Differenz der Beträge der  $z$ -Komponente eines Blochwellenvektors  $k_z^{(j)}$  und des mittleren Wellenvektors  $\vec{K}$  im Kristall. Ein Eigenwert  $\gamma^{(j)}$  ist demzufolge ein Maß für die dispersive Wirkung des Kristallpotentials.

5. Für die Intensität  $I_0(t)$  des direkten Strahls ergibt sich schließlich

$$I_0(t) = \sum_j C_0^{(j)4} + 2 \sum_{j>k} \sum_k C_0^{(j)2} C_0^{(k)2} \cos [2\pi(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})t]. \quad (4.2)$$

Daraus gehen die von je zwei verschiedenen Blochwellen ( $j$ ) und ( $k$ ) hervorgerufenen Interferenzen  $(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})$  hervor, die Schwebungen der räumlichen Periode  $1/(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})$  sind. Diese Periode wird Extinktionslänge genannt. Durch die Summen in Gleichung 4.2 wird die Überlagerung der Interferenzen beschrieben, die im allgemeinen in einem komplizierten Verlauf von  $I_0(t)$  resultiert.

Es lassen sich zwei Kriterien ableiten, die in Hinblick auf die Auswertung von Dickenkonturen im Sinne der lokalen Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter von Belang sind:

1. Eine Blochwelleninterferenz wird gerade dann durch die lokale Zusammensetzung beeinflusst, wenn mindestens eine der beiden zur Interferenz beitragenden Blochwellen an den Orten der Gruppe-III-Atome lokalisiert ist. Als Auswahlkriterien für eine zur Bestimmung der Zusammensetzung günstige Abbildungsbedingung dienen daher sinnvollerweise entsprechende Eigenschaften der Blochwellen, die bei dieser Abbildungsbedingung angeregt sind.
2. Eine große Extinktionslänge ist zu erwarten, wenn sich die Werte von  $\gamma^{(j)}$  und  $\gamma^{(k)}$  nur gering unterscheiden. Dies ist vorteilhaft, da die Dickenkonturen damit durch einen Parameter erfaßbar sind, welcher sich auf einen möglichst großen Bereich des Hellfeldbildes bezieht.

Die Umsetzung dieser Kriterien für das Materialsystem GaSb–AlSb wird im folgenden Kapitel 4.3 beschrieben.

## 4.3 Anwendung auf das Materialsystem GaSb–AlSb

Im Fall von GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Heterostrukturen ist die Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter durch die atomare Konzentration  $x_{\text{Al}}$  von Aluminium bzw.  $x_{\text{Ga}}$  von Gallium auf dem Gruppe-III-Untergitter gegeben, und es gilt:

$$x_{\text{Ga}} + x_{\text{Al}} = 1 \quad (4.3)$$

Im folgenden wird daher  $x_{\text{Al}}$  in den Vordergrund gestellt und als die zu detektierende Aluminiumkonzentration bezeichnet<sup>1</sup>.

Unter besonderer Beachtung der im vorangegangenen Kapitel 4.2 genannten Kriterien wird mit dem in Kapitel 3.4.3 dargestellten Fünfstrahlfall vorrangig eine Abbildungsbedingung angewendet, die für die Konzentrationsanalyse vorteilhafte Eigenschaften aufweist. Im einzelnen weist die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Vorgehensweise, mit der chemischer Kontrast in Dickenkonturen von Hellfeldbildern im Sinne von Konzentrationsprofilen ausgewertet wird, folgende Neuerungen auf:

---

<sup>1</sup>Abweichungen von der Stöchiometrie eines III/V-Halbleiters können mit TEM-Methoden nicht detektiert werden. Der Kontrast in einem TEM-Hellfeldbild beruht auf der relativen Anzahl von Aluminium- zu Galliumatomen auf dem Gruppe-III-Untergitter. Ein Einbeziehen von Gruppe-III-Leerstellen ( $\text{V}_{\text{III}}$ ) in Gleichung 4.3 gemäß  $x_{\text{Ga}} + x_{\text{Al}} + x_{\text{V}_{\text{III}}} = 1$  ist daher für die Bestimmung der Zusammensetzung nicht notwendig.

1. Das Materialsystem betreffend:  
Adaption auf GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Heterostrukturen.
2. Die Abbildungsbedingung betreffend:  
Es wird eine neue, für die Konzentrationsanalyse vorteilhafte Abbildungsbedingung eingesetzt: ein symmetrischer Fünfstrahlfall mit Anregung der systematischen Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen, der durch Verkippung aus der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse eingestellt wird. Neben dem direkten Strahl haben zwei  $\{200\}$ -Strahlen und zwei  $\{400\}$ -Strahlen signifikante Intensität (vgl. Abbildung 3.16, Seite 36). Eine Variation der Zusammensetzung führt zu einer durch Parameter besser erfaßbaren Veränderung des Intensitätsprofils als bei der in der Literatur beschriebenen Einstrahlung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse.
3. Den Parameter zur Auswertung des Intensitätsprofils betreffend:  
Zur Umwandlung eines Intensitätsprofils in eine Konzentration ist nur ein einziger Parameter notwendig. Er wird aus annähernd dem gesamten aus einem Hellfeldbild resultierenden Intensitätsprofil durch Integration gewonnen. Abhängig vom lokalen Verzerrungsfeld ist der gesamte Konzentrationsbereich entsprechend  $0, 0 \leq x_{\text{Al}} \leq 1, 0$  erfaßbar.
4. Die Oxidation aluminiumreicher Schichten betreffend:  
Die Reduktion der von Elektronen durchstrahlten Probendicke durch Oxidation wird quantitativ ermittelt und numerisch kompensiert. Für Dicken reiner AlSb-Schichten von bis zu 7 nm ist damit der Effekt der Oxidation vollständig kompensierbar.
5. Die Gewinnung von Konzentrationsprofilen betreffend:  
Aus einem TEM-Hellfeldbild wird mit einem vom Autor dieser Arbeit entwickelten Computerprogramm das entsprechende Parameterprofil extrahiert. In Verbindung mit der Kalibrierung anhand experimentell gewonnener Daten wird das Konzentrationsprofil halbautomatisch ausgegeben.

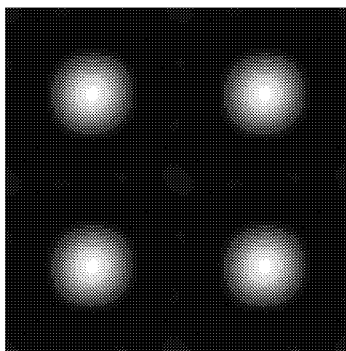
Auch die  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse wird im Rahmen dieser Arbeit als Abbildungsbedingung verwendet, jedoch hat sie ihre praktische Bedeutung vorwiegend in einer vorbereitenden qualitativen Analyse der zu untersuchenden Heterostruktur.

In den folgenden Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 werden die beiden Abbildungsbedingungen unter Anwendung der dynamischen Theorie vergleichend dargestellt. Ausgehend von den Eigenwerten (Gleichung 4.1, Seite 40) zur Lösung der Schrödingergleichung stehen die von der Zusammensetzung abhängigen Charakteristika der Oszillationen des direkten Strahls im Vordergrund.

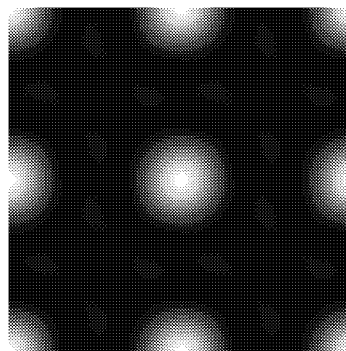
### 4.3.1 Orientierung entlang der $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse

Blochwellenrechnungen ergeben, daß für den gesamten Bereich der Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  gemäß  $0, 0 \leq x_{\text{Al}} \leq 1, 0$  nur drei Blochzustände angeregt sind. In der Reihenfolge der kinetischen Energie sind dies die Blochzustände 1, 2 und 5. In Abbildung 4.2 ist die Lokalisierung der Blochwellen in Bezug auf eine kristallographische Einheitszelle in  $\langle 100 \rangle$ -Projektion dargestellt (vgl. Abbildung 3.1 auf Seite 14 mit der Zinkblendestruktur). Es ist festzustellen:

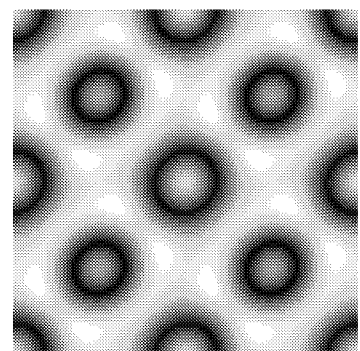
- Blochzustand 1 ist an die Orte der Gruppe-V-Atome, also an die Antimonatome gebunden. Wegen der großen Kernladungszahl von Antimon ist dem Blochzustand eine geringe potentielle Energie zugeordnet. Daraus folgt die höchste kinetische Energie aller unter dieser Abbildungsbedingung angeregten Blochwellen. Dieser Blochzustand hat keine chemische Sensitivität im Sinne der Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter.
- Blochzustand 2 ist stark an die Orte der Gruppe-III-Atome gebunden. Dies ist die physikalische Ursache der chemischen Sensitivität.
- Blochzustand 5 ist vorwiegend zwischen den Atomen lokalisiert. Er ist nur schwach an die Orte der Gruppe-III-Atome gebunden, woraus sich eine sehr geringe chemische Sensitivität ergibt.



Blochzustand 1

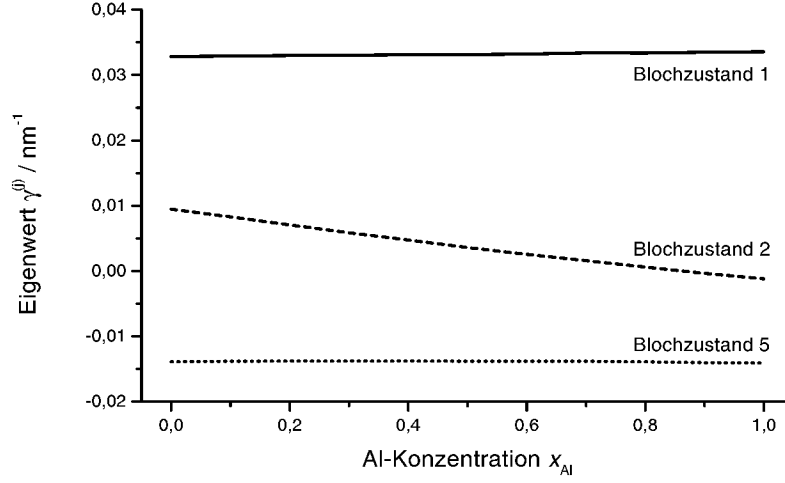


Blochzustand 2



Blochzustand 5

**Abbildung 4.2:** Lokalisierung der drei am stärksten angeregten Blochzustände in der kristallographischen Einheitszelle von GaSb für Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse. Gezeigt ist die jeweilige Blochwellenintensität an der Unterseite eines Materialstücks von der Dicke einer Einheitszelle. Die Skalierung der Intensität ist für die drei Zustände verschieden.

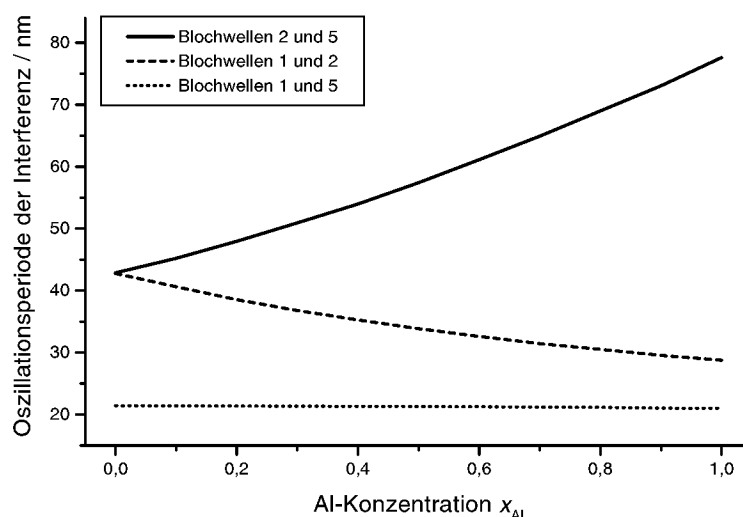


**Abbildung 4.3:** Eigenwerte  $\gamma^{(j)}$  der Säkulargleichung als Funktion der Aluminiumkonzentration  $x_{Al}$  für Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse, Berechnung für die drei am stärksten angeregten Blochzustände.

Die allgemeine Gleichung für die Oszillation der Intensität  $I_0(t)$  des direkten Strahls (Gleichung 4.2, Seite 40) stellt sich damit für die Einstrahlung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse wie folgt dar:

$$\begin{aligned}
 I_0(t) = & C_0^{(1)4} \\
 & + C_0^{(2)4} \\
 & + C_0^{(5)4} \\
 & + 2C_0^{(1)2}C_0^{(2)2} \cos [2\pi(\gamma^{(1)} - \gamma^{(2)})t] \\
 & + 2C_0^{(1)2}C_0^{(5)2} \cos [2\pi(\gamma^{(1)} - \gamma^{(5)})t] \\
 & + 2C_0^{(2)2}C_0^{(5)2} \cos [2\pi(\gamma^{(2)} - \gamma^{(5)})t]
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Es ergeben sich drei dickenunabhängige Terme und drei weitere Terme, die die Interferenz von jeweils zwei der drei Blochwellen beinhalten. In Abbildung 4.3 ist die Abhängigkeit der Eigenwerte  $\gamma^{(j)}$  von der Aluminiumkonzentration  $x_{Al}$  abgebildet, die die Interferenzen bestimmen. In Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen aus der Lokalisierung der Blochzustände ist zu erkennen, daß die Eigenwerte für die Blochzustände 1 und 5 von der Aluminiumkonzentration unabhängig sind. Der nahezu lineare Verlauf des Eigenwertes für Blochzustand 2 als Funktion der Aluminiumkonzentration ist die quantitative Beschreibung der chemischen Sensitivität. Entsprechend der geringeren Kernladungszahl von Aluminium

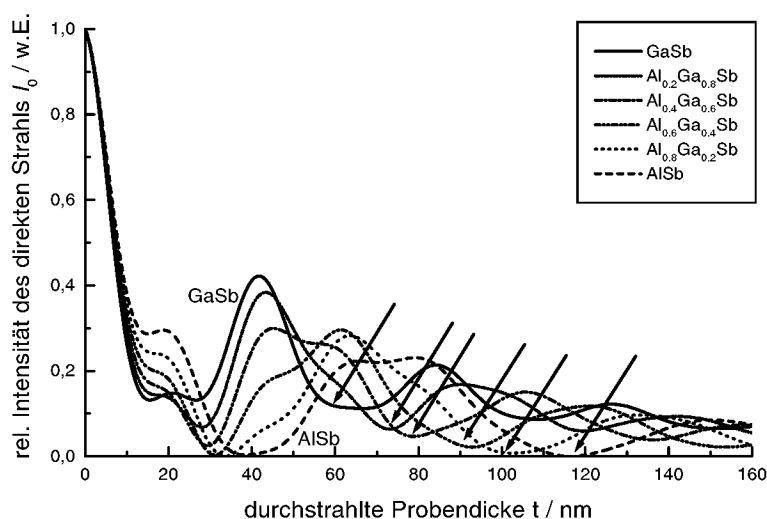


**Abbildung 4.4:** Oszillationsperioden (Extinktionslängen) der drei wichtigsten Blochwelleninterferenzen als Funktion der Aluminiumkonzentration  $x_{Al}$  für Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse.

gegenüber Gallium verringert sich die kinetische Energie der Blochwelle 2 mit steigendem Aluminiumgehalt, wie in Abbildung 4.3 am Absinken des Eigenwertes ablesbar ist.

Die räumlichen Perioden (Extinktionslängen) der drei Oszillationen, die meßbaren Größen der chemischen Sensitivität, sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Interferenz der Blochwellen 1 und 5 ist erwartungsgemäß unabhängig von  $x_{Al}$ . Die Periode beträgt wegen der großen Differenz von  $\gamma^{(1)}$  und  $\gamma^{(5)}$  nur etwa 21 nm. Aus den beiden anderen Blochwelleninterferenzen folgen ansteigende bzw. abfallende Oszillationsperioden mit steigender Aluminiumkonzentration. Wie Blochwellenrechnungen zeigen, dominiert die Interferenz der Blochwellen 2 und 5 wegen deren großen Anregungsstärken. Die Dickenabhängigkeit der Intensität des direkten Strahls ist daher im wesentlichen von der dadurch festgelegten Oszillationsperiode bestimmt, die mit  $x_{Al}$  von 43 nm stark ansteigt auf 77 nm.

Die vollständige Darstellung der Intensität des direkten Strahls für eine Reihe verschiedener Aluminiumkonzentrationen ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die dort dargestellte Intensität des direkten Strahls entspricht der realen experimentellen Situation insofern, als für die Blochwellenrechnung in diesem Fall Absorption sowie eine höhere Anzahl von Blochwellen berücksichtigt sind, entsprechend der großen Anzahl an Reflexen im Beugungsbild. Es ist zu erkennen, daß für das Experiment keine einfache Beziehung zwischen der Aluminiumkonzentration und den auszuwertenden Dickenkonturen zu erwarten ist. Die Dickenkonturen weisen eine Periodizität auf, die stark mit der Aluminiumkonzentration variiert. Im Falle des Materialsystems GaAs–AlAs ist dies ähnlich. Daraus ist die in Kapitel 4.1 erwähn-



**Abbildung 4.5:** Relative Intensität des direkten Strahls  $I_0$  als Funktion der durchstrahlten Probendicke  $t$  für die  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse. Berechnung unter Berücksichtigung von Absorption und unter Verwendung von 22 Blochzuständen. Die Pfeile weisen auf die Verschiebung des zweiten Intensitätsminimums mit steigender Aluminiumkonzentration hin.

te Schwierigkeit abzuleiten, den gesamten Konzentrationsbereich bei Einstrahlung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse anhand eines einzigen Parameters zu erfassen.

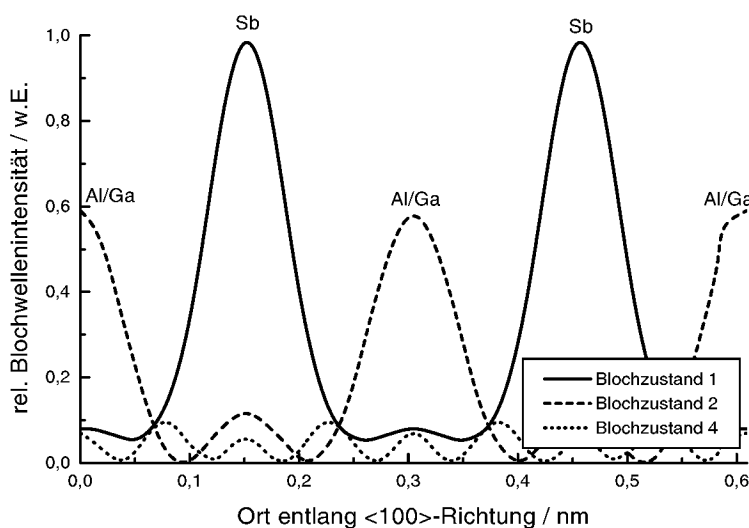
Der starke Anstieg der Oszillationsperiode, der von der Interferenz der Blochwellen 2 und 5 hervorgerufen wird, ist jedoch für eine rasche qualitative Abschätzung von Konzentrationsprofilen per Augenschein während der Arbeit am Transmissionselektronenmikroskop günstig. Dies sei anhand von Abbildung 4.5 erläutert. Die lokalen Intensitätsextrema, insbesondere das zweite Intensitätsminimum (siehe Pfeile) stellen im Experiment leicht erkennbare Merkmale der Dickenkontur dar. Ihr Abstand von der Spaltkante ist daher ein erstes Maß für den lokalen Aluminiumgehalt. Wegen der speziellen Form der Dickenkontur erlaubt die Abbildungsbedingung  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse aber auch eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung im Materialsystem GaSb–AlSb, wenn der Parameter zur Auswertung geschickt gewählt wird. In Kapitel 4.4 wird aufgezeigt, wie dieser unterstützend zur Konzentrationsanalyse herangezogen wird.

### 4.3.2 Fünfstrahlfall mit $\{200\}$ -Strahlen

Der durch Verkipfung aus der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung einstellbare Fünfstrahlfall mit der systematischen Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen zeichnet sich durch die angestrebten größeren räumlichen Perioden der Blochwelleninterferenzen aus. Auch hier ist nur bei drei Blochzuständen signifikante Anregung festzustellen. In Abbildung 4.6 ist die relative Intensität der Blochwellen gezeigt in einer Projektion senkrecht zu derjenigen Kristallachse, um die zur Einstellung des Fünfstrahlfalls gekippt wird. Es ist zu erkennen:

- Blochzustand 1 mit der höchsten Energie ist wiederum vorwiegend an die Orte der Antimonatome gebunden und daher nur von sehr geringer chemischer Sensitivität für die Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter.
- Blochzustand 2 ist an die Orte der Gruppe-III-Atome gebunden. Dies ist die physikalische Ursache für die chemische Sensitivität unter dieser Abbildungsbedingung.
- Blochzustand 4 ist gleichermaßen an die Orte der Gruppe-III- und der Gruppe-V-Atome gebunden, aber nur schwach angeregt.

Die allgemeine Gleichung 4.2 (Seite 40) für die Oszillation der Intensität  $I_0(t)$  des direkten Strahls reduziert sich wie im Fall der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse auf drei dickenunabhängige Terme



**Abbildung 4.6:** Lokalisierung der drei am stärksten angeregten Blochzustände für den **Fünfstrahlfall**. Gezeigt ist die relative Blochwellenintensität in einer Projektion senkrecht zu derjenigen Kristallachse, um die zur Einstellung des Fünfstrahlfalls aus der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung gekippt wird. Mit Sb bzw. Al/Ga ist die Position der entsprechenden Atome gekennzeichnet.

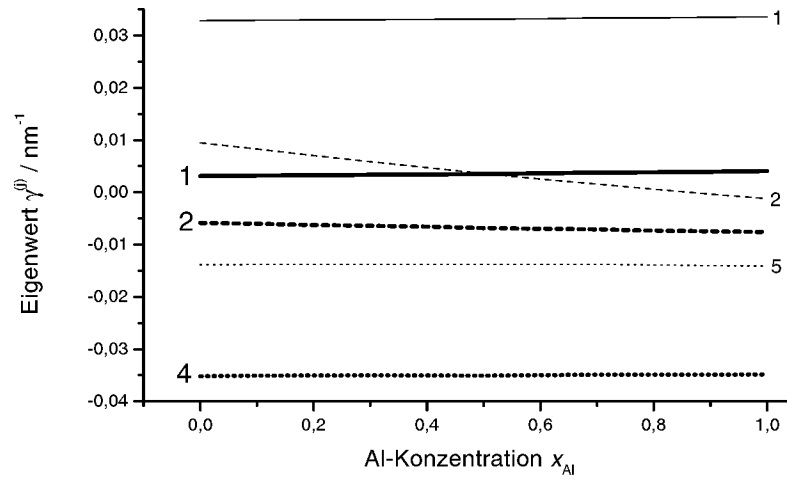
und drei Interferenzterme. Aus den Eigenwerten  $\gamma^{(j)}$  und ihrem Verlauf mit der Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  lassen sich wichtige Eigenschaften ablesen, die den Fünfstrahlfall auszeichnen, wie Abbildung 4.7 zeigt. Darin sind neben den Werten für den Fünfstrahlfall (dicke Linien) auch die der Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse (dünne Linien) zum Vergleich eingetragen. Für den Fünfstrahlfall folgt:

- Blochzustand 1 weist trotz der Lokalisierung am Ort der Antimonatome für alle Aluminiumkonzentrationen einen betragsmäßig kleinen Eigenwert auf. Er beträgt etwa 11 % des entsprechenden Wertes unter  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung.
- Der Eigenwert zu Blochzustand 2 ist vergleichsweise gering von der Aluminiumkonzentration abhängig: Er ändert sich um  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$  pro Atomprozent Aluminium, während unter  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung eine Änderung von  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$  pro Atomprozent festzustellen ist.
- Die Eigenwerte der beiden am stärksten angeregten Blochzustände 1 und 2 unterscheiden sich im Mittel um  $0,01 \text{ nm}^{-1}$ . Dies ist ein Drittel des Wertes unter  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung.

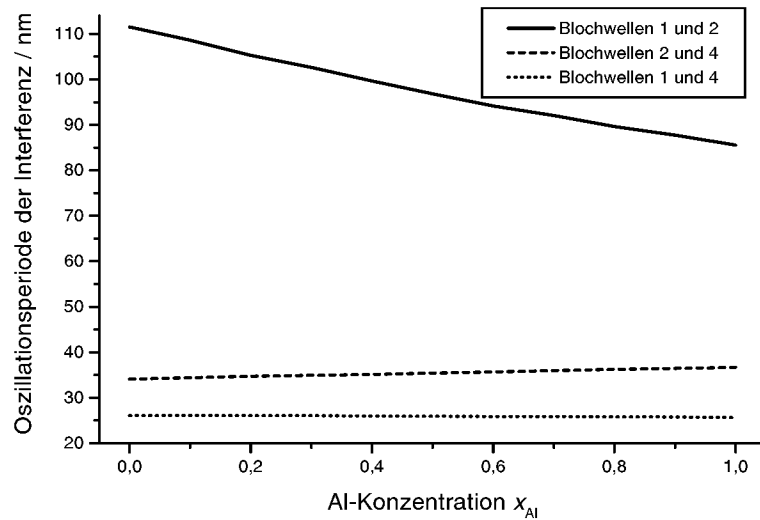
Die physikalische Ursache dieser drei Aspekte ist ein infolge der Verkipfung effektiv vermindertes Kristallpotential, das eine deutlich geringere dispersive Wirkung auf die einfallende Elektronenwelle hat. Dies ist gleichbedeutend mit geringen Unterschieden der Wellenvektoren der Blochwellen. Im Kontext der dynamischen Theorie resultieren daraus die gezeigten geringen Unterschiede der Eigenwerte, und die räumlichen Perioden der Blochwelleninterferenzen sind demzufolge groß. Unabhängig von der Art der Bildentstehung ist so bei Verkipfung aus einer hochsymmetrischen Kristallorientierung ein chemischer Kontrast über einen vergleichsweise weiten Bereich von Probendicken detektierbar (siehe z.B. Jia et al. 1993, Rosenauer et al. 1998).

Die räumlichen Perioden der drei Oszillationen sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Die Interferenz der Blochwellen 1 und 2, die im Fünfstrahlfall die chemische Information trägt, führt zu Oszillationsperioden von 86 nm für AlSb bis 111 nm für GaSb. Die beiden anderen Interferenzen führen zu vergleichsweise kurzen Perioden, die entsprechend der in Abbildung 4.6 dargestellten Lokalisierung nur geringfügig von der Aluminiumkonzentration abhängen. Da Blochzustand 4 nur schwach angeregt ist, bewirken sie eine gering ausgeprägte Feinstruktur in der resultierenden Oszillation der Intensität des direkten Strahls, wie anhand von Abbildung 4.9 zu erkennen ist.

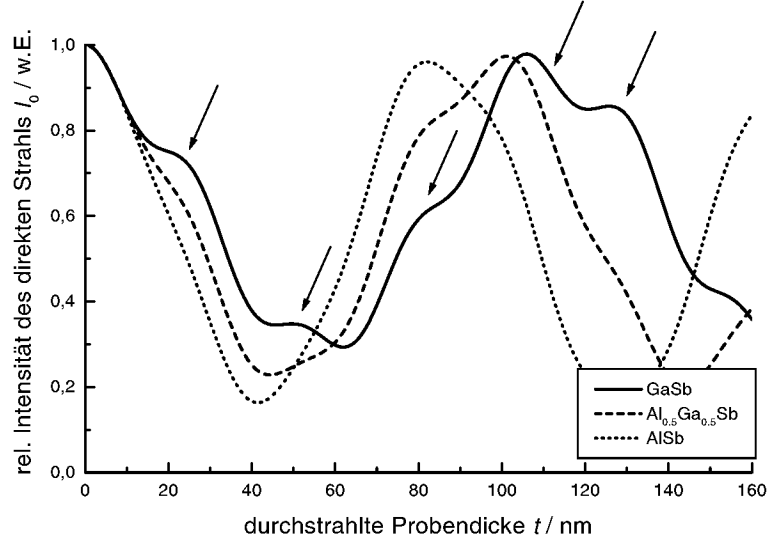
Die Feinstruktur verliert mit zunehmender Aluminiumkonzentration an Bedeutung, so daß die Oszillation der Intensität bei hohen Konzentrationen nahezu ausschließlich von der Interferenz der Blochwellen 1 und 2 bestimmt wird. In Abbildung 4.10 sind die Ursachen dafür dargestellt. Sie zeigt diejenigen Beiträge zur Intensität des direkten Strahls, die aus der Summe der beiden Interferenzen der Blochwellen 1 und 4 bzw. der Blochwellen 2 und 4 resultieren.



**Abbildung 4.7:** Eigenwerte  $\gamma^{(j)}$  der Säkulargleichung als Funktion der Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  für den **Fünfstrahlfall** (dicke Linien) und für Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse (dünne Linien), Berechnung für die drei jeweils am stärksten angeregten Blochzustände.



**Abbildung 4.8:** Oszillationsperioden (Extinktionslängen) der drei wichtigsten Blochwelleninterferenzen als Funktion der Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  für den **Fünfstrahlfall**.



**Abbildung 4.9:** Relative Intensität des direkten Strahls  $I_0$  als Funktion der durchstrahlten Probendicke  $t$  für den **Fünfstrahlfall**, Berechnung ohne Absorption und unter Verwendung der drei am stärksten angeregten Blochzustände. Die Pfeile weisen auf die bei reinem GaSb ausgeprägte Feinstruktur der Intensitätsprofile hin.

Beide Interferenzen besitzen über den gesamten Konzentrationsbereich sehr ähnliche räumliche Perioden, so daß ihr gemeinsamer Beitrag die in Abbildung 4.10 gezeigte Schwebung ist. Die Schwebung setzt sich zusammen aus einer mittleren Periode

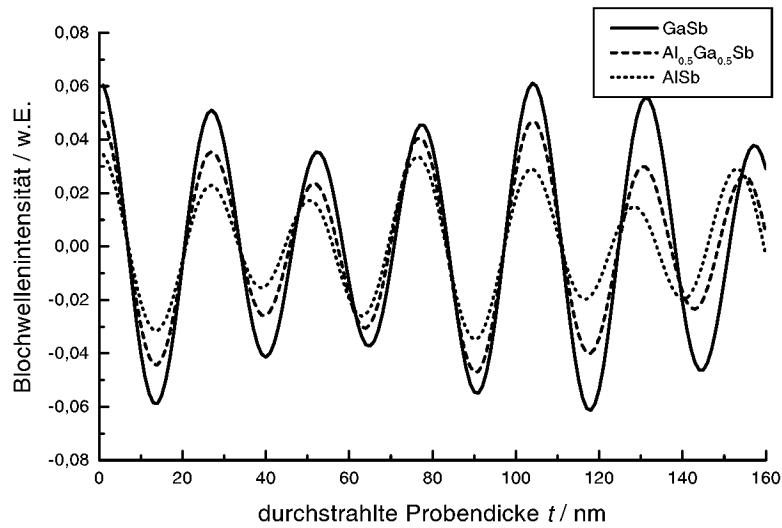
$$\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\gamma^{(1)} - \gamma^{(4)}} + \frac{1}{\gamma^{(2)} - \gamma^{(4)}} \right] \approx 30 \text{ nm} \quad (4.5)$$

und einer Schwebungsperiode von der Größenordnung

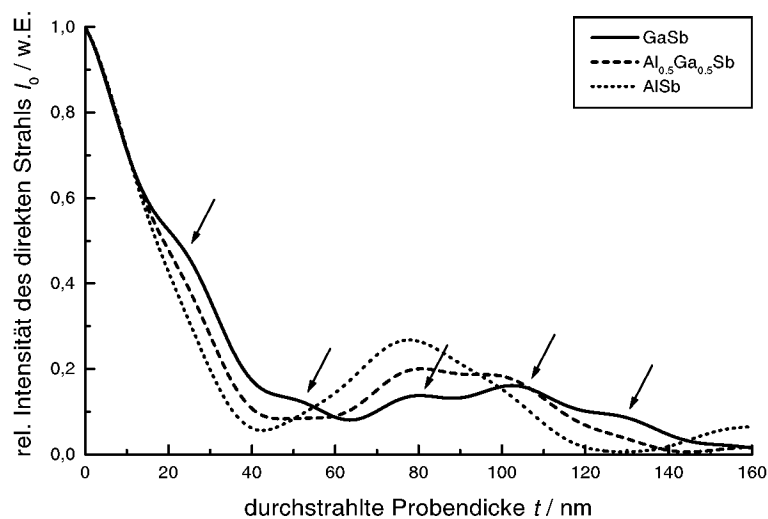
$$\frac{1}{\gamma^{(1)} - \gamma^{(2)}} \approx 100 \text{ nm}. \quad (4.6)$$

Für Probendicken von etwa 30 nm bis 70 nm ergibt sich so eine effektive Dämpfung des Beitrags der beiden Interferenzen. Gleichzeitig verringert sich die Anregung der beteiligten Blochwellen mit steigender Aluminiumkonzentration. Dies führt insbesondere bei hohen Konzentrationen dazu, daß der Intensitätsverlauf des direkten Strahls dem einer reinen cosinusförmigen Oszillation sehr ähnlich ist.

Unter Berücksichtigung von Absorption bei der Blochwellenrechnung ergibt sich für den Fünfstrahlfall schließlich ein Intensitätsverlauf des direkten Strahls, wie er in Abbildung 4.11 gezeigt ist. Im Unterschied zur Einstrahlung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse äußert sich chemischer Kontrast in Dickenkonturen hier wesentlich stärker durch Intensitätsvariationen an einer bestimmten Probendicke als durch markante Verschiebungen von Minima oder Maxima des Intensitätsprofils.



**Abbildung 4.10:** Beiträge der Interferenzen der Blochwellen 1 und 2 sowie 1 und 4 zur Intensität des direkten Strahls als Funktion der durchstrahlten Probendicke  $t$  für den **Fünfstrahlfall**, Berechnung unter Verwendung der drei am stärksten angeregten Blochzustände.



**Abbildung 4.11:** Intensität des direkten Strahls  $I_0$  als Funktion der durchstrahlten Probendicke  $t$  für den **Fünfstrahlfall**. Berechnung unter Berücksichtigung von Absorption und unter Verwendung der drei am stärksten angeregten Blochzustände. Die Pfeile weisen auf die bei reinem GaSb ausgeprägte Feinstruktur der Intensitätsprofile hin.

### 4.3.3 Zusammenfassung

Die Merkmale der beiden Abbildungsbedingungen und die daraus abzuleitenden Eigenschaften für eine Bestimmung der Zusammensetzung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse
  - starke Dispersionswirkung des Kristallpotentials
  - geringe räumliche Perioden der Blochwelleninterferenzen
  - starke Änderung dieser Perioden mit der Aluminiumkonzentration
  - besonders geeignet für qualitative Bewertung eines Konzentrationsprofils anhand lokaler Minima und Maxima der Dickenkonturen
- Fünfstrahlfall mit systematischer Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen
  - schwache Dispersionswirkung des Kristallpotentials
  - große räumliche Perioden der Blochwelleninterferenzen
  - geringe Änderung dieser Perioden mit der Aluminiumkonzentration
  - geringfügige Feinstruktur, verschwindet mit steigender Aluminiumkonzentration
  - besonders geeignet zum quantitativen Erfassen der lokalen Zusammensetzung mittels eines Parameters, der aus einem großen Bereich eines TEM-Hellfeldbildes gewonnen wird

Während schwach angeregte Blochzustände für die Diskussion der grundlegenden Phänomene der beiden Abbildungsbedingungen vernachlässigt werden können, gilt dies nicht in der elektronenmikroskopischen Praxis. Hier tragen weitere Blochwellen zum Kontrast im Hellfeldbild bei, je nach Anzahl der abgebeugten Strahlen, die signifikante Intensität aufweisen.

In Hinblick auf reproduzierbare experimentelle Bedingungen werden zwei Maßnahmen getroffen, die den zusätzlichen Blochzuständen Rechnung tragen:

1. die Kalibrierung der Meßmethode betreffend:  
Die Kalibrierung erfolgt nicht anhand von Blochwellenrechnungen, wie sie in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 zur Darstellung der Beugungsphänomene gezeigt wurden, sondern anhand von experimentellen Bildern, so daß Beiträge weiterer Blochwellen zum Bildkontrast erfaßt sind. Die zur Kalibrierung verwendeten Proben bestehen aus Schichten bekannter Zusammensetzung. Im folgenden Kapitel 4.4, in dem die Berechnung von Konzentrationsprofilen aus Bildkontrasten dargestellt ist, wird dieser Aspekt von Bedeutung sein.
2. reproduzierbare Abbildungsbedingungen betreffend:  
Es werden die in Kapitel 3.4.3 dargestellten Kriterien zur reproduzierbaren Orientierung der Probe in Bezug zum Elektronenstrahl angewendet.

## 4.4 Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten

Die experimentellen Hellfeldbilder werden halbautomatisch mit einem eigens dazu entwickelten Computerprogramm ausgewertet. Die Prozedur, an deren Ende das Konzentrationsprofil über die im Hellfeldbild abgebildete Heterostruktur steht, gliedert sich in mehrere Schritte. Sie werden in den nachfolgenden Abschnitten anhand zweier exemplarischer Bilder erläutert, die unter den beiden Abbildungsbedingungen  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse und Fünfstrahlfall aufgenommen worden sind. Die zugrundeliegende Probe ist durch flache Konzentrationsprofile in der Heterostruktur charakterisiert, da sie einer Diffusionsglühung unterzogen wurde. Es liegen daher mehrere Bereiche unterschiedlicher Aluminiumkonzentration nebeneinander vor.

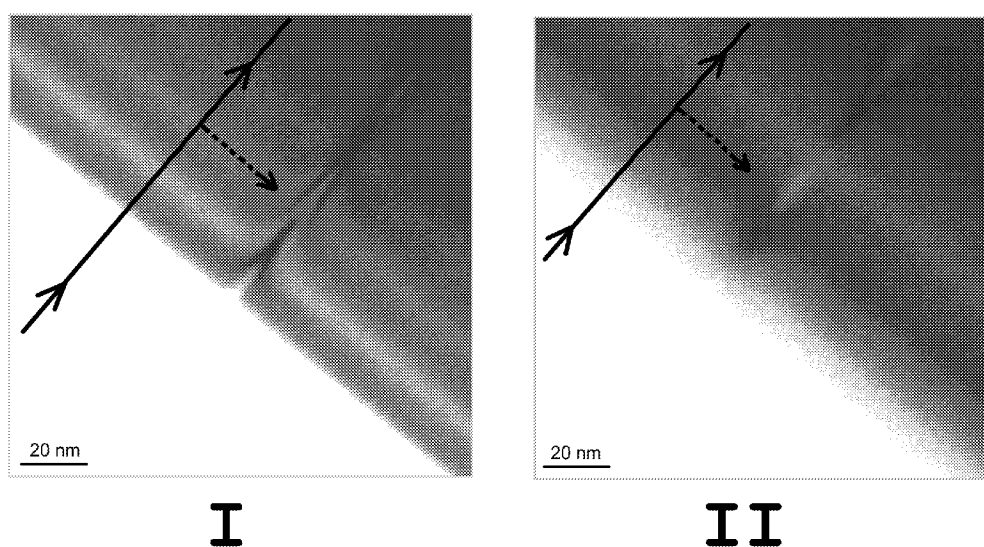
Die Schritte der Auswerteprozedur lauten im einzelnen:

1. Einen Satz von Intensitätsprofilen aus dem Hellfeldbild auslesen.
2. Bereiche von reinem GaSb als Referenz feststellen.
3. Effekt der Oxidation aluminiumreicher Schichten numerisch kompensieren.
4. Hellfeldbild filtern.
5. Den realen Dickengradienten der TEM-Probe bestimmen.
6. Intensitätsprofile auf die Referenz normieren.
7. Für jedes Intensitätsprofil einen Parameter als Maß für die lokale Zusammensetzung durch Integration der normierten Intensität ermitteln.
8. Parameterprofil durch numerischen Vergleich mit einer Kalibrierkurve in ein Konzentrationsprofil umwandeln.

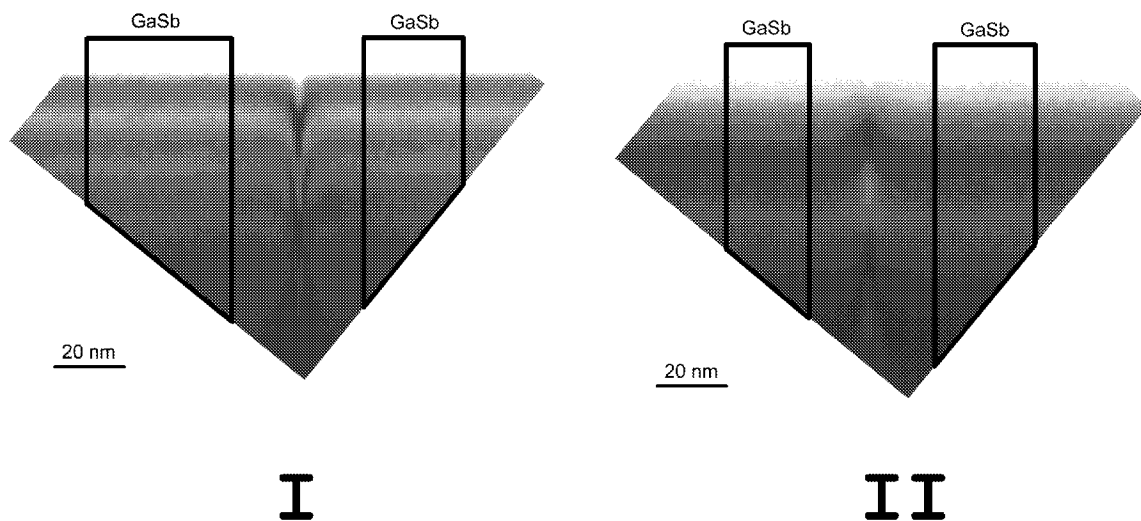
Das natürliche Längenmaß ist zunächst ein Bildpunkt (Pixel). Es wird in eine Proben-  
dicke  $t$  (entlang des Intensitätsprofils) und in eine laterale Distanz  $s$  (entlang des späteren Konzentrationsprofils) anhand einer unabhängigen Längenkalibrierung umgerechnet. Mit der verwendeten nominell 80000-fachen Vergrößerung und der Nachvergrößerung entspricht 1 nm etwa 7,2 Pixeln eines auszuwertenden Bildes. Es wird eine CCD-Kamera mit  $1024 \times 1024$  Pixeln verwendet. Daraus resultiert ein Gesichtsfeld, das Probendicken bis etwa 160 nm und lateral Abschnitte der Heterostruktur von 100 nm bis 130 nm Länge abdeckt. In Anhang D wird das Verfahren zur Längenkalibrierung beschrieben.

**1. Auslesen des Hellfeldbildes** Am Hellfeldbild in seiner ursprünglichen Form (Abbildung 4.12) wird die Lage der Spaltkante und die der Grenzflächen der heteroepitaktischen Schichten relativ zu den Bildkanten bestimmt. Spaltkante und Heterostruktur brauchen dabei nicht senkrecht zueinander zu liegen, wie es für eine optimal gespaltene Probe zu erwarten wäre. Das Intensitätsprofil einer Dickenkontur wird dann durch das Auslesen einer durch die Geometrie vorgegebenen Reihe von Pixeln parallel zur Heterostruktur ermittelt. Dies wird für alle auszulesenden Dickenkonturen über die Heterostruktur hinweg mit Pixelgenauigkeit wiederholt, wie in Abbildung 4.12 durch die gestrichelten Linien schematisch angedeutet ist. Es liegt so ein Satz von Intensitätsprofilen des direkten Strahls vor.

**2. Feststellen der Referenzbereiche** Der Satz Intensitätsprofile wird in Bereiche von reinem GaSb (Referenzbereiche) und in einen Bereich mit zu detektierender Aluminiumkonzentration unterteilt. Die Unterscheidung geschieht per Augenschein. Im Falle schwacher Bildkontraste, etwa nach langen Diffusionszeiten, wird dazu vorrangig die  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung herangezogen. Die Information kann auf das entsprechende unter Fünfstrahlfall-Bedingung aufgenommene Hellfeldbild übertragen werden. In Abbildung 4.13 sind die korrespondierenden Bildbereiche hervorgehoben.



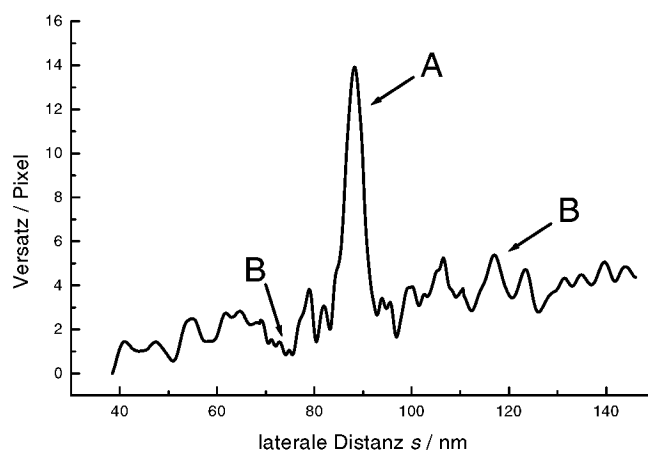
**Abbildung 4.12:** Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, **Schritt 1:** Feststellen der Bildgeometrie und Auslesen des Hellfeldbildes. Teilbild I:  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse, Teilbild II: Fünfstrahlfall. Einzelne Intensitätsprofile werden aus Pixelreihen ermittelt, die parallel zu derjenigen Richtung laufen, welche im Bild jeweils als durchgezogene Linie markiert ist. Über die Heterostruktur hinweg (Pfeil mit gestrichelter Linie) wird das gesamte Hellfeldbild entsprechend der Wachstumsrichtung ausgelesen.



**Abbildung 4.13:** Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, **Schritt 2:** Feststellen der Referenzbereiche von reinem GaSb. Teilbild **I:**  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse, Teilbild **II:** Fünfstrahlfall.

**3. Kompensierung des Oxidationseffekts** In Kapitel 3.4.2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich die effektive durchstrahlte kristalline Probendicke im Bereich aluminiumhaltiger Schichten durch Oxidation verringert. Sie bewirkt einen Versatz der Intensitätsprofile aluminiumreicher Bereiche relativ zu denen der Referenzbereiche, der vor einer Normierung auf die Referenz kompensiert werden muß. Ist der Versatz nicht durch den Effekt eines lokal variierenden Dickengradienten überlagert, kann er gemessen und ausgeglichen werden. Untersuchungen an  $\text{GaSb}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Heterostrukturen mit verschiedenen Schichtdicken ergeben, daß der lokale Dickengradient in reinen AlSb-Schichten von weniger als 7 nm Dicke bzw. in aluminiumärmeren Schichten entsprechend größerer Dicke in guter Näherung unverändert der eines  $90^\circ$ -Keils ist, so daß die Wirkung der Oxidation ausgeglichen werden kann.

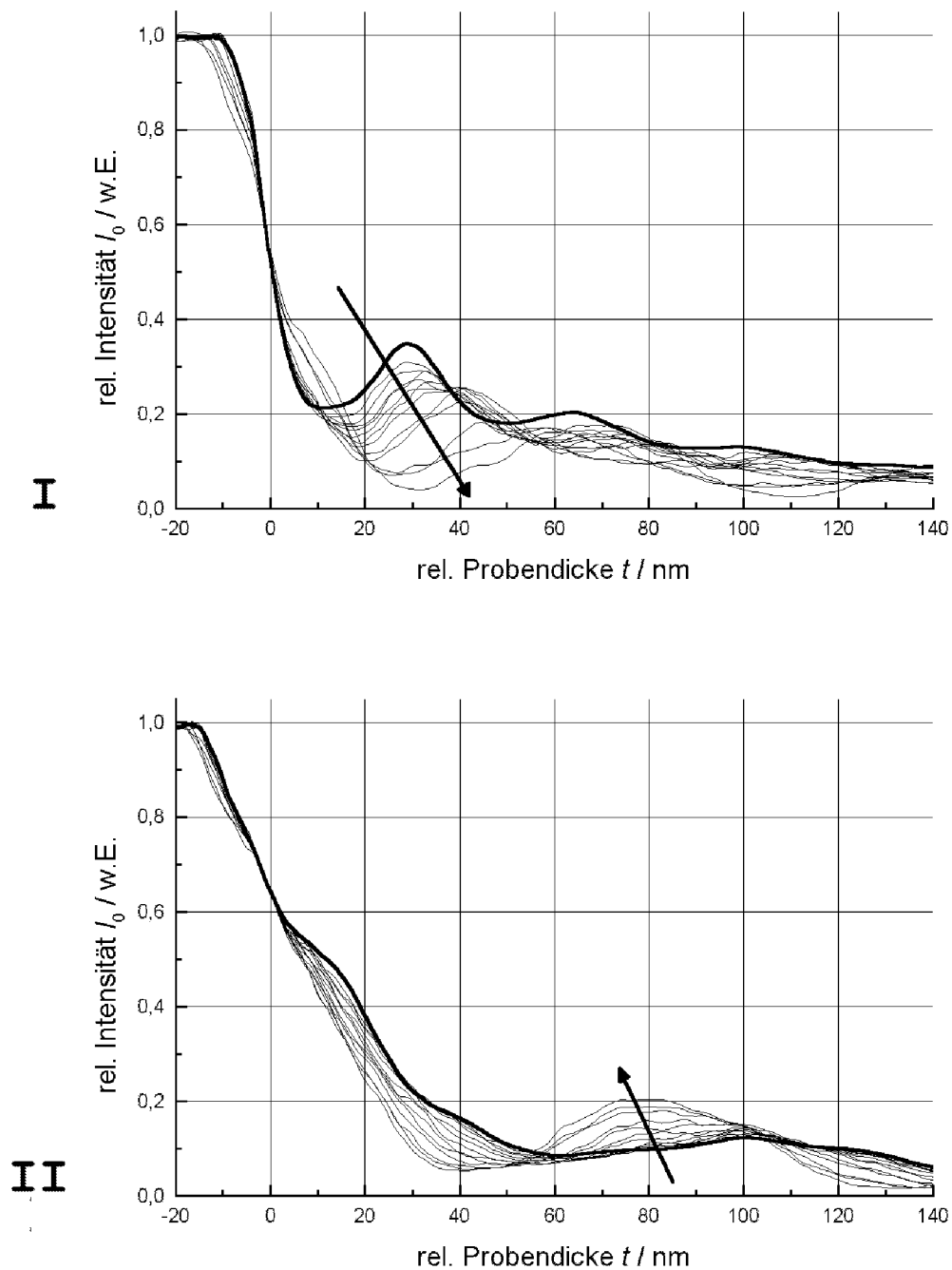
Die Messung des Versatzes erfolgt unter beiden Abbildungsbedingungen anhand eines Bereichs des Intensitätsprofils, in dem aus Blochwellenrechnungen für alle Aluminiumkonzentrationen ein identischer Intensitätsverlauf zu erwarten ist. Abbildung 4.5 (Seite 46) für die  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse und Abbildung 4.11 (Seite 51) für den Fünfstrahlfall zeigen, daß dies jeweils für Probendicken von 0 nm bis 8 nm gegeben ist. Unter Verwendung von drei Stützstellen wird der Versatz eines Intensitätsprofils im Falle der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse bei 53 % der Vakuumintensität gemessen, für den Fünfstrahlfalls bei 64 %. Die Auswahl dieser Intensitätswerte resultiert aus der Einschränkung des Bereichs identischer Intensitäten, der experimentelle Intensitätsprofile unterworfen sind: Bei kleineren Intensitätswerten unterscheiden sich die Intensitätsprofile für verschiedene Aluminiumkonzentrationen, bei größeren sind die Intensitätsprofile aluminiumreicher Bereiche durch Oxidation verändert.



**Abbildung 4.14:** Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, **Schritt 3:** Messen des Oxidationseffekts bei aluminiumreichen Schichten als Versatz der Spaltkante im Hellfeldbild. Ergebnis für den in Abbildung 4.13 (Teilbild **II**, Fünfstrahlfall) gezeigten Probenbereich. Neben dem oxidationsbedingten Versatz der kristallinen Spaltkante (Markierung **A**) werden auch andere Ungleichmäßigkeiten der Spaltkante detektiert (Markierungen **B**).

Vor der Messung des Versatzes wird eine vorläufige Filterung durchgeführt, wie sie später auch vor der Normierung eingesetzt wird. In Abbildung 4.14 ist das Ergebnis für den in Abbildung 4.13 (Teilbild **II**, Fünfstrahlfall) gezeigten Probenbereich dargestellt. Neben dem Effekt der Oxidation (Markierung **A**) werden durch das beschriebene Verfahren auch evtl. auftretende Ungleichmäßigkeiten der Spaltkante kompensiert, wie die in der Abbildung mit **B** markierten Verschiebungen in den Referenzbereichen zeigen. Nach der Kompensation des Oxidationseffekts wird die der relativen Intensität von 53 % bzw. 64 % entsprechende Probendicke willkürlich als Referenz herangezogen, da die wahre Kante der TEM-Probe wegen der Oxidation nicht ermittelt werden kann. Im folgenden wird daher die Probendicke relativ zu dieser Referenz angegeben.

**4. Filterung** Intensitätsprofile eines Hellfeldbildes, das mittels CCD-Kamera aufgenommen wird, sind von thermischem Rauschen der Kamera überlagert. Vor den weiteren Schritten der Auswerteprozedur erfolgt eine Filterung dieser Rauschanteile, die räumlich hochfrequent sind. Der Filter hat ein Profil ähnlich einer Gaußkurve und wird richtungsabhängig angesetzt: In den GaSb-Referenzbereichen wird entlang derjenigen Richtung, die dem späteren Konzentrationsprofil entspricht, über eine größere Anzahl Pixel gemittelt als entlang der Intensitätsprofile. In dem Bereich zu detektierender Aluminiumkonzentration ist der Filter jedoch symmetrisch. In Kapitel 4.5 wird auf die Parameter der Filterung näher eingegangen.



**Abbildung 4.15:** Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, **Schritt 4:** Filterung des Hellfeldbildes. Teilbild **I**:  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse, Teilbild **II**: Fünfstrahl-fall. Relative Intensität  $I_0$  des direkten Strahls als Funktion der relativen Probendicke  $t$  für die GaSb-Referenzbereiche (jeweils dicke Linie) und für ausgewählte Stellen des aluminiumhaltigen Bereichs mit steigender Aluminiumkonzentration (dünne Linien, Pfeil) nach Filterung.

Nach der Filterung stellt sich die Intensität des direkten Strahls als Funktion der relativen Probendicke wie in Abbildung 4.15 gezeigt dar. Die Intensitätsprofile der GaSb-Referenzbereiche (dicke Linie) und die davon abweichenden Profile einiger ausgewählter Stellen des aluminiumhaltigen Bereichs mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen (dünne Linien) sind in der Auftragung einander überlagert. Die lokalen GaSb-Referenzprofile (nicht im Bild dargestellt) werden an jeder relativen Probendicke aus den experimentellen Intensitätswerten durch lineare Regression berechnet. Für die aluminiumreichen Bereiche werden sie durch Interpolation fortgesetzt.

**5. Bestimmung des Dickengradienten** Die GaSb-Referenzprofile werden zur relativen Bestimmung des Dickengradienten herangezogen. Wie in Kapitel 4.3 anhand der Blochwellenrechnungen bereits gezeigt wurde, weisen die berechneten Intensitätsprofile von aluminiumreichen Schichten unter der Abbildungsbedingung des Fünfstrahlfalls einen nahezu glatten cosinusförmigen Verlauf auf. Das Intensitätsprofil einer reinen GaSb-Schicht hingegen ist von einer Feinstruktur aus lokalen Maxima geprägt. Auch die gemessenen Intensitätsprofile der GaSb-Referenzbereiche zeichnen sich durch diese Feinstruktur aus, die sich über den gesamten Bereich der relativen Probendicke erstreckt, wie in Teilbild II von Abbildung 4.15 gezeigt. Anhand der Feinstruktur ist eine relative Bestimmung des Dickengradienten sowohl lokal als auch global für den gesamten abgebildeten Probenbereich möglich. Ähnliches gilt für die Minima und Maxima für Intensitätsprofile bei Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse (Teilbild I von Abbildung 4.15). Da ein experimentell ermittelter Standard für GaSb nicht vorliegt, an dem eine Dickenkalibrierung der gemessenen GaSb-Intensitätsprofile vollzogen werden könnte, wird ein in Näherung gültiges Vergleichsmaß anhand aller gemessenen Dickengradienten bestimmt. Ein davon abweichender globaler Gradient eines betrachteten Probenbereichs wird durch Stauchen bzw. Strecken aller aus diesem Bereich gewonnenen Intensitätsprofile korrigiert.

**6. Normierung der Intensitätsprofile auf die GaSb-Referenz** Die Intensitätsprofile eines Hellfeldbildes werden aus den folgenden Gründen auf die GaSb-Referenz normiert:

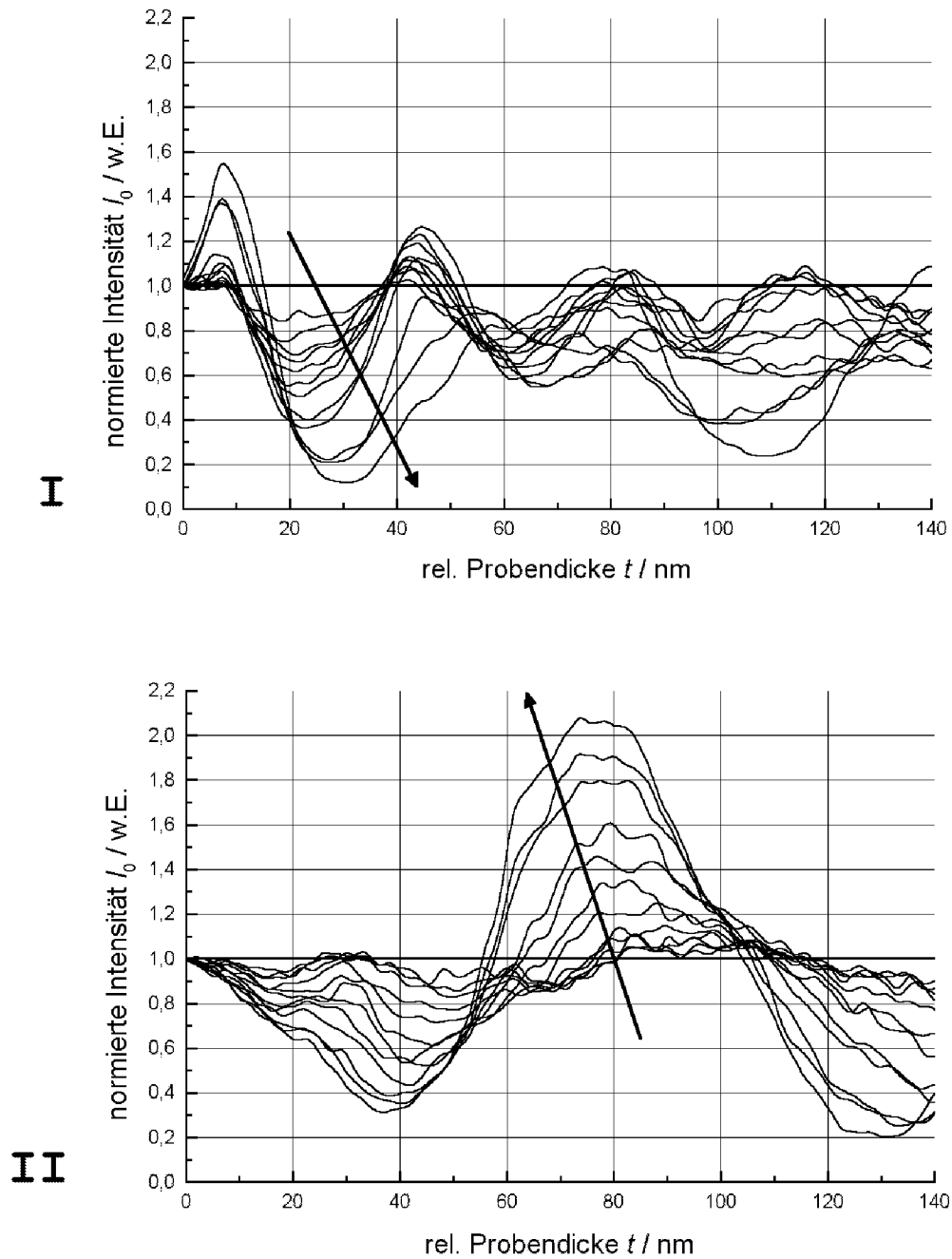
- Ausgleich inelastischer Streuung, die für jedes Hellfeldbild und insbesondere für jede TEM-Probe unterschiedlich ausfallen kann. Einen wichtigen Beitrag inelastischer Streuung stellen amorphe Oberflächenschichten auf den beiden Spaltflächen dar, die in der TEM-Probe die Ein- bzw. Austrittsfläche für die Elektronen bilden. Abhängig von der Zeit, die die TEM-Probe während der Präparation dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist, ergeben sich unterschiedliche Dicken der amorphen Schichten. Die Folge ist ein variierender Beitrag zur Untergrundintensität, der als effektive Dämpfung im Intensitätsprofil des direkten Strahls gemessen wird.

- Teilweiser Ausgleich derjenigen Effekte, die durch eine von der angestrebten Probenorientierung geringfügig abweichende Orientierung hervorgerufen werden. Abweichungen sind selbst innerhalb einer Serie von Hellfeldbildern einer einzelnen TEM-Probe nicht auszuschließen, da nach jeder lateralen Bewegung der TEM-Probe eine leichte Verkippung auszugleichen ist. Für den Fünfstrahlfall sind vor allem diejenigen Komponenten der Verkippung von Bedeutung, die rasche Veränderungen der Anregungsfehler  $s_g$  hervorrufen, d.h. senkrecht zu den in Abbildung 3.16 (Seite 36) zu erkennenden Kikuchi-Linien des Beugungsbildes liegen (siehe auch Abbildung B.2, Seite 145, mit einer schematischen Darstellung des Konzepts des Anregungsfehlers). Die Folge der verschiedenen Abweichungen von der angestrebten Abbildungsbedingung ist eine unterschiedlich starke Anregung der Blochwellen. Im Intensitätsprofil des direkten Strahls wird diese als unterschiedlich stark ausgeprägte Feinstruktur gemessen.

In Abbildung 4.16 sind einige ausgewählte normierte Intensitätsprofile für die beiden exemplarisch behandelten Hellfeldbilder dargestellt. Die Profile entsprechen dem Bereich der Heterostruktur mit dem zu detektierenden Konzentrationsprofil und repräsentieren benachbarte Probenstellen mit steigender Aluminiumkonzentration. Die mit der Konzentration einhergehende systematische Veränderung der normierten Intensitätsprofile (siehe Pfeile) ist klar ablesbar. Sie ist daher ein direktes Maß für die zu detektierende Aluminiumkonzentration. Ein durch Integration numerisch erfaßtes Maß wird im folgenden Parameter genannt.

**7. Integration der normierten Intensität** Unter Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse und insbesondere bei Anwendung des Fünfstrahlfalls können Dickenbereiche festgelegt werden, in denen die systematische Veränderung der Intensitätsprofile monoton erfolgt. Ein Integral der normierten Intensität ist mit den so gesetzten Integrationsgrenzen eine monotone Funktion der Aluminiumkonzentration. Für die Abbildungsbedingungen sind charakteristische Unterschiede festzustellen, die die Integralgrenzen betreffen (vgl. Abbildung 4.16). Sie folgen unmittelbar aus der Länge der jeweils dominierenden Oszillationsperiode der Intensität des direkten Strahls, wie in Kapitel 4.3 anhand von Blochwellenrechnungen dargestellt wurde.

- $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse  
Eine Systematik der normierten Intensitätsprofile mit der lokalen Aluminiumkonzentration ist nur innerhalb von drei jeweils eng begrenzten Dickenbereichen gegeben:
  - erhöhte Intensität von 0 nm bis 15 nm
  - erniedrigte Intensität von 15 nm bis 40 nm
  - erhöhte Intensität von 40 nm bis 70 nm



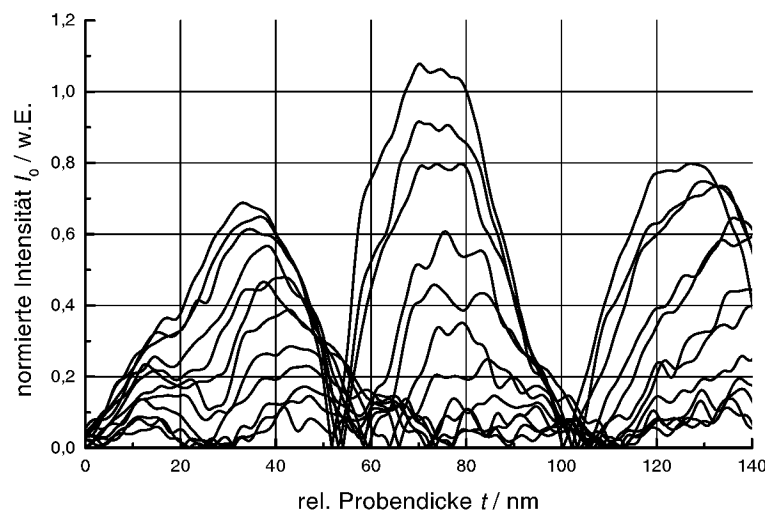
**Abbildung 4.16:** Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, **Schritt 6:** Normierung der Intensitätsprofile auf die GaSb-Referenz. Teilbild **I**:  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse, Teilbild **II**: Fünfstrahlfall. Intensität  $I_0$  des direkten Strahls (normiert auf die Profile der GaSb-Referenzbereiche) als Funktion der relativen Probendicke  $t$  für ausgewählte Stellen des aluminiumhaltigen Bereichs mit steigender Aluminiumkonzentration (jeweils durch Pfeil hervorgehoben).

- Fünfstrahlfall

Die Systematik erstreckt sich auf einen weitaus größeren Gesamtbereich, und die einzelnen Dickenbereiche sind ebenfalls größer:

- erniedrigte Intensität von 0 nm bis etwa 50 nm
- erhöhte Intensität von etwa 50 nm bis etwa 100 nm
- erniedrigte Intensität von etwa 100 nm bis 140 nm

Unabhängig von der Abbildungsbedingung sind lokal maximale Signale relativer Intensität von etwa 2:1 zu erkennen (Abbildung 4.16). Für die Zwecke der Integration und unter Gesichtspunkten der Meßunsicherheit sind jedoch vor allem große Integrationsbereiche von Belang, wie sie die Abbildungsbedingung Fünfstrahlfall erlaubt. Werden die einzelnen Integrationsbereiche ferner verknüpft, kann das Integral für den Fünfstrahlfall auf nahezu den gesamten im Hellfeldbild abgebildeten Dickenbereich ausgedehnt werden. Die Integration erfolgt dazu zweckmäßigerweise über den Absolutwert der Differenz zwischen dem betrachteten normierten Intensitätsprofil und der Referenz. Dies entspricht einer Auftragung der normierten Intensität, wie sie in Abbildung 4.17 dargestellt ist.

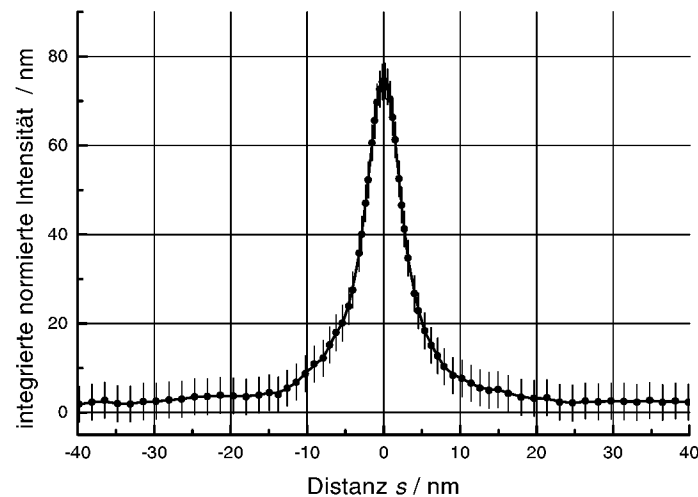


**Abbildung 4.17:** Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, **Schritt 7:** zu integrierende, normierte Intensität als Funktion der Probendicke  $t$ , **Fünfstrahlfall**, für das primäre Maß für die Aluminiumkonzentration. Größere Werte entsprechen steigender Aluminiumkonzentration.

Als primäres Maß für die lokale Aluminiumkonzentration wird aus den dargelegten Überlegungen das Integral über das in Abbildung 4.17 aufgetragene Profil herangezogen. Parallel dazu wird eine Konsistenzprüfung anhand von Teilintegralen durchgeführt. Sie deckt von den angestrebten Bedingungen abweichende und für eine Bestimmung der Zusammensetzung untaugliche Abbildungsbedingungen auf, welche sich in ansonsten schwer zu erfassenden Veränderungen der Intensitätsprofile niederschlagen. Sie beeinflussen die Teilintegrale deutlich, während sie sich unter Umständen im Gesamtintegral kompensieren. Die verwendeten Parameter sind im einzelnen:

- primäres Maß für die lokale Aluminiumkonzentration
  - Fünfstrahlfall, Integral von 0 nm bis 140 nm
- Konsistenzprüfung
  - Fünfstrahlfall, Integral von 0 nm bis 50 nm
  - Fünfstrahlfall, Integral von 50 nm bis 100 nm
  - $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse, Integral von 0 nm bis 60 nm

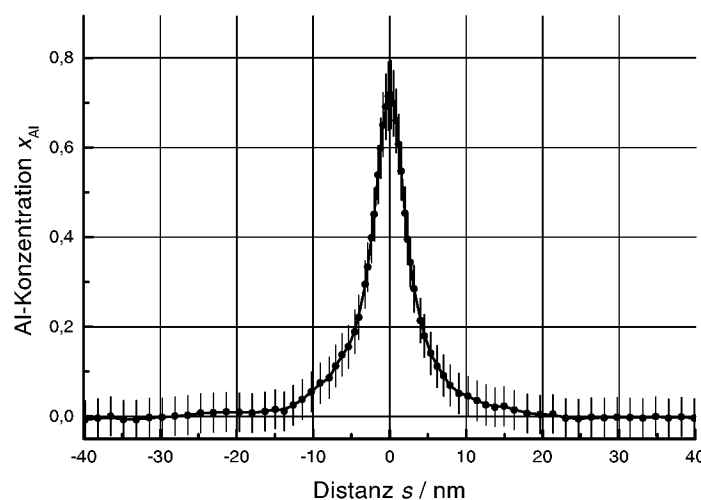
Abbildung 4.18 zeigt das mit dem primären Maß erhaltene Parameterprofil über die diskutierte exemplarische Heterostruktur.



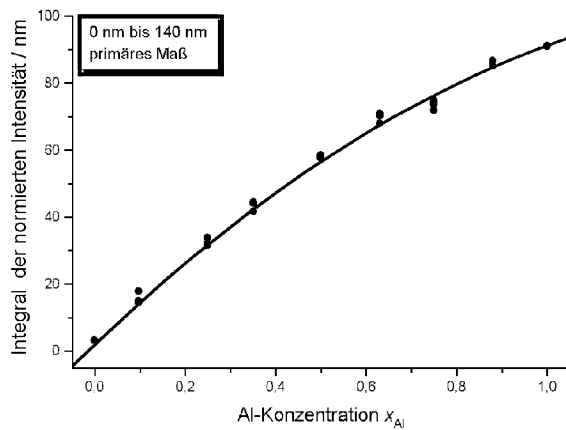
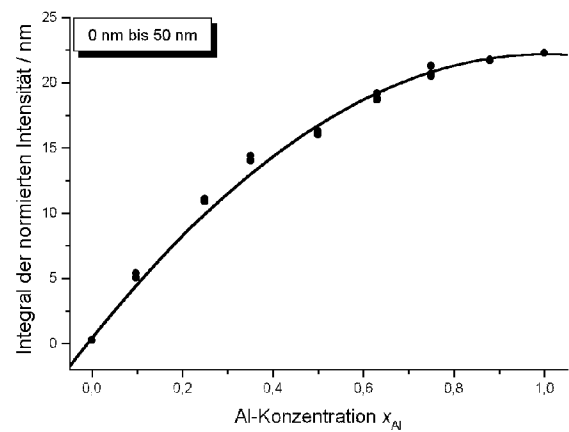
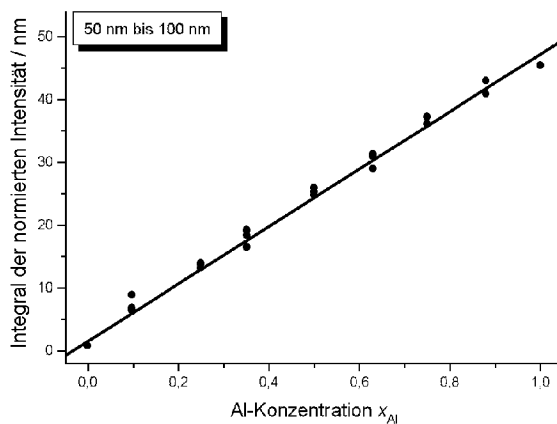
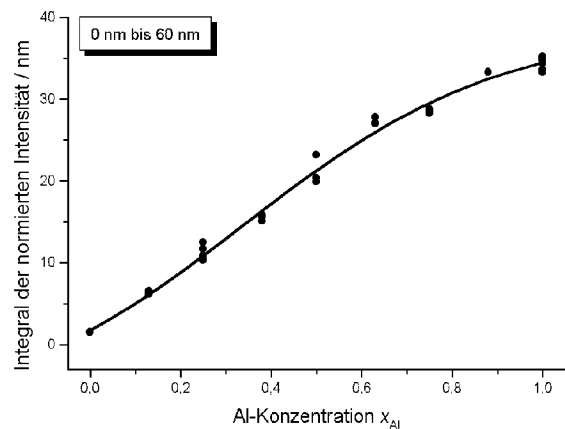
**Abbildung 4.18:** Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, **Schritt 7:** Parameterprofil (integrierte normierte Intensität) des primären Maßes für die Aluminiumkonzentration über eine Distanz  $s$ , **Fünfstrahlfall**.

**8. Umwandlung eines Parameterprofils in ein Konzentrationsprofil** Ein Parameterprofil wird durch Vergleich mit einer experimentell ermittelten Kalibrierkurve in ein Konzentrationsprofil umgewandelt (Abbildung 4.19). Die Kalibrierproben bestehen aus Schichten bekannter Konzentration, die ähnliche Dicken aufweisen wie die zu analysierenden Schichten der Proben für die Diffusionsexperimente (vgl. Abbildung 3.2 auf Seite 16).

In Abbildung 4.20 sind die Kalibrierkurven aller vier Parameter in einer Zusammenstellung gezeigt, in denen die Integrale der normierten Intensität über der Aluminiumkonzentration aufgetragen sind. Dargestellt sind Werte aus jeweils drei bis fünf Messungen. Die Meßunsicherheit bei der Bestimmung der Aluminiumkonzentration beträgt etwa  $\pm 1$  at-% (vgl. Anhang C). Das primäre Maß für die Aluminiumkonzentration (Teilbild I) zeigt über einen weiten Bereich entsprechend  $0,0 \leq x_{\text{Al}} \leq 0,6$  einen nahezu linearen Verlauf mit der Aluminiumkonzentration. Die stark zu diesem Integral beitragenden Teilintegrale von 0 nm bis 50 nm (Teilbild II) und von 50 nm bis 100 nm (Teilbild III) zeigen verschiedene Abhängigkeiten von der Aluminiumkonzentration. Das bei hohen Konzentrationen deutlich an Empfindlichkeit verlierende erste Teilintegral bewirkt im wesentlichen die Abweichung des Gesamtintegrals von reiner Linearität, wie sie am zweiten Teilintegral zu erkennen ist. Im Falle der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse wird die in Teilbild IV dargestellte Kalibrierkurve gemessen.



**Abbildung 4.19:** Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, **Schritt 8:** Profil der Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  über eine Distanz  $s$ .

**I****II****III****IV**

**Abbildung 4.20:** Prozedur zur Berechnung der Konzentrationsprofile aus Bildkontrasten, **Schritt 8:** Kalibrierkurven, Integral der normierten Intensität als Funktion der Aluminiumkonzentration  $x_{Al}$ . Teilbild **I**: Primäres Maß für die Aluminiumkonzentration (Fünfstrahlfall), Teilbilder **II** bis **IV**: Parameter zur Konsistenzprüfung (Fünfstrahlfall bzw.  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse). Dargestellt sind die Einzelwerte der Integrale der normierten Intensität aus jeweils drei bis fünf Messungen an den Proben KALIB-1 bis KALIB-4 sowie die Anpassungen (vgl. Anhang C).

## 4.5 Bildartefakte und Meßunsicherheit

Im folgenden werden die wichtigsten physikalischen Einflüsse beschrieben, die neben dem rein chemischen Kontrast zu weiteren Kontrastbeiträgen in einem Hellfeldbild führen. Einige der Aspekte wurden bereits im vorangegangenen Kapitel 4.4 erwähnt. Hier sollen sie erneut aufgegriffen werden, wobei die Diskussion im Vordergrund stehen soll, in welchem Ausmaß sie die Interpretierbarkeit eines Hellfeldbildes beeinträchtigen und welchen Anteil sie an der Meßunsicherheit haben.

Es wird unterschieden zwischen Bildartefakten, die probenbedingt sind und die den auszuwertenden chemischen Kontrast selbst bei sorgfältiger Probenorientierung überlagern, und möglichen Fehlern beim Einstellen der Abbildungsbedingungen. Ferner werden mögliche Fehler beim Auswerten eines Hellfeldbildes behandelt und die Meßunsicherheit dargelegt. Im einzelnen werden folgende Aspekte betrachtet:

- Bildartefakte
  - Kontrast durch Relaxation von Verzerrungsfeldern an den Grenzflächen der Heterostruktur
  - Versatz der Dickenkonturen aluminiumreicher Schichten durch lokal erhöhte Oxidation
- Fehler der Abbildungsbedingungen, betreffend
  - die Probenorientierung
  - die Fokussierung und den Astigmatismus der Objektivlinse
- Fehler bei der Bildauswertung, betreffend
  - die Feststellung der Bildgeometrie
  - die Feststellung der Referenzbereiche
  - die Filterung
- Meßunsicherheit
  - für das Maß der Aluminiumkonzentration
  - für die Aluminiumkonzentration
  - für die Längenbestimmung

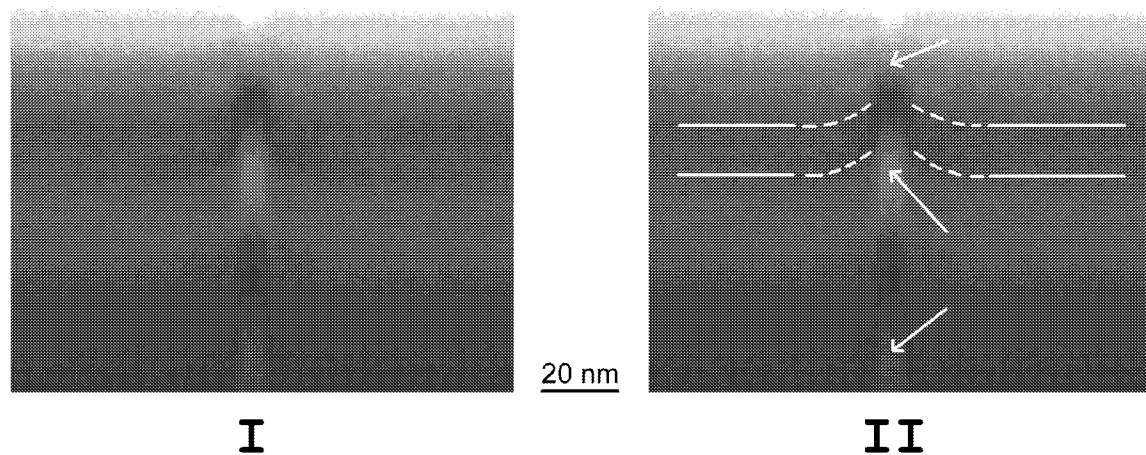
In der Mehrzahl gelten die Ausführungen unabhängig von der Abbildungsbedingung. Der Fünfstrahlfall steht wegen seiner Bedeutung für die Bestimmung der Zusammensetzung aber im Mittelpunkt der Diskussion. Die Meßunsicherheit für das Maß der Aluminiumkonzentration bzw. für die Aluminiumkonzentration selbst ist ausschließlich als Charakteristik der Meßmethode unter Verwendung des Fünfstrahlfalls zu verstehen.

### 4.5.1 Bildartefakte

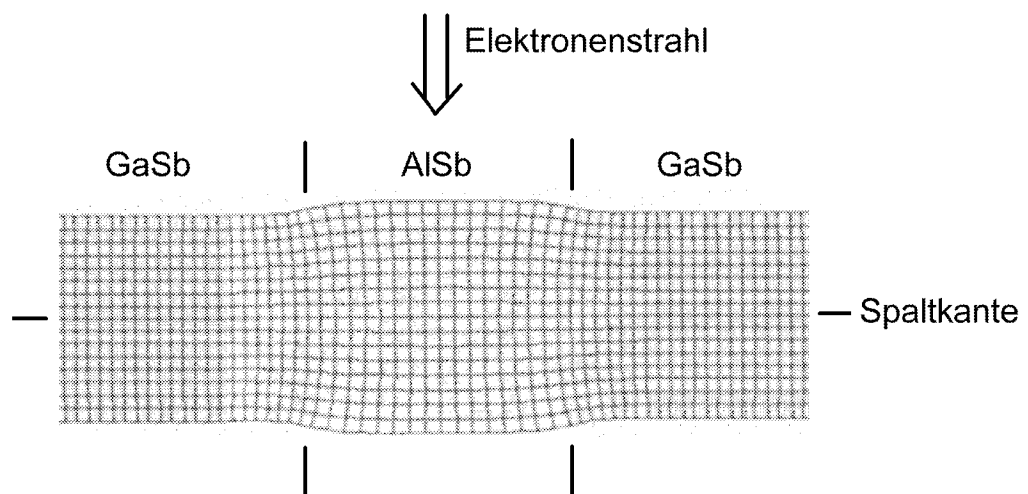
**Kontraste durch Relaxation von Gitterverzerrung** Lokale Verzerrungsfelder in TEM-Keilproben sind durch die Fehlpassung von Heterostrukturschichten bedingt und wirken sich über Gitterrelaxation auf ein Hellfeldbild aus. In Dickenkonturen äußert sich dies durch einen Kontrast gegenüber anderen, verzerrungsfreien Probenbereichen. Ursache für den Kontrast sind lokal variierende Abbildungsbedingungen aufgrund der Gitterverbiegungen (Gibson und Treacy 1984, Treacy und Gibson 1986, Perovic et al. 1991). Sie gewinnen mit steigender Schichtdicke an Bedeutung, da sie sich auf einen größeren Probenbereich erstrecken und an Stärke zunehmen. Ein aus dem betroffenen Bereich eines Hellfeldbildes gewonnener Parameter wird dadurch in seiner Aussage als Maß für die lokale Zusammensetzung verfälscht.

Auch im System GaSb/AlSb, das sich durch eine im Vergleich zu anderen Materialkombinationen von III/V-Halbleitern geringe Fehlpassung von nur 0,65 % auszeichnet (Anhang A), begrenzt die Gitterrelaxation den Bereich experimentell zugänglicher Schichtdicken bei TEM-Untersuchungen. In Abbildung 4.21 ist diese Begrenzung anhand eines unter Fünfstrahlfall-Bedingung aufgenommenen Hellfeldbildes des für die Diffusionsexperimente verwendeten Ausgangsmaterials exemplarisch dargestellt. Die Bestimmung der Zusammensetzung dieser etwa 6,5 nm dicken, nominell reinen AlSb-Schicht ist bereits durch die Gitterverbiegungen beeinträchtigt. Sie erstrecken sich auf beide Seiten der AlSb-Schicht und verändern den Kontrast abhängig von der Probendicke sowohl im Bereich des reinen GaSb (gestrichelte Linien) als auch innerhalb der AlSb-Schicht (Pfeile). In Abbildung 4.22 sind die Gitterverbiegungen des Kristallgitters schematisch dargestellt, wie sie für die in Abbildung 4.21 gegebene experimentelle Situation in einem einfachen Modell zu erwarten sind. Die Relaxation der Verzerrungen in der AlSb-Schicht, welche einen größeren Gleichgewichtsgitterparameter als GaSb aufweist, ist abhängig von der lokalen Probendicke. Da sich die elastischen Eigenschaften der beiden Materialien nur wenig unterscheiden (vgl. Anhang A.2), betreffen die Gitterverzerrungen Bereiche beiderseits der Grenzflächen in ungefähr gleichem Ausmaß. Zu beachten ist ferner, daß die Verbiegungen an beiden Grenzflächen auftreten. Bei hinreichend großem Abstand von der Grenzfläche nimmt die GaSb-Schicht ihren Gleichgewichtsgitterparameter an.

Unter der Fünfstrahlfall-Bedingung existiert kein günstiger Parameter, der unempfindlich ist gegenüber der in Abbildung 4.21 gezeigten relaxationsbedingten Kontrastveränderung am Ort von reinen AlSb-Schichten, wenn sie Dicken von 6 nm und mehr aufweisen. Der im vorangegangenen Kapitel 4.4 beschriebene Parameter, der bei Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse verwendet wird, ist jedoch hinreichend unempfindlich und wird daher in diesem Grenzfall für die Bestimmung der Zusammensetzung eingesetzt. Für Schichtdicken unterhalb von etwa 5 nm sind Kontrastveränderungen aufgrund von Gitterverbiegungen vernachlässigbar. Für  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten beliebiger Aluminiumkonzentration mit steilen Konzentrationsgradienten sowie für Schichten mit flachen Konzentrationsgradienten, wie sie nach einem Diffusionsexperiment vorliegen, gilt dies analog.



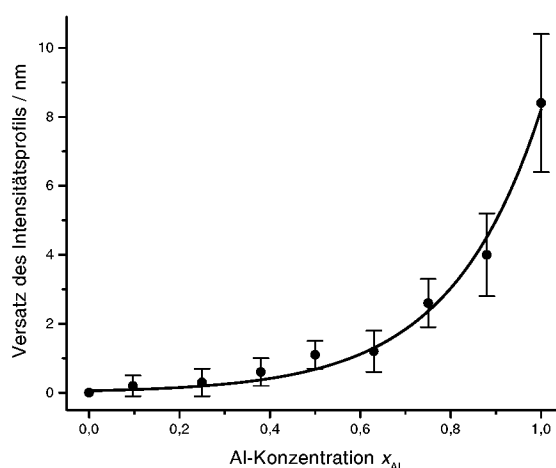
**Abbildung 4.21:** Durch Relaxation von Verzerrungsfeldern veränderter Bildkontrast in einem Hellfeldbild, Fünfstrahlfall. Der rein chemische Kontrast in den Dickenkonturen ist durch den zusätzlichen Kontrast verändert (Teilbild I). In Teilbild II sind die entsprechenden Verschiebungen der Dickenkonturen im Bereich des reinen GaSb durch gestrichelte Linien hervorgehoben. Auch in der Mitte der AlSb-Schicht tritt zusätzlicher Kontrast auf (Pfeile in Teilbild II).



**Abbildung 4.22:** Modell der Gitterverbiegung an einer Heterostruktur als Folge der Relaxation von Verzerrungsfeldern nach Präparation,  $\langle 010 \rangle$ -Projektionsrichtung (nach Treacy und Gibson 1986).

Auch ohne Gitterverbiegungen sind in diesem Fall aber grundsätzlich Kontrastveränderungen zu erwarten, denn die elastische Verzerrung führt zu veränderter Blochwellenanregung. Der maximale Effekt läßt sich anhand der Fehlpassung zwischen den reinen Materialien AlSb und GaSb abschätzen (vgl. Anhang A): Für eine pseudomorphe AlSb-Schicht auf GaSb ergibt sich eine tetragonale Gesamtverzerrung der AlSb-Schicht von etwa 1,3 % in Wachstumsrichtung. Blochwellenrechnungen zeigen, daß die Eigenwerte ähnlich geringe Veränderungen erfahren. Dadurch hervorgerufene Unterschiede der Blochwelleninterferenzen sind vernachlässigbar. Hellfeldbilder von diffundiertem Probenmaterial, die unter der Fünfstrahlfall-Bedingung aufgenommen werden, können daher unter diesem Gesichtspunkt uneingeschränkt ausgewertet werden.

**Oxidation** Für undiffundierte Proben mit etwa 8 nm dicken aluminiumreichen Schichten, wie sie für die Kalibrierung verwendet werden, ergibt sich im Mittel der in Abbildung 4.23 gezeigte Oxidationseffekt als Funktion der Aluminiumkonzentration, dargestellt anhand des Versatzes von Intensitätsprofilen gegenüber aluminiumfreien Probenbereichen. In einem Konzentrationsbereich entsprechend  $0,0 \leq x_{\text{Al}} \leq 0,6$  ist ein Versatz von weniger als 2 nm festzustellen. Er steigt mit zunehmender Aluminiumkonzentration stark an. Für reine AlSb-Schichten von 8 nm Dicke erreicht er einen sehr großen Wert von 8 nm. Die Wirkung der Oxidation kann daher *nicht* vernachlässigt werden. Der lokale Dickengradient ist in den Fällen, die der Abbildung zugrundeliegen, noch hinreichend der eines 90°-Keils. Auch für die zur Interdiffusionsmessung herangezogenen Proben mit dünneren  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten ist daher der oxidationsbedingte Versatz der Dickenkonturen in guter Näherung nicht von einem lokal variierendem Dickengradienten überlagert. Der Versatz kann daher unabhängig gemessen und kompensiert werden.

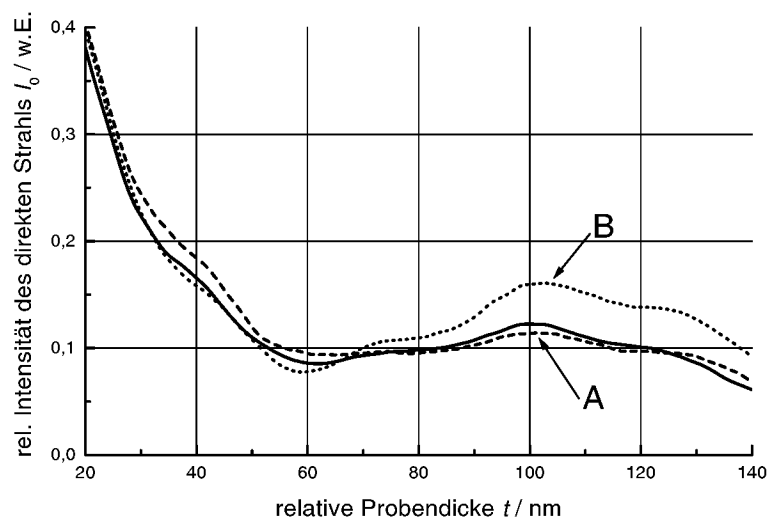


**Abbildung 4.23:** Oxidation aluminiumreicher Schichten, gemessen anhand des Versatzes von Intensitätsprofilen. Abbildungsbedingung:  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse. Schichtdicke: 8 nm.

### 4.5.2 Fehler bei der Einstellung der Abbildungsbedingungen

**Probenorientierung** Weicht die Probenorientierung von der angestrebten Orientierung ab, so ist dies während der Bestimmung der Zusammensetzung anhand der GaSb-Referenzprofile ablesbar. Unter Fünfstrahlfall-Bedingung wirken sich die beiden Komponenten einer Verkipfung von der angestrebten Orientierung, parallel bzw. senkrecht zu den Kikuchi-Linien, auf charakteristische Weise auf die Intensitätsprofile aus (Abbildung 4.24):

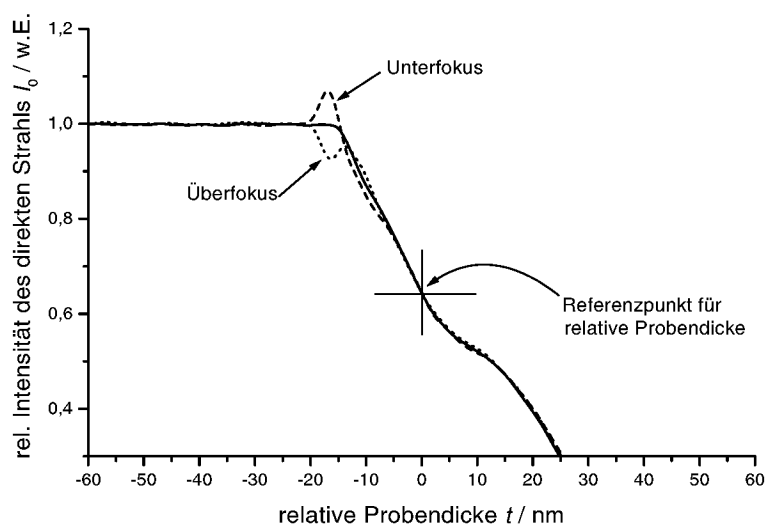
- Komponente senkrecht zu den Kikuchi-Linien
  - Anregungsfehler  $s_g$  ändern sich mit Verkipfung
  - ablesbar an der Ausprägung der Feinstruktur (Intensitätsprofil **A**)
- Komponente parallel zu den Kikuchi-Linien
  - Intensität der zusätzlichen Reflexe im Beugungsbild ändert sich mit Verkipfung
  - ablesbar an der Ausprägung von Oszillationen größerer räumlicher Periode (Intensitätsprofil **B**)



**Abbildung 4.24:** Abweichung der Intensitätsprofile vom Vergleichsmaß (durchgezogene Linie) infolge unzulänglicher Probenorientierung, Fünfstrahlfall. Abweichung als geringere Ausprägung der Feinstruktur (Profil **A**, gestrichelte Linie) bzw. als ein über einen größeren Dickenbereich veränderter Intensitätsverlauf (Profil **B**, gepunktete Linie).

Bei mäßigen Abweichungen ist durch die Normierung auf die GaSb-Referenz eine Kompensation zu erwarten, da die abweichende Blochwellenanregung in Näherung unabhängig von der Aluminiumkonzentration ist. Eine stärkere Abweichung kann bereits per Augenschein detektiert werden, und das Hellfeldbild wird verworfen.

**Fokussierung und Astigmatismus** In Hinblick auf reproduzierbare Abbildungsbedingungen ist von Bedeutung, daß korrekt auf die Spaltkante der TEM-Probe fokussiert, die Objektivblende zentrisch gesetzt und der Astigmatismus der Objektivblende minimiert wird. Das Hellfeldbild ist dann frei von Fresnelsäumen an der Spaltkante. Würde die Spaltkante selbst als Referenz für die Probendicke herangezogen, so wäre damit insbesondere bei Auftreten von Fresnelsäumen eine große Meßunsicherheit bei der Bestimmung der Probendicke verbunden. Das in Kapitel 4.4 beschriebene Verfahren zur Festlegung der Dickenreferenz greift jedoch auf einen Abschnitt des jeweiligen Intensitätsprofils zurück, der nur gering von eventuell auftretenden Fresnelsäumen beeinträchtigt ist. In Abbildung 4.25 ist dies für sehr große Defokussierungen von  $\pm 1500$  nm gezeigt. In der Praxis ist selbst im ungünstigsten Fall eine vergleichsweise kleine Defokussierung von weniger als 100 nm am Erscheinen von schwach ausgeprägten Fresnelsäumen zu erkennen. Deren Effekt ist daher vernachlässigbar gering.



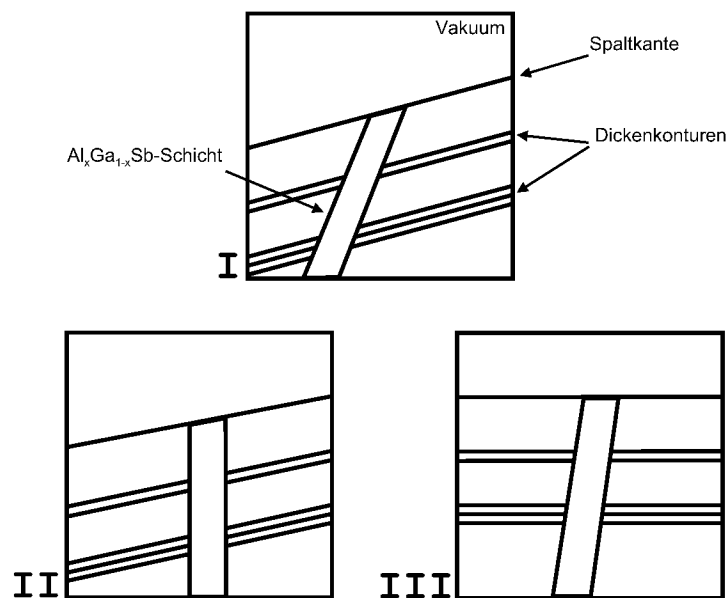
**Abbildung 4.25:** Durch Fresnelsäume infolge von Defokussierung veränderte Intensitätsprofile, Fünfstrahlfall. Die Defokussierung beträgt  $\pm 1500$  nm. Die Festlegung der Dickenreferenz bleibt selbst bei dieser starken Defokussierung unbeeinträchtigt.

### 4.5.3 Fehler bei der Bildauswertung

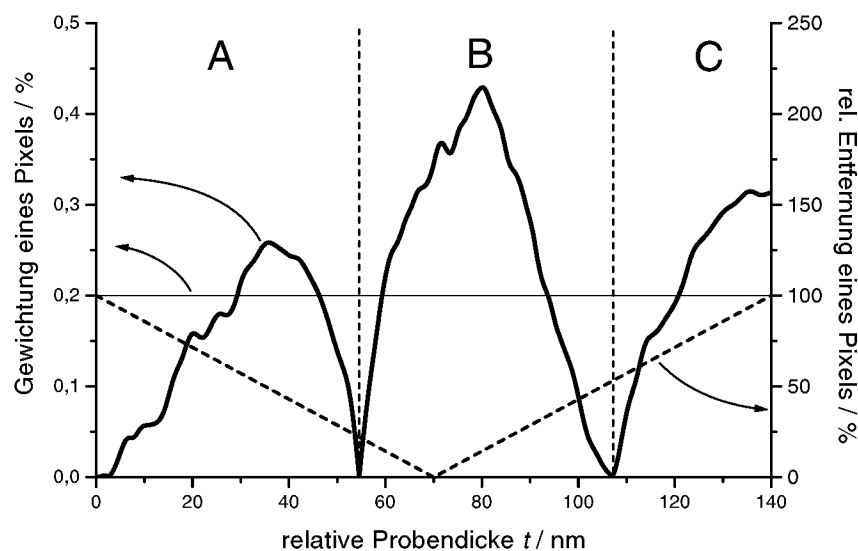
**Bildgeometrie** Die grundlegenden geometrischen Eigenschaften eines Hellfeldbildes sind die Lage der Spaltkante und der Dickenkonturen sowie die Lage der Heterostruktur relativ zu den Bildkanten. Werden diese Größen fehlerhaft bestimmt, so werden die auszulesenden Pixel den Intensitätsprofilen falsch zugeordnet, wie in Abbildung 4.26 gezeigt. Ausgehend von dem allgemeinen Fall, daß die Spaltkante nicht senkrecht zur Heterostruktur verläuft und daß der abgebildete Bereich beliebig zu den Bildkanten orientiert ist (Teilbild **I**), sind die Auswirkungen einer fehlerhaften Bestimmung der Spaltkante (Teilbild **II**) und der Heterostruktur (Teilbild **III**) schematisch dargestellt. Es folgt im einzelnen:

- bezüglich der Spaltkante:  
Die Intensitätsprofile werden gestreckt. Der Dickengradient wird scheinbar geringer.
- bezüglich der Heterostruktur:  
Die Intensitätsprofile werden in dem Bereich zu detektierender Aluminiumkonzentration aus Pixeln zusammengesetzt, die nichtäquivalenten Probenstellen entsprechen. Der Parameter eines Intensitätsprofils ist damit kein Maß für die lokale Aluminiumkonzentration, sondern mittelt über benachbarte Bereiche.

Der Fehler bezüglich der Spaltkante ist proportional zum Cosinus des Winkels, um den die Lage falsch bestimmt wird. Dieser Winkel beträgt in der Praxis im ungünstigsten Fall



**Abbildung 4.26:** Systematische Fehler bei falschem Auslesen der Bildgeometrie. Teilbild **I**: experimentelle Situation, schematisch, Teilbild **II**: fehlerhaft bestimmte Lage der Spaltkante und der Dickenkonturen, Teilbild **III**: fehlerhaft bestimmte Lage der Heterostruktur.



**Abbildung 4.27:** Beitrag falsch zugeordneter Pixel zum primären Maß für die lokale Zusammensetzung. Dargestellt sind als Funktion der relativen Probendicke  $t$  die Gewichtung (dicke Linie, linke Ordinate), die nicht zutreffende gleichförmige Gewichtung (dünne Linie, linke Ordinate) und die Entfernung jedes Pixels von der auszuwertenden Probenstelle als Bruchteil der maximalen Entfernung (gestrichelte Linie, rechte Ordinate). In den Bereichen **A**, **B** und **C** ist der aus der falschen Zuordnung resultierende Fehler unterschiedlich groß.

etwa  $2^\circ$ . Bei einem Winkel von  $5^\circ$  aber ergäbe sich eine Abweichung vom wahren Wert von bereits weniger als 1 %. Die Abweichung könnte zwar im weiteren Verlauf der Auswerteprozedur anhand der GaSb-Referenz numerisch kompensiert werden; selbst bei  $5^\circ$  liegt sie jedoch unterhalb des Detektionslimits, mit der die Feinstruktur eines GaSb-Referenzprofils analysierbar ist.

Fehler bezüglich der Heterostruktur haben grundsätzlich schwerer wiegende Auswirkungen auf die Bestimmung der Zusammensetzung. Ungünstig ist die Mittelung über benachbarte Bereiche insbesondere bei steilen Konzentrationsprofilen. Der starke Bildkontrast ermöglicht in diesem Fall aber eine sehr genaue Lagebestimmung, für die der Fehler mit etwa  $\pm 1^\circ$  angegeben werden kann. Der Bereich, über den gemittelt wird, läßt sich dann wie folgt abschätzen: Das in Kapitel 4.4 beschriebene primäre Maß für die Bestimmung der Zusammensetzung ergibt sich aus einem Integral über Probendicken von 0 nm bis 140 nm. Wegen des  $90^\circ$ -Keils einer TEM-Probe entspricht dies einem lateralen Probenbereich von 70 nm. Ein Fehler von  $\pm 1^\circ$  in der Lagebestimmung bedeutet damit, daß dem Intensitätsprofil bei 0 nm und bei 140 nm Probendicke Pixel aus einem um bis zu 0,6 nm entfernten Probenbereich zugeordnet werden. Ein größerer Fehler bei schwachem Bildkontrast, wie er z.B. nach einem Diffusionsexperiment auftritt, läßt die maximale Entfernung

anwachsen. Unter Annahme einer Abweichung von  $\pm 4^\circ$  unter ungünstigen Bedingungen läßt sie sich zu 2,4 nm abschätzen. Der Fehler hat dabei jedoch geringere Auswirkungen auf die Messung, da ein flacheres Konzentrationsprofil vorliegt.

In jedem Fall gehen die falsch zugeordneten Pixel in das Integral mit unterschiedlichem Gewicht ein. Wird als Gewichtung der Beitrag eines jeden Pixels eines Intensitätsprofils zum maximal möglichen Signal bei  $x_{\text{Al}} = 1,0$  angesetzt, so stellt sich dies wie in Abbildung 4.27 gezeigt dar. Neben dem so ermittelten Verlauf der Gewichtung als Funktion der Probendicke (dicke Linie, linke Ordinate) ist die nicht zutreffende gleichförmige Gewichtung von 0,2 % für jedes Pixel eingezeichnet (dünne Linie, linke Ordinate). Sie resultiert aus der mittleren Anzahl von 500 Pixeln zum Integral zwischen 0 nm und 140 nm Probendicke. Im Graph ist ferner die Entfernung jedes Pixels von der auszuwertenden Probenstelle als Bruchteil der oben genannten geschätzten maximalen Entfernung eingetragen (gestrichelte Linie, rechte Ordinate). Es ist zu erkennen, daß dem Integral nur bei *einem* der drei wesentlichen Beiträge in signifikantem Maß Pixel zugeordnet werden, die aus 50 % bis 100 % der maximalen Entfernung stammen (Bereich **C**). Bei den anderen beiden Beiträgen beträgt die Entfernung im Mittel 50 % (Bereich **A**) bzw. 25 % der maximalen Entfernung (Bereich **B**). Die Gewichtung der Pixel aus Bereich **B** ist am größten. Der Probenbereich, aus dem einem Intensitätsprofil effektiv Pixel falsch zugeordnet werden, läßt sich damit im Mittel auf etwa die Hälfte der oben diskutierten Entfernung abschätzen: Abhängig von dem dominierenden Konzentrationsgradienten einer Heterostruktur beträgt er so 0,6 nm bis 1,3 nm und ist kleiner als der Bereich, über den durch die Filterung effektiv gemittelt wird, wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels zu sehen sein wird.

**Referenzbereiche** Die GaSb-Referenzbereiche werden bei hinreichend starkem Bildkontrast per Augenschein festgelegt. Dazu sei bemerkt, daß eine Unterscheidung der Bereiche von reinem GaSb bzw. zu detektierender Aluminiumkonzentration auch bei Hellfeldbildern, die unter Fünfstrahlfall-Bedingung aufgenommen wurden, in der Regel zweifelsfrei möglich ist. Dazu können Kontrastverstärkungsfunktionen gängiger Bildverarbeitungsprogramme herangezogen werden, mit deren Hilfe auch die Bildgeometrie festgestellt wird. Die Information über die Ausdehnung der Bereiche kann aber auch unmittelbar aus dem korrespondierenden Hellfeldbild übertragen werden, das unter Einstrahlung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse entstanden ist und aus dem Variationen der Zusammensetzung leichter ablesbar sind.

Werden die GaSb-Referenzbereiche zu groß gewählt, so daß sie auch aluminiumreiche Probenstellen erfassen, werden bei der Bestimmung der Zusammensetzung vor allem die Ausläufer eines Konzentrationsprofils vernachlässigt, also diejenigen Abschnitte, in denen die Aluminiumkonzentration 10 at-% und weniger beträgt. Dies betrifft insbesondere den Fall langer Glühzeiten. Da das Integral über das Konzentrationsprofil aus Materialerhaltungsgründen für eine betrachtete Schicht zu den verschiedenen Stadien der Diffusion konstant sein muß, eignet es sich als Indikator für eine falsche Festlegung der GaSb-Referenzbereiche.

**Filterung** Die Filterfunktion, mit der aus einem Hellfeldbild diejenigen Bildfrequenzen eliminiert werden, die auf das thermische Rauschen der CCD-Kamera zurückzuführen sind, hat einen gaußförmigen Verlauf. Es kann daher das  $1/e^2$ -Kriterium angewendet werden, um den Wirkungsbereich der Filterfunktion im Realraum zu beschreiben: Der Rand des Wirkungsbereichs ist dort, wo die Gewichtung der Pixel auf 13,5 % der maximalen Gewichtung abgefallen ist. In aluminiumreichen Bereichen erstreckt sich die Wirkung der Filterfunktion in beide primäre Bildrichtungen über die gleiche Anzahl Pixel. Die effektive Mittelung der Pixel erfolgt daher entlang des späteren Konzentrationsprofils über einen lateralen Bereich von 1,8 nm, entlang des Dickengradienten über 3,6 nm Dicke. In den GaSb-Referenzbereichen wird die Mittelung entlang der Heterostruktur über einen Bereich von 3,5 nm vollzogen, die Mittelung entlang des Dickengradienten über 3,5 nm Dicke.

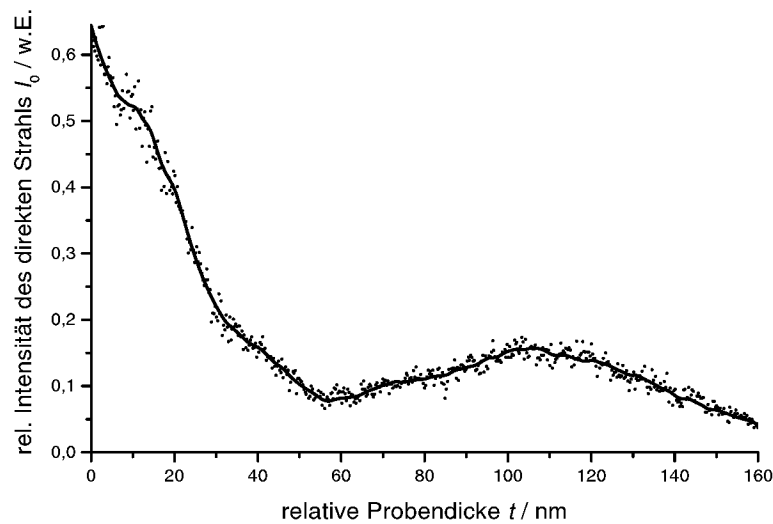
Die Wirkung der Filterung ist in Abbildung 4.28 am Beispiel eines Intensitätsprofils an einer Probenstelle mit reinem GaSb ablesbar. Neben dem Intensitätsprofil nach Filterung (durchgezogene Linie) ist auch die Streuung der Intensitätswerte vor der Filterung dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Amplitude des thermischen Rauschens weitgehend unabhängig von der lokalen Intensität des Hellfeldbildes ist: Im Bereich der Vakuumintensität (nicht gezeigt) beträgt die Streuung etwa  $\pm 1$  %, in den auszuwertenden Bereichen, in denen die Intensität des direkten Strahls auf ein Fünftel der Vakuumintensität abfällt, beträgt sie  $\pm 5$  % bis  $\pm 6$  %.

Um die Auflösung der Meßmethode zu bestimmen, bedarf es eines Vergleichs der auflösungsbegrenzenden Beiträge der Filterung und der experimentellen Begrenzung durch den Radius der Objektivblende. Die Bedeutung der Auflösung ist für die beiden primären Bildrichtungen unterschiedlich: Entlang des Dickengradienten ist die Auswirkung auf die Bestimmung der Zusammensetzung zu betrachten, entlang des späteren Konzentrationsprofils auf die eigentliche laterale Auflösung der Meßmethode. Da der Radius der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Objektivblende umgerechnet auf den Realraum etwa 0,9 nm beträgt, ist nicht die Objektivblende bestimmend für die Auflösung, sondern allein die Filterung. Die beiden primären Bildrichtungen werden dazu gesondert betrachtet:

- entlang des Dickengradienten

Der Filter bewirkt sowohl im Bereich zu detektierender Aluminiumkonzentration als auch in den GaSb-Referenzbereichen effektiv eine Mittelung über einen *Dicken*bereich von etwa 3,5 nm.

- Die Intensitätsprofile aluminiumarmer Bereiche und insbesondere die der GaSb-Referenzbereiche weisen eine Feinstruktur auf, die auf die Interferenz der Blochwellen 1 und 4 mit stark unterschiedlichen Wellenvektoren zurückzuführen ist (Kapitel 4.3). Die räumliche Periode dieser Oszillation beträgt 26 nm (vgl. Abbildung 4.8, Seite 49) und wird in ihrer Amplitude durch den Filter um etwa 3 % reduziert. Für die Bestimmung der Zusammensetzung wird dies jedoch durch die Kalibrierung anhand experimentell ermittelter Daten kompensiert.



**Abbildung 4.28:** Wirkung der Filterung an einem Intensitätsprofil einer Probenstelle mit reinem GaSb, Fünfstrahlfall. Intensität des direkten Strahls  $I_0$  als Funktion der relativen Probendicke  $t$ . Einander gegenübergestellt sind die Meßwerte vor Filterung (einzelne Punkte) und nach Filterung (durchgezogene Linie).

- Intensitätsprofile aluminiumreicher Probenstellen werden davon in keiner signifikanten Weise beeinflusst, da ihre Feinstruktur kaum ausgeprägt ist (vgl. Abbildung 4.11, Seite 51).

⇒ Die Bestimmung der Zusammensetzung wird von der Filterung nicht beeinflusst.

- entlang des späteren Konzentrationsprofils

Der Filter bewirkt abhängig von der Zusammensetzung eine Mittelung über verschiedene *Längen*bereiche.

- in den GaSb-Referenzbereichen

Die laterale Auflösung beträgt rechnerisch etwa 3,5 nm. Dies kann hingenommen werden, da in den Referenzbereichen definitionsgemäß keine Fluktuationen der Zusammensetzung auftreten.

- in den Bereichen zu detektierender Zusammensetzung

Die laterale Auflösung ist 1,8 nm, entsprechend 3 Einheitszellen des Kristallgitters.

⇒ Die laterale Auflösung wird von der Filterung bestimmt.

#### 4.5.4 Meßunsicherheit

Die Meßunsicherheit des Auswerteverfahrens ist für die Parameterprofile und die Konzentrationsprofile verschieden. In die Meßunsicherheit des primären Maßes für die lokale Aluminiumkonzentration gehen die oben erörterten Einflüsse der Messung ein. Für die Meßunsicherheit der daraus ermittelten Aluminiumkonzentration muß zusätzlich die Meßunsicherheit der Kalibrierung berücksichtigt werden. Unabhängig davon kann für die Dimension entlang der Profile die Meßunsicherheit für die Längenbestimmung angegeben werden.

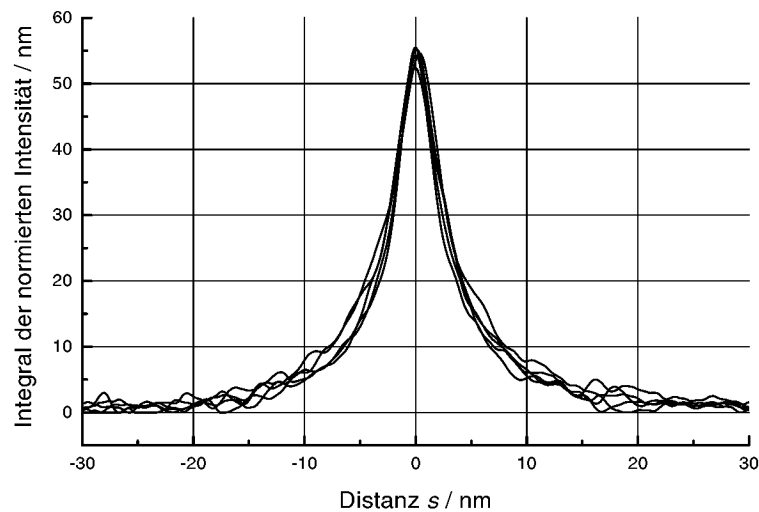
**Meßunsicherheit für das Maß der Aluminiumkonzentration** Die Meßunsicherheit für die Werte eines Parameterprofils, in dem das primäre Maß für die Aluminiumkonzentration aufgetragen ist, setzt sich aus zwei wesentlichen Beiträgen zusammen:

- Streuung der Einzelwerte des Intensitätsprofils über Dickenbereiche von wenigen Nanometern. Die wichtigsten Beiträge dazu sind nicht eliminierte langperiodische Anteile des thermischen Rauschens der CDD-Kamera sowie Fluktuationen der amorphen Schichten auf den Spaltflächen der TEM-Probe.
- Streuung des Verlaufs des Intensitätsprofils auf einer größeren Dickenskala infolge derjenigen Anteile abweichender Abbildungsbedingungen, die durch Normierung auf die GaSb-Referenz nicht eliminiert werden.

Die Summe beider Beiträge kann näherungsweise anhand von mehreren unabhängigen Messungen des Parameterprofils über eine Heterostruktur quantifiziert werden. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.29 gezeigt. Die Messungen ergeben, daß die Streuung im gesamten Wertebereich des Parameters betragsmäßig konstant ist. Bezogen auf den Maximalwert des Parameters kann sie auf  $\pm 4$  % beziffert werden.

Aus dem  $2\sigma$ -Vertrauensbereich, innerhalb dessen die Einzelwerte eines Intensitätsprofils nach Filterung liegen und der etwa  $\pm 2$  % beträgt, können die durch die Normierung nicht eliminierten Anteile abweichender Abbildungsbedingungen an der Meßunsicherheit zu  $\pm 2$  % abgeschätzt werden.

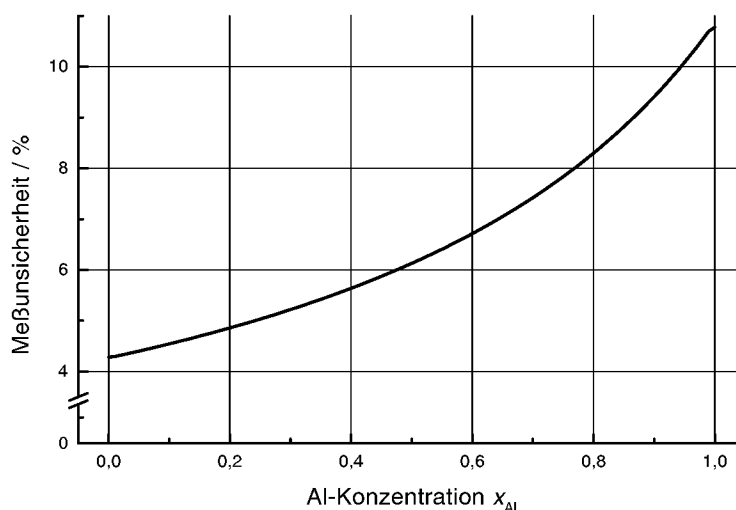
**Meßunsicherheit für die Aluminiumkonzentration** Für die Umwandlung eines Parameterprofils in ein Konzentrationsprofil ist ferner die Meßunsicherheit bei der Bestimmung der Kalibrierkurve zu berücksichtigen (Anhang C). Sie berechnet sich für die Kalibrierkurve des primären Maßes für die Aluminiumkonzentration bezogen auf den Maximalwert des Integrals zu  $\pm 2$  % (Kalibrierkurve: siehe Teilbild I in Abbildung 4.20 auf Seite 64). Der Gesamtwert setzt sich additiv aus diesem Wert und dem im vorangegangenen Abschnitt genannten Wert der primären Meßunsicherheit von  $\pm 4$  % zusammen. Mit



**Abbildung 4.29:** Streuung des Parameterprofils einer Heterostruktur nach mehreren unabhängigen Messungen. Fünfstrahlfall, primäres Maß für die Aluminiumkonzentration über eine Distanz  $s$ .

dem in Abbildung 4.20 gezeigten Verlauf der Kalibrierkurve als Funktion der Aluminiumkonzentration stellt sich diese Summe in der in Abbildung 4.30 dargestellten Weise als die Meßunsicherheit für ein Konzentrationsprofil dar. Da die Kalibrierkurve für große Aluminiumkonzentrationen zunehmend von der Linearität abweicht, wächst der Wert der Meßunsicherheit mit steigender Aluminiumkonzentration. Die Meßunsicherheit liegt für  $x_{\text{Al}} < 0,6$  zwischen  $\pm 4,5\%$  und  $\pm 7,5\%$  und steigt auf etwa  $\pm 11\%$  für  $x_{\text{Al}} = 1,0$ .

**Meßunsicherheit für die Längenbestimmung** Da anhand der Hellfeldbilder keine intrinsische Längenbestimmung vollzogen werden kann, ist die Meßunsicherheit für die Längenbestimmung diejenige, die aus der unabhängigen Längenkalibrierung folgt (Anhang D). Sie kann mit etwa  $\pm 3\%$  angegeben werden. Die Bestimmung der Zusammensetzung selbst ist von der Meßunsicherheit unberührt, da sie unter denselben Bedingungen durchgeführt wird, die für die Bestimmung der Kalibrierkurven gelten. Bildverzerrungen, die zu Fehlern bei der Bestimmung der Dickengradienten führen könnten, sind bei der verwendeten Vergrößerung gegenüber den oben behandelten Auswirkungen von abweichenden Abbildungsbedingungen vernachlässigbar klein. Die Meßunsicherheit für die Längenbestimmung ist daher vorwiegend für die Parameter- bzw. Konzentrationsprofile von Bedeutung.



**Abbildung 4.30:** Meßunsicherheit als Funktion der Aluminiumkonzentration  $x_{Al}$ . Summe aus der Meßunsicherheit für das primäre Maß der Aluminiumkonzentration (Fünfstrahlfall) und der Meßunsicherheit bei der Bestimmung der Kalibrierkurve.

## 4.6 Zusammenfassung

Mit der Meßmethode werden Interferenzen von Blochwellen als Signale lokaler chemischer Zusammensetzung genutzt, indem die Oszillation der Intensität des direkten Strahls als Funktion der durchstrahlten Probendicke gemessen wird. Dazu wird die TEM-Hellfeldtechnik an gespaltenen Keilproben mit einem definierten Dickengradient von  $90^\circ$  eingesetzt. Chemischer Kontrast in einem Hellfeldbild wird primär durch symmetrische Anregung einer systematischen Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen erreicht. Diese als Fünfstrahlfall bezeichnete Abbildungsbedingung ist gekennzeichnet durch eine große räumliche Periode der Interferenzen stark angeregter Blochwellen. In Intensitätsprofilen eines Hellfeldbildes äußert sich dies in systematischen Veränderungen mit der Zusammensetzung auf dem Gruppe-III-Untergitter. Ein Maß für die lokale Aluminiumkonzentration wird durch ein Integral über die auf die GaSb-Referenz normierte Intensität entlang des Dickengradienten numerisch ermittelt. Umwandlung in ein Konzentrationsprofil erfolgt anhand von Kalibrierkurven, die mit Proben unter denselben Abbildungsbedingungen gemessen worden sind. Die Meßunsicherheit für das Maß der Aluminiumkonzentration beträgt umgerechnet  $\pm 4$  at-%, die Meßunsicherheit für die Aluminiumkonzentration  $\pm 4,5$  at-% bis  $\pm 11$  at-%. Die laterale Auflösung beträgt 1,8 nm. Die Längenangabe in Konzentrationsprofilen ist mit einer Meßunsicherheit von  $\pm 3$  % behaftet.

# Kapitel 5

## Experimentelle Ergebnisse

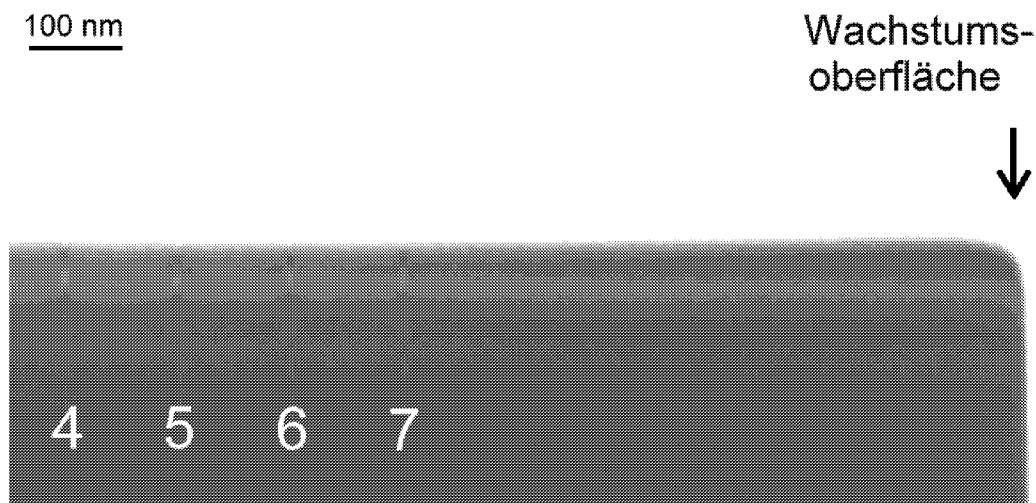
Die Darstellung der experimentellen Ergebnisse gliedert sich in drei Abschnitte. Nach der Beschreibung des Ausgangsmaterials werden die Konzentrationsprofile der Proben nach den Diffusionsexperimenten unter antimonreichen und galliumreichen Bedingungen im Mittelpunkt stehen. In einem dritten Abschnitt wird ein Vergleich der beiden Diffusionsbedingungen in ihrer Auswirkung auf das gemessene Diffusionsgeschehen durchgeführt. Die Analyse im Sinne eines Interdiffusionskoeffizienten erfolgt in Kapitel 6 im Rahmen der quantitativen Beschreibung der Interdiffusion.

### 5.1 Ausgangszustand der Proben vor Diffusion

Im folgenden werden zunächst anhand von Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 die wesentlichen Merkmale der untersuchten Proben in ihrem Ausgangszustand vor den Diffusionsexperimenten zusammengefaßt.

In Abbildung 5.1 ist ein TEM-Hellfeldbild von Probe DIFF-SB für die Diffusionsexperimente unter antimonreichen Bedingungen dargestellt. Es ist exemplarisch für das verwendete Ausgangsmaterial. Der Schichtaufbau entlang der Wachstumsrichtung ist für Probe DIFF-GA identisch (vgl. Abbildung 3.2, Seite 16): Beide Proben bestehen im wesentlichen aus einer siebenfachen Überstruktur von nominell 7 nm dicken reinen AlSb-Schichten und nominell 120 nm dicken reinen GaSb-Schichten. Wie im weiteren Verlauf von Kapitel 5 deutlich wird, ist das Diffusionsgeschehen insbesondere anhand der Verbreiterung von Konzentrationsprofilen an den Orten der AlSb-Schichten meßbar. Daher wird das Augenmerk besonders auf die Qualität dieser Schichten gerichtet.

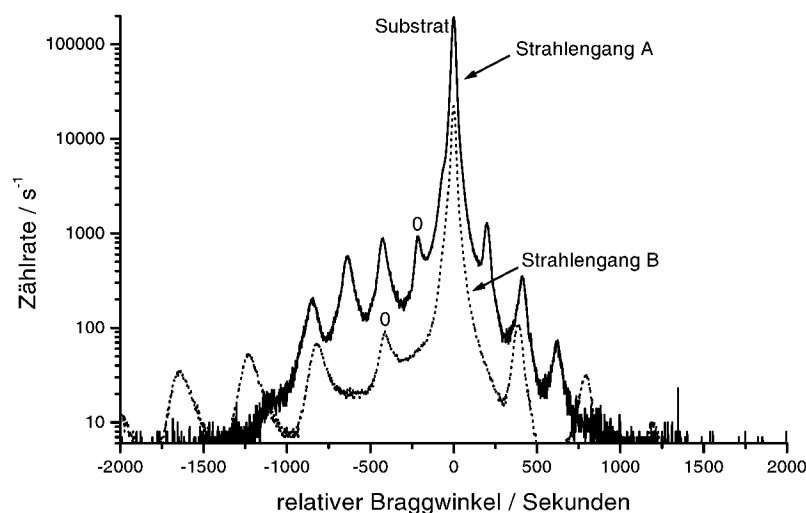
Kennzeichnend für die Proben ist ein vollständig pseudomorphes Wachstum der heteroepitaktischen Schichten. Dies ist einerseits an dem Fehlen von Fehlpassungsversetzungen an den Grenzflächen ablesbar, wie TEM-Untersuchungen zeigen. Andererseits folgt dies aus



**Abbildung 5.1:** Ausgangszustand des verwendeten Probenmaterials vor den Diffusionsexperimenten, dargestellt anhand von Probe DIFF-SB. TEM-Hellfeldbild, Abbildungsbedingung: Fünfstrahlfall. Diese Übersichtsaufnahme zeigt vier der sieben aluminiumreichen Schichten (Ziffern) sowie die vollständige Ausdehnung der nachfolgenden GaSb-Schutzschicht.

Messungen des Verzerrungszustands von Probe DIFF-GA-XRD mit Röntgendiffraktometrie, die eine Relaxation der elastischen Verzerrungen während des Wachstums ausschließen lassen. Die Aussagen dieser Messungen sind auf die Proben DIFF-SB und DIFF-GA übertragbar, da diese kleinere Dicken der AlSb-Schichten mit geringerer elastischer Verzerrungsenergie aufweisen (vgl. Abbildung 3.2, Seite 16, mit dem Schichtaufbau der Proben). In Abbildung 5.2 ist exemplarisch das Diffraktogramm von Messungen an dem unsymmetrischen Reflex (115) mit zwei Strahlengängen für Probe DIFF-GA-XRD dargestellt. Aus den verschiedenen Winkelseparationen zwischen dem Substratsignal und dem Signal nullter Ordnung der Überstruktur folgt für die Komponente  $\epsilon_{zz}$  parallel zur Wachstumsrichtung ein Wert von etwa  $2 \cdot 10^{-3}$ , für die Komponente  $\epsilon_{xx}$  senkrecht zur Wachstumsrichtung ein Wert von etwa  $5 \cdot 10^{-5} \approx 0$  (vgl. Kapitel 3.3 mit einer Darstellung der Auswertemethode). Die Komponente der Verzerrung in Wachstumsrichtung entspricht damit in guter Näherung dem aus dem Schichtaufbau von Probe DIFF-GA-XRD zu erwartenden Wert bei vollständig pseudomorphem Zustand der Schichten. Dies folgt ebenso aus dem geringen Wert der Komponente des Verzerrungszustands senkrecht dazu, so daß für Probe DIFF-GA-XRD (und damit auch für die Proben DIFF-SB und DIFF-GA) geschlossen werden kann, daß im Ausgangszustand keine Relaxation vorliegt.

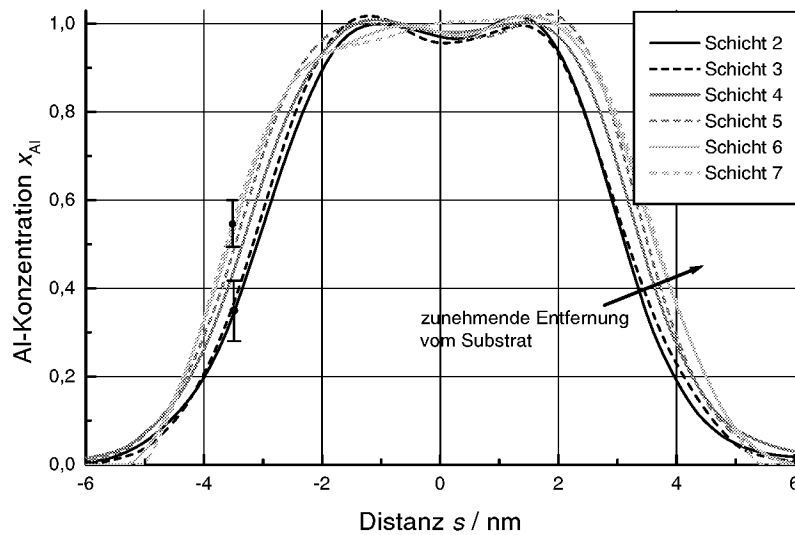
Die durch die Präparation zu einer TEM-Probe erfolgende Relaxation des Verzerrungszustands der AlSb-Schichten (Kapitel 4.5.1) tritt an allen Schichten des in Abbildung 5.1 dargestellten Ausgangsmaterials auf. Die Stärke der Kontraste unterscheidet sich für die Schichten 2 bis 7 nicht, so daß in guter Näherung auf identische Verzerrungsfelder im unpräparierten Material geschlossen werden kann. Schicht 1 jedoch weist keinen deutlichen



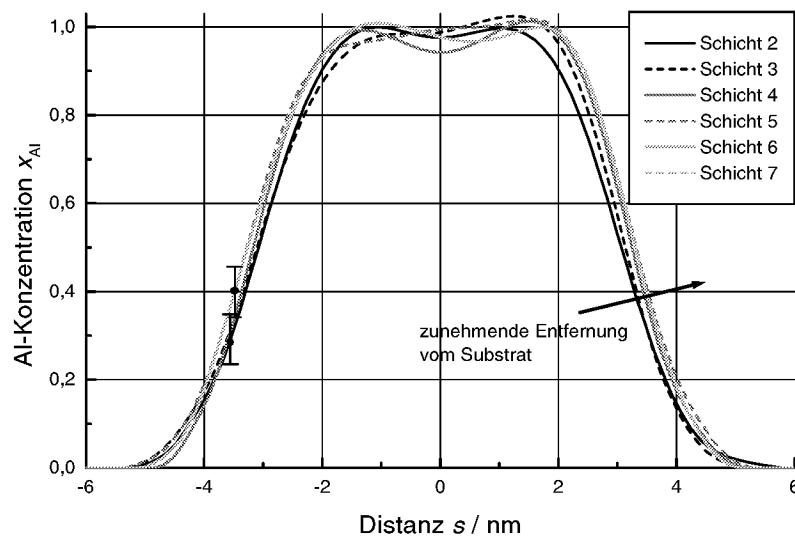
**Abbildung 5.2:** Probe DIFF-GA-XRD, Röntgendiffraktogramm für Messungen an dem unsymmetrischen Reflex (115) mit zwei Strahlengängen, Ausgangszustand vor den Diffusionsexperimenten. Für den Strahlengang B ist die Zählrate aus Gründen der Übersichtlichkeit um den Faktor 10 verkleinert dargestellt. Durch die Ziffer 0 ist jeweils der Überstrukturreflex nullter Ordnung bezeichnet.

auf Relaxation hinweisenden Bildkontrast auf. Diese Schicht unterscheidet sich sowohl bei Probe DIFF-SB als auch bei Probe DIFF-GA von den weiteren Schichten durch eine geringere Dicke und einen kleineren Aluminiumgehalt. Als wahrscheinlichste Ursache dafür sind unzureichend definierte Wachstumsbedingungen zu Beginn des Schichtabscheideprozesses anzunehmen. Wegen der zu erwartenden Unterschiede nach einem Diffusionsexperiment wird diese substratnächste aluminiumreiche Schicht in den weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Die Konzentrationsprofile an den Orten der anderen sechs AlSb-Schichten sind in vergleichenden Auftragungen in Abbildung 5.3 (Probe DIFF-SB) bzw. Abbildung 5.4 (Probe DIFF-GA) gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Meßunsicherheit jeweils nur an einem einzelnen, repräsentativen Abschnitt der Profile dargestellt. Im Fall der Probe DIFF-SB werden lokal Unterschiede der Konzentrationsprofile gemessen, die größer als die Meßunsicherheit sind, wie die in Abbildung 5.3 exemplarisch eingetragenen Fehlerbalken verdeutlichen. Es ist ferner eine systematische Variation des Profilverlaufs mit der Abscheidefolge zu erkennen, da die reale Schichtdicke mit größerer Entfernung vom Substrat zunimmt. Wird als Maß für die Verbreiterung in erster Näherung die Breite der Schicht bei  $x_{\text{Al}} = 0,5$  herangezogen, so ergibt sich ausgehend von einer Breite von 6,3 nm für die Schichten 2 und 3 ein Anstieg auf 7,3 nm für die Schichten 6 und 7.



**Abbildung 5.3:** Konzentrationsprofile der AlSb-Schichten 2 bis 7 von Probe **DIFF-SB**, Ausgangszustand vor den Diffusionsexperimenten. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen exemplarisch die Meßunsicherheit für die Werte der Aluminiumkonzentration.



**Abbildung 5.4:** Konzentrationsprofile der AlSb-Schichten 2 bis 7 von Probe **DIFF-GA**, Ausgangszustand vor den Diffusionsexperimenten. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen exemplarisch die Meßunsicherheit für die Werte der Aluminiumkonzentration.

Größere Gültigkeit für eine Abschätzung, wie sich diese Unterschiede auf das Diffusionsgeschehen auswirken werden, hat jedoch die Gesamtmenge an Aluminium einer Schicht. Für das Integral der Aluminiumkonzentration ergibt sich im Mittel ein Wert von 6,4 nm mit Abweichungen für die einzelnen Schichten von  $\pm 5\%$ <sup>1</sup>. Eine AlSb-Schicht mit ideal steilem Konzentrationsprofil hätte damit eine effektive Breite von 6,4 nm. Die Abweichungen der Gesamtmenge an Aluminium sind gering, da sich die Schichten auch in den Gradienten der Aluminiumkonzentration an den Grenzflächen unterscheiden: Die Gradienten sind für die substratnahen AlSb-Schichten größer als für die später abgeschiedenen, substratfernen Schichten. Der Anstieg der Aluminiumkonzentration erstreckt sich dabei im Mittel über eine Länge von 2,5 nm. Im folgenden werden die Unterschiede vernachlässigt, und es wird zu der Analyse der Interdiffusion in Kapitel 6 ein mittleres Konzentrationsprofil herangezogen, das in seinem Verlauf weitgehend dem der Schicht 4 entspricht.

Im Fall von Probe DIFF-GA sind ebenfalls Unterschiede in den Konzentrationsgradienten der AlSb-Schichten zu erkennen. Die lokalen Unterschiede der einzelnen Konzentrationsprofile sind jedoch kleiner als bei Probe DIFF-SB und auch kleiner als die Meßunsicherheit, wie exemplarisch in Abbildung 5.4 gezeigt ist. Die bei  $x_{\text{Al}} = 0,5$  gemessenen Dicken der AlSb-Schichten unterscheiden sich ebenfalls weniger und liegen zwischen 6,2 nm für die substratnahen Schichten und 6,6 nm für die substratfernen Schichten. Die Ausdehnung der Konzentrationsgradienten unterscheidet sich mit 2,5 nm nicht von der der Probe DIFF-SB. Der Gesamtgehalt an Aluminium beträgt 6,0 nm, und die Streuung kann mit  $\pm 3\%$  angegeben werden. Auch in diesem Fall wird ein mittleres Konzentrationsprofil bei der Analyse der Interdiffusion verwendet, das dem der Schicht 4 ähnelt.

Die experimentell ermittelten Dicken der GaSb-Schichten betragen 130 nm und weichen damit um etwa 10 nm von den nominellen Werten ab. Die angestrebte räumliche Trennung der Diffusionsfronten bleibt davon unberührt, da die Ausdehnung der von Interdiffusion betroffenen Bereiche maximal etwa 80 nm beträgt, wie in den Kapiteln 5.2 und 5.3 deutlich werden wird. Innerhalb der GaSb-Schichten sind keine Variationen der Dickenkonturen festzustellen. Ausgehend von der Grenzfläche zwischen der ersten GaSb-Schicht und dem GaSb-Substrat, liegen daher keine Fluktuationen der Zusammensetzung in den GaSb-Schichten vor.

Wie Voruntersuchungen an weiteren undiffundierten Proben ergeben haben, die unter vergleichbaren Wachstumsbedingungen hergestellt worden sind, sind die jeweiligen Dicken der Heterostrukturschichten auf dem gesamten zur Verfügung stehenden Wafer im Rahmen der Meßunsicherheit einheitlich. Es kann daher im folgenden die implizite Annahme gemacht werden, daß das Ausgangsmaterial aller für die Diffusionsexperimente verwendeten Probenstücke bei den Proben DIFF-SB und DIFF-GA jeweils einheitlich ist.

---

<sup>1</sup>Das Integral der für die Berechnung betrachteten atomaren Konzentration  $x_{\text{Al}}$  über eine Länge hat die Einheit einer Länge.

## 5.2 Antimonreiche Diffusionsbedingungen

Die Diffusionsexperimente unter antimonreichen Bedingungen umfassen einen Temperaturbereich von 600 °C bis 680 °C sowie Glühzeiten von 10 Minuten für die höchste Temperatur bis 360 Minuten für die tiefste Temperatur (siehe Tabelle 3.1, Seite 22). Jeder Temperatur sind ein bis drei Glühzeiten so zugeordnet, daß verschiedene Stadien der Interdiffusion untersucht werden können.

In Abbildung 5.5 ist ein TEM-Hellfeldbild einer typischen Probe nach einem Diffusionsexperiment unter antimonreichen Bedingungen dargestellt. Neben den infolge der Glühung veränderten Dickenkonturen in den aluminiumreichen Bereichen sind vor allem gleichmäßige, einheitliche Dickenkonturen in den GaSb-Bereichen der Überstruktur bis hin zur Wachstumsoberfläche zu erkennen. Sie unterscheiden sich nicht von denen des GaSb-Substrats und sind auch gegenüber denen des unbehandelten Materials unverändert. Daher kann die Kristallqualität in dem gesamten betrachteten Probenbereich einschließlich des oberflächennahen Bereichs als unverändert betrachtet werden.

In den Abbildungen 5.6 bis 5.10 auf den Seiten 86 bis 88 sind die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile der einzelnen AlSb-Schichten nach den Glühungen dargestellt. Dabei sind für jede Glühtemperatur die Profile der einzelnen Schichten für die verschiedenen Glühtemperaturen einander überlagert. Wie aus den Auftragungen hervorgeht, führen



**Abbildung 5.5:** Übersichtsaufnahme einer typischen Probe nach Diffusionsexperiment unter antimonreichen Bedingungen. TEM-Hellfeldbild, Abbildungsbedingung: Fünfstrahlfall. Es sind vier der sieben aluminiumreichen Schichten abgebildet (Ziffern) sowie die gesamte nachfolgende GaSb-Schutzschicht. Die Dickenkonturen der GaSb-Bereiche sind bis hin zur Wachstumsoberfläche mit denen des GaSb-Substrats identisch und unterscheiden sich nicht von denen des unbehandelten Materials.

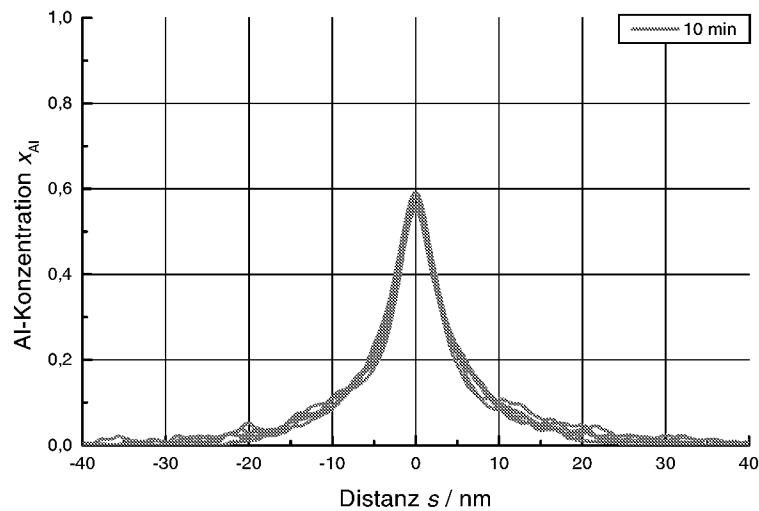
die Diffusionsglühungen unter allen gewählten Parametern zu einer deutlichen Verbreiterung und einer einheitlichen, charakteristischen Ausprägung der Konzentrationsprofile. Ihre wichtigsten Merkmale seien exemplarisch anhand des Konzentrationsprofils bei 680 °C im einzelnen erläutert (Abbildung 5.6).

- Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Schichten der Überstruktur festzustellen. Die Unterschiede liegen in der Größenordnung der Streuung, die innerhalb eines Konzentrationsprofils auftritt. Sie betragen etwa  $\pm 4$  at-% und sind damit deutlich kleiner als die Meßunsicherheit.
- In den aluminiumreichen Bereichen sind die Konzentrationsprofile durch große Gradienten geprägt. Die Breite der Schichten (gemessen bei der Hälfte der maximalen Konzentration) ist mit etwa 6 nm nicht größer als im undiffundierten Zustand. Dies gilt selbst für diejenigen Schichten, deren maximale Konzentration auf  $x_{\text{Al}} \approx 0,5$  abgesunken ist. Der Kern der aluminiumhaltigen Schichten bleibt damit selbst nach langen Glühzeiten erhalten.
- Die Ausläufer der Konzentrationsprofile erstrecken sich über große Distanzen. Wird willkürlich der Beginn eines Ausläufers als derjenige Punkt des Konzentrationsprofils festgelegt, an dem die Aluminiumkonzentration den Wert von  $x_{\text{Al}} = 0,1$  unterschreitet, so beginnen die Ausläufer bereits in einer Entfernung von 10 nm vom Zentrum der aluminiumhaltigen Schicht. Eine von reinem GaSb abweichende Zusammensetzung ist teilweise noch in 30 nm Entfernung detektierbar.

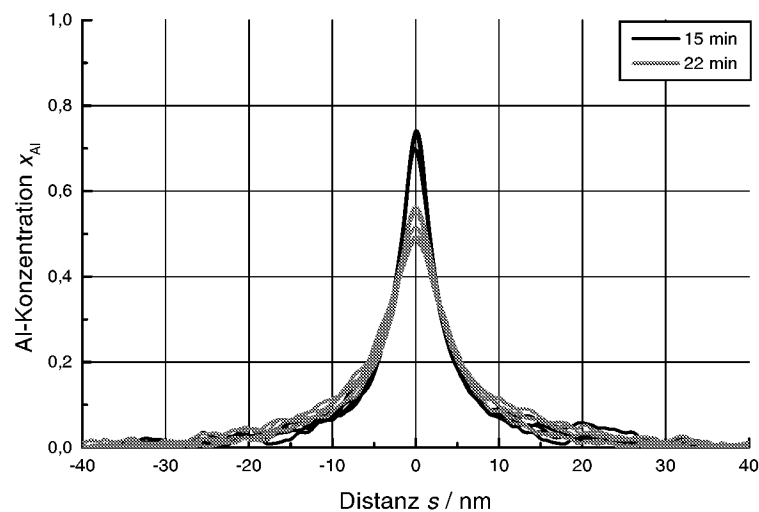
Abweichungen von diesen Merkmalen sind nur bei langen Diffusionszeiten festzustellen, die zu einem Absinken der maximalen Aluminiumkonzentration einer Schicht unter einen Wert von etwa  $x_{\text{Al}} = 0,4$  führen. Erst dann weisen die Konzentrationsprofile weniger stark ausgeprägte Spitzen auf, wie anhand der Profile mit den längsten Glühzeiten bei 620 °C und 600 °C zu erkennen ist (siehe Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10).

Der Einfluß der Glühtemperatur sei exemplarisch anhand derjenigen Schichten aufgezeigt, für die ein Absinken der maximalen Aluminiumkonzentration auf  $x_{\text{Al}} \approx 0,5$  gemessen wird. Dieser Wert wird für die höchste Glühtemperatur von 680 °C bereits nach 10 Minuten gemessen, bei 640 °C nach 45 Minuten. Bei der wiederum um 40 °C geringeren Glühtemperatur von 600 °C führt erst eine Glühzeit von 240 Minuten zum Absinken der maximalen Konzentration auf  $x_{\text{Al}} \approx 0,5$ .

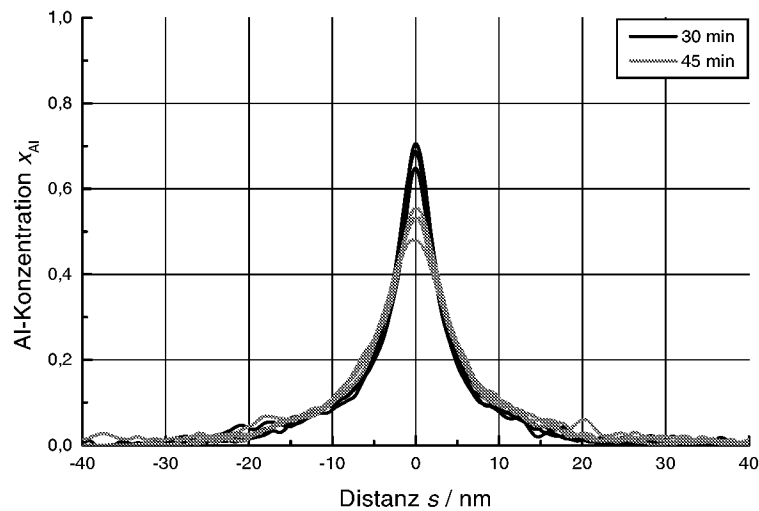
Bei einer Verdoppelung der Glühzeit überstreichen die Maxima der Konzentrationsprofile einen Großteil des Wertebereichs der Aluminiumkonzentrationen, wie die Experimente bei 620 °C beispielhaft zeigen (Abbildung 5.9). Hier reduziert sich der Wert in der Konzentrationsspitze von  $x_{\text{Al}} = 0,9$  auf weniger als die Hälfte, wenn die Glühzeit von 60 Minuten auf 120 Minuten ausgedehnt wird.



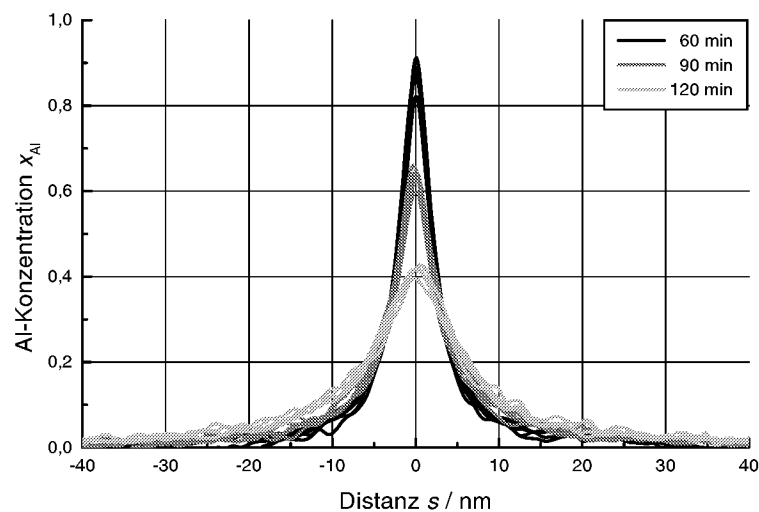
**Abbildung 5.6:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **680 °C, 10 Minuten, antimonreiche Bedingungen.**



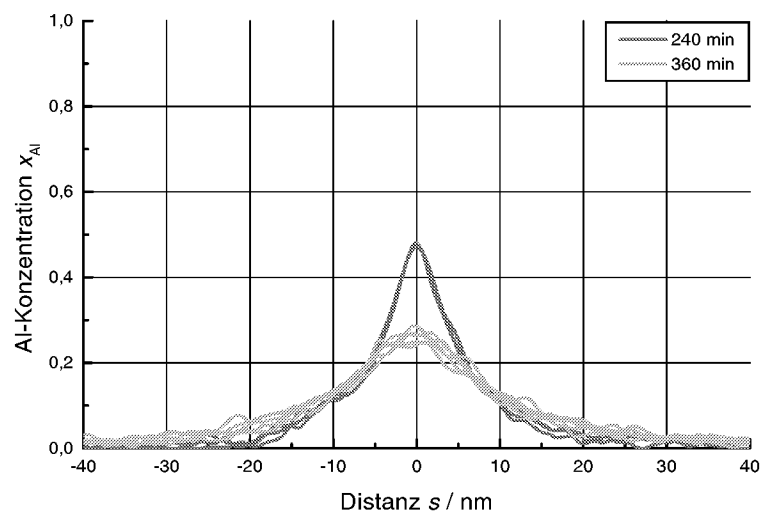
**Abbildung 5.7:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **660 °C, 15 und 22 Minuten, antimonreiche Bedingungen.**



**Abbildung 5.8:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 640 °C, 30 und 45 Minuten, antimonreiche Bedingungen.



**Abbildung 5.9:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: 620 °C, 60, 90 und 120 Minuten, antimonreiche Bedingungen.



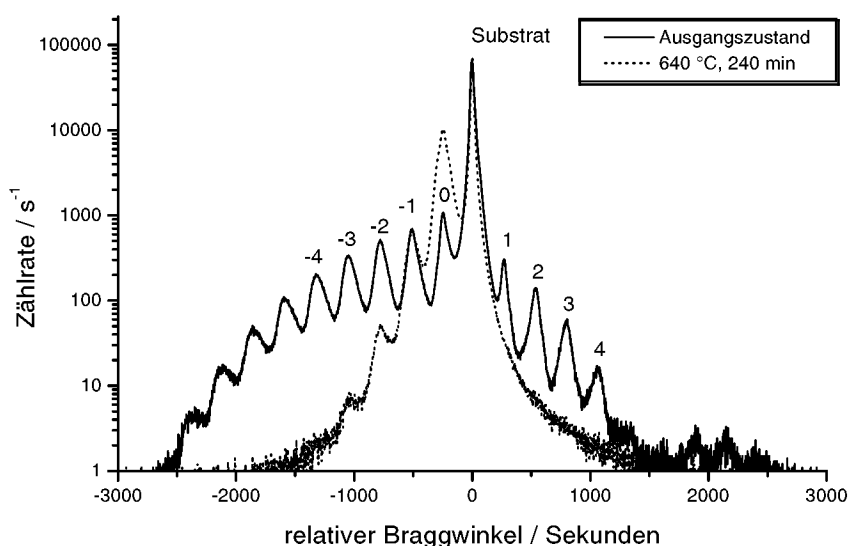
**Abbildung 5.10:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **600 °C, 240 und 360 Minuten, antimonreiche Bedingungen.**

## 5.3 Galliumreiche Diffusionsbedingungen

Die Diffusionsexperimente unter galliumreichen Bedingungen umfassen einen Temperaturbereich von 600 °C bis 700 °C sowie Glühzeiten von 10 Minuten für die höchste Temperatur bis 360 Minuten für die tiefste Temperatur (siehe Tabelle 3.2 auf Seite 24).

Wie unter antimonreichen Bedingungen ist die Kristallqualität nach den Diffusionsexperimenten unverändert. Diese Beobachtungen werden durch Messungen mit Röntgendiffraktometrie an Probe DIFF-GA-XRD bestätigt, deren Ergebnisse in Abbildung 5.11 exemplarisch für das Ausgangsmaterial und für das Material nach einer Glühung von 240 Minuten bei 640 °C dargestellt sind. An den Überstruktureflexen, die die periodische Anordnung der Überstrukturebenen im Realraum widerspiegeln (vgl. Kapitel 3.3), ist für die diffundierte Probe eine Dämpfung der Röntgenintensität abzulesen. Sie ist auf die Verbreiterung der AlSb-Schichten zu  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten mit geringerem maximalen Aluminiumgehalt zurückzuführen (siehe z.B. Eltoukhy und Greene 1979). Aus der konstanten Winkeldifferenz zwischen dem Substratsignal und dem Reflex nullter Ordnung der Überstruktur folgt, daß die Abstände der aluminiumhaltigen Schichten in der Überstruktur nach Diffusion unverändert sind.

In den Abbildungen 5.13 bis 5.18 auf den Seiten 93 bis 95 sind die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile der einzelnen AlSb-Schichten nach den Glühungen dargestellt. Die



**Abbildung 5.11:** Röntgendiffraktogramm (004-Reflex) von Probe DIFF-GA-XRD, Ausgangszustand und nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **640 °C, 240 Minuten, galliumreiche Bedingungen**. Die Ziffern geben die Ordnung des jeweiligen Überstruktureflexes an.

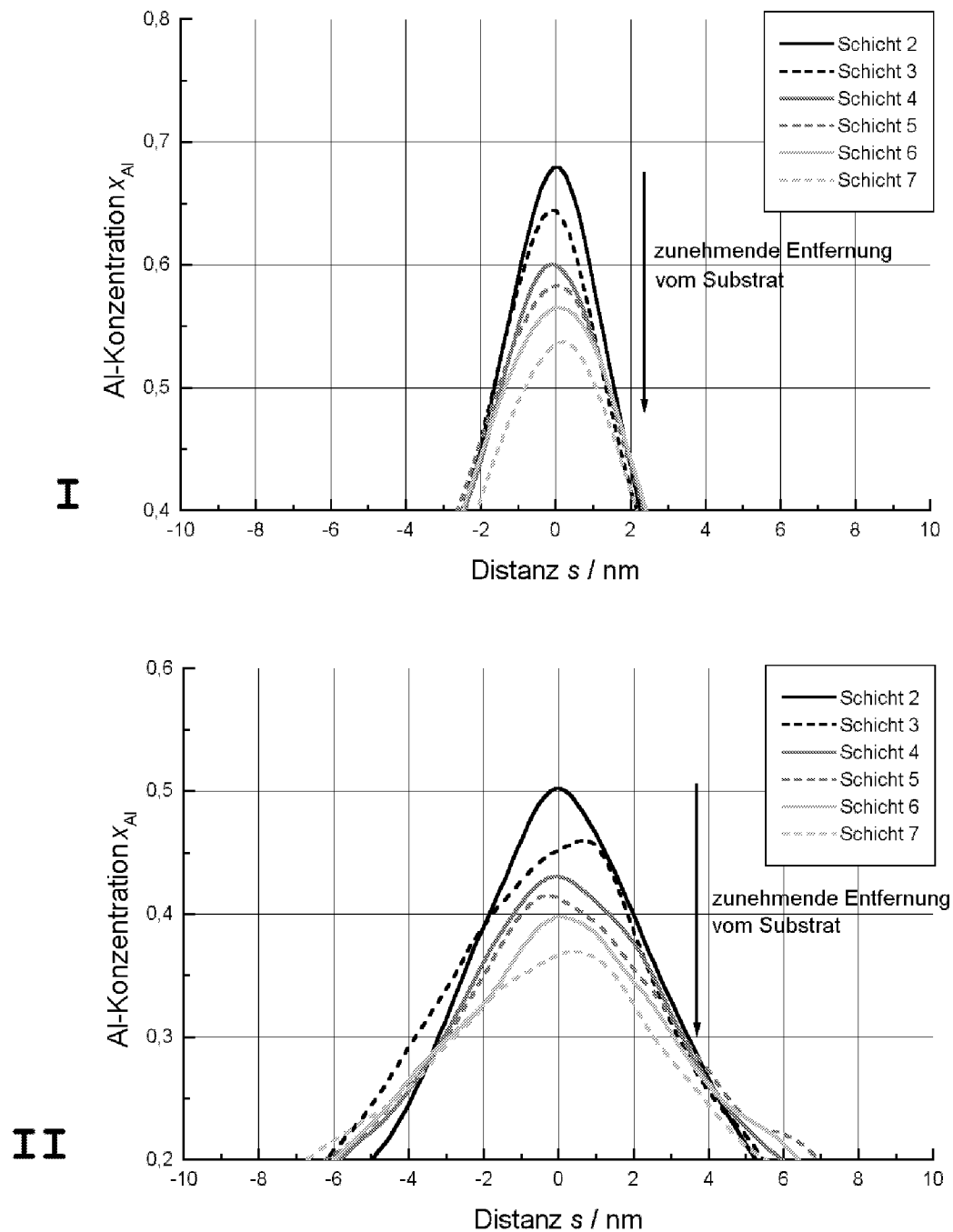
charakteristischen Veränderungen der Profile lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Schichten der Überstruktur festzustellen. Ausnahmen bilden jedoch diejenigen Konzentrationsprofile, die bei den mittleren Glühzeiten der Experimente bei 660 °C und 640 °C gemessen werden. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird dies näher erläutert.
- Die Konzentrationsprofile weisen deutliche Konzentrationsspitzen und große Konzentrationsgradienten in den aluminiumreichen Bereichen auf.
- Es werden lange Ausläufer der Konzentrationsprofile bei kleinen Aluminiumkonzentrationen gemessen.

Bei Glühtemperaturen nahe dem Schmelzpunkt von GaSb (712 °C) ist bereits nach etwa 10 Minuten ein Absinken der Konzentrationsspitze auf einen Wert von ungefähr  $x_{\text{Al}} = 0,5$  festzustellen. Bei der geringeren Temperatur von 640 °C wird dieser Zustand nach etwa 90 Minuten erreicht. Für 600 °C beträgt die entsprechende Glühzeit 360 Minuten.

Wird die Glühzeit verdoppelt, so reduziert sich bei mittleren Temperaturen die Konzentrationsspitze einer aluminiumhaltigen Schicht auf weniger als die Hälfte. So beträgt die maximale Konzentration bei der Glühtemperatur von 640 °C nach 60 Minuten  $x_{\text{Al}} = 0,7$  und liegt nach 120 Minuten bei  $x_{\text{Al}} = 0,3$ .

Während bei der Mehrzahl der Diffusionsexperimente für eine gegebene Glühzeit und Glühtemperatur keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Schichten erkennbar sind, weisen die Profile nach den Glühungen bei 660 °C und 640 °C ein davon abweichendes Verhalten auf: Bei den mittleren Glühzeiten von 30 Minuten bzw. 90 Minuten ergibt sich eine systematische Abhängigkeit der maximalen Aluminiumkonzentration von der Schichtposition innerhalb der Überstruktur. Aus Abbildung 5.12, in der Ausschnitte der betreffenden Konzentrationsprofile dargestellt sind, geht hervor, daß in beiden Fällen für die oberflächennahen Schichten ein stärkeres Absinken der maximalen Konzentration festzustellen ist als für die substratnahen Schichten. Für das Experiment bei 660 °C (Teilbild I) ergibt sich eine Konzentrationsspitze der substratnahen Schicht 2 mit einem Wert von  $x_{\text{Al}} = 0,68$ . Alle weiteren Schichten weisen in der Reihenfolge ihrer Lage sukzessiv geringere Werte auf, und für die oberflächennächste Schicht 7 wird schließlich eine Aluminiumkonzentration von  $x_{\text{Al}} = 0,53$  gemessen. Ein Vergleich mit der Meßunsicherheit zeigt, daß die Differenz der Konzentrationsspitzen von 15 at-% knapp außerhalb der Grenzen der Meßunsicherheit liegt. Auch im Falle des Experiments bei 640 °C (Teilbild II) weist die substratnahe Schicht 2 wiederum den höchsten Wert der Konzentrationsspitzen auf, der hier  $x_{\text{Al}} = 0,5$  beträgt. Auch unter diesen experimentellen Bedingungen wird mit größerem Abstand vom Substrat systematisch ein stärkeres Absinken der maximalen Aluminiumkonzentration gemessen. Die oberflächennächste Schicht 7 weist schließlich in ihrer Konzentrationsspitze eine Aluminiumkonzentration von  $x_{\text{Al}} = 0,37$  auf. Die Differenz von 13 at-% liegt ebenfalls knapp außerhalb der Grenzen der Meßunsicherheit.



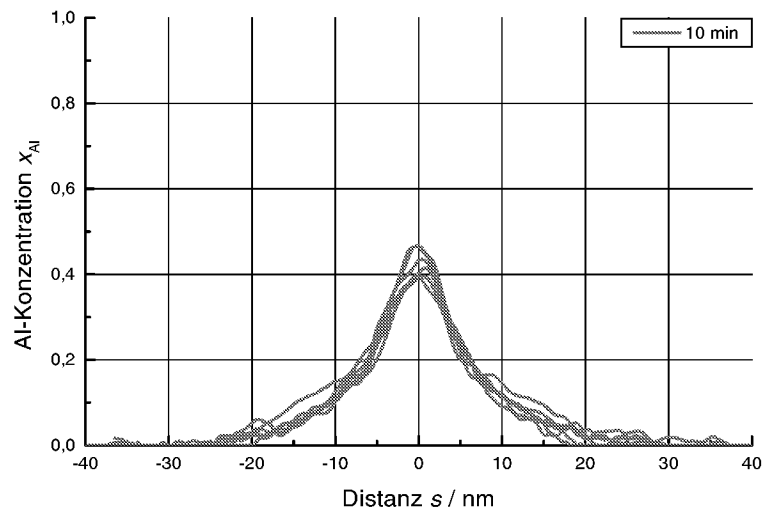
**Abbildung 5.12:** Ausschnitt aus den experimentell bestimmten Konzentrationsprofilen der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **660 °C, 30 Minuten** (Teilbild I) bzw. **640 °C, 90 Minuten** (Teilbild II), jeweils **galliumreiche Bedingungen**.

Die experimentellen Ergebnisse unter den anderen Diffusionsbedingungen zeigen *keinen* signifikanten und derart systematischen Zusammenhang zwischen der maximalen Aluminiumkonzentration und der Lage der Schicht in der Überstruktur. Vielmehr streuen die Werte der Konzentrationsspitzen bei der überwiegenden Mehrzahl der Messungen unsystematisch innerhalb eines Konzentrationsbereichs. Dieser beträgt typischerweise 8 at-% und hat damit nur etwa die Hälfte der Ausdehnung derjenigen Bereiche, innerhalb derer die beschriebenen systematischen Unterschiede auftreten.

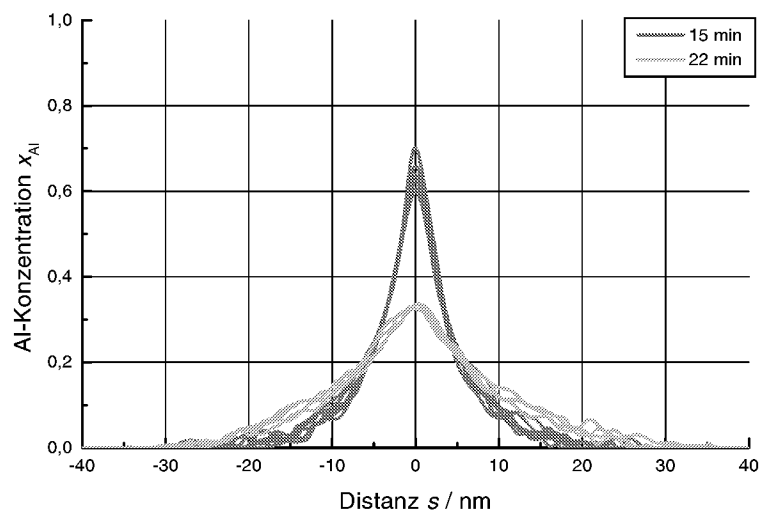
Nach den jeweils längsten Glühzeiten der Experimente bei 660 °C und 640 °C (Abbildungen 5.15 und 5.16), also nach einem Absinken der maximalen Konzentration auf unter  $x_{\text{Al}} = 0,3$  und nach den Glühzeiten mit der beobachteten Systematik der maximalen Aluminiumkonzentration, liegen die Meßwerte der Konzentrationsspitzen ebenfalls innerhalb von etwa 8 at-%. Sie befinden sich damit innerhalb der Grenzen der Meßunsicherheit. Eine Systematik der experimentellen Ergebnisse deutet sich mit Einschränkung aber auch in diesen Fällen an, da erneut substratnahe Schichten eine höhere maximale Aluminiumkonzentration aufweisen als oberflächennahe Schichten. Die Systematik ist jedoch nur für die *Parameterprofile* als signifikant zu bezeichnen, die das *Maß* für die Aluminiumkonzentration darstellen. Für diese Profile beträgt die Meßunsicherheit umgerechnet auf eine Aluminiumkonzentration etwa  $\pm 4$  at-% (vgl. Kapitel 4.5.4). Obwohl das Maß für die Aluminiumkonzentration in dem betrachteten Konzentrationsbereich in guter Näherung proportional zur Konzentration selbst ist, können diese Unterschiede in der Deutung einer Aluminiumkonzentration im strengen Sinne nicht als signifikant bezeichnet werden.

Die experimentellen Befunde lassen sich also wie folgt zusammenfassen:

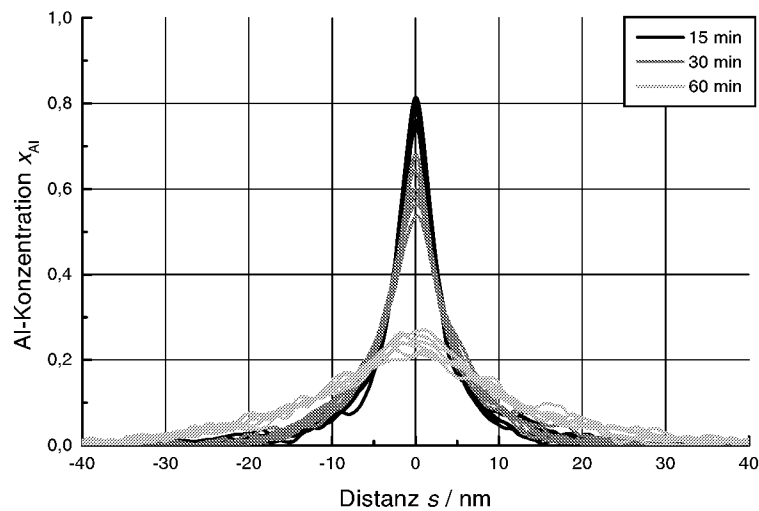
- Bei mittleren Glühtemperaturen und mittleren Glühzeiten wird an den gemessenen Konzentrationsprofilen ein *systematisch stärkeres Absinken* der maximalen Aluminiumkonzentration mit zunehmender Entfernung vom Substrat beobachtet sowie eine damit einhergehende Profilverbreiterung. Der Effekt ist etwas größer als die Meßunsicherheit und damit signifikant.
- Bei denselben Glühtemperaturen sind nach längerer Glühzeit ebenfalls flachere Konzentrationsprofile in Oberflächennähe zu erkennen, nicht jedoch für sämtliche Schichten systematisch. Signifikanz kann nur bei Betrachtung der Parameterprofile konstatiert werden, nicht bei Betrachtung der daraus berechneten Konzentrationsprofile.
- Unter allen anderen Bedingungen von Glühtemperatur und Glühzeit streuen die Werte der maximalen Aluminiumkonzentration unsystematisch und innerhalb eines kleinen Wertebereichs.



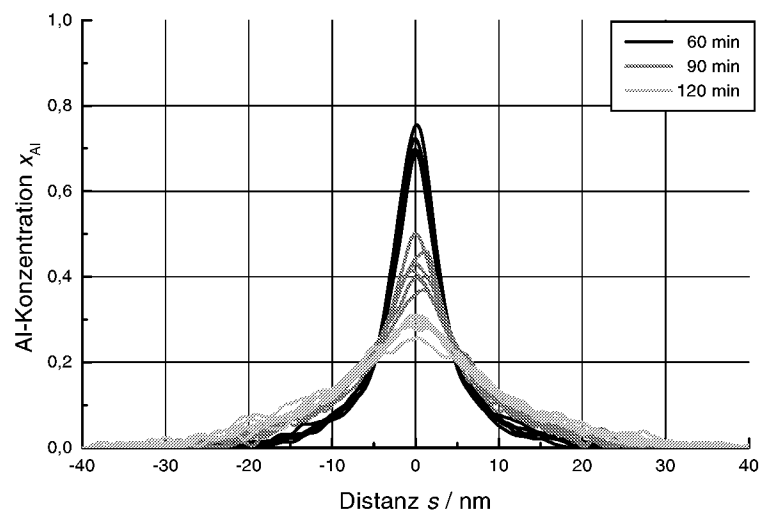
**Abbildung 5.13:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $Al_xGa_{1-x}Sb$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **700 °C, 10 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**



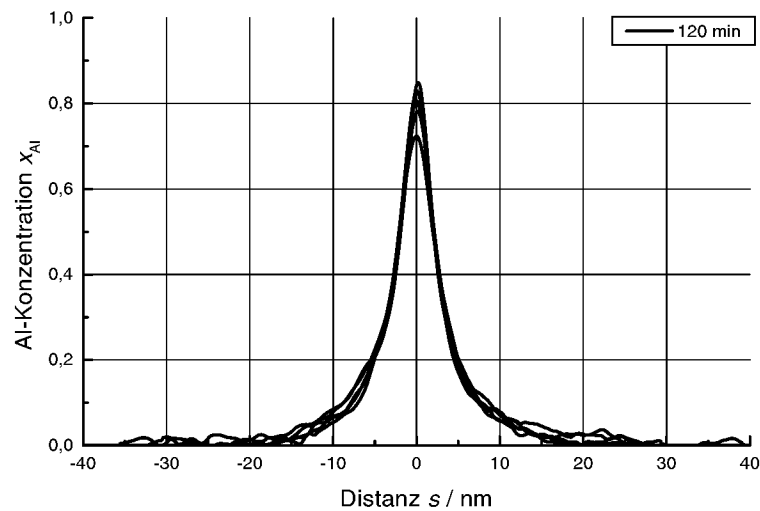
**Abbildung 5.14:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $Al_xGa_{1-x}Sb$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **680 °C, 15 und 22 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**



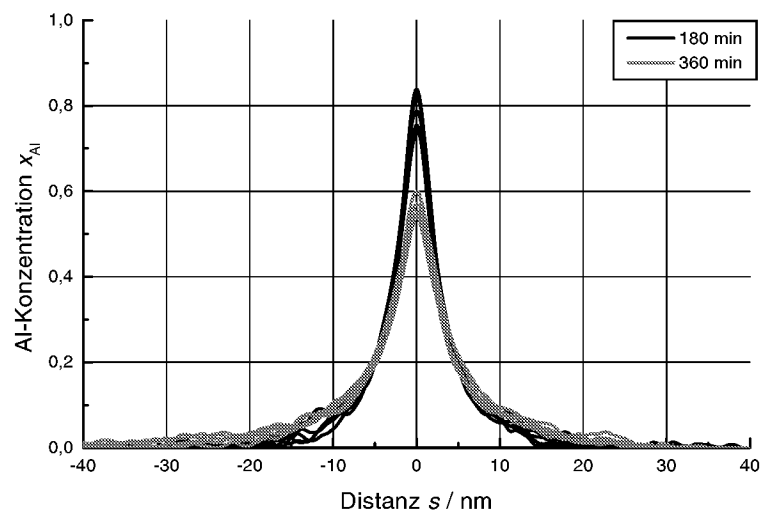
**Abbildung 5.15:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $Al_xGa_{1-x}Sb$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **660 °C, 15, 30 und 60 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**



**Abbildung 5.16:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $Al_xGa_{1-x}Sb$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **640 °C, 60, 90 und 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**



**Abbildung 5.17:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $Al_xGa_{1-x}Sb$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **620 °C, 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**



**Abbildung 5.18:** Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile der  $Al_xGa_{1-x}Sb$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Diffusionsglühung. Diffusionsbedingungen: **600 °C, 180 und 360 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**

## 5.4 Vergleich der Diffusionsbedingungen

**Gemeinsamkeiten** Die *Form* der Konzentrationsprofile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten nach den Glühungen ist einheitlich. Ein typisches Konzentrationsprofil weist steile Konzentrationsgradienten, eine ausgeprägte Konzentrationsspitze im Zentrum der aluminiumreichen Schicht und lange Ausläufer auf. Die Kristallqualität ist nach den Glühungen unverändert gegenüber dem Ausgangsmaterial. Dies gilt für den gesamten Bereich der Überstruktur einschließlich der oberflächennahen Bereiche.

**Unterschiede** Die *Geschwindigkeit*, mit der ein Absinken der maximalen Konzentration und eine Verbreiterung der Konzentrationsprofile erfolgt, ist der erste wesentliche Unterschied in der Auswirkung der Diffusionsbedingungen: Unter galliumreichen Bedingungen läuft die Verbreiterung *langsamer* ab als unter antimonreichen Bedingungen. In guter Näherung führt eine Glühung unter galliumreichen Bedingungen effektiv zu ähnlichen experimentellen Ergebnissen wie eine Glühung unter antimonreichen Bedingungen bei einer um 20 °C niedrigeren Glühtemperatur. Dies zeigt sich im gesamten Bereich der eingesetzten Glühtemperaturen. So ist ein Absinken der Konzentrationsspitze auf etwa  $x_{\text{Al}} = 0,7$  nach 15 Minuten Glühung unter antimonreichen Bedingungen bereits bei 660 °C zu verzeichnen (Abbildung 5.7, Seite 86), während dazu unter galliumreichen Bedingungen eine Glühtemperatur von 680 °C erforderlich ist (Abbildung 5.14, Seite 93). Derselbe Sachverhalt äußert sich bei gegebener Glühtemperatur in unterschiedlichen Glühzeiten. Ein Beispiel ist die Glühung bei 620 °C, die unter antimonreichen Bedingungen schon nach 60 Minuten zu einem Absinken der maximalen Konzentration auf  $x_{\text{Al}} = 0,8$  Aluminium führt (Abbildung 5.9, Seite 87), unter galliumreichen Bedingungen hingegen erst nach der doppelten Glühzeit von 120 Minuten (Abbildung 5.17, Seite 95). Der Unterschied ist noch deutlicher als dieser Vergleich aufzuzeigen vermag, da die AlSb-Schichten im Ausgangsmaterial für die Diffusionsexperimente unter galliumreichen Bedingungen eine geringere Dicke aufweisen als im Ausgangsmaterial für die Experimente unter antimonreichen Bedingungen.

Die *Streuung* der Konzentrationsprofile einzelner Schichten ist unter galliumreichen Bedingungen allgemein etwas *größer* als unter antimonreichen Bedingungen. Auch dies steht im Kontrast zu den Eigenschaften des Ausgangsmaterials, da sich die Schichten von Probe DIFF-GA weniger stark voneinander unterscheiden als von Probe DIFF-SB. Der unter galliumreichen Bedingungen gefundene *systematische Zusammenhang* zwischen der Verbreiterung einer Schicht und ihrer Lage in der Heterostruktur wird unter antimonreichen Bedingungen nicht gemessen.

Die genannten Unterschiede werden in den folgenden Kapiteln 6 und 7 quantifiziert und in Bezug auf ihre möglichen atomistischen Ursachen diskutiert.

# Kapitel 6

## Quantitative Beschreibung der Interdiffusion

In diesem Kapitel steht die quantitative Beschreibung der in Kapitel 5 beschriebenen experimentellen Befunde im Sinne der Diffusionsgeschwindigkeit im Vordergrund. Die Beschreibung wird in drei Schwerpunkten durchgeführt. Zunächst wird kurz eine qualitative Deutung der Befunde gegeben. In einem zweiten Schritt wird die Interdiffusion quantitativ erfaßt, indem berechnete Konzentrationsprofile an die experimentell gewonnenen angepaßt werden. Dazu wird die Diffusion durch einen effektiven, konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten beschrieben.

### 6.1 Deutung der Konzentrationsprofile

Aus der Analyse der experimentellen Ergebnisse lassen sich bereits wichtige qualitative Schlüsse ziehen. Eine Interpretation der Konzentrationsprofile erfolgt dazu im Sinne der Interdiffusion, indem die Veränderung eines Konzentrationsprofils als das unmittelbare Ergebnis der Interdiffusion von Aluminium und Gallium gewertet wird. Im einzelnen ist für den untersuchten Bereich von Glühtemperaturen und Glühzeiten festzuhalten:

- den Gesamteffekt der Interdiffusion betreffend:
  - Interdiffusion ist unter antimonreichen Bedingungen signifikant schneller als unter galliumreichen Bedingungen.
- die Beiträge der beiden Spezies Aluminium und Gallium betreffend:
  - Diffusion von Aluminium im  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristall mit geringer Aluminiumkonzentration ist vergleichsweise schnell, da lange Ausläufer der Konzentrationsprofile beobachtet werden.

- Diffusion von Gallium im  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristall mit großer Aluminiumkonzentration ist vergleichsweise langsam, da steile Konzentrationsprofile in aluminiumreichen Bereichen beobachtet werden.
- die lokalen Diffusionsbedingungen in der Überstruktur betreffend:
  - Unter antimonreichen Bedingungen findet Interdiffusion in der gesamten Überstruktur unter gleichen Bedingungen statt, da bei einer gegebenen Glühzeit keine Unterschiede im Diffusionsgeschehen am Ort der einzelnen Schichten festzustellen sind.
  - Unter galliumreichen Bedingungen gilt dies grundsätzlich ebenso. Allerdings gibt es Ausnahmen. Der bei einigen der Diffusionsexperimente auftretende systematische Zusammenhang zwischen den Konzentrationsprofilen und der Schichtposition belegt eine ortsabhängige Geschwindigkeit der Interdiffusion. Daraus läßt sich auf entsprechend systematisch lokal variierende Diffusionsbedingungen schließen.

## 6.2 Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten

### 6.2.1 Mathematischer Ansatz

Die aus der Form der Konzentrationsprofile abzulesenden ungleichen Beiträge von Aluminium und Gallium zur Interdiffusion weisen auf einen konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten hin. Für eine quantitative Beschreibung der Interdiffusion wird daher die zweite Darken-Gleichung zugrundegelegt (Gleichung 2.10, Seite 7). Mit den konzentrationsabhängigen individuellen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_{\text{Ga}}(x_{\text{Al}})$  von Gallium bzw.  $\tilde{D}_{\text{Al}}(x_{\text{Al}})$  von Aluminium im  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristall gilt:

$$\tilde{D}(x_{\text{Al}}) = \left[ x_{\text{Al}} \tilde{D}_{\text{Ga}}(x_{\text{Al}}) + (1 - x_{\text{Al}}) \tilde{D}_{\text{Al}}(x_{\text{Al}}) \right] \quad (6.1)$$

Für das zweite Ficksche Gesetz (Gleichung 2.6, Seite 6) gilt damit:

$$\frac{\partial x_{\text{Al}}}{\partial t_{\text{G}}} = \frac{\partial}{\partial s} \left( \tilde{D}(x_{\text{Al}}) \frac{\partial x_{\text{Al}}}{\partial s} \right) \quad (6.2)$$

Für die Bestimmung von  $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$  wird unter diesen Voraussetzungen wie folgt verfahren:

- Zur Lösung der partiellen Differentialgleichung 6.2 wird ein Algorithmus nach Jüngling et al. (1985) verwendet. Die Lösung wird im folgenden als *Simulation* bezeichnet.

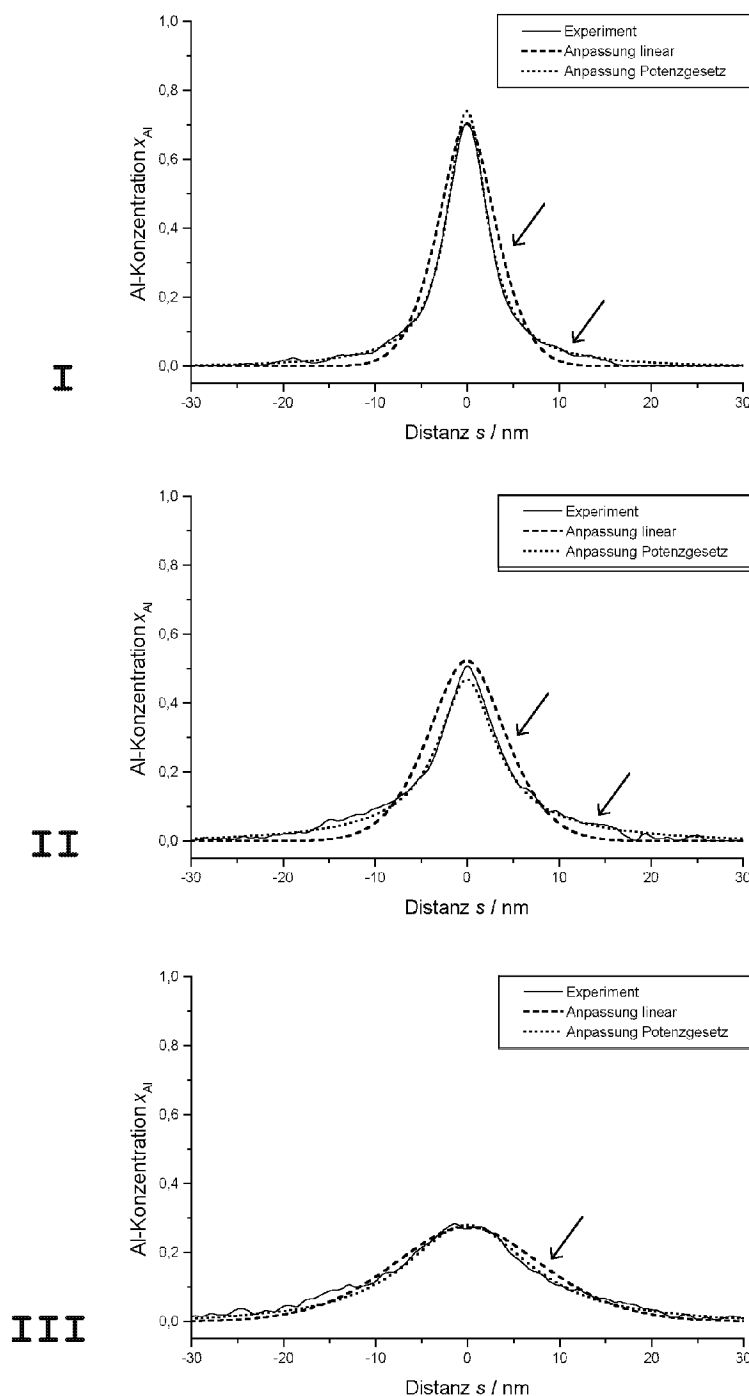
- Ausgangspunkt der Simulation sind die experimentell ermittelten Konzentrationsprofile des Ausgangsmaterials.
- Die simulierten Profile werden durch Variation von  $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$  angepaßt an die experimentell ermittelten Konzentrationsprofile der Proben nach Diffusionsglühung.
- Die Güte der Anpassung wird in einem iterativen Verfahren durch die Methode der kleinsten Quadrate bewertet. Das Verfahren basiert auf einer Arbeit von Ouwerling (1989).

Da die gemessenen Konzentrationsprofile das *gemeinsame* Diffusionsgeschehen widerspiegeln, ist eine getrennte Bestimmung der individuellen Diffusionskoeffizienten *nicht* möglich. Auch der thermodynamische Faktor  $\Phi$  und der Leerstellenwind-Faktor (Kapitel 2.1) werden integrale Bestandteile des ermittelten Verlaufs von  $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$  sein, der daher im folgenden als effektiver Interdiffusionskoeffizient zu verstehen ist.

Die Simulation bedarf zunächst einer Annahme für den funktionalen Zusammenhang zwischen  $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$  und  $x_{\text{Al}}$ . Dieser braucht sich nicht durch unmittelbare physikalische Bedeutung auszuzeichnen. Sie kommt ihm jedoch insofern zu, als übereinstimmende simulierte und experimentelle Konzentrationsprofile Indikator für eine gute Tauglichkeit des gewählten funktionalen Zusammenhangs sind, das gemessene Diffusionsgeschehen wiederzugeben.

Wird als ein erster Ansatz ein *linearer* Zusammenhang zwischen  $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$  und  $x_{\text{Al}}$  angenommen ( $\tilde{D}_{\text{Ga}}$  und  $\tilde{D}_{\text{Al}}$  in Gleichung 6.1 unabhängig von  $x_{\text{Al}}$ ), die denkbar einfachste funktionale Beziehung für einen konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten, ergeben sich die in Abbildung 6.1 dargestellten Resultate. Darin sind drei unter der Annahme eines mit steigender Aluminiumkonzentration linear fallenden Interdiffusionskoeffizienten berechnete Konzentrationsprofile (gestrichelte Linien) den experimentellen (durchgezogene Linien) gegenübergestellt. Zwischen simulierten und experimentellen Profilen gibt es eine klare Diskrepanz. Wird die Anpassung auf eine gute Übereinstimmung am Ort der maximalen Aluminiumkonzentration optimiert, so ergeben sich insbesondere Unterschiede an den in der Auftragung durch Pfeile hervorgehobenen Abschnitten der Konzentrationsprofile. Die Unterschiede sind groß für Profile mit hohen Aluminiumkonzentrationen (Teilbilder **I** und **II**), jedoch deutlich geringer bei niedrigen Aluminiumkonzentrationen (Teilbild **III**). Das Diffusionsgeschehen wird damit insgesamt nicht befriedigend beschrieben. Es folgt:

- Die Annahme eines mit steigender Aluminiumkonzentration im Mischkristall abnehmenden Interdiffusionskoeffizienten ist in erster Näherung richtig.
- Ist der Bereich zu betrachtender Aluminiumkonzentration auf kleine Werte beschränkt, so ist Linearität näherungsweise gültig.
- Erstreckt sich die Anpassung auch gleichzeitig auf eine größere Aluminiumkonzentration im Mischkristall, so treten Abweichungen auf. Insbesondere werden die Ausläufer der Konzentrationsprofile nicht hinreichend berücksichtigt und die Abnahme des Interdiffusionskoeffizienten im aluminiumarmen Mischkristall unterbewertet.



**Abbildung 6.1:** Typische Abweichung zwischen simulierten Konzentrationsprofilen bei angenommener Linearität zwischen  $\tilde{D}(x_{Al})$  und  $x_{Al}$  (gestrichelte Linie) und experimentellen Konzentrationsprofilen (durchgezogene Linie) sowie verbesserte Anpassung durch Ansatz mit Potenzgesetz (gepunktete Linie). Anpassung jeweils optimiert auf gute Übereinstimmung bei der maximalen Aluminiumkonzentration. Größte Abweichungen bei angenommener Linearität durch Pfeile markiert. Teilbild I, II und, III: Profile mit hoher, mittlerer und niedriger Aluminiumkonzentration nach Glühung unter galliumreichen Bedingungen.

Der gegenüber der Linearität stärkeren Abnahme des Interdiffusionskoeffizienten bei kleiner und mittlerer Aluminiumkonzentration im  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristall kann durch einen Ansatz mit einem *Potenzgesetz* für den funktionalen Zusammenhang Rechnung getragen werden gemäß

$$\tilde{D}(x_{\text{Al}}) = \frac{1}{\alpha x_{\text{Al}}^\gamma + \beta}. \quad (6.3)$$

Dabei sind  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  die Parameter der Funktion. Aus der Bedingung  $\tilde{D}(x_{\text{Al}} = 0) = D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$ , also für den Fremddiffusionskoeffizienten von Aluminium in reinem GaSb, folgt:

$$\beta = \frac{1}{D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}} \quad (6.4)$$

Aus der Bedingung  $\tilde{D}(x_{\text{Al}} = 1) = D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}$ , also für den Fremddiffusionskoeffizienten von Gallium in reinem AlSb, folgt:

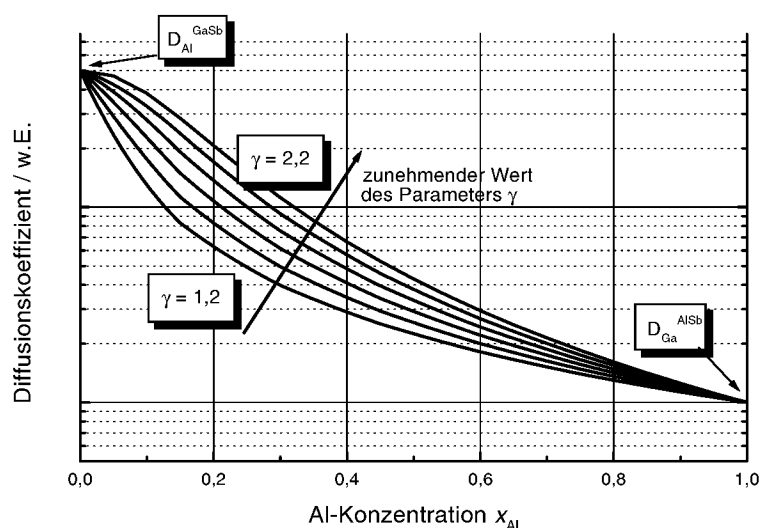
$$\alpha = \frac{1}{D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}} - \frac{1}{D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}} \quad (6.5)$$

Für den effektiven Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$  ergibt sich damit:

$$\tilde{D}(x_{\text{Al}}) = \frac{D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}}{\left[ \frac{D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}}{D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}} - 1 \right] x_{\text{Al}}^\gamma + 1} \quad (6.6)$$

Der Parameter  $\gamma$  bestimmt den Verlauf von  $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$  mit der Aluminiumkonzentration, wie in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt ist. Die Fremddiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$  und  $D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}$  sind in der Auftragung durch die Achsenabschnitte von  $\tilde{D}(x_{\text{Al}})$  gegeben. Mit zunehmendem Wert des Parameters  $\gamma$  wird die Abnahme des Interdiffusionskoeffizienten bei kleinen Aluminiumkonzentrationen geringer. In den Anpassungen nimmt der Parameter  $\gamma$  Werte zwischen 1,5 und 1,9 an.

Der in Gleichung 6.6 beschriebene funktionale Zusammenhang ist, wie aus Abbildung 6.1 hervorgeht (gepunktete Linien), geeignet für eine Anpassung der simulierten Konzentrationsprofile an die experimentellen Profile. Sowohl für Konzentrationsprofile mit hohem maximalen Aluminiumgehalt (Teilbilder **I** und **II**) als auch für Profile mit kleineren Konzentrationsspitzen (Teibild **III**) ist gute Übereinstimmung mit den experimentellen Profilen über den gesamten Verlauf bis hin zu den Ausläufern festzustellen. Ein anhand von Gleichung 6.6 ermittelter Interdiffusionskoeffizient kann daher das beobachtete Diffusionsgeschehen quantitativ beschreiben.



**Abbildung 6.2:** Grundsätzlicher Verlauf des effektiven Interdiffusionskoeffizienten  $\hat{D}(x_{\text{Al}})$  als Funktion der Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  für den verwendeten funktionalen Zusammenhang mit einem Potenzgesetz nach Gleichung 6.6.

Für alle durchgeführten Anpassungen gilt damit jeweils folgendes Verfahren:

- Als Anfangsbedingung der Simulation wird das für die Überstruktur repräsentative mittlere Konzentrationsprofil des Ausgangsmaterials verwendet (vgl. Kapitel 5.1).
- Zur Anpassung wird das aus den Schichten 2 bis 7 der Überstruktur gebildete mittlere Konzentrationsprofil einer  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schicht nach Glühung herangezogen.
- Die Anpassung erfolgt innerhalb eines Bereichs von 80 nm lateraler Ausdehnung mit dem Schwerpunkt der aluminiumreichen Schicht im Zentrum. Es werden formal spiegelnde Randbedingungen an den Grenzen dieses Bereichs angesetzt, so daß dem simulierten Profil an den Grenzen eine Aluminiumkonzentration ungleich 0 at-% zugewiesen werden kann.
- Die Güte der Anpassung wird durch Bewertung des simulierten Profils für Konzentrationen größer als 10 at-% ermittelt, um den Einfluß der bei kleinen Konzentrationen auftretenden Streuung innerhalb eines experimentell ermittelten Konzentrationsprofils zu begrenzen.

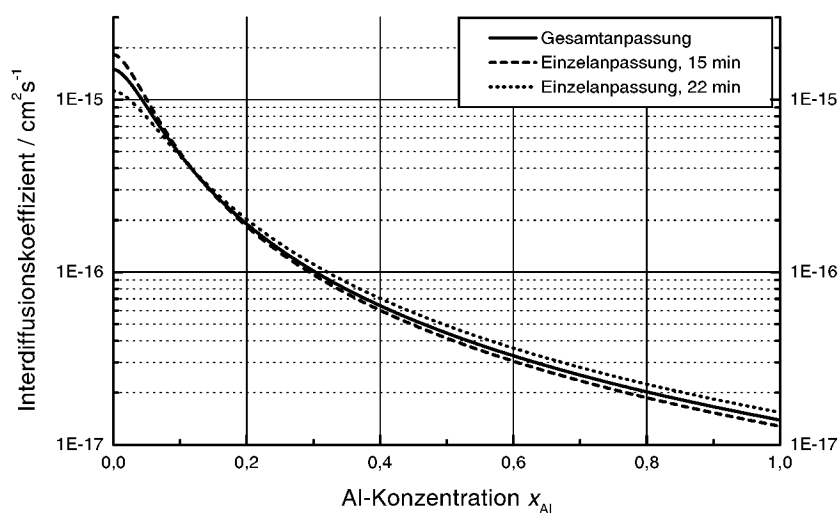
### 6.2.2 Interdiffusion unter antimonreichen Bedingungen

Die an die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile angepaßten simulierten Profile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB nach Glühung unter antimonreichen Bedingungen sind in Anhang E aufgeführt.

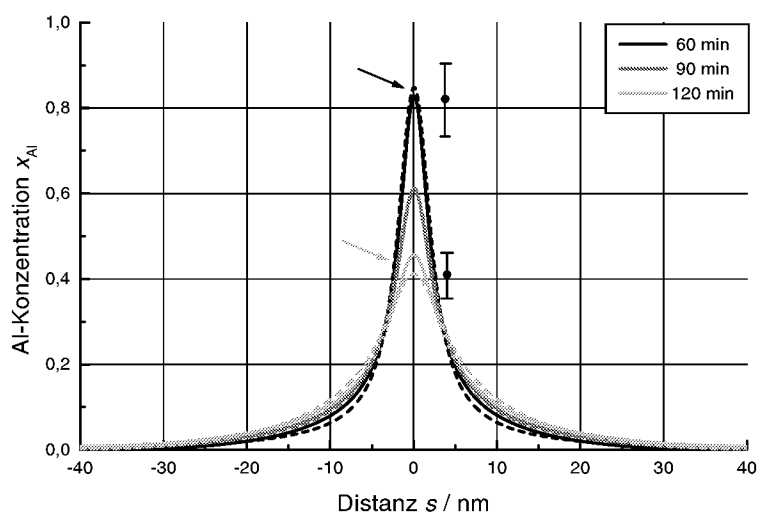
Im Fall der Glühtemperatur von 680 °C, der nur eine einzelne Glühzeit zugeordnet ist, erfolgt die Anpassung des simulierten Konzentrationsprofils an das entsprechende mittlere experimentelle Profil (Einzelanpassung). Für die anderen Glühtemperaturen wird die Anpassung unter *gleichzeitiger* Berücksichtigung der zwei bzw. drei vorliegenden mittleren experimentellen Profile durchgeführt (Gesamtanpassung). Diese Vorgehensweise impliziert die Gültigkeit einer ähnlichen Schlußfolgerung aus den experimentellen Befunden, wie sie in Kapitel 6.1 bereits für die *räumlich* konstanten Diffusionsbedingungen gemacht wurden: Die Gesamtanpassung mit einem einzigen funktionalen Zusammenhang zwischen Interdiffusionskoeffizient und Aluminiumkonzentration ist nur dann gerechtfertigt, wenn im Experiment *zeitlich* konstante Diffusionsbedingungen vorliegen. Ist dies nicht der Fall, so gibt der Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten nach Gesamtanpassung ein zeitlich mittleres Diffusionsgeschehen wieder. Als Anhaltspunkt, ob die Annahme gültig ist, dient ein Vergleich zwischen dem simulierten Profil aus der Gesamtanpassung und denen der jeweiligen Einzelanpassungen, wie im folgenden ausgeführt wird.

Der Vergleich sei zunächst exemplarisch für den Fall der Glühtemperatur von 660 °C erläutert, dem zwei Glühzeiten zugeordnet sind. Die durch Gesamtanpassung simulierten Profile liegen dabei in ihrem gesamten Verlauf vollständig innerhalb des Bereichs der Meßunsicherheit, und die durch Einzelanpassung simulierten Profile unterscheiden sich davon jeweils nur gering. Die Auswirkung auf den Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten als Funktion der Aluminiumkonzentration, für den keine starken Abweichungen festzustellen sind, ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Der Verlauf für die Gesamtanpassung (durchgezogene Linie) nimmt die Funktion eines Mittelwerts aus den Einzelanpassungen an (gestrichelte bzw. gepunktete Linie). Die Abweichungen sind für weite Bereiche der Aluminiumkonzentration betragsmäßig konstant und liegen für mittlere bis hohe Aluminiumkonzentrationen bei etwa  $\pm 9\%$ . Für sehr kleine Aluminiumkonzentrationen ( $x_{\text{Al}} < 0,1$ ) sind die Abweichungen mit etwa  $\pm 22\%$  größer. Gleichzeitig ist für  $x_{\text{Al}} < 0,1$  eine Umkehrung der Abweichungen zu verzeichnen.

Für den Fall der Glühtemperatur von 620 °C ist ein ähnlicher Sachverhalt festzustellen. Da die Glühzeiten einen größeren Wertebereich überstreichen, ist zu erwarten, daß die hier auftretenden Abweichungen den unter allen gewählten experimentellen Bedingungen maximalen Effekt darstellen. Sie erlauben daher eine Abschätzung des Fehlers bei der Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten. Wie in Abbildung 6.4 dargestellt, unterscheiden sich die durch Gesamtanpassung simulierten Konzentrationsprofile (durchgezogene Linien) von den mittleren experimentellen Profilen und damit auch von den durch Einzelanpassung simulierten Profilen (gestrichelte Linien) auf folgende Weise:



**Abbildung 6.3:** Interdiffusionskoeffizient als Funktion der Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$ , Gesamtanpassung (durchgezogene Linie) und Einzelanpassungen (gestrichelte bzw. gepunktete Linie). Diffusionsbedingungen: **660 °C, 15 und 22 Minuten, antimonreiche Bedingungen.**



**Abbildung 6.4:** Simulierte Konzentrationsprofile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB, Gesamtanpassung (durchgezogene Linien) und Einzelanpassung (gestrichelte Linien). Diffusionsbedingungen: **620 °C, 60, 90 und 120 Minuten, antimonreiche Bedingungen.** Die Pfeile weisen auf Unterschiede der Anpassungen hin. Die Fehlerbalken zeigen exemplarisch die Meßunsicherheit für die Aluminiumkonzentration der experimentell bestimmten Profile.

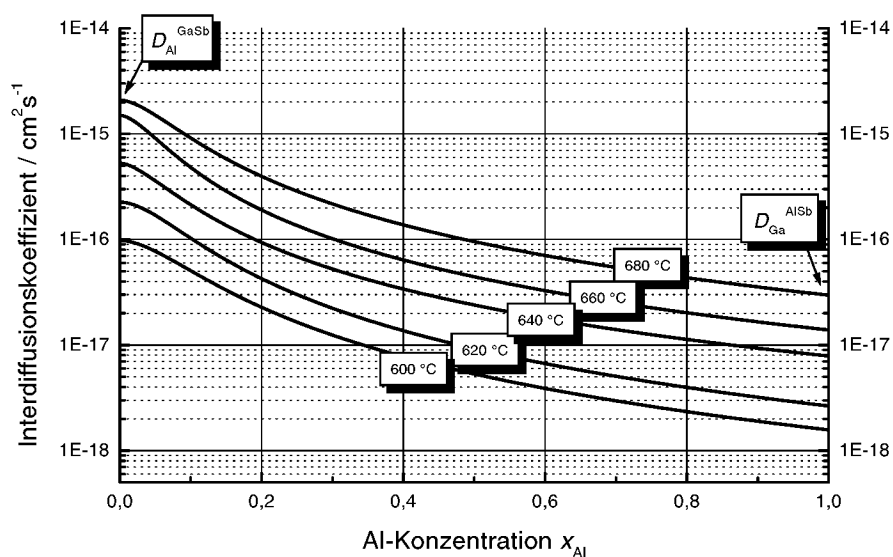
- Für die *kurze* Glühzeit ergibt die Gesamtanpassung ein stärkeres Absinken der maximalen Aluminiumkonzentration.
- Für die *lange* Glühzeit ergibt die Gesamtanpassung ein geringeres Absinken.
- Für die *mittlere* Glühzeit ist kein Unterschied festzustellen.

Unter Vernachlässigung der Meßunsicherheit der experimentell ermittelten Konzentrationsprofile ist daraus zunächst abzuleiten, daß die Interdiffusion bei kurzen Glühzeiten langsamer, bei langen Glühzeiten jedoch schneller erfolgt als im zeitlichen Mittel. Die Abweichungen der durch Gesamtanpassung simulierten Profile von den durch Einzelanpassung simulierten liegen jedoch selbst in dem hier exemplarisch betrachteten Fall mit einem großen Wertebereich der Glühzeiten innerhalb der Bereiche der Meßunsicherheit. Diese sind in Abbildung 6.4 jeweils bei den Konzentrationsspitzen eingetragen. Die Abweichungen können daher nicht als signifikant bezeichnet werden. Der durch Gesamtanpassung ermittelte Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten nimmt auch in diesem Fall in guter Näherung die Funktion eines Mittelwertes aus den Einzelanpassungen an. Daher können die aus den Einzelanpassungen resultierenden Abweichungen formal dem durch Gesamtanpassung ermittelten Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten als Meßunsicherheit zugeordnet werden. Gleichzeitig wird damit der Annahme Gültigkeit beigemessen, daß unter antimonreichen Bedingungen zeitlich konstante Diffusionsbedingungen herrschen. Im einzelnen ergibt sich aus den Daten für die Glühtemperatur von 620 °C für die Meßunsicherheit des Interdiffusionskoeffizienten unter antimonreichen Bedingungen generell:

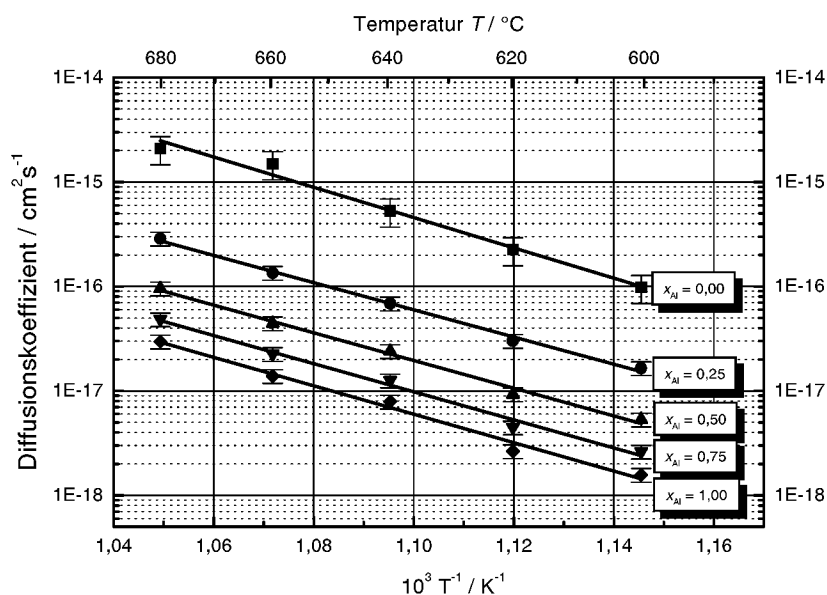
- Für  $0,2 < x_{\text{Al}} \leq 1,0$  beträgt die Meßunsicherheit  $\pm 15$  %.
- Für  $x_{\text{Al}} \leq 0,2$  beträgt sie etwa  $\pm 30$  %.

Der hohe Wert der Meßunsicherheit für kleine Aluminiumkonzentrationen resultiert aus der Anpassung an die Abschnitte der Konzentrationsprofile mit hohen Aluminiumkonzentrationen. Diese sind vorwiegend bei *kurzen* Glühzeiten ausgeprägt, bei denen das Diffusionsgeschehen noch nicht zu starken Ausläufern der Konzentrationsprofile geführt hat.

Der Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten als Funktion der Aluminiumkonzentration ist in Abbildung 6.5 dargestellt. In Abhängigkeit von Glühtemperatur und Aluminiumkonzentration ergeben sich Werte zwischen  $1,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und  $2,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Glühtemperaturen von 600 °C bis 680 °C nimmt der Verlauf dabei die gleiche Form an: Der höchste Wert ergibt sich für  $x_{\text{Al}} = 0$ , also für den Fremddiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$  von Aluminium in GaSb. Es folgt ein starkes Abfallen bis  $x_{\text{Al}} \approx 0,3$  um etwa eine Größenordnung. Der Wert nimmt weiter ab bis  $x_{\text{Al}} = 1$ , jedoch in geringerem Ausmaß und in der halblogarithmischen Darstellung nahezu linear.



**Abbildung 6.5:** Interdiffusionskoeffizient als Funktion der Aluminiumkonzentration, **antimonreiche Diffusionsbedingungen**. Dem Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten liegt für jede Glühtemperatur jeweils die Gesamtanpassung der simulierten Profile an alle experimentellen Profile zugrunde.



**Abbildung 6.6:** Diffusionskoeffizient als Funktion der inversen absoluten Temperatur, **antimonreiche Diffusionsbedingungen**.

Unabhängig von der Glühtemperatur liegt schließlich der Wert für den Fremddiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}$  um einen Faktor von etwa 70 unterhalb des Wertes von  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$ . Die Variation der Glühtemperatur um 80 °C führt für eine gegebene Aluminiumkonzentration zu Änderungen im Diffusionskoeffizienten um einen Faktor 20. So steigt der Wert von  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$  für Glühtemperaturen von 600 °C bis 680 °C von  $1,0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  auf  $2,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , der Wert von  $D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}$  von  $1,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  auf  $3,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

In Abbildung 6.6 ist die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch die Auftragung als Funktion der inversen absoluten Glühtemperatur für verschiedene Aluminiumkonzentrationen dargestellt. Aus der sich im Rahmen der Meßunsicherheit ergebenden Linearität der Auftragung für alle Aluminiumkonzentrationen folgt die Gültigkeit der Arrhenius-Gleichung gemäß

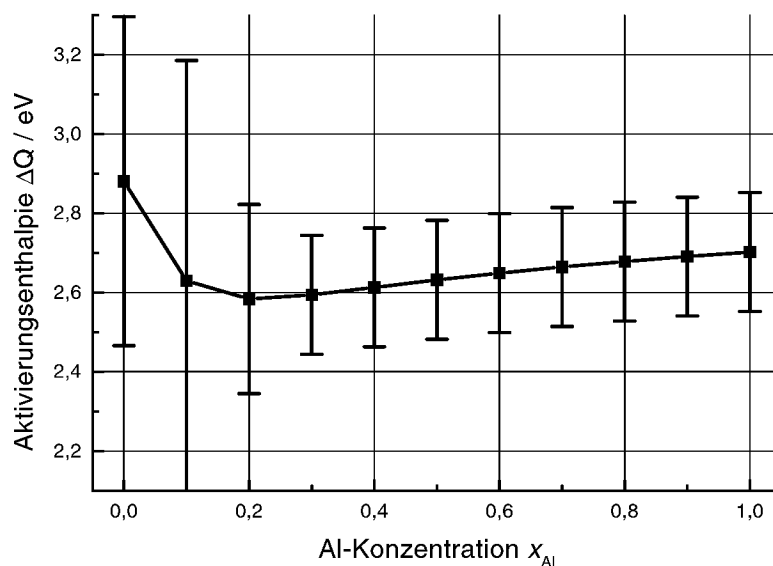
$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \exp[-\Delta Q/kT] \quad (6.7)$$

(vgl. Kapitel 2). Die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Für einen weiten Bereich von Aluminiumkonzentrationen entsprechend  $0,3 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  ergeben sich mit  $x_{\text{Al}}$  leicht steigende Werte von  $(2,59 \pm 0,15) \text{ eV}$  bis  $(2,70 \pm 0,15) \text{ eV}$ . Der den Meßwerten zugeordnete Fehler ist in diesem Konzentrationsbereich ein Mittelwert aus den Unsicherheiten der in Abbildung 6.6 dargestellten linearen Regressionen.

Die Meßwerte für  $x_{\text{Al}} \leq 0,2$ , also insbesondere für den Fremddiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$  von Aluminium in GaSb ( $x_{\text{Al}} = 0$ ), unterscheiden sich von denen der anderen Konzentrationen. Auch für sie folgt aus der Auftragung in Abbildung 6.6 Linearität innerhalb der Meßunsicherheit. Aus den oben dargestellten Gründen ist die Meßunsicherheit jedoch größer. Die den entsprechenden Werten von  $\Delta Q$  zugeordneten Fehler werden in dem Konzentrationsbereich  $0 \leq x_{\text{Al}} \leq 0,2$  aus der maximalen und minimalen Steigung der linearen Regression abgeschätzt. Die aus Abbildung 6.7 hervorgehende Änderung von  $\Delta Q$  in dem Konzentrationsbereich  $0 \leq x_{\text{Al}} \leq 0,2$  ist unter Berücksichtigung dieses Fehlers nicht signifikant.

Der zweite Parameter, der nach Gleichung 6.7 die Interdiffusion beschreibt, ist der präexponentielle Faktor  $\tilde{D}_0$ . Sein Wert sinkt für  $0,2 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  exponentiell mit  $x_{\text{Al}}$  von  $1,70 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  auf  $5,54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Da die Bestimmung von  $\tilde{D}_0$  aus den experimentellen Werten aber mit einer hohen Unsicherheit verbunden ist, wird im folgenden anstelle seiner Konzentrationsabhängigkeit stärker die in Abbildung 6.5 gezeigte Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  in den Vordergrund gestellt. Auch für sie ergibt sich, wie oben beschrieben, für  $0,2 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  ein weitgehend exponentielles Absinken mit  $x_{\text{Al}}$ .

Die Daten für die der Abbildung 6.7 zugrundeliegenden konzentrationsabhängigen Werte von  $\Delta Q$  sowie die Werte von  $\tilde{D}_0$  sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.



**Abbildung 6.7:** Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  der Interdiffusion, antimonreiche Diffusionsbedingungen.

| $x_{Al}$ | $\Delta Q$ in eV | $\tilde{D}_0$ in $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$                            |
|----------|------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 0,0      | $2,88 \pm 0,42$  | 4,13 $(+7,43 \cdot 10^2 \quad -4,11)$                                  |
| 0,1      | $2,63 \pm 0,56$  | $7,16 \cdot 10^{-2}$ $(+5,27 \cdot 10^1 \quad -7,16 \cdot 10^{-2})$    |
| 0,2      | $2,58 \pm 0,24$  | $1,70 \cdot 10^{-2}$ $(+4,29 \cdot 10^{-1} \quad -1,60 \cdot 10^{-2})$ |
| 0,3      | $2,59 \pm 0,15$  | $1,05 \cdot 10^{-2}$ $(+2,49 \cdot 10^{-2} \quad -7,40 \cdot 10^{-3})$ |
| 0,4      | $2,61 \pm 0,15$  | $8,42 \cdot 10^{-3}$ $(+2,59 \cdot 10^{-2} \quad -6,36 \cdot 10^{-3})$ |
| 0,5      | $2,63 \pm 0,15$  | $7,39 \cdot 10^{-3}$ $(+2,78 \cdot 10^{-2} \quad -5,84 \cdot 10^{-3})$ |
| 0,6      | $2,65 \pm 0,15$  | $6,76 \cdot 10^{-3}$ $(+3,01 \cdot 10^{-2} \quad -5,52 \cdot 10^{-3})$ |
| 0,7      | $2,66 \pm 0,15$  | $6,33 \cdot 10^{-3}$ $(+3,26 \cdot 10^{-2} \quad -5,30 \cdot 10^{-3})$ |
| 0,8      | $2,68 \pm 0,15$  | $6,00 \cdot 10^{-3}$ $(+3,50 \cdot 10^{-2} \quad -5,12 \cdot 10^{-3})$ |
| 0,9      | $2,69 \pm 0,15$  | $5,75 \cdot 10^{-3}$ $(+3,75 \cdot 10^{-2} \quad -4,98 \cdot 10^{-3})$ |
| 1,0      | $2,70 \pm 0,15$  | $5,54 \cdot 10^{-3}$ $(+4,00 \cdot 10^{-3} \quad -4,86 \cdot 10^{-3})$ |

**Tabelle 6.1:** Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  und präexponentieller Faktor  $\tilde{D}_0$  für verschiedene Aluminiumkonzentrationen, antimonreiche Diffusionsbedingungen.

Für die Diffusion unter antimonreichen Bedingungen lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- Im Rahmen der Meßunsicherheit herrschen zeitlich und räumlich konstante Diffusionsbedingungen.
- Die Werte des Interdiffusionskoeffizienten genügen für alle Aluminiumkonzentrationen des Mischkristalls der Arrhenius-Gleichung.
- Die Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  wächst mit steigender Aluminiumkonzentration leicht an. Für  $x_{\text{Al}} > 0,2$  ergibt sich ein Anstieg von 2,59 eV auf 2,70 eV.
- Der Interdiffusionskoeffizient fällt in einem weiten Konzentrationsbereich entsprechend  $0,3 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  nahezu exponentiell mit steigender Aluminiumkonzentration ab. Dies gilt für alle eingesetzten Glühtemperaturen von 600 °C bis 680 °C.
- Für  $x_{\text{Al}} \leq 0,2$  erlaubt die große Meßunsicherheit der Daten keine Schlußfolgerung über den wahren Verlauf von  $\Delta Q$  als Funktion der Aluminiumkonzentration.

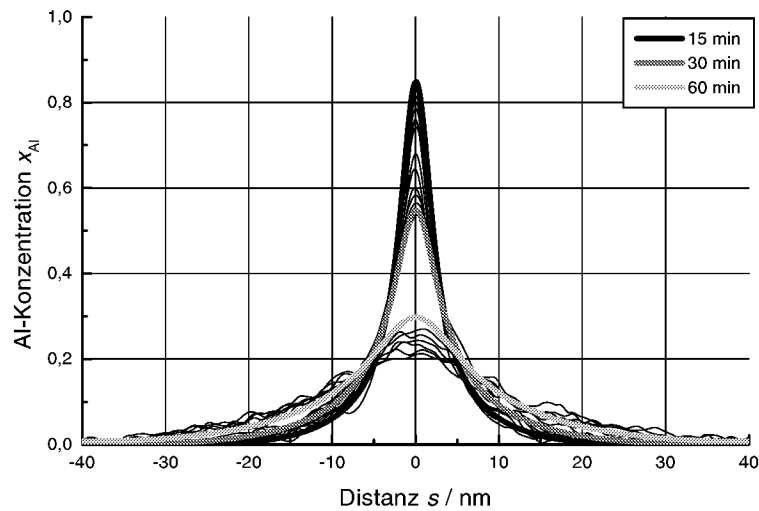
### 6.2.3 Interdiffusion unter galliumreichen Bedingungen

Die an die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile angepaßten simulierten Profile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA nach Glühung unter galliumreichen Bedingungen sind in Anhang E aufgeführt.

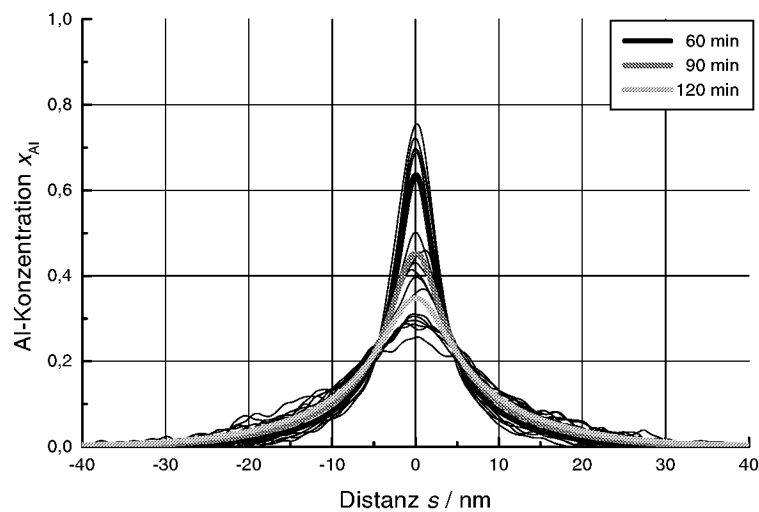
Analog zu der für die Diffusion unter antimonreichen Bedingungen beschriebenen Vorgehensweise erfolgt die Anpassung jeweils an das mittlere experimentelle Profil durch Einzelanpassung (bei einer einzelnen Glühzeit) bzw. durch Gesamtanpassung (bei mehreren Glühzeiten). Der Vergleich zwischen Einzelanpassung und Gesamtanpassung wird anhand der Profile derjenigen Glühtemperaturen durchgeführt, für die *keine* systematisch lokal variierenden Diffusionsbedingungen festzustellen sind (vgl. Kapitel 6.1). Der Vergleich führt zu einer Meßunsicherheit für den Interdiffusionskoeffizienten von maximal  $\pm 15\%$ . Für  $x_{\text{Al}} \leq 0,2$  beträgt sie etwa  $\pm 30\%$ . Der durch Gesamtanpassung ermittelte Verlauf nimmt dabei die Funktion eines Mittelwertes aus den Einzelanpassungen an.

Für die Glühtemperaturen von  $660\text{ }^\circ\text{C}$  und  $640\text{ }^\circ\text{C}$ , bei denen systematisch mit der Schichtposition variierende Diffusionsbedingungen bei der jeweils mittleren Glühzeit auftreten, ergeben sich die nachstehend beschriebenen Merkmale. In Abbildung 6.8 und 6.9 sind die entsprechenden Anpassungen aus Anhang E dargestellt.

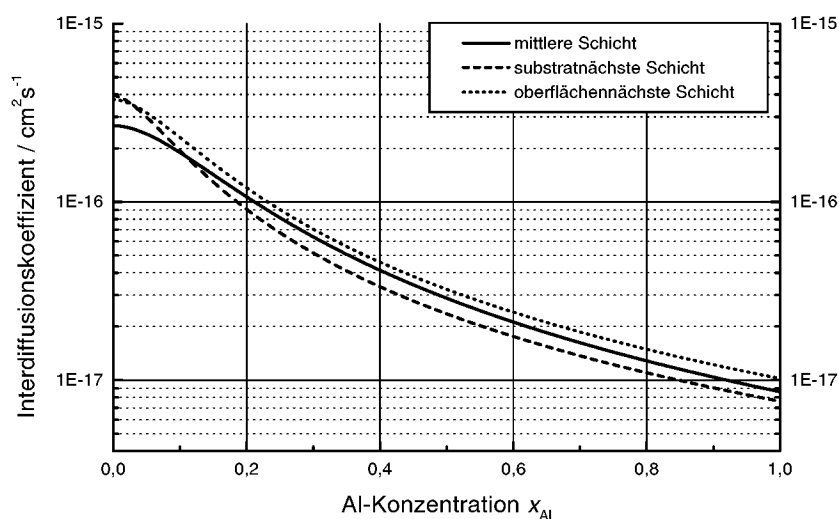
- Für die durch Gesamtanpassung simulierten Konzentrationsprofile ist nur im Fall der *mittleren* Glühzeit eine Übereinstimmung mit einer Einzelanpassung festzustellen. Dies ist am Beispiel der Glühtemperatur von  $640\text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 6.9) anhand der Lage des simulierten Konzentrationsprofils (dicke Linie) innerhalb des Bereichs der experimentell bestimmten Profile (dünne schwarze Linien) zu erkennen. Der aus der Gesamtanpassung resultierende Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten (siehe Abbildung 6.11, helle Linie) ist in der Folge dem aus dieser Einzelanpassung ermittelten ähnlich. Er gibt ein *zeitlich* mittleres Diffusionsgeschehen wieder.
- Im Fall der *kürzesten* Glühzeit sind die Unterschiede zwischen den durch Gesamtanpassung und durch Einzelanpassung simulierten Konzentrationsprofile für die beiden Glühtemperaturen  $660\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $640\text{ }^\circ\text{C}$  *verschieden*: Bei  $660\text{ }^\circ\text{C}$  ergibt die Anpassung ein geringeres Absinken der maximalen Aluminiumkonzentration, bei  $640\text{ }^\circ\text{C}$  hingegen ein stärkeres. Daraus ist keine allgemeingültige Aussage über das Diffusionsgeschehen im Anfangsstadium gegenüber dem zeitlich mittleren Diffusionsgeschehen abzuleiten.
- Im Fall der *längsten* Glühzeit ergibt die Gesamtanpassung jeweils ein geringeres Absinken der Aluminiumkonzentration. Die Interdiffusion erfolgt daher bei langen Glühzeiten schneller als im zeitlichen Mittel.



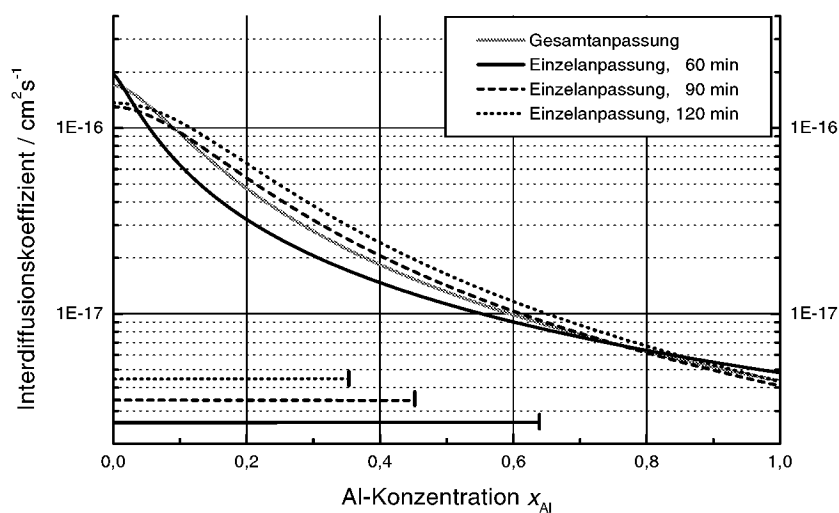
**Abbildung 6.8:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dünne schwarze Linien) angepaßte simulierte Profile (dicke Linien) der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA. Diffusionsbedingungen: **660 °C, 15, 30 und 60 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**



**Abbildung 6.9:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dünne schwarze Linien) angepaßte simulierte Profile (dicke Linien) der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-GA. Diffusionsbedingungen: **640 °C, 60, 90 und 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**



**Abbildung 6.10:** Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten als Funktion der Aluminiumkonzentration. Einzelanpassung in Abhängigkeit von der Schichtposition in der Überstruktur. Diffusionsbedingungen: **660 °C, 90 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**

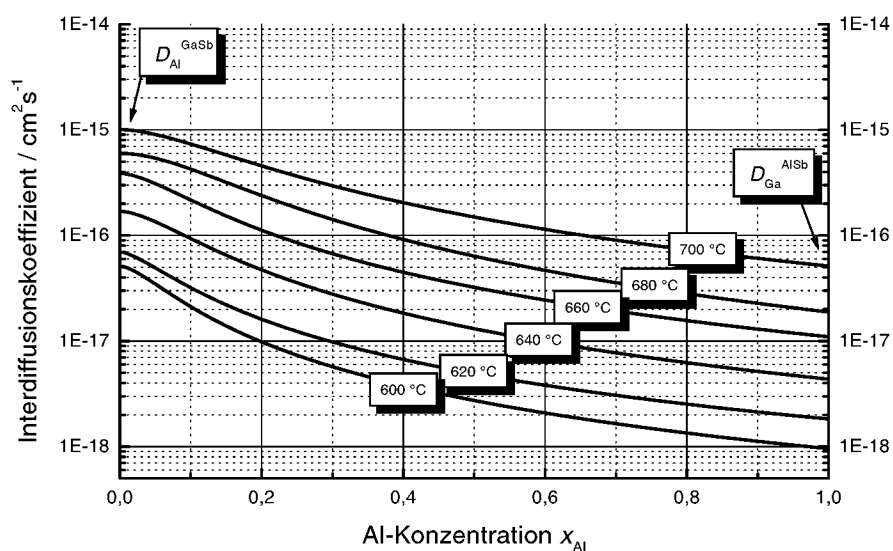


**Abbildung 6.11:** Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten als Funktion der Aluminiumkonzentration. Gesamtanpassung (helle Linie) und Einzelanpassung (dunkle Linien). Diffusionsbedingungen: **640 °C, 60, 90 und 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen.** Die waagerechten Balken im unteren Bereich der Auftragung zeigen die Wertebereiche der jeweils zugrundeliegenden Konzentrationsprofile an.

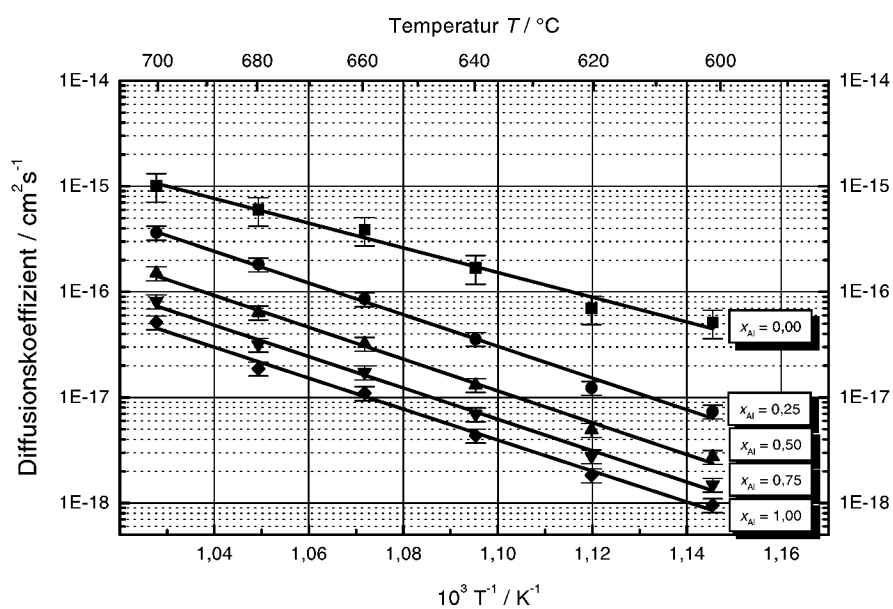
Die *lokal* variierende Geschwindigkeit der Interdiffusion bei mittleren Glühzeiten kann quantitativ durch eine unterschiedliche *Größe* des Interdiffusionskoeffizienten erfaßt werden. In Abbildung 6.10 ist dies exemplarisch für die Glühtemperatur von 660 °C gezeigt. In der Auftragung sind Einzelanpassungen an das Konzentrationsprofil der substratnächsten Schicht (gestrichelte Linie), der mittleren Schicht (durchgezogene Linie) und der oberflächennächsten Schicht (gepunktete Linie) einander gegenübergestellt. Die Form des Verlaufs unterscheidet sich in den drei Fällen nicht, die relative Lage jedoch hängt systematisch von der Schichtposition in der Überstruktur ab, wie nach den Unterschieden der zugrundeliegenden Konzentrationsprofile zu erwarten ist. In nahezu dem gesamten Bereich der Aluminiumkonzentration weicht der Wert des Interdiffusionskoeffizienten für die oberflächennächste Schicht um etwa 37 % von dem der substratnächsten Schicht ab. Der Effekt ist damit größer als der Bereich der Meßunsicherheit für den Interdiffusionskoeffizienten von 30 % und damit signifikant.

Mit der *zeitlich* variierenden Geschwindigkeit der Interdiffusion geht eine Veränderung in der *Form* des Verlaufs des Interdiffusionskoeffizienten mit der Aluminiumkonzentration einher, die sowohl bei der Glühtemperatur von 660 °C als auch bei 640 °C auftritt. Dies ist exemplarisch in Abbildung 6.11 für die Glühtemperatur von 640 °C gezeigt, in der der Interdiffusionskoeffizient aufgetragen ist, der sich aus den Einzelanpassungen für die Glühzeiten ergibt. Mit größerer Glühzeit ist in einem großen Konzentrationsbereich von  $0,2 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  ein steilerer Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten festzustellen. Es ist davon auszugehen, daß ein Teil des Effektes darauf zurückzuführen ist, daß die Anpassung der simulierten Konzentrationsprofile für die verschiedenen Glühzeiten eine effektiv unterschiedliche, konzentrationsabhängige Gewichtung der Profile bewirkt. So tragen die Profile bei kurzen Glühzeiten wegen der geringen Ausprägung der Ausläufer wenig Information über Diffusion im Mischkristall mit geringer Aluminiumkonzentration, die Profile bei langen Glühzeiten hingegen nur indirekt Information über die Diffusion im Mischkristall mit hoher Aluminiumkonzentration. Die zur Anpassung herangezogenen Wertebereiche der Konzentrationsprofile für kurze und mittlere Glühzeit sind jedoch hinreichend ähnlich, wie in Abbildung 6.11 durch die waagerechten Balken angedeutet ist. Da gleichzeitig die aufgezeigten Unterschiede im Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten bereits für diese Glühzeiten deutlich ausgeprägt sind, ist ein Indiz gegeben, daß sich die Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten für die verschiedenen zeitlichen Stadien verändert.

Der Verlauf des zeitlich mittleren Interdiffusionskoeffizienten als Funktion der Aluminiumkonzentration ist für die Diffusionsexperimente unter galliumreichen Bedingungen in Abbildung 6.12 dargestellt. Er umfaßt für die eingesetzten Glühtemperaturen Werte zwischen  $1,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und  $1,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Der grundsätzliche Verlauf unterscheidet sich für die einzelnen Glühtemperaturen nicht, und für den Fremddiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$  ergibt sich jeweils der höchste Wert, für den Fremddiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}$  der geringste Wert. Für *niedrige* Temperaturen ist ein starkes Absinken um etwa eine Größenordnung innerhalb eines Bereichs von Aluminiumkonzentrationen entsprechend  $0,0 \leq x_{\text{Al}} \leq 0,3$  festzustellen. Bei *hohen* Temperaturen hingegen fällt der Wert des Interdiffusionskoeffizienten langsamer mit der Aluminiumkonzentration.



**Abbildung 6.12:** Interdiffusionskoeffizient als Funktion der Aluminiumkonzentration, **galliumreiche Diffusionsbedingungen**. Dem Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten liegt für jede Glühtemperatur jeweils die Gesamtanpassung der simulierten Profile an alle experimentellen Profile zugrunde.



**Abbildung 6.13:** Diffusionskoeffizient als Funktion der inversen absoluten Temperatur, **galliumreiche Diffusionsbedingungen**.

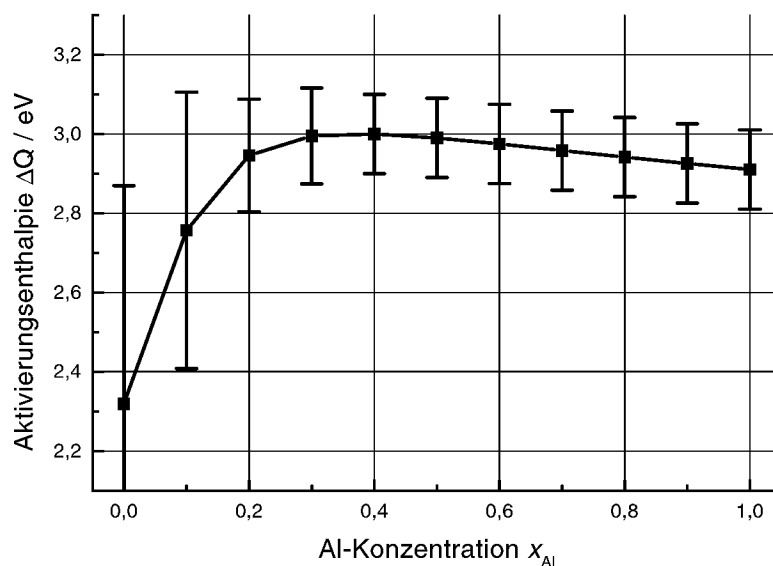
So ergibt sich für die höchste Temperatur von 700 °C innerhalb desselben Bereichs von Aluminiumkonzentrationen ein Absinken um etwa 70 %. Ab  $x_{\text{Al}} \approx 0,3$  fällt das Absinken für alle Temperaturen geringer aus und stellt sich in der halblogarithmischen Auftragung von Abbildung 6.12 nahezu linear dar. Die Werte von  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$  und  $D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}$  unterscheiden sich schließlich in Abhängigkeit von der Glühtemperatur um einen Faktor 20 bis 50. Innerhalb des Bereichs der eingesetzten Glühtemperaturen von 600 °C bis 700 °C ergeben sich Änderungen im Diffusionskoeffizienten um ebenfalls einen Faktor 20 bis 50. Die geringere Änderung um den Faktor 20 liegt dabei für kleine Aluminiumkonzentrationen vor. So steigt der Wert von  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$  von  $5,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  auf  $1,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Der größere Faktor ergibt sich für den Wert von  $D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}$ : Er steigt von  $1,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  für 600 °C auf  $5,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  für 700 °C.

In Abbildung 6.13 ist die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch die Auftragung als Funktion der inversen absoluten Glühtemperatur für verschiedene Aluminiumkonzentrationen dargestellt, aus der im Rahmen der Meßunsicherheit die Linearität der Meßwerte und damit die Gültigkeit der Arrhenius-Gleichung hervorgeht. Die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Für  $0,3 < x_{\text{Al}} \leq 1,0$  ergeben sich mit steigender Aluminiumkonzentration des Mischkristalls leicht sinkende Werte von  $(3,00 \pm 0,10) \text{ eV}$  bis  $(2,91 \pm 0,10) \text{ eV}$ . Der den Meßwerten zugeordnete Fehler ist in diesem Konzentrationsbereich ein Mittelwert aus den Unsicherheiten der in Abbildung 6.13 dargestellten linearen Regressionen.

Für  $x_{\text{Al}} \leq 0,2$ , also insbesondere für den Fremddiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$  von Aluminium in GaSb, unterscheiden sich die Werte von denen der anderen Konzentrationen, jedoch ist auch für sie Linearität in der Auftragung gemäß der Arrhenius-Gleichung festzustellen (Abbildung 6.13). Unter Berücksichtigung des Fehlers, der aus der minimalen und maximalen Steigung der linearen Regression abgeschätzt ist, ist der starke Anstieg von  $\Delta Q$  von  $x_{\text{Al}} = 0$  bis  $x_{\text{Al}} \approx 0,3$  als wenig signifikant zu bezeichnen.

Ähnlich wie im Fall der antimonreichen Bedingungen sinkt der Wert des präexponentiellen Faktors  $\tilde{D}_0$  für  $0,3 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  exponentiell mit  $x_{\text{Al}}$ . Er fällt um mehr als eine Größenordnung von  $9,31 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  auf  $5,21 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Auch unter galliumreichen Bedingungen wird jedoch wegen der Unsicherheit in der Bestimmung von  $\tilde{D}_0$  die in Abbildung 6.12 gezeigte Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  in den Vordergrund gestellt, für die sich, wie oben beschrieben, für  $0,3 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  ein nahezu exponentielles Absinken mit  $x_{\text{Al}}$  ergibt.

Die Daten für die der Abbildung 6.14 zugrundeliegenden konzentrationsabhängigen Werte von  $\Delta Q$  sowie die Werte von  $\tilde{D}_0$  sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.



**Abbildung 6.14:** Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  der Interdiffusion, galliumreiche Diffusionsbedingungen.

| $x_{Al}$ | $\Delta Q$ in eV | $\tilde{D}_0$ in $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$                          |
|----------|------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 0,0      | $2,32 \pm 0,55$  | $1,07 \cdot 10^{-3}$ ( $+5,47 \cdot 10^{-2}$ $-1,07 \cdot 10^{-3}$ ) |
| 0,1      | $2,76 \pm 0,35$  | $1,47 \cdot 10^{-1}$ ( $+5,79$ $-1,46 \cdot 10^{-1}$ )               |
| 0,2      | $2,95 \pm 0,14$  | $8,31 \cdot 10^{-1}$ ( $+8,99$ $-6,15 \cdot 10^{-1}$ )               |
| 0,3      | $3,00 \pm 0,12$  | $9,31 \cdot 10^{-1}$ ( $+6,30$ $-6,48 \cdot 10^{-1}$ )               |
| 0,4      | $3,00 \pm 0,10$  | $6,62 \cdot 10^{-1}$ ( $+1,80$ $-4,85 \cdot 10^{-1}$ )               |
| 0,5      | $2,99 \pm 0,10$  | $4,20 \cdot 10^{-1}$ ( $+1,05$ $-3,00 \cdot 10^{-1}$ )               |
| 0,6      | $2,97 \pm 0,10$  | $2,63 \cdot 10^{-1}$ ( $+6,33 \cdot 10^{-1}$ $-1,86 \cdot 10^{-1}$ ) |
| 0,7      | $2,96 \pm 0,10$  | $1,68 \cdot 10^{-1}$ ( $+4,03 \cdot 10^{-1}$ $-1,18 \cdot 10^{-1}$ ) |
| 0,8      | $2,94 \pm 0,10$  | $1,10 \cdot 10^{-1}$ ( $+2,70 \cdot 10^{-1}$ $-7,83 \cdot 10^{-2}$ ) |
| 0,9      | $2,93 \pm 0,10$  | $7,47 \cdot 10^{-2}$ ( $+1,89 \cdot 10^{-1}$ $-5,35 \cdot 10^{-2}$ ) |
| 1,0      | $2,91 \pm 0,10$  | $5,21 \cdot 10^{-2}$ ( $+1,37 \cdot 10^{-1}$ $-3,78 \cdot 10^{-2}$ ) |

**Tabelle 6.2:** Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  und präexponentieller Faktor  $\tilde{D}_0$  für verschiedene Aluminiumkonzentrationen, galliumreiche Diffusionsbedingungen.

Für die Diffusion unter galliumreichen Bedingungen lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- Für die Glühtemperaturen von 660 °C und 640 °C herrschen bei mittleren Glühzeiten *räumlich* signifikant unterschiedliche Diffusionsbedingungen. Die Geschwindigkeit der Interdiffusion nimmt systematisch mit größerem Abstand von der Oberfläche ab.
- Für dieselben Glühtemperaturen sind auch *zeitlich* unterschiedliche Diffusionsbedingungen festzustellen, indem für *lange* Glühzeiten eine größere Geschwindigkeit der Interdiffusion gemessen wird, als nach dem mittleren Diffusionsgeschehen zu erwarten wäre. Für *kurze* Glühzeiten hingegen kann keine allgemeingültige Aussage getroffen werden.
- Es gibt experimentelle Hinweise, daß sich die Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten für die verschiedenen zeitlichen Stadien verändert.
- Die Werte des zeitlich mittleren Interdiffusionskoeffizienten genügen für alle Aluminiumkonzentrationen des Mischkristalls der Arrhenius-Gleichung.
- Die Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  verringert sich für  $x_{\text{Al}} \geq 0,3$  mit steigender Aluminiumkonzentration geringfügig von 3,00 eV auf 2,91 eV.
- Der Interdiffusionskoeffizient fällt in einem weiten Konzentrationsbereich entsprechend  $0,3 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  nahezu exponentiell mit steigender Aluminiumkonzentration ab. Dies gilt für alle eingesetzten Glühtemperaturen von 600 °C bis 700 °C.
- Für  $x_{\text{Al}} \leq 0,2$  läßt die große Meßunsicherheit der Daten keine Schlußfolgerung über den wahren Verlauf von  $\Delta Q$  und  $\tilde{D}_0$  als Funktion der Aluminiumkonzentration zu.



# Kapitel 7

## Diskussion

Im folgenden werden die im vorangegangenen Kapitel 6 dargestellten quantitativen Ergebnisse des konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten unter drei Gesichtspunkten bewertet (Kapitel 7.1). Zunächst erfolgt die Bewertung in Bezug auf die beiden Diffusionsbedingungen, dann in Bezug auf die Aluminiumkonzentration des Mischkristalls. Den dritten Aspekt stellt ein Vergleich mit Ergebnissen von Fremddiffusion und Selbstdiffusion in Antimoniden aus der Literatur dar. Anschließend werden Schlußfolgerungen für den zugrundeliegenden Diffusionsmechanismus gezogen, die in Kapitel 7.2 mit der Darstellung eines atomistischen Modells zusammengefaßt werden.

### 7.1 Bewertung des Interdiffusionskoeffizienten

Die Temperaturabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten unter antimonreichen und galliumreichen Diffusionsbedingungen ist für einige ausgewählte Aluminiumkonzentrationen in Abbildung 7.1 dargestellt. In der Auftragung werden die Werte für antimonreiche Bedingungen durch blaue Symbole und Geraden dargestellt, die Werte für galliumreiche Bedingungen durch rote Symbole und Geraden. Daneben sind Daten aus der Literatur eingetragen.

Die Bewertung des Verlaufs des Interdiffusionskoeffizienten wird vorrangig anhand der Daten für die Interdiffusion im Mischkristall mit Aluminiumkonzentrationen entsprechend  $0,3 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  durchgeführt. Eine Interpretation der Werte für den Fremddiffusionskoeffizienten  $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}} (x_{\text{Al}} = 0)$  ist wegen der großen Meßunsicherheit nur eingeschränkt möglich.

#### 7.1.1 Vergleich der Diffusionsbedingungen

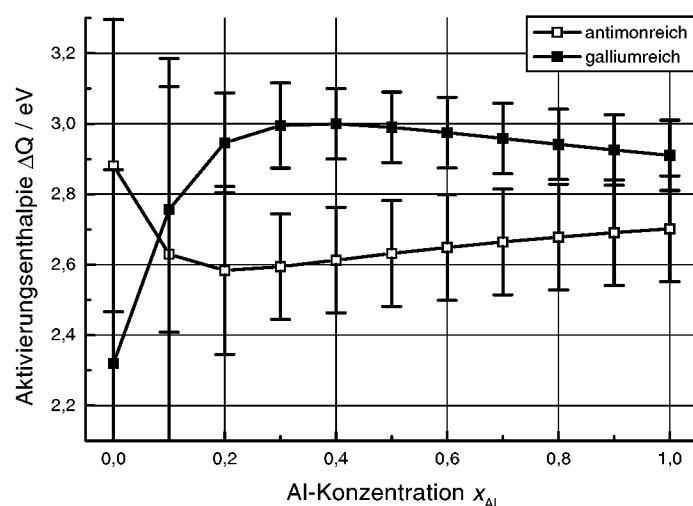
Die wesentlichen Ergebnisse, die aus der Auftragung in Abbildung 7.1 in Bezug auf die beiden Diffusionsbedingungen hervorgehen, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Interdiffusion ist für alle Aluminiumkonzentrationen eines  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristalls unter antimonreichen Diffusionsbedingungen signifikant schneller als unter galliumreichen Diffusionsbedingungen.
- Unter antimonreichen Diffusionsbedingungen ist der Interdiffusionskoeffizient weniger temperaturabhängig als unter galliumreichen Diffusionsbedingungen im zeitlichen Mittel. Die Aktivierungsenthalpie beträgt für antimonreiche Bedingungen im Mittel  $(2,65 \pm 0,15)$  eV gegenüber  $(2,96 \pm 0,10)$  eV für galliumreiche Bedingungen.
- Für steigende Glühtemperaturen nehmen die Unterschiede der beiden Diffusionsbedingungen in ihrer Wirkung auf den Interdiffusionskoeffizienten stetig ab. Die Extrapolation der vorliegenden Daten zu größeren Temperaturen liefert im Rahmen der Meßunsicherheit Übereinstimmung innerhalb eines Temperaturbereichs von 712 °C bis 1060 °C, den kongruenten Schmelzpunkten von GaSb bzw. AlSb (vgl. Steininger 1970, Stringfellow 1972, Joullié und Gautier 1979).

Diese Befunde lassen sich unter der Annahme verstehen, daß die Interdiffusion im System AlSb–GaSb über einen Gitterdefekt als Diffusionsvehikel abläuft, dessen Konzentration vom Dampfdruck von Antimon über der Probe abhängt. Insbesondere ist zu schließen:

1. Die Konzentration des Gitterdefekts ändert sich mit der Stöchiometrie des Kristalls. Die für hohe Temperaturen verschwindenden Unterschiede des Interdiffusionskoeffizienten lassen sich darauf zurückführen, daß mit steigender Temperatur geringer werdende maximale Abweichungen von der Stöchiometrie des Kristalls zu erwarten sind und daß diese für den kongruenten Schmelzpunkt vollständig verschwinden (vgl. Kapitel 2.2).
2. Die Konzentration des Gitterdefekts ist unter *antimonreichen* Bedingungen höher als unter *galliumreichen* Bedingungen.
3. Unter *antimonreichen* Bedingungen vollzieht sich eine Konzentrationsänderung des Gitterdefekts offenbar rasch und in einer Weise, daß *keine* zeitlichen bzw. räumlichen Unterschiede im Diffusionsgeschehen festzustellen sind.
4. Unter *galliumreichen* Bedingungen lassen die teilweise beobachteten zeitlichen und räumlichen *Unterschiede* im Diffusionsgeschehen den Schluß zu, daß sich der Übergang von den Nichtgleichgewichtsbedingungen des Ausgangsmaterials hin zu Gleichgewichtsbedingungen *langsamer* als unter antimonreichen Bedingungen vollzieht.

Der einfachste Gitterdefekt, mit dem diese Interpretationen vereinbar sind, ist die Leerstelle auf dem Gruppe-III-Untergitter. Insbesondere deutet darauf die in Kapitel 2.2 beschriebene unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Konzentration dieses Gitterdefekts für antimonreiche bzw. galliumreiche Bedingungen hin, mit der die Schlußfolgerungen unter



**Abbildung 7.2:** Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie  $\Delta Q$  der Interdiffusion, antimonreiche und galliumreiche Diffusionsbedingungen.

1. Die Gleichgewichtskonzentration des Gitterdefekts, der die Interdiffusion trägt, ändert sich mit der chemischen Zusammensetzung des Mischkristalls auf dem Gruppe-III-Untergitter.
2. Es existiert eine sich mit der chemischen Zusammensetzung geringfügig, aber systematisch verändernde Wechselwirkung zwischen dem Gitterdefekt und der diffundierenden atomaren Spezies, wie im folgenden ausgeführt wird.

Die unter Punkt 1 genannte Interpretation folgt aus der Proportionalität zwischen präexponentiellem Faktor  $\tilde{D}_0$  (und damit  $\tilde{D}$  selbst) und der Gleichgewichtskonzentration des Gitterdefekts, der die Diffusion trägt (vgl. Kapitel 2.1). Sie ist insbesondere unter der Annahme von Leerstellen als Diffusionsvehikel möglich, da deren Gleichgewichtskonzentration von den elektronischen Eigenschaften des Materials abhängt. Da sich diese mit der chemischen Zusammensetzung des Materials ändern, können die mit steigender Aluminiumkonzentration exponentiell abnehmenden Werte des Interdiffusionskoeffizienten qualitativ auf den Fermi-niveau-Effekt zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 2.1). Eine gute qualitative Übereinstimmung der experimentellen Befunde mit der Gleichgewichtskonzentration  $C_V^{\text{eq}}$  der Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter, die durch die Lage des Energieniveaus  $E_V$  von einfach ungeladenen Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter relativ zum Fermi-niveau bestimmt wird, ergibt sich unter folgendem vereinfachenden Ansatz: Werden die den Fermi-niveau-Effekt beschreibenden Gleichungen 2.14 und 2.15 (Seite 8) zusammengefaßt

gemäß

$$\tilde{D} \propto C_V^{\text{eq}} \propto \exp \left\{ \frac{(1/2 E_{\text{gap}} + 3/4 k_B T \ln [m_v^*/m_c^*]) - E_V}{k_B T} \right\}, \quad (7.1)$$

so kann der Zähler im Exponenten verkürzend als effektive Differenz  $\Delta E_{\text{eff}}$  von Energieniveaus bezeichnet werden. Sie ist proportional zur Temperatur  $T$  und trägt pauschal die Konzentrationsabhängigkeit des Fermi-niveau-Effekts. Daraus folgt für die Proportionalität 7.1:

$$\tilde{D} \propto C_V^{\text{eq}} \propto \exp \left\{ \frac{\Delta E_{\text{eff}}(x_{\text{Al}}, T)}{k_B T} \right\}, \quad (7.2)$$

wobei eine Linearität zwischen  $\Delta E_{\text{eff}}$  und dem Aluminiumgehalt  $x_{\text{Al}}$  des Mischkristalls zu erwarten ist, wenn der Beitrag der Bandlücke  $E_{\text{gap}}$  dominiert, welche in guter Näherung eine lineare Funktion des Aluminiumgehalts ist.

Das in Kapitel 6 beschriebene nahezu exponentielle Absinken des Interdiffusionskoeffizienten mit der Aluminiumkonzentration kann daher mit

$$\Delta E_{\text{eff}} \propto -x_{\text{Al}} \quad (7.3)$$

zumindest im Konzentrationsbereich  $0,3 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  qualitativ auf den Fermi-niveau-Effekt zurückgeführt werden.

Auch ein erneuter Vergleich mit experimentellen Ergebnissen für das System GaAs–AlAs ist wegen der vergleichbaren Lage des Akzeptorniveaus der Leerstelle im ionisierten Zustand angemessen (Talwar und Ting 1982, Xu 1990, Su und Chen 1993). So stellen Bracht et al. (1999) mit Untersuchungen der Selbst- und Interdiffusion in System GaAs–AlAs für den Diffusionskoeffizienten von Gallium in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Mischkristallen ein deutliches Absinken des Diffusionskoeffizienten mit  $x$  fest. Für die Fremddiffusion von Gallium in reinem AlAs ergibt sich ein um etwas mehr als eine Größenordnung reduzierter Wert des Diffusionskoeffizienten gegenüber der Selbstdiffusion von Gallium in reinem GaAs. Bracht et al. zeigen, daß dies mit der durch den Fermi-niveau-Effekt um etwa eine Größenordnung reduzierten Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen erklärt werden kann. Die in Kapitel 6 beschriebene exponentielle Abnahme des präexponentiellen Faktors mit steigender Aluminiumkonzentration für die Interdiffusion in Antimoniden, die unter galliumreichen Diffusionsbedingungen im Konzentrationsbereich  $0,3 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  etwas mehr als eine Größenordnung beträgt, und insbesondere die oben beschriebene exponentielle Abnahme des Interdiffusionskoeffizienten selbst steht daher in guter qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bracht et al. zur Diffusion in Arseniden.

Eine Korrelation zwischen Aktivierungsenthalpie und diffundierender Spezies (Punkt 2 der oben dargestellten Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie) ist aufgrund von Veränderungen in der Bindungsenthalpie sowie aufgrund von Größeneffekten der betrachteten Spezies zu erwarten. Der vergleichsweise geringe Effekt

kann darauf zurückgeführt werden, daß sich Gallium und Aluminium unter diesen Gesichtspunkten nicht wesentlich voneinander unterscheiden (siehe z.B. Ichimura und Wada 1990). Die Deutung der einander entgegengesetzten Veränderungen in der Aktivierungsenthalpie unter antimonreichen bzw. galliumreichen Bedingungen (siehe Abbildung 7.2) wird in Kapitel 7.2 vollzogen.

### 7.1.3 Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur

Einen weiteren Hinweis darauf, daß die Interdiffusion über Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter abläuft, ergibt sich aus einem Vergleich mit Messungen der Diffusion im System der Antimonide, von denen in der Literatur berichtet wird. In Abbildung 7.1 (Seite 121) sind neben den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zur Interdiffusion in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristallen auch die Daten der Fremddiffusion von Indium in GaSb (Mathiot und Edelin 1980, schwarze gestrichelte Linie für antimonreiche Bedingungen bzw. schwarze durchgezogene Linie für galliumreiche Bedingungen) sowie Daten der Selbstdiffusion von Gallium in GaSb (Bracht et al. 2000, 2001, einzelne Datenpunkte, Symbol Stern, galliumreiche Bedingungen) aufgeführt. Sowohl für die Fremddiffusion als auch für die Selbstdiffusion wird in Einklang mit der Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration von den Diffusionsbedingungen auf den Diffusionsmechanismus über Gruppe-III-Leerstellen geschlossen (vgl. Kapitel 2.2).

Die Ergebnisse der Fremddiffusion von Indium zeigen, daß die Diffusion unter antimonreichen Bedingungen infolge der höheren Leerstellenkonzentration auf dem Gruppe-III-Untergitter gegenüber der Diffusion unter galliumreichen Bedingungen beschleunigt ist. Die Unterschiede verschwinden in der Nähe des kongruenten Schmelzpunkts entsprechend der geringer werdenden Ausdehnung des Bereichs der Nichtstöchiometrie in GaSb. Als Aktivierungsenthalpie resultiert unter galliumreichen Bedingungen für den Temperaturbereich von 620 °C bis 680 °C ein Wert von etwa 3 eV, unter antimonreichen Bedingungen von etwa 2,5 eV.

Die Ergebnisse der Selbstdiffusion von Gallium in GaSb sind nur für galliumreiche Bedingungen in Abbildung 7.1 explizit eingetragen. Unter den nominell antimonreichen Diffusionsbedingungen messen die Autoren zwar kein davon abweichendes Diffusionsgeschehen für Gallium in GaSb, sie führen jedoch an, daß die experimentell getroffenen Maßnahmen innerhalb der Glühzeiten nicht wirklich antimonreiche Bedingungen bewirkten (Bracht et al. 2001, Seite 5396). Die Aktivierungsenthalpie für die Selbstdiffusion von Ga in GaSb beträgt 3,25 eV und ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Fremddiffusion von Indium unter galliumreichen Bedingungen. Die geringfügig niedrigeren Werte des Diffusionskoeffizienten für Selbstdiffusion führen Bracht et al. auf die Größenunterschiede zwischen Gallium- und Indiumatomen zurück, wodurch für Indium eine stärkere attraktive Wechselwirkung mit einer Gruppe-III-Leerstelle zu erwarten ist, da durch diese eine Verringerung des Verzerrungsfeldes um ein Indiumatom erfolgt.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Interdiffusion in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristallen aus der vorliegenden Arbeit mit den dargestellten Daten aus der Literatur ergibt folgendes Bild:

- Die Einflüsse der Diffusionsbedingungen auf die Geschwindigkeit der Diffusion sind für die Interdiffusion im System GaSb–AlSb und die Fremddiffusion von Indium bzw. die Selbstdiffusion von Gallium einander sehr ähnlich. Insbesondere ergibt sich eine gute Übereinstimmung in der Aktivierungsenthalpie. So beträgt der unter galliumreichen Bedingungen für die Interdiffusion gemessene Wert  $(2,96 \pm 0,10)$  eV, der unter antimonreichen Bedingungen  $(2,65 \pm 0,15)$  eV. Die Aktivierungsenthalpie wird offenbar stärker durch die Diffusionsbedingungen als durch die chemische Natur der diffundierenden Spezies bestimmt.
- Unter galliumreichen Bedingungen ähnelt die Diffusionsgeschwindigkeit von Aluminium der von Gallium und Indium in GaSb. Unter Berücksichtigung der großen Meßunsicherheit für  $x_{\text{Al}} \leq 0,2$  ist in guter Näherung eine Übereinstimmung festzustellen. Allein für Glühtemperaturen unterhalb von  $640^\circ\text{C}$  sind die Werte des Diffusionskoeffizienten von Aluminium in GaSb gegenüber denen von Gallium in GaSb erhöht (siehe Abbildung 7.1), wie grundsätzlich aus der mit fallender Atommasse steigenden Frequenz der thermischen Schwingungen zu erwarten ist (Gleichung 2.12, Seite 7).

Für die Ergebnisse unter antimonreichen Bedingungen liegen größere Unterschiede zwischen der Diffusion von Aluminium und Indium in GaSb vor. Die Meßunsicherheit der Daten der Fremddiffusion von Indium (in Abbildung 7.1 nicht dargestellt) kann auf etwa 60 % abgeschätzt werden (Mathiot und Edelin 1980, siehe auch Abbildung 2.3, Seite 12), so daß nur ein vergleichsweise kleiner Unterschied zwischen den Literaturdaten und den Ergebnissen aus der vorliegenden Arbeit konstatiert werden kann. Für die Diffusion von Gallium, Aluminium und Indium in GaSb herrscht damit befriedigende Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse, aus denen erneut ein untergeordneter Einfluß der chemischen Natur der diffundierenden Spezies auf die Diffusionsgeschwindigkeit in GaSb hervorgeht.

- Gegenüber der Diffusion in GaSb ist die Diffusionsgeschwindigkeit in einem Mischkristall mit hoher Aluminiumkonzentration erniedrigt. Für die Diffusion von Gallium in AlSb liegen die Werte des Diffusionskoeffizienten um mehr als eine Größenordnung unter denjenigen für Gallium, Aluminium oder Indium in GaSb, was qualitativ auf die durch die elektronischen Eigenschaften bestimmte Gleichgewichtskonzentration der Gruppe-III-Leerstellen zurückgeführt werden kann.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich mit den in diesem Kapitel gezogenen Folgerungen mit einem Mechanismus der Interdiffusion über Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter deuten. Sie stimmen damit gut mit anderen Messungen der Diffusion in Antimoniden überein und zeigen zudem Parallelen zu Mechanismen der Diffusion in dem verwandten Materialsystem der Arsenide auf. Im folgenden Kapitel 7.2 wird der Mechanismus der Interdiffusion in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristallen in einem atomistischen Modell für die antimonreichen und die galliumreichen Diffusionsbedingungen zusammengefaßt.

## 7.2 Atomistisches Modell der Interdiffusion

Die folgenden Modellvorstellungen über den Mechanismus der Interdiffusion im Materialsystem GaSb–AlSb auf atomistischer Ebene beruhen auf den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und dem Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur, die in Kapitel 7.1 aufgezeigt wurden. Sie lauten zusammengefaßt:

- Interdiffusion von Gallium und Aluminium in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristallen erfolgt unter antimonreichen Bedingungen über Leerstellen des Gruppe-III-Untergitters. Auch unter galliumreichen Bedingungen liegt dieser Mechanismus mit großer Wahrscheinlichkeit vor. Ein Beitrag von Gruppe-III-Zwischengitteratomen zur Interdiffusion unter galliumreichen Bedingungen ist aber nicht vollständig auszuschließen.
- Die Konzentration der Leerstellen wird durch die Diffusionsbedingungen beeinflusst.
- Unter *antimonreichen* Bedingungen liegt Nichtstöchiometrie mit einem Überschuß an Antimon vor. Die Konzentration der Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter ist *hoch*.
- Unter *galliumreichen* Bedingungen liegt Nichtstöchiometrie mit einem Überschuß an Gallium vor. Die Konzentration der Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter ist *niedrig*.

Die Modellvorstellungen für die antimonreichen und die galliumreichen Diffusionsbedingungen werden im folgenden im Sinne des Leerstellenmechanismus näher ausgeführt und bezüglich des gemeinsamen Diffusionsgeschehens diskutiert.

### 7.2.1 Interdiffusion unter antimonreichen Bedingungen

Antimonreiche Bedingungen werden experimentell durch eine Sättigung von Antimon in der Gasphase durch Beigabe von zusätzlichem Antimon erzwungen. Ein Verlust von Antimon aus der Probe selbst wird verhindert. Antimonreiche Bedingungen liegen so bereits zu Beginn eines Diffusionsexperiments vor, da sich die Sättigung in der Gasphase wegen des hohen Dampfdrucks von Antimon über reinem Antimon sehr rasch aufbaut. Ein starkes Indiz dafür stellen die geringen Unterschiede zwischen den Konzentrationsprofilen der einzelnen  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten dar. Dies zeigt, daß im Rahmen der Meßunsicherheit *keine* räumlich oder zeitlich unterschiedlichen Diffusionsbedingungen herrschen (Kapitel 6.2.2). Daraus folgt, daß sich ein Gleichgewicht zwischen Kristall und Gasphase frühzeitig während eines Diffusionsexperiments durch eine homogene Verteilung von Gruppe-III-Leerstellen im Kristall einstellt.

Unter antimonreichen Bedingungen sind als dominierende intrinsische Defekte Ga-Leerstellen ( $V_{\text{Ga}}$ ) und Sb-Zwischengitteratome ( $I_{\text{Sb}}$ ) zu erwarten. Beide Defekte diffundieren von der Probenoberfläche her in den Kristall hinein. Ein großer Anteil der Sb-Zwischengitteratome wandelt sich unter Vernichtung eines Teils der Ga-Leerstellen in Sb-Antisite-Atome ( $\text{Sb}_{\text{Ga}}$ ) um gemäß



worauf eine gegenüber der Gallium-Selbstdiffusion unterdrückte Antimon-Selbstdiffusion in GaSb unter antimonreichen Bedingungen hinweist, für die ein Mechanismus über Zwischengitterplätze vorgeschlagen wird (Bracht et al. 2000, 2001). Die Konzentration der Gruppe-III-Leerstellen wird dadurch jedoch nicht wesentlich verringert, wie experimentelle Ergebnisse und theoretische Berechnungen übereinstimmend ergeben (Kapitel 2.2). Zudem ist grundsätzlich eine rasche Diffusion von Leerstellen zu erwarten, so daß unter antimonreichen Bedingungen insgesamt eine vergleichsweise große Konzentration von Gruppe-III-Leerstellen bereitgestellt wird. Sie ist daher stark durch die äußeren Bedingungen bestimmt und entspricht während eines Diffusionsexperiments nicht mehr den Bedingungen des Ausgangsmaterials. Es ist zu vermuten, daß die gegenüber galliumreichen Bedingungen geringere Abnahme des präexponentiellen Faktors mit der Aluminiumkonzentration (Kapitel 6) auf diese starke Wirkung der äußeren Bedingungen zurückzuführen ist.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie unter antimonreichen Bedingungen besteht in einer geringfügigen Zunahme mit steigendem Aluminiumgehalt des Mischkristalls (Abbildung 7.2, Seite 123). Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß der Anteil an der Aktivierungsenthalpie zur Bildung von Leerstellen ( $\Delta Q_{\text{B}}$ ) aufgrund der mit dem Aluminiumgehalt steigenden Bindungskräfte im Kristall zunimmt. Berechnungen der Bildungsenthalpie ergeben einen Anstieg von 2,03 eV für GaSb auf 2,30 eV für AlSb (van Vechten 1975). Der im Rahmen dieser Arbeit gemessene Anstieg in dem Konzentrationsbereich von  $0,2 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  von 2,58 eV auf 2,70 eV ist etwas kleiner. Selbst unter Extrapolation des beobachteten linearen Verlaufs auf  $x_{\text{Al}} = 0$  ergibt sich eine Differenz von nicht mehr als 0,2 eV. Eine mögliche Interpretation dieser geringfügigen Diskrepanz kann zumindest in qualitativer Hinsicht durch Berücksichtigung einer Wechselwirkung zwischen diffundierender Spezies und Gruppe-III-Leerstelle erfolgen. So ist für den Fall der Fremddiffusion von Gallium in AlSb ( $x_{\text{Al}} = 1$ ) zu erwarten, daß aufgrund des Größenverhältnisses von Gallium und Aluminium eine attraktive Wechselwirkung zwischen einem diffundierendem Galliumatom und einer Leerstelle auf dem von Aluminium dominierten Gruppe-III-Untergitter herrscht. Die Gitterexpansion um ein Galliumatom wird durch die Leerstelle reduziert und kann eine Reduktion des Anteils der Bildung  $\Delta Q_{\text{B}}$  an der Aktivierungsenthalpie erklären. Für den Fall der Fremddiffusion von Aluminium in GaSb ( $x_{\text{Al}} = 0$ ) hingegen besteht kein Anlaß zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen diffundierender Spezies und Leerstelle, da um ein Aluminiumatom Gitterkompression vorliegt. Ein dem Anstieg von  $\Delta Q_{\text{B}}$  entgegenwirkender Effekt mit steigender Aluminiumkonzentration ist damit in qualitativer Hinsicht gegeben. Eine weitergehende, quantitative Interpretation der Meßergebnisse erscheint angesichts der Meßunsicherheit nicht angebracht.

### 7.2.2 Interdiffusion unter galliumreichen Bedingungen

Galliumreiche Bedingungen werden experimentell durch das Zulassen eines Verlusts von Antimon aus der Probe erreicht, der sich entsprechend des gegenüber Gallium hohen Partialdrucks von Antimon in der Gasphase über GaSb vollzieht. Dies geschieht vergleichsweise *langsam* und erst während des bereits stattfindenden Diffusionsgeschehens, wie einige experimentelle Ergebnisse belegen. So sind bei bestimmten Glühtemperaturen im Gegensatz zu antimonreichen Bedingungen signifikante Unterschiede in den Konzentrationsprofilen der einzelnen  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten festzustellen. Unter galliumreichen Bedingungen liegen daher innerhalb der Probe *zeitlich* und damit auch *räumlich* unterschiedliche Diffusionsbedingungen vor (Kapitel 6.2.3). Die Leerstellenkonzentration variiert daher noch innerhalb des zeitlichen Rahmens der Diffusionsexperimente von bis zu 90 Minuten. Daraus kann geschlossen werden, daß dieser Übergang von den Ausgangsbedingungen im Kristall zu einem Gleichgewicht mit der Gasphase zumindest unter diesen experimentellen Bedingungen direkt beobachtet wird.

Die zeitlich unterschiedlichen Diffusionsbedingungen äußern sich in den experimentellen Ergebnissen darin, daß sich die Geschwindigkeit der Interdiffusion bei *langen* Glühzeiten gegenüber ihrem mittleren Wert erhöht. Die räumlich unterschiedlichen Diffusionsbedingungen sind darin erkennbar, daß die Interdiffusion *nahe* der Oberfläche der Probe beschleunigt stattfindet. Im Sinne des Leerstellenmechanismus bedeutet dies, daß die Konzentration von Gruppe-III-Leerstellen während eines Diffusionsexperiments auch unter galliumreichen Bedingungen von der Probenoberfläche her *ansteigt*, bis sich ein Gleichgewicht mit der Gasphase eingestellt hat.

Zunächst erscheint zur Erklärung die Annahme einer erhöhten Leerstellenkonzentration auf dem Gruppe-III-Untergitter unter galliumreichen Bedingungen unzulässig, da unter diesen Bedingungen Sb-Leerstellen ( $V_{\text{Sb}}$ ) und Ga-Zwischengitteratome ( $I_{\text{Ga}}$ ) zu erwarten sind, nicht jedoch Gallium-Leerstellen ( $V_{\text{Ga}}$ ). Insbesondere wäre demnach eine *deutliche*, um mehrere Größenordnungen reduzierte Geschwindigkeit der Interdiffusion zu erwarten, da die nötigen Diffusionsvehikel, Leerstellenmechanismus vorausgesetzt, fehlen. Jedoch zeigen sowohl die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit als auch die in Kapitel 7.1 zitierten Ergebnisse weiterer Messungen der Diffusion in Antimoniden zwar eine signifikant, jedoch *nicht wesentlich* reduzierte Diffusionsgeschwindigkeit auf dem Gruppe-III-Untergitter unter galliumreichen Bedingungen. Eine Deutung ist mit dem in Kapitel 2.2 beschriebenen und aus verschiedenen experimentellen Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen folgenden Mechanismus der Reaktion einer Sb-Leerstelle gemäß



möglich (Gleichung 2.18, Seite 9), wonach ein Galliumatom ( $\text{Ga}_{\text{Ga}}$ ) diese Leerstelle besetzt und sich in ein Antisite-Atom auf dem Gruppe-V-Untergitter umwandelt. In der Folge entsteht eine Leerstelle auf dem Gruppe-III-Untergitter, wie in Gleichung 7.5 für den Fall der Ga-Leerstelle ausgedrückt ist. Die in Kapitel 2.2 zitierten Arbeiten zeigen, daß das

Gleichgewicht für die Reaktion deutlich auf der rechten Seite von Gleichung 7.5 liegt und daß die Konzentration von Sb-Leerstellen mehrere Größenordnungen niedriger ist als die der Gruppe-III-Atome auf einem Antisite-Platz. Dies wird auch zur Deutung der im vorangegangenen Kapitel zitierten Arbeiten zur Selbstdiffusion in GaSb angeführt (Bracht et al. 2000, 2001): Die Selbstdiffusion von Antimon ist unter galliumreichen Bedingungen stark unterdrückt und zeigt damit, daß weder Sb-Leerstellen noch Sb-Zwischengitteratome auf dem Gruppe-V-Untergitter in ausreichender Zahl für die Selbstdiffusion von Antimon zur Verfügung stehen.

Für die Modellvorstellung der Interdiffusion auf atomistischer Ebene folgt aus der Reaktion nach Gleichung 7.5, daß selbst unter galliumreichen Bedingungen und unter Beibehaltung der Nichtstöchiometrie Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter gebildet werden. Da die Sb-Leerstellen von der Probenoberfläche her, an der sich der Verlust von Antimon an die Gasphase vollzieht, in die Probe eindiffundieren, ist damit auch die Erhöhung der Konzentration der Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter *von der Probenoberfläche her* verbunden. Die beobachteten zeitlich und räumlich unterschiedlichen Diffusionsbedingungen können daher unmittelbar mit der Erzeugung von Gruppe-III-Leerstellen durch die Reaktion von Galliumatomen mit Sb-Leerstellen in Verbindung gebracht werden. Es ist davon auszugehen, daß das im Rahmen dieser Arbeit verwendete nominell undotierte Probenmaterial schon im Ausgangszustand eine hohe Konzentration von Antisite-Atomen und damit auch von Gruppe-III-Leerstellen aufweist, da nominell undotiertes GaSb-Material allgemein p-Leitfähigkeit aufweist, die auf die Existenz der Gruppe-III-Atome auf Antisite-Plätzen zurückgeführt wird (Kapitel 2.2). Das Ausgangsmaterial für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Diffusionsexperimente ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit unstöchiometrisch mit einem Überschuß an Gruppe-III-Elementen. Der Zustand einer Probe ist daher bereits *vor* der Glühung den durch das Experiment aufgeprägten galliumreichen Bedingungen sehr ähnlich. Der geringe Gradient zwischen der Konzentration der Gruppe-III-Leerstellen im Ausgangsmaterial und der des angestrebten Gleichgewichtszustands kann als Erklärung für die langsame Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts angeführt werden. Ein Indiz für die geringen Unterschiede zwischen den äußeren Bedingungen und dem Zustand der Nichtstöchiometrie des Ausgangsmaterials ist auch durch den in Kapitel 7.1.2 qualitativ aufgezeigten Fermi-niveau-Effekt gegeben. Er deutet darauf hin, daß die Gleichgewichtskonzentration der Gruppe-III-Leerstellen stark von den elektronischen Eigenschaften des Materials abhängt.

Daß die galliumreichen Bedingungen innerhalb der eingesetzten Glühzeiten dennoch das Diffusionsgeschehen in der gesamten Überstruktur des verwendeten Probenmaterials beeinflussen, zeigt einerseits das im Rahmen der Meßunsicherheit an den Orten der einzelnen  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten einheitlich beschleunigte Diffusionsgeschehen nach *langen* Glühzeiten (Kapitel 6.2.3). Andererseits kann die maximale Tiefenwirkung des Verlusts von Antimon abgeschätzt werden, wenn in einem einfachen Modell davon ausgegangen wird, daß die Menge an Antimon, das in die Gasphase übergeht, durch das Volumen der Quarzampulle bestimmt wird, sofern die Diffusionszeit für das Erreichen des Gleichgewichts ausreicht.

Der Verlust von Antimon aus einer Probe läßt sich danach für eine Temperatur nahe dem Schmelzpunkt von GaSb wie folgt abschätzen: Da dort die dominierenden Spezies in der Gasphase  $\text{Sb}_2$  und  $\text{Sb}_4$  sind (McAfee Jr. et al. 1986), besteht im Mittel ein Mol gasförmiges Antimon aus drei Sb-Atomen. Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes mit dem Partialdruck von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr (McAfee Jr. et al. 1986) und dem Ampullenvolumen von etwa  $3,5 \text{ cm}^3$  ergeben sich für Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt von GaSb  $5,1 \cdot 10^{-13}$  mol Antimonatome. Die Gesamtfläche von GaSb in der Ampulle, von der aus Antimon während eines Diffusionsexperiments verdampfen kann, beträgt  $12 \text{ mm}^2$ , von der die Fläche der eigentlichen Probe mit der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Heterostruktur ein Drittel ausmacht (vgl. Kapitel 3.2.2). Wird eine Gleichgewichtskonzentration von Gruppe-III-Atomen auf Antisite-Plätzen von mehr als  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zugrundegelegt und wird ferner vorausgesetzt, daß dies ein Maß für die Konzentration von Sb-Leerstellen ist (Kapitel 2.2), so ist die Probe bei Erreichen des Gleichgewichtszustands selbst unter der hypothetischen Annahme eines vollständig stöchiometrischen Ausgangsmaterials in einer Tiefe von mehr als  $10 \text{ }\mu\text{m}$  von dem Verlust von Antimon betroffen. Da die Überstrukturschichten vollständig innerhalb dieses Dickenbereichs liegen, erscheint eine Beeinflussung des Diffusionsgeschehens an den Orten dieser Schichten durch den Verlust von Antimon bei mittleren und langen Glühzeiten plausibel.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie unter galliumreichen Bedingungen besteht in einer geringfügigen Abnahme mit steigendem Aluminiumgehalt des Mischkristalls (Abbildung 7.2, Seite 123). Wie unter antimonreichen Bedingungen ist auch unter diesen Bedingungen ein mit steigender Aluminiumkonzentration abnehmender Beitrag des Anteils  $\Delta Q_B$  der Aktivierungsenthalpie zur Leerstellenbildung zu erwarten, der mit einer steigenden attraktiven Wechselwirkung zwischen diffundierender Spezies und einer Leerstelle zu begründen ist. Da der Beitrag der Wechselwirkung in seiner Konzentrationsabhängigkeit als unabhängig von den Diffusionsbedingungen zu betrachten ist, besteht unter galliumreichen Bedingungen möglicherweise eine schwächere Konzentrationsabhängigkeit der Bildungsenthalpie oder ein weiterer Beitrag, der die resultierende geringfügige Abnahme des Gesamtbetrags von  $\Delta Q$  von 3,00 eV für  $x_{\text{Al}} = 0,3$  auf 2,91 eV für  $x_{\text{Al}} = 1,0$  bewirkt. Dies ist grundsätzlich wegen des von dem unter antimonreichen Bedingungen abweichenden, indirekten Bildungsmechanismus der Gruppe-III-Leerstellen über Sb-Leerstellen denkbar. Auch die Analogie zu Ergebnissen der Gallium-Diffusion in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Mischkristallen (Bracht et al. 1999) mit einer Abnahme der Aktivierungsenthalpie mit steigendem Aluminiumgehalt, die jedoch ebenfalls innerhalb der Grenzen der Meßunsicherheit liegt, legt dies nahe. Es bleibt aber wie im Fall der antimonreichen Bedingungen festzuhalten, daß die Meßunsicherheit die Interpretierbarkeit der Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta Q$  im strengen Sinne nicht zuläßt.

### 7.2.3 Konzentrationsabhängiger Interdiffusionskoeffizient

Neben der in den vorangegangenen Kapiteln 7.2.1 und 7.2.2 durchgeführten Differenzierung zwischen den Diffusionsbedingungen ist auch von Bedeutung, in welcher Weise die Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten in die atomistische Modellvorstellung einzuordnen ist. Im folgenden steht daher die Diskussion der zu erwartenden Auswirkungen der Konzentrationsabhängigkeit im Bild des Diffusionsmechanismus über Leerstellen im Vordergrund.

Aus der Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  (Abbildung 7.1, Seite 121) ist auch für die individuellen Diffusionskoeffizienten von Aluminium ( $\tilde{D}_{\text{Al}}$ ) und von Gallium ( $\tilde{D}_{\text{Ga}}$ ) auf eine Konzentrationsabhängigkeit zu schließen (Kapitel 2.1). Es ist jedoch keine getrennte Bestimmung der individuellen Diffusionskoeffizienten möglich (Kapitel 6.2.1), so daß eine quantitative Angabe für den Verlauf von  $\tilde{D}_{\text{Al}}$  und  $\tilde{D}_{\text{Ga}}$  als Funktion der Aluminiumkonzentration eines  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristalls nicht erfolgen kann. Eine wichtige qualitative Schlußfolgerung hingegen ermöglicht das experimentelle Ergebnis für die Fremddiffusionskoeffizienten von Aluminium in GaSb ( $D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$ ) bzw. von Gallium in AlSb ( $D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}$ ). Danach ist

$$D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}} > D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}} \quad (7.6)$$

für alle eingesetzten Glühtemperaturen und unter antimonreichen wie unter galliumreichen Bedingungen. Aus diesem Ergebnis ist wegen  $\tilde{D}_{\text{Al}}(x_{\text{Al}} = 0) = D_{\text{Al}}^{\text{GaSb}}$  und  $\tilde{D}_{\text{Ga}}(x_{\text{Al}} = 1) = D_{\text{Ga}}^{\text{AlSb}}$  zu folgern, daß für alle untersuchten experimentellen Bedingungen gilt:

$$\tilde{D}_{\text{Al}} > \tilde{D}_{\text{Ga}} \quad (7.7)$$

Daraus folgt nach Gleichung 2.8 (Seite 6), daß zu einem gegebenen Zeitpunkt ein Nettofluß von Leerstellen zu erwarten ist gemäß

$$\vec{j}_{\text{V}} = -(\vec{j}_{\text{Al}} + \vec{j}_{\text{Ga}}). \quad (7.8)$$

Er ist dem Fluß  $\vec{j}_{\text{Al}}$  der Aluminiumatome entgegengerichtet, führt also zu einem Transport von Gruppe-III-Leerstellen in Richtung der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten.

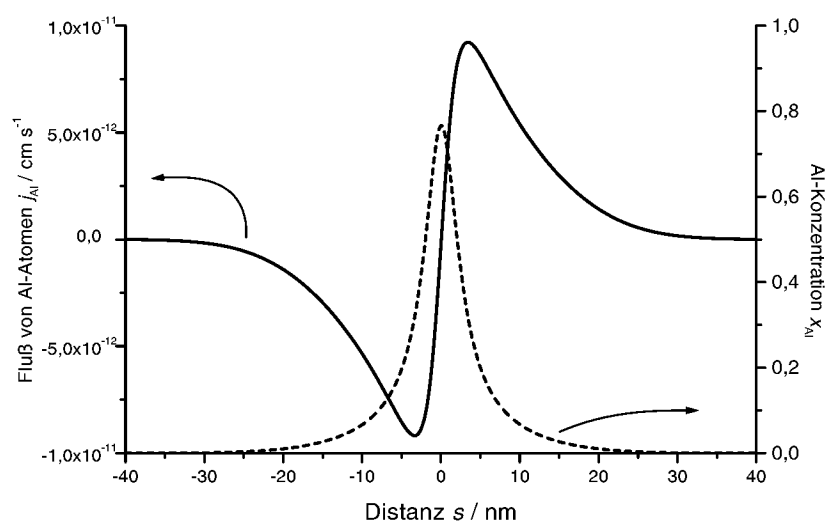
Die Bedingungen, unter denen dieser Nettofluß von Leerstellen Auswirkung auf das Diffusionsgeschehen hat, läßt sich in der folgenden Weise abschätzen. Da ein Fluß atomarer Spezies proportional zum Betrag des lokalen Konzentrationsgradienten und proportional zum Diffusionskoeffizienten ist (Gleichung 2.4, Seite 6), ist einerseits ein stark ausgeprägter Fluß von Leerstellen nur für *kurze* Glühzeiten zu erwarten. Die Konzentrationsgradienten ähneln dann noch stark denen im Ausgangsmaterial. Die Gradienten sind groß, und stark unterschiedliche Aluminiumkonzentrationen liegen unmittelbar nebeneinander vor. Andererseits treten große Gradienten vorwiegend in Bereichen der Konzentrationsprofile auf, in denen diese mittlere bis hohe Aluminiumkonzentrationen aufweisen. In diesem Konzentrationsbereich werden experimentell vergleichsweise *geringe* Gradienten im Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  mit der Aluminiumkonzentration gefunden, die mit Veränderungen von etwas weniger als einer Größenordnung gleichbedeutend sind (vgl. Abbildung 6.5,

Seite 106, bzw. Abbildung 6.12, Seite 114). Wird für die Differenz  $(\tilde{D}_{\text{Al}} - \tilde{D}_{\text{Ga}})(x_{\text{Al}})$  der individuellen Diffusionskoeffizienten, welche den Diffusionskoeffizienten für den Fluß der Leerstellen bestimmt, in erster Näherung ein Verlauf als Funktion der Aluminiumkonzentration angenommen, der dem des Interdiffusionskoeffizienten ähnlich ist, so sind auch für diese Differenz vergleichsweise geringe Veränderungen von einer Größenordnung zu erwarten.

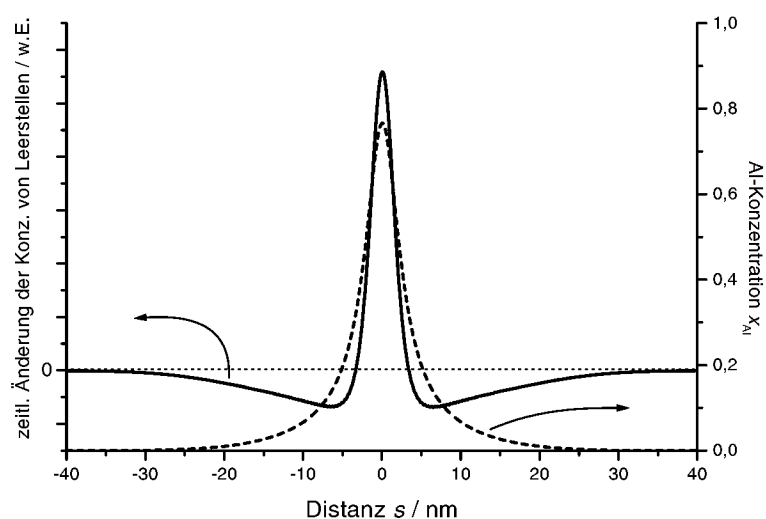
Der bei kurzen Glühzeiten aus dem gemeinsamen Diffusionsgeschehen resultierende Fluß von *Atomen* ist in Abbildung 7.3 anhand des Flusses  $j_{\text{Al}}$  von Aluminiumatomen dargestellt (durchgezogene Linie, linke Ordinate), der nach Gleichung 2.9 (Seite 7) proportional zu  $-\partial x_{\text{Al}}/\partial s$  ist ( $s$ : Ortskoordinate). Dazu ist das zugrundeliegende Profil der Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  abgebildet (gestrichelte Linie, rechte Ordinate). Zu beachten ist, daß positive Werte für den Fluß eine Diffusion von Aluminiumatomen entlang der Abszisse in positiver Richtung bedeuten, negative Werte eine Diffusion in negativer Richtung. Der stärkste Fluß von Atomen tritt an einem Ort des Konzentrationsprofils auf, an dem etwa die Hälfte der maximalen Aluminiumkonzentration vorliegt. In Abbildung 7.4 ist schematisch die unter diesen Bedingungen auftretende zeitliche Änderung der *Leerstellenkonzentration* als Funktion des Ortes dargestellt (durchgezogene Linie, linke Ordinate), ebenso erneut das Konzentrationsprofil (gestrichelte Linie, rechte Ordinate). Obwohl der Verlauf der Konzentrationsänderung mangels experimenteller Daten für die individuellen Diffusionskoeffizienten nur qualitativen Charakter hat, folgt grundsätzlich:

- Die Leerstellenkonzentration erhöht sich in der Mitte der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schicht, also an Orten hoher Aluminiumkonzentration.
- Entsprechend nimmt die Konzentration in benachbarten Bereichen ab. Es ist davon auszugehen, daß diese Leerstellen ihren Ursprung in Bereichen haben, die unmittelbar jenseits der Orte beginnen, an denen das aus Abbildung 7.3 hervorgehende Maximum des Flusses von Atomen liegt. Eine Reduktion der Leerstellenkonzentration ist daher an Orten mittlerer und kleiner Aluminiumkonzentration zu erwarten.

Der Prozeß der Leerstellendiffusion kann nur dann über längere Zeiträume aufrechterhalten werden, wenn er von Prozessen der Vernichtung von Leerstellen in den  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten bzw. der Generierung von Leerstellen in den benachbarten Bereichen begleitet wird. Mögliche Senken bzw. Quellen von Leerstellen sind grundsätzlich Fehlpassungsversetzungen, an denen Gitterhalbebenen auftreten, oder allgemein Versetzungen im Material, wenn sie Kinken aufweisen, die ein Klettern der Versetzungen gestatten. In dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Probenmaterial treten jedoch weder im Ausgangszustand noch im Zustand nach den Diffusionsexperimenten Versetzungen auf (Kapitel 5.1 und 5.3). Insbesondere zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie, daß mit der Interdiffusion keine Vergrößerung der räumlichen Periode der Überstruktur verbunden ist (Abbildung 5.11, Seite 89), die bei vorhandenen Versetzungen aus dem Nettofluß der Leerstellen zu erwarten wäre (Smigelskas und Kirkendall 1947).



**Abbildung 7.3:** Aus dem gemeinsamen Diffusionsgeschehen resultierender Fluß  $j_{\text{Al}}$  von Aluminiumatomen nach kurzer Glühzeit (durchgezogene Linie, linke Ordinate), sowie das zugrundeliegende Profil der Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  (gestrichelte Linie, rechte Ordinate).



**Abbildung 7.4:** Aus dem gemeinsamen Diffusionsgeschehen zu erwartende zeitliche Änderung der Leerstellenkonzentration (schematisch) nach kurzer Glühzeit (durchgezogene Linie, linke Ordinate) sowie ein typisches Profil der Aluminiumkonzentration unter den zugrundegelegten Bedingungen (gestrichelte Linie, rechte Ordinate).

Eine vergleichsweise starke Anreicherung von Leerstellen findet daher mit einiger Wahrscheinlichkeit auch aus diesem Grunde nur in der Anfangsphase eines Diffusionsexperiments statt.

Es ist anzunehmen, daß sich die lokale Konzentration der Leerstellen durch den aufgezeigten Prozeß *nicht* so stark ändert, daß sie sich wesentlich von der Gleichgewichtskonzentration, die von den äußeren Diffusionsbedingungen bestimmt wird, unterscheidet. Eine Beeinflussung des Diffusionsprozesses in der Anfangsphase eines Diffusionsexperiments ist jedoch wegen der lokal veränderten Konzentration der zur Verfügung stehenden Diffusionsvehikel nicht auszuschließen.

Eine anhand des konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten experimentell meßbare Wirkung auf das Diffusionsgeschehen ist allein unter galliumreichen Bedingungen zu erwarten, bei denen ein langsamer Übergang von den Nichtgleichgewichtsbedingungen des Ausgangsmaterials zu den Gleichgewichtsbedingungen festzustellen ist. Der sich über die Überstruktur erstreckende Gradient der Leerstellenkonzentration ist vergleichsweise klein, so daß demgegenüber ein auf den Nettofluß der Leerstellen zurückzuführender lokaler Gradient am Ort einer jeden  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schicht experimentell durch ein sich zeitlich veränderndes Diffusionsgeschehen detektierbar sein sollte. Ein Indiz dafür stellen Ergebnisse unter galliumreichen Bedingungen dar, aus denen für kurze Glühzeiten auf einen funktionalen Zusammenhang des Interdiffusionskoeffizienten mit der Aluminiumkonzentration zu schließen ist, der von dem für größere Glühzeiten abweicht (Abbildung 6.11, Seite 112), während aus den Ergebnissen unter antimonreichen Bedingungen keine derartigen Unterschiede folgen. So geht aus Abbildung 6.11 hervor, daß für kurze Glühzeiten neben geringeren Werten des Interdiffusionskoeffizienten, die die insgesamt langsamere Interdiffusion in der Anfangsphase beschreiben, auch Hinweise auf Verschiebungen in der Konzentrationsabhängigkeit festzustellen sind: Für hohe Aluminiumkonzentrationen ergibt sich eine relative Erhöhung der Werte, für mittlere und niedrige Konzentrationen hingegen eine relative Erniedrigung. Dies ist als Indiz für die Existenz der oben aufgeführten Veränderungen der Leerstellenkonzentration zu werten. Da die Veränderung der Konzentrationsabhängigkeit jedoch selbst unter galliumreichen Bedingungen nur in dem aufgeführten Fall und in vergleichsweise geringem Maße auftritt, wird der Gesamtverlauf der Interdiffusion durch die Wirkung des Nettoflusses der Leerstellen nicht wesentlich beeinflusst.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Zur Herstellung hochwertiger elektronischer und optoelektronischer Bauelemente auf Basis von Mehrfachheterostrukturen mit maßgeschneiderten Konzentrationsprofilen ist die Kenntnis der Interdiffusion in den eingesetzten Materialsystemen von großer Bedeutung. Über das vielversprechende Materialsystem der Antimonide liegen in dieser Hinsicht bislang nur wenige Erkenntnisse vor. Ziel dieser Arbeit war daher die Analyse der Interdiffusion in dem vor allem für optoelektronische Bauelemente im infraroten Wellenlängenbereich wichtigen System GaSb–AlSb.

Die vorliegende Arbeit umfaßt systematische quantitative Untersuchungen der Interdiffusion von Aluminium und Gallium in nominell undotierten GaSb/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Heterostrukturen unter antimonreichen und galliumreichen Diffusionsbedingungen und die Deutung der Ergebnisse in einem atomistischen Modell. Es wurde eine transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungsmethode entwickelt, mit der Konzentrationsprofile der Heterostrukturen quantitativ bestimmt werden können. Dazu wird die Hellfeldtechnik an gespaltenen Keilproben mit einem definierten Dickengradienten von  $90^\circ$  eingesetzt. Es wird mit dem Fünfstrahlfall mit symmetrischer Anregung der systematischen Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen eine neue, für die Konzentrationsanalyse vorteilhafte Abbildungsbedingung eingesetzt. Die Meßunsicherheit für die Aluminiumkonzentration liegt zwischen  $\pm 4,5$  at-% und  $\pm 11$  at-%. Die laterale Auflösung beträgt 1,8 nm.

Zur Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  im System GaSb–AlSb wurde ein Verfahren zur Simulation von Konzentrationsprofilen eingesetzt, mit der die durch die Verbreiterung der Profile experimentell gemessene Interdiffusion quantitativ beschrieben wird. Unabhängig von den Diffusionsbedingungen und im gesamten Bereich der eingesetzten Glühtemperaturen von  $600^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$  folgt, daß  $\tilde{D}$  konzentrationsabhängig ist. Die Abnahme von  $\tilde{D}$  mit steigender Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  kann durch einen funktionalen Zusammenhang gemäß  $\tilde{D} \propto 1/x_{\text{Al}}^\gamma$  ( $\gamma = 1,5 \dots 1,9$ ) beschrieben werden. Der Fremddiffusionskoeffizient von Aluminium in GaSb ist dabei etwas mehr als eine Größenordnung größer als der Fremddiffusionskoeffizient von Gallium in AlSb. Die Meßunsicherheit für den Interdiffusionskoeffizienten beträgt  $\pm 15$  %, für  $x_{\text{Al}} \leq 0,2$  etwa  $\pm 30$  %. Die Werte der

Diffusionskoeffizienten genügen unter allen eingesetzten experimentellen Bedingungen der Arrhenius-Beziehung.

Die Diffusionsbedingungen, die in der Gasphase über der Probe eingestellt werden, führen zu unterschiedlicher Nichtstöchiometrie im Kristall. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß Interdiffusion unter antimonreichen Bedingungen grundsätzlich signifikant schneller ist als unter galliumreichen Bedingungen. Die Unterschiede nehmen jedoch mit steigender Glüh Temperatur ab. Aus der Extrapolation der Meßdaten zu höheren Temperaturen folgt, daß die Unterschiede im Rahmen der Meßunsicherheit am kongruenten Schmelzpunkt, an dem der Kristall stöchiometrisch vorliegt, verschwinden. Die Aktivierungsenthalpie beträgt unter antimonreichen Bedingungen im Mittel  $(2,65 \pm 0,15)$  eV, unter galliumreichen Bedingungen  $(2,96 \pm 0,10)$  eV.

Für den Mechanismus der Interdiffusion im System GaSb–AlSb können folgende Modellvorstellungen formuliert werden:

- Interdiffusion von Gallium und Aluminium in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristallen erfolgt unter antimonreichen Bedingungen über Leerstellen des Gruppe-III-Untergitters. Auch unter galliumreichen Bedingungen liegt dieser Mechanismus mit großer Wahrscheinlichkeit vor. Ein Beitrag von Gruppe-III-Zwischengitteratomen zur Interdiffusion unter galliumreichen Bedingungen ist aber nicht vollständig auszuschließen.
- Unter antimonreichen Bedingungen ist die Konzentration der Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter gegenüber dem Ausgangszustand des Probenmaterials erhöht. Die Leerstellen diffundieren von der Probenoberfläche her in den Kristall ein.
- Unter galliumreichen Bedingungen ist die Konzentration der Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter niedriger. Die experimentellen Ergebnisse können aber auch in diesem Fall in einem atomistischen Modell mit einem Anstieg der Leerstellenkonzentration von der Probenoberfläche her konsistent erklärt werden. Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter entstehen danach indirekt durch Besetzung von Leerstellen auf dem Gruppe-V-Untergitter durch Gruppe-III-Atome.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen daher einerseits, daß die Konzentration der Leerstellen auf dem Gruppe-III-Untergitter bei gegebener Aluminiumkonzentration des  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristalls im wesentlichen durch die Umgebungsbedingungen bestimmt wird. Andererseits kann die Abnahme des Interdiffusionskoeffizienten mit steigender Aluminiumkonzentration des  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristalls qualitativ auf die Verringerung der Leerstellenkonzentration durch den Fermi-niveau-Effekt zurückgeführt werden, über den die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen von den elektronischen Eigenschaften des Kristalls abhängt. Interdiffusion im System GaSb–AlSb ist daher unter Umgebungsbedingungen, die zu einem Verlust von Antimon führen, und in einem  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Mischkristall mit hoher Aluminiumkonzentration verlangsamt.

# Anhang A

## Elastische Eigenschaften von heteroepitaktischen Schichten

### A.1 Grundbegriffe

In dünnen auf Substrate heteroepitaktisch gewachsene Schichten treten infolge der Unterschiede der Gleichgewichtsgitterparameter zwischen Schicht und Substrat Verzerrungen des Kristallgitters und damit innere Spannungen auf. Die Gitterparameterunterschiede werden durch die Fehlpassung  $f$  beschrieben, die für dünne Schichten als

$$f = \frac{a_S - a_E}{a_E} \quad (\text{A.1})$$

definiert ist. Dabei sind  $a_S$  und  $a_E$  die Gleichgewichtsgitterparameter des Substrats und der Epitaxieschicht.

Im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie wird der Zusammenhang zwischen den Komponenten des Verzerrungstensors  $\epsilon$  und des Spannungstensors  $\sigma$  als

$$\sigma_{ik} = C_{iklm} \cdot \epsilon_{lm} \quad \text{mit } i, k, l, m = \{x, y, z\} \quad (\text{A.2})$$

angenommen.  $C_{iklm}$  ist ein Tensor 4. Stufe, der die elastischen Konstanten beinhaltet.  $\sigma_{ik}$  ist die  $k$ -Komponente der Kraft, die auf die mit  $i$  bezeichnete Fläche wirkt. Gleichheit der Indizes beschreibt Zug- bzw. Druckspannungen, gemischte Indizes Scherspannungen. Entsprechendes gilt für die Indizes der Komponenten des Verzerrungstensors.

Für kubische Kristalle vereinfacht sich der Tensor  $C_{iklm}$  so weit, daß nur drei verschiedene

Komponenten auftreten. Er lautet dann in der Voigtschen Schreibweise:

$$C_{\text{kubisch}} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Üblicherweise wird bei der Anwendung der linearen Elastizitätstheorie auf Kristallgitter die vereinfachende Annahme elastischer Isotropie gemacht. Mathematisch ausgedrückt, bedeutet dies die Annahme, daß für den sog. Anisotropiefaktor gilt:

$$A = \frac{C_{12} + 2C_{44}}{C_{11}} \approx 1 \quad (\text{A.4})$$

Es gelten dann folgende Beziehungen für die Materialparameter Schubmodul  $G$ , Youngscher Elastizitätsmodul  $E$  und Poissonzahl  $\nu$ :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{A.5})$$

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (\text{A.6})$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (\text{A.7})$$

Die in einer heteroepitaktischen Schicht wirksame Scherspannung  $\sigma$  parallel zur Grenzfläche ist damit gegeben durch

$$\sigma = 2G_E \frac{1 + \nu_E}{1 - \nu_E} f, \quad (\text{A.8})$$

wobei  $G_E$  der Schubmodul und  $\nu_E$  die Poissonzahl der Epitaxieschicht ist und angenommen wird, daß die biaxiale Verzerrung  $\epsilon_{xx}$  bzw.  $\epsilon_{yy}$  in der Grenzfläche ursprünglich gleich der Fehlpassung  $f$  ist. Mit der Randbedingung des ebenen Spannungszustands

$$\sigma_{zz} = 0, \quad (\text{A.9})$$

also der Spannungsfreiheit in Wachstumsrichtung, folgt für die Querdehnung  $\epsilon_{zz}$  in Wachstumsrichtung:

$$\epsilon_{zz} = -\frac{1}{C_{11}}(C_{12}\epsilon_{xx} + C_{12}\epsilon_{yy}) \quad (\text{A.10})$$

$$= -2\frac{C_{12}}{C_{11}}f \quad (\text{A.11})$$

In vollständig elastisch verzerrten Mehrfachheterostrukturen, aufgebaut aus hinreichend dünnen Schichten unterhalb der Schwelle plastischer Relaxation, wirkt auf die zuletzt gewachsene Schicht die bereits existierende Mehrfachheterostruktur wie ein einheitliches Substrat im oben zugrundegelegten Sinne, und die dort aufgeführten Beziehungen gelten entsprechend.

## A.2 Das Materialsystem GaSb–AlSb

Die Gitterparameter sowie elastische Eigenschaften von GaSb und AlSb sind in Tabelle A.1 zusammengefaßt.

Das heteroepitaktische System AlSb/GaSb weist mit den Gitterparametern  $a_{\text{AlSb}} = 0,6136 \text{ nm}$  und  $a_{\text{GaSb}} = 0,6096 \text{ nm}$  nach Gleichung A.1 eine Fehlpassung von  $f = -0,0065$  auf. Das negative Vorzeichen gibt an, daß die AlSb-Schicht unter Druckspannung steht. Für die Berechnung der Fehlpassungen in Heterostrukturen aus pseudobinären Legierungen von AlSb und GaSb kann wegen der lückenlosen Mischkristallbildung die Gültigkeit der Vegardschen Regel angenommen werden: Der Gitterparameter der Legierung hängt linear von der atomaren Konzentration  $x$  einer Legierungskomponente ab. Es folgt:

$$a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}} = x a_{\text{AlSb}} + (1 - x)a_{\text{GaSb}} \quad (\text{A.12})$$

Für  $x = 1$  ergibt sich im vollständig elastisch verzerrten Zustand die maximal zu erwartende Querdehnung in Wachstumsrichtung zu  $\epsilon_{zz} = 0,013$ .

|          |        | GaSb   | AlSb   |
|----------|--------|--------|--------|
| $a$      | in nm  | 0,6096 | 0,6136 |
| $ f $    |        |        | 0,0065 |
| $C_{11}$ | in GPa | 88,42  | 87,69  |
| $C_{12}$ | in GPa | 40,26  | 43,41  |
| $C_{44}$ | in GPa | 43,22  | 40,77  |
| $G$      | in GPa | 24,08  | 22,14  |
| $E$      | in GPa | 63,23  | 58,94  |
| $\nu$    |        | 0,31   | 0,33   |
| $A$      |        | 1,43   | 1,42   |

**Tabelle A.1:** Gitterparameter und elastische Eigenschaften von GaSb und AlSb (nach Hellwege et al. 1982).



# Anhang B

## Theorie der Elektronenbeugung

In einem Transmissionselektronenmikroskop wird mit einem Strahl aus monochromatischen Elektronen eine Probe durchstrahlt. Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem durchstrahlten Material kann elastischer oder inelastischer Natur sein, abhängig davon, ob die Elektronen ohne Energieverlust gestreut werden oder einen Teil ihrer Energie auf die Probe übertragen. Dabei entsteht eine Reihe von Signalen, die im weiteren Sinne zur Charakterisierung des zu untersuchenden Materials zur Verfügung stehen, sofern sie mit dem verwendeten Elektronenmikroskop detektiert werden können. Die verschiedenen Wechselwirkungen lassen sich mit den beiden Modellen von Elektronen, Teilchen und Welle, beschreiben. Im folgenden wird von dem Bild der Wellennatur der Elektronen Gebrauch gemacht. Zunächst werden die Bedingungen beschrieben, unter denen Reflexe und die sog. Kikuchi-Linien im Beugungsbild auftreten. Anschließend wird die Intensität des direkten Strahls als Funktion der durchstrahlten Probendicke dargestellt.

### B.1 Reflexe im Beugungsbild

Ausgangspunkt ist eine auf den kristallinen Festkörper einfallende ebene Welle. Die vom Streuwinkel  $\theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  abhängige Amplitude der von einer kristallographischen Einheitszelle gestreuten Welle ist gegeben durch den Strukturfaktor

$$F(hkl) = \sum_i f_i(\theta, \lambda) \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)]. \quad (\text{B.1})$$

Er ist die Summe der Atomformfaktoren  $f_i$  aller Atome  $i$  der Einheitszelle, jeweils multipliziert mit einem Faktor, der die Phasendifferenz der jeweiligen Kugelwelle beschreibt, die von dem betrachteten streuenden Atom ausgeht. In diesen Faktor gehen die Positionen  $(x, y, z)$  der einzelnen Atome und die durch die Millerschen Indizes  $(hkl)$  beschriebenen Gitterebenen ein.

Die Bestimmung der Richtung konstruktiver Interferenz kann im Rahmen der kinematischen Theorie erfolgen. Unter der Näherung dieser Theorie werden nur Einfachstreuprozesse beschrieben, und es wird angenommen, daß nur ein geringer Teil der Intensität in die Beugungsreflexe gestreut wird. Dies ist für sehr dünne kristalline Proben gerechtfertigt. Abbildung B.1 zeigt die sog. Ewald-Konstruktion mit einer schematischen Darstellung der Bedingung, unter denen konstruktive Interferenz auftritt (Laue-Bedingung). Die durch den Wellenvektor  $\vec{k}_0$  repräsentierte einfallende Welle kann nur in die durch einen Vektor  $\vec{g}$  des reziproken Gitters gegebene Richtung gebeugt werden. Der Wellenvektor der gebeugten Welle ist dann  $\vec{k}$ . Es gilt:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{g} \quad (\text{B.2})$$

Elastische Streuung wird dabei durch die Bedingung  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$  vorausgesetzt. Für den reziproken Gittervektor  $\vec{g}$  gilt:

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{B.3})$$

Die Basisvektoren  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$  des reziproken Gitters sind mit denen des realen Gitters durch

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \quad (\text{B.4})$$

verknüpft. Die Millerschen Indizes  $(hkl)$  definieren die Ebenenschar, die zur Beugung führt. Oft wird nach Bragg die Beugung als Reflexion an der Ebenenschar  $(hkl)$  des Abstands  $d_{hkl}$  gedeutet. Nach Abbildung B.1 gilt:

$$\sin(\theta_B) = \frac{|\vec{g}|/2}{|\vec{k}_0|} \quad (\text{B.5})$$

Mit dem Betrag des reziproken Gittervektors  $\vec{g}$

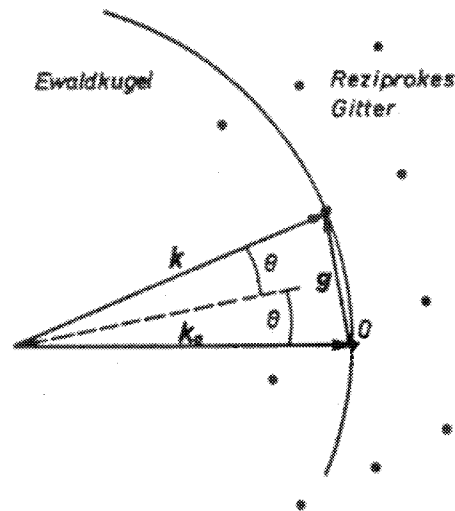
$$|\vec{g}| = 1/d_{hkl} \quad (\text{B.6})$$

folgt die Bragg-Gleichung

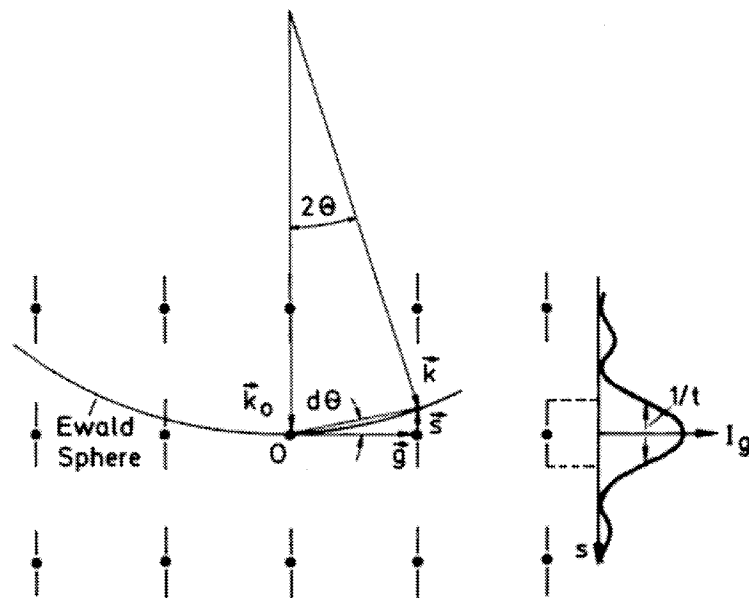
$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_B). \quad (\text{B.7})$$

Unter der strengen Bedingung nach Laue sollten bei einer exakt parallel zu einer Zonenachse einfallenden Welle (sog. symmetrische Laue-Orientierung) alle Reflexe im Beugungsbild unsichtbar bleiben. Es treten aber auch dann Reflexe auf, wenn die Bedingungen nicht exakt erfüllt sind. Ein wichtiger Grund dafür ist, daß die oben implizit gemachte Voraussetzung eines unendlich ausgedehnten Kristalls mit dünnen TEM-Proben nicht erfüllt wird. Dies wird durch den Anregungsfehler  $\vec{s}$  ausgedrückt:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{g} + \vec{s} \quad (\text{B.8})$$



**Abbildung B.1:** Ewaldkonstruktion zur Darstellung des Beugungsprozesses. Die durch den Wellenvektor  $\vec{k}_0$  repräsentierte einfallende Welle wird in die durch einen Vektor  $\vec{g}$  des reziproken Gitters gegebene Richtung gebeugt. Der Wellenvektor der gebeugten Welle ist  $\vec{k}$  (nach von Heimendahl 1970).



**Abbildung B.2:** Konzept des Anregungsfehlers  $\vec{s}$  bei Laue-Orientierung. Infolge der fehlenden unendlichen Ausdehnung des Kristalls (Dicke  $t$ ) verlängern sich die reziproken Gitterpunkte effektiv zu Stäbchen. Einem reziproken Gitterpunkt wird ein Intensitätsverlauf  $I_g$  zugeordnet, wie im rechten Teil der Abbildung angedeutet ist (nach Reimer 1984).

Der Anregungsfehler beschreibt die Abweichung von der Laue-Bedingung für einen betrachteten reziproken Gitterpunkt, und es gilt  $|\vec{s}| \ll |\vec{g}|$ . Der reziproke Gitterpunkt verändert durch  $\vec{s}$  effektiv seine Gestalt zu einem Gitterstäbchen mit der Längsachse parallel zu derjenigen Richtung, in der der betrachtete Kristall nicht unendlich ausgedehnt ist. In Abbildung B.2 ist dieser Sachverhalt für eine dünne Kristallscheibe in Laue-Orientierung schematisch dargestellt. Vereinfachend wird dem reziproken Gitterpunkt ein Intensitätsverlauf zugeordnet, wie er im rechten Teil der Abbildung angedeutet ist.

## B.2 Kikuchi-Linien im Beugungsbild

Das Konzept des Anregungsfehlers (Anhang B.1) ist wichtig für das Verständnis der Methode, mit der in der Praxis die reproduzierbare Orientierung einer Probe relativ zur einfallenden Elektronenwelle erreicht wird: Da die reziproken Gitterstäbchen eine endliche Ausdehnung besitzen, führen kleine Richtungsänderungen der einfallenden Welle ( $\vec{k}_0$  in Abbildung B.2) nicht unmittelbar zu Veränderungen im Beugungsmuster, sondern zunächst nur zu Intensitätsänderungen der Reflexe entsprechend des Intensitätsverlaufs, der im rechten Teil von Abbildung B.2 schematisch gezeigt ist. Eine exakte Kristallorientierung müßte daher per Augenschein anhand von Intensitäten im Beugungsbild erfolgen — eine in vielen Fällen zu ungenaue Methode. Es ist vorteilhaft, zur genauen Orientierung die sog. Kikuchi-Linien heranzuziehen, die zusätzlich zu den Reflexen im Beugungsbild auftreten (siehe z.B. Edington 1976, Kapitel 2.6). Ihre Lage ist unmittelbar mit der Kristallorientierung verknüpft. Im besonderen Fall der symmetrischen Laue-Orientierung ist der Anregungsfehler  $\vec{s}$  antiparallel zu  $\vec{k}_0$ , und die Kikuchi-Linien verlaufen wie in Abbildung B.3 dargestellt. Der Laue-Fall entspricht einer Abbildungsbedingung, bei der sich der Kristall relativ zur einfallenden Elektronenwelle in Zonenachsenorientierung befindet, oder einer Abbildungsbedingung mit symmetrischer Anregung einer systematischen Reihe von Strahlen.

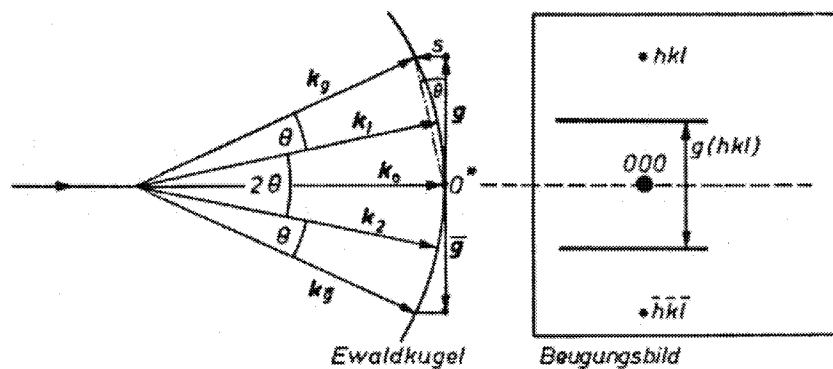


Abbildung B.3: Lage von Kikuchi-Linien für Laue-Orientierung (nach von Heimendahl 1970).

## B.3 Dynamische Theorie

Um Kontrasterscheinungen in TEM-Bildern von idealen oder gestörten Kristallen quantitativ exakt zu beschreiben, wird die dynamische Theorie herangezogen. Im Unterschied zur Näherung der kinematischen Theorie wird darin die dynamische Wechselwirkung der Teilwellen beim Probendurchgang berücksichtigt. Dies ist notwendig, sobald die Annahme einer sehr dünnen kristallinen Probe nicht aufrechterhalten werden kann, wie es für typische TEM-Proben und insbesondere für die in der vorliegenden Arbeit behandelten Keilproben der Fall ist. Auch unter Abbildungsbedingungen mit kleinem Anregungsfehler greift die dynamische Theorie.

Im folgenden wird das Konzept der mathematischen Beschreibung der Elektronenbeugung in einer kristallinen Probe im Rahmen der dynamischen Theorie skizziert. Zunächst wird der Ansatz nach Bethe und Bloch beschrieben (Bethe 1928), der auf einer Linearkombination von Blochwellen beruht. Es wird dabei die von Humphreys (1979) vorgeschlagene Notation verwendet. Anschließend wird die Lösung dieses Ansatzes für die Intensität des direkten Strahls als Funktion der durchstrahlten Probendicke aufgezeigt. Für eine ausführliche Darstellung der Theorie der Elektronenbeugung auf Basis des Blochwellenformalismus sei auf die Arbeit von Metherell (1976) verwiesen.

### B.3.1 Blochwellenansatz

Ausgangspunkt ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung für die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r})$  im Kristallpotential  $V(\vec{r})$  in Abhängigkeit eines Ortsvektors  $\vec{r}$ :

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) + \frac{8\pi^2 m_r |e|}{h^2} [E_r + V(\vec{r})] \Psi(\vec{r}) = 0, \quad (\text{B.9})$$

mit der relativistisch korrigierten Masse  $m_r$  des Elektrons, seiner Ladung  $e$  und dem relativistisch korrigierten beschleunigenden Potential  $E_r$ .  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum. Das periodische Kristallpotential wird durch die Fourierreihe

$$V(\vec{r}) = \sum_g V_g \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) \quad (\text{B.10})$$

beschrieben, in die die reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  eingehen. Die Koeffizienten  $V_g$  sind definiert durch

$$V_g = \frac{h^2}{2\pi m |e| V_E} F_g, \quad (\text{B.11})$$

wobei  $V_E$  das Volumen der kristallographischen Einheitszelle repräsentiert und  $F_g$  der in Gleichung B.1 (Seite 143) definierte Strukturfaktor dieser Einheitszelle ist. Das Potential  $V_g$  wird durch die thermische Bewegung der Atome effektiv vermindert, mathematisch ausgedrückt durch

$$F_g = F_{g,T=0K} \exp(-M) \quad \text{mit } M = B|\vec{g}|^2/4, \quad (\text{B.12})$$

wobei der sog. Debye-Waller-Faktor  $M$  die Korrektur bewirkt. Die materialspezifischen und von der Temperatur  $T$  abhängigen Werte von  $B$  sind in Tabellenwerken aufgeführt (MacGillavry et al. 1985).

Zur Lösung der Schrödingergleichung B.9 wird eine Wellenfunktion entsprechend

$$\Psi(\vec{r}) = C(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{B.13})$$

als Ansatz gewählt. Die Blochfunktion  $C(\vec{r})$  besitzt die Periodizität des Kristalls und wird analog zu Gleichung B.10 als Fourierreihe mit den Blochwellenkoeffizienten  $C_g$  entwickelt:

$$C(\vec{r}) = \sum_g C_g \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) \quad (\text{B.14})$$

Der Ansatz zur Lösung lautet nach Kombination der Gleichungen B.13 und B.14:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_g C_g \exp \left[ 2\pi i (\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right] \quad (\text{B.15})$$

Für die Wellenfunktion an der Unterseite des durchstrahlten Kristalls, die Austrittswellenfunktion, folgt:

$$\begin{aligned} \Psi^{\text{total}}(\vec{r}) &= \sum_{j=1}^n \alpha^{(j)} \Psi^{(j)}(\vec{r}) \\ &= \sum_{j=1}^n \alpha^{(j)} \sum_{g=1}^n C_g^{(j)} \exp \left[ 2\pi i (\vec{k}^{(j)} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Der Beitrag einer Blochwelle ( $j$ ) wird dabei durch  $\alpha^{(j)}$  bestimmt, den jeweiligen Blochwellen-Anregungskoeffizienten. Die Zahl der Blochwellen ist zudem gleich der Zahl der betrachteten Vektoren  $\vec{g}$ .

Der einfallenden Elektronenwelle wird durch das innere Potential des Kristalls eine Veränderung der Dispersionsbeziehung aufgeprägt. Gegenüber dem Wellenvektor  $\vec{K}$  im Vakuum ist der mittlere Wellenvektor  $\vec{K}$  der Elektronen im Kristall vergrößert. Die Dispersionsbeziehung lautet dann

$$|\vec{K}|^2 = \frac{2m|e|}{h^2} (E_r + V_0). \quad (\text{B.17})$$

Dabei ist  $V_0$  der nullte Koeffizient der Fourierreihe, mit der in Gleichung B.10 das Kristallpotential beschrieben wird. Die Veränderung des Wellenvektors ist gering, da das beschleunigende Potential etwa  $10^5$  V beträgt, das innere Potential hingegen weniger als 20 V. Mit der Einführung eines modifizierten Potentials  $U_g$  als

$$U_g = \frac{2m|e|}{h^2} V_g \quad (\text{B.18})$$

kann die Schrödingergleichung wie folgt dargestellt werden:

$$\sum_g \left\{ \left( |\vec{K}|^2 - |\vec{k}^{(j)} + \vec{g}|^2 \right) C_g^{(j)} + \sum_{h \neq g} U_{g-h} C_h^{(j)} \right\} \exp \left[ 2\pi i (\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right] = 0 \quad (\text{B.19})$$

Die Koeffizienten jedes Terms  $\exp \left[ 2\pi i (\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right]$  müssen gleich null sein, und es folgt für den Term in den geschweiften Klammern:

$$\left( |\vec{K}|^2 - |\vec{k}^{(j)} + \vec{g}|^2 \right) C_g^{(j)} + \sum_{h \neq g} U_{g-h} C_h^{(j)} = 0 \quad (\text{B.20})$$

Dieses Gleichungssystem ermöglicht die exakte Berechnung der Austrittswellenfunktion. Es ergibt sich jeweils eine Gleichung pro Vektor  $\vec{g}$ , also für jeden in die Berechnung einbezogenen Strahl, der als Reflex im Beugungsbild sichtbar ist.

In der Praxis nimmt die Amplitude der Austrittswellenfunktion mit zunehmender Probenstärke wegen des steigenden Einflusses inelastischer Streuung von Elektronen ab. Physikalische Ursache sind Plasmonenanregung, Elektron–Elektron-Streuung und Phononenstreuung. Inelastisch gestreute Elektronen nehmen wegen des großen Streuwinkels am Abbildungsprozeß entweder nicht mehr teil oder geben Anlaß zu Untergrundintensität, da die ihnen entsprechenden Wellen nicht mehr kohärent und damit nicht mehr interferenzfähig sind. Im Formalismus der dynamischen Theorie wird dieser Sachverhalt durch Einführung eines Imaginärteils im Kristallpotential nach der Form

$$V(\vec{r}) \longrightarrow V(\vec{r}) + iV'(\vec{r}) \quad (\text{B.21})$$

berücksichtigt. Auch die Blochwellenvektoren werden damit gemäß

$$\vec{k}^{(j)} \longrightarrow \vec{k}^{(j)} + i\vec{q}^{(j)} \quad (\text{B.22})$$

komplexwertig, und Gleichung B.16 verändert sich zu

$$\Psi^{\text{total}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n \alpha^{(j)} \sum_{g=1}^n C_g^{(j)} \exp \left[ 2\pi i (\vec{k}^{(j)} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right] \exp \left[ -2\pi \vec{q}^{(j)} \cdot \vec{r} \right], \quad (\text{B.23})$$

woraus die exponentielle Dämpfung einer jeden Blochwelle hervorgeht.

### B.3.2 Intensität des direkten Strahls

Die zur Berechnung der Austrittswellenfunktion (Gleichung B.16) notwendigen Werte der Blochwellenkoeffizienten ergeben sich aus der Lösung der sog. Säkulargleichung. Sie resultiert aus einer Vereinfachung von Gleichung B.20, welche zunächst eine Gleichung in  $k^4$  ist, in guter Näherung jedoch auf eine quadratische Gleichung zurückgeführt werden kann,

indem Rückwärtsstreuung der Elektronen wegen der hohen Beschleunigungsspannung vernachlässigt wird.

Für die weiteren Betrachtungen wird der Wellenvektor  $k^{(j)}$  aufgespalten in seine  $z$ -Komponente  $\vec{k}_z^{(j)}$  senkrecht zu  $\vec{g}$  und in seine Tangentialkomponente  $\vec{k}_t$  parallel zu  $\vec{g}$  gemäß

$$\vec{k}^{(j)} = \vec{k}_z^{(j)} + \vec{k}_t. \quad (\text{B.24})$$

Mit der Hochenergienäherung ( $|K| \approx |k^{(j)}|$  und  $|K| \gg |g|$ ) folgt die Säkulargleichung als Eigenwertgleichung:

$$\frac{1}{2K} \begin{pmatrix} -k_t^2 & U_{0-g} & U_{0-h} & \cdots \\ U_{g-0} & -(k_t + g)^2 & U_{g-h} & \cdots \\ U_{h-0} & U_{h-g} & -(k_t + h)^2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0^{(j)} \\ C_g^{(j)} \\ C_h^{(j)} \\ \vdots \end{pmatrix} = (k_z^{(j)} - K) \begin{pmatrix} C_0^{(j)} \\ C_g^{(j)} \\ C_h^{(j)} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (\text{B.25})$$

Bei  $n$  Strahlen sind dabei  $n$  Blochwellen zu berücksichtigen. Es gibt damit  $n$  Eigenwerte

$$\gamma^{(j)} = (k_z^{(j)} - K), \quad (\text{B.26})$$

die reell sind, weil  $U(\vec{r})$  reell ist. Im Falle eines zentrosymmetrischen Potentials ( $U_{g-0} = U_{0-g}$ ) sind auch die Eigenvektoren  $C_g^{(j)}$  reell.

Die Austrittswellenfunktion (Gleichung B.16) läßt sich mit der Lösung der Säkulargleichung vollständig darstellen. Oft ist jedoch die Intensität wichtiger, da sie die zu beobachtende physikalische Größe ist. Sie entspricht nach der Bornschen Deutung der Quantenmechanik dem Betragsquadrat der Wellenfunktion. Für die Intensität  $I_g$  eines Strahls  $g$  an der Unterseite der Probe folgt:

$$I_g(t) = \left| \sum_j \alpha^{(j)} C_g^{(j)} \exp(2\pi i k_z^{(j)} t) \right|^2 \quad (\text{B.27})$$

Wegen der Randbedingung der Kontinuität von  $\Psi$  und  $\nabla\Psi$  an der Eintrittsfläche gilt

$$\sum_j \alpha^{(j)} C_0^{(j)} = 1, \quad (\text{B.28})$$

d.h. die Summe der Amplituden aller angeregten Blochwellen ist der Amplitude der einfallenden Welle gleich, die in Gleichung B.28 als 1 gesetzt ist. Es kann gezeigt werden, daß daraus

$$\alpha^{(j)} = C_0^{*(j)} \quad (\text{B.29})$$

folgt, wobei  $C_0^{*(j)}$  die Konjugiertkomplexe von  $C_0^{(j)}$  ist, dem nullten Fourierkoeffizienten der Blochwelle ( $j$ ). Für die Intensität  $I_g(t)$  folgt damit:

$$I_g(t) = \left| \sum_j C_0^{*(j)} C_g^{(j)} \exp[2\pi i k_z^{(j)} t] \right|^2 \quad (\text{B.30})$$

Insbesondere läßt sich dann die dickenabhängige Oszillation der Intensität  $I_0(t)$  des *direkten* Strahls darstellen als

$$I_0(t) = \left| \sum_j C_0^{*(j)} C_0^{(j)} \exp [2\pi i k_z^{(j)} t] \right|^2. \quad (\text{B.31})$$

Im folgenden wird die Betrachtung auf ein zentrosymmetrisches Potential eingeschränkt. Dieses liegt bei der Zinkblende-Struktur in den für diese Arbeit wichtigen Fällen der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachsenorientierung und der symmetrischen Anregung der systematischen Reihe von  $\{200\}$ -Strahlen vor. In diesem Fall sind die Fourierkoeffizienten  $C_g^{(j)}$  reell, und es gilt:

$$C_g^{(j)} = C_g^{*(j)} \quad (\text{B.32})$$

Dies führt zu folgender vereinfachter Darstellungsweise der Intensität des direkten Strahls, wenn ein dickenunabhängiger Term für  $j = k$  ausgegliedert wird und der Index  $g$  zunächst beibehalten wird:

$$I_g(t) = \sum_j \sum_k C_0^{*(j)} C_g^{(j)} C_0^{*(k)} C_g^{(k)} \cos [2\pi(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})t] \quad (\text{B.33a})$$

$$= \sum_j C_0^{*(j)^2} C_g^{(j)^2} + \sum_{j \neq k} \sum_k C_0^{*(j)} C_g^{(j)} C_0^{*(k)} C_g^{(k)} \cos [2\pi(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})t] \quad (\text{B.33b})$$

$$= \sum_j C_0^{*(j)^2} C_g^{(j)^2} + 2 \sum_{j > k} \sum_k C_0^{*(j)} C_g^{(j)} C_0^{*(k)} C_g^{(k)} \cos [2\pi(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})t] \quad (\text{B.33c})$$

Für die Intensität  $I_0(t)$  des direkten Strahls folgt dann mit der Schreibweise  $g = 0$  explizit:

$$I_0(t) = \sum_j C_0^{*(j)^2} C_0^{(j)^2} + 2 \sum_{j > k} \sum_k C_0^{*(j)} C_0^{(j)} C_0^{*(k)} C_0^{(k)} \cos [2\pi(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})t] \quad (\text{B.34a})$$

$$= \sum_j C_0^{(j)^4} + 2 \sum_{j > k} \sum_k C_0^{(j)^2} C_0^{(k)^2} \cos [2\pi(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})t] \quad (\text{B.34b})$$

Daraus geht die Überlagerung mehrerer cosinusförmiger Oszillationen mit den Interferenzen  $(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})$  hervor. Jede Oszillation hat die räumliche Periode  $1/(\gamma^{(j)} - \gamma^{(k)})$ , die Extinktionslänge genannt wird. Es ergibt sich so (abhängig von den Koeffizienten  $C_0$ ) im allgemeinen kein einfacher Verlauf der Intensität des direkten Strahls als Funktion der durchstrahlten Probendicke. Es ist zu beachten, daß Einstrahlung parallel zur Zonenachse bzw. symmetrische Anregung einer systematischen Reihe von Strahlen  $|\vec{k}_t| = 0$  und  $s_g \neq 0$  für alle Reflexe  $g$  bedeutet.



# Anhang C

## Kalibrierung der Meßmethode

Die  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten der Proben KALIB-1 bis KALIB-4 mit verschiedener Zusammensetzung  $x$  auf dem Gruppe-III-Untergitter werden zur Kalibrierung der Meßmethode zur Bestimmung der Zusammensetzung herangezogen. Wie in Abbildung 3.2 (Seite 16) dargestellt, dient jede Probe zur Kalibrierung von je zwei Aluminiumkonzentrationen. Jeder Konzentration entsprechen drei nominell gleichartige  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten.

Die atomare Konzentration  $x_{\text{Al}}$  von Aluminium in einer  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schicht ist definiert über die Wachstumsrate  $\dot{R}_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}}$  der Schicht und über die Wachstumsrate  $\dot{R}_{\text{GaSb}}$  von GaSb als

$$x_{\text{Al}} = \frac{\dot{R}_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}} - \dot{R}_{\text{GaSb}}}{\dot{R}_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}}}. \quad (\text{C.1})$$

Die Wachstumsraten ergeben sich aus der Dicke der jeweiligen Schicht und der zur Abscheidung verwendeten Wachstumszeit.

Durch die geringen Dicken der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten wirkt sich die Meßunsicherheit bei der Bestimmung der Schichtdicken aber stark auf die Meßunsicherheit der Aluminiumkonzentration aus. Zudem steigt die Meßunsicherheit für Schichten geringer Aluminiumkonzentration. Es wird daher der Ansatz verwendet, die Wachstumsraten der unmittelbar vor den  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten abgeschiedenen reinen AlSb-Schichten und der damit definierten GaSb-Schicht dazwischen für die Berechnung heranzuziehen. Deren Dicken sind deutlich größer als die der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten, und die Meßunsicherheit für die Dickenbestimmung ist für alle Aluminiumkonzentrationen konstant. Unter Einbeziehung der Wachstumsrate  $\dot{R}_{\text{AlSb}}$  der AlSb-Schichten wird die Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  in diesem Fall gemäß

$$x_{\text{Al}} = \frac{\dot{R}_{\text{AlSb}}}{\dot{R}_{\text{AlSb}} + \dot{R}_{\text{GaSb}}} \quad (\text{C.2})$$

berechnet.

Für die Bestimmung der Schichtdicken wird hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) eingesetzt. Aus der Anzahl von  $\{200\}$ -Interferenzstreifen wird die Dicke mit einer Meßunsicherheit von  $\pm 2$  Interferenzstreifen bestimmt. Dies ist gleichbedeutend mit einem relativen Fehler von  $\pm 1$  % bis  $\pm 4$  %. Für die Fehlerfortpflanzung kann die Meßunsicherheit der Wachstumszeit in guter Näherung als vernachlässigbar gering angenommen werden. Es werden die Gleichgewichtsgitterparameter  $a_{\text{GaSb}} = 0.6096$  nm und  $a_{\text{AlSb}} = 0.6136$  nm zugrundegelegt (Anhang A.2). In Tabelle C.1 sind die so bestimmten Aluminiumkonzentrationen der Kalibrierschichten im einzelnen aufgeführt. Die Abweichungen von den nominellen Konzentrationen betragen maximal etwa  $\pm 1$  at-% Aluminium.

Die Kalibrierung der in Kapitel 4.4 beschriebenen Parameter zur Konzentrationsbestimmung stellt sich wie folgt dar (vgl. Abbildung 4.20, Seite 64, in der die Parameter als Funktion der Aluminiumkonzentration gezeigt sind):

- primäres Maß für die lokale Aluminiumkonzentration
  - Fünfstrahlfall, Integral von 0 nm bis 140 nm (Abbildung 4.20, Teilbild I)
    - \* Wertebereich des Parameters: 1,9 nm bis 91,4 nm
    - \* Regressionsfunktion (Polynom zweiten Grades):  
 $\mathcal{I}_{0-140} = (-39,0054 x_{\text{Al}}^2 + 128,530 x_{\text{Al}} + 1,91936)$  nm
    - \* Regressionskoeffizient: 0,99338
    - \* Meßunsicherheit:  $\pm 2$  % (bezogen auf den Maximalwert des Integrals)
- Konsistenzprüfung
  - Fünfstrahlfall, Integral von 0 nm bis 50 nm (Abbildung 4.20, Teilbild II)
    - \* Wertebereich des Parameters: 0,4 nm bis 22,2 nm
    - \* Regressionsfunktion (Polynom zweiten Grades):  
 $\mathcal{I}_{0-50} = (-21,7250 x_{\text{Al}}^2 + 43,5362 x_{\text{Al}} + 0,40277)$  nm
    - \* Regressionskoeffizient: 0,99587
  - Fünfstrahlfall, Integral von 50 nm bis 100 nm (Abbildung 4.20, Teilbild III)
    - \* Wertebereich des Parameters: 1,2 nm bis 47,8 nm
    - \* Regressionsfunktion (linear):  
 $\mathcal{I}_{50-100} = (46,5557 x_{\text{Al}} + 1,24405)$  nm
    - \* Regressionskoeffizient: 0,99668
  - $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse, Integral von 0 nm bis 60 nm (Abbildung 4.20, Teilbild IV)
    - \* Wertebereich des Parameters: 1,7 nm bis 34,4 nm
    - \* Regressionsfunktion (Boltzmannfunktion):  
 $\mathcal{I}_{0-60} = (-48,2407 / \{(1 + \exp[(x_{\text{Al}} - 0,33965)/0,28453]) + 38,7326)$  nm
    - \* Regressionskoeffizient: 0,92573

| Al-Konzentration $x_{\text{Al}}$ |                   |
|----------------------------------|-------------------|
| nominell                         | Messung           |
| 0,00                             | $0,000 \pm 0,000$ |
| 0,13                             | $0,098 \pm 0,005$ |
| 0,25                             | $0,239 \pm 0,006$ |
| 0,38                             | $0,351 \pm 0,008$ |
| 0,50                             | $0,500 \pm 0,008$ |
| 0,63                             | $0,612 \pm 0,008$ |
| 0,75                             | $0,786 \pm 0,006$ |
| 0,88                             | $0,882 \pm 0,005$ |
| 1,00                             | $1,000 \pm 0,000$ |

**Tabelle C.1:** Nominelle und experimentell bestimmte Aluminiumkonzentrationen  $x_{\text{Al}}$  der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten der Proben KALIB-1 bis KALIB-4.

Für die unter der Abbildungsbedingung des Fünfstrahlfalls ermittelten Integrale sind die Werte für  $x_{\text{Al}} = 1,0$  nicht anhand der Kalibrierproben gemessen worden, da die Hellfeldbilder in dem Konzentrationsbereich  $0,9 \leq x_{\text{Al}} \leq 1,0$  durch Kontraste dominiert werden, die bei den gewählten Schichtdicken auf lokale Relaxation von Verzerrungsfeldern zurückzuführen sind (vgl. Kapitel 4.5.1). Stattdessen stammen sie aus Messungen an dünneren  $\text{AlSb}$ -Schichten, bei denen diese Kontraste vernachlässigbar sind. Für die Orientierung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Zonenachse sind die Meßwerte für  $x_{\text{Al}}$  im Rahmen der Meßunsicherheit für die Kalibrierproben und für die dünneren Schichten im Rahmen der Meßunsicherheit identisch.



# Anhang D

## Längenkalibrierung

Längen in TEM-Bildern können in einem Bereich von etwa 10000-facher bis 150000-facher Vergrößerung anhand von Mehrstrahlinterferenzbildern kalibriert werden, die bei der Durchstrahlung von Katalase-Kristallen beobachtet werden (Wrigley 1968). Katalase-Kristalle liegen in der Natur in der Leber von Rindern vor. Als TEM-Standardpräparat ist Katalase in Form dünner rechteckiger Kristalle auf einem Trägernetz erhältlich. Zur Kalibrierung sind zwei primäre Gitterparameter nutzbar, die mit  $c_0 = 17,5 \text{ nm}$  und  $a_0 = 6,9 \text{ nm}$  etwa eine Größenordnung größer als die üblicher Halbleitermaterialien sind.

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Vergrößerungen (80000-fach für auszuwertende Hellfeldbilder, 30000-fach für Übersichtsaufnahmen) lassen sich gut analysierbare Mehrstrahlinterferenzbilder erzeugen und mit einer CCD-Kamera aufnehmen, wie Abbildung D.1 exemplarisch zeigt. Die den primären Gitterparametern entsprechenden Interferenzperioden sind darin eingezeichnet. Durch Fouriertransformation wird die Periodizität des Bildes in mehreren Bildrichtungen in Einheiten von Bildpunkten (Pixeln) ermittelt (vgl. Einfügung in Abbildung D.1).

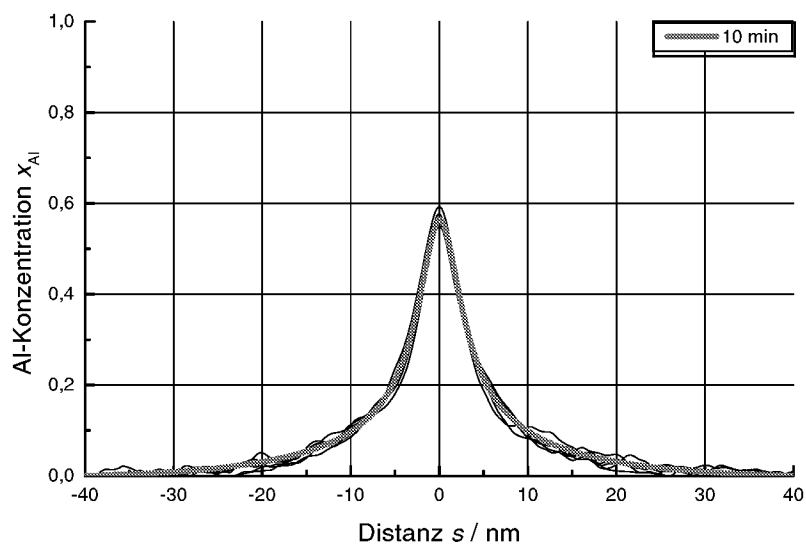
Es ergeben sich folgende Kalibrierwerte, denen jeweils ungefähr 90 Einzelwerte zugrunde liegen:

- 80000-fache Vergrößerung (auszuwertende Bilder)  
 $7,18 \pm 0,23 \text{ Pixel/nm}$  bzw.  $1,39 \cdot 10^{-1} \pm 0,04 \cdot 10^{-1} \text{ nm/Pixel}$
- 30000-fache Vergrößerung (Übersichtsbilder)  
 $2,57 \pm 0,10 \text{ Pixel/nm}$  bzw.  $3,89 \cdot 10^{-1} \pm 0,15 \cdot 10^{-1} \text{ nm/Pixel}$

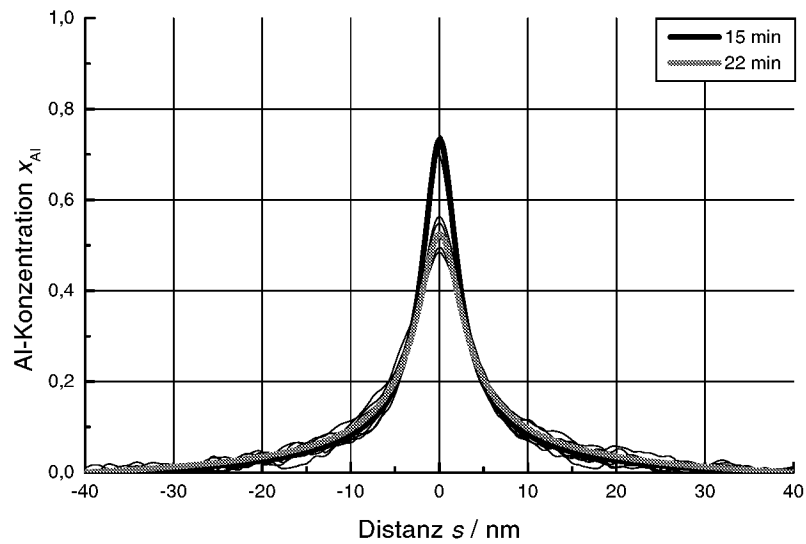
# Anhang E

## Simulierte Konzentrationsprofile

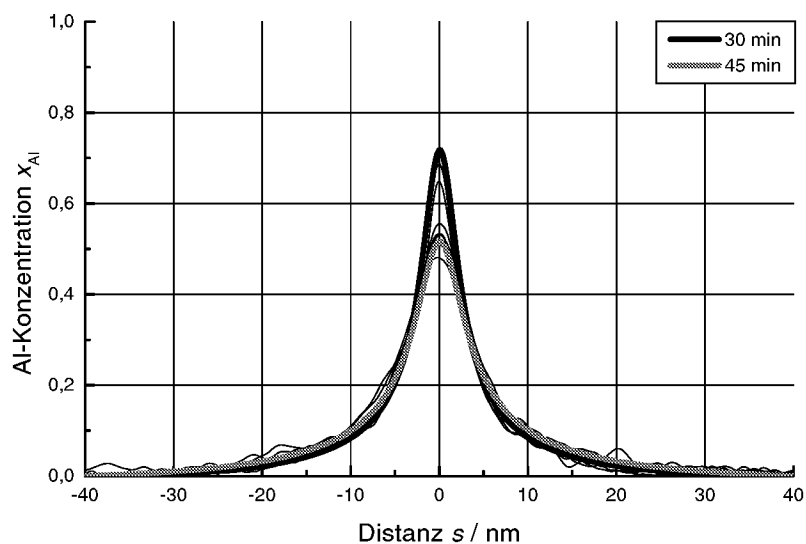
Nachfolgend sind die an die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile angepaßten simulierten Konzentrationsprofile der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ -Schichten von Probe DIFF-SB und DIFF-GA aufgeführt. Allen Anpassungen liegt das in Kapitel 6 dargestellte Verfahren mit dem durch ein Potenzgesetz beschriebenen Zusammenhang zwischen Interdiffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  und Aluminiumkonzentration  $x_{\text{Al}}$  nach Gleichung 6.6 (Seite 101) zugrunde.



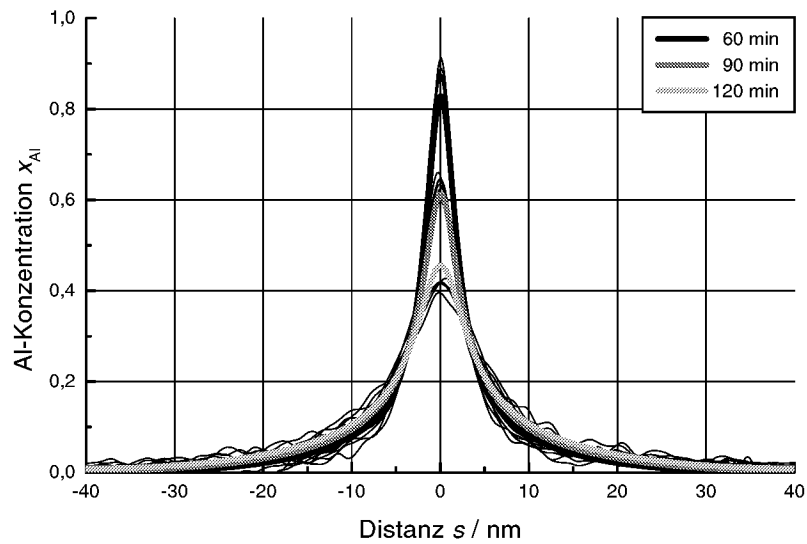
**Abbildung E.1:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßtes simuliertes Konzentrationsprofil (dicke Linie). Diffusionsbedingungen: **680 °C, 10 Minuten, antimonreiche Bedingungen.**



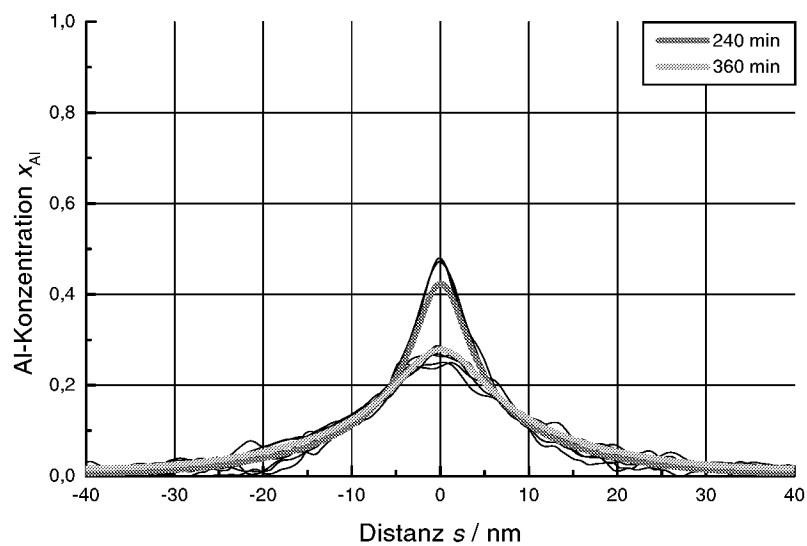
**Abbildung E.2:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßte simulierte Profile (dicke Linien). Diffusionsbedingungen: **660 °C, 15 und 22 Minuten, antimonreiche Bedingungen.**



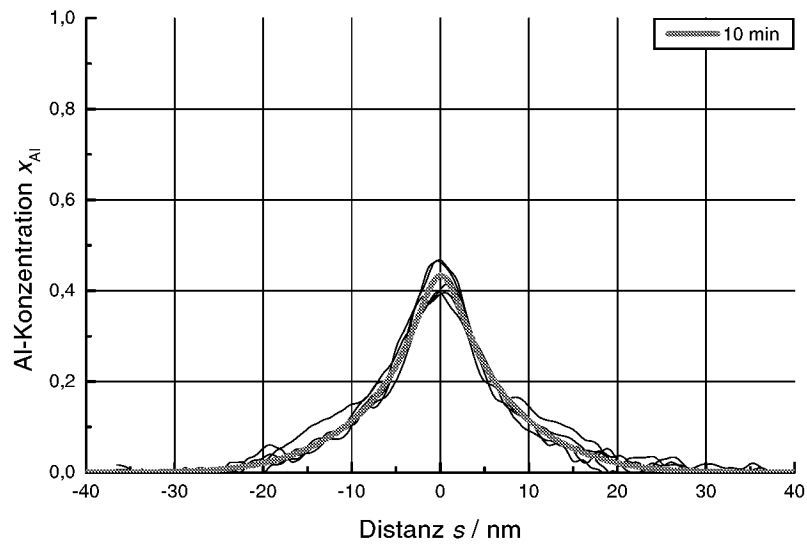
**Abbildung E.3:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßte simulierte Profile (dicke Linien). Diffusionsbedingungen: **640 °C, 30 und 45 Minuten, antimonreiche Bedingungen.**



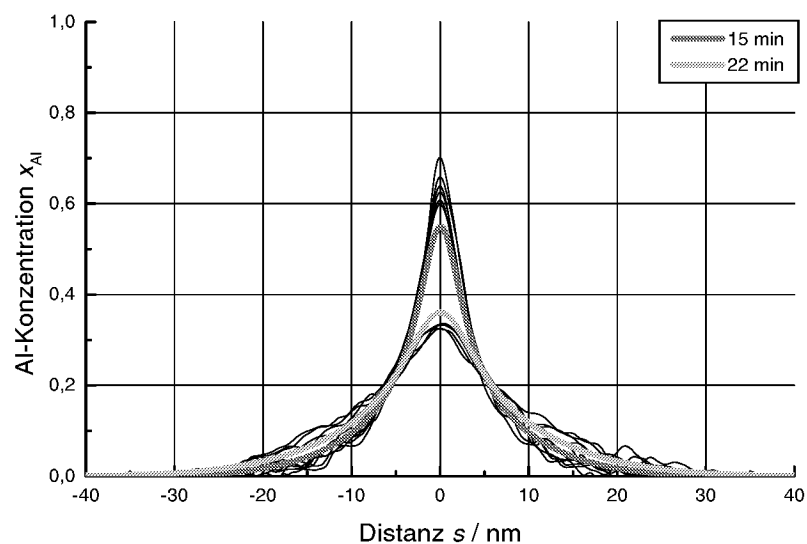
**Abbildung E.4:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßte simulierte Profile (dicke Linien). Diffusionsbedingungen: **620 °C, 60, 90 und 120 Minuten, antimonreiche Bedingungen.**



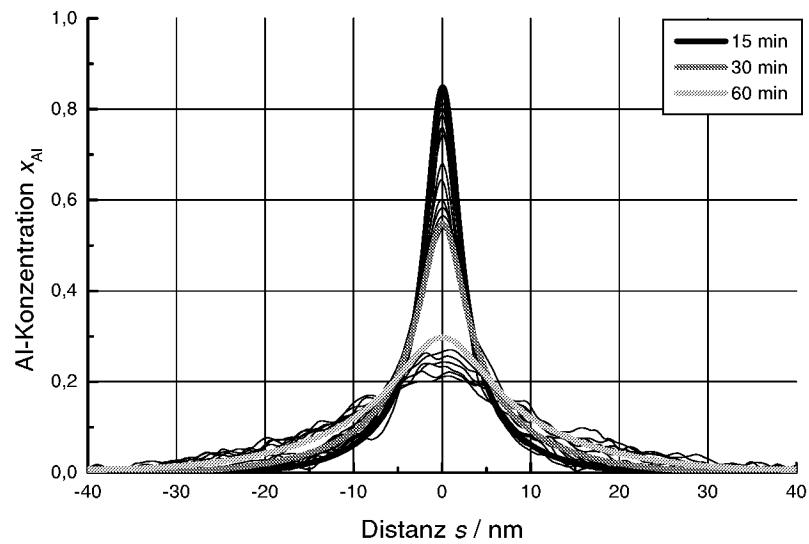
**Abbildung E.5:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßte simulierte Profile (dicke Linien). Diffusionsbedingungen: **600 °C, 240 und 360 Minuten, antimonreiche Bedingungen.**



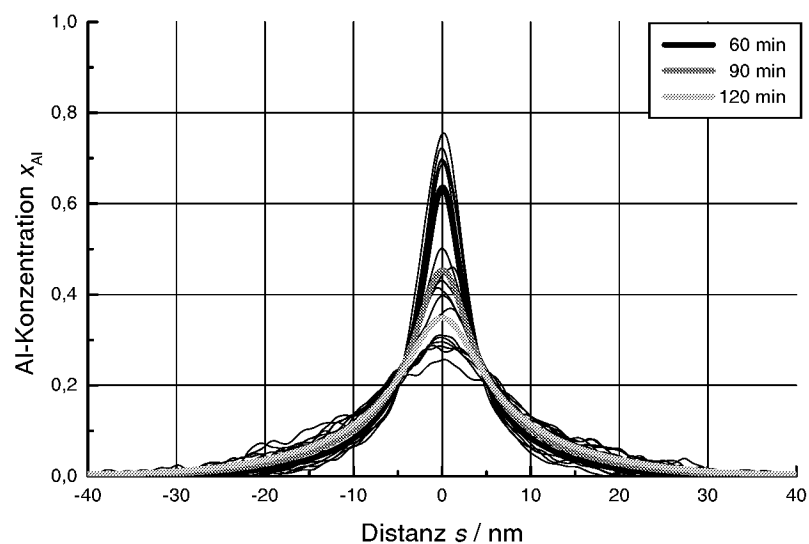
**Abbildung E.6:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßtes simuliertes Konzentrationsprofil (dicke Linie). Diffusionsbedingungen: **700 °C**, **10 Minuten**, galliumreiche Bedingungen.



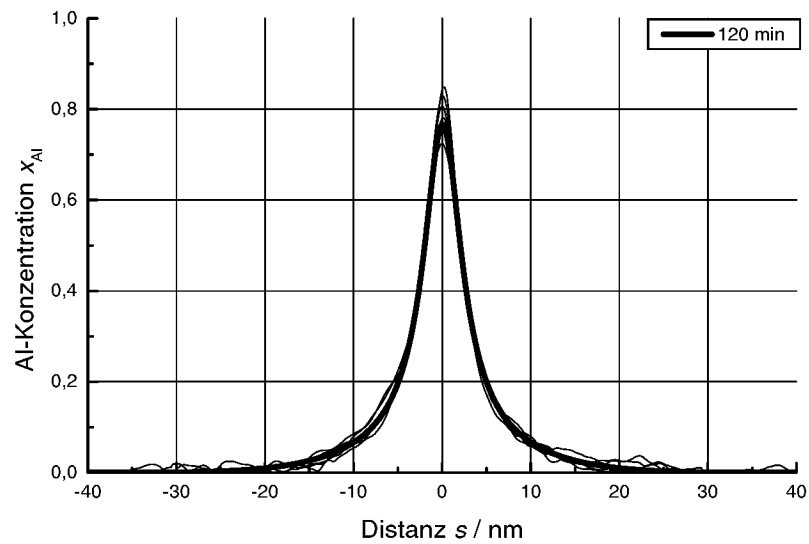
**Abbildung E.7:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßte simulierte Profile (dicke Linien). Diffusionsbedingungen: **680 °C**, **15 und 22 Minuten**, galliumreiche Bedingungen.



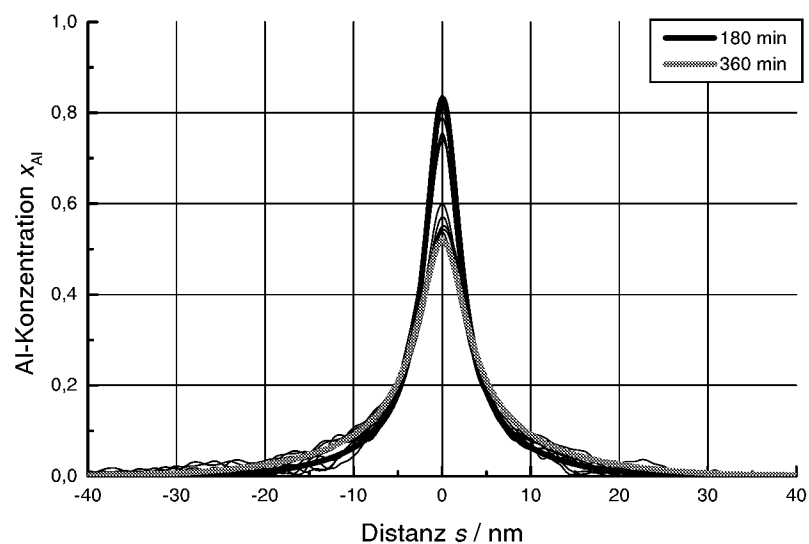
**Abbildung E.8:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßte simulierte Profile (dicke Linien). Diffusionsbedingungen: 660 °C, 15, 30 und 60 Minuten, galliumreiche Bedingungen.



**Abbildung E.9:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßte simulierte Profile (dicke Linien). Diffusionsbedingungen: 640 °C, 60, 90 und 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen.



**Abbildung E.10:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßtes simuliertes Konzentrationsprofil (dicke Linie). Diffusionsbedingungen: **620 °C, 120 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**



**Abbildung E.11:** An die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile (dunkle dünne Linien) angepaßte simulierten Konzentrationsprofile (dicke Linien). Diffusionsbedingungen: **600 °C, 180 und 360 Minuten, galliumreiche Bedingungen.**

# Literaturverzeichnis

- ALIBERT, C., JOULLIÉ, A., JOULLIÉ, A. und ANCE, C., 1983. Modulation-spectroscopy study of the  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$  band structure. *Phys. Rev. B* **27**(8), 4946–4954.
- ALLNATT, A. und LIDIARD, A., 1993. *Atomic transports in solids*, Kap. 5: Some applications of non-equilibrium thermodynamics to solids (Cambridge University Press, Cambridge, England).
- BARAFF, G. und SCHLÜTER, M., 1985. Electronic Structure, Total Energies, and Abundances of the Elementary Point Defects in GaAs. *Phys. Rev. Lett.* **55**(12), 1327–1330.
- BAUER, E., 1958. Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. *Z. Krist.* **110**, 372–394.
- BAXTER, R., BATE, R. und REID, F., 1965. Ion-pairing between lithium and the residual acceptors in GaSb. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 41–48.
- BEKE, D., Hg., 1998. *Group III: Condensed Matter, Volume 33, Subvolume A: Diffusion in Semiconductors*, Kap. Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Springer-Verlag, Berlin).
- BERESFORD, R., LUO, L., LONGENBACH, K. und WANG, W., 1990. Interband tunneling in single-barrier InAs/AlSb/GaSb heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **56**(10), 952–954.
- BETHE, H., 1928. Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen. *Ann. Phys.* **87**, 55–129.
- BOLTAKS, B. und GUTOROV, Y., 1960. Some results on the diffusion of impurities and their effect on the electrical properties of gallium antimonide. *Sov. Phys. Solid St.* **1**, 930–934.
- BOLTAKS, B. und KULIKOV, G., 1957. On the diffusion of indium, antimony and tellurium in indium antimonide. *Sov. Phys. – Techn. Phys.* **2**, 67–68.
- BONARD, J.-M. und GANIÈRE, J.-D., 1996. Local quantification of the composition in GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  structures by thickness fringe analysis. *Ultramicroscopy* **62**, 249–259.

- BOUGNOT, J., SZEPESSY, L. und DA CUNHA, S., 1968. Diffusion of Cadmium in Gallium Antimonide. *phys. stat. sol.* **26**, K127–K129.
- BRACHT, H., HALLER, E., EBERL, K. und CARDONA, M., 1999. Self- and interdiffusion in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  isotope heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **74**(1), 49–51.
- BRACHT, H., NICOLS, S., HALLER, E., SILVEIRA, J. und BRIONES, F., 2001. Self-diffusion in  $^{69}\text{Ga}^{121}\text{Sb}/^{71}\text{Ga}^{123}\text{Sb}$  isotope heterostructures. *J. Appl. Phys.* **89**(10), 5393–5399.
- BRACHT, H., NICOLS, S., WALUKIEWICZ, W., SILVEIRA, J., BRIONES, F. und HALLER, E., 2000. Large disparity between gallium and antimony self-diffusion in gallium antimonide. *Nature* **408**, 69–72.
- BRICE, J. und KING, M., 1963. Pressure Temperature Projection of the Three-phase Line of the Gallium Antimony System. *Nature* **199**(4896), 897–898.
- BUBLIK, V., MOROZOV, A., SMIRNOV, V., MIL'VIDSKAYA, A., KOLCHINA, G. und SAFONOV, Y., 1992a. Intrinsic point defects and microdefects in GaSb single crystals doped with electrically active impurities (Si, Ge, Te). *Sov. Phys. Crystallogr.* **37**(3), 413–416.
- BUBLIK, V., MOROZOV, A., SMIRNOV, V., MIL'VIDSKAYA, A., KOLCHINA, G. und SAFONOV, Y., 1992b. Nonstoichiometry and intrinsic point defects in GaSb. *Sov. Phys. Crystallogr.* **37**(6), 835–839.
- BURZLAFF, H. und ZIMMERMANN, H., 1993. *Kristallsymmetrie, Kristallstruktur* (Verlag Rudolf Merkel, Universitätsbuchhandlung, Erlangen).
- CHOA, F., TAI, K., TSANG, W. und CHU, S., 1991. High reflectivity  $1.55\ \mu\text{m}$  InP/InGaAsP Bragg mirror grown by chemical beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **59**(22), 2820–2822.
- DA CUNHA, S. und BOUGNOT, J., 1974. Diffusion and Solubility of Zn in GaSb. *phys. stat. sol. (a)* **22**, 205–208.
- DEPPE, D. und HOLONYAK JR., N., 1988. Atom diffusion and impurity-induced layer disordering in quantum well III-V semiconductor heterostructures. *J. Appl. Phys.* **64**(12), R93–R113.
- DOYLE, P. und TURNER, P., 1968. Relativistic Hartree-Fock X-ray and Electron Scattering Factors. *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- DUTTA, P., BHAT, H. und KUMAR, V., 1997. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. *J. Appl. Phys.* **81**(9), 5821–5870.

- DUTTA, P., PRASAD, V., BHAT, H. und KUMAR, V., 1996. Carrier compensation and scattering mechanisms in *p*-GaSb. *J. Appl. Phys.* **80**(5), 2847–2853.
- DUTTA, P., SANGUNNI, K., BHAT, H. und KUMAR, V., 1994. Sulphur passivation of gallium antimonide surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **65**(13), 1695–1697.
- EAGLESHAM, D., HETHERINGTON, C. und HUMPHREYS, C., 1987. Compositional studies of semiconductor alloys by bright field electron microscope imaging of wedged crystals. In *Interfaces, Superlattices, and Thin Films Symposium*, herausgegeben von Dow, J. und Schuller, I., Bd. 77 von *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (Mat. Res. Soc.), S. 473–478.
- EDELIN, G. und MATHIOT, D., 1980. A model for the determination of the defect concentrations in III-V compounds — The case of GaSb. *Phil. Mag. B* **42**, 95–110.
- EDINGTON, J., 1976. *Practical electron microscopy in materials science* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, U.S.A.).
- EFFER, D. und ETTER, P., 1964. An investigation into the apparent purity limit in GaSb. *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 451–460.
- EISEN, F. und BIRCHENALL, C., 1957. Self-diffusion in indium antimonide and gallium antimonide. *Acta Met.* **5**, 265–274.
- ELTOUKHY, A. und GREENE, J., 1979. Compositionally modulated sputtered InSb/GaSb superlattices: Crystal growth and interlayer diffusion. *J. Appl. Phys.* **50**(1), 505–517.
- ENDERLEIN, R. und SCHENK, A., 1992. *Grundlagen der Halbleiterphysik* (Akademie Verlag GmbH, Berlin).
- GIBSON, J. und TREACY, M., 1984. The effect of elastic relaxation on the local structure of lattice-modulated thin films. *Ultramicroscopy* **14**, 345–349.
- GLAISHER, R. und COCKAYNE, D., 1993. Chemical Microanalysis of Semiconductor Heterostructures by Thickness Fringe Imaging. *Micron* **24**(3), 257–264.
- GRAHAM, R., 1989. A high-yield method for the preparation of cleaved wedge specimens through semiconductor interfaces. *Ultramicroscopy* **27**, 329–331.
- GWO, S., SMITH, A., CHAO, K.-J., SHIH, C., SADRA, K. und STREETMAN, B., 1994. Cross-sectional scanning tunneling microscopy and spectroscopy of passivated III-V heterostructures. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**(4), 2005–2008.
- HALLIWELL, M., LYONS, M., DAVEY, S., HOCKLY, M., TUPPEN, C. und GIBBINGS, C., 1989. Estimation of percentage relaxation in Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> strained-layer superlattices. *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 10–15.

- HARVEY, A., FAUX, D., BANGERT, U. und CHARSELEY, P., 1991. Strain determination in III-V compound heterostructure strained layers by comparison of experimental and simulated electron diffraction contrast in 90° wedges. *Phil. Mag. Lett.* **63**(4), 241–244.
- HARVEY, A., FAUX, D., BANGERT, U. und CHARSELEY, P., 1993. The determination of the strain in GaAs/Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As strained-layer structures from measurements of thickness fringe displacements. *Phil. Mag. A* **67**(2), 433–446.
- VON HEIMENDAHL, M., 1970. *Einführung in die Elektronenmikroskopie — Verfahren zur Untersuchung von Werkstoffen und anderen Festkörpern*, Bd. 1 (Vieweg-Verlag, Braunschweig).
- HELLWEGE, K.-H., MADELUNG, O., SCHULZ, M. und WEISS, H., Hg., 1982. *Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik, Band 17: Halbleiter, Teilband a*, Kap. Physik der Elemente der IV. Gruppe und der III-V Verbindungen. Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik (Springer-Verlag, Berlin).
- HELLWEGE, K.-H., MADELUNG, O., SCHULZ, M. und WEISS, H., Hg., 1984. *Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik, Band 17: Halbleiter, Teilband d*, Kap. Technologie der III-V, II-VI und nicht-tetraedrisch gebundenen Verbindungen. Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik (Springer-Verlag, Berlin).
- HETHERINGTON, C., 1988. Preparation of semiconductor cross sections by cleaving. In *Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials*, herausgegeben von Bravman, J., Anderson, R. und McDonald, M., Bd. 115 von *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (Mat. Res. Soc.), S. 143–148.
- HETHERINGTON, C., EAGLESHAM, D., HUMPHREYS, C. und TATLOCK, G., 1987. TEM compositional microanalysis in III-V alloys. In *Microscopy of Semiconducting Materials*, herausgegeben von Cullis, A., Nr. 87 in Inst. Phys. Conf. Ser. (IOP), S. 655–658.
- HIDALGO, P., MENDEZ, B., PIQUERAS, J., DUTTA, P. und DIEGUEZ, E., 1997. Influence of doping on the native acceptors of gallium antimonide. In *Microscopy of Semiconducting Materials*, herausgegeben von Cullis, A. und Hutchison, J., Nr. 157 in Inst. Phys. Conf. Ser. (IOP), S. 527–530.
- HOLÝ, V., PIETSCH, U. und BAUMBACH, T., 1999. *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Kap. II: Theory, 5. Kinematical Scattering Theory. Nr. 149 in Springer Tracts in Modern Physics (Springer-Verlag, Berlin).
- HUMPHREYS, C., 1979. The scattering of fast electrons by crystals. *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1825–1887.
- ICHIMURA, M., HIGUCHI, K., HATTORI, Y., WADA, T. und KITAMURA, N., 1990. Native defects in the Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb alloy semiconductor. *J. Appl. Phys.* **68**(12), 6153–6158.

- ICHIMURA, M., KATO, K., UEKITA, H., KITAMURA, N., USAMI, A. und WADA, T., 1993. Optical Characterization of GaSb-Based Ternary and Quaternary Alloys Grown by Liquid-Phase Epitaxy at Low Temperatures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Part 1(9A), 3707–3712.
- ICHIMURA, M. und WADA, T., 1990. Native Defects in III-V Ternary Alloy Semiconductors Grown from Liquid-Solutions. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**(8), 1515–1520.
- ICKERT, L. und SCHNEIDER, H., 1983. *Wachstum einkristalliner Schichten*, Kap. 8: Grenzsicht und Orientierung. 1. Aufl. (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, distributed by Springer-Verlag, New York).
- JACKSON, A., 1991. *Handbook of Crystallography For Electron Microscopists and Others* (Springer-Verlag, New York, U.S.A.).
- JIA, C., THUST, A., JAKOB, G. und URBAN, K., 1993. Chemically sensitive imaging of  $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_m/(\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_n$  superlattices by means of high-resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy* **49**, 330–343.
- JIANG, W.-J., SUN, Y.-M. und WU, M.-C., 1995. Electrical and photoluminescent properties of high-quality GaSb and AlGaSb layers grown from Sb-rich solutions by liquid-phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **77**(4), 1725–1728.
- JÜNGLING, W., PICHLER, P., SELBERHERR, S., GUERRERO, E. und PÖTZL, H., 1985. Simulation of Critical IC Fabrication Processes Using Advanced Physical and Numerical Methods. *IEEE Trans. Electron. Devices* **ED-32**(2), 156–167.
- DE JONG, A. und JANSSEN, K., 1990. Composition analysis of thin  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  layers with TEM and SIMS. *J. Mater. Res.* **5**(3), 578–586.
- JOULLIÉ, A. und GAUTIER, P., 1979. The Al–Ga–Sb ternary phase diagram and its application to solution growth. *J. Cryst. Growth* **47**, 100–108.
- KAKIBAYASHI, H. und ITOH, K., 1991. Direct Observation of Strain Distribution in InP/In $_{1-x}$ Ga $_x$ P Heterointerfaces by the Compositional Analysis by Thickness Fringe Method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**(1A), L52–L55.
- KAKIBAYASHI, H. und NAGATA, F., 1985. Composition Dependence of Equal Thickness Fringes in an Electron Microscope Image of GaAs/Al $_x$ Ga $_{1-x}$ As Multilayer Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**(12), L905–L907.
- KAKIBAYASHI, H. und NAGATA, F., 1986. Simulation Studies of a Composition Analysis by Thickness-Fringe (CAT) in an Electron Microscope Image of GaAs/Al $_x$ Ga $_{1-x}$ As Superstructure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**(11), 1644–1649.

- KAKIBAYASHI, H., NAGATA, F. und ONO, Y., 1987. Observation of Fine Compositional Fluctuation in GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As Superstructure Using Composition Analysis by Thickness-Fringe (CAT) Method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**(5), 770–771.
- KOETH, J., DIETRICH, R. und FORCHEL, A., 1998. GaSb vertical-cavity surface-emitting lasers for the 1.5  $\mu\text{m}$  range. *Appl. Phys. Lett.* **72**(13), 1638–1640.
- LEVINSHTEIN, M., RUMYANTSEV, S., SHUR, M. und VUL', A., Hg., 1996. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, Bd. 1, Kap. 6: Gallium Antimonide (GaSb) (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur).
- LOMASCOLO, M., GIUGNO, P., CINGOLANI, R., GERARDI, C., LEROUX, M. und MASIES, J., 1998. Impact of Al interdiffusion on optical properties in GaSb/AlGaSb multiple quantum wells. *Physica E* **2**, 102–105.
- MACGILLAVRY, C., RIECK, G. und LONSDALE, K., Hg., 1985. *Physical and Chemical Tables*, Bd. 3 von *International Tables for X-Ray Crystallography* (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Niederlande).
- MACRANDER, A., SCHWARTZ, G. und GUALTIERI, G., 1988. X-ray and Raman characterization of AlSb/GaSb strained layer superlattices and quasiperiodic Fibonacci lattices. *J. Appl. Phys.* **64**(12), 6733–6745.
- MANASREH, M., Hg., 1997. *Antimonide-Related Strained-Layer Heterostructures*, Bd. 3 von *Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices* (Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, Niederlande).
- MANNING, J., 1968. *Diffusion kinetics for atoms in crystals*, Kap. 5: Diffusion when diffusion coefficient depends on position (Van Nostrand Company, Inc., Toronto, Kanada).
- MATHIOT, D. und EDELIN, G., 1980. Diffusion of indium in GaSb. *Phil. Mag. A* **41**(4), 447–458.
- MATTHEWS, J. und BLAKESLEE, A., 1974. Defects in epitaxial multilayers — I. Misfit dislocations. *J. Cryst. Growth* **27**, 118–125.
- MCAFEE JR., K., GAY, D., HOZACK, R., LAUDSIE, R., SCHWARTZ, G. und SUNDER, W., 1986. Thermodynamic considerations in the synthesis and crystal growth of GaSb. *J. Crystal Growth* **76**, 263–271.
- MCCAFFREY, J., 1991. Small-angle cleavage of semiconductors for transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **38**, 149–157.
- MEHRER, H., Hg., 1990. *Group III: Condensed Matter, Volume 26, Subvolume B: Diffusion in Solid Metals and Alloys*. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Springer-Verlag, Berlin).

- MEINARDI, F., PARISINI, A. und TARRICONE, L., 1993. A study of the electrical properties controlled by residual acceptors in gallium antimonide. *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 1985–1992.
- METHERELL, A., 1976. Diffraction of electrons by perfect crystals. In *Electron Microscopy in Materials Science*, herausgegeben von Valdré, U. und Ruedl, E., Bd. 2 von *International School of Electron Microscopy*. Commission of the European Communities (ECSC, EEC, EAEC, Brüssel und Luxemburg).
- VAN DER MEULEN, Y., 1967. Growth properties of GaSb: The structure of the residual acceptor centres. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 25–32.
- MEYER, R. und PIETSCH, E., Hg., 1949. *Antimon B*. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. (Gmelin-Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld).
- MILNES, A. und POLYAKOV, A., 1993. Gallium antimonide device related properties. *Solid-State Electronics* **36**(6), 803–818.
- MIMKES, J., ŠESTÁKOVÁ, V., NASSR, K., LÜBBERS, M. und ŠTĚPÁNEK, B., 1998. Diffusion mobility and defect analysis in GaSb. *J. Crystal Growth* **187**, 355–362.
- NAGEL, S., FLEMING, J., SIGEL, G. und THOMPSON, D., Hg., 1987. *Optical Fiber Materials and Properties*, Bd. 88 von *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*. Mater. Res. Soc.
- NESMEYANOV, A. und GARY, R., Hg., 1963. *Vapor pressure of the chemical elements*, Kap. Antimony (Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Niederlande), S. 295–299.
- NICOLS, S., BRACHT, H., BENAMARA, M., LILIENTAL-WEBER, Z. und HALLER, E., 2001. Mechanism of zinc diffusion in gallium-antimonide. Präsentiert auf der „International Conference on Defects in Semiconductors“ (ICDS-21), Gießen.
- OHRING, M., 1992. *The Materials Science of Thin Films*, Kap. 7: Epitaxy (Academic Press, Inc., San Diego, U.S.A.).
- OLMSTED, B. und HOUDE-WALTER, S., 1993. Al-Ga interdiffusion through group III-vacancy second nearest-neighbor hopping. *Appl. Phys. Lett.* **63**(4), 530–532.
- OUWERLING, G., 1989. Dissertation, Delft University of Technology, Delft, Niederlande.
- PEROVIC, D., WEATHERLEY, G. und HOUGHTON, D., 1991. On the electron diffraction contrast of coherently strained semiconductor layers. *Phil. Mag. A* **64**(1), 1–28.
- REIMER, L., 1984. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Series in Optical Sciences (Springer-Verlag, Berlin).
- ROSENAUER, A., FISCHER, U., GERTHSEN, D. und FÖRSTER, A., 1998. Composition evaluation by lattice fringe analysis. *Ultramicroscopy* **72**, 121–133.

- SHARMA, B., 1989. Diffusion in III-V compounds and their alloys. In *Diffusion and Defect Data, Solid State Data, Part A (Defect & Diffusion Forum)*, Bd. 64/65. S. 1–76.
- SHAW, D. und CASEY JR., H., Hg., 1973. *Atomic Diffusion in Semiconductors*, Kap. 6: Diffusion in the III-V Compound Semiconductors (Plenum Publishing Company Ltd, London, Großbritannien).
- SHOCKLEY, W. und MOLL, J., 1960. Solubility of Flaws in Heavily-Doped Semiconductors. *Phys. Rev.* **119**(5), 1480–1482.
- SMIGELSKAS, A. und KIRKENDALL, E., 1947. Zinc Diffusion in Alpha Brass. *Trans. Met. Soc. AIME* **171**, 130–142.
- SMITH, G. und BURGE, R., 1962. The Analytical Representation of Atomic Scattering Amplitudes for Electrons. *Acta Cryst.* **15**, 182–186.
- SROLOVITZ, D., 1989. On the stability of surfaces of stressed solids. *Acta metall.* **37**(2), 621–625.
- STADELMANN, P., 1987. EMS — a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy* **21**, 131–145.
- STEININGER, J., 1970. Thermodynamics and Calculation of the Liquidus-Solidus Gap in Homogeneous, Monotonic Alloy Systems. *J. Appl. Phys.* **41**(6), 2713–2724.
- STRINGFELLOW, G., 1972. Calculation of ternary phase diagrams of III-V systems. *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 665–677.
- SU, Y. und CHEN, S., 1993. Energy levels of GaSb grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **73**(12), 8349–8352.
- TALWAR, D. und TING, C., 1982. Tight-binding calculations for the electronic structure of isolated vacancies and impurities in III-V compound semiconductors. *Phys. Rev. B* **25**(4), 2660–2680.
- THOMA, S. und CERVA, H., 1991a. The influence of non-linear interference processes on the HREM contrast of AlGaAs in  $\langle 100 \rangle$  projection. *Ultramicroscopy* **35**, 77–97.
- THOMA, S. und CERVA, H., 1991b. New methods for qualitative and quantitative analysis of the GaAs/AlGaAs interface by high-resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy* **38**, 265–289.
- TREACY, M. und GIBSON, J., 1986. The effects of elastic relaxation on transmission electron microscopy studies of thinned composition-modulated materials. *J. Vac. Sci. Technol. B.* **4**(6), 1458–1466.
- TUCK, B., 1988. *Atomic diffusion in III-V semiconductors* (IOP Publishing Ltd, Bristol, England).

- UNGERMANN, C., 1998. Metallorganische Molekularstrahlepitaxie von Verbindungshalbleitern auf Arsenid- und Antimonidbasis. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- VAN VECHTEN, J., 1975. Simple Theoretical Estimates of the Schottky Constants and Virtual-Enthalpies of Single Vacancy Formation in Zinc-Blende and Wurtzite Type Semiconductors. *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **122**, 419–422.
- VAN VECHTEN, J. und SCHMID, U., 1989. Vacancy first and second neighbor hopping at a compound semiconductor interface: Insights from computer simulation. *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**(4), 827–836.
- VORONINA, T., DZHURTANOV, B., LAGUNOVA, T., SIPOVSKAYA, M., SHERSTNEV, V. und YAKOVLEV, Y., 1998. Electrical properties of GaSb-based solid solutions (GaInAsSb, GaAlSb, GaAlAsSb) and their compositional dependence. *Semiconductors* **32**(3), 250–256.
- WAGER, J., 1991. Energetics of self-diffusion in GaAs. *J. Appl. Phys.* **69**(5), 3022–3031.
- WAGNER, J., SCHMITZ, J., FUCHS, F., OBLOH, H., HERRES, N. und KOIDL, P., 1997. InAs/AlSb/GaSb Heterostructures. In *Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics*, herausgegeben von Helbig, R., Bd. 36 (Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden), S. 57–75.
- WALCK, S. und MCCAFFREY, J., 1997. The small angle cleavage technique applied to coatings and thin films. *Thin Solid Films* **308–309**, 399–405.
- WALTHER, T., HETHERINGTON, C. und HUMPHREYS, C., 1995. A contribution to the quantitative comparison of experimental high-resolution electron micrographs and image simulations. In *Microscopy of Semiconducting Materials*, herausgegeben von Cullis, A. und Staton-Bevan, A., Nr. 146 in Inst. Phys. Conf. Ser. (IOP), S. 53–56.
- WALUKIEWICZ, W., 1989. Amphoteric native defects in semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* **54**(21), 2094–2096.
- WEILER, D. und MEHRER, H., 1984. Self-diffusion of gallium and antimony in GaSb. *Phil. Mag. A* **49**(2), 309–325.
- WEILER, D., MEHRER, H. und STOLWIJK, N., 1984. Diffusion kinetics and correlation effects for self-diffusion via vacancy pairs and triple defects in the sphalerite structure. *Phil. Mag. A* **50**(4), 559–567.
- WILLARDSON, R., BEER, A. und KENDALL, D., Hg., 1968. *Semiconductors and Semimetals*, Bd. 4 von *Physics of III-V Compounds*, Kap. 3: Diffusion (Academic Press Inc., New York, U.S.A.).

- WILLIAMS, D. und CARTER, C., 1996. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, Bd. 1-4 (Plenum Press, New York, U.S.A.).
- WRIGLEY, N., 1968. The Lattice Spacing of Crystalline Catalase as an Internal Standard of Length in Electron Microscopy. *J. Ultrastructure Res.* **24**, 454–464.
- XU, H., 1990. Electronic structure of neutral and charged vacancies in Ga-related III-V compound semiconductors. *J. Appl. Phys.* **68**(8), 4077–4086.
- YABUCHI, Y., TAKAHASHI, Y., OHTSUKA, N., ISSHIKI, T., TSUJIKURA, M., SAIJO, H. und SHIOJIRI, M., 1991. High-Resolution Transmission Electron Microscopy Observations of InGaAs/InP Multilayer Heterostructures. *phys. stat. sol. (a)* **127**, 385–396.
- ZHANG, S., WEI, S.-H. und ZUNGER, A., 1999. Overcoming doping bottlenecks in semiconductors and wide-gap materials. *Physica B* **273-274**, 976–980.
- ZHAO, G., EBISU, H., SOGA, T., EGAWA, T., JIMBO, T. und UMENO, M., 1998. Electrical Transport Properties of GaSb Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, Part 1(4A), 1704–1708.

# Danksagung

Mein Dank gilt zunächst Prof. Dr. Knut Urban, an dessen Institut ich diese Arbeit verfaßt habe, Prof. Dr. Günter Gottstein für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens sowie Dr. Martina Luysberg für die fachliche Betreuung. Ich danke für das in mich gesetzte Vertrauen und für die stets gute Betreuung.

Ferner danke ich

- Dr. Hartmut Bracht, Universität Münster, für die intensiven fachlichen Gespräche zu Fragen der Diffusion und seine Unterstützung bei der Durchführung der Simulationen. Danke für die herzliche Aufnahme in Münster!
- Roland Schmidt und Dr. Christoph Ungermanns vom Institut für Schichten und Grenzflächen sowie Thomas Bleuel, Universität Würzburg, für die freundliche Bereitstellung des in dieser Arbeit untersuchten Probenmaterials. Die aufopfernde Tätigkeit und rege Anteilnahme von Roland Schmidt sei dankend anerkannt.
- Abdel Fattah vom Institut für Festkörperforschung für viele wertvolle fachliche Diskussionen zu den Diffusionsexperimenten und den gewinnbringenden Einsatz seiner langjährigen Erfahrung.
- Giovanni D’Orsaneo und Dirk Schellen von der Zentralabteilung Technologie, Abteilung Glastechnik, für die Unterstützung bezüglich der Quarzampullen. Ihre fachkundige Beratung, die präzise Arbeit und ihre Zuverlässigkeit werden mir in guter Erinnerung bleiben.
- Dr. Michael Grimm vom Institut für Schichten und Grenzflächen für die akkurate Durchführung der XRD-Messungen.

Mein Dank gebührt ebenso

- Jörg Hanßen und seinem Nachfolger Werner Pieper sowie Doris Meertens und Dorothea Henkel für die große Kompetenz bei der Betreuung der technischen Geräte am Institut und für die Hilfsbereitschaft, wenn technische Probleme zu lösen waren.

- Ingrid Rische-Radloff und Gabi Waßenhoven für die zuverlässige und kompetente Durchführung aller verwaltungstechnischen bzw. photographischen Arbeiten.
- den wissenschaftlichen Angestellten des Instituts, insbesondere Dr. Lothar Houben, Dr. Markus Lentzen, Dr. Andreas Thust, Dr. Karsten Tillmann und Dr. Philipp Ebert, für die rege Anteilnahme an meiner wissenschaftlichen Arbeit und die stete Bereitschaft zu Rat und Diskussion.
- meinen Kolleginnen und Kollegen Doktoranden Mariya Yurechko, Fanying Kluge, Marc Heggen, Ulrich Semmler, Peter Schall, Changhui Lei und Nicos Jäger sowie den Diplomanden Carsten Scholten, Dirk Kirch, Thomas Lange und Norbert Hüging für ihre freundschaftliche Art und das lebendige wissenschaftliche Klima.
- allen Angehörigen des Instituts für Mikrostrukturforschung für die angenehme, freundschaftliche Atmosphäre am Institut.

Schließlich danke ich den Mitgliedern des Propsteichores und des Kammerchores Currende, Jülich, unter der Leitung von Kantor Ernst Matthias Simons. Ich habe mich bei Euch wohlgefühlt.

Diese Arbeit ist meinen Eltern gewidmet, in dankbarer Anerkennung ihres unermüdlichen Einsatzes bei meiner Ausbildung.



Forschungszentrum Jülich



Jül-3953  
Januar 2002  
ISSN 0944-2952