

Lokale strukturelle und elektronische Eigenschaften mikrokristalliner Siliziumkarbidverbindungen für die Dünnschichtphotovoltaik

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physikerin

Anna Heidt

geboren in Karaganda (Kasachstan)

Berichter:

Universitätsprofessor Dr. J. Mayer

Universitätsprofessor Dr. U. Rau

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 2013

Für meine Familie

Local structural and electronic properties of microcrystalline silicon carbide layers for thin-film solar cells applications

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physikerin

Anna Heidt

geboren in Karaganda (Kasachstan)

Berichter:

Universitätsprofessor Dr. J. Mayer

Universitätsprofessor Dr. U. Rau

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 2013

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Summary

Silicon carbide is a well characterised material with many applications. It has excellent electro-optical properties such as high charge carrier mobility, large optical band gap and high conductivity. Silicon carbide can also be easily *n*-doped as well as *p*-doped and is therefore an interesting candidate for use in silicon based thin film solar cells. Due to material compatibility, silicon carbide deposition must be performed at low temperatures. Since 2008 *p*-type hydrogenated microcrystalline silicon carbide layers ($\mu\text{c-SiC:H}$) have been deposited in Forschungszentrum Jülich at temperatures below 400 °C. Macroscopic analysis was done to determine its structural and electro-optical properties and has revealed a non-consistent behavior with partly contradictory results. In this thesis aluminum doped *p*-type $\mu\text{c-SiC:H}$ layers were investigated in detail using nanoscopic methods such as transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. The results show a typical microstructure of columnar crystallite growth with a high defect density and voids between the grains. The crystalline volume fraction remains constant as the aluminum concentration is increased but a reduction in grain size as well as a change in composition is observed. Parallel investigation of the volume plasmons reveals a shift of the volume plasmon energy to lower energies with higher aluminum concentration. With density functional theory the energy shift could be explained as an effect of atomic lattice strain. A plasmon energy shift was also observed along individual $\mu\text{c-SiC:H}$ layers. This implies an inhomogeneous lattice strain along the growth direction with the strain strongest close to the substrate interface. Even at grain interfaces observations showed a higher strain than in the centre of the grains. Further it is shown in this thesis that annealing of the layers leads to a local increase of the degree of order on the nanoscale whereas the microstructure and relative strain development along individual layers remains constant. Also a successful extraction of the dielectric function from experimental electron energy loss spectra is shown and discussed in this thesis and found to have a good agreement with optical reference data.

Kurzfassung

Siliziumkarbid ist ein gut erforschtes und vielfach eingesetztes Halbleitermaterial, das hervorragende elektro-optische Eigenschaften wie die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger, große optische Bandlücke und hohe Leitfähigkeit besitzt. Auch weil Siliziumkarbid sich sowohl *n*-Typ als auch *p*-Typ dotieren lässt, ist das Material für den Einsatz in einer siliziumbasierten Dünnschichtsolarzelle von großem Interesse. Jedoch ist es aufgrund von Materialkompatibilität notwendig, die Schichtdeposition bei niedrigen Temperaturen durchzuführen. Seit 2008 werden am Forschungszentrum Jülich *p*-leitende mikrokristalline Siliziumkarbidschichten ($\mu\text{c-SiC:H}$) bei Temperaturen $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt. Ihre makroskopische Analyse hinsichtlich struktureller und elektro-optischen Eigenschaften ergab kein konsistentes Bild und teilweise widersprüchliche Ergebnisse. Zur detaillierten Analyse wurden in dieser Arbeit *p*-dotierte $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten mit den mikroskopischen bzw. nanoskopischen Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie und der Elektronenenergieverlustspektroskopie lokal untersucht, wobei Aluminium als Dotand eingesetzt wurde. Die Ergebnisse daraus zeigen, dass die untersuchten Proben eine typische Mikrostruktur mit senkrechtem kolumnaren Wachstum ausbilden, wobei die Kristallite eine hohe Defektdichte haben und sich Hohlräume zwischen den Korngrenzen befinden. Mit steigender Aluminiumkonzentration behalten die Schichten die hohe Kristallinität bei, allerdings wird die Korngröße kleiner und die chemische Zusammensetzung verändert sich. Die parallele Analyse der Volumenplasmonen anhand von Elektronenenergieverlustspektren zeigt eine Verschiebung der Volumenplasmonenenergie zu niedrigeren Werten mit steigender Aluminiumkonzentration auf. Mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie wird sie auf eine Dehnung des Kristallgitters zurückgeführt. Innerhalb einzelner Schichten tritt ebenfalls eine dehnungsbedingte Verschiebung der Volumenplasmonenenergie auf. Hier ist die Dehnung entlang der Wachstumsrichtung unterschiedlich stark, wobei nahe der Grenzfläche zum Substrat die stärkste Gitterdehnung beobachtet wird. Kleinere Strukturen wie Kristallite haben an den Grenzflächen höhere Dehnung als im Volumen. Es wird gezeigt, dass eine Temperaturbehandlung eine Zunahme der Ordnung im Kristallsystem bewirkt, wobei die Mikrostruktur und relative inhomogene Dehnung innerhalb der Schichten erhalten bleiben. Weiterhin wird die Extraktion der dielektrischen Funktion aus Elektronenenergieverlustspektrum behandelt, welche erfolgreich durchgeführt wird und relativ gute Übereinstimmung mit optischer Referenz ergibt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Grundlagen.....	5
2.1.	Dünnschichtsiliziumsolarzelle.....	5
2.2.	Eigenschaften des Siliziumkarbids.....	8
2.3.	Mikrokristallines Siliziumkarbid für die Dünnschichtsolarzelle.....	11
2.4.	Transmissionselektronenmikroskopie	14
2.4.1.	Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops	15
2.4.2.	Aufbau eines Rastertransmissionselektronenmikroskops	17
2.4.3.	Elektronenenergieverlustspektrometer	19
2.5.	Grundlagen der Elektronenenergieverlustspektroskopie.....	21
2.5.1.	Elektronenenergieverlustspektroskopie im niederenergetischen Bereich.....	24
2.5.1.1.	Volumenplasmonen	24
2.5.1.2.	Mehrfachstreuung	26
2.5.1.3.	Abzug des Nullenergieverlustsignals und die Entfaltung des mehrfach gestreuten Signals	29
2.5.1.4.	Relativistische Energieverluste.....	30
2.5.2.	Theoretische Behandlung des niederenergetischen Elektronenenergieverlustspektrums und die Verknüpfung mit der dielektrischen Funktion	33
2.5.3.	Berechnung der Energieverlustfunktion mit der Dichtefunktional-Theorie.....	36
2.5.4.	Elektronenenergieverlustspektroskopie im hochenergetischen Bereich	38
3.	Experimente	41
3.1.	Übersicht, Herstellung, Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$ und Referenzproben	41
3.2.	Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie	43
3.3.	Charakterisierungsmethoden der Transmissionselektronenmikroskopie	46
3.4.	Experimentdurchführung und Auswertung der niederenergetischen Elektronenenergieverlustspektren	48

3.5.	Experimentdurchführung und Auswertung energiegefilterter Abbildungen	52
3.6.	Experimentdurchführung und Auswertung der hochenergetischen Elektronenenergieverlustspektren	58
4.	Dielektrische Funktion des Siliziumkarbids	61
4.1.	Experimentelle Energieverlustspektren der $\mu\text{c-SiC:H}$ Proben	63
4.2.	Extraktion der dielektrischen Funktion	66
4.3.	Diskussion der Messung der dielektrischen Funktion	72
5.	Einfluss der Al-Dotierung auf strukturelle und elektronische Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$	77
5.1.	Makroskopische Eigenschaften	77
5.1.1.	Raman- und Infrarotspektroskopie	78
5.1.2.	Sekundärionenmassenspektrometrie	79
5.1.3.	Dunkelleitfähigkeit	81
5.1.4.	Hallspannung	82
5.1.5.	Röntgenbeugung	83
5.1.6.	Ab-initio Rechnungen zur Bestimmung der Elektronenenergieverlustfunktion mittels DFT	84
5.2.	Mikroskopische, strukturelle Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$	85
5.2.1.	Einfluss der Aluminiumzugabe auf die Struktur	86
5.2.2.	Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Struktur	89
5.3.	Mikroskopische, elektronische Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$	91
5.3.1.	Volumenplasmonen von Siliziumkarbidverbindungen	91
5.3.1.1.	Variation der Volumenplasmonenenergie an einzelnen Kristalliten...	93
5.3.1.2.	Variation der Volumenplasmonenenergie innerhalb einer $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht	97
5.3.1.3.	Variation der Volumenplasmonenenergie in Al-dotierten $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten	100
5.3.2.	Kantenverlustspektroskopie an $\mu\text{c-SiC:H}$	103
6.	Zusammenfassung und Diskussion	111

6.1. Mikrostruktur.....	113
6.2. Volumenplasmonenenergie	114
Anhang: Kröger Formel	121
Literaturverzeichnis	123

1. Einleitung

Photovoltaische Konzepte wie die Dünnschichtsolarzellen [1] sehen häufig den Einsatz neuer Materialien vor, um bessere Effizienzen zu niedrigeren Preisen zu erreichen. Eines der neuen Materialkonzepte stellt die mikrokristalline Siliziumkarbidverbindung ($\mu\text{c-SiC:H}$) dar. Dabei ist es wichtig, dieses in sich inhomogene, ungeordnete Material, welches kristalline Mikrostruktur mit hoher Defektdichte, Kornvolumen und Korngrenzen beinhaltet [2] hinsichtlich seiner strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften zu untersuchen [3]. In dieser Arbeit wurden Eigenschaften von dünnen mikrokristallinen Siliziumkarbidschichten mikroskopisch orts aufgelöst und im Hinblick auf ihre Implementierung in eine Dünnschichtsiliziumsolarzelle untersucht.

Im Forschungszentrum Jülich werden siliziumbasierte Dünnschichtsolarzellen bis zur industriellen Reife entwickelt, hergestellt und charakterisiert. Insbesondere werden dabei Zellsysteme mit photovoltaisch aktiven Schichten aus hydrogeniertem amorphem Silizium (a-Si:H) und hydrogeniertem mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) verfolgt [4,5,6,7]. Der Vorteil von Silizium ist seine Verfügbarkeit, aber auch seine Nicht-Toxizität und eine unproblematische Entsorgung. Der Nachteil von Dünnschichtsiliziumsolarzellen ist ihre i.A. geringere Effizienz als von kristallinen Siliziumsolarzellen [8] und ihre lichtinduzierte Degradation [9].

Damit möglichst viele Ladungsträger in den a-Si:H / $\mu\text{c-Si:H}$ Schichten generiert werden, sollte im Idealfall das gesamte einfallende Licht dort absorbiert werden. Dazu wird unter anderem die unerwünschte Rückreflektion an der aktiven Schicht einerseits durch geeignete Oberflächenstrukturierung und andererseits durch Einsatz von Materialien mit aneinander angepassten Brechungsindizes minimiert. Während die sogenannte Frontkontaktschicht (aus leitendem und transparentem Zinkoxid - ZnO) einen Brechungsindex von $n_{\text{ZnO}} = 1,7$ hat, besitzt die darauf folgende Siliziumschicht einen Brechungsindex von $n_{\text{Si}} = 3,4$ [10]. Aufgrund der großen Diskrepanz zwischen den beiden Brechungsindizes kommt es an der Grenzfläche zu einer starken Reflektion und geringeren Einkoppeleffizienz. Eine mögliche Lösung stellt eine Zwischenschicht aus Siliziumkarbidverbindung dar.

Kristallines Siliziumkarbid (c-SiC) ist ein gut erforschter indirekter Halbleiter [11,12,13] welcher in vielen verschiedenen Polytypen vorkommt [14,15]. Als ein besonders hartes, robustes Material, das auch hohen Temperaturen über 1000 °C standhält, wird Siliziumkarbid vielseitig eingesetzt: vom Schleifmittel und Hitzeschutzmaterial über Dioden und Transistoren bis zu Weltraumteleskopspiegeln [16,17,18,19].

SiC besitzt mehrere Eigenschaften, welche das Material für die Dünnschicht-photovoltaik interessant machen. Sein Brechungsindex liegt bei $n_{\text{SiC}} = 2,55$ - genau zwischen n_{ZnO} und n_{Si} , sodass eine verbesserte Lichteinkopplung in die Silizium-Absorberschicht erreicht werden kann [20]. Darüber hinaus ist SiC transparent im sichtbaren Spektrum und hat je nach Polytyp Bandlückenenergien zwischen 2,2 eV und 3,3 eV. Es ist halbleitend und lässt sich sowohl *n*-Typ als auch *p*-Typ dotieren, sodass es sich aufgrund seiner Multifunktionalität als eine transparente *p*-dotierte Zellschicht für die Dünnschichtsiliziumsolarzellen sehr gut eignet.

Allerdings lassen sich kristalline SiC Schichten nur bei Temperaturen über ca. 800 °C herstellen, was viel zu hoch für die Integration von rein kristallinem SiC in die Dünnschichtsolarzellen ist. Denn die ZnO-Schicht, auf welcher SiC deponiert werden sollte, ist nur bei niedrigen Temperaturen um $T \approx 300$ °C stabil [10]. Bei solcher niedrigen Herstellungstemperatur können aber auch etablierte Herstellungsverfahren verwendet und Energie und Kosten eingespart werden.

Erst vor relativ kurzer Zeit wurde diese Hürde von mehreren Gruppen überwunden und Schichtwachstum des hydrogenierten mikrokristallinen SiC bei niedrigen Substrattemperaturen mit vielversprechenden Eigenschaften erreicht [21,22,23]. Auch die am Forschungszentrum Jülich erforschten $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten wurden in diesem Zeitraum erstmals erfolgreich hergestellt, wobei sie Eigenschaften wie große Bandlücken [24], hohe Leitfähigkeiten [25,26] und hohe Kristallinitäten [2] aufwiesen. Weil sie auch ohne gezielte Zugabe von Dotanden (engl. as-grown) eine ausgeprägte *n*-Leitfähigkeit hatten [25], wurden sie in eine von der *n*-Seite beleuchtete $\mu\text{c-Si:H}$ Zelle implementiert und dabei ein Wirkungsgrad von $\eta = 9,6$ % erreicht [4,27].

Für die am Forschungszentrum Jülich verfolgten Zellkonzepte ist eine *p*-Leitfähigkeit der $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht notwendig, und es ist auch gelungen, diese herzustellen [28]. Ihre makroskopischen Eigenschaften, welche auch in [28] beschrieben werden, ergeben kein konsistentes Bild. Die Ramanspektroskopie [29], welche normalerweise zur Bestimmung der Kristallinität in $\mu\text{c-Si:H}$ verwendet wird,

liefert für $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten Hinweise auf gleichbleibende Kristallinität [28]. Die Ergebnisse aus der ergänzenden Methode der Infrarotspektroskopie [29] könnten dagegen auf zunehmende Amorphisierung hindeuten [28]. Beide strukturellen Befunde lassen sich wiederum schwer mit zunehmender Leitfähigkeit [28] vereinbaren, welche üblicherweise mit zunehmender Kristallinität (bei $\mu\text{c-Si:H}$) einhergeht.

Ein möglicher Grund für die erschwerte Interpretation von makroskopischen Eigenschaften ist die komplexe, inhomogene Schichtstruktur in $\mu\text{c-SiC:H}$. Typisch für sie ist (wie bei $\mu\text{c-Si:H}$) die Ausbildung von säulenartigen Kristalliten mit einer hohen Dichte an Defekten und Hohlräumen dazwischen. Je nach Herstellungsparametern variiert die Kristallitbreite b zwischen $20\text{ nm} \leq b \leq 100\text{ nm}$ [2]. Während bei $\mu\text{c-Si:H}$ „nur“ zwischen amorphen und kristallinen Phasenanteilen unterschieden wird, müssen bei $\mu\text{c-SiC:H}$ zusätzlich unterschiedliche SiC-Polytypen und lokale Inhomogenitäten in chemischen Zusammensetzung berücksichtigt werden [30]. Dafür eignet sich gut die Transmissionselektronenmikroskopie [31] in Kombination mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie [32]. Mit diesen beiden mikroskopischen Methoden können gleichzeitig orts aufgelöst Informationen über die Struktur (via Abbildung) und beispielsweise über die elektro-optische Eigenschaften, die Elementkonzentrationen oder die chemischen Zusammensetzung (via Energieverlustspektrum) auf der Nanoskala gewonnen werden [32].

Das Ziel dieser Arbeit ist, die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der mikrokristallinen Siliziumkarbidschichten mit den Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie und der Elektronenenergieverlustspektroskopie zu untersuchen. Der Schwerpunkt liegt auf dem neu entwickelten Material, p -dotierten $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten, wobei für die p -Dotierung Aluminium (Al) als Dotand eingebracht wird, was die Komplexität des Materials erhöht.

Im **Kapitel 2** wird zuerst das Konzept der Dünnschichtsiliziumsolarzelle vorgestellt, woraus sich die Anforderungen an die p -dotierte $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht ergeben. Danach wird auf kristallines SiC als Referenzmaterial eingegangen und auf $\mu\text{c-SiC:H}$ selbst. Es folgt eine Beschreibung der physikalischen Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie und der Elektronenenergieverlustspektroskopie, wobei der niederenergetische Bereich detailliert behandelt wird. Daran anlehnend wird die Dichtefunktional-Theorie vorgestellt, womit die theoretische Energieverlustfunktion im niederenergetischen Bereich berechnet wird.

Die durchgeführten Experimente sind im **Kapitel 3** beschrieben, welchen die Vorstellung der verwendeten $\mu\text{C-SiC:H}$ Proben und ihrer Präparation vorangeht. Anschließend folgt die Behandlung von unterschiedlichen TEM - Abbildungsarten und von elektronenenergieverlustspektroskopischen Methoden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden in den **Kapiteln 4 und 5** vorgestellt. **Kapitel 4** beinhaltet die Methodik zur Extraktion der dielektrischen Funktion aus niederenergetischen Elektronenenergieverlustspektren, welche Aussagen zu elektro-optischen Eigenschaften wie Absorption und Brechungsindex auf der Nanoskala erlaubt. Die Ergebnisse werden abschließend zusammengefasst und diskutiert.

Das **Kapitel 5** konzentriert sich auf die Untersuchung mehrerer Proben unterschiedlicher Al-Dotierung. Dabei werden zuerst die Ergebnisse aus den makroskopischen Charakterisierungsexperimenten und den ab-initio Rechnungen beschrieben. Danach wird anhand der TEM-Resultate analysiert, welche Auswirkungen die Al-Zugabe auf das Wachstum, die Mikrostruktur, und die Phasenbildung hat. Anschließend wird die Volumenplasmonenenergie analysiert, wobei zuerst vorgestellt wird, wie die Volumenplasmonenenergie sich in einem Kristallit, innerhalb einer Schicht und innerhalb der gesamten Dotierserie ändert. Im letzten Abschnitt wird der hochenergetische Bereich des Elektronenenergieverlustspektrums behandelt, woraus Erkenntnisse zur Zusammensetzung und Verteilung, zur Struktur sowie möglichen Konfigurationen von Kohlenstoff C gewonnen werden.

Im **Diskussionskapitel 6** werden die Ergebnisse zusammengefasst und interpretiert.

2. Grundlagen

In dieser Arbeit werden *p*-dotierte hydrogenierte mikrokristalline Siliziumkarbidverbindungen ($\mu\text{c-SiC:H}$) untersucht, welche u.a. als eine transparente Schicht in einer Dünnschichtsiliziumsolarzelle eingesetzt werden sollen. Dieses Kapitel beinhaltet die Beschreibung von physikalischen Grundlagen, welche für das Verständnis des Materials und der daran vorgenommenen Messungen notwendig sind. Im ersten Unterkapitel wird das Gesamtkonzept der Dünnschichtsolarzelle vorgestellt, in welcher $\mu\text{c-SiC:H}$ als transparente Schicht agieren soll. Danach werden die Eigenschaften des Siliziumkarbids (SiC), sowie die bis dato gefundenen Merkmale des $\mu\text{c-SiC:H}$ vorgestellt. Es folgt eine Beschreibung der Transmissionselektronenmikroskopie und der Elektronenenergieverlustspektroskopie, einer Methode, welche hier zur mikroskopischen, orts aufgelösten Materialcharakterisierung benutzt wird, wobei detailliert auf den niederenergetischen Bereich eingegangen wird.

2.1. *Dünnschichtsiliziumsolarzelle*

Die Dünnschichtsiliziumsolarzelle unterscheidet sich von konventionellen kristallinen Siliziumsolarzellen vor allem durch die Schichtdicken und die Herstellungsart und deswegen auch maßgeblich in der Struktur. Um genügend Lichtabsorption langer Wellenlängen zu gewährleisten, müssen siliziumbasierte kristalline Solarzellen eine Mindestdicke von $100\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen [33]. Dünnschichtsolarzellen sind mit Dicken zwischen einigen Nanometern und wenigen Mikrometern wesentlich dünner als eine konventionelle Solarzelle, sodass weniger Material verbraucht wird. Zudem ist eine direkte Deposition bei deutlich niedriger Prozesstemperatur auf einem kostengünstigen Träger wie Glas oder Plastik möglich. All das trägt deutlich zu einer Kostenreduktion und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten bei.

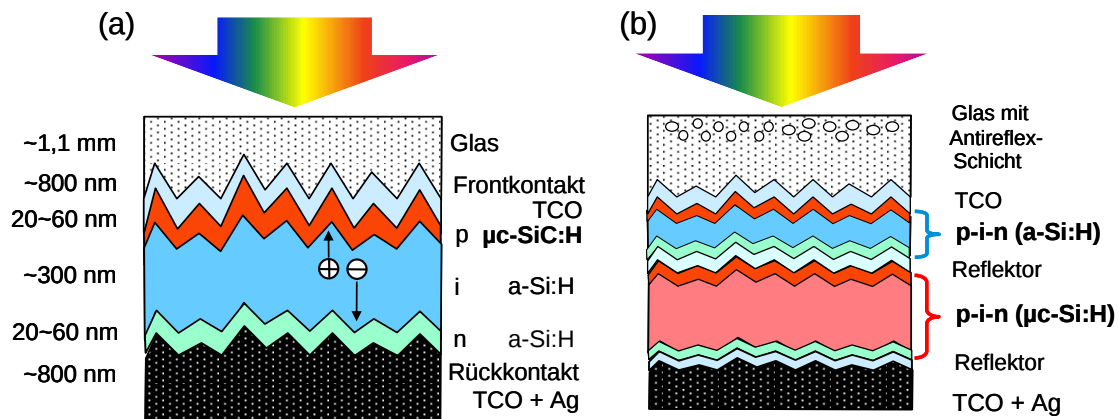


Abb. 2.1: (a) Schematische Darstellung der texturierten *p-i-n* Dünnschichtsolarzelle mit $\mu\text{c-SiC:H}$ als transparente *p*-dotierte Fensterschicht. (b) Schematische Darstellung der Tandemsiliziumsolarzelle mit aktiven Absorptionsschichten aus a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$.

Die Abb. 2.1 (a) zeigt eine von der *p*-Seite beleuchtete *p-i-n* Solarzellenkonfiguration. Unter *p-i-n* ist dabei ein Materialübergang von einer (hoch)dotierten, leitenden *p*-Schicht zu einer (hoch)dotierten leitenden *n*-Schicht mit einer dazwischengeschalteten eigenleitenden *i*-Schicht zu verstehen [34]. Diese mittlere, intrinsische *i*-Schicht ist die Absorberschicht und besteht aus hydrogeniertem amorphen oder mikrokristallinen Silizium (a-Si:H bzw. $\mu\text{c-Si:H}$). Dort erfolgt die Erzeugung des Stroms durch Absorption von Photonen, welche Elektron-Lochpaare generieren. Die *p*- und *n*-dotierten Schichten umgeben die Absorberschicht und bauen ein elektrisches Feld auf, welches die *i*-Schicht überspannt und zur Trennung der generierten Ladungsträger führt.

Das durch das Glassubstrat einfallende Licht durchquert zuerst den Frontkontakt der Zelle. Der Frontkontakt ist eine der beiden Elektroden, welche zum Transport des generierten Stroms zum Verbraucherstromkreis benötigt werden. Er muss lichtdurchlässig und leitend sein. Meistens werden dazu Metalloxide (engl. transparent conductive oxide - TCO) wie z.B. Fluor-dotiertes Zinnoxid ($\text{SnO}_2\text{:F}$) oder wie in dem dargestellten System Aluminium-dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) verwendet. [10,35,36]. Die in der Abb. 2.1 zickzackartige Form einzelner Schichten verdeutlicht eine Texturierung der Schichtoberflächen, die zur Verminderung der Rückreflexion des einfallenden Lichtes sowie zur besseren Streuung des Lichts in die Absorberschicht dient. Der damit verbundene verlängerte Lichtweg sorgt für eine Verbesserung der Absorption.

Die nachfolgende, 20 - 60 nm dicke, *p*-dotierte Halbleiterschicht, abgekürzt mit „*p*“ in Abb. 2.1 (a), besitzt im Idealfall eine hohe Akzeptorkonzentration N_A (z.B. $N_A \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) mit hoher Akzeptormobilität μ_A (z.B. $\mu_A \approx 800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C) und

Leitfähigkeit σ (z.B. $\sigma \geq 20 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 25 °C). Zudem sollte die Schicht transparent im Bereich von $0 \leq E \leq 3 \text{ eV}$ sein und ihr Brechungsindex zwischen dem kleinen Brechungsindex $n_{\text{TCO}} \approx 1,7$ des TCO und der nachfolgenden intrinsischen Absorberschicht i' mit einem Brechungsindex von $n_{\text{Si}} \approx 3,9$ (bei 633 nm) liegen [37]. Die Siliziumkarbidverbindung ist unter diesen Gesichtspunkten ein vielversprechendes Material, das alle genannten Anforderungen (in kristalliner Form) erfüllt.

Die n -Schicht (aus $\mu\text{c-Si:H}$ oder a-Si:H) in der Abb. 2.1 (a) sollte dabei eine hohe Donatorkonzentration N_D haben, hohe Elektronenmobilität μ_D sowie hohe Leitfähigkeit σ besitzen. Der nachfolgende Rückkontakt aus TCO und Silber muss leitend und ein guter Rückreflektor sein, damit das zurückreflektierte Licht ebenfalls in der i -Schicht absorbiert werden kann. Deshalb ist auch eine hohe Transparenz der n -Schicht unerlässlich.

In der Absorberschicht können aufgrund der charakteristischen Bandlücken ($E_g^{\mu\text{c-Si}} \approx 1,1 \text{ eV}$, $E_g^{\text{a-Si}} \approx 1,8 \text{ eV}$) und der Absorbanz nur Photonen mit Energien $\geq$ der Bandlücke absorbiert werden. Gleichzeitig wird von höherenergetischen Photonen nicht die ganze verfügbare Energie genutzt, da die Differenzenergie zur Bandlücke als Thermalisierung verlorengeht. Um dies zu verbessern, werden Solarzellen aus zwei oder mehreren Absorberregionen hergestellt, welche unterschiedlichen Bandlücken haben.

Ein Beispiel für zwei gestapelte aktive Solarzellen (Tandemzelle) ist in der Abb. 2.1 (b) skizziert. Die erste pin Solarzelle, welche an das Glas und TCO anschließt ist dieselbe wie in Abb. 2.1 (a). In ihr wird das UV / VIS Licht (300 - 700 nm) absorbiert. Die untere Zelle absorbiert das VIS/IR Licht zwischen 500 und 1100 nm. Zwischen den beiden Zellen befinden sich selektive Reflektoren, um die transmittierten Photonen 550 nm – 700 nm zurück in die obere Zelle zu reflektieren, welche dort mit geringerer Thermalisierung absorbiert werden. Für zusätzliche Rückstreuung sorgt der Rückseitenreflektor nach der zweiten pin Zelle. Die Entwicklung dieses Tandemzelltypes ist noch nicht abgeschlossen und wird derzeit weiterverfolgt. Detaillierte Beschreibungen dazu befinden sich u.a. in [6,7, 34,38]. Im nachfolgenden Abschnitt 2.2 werden Eigenschaften des Siliziumkarbids (SiC) sowie des mikrokristallinen Siliziumkarbids ($\mu\text{c-SiC:H}$) für den Einsatz in der Dünnschicht-siliziumsolarzelle beschrieben.

2.2. Eigenschaften des Siliziumkarbids

Siliziumkarbid ist ein indirekter Halbleiter aus zwei Elementen der IV. Hauptgruppe, Silizium Si und Kohlenstoff C. Beide Elemente gehen eine kovalente Bindung ein, wobei die Atome tetraedrisch angeordnet sind. Jeweils eine Atomart bildet dabei die Tetraedereckpunkte um die andere Atomart in der Mitte ab. Es liegen also SiC_4 bzw. CSi_4 – Tetraeder als Grundelemente für den Kristallaufbau vor. Wird eine Ebene aus verbundenen Tetraedern gebildet, so entstehen hexagonale Doppelschichten (Abb. 2.2). An die „freien“ senkrechten Bindungen beidseitig der Ebene können sich weitere hexagonale Doppelschichten auf zwei Arten anlagern: entweder deckungsgleich mit parallelen Bindungen oder um 60° gedreht [14,39].

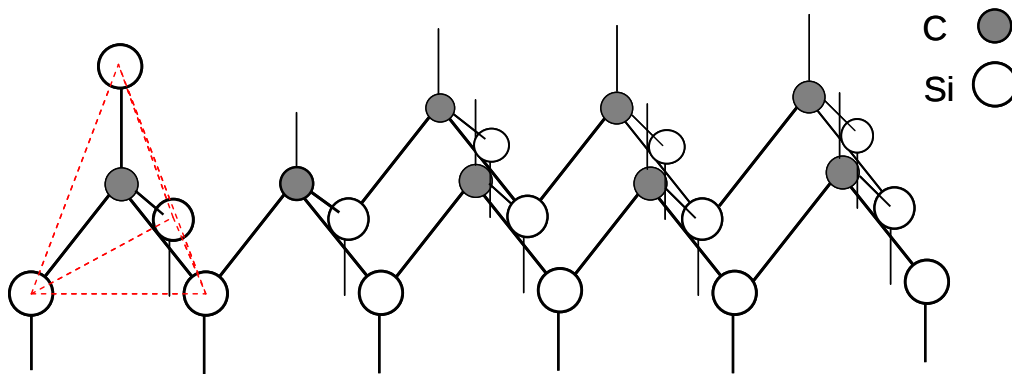


Abb. 2.2: Eine Ebene aus hexagonaler Doppelschicht in SiC. Die gestrichelte Markierung deutet den Tetraeder mit Si Atomen an den Eckpunkten um einen C Atom in der Mitte an.

Die erste Variante ergibt eine kubische Stapelform und die zweite eine hexagonale Stapelform. Die beiden können miteinander kombiniert und periodisch fortgesetzt werden. Dadurch ergibt sich eine Vielzahl an Kristallstrukturen [40], wobei über 200 SiC Kristallvarianten theoretisch möglich sind [41].

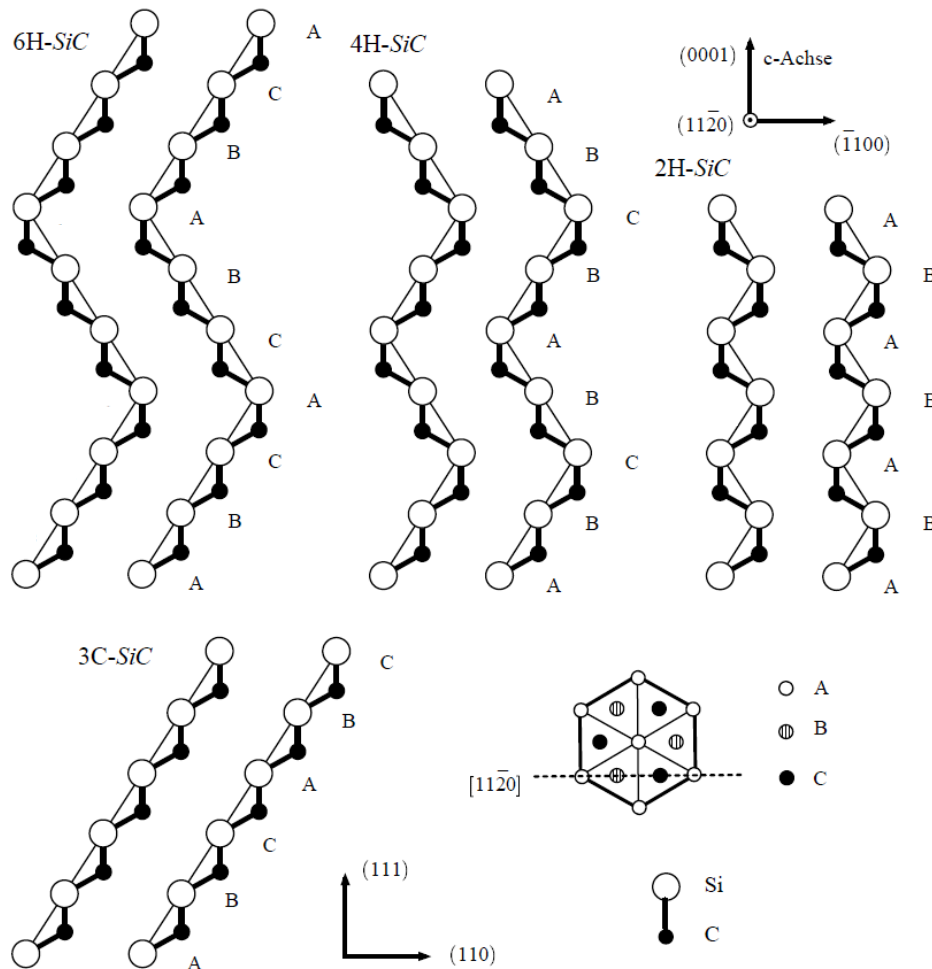


Abb. 2.3: 6H-SiC, 4H-SiC, 2H-SiC und 3C-SiC Kristallphasen, dargestellt in der $[11\bar{2}0]$ -Ebene. Mit A, B und C werden einzelnen Schichten beim Stapeln bezeichnet. Ihre Anordnung in der $[111]$ Ebene ist rechts unten skizziert [42].

Die kubische Kristallstruktur des SiC wird oft mit 3C-SiC oder mit β -SiC abgekürzt [15] und aus der Stapelung der kubischen Stapelform entlang (111)-Richtung gebildet. Dessen Aufbau ist in der Abb. 2.3 zusammen mit hexagonalen Kristallstrukturen 6H-SiC, 4H-SiC und 2H-SiC dargestellt, wobei die Phasen sich voneinander allein in ihrer Stapelfolge unterscheiden.

Die Bindung in SiC ist zu 90 % kovalent [43], die Bindungslänge (Si-C) beträgt 1,89 Å. Die Stabilität der verschiedenen SiC Kristallphasen ist annähernd gleich. Sie unterscheidet sich in der Stapelfehlerenergie (0,1 mJ / m², für 3C-SiC, 14,7 mJ / m² für 4H-SiC) und führt zu einer schwachen Abhängigkeit der freien Energie von der Stapelfolge [44,45,46], wobei 4H-SiC die stabilste SiC Phase ist.

In einem SiC Kristall können mehrere Phasen abwechselnd auftreten, indem

Tabelle 2.1: Vergleich einiger Eigenschaften von 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC und Si. Vor allem die Angaben zu Elektronen-, Löcherbeweglichkeit und der Leitfähigkeit sind von Temperatur und Dotierung abhängig [47,48].

Eigenschaft	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si
Gitterkonstante [Å]	a = 4,3589	a = 3,0730 b = 10,053	a = 3,0730 b = 10,053	a ≈ 5,43
Energielücke [eV]	2,36	3,33	3,23	1,12
Dielektrische Konstante (statisch)	9,72	9,7	9,66	11,7
Dielektrische Konstante (hohe Frequenz)	6,52	6,52	6,70	k.A.
Brechungsindex (infrarot, 25 °C)	2,55	2,56	2,56	3,42
Elektronenbeweglichkeit $\mu_D [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$, 25 °C	≤ 800	≤ 900	≤ 400	≤ 1400
Löcherbeweglichkeit $\mu_A [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$, 25 °C	≤ 40	≤ 115	≤ 90	≤ 480
Dichte [gcm^{-3}]	3,166	3,211	3,21	2,33
Leitfähigkeit σ , intrinsisch [S/cm], 25 °C	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 0,025

Stapelfehler ausgebildet werden, welche eine wichtige Rolle für die Mobilität der Fehlstellen spielen [45,49]. Während die SiC Phasen ähnliche Stabilität aufweisen, ergeben sich teilweise signifikante Unterschiede für andere Materialeigenschaften. Einige Eigenschaften von SiC Polytypen und Si sind in der Tabelle 2.1 zusammengestellt. Die Werte für die indirekte Bandlücke zum Beispiel unterscheiden sich je nach Phase um bis zu 1 eV. Für einen Kristall aus 3C-SiC und 6H-SiC Phasen würde das bedeuten, dass zusammen mit der Änderung der Struktur sich eine Änderung der elektronischen Eigenschaften und damit auch der optischen Eigenschaften innerhalb des Kristalls ergibt [42].

2.3. Mikrokristallines Siliziumkarbid für die Dünnschichtsolarzelle

Aufgrund von Kompatibilität mit Nachbarmaterialien wie Glas und ZnO, auf welchen eine Siliziumkarbidverbindung deponiert werden soll, muss die Herstellung von *p*-dotierten transparenten Schicht bei Temperaturen um $T \approx 300\text{ °C}$ erfolgen. Dabei können bereits etablierte Herstellungsverfahren verwendet und Energie und Kosten reduziert werden. Das hat allerdings zur Folge, dass hier keine rein kristalline SiC Schichten hergestellt werden können, weil dazu viel höhere Substrattemperaturen ($> 800\text{ °C}$) notwendig sind [16].

In den Jahren 2000 bis 2006 wurde zum ersten Mal von erfolgreichen Herstellungen von hydrogenierten mikrokristallinen Siliziumkarbidschichten ($\mu\text{c-SiC:H}$) bei Temperaturen $T < 600\text{ °C}$ berichtet [22,23,4]. Unter anderem wurde dazu die Methode der glühdrahtunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung verwendet, mit welcher auch die Schichtdeposition für diese Arbeit durchgeführt wurde (S.41, Abschnitt 3.1) [28,50,51]. Im Folgenden werden die bisherigen Ergebnisse zu $\mu\text{c-SiC:H}$ beschrieben und dabei zuerst auf die strukturellen und anschließend auf die elektro-optischen Merkmale eingegangen.

Die Struktur des $\mu\text{c-SiC:H}$ (as-grown)

Klein et al. berichten in [24] über eine erfolgreiche Herstellung von $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten. Diese weisen eine teilweise hohe Kristallinität und eine ausgeprägte *n*-Leitfähigkeit auf, obwohl keine gezielte Zugabe von Dotanden (engl. as-grown) erfolgte. Die Ursache dafür wurde in einer unbeabsichtigten Dotierung mit Stickstoff N und / oder in der Ausbildung einer graphitischen Phase vermutet. Untersuchungen dazu zeigten, dass die Dotierung wahrscheinlich auf Stickstoff N und Sauerstoff O zurückzuführen ist, welche stets in geringen Mengen während der Deposition vorhanden sind [4,52]. Weitere Materialoptimierung, welche Dasgupta et al. in [26] und Klein et al. in [2] vorstellen, führte zu $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten, welche strukturell die inzwischen als typisch geltenden Merkmale ausbilden und in der Abb. 2.4 anhand einer Dunkelfeldabbildung (S.46) gezeigt werden.

Die $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten bestehen aus säulenartigen Kristalliten, welche sich in einem kolumnaren Wachstum entlang der gesamten Schicht und meistens senkrecht

zum Substrat ausbilden. Sie werden 20 – 100 nm breit und besitzen eine hohe Dichte an Stapelfehlern und Defekten. Für kleiner werdende Korngröße wird eine Erhöhung von Defekten beobachtet und auch die vorher herrschende präferentielle Orientierung löst sich auf. Zwischen den Kristalliten, an den Korngrenzen kommen Hohlräume vor, wobei dort oder in den amorphen Phasen lokal konzentriert Wasserstoffverbindungen vermutet werden. Innerhalb der ersten 15-20 nm über dem Substrat befindet sich eine Vielzahl von kleinen Kristalliten. Sie bilden die sogenannte ‚Nukleationszone‘, welche in der Abb. 2.4 mit gestrichelten Linien markiert ist. Die kubische SiC Phase ist die dominante Phase in den Schichten, aber es wurden auch hexagonale Kristallphasen nachgewiesen [30]. Für bestimmte Parameterwahl kommt es zu Mischphasen aus $\mu\text{-Si:H}$, a-SiC:H , nc-SiC:H (nanokristallines SiC) [26]. Auch die Kohlenstoff-Diamantphase wurde beobachtet [30].

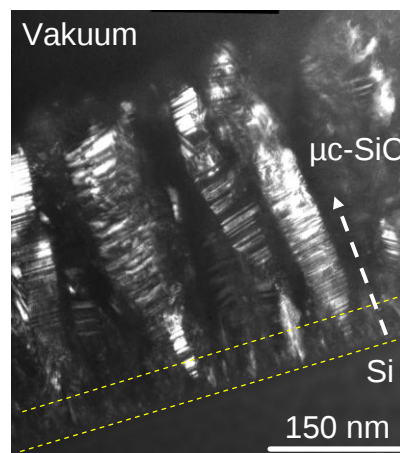


Abb. 2.4: Eine typische Dunkelfeldabbildung der $\mu\text{c-SiC:H}$ (n -Typ, as-grown) auf Si Substrat mit markierten Nukleationszone. Die im hellen Kontrast erscheinenden Bereiche gehören zu Kristallitbereichen, welche der Braggbedingung während der Abbildung genügen (S.46).

Elektro-optische Eigenschaften des $\mu\text{c-SiC:H}$ (as grown)

Parallel zu Strukturuntersuchungen berichten Dasgupta et al. in [26] und Klein et al. in [25] über die gefundenen elektronischen und optischen Eigenschaften der n -dotierten $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten. Klein et al. stellten einen Zusammenhang zwischen der Dunkelleitfähigkeit σ_D und dem kristallinen Volumenanteil der Schicht her, wobei die Dunkelleitfähigkeit mit der zunehmenden Kristallinität zunahm und hohe Werte bis zu $\sigma_D = 0,001 \text{ S/cm}$ erreichte. Die Dunkelleitfähigkeit σ_D gibt dabei an, wie gut ein Halbleiter im nichtbeleuchteten Zustand bei $T = 300 \text{ K}$ Strom leitet. In einer weiteren Messreihe wurde sogar ein Anstieg der Dunkelleitfähigkeit bis $\sigma_D = 0,5 \text{ S/cm}$

beobachtet - wenn der Depositionskammerdruck über 100 Pa lag. Die Untersuchungen zeigten nicht nur hohe Leitfähigkeiten, sondern auch eine Verbesserung der optischen Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten gegenüber von a-SiC:H . So wurde für die Proben mit hohen Leitfähigkeiten im sichtbaren Spektrum auch ein um eine Größenordnung niedrigerer Absorptionskoeffizient α als für a-SiC:H gemessen, was ein Indiz für eine bessere Transparenz der Schichten darstellt.

Dasgupta et al. hingegen berichten von einer Verbesserung der Kristallinität, jedoch auch von einer Verschlechterung der elektronischen und optischen Eigenschaften, was im Widerspruch zu den Befunden von Klein et al. steht. Weiterhin beschreiben die Autoren eine breite Variation des Absorptionskoeffizienten α und einhergehend unterschiedliche Leitfähigkeiten für Proben mit einer makroskopisch gleichbleibenden Kristallinität, was ebenfalls ein Widerspruch zu den Befunden von Klein et al. ist und bis jetzt nicht ausreichend gut erklärt werden konnte.

In der Abb. 2.5 sind Absorptionskoeffizienten der $\mu\text{c-SiC:H}$, a-Si:H , c-Si , 3C-SiC , 6H-SiC und a-SiC:H über die Photonenenergie aufgetragen. Während für a-Si:H , c-Si , 3C-SiC und 6H-SiC steile Absorptionskanten beobachtet werden, woraus die Bandlücke bestimmt werden kann, wird in Fällen wie $\mu\text{c-SiC:H}$ als Richtwert die Photonenenergie E_{04} für die definierte Absorption $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ genommen. Das bedeutet, dass zum Beispiel die gezeigte Schicht bis ca. $E_{04} \approx 2,7 \text{ eV}$ transparent ist. Der E_{04} -Wert weiterer untersuchten $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten variierte zwischen $2,19 \text{ eV} \leq E_{04} \leq 3,18 \text{ eV}$, was eine sehr breite Variation bedeutet, für welche aber keine Korrelation mit strukturellen Merkmalen gefunden wurde.

Trotz der derzeit nicht erklärbaren Zusammenhänge wurde mit diesen Arbeiten gezeigt, dass es möglich ist, hochdotierte $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten mit hinreichend guten elektro-optischen Eigenschaften herzustellen und, wie in [27] beschrieben, sogar erfolgreich in eine Dünnschichtsiliziumsolarzelle zu implementieren. Im nächsten Schritt wurde nun untersucht, inwiefern sich p -dotierte $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten mit ähnlich guten Eigenschaften herstellen lassen, wobei Aluminium Al als Dotand eingesetzt wurde. Erste Ergebnisse, welche in [28,53] präsentiert werden, zeigen, dass die anfängliche n -Typ Schichteigenschaft nach zunehmender Al-Zugabe kompensiert wird und ein p -leitendes $\mu\text{c-SiC:H}$ Material entsteht, das Leitfähigkeiten bis zu $\sigma_D = 0,1 \text{ S/cm}$ erreicht [28]. Die strukturelle Charakterisierung lieferte Hinweise, dass die Kristallinität mit zunehmender Al-Konzentration (c_{Al}) abnimmt, was, ähnlich wie im n -dotierten Material, auf der Basis von bisherigen Untersuchungen nur schwer mit

gleichzeitig steigenden Leitfähigkeiten in Einklang zu bringen ist. Hieraus ergibt sich auch der Bedarf nach strukturellen und elektro-optischen Untersuchungen auf einer mikroskopischen Ebene, um zum Verständnis dieser auf den ersten Blick widersprüchlichen Ergebnisse beizutragen, was mit dieser Arbeit unternommen wird. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie zusammen mit der Transmissionselektronenmikroskopie bieten eine ideale Möglichkeit, die strukturellen und elektronischen Eigenschaften gleichzeitig und orts aufgelöst auf einer nanoskopischen oder mikroskopischen Skala zu untersuchen. Diese Methoden werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

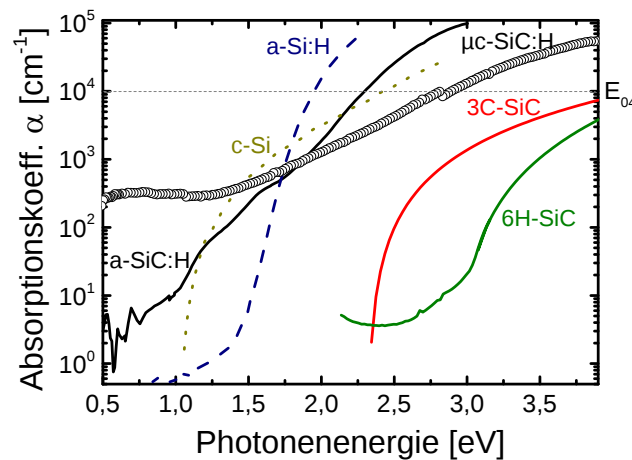


Abb. 2.5: Absorptionskoeffizienten der Referenzproben 3C-SiC, 6H-SiC, a-SiC:H sowie von *n*-Typ μ c-SiC:H und der Absorberschichten a-Si:H und c-Si. Der Photonenenergiewert E_{04} für $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist ein Richtwert für die Bandlücke bei Materialien mit keiner ausgeprägten Absorptionskante (z.B. μ c-SiC:H).

2.4. Transmissionselektronenmikroskopie

In diesem Unterkapitel werden die physikalischen Grundprinzipien des instrumentellen Aufbaus beschrieben. Dabei wird zuerst auf die Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskops eingegangen, anschließend auf die eines Rastertransmissionselektronenmikroskops und zum Schluss auf das an die Mikroskope angeschlossene Elektronenenergieverlustspektrometer.

2.4.1. Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ähnelt prinzipiell einem Lichtmikroskop. Auch das für TEM Beschreibungen gebrauchte Vokabular ist der Lichtmikroskopie entnommen. Es wird über parallele, konvergente Beleuchtung der Probe gesprochen, obwohl hier die Probe von Elektronen durchstrahlt wird. Auch werden magnetische Spulen Linsen genannt, denn diese bündeln in einem Elektronenmikroskop die Strahlelektronen.

Der äußerst komplexe Aufbau eines TEMs besteht aus elektro-optischen, elektromagnetischen Bauteilen, welche der Strahlformung und der Projektion dienen. Die Abb. 2.6 zeigt schematisch den Strahlenverlauf für parallele Probenbeleuchtung und einige der wichtigsten Mikroskopkomponenten.

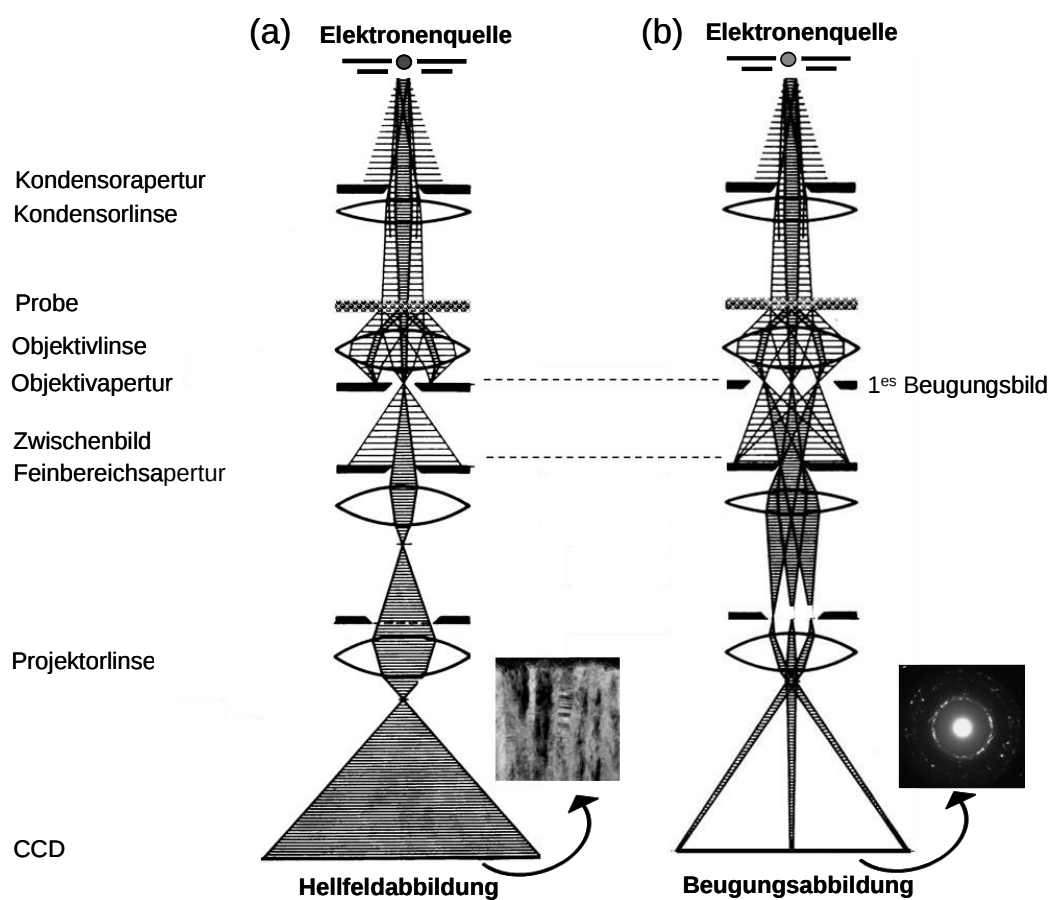


Abb. 2.6: Schematischer Strahlenverlauf in einem Transmissionselektronenmikroskop für den parallelen Elektronenstrahl. (a) Projektion einer Hellfeldabbildung. (b) Projektion einer Beugungsabbildung. Aus [31].

- Das oberste Element ist die *Feldemissionsquelle*. Dessen Elektronen werden durch die hohe Spannung von 80 – 300 kV auf hohe Geschwindigkeiten in der sogenannten Elektronenkanone beschleunigt ($v = 2,33 \times 10^8$ m / s für 300 kV).
- Anschließend folgt ein System aus mehreren *Kondensorlinsen* (elektromagnetischen Spulen) und *Kondensoraperturen*. Sie sorgen für parallele Beleuchtung der Probe.
- Etwa in der Mitte der Mikroskopsäule befindet sich die *Probe* in einem herausnehmbaren Probenhalter, welcher dreidimensional verfahren und um zwei zueinander senkrechte Achsen gekippt werden kann.
- Die *Objektivlinse* direkt unter der Probe hat eine kurze Brennweite von 1 - 2 mm. In ihrer Brennebene liegt *das erste Beugungsbild* der Probe (Abb. 2.6 (b)). Mit der *Objektivapertur* kann der Beitrag der gebeugten Strahlen zur Abbildung ausgeschlossen werden und zum Beispiel nur die nullte Beugungsordnung zur Bildprojektion durchgelassen werden. Dabei entsteht eine sogenannte *Hellfeldabbildung* Abb. 2.6 (a).
- Mit der nachfolgenden *Feinbereichsapertur* (engl. selected area diffraction-SAD) wird aus dem Zwischenbild ein Bereich ausgewählt, aus welchem die transmittierten Elektronen zur Formung der Beugungsabbildung beitragen Abb. 2.6 (b).
- Das Linsensystem darunter dient zur Vergrößerung des Zwischenbildes, bzw. des Beugungsmusters.
- Zuletzt kommt die Projektionslinse, welche das Zwischenbild oder das Beugungsmuster noch mal vergrößert und auf einen fluoreszierenden Schirm oder eine CCD Kamera projiziert [31]. Typisch sind z.Z. CCD Chips mit 2048×2048 Quadratpixel. Durch die Brennweite des Projektionslinsensystems kann einerseits die Bildebene (Abb. 2.6 (a)) oder andererseits die Beugungsebene (Abb. 2.6 (b)) abgebildet werden.
- Das vorwärtsgestreute Signal kann zudem auf ein an das Mikroskop angeschlossene Elektronenenergieverlustspektrometer umgeleitet und dort analysiert werden (S.20, Abb. 2.8).

Betriebsmoden eines Transmissionselektronenmikroskops

Das Transmissionselektronenmikroskop kann in mehreren Modi betrieben werden [31]. In der Abb. 2.6 werden Hellfeldmodus (a) und Beugungsmodus (b) gezeigt. Wie zuvor beschrieben wurde, kann mit der Objektivapertur das Signal höherer

Beugungsordnungen blockiert und nur die Strahlelektronen der nullten Beugungsordnung durchgelassen werden.

Wird stattdessen der Primärstrahl blockiert und nur die gebeugten Strahlelektronen durch die Objektivapertur durchgelassen, so entsteht eine *Dunkelfeldabbildung* der beleuchteten Probenstelle. In der Regel wird dazu der Elektronenstrahl vor der Objektivapertur so verkippt, dass nicht mehr, wie in Abb. 2.6 (a) gezeigt, die nullte Beugungsordnung durchgeht, sondern z.B. ein Reflex der ersten Beugungsordnung.

Im *Beugungsmodus* (Abb. 2.6 (b)) wird die Brennebene der Objektivlinse mit dem Beugungsmuster und nicht mehr das Zwischenbild auf den Schirm projiziert. Die SAD Blende begrenzt dabei den Probenbereich, aus welchem die gestreuten Elektronen zum Beugungsmuster beitragen. Die in dieser Arbeit verwendete kleinste SAD Blende am Tecnai F20 wählt einen Bereich von 200 nm Durchmesser aus.

2.4.2. Aufbau eines Rastertransmissionselektronenmikroskops

Während in einem TEM die Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl durchstrahlt wird, wird in einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. scanning transmission electron microscope – STEM) ein konvergenter Strahl auf die Probe fokussiert. Mit dem fokussierten Strahl wird Punkt für Punkt ausgewähltes Probengebiet abgerastert. Zu jedem Punkt wird entweder mit einem ringförmigen Detektor das Signal gestreuter Elektronen oder mit einem zentralen, scheibchenförmigen Detektor das Hellfeldsignal aufgezeichnet und zu einem Bild zusammengesetzt [31].

In der Abb. 2.7 ist der prinzipielle Strahlenverlauf in einem aberrationskorrigierten Rastertransmissionsmikroskop (Typ FEI TitanS 80-300) dargestellt.

- Auch hier ist das oberste Element die *Feldemissionsquelle*. Optional kann direkt darunter ein *Monochromator* angebracht werden, welcher die Energie selektiert und die Energieauflösung des Instruments (auf Kosten der Strahlhelligkeit) verbessert [54]. Am Ernst Ruska-Centre ist am STEM Mikroskop TitanS ein Monochromator

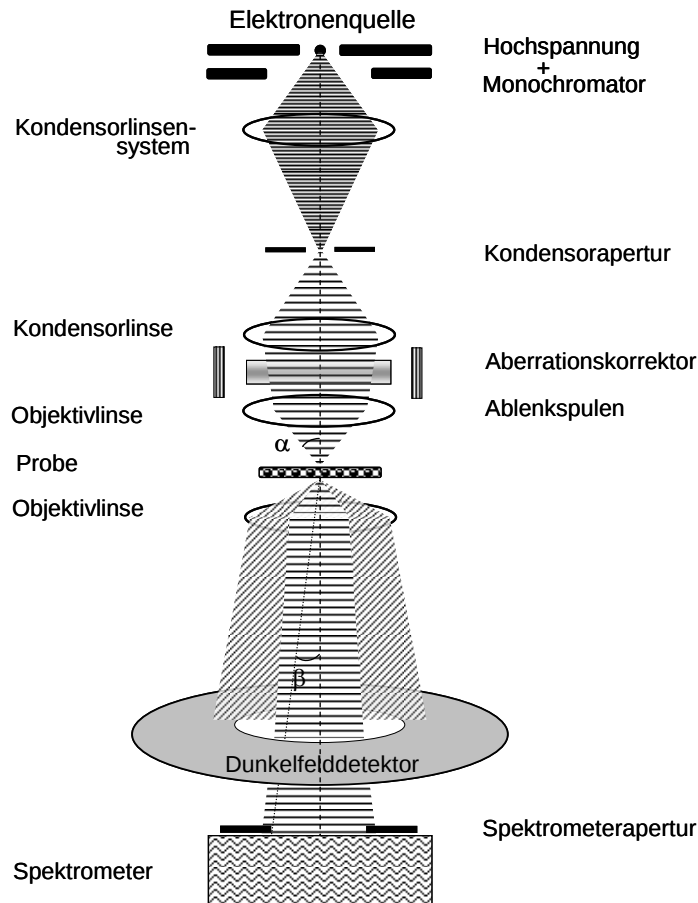


Abb. 2.7: Schematischer Strahlenverlauf eines Rastertransmissionselektronenmikroskops mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Der Elektronenstrahl wird durch die Kondensor- und Objektivlinsen auf die Probe fokussiert. Der Aberrationskorrektor beseitigt die sphärische Aberration der Kondensorlinsen. Mittels Ablenkspulen wird mit der geformten Elektronensonde die Probe abgetastet. Das transmittierte Signal wird mit einem Dunkelfelddetektor und gleichzeitig in einem Spektrometer detektiert [55].

auf der Basis eines Wienfilters angebracht, welches während der Experimente eingesetzt wurde. Die Energieauflösung bei 300 kV verbesserte sich dadurch von 0,7 eV auf 0,12 eV (S.65, Abb. 4.5). Ein Wienfilter ist ein Geschwindigkeitsfilter, das nur geladene Teilchen gewählter Geschwindigkeit (bzw. Energie) ablenkungsfrei durch eine Blende durchfliegen lässt. Die Teilchen mit abweichender Energie werden in den senkrecht zur Elektronenstrahlrichtung aufgespannten magnetischen und elektrostatischen Feldern abgelenkt [56].

- Anschließend werden die beschleunigten Elektronen über ein System aus drei Kondensorlinsen und dem *Aberrationskorrektor* [57] zu einem fein fokussierten Strahl, der *Elektronensonde*, geformt, wobei der *Semikonvergenzwinkel* $\alpha = 10 \dots 30$ mrad beträgt (Abb. 2.7). Durch die Korrektur der Linsenabberationen kann ein Strahldurchmesser von $0,8 \text{ \AA}$ erreicht werden.

- Die *Objektivlinse* ist in zwei Polschuhe geteilt, wobei die Probe sich dazwischen befindet.
- Die *Ablenkspulen* zwischen Kondensor- und Objektivlinse sorgen für ein Abtasten des ausgewählten Probenbereiches mit der Elektronensonde.
- Unterhalb der Probe ist ein ringförmiger *Dunkelfelddetektor* (engl. high angular dark field detector - HAADF) angebracht [58]. Mit dem HAADF Detektor werden Elektronen detektiert, welche unter einem Winkel von ca. $> 5^\circ$ streuen. Ihre Intensitätsverteilung wird entlang eines Rings für jeden Abtastpunkt integriert und daraus eine Abbildung des abgetasteten Bereiches generiert. Der Kontrast in einer HAADF Abbildung ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Probenstelle [55]: Schwere Elemente höherer Ordnungszahl erscheinen im hellen Kontrast und leichtere Elemente erscheinen im dunklen Kontrast.
- Strahlelektronen, welche in einem kleineren Winkel (ca. $< 5^\circ$) vorwärtsgestreut werden, können **gleichzeitig** mit dem HAADF Signal mit einem an das Mikroskop angeschlossenen *Elektronenenergieverlustspektrometer* detektiert und anhand eines Elektronenenergieverlustspektrums analysiert werden (s.u.).
- Die *Spektrometerapertur* am Eingang des Spektrometers bestimmt zusammen mit dem variablen Abstand zwischen Probe und dem Spektrometer den Sammlungshalbwinkel β .

2.4.3. *Elektronenenergieverlustspektrometer*

Im Falle der für diese Arbeit verwendeten Elektronenmikroskope im Ernst Ruska-Centre in Jülich ist sowohl am Tecnai F20 als auch am TitanS ein sogenanntes ‚post-column‘ Elektronenenergieverlustspektrometer, das ‘Gatan Imaging Filter’ (GIF) der Firma Gatan (Modell GIF Tridiem 866 ERS) an die Mikroskope angeschlossen [32]. Das Kernstück des Spektrometers ist ein magnetisches 90° -Prisma, wo Elektronen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten – und damit mit unterschiedlichen Energieverlusten – auf verschiedene Bahnen gelenkt werden, sich dadurch räumlich ‘auffächern’ (Dispersion) und eine energiedispersive Ebene nach dem Prisma bilden.

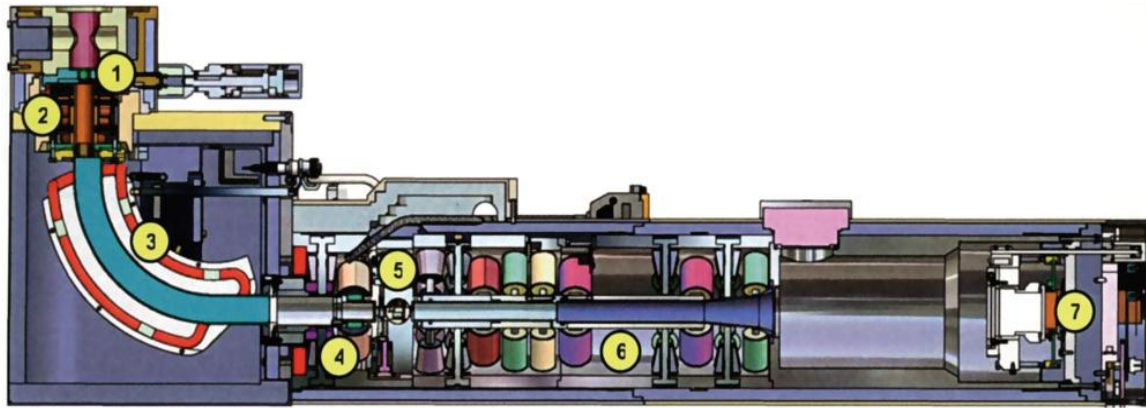


Abb. 2.8: Aufbau des Gatan GIF Tridiem Elektronenspektrometers, entnommen aus dem Handbuch der Fa. Gatan. (1) Die Eintrittsblende am Eingang des Spektrometers definiert den Sammlungswinkel und begrenzt die Aberrationen. Ihr Durchmesser kann zwischen 6,0 mm, und 1,0 mm eingestellt werden. (2) System magnetischer Spulen zur Vorfokussierung und Ausrichtung des Elektronenstrahls. Ein Deflektor dient dazu, den Elektronenstrahl auf die optische Achse des Prismas auszurichten. Quadrupole und Sextupole korrigieren Prismenaberrationen zweiter Ordnung; der Oktupol korrigiert Aberrationen dritter Ordnung. (3) Magnetisches, in einer Richtung fokussierendes 90°-Prisma, welches den Primärstrahl in seine Energiekomponenten zerlegt. (4) Spektrumvergrößernde Anordnung aus zwei Quadrupollinsen zur Skalierung der Dispersion des Spektrums. (5) Energieselektiver Spalt für energiegefilterte Abbildung. (6) Anordnung aus Ablenkspulen, Quadrupol-, Sextupollinsen und einer Oktupollinse zur Abbildung des Energieverlustspektrums oder des energiegefilterten Bildes auf den nachfolgenden Szintillator und anschließend als Photosignal über Faseroptik auf (7) die CCD-Kamera.

Das Spektrometer wird durch Eintrittsblenden, einen energieselektiven Spalt, Projektions- und Aberrationskorrektursysteme, sowie ein Detektorsystem aus einem Szintillator, einem Verstärker und der CCD Kamera vervollständigt (Abb. 2.8). Mit dem Spektrometer kann ein *Elektronenenergieverlustspektrum* (engl. electron energy loss spectrum – EELS) in dieser Ebene detektiert werden. Das GIF Spektrometer kann nicht nur im spektroskopischen, sondern auch im abbildenden Modus betrieben werden. Mit zusätzlichen Linsen wird dabei die dispersive Ebene auf einen zweidimensionalen Detektor projiziert. Wird nun ein energieselektiver Spalt in die Ebene eingeführt ((Abb. 2.8 (5))), so tragen nur Elektronen aus dem definierten Energiebereich zur Abbildung bei. Die Abbildungen zu unterschiedlichen (aufeinanderfolgenden) Energiebereichen können zu einem Stapel zusammengeführt werden. Sie werden als *energiegefilterte TEM Abbildungsreihe* (EFTEM Serie) bezeichnet [32].

2.5. Grundlagen der Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. electron energy loss spectroscopy - EELS) ist eine spektroskopische Methode, um Elektronenanregungen in einem Festkörper zu analysieren. In Verbindung mit STEM bildet EELS ein mächtiges Werkzeug, um chemische und elektronische Eigenschaften auf einer nanoskopischen Skala zu untersuchen. In diesem Unterkapitel werden die Eigenschaften und Besonderheiten des Elektronenenergieverlustspektrums beschrieben. Dabei werden zuerst die Anregungsprozesse vorgestellt und danach wird auf den niederenergetischen Bereich des Spektrums im Detail eingegangen. Anschließend folgt die Beschreibung des hochenergetischen Bereichs.

Ein Energieverlustspektrum beinhaltet Information über den Festkörper wie zum Beispiel über seine chemische Zusammensetzung, lokale Elementverteilung, optische und elektronische Eigenschaften, aber auch die Probendicke kann daraus abgeschätzt werden. Trifft ein schnelles Strahlelektron (bzw. Primärelektron) auf die Materie, so kommt es aufgrund der Coulombkraft zu einer Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Elektron und den Atomkernen sowie den Festkörperelektronen. Die Wechselwirkung kann in zwei physikalische Vorgänge unterteilt werden: elastische und inelastische Streuung der einfallenden Elektronen.

In der Abb. 2.9 sind in Form eines Bändermodells Anregungsprozesse zusammengestellt, welche aufgrund der inelastischen Wechselwirkung entstehen. Auf der linken Seite und in der Mitte sind Anregungsprozesse aus den inneren Schalen bzw. den Außenschalen dargestellt, bei denen Elektronen aus besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-niveaus E_F in unbesetzte Zustände gebracht werden. Bei der Wechselwirkung mit den Elektronen der inneren Schalen verliert das Primärelektron Energie E , welche $50 \text{ eV} \leq E_{\text{Kern}} \leq 2500 \text{ eV}$ beträgt. Diese Energieverluste bilden die *Ionisationskanten* [32].

Zusätzlich zur Energieänderung kann das Primärelektron eine Richtungsänderung erfahren und unter einem Winkel in der Größenordnung von 10 mrad (bei einer Primärenergie $E_0 = 100 \text{ kV}$) gestreut werden [32]. Auf der rechten

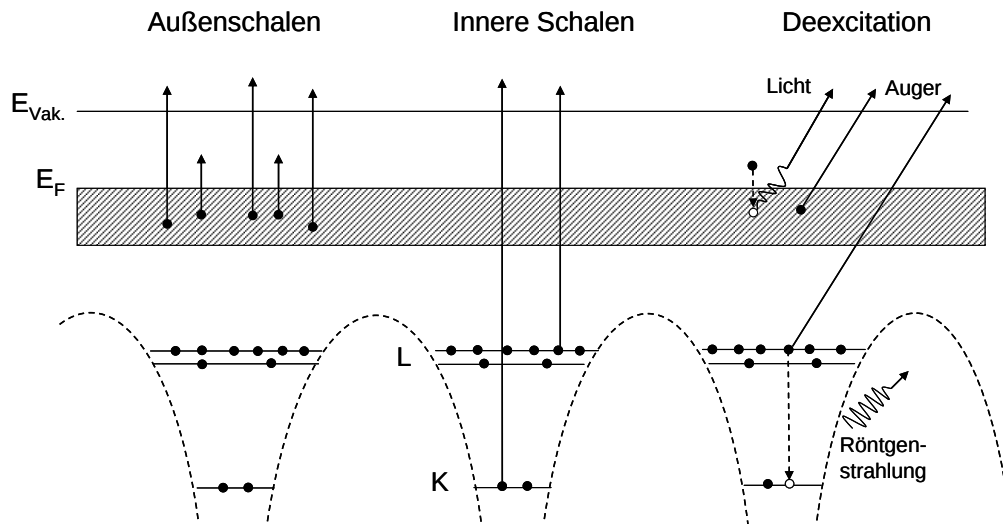


Abb. 2.9: Darstellung der inelastischen Streuung in Materie am Atommodell [32]. Links: Die Anregungen aus den inneren Schalen des Atoms. Mitte: Mögliche Anregungen aus den Außenschalen. Rechts: Sekundärelektronenprozesse als Folge der Anregungen der Schalelektronen.

Seit sind Sekundärelektronenprozesse wie Augerstrahlung, Röntgenstrahlung dargestellt, die bei der Relaxation angeregter Zustände auftreten [32]. Das Primärelektron versetzt auch Elektronen der Außenschalen (Valenzelektronen $E_{\text{Valenz}} < 50 \text{ eV}$) in höhere Zustände. In einem Halbleiter kommt es dabei zu Interbandübergängen (Abb. 2.9 Mitte). Wenn das angeregte Elektron mit ausreichend absorbierter Energie das Vakuumniveau E_{vak} erreicht, kann es als ein sogenanntes Sekundärelektron emittiert werden (Abb. 2.9 Mitte). Der Anregungsprozess der Elektronen aus den Außenschalen kann gleichzeitig viele Atome betreffen und eine Oszillation der Valenzelektronendichte auslösen. Dies wird dann als eine Plasmaresonanz bezeichnet. Für die Beschreibung wird das Pseudopartikel, das ‚Plasmon‘ der Energie $E_p = \hbar\omega_p$ mit der reduzierten Planckschen Konstante $\hbar$ und der Plasmonenoszillationsfrequenz ω_p eingeführt [59] (S.24, Abschnitt 2.5.1.1). Die Plasmonenenergie E_p liegt für die meisten Festkörper zwischen 5 und 30 eV [32]. Auch hier geben die Strahlelektronen während der Wechselwirkung einen Teil ihrer Energie ab, werden in einem Winkel von einigen mrad gestreut und im Spektrometer bei $5 \leq E_p \leq 30 \text{ eV}$ gemessen.

Die meisten Strahlelektronen werden in der Materie gar nicht oder elastisch gestreut, d.h. sie erfahren beim Durchqueren der Materie eine Richtungsänderung, aber keinen Energieverlust. Diese Elektronen bilden bei $E = 0 \text{ eV}$ ein Signal mit höchster Intensität im EEL Spektrum, das *Nullenergieverlustsignal* (engl. zero loss peak – ZLP). Die Abb. 2.10 (a) zeigt ein typisches EEL Spektrum des 3C-SiC mit dem ZLP auf der linken Seite bei $E = 0 \text{ eV}$. Dieser besteht aus nichtgestreuten und elastisch gestreuten

Elektronen. Das kleinere Signal bei $E_p = 22,2$ eV ist das oben beschriebene Volumenplasmon, wobei der Energieverlust materialspezifisch ist. Zwischen dem ZLP und dem Volumenplasmon befinden sich Energieverluste aufgrund der Inter- und Intradbandübergänge. Auch die Bandlücken der Halbleiter und Isolatoren liegen in diesem Energiebereich.

Das ZLP enthält keine Information über die Materie. Seine Form und Breite werden durch mehrere instrumentspezifische Faktoren beeinflusst. Zum Einen besitzt die thermoionische Elektronenquelle eine Temperatur von $T = 1700$ °C, weshalb die emittierten Elektronen einer Energieverteilung folgen werden, die durch die *Maxwellsche Verteilungsfunktion* beschrieben werden kann [60]. Zum Anderen kommt es zur Strahlverbreiterung durch inhärente Energieaufweitung der Quelle, wobei diese wieder von physikalischen Parametern des Elektronenmikroskops abhängt. Auch die Aberrationen der Linsensysteme von TEM und Spektrometer, sowie die Schwankungen in der Hochspannung tragen zur Verbreiterung bei. Die resultierende Halbwertsbreite des Nullenergieverlustsignals bestimmt die energetische Auflösung des gesamten Energieverlustspektrums.

Aufgrund der Wechselwirkung mit der Materie kommen weitere zusätzliche Signale zum ZLP hinzu. Im Bereich 0,01 – 0,1 eV kommt es zur *Phononenstreuung*. Diese kann auch mit monochromatisierten Mikroskopsystemen bislang nicht aufgelöst werden. Durch den Einsatz einer kleinen Blende wird der Einfluss der Phononenstreuung aufgrund ihrer Weitwinkelabhängigkeit reduziert [32].

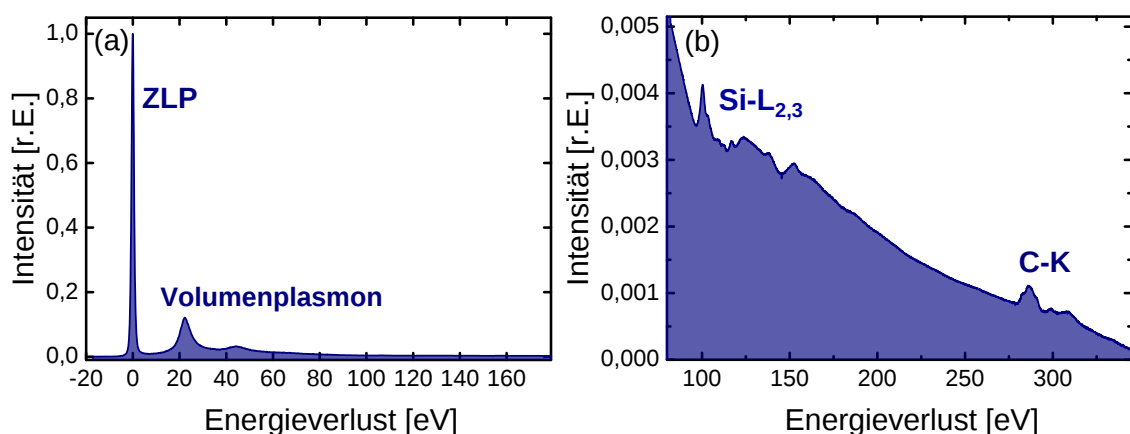


Abb. 2.10: (a) Ein typisches Elektronenenergieverlustspektrum mit dem dominanten ZLP bei $E = 0$ eV und den Volumenplasmonen bei $E \approx 22$ eV. (b) Ein vergrößerter Ausschnitt aus (a), mit der verlängerten x-Achse bis 350 eV. Bei $E \approx 100$ eV und $E \approx 283$ eV sind die Kantenverluste Si-L_{2,3} und C-K Kanten zu beobachten.

Es ist üblich, das Energieverlustspektrum in den niederenergetischen Bereich und den hochenergetischen Bereich einzuteilen. Niederenergetischer Bereich enthält Volumenplasmonen und reicht bis $E \approx 50$ eV (Abb. 2.10 (a)). Der hochenergetische Bereich erstreckt sich bis $E \approx 2000$ eV und beinhaltet Ionisationskanten (bzw. Kantenverluste), wie sie in Abb. 2.10 (b) mit Si-L_{2,3} und C-K dargestellt sind. Hier wird ein bis 350 eV erweiterter Ausschnitt des Spektrums gezeigt. Die Si-L_{2,3} Kante bei $E_{\text{SiL}} \approx 100$ eV [61] zum Beispiel wurde von Primärelektronen generiert, welche mit den Elektronen der Si 2*p*-Schale wechselwirkten und diese zu höheren Zuständen anregten. Die C-K Kante liegt bei $E_{\text{CK}} \approx 283$ eV [61] und hängt mit der Anregung bzw. Ionisierung der 1*s*-Kohlenstoffelektronen in SiC zusammen.

Die Kantenintensitäten sind etwa drei bis fünf Größenordnungen kleiner als die des ZLPs. Sie werden von einem abfallenden Untergrund überlagert, welcher sich aus Signalen wie der Streuung aus großen Raumwinkeln, Ausläufer vorhergehender Kanten, oder der Mehrfachstreuung zusammen setzt.

2.5.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie im niederenergetischen Bereich

Der niederenergetische Bereich des EEL Spektrums $0 < E < 50$ eV wird auch oft als VEELS bezeichnet – Valenz-Elektronenenergieverlustspektrum. Und wie anhand der (Abb. 2.10 (a)) beschrieben, treten dort mehrere unterschiedliche Energieverluste auf. Neben dem beschriebenen ZLP werden Volumenplasmonenanregungen beobachtet. Diese werden im Folgenden genauer behandelt.

2.5.1.1. Volumenplasmonen

Volumenplasmonen sind gekoppelte Schwingungen der angeregten Valenzelektronen, wobei die Schwingungen durch die Wechselwirkung mit sich selbst und mit den von außen einwirkenden elektromagnetischen Feldern verursacht werden.

In einem nichtmetallischen Festkörper sind Valenzelektronen quasi-elastisch an die Ionenrümpfe gebunden und können nicht mehr wie in Metallen als freie Elektronen,

betrachtet werden. Zur Beschreibung der Dynamik der Volumenplasmonen in Halbleitern gilt die allgemeine Bewegungsgleichung, welche auch als Drude-Lorentz Modell bezeichnet wird [32]:

$$m\ddot{x} + m\Gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = -eE_0 e^{-i\omega\tau}, \quad (2.1)$$

wobei m die effektive Masse des freien Elektrons ist. Mit Γ wird die Dämpfungskonstante, mit e die Elektronenladung und mit ω_0 die Resonanzfrequenz des Oszillators bezeichnet. Die Auslenkung der Elektronenwolke aus dem Grundzustand wird mit x abgekürzt, ω ist die Radialfrequenz ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) und $E_0 e^{-i\omega\tau}$ ist das von außen einwirkende elektromagnetische Feld (transversal) mit der Zeit τ . Die Lösung der Gleichung ist

$$x(\tau) = \frac{e}{m} \frac{E_0}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} e^{-i\omega\tau}, \quad (2.2)$$

wobei sie in ihre Real- und Imaginärteile zerlegt werden kann. Mit der Polarisationsbedingung $P = -nex = \epsilon_0 \chi E$, wobei n die Anzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen ist und χ die elektronische Suszeptibilität und der Beziehung für die relative Permeabilität bzw. die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega) = 1 + \chi$ kann die Lösung umgeschrieben werden in

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2 (\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} + \frac{i\Gamma\omega\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}. \quad (2.3)$$

Die Plasmafrequenz der Volumenplasmonen ist $\omega_p = \sqrt{ne^2 / (\epsilon_0 m)}$. Dann ist die Energieverlustfunktion im Volumen definiert als

$$\Im \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} = \frac{\Gamma\omega\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (2.4)$$

und kann auch umgeschrieben werden in

$$\Im \left[\frac{-1}{\epsilon(E)} \right] = \frac{E(\Delta E_p) E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + E^2 (\Delta E_p)^2}. \quad (2.5)$$

Wie im Abschnitt 2.5 (S.21) beschrieben, ist $E_p = \hbar\omega_p$ und damit ist

$$E_p = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{ne^2 / (\epsilon_0 m)} \quad (2.6)$$

die Energie des eingeführten Pseudopartikels ‘Plasmon’ und die Variable $E = \hbar\omega$ hat in (2.5) die Bedeutung des Energieverlustes. $\Delta E_p = \hbar\Gamma$ ist die Halbwertsbreite (engl. full

width at half-maximum – FWHM) des Plasmons. Das Maximum der Energieverlustfunktion folgt der Beziehung

$$E_{\max} = \sqrt{E_p^2 - (\Delta E_p / 2)^2}. \quad (2.7)$$

An dieser Stelle sei auf den wichtigen Unterschied zwischen dem Volumenplasmonen**maximum** $E_{\max}$ und der Volumenplasmonen**energie** (bzw. Plasmonenenergie) E_p hingewiesen. Die Energieverlustwerte $E_{\max}$ und E_p unterscheiden sich je nach Material und Dämpfung verschieden stark. Die Untersuchungen des Volumenplasmons (S.91ff, Abschnitt 5.3.1) zeigen z.B. die Änderung der Volumenplasmonenenergien E_p . Im Experiment wird aber das Volumenplasmonenmaximum $E_{\max}$ gemessen, sodass $E_{\max}$ -Werte ebenfalls – wenn notwendig oder unumgänglich – mitbesprochen werden.

Das oben angegebene Drude-Lorentz Modell beschreibt die Volumenplasmonen in einem EEL-Spektrum nur hinreichend gut. Reale Spektren (Abb. 2.11) werden zusätzlich beeinflusst z.B. von den instrumentellen Parametern, der Geometrie der Probe, relativistischen Effekten [62] und Mehrfachstreuungseffekten, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

2.5.1.2. Mehrfachstreuung

Die Beschreibung des niederenergetischen Verlustspektrums nach Gleichung (2.4) hat als eine der Randbedingungen die Annahme, dass die Elektronen, die zum Verlustspektrum beitragen, höchstens einmal während der Transmission durch den Festkörper gestreut werden. Ein reelles Spektrum wie in Abb. 2.10 beinhaltet Beiträge, die auf Mehrfachstreuung zurückzuführen sind und notwendigerweise berücksichtigt werden müssen. Dafür werden verschiedene Ansätze wie Fourier-Log und Fourier-Ratio Entfaltungsmethoden verwendet, wobei die erste bei den niederenergetischen Spektren und die zweite Methode bei Spektren mit Ionisationskantenverlusten eingesetzt werden, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

Fourier-Log Entfaltungsmethode

Durchfliegt ein Strahlelektron das Probenvolumen, so kann es mehr als nur einmal mit der Materie wechselwirken. Die Strecke zwischen zwei inelastischen Streuprozessen wird als λ , die ‘inelastische mittlere freie Weglänge’ und die absolute Probendicke wird

mit t bezeichnet. In dieser Arbeit wird die Dicke der betrachteten Stellen stets relativ zu λ angegeben und durch t/λ ausgedrückt, wobei für die inelastische mittlere freie Weglänge λ die Beziehung [32]

$$\lambda(\beta) = \frac{2a_0 m_0 v^2}{E_p \ln(1 + \beta^2 / \theta_E^2)}$$

gilt. Für die Plasmonenenergie steht E_p , a_0 für den Bohr'schen Atomradius und m_0 für die Ruhemasse des Elektrons. Die Geschwindigkeit des Elektrons wird mit v ausgedrückt, der Sammlungshalbwinkel mit β und der charakteristische Streuwinkel mit $\theta_E = E / \gamma m_0 v^2$ - für einen bestimmten Energieverlust E und mit dem relativistischen Faktor $\gamma = \sqrt{1 - v^2 / c^2}$.

Werden die Streuprozesse im Volumen als voneinander unabhängige Ereignisse betrachtet, so wird ihr Auftreten durch die Poissonverteilung I_n beschrieben werden können [32], welche eine Funktion von t/λ ist:

$$I_n = IP_n = (I / n!)(t / \lambda)^n e^{-t/\lambda}. \quad (2.8)$$

Für das Gesamtintegral steht hier I als eine Summe über alle n , wobei n die Anzahl von Streuereignissen ist. Und P_n ist die Wahrscheinlichkeit von n Streuereignissen innerhalb der relativen Probendicke t/λ .

Die gesuchte Einfachstreuung wird durch die Intensitätsverteilung $S(E)$ charakterisiert und entspricht der Wahrscheinlichkeit für ein Streuereignis $n = 1$. Wenn keine Streuung auftritt, dann beschreibt die Poissonverteilung für $n = 0$ den ZLP im Energieverlustspektrum. Eine Zweifachstreuung kann ausgedrückt werden als $D(E) = S(E) * S(E) / (2!I_0)$, wobei $*$ für eine Faltung über dem Energieverlust steht. Und eine Dreifachstreuung wird als $T(E) = S(E) * S(E) * S(E) / (2!I_0^2)$ ausgedrückt, usw.

Bei der Analyse des experimentellen Spektrums muss jedoch berücksichtigt werden, dass dieses durch die Instrumentalfunktion $R(E)$ beeinflusst wird. Es wird deshalb stets eine Faltung der gegebenen Mehrfachstreuung und $R(E)$ gemessen. Daraus ergibt sich letztendlich die Beschreibung des beobachteten Spektrums inklusive ZLP

$$J(E) = R(E) * (I_0 \delta(E) + S(E) + D(E) + T(E) + \dots). \quad (2.9)$$

Wird nun auf diese Gleichung eine Fouriertransformation angewendet, so wird aus der Faltung ein Produkt. Die extrahierte fouriertransformierte der Einfachstreuung $s(v)$ schreibt sich dann als [63,64]

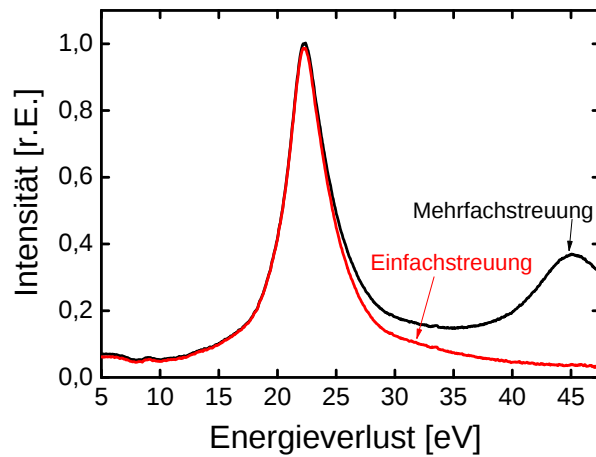


Abb. 2.11: 3C-SiC: Energieverlustspektrum des Volumenplasmons mit (schwarz) und ohne (rot) Mehrfachstreuung.

$$s(\nu) = I_0 \ln [j(\nu) / z(\nu)]. \quad (2.10)$$

Hierbei ist $j(\nu)$ die Fouriertransformierte der $J(E)$ und $z(\nu)$ die Fouriertransformierte der ZLP Beschreibung $Z(E) = I_0 R(E)$ für $n = 0$. Die abschließende inverse Fouriertransformation der Gleichung (2.10) ergibt die gesuchte Intensitätsverteilung der Einfachstreuung $S(E)$. Diese Entfaltungsmethode wird als *Fourier-Log* Methode bezeichnet. In der Abb. 2.11 ist ein Energieverlustspektrum der Probe 3C-SiC mit der Dicke $t \approx 60$ nm eingezeichnet. Der Einfachverlust erzeugt das Volumenplasmon bei $E = 22,33$ eV. Kommt es zur doppelten Streuung, so verliert das Strahlelektron doppelt soviel Energie und es entsteht ein Signal bei $E = 44,66$ eV. Die rote Linie stellt das mit Fourier-Log Methode entfaltete Spektrum dar. Hier tritt nur bei einfachem Verlust ein Maximum auf, und die Funktion fällt im weiteren Verlauf kontinuierlich ab.

Die Fourier-Ratio Entfaltungsmethode

Ein durchfliegendes Strahlelektron kann unterschiedliche Streuprozesse nacheinander erfahren. Zum Beispiel kann es zuerst ein Valenzelektron anregen und anschließend ein Elektron der inneren K-Schale des Kohlenstoffs im 3C-SiC. Das würde bedeuten, dass das Elektron zuerst $E_p = 22,3$ eV verliert und direkt danach $E_{CK} = 284$ eV. Das beitragende Energieverlustsignal würde im Bereich der Ionisationskante bei $E_{CK} = 306,3$ eV liegen und damit das Kantenverlustsignal durch die Mehrfachstreuung beeinflussen. Die nun experimentell erhaltene Intensitätsverteilung $J(E)$ wird beschrieben durch [65,66]:

$$J(E) = S(E) * [L(E) / I_0], \quad (2.11)$$

wo $S(E)$ die Einfachstreuung, $L(E)$ das entsprechende niederenergetische Spektrum und I_0 die Intensität des Nullenergieverlustsignals sind. Durch das Anwenden der Fouriertransformation wird das einfach gestreute Spektrum der Ionisationskante

$$S(E) = I_0 F^{-1} \left(\frac{F [J(E)]}{F [L(E)]} \right) \quad (2.12)$$

erhalten. Sowohl die Fourier-Ratio als auch die Fourier-Log Entfaltungsmethoden sind in den kommerziellen EELS-Analyse Programmen implementiert und werden auch in dieser Arbeit verwendet.

2.5.1.3. Abzug des Nullenergieverlustsignals und die Entfaltung des mehrfach gestreuten Signals

Für die Analyse des EEL Signals muss das Spektrum nicht nur von der Mehrfachstreuung entfaltet, sondern auch das ZLP subtrahiert werden. Weil aber die ZLP-Form nicht analytisch beschrieben werden kann, werden hier empirische Ansätze zur ZLP Subtraktion vorgestellt [67,68].

- Erni und Browning beschreiben in [69], dass für Materialien mit großer Bandlücke (> 4 eV) und niedriger Brechzahl, eine einfache Subtraktionsmethode wie das Anfitten einer Potentialfunktion an den Ausläufern des ZLPs ausreicht, wenn nur der Bandlückenansatz und nicht die dielektrische Funktion interessant ist.
- Stöger-Pollach et al. [70] schlagen Subtraktion eines im Vakuum aufgenommenen Referenzspektrums vor. Denn ein ZLP im Vakuum wird zwar genauso durch Eigenschaften des Mikroskops und des Spektrometers verbreitet, nicht aber durch Phononenanregung oder durch relativistische Effekte. Solch eine Subtraktion des Vakuum-ZLPs bewirkt, dass alle Beträge, einschließlich der relativistischen Verluste und der Verluste durch Phononenanregung im Verlustspektrum verbleiben [70,71].
- Weiterhin wird in mehreren Veröffentlichungen das Anfitten einer Gauß-Lorentz Funktion, also der Summe von Gauß und Lorentz, an den ZLP diskutiert. Während des eigentlichen Fitvorgangs wird nach der Methode der kleinsten Quadrate

verfahren [67,72,71]. In dieser Arbeit ergab der Gauß-Lorentz Fit (G-L Fit) die besten Ergebnisse bei der Bestimmung der dielektrischen Funktion.

- Häufig wird auch die Spiegelungsmethode verwendet, d.h. der negative ZLP-Ausläufer wird gespiegelt und vom Verlustspektrum subtrahiert. Voraussetzung ist ein symmetrisches ZLP, was beim monochromatisierten Elektronenstrahl der Fall ist. Allerdings summiert sich hier das Rauschen von der linken Seite des ZLPs zum Verlustspektrum dazu [67,70,72].

2.5.1.4. Relativistische Energieverluste

Im Jahre 1968 veröffentlichte E. Kröger die vollständige Beschreibung eines Energieverlustspektrums unter Berücksichtigung der relativistischen Strahlungsverluste [73,74]. Unter anderem weil die Arbeit auf Deutsch erschien, wurden mögliche Retardierungseffekte (relativistische Verluste) in den Arbeiten zu VEELS in den Jahren danach kaum betrachtet, inzwischen aber werden sie in Fällen, wo sie auftreten, mitberücksichtigt.

Relativistische Energieverluste im Volumen

Bewegt sich ein geladenes Teilchen durch ein Medium, so werden die Atome des Mediums längs der Flugbahn kurzzeitig polarisiert. Daraus resultiert eine Strahlung, wobei die elektromagnetischen Wellen der Nachbaratome destruktiv interferieren. Wenn aber das geladene Teilchen mit einer Phasengeschwindigkeit, die höher als die Lichtgeschwindigkeit ist, durch das gegebene Medium propagiert, interferieren die ausgelösten Wellen konstruktiv und bilden eine kegelförmige Wellenfront [75,76,77,70]. Die nach dem Entdecker benannte Tscherenkovstrahlung weist mehrere ungewöhnliche Eigenschaften auf, wobei die räumliche Asymmetrie besonders hervorzuheben ist [76,77].

Die Tscherenkov-Bedingung ist erfüllt, wenn die Beziehung

$$v_e > c / n \quad (2.13)$$

gilt. Dabei ist v_e die Geschwindigkeit der Strahlelektronen, c die Lichtgeschwindigkeit und n der Brechungsindex der Materie. Die Geschwindigkeit der Strahlelektronen in einem Transmissionselektronenmikroskop wird beschrieben als [78]

$$v_e = \sqrt{2m_0 eV(1 + eV / 2m_0 c^2)} / m_e. \quad (2.14)$$

Die Elektronenmasse wird mit m_0 abgekürzt, V ist die Beschleunigungsspannung, e die Elektronenladung und m_e ist die effektive Elektronenmasse. Der Brechungsindex des 3C-SiC liegt bei $n_{\text{SiC}} \approx 2,55$ ($\approx \sqrt{\varepsilon(0)}$) ($\varepsilon(0) = 6,52$) [79], und das bedeutet, dass die Elektronengeschwindigkeit $v_e \leq 1,17 \times 10^8$ m/s sein muss, bzw. die Beschleunigungsspannung $U \leq 44$ kV betragen muss, damit keine Tscherenkovstrahlung auftritt. Es wird jedoch mit Beschleunigungsspannungen von $200 \leq U \leq 300$ kV gearbeitet, und aufgrund dessen werden relativistische Effekte auftreten. In der Tabelle 2.2 sind die Strahlelektronengeschwindigkeiten sowie die entsprechenden Beschleunigungsspannungen und Brechungsindizes, für welche die Tscherenkov-Bedingung noch nicht erfüllt ist, zusammengestellt.

Tabelle 2.2: Maximaler Brechungsindex n bei entsprechender Beschleunigungsspannung U und Elektronengeschwindigkeiten v_e , bei welchen es noch nicht zur Tscherenkovstrahlung kommt. Einige entsprechende Materialbeispiele sind in Klammern angegeben

Beschleunigungsspannung (kV)	Geschwindigkeit ($\times 10^8$ m/s)	Maximaler Brechungsindex n
44	1,17	$\leq 2,55$ (SiC)
80	1,51	$\leq 1,99$ (ZnO, SiO)
200	2,086	$\leq 1,29$ (Eis, NaF)
300	2,330	$\leq 1,21$ (~Metalle)

Die Tscherenkovstrahlung wird nur in einem sehr kleinen Winkel ($< 0,1$ mrad) emittiert [80,71,72]. Im Energieverlustspektrum wird sie bis in den Bereich von 10 - 18 eV detektiert und nimmt mit zunehmender Schichtdicke an Intensität zu. Die Streuwahrscheinlichkeit der Tscherenkovstrahlung im EEL Spektrum wird durch die Kröger Formel [73] (S.124, Anhang) wiedergegeben. Die Kröger Formel gilt für dünne, ebene, plattenförmige Dielektrika. Sie berücksichtigt die Transmission der Elektronen im Materialvolumen, den Übergang aus der Materie mit der Dielektrizität $\varepsilon(\omega)$ in die Umgebung mit der Dielektrizität $\eta(\omega)$ und die dadurch veränderte Oberflächenanteile und Retardierungseffekte.

Relativistische Energieverluste der Oberflächen

Im Transmissionselektronenmikroskop werden nicht nur kollektive Oszillationen im Volumen angeregt, sondern auch an den Oberflächen des Festkörpers. Die longitudinalen Moden der Valenzelektronenanregung propagieren entlang der Oberflächen und werden als Oberflächenplasmonen bezeichnet. Ihre Resonanzfrequenz hängt lokal von der Form, der Größe der Oberfläche und der umgebenden dielektrischen Beschaffenheit des Materials ab [81,82,83,84]. Außerdem ist die Ausbildung der Oberflächenplasmonen dickenabhängig. Zum Beispiel können in sehr dünnen, stabähnlichen Proben Kopplungen der beiden Oberflächen des Dielektrikums auftreten [73,74,85]. Weiterhin sind die Oberflächenanregungen vom Einfallswinkel abhängig [73,80] und sie lassen sich, genauso wie die Volumenverluste, von den Retardationseffekten beeinflussen [73,83].

Insgesamt bewirken die genannten Abhängigkeiten eine Verschiebung der Lage, Veränderung der Intensität und der energetischen Breite der Oberflächenplasmonen. Damit wird auch die Form des experimentellen Energieverlustspektrums verändert, wobei in manchen Fällen auch negative Beiträge entlang des Energiespektrums auftreten [85].

Die im Anhang (S.124) angegebene Kröger-Formel beschreibt auch die Wahrscheinlichkeit der Anregung der Oberflächenplasmonen im retardierten – und als Grenzfall – im unretardierte Fall. Sowohl die Winkelabhängigkeit als auch die Dickenabhängigkeit werden berücksichtigt. Im einfachen Fall der Beschreibung eines planparallelen Dielektrikums mit dem Drude-Modell genügt die Oberflächenplasmonenenergie E_s folgender Beziehung: $E_s = E_p / \sqrt{1 + \epsilon_m}$ [86]. E_p ist die Volumenplasmonenenergie und ϵ_m ist der reale Teil der komplexen dielektrischen Funktion $\eta(E)$ der Umgebung. Für die Energie der Oberflächenplasmonen einer 3C-SiC Probe im Vakuum ergibt die Beziehung $E_{s(3C-SiC)} = E_{p(3C-SiC)} / \sqrt{2} = 15,77 \text{ eV}$.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem mikrokristallinen Material, das aus unterschiedlichen Phasen besteht, Grenzflächen, Hohlräume in der Schicht aufweist und beliebig orientiert sein kann. Das bedeutet, dass die Oberfläche eine nichttriviale Form annimmt und eine sich ändernde dielektrische Umgebung hat. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei 15,77 eV kein ausgeprägtes Signal gefunden, was eventuell durch die präparationsbedingte, beidseitig vorhandene, amorphe Oberflächenschicht (S.43, Abschnitt 3.2) verhindert wurde. An der Oberfläche befindet sich dann ein anderes

Material mit neuer dielektrischer Umgebung, sodass Oberflächenoszillationen aus dem Volumenmaterial sich nicht mehr wie unter Vakuumumgebung ausbilden können.

2.5.2. *Theoretische Behandlung des niederenergetischen Elektronenenergieverlustspektrums und die Verknüpfung mit der dielektrischen Funktion*

Im vorangegangenen Kapitel 2.5.1 wurden die im experimentellen EEL Spektrum $I_{\text{exp}}(E)$ auftretenden Signale und Effekte beschrieben. Zusammengefasst beinhaltet das aufgenommene EEL Spektrum $I_{\text{exp}}(E)$ die Energieverluste der Mehrfachstreuung, das Nullenergieverlustsignal, die Volumenplasmonenverluste, die Oberflächen- und die Retardierungsverluste. Zusätzlich ist das aufgenommene Spektrum $I_{\text{exp}}(E)$ von der Instrumentenfunktion sowie von den Konvergenz- und Sammlungswinkeln abhängig. Es beinhaltet aber auch die gesuchte *Energieverlustverteilung der Einfachstreuung* $SSD(E)$ (engl. single scattering distribution): $I_{\text{exp}}(E) \sim SSD(E)$, die es nun zu beschreiben gilt.

Im **nichtretardierten Fall** kann der Zusammenhang zwischen der Energieverlustverteilung der Einfachstreuung $SSD(E)$ und der dielektrischen Funktion $\varepsilon(E)$ durch die folgende Beziehung ausgedrückt werden [32,80,87]:

$$SSD(E) = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \Im \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right] \ln \left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right]. \quad (2.15)$$

Die Probendicke wird hier mit t symbolisiert, I_0 steht für die aufintegrierte Intensität des ZLPs, $a_0 = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$ ist der Bohr'sche Atomradius, $m_0 = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ die Ruhemasse des Elektrons, $v \leq c/n$ ist die Geschwindigkeit der Strahlelektronen, β - der Sammlungshalbwinkel und $\theta_E = E / \gamma m_0 v^2$ - der charakteristische Streuwinkel für einen bestimmten Energieverlust E mit dem relativistischen Faktor $\gamma = \sqrt{1 - v^2 / c^2}$. Der Energieverlust im Volumen $\Im[-1/\varepsilon(E)]$ wird als Volumenverlustfunktion bezeichnet. In dieser Gleichung stellt dieser Term die nicht-normierte Verlustfunktion dar. Den Normierungsfaktor bildet der erste Bruchterm auf der rechten Seite. Dieser ist von der

Probendicke t und von dem (in der Regel unbekannten) Brechungsindex n abhängig. Der logarithmische Term ist die notwendige Winkelkorrektur des Spektrums, die den Sammlungshalbwinkel sowie den charakteristischen Streuwinkel berücksichtigt.

Wird nun $\varepsilon(E)$ als eine analytische Funktion angenommen, so kann die Kramers-Kronig Beziehung auf $SSD(E)$ angewandt werden. Die Kramers-Kronig Beziehung (engl. Kramers-Kronig analysis - KKA) ist ein allgemeines mathematisches Konstrukt, welches Real- und Imaginärteil bestimmter Funktionen als eine Integralgleichung miteinander in Beziehung setzt [88]. Insbesondere wird die KKA in der Optik angewandt um den Zusammenhang zwischen Absorption und dem Brechungsindex darzustellen.

Mit KKA wird der Imaginärteil $\Im[-1/\varepsilon(E)]$ in den Realteil $\Re[-1/\varepsilon(E)]$ überführt. Anschließend werden beide Terme in die Gleichung eingesetzt, welche die dielektrische Funktion beschreibt:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E) = \frac{\Re[1/\varepsilon(E)] + i\Im[-1/\varepsilon(E)]}{\{\Re[1/\varepsilon(E)]\}^2 + \{\Im[-1/\varepsilon(E)]\}^2}. \quad (2.16)$$

Im **retardierten Fall** ist die Extraktion der dielektrischen Funktion erheblich komplizierter, wenn zusätzlich die relativistische Verluste auftreten. Denn die KKA kann nur auf die Energieverlustverteilung der Einfachstreuung $SSD(E)$ angewandt werden. Es wird also eine relativistisch korrigierte Beziehung zwischen der Energieverlustfunktion der Einfachstreuung $SSD(E)$ und der dielektrischen Funktion $\varepsilon(E)$ benötigt.

Die ausführliche Herleitung der relativistisch korrigierten Beziehung zwischen $SSD(E)$ und $\varepsilon(E)$, welche von der klassischen Beschreibung der inelastischen Streuung ausgeht, ist in [66,89] dargelegt. Die schnellen Strahlelektronen, welche senkrecht auf eine dünne, stabähnliche Probe treffen, bilden die Elektronenflussdichte, die durch die Stromdichte $\mathbf{j} = j_z \mathbf{z}$, parallel zur Strahlrichtung $\mathbf{z}$, beschrieben wird. Wenn ein Elektronenfluss durch ein Dielektrikum propagiert, verliert der Elektronenfluss Energie. Dieser Gesamtverlust ΔE kann durch die Arbeit beschrieben werden, welche vom internen elektrischen Feld $\mathbf{E}$ des Dielektrikums an dem Elektronenfluss (den schnellen Strahlelektronen) verrichtet wird:

$$\Delta E = \int d^3\mathbf{r} \int d\tau \mathbf{E}(\mathbf{r}, \tau) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, \tau). \quad (2.17)$$

Der Richtungsvektor der Strahlelektronen ist $\mathbf{r}$, und τ ist die Zeit. Der Energieverlust w pro Weglänge kann dann aufgeschrieben werden als

$$w = \frac{\partial \Delta E}{\partial z} = \int d^2 \mathbf{x} \int d\tau \mathbf{E}(\mathbf{r}, \tau) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, \tau). \quad (2.18)$$

Außerdem kann der Energieverlust w pro Weglänge als ein Produkt aus dem Energieverlust $\hbar\omega$ pro Streuvorgang und der Streuwahrscheinlichkeit $\partial^3 P / \partial^2 \mathbf{q}_\perp \partial\omega$ im Fourierraum betrachtet werden

$$w = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^2 \mathbf{q}_\perp \int_0^{+\infty} d\omega \hbar\omega \frac{\partial^3 P}{\partial^2 \mathbf{q}_\perp \partial\omega}, \quad (2.19)$$

wobei $\mathbf{q}_\perp$ der zur Einfallsrichtung $\mathbf{z}$ transversale Impulsübertrag ist.

Nun wird von der Gleichung (2.18) ebenfalls die Fouriertransformierte bezüglich x, y, τ gebildet und angenommen, dass das induzierte elektromagnetische Feld $\mathbf{E}$ als eine ebene Welle betrachtet werden kann. Dann können die Fouriertransformierten der Gleichungen (2.18) und (2.19) gleichgesetzt werden. Anschließend folgt eine Zerlegung der ebenen Welle in ihre transversalen und longitudinalen Anteile. Die Berücksichtigung der relativistischen Effekte erfolgt durch die Einführung des relativistischen Faktors $\gamma = \sqrt{1 - \varepsilon_0(v/c)^2}$. Dabei ist ε_0 die dielektrische Konstante des Mediums. Mit der Bedingung kleiner Streuwinkel θ (i.A. erfüllt im TEM) und der Beziehung $d^2 q_\perp d\omega = k_0^2 \cos\theta d\Omega dE / \hbar$, wobei k_0 der Wellenvektor der ebenen Welle ist, kann die Streuwahrscheinlichkeit aufgeschrieben werden als

$$\frac{\partial^2 P^1}{\partial \Omega^2 \partial E} = \frac{e_0^2}{v^2 \pi^2 \hbar^2} \Im \left[\frac{\gamma^2}{\varepsilon(\theta^2 + \gamma^2 \theta_E^2)} \right]. \quad (2.20)$$

Mit P^1 wird impliziert, dass hier nur die longitudinale Ausbreitung berücksichtigt und die transversale vernachlässigt wird, weil aufgrund des kleinen Streuwinkels der transversale Impulsübertrag klein bleibt.

Für den Fall der *parallelen Beleuchtung* kann die Differentialgleichung (2.20) analytisch gelöst werden. Die Lösung ist eine relativistisch korrigierte Beziehung zwischen der dielektrischen Funktion $\varepsilon(E)$ und dem Energieverlust der Einfachstreuung $SSD(E)$ [66]

$$SSD(E)_{\text{parallel}} = \frac{e_0^2}{v^2 \pi \hbar^2} \Im \left[\frac{\gamma^2}{\varepsilon(E)} \ln \left(\frac{\theta_{\text{MAX}}^2 + \gamma^2 \theta_E^2}{\gamma^2 \theta_E^2} \right) \right], \quad (2.21)$$

wobei θ_{MAX} der Sammlungswinkel ist.

Im Falle der *konvergenten Beleuchtung* kann die Abhängigkeit von Impulsübertragung der $\varepsilon(q,E)$ nicht mehr vernachlässigt werden. Die Differentialgleichung (2.20) kann nur noch numerisch gelöst werden

$$SSD(E)_{\text{convergent}} = \frac{e_0^2}{v^2 \pi^2 \hbar^2} \Im \left[\int_0^{\alpha_0 + \beta_0} 2\pi \theta d\theta \frac{F(r_\alpha, r_\beta) \gamma^2}{\varepsilon(E)(\theta_{\text{MAX}}^2 + \gamma^2 \theta_E^2)} \right], \quad (2.22)$$

mit α_0 als der maximal mögliche Konvergenzhalbwinkel und $\beta_0 = \theta_{\text{MAX}}/2$ als der maximal mögliche Sammlungshalbwinkel. $F(r_\alpha, r_\beta)$ ist eine Normierungsfunktion, welche aufgrund von der Kreuzkorrelation von zwei runden Aperturen mit Radien r_α, r_β erforderlich wird [90].

2.5.3. Berechnung der Energieverlustfunktion mit der Dichtefunktional-Theorie

Es wird erwartet, dass mit einer Gitterstrukturänderung auch Änderungen in der dielektrischen Funktion (und damit im Energieverlustspektrum) auftreten. Um dies theoretisch zu ermitteln, wurden Energieverlustfunktionen mittels der Dichtefunktional-Theorie (DFT) berechnet. Dieser Abschnitt beleuchtet in groben Zügen den physikalischen Hintergrund der verwendeten Simulationsmethode. Die berechneten Energieverlustfunktionen der SiC Referenzproben werden ebenfalls hier vorgestellt.

Die Dichtefunktional-Theorie kann als eine Vereinfachung der Schrödinger-Gleichung für Elektronensysteme verstanden werden. Während mit der Schrödinger-Gleichung eine komplexe Vielteilchen-Wellenfunktion zu lösen ist, wird bei der DFT die einfachere Elektronendichte zur Beschreibung des Systems verwendet. Durch diese Vereinfachung ist die quantenmechanische Beschreibung von Systemen mit vielen Elektronen möglich.

Zentral für die DFT ist das Hohenberg-Kohn-Theorem, in dem bewiesen wird, dass die Dichte für die Beschreibung von Vielelektronensystemen bereits ausreicht [91]. Die Dichtefunktional-Theorie gilt speziell für ein System von Elektronen, die sich in einem Potential (z.B. das durch die Atomkerne erzeugte Potential) bewegen.

Physikalische Observablen lassen sich in der DFT durch Funktionale der Dichte schreiben. Insbesondere gilt das für die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$, die das Verhältnis vom externen zum internen Potential beschreibt. Wobei bei Letzterem alle durch das System selbst erzeugten Potentiale berücksichtigt werden (z.B. das elektrostatische Potential, das durch Ladungsverschiebung im Material zustande kommt) [92]. Unter Vernachlässigung von Austausch- und Korrelationseffekten in der Abschirmung wird eine ‚Random-Phase-Näherung‘ (RPA) erhalten, die hier verwendet wurde [93].

Die berechneten Energieverlustfunktionen der Referenzproben 3C-SiC, 2H-SiC und 4H-SiC sind in der Abb. 2.12 dargestellt. Dabei wurden Anregungen durch das äußere Potential (der Primärstrahl) im Volumen bei einer Temperatur $T = 0\text{ K}$, sowie Lokalfeldeffekte berücksichtigt. Für alle drei SiC Phasen wird ein asymmetrisches Volumenplasmon bei $E \approx 22\text{ eV}$ beobachtet, das bei niedrigen Energien steil ansteigt und bei höheren Energien eine Schulter aufweist. Leichte Unterschiede ergeben sich in Intensität, Breite und Position des jeweiligen Volumenplasmons. Ihre Energien liegen bei $E_p^{3C} = 21,77\text{ eV}$, $E_p^{2H} = 21,84\text{ eV}$ und $E_p^{4H} = 21,87\text{ eV}$. Die Plasmonenenergien sowie die Halbwertsbreiten sind in der Tabelle 5.3 (S.91) zusammengestellt. Die Schulter auf der rechten Seite der Spektren bei $E \approx 25\text{ eV}$, und ein weiteres lokales Maximum bei $E \approx 29\text{ eV}$ bilden sich aufgrund vom Verlauf der Bandstruktur und den daraus resultierenden Inter- und Intrabandübergängen aus. Effekte wie die thermischen Einflüsse in gemessenen EEL Spektren weichen die Struktur auf, sodass die Nebenmaxima nicht mehr aufgelöst werden, jedoch für eine Asymmetrie des Plasmons sorgen.

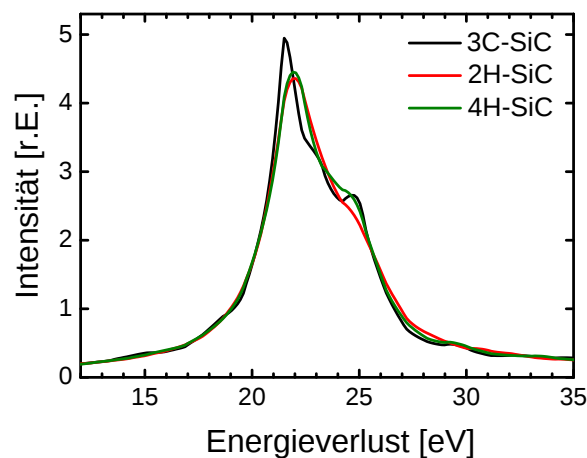


Abb. 2.12: Mit der DFT berechnete Energieverlustfunktionen für 3C-SiC, 2H-SiC, 4H-SiC. Die Maxima der Kurven liegen bei 21,77 eV (3C-SiC), 21,84 eV (2H-SiC), 21,87 eV (4H-SiC). Ihre Halbwertsbreiten ΔE sind: $E_{FWHM}^{3C} = 4,5\text{ eV}$, $E_{FWHM}^{4H} = 4,79\text{ eV}$, $\Delta E_{FWHM}^{2H} = 4,65\text{ eV}$.

2.5.4. Elektronenenergieverlustspektroskopie im hochenergetischen Bereich

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die physikalischen Grundlagen des EEL Spektrums im niederenergetischen Bereich $E \leq 50$ eV behandelt. Während die dort auftretenden Verluste auf eine klassisch-relativistische Weise beschreibbar sind, treten nun im hochenergetischen Bereich Ionisationskanten auf, welche quantenmechanisch zu behandeln sind. Detaillierte Beschreibung hochenergetischer EEL Spektren und ihre Diskussion finden sich z.B. in [32,94,95,96].

Wie im Abschnitt 2.5 dargelegt wird, besteht das hochenergetische Elektronenenergieverlustspektrum aus elementspezifischen Ionisationskanten (bzw. Kantenverlusten), welche aufgrund der inelastischen Streuung der Elektronen an inneren Atomschalen entstehen (S.23, Abb. 2.10 (b)). Sie haben eine um drei Größenordnungen kleinere Intensität als das ZLP und werden von einem Untergrundsignal überlagert. Dementsprechend ist das Signal oft stark verrauscht, sodass hier längere Aufnahmezeiten notwendig sind, um klares Signal zu erhalten.

Die Ionisationskantenverlustenergie E_{Kem} , also *die Position der Ionisationskante* innerhalb des Verlustspektrums, ist charakteristisch für jedes Element. Der Vergleich des gemessenen Kantenansatzes mit dem dokumentierten Referenzwert [61] lässt direkt die vorliegenden Elemente in der Probe benennen. Änderungen der atomaren Bindung, der elektronischen Struktur einzelner Elemente oder das Auftreten der Verspannung können die Position des Kantenverlustes beeinflussen [94,97].

Die Form der Ionisationskanten nahe dem Kantenansatz hängt direkt von der Bindung und der elektronischen Struktur der untersuchten Materie ab. Dieser Bereich des Verlustspektrums mit der Feinkantenstruktur wird als Elektronenenergieverlustnahkantenspektrum bezeichnet (engl. Electron Energy Loss Near Edge Structure – ELNES) [32,98,99,94]. Anhand der C-K Kantenverlustform ist es beispielsweise möglich, Aussagen zur elektronischen Umgebung der C-Atome zu treffen. Tritt eine Graphitstruktur des Kohlenstoffs auf, so kommt es zu einer sp^2 -Hybridisierung der Elektronen, wobei nur zwei von drei p -Orbitalen sich mit dem s -Orbital vermischen. Die sp^2 Orbitale bilden miteinander kovalente σ -Bindungen aus. Die restlichen p -Orbitale wechselwirken ebenfalls miteinander und formen dabei π -Bindungen aus. Diese können eindeutig im Ionisationskantenverlustspektrum identifiziert werden. In

der Abb. 2.13 sind experimentell ermittelte Referenzkantenverluste der C-K EELS Kanten des a-C, 6H-SiC und a-SiC:H dargestellt. Die a-C Kante hat bei 284 eV ein lokales Maximum, das der Anregung der π^* -Bindungen entspricht.

Weiterhin kann der Kohlenstoff C in der Diamantstruktur auftreten. Dabei wechselwirken alle drei p -Orbitale mit s -Orbital, sodass eine sp^3 -Hybridisierung entsteht. Die sp^3 -Orbitale sind tetraedisch zueinander angeordnet und formen kovalente σ -Bindungen aus. Im EEL Spektrum des a-C in Abb. 2.13 bilden sie zusammen mit den sp^2 Orbitalen das dominante breite Maximum bei 294 eV.

Im c-SiC liegt eine sp^3 -Hybridisierung des C vor. Diese verursacht drei Maxima bei 291 eV, 302 eV und 310 eV, was in Abb. 2.13 am Beispiel des 6H-SiC demonstriert wird. Im amorphen SiC kann dagegen nur die Position des ersten Maximums bestimmt werden, die anderen gehen aufgrund von fehlender Fernordnung verloren [97]. Hinzu kommt das Auftreten von graphitartigen Verbindungen des Kohlenstoffs in a-SiC. Die kleine Schulter a-SiC bei 284,5 eV in Abb. 2.13 ist ein Hinweis auf sp^2 -Hybridisierung. Im Falle von μ c-SiC:H können beide Verbindungsformen des Kohlenstoffs erwartet werden. Denn es ist sehr gut möglich, dass hier im kristallinen Volumen Kohlenstoff auf Zwischengitterplätzen und auf Gitterplätzen von Silizium während der Deposition eingebaut wird. Und wenn in μ c-SiC:H auch die amorphe Phase vorkommt, wird C graphitartige Verbindungen ausbilden [100]. Je nachdem, wie dominant die Graphitstruktur dabei ist, wird die Leitfähigkeit unterschiedlich ausfallen.

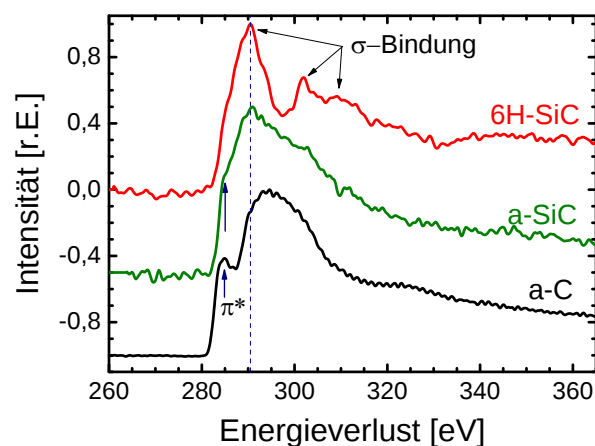


Abb. 2.13: EEL Spektren der C-K Kanten von 6H-SiC, a-SiC, a-C. Bei a-C und a-SiC wird ein lokales Maximum bei 284,5 eV vorgefunden, welches auf ein Vorkommen von graphitartigen C-C Verbindungen hinweist. Bei 6H-SiC treten mehrere Maxima aufgrund von σ -Bindung und bestehender Fernordnung auf, wobei bei a-SiC und a-C nur ein Maximum bei $E \approx 291$ eV bzw. $E \approx 295$ eV beobachtet werden.

Die Intensität einer Ionisationskante ist abhängig von der Gesamtmenge des kantenspezifischen Atomtypen im angeregten Probenvolumen. Sind die experimentellen Parameter wie der Elektronenstrahldurchmesser, die Probendicke, die Elektronenstromdichte I_0 , die gesamte Aufnahmezeit T und die Anregungswahrscheinlichkeiten σ_a der Elemente bekannt, ist es möglich, aus dem aufgenommenen Kantenverlustspektrum die absolute Konzentration der Elemente c_a zu bestimmen [94]

$$c_a = \frac{N_a}{\sigma_a I_0 V T}. \quad (2.23)$$

Die Intensität in der Ionisationskante innerhalb eines bestimmten Intervalls, ohne Untergrundsignal ist N_a und V - das durchstrahlte Volumen. Die experimentelle Bestimmung einiger Parameter wie I_0 , V , oder σ_a ist problematisch. Deshalb wird oft (und auch in dieser Arbeit) die relative Konzentration zweier (oder mehr) Elemente bestimmt. Dann gilt die Beziehung

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{N_a}{N_b}. \quad (2.24)$$

3. Experimente

In diesem Kapitel werden das untersuchte Material, p -dotiertes $\mu\text{c-SiC:H}$ und die hier angewandten experimentellen Methoden vorgestellt. Die genauen Herstellungsparameter während der Schichtdeposition, sowie eine Übersicht der Siliziumkarbidproben werden zuerst aufgeführt. Anschließend geht es um die Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie. Die abbildenden Charakterisierungsmethoden in TEM werden diskutiert und zuletzt die spektroskopischen Experimente wie EELS und energiegefilterte TEM im Einzelnen ausführlich behandelt.

3.1. *Übersicht, Herstellung, Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$ und Referenzproben*

In der Tabelle 3.1 sind die in dieser Arbeit untersuchten $\mu\text{c-SiC:H}$ Proben zusammengestellt. Dabei handelt es sich um acht Proben unterschiedlicher Aluminiumkonzentration c_{Al} , welche zu einer Dotierserie gehören. Die im Probennamen angegebene Zahl gibt die jeweilige c_{Al} an. Die Proben wurden einer Temperaturbehandlung unterzogen und anschließend wieder untersucht. Bei diesen Proben wird an den vorhergehenden Namen ein “a” (annealing) angehängt (z.B. $\mu\text{c-SiC-2.2} \rightarrow \mu\text{c-SiC-2.2a}$). Außerdem wurde eine weitere $\mu\text{c-SiC:H}$ Probe sowie Referenzproben untersucht. Weil die amorphe Referenzprobe a-SiC:H ebenfalls wie die $\mu\text{c-SiC:H}$ mit der Methode der glühdrahtunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (hot wire chemical vapour deposition – HWCVD) hergestellt wurde, sind ihre Herstellungsparameter mit in der Tabelle 3.1 angegeben.

Herstellung mikrokristalliner Siliziumkarbidschichten mit HWCVD

Die Schichtdeposition wird auf $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Substrat, bestehend aus Silizium, Glas und mit Chrom beschichtetem Glas durchgeführt. Das Substrat wird in der

Tabelle 3.1: Die wichtigsten Herstellungsmerkmale der untersuchten $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten und a-SiC Referenz. Bedeutung der Abkürzungen: T_f - Filamenttemperatur, T_s - Substrattemperatur, p - Kammerdruck, c_{MMS} - MMS Konzentration, c_{Al} - Aluminiumkonzentration, σ_D - Dunkelleitfähigkeit, v.d.T. - vor dem Tempern, n.d.T. - nach dem Tempern.

Name	T_f [°C]	T_s [°C]	p [Pa]	c_{MMS} [%]	c_{Al} [%]	σ_D v.d.T. [S/cm]	σ_D n.d.T. [S/cm]
$\mu\text{c-SiC-0}$	2200	306	75	0,6	0	$2,97 \cdot 10^{-6}$	$3,22 \cdot 10^{-6}$
$\mu\text{c-SiC-0.6}$	2170	290	75	0,6	0,6	$6,52 \cdot 10^{-11}$	$8,22 \cdot 10^{-11}$
$\mu\text{c-SiC-1.4}$	2170	296	75	0,6	1,4	$1,35 \cdot 10^{-10}$	$2,55 \cdot 10^{-8}$
$\mu\text{c-SiC-2.2}$	2170	296	75	0,6	2,2	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$
$\mu\text{c-SiC-3.0}$	2170	297	75	0,6	3,0	$1,93 \cdot 10^{-5}$	0,0342
$\mu\text{c-SiC-5.1}$	2170	302	75	0,6	5,1	$3,74 \cdot 10^{-4}$	0,0396
$\mu\text{c-SiC-5.7}$	2170	308	75	0,6	5,7	$6,06 \cdot 10^{-4}$	0,0505
$\mu\text{c-SiC-6.0}$	2170	308	75	0,6	6,0	$6,02 \cdot 10^{-4}$	0,0416
$\mu\text{c-SiC-c}$	2220	350	200	0,3	< 3	$1,86 \cdot 10^{-5}$	-
a-SiC	1800	250	75	4,0	0	$3,7 \cdot 10^{-13}$	-

Depositionskammer fixiert und von der Unterseite aufgeheizt. Oberhalb davon, in 7 cm Abstand, befinden sich drei stromdurchflossene Glühdrähte aus Rhenium, die bis zu $T \approx 2200$ °C heiß werden. Das hineinströmende Gasgemisch aus Monomethylsilan (SiH_3CH_3 , MMS) und Wasserstoff (H_2) wird in der Folge der katalytischen Reaktion zerlegt und scheidet als $\mu\text{c-SiC:H}$ auf dem Substrat ab. Für die Aluminiumdotierung wird dem Wasserstoff Trimethylaluminum ($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, TMAI) hinzugefügt, das innerhalb der Dotierserie variiert wurde. Weitere Details dazu befinden sich in [51]. Die Herstellungsparameter wie Depositionskammerdruck p , Substrattemperatur T_s , Filamenttemperatur T_f , Flussgeschwindigkeit der Gasgemische und ihr prozentualer Anteil c_{MMS} haben einen maßgeblichen Einfluss auf die strukturelle und elektronische Eigenschaften der $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht, aber auch auf ihre Wachstumsgeschwindigkeit [29,51,50,101,102]. Die Proben der Dotierserie wurden einer Temperaturbehandlung unterzogen (getempert), um mögliche Änderung struktureller und elektronischer Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wurden die Proben im Vakuum 30 Minuten lang bei 450 °C geheizt.

Herstellung der Referenzproben

Für die Quantifizierung der EELS Messungen an $\mu\text{c-SiC:H}$ wurden mehrere Referenzproben benutzt. Dabei handelt es sich um eine kubische Probe (3C-SiC), zwei hexagonale Proben (4H-SiC, 6H-SiC) und um eine amorphe Probe a-SiC:H (Tabelle 3.1). Die Proben 3C-SiC und 4H-SiC wurden am Institut für Kristallzüchtung in Berlin hergestellt. Genaue Beschreibung des Schichtwachstums sowie eine Übersicht über Herstellungsverfahren von Siliziumkarbid finden sich in [103]. Die Probe 6H-SiC ist von SiCrystal AG erworben (Artikelnummer: W6H51N-0-Si SP/H000016).

3.2. Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie

Für Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop muss das Probenmaterial so präpariert werden, dass es transparent für die Primärelektronen wird. Konkret bedeutet das, dass die Dicke der Proben nur wenige Nanometer betragen soll. Es wurden zwei Methoden zur Herstellung der TEM-Proben verwendet, die herkömmliche Methode der Querschnittspräparation und die Methode der fokussierten Ionenstrahlpräparation, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Querschnittspräparation

Die Zielsetzung für die Präparation ist gegeben durch die Anforderungen an die TEM-Probe: Grundsätzlich sollte die Probe so dünn wie möglich werden. Für konventionelle Experimente reicht eine Dicke von etwa 100 nm aus, für hochauflösende Experimente sollte eine Dicke von etwa 10 nm oder weniger angestrebt werden. Zusätzlich sollte die Probe möglichst unbeschädigt und sauber an ihren Oberflächen sein – ohne Kratzer oder amorphe Schichten. Die fertige TEM-Probe darf, um in den Probenhalter hineinzupassen, in ihren Abmessungen 3 mm im Durchmesser nicht überschreiten.

Die Abb. 3.1 zeigt die einzelnen Schritte während der Querschnittspräparation. Im ersten Schritt werden aus der Probe zwei Rechtecke mit der Abmessung $5 \times 6 \text{ mm}^2$ herausgeschnitten und danach mit einem Zweikomponentenkleber mit den Schichtseiten

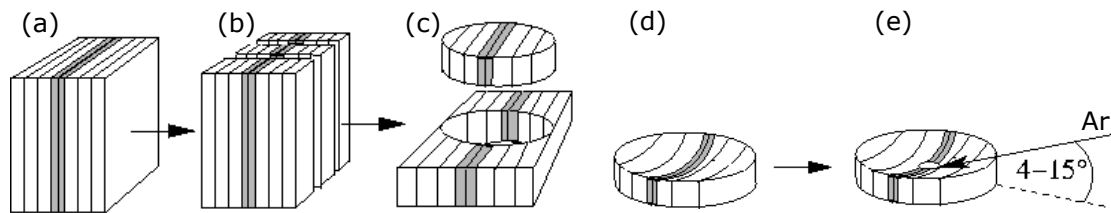


Abb. 3.1: Einzelne Schritte der Querschnittspräparation: (a) Gegeneinanderkleben der Probenschicht, Auffüllen des Paketes mit Si-Wafern von beiden Seiten. (b) Zersägen des Pakets in 0,5 mm dicke rechteckige Scheiben. (c) Ausstanzen einer 3 mm großen Scheibe mit anschließendem Abschleifen und Polieren dieser auf eine Restdicke von 0,1 mm. (d) Einbringung einer Mulde mit einem Muldenschleifgerät. (e) Beidseitiges Nachdünnen mittels Ar^+ -Ionenätzen [104].

gegeneinander geklebt. Anschließend werden von beiden Seiten symmetrisch Silizium-Wafer an die Substratseiten geklebt, sodass zum Schluss ein etwa 3 - 4 mm dickes Paket mit der $\mu\text{C-SiC:H}$ Schicht in der Mitte entsteht (Abb. 3.1 (a)). Im zweiten Schritt wird das Paket quer in 500 μm breite rechteckige Scheiben mit einer Diamantsäge zersägt (Abb. 3.1 (b)) und daraus werden anschließend mit einem Ultraschallbohrer runde 3 mm große Scheiben ausgestanzt (Abb. 3.1 (c)). Nun bleibt eine Restdicke von 500 μm , welche durch das Abschleifen und Polieren auf 80 μm gebracht wird. Anschließend wird die Probe mit einem Muldenschleifgerät (Fa. Gatan) bearbeitet. Dabei rotiert die Scheibe um ihre Mittelachse. Ein sich drehendes Schleifrädchen mit aufgetragener Diamantenpaste oberhalb der Scheibe schleift währenddessen eine Mulde in das Scheibchen bis zu einer Restdicke von 15-25 μm im Zentrum (Abb. 3.1 (d)). Mit einem Ar^+ -Ionenstrahl wird die Probe im letzten Schritt beidseitig solange geätzt, bis die dünnste Stelle in der Mitte perforiert (Abb. 3.1 (e)). Die Abb. 3.2 zeigt das Resultat einer Dünnung, wobei die $\mu\text{C-SiC:H}$ Schicht als ein heller Streifen, der über die Lochränder hinaus absteht, zu erkennen ist. Zu diesem ‚Steg‘ kommt es, weil das SiC größere Härte hat als das Si. Entlang des Steges über dem hier schwarz erscheinenden Loch liegen die Schichtbereiche, welche für die durchstrahlenden Elektronen transparent sind. Für das Dünnen wurden folgende Einstellungen verwendet: Der Einfallswinkel betrug 12 °, die Beschleunigungsspannung 4 kV und die Stromstärke 2,2 mA. Während des Ätzens kommt es zur Amorphisierung der Oberfläche. Um diese zu reduzieren, wird die Probe abschließend mit niedriger Beschleunigungsspannung von 1,5 kV, einem flachen Winkel von 6 ° und einer Stromstärke von 1 mA ‘gesäubert’. Gleichzeitig wird durch den letzten Schritt auch ein Abflachen der Keilform am Lochrand erreicht [105].

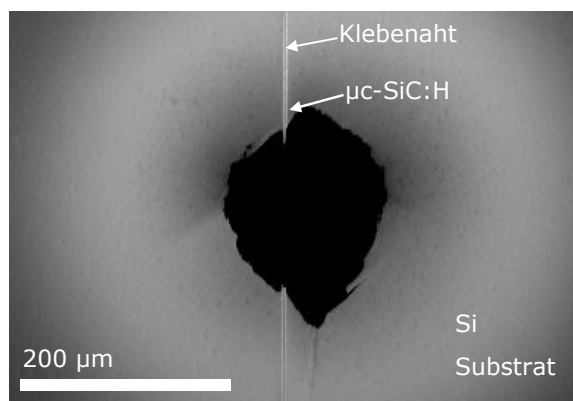


Abb. 3.2: Dunkelfeldabbildung der Muldenmitte mit Perforation, aufgenommen in der Ionendünnschichtanlage, Bal Tec 120. Die schwarze Fläche in der Mitte ist das Loch. Der senkrechte helle Streifen beidseitig des Vakuums ist die $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht. Nur an den ins Vakuum hineinragenden Schichtbereichen werden die TEM/STEM Untersuchungen durchgeführt.

Fokussierte Ionenstrahlpräparation

Die zur Probenpräparation verwendete Methode der fokussierten Ionenstrahlen (engl. focused ion beam – FIB) ist heutzutage ein fester Bestandteil der Transmissionselektronenmikroskopie [106]. Gegenüber der herkömmlichen Querschnittspräparation bietet sie mehrere Vorteile wie schnellere TEM-Probenherstellung, präzise Bereichsauswahl, bessere Dickenkontrolle. Der Nachteil der Methode ist die Schädigung der Oberflächen durch den Ga^+ - Ionenbeschuss, der zu dicken amorphen Schichten führt.

Im ersten Schritt der sogenannten ‚In-Situ Lift-out‘ Technik wird die Oberseite der Probenschicht zum Schutz mit Platin bedeckt ($100\text{ nm} \times 20 \times 3\text{ }\mu\text{m}$). Danach werden mittels Ga^+ -Ionen auf beiden Seiten des Platinsteigs tiefe Gräben in die Probe geschnitten (Abb. 3.3 (a)). Nun wird die Lamelle durch weiteren präzisen Ionenbeschuss aus den Gräben frei geschnitten. Im dritten Schritt wird die herausgelöste Lamelle

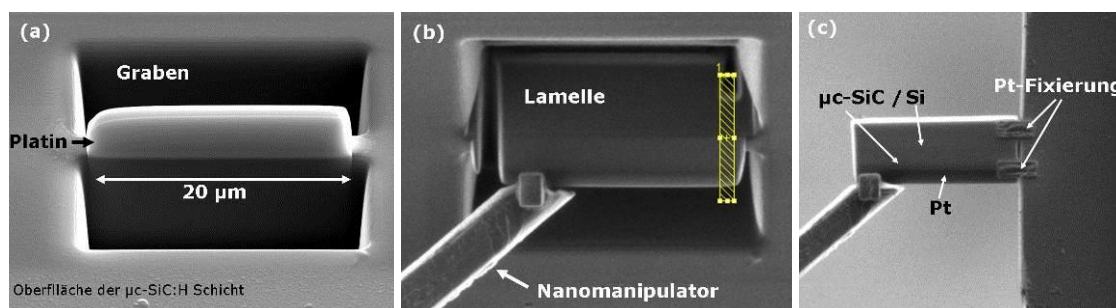


Abb. 3.3: Zur FIB Lamellenpräparation. (a) Mit einer Pt-Schutzschicht wird die zukünftige Lamelle während „Grabenerstellung“ geschützt. (b) Vor der Ablösung aus der Vertiefung, wird die Lamelle mittels Platin an dem Nanomanipulator fixiert. Danach wird im gelb markierten Bereich die Lamelle mit Ga^+ - Ionenbeschuss abgetrennt. (c) Fixierung der Lamelle an dem TEM-Lamellenhalter. Bildquelle: Doris Meertens, ER-C Jülich.

mittels Platin mit der Spitze eines ‚Nanomanipulators‘ verbunden (Abb. 3.3 (b)). Dieser transportiert und befestigt die Lamelle auf einen TEM-Lamellenhalter (Abb. 3.3 (c)). Dort wird die Lamelle bei 30 kV und 93 pA bis zur gewünschten Dicke mit Ga^+ -Ionen nachgedünnt und abschließend mit 5 kV, 47 pA gereinigt. Eine ausführliche Übersicht über die FIB Präparationsmethoden befindet sich in der Referenz [107].

3.3. Charakterisierungsmethoden der Transmissions-elektronenmikroskopie

Die Kombination von Visualisierung der Struktur und der Energieverlustspektroskopie wird intensiv für diese Arbeit genutzt, um mögliche Zusammenhänge zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften der $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten auf der Mikro / Nanoskala aufzudecken. In folgenden Abschnitten werden die benutzten Untersuchungsmethoden und Auswertung näher beschrieben.

Für diese Arbeit wurden Hell- bzw. Dunkelfeldabbildungen in Kombination mit Energieverlustspektren am Tecnai F20 aufgenommen. Die Hell- und Dunkelfeldabbildungen übermitteln Information über den Schichtaufbau, Größe, Form und lokale Verteilung der Kristallite. Es können Aussagen zu vorliegenden Kristalldefekten, zu Kristallverspannungen, und (in Kombination mit Beugungsbildern) zu Kristallorientierungen getroffen werden.

Eine Hellfeldabbildung ist eine Projektion der transmittierten Elektronen der nullten Beugungsordnung auf den fluoreszierenden Schirm im Mikroskop oder direkt auf die CCD. Beim Durchqueren der Probe wechselwirken die Nullstrahlelektronen mit den Elektronen der Probe. Dabei werden sie teilweise gestreut. Die Probenbereiche, wo es verstärkt zur Streuung kommt, erscheinen in der Hellfeldabbildung dunkel, und die nichtstreuenden Bereiche besitzen einen hellen Kontrast. Die für eine $\mu\text{c-SiC:H}$ typische Hellfeldabbildung in Abb. 3.4 (a) zeigt innerhalb der Schicht mehrere im dunklen, sowie im hellen Kontrast erscheinenden Kristallite. Für die Kristallite mit dunklem Kontrast ist die Braggbedingung erfüllt.

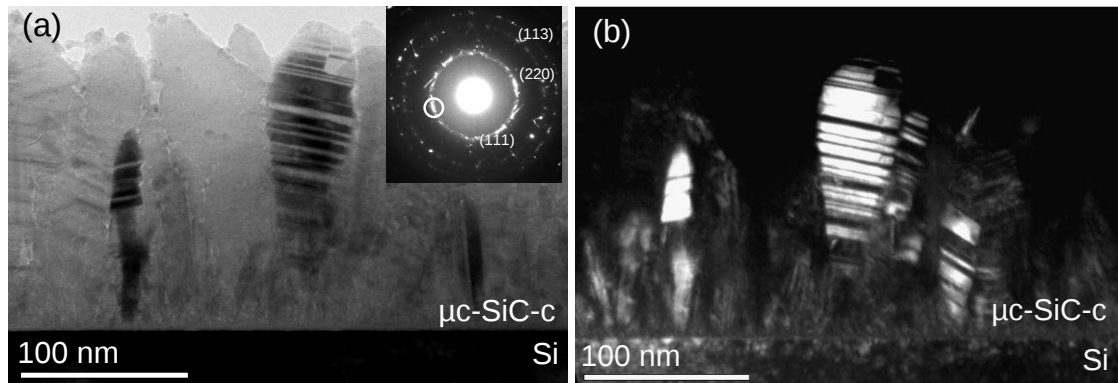


Abb. 3.4: (a) Hellfeldabbildung der $\mu\text{c-SiC-c}$ Schicht auf Si-Substrat mit der Beugungsabbildung (inneres Bild). In HF erscheinen kristalline Anteile, die der Braggbedingung genügen, dunkel. (b) In der Dunkelfeldabbildung der $\mu\text{c-SiC-c}$ Schicht erscheinen sie hell.

Im Gegensatz zur Hellfeldabbildung tragen bei der Dunkelfeldabbildung nur die Reflexe zur Kontrastentstehung bei, welche durch die Apertur ausgewählt wurden, welche beispielhaft im inneren Fenster der Abb. 3.4 (a) eingezeichnet ist. Probenbereiche, aus welchen die gestreuten Elektronen zu ausgewählten Reflexen beitragen, also gleiche Orientierung haben, erscheinen hell (Abb. 3.4 (b)). Entsprechend sind die dunklen Kristallite aus Abb. 3.4 (a) in der Dunkelfeldabbildung Abb. 3.4 (b) hell. Zusätzlich werden nun auch in anderen Bereichen der Schicht kristalline Strukturen beobachtet. Dies veranschaulicht deutlich, dass die beiden Abbildungsmethoden unterschiedliche Information in sich tragen und sich gegenseitig ergänzen [31,78,104].

Die Elektronenbeugungsbilder (Abb. 3.4 (a), inneres Fenster) werden hinzugezogen, um primär Information über die Struktur und Orientierung zu erhalten. Durch das Verkippen der Probe kann das Substrat so ausgerichtet werden, sodass eine definierte Orientierung vorliegt. Aufgrund von Intensitäten der Reflexe und ihrer Verteilung auf den Debye-Sherrer-Ringen vom Substrat kann auf bevorzugte Wachstumsrichtungen und (qualitativ) auf kristallinen Volumenanteil geschlossen werden. Die Position der Zusatzreflexe gibt Auskunft über strukturelle Defekte in einkristallinen Materialien. Amorphe Materialien können ebenso aufgrund der Verbreiterung der Debye-Sherrer-Ringe und der Abwesenheit von Reflexen im Beugungsbild identifiziert werden [104].

3.4. Experimentdurchführung und Auswertung der niederenergetischen Elektronenenergieverlustspektren

In dieser Arbeit wurden die meisten Experimente im Beugungsmodus des Mikroskops durchgeführt. Das beleuchtete Gebiet maß 100 bis 200 nm im Durchmesser. Die Dispersion des Spektrometers lag bei 0,05 eV / Pixel, der Sammlungshalbwinkel betrug $\beta = 2$ mrad und der Semikonvergenzwinkel $\alpha \approx 5$ mrad. Es wurde eine Spektrometerapertur mit einem Durchmesser $\varnothing = 2$ mm eingesetzt. Die Aufnahmezeit lag bei $t = 0,05$ s. In der Regel wurden auf diese Weise 200 Spektren nacheinander aufgenommen, ausgerichtet und aufsummiert [108]. Ortsaufgelöste Experimente wurden im STEM Modus durchgeführt, wobei mittels HAADF Detektor die Stelle aufgenommen und im Spektrometer gleichzeitig die EEL Spektren aufgezeichnet wurden. Der Semikonvergenzwinkel betrug $\alpha \approx 7$ mrad und $\beta \approx 3$ mrad, die anderen Aufnahmeparameter blieben erhalten. Der gewählte Bereich lag zwischen $200 \times 200 \text{ nm}^2$ und $4 \times 4 \text{ nm}^2$. Die Einstellungen wurden stets so gewählt, dass möglichst der gesamte Dynamikbereich der Spektrometerkamera ausgenutzt wurde, ohne dass eine Probenschädigung eintrat.

Zur Analyse **der Volumenplasmonen** wird zuallererst das Nullenergieverlustsignal der EEL Spektren über der Null positioniert. Die Bestimmung der Nullposition kann mit einer Genauigkeit von $\pm 0,003$ eV durchgeführt werden, denn die Stabilität und die Genauigkeit der GIF Kamera erlauben das Ausmessen von EEL Spektren mit Subpixelgenauigkeit. Anschließend wird das Spektrum vom ZLP und der Mehrfachstreuung entfaltet (S.26ff). Im nächsten Schritt wird das Maximum des Volumenplasmons durch das Anfitten einer Gauß- oder der Energieverlustfunktion im Volumen

$$\Im \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right] = \frac{E(\Delta E_p) E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E \Delta E_p)^2} \quad (3.1)$$

aus dem Drude–Lorenz Modell (S.24, Abschnitt 2.6.1.1) bestimmt [32]. E ist die Verlustenergie, E_p ist die Volumenplasmonenenergie und ΔE_p ist die Halbwertsbreite (FWHM) der Energieverlustfunktion. Der Fit des Volumenplasmons ist in der

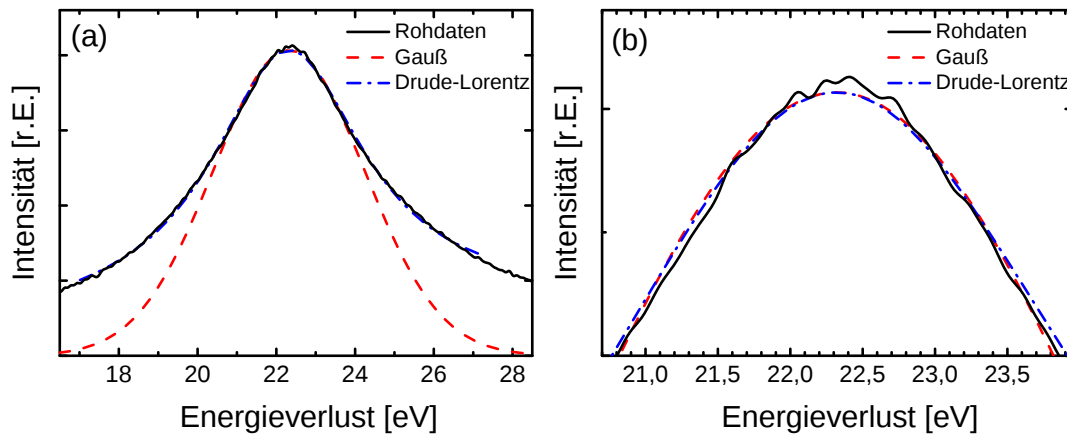


Abb. 3.5: (a) EEL Spektrum des entfalteten Volumenplasmonenverlustes des 4H-SiC. Die experimentellen Werte werden gut durch die Energieverlustfunktion aus dem Drude-Lorentz Modell (Strich-Punkt) angepasst. (b) Mit Hilfe der Gaußfunktion (gestrichelt) lässt sich das Volumenplasmonenmaximum E_{max} genauso gut bestimmen, wie mit der Energieverlustfunktion.

Abb. 3.5 (a) am Beispiel eines 4H-SiC Datensatzes dargestellt. Die durchgezogene Kurve ist das experimentell aufgenommene und entfaltete Energieverlustspektrum, die gestrichelte stellt die angefittete Gaußfunktion am Plasmonenmaximum dar und die mit Strich-Punkt gezeichnete Kurve ist die angepasste Energieverlustfunktion $\Im[-1/\varepsilon(E)]$, wobei ΔE_p und E_p variieren. Dabei werden die experimentellen Daten gut durch die Energieverlustfunktion $\Im[-1/\varepsilon(E)]$ wiedergegeben.

In dem vergrößerten Bereich um das Volumenplasmon in der Abb. 3.5 (b) wird gezeigt, dass das Maximum sowohl mit der Gaußfunktion als auch mit dem Drude-Lorentz Modell genauso gut angefittet wird, sodass für die Maximumbestimmung das weniger aufwendige Anfitten der Gaußkurve ausreicht. Der Fehler aus der Fitprozedur beläuft sich für alle Plasmonenspektren auf maximal $\pm 0,03$ eV.

Es sei anzumerken, dass zu der Funktion aus der Gleichung (3.1) ein linearer Anstieg mit m als Steigung und y_0 als y-Achsenabschnitt addiert wurde, sodass

$$\Im \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right] = \frac{E(\Delta E_p) E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E \Delta E_p)^2} + E \cdot m + y_0 \quad (3.2)$$

gilt. Die Abb. 3.6 (a) zeigt die an das Originalspektrum angefittete Energieverlustfunktion aus (3.2) sowie die verwendete lineare Funktion $E \cdot m + y_0$. Um zu zeigen, dass die Addition des linearen Faktors mit der Mehrfachstreuung zusammenhängt, wurde in der Abb. 3.6 (b) der Anstieg m in Abhängigkeit von der relativen Probendicke t/λ für mehrere 4H-SiC Werte aufgetragen. Dabei wird ein Zusammenhang zwischen

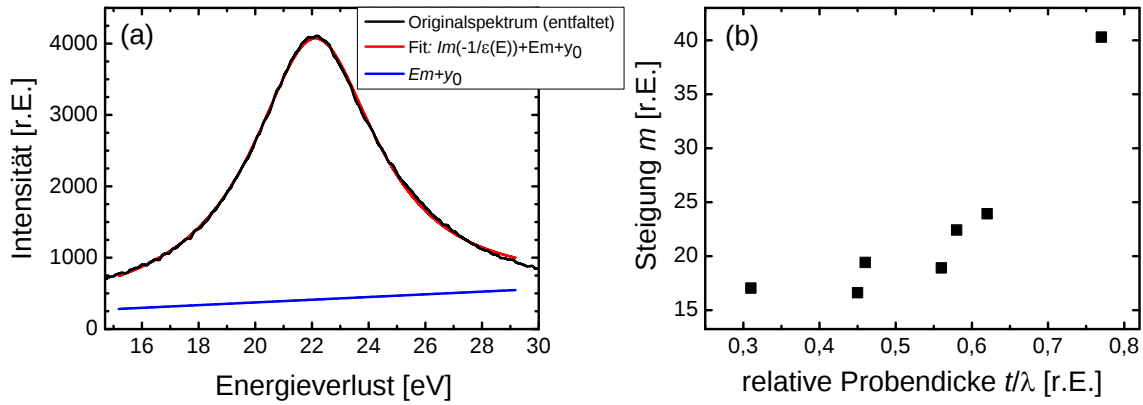


Abb. 3.6: (a) Mit der ‚erweiterten‘ Fitfunktion angepasstes Originalspektrum und dem darin enthaltenen linearen Anstieg $E \cdot m + y_0$. (b) Abhängigkeit der Steigung m von der relativen Probendicke am Beispiel von 4H-SiC Volumenplasmonenspektren.

der Steigung m und der relativen Probendicke t/λ beobachtet, welcher für dickere Probenstellen signifikant wird und auf ein Restsignal der Mehrfachstreuung zurückzuführen ist. Dies verdeutlicht wiederum, dass die Entfaltung der Mehrfachstreuung für dicke Probenstellen (ab ca. $t/\lambda \approx 0,45$ in SiC) ungenau ist. Es kommt zu dieser Ungenauigkeit, weil für den Entfaltungsalgorithmus ein unendlich großer Spektrumsbereich benötigt wird und dieser in der realen Messung nicht vorhanden ist. Je kleiner der gewählte Energiebereich ist (hier: 40,96 eV), desto größer wird der Fehler während der Entfaltung [32]. Aufgrund des sehr flachen Anstiegs im Bereich $t/\lambda \approx 0,25$ bis $t/\lambda \approx 0,45$ der relativen Probendicke wird für dünnere Stellen angenommen, dass der Einfluss der Mehrfachstreuung nach der Entfaltung vernachlässigbar ist.

Für die Analyse **der niederenergetischen Spektren** werden diese zuerst mit der Fourier-Log Methode vom Nullenergieverlustsignal und der Mehrfachstreuung entfaltet (S.26ff). Das entfaltete Spektrum wird in das frei verfügbare Programm ‘EELSModel’ [109,110] exportiert. EELSModel ermöglicht u.a. eine Quantifizierung der EEL Spektren und Extraktion der dielektrischen Funktion unter Berücksichtigung der relativistischen Effekte.

Das Programm generiert ein parametrisiertes Modell des EEL Spektrums, welches auf der Kröger-Formel (S.124) oder wahlweise auf der Gleichung (2.22) basiert. Die Energieverlustfunktion $\Im[-1/\epsilon(E)]$ wird dabei schrittweise durch eine lineare Funktion beschrieben [66,111]. Ist die Anpassung des Modells an die entfaltete Funktion zufriedenstellend, werden die Ergebnisse für die an die Modellfunktion

angewandte Kramers-Kronig Beziehung übernommen. Sie werden in Form von ε_1 und ε_2 oder als Brechungsindex n und Absorption k in Abhängigkeit von der Verlustenergie herausgegeben.

Die Dispersion des Spektrometers

Die EEL Spektren werden mit dem an das Transmissionsmikroskop angeschlossenen Elektronenenergieverlustspektrometer aufgenommen (S.19, Abschnitt 2.4.3). Das Kernstück des Spektrometers ist das energiedispersive magnetische Prisma (Abb. 2.8 (3)). Je nachdem, welche Dispersion eingestellt wird, also welcher Teil des Energiebereichs auf jeden Pixel in der Reihe entfällt, wird ein entsprechend großer oder kleiner Teil des Gesamtspektrums auf der GIF CCD Kamera detektiert (Größe: 2048×2048 Quadratpixel).

Für unterschiedliche Experimente werden jeweils geeignete Dispersioneinstellungen gewählt. Für die Untersuchungen im niederenergetischen Bereich am SiC wird mit Dispersionen $\leq 0,05$ eV / Pixel gearbeitet, sodass ein möglichst großer Bereich mit mehrfachen Plasmonenanregungen erfasst werden kann und gleichzeitig die Energieauflösung für vorhandene Strukturen ausreichend ist. Für EELS Experimente an Ionisationskanten sind große Energiebereiche notwendig, weshalb hier verhältnismäßig geringe Dispersion von 0,2 eV / Pixel gewählt wird.

Um zu überprüfen, wie genau und wie stabil die eingestellte Dispersion ist, wurden mehrfach nacheinander Spektren des Nullenergieverlustsignals aufgenommen, wobei dieses jeweils um $\pm 50 \dots \pm 10$ eV mittels ‚Drift Tube‘ (Abb. 2.8 (4)) auf der Energieachse versetzt wurde. Zur Auswertung wird möglichst genau die Position des Signals in eV-Einheiten (bis zur dritten Nachkommastelle) sowie die zugehörige Subpixelposition bei jedem Spektrum bestimmt. Anschließend werden nacheinander die Differenzen der ermittelten Positionen gebildet, welche stets etwas um den geschobenen Wert variieren (z.B. 49,6147 eV anstelle von 50,000 eV) und auch die Differenz der zugehörigen Pixelzahlen. Im letzten Schritt wird die erhaltene Elektronenvoltdifferenz durch die Pixeldifferenz dividiert und dadurch die tatsächliche Dispersion erhalten. Aus der Variation mehrerer solcher Messungen bestimmt sich die Genauigkeit.

Durch diese Methode hat sich herausgestellt, dass sich die eingestellte Dispersion an Geräten Tecnai F20 und TitanS (Jülich) sehr stabil verhält. Der durch geringe Fluktuationen verursachte Fehler ΔE_{error} beim Bestimmen des Plasmonenmaximums beläuft sich auf $\Delta E_{\text{error}} = \pm 0,015$ eV (für Dispersionen $\leq 0,05$ eV / Pixel).

3.5. Experimentdurchführung und Auswertung energiegefilterter Abbildungen

Parallel zu den Strukturuntersuchungen wurden umfangreiche energieverlustspektroskopische Experimente an den $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten durchgeführt, um dem Zusammenhang zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Schicht nachzugehen. Einen Teil davon bilden orts aufgelöste Untersuchungen der Volumenplasmonen.

EFTEM Abbildungsreihen – Aufnahmebedingungen, Auswertung

Zur Bestimmung der lateralen Variation der Volumenplasmonenenergie wurden energiegefilterte TEM Abbildungsreihen (EFTEM Reihen) aufgenommen. Im Folgenden wird die Durchführung des Experiments sowie die anschließende Analyse am Beispiel der Probe $\mu\text{C-SiC-3.0a}$ beschrieben.

Zunächst wurde ein typischer Bereich ausgewählt, auf dem die gesamte Schicht zu erkennen ist. Die Abb. 3.7 (a) zeigt die Hellfeldabbildung der Schichtstelle auf Si Substrat. Der dunkle Streifen oberhalb von $\mu\text{C-SiC:H}$ ist Platin (S.43). An dem gezeigten Bereich wurde eine EFTEM Messung durchgeführt, um die lokale Verteilung des Plasmonenmaximums zu bestimmen. Dazu wurde am Spektrometer (S.19, Abschnitt 2.4.3) der energiegefilterte Modus eingestellt [112]. Das bedeutet, dass durch das Einführen eines energieselektiven Schlitzes (S.20, Abb. 2.8. (5)) diskrete Bereiche des Energieverlustspektrums ausgewählt und nur diese zur Abbildung verwendet werden.

In dieser Arbeit wurde eine Energieschlitzbreite von $\delta E_{\text{slit}} = 0,2 \text{ eV}$ eingesetzt. Mit einer Schrittweite $\delta E_{\text{step}} = 0,2 \text{ eV}$ und der Aufnahmezeit $t_{\text{step}} = 6 \text{ s}$ pro Abbildung wurden nacheinander 45 energiegefilterte Abbildungen im Intervall 17 – 26 eV aufgenommen (EFTEM Serie), welche, zusammengestellt, für jeden Pixel ein Energieverlustspektrum zwischen 17 und 26 eV bilden (Abb. 3.7 (d)). Als Beispiel zeigt die Abb. 3.7 (b) eine Abbildung bei 21,6 eV, aufgenommen am Maximum des $\mu\text{C-SiC:H}$ -Volumenplasmons. Die $\mu\text{C-SiC:H}$ Schicht erscheint hier hell und das Substrat dunkel. Dagegen bleibt die $\mu\text{C-SiC:H}$ Schicht bei 17 eV dunkel und das Substrat (mit dem Plasmonenmaximum bei 16,8 eV) erscheint im hellen Kontrast (Abb. 3.7 (c)).

Während der Aufnahme von EFTEM Reihen kommt es zur räumlichen Drift sowie zur Energiedrift, wobei sie zusammen mit der bestehenden Anisochromatizität im

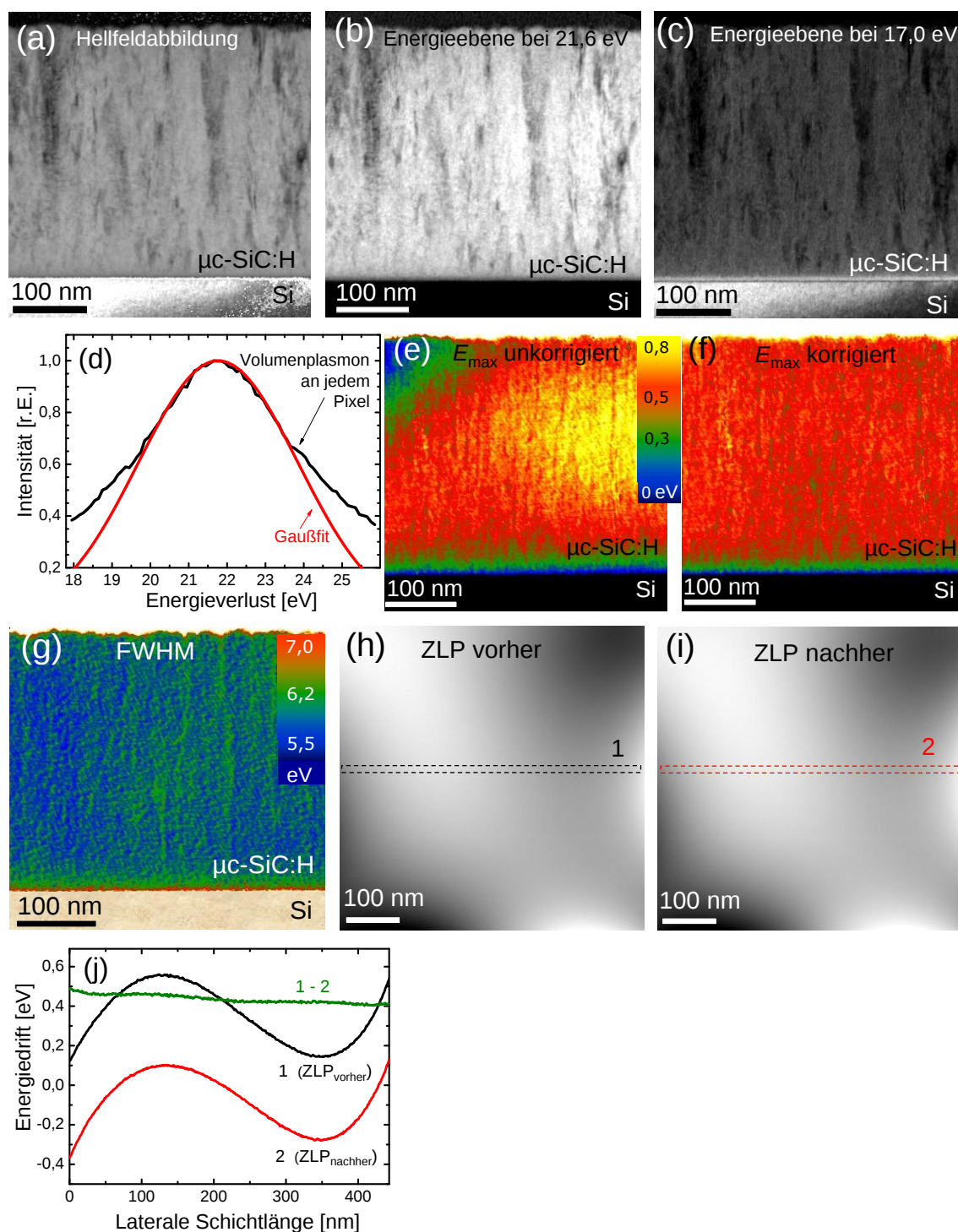


Abb. 3.7: Einzelne Schritte der EFTEM Experimente anhand der $\mu\text{c-SiC-3,0a}$ Probe. (a) Hellfeldabbildung der untersuchten Schichtstelle. (b) Energieebene bei 21,6 eV. (c) Energieebene bei 17,0 eV. (d) Energieverlustspektrum eines Pixels mit der Gaußschen Fit-funktion. (e) Volumenplasmonenmaxima E_{max} ohne Korrektur der Anisochromatizität und (f) Volumenplasmonenmaxima E_{max} nach der Korrektur der Anisochromatizität mit der gleichen relativen Farbskala 0 - 0,8 eV. (g) Lokale Änderung der Halbwertsbreite. (h) Energiegefilterte Abbildung des ZLPs im Vakuum vor dem EFTEM Experiment. (i) Energiegefilterte Abbildung des ZLPs im Vakuum nach dem EFTEM Experiment. (j) Linienprofile aus (h) und (i) sowie ihre Subtraktion.

Elektronenenergieverlustspektrometer die Messung beeinflussen. Im Folgenden werden die entsprechenden an der EFTEM Serie durchzuführenden Korrekturen diskutiert.

Räumliche Drift

Während der Gesamtaufnahmezeit von 800 - 1500 s kommt es in der Regel zur räumlichen Probendrift. Die Ursachen dafür liegen in thermischen Fluktuationen im Mikroskop, Vibrationen, Aufladungseffekte durch den Primärstrahl und in der mechanischen Stabilität des Probenhalters. Daher muss eine Driftkorrektur der energiegefilterter Bilder vorgenommen werden. Mit dem ‚Statistically Determined Spatial Drift‘ (SDSD) Hilfsprogramm für DM3[®] Anwendungen [113] werden im ersten Schritt an die Energieebenen geeignete Filter angewandt, um strukturell markante Stellen kontrastreich darzustellen. Gleichzeitig wird irreführende Information wie Rauschen oder Kontrastwechsel aufgrund von Energieverlusten minimiert. Im zweiten Schritt wird ein passender Bereich für die Driftkorrektur festgelegt, und anschließend eine Kreuzkorrelation aller Bilderpaare ausgeführt.

Um das Maximum des Volumenplasmons zu bestimmen, wird es im nächsten Schritt durch eine Gaußkurve für jeden Pixel angefitet (Abb. 3.7 (d)). Die Maxima des Gaußfits werden als Ergebnis farblich kodiert und orts aufgelöst dargestellt (Abb. 3.7 (e)). Die hier auftretenden Inhomogenitäten der Plasmonenmaxima sind eine Überlagerung der tatsächlichen Variation des Plasmonenpeaks mit der systembedingten Anisochromatizität, dessen Korrektur nun besprochen wird.

Anisochromatizität

Aufgrund von Linsenabberationen im Spektrometer sind die Energieebenen nicht flach, sondern – vor allem an den Rändern – gekrümmt. Wird mit einem 5 eV oder breiteren energieselektiven Spalt gearbeitet, so fällt eine Ebenenkrümmung von typischerweise 0,6 eV nicht ins Gewicht. Für Schlitzweiten unter 1 eV muss aber die Anisochromatizität in der Analyse miteinbezogen werden [114].

Eine Möglichkeit der Korrektur besteht darin, dass unmittelbar vor oder nach der eigentlichen Messung eine EFTEM Serie um das Nullenergieverlustsignal im Vakuum aufgenommen wird und die daraus gewonnene Abbildung der lokalen Maximumverteilung des ZLPs von der Abbildung der lokalen Maximumverteilung der Volumenplasmonen subtrahiert wird. Die Subtraktion der energiegefilterten Abbildung um den Nullpunkt im Vakuum (z.B. Abb. 3.7 (i)) von der energiegefilterten Abbildung

der Plasmonen auf der Probenstelle (Abb. 3.7 (e)) erzeugt schließlich die korrigierte Plasmonenmaximaabbildung, wie sie in Abb. 3.7 (f) zu sehen ist. Der Verlauf entlang der Schichtdicke ist deutlich homogener, und die nun sichtbare Plasmonenverschiebung kann als eine Eigenschaft der $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht betrachtet werden.

Die Aufnahme der EFTEM Serie um das Nullenergieverlustmaximum soll möglichst mit denselben Aufnahmeparametern (Schlitzbreite, Schrittweite), wie für die zu korrigierende Serie erfolgen. In Abb. 3.7 (h), (i) sind energiegefilterte Abbildungen, gemessen vor und nach dem Experiment im Vakuum, dargestellt. Es wird eine ähnliche inhomogene Energieverteilung beobachtet, die sich durch Kontrastvariation im Bild äußert.

Es kann zu Instabilitäten der Anisochromatizität kommen, was sich durch Unterschiede in Vakuumabbildungen vor und nach dem Experiment bemerkbar macht. In diesen Fällen kann sie nur teilweise oder gar nicht korrigiert werden. Dann werden nur zentrale Bereiche des Bildes ausgewertet, in denen die Anisochromatizität nur kleine Energieunterschiede $\leq |\pm 0,1|$ eV verursacht, oder die Messung wird verworfen.

Energiedrift

Aus den markierten Bereichen in Abb. 3.7 (h), (i) wurden Linienprofile erstellt, entlang welcher eine ähnliche, sinusartige Energievariation von $\approx 0,6$ eV (Abb. 3.7 (j)) beobachtet wird. Jedoch liegen die Linienprofile nicht übereinander, sondern haben eine voneinander abweichende durchschnittliche Energie des ZLPs. Diese Energiedifferenz kommt aufgrund der stets vorhandenen Energiedrift E_d zustande. Doch solange das eigentliche Experiment und die Aufnahmen des ZLPs nacheinander in einem Zeitfenster unter einer Stunde stattfinden, kann ein lineares Driftverhalten angenommen werden. Die Extrapolation der Nullpunktpositionen vor und nach der Messung gibt den Wert der Energiedrift an [114]. Im gezeigten Beispiel beträgt die Energiedrift über die gesamte Messung (80 Energieebenen) $E_d = 0,45 \pm 0,05$ eV. Werden die 0,45 eV gleichmäßig auf 80 Abbildungen aufgeteilt, ergibt sich eine vernachlässigbar kleine Energiedrift pro Energieebene von $E_d^{\text{Ebene}} = 0,0056$ eV.

Parallel zur energiegefilterten Abbildung wird auch die Halbwertsbreite der angepassten Gaußfunktion ermittelt, welche in der Abb. 3.7 (g) zu sehen ist. Wird die Energiedrift groß, kann dies an der Verbreiterung oder Schmälerung der FWHM gesehen werden. Deshalb wird die Halbwertsbreite auch als ein Maß für die Qualität des Experiments dazu genommen, da es eine Kontrolle der Energiedrift während des

Experiments erlaubt. Üblicherweise beträgt die Halbwertsbreite bei den EFTEM Serien $E_{FWHM} = 6,0 \pm 0,5 \text{ eV}$.

Die Praxis hat jedoch gezeigt, dass auch bei bekannter Energiedrift die Bestimmung der absoluten Werte für die Plasmonenmaxima aus den EFTEM Experimenten unzuverlässig ist. Deshalb werden in dieser Arbeit die genauen Plasmonenmaxima generell aus EEL Spektren ermittelt (S.48, Abschnitt 3.4.) Hingegen ist die Messung der relativen Verschiebung in mittleren Bereichen der Bilder mit geringer Anisochromatizität mit hoher Genauigkeit ($< 0,05 \text{ eV}$) aus den EFTEM Messungen möglich.

Artefakte

Während der EFTEM Messungen treten weitere unerwünschte Effekte auf. Aufgrund des Dünnungsprozesses werden vor allem freistehende Randbereiche der Probe stärker geschädigt, was eine stärkere Amorphisierung zur Folge hat. Zudem werden diese Stellen zum Vakuumrand hin meistens dünner. Beide Effekte zusammen ergeben im Extremfall einen überproportional großen Anteil der amorphen Oberflächen im Volumen. Dies führt in den EFTEM Abbildungen an den Schichträndern zu einer Verschiebung der Volumenplasmonenmaxima zu niedrigeren Energien (z.B. S.95, Abb. 5.13). Hier werden also nicht die Eigenschaften der $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten, sondern präparationsbedingte Schädigung gemessen. Daher wurden diese Bereiche bei der Auswertung nicht bewertet.

Weiterhin kommt es z.B. aufgrund der Braggbeugung zusätzlich zur Kontrastbildung, in Abb. 5.13 (S.95) anhand der planaren Defekte gut zu beobachten ist. Für die Auswertung wurden deshalb nur diejenigen Bereiche ausgewählt, in welchen minimale Braggkontraste auftreten.

Dickenunabhängigkeit der Plasmonenverschiebung

Wie im Abschnitt 3.2 (S.43) beschrieben, kommt es häufig innerhalb von $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten zu einem inhomogenen Materialabtrag während der Probenpräparation. Es wurde infolgedessen untersucht, ob der Dickenunterschied sich auch in der Energieänderung der Volumenplasmonen bemerkbar macht. Zusammen mit einer EFTEM Abbildung wurde eine sogenannte Dickenkarte (engl. thickness map) desselben

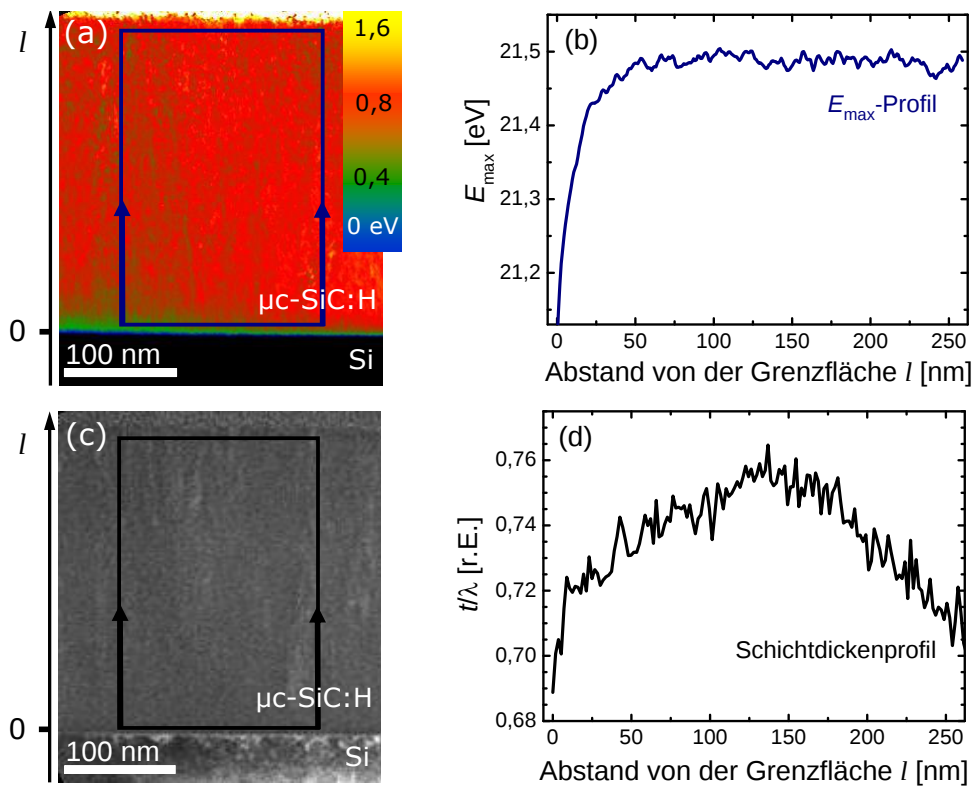


Abb. 3.8: (a) Lokale Verteilung der Volumenplasmonenmaxima $E_{\max}$ der Probe $\mu\text{c-SiC-2.2}$. Entlang des Bereiches zwischen den Pfeilen wurde ein Linienprofil erstellt, das in (b) die Änderung des $E_{\max}$ zeigt. (c) Dickenkarte derselben Stelle wie in (a). Entlang des Bereiches zwischen den Pfeilen wurde ein Linienprofil erstellt, das in (d) die Änderung der relativen Probendicke t/λ zeigt.

Bereichs aufgenommen [115]. Das Ergebnis ist anschaulich in der Abb. 3.8 vorgestellt. Dabei zeigt die Abb. 3.8 (a) ortsauflöste Abbildung des Volumenplasmonenmaximums $E_{\max}$. Aus dem Bereich zwischen den Pfeilen wurde ein Linienprofil erstellt, das in der Abb. 3.8 (b) dargestellt ist und die Änderung des $E_{\max}$ in Abhängigkeit vom Abstand von der Grenzfläche l zeigt. Dabei kann beobachtet werden, dass zwischen $50 \leq l \leq 250$ nm die Volumenplasmonenmaxima $E_{\max} \approx 21,48$ eV nahezu konstant bleiben. Die Dickenkarte dieser Stelle ist in der Abb. 3.8 (c) zu sehen. Aus demselben Bereich wurde nun ein Schichtdickenprofil entlang von l erstellt, das in der Abb. 3.8 (d) zu sehen ist. Im Gegensatz zu Volumenplasmonenmaxima, wird eine relative Schichtdickenänderung $\Delta t/\lambda$ entlang von l beobachtet, wobei diese zur Mitte der Schicht von $t/\lambda = 0,72$ auf $t/\lambda = 0,76$ ansteigt und dann auf $t/\lambda = 0,70$ abfällt. Es ist also kein signifikanter Einfluss der Probendicke auf die Lage des Volumenplasmonenmaximums zu erkennen, wobei anhand von Erfahrungswerten bekannt ist, dass dies nur für Schichtdicken $t \geq 0,25$ gilt.

3.6. Experimentdurchführung und Auswertung der hochenergetischen Elektronenenergieverlustspektren

Der hochenergetische Bereich des EEL Spektrums wird von Ionisationskanten dominiert. Diese enthalten Informationen über die chemische Zusammensetzung, über die Elementverteilung und die Zustandsdichte. Im Folgenden werden Experimentdurchführung und Auswertevorgehen zur Bestimmung relativer Konzentrationen beschrieben.

Aufnahmeparameter

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden von allen Proben hochenergetische Elektronenenergieverlustspektren am Tecnai F20 bei 200 kV aufgenommen. Am Mikroskop wurde der Beugungsmodus eingestellt und die Spektrometerkamera in den Spektroskopiemodus versetzt. Weiterhin wurde am Eingang der Kamera die 2 mm Apertur gewählt und eine Dispersion von 0,2 eV / Pixel festgelegt. Durch die Wahl der Dispersion wird sichergestellt, dass Ionisationskanten Si-L_{2,3}, C-K und Al-L_{2,3} gleichzeitig und mit genügend großem Vorkantenbereich gemessen werden können. Das Betreiben des Mikroskops im Beugungsmodus ermöglicht eine genauere Kontrolle über die Konvergenz- und Sammlungswinkel. Der Semikonvergenzwinkel variiert zwischen $0 \leq \alpha \leq 5$ mrad, der Sammlungshalbwinkel beträgt $\beta = 0,6$ mrad. Der ausgewählte räumliche Bereich ist eine Mittelung über mehrere Kristallite und ist lateral 50 – 100 nm groß.

Experimentdurchführung und Analyse

Im ersten Schritt wird ein Spektrum mit dem Nullenergieverlustsignal und dem Volumenplasmon aufgenommen. Damit wird die Probendicke bestimmt und das Kantenverlustspektrum von der Mehrfachstreuung entfaltet (S26ff). Im zweiten Schritt wird der Energiebereich zwischen 50 und 450 eV eingestellt und anschließend die Spektren der Kanten aufgenommen. Die Aufnahmezeiten pro Spektrum liegen je nach Intensität zwischen 0,5 und 1 s. Für jede Stelle wurden 20 Spektren aufsummiert. In der Abb. 3.9 (a) ist ein typisches Kantenverlustspektrum am Beispiel des 3C-SiC mit Si-L_{2,3} Kante und C-K Kante gezeigt (grau unterlegt). Die C-K Kante ist noch mal vergrößert in der Abb. 3.9 (b) dargestellt. Sie hat ihren Ansatz bei $E_{CK} = 283$ eV und die Si-L_{2,3}

Kante bei $E_{\text{SiL}} = 100 \text{ eV}$ [61]. Vor den Kantenansätzen kann das abfallende Untergrundsignal beobachtet werden, welches nun abgezogen wird [32,109]. Zum Anfitten des Untergrunds wird hier eine Exponentialfunktion mit zwei frei wählbaren Parametern A und r verwendet: $P(E) = AE^{-r}$, E ist der Energieverlust.

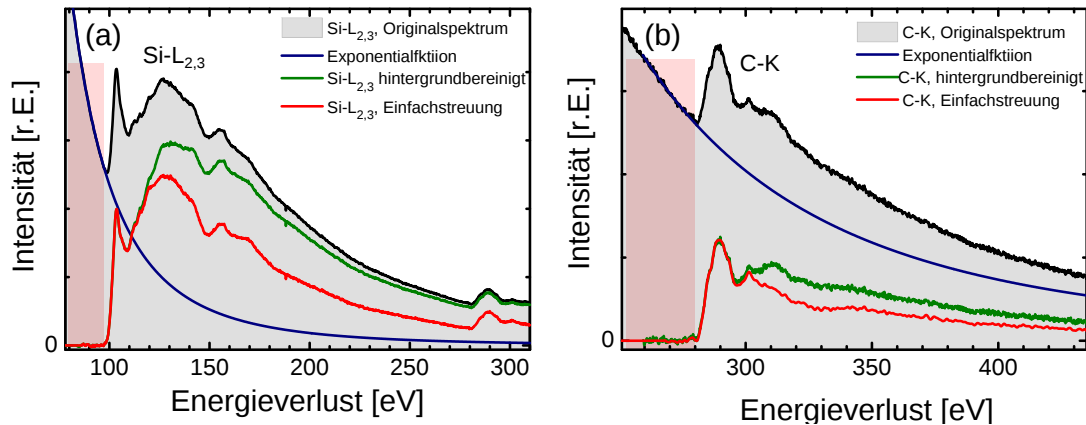


Abb. 3.9: Energieverlustspektrum der Ionisationskanten am Beispiel des 3C-SiC mit Si-L_{2,3} (a) und C-K (b) Kanten. Das Originalspektrum ist grau unterlegt. Die Exponentialfunktion wird im hellrot markierten Bereich direkt vor dem Kantenansatz an das Untergrundsignal angefitet. Das danach verbleibende Ionisationskantensignal mit Mehrfachstreuung (grün) wird entfaltet, und das einfachgestreute Kantensignal erhalten (blau).

Der Fitbereich wird unmittelbar vor dem Kantenansatz gewählt und ist in der Abb. 3.9 für beide Kanten hellrot unterlegt. Üblich sind 15–30 eV. Dabei wird für jede Kante jeweils ein neues Abzugsfenster gesetzt. In dieser Arbeit werden unter anderem die Folgen der Zugabe von Aluminium zu $\mu\text{C-SiC:H}$ untersucht. Der Ansatz der Al L_{2,3}-Kante liegt bei $E_{\text{Al}} = 73 \text{ eV}$ und der Al L₁-Kante bei $E_{\text{Al}} = 118 \text{ eV}$. Damit kommt es zu einer Überlagerung der Al L-Kante und der Si L_{2,3}-Kante ab 100 eV. Für Proben ab $c_{\text{Al}} = 2 \%$ kann Al-L_{2,3} Kante detektiert werden. Deshalb ist hier besondere Sorgfalt beim Abzug des Untergrundsignals der Si L_{2,3}-Kante oder bei der Interpretation des Nahkantenbereichs notwendig [109].

Das nach dem Abzug erhaltene Energieverlustkantensignal ist in der Abb. 3.9 grün eingezeichnet. Es unterscheidet sich deutlich von dem Rohspektrum und setzt sich aus Einfachstreuprozessen und Mehrfachstreuprozessen zusammen. Das nun vom Untergrund korrigierte Spektrum wird mittels Fourier-Ratio Methode entfaltet, und das einfach gestreute Kantenverlustsignal (Abb. 3.9 (a), (b) rot) erhalten. Werden nun die in Abb. 3.9 eingezeichneten Spektren miteinander verglichen, so kann beobachtet werden, dass innerhalb der ersten $\approx 15 \text{ eV}$ nach dem Kantenansatz kein Unterschied im Verlauf

vor und nach der Subtraktion der Mehrfachstreuung besteht. Ab 15 eV werden die Unterschiede in relativen Intensitäten, jedoch nicht im Formverlauf, signifikant.

4. Dielektrische Funktion des Siliziumkarbids

In $\mu\text{C-SiC:H}$ wird eine komplexe und mikroskopisch inhomogene Mikrostruktur vorgefunden. Es stellt sich die Frage, ob mit der lokalen, strukturellen Änderung auch eine Änderung der elektronischen und optischen Schichteigenschaften einhergeht. Mit EELS und TEM ist es möglich, die elektro-optische Änderung auf einer Mikro- oder Nanoskala zu bestimmen, u.a. weil die Elektronenenergieverlustfunktion umgekehrt proportional zum Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist und damit in einem EEL Spektrum enthalten ist. Dieses Kapitel behandelt die Extraktion der dielektrischen Funktion aus EEL Spektren. Zuerst wird dabei die dielektrische Funktion der Referenzproben 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC vorgestellt. Anschließend werden die experimentellen EEL Spektren der $\mu\text{C-SiC:H}$ Proben beschrieben sowie die methodisch kritischen Schritte während der Extraktion. Nachfolgend wird die erhaltene dielektrische Funktion mit den Referenzspektren verglichen.

Dielektrische Funktion der Referenzproben

Aus der Arbeit von Cobet [42,116] liegen experimentell gemessene dielektrische Funktionen $\varepsilon(E)$ für 3C-SiC, 4H-SiC und 6H-SiC vor. Sie wurden mittels der Ellipsometrieuntersuchungen mit Hilfe der Synchrotronstrahlung am BESSY I ermittelt und hier in der Abb. 4.1 zusammengestellt.

Es wird ein Unterschied im Verlauf der dielektrischen Funktionen $\varepsilon(E)$ für die unterschiedlichen Phasen vom kristallinen SiC beobachtet. Während in $\varepsilon_1(E)$

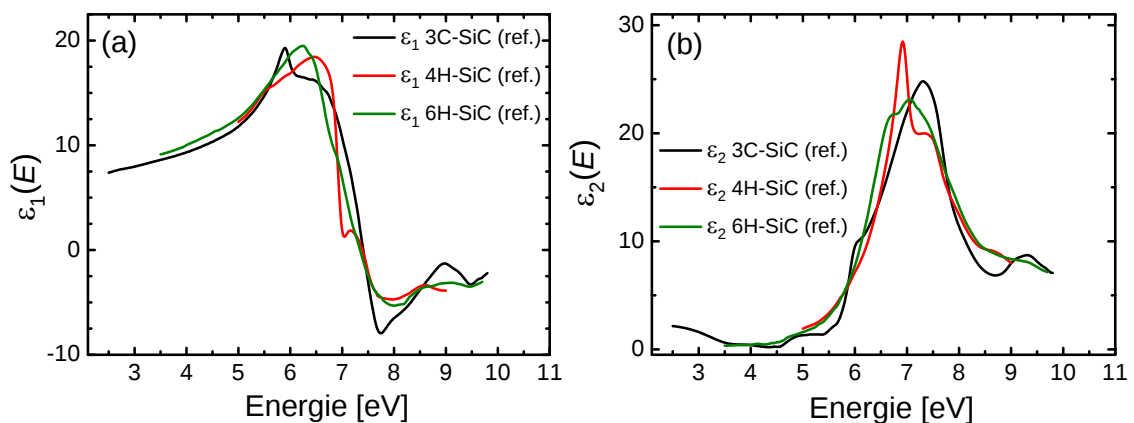


Abb. 4.1: Ellipsometrisch ermittelte dielektrische Funktion $\varepsilon(E)$ der Referenzproben 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC [116].

(Abb. 4.1 (a)) der Anstieg der Flanken zwischen 3 eV und 5,5 eV ähnlich verläuft, ergeben sich im Bereich mit direkten Interbandübergängen zwischen 5 eV und 9,5 eV signifikante Unterschiede. Das Maximum für 3C-SiC sitzt bei 5,9 eV links auf einer breiten Schulter und ist selbst relativ schmal. Das 4H-SiC Maximum ist dagegen breit, liegt bei 6,5 eV und das ebenfalls breite 6H-SiC Maximum bei 6,2 eV. Für alle drei Phasen fällt $\epsilon_1(E)$ auf ein Minimum bei ca. 7,8 eV ab, welches für 3C-SiC schmal und ausgeprägter als für 6H-SiC bzw. 4H-SiC ist.

Auch für $\epsilon_2(E)$ lassen sich die Phasen voneinander am besten im Bereich um die Maxima, zwischen 6,5 eV und 7,6 eV unterscheiden. Während für 3C-SiC ein asymmetrischer Signalverlauf mit einem Maximum bei 7,3 eV vorliegt, zeigt $\epsilon_2(E)$ von 4H-SiC ein schmales Signal bei 6,9 eV. Wogegen $\epsilon_2(E)$ des 6H-SiC eine sehr breite Struktur mit einer Schulter bei 6,7 eV und einem Maximum bei 7,1 eV hat. Es besteht also eine Möglichkeit, durch das Abgleichen mit Referenzen die experimentell ermittelten dielektrischen Funktionen einzelnen Phasen zuordnen zu können.

Mittels DFT wurde ebenfalls die dielektrische Funktion $\epsilon(E)$ für 3C-SiC ermittelt (S.36). Zum Vergleich ist sie in der Abb. 4.2 zusammen mit der oben gezeigten optisch ermittelten $\epsilon(E)$ für 3C-SiC dargestellt. Der Vergleich von 3C-SiC Daten zeigt einen ähnlichen Verlauf der Funktionen sowohl für die realen als auch für die imaginären Teile. Auch die Beträge stimmen gut überein. Auffällig ist eine Art „Stauchung“ der berechneten dielektrischen Funktion zwischen 5 und 10 eV, wenn von den optischen Messungen ausgegangen wird. Die Begründung für die entstandene Diskrepanz liegt einerseits darin, dass die DFT Rechnung für $T = 0$ K

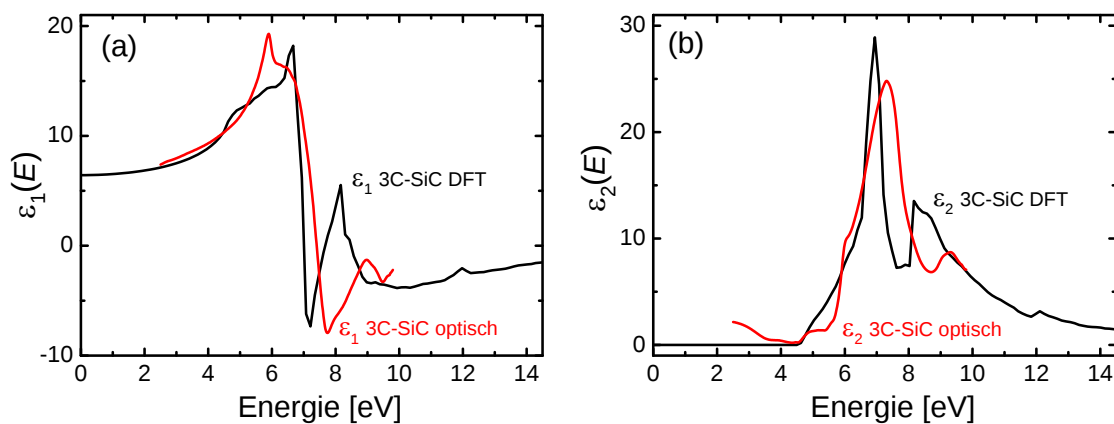


Abb. 4.2: Vergleich der dielektrischen Funktion für 3C-SiC, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurde: Aus der DFT Berechnung (grün) und der Ellipsometriemessung (dunkelrot). Zusätzlich ist die aus der Ellipsometriemessung erhaltene dielektrische Funktion einer $\mu\text{C-SiC:H}$ Probe eingezeichnet (grün).

durchgeführt wurde. Höhere Temperaturen führen zu einer Verschiebung und Dehnung des Spektrums [42]. Andererseits wurde für die Berechnung eine RPA Näherung benutzt (S.36, Abschnitt 2.5.3), welche für niedrige Energien z.B. exzitonische Anregungen nicht berücksichtigt und deshalb das Realsystem nur näherungsweise gut beschreibt.

4.1. Experimentelle Energieverlustspektren der $\mu\text{c-SiC:H}$ Proben

Wie im Abschnitt 2.5.1 (S.24) diskutiert, kann ein Original-EEL Spektrum nicht direkt als proportional zum reziproken Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\sim \Im[-1/\epsilon(E)]$ angenommen werden. Es treten mehrere Zusatzsignale auf, welche analytisch nicht beschreibbar sind und ihre Subtraktion sich deshalb sehr schwierig gestaltet. Ein genaues Betrachten des EEL Spektrums, wie im Folgenden durchgeführt, ist daher unumgänglich.

Der typische Verlauf eines experimentellen $\mu\text{c-SiC:H}$ EEL Spektrums im niederenergetischen Bereich (ca. 0 - 15 eV) ist in der Abb. 4.3 dargestellt. Zum Vergleich sind auch EEL Spektren der Referenzproben 3C-SiC und 4H-SiC mit aufgetragen. Die Originalspektren sind auf ihr um drei Größenordnungen intensiveres

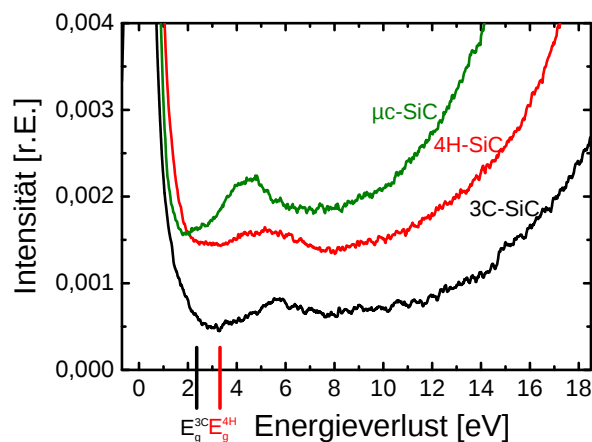


Abb. 4.3: EEL Spektren im Bandlückenbereich des $\mu\text{c-SiC-c}$ und der Referenzproben 3C-SiC, 4H-SiC (300 kV Beschleunigungsspannung, 0,2 eV Energieauflösung). Die optischen Bandlücken ($E_g^{3C} = 2,36$ eV, $E_g^{4H} = 3,23$ eV) [117] sind als Referenz markiert.

Nullenergieverlustsignal (ZLP) normiert. Die Ausläufer des ZLPs sind in der Abb. 4.3 auf der linken Seite klar zwischen 0 und 2 eV zu erkennen. Das $\mu\text{c-SiC-c}$ Spektrum hat bei $E_{\min}^{\mu\text{c}} = 1,9 \text{ eV}$ und $E_{\min}^{\mu\text{c}} = 7,4 \text{ eV}$ Minima und bei $E_{\max}^{\mu\text{c}} = 4,4 \text{ eV}$ ein 1 eV breites Maximum. Die Referenzspektren zeigen einen ähnlichen Verlauf. Das erste Minimum befindet sich für beide Proben bei $E_{\min}^{3\text{C}/4\text{H}} = 3,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ und das zweite bei $E_{\min}^{3\text{C}/4\text{H}} = 7,85 \pm 0,05 \text{ eV}$. Das Maximum von 3C-SiC liegt bei $E_{\max}^{3\text{C}} = 5,7 \pm 0,01 \text{ eV}$ und das Maximum von 4H-SiC bei $E_{\max}^{4\text{H}} = 5,3 \pm 0,1 \text{ eV}$. Beide Referenzspektren wurden an Stellen mit gleicher relativer Dicke $t/\lambda = 0,45$ aufgenommen, und die gewählte Probenstelle in $\mu\text{c-SiC-c}$ hat eine relative Dicke $t/\lambda = 0,64$. Weil für das Energieverlustspektrum $I(E)$ im niederenergetischen Bereich die Relation $I(E) \sim \Im[-1/\varepsilon(E)]$ gilt, wird hier die Bandlücke des Materials erwartet. Die optischen Bandlücken für 3C-SiC und 4H-SiC liegen bei $E_g^{3\text{C}} = 2,36 \text{ eV}$, bzw. bei $E_g^{4\text{H}} = 3,23 \text{ eV}$ [118,79] und sind in der Abb. 4.3 auf der Energieachse markiert. Im dargestellten Experiment ist aber keine Bandlücke detektierbar. Denn die auftretenden relativistischen Verluste bei 300 kV dominieren in diesem Energiebereich und tragen wesentlich zur Spektriform bei (S.30, Abschnitt 2.5.1.4). Daher darf hier nicht im Minimum des Spektrums (intuitiv) die Bandlücke vermutet werden.

Anschaulich wird der Einfluss der relativistischen Tscherenkovstrahlung in der Abb. 4.4 dargestellt, wobei ausgenutzt wird, dass sie aufgrund vom höheren durchgestrahlten Materialvolumen stärker ausgeprägt sein wird. Zu sehen ist eine Gegenüberstellung der EEL Spektren derselben $\mu\text{c-SiC-c}$ Probe aus unterschiedlichen

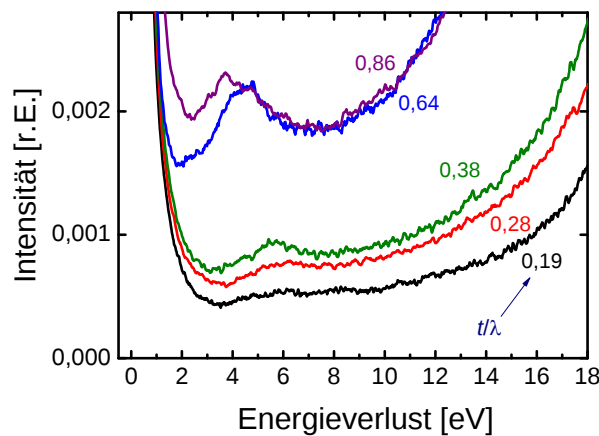


Abb. 4.4: Gegenüberstellung der EEL Spektren von unterschiedlich dicken Probenstellen der $\mu\text{c-SiC-c}$ Probe. (300 kV Beschleunigungsspannung, 0,2 eV Energieauflösung).

Dickenbereichen. Alle Spektren sind wieder auf ihr Maximum normiert. Das Spektrum mit der relativen Dicke von $t/\lambda = 0,19$ zeigt schwach ausgeprägte breite Maxima bei ca. 6 eV und 8 eV. Mit zunehmender Dicke wird das Maximum bei 6 eV dominant und verschiebt sich dabei zu kleineren Energien (bis 3 eV für $t/\lambda = 0,86$). Es ist bekannt, dass die Zunahme des Tscherenkovsignals nichtlinear hinsichtlich der Dickenzunahme erfolgt. Bis etwa $t/\lambda = 0,4$ ist das Signal kaum ausgeprägt.

Nicht nur die Retardierungseffekte verändern die Form der Spektren, sondern auch das Nullenergieverlustsignal. Je nach Energieauflösung ΔE und je nachdem, ob der Elektronenstrahl ‘monochromatisiert’ wurde, beeinflussen die Ausläufer des ZLPs den hier interessanten Bereich bei wenigen eV, wie es anhand von drei Nullenergieverlustsignalen unterschiedlicher Energieauflösung ΔE (aufgenommen im Vakuum) in der Abb. 4.5 (a) demonstriert wird. Die beste Energieauflösung $\Delta E = 0,05$ eV wurde an einem TEM Mikroskop (200 kV, monochromatisiert, SESAM) in Stuttgart gemessen, die zweitbeste am TitanS (300 kV) mit angeregtem Monochromator und die schlechteste am Tecnai F20 (200 kV) gemessen. Es wird beobachtet, dass am Ort der optischen Bandlücke $E_g^{3C} = 2,36$ eV noch immer 0,50 % der ZLP Intensität für $\Delta E = 0,8$ eV vorhanden ist (Abb. 4.5 (b)). Für $\Delta E = 0,14$ eV beträgt sie nur noch 0,06 % und für die $\Delta E = 0,05$ eV weniger als 0,01 %. Für $\Delta E = 0,14$ eV beträgt das niederenergetische Signal einer dünnen Probenstelle bei 2,36 eV 0,06 % der maximalen Intensität (Abb. 4.4, $t/\lambda = 0,19$). Das bedeutet, dass die hier eventuell vorhandenen Energieverluste vom Ausläufer des Nullenergieverlustsignals überragt werden. Im Falle

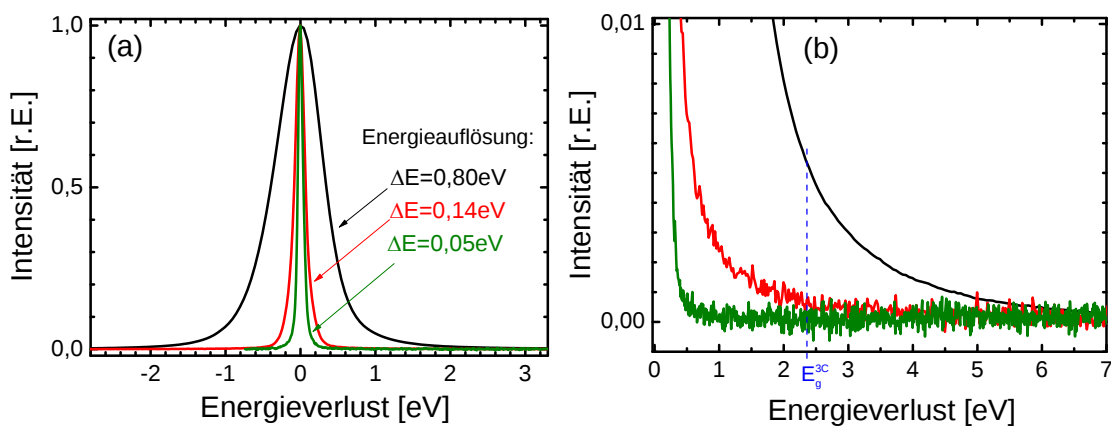


Abb. 4.5: (a) Nullenergieverlustsignale im Vakuum, aufgenommen an unterschiedlichen Mikroskopsystemen mit unterschiedlicher spezifischer Energieauflösung. Am Tecnai F20G (200 kV, $\Delta E = 0,8$ eV), am TitanS (300 kV, monochromatisiert, $\Delta E = 0,2$ eV) und am SESAM (200 kV, monochromatisiert, $\Delta E = 0,05$ eV). (b) Ausschnitt aus (a) mit der Intensität und der Form der ZLP-Ausläufer im niederenergetischen Bereich bei $E_g^{3C} = 2,36$ eV.

$\Delta E = 0,05$ eV dagegen werden die Energieverluste, welche bei 0,07 % der maximalen Intensität liegen, nicht mehr von dem ZLP Ausläufer ($\leq 0,01$ %) überdeckt.

Der Vergleich der Spektren aus annähernd gleich dicken Stellen der Probe $\mu\text{C-SiC-c}$, aufgenommen bei $\Delta E = 0,05$ eV und $\Delta E = 0,14$ eV ist in der Abb. 4.6 dargestellt. Das Auftreten mehrerer feiner Strukturen wird für die höhere Energieauflösung beobachtet.

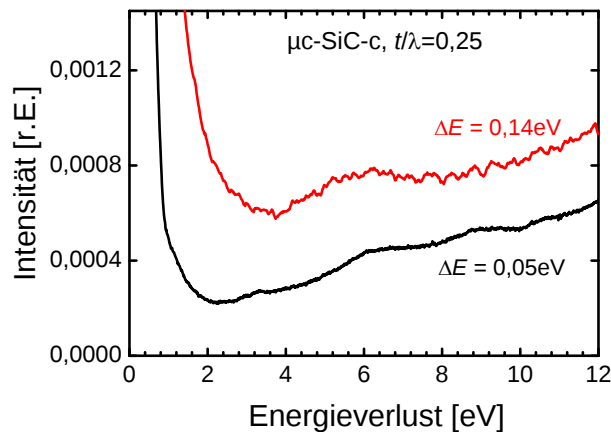


Abb. 4.6: EEL Spektren der Probe $\mu\text{C-SiC-c}$ annähernd gleicher Dicke, aufgenommen mit unterschiedlicher Energieauflösung. Am TitanS (300 kV, monochromatisiert, $\Delta E = 0,14$ eV) und am SESAM (200 kV, monochromatisiert, $\Delta E = 0,05$ eV).

4.2. Extraktion der dielektrischen Funktion

Die dielektrische Funktion $\varepsilon(E)$ kann erst dann aus den EELS Daten gebildet werden, wenn diese nur den Energieverlust der Einfachstreuung beinhalten. Um ein solches Spektrum zu erhalten, wird das Originalspektrum mit der Fourier-Log Methode entfaltet (S.26, Abschnitt 2.5.1.2).

Die Abb. 4.7 (a) zeigt Resultate unterschiedlicher Fitfunktionen des Entfaltungsprozesses am Beispiel eines EEL Spektrums des 3C-SiC mit $t/\lambda = 2,22$, wobei das Originalspektrum und drei Entfaltungsmethoden, welche auf unterschiedlichen Fitfunktionen basieren, zu sehen sind. Es handelt sich dabei um die Gauß-Lorentz Fitfunktion (G-L Fit), um den quadratischen Gauß-Lorentz Fit $((G-L)^2$ Fit) und die

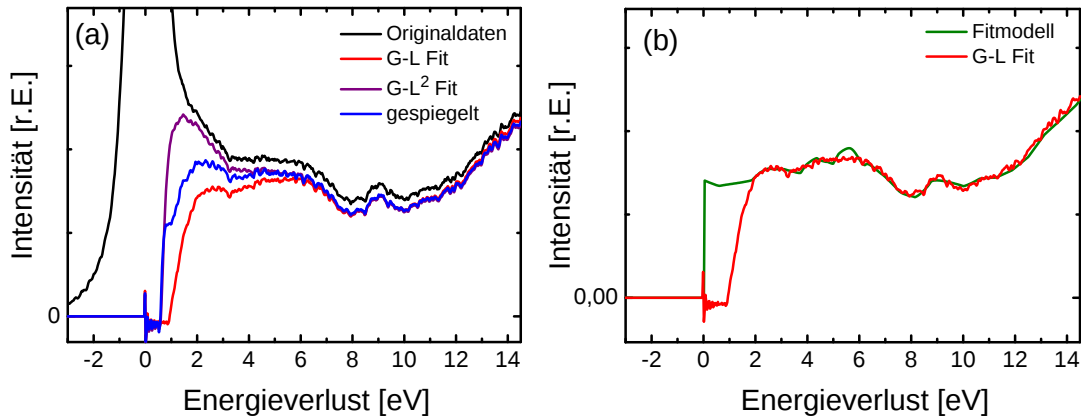


Abb. 4.7: Ergebnisse einzelner ZLP Fitfunktionen im Fourier-Log Entfaltungsalgorithmus und das Originalspektrum. 3C-SiC $t/\lambda = 2,22$. „G-L Fit“: Gauß-Lorentz Fitfunktion, „G-L² Fit“: quadratische Gauß-Lorentz Fitfunktion, „gespiegelt“: spiegelsymmetrische Subtraktion. (b) mit G-L Fit entfaltetes EEL Spektrum und das dazu generierte Fitmodell.

Spiegelungsmethode. Je nach angewandter Fitfunktion werden für die erhaltene Energieverlustfunktion unterschiedliche Ansatzpunkte und Spektralverlauf zwischen 0 eV und 6 eV beobachtet. Auch ist zu beachten, dass diese entfaltenen Spektren systematisch verfälscht sind, weil die Entfaltungsprozedur weder Tscherenkovstrahlung noch Oberflächeneffekte berücksichtigt, aufgrund welcher noch ein Restsignal zwischen 0 eV und 5 eV zu erwarten ist [85,119].

Das nun vom Nullenergieverlustsignal und der Mehrfachstreuung entfaltete Spektrum stellt die Energieverlustfunktion der einfach gestreuten Elektronen zusammen mit noch vorhandenen relativistischen Effekten dar. Mittels einer Software (S.48, Abschnitt 3.4) wird an das entfaltete Spektrum unter Berücksichtigung der relativistischen Tscherenkovstrahlung und der Oberflächeneffekte eine Fitfunktion (Modell) generiert [66,89]. In der Abb. 4.7 (b) ist anschaulich das mit G-L Fit entfaltete Spektrum zusammen mit dem generierten Modell dargestellt. Das Modell stimmt mit dem entfaltenen Spektrum sehr gut überein. Im Bereich zwischen 0 eV und 2 eV, wo das Signal (fälschlicherweise) abfällt, bleibt beim Modell aufgrund von berücksichtigten relativistischen Effekten das Signal bestehen. Anschließend wird auf das Modell die Kramers-Kronig Beziehung angewandt (S.33, Abschnitt 2.5.2) und daraus die dielektrische Funktion $\varepsilon(E)$ bestimmt. Die Abb. 4.8 (a), (b) zeigen die erhaltenen $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$ für die unterschiedlichen Fitfunktionen der Fourier-Log Entfaltung. Zum Vergleich ist die optische Referenz des 3C-SiC mit aufgetragen. Anhand der dargestellten $\varepsilon_1(E)$ wird ersichtlich, dass diese sich stark im Energiebereich zwischen

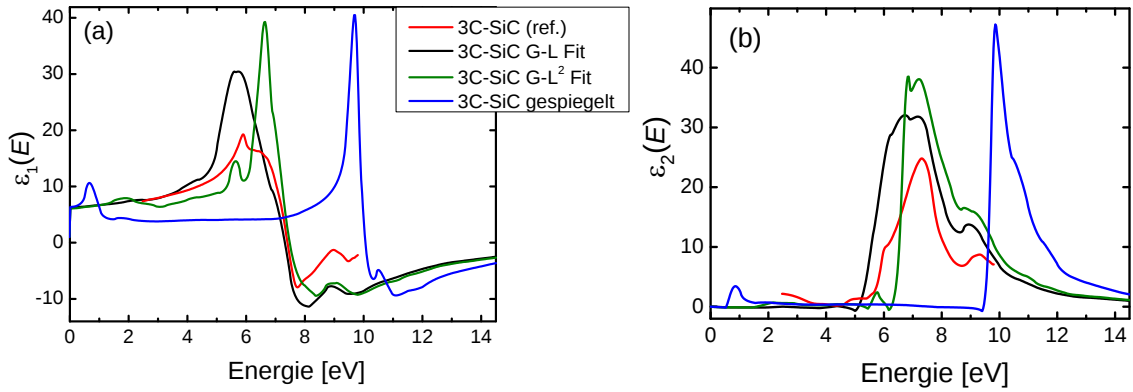


Abb. 4.8: Mit EELSModel extrahierte (a) $\epsilon_1(E)$ und (b) $\epsilon_2(E)$ in Abhängigkeit von der Entfaltungsmethode und im Vergleich mit der optischen Referenz.

5 eV und 12 eV voneinander unterscheiden – sowohl in Intensitäten als auch im Verlauf – und das obwohl alle drei $\epsilon_1(E)$ sich auf dasselbe Originalspektrum beziehen. Mehr noch, die einzelnen entfalteten Energieverlustspektren aus Abb. 4.7 (a) haben keinen Unterschied in diesem Energiebereich, nur direkt am Anfang bis 6 eV. Dies zeigt deutlich die nichtlineare Abhängigkeit des Bereiches ab 5 eV vom Bandlückenbereich (0 – 4 eV). Eine akkurate Entfaltung unter Berücksichtigung aller hier auftretenden Signale ist daher entscheidend für die richtige Wiedergabe der dielektrischen Funktion zwischen 5 eV und 12 eV, wo zum Beispiel die Phasen voneinander unterschieden werden können.

Wie in Abb. 4.8 anschaulich zu sehen ist, ergibt das mit G-L Fit entfaltete Verlustspektrum den besten Vergleich mit der Referenz. Auch für die Referenzproben 6H-SiC und 4H-SiC ergibt die Entfaltung ihrer EEL Spektren mit dem G-L Fit die beste Übereinstimmung mit den optischen Daten. Die extrahierte dielektrische Funktion

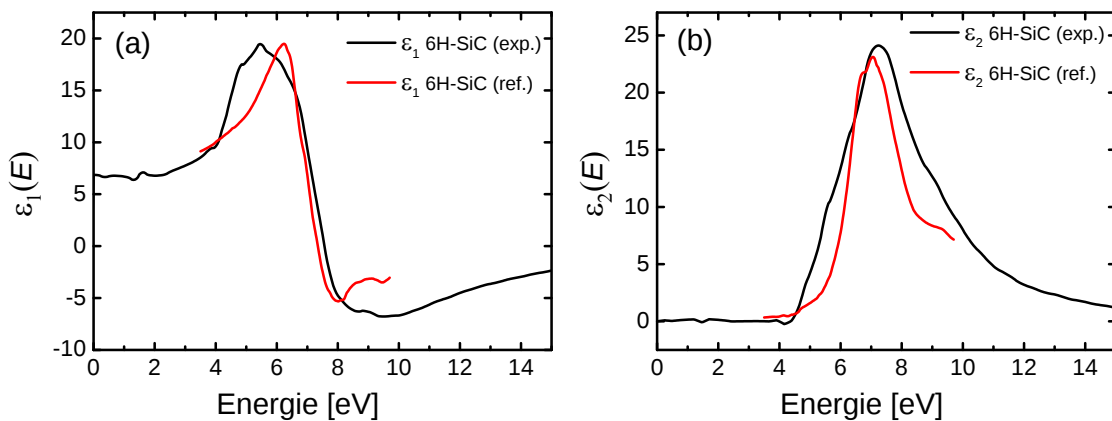


Abb. 4.9: Aus EEL Spektrum extrahierte dielektrische Funktion des 6H-SiC im Vergleich zur optischen Referenz. (a) $\epsilon_1(E)$, (b) $\epsilon_2(E)$.

$\varepsilon^{6H}(E)$ für 6H-SiC ist in der Abb. 4.9 wiedergegeben. Sie zeigt eine weitgehend gute Übereinstimmung mit der optischen Referenz, wobei auch die Feinstruktur wie Minima, Maxima oder Schulter gut wiedergegeben werden – sowohl in $\varepsilon(E)$ -Wert als auch auf der Energieskala. Jedoch erscheinen die Strukturen in der erhaltenen $\varepsilon^{6H}(E)$ im Vergleich mit der Referenz verbreitert und auch die Positionen der Maxima stimmen nicht exakt überein.

Nicht nur die Entfaltungsmethode sondern auch die Schichteigenschaften wie die absolute Dicke oder die dielektrische Konstante haben einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der dielektrischen Funktion und sollten möglichst genau bekannt sein. In der Abb. 4.10 wird anhand von 6H-SiC Daten (Abb. 4.9) vorgestellt, wie der Wert von $\varepsilon_1^{\text{exp}}(E)$ sich verändert, wenn z.B. die absolute Dicke, welche nur abgeschätzt werden kann, um 7 % verändert wird. Es ändert signifikant den Verlauf von $\varepsilon(E)$, wobei hier. das Maximum von $\varepsilon_1^{\text{exp}}(E)$ bei $E \approx 6$ eV von 20 auf 30 ansteigt.

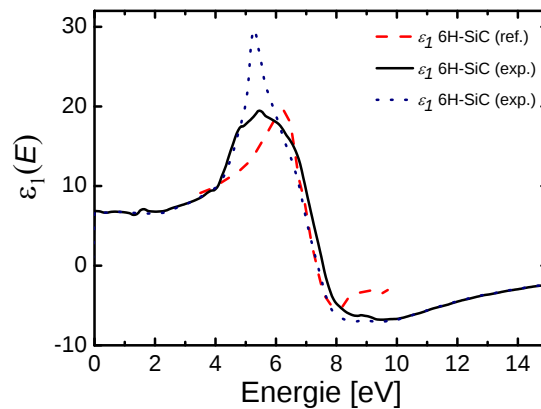


Abb. 4.10: Änderung des $\varepsilon_1(E)$ Wertes für eine um 7 % abweichende Dickenangabe am Beispiel des $\varepsilon_1(E)$ von 6H-SiC und optische Referenz zum Vergleich.

Nach der Extraktion der dielektrischen Funktion von Referenzproben wurde die Prozedur für mehrere $\mu\text{C-SiC:H}$ Proben wiederholt. In der Abb. 4.11 sind dielektrische Funktionen für n -Typ $\mu\text{C-SiC:H}$ und p -Typ $\mu\text{C-SiC:H}$ dargestellt. Dabei wird für beide erhaltene $\varepsilon(E)$ eine relativ gute Übereinstimmung mit der optischen Referenz beobachtet. Sowohl der Verlauf als auch feinere Strukturen wie die Schulter, die Maxima oder das Minimum in $\varepsilon_1(E)$ werden in $\varepsilon^{\mu\text{C}}(E)$ wiedergefunden. Allerdings weicht die Feinstruktur sowohl in Energiewerten als auch in $\varepsilon(E)$ -Werten von der

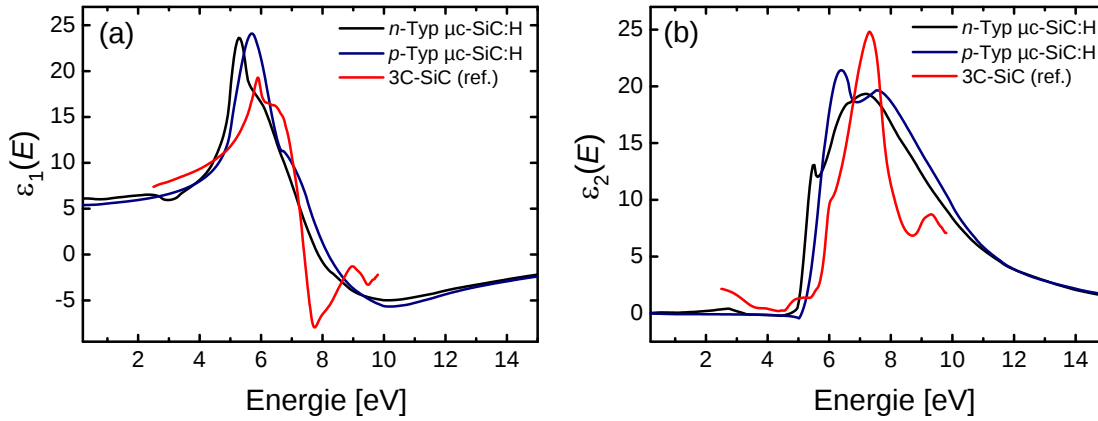


Abb. 4.11: Dielektrische Funktion $\epsilon(E)$ von n -Typ μc -SiC:H und p -Typ μc -SiC:H, extrahiert aus jeweiligen EEL Spektren. Dabei wurde der G-L Fit innerhalb der Fourier-Log Routine verwendet. Zum Vergleich ist die optische 3C-SiC Referenz angegeben.

Referenz ab. Zum Beispiel sind die Maxima des $\epsilon_1^{\mu c}(E)$ höher als des $\epsilon_1^{3C}(E)$, und sie liegen nicht bei 6 eV sondern zwischen 5 eV und 6 eV. Die Form von $\epsilon_2^{\mu c}(E)$ ist gegenüber $\epsilon_2^{3C}(E)$ verbreitert, und es wird in $\epsilon_2^{\mu c}(E)$ kein lokales Minimum um $E \approx 9$ eV beobachtet.

Dunkelfeldelektronenenergieverlustspektroskopie

Die Tscherenkowstrahlung tritt für SiC zum größten Teil in einem Winkel von < 1 mrad auf, weshalb außerhalb dieses Winkels aufgenommenes EEL Spektrum einen minimalen Einfluss der Retardierungseffekte aufweisen sollte. In der sogenannten Dunkelfeldelektronenenergieverlustspektroskopie (DF-EELS) sollte daher ein Nachweis für die Bandlücke möglich sein [66]. Dies wird hier anhand von 3C-SiC überprüft.

Dazu wird am Mikroskop der abbildende Beugungsmodus bei paralleler Beleuchtung eingestellt (S.15). Das Beugungsbild wird dabei so ausgerichtet, dass der Bereich mit kleineren Winkeln < 1 mrad um den Nullpunkt nicht mehr über dem Spektrometereingang positioniert ist. Die Abb. 4.12 (a) zeigt ein DF-EEL Spektrum der 3C-SiC Probe. Eine dünne Stellendicke von $t/\lambda = 0,12$ wurde gewählt, um Mehrfachstreueffekte zu vermeiden. Ein Restsignal des Nullenergieverlustpeaks bei 0 eV ist noch präsent. Dieses Signal kommt aufgrund von quasielastischer Streuung zustande, welche ihren Ursprung in der Phononenanregung hat [120]. Die Ausläufer des ZLPs sind nun aber deutlich reduziert. Mittels des Anfittens einer Exponentialfunktion an den ZLP-Ausläufer wurde das Nullenergieverlustsignal subtrahiert (Abb. 4.12,

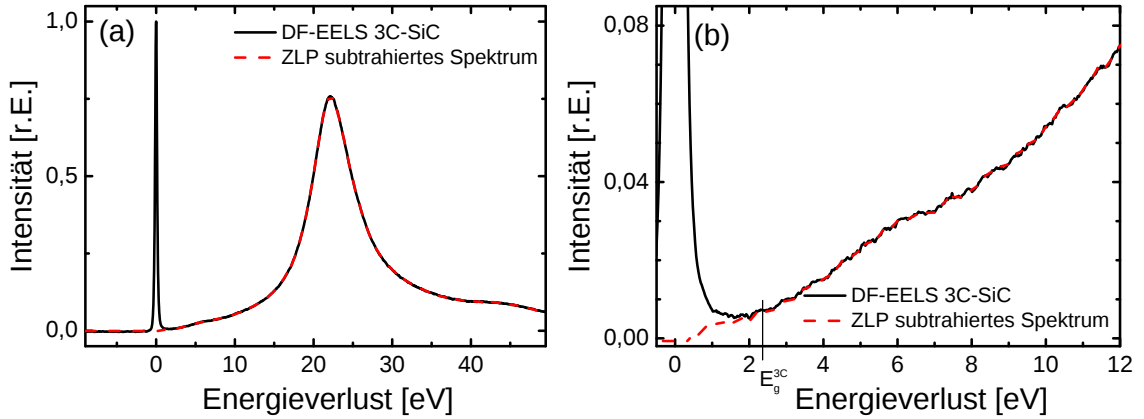


Abb. 4.12: (a) Original Dunkelfeld-EEL Spektrum des 3C-SiC, sowie das von ZLP subtrahierte EEL Spektrum. (b) Niederenergetischer Bereich des DF-EEL Spektrums. Der Ansatz der Verlustfunktion liegt nach der Subtraktion bei 0,6 eV. Aufnahmeparameter: 300 kV, monochromatisiert, parallele Beleuchtung im TEM-Beugungsmodus.

(gestrichelt)). Weil bei 1 eV ein Signal beobachtet wird, wurde der Fitbereich zwischen 0,2 und 0,6 eV gewählt. Der Ansatz des Spektrums liegt dadurch bei 0,6 eV (Abb. 4.12 (b)). Wiederum ist im Bereich zwischen 4 eV und 2 eV kein eindeutiges Abfallen des Energieverlustes, das auf einem Minimum bei $E_g^{3C}=2,36\text{eV}$ hinweisen könnte, zu beobachten.

Um zu untersuchen, inwiefern sich die DF-EEL Spektren für die Extraktion der dielektrischen Funktion eignen, wurde für das in Abb. 4.12 gezeigte ZLP-subtrahierte Verlustspektrum die dielektrische Funktion ermittelt. Sie ist in der Abb. 4.13 zusammen mit der optischen Referenz dargestellt. Für $\epsilon_1(E)$ wird die Peakposition bei 5,9 eV gut wiedergegeben. Auch können eine Schulter und ein Minimum wie bei der optischen Referenz erkannt werden, jedoch sind diese Strukturen verbreitert und bei höheren

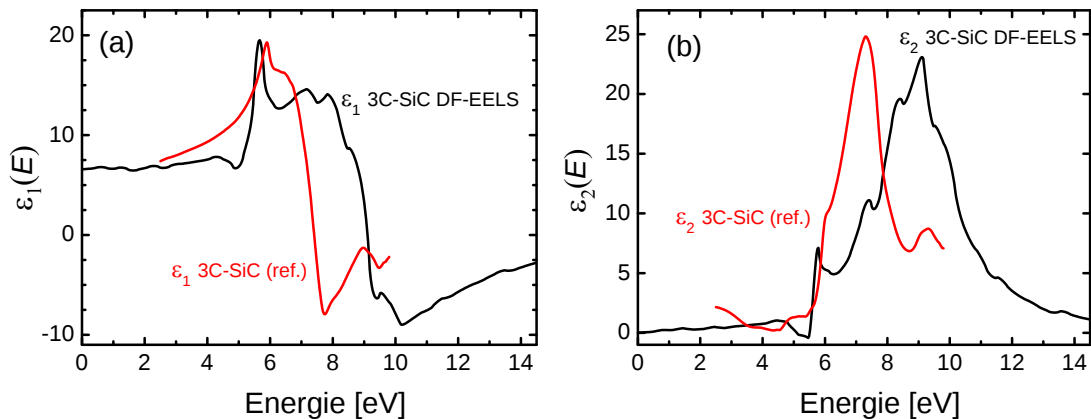


Abb. 4.13: Resultierende dielektrische Funktion $\epsilon(E)$ der Referenzprobe 3C-SiC aus Dunkelfeld-EELS im Vergleich zum optischen Referenzspektrum. (a) $\epsilon_1(E)$, (b) $\epsilon_2(E)$.

Energien wiederzufinden. Zusätzlich ist die erhaltene dielektrische Funktion vermutlich verrauscht, was an den Modulationen entlang der Schulter besonders deutlich wird. Das $\varepsilon_2(E)$ zeigt eine ähnlich gute Größenübereinstimmung wie $\varepsilon_1(E)$, aber auch hier ist der Verlauf breiter und zu höheren Energien verschoben.

4.3. Diskussion der Messung der dielektrischen Funktion

Das mikrokristalline Siliziumkarbid wurde in dieser Arbeit hinsichtlich seiner lokal aufgelösten strukturellen und elektronischen Eigenschaften untersucht, wobei im Kapitel 4 die Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften vorgestellt wurden. Das ursprüngliche Ziel dabei war, einen Zugang zur elektro-optischen Merkmalen anhand der dielektrischen Funktion zu erhalten, welche aus einem EEL Spektrum extrahiert wurde. Die Kenntnis der dielektrischen Funktion und ihre direkte Zuordnung zu mikroskopischen Strukturen in der Schicht ist grundlegend, um zu verstehen, weshalb zum Beispiel ein bestimmter makroskopischer Absorptionsverlauf ausgebildet wurde und wodurch dieser sich beeinflussen lässt. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Extraktion der dielektrischen Funktion zusammenfassend vorgestellt, anhand der Literatur diskutiert und anschließend Schlussfolgerungen gezogen.

Zur Untersuchung der elektro-optischen Eigenschaften wurden niederenergetische Elektronenenergieverlustspektren im Bereich 0 eV bis 30 eV an mehreren *p*- und *n*-dotierten $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten sowie an den Referenzproben 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC aufgenommen. Aus den gemessenen EEL Spektren ist es hier gelungen, dielektrische Funktionen erfolgreich zu extrahieren. In der Abb. 4.9 (S.68) ist zum Beispiel die dielektrische Funktion von 6H-SiC $\varepsilon^{6\text{H}}(E)$, welche aus einem Realteil, $\varepsilon_1(E)$ und einem Imaginärteil, $\varepsilon_2(E)$ besteht, zusammen mit der optischen Referenz aus [116] dargestellt und in der Abb. 4.14 sind die dielektrischen Funktionen von *p*-, *n*-dotierte $\mu\text{C-SiC:H}$ und für 3C-SiC (optische Referenz) aufgetragen.

Zum Verständnis von erhaltenen Daten wird erinnert, dass eine optisch ermittelte dielektrische Funktion $\varepsilon(E)$ eine Superposition der verschiedenen Beiträge aus direkten Übergängen zwischen den Valenz- und Leitungsbändern ist. Petalas et al. diskutieren in [121] die mit Ellipsometrie ermittelten $\varepsilon(E)$ für 3C-SiC und 6H-SiC, wobei sie daraus die direkten Bandlückenenergien bestimmen können. Ein Vergleich der optischen Referenzen $\varepsilon^{3C}(E)$, $\varepsilon^{4H}(E)$ und $\varepsilon^{6H}(E)$ untereinander ist in der Abb. 4.1 (S.61) angegeben, welche deutliche, phasenspezifischen Verlaufsunterschiede der einzelnen Funktionen wie zum Beispiel abweichende Positionen und Breiten von Maxima bzw. Minima aufzeigt. Für das Ziel, aus lokal bestimmten $\varepsilon^{\mu C}(E)$ in $\mu\text{C-SiC:H}$ die SiC-Phasen differenzieren zu können, bedeutet das, dass der Verlauf von $\varepsilon^{\mu C}(E)$ frei von möglichen aber unerwünschten Einflüssen sein sollte. So könnten nach [121] Amorphisierung an Oberflächen und Oxidationsschichten mit einer unbekannten dielektrischen Funktion eine unerwünschte Funktionsverbreiterung verursachen. An den Oberflächen der hier untersuchten Proben wurde ebenfalls eine ca. 5 nm dicke amorphe Schicht gefunden. Und auch eine Oxidation an der Oberfläche ist sehr wahrscheinlich, weil die TEM Proben der Umgebungsluft ausgesetzt waren.

Bei $\varepsilon(E)$, welche aus EEL Spektren extrahiert wird, müssen zusätzlich die Beiträge aus den indirekten Übergängen, welche hier mit angeregt werden, bei der Analyse mitberücksichtigt werden. Daher wurden in diesem Kapitel zunächst nur Experimente mit parallelen Pobenstellenbeleuchtung, bei der keine Impulsübertragung stattfindet und daher minimierte Anregung indirekter Übergänge vorliegt, diskutiert.

Im ersten Schritt wurde untersucht, wie gut die extrahierte dielektrische Funktion $\varepsilon(E)$ mit der optischen Referenz übereinstimmt. Der Vergleich für 6H-SiC in Abb. 4.9 (S.68) zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen $\varepsilon_{\text{exp}}^{6H}(E)$ und $\varepsilon_{\text{ref}}^{6H}(E)$, wobei sowohl die $\varepsilon_1(E)$ als auch $\varepsilon_2(E)$ -Werte gut wiedergegeben werden. Auch feine Verlaufsmerkmale wie das lokale Maximum bei 9 eV in $\varepsilon_1(E)$ können wiedergefunden werden. Es wird aber auch eine Verbreiterung gegenüber der optischen Referenz festgestellt, welche auf die oben genannten Ursachen zurückgeführt werden könnte.

Die aus den gemessenen EEL Spektren extrahierten dielektrischen Funktionen für $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten sind in der Abb. 4.14 zu sehen, wobei die kubische Referenz hinzugenommen wurde, weil 3C-SiC die dominante Phase ist, wie es im

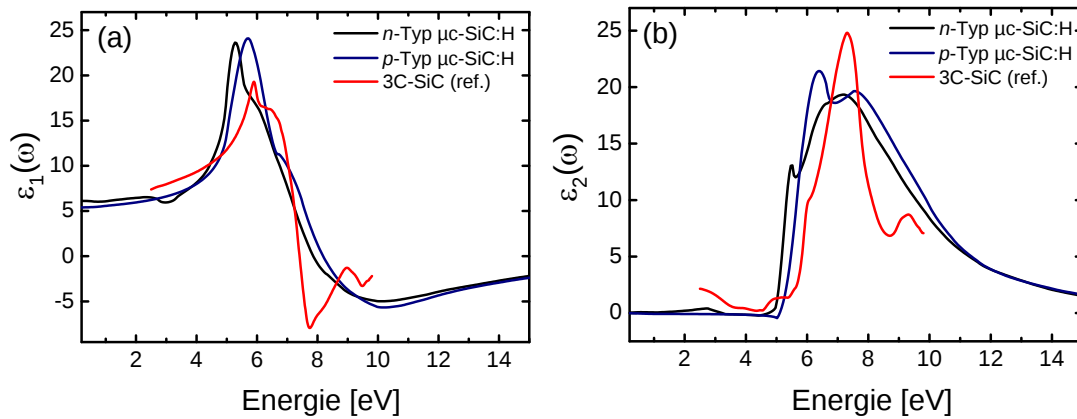


Abb. 4.14: Dielektrische Funktion für *n*-Typ $\mu\text{c-SiC:H}$ und *p*-Typ $\mu\text{c-SiC:H}$, extrahiert aus jeweiligen EEL Spektren. Dabei wurde der GL-Fit innerhalb der Fourier-Log Routine verwendet. Zum Vergleich ist die optische 3C-SiC Referenz angegeben.

Diskussionskapitel 6.1 (S.113) belegt wird. Der generelle Verlauf der optischen Referenz wird für $\varepsilon_1(E)$ gut wiedergegeben, wobei die charakteristischen Verlaufsmerkmale wie ein Maximum bei ca. 6 eV, eine nachfolgende Schulter und ein Minimum für $\varepsilon_1(E)$ auch in den extrahierten Funktionen gefunden werden können. Auch an den erhaltenen $\varepsilon_2(E)$ -Werten können die wesentlichen Merkmale wie der steile Anstieg ab ca. 5 eV, eine nachfolgende Schulter und ein Maximum bei ca. 7 eV wiedererkannt werden.

Es treten aber auch in beiden Fällen Unterschiede zur Referenz auf – wie zum Beispiel die größere Breite der dominanten Maxima, ihre energetische Position oder ein zu höheren Energien verschobenes viel breiteres Minimum für $\varepsilon_1(E)$. Die Summe dieser Unterschiede könnte auch als eine konsequente Verbreiterung der Referenzmerkmale verstanden werden und aber auch eine Überlagerung mehrerer SiC Phasen als Ursache haben.

Eine genaue Interpretation der erhaltenen dielektrischen Funktion ist an dieser Stelle nicht möglich – nicht nur aufgrund von möglichen Störeffekten durch Amorphisierung und Oxidation, sondern auch weil während der Extraktion mehrere methodische Aspekte auftreten, welche derzeit nur unzureichend berücksichtigt werden können, aber das Ergebnis mit beeinflussen. Im Vordergrund steht dabei die Subtraktion des Nullenergieverlustsignals (ZLP). Es gibt prinzipiell keine analytische Funktion, welche das Nullenergieverlustsignal ZLP beschreibt. Das heißt, es ist nicht möglich, das ZLP und im selben Energiebereich vorhandene relativistischen Verluste, Phononen-

anregung voneinander zu trennen, wobei ihre Kenntnis für eine akkurate Extraktion der $\varepsilon(E)$ notwendig sind.

Es existiert eine Reihe von Arbeiten, welche dieses Problem behandeln und unterschiedliche Lösungsansätze vorschlagen, wobei zwei davon hier kurz vorgestellt werden. Stöger-Pollach et al. schlagen in [122] vor, nach der Subtraktion des ZLPs und der Entfaltung der Mehrfachstreuung die erhaltene Energieverlustfunktion in einem iterativen Verfahren unter Berücksichtigung der relativistischen Verluste durch die Kröger Formel (S.124) anzufitten und daraus $\varepsilon(E)$ zu bestimmen. Zhang et al. [89] verfolgen einen Fitansatz, bei welchem die Energieverlustfunktion teilweise linear unter Berücksichtigung von relativistischen Verlusten iterativ angefitet wird, und daraus die dielektrische Funktion bestimmt wird. Aber auch in diesen beiden Arbeiten tritt das Problem auf, dass der generelle Verlauf der dielektrischen Funktion zwar gut wiedergegeben wird, in Einzelheiten jedoch keine sehr gute Übereinstimmung erreicht wird.

Der Vorteil der letztgenannten Methode, welche auch in dieser Arbeit verwendet wurde, ist, dass sie bei allen EEL Spektren, unabhängig von Aufnahmeparametern, angewendet werden kann. Problematisch kann sich dabei aber die ungenaue Kenntnis von Schichteigenschaften wie der absoluten Dicke, des Aufnahmewinkels oder die häufig unbekannte dielektrische Konstante $\varepsilon_0(E = 0)$ auswirken, was zu unerwünschten, signifikanten Veränderungen in $\varepsilon(E)$ führt.

Insgesamt kann also gefolgert werden, dass eine Extraktion der dielektrischen Funktion für das Halbleitermaterial $\mu\text{-SiC:H}$ aus EELS möglich ist. Allerdings sind für weiteres Vorgehen vor allem eine akkurate Subtraktion des Nullenergieverlustsignals, eine möglichst genaue Kenntnis der Proben(stelle) und auch eine Optimierung der benutzten Software notwendig, um dem Ziel, elektro-optische Eigenschaften orts aufgelöst auf der Nanoskala zu kennen, näher zu kommen.

5. Einfluss der Al-Dotierung auf strukturelle und elektronische Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Ergebnisse zur Extraktion der lokal bestimmten dielektrischen Funktion aus dem niederenergetischen Bereich der EEL Spektren vorgestellt. Auch weitere Bereiche des EEL Spektrums wie die Volumenplasmonen und die Ionisationskanten beinhalten Informationen über strukturelle und elektronische Schichteigenschaften, welche in diesem Kapitel für p -dotierte Proben vorgestellt werden. Die für die Dotierung notwendige Aluminiumzugabe scheint nach den ersten makroskopischen Untersuchungen in [28] sowohl die Struktur als auch die elektronischen Eigenschaften zu beeinflussen, wobei die möglichen Ursachen dafür in der Dotierung, Defektbildung, Gitterdehnung, unterschiedlichen Phasen oder Amorphisierung liegen könnten, was nun lokal mit TEM und EELS untersucht wird. Dafür werden in dieser Arbeit mehrere p -dotierte $\mu\text{c-SiC:H}$ Proben unterschiedlicher Aluminiumkonzentration c_{Al} , welche die Dotierserie bilden, hinzugezogen. In diesem Kapitel werden zu Beginn die Ergebnisse der makroskopischen Untersuchungen und ab-initio Rechnungen zur Bestimmung der Plasmonenenergie vorgestellt. Es folgen ein Abschnitt zur Mikrostruktur der Schichten und anschließend die Ergebnisse aus Volumenplasmonen- und Ionisationskantenuntersuchungen.

5.1. Makroskopische Eigenschaften

Die makroskopischen Eigenschaften der $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten in der Dotierserie wurden mit mehreren Methoden charakterisiert. Ihre Resultate werden in folgenden Unterkapiteln vorgestellt, wobei detaillierte Methodenbeschreibungen in den angegebenen Referenzen zu finden sind.

5.1.1. Raman- und Infrarotspektroskopie

Raman- und die Infrarotspektroskopie werden benutzt, um die makroskopischen strukturellen Eigenschaften der $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten festzustellen. Dabei werden in der **Ramanspektroskopie** durch einfallende Photonen Gitterschwingungen im Festkörper angeregt und Anregungen auf Phononen ‘übertragen’. Solche Schwingungen gelten genau dann als ramanaktiv, wenn sich währenddessen die Polarisierbarkeit ändert. Die quantisierten Gitterschwingungen werden dann als Phononen bezeichnet. Für die verwendete Anregungswellenlänge $\lambda = 488 \text{ nm}$ wird gemittelte Information aus der gesamten Schichtdicke mit einer lateralen Ausdehnung im Mikrometerbereich erhalten [29].

In der **Infrarotspektroskopie** (IR) werden wie bei der Ramanspektroskopie Gitterschwingungen mit einfallenden Photonen angeregt. Hier findet eine Anregung statt, wenn sich während der Schwingung das Dipolmoment ändert. Aus der Intensität, der Breite, der Form und Position des Signals lassen sich für $\mu\text{C-SiC:H}$ Rückschlüsse auf Strukturveränderungen wie Bindungslänge und Dehnung ziehen, wobei die Ortsauflösung im Millimeterbereich liegt [123].

Die Ergebnisse der makroskopischen Untersuchungen für die Dotierserie mittels Raman- und Infrarotspektroskopie werden ausführlich in [124] diskutiert und sind hier in der Abb. 5.1 zusammengefasst. Die Abb. 5.1 (a) zeigt die Ramanspektren, welche von unten nach oben nach zunehmender Aluminiumkonzentration c_{Al} angeordnet sind. Für die undotierte Probe (schwarz) sind zwei schmale Signale bei Wellenzahlen 792 cm^{-1} und 961 cm^{-1} (transversale und longitudinale optischen Moden – TO und LO), die typisch für die 3C-SiC Phase sind, sowie zwei schwache Signale bei 770 cm^{-1} und 890 cm^{-1} zu erkennen. Mit zunehmender c_{Al} wird zunächst beobachtet, dass TO und LO-Maxima sich zu niedrigeren Werten verschieben. Gleichzeitig erhöht sich die Intensität der schwachen Signale und erreicht für $c_{\text{Al}} \geq 4 \%$ gleiches Intensitätsniveau wie das der TO und LO Moden, wobei jeweils breite Ramansignale entstehen. Diese bis zu 110 cm^{-1} breiten Signale lassen leider keine eindeutige Interpretation zu, welche Mechanismen genau diese ‘Verbreiterung’ verursachen. Denkbar wären hier zum Beispiel das Vorkommen von unterschiedlichen kristallinen SiC Phasen, ein Veränderung der Korngröße, das Auftreten von amorphen SiC-Phasen, einer Gitterdehnung oder einer Zunahme der Defektdichte.

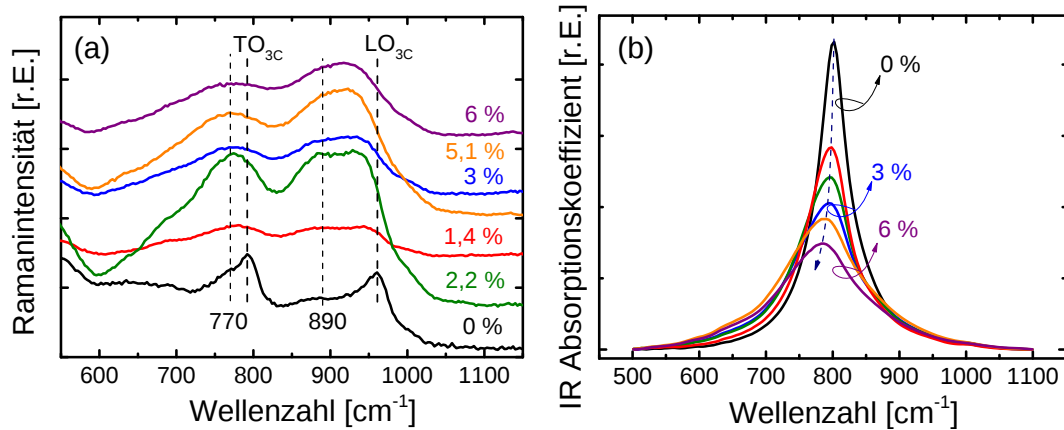


Abb. 5.1: (a) Ramanspektren der Dotierserie mit TO und LO 3C-SiC Moden bei 792 cm⁻¹ und 961 cm⁻¹ [28]. (b) Infrarotabsorptionsspektren der Si-C Streckschwingung in der Dotierserie [102]. Die zunehmende Signalbreite steht vermutlich in Verbindung mit höherer Unordnung und die Signalverschiebung mit vergrößerter Si-C Bindungslänge.

In der Abb. 5.1 (b) ist die Si-C Streckschwingung des IR-Absorptionsspektrums dargestellt, welche ebenfalls strukturelle Information enthält. Für zunehmende c_{Al} werden hier eine Signalverbreiterung und ein Abnehmen der Intensität beobachtet, wobei das Maximum sich zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Wie von Köhler in [29] diskutiert, weist eine Zunahme der Halbwertsbreite auf eine höhere Unordnung im Material hin, und die Verschiebung des Signals zu kleineren Wellenzahlen kann als eine Vergrößerung der Si-C Bindungslänge verstanden werden.

5.1.2. Sekundärionenmassenspektrometrie

Zur Bestimmung der absoluten Elementkonzentrationen wird hier die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) verwendet. Bei dieser Ionenstrahltechnik wird das Probenmaterial mit Primärionen wie – Cäsium Cs⁺, Sauerstoff O₂⁺ beschossen und dabei zerstäubt. Das zerstäubte Material, die Sekundärionen, sind teilweise positiv oder negativ ionisiert. Sie werden in einem Flugzeitmassenspektrometer aufgefangen, nach ihrem Masse - zu - Ladungsverhältnis getrennt und daraus tiefenaufgelöst die Konzentration ermittelt. Die laterale Auflösung ist $l \approx 1 \mu\text{m}$ groß und es wird ein Tiefenprofil durch die $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht abgetragen. Um die absolute Elementkonzentration zu bestimmen, müssen gleichzeitig sogenannte Standards mit bekannten Konzentrationen der gesuchten Elemente (hier: Al, Si, C) beschossen und analysiert werden [125].

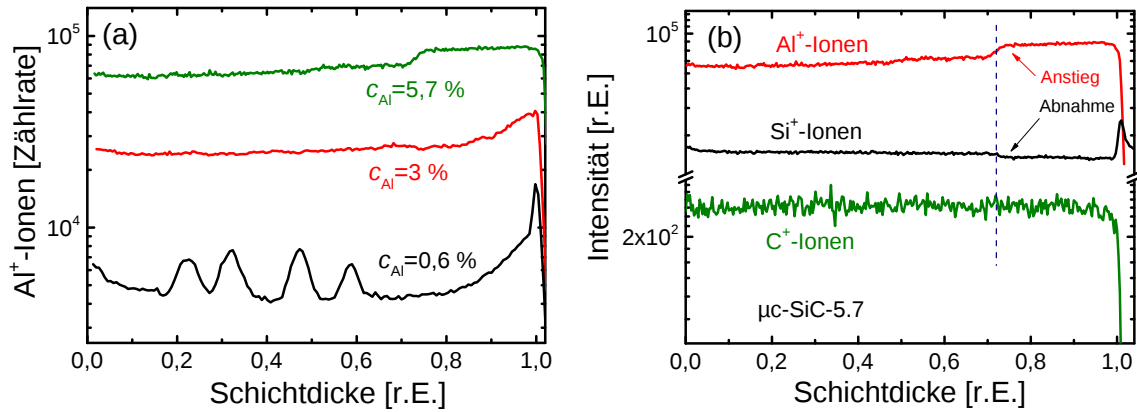


Abb. 5.2: (a) Schichtdickenprofile der relativen Aluminiumkonzentration c_{Al} für einige Proben der Dotierserie, ermittelt mit SIMS. (b) Schichtdickenprofile der relativen Konzentrationen für Al⁺, Si⁺ und C⁺-Ionen für $\mu\text{C-SiC-5.7}$. Die Markierung zeigt die Stelle, ab welcher c_{Al} ansteigt, c_{Si} niedriger wird und c_{C} konstant bleibt.

In der Abb. 5.2 (a) sind gemessene Tiefenprofile der Al-Sekundärionen für die Schichten $\mu\text{C-SiC-0.6}$, $\mu\text{C-SiC-3}$ und $\mu\text{C-SiC-5.7}$ dargestellt. Die Schichtdicke ist normiert, die Schichtoberfläche liegt bei $x = 0$ und die Grenzfläche zum Substrat bei $x = 1$. Die relativen Intensitäten spiegeln die Al-Konzentrationsverhältnisse zueinander wider. Das $\mu\text{C-SiC-0.6}$ – Profil zeigt eine inhomogene Al-Verteilung innerhalb der Schicht, was eine Schwankung von $c_{\text{Al}} = 0,6 \pm 0,2\%$ ergibt. Dagegen hat $\mu\text{C-SiC-3}$ eine homogenere Verteilung. Die $\mu\text{C-SiC-5.7}$ hat im ersten Schichtviertel ab der Grenzfläche eine um $\Delta c_{\text{Al}} = 1,1\%$ erhöhte c_{Al} . Die gezeigte Al-Verteilung entlang der Schichten ergibt sich aufgrund von Schwankungen des TMAI-Flusses, welcher vor allem für niedrige Konzentrationen schwierig konstant zu halten ist [51]. Die Abb. 5.2 (b) zeigt für $\mu\text{C-SiC-5.7}$ Schichtdickenprofile der relativen Konzentrationen für Al⁺, Si⁺ und C⁺-Ionen, wobei bei $x \approx 0,7$ für Al⁺-Ionen ein Anstieg und für Si⁺-Ionen gleichzeitig eine Reduktion der Konzentrationen und ein gleichbleibender Verlauf der C⁺-Ionenkonzentration beobachtet wird.

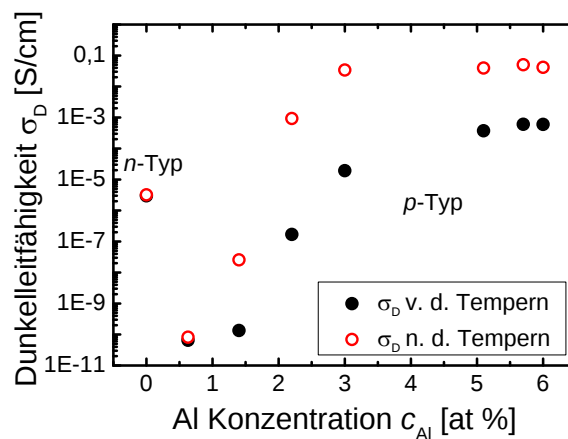
Die mit SIMS bestimmten c_{Al} sind in der Tabelle 3.1 aufgelistet. Zusätzlich dazu wurden die absoluten Konzentrationen c_{Si} , c_{C} von Si, C in den Referenzproben und der Dotierserie ermittelt und in der Tabelle 5.1 zusammengestellt. Für kristalline Proben ergaben die SIMS Messungen die erwarteten Konzentrationen von 50:50 (Si:C) und in der amorphen Referenzprobe a-SiC:H wurde wesentlich mehr Si als C gemessen (64:36). In der Dotierserie bleibt das Verhältnis Si:C auch mit zunehmender c_{Al} bewahrt – bis auf die $\mu\text{C-SiC-5.7}$ und $\mu\text{C-SiC-6}$ Proben, wo wesentlich weniger Si als C vorzufinden ist (Si:C = 42:52).

Tabelle 5.1: Elementkonzentrationen von Si, C, Al in der Dotierserie (SIMS).

Probe	Elementkonzentrationen Si:C:Al
c-SiC	50 : 50 : 0
a-SiC:H	64 : 36 : 0
$\mu\text{c-SiC-0}$	50 : 50 : 0
$\mu\text{c-SiC-0.6}$	49,7 : 49,7 : 0,6
$\mu\text{c-SiC-1.4}$	49,3 : 49,3 : 1,4
$\mu\text{c-SiC-2.2}$	49 : 49 : 2
$\mu\text{c-SiC-3.0}$	48,5 : 48,5 : 3
$\mu\text{c-SiC-5.7}$	43,2 : 51,1 : 5,7
$\mu\text{c-SiC-6.0}$	42 : 52 : 6

5.1.3. Dunkelleitfähigkeit

Zur elektronischen Eigenschaften der Schichten gehört ihre Dunkelleitfähigkeit σ_d . Zur ihrer Messung werden auf einem $10 \times 15 \text{ mm}^2$ großen Schichtbereich, welcher auf Glas deponiert ist, rechteckige Silberkontakte definierter Größe im Abstand von 0,5 mm aufgebracht. Es werden vordefinierte Spannungen angelegt und der Strom senkrecht zur Wachstumsrichtung gemessen, wobei die Umgebung abgedunkelt und die

Abb. 5.3: Dunkelleitfähigkeit σ_d der Dotierserie in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration vor und nach dem Tempern.

Raumtemperatur konstant bleiben. Anschließend wird die Dunkelleitfähigkeit, welche auch von Dotierung, Probengeometrie und Temperatur abhängig ist, ermittelt. Die Abb. 5.3 zeigt die ermittelte σ_d der Dotierserie vor und nach einer Temperaturbehandlung (Tempern) (S.41). Die Leitfähigkeit der n -dotierten Probe $\mu\text{c-SiC-0}$ liegt bei $\sigma_d^0 = 10^{-5} \text{ S / cm}$ und damit unterhalb der später erreichten Leitfähigkeiten für p -dotierte Proben. Für die $\mu\text{c-SiC-0.6}$ wird ein sehr niedriger Wert $\sigma_d^{0.6} = 6,5 \times 10^{-11} \text{ S / cm}$ gemessen, was auf eine Kompensation der n -Leitfähigkeit hinweist [28]. Danach steigen die Werte für die σ_d an und bleiben für $\mu\text{c-SiC-5.1}$, $\mu\text{c-SiC-5.7}$ und $\mu\text{c-SiC-6.0}$ mit $\sigma_d \approx 6 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ konstant. **Nach dem Tempern** kommt es in der Dotierserie um bis zu drei Größenordnungen starken Zunahme der Dunkelleitfähigkeit, wobei der höchste Wert für $\mu\text{c-SiC-5.7a}$ bei $\sigma_d^{5.7a} = 0,05 \text{ S / cm}$ liegt.

5.1.4. Hallspannung

In Kombination mit der Dunkelleitfähigkeitsmessung können aus der Messung der Hallspannung Elektronen- bzw. Löcherbeweglichkeit sowie ihre Konzentrationen bestimmt werden, wobei der Halleffekt ausgenutzt wird [101]. Für einzelnen Proben der Dotierserie wurde die Ladungsträgerkonzentration N_c vor und nach dem Tempern bestimmt, welche in der Abb. 5.4 gezeigt ist. Sie liegt für $\mu\text{c-SiC-0}$ bei $N_c^0 = 7,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und ist für $\mu\text{c-SiC-5.7a}$ nach dem Tempern maximal: $N_c^{5.7} = 4,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

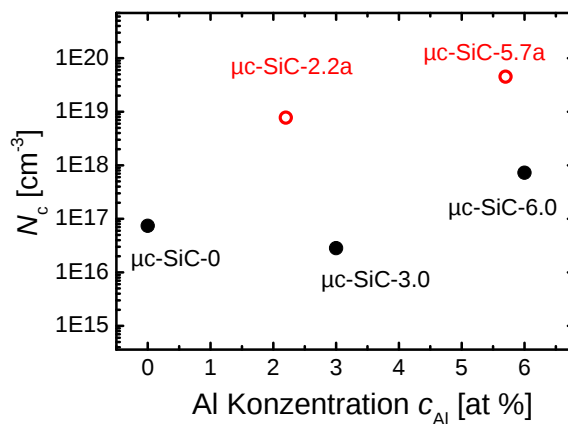


Abb. 5.4: Aus der Hallspannungsmessung ermittelte Ladungsträgerkonzentration N_c für einige Proben der Dotierserie vor und nach dem Tempern.

5.1.5. Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (engl. x-ray diffraction, XRD) ermöglicht einen direkten Zugang zur strukturellen Information, wobei die Beugung von Röntgenphotonen (Wellenlänge $\lambda \approx 154 \text{ pm}$) an den Festkörperelektronen aus den inneren Schalen der Atome ausgenutzt wird. Handelt es sich um ein kristallines Material, so entsteht aufgrund der konstruktiven Interferenz ein Beugungsmuster aus Beugungsreflexen. Ihre Positionen liefern Information über die Struktur des atomaren Gitters. Die relativen Intensitäten der Reflexe erlauben eine Aussage über eine ggf. vorhandene Vorzugsorientierung. Aus der Breite der Beugungsreflexe kann auf die Größe der Kristallite sowie die Verspannung im Material geschlossen werden. Die Probe wird großflächig beleuchtet, sodass über die gesamte $\mu\text{C-SiC:H}$ Schicht gemittelt Strukturinformationen erhalten werden [29].

Die Dotierserie wurde mit Röntgenbeugung untersucht und dabei eine Verschiebung der Beugungsreflexe beobachtet. Daraus wurde **vor dem Tempern** eine linear zunehmende hydrostatische Dehnung Δd_+ in den Schichten festgestellt [29]. Die maximale Änderung der Gitterabstände beträgt $\Delta d_+^{0-6} = +1,15 \%$, was anschaulich für (111)-Richtung in der Abb. 5.5 (a) in Abhängigkeit von c_{Al} wiedergegeben ist. **Nach dem Tempern** zeigen die Schichten ab $\mu\text{C-SiC-2.2a}$ eine Relaxation – d.h. das Gitter zieht sich wieder um $\delta d_-^{6-6a} = -0,4 \%$ zusammen. Die maximale Änderung der Gitterabstände beträgt nun $\Delta d_+^{0a-6a} = +0,77 \%$.

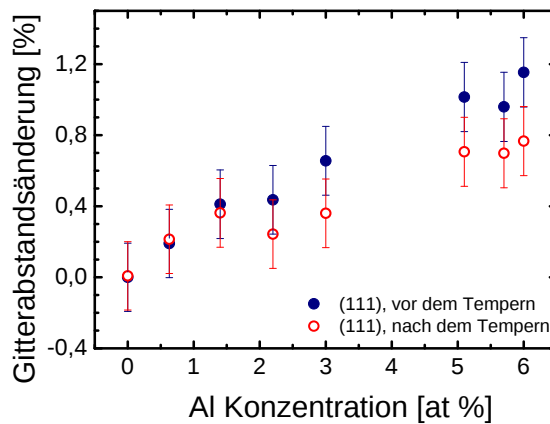


Abb. 5.5: relative Änderung des Gitterabstands in $\mu\text{C-SiC:H}$ mit zunehmender c_{Al} vor und nach dem Tempern.

5.1.6. *Ab-initio Rechnungen zur Bestimmung der Energieverlustfunktion mittels DFT*

Im Zusammenhang mit den erhaltenen XRD Ergebnissen wurden ab-initio Kalkulationen mittels DFT durchgeführt, um zu sehen, ob und wie eine Dehnung des Kristallgitters die Energieverlustfunktion beeinflusst (S.33, Abschnitt 2.5.2). Dabei wurde das 3C-SiC Gitter hydrostatisch um bis zu $\Delta d_{\pm} = \pm 1,4 \%$ gestaucht bzw. gedehnt. In Abständen von $\Delta d = 0,2 \%$ wurde die Energieverlustfunktion für das verspannte SiC-Gitter neu berechnet und anschließend die jeweiligen Volumenplasmonenenergien bestimmt. Die Abb. 5.6 (a) zeigt eine lineare Abhängigkeit der Volumenplasmonenenergie von der Dehnung. Für eine induzierte Gitterverspannung $\Delta d_+ = 1,15 \%$ entsteht daraus eine Energieverschiebung von $\Delta E_p^{3C} = 0,41 \text{ eV}$. Die entsprechenden Halbwertsbreiten, welche in der Abb. 5.6 (b) dargestellt sind, bleiben bis ca. $\Delta d_{\pm} = \pm 1,0 \%$ konstant und steigen für höhere Dehnung und Stauchung minimal um $\Delta E_{\text{FWHM}}^{1-1,4} = 0,09 \text{ eV}$.

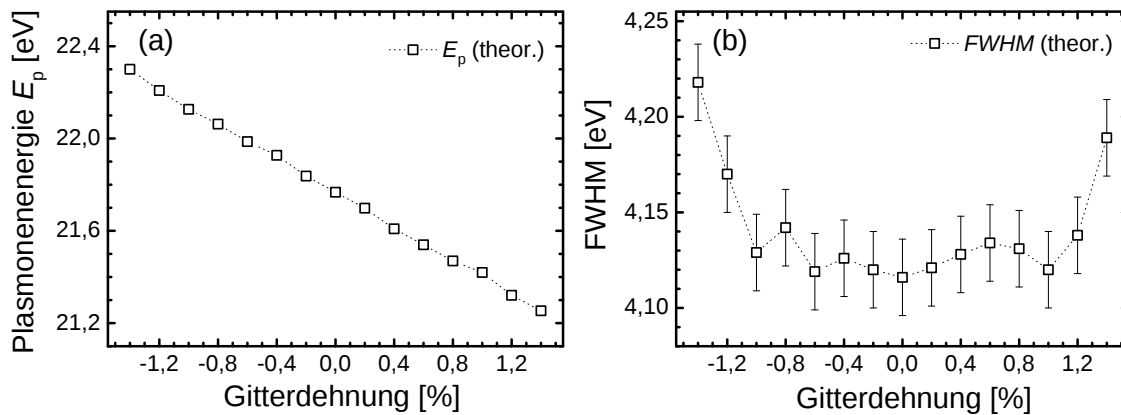


Abb. 5.6: (a) Änderung der Volumenplasmonenenergie für 3C-SiC in Abhängigkeit von der induzierten Dehnung. (b) Halbwertsbreiten des berechneten Volumenplasmonenverlustes in Abhängigkeit von der Gitterdehnung.

5.2. Mikroskopische, strukturelle Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$

Für die Bestimmung der Mikrostruktur und ihrer Änderung mit zunehmender c_{Al} eignet sich vor allem die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zur $\mu\text{c-SiC:H}$ Struktur entstanden aus den abbildenden Untersuchungen wie Hellfeld-, Dunkelfeldabbildungen und Beugungsabbildungen. Dabei wird die Morphologie der Schichten beschrieben und untersucht, inwiefern sie sich mit Aluminiumzugabe ändert, ob sich neue SiC Phasen ausbilden und ob sich die Struktur nach der Temperaturbehandlung verändert.

Alle untersuchten mikrokristallinen Siliziumkarbidschichten bilden eine typische Mikrostruktur aus, welche anschaulich anhand der $\mu\text{c-SiC-0}$ Probe in der Abb. 5.7 dargestellt ist. Eine Hellfeldabbildung der auf Siliziumsubstrat deponierten und mit Platin abgedeckten Schicht ist in der Abb. 5.7 (a) zu sehen. Die Schicht selbst zeigt ein kolumnares Wachstum, wobei die Kristallite direkt auf dem Substrat kristallisieren und durchgehend durch die gesamte Schicht verlaufen. In den Kristalliten wird eine hohe Dichte an planaren Defekten beobachtet, bei welchen es sich meistens um Zwillingslamellen handelt. Fungiert die Grenze zweier benachbarten Kristallite im kubischen Material als eine Spiegelebene, so wird sie als eine Zwillingskorngrenze bezeichnet. In Materialien mit fcc und ZnS Struktur treten Zwillingsdomänengrenzen nur an (111) Ebenen auf. Die Stapelfolge ABC wird dann ab der Zwillingsgrenze zu BACBAC. Es kommt dabei zu gleich orientierten Lamellen in nichtperiodischen Abständen, die entlang von (111) Ebenen auftreten. Deutlich sichtbar sind die Zwillingslamellen in der Dunkelfeldabbildung Abb. 5.7 (d), in der sie als schmale planparallele helle Streifen zu erkennen sind. Sie treten entlang eines gesamten Kristallits auf und passen sich in der Breite der Kristallitform an. Zwischen den Kristalliten befinden sich schmale Hohlräume, sogenannte ‚voids‘. Innerhalb der ersten 30 nm ab der Grenzfläche zum Substrat sind eine hohe Dichte an kleinen Körnern ($< 10 \times 15 \text{ nm}^2$) und auch an Hohlräumen dazwischen zu finden. Dieser Bereich wird hier als Nukleationszone bezeichnet und ist besonders deutlich in der Dunkelfeldabbildung Abb. 5.7 (c) zu erkennen, in der kleine Kristallite hell erscheinen.

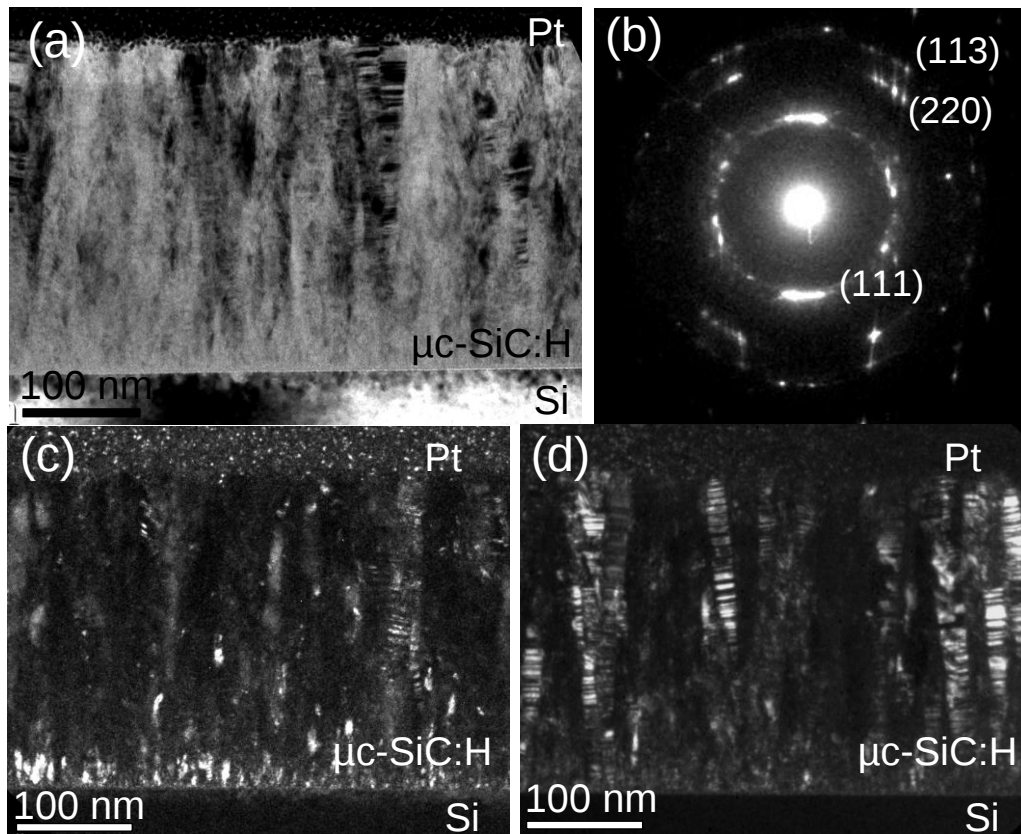


Abb. 5.7: (a) Hellfeldabbildung der $\mu\text{c-SiC-0}$ Schicht. (b) Das dazugehörige Beugungsbild mit präferentieller Orientierung. (c) Dunkelfeldabbildung der Probe $\mu\text{c-SiC-0}$ mit hellen Reflexen in der Nukleationsschicht. (d) Dunkelfeldabbildung der Probe $\mu\text{c-SiC-0}$ mit Zwillingslamellen in den Kristalliten.

Die Abb. 5.7 (b) zeigt die Beugungsabbildung der $\mu\text{c-SiC-0}$ Schicht, wo eine Vorzugsorientierung in die Wachstumsrichtung aufgrund der Reflexverteilung entlang des Beugungsringes (111) deutlich wird. Die Analyse der Diffraktogramme und der Hochauflösungsabbildungen hat ergeben, dass die $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten hauptsächlich aus der 3C-SiC Phase bestehen. Vereinzelt konnte das Auftreten der 2H-SiC Phase nachgewiesen werden [30,126]. Es wurde auch untersucht, inwiefern das Wachstumsverhalten der $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht vom benutzten Substrat abhängt. Als Substrate wurden Silizium, Chrom und Glas verwendet. Für alle drei Substrate wurden keine strukturellen Unterschiede beobachtet [126].

5.2.1. Einfluss der Aluminiumzugabe auf die Struktur

Wie im Abschnitt 5.1.1 (S.78) beschrieben, werden in den Raman- und Infrarotabsorptionsspektren mit höheren Aluminiumkonzentration c_{Al} zunehmend breite

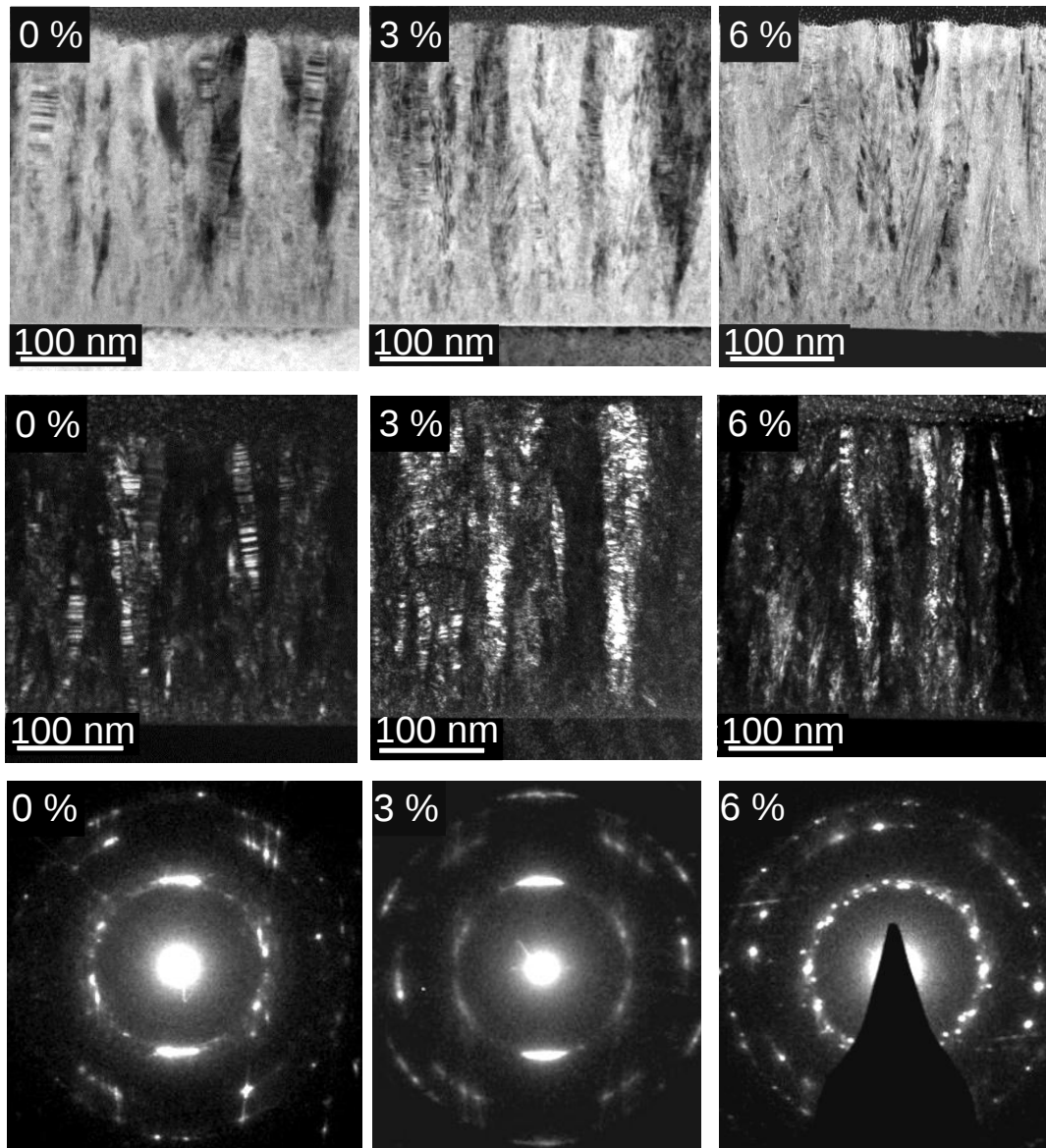


Abb. 5.8: obere Reihe: HF-Abbildungen der Proben $\mu\text{c-SiC-0}$, $\mu\text{c-SiC-3.0}$, $\mu\text{c-SiC-6.0}$ angeordnet nach Zunahme der Al Konzentration c_{Al} . Mittlere Reihe: Dunkelfeldabbildungen der Dotierserie, jeweils der darüberliegenden Hellfeldabbildung zuzuordnen. Untere Reihe: Die entsprechenden Beugungsabbildungen für $\mu\text{c-SiC-0}$, $\mu\text{c-SiC-3.0}$, $\mu\text{c-SiC-6.0}$.

Signale beobachtet. Die Strukturinterpretation ist jedoch erschwert, weil mehrere mögliche Ursachen für die beobachtete ‘Verbreiterung’ bzw. Signalüberlappung in Frage kommen [28]. Um zu sehen, ob sich auch mikroskopisch Strukturänderungen aufgrund von Aluminiumzugabe ergeben, wurden Hellfeld- und Dunkelfeldabbildungen für verschiedene Al-Konzentrationen miteinander verglichen.

Die Abb. 5.8 zeigt in der oberen Reihe stellvertretend für die gesamte Dotierreihe die Hellfeldabbildungen der Proben $\mu\text{c-SiC-0}$, $\mu\text{c-SiC-3.0}$, $\mu\text{c-SiC-6.0}$, sowie die entsprechenden Dunkelfeld- und Beugungsabbildungen in den Reihen darunter. Sie

weisen alle die typischen Merkmale einer $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht auf: An der Grenzfläche gibt es eine 30 nm breite Nukleationsschicht, die kolumnaren Kristallite wachsen senkrecht zum Substrat, und man findet Hohlräume dazwischen. Auffällige, von Probe zu Probe unterschiedliche Strukturveränderungen werden auf den ersten Blick nicht beobachtet.

Die Analyse der Details in den Schichten zeigt jedoch strukturelle Veränderungen auf. Deutlich ist dies an der Entwicklung der Zwillingslammellen festzumachen (Abb. 5.8): Während sie in den ersten fünf Proben der Dotierreihe ($0 \leq c_{\text{Al}} \leq 3,0 \%$) teils als dominante Strukturen in den Dunkelfeldabbildungen klar hervortreten, werden sie für die am höchsten dotierten Proben $\mu\text{c-SiC-5.7}$ und $\mu\text{c-SiC-6.0}$ kaum vorgefunden, (Abb. 5.8, obere Reihe). Auch in der Dunkelfeldabbildung (Abb. 5.8, mittlere Reihe) wird der typische Streifenkontrast in $\mu\text{c-SiC-6.0}$ nur bruchstückhaft vorgefunden. Zusätzlich werden die Kristallite schmaler, durchbrochener. Sie verzweigen sich, ändern häufig in der Schicht ihre Wachstumsrichtung, was in der $\mu\text{c-SiC-6.0}$ Schicht anschaulich zu sehen ist.

Um die graduellen Strukturwandlungen quantitativ zu erfassen, wurden die Breiten der Kristallitsäulen vermessen. Dabei wurde nur der mittlere Bereich von klar erkennbaren Kristalliten genommen. Die Auswertung zeigt ein Abnehmen der

Tabelle 5.2: Kristallitbreiten in der Dotierreihe. Es wurden Hellfeld- und Dunkelfeldbilder herangezogen. Dabei wurden nur klar erkennbare Kristallite im mittleren Bereich der Schicht vermessen. Der maximale Fehler beläuft sich auf $\pm 0,8$ nm.

Probe	Mittlere Säulenbreite (nm)	Maximale Säulenbreite (nm)	Minimale Säulenbreite (nm)	Anzahl der ausgewerteten Kristallite
$\mu\text{c-SiC-0}$	16	28	6	142
$\mu\text{c-SiC-0.6}$	13	25	6	64
$\mu\text{c-SiC-1.4}$	14	47	4	83
$\mu\text{c-SiC-2.2}$	14	36	7	72
$\mu\text{c-SiC-3.0}$	13	30	3	83
$\mu\text{c-SiC-5.7}$	11	27	4	63
$\mu\text{c-SiC-6.0}$	10	28	3	104

Säulenbreiten b mit höheren c_{Al} von $b = 16$ nm auf $b = 10$ nm (Tabelle 5.2). Die zu den Proben $\mu\text{c-SiC-0}$, $\mu\text{c-SiC-3}$ und $\mu\text{c-SiC-6}$ zugehörigen Beugungsabbildungen sind in der unteren Reihe der Abb. 5.8 zu finden, wobei der Vergleich zeigt, dass das Beugungsmuster für $\mu\text{c-SiC-6.0}$ sich von den anderen beiden unterscheidet. Für die undotierte Probe sowie für die Proben mit $c_{\text{Al}} \leq 3,0$ % wird eine ausgeprägte Vorzugsorientierung in die Wachstumsrichtung der Kristallite beobachtet. Diese wird durch den hellen breiten Reflexbogen auf dem (111)-Ring ausgedrückt. Für $c_{\text{Al}} \geq 5,7$ % sind die Reflexe kleiner und auf dem (111)-Ring gleichmäßiger – also zufallsbedingt verteilt, was darauf hinweist, dass nun keine Orientierungspräferenz vorliegt.

5.2.2. Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Struktur

Die makroskopische Messung der Dunkelleitfähigkeit σ_{D} der Dotierserie zeigt nach einer Temperaturbehandlung (450 °C, 30 Minuten lang) einen hohen Anstieg (um bis zu

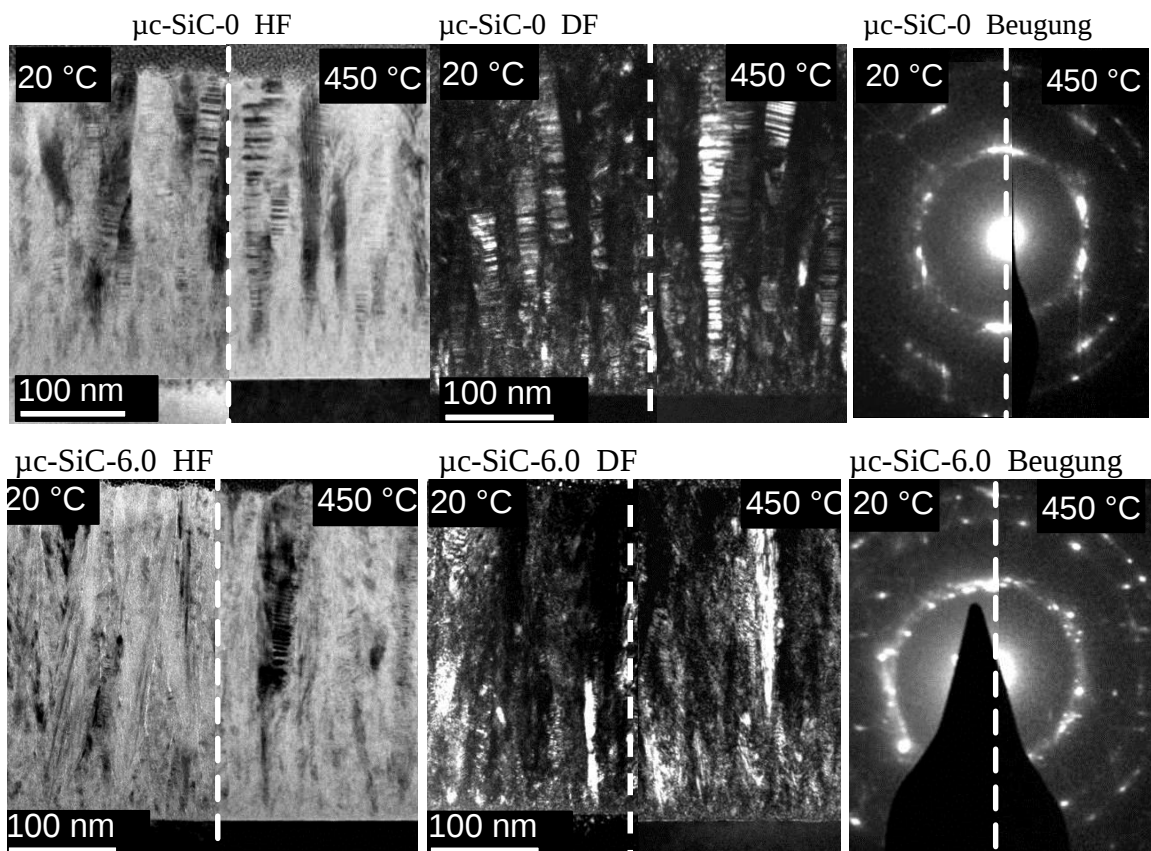


Abb. 5.9: Obere Reihe: HF-, DF- und Beugungsabbildungen der $\mu\text{c-SiC-0}$ Schicht vor (linke Bildhälfte) und nach dem Tempern (rechte Bildhälfte). Untere Reihe: HF-, DF- und Beugungsabbildungen der $\mu\text{c-SiC-6.0}$ Schicht (vor / nach dem Tempern).

zwei Größenordnungen), was auf stark veränderte elektronischen Eigenschaften hinweist. Die Ramanspektren nach dem Tempern weisen gegenüber Ramanspektren vor dem Tempern geringe Änderungen auf [127]. Um nachzuprüfen, ob sich auch mikroskopisch nur geringfügige Änderungen ergeben, wurden TEM-Abbildungen von den Proben der Dotierserie aufgenommen, welche hier vorgestellt werden.

Die Proben der Al-Dotierserie wurden im Vakuum bei 450 °C 30 min lang erhitzt. Die Temperatur wurde über einen Zeitraum von einer Stunde hoch- und anschließend runter gefahren [28]. Die strukturellen Merkmale wurden vor und nach dem Tempern untersucht. Die Abb. 5.9 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für die Proben $\mu\text{C-SiC-0}$ und $\mu\text{C-SiC-6.0}$. Die Hellfeld-, Dunkelfeld- und die Beugungsabbildungen vor (linke Bildhälfte) und nach dem Tempern (rechte Bildhälfte) werden hier direkt miteinander verglichen. Es konnten mit keiner der Methoden strukturelle Veränderungen festgestellt werden, sowohl für die *n*-dotierte als auch für die *p*-dotierten $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten.

Zusammenfassung der Strukturuntersuchungen

Zusammenfassend lassen sich die Schichten in der Dotierserie als kristallin bezeichnen, wobei sie hauptsächlich aus 3C-SiC Phasen bestehen. Alle besitzen eine 30 nm breite Nukleationszone, senkrecht wachsende, säulenartige Kristallite mit einer hohen Dichte an Zwillingslamellen und Hohlräumen zwischen den Körnern. Die Proben können nicht anhand der Hell- und Dunkelfeldabbildungen voneinander unterschieden werden. Nur mit Beugungsabbildungen zusätzlich können die Proben $\mu\text{C-SiC-5.7}$ und $\mu\text{C-SiC-6.0}$ von den restlichen Proben unterschieden werden (aber nicht voneinander). Die statistische Auswertung der Kristallitbreite zeigt, dass diese mit zunehmender Dotierung durchschnittlich von 16 nm auf 10 nm abnimmt. Die mikroskopischen Strukturmerkmale weisen nach der Temperaturbehandlung keine Änderung auf.

5.3. Mikroskopische, elektronische Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung der mikroskopischen, orts aufgelösten elektronischen Eigenschaften von $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten mittels EELS, wobei im Kapitel 4 (S.61) bereits die Ergebnisse der Untersuchungen zum niederenergetischen Bereich (0 eV bis 12 eV) vorgestellt wurden. Auch weitere Bereiche des EEL Spektrums wie Volumenplasmonen bei $E \approx 22$ eV oder Ionisationskanten ab $E \approx 70$ eV können Auskunft über elektronische und strukturelle Änderungen geben. Zusammen mit STEM ist es möglich, diese Änderungen sehr lokal, aus einem Probevolumen von einigen Kubiknanometern zu bestimmen. Zum Beispiel kann dabei die Information über die Konzentration der einzelnen Elemente und ihre lokale Verteilung abgeleitet werden. In diesem Abschnitt werden zuerst die Erkenntnisse aus Untersuchungen an Volumenplasmonen und anschließend aus Untersuchungen an Ionisationskanten vorgestellt.

5.3.1. Volumenplasmonen von Siliziumkarbidverbindungen

Die Volumenplasmonen stellen ein charakteristisches Merkmal des niederenergetischen Energieverlustspektrums dar. Die Eigenschaften, wie Form, Position, Verschiebung (und Intensität) des Volumenplasmons lassen Schlussfolgerungen auf die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Materie zu. In diesem Energiebereich (15 - 50 eV) kommen keine ‚Störsignale‘ wie die Tscherenkovstrahlung vor, sodass die Information direkt aus dickenkorrigierten experimentellen Daten erhalten wird. Der folgende Abschnitt behandelt zuerst die Eigenschaften von Volumenplasmonen der Referenzproben und anschließend folgen die Ergebnisse zur untersuchten $\mu\text{c-SiC:H}$ Proben. Dabei werden zuerst Plasmonenänderungen an kleinen Strukturen wie einem Korn und Korngrenze vorgestellt, danach die Änderungen auf einer größeren Skala besprochen und zwar innerhalb einer Schicht. Zum Schluss wird die Plasmonenänderung innerhalb der gesamten Dotierserie diskutiert.

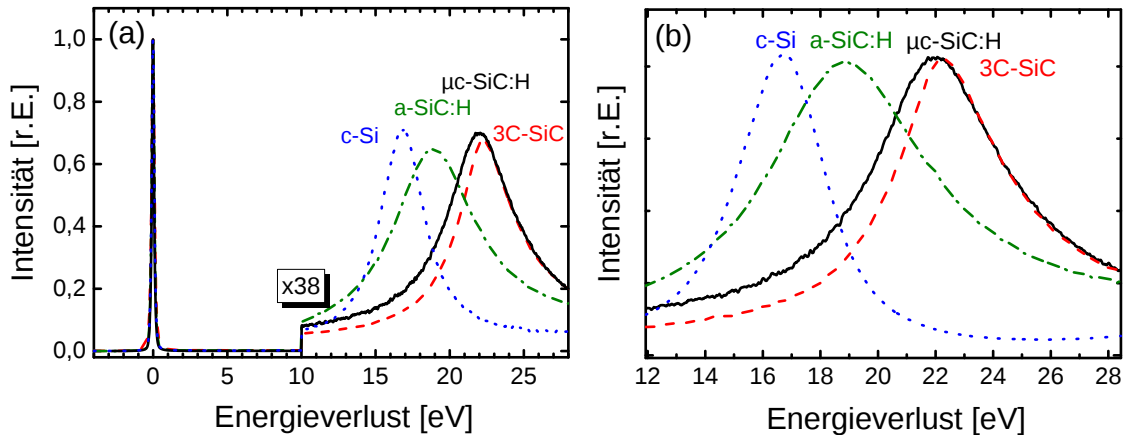


Abb. 5.10: (a) Niederenergetische Energieverlustspektren von $\mu\text{c-SiC:H}$ im Vergleich mit 3C-SiC, a-SiC:H, c-Si, normiert auf die Höhe ihrer ZLP. Der Bereich 10 – 28 eV ist zur besseren Illustration der Volumenplasmonen um den Faktor 38 vergrößert. (b) Nur Volumenplasmonenbereich, normiert auf das Plasmonenmaximum.

Die **Referenzproben** wurden mit denselben Methoden wie die mikrokristallinen untersucht und ausgewertet. Anschaulich sind in der Abb. 5.10 die Energieverlustspektren von c-Si, 3C-SiC, a-SiC:H und $\mu\text{c-SiC:H}$ dargestellt. Die Energien der Volumenplasmonen für jeweilige Referenzprobe sowie die mit DFT berechneten Werte sind in der Tabelle 5.3 aufgelistet. Zum Vergleich sind auch die gemessenen Volumenplasmonenenergien für Si und $\mu\text{c-SiC:H}$ angegeben. Die Plasmonenenergien für kristallines SiC liegen um den Wert $E_p^{\text{cSiC}} \approx 22,3 \pm 0,1 \text{ eV}$ und für a-SiC:H bei $E_p^{\text{aSiC}} = 20,0 \pm 0,02 \text{ eV}$. Damit unterscheiden sich die Plasmonenwerte des a-SiC und c-SiC um ca. 2,5 eV. Die durchschnittliche Plasmonenenergie für 6H-SiC beträgt $E_p^{6\text{H}} = 22,13 \text{ eV}$. Sie liegt deutlich unter den Werten für die beiden anderen Phasen, jedoch oberhalb der meisten $\mu\text{c-SiC:H}$ Plasmonenenergien. Die maximale gefundene $\mu\text{c-SiC:H}$ Plasmonenenergie beträgt $E_p^{\mu\text{c}} = 22,10 \pm 0,05 \text{ eV}$.

Auch die Halbwertsbreiten (FWHM) unterscheiden sich je nach Phasentyp. Die FWHM der amorphen Schicht ist deutlich breiter und beträgt durchschnittlich $E_{\text{FWHM}}^{\text{aSiC}} = 7,4 \pm 0,5 \text{ eV}$. Im kristallinen Fall beträgt die FWHM durchschnittlich $E_{\text{FWHM}}^{\text{cSiC}} = 5,11 \pm 0,1 \text{ eV}$ und beim Silizium $E_{\text{FWHM}}^{\text{Si}} = 3,70 \pm 0,04 \text{ eV}$. Die Halbwertsbreite des $\mu\text{c-SiC:H}$ liegt bei $5,5 \leq E_{\text{FWHM}}^{\mu\text{c}} \leq 6,2 \text{ eV}$. Das heißt, dass die mikrokristallinen Schichten aus Sicht der Volumenplasmonen in ihren Eigenschaften dem kristallinen Siliziumkarbid ähneln.

Tabelle 5.3: Übersicht über die einzelnen Energiewerte der Volumenplasmonen der Referenzproben a-SiC, 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC, des Siliziums, sowie zum Vergleich einer $\mu\text{c-SiC}$ Schicht.

Probe	Plasmonenenergie E_p (Exp.) [eV]	E_{FWHM} (Exp.) [eV]	Plasmonenenergie E_p (DFT) [eV]	E_{FWHM} (DFT) [eV]
a-SiC:H	$20,00 \pm 0,05$	$7,4 \pm 0,2$	-	-
3C-SiC	$22,33 \pm 0,02$	$4,9 \pm 0,1$	$21,77 \pm 0,01$	$4,50 \pm 0,2$
4H-SiC	$22,42 \pm 0,15$	$5,7 \pm 0,2$	$21,87 \pm 0,01$	$4,79 \pm 0,2$
6H-SiC	$22,13 \pm 0,11$	$5,2 \pm 0,2$	-	-
2H-SiC	-	-	$21,84 \pm 0,01$	$4,65 \pm 0,2$
Si	$16,85 \pm 0,10$	$3,7 \pm 0,2$	-	-
$\mu\text{c-SiC-c}$	$22,00 \pm 0,5$	$5,5 \dots 6,2 \pm 0,2$	-	-

Anhand von Plasmonenenergien $E_p^{3\text{C}}$ und $E_p^{4\text{H}}$ ist ersichtlich, dass die relative Differenz zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten stets $+0,6$ eV beträgt, was eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bedeutet. Die experimentell gemessenen Halbwertsbreiten sind maximal um $0,8$ eV breiter als die mit DFT berechneten.

5.3.1.1. Variation der Volumenplasmonenenergie an einzelnen Kristalliten

Für die Feststellung der Volumenplasmonenenergie in Abhängigkeit von der Struktur wurden orts aufgelöste EELS Messungen im monochromatisierten STEM Modus durchgeführt. Die Abb. 5.11 (a) zeigt ein HAADF Bild von $\mu\text{c-SiC-c}$ Schicht, wobei ein Korn ($t/\lambda = 0,27$) gestrichelt angedeutet ist und drei Stellen markiert sind. Der Aufnahmebereich der Stellen 1 und 2 ist im Korn $8 \times 8 \text{ nm}^2$ groß und ca. $4 \times 10 \text{ nm}^2$ an der Grenzfläche (Stelle 3). Daraus wurden jeweils Energieverlustspektren aufgenommen. Die resultierenden Volumenplasmonen sind in der Abb. 5.11 (b) dargestellt. Das Volumenplasmonenmaximum $E_{\text{max}}^{\text{Mitte}} = 21,62 \text{ eV}$ aus der Kornmitte ist am größten und an der Korngrenze am kleinsten ($E_{\text{max}}^{\text{Grenze}} = 21,48 \text{ eV}$). Die Form der Spektren bleibt ab $E = 23 \text{ eV}$ für alle nahezu gleich. Linksseitig des Maximums sind die

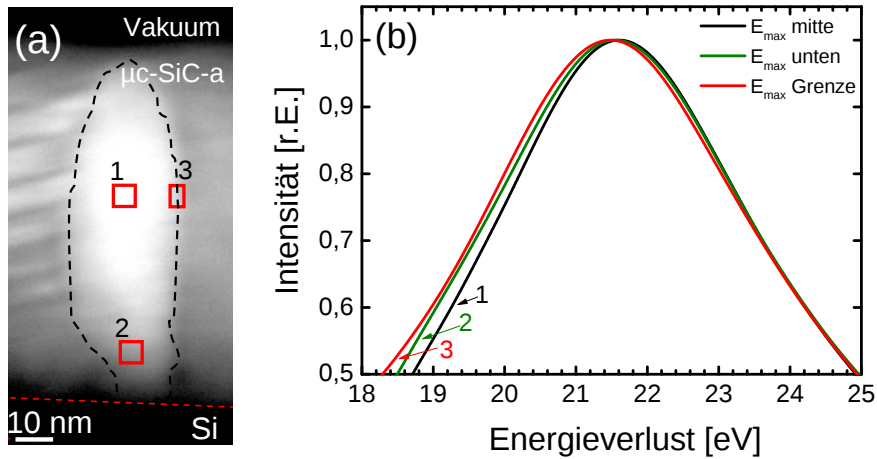


Abb. 5.11: STEM-EELS Messungen an einem Kristallit. (a) HAADF Abbildung vom Kristallit mit markierten Messstellen. (b) Volumenplasmonenmaxima von demselben Kristallit. Aufgenommen: -in der Mitte, - an der Grenze, -unten am Kristallit.

Volumenplasmonen unterschiedlich breit. Entsprechend fallen die daraus ermittelten Volumenplasmonenenergien unterschiedlich aus: $E_p^{\text{Mitte}} = 21,85\text{eV}$, $E_p^{\text{unten}} = 21,80\text{eV}$, $E_p^{\text{Grenze}} = 21,71\text{eV}$. Das bedeutet also, dass die Plasmonenenergie in der Mitte des Kristallits am größten und an der Korngrenze am kleinsten ist, wobei der Unterschied im dargestellten Beispiel $\delta E = 0,14\text{ eV}$ beträgt.

Für die statistische Erfassung der Volumenplasmonen an Kristalliten wurden Messungen an unterschiedlichen Körnern mit unterschiedlichen Dicken durchgeführt, um zu sehen, ob z.B. Plasmonenenergien im unteren Kristallitbereich tendenziell kleiner sind als in der Kristallitmitte, und ob dies dann durch eine stets höhere FWHM erklärt werden kann. In der Abb. 5.12 sind die gemessenen Halbwertsbreiten und Volumenplasmonenmaxima gegeneinander aufgetragen. Weil die beiden Werte

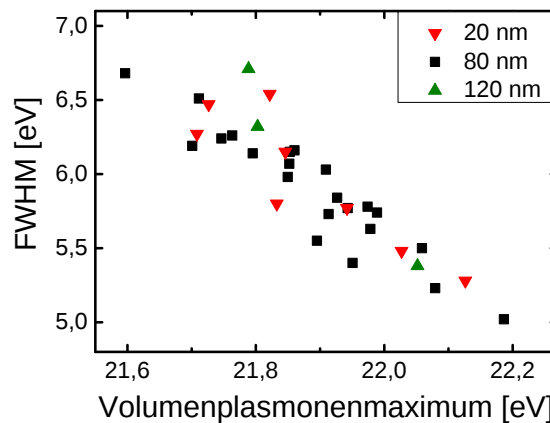


Abb. 5.12: Gemessene Halbwertsbreiten E_{FWHM} in Abhängigkeit von Volumenplasmonenmaximum E_{max} und der Messstelle entlang des Schichtwachstums. Es besteht keine Korrelation zwischen der Messstelle und den Plasmoneneigenschaften E_{max} & E_{FWHM} .

erfahrungsgemäß für dünne Stellen $t/\lambda = \leq 0,25$ dickenabhängig werden, wurden hier nur Messungen von Stellen $t/\lambda = \geq 0,25$ berücksichtigt. Sie wurden entweder 20 nm, 80 nm oder 120 nm von der Grenzfläche entfernt durchgeführt.

Wie in der Abb. 5.12 zu sehen ist, wird eine nahezu lineare Abhängigkeit der beiden Messgrößen voneinander beobachtet. Das bedeutet, dass ein höherer Wert des Plasmonenmaximums tendenziell mit einer schmalen Halbwertsbreite einhergeht. Gleichzeitig ist zu beobachten, dass die Werte aus unterschiedlichen Kristallitbereichen (20 nm, 80 nm oder 120 nm) gleichmäßig über den gesamten Messbereich verteilt sind, was darauf hinweist, dass keine systematische Messwertbeeinflussung z.B. durch stets größere FWHM nahe der Grenzfläche stattfindet. Die Messungen ergeben durchschnittliche Volumenplasmonenenergien von $E_p^{\text{Mitte}} = 22,09 \pm 0,24 \text{ eV}$ und $E_p^{\text{Grenze}} = 21,74 \pm 0,1 \text{ eV}$. Der Fehler gibt die Standardabweichung der Werte an. Die beiden Volumenplasmonenenergiwerte kommen also dadurch zustande, weil im unteren Bereich (bei 20 nm) statistisch häufiger an den Grenzflächen gemessen wird und im mittleren Bereich (bei 80 nm) häufiger Kristallitvolumen beim Messen getroffen wird.

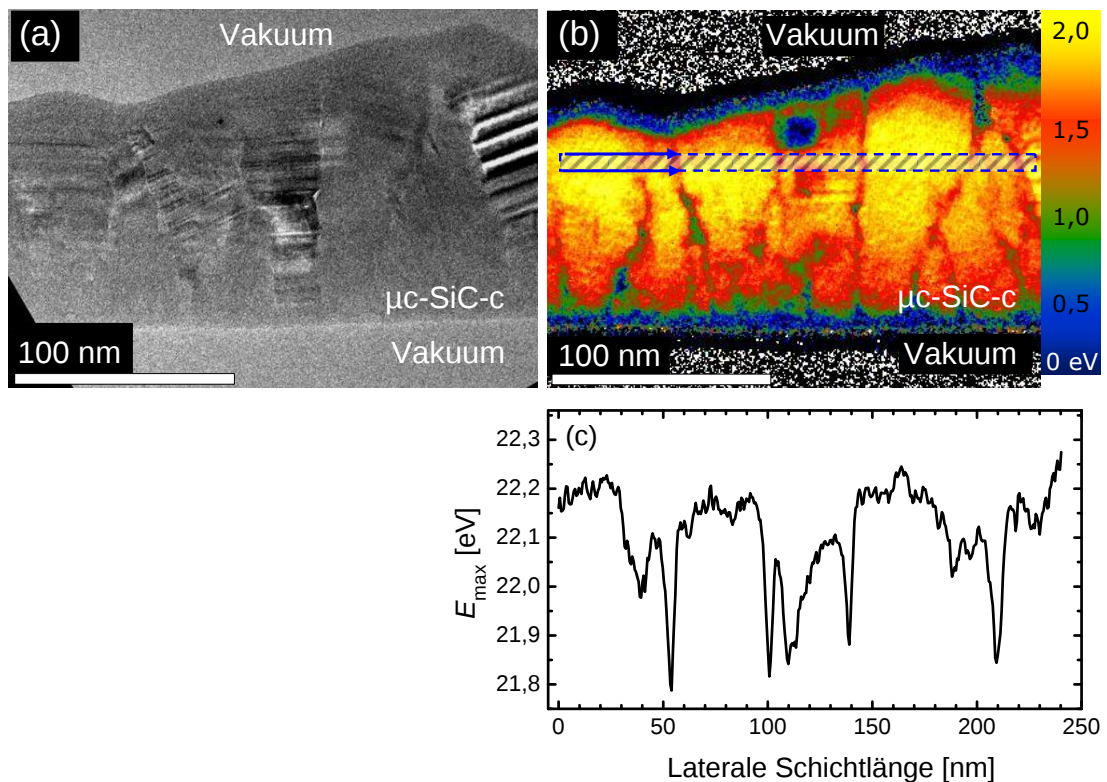


Abb. 5.13: (a) Hellfeldabbildung der untersuchten $\mu\text{c-SiC-c}$ Probenstelle. (b) orts aufgelöste und farblich kodierte Plasmonenmaxima E_{max} der Stelle aus (a). mit der relativen Farbskala. (c) Lateraler Linienprofil in der Schicht, welches die Verschiebung des E_{max} zu kleineren Energien an den Korngrenzen aufzeigt.

In der Abb. 5.13 (a), (b) sind orts aufgelöst Volumenplasmonenmaxima E_{max} und das dazugehörige Hellfeldbild dargestellt. Die relative Variation der Farbskala beträgt $\delta E = 2 \text{ eV}$. Im gezeigten Bereich der $\mu\text{c-SiC-c}$ Probe ist eine deutliche Abgrenzung der einzelnen, bis zu 40 nm breite Kristallite aufgrund von Variation des Plasmonenmaximums E_{max} zu beobachten. Dabei werden weitere Grenzflächen sichtbar, welche im Hellfeldbild keinen Kontrast haben. Im mittleren Bereich der Schicht ist das Korngrenzen-Plasmonensignal zu kleineren Werten verschoben, was durch ein Linienprofil in der Abb. 5.13 (c) wiedergegeben wird. Das Linienprofil gehört zum in Abb. 5.13 (a) markierten Bereich senkrecht zur Wachstumsrichtung. Die festgestellte Differenz der Volumenplasmonenmaxima δE zwischen Kristallit-Mitte und Kristallit-Grenzfläche beträgt hier maximal $\delta E = 0,4 \text{ eV}$.

Während in der Abb. 5.13 (b) die niedrigere Plasmonenenergie in Randbereichen der Schicht aufgrund von Probenschädigung während der Präparation entstanden ist, sind die in der Abb. 5.14 (b) beobachteten Einschlussstellen niedrigerer Energie eine Eigenschaft der Schicht. Das Plasmonenmaximum ($E_{\text{max}} \approx 19 \text{ eV}$) der mit '2' markierten Stelle liegt z.B. um $\sim 3 \text{ eV}$ niedriger als das $E_{\text{max}} \approx 22 \text{ eV}$ der mit '1' markierten Stelle im Korn. Ihre Plasmonenspektren sind in der Abb. 5.14 (c) aufgetragen, zusammen mit dem jeweiligen Gaußfit. Hier ist auch eine größere Halbwertsbreite ($E_{\text{FWHM}} = 7,2 \text{ eV}$) für '2' als für '1' ($E_{\text{FWHM}} = 5,5 \text{ eV}$) erkennbar. Aufgrund dessen wird vermutet, dass das eingeschlossene Material Siliziumkarbid amorpher Phase ist. Es sei hier betont, dass solche Einschlüsse nur in dieser Probe $\mu\text{c-SiC-c}$ beobachtet wurden und keineswegs die Regel sind. Andererseits können sie

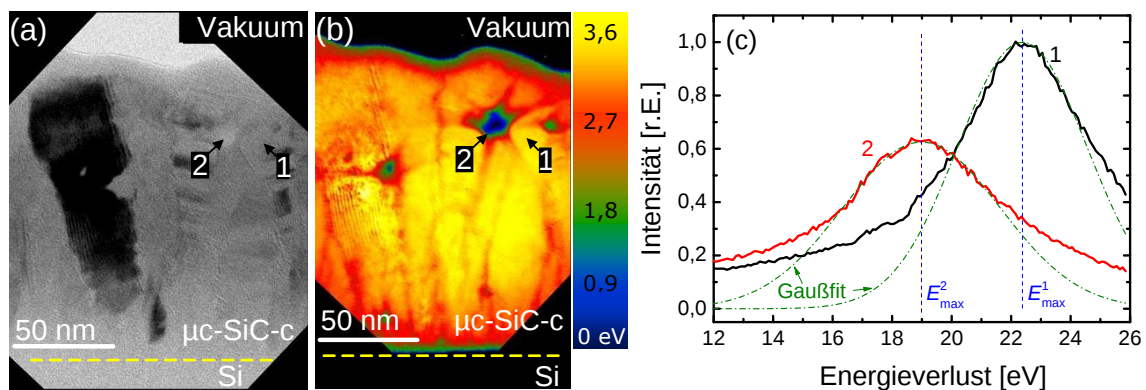


Abb. 5.14.: (a) HF-Abbildung einer Probenstelle des $\mu\text{c-SiC-c}$ mit amorphen Einschlüssen. Die Grenzfläche ist gestrichelt markiert. (b) orts aufgelöste und farblich kodierte Plasmonenmaxima E_{max} der Stelle aus (a) mit einer relativen Farbskala. Die Plasmonenmaxima der Stellen (1) und (2) sind in (c) zusammen mit jeweiligen Gaußfits aufgetragen.

anhand von Hellfeldabbildungen nicht erkannt werden, was eine systematische Untersuchung erschwert.

5.3.1.2. Variation der Volumenplasmonenenergie innerhalb einer $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht

Nach den Untersuchungen an einzelnen Kristalliten werden diese nun im Verbund untersucht und die Variation der Plasmonenenergien innerhalb einer $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht vorgestellt. Die Abb. 5.15 (a) zeigt eine HAADF Aufnahme der 150 nm breiten $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht und des Si Substrat der Probe $\mu\text{c-SiC-c}$. Die Grenzfläche verläuft horizontal, parallel zum Bildrand und ist an der Kontrastvariation klar zu erkennen. Innerhalb der Schicht sind nur geringe Kontrastvariationen zu sehen. Die horizontalen Linien unterschiedlicher Helligkeit sind auf das "Abtauschen", entstanden durch lange Aufnahmezeit von $\tau = 30$ s, zurückzuführen. Parallel zur HAADF Abbildung

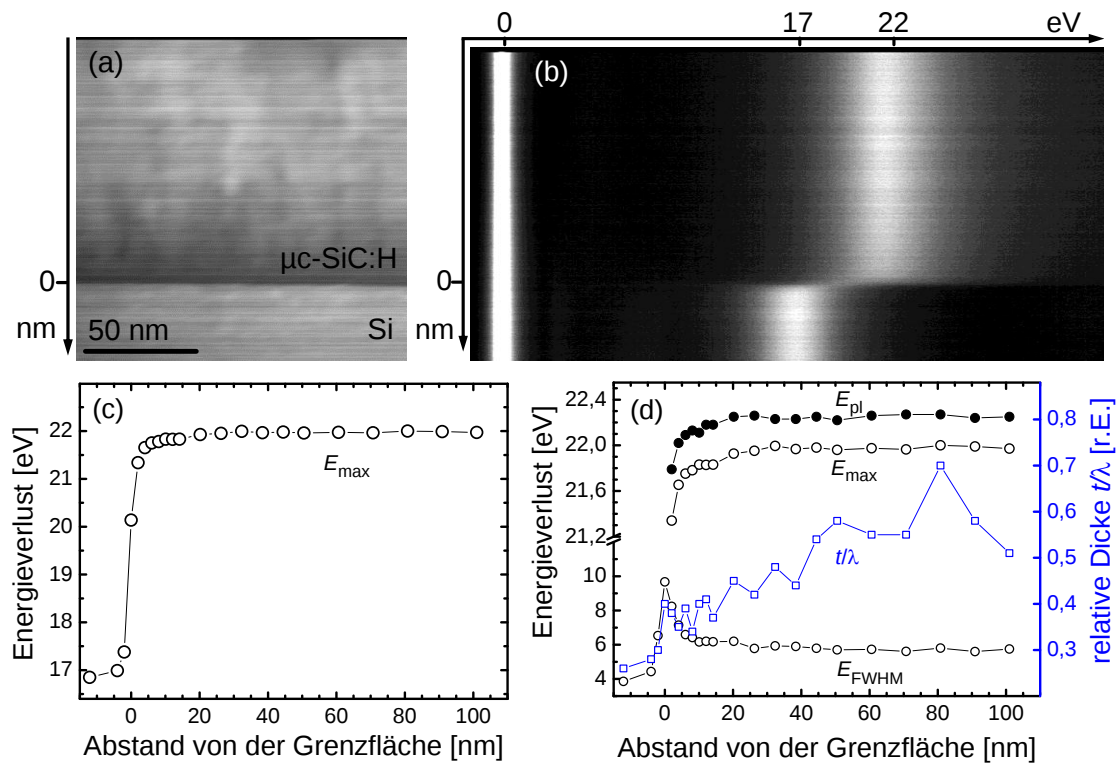


Abb. 5.15: (a) HAADF Abbildung der abgerasterten Stelle. (b) 520 gestapelte EEL Spektren zu (a) mit $ZLP = 0$ eV, $E_{\text{max}}^{\text{Si}} \approx 17$ eV und $E_{\text{max}}^{\mu\text{c}} \approx 22$ eV. (c) Volumenplasmonenmaxima E_{max} von Si und $\mu\text{c-SiC:H}$, aufgetragen über dem Ort. (d) Zusätzlich zu E_{max} aus (c) sind hier die Plasmonenenergie E_{pl} , die Halbwertsbreite E_{FWHM} sowie die relative Stelldicke über dem Ort aufgetragen.

wurden 520 Elektronenenergieverlustspektren mit $\tau = 6 \text{ s}$ / Spektrum aufgenommen, welche in Abb. 5.15 (b) als ein Spektrum-Stapel dargestellt sind. Der helle, vertikal verlaufende Streifen auf der linken Seite des Bildes ist eine Stapelung des Nullenergieverlustsignals der 520 Messungen. In der Mitte des Bildes erscheint ein heller Streifen aus Volumenplasmonenmaxima. Anhand von Positionswechsel des hellen Plasmonenmaximums kann die Lage der Grenzfläche erkannt werden. Diese wird für die Auswertung als Nullpunkt festgelegt. Es wurden 350 Spektren entlang der ersten 100 nm aufgenommen. Für die Auswertung wurden in der Nähe der Grenzfläche alle 2,02 nm 7 Spektren zusammengefasst, anschließend alle 5 bzw. 10 nm. Werden die Volumenplasmonenmaxima in Abhängigkeit vom Ort aufgetragen, so wird eine Verschiebung des Volumenplasmons deutlich. Links in der Abb. 5.15 (c) ist der Plasmonenübergang von Silizium ($E_{\text{max}}^{\text{Si}} = 16,85 \text{ eV}$) nach Siliziumkarbid ($E_{\text{max}}^{\text{SiC}} = 21,95 \text{ eV}$) dargestellt. Der steile Anstieg an der Grenzfläche zeigt, dass der Überlappungsbereich aufgrund von Delokalisierung [128] beider Plasmonenanregungen relativ gering ist. Sowohl das Si-Plasmon als auch das $\mu\text{C-SiC}$ -Plasmon klingen schon nach 4 nm ab. Das bedeutet, dass die beobachtete Plasmonenverschiebung innerhalb der ersten 30 nm in der Abb. 5.15 (d) nicht aufgrund von Delokalisierung der Si Plasmonen entsteht. Zusätzlich zum Plasmonenmaximum E_{max} sind in der Abb. 5.15 (d) die Halbwertsbreite E_{FWHM} , die relative Stelldicke t/λ und die Volumenplasmonenenergie E_p über dem Ort aufgetragen. Es wird hier, wie in den EFTEM Messungen (S.57, Abb. 3.8) keine Abhängigkeit des Volumenplasmonenmaximums von der Dicke festgestellt. Die durchschnittliche Plasmonenenergie beträgt $E_p^{\text{Mitte}} = 22,18 \pm 0,12 \text{ eV}$ und liegt damit zwischen Plasmonenenergien $E_p^{\text{6H}} = 22,13 \text{ eV}$ und $E_p^{\text{3C}} = 22,33 \text{ eV}$.

Plasmonenvariation entlang einzelner Schichten der Dotierserie

Um zu überprüfen, ob die gemessene Volumenplasmonenverschiebung ab der Grenzfläche auch in anderen $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten auftritt, wurden EFTEM Untersuchungen für die Proben der Dotierserie vor und nach dem Tempern durchgeführt. Einige repräsentative EFTEM Ergebnisse der Dotierserie sind in Abb. 5.16 (obere Reihe) zusammengestellt. In der Reihe darunter befinden sich die entsprechenden Hellfeldabbildungen. Die Farbkodierung ist für die vier Schichten identisch und zeigt eine relative Energieänderung von 0,5 eV.

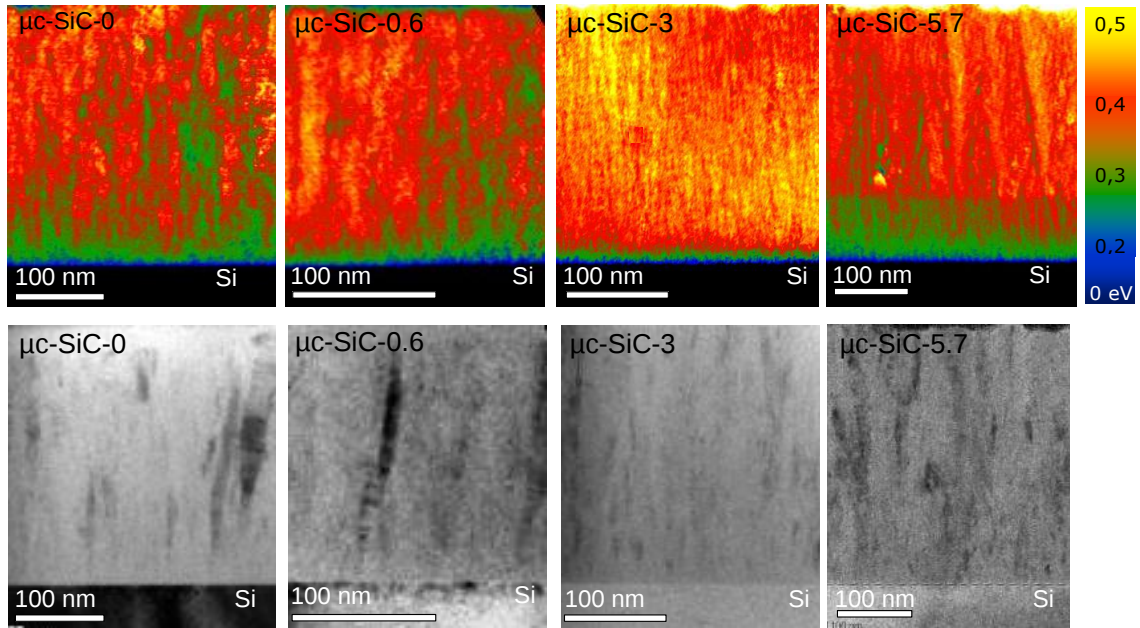


Abb. 5.16: Obere Reihe: Relative farbkodierte Änderung der orts aufgelösten Plasmonenmaxima und entsprechende Hellfeldabbildungen in der unteren Reihe von vier Proben der Dotierserie mit unterschiedlicher Al-Konzentration. Bei allen Proben wird eine ähnlich große Verschiebung der Plasmonenmaxima beobachtet.

Innerhalb jeder dargestellten Schicht kommt es zur lokalen Plasmonenenergieverschiebung, was an der Farbänderung entlang der Wachstumsrichtung zu erkennen ist. In der $\mu\text{c-SiC-5.7}$ Schicht ist ein farblich klar abgesetzter Bereich innerhalb der ersten 80 nm zu beobachten, welcher eine Eigenschaft der Schicht ist und mit erhöhter Aluminiumkonzentration c_{Al} einhergeht (S.80, Abb. 5.2). In diesem ‚grünen‘ Bereich an der Grenzfläche verläuft die Plasmonenverschiebung kontinuierlich, um $\delta E = 0,6 \text{ eV}$ von $E_{\text{max}}^{\text{grenz.}} = 20,7 \text{ eV}$ auf $E_{\text{max}}^{80\text{nm}} = 21,3 \text{ eV}$. Direkt anschließend wird ein sprunghafter

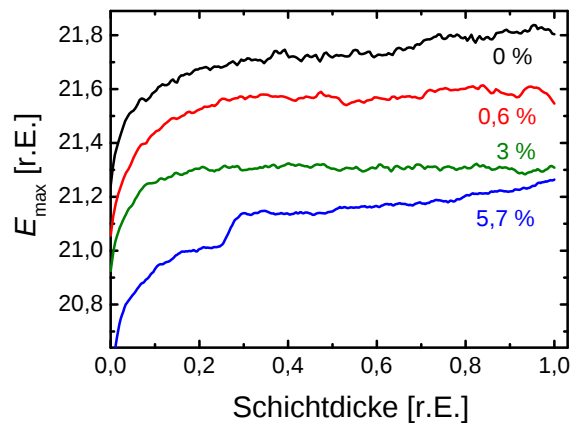


Abb. 5.17: Linienprofile der Proben $\mu\text{c-SiC-0}$, $\mu\text{c-SiC-0.6}$, $\mu\text{c-SiC-3}$, $\mu\text{c-SiC-5.7}$. Bei allen Proben kommt es eV innerhalb der ersten 30 - 40 nm zu einer Verschiebung des Volumenplasmonenmaximums um 0,3 - 0,4. Bei $\mu\text{c-SiC-5.7}$ kommt es nach 80 nm zusätzlich zu einer sprunghaften Verschiebung.

Anstieg der Werte um $\delta E = 0,1 \text{ eV}$ auf $E_{\text{max}}^{90\text{nm}} = 21,4 \text{ eV}$ beobachtet. Die kontinuierliche Plasmonenverschiebung an der Grenzfläche tritt bei allen (mit HWCVD hergestellten) $\mu\text{c-SiC:H}$ Proben auf. Typisch ist eine Differenz von $\delta E = 0,4 \text{ eV}$ innerhalb der ersten 30 nm. Anschließend bleiben die Plasmonenwerte konstant.

Für die Proben $\mu\text{c-SiC-0}$, $\mu\text{c-SiC-0.6}$, $\mu\text{c-SiC-3}$, $\mu\text{c-SiC-5.7}$ wurden Schichtdickenprofile über einen möglichst breiten Probenbereich erstellt, welche in der Abb. 5.17 zusammengestellt sind. Die Plasmonenverschiebung an der Grenzfläche für $\mu\text{c-SiC-5.7}$ ist am stärksten und auch der „Sprung“ ist hier deutlich zu sehen. Die Schwankung des Maximums im mittleren Bereich der Schicht ist für $\mu\text{c-SiC-3}$ und $\mu\text{c-SiC-5.7}$ minimal, und wächst für $\mu\text{c-SiC-0}$ und $\mu\text{c-SiC-0.6}$ um $0,05 \text{ eV}$. Die höhere Schwankung ist auf einen größeren lateralen Unterschied der Plasmonenenergien zwischen den Kornmitten und den Korngrenzen zurückzuführen und wird in Abb. 5.13 (S.95) am Beispiel einzelner Kristalliten der Probe $\mu\text{c-SiC-c}$ demonstriert.

5.3.1.3. Variation der Volumenplasmonenenergie in Al-dotierten $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die relative Verschiebung der Plasmonenenergie an einzelnen Körnern und in einzelnen Schichten gezeigt. Nun wird die Volumenplasmonenenergie in der Dotierserie bestimmt.

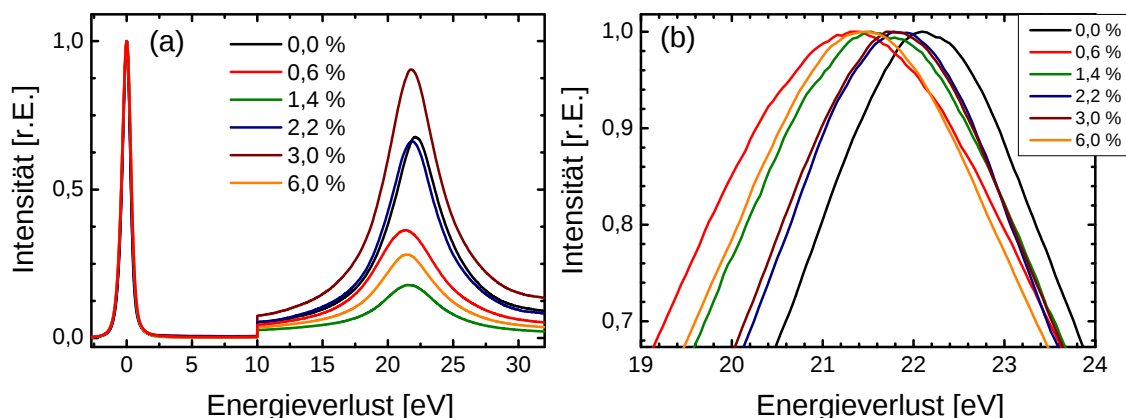


Abb. 5.18: (a) Niederenergetische Energieverlustspektren der p -dotierten $\mu\text{c-SiC:H}$ Serie, normiert auf die Höhe des ZLPs. Der Energiebereich mit Volumenplasmonen ist vergrößert. (b) in der Höhe normierte Volumenplasmonen mit unterschiedlicher Position des Maximums.

Alle untersuchten Spektren wurden unter gleichen Mikroskop- und Spektrometereinstellungen aufgenommen. Es wurde jeweils ein Bereich der Probe mit konstanter Plasmonenenergie ausgewählt, wobei der Radius r des beleuchteten Probenbereichs $50 \leq r \leq 100$ nm betrug, und die EEL Spektren demzufolge eine Mittelung über die Schicht sind. Die Abb. 5.18 (a) zeigt die niederenergetischen Energieverlustspektren der Dotierserie, welche auf das Maximum ihrer ZLP normiert wurden. Zur besseren Anschaulichkeit wurde der Energiebereich mit den Volumenplasmonen 11-fach vergrößert. Die unterschiedlichen Höhen der Plasmonen ergeben sich aufgrund von unterschiedlichen Probendicken. Die Position der Volumenplasmonenmaxima E_{max} verschiebt sich, was in Abb. 5.18 (b) gezeigt wird. Die Plasmonen sind dort auf ihre Maxima normiert. Es wird beobachtet, dass die Position der Plasmonenmaxima zwischen $21,2 \leq E_{\text{max}} \leq 22,1$ eV variiert. Werden die erhaltenen

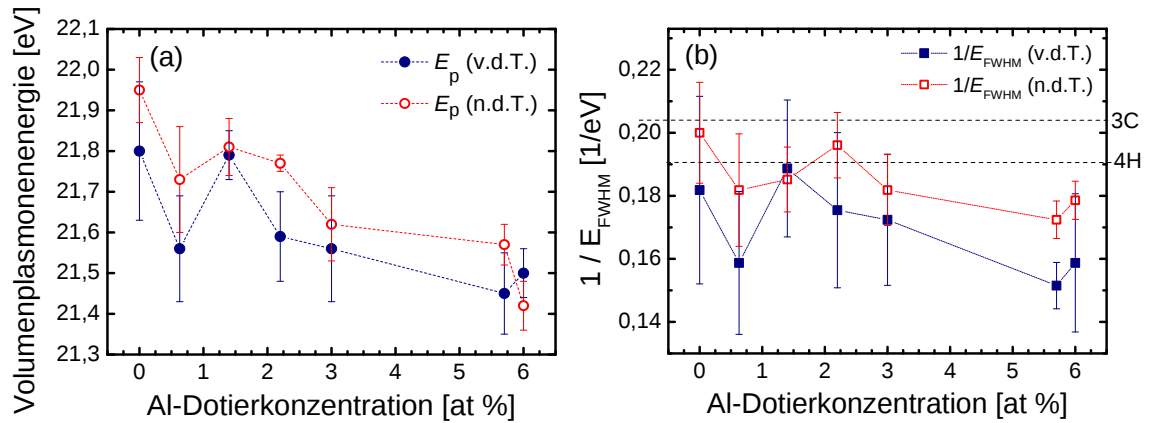


Abb. 5.19: (a) Volumenplasmonenenergie E_p in Abhängigkeit von c_{Al} vor und nach dem Tempern. (b) Entsprechende Halbwertsbreiten E_{FWHM} invers in Abhängigkeit von c_{Al} dargestellt.

Plasmonenenergien über die Al-Dotierkonzentration aufgetragen, so ergibt sich tendenziell eine lineare Verschiebung zu niedrigeren Energien, was in der Abb. 5.19 zu sehen ist.

Die dargestellten Energiewerte wurden aus 6 bis 12 Messungen an unterschiedlichen Stellen einer Probe ermittelt, der Fehlerbalken zeigt dabei die Streuung. Die Plasmonenenergie der „as-grown“ n -dotierten $\mu\text{C-SiC-0}$ liegt **vor dem Tempern** in Abb. 5.19 bei $E_p^0 = 21,80$ eV. Für $\mu\text{C-SiC-0.6}$ kommt es zu einer Verschiebung des Plasmonensignals um $\delta E_p = -0,24$ eV und für $\mu\text{C-SiC-1.4}$ ist die Plasmonenenergie mit $E_p^{1.4} = 21,79$ eV wieder fast genauso groß wie für $\mu\text{C-SiC-0}$.

Anschließend fällt die Plasmonenenergie bis auf $E_p^{5.7} = 21,45 \text{ eV}$ ab. Insgesamt ergibt sich eine maximale Energieverschiebung von $\Delta E_p^{0-5.7} = -0,35 \text{ eV}$ vor dem Tempern. Die Halbwertsbreite wird mit zunehmender c_{Al} größer und steigt von $E_{\text{FWHM}}^0 = 5,5 \text{ eV}$ auf maximal $E_{\text{FWHM}}^{5.7} = 6,6 \text{ eV}$, wobei die Schichten hochkristallin bleiben (S.86, Abschnitt 5.2.1) [29].

Die Volumenplasmonenenergien liegen **nach dem Tempern** durchschnittlich um $\delta E_p = +0,11 \text{ eV}$ oberhalb der Energiewerte vor dem Tempern. Nur für $\mu\text{c-SiC-6a}$ wird sie kleiner. Fast alle Plasmonenenergien liegen dennoch noch innerhalb der Varianz der ungetemperten Schichten, bzw. ihre Streubereiche überschneiden sich. Nur für $\mu\text{c-SiC-2.2a}$ ist die Streuung sehr gering, sodass hier der Energiewert nach dem Tempern eindeutig oberhalb des ungetemperten liegt. Die Verschiebung von E_p zur niedrigeren Energien mit steigender c_{Al} bleibt erhalten und ist nun um $0,2 \text{ eV}$ größer als vor dem Tempern: $\Delta E_p^{0a-6a} = -0,53 \text{ eV}$. Die Halbwertsbreiten verringern sich nach dem Tempern signifikant um bis zu $\delta E_{\text{FWHM}} = -0,8 \text{ eV}$. Mit c_{Al} erhöhen sie sich von $E_{\text{FWHM}}^{0a} = 5,0 \text{ eV}$ auf maximal $E_{\text{FWHM}}^{5.7a} = 5,8 \text{ eV}$ und zeigen damit eine Annäherung an die FWHM der kristallinen Referenzproben. Die gemessenen Volumenplasmonenmaxima E_{max} , die Halbwertsbreiten E_{FWHM} und die Plasmonenenergien E_p aus der Abb. 5.19 (b) sind zur Übersicht in der Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Volumenplasmonenenergien, Volumenplasmonenmaxima und Halbwertsbreiten der Al Dotierserie vor und nach der Temperaturbehandlung (30 min bei 450°C).

Vor dem Tempern				Nach dem Tempern			
Name	E_{max} [eV]	E_p [eV]	ΔE_{FWHM} [eV]	Name	E_{max} [eV]	E_p [eV]	ΔE_{FWHM} [eV]
$\mu\text{c-SiC-0}$	$21,70 \pm 0,17$	$21,80 \pm 0,25$	$5,5 \pm 0,9$	$\mu\text{c-SiC-0a}$	$21,85 \pm 0,11$	$21,95 \pm 0,08$	$5,0 \pm 0,4$
$\mu\text{c-SiC-0.6}$	$21,36 \pm 0,38$	$21,56 \pm 0,34$	$6,3 \pm 0,9$	$\mu\text{c-SiC-0.6a}$	$21,60 \pm 0,18$	$21,73 \pm 0,14$	$5,5 \pm 0,4$
$\mu\text{c-SiC-1.4}$	$21,67 \pm 0,38$	$21,79 \pm 0,05$	$5,3 \pm 0,6$	$\mu\text{c-SiC-1.4a}$	$21,69 \pm 0,12$	$21,81 \pm 0,10$	$5,4 \pm 0,3$
$\mu\text{c-SiC-2.2}$	$21,47 \pm 0,16$	$21,59 \pm 0,13$	$5,7 \pm 0,8$	$\mu\text{c-SiC-2.2a}$	$21,65 \pm 0,09$	$21,77 \pm 0,05$	$5,1 \pm 0,3$
$\mu\text{c-SiC-3}$	$21,44 \pm 0,17$	$21,56 \pm 0,16$	$5,8 \pm 0,7$	$\mu\text{c-SiC-3a}$	$21,49 \pm 0,18$	$21,62 \pm 0,15$	$5,5 \pm 0,3$
$\mu\text{c-SiC-5.7}$	$21,32 \pm 0,10$	$21,45 \pm 0,10$	$6,6 \pm 0,3$	$\mu\text{c-SiC-5.7a}$	$21,43 \pm 0,09$	$21,57 \pm 0,08$	$5,8 \pm 0,2$
$\mu\text{c-SiC-6}$	$21,34 \pm 0,19$	$21,50 \pm 0,12$	$6,3 \pm 0,9$	$\mu\text{c-SiC-6a}$	$21,30 \pm 0,05$	$21,42 \pm 0,07$	$5,6 \pm 0,2$

Zusammenfassung Volumenplasmonen in $\mu\text{c-SiC:H}$

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse des Abschnittes 5.3.1 zusammengefasst.

- Die Plasmonenenergien der c-SiC liegen bei $E_p \approx 22,3$ eV.
- An den Grenzflächen eines Kristalliten wird eine relative Verschiebung der Plasmonenenergie um $\delta E_{\text{max}} = 0,4$ eV beobachtet.
- Bei allen untersuchten $\mu\text{c-SiC:H}$ wurde eine relative Verschiebung der Plasmonenenergie $\delta E = 0,4$ eV entlang der ersten 30 nm festgestellt. Die Verschiebung ist dickenunabhängig.
- Innerhalb der Dotierserie wird die absolute Plasmonenenergie um $\Delta E_p^{0-5.7} = -0,35$ eV vor dem Tempern und um $\Delta E_p^{0a-6a} = -0,53$ eV nach dem Tempern kleiner.

5.3.2. Kantenverlustspektroskopie an $\mu\text{c-SiC:H}$

Die Materialeigenschaften wie zum Beispiel die Elementkonzentrationen wurden in $\mu\text{c-SiC:H}$ makroskopisch bestimmt (S.79). Daraus kann jedoch keine sichere Aussage erfolgen, ob die Elemente sich auch gleichmäßig in der Schicht verteilen. Denn die Schichten weisen, mikroskopisch gesehen, eine hochkomplexe und inhomogene Struktur mit hohen Defektdichten, Korngrenzen und Hohlräumen auf, was auf den ersten Blick gegen eine homogene Verteilung von z.B. Aluminium spricht. Die in diesem Abschnitt vorgestellten EELS-Untersuchungen an elementspezifischen Ionisationskanten geben u.a. Aufschluss zur lokalen Elementverteilung und zur mikroskopischen, chemischen Zusammensetzung. Dabei werden zuerst die Ergebnisse zur Dotierserie vorgestellt, danach die Elementverteilung innerhalb einer Schicht besprochen und anschließend untersucht, ob sich auch an kleinen Strukturvariationen wie Korn und Korngrenze chemische und elektronische Unterschiede ergeben.

Die Ionisationskanten in der Dotierserie

In der Abb. 5.20 sind Si-L_{2,3}, C-K und in Abb. 5.21 Al-L_{2,3} Kanten der Proben $\mu\text{c-SiC-0.6}$, $\mu\text{c-SiC-2.2}$, $\mu\text{c-SiC-3}$ und $\mu\text{c-SiC-6}$ dargestellt. Zum Vergleich sind die

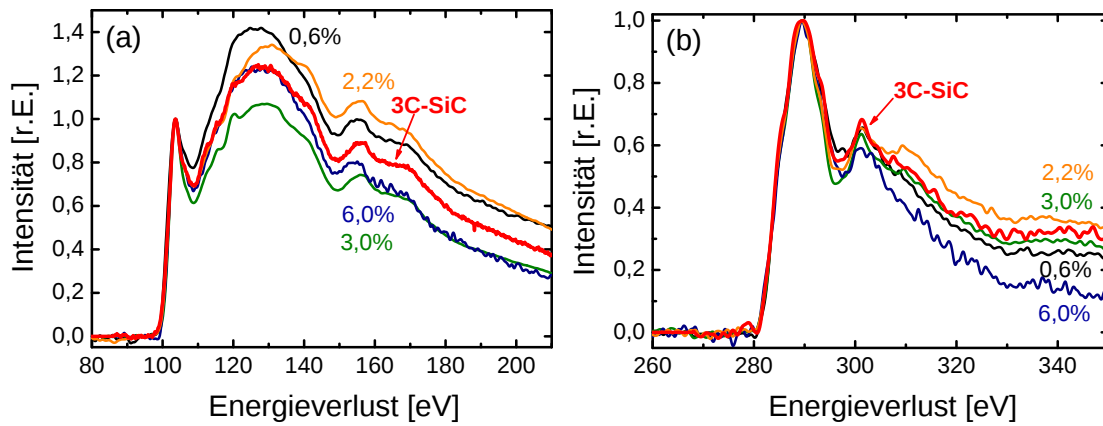


Abb. 5.20: (a) Si-L_{2,3} Ionisationskanten der $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten unterschiedlicher c_{Al} im Vergleich mit Si-L_{2,3} Kante des 3C-SiC. (b) C-K Ionisationskanten der $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten unterschiedlicher c_{Al} im Vergleich mit der C-K Kante des 3C-SiC.

entsprechenden Kanten des 3C-SiC mit eingezeichnet. Alle Spektren wurden hinsichtlich Untergrundsignal und Mehrfachstreuung korrigiert und für eine bessere Übersicht auf die Position und das Maximum des ersten Si-L_{2,3} bzw. C-K Signals normiert.

Die Si-L_{2,3} Kanten der $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten zeigen in der Abb. 5.20 (a), einen dem 3C-SiC ähnlichen Verlauf. Charakteristische Strukturen wie das erste schmale Maximum bei $E_{\text{max1}} = 102 \text{ eV}$, lokale Minima bei 108 und 150 eV, die Schulter bei 135 eV sind in allen Spektren deutlich ausgeprägt. Die Unterschiede ergeben sich vor allem in relativen Intensitäten des breiten Signals E_{max2} zwischen 110 eV und 140 eV. Auffallend hoch und mit weniger Feinstruktur ist E_{max2} für $\mu\text{C-SiC-0.6}$. Die restlichen Spektren und auch 3C-SiC weisen dagegen eine Feinstruktur mit Nebenmaxima bei 111 eV, 115 eV und 121 eV auf. Die relative Intensitätsänderung zwischen E_{max1} und E_{max2} korreliert jedoch nicht mit der Aluminiumkonzentration c_{Al} .

Bei C-K Kanten wird in der Abb. 5.20 (b) für $\mu\text{C-SiC:H}$ Proben auch ein ähnlicher Spektralverlauf wie für 3C-SiC beobachtet. Während sich zwischen 280 eV und 294 eV kaum Unterschiede ergeben, fallen die Intensitäten der einzelnen Spektren ab 300 eV unterschiedlich ab. Bei 308 eV weist die $\mu\text{C-SiC-2.2}$ ein Minimum und anschließend bei 310 eV ein lokales Maximum auf. Diese sind für 3C-SiC und $\mu\text{C-SiC-3.0}$ nur in Andeutung sichtbar und verschwinden ganz für $\mu\text{C-SiC-0.6}$ und $\mu\text{C-SiC-6.0}$.

In den Proben mit $c_{\text{Al}} \geq 2 \%$ lässt sich Aluminium direkt anhand der Aluminium L_{2,3} Kante nachweisen. Ihr Ansatz befindet sich nach [61] bei 73 eV. In der Abb. 5.21 (a) sind die Al-L_{2,3} Kanten von $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten zusammen mit den Referenzspektren von Al (schwarz) und Al₂O₃ (rot) in den Graphen eingezeichnet. Die

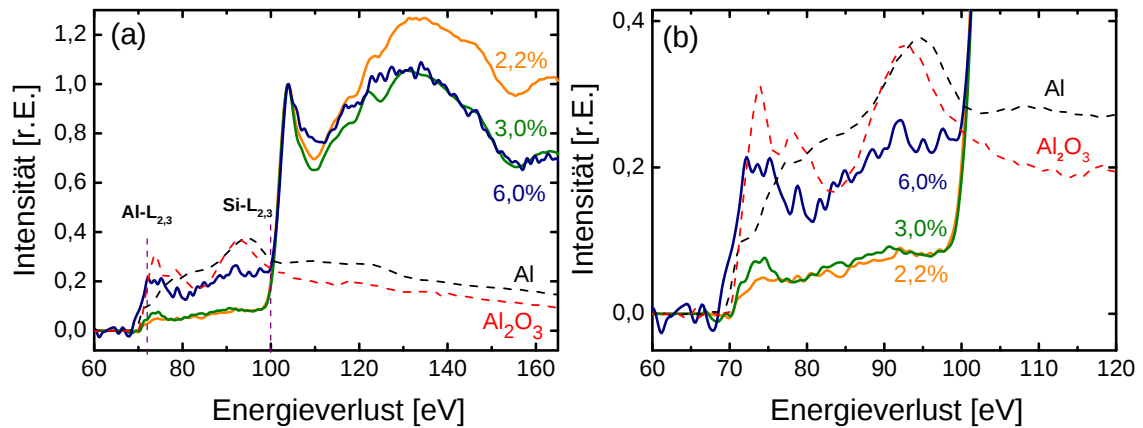


Abb. 5.21: Al- $L_{2,3}$ und Si- $L_{2,3}$ Ionisationskanten für Schichten mit $c_{\text{Al}} = 6,0\%$, $3,0\%$, $2,2\%$ und Al- $L_{2,3}$ Ionisationskanten von Al und Al_2O_3 als Referenz. (b) Vergrößerter Ausschnitt mit Al- $L_{2,3}$ Ionisationskanten aus (a).

Abb. 5.21 (b) zeigt einen Ausschnitt aus Abb. 5.20 (a). Die Al- $L_{2,3}$ Spektren von $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten zeigen bei 74 eV direkt nach dem Kantenansatz ein breites Maximum, ähnlich wie im Al_2O_3 Spektrum. Auch ein nachfolgendes Minimum bei ca. 80 eV ist im Al_2O_3 Spektrum bei etwas höheren Energien (~ 85 eV) wiederzufinden. Die Referenz Al-Kante hat innerhalb der ersten 15 eV einen deutlich anderen Verlauf mit einer niedrigeren Schulter am Ansatz. Für Al und Al_2O_3 wird bei 94 eV bzw. bei 92 eV ein dominantes Maximum beobachtet. Bei $\mu\text{c-SiC:H}$ variiert seine Position zwischen 90 und 92 eV.

Bestimmung der Si / C Konzentrationen innerhalb der Dotierserie

Zur Bestimmung der Konzentrationen von Si und C wurden die Si- $L_{2,3}$ und C-K Kanten benutzt. Dabei wurde von jeder Ionisationskante ein Integral gebildet und ins Verhältnis gesetzt (S.38, Abschnitt 2.5.4). Als Bezugspunkt des Integrationsbereiches wurde die Mitte des Anstiegs des Vorsignals genommen. Der Integrationsbereich beträgt für die Si- $L_{2,3}$ Kante 5 eV. Für die C-K Kante beträgt der Integrationsbereich 10 eV. Als Grundlage für die Größe des Integrationsbereiches wurden die Kantenverlustspektren der Referenzproben 3C-SiC, 4H-SiC und 6H-SiC miteinander verglichen und der Bereich mit ähnlichem Kantenverlauf als Integrationsbereich festgelegt.

In der Abb. 5.22 ist das Ergebnis der Analyse der Kantenverhältnisse nach Gleichung (2.24) in der Dotierserie in Abhängigkeit von der c_{Al} dargestellt. Die einzelnen Si : C Verhältnisse sind Mittelwerte aus maximal sechs Kantenverlustmessungen. Der Fehlerbalken setzt sich zusammen aus dem Ablesefehler und der Streuung der

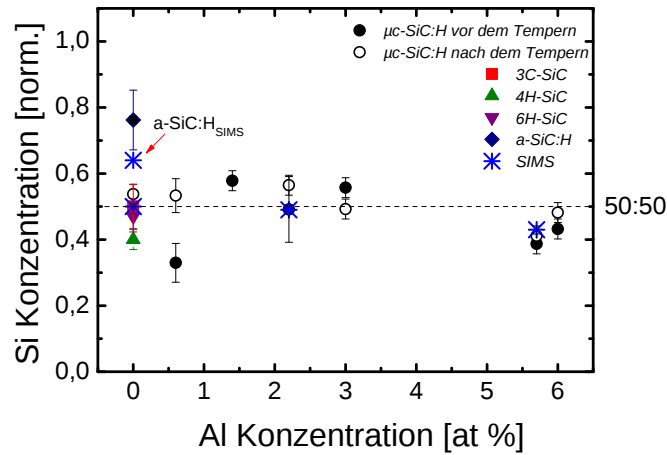


Abb. 5.22: Verhältnis der Si- $L_{2,3}$ und C-Kanten für die Referenzproben und die Dotierserie vor und nach dem Tempern und zum Vergleich das Verhältnis der Si^{28+} und C Isotopen aus den SIMS Messungen. Die Verhältnisse sind auf das Si / C - Verhältnis der kubischen Referenzprobe normiert.

Werte. Bei $c_{\text{Al}} = 0 \%$ sind auch die Si : C Verhältnisse der Referenzproben aufgetragen. Alle Werte wurden auf das Si : C Verhältnis von 3C-SiC normiert, bei dem die stöchiometrische Zusammensetzung vorausgesetzt wird. Es wird erwartet, dass auch Ein- oder sehr große Polykristalle ohne Ausscheidungen bzw. mit geringem Anteil an Grenzflächen wie 6H-SiC und 4H-SiC ein 50:50 Verhältnis aufweisen. Jedoch ergeben die EELS Messungen Si Konzentrationen $c_{\text{Si}} = 47 \%$ für 6H-SiC und $c_{\text{Si}} = 40 \%$ für 4H-SiC. Die große Abweichung hat vermutlich zwei Ursachen: Vor allem während der STEM Experimente kommt es zu Akkumulation von a-C an der Oberfläche der beleuchteten Probenstelle. Dies führt zu einer Veränderung der C-Kante und auch zur höheren Signalintensität, sodass mehr C relativ zu Si gemessen wird. Zum anderen könnte die Abweichung von einem systematischen Messfehler kommen. Weil die Gitterstruktur von 4H- und 6H-SiC im Gegensatz zum 3C-SiC anisotrop ist, führen unterschiedliche Kristallorientierungen in Bezug zur Strahlrichtung zur Intensitätsvariation in den Ionisationskanten. Die Ergebnisse hier demonstrieren ihre Empfindlichkeit von den experimentellen Einstellungen am TEM [95]. Für die $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten wird das nicht erwartet, weil in ihnen die isotrope 3C-SiC Phase dominiert.

In der amorphen Probe wurde $c_{\text{Si}} = 76 \pm 1,1 \%$ Silizium gemessen, und mit SIMS hingegen wurde $c_{\text{Si}} = 64 \pm 0,2 \%$ gemessen (Tabelle 5.5). Für die Dotierserie wird in der Abb. 5.22 beobachtet, dass die Werte für c_{Si} , unabhängig davon ob temperaturbehandelt oder nicht, zwischen $c_{\text{Si}} = 57 \%$ und 37% liegt, wobei für $c_{\text{Al}} = 5,7 \%$, die $c_{\text{Si}} = 37,1 \%$ am geringsten ist. Dies wird von den SIMS Ergebnissen gut bestätigt (Abb. 5.22, Tabelle 5.5). Andererseits liegen die Si Konzentrationen c_{Si} für die Probe

$\mu\text{c-SiC-0.6}$ weit auseinander: $c_{\text{Si}} = 33 \%$ und 53% . Die Ursachen für diesen großen Unterschied sind unklar. Für die Klärung sind weitere statistische Messungen notwendig.

Tabelle 5.5: Übersicht über die Elementkonzentrationen von Si, C, Al. Ermittelt mit EELS (Durchschnittlicher Wert) und SIMS für kristallines SiC, a-SiC und $\mu\text{c-SiC:H}$.

Probe	Elementkonzentrationen (EELS) Si:C:Al	Elementkonzentrationen (SIMS) Si:C:Al
c-SiC	50 : 50 : 0 (3C-SiC), 40 : 60 : 0 (4H-SiC), 47 : 53 : 0 (6H-SiC)	50 : 50 : 0
a-SiC	76 : 24 : 0	64 : 36 : 0
$\mu\text{c-SiC-0}$	50 : 50 : 0	50 : 50 : 0
$\mu\text{c-SiC-0.6}$	42,8 : 56,6 : 0,6	49,7 : 49,7 : 0,6
$\mu\text{c-SiC-1.4}$	57,1 : 41,5 : 1,4	49,3 : 49,3 : 1,4
$\mu\text{c-SiC-2.2}$	51 : 47 : 2	49 : 49 : 2
$\mu\text{c-SiC-3.0}$	51 : 46 : 3	48,5 : 48,5 : 3
$\mu\text{c-SiC-5.7}$	37,1 : 57,2 : 5,7	43,2 : 51,1 : 5,7
$\mu\text{c-SiC-6.0}$	43 : 51 : 6	42 : 52 : 6

Bestimmung der relativen Si, C und Al Konzentrationen innerhalb einer Schicht

Um zu messen, wie sich die relative Konzentration einzelner Elemente entlang eines Kristallits sich ändert, wurde das Verhältnis der Si- $L_{2,3}$, C-K und Al- $L_{2,3}$ Kanten für die $\mu\text{c-SiC-c}$ ($c_{\text{Al}} \leq 3 \%$) entlang der Wachstumsrichtung bestimmt. Die Kantenverlustmessungen wurden mit 300 kV Elektronenbeschleunigung im Rastermodus in einem Bereich mit $5 \times 5 \text{ nm}^2$ durchgeführt. Der Konvergenzwinkel betrug dabei 25 mrad, der Sammlungswinkel 15,8 mrad, die Energieauflösung war 0,6 eV und die Kameradispersion 0,2 eV / Pixel. Parallel zu EELS Messungen wurden HAADF Abbildungen von der untersuchten Stelle aufgenommen, sodass die Spektren der lateralen Position zugeordnet werden konnten. In der Abb. 5.23 (a) ist eine HAADF Übersicht mit dem untersuchten Korn dargestellt. In der auf Quarz (Qz) deponierten

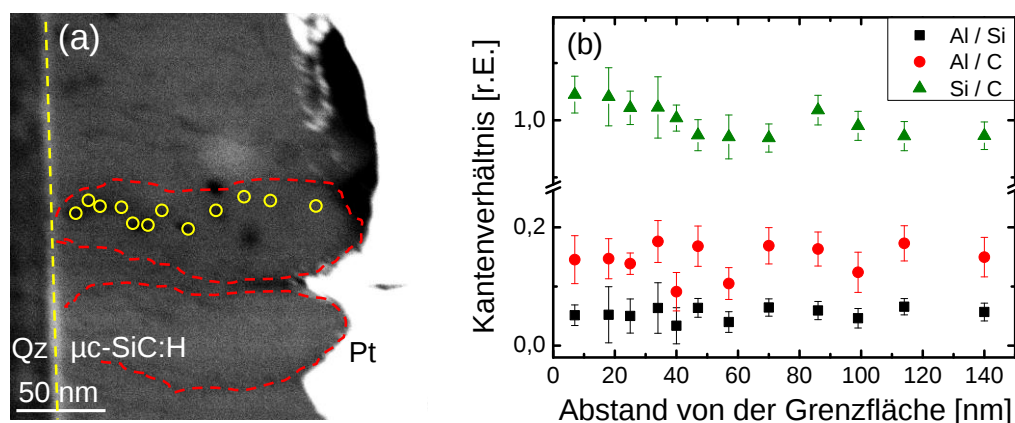


Abb. 5.23 : (a) HAADF Abbildung der $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht mit markierten Messpunkten entlang der Schicht. Die Grenzfläche zum Quarzsubstrat ist gestrichelt markiert. (b) Relative Kantenintensität von Al, Si und C jeweils im Verhältnis zueinander und in Abhängigkeit vom Grenzflächenabstand.

150 nm langen $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht sind durch Kontrastvariationen die typischen kolumnaren Kristallite angedeutet, welche hier im Bild die Wachstumsrichtung von links nach rechts haben und von Platin (Pt) abgeschlossen werden. Die einzelnen Messbereiche entlang eines Kristallits sind gelb markiert und die Kristallitumrisse rot. Die an diesen Stellen gemessenen Si- $L_{2,3}$, C-K und Al- $L_{2,3}$ Spektren wurden aufintegriert und ins Verhältnis zueinander gesetzt. Für die Kalibration wurde ein gemitteltes Si:C Verhältnis von 50 : 50 angenommen. Die relativen Konzentrationsverhältnisse wurden in Abhängigkeit vom Abstand zum Substrat entlang des Kristallits aufgetragen (Abb. 5.23 (b)). Sie zeigen für alle Elementkonzentrationen einen im Rahmen des Messfehlers weitgehend konstanten Verlauf entlang der Schicht.

Elementverteilung an der Korngrenze und im Kornvolumen

Noch weiter ins Detail gehend, wurde für mehrere Stellen der $\mu\text{c-SiC-6}$ ein relatives Konzentrationsverhältnis der Elemente im Kristallitvolumen und an der Kristallitgrenze bestimmt. In der Abb. 5.24 sind die Ergebnisse für fünf Stellen, angeordnet nach ansteigender Stellendicke, zusammengefasst. Wiederum wurden die Verhältnisse jeweils auf das Si:C Verhältnis normiert. Der Fehler beträgt maximal 2 %. Es zeigt sich, dass für die Messungen 2 und 5 etwas mehr Al im Volumen als an der Grenze gemessen wird – sowohl im Al:Si als auch im Al:C Verhältnissen. Für die Messungen 1, 3 und 5 wird dagegen mehr Al an der Kristallitgrenze gemessen. Ausgehend davon und unter Berücksichtigung des relativ geringen Unterschiedes zwischen den Messwerten an der Grenze und im Volumen, wird darauf geschlossen, dass das Aluminium gleichmäßig im Kristallit verteilt ist.

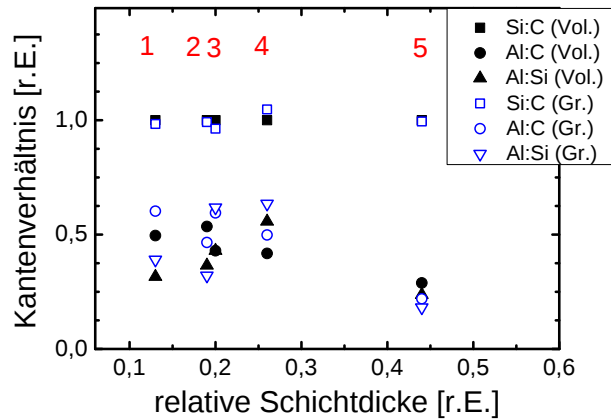


Abb. 5.24: Relative Verhältnisse der einzelnen Elementkonzentrationen von Al, Si und C zueinander. Aufgenommen im Kristallitvolumen und an der Grenzfläche des jeweiligen Kristallits.

C-K Kantenanalyse an der Korngrenze und im Kornvolumen

Aus der Form der C-K Verlustkante können Aussagen zur elektronischen Umgebung der C-Atome gemacht werden (S.38ff, Abschnitt 2.5.4.). Um zu bestimmen, inwiefern sich graphitähnliche C-C Verbindungen ausbilden, oder ob Amorphisierung bzw. höhere Unordnung vorliegt, wurde die Formänderung der C-K Kante im Kristallit untersucht.

Die Abb. 5.25 (a) zeigt einen Kristallitbereich aus $\mu\text{c-SiC-c}$ mit einer Grenzfläche, welche parallel zum unteren Bildrand verläuft und dunkel erscheint. Zu markierten Kristallitbereichen (1, 3) sowie der Grenzfläche (2) sind in Abb. 5.25 (b) entsprechende EEL Spektren der C-K Kante dargestellt. Es wird beobachtet, dass das dominante Maximum für das Kristallitvolumen bei $E_{\text{max}1} = 291,5 \text{ eV}$ und für die

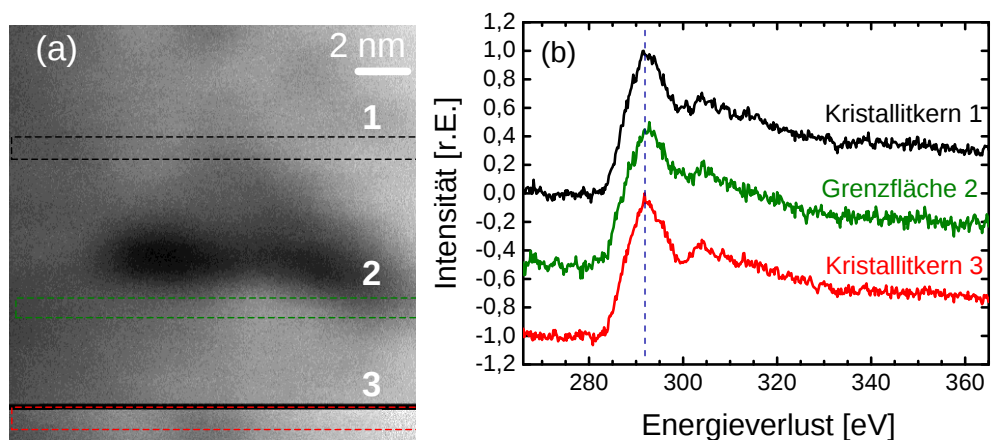


Abb. 5.25: (a) HAADF Abbildung eines $\mu\text{c-SiC:H}$ Kristallits mit einer Grenzfläche, welche parallel zum unteren Bildrand ausgerichtet ist.. Zu den markierten Bereichen aus dem Kristallitvolumen und der Grenzfläche sind entsprechende in (b) dargestellten C-K Ionisationskanten zuzuordnen.

Grenzfläche um 1 eV höher bei $E_{\text{max}1} = 292,5$ eV liegen. Das zweite lokale Maximum liegt für alle bei $E_{\text{max}2} = 304$ eV und das dritte Maximum, das im kristallinen Fall bei $E_{\text{max}3}^{6\text{H}} = 310$ eV ist, fehlt hier (S.39, Abb. 2.13). Bei $E = 300$ eV zeigen sich leichte Unterschiede im Spektrumsverlauf: Für Bereiche 1 und 2 wird dort eine Intensitätserhöhung gemessen, welche durch ein Zusatzsignal bei 299,8 eV bzw. Signalverbreiterung verursacht wird.

Die C-K Spektren zeigen kein Zusatzsignal bei 285 eV, welche auf Ausbildung von graphitartigen C-C Bindungen hindeuten würde. Das bedeutet, dass in der Schicht keine signifikanten Anteile von graphitartigen C-C Bindungen vorkommen, was wiederum bedeutet, dass die Leitfähigkeitseigenschaften in Kristalliten nicht durch eine Graphitstruktur beeinflusst werden. Anzumerken ist, dass innerhalb aller untersuchten Proben (Dotierserie, Referenzproben) häufig eine schwach ausgeprägte Schulter bei 285 eV beobachtet wurde. Weil sie auch in der einkristallinen Referenzprobe 6H-SiC vorkommt, wo es keine graphitartigen Bindungen geben kann, wird vermutet, dass diese durch amorphe Oberflächenschichten und durch experimentell bedingte Kohlenstoffverunreinigung verursacht wird. Diese Schlussfolgerungen treffen auf alle untersuchten Proben, auch nach dem Tempern, zu.

Zusammenfassung Kantenverlustspektroskopie an $\mu\text{c-SiC:H}$

Insgesamt zeigen sowohl die Si-L_{2,3} als auch C-K Kanten für $\mu\text{c-SiC:H}$ aus der Dotierserie eine große Ähnlichkeit mit dem Kantenverlauf des 3C-SiC. Unterschiede ergeben sich für die $\mu\text{c-SiC-0.6}$ in den relativen Intensitäten des ELNES-Bereiches in Si-L_{2,3}. Die Elementkonzentrationen von Si und C bleiben für $c_{\text{Al}} \leq 3\%$ im Gleichgewicht. Für $c_{\text{Al}} \geq 3\%$ ergibt sich ein Verhältnis von $\approx 42 : 52 : 6$ (Si : C : Al). Die relativen Elementkonzentrationen innerhalb einer $\mu\text{c-SiC:H}$ Schicht bleiben entlang der Schicht konstant. Ähnliches wird beim Vergleich der relativen Elementkonzentrationen im Kristalliten und an seiner Grenze beobachtet: die Elementverteilung bleibt konstant.

6. Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neu entwickeltes Materialsystem, Aluminium dotiertes mikrokristallines Siliziumkarbid mit EELS in Kombination mit TEM / STEM untersucht. Den Anstoß dazu gaben die widersprüchlichen makroskopischen Charakterisierungsergebnisse, wobei an ('schlechteren') Schichten mit anscheinend abnehmendem kristallinen Volumen verbesserte elektronische Eigenschaften gemessen wurden, was im Gegensatz zum bisher angenommenen Materialverhalten steht. Deshalb bestand hier die Aufgabe darin, Änderungen der strukturellen und elektronischen Eigenschaften räumlich aufgelöst auf einer Mikro- bzw. Nanoskala zu finden. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung des Einflusses der Al-Konzentration auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften. Im Folgenden werden die Ergebnisse dazu zusammenfassend vorgestellt, diskutiert und daraus Schlussfolgerungen gezogen.

Einen direkten Zugang zu lokalen elektro-optischen Eigenschaften bietet der niederenergetische Bereich des EEL Spektrums, aus welchem sich mittels Kramers-Kronig Beziehung die dielektrische Funktion $\epsilon(E)$ ableiten lässt. In dieser Arbeit konnte $\epsilon(E)$ für $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten erfolgreich extrahiert werden, wobei die ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse auf der Seite 72, im Abschnitt 4.3 zu finden ist. Der qualitative Verlauf der dielektrischen Funktion $\epsilon(E)$ wird dabei im Vergleich zur optischen Referenz gut wiedergegeben. Allerdings sind die gewonnenen Ergebnisse nicht differenziert genug, um z.B. daraus eine mögliche lokale SiC-Phasenunterscheidung abzulesen. Um strukturelle und elektronische Informationen aus diesem Bereich (0 eV – 12 eV) zu erhalten, ist vor allem eine akkuratere Subtraktion des Nullenergieverlustsignals sowie eine möglichst genaue Kenntnis der Proben(stelle) (z.B. die Probendicke) notwendig.

Die Änderung der SiC Volumenplasmonen, welche bei $E \approx 22$ eV liegen und ebenfalls zur dielektrischen Funktion gehören, kann hingegen sehr genau bestimmt werden. Abhängig von der Mikrostruktur wurden die Volumenplasmonenänderungen und zusätzlich die hochenergetischen Ionisationskanten für mehrere p -dotierte $\mu\text{c-SiC:H}$ Proben orts aufgelöst untersucht. Die verwendeten Proben gehören zur einer Al-Dotierserie mit Aluminiumkonzentrationen zwischen $0 \% \leq c_{\text{Al}} \leq 6 \%$ und wurden mit

der HWCVD Methode bei Temperaturen um 300 °C abgeschieden [28]. Bei diesen niedrigen Temperaturen läuft die Deposition nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht ab, wobei über die chemischen Prozesse während der Abscheidung wenig bekannt ist [51]. Dabei kommt es auch zur Verunreinigungen durch Stickstoff N_2 und Sauerstoff O_2 , welche stets in geringen Mengen in der Depositionsanlage vorhanden und wahrscheinlich für die ‘natürliche’ n -Typ Leitfähigkeit der (as-grown) μc -SiC:H Schichten verantwortlich sind [4].

In der Abb. 6.1 ist die makroskopisch bestimmte Dunkelleitfähigkeit σ_D (S.81) in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration c_{Al} vor und nach einer Temperaturbehandlung (hier: Ausheizen der Proben bei 450 °C, 30 min. lang) dargestellt. Zum Vergleich ist auch σ_D der undotierten ‚Ausgangsprobe‘ in der Abb. 6.1 mitabgebildet, welche bei $c_{Al} = 0$ % liegt und n -leitend ist. Durch die Zugabe von Aluminium wird der n -Charakter zunächst kompensiert, was sich durch sehr niedrige Dunkelleitfähigkeiten bei $c_{Al} \leq 1,4$ % äußert. Die Proben ab $c_{Al} > 1,4$ % haben eine p -Typ Leitfähigkeit [28] und zeigen nach der Temperaturbehandlung (Tempern) eine um bis zu drei Größenordnungen höhere Dunkelleitfähigkeit, wofür eine Aktivierung von Aluminiumatomen als Ursache vermutet wird [28]. Gleichzeitig wird bei makroskopischen Strukturcharakterisierungen mit Raman- und Infrarotspektroskopie jeweils eine Signalverbreiterung beobachtet, wofür mehrere Ursachen wie SiC Phasenvariation, Korngröße oder Gitterdehnung in Frage kommen, und keine eindeutigen Aussagen möglich sind [28].

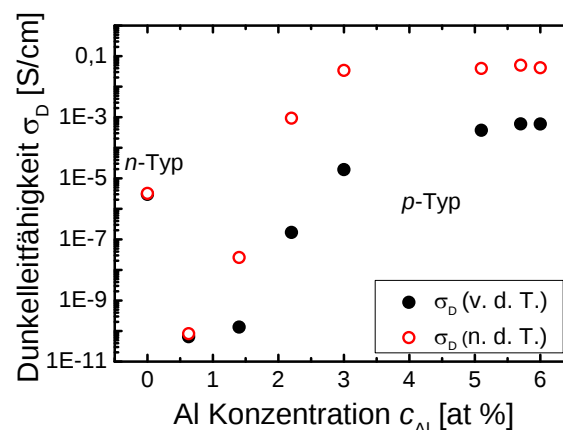


Abb. 6.1: Makroskopisch gemessene Dunkelleitfähigkeit in der Dotierserie vor und nach der Temperaturbehandlung aus [28].

6.1. Mikrostruktur

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten zeigten die typischen Merkmale von $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten, welche bereits in der Literatur dokumentiert sind [2,26] und sich mit zunehmender c_{Al} nur wenig ändern. Bei allen Schichten, welche hauptsächlich aus 3C-SiC Phase bestehen, wird ein säulenartiges Kornwachstum, mit einer hohen Dichte an Zwillingslamellen und Hohlräumen zwischen den Grenzflächen beobachtet. Es besteht eine präferentielle Orientierung in Wachstumsrichtung, welche ab $c_{\text{Al}} \approx 6\%$ einer randomisierten weicht. Die Korngröße sinkt mit zunehmender c_{Al} , sodass mehr Grenzflächen im Vergleich zu Kristallitvolumen ausgebildet werden und entsprechend häufiger planare Defekte vorzufinden sind (S.85), [102].

Um die Mikrostruktur besser zu verstehen, wurden mit EELS lokale Elementkonzentrationen von Si und C ermittelt, welche zunächst ein gleichbleibendes Verhältnis zeigten. Bei Proben mit $c_{\text{Al}} \approx 6\%$ wurde jedoch eine starke Abweichung von der Stöchiometrie festgestellt: 40 : 54 : 6 (Si : C : Al) (S.107). Zur Verifizierung wurden mit SIMS makroskopisch Si- und C-Konzentrationen bestimmt, welche die mit EELS ermittelten Verhältnisse bestätigen. Sie zeigen damit, dass die Nicht-Stöchiometrie der hochdotierten Proben keine lokale Anomalie ist, sondern für die Proben spezifisch ist. Die starke Nicht-Stöchiometrie könnte damit erklärt werden, dass Al vollständig auf den Gitterplätzen von Si eingebaut wird. Hinweise darauf liefern Elementkonzentrationen entlang der Schichtdicke in der $\mu\text{C-SiC-5.7}$ Probe, wo ein sprunghafter Anstieg der Al-Konzentration entlang des Wachstums beobachtet wird (S.80, Abb. 5.2). Parallel dazu wird die Si-Konzentration ebenfalls sprunghaft niedriger und die C-Konzentration bleibt währenddessen konstant. Dieser Erklärungsansatz steht auch in Übereinstimmung mit bisherigen Untersuchungen zu Al-Implantation im kristallinen SiC, wobei auch vom präferentiellen Einbau des Al auf Si-Gitterplätze berichtet wird [129,130]. Allerdings bedeutet das nicht, dass das gesamte in das Gitter eingebaute Aluminium auch elektrisch aktiv ist. Aus der ermittelten maximalen Ladungsträgerkonzentration $N_c^{5.7a} = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (S.82) folgt, dass maximal nur ca. 1 % der Al Atome (nach der Kompensation der n -Leitfähigkeit) zur Generation von Löchern beitragen.

6.2. Volumenplasmonenenergie

Zur Untersuchungen der Volumenplasmonenenergie wurden 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC und a-SiC:H Proben als Referenz hinzugezogen. Die gefundenen Volumenplasmonenenergien $E_p^{3C} = 22,33 \text{ eV}$, $E_p^{4H} = 22,42 \text{ eV}$, $E_p^{6H} = 22,13 \text{ eV}$ $E_p^{a\text{-Si}_{64}\text{C}_{36}\text{:H}} = 20,00 \text{ eV}$ stimmen gut mit den Literaturwerten überein [131,97,132,133]. Die Volumenplasmonenenergien (bzw. Plasmonenenergien) in den $\mu\text{C-SiC:H}$ Schichten liegen bei niedrigeren Werten als für kristalline Referenzproben.

In allen hier untersuchten, mikrokristallinen SiC Schichten wurden lokale Verschiebungen der Plasmonenenergie festgestellt: (1) Einerseits zeigen die heterogenen Korngrenzen zwischen Kristalliten eine Rotverschiebung bis zu $\Delta E_p = -0,4 \text{ eV}$ (S.95). (2) Zum anderen wurde eine durchschnittliche Plasmonenenergie für jede Probe der Dotierserie ermittelt. Bei zunehmender c_{Al} wurde dabei eine Energieverschiebung um $\Delta E_p = -0,30 \text{ eV}$ festgestellt. (3) Zuletzt wurde die Plasmonenenergie für jede Probe nach dem Tempern erneut bestimmt, wobei sie nun durchschnittlich um $\delta E = +0,11 \text{ eV}$ oberhalb des bisherigen Wertes lag (S.102) und ebenfalls eine Rotverschiebung um $\Delta E_p = -0,53 \text{ eV}$ mit höheren c_{Al} aufzeigte.

Aus der Literatur sind mehrere Mechanismen bekannt, welche eine Volumenplasmonenverschiebung hervorrufen: Einerseits ist die Plasmonenenergie E_p proportional zur Valenzelektronendichte n [32], sodass eine Änderung von E_p zu erwarten ist, wenn n durch Zugabe von Dotierung verändert wird. Mit der gemessenen Ladungsträgerdichte $n_c^{5,7a} = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und der Annahme, dass die Valenzelektronendichte n der $n_{3C\text{-SiC}}$ entspricht, kommt für die Dotierserie eine maximale Volumenplasmonenenergieänderung von $\Delta E_p = 0,001 \text{ eV}$ heraus – ein zu geringer Wert, um die beobachtete Änderung zu erklären.

Eine weitere Ursache der Plasmonenverschiebung ist die chemische Zusammensetzung der Materie. Je nachdem zu welchen Anteilen Si und C in der Probe vorhanden sind, wird sich E_p zwischen den Plasmonenenergien von reinen Silizium ($E_p^{\text{Si}} = 16,85 \text{ eV}$), kristallinem SiC ($E_p^{\text{cSiC}} \approx 22,3 \text{ eV}$) und Kohlenstoff ($E_p^{\text{Diamant}} = 31 \text{ eV}$) ändern. Cook et al. berichten z.B. in [133] und Sproul et al in [134] von Plasmonenverschiebung für unterschiedliche Si und C Zusammensetzung im a-SiC:H, welche in Proben mit höherem Si-Anteil (80 %) sich um bis zu 3 eV zu niedrigeren Energien

verschiebt. Wird nun hier angenommen, dass die beobachtete Plasmonenänderung aufgrund von Si:C Verhältnis entsteht, so müsste sich die Volumenplasmonenenergie E_p für Proben mit mehr C ($c_{Al} \approx 6\%$) zu höheren Werten verschieben. Es wird aber für sie eine Verschiebung zu niedrigeren Werten beobachtet, was zur Schlussfolgerung führt, dass die chemische Zusammensetzung keine relevante Rolle bei der Volumenplasmonenverschiebung spielt.

In der gleichen Arbeit zeigen Sproul et al., dass die Volumenplasmonenenergie auch von der Kohlenstoffkonfiguration abhängt [134], wobei für die Diamantstruktur $E_p^{\text{Diamant}} = 31\text{ eV}$ beträgt und für die Graphitstruktur $E_p^{\text{Graphit}} = 25\text{ eV}$. Die Untersuchungen an den C-K Kantenverlusten der Dotierserie belegen jedoch, dass keine signifikante Graphitstruktur ausgebildet wird; weder mit zunehmender c_{Al} noch vor bzw. nach der Temperaturbehandlung. Falls Graphit vorhanden wäre, würde sich Kohlenstoff C in der sp^2 Konfiguration verbinden und einen Signal in der C-K Kante bei 284 eV verursachen. Es wurde aber stets nur sp^3 -Konfiguration des C beobachtet – sogar im Falle des Überschusses für $c_{Al} \approx 6\%$. Es wird dabei auch lokal keine Phasenseparation mit Ausbildung einer Diamantphase wie in [30] gefunden, was vermutlich auf sehr kleine ‚Kohlenstoffkluster‘ in Nanometerbereich zurückzuführen ist und auf ein weitgehend homogenes Material schließen lässt.

Konsequenterweise wird die Plasmonenenergie E_p auch von der Mikrostruktur des SiC abhängen, welche sich zum Beispiel durch die Zunahme der Unordnung oder einen höheren amorphen Volumenanteil verändern kann. In dieser Arbeit wurde jedoch gezeigt, dass die Proben kristallin bleiben und die Plasmonenänderung in der Dotierserie nicht mit der Amorphisierung erklärt werden kann. Zudem wurden auch lokal an den Korngrenzen keine typischen a-SiC:H Merkmale im EELS Spektrum wie eine starke Verbreiterung der Plasmonenhalbwertsbreite E_{FWHM} (S.94) oder das Verschwinden der Signatur für die Fernordnung in der C-K Kante (S.109) beobachtet [97].

Wang et al. messen in [97] eine Plasmonenenergieverschiebung, welche sie auf Dehnung und Unordnung zurückführen. Dort wurde eine sukzessive Al-Ionenimplantation in das 4H-SiC Gitter durchgeführt, wobei eine Volumenplasmonenenergieänderung von 1,6 eV bei einer 16 %igen Volumenausdehnung festgestellt wurde.

Auch in den hier vorgestellten Al-dotierten Proben wurde eine hydrostatische Dehnung bis maximal $\Delta d_+ = +1,15\%$ mit Röntgenbeugung gemessen (S.83). Sie ist in

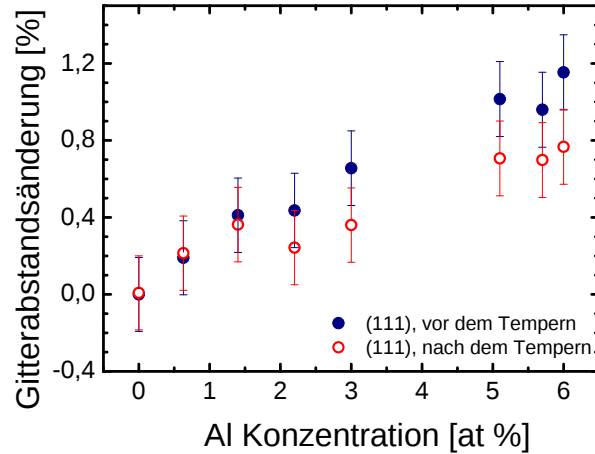


Abb. 6.2: (a) Mit Röntgenbeugung ermittelte Dehnung in Abhängigkeit von der c_{Al} vor und nach der Temperaturbehandlung.

der Abb. 6.2 wiedergegeben und zeigt einen mit zunehmender c_{Al} kontinuierlichen Anstieg vor dem Tempern. Nach dem Tempern bleibt das Gitter für Proben mit $c_{\text{Al}} \leq 1,4 \%$ gleich gedehnt. Für Proben mit $c_{\text{Al}} \geq 2,2 \%$ erfährt das Gitter jedoch eine Relaxation. Es ist zu beachten, dass die Ausgangsprobe ($\mu\text{C-SiC-0}$) ebenfalls eine $\Delta d_+ \approx 0,4 \%$ große Dehnung gegenüber dem 3C-SiC Gitter aufweist [135]. Die Kenntnis um die vorhandene Volumenänderung vor dem Tempern wird nun benutzt, um die daraus resultierende maximal mögliche Plasmonenänderung abzuschätzen.

Für die Beschreibung der Volumenplasmonenenergie $E_p = \hbar \sqrt{ne^2 / (\epsilon_0 m)}$ wird die effektive Masse m innerhalb der Dotierserie als konstant angenommen. Mit der Valenzelektronendichte $n \approx 4 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, einer maximalen Volumenänderung von $\Delta V = 1,52 \%$ und einer maximalen Plasmonenenergie $E_p^0 = 21,80 \text{ eV}$ ergibt sich eine Plasmonenenergieänderung $\Delta E_p = -0,16 \text{ eV}$. Aus dem Experiment geht jedoch eine ca. doppelt so hohe Plasmonenänderung von $\Delta E_p^{\text{exp}} = -0,35 \text{ eV}$ hervor. Die Diskrepanz könnte daraus erfolgen, dass sich die effektive Masse ändert und damit signifikant den Plasmonenenergiewert beeinflusst.

Dazu wurden ab-initio Rechnungen für 3C-SiC-Gitter durchgeführt (S.84), wobei mit der Dichtefunktional-Theorie die Elektronendichteverteilung berechnet und daraus die Energieverlustfunktion ermittelt wurde. Das 3C-SiC-Gitter wurde im Bereich $\Delta d_{\pm} = \pm 1,4 \%$ gedehnt. Für unterschiedliche Dehnwerte wurde aus der Energieverlustfunktion die Volumenplasmonenenergie bestimmt. Die Abb. 6.3 (a) zeigt die entsprechenden Plasmonenenergien in Abhängigkeit von der Dehnung. Zusätzlich sind

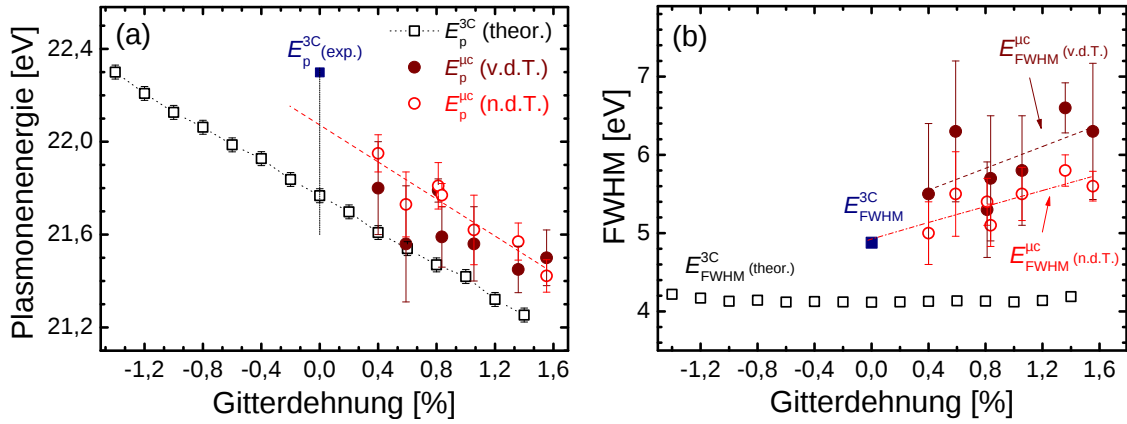


Abb. 6.3: Änderung der Volumenplasmonenenergie in Abhängigkeit von der induzierten Dehnung im 3C-SiC. Die gemessene Energieverschiebung ist als Funktion von der gemessenen Gitterdehnung vor und nach dem Tempern (mit markiertem, linearem Anstieg) aufgetragen. (b) Halbwertsbreiten E_{FWHM} zu Volumenplasmonenenergien aus (a) mit markiertem, linearem Anstieg der Halbwertsbreiten E_{FWHM} vor und nach dem Tempern.

die mit EELS gemessenen Plasmonenenergien der Dotierserie vor und nach dem Tempern, sowie die gemessene $E_p^{3C} = 22,33 \text{ eV}$ aufgetragen, welche die unter (2) beschriebene Plasmonenänderung veranschaulichen. Aus den Rechnungen geht eine Plasmonenenergieverschiebung von $\Delta E_p^{\text{theor.}} = -0,41 \text{ eV}$ hervor. Sie liegt zwischen den gemessenen Energieverschiebungen $\Delta E_p^{0-5.7} = -0,35 \text{ eV}$ und $\Delta E_p^{0a-6a} = -0,53 \text{ eV}$ und stimmt demzufolge sehr gut mit diesen experimentellen Werten überein. Wie es anhand der Abb. 6.3 (a) zu beobachten ist, ergibt sich auch eine sehr gute Übereinstimmung der absoluten Plasmonenenergiewerte $E_p^{\mu C}$ und den theoretisch und experimentell ermittelten E_p^{3C} , sodass insgesamt die Schlussfolgerung gezogen werden kann, dass die unter (2) beschriebene Änderung der Plasmonenenergien in der Dotierserie auf die Dehnung zurückzuführen ist.

Die Dehnung allein kann allerdings nicht die unter (3) beschriebene Erhöhung der Plasmonenenergien nach dem Tempern erklären. Denn die Dehnungsmessungen für die temperaturbehandelten Proben ergeben ein zweigeteiltes Bild, wie es in der Abb. 6.2 zu beobachten ist. Unterhalb von $c_{Al} = 1,4 \%$ bleibt die Dehnung nach dem Tempern gleich. Erst ab $c_{Al} = 2,2 \%$ wird eine Gitterrelaxation um maximal $\delta d^{6-6a} = -0,4 \%$ gemessen. Die Plasmonenenergie in Abb. 6.3 (a) erhöht sich nach dem Tempern für alle Proben etwa gleich stark und nicht nur erst ab $c_{Al} = 2,2 \%$. Im Folgenden werden daher die Halbwertsbreiten (FWHM) der Proben, welche in Abb. 6.3 (b) abgebildet sind,

genauer betrachtet. Sie liegen im Bereich $5,0\text{eV} \leq E_{\text{FWHM}}^{\text{exp}} \leq 6,6\text{eV}$ (S.102) und damit relativ nah an kristallinen Halbwertsbreiten (S.93), was der Vergleich mit der eingezeichneten FWHM des 3C-SiC veranschaulicht ($E_{\text{FWHM}}^{\text{3C-SiC}} = 4,9\text{eV}$). Das wiederum zeigt, dass die Dämpfung der Valenzelektronenanregung, welche der Halbwertsbreite entspricht, hier nah am kristallinen Fall ist. Die Halbwertsbreiten vergrößern sich leicht mit zunehmender c_{Al} - sowohl vor als auch nach dem Tempern, was mit dem markierten linearen Anstieg in Abb. 6.3 (b) verdeutlicht wird. Nach dem Tempern aber verringern sich die Halbwertsbreiten signifikant durchschnittlich um $\delta E_{\text{FWHM}} = 0,8\text{ eV}$. Daraus kann geschlossen werden, dass das Material lokal geordneter wird, auch im ‘undotierten’ Fall. Das könnte zum Beispiel bedeuten, dass die Dehnung an heterogenen Korngrenzen kleiner wird, wobei diese Änderung nicht anhand von Röntgenbeugung, Beugungsbildern oder Hell- bzw. Dunkelfeldabbildungen auszumachen ist.

Wie weiter oben unter (1) beschrieben, wurde eine Änderung der Plasmonenenergie nicht nur von Probe zu Probe, sondern auch an heterogenen Korngrenzen festgestellt. Mit dem Wissen um die Bildung der Plasmonenverschiebung im globalen Fall stellt sich nun die Frage, ob auch für diese Plasmonenenergieänderung die unterschiedliche Dehnungsverteilung verantwortlich ist oder ob zum Beispiel an den Korngrenzen einfach eine andere chemische Zusammensetzung als im Kristallitvolumen vorliegt. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden EELS Messungen an Ionisationskanten durchgeführt (S.109, Abb. 5.24), welche eine gleiche Verteilung von Al, Si, und C sowohl an der Grenzfläche als auch im Kristallitvolumen ergeben. Damit kann die Plasmonenverschiebung nicht durch chemische Zusammensetzungsänderung erklärt werden.

Wang et al. zeigen in [97], dass eine hydrostatische Dehnung in SiC eine Verschiebung des Hauptmaximums ($E_{\text{max}} = 291\text{ eV}$) der C-K Ionisationskante zur Folge hat. In dieser Arbeit wurde das Hauptmaximum im Kristallitvolumen bei $E_{\text{max}} = 291,5\text{ eV}$ und an der Korngrenze bei $E_{\text{max}} = 292,5\text{ eV}$ gemessen (S.109, Abb. 5.25). Das Hauptmaximum an der Korngrenze liegt damit um 1 eV höher, was wiederum bedeutet, dass dort vermutlich eine stärkere Dehnung als im Kristallitvolumen auftritt. Somit könnte die Änderung der Plasmonenenergie an den ebenfalls aufgrund von stärkerer Dehnung an den heterogenen Korngrenzen erklärt werden.

Auch entlang aller untersuchten $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten bildet sich stets eine Volumenplasmonenenergieverschiebung $\Delta E \approx 0,4 \text{ eV}$ innerhalb der Nukleationszone aus [136]. Sie ist unabhängig von der Dotierung oder der Temperaturbehandlung und könnte in Anlehnung an die im Absatz zuvor gezogene Schlussfolgerung aufgrund von inhomogener Dehnungsverteilung entlang der Wachstumsrichtung entstanden sein. In diesem Fall wäre in der Nukleationszone die hydrostatische Gitterdehnung am stärksten.

Für die beobachteten Volumenplasmonenverschiebungen ergibt sich global und lokal ein weitgehend konsistentes Bild, das die Energieänderung nicht als einen intrinsischen Effekt durch c_{Al} wiedergibt, sondern diese ‘rein mechanisch’ aufgrund von Gitterdehnung versteht. Dabei kann die Dehnung nicht nur auf das Einbringen von größeren Al Atomen zurückgeführt werden. Denn auch im undotierten Fall ($\mu\text{c-SiC-0}$) wird eine Gitterdehnung beobachtet. Um diese zu erklären, ist möglicherweise eine Erweiterung der Betrachtung auf die bisher unberücksichtigten Elemente Wasserstoff H, Stickstoff N und Sauerstoff O notwendig. Denn sie liegen vermutlich mit relativ hohen Konzentrationen in den Proben vor [4] und werden höchstwahrscheinlich auch eine signifikante Rolle bei der Gitterdehnung spielen. In den Voruntersuchungen dazu wurde anhand der Kantenverluste zunächst nur der Sauerstoff beobachtet, was aber auch auf eine mögliche Siliziumoxidschicht an den Probenoberflächen zurückgeführt werden könnte [137].

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, auf einer mikroskopischen bzw. nanoskopischen Skala die strukturellen, elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen in der Dotierserie eine höchst kristalline Struktur auf, welche nicht eindeutig aus makroskopisch gemessenen Raman- bzw. Infrarotspektren hervorgeht, welche aber in Übereinstimmung mit XRD Ergebnissen [102] ist, und in dieser Arbeit auch visuell nachgewiesen wurde. Es wurde hier gezeigt, dass innerhalb der untersuchten Proben stets eine inhomogene Dehnungsverteilung herrscht, welche am Substrat in der Nukleationszone am größten ist und eventuelle Konsequenzen für die elektronischen Schichteigenschaften haben könnte. Die Dotierung mit Aluminium führt insgesamt zur Ausdehnung des Kristallgitters und kleiner werdenden Kristalliten – bei gleichbleibender inhomogener Dehnungsverteilung

entlang einzelner Schichten. Die Dehnung beeinflusst die zur dielektrischen Funktion zugehörigen Volumenplasmonenenergien und wirkt damit auch auf die elektronischen Eigenschaften der $\mu\text{c-SiC:H}$ Schichten aus.

Anhang: Kröger Formel

Es wird eine Probe der Dicke t mit der Dielektrizität $\epsilon(E)$ angenommen, das zwei planparallelen Oberflächen zur Durchstrahlrichtung hat und in einer Umgebung unterschiedlicher Dielektrizität $\eta(E)$ eingebettet ist.

Die Energieverlustwahrscheinlichkeit P für die inelastische Streuung eines Elektrons ist abhängig von der Energie E und dem Streuwinkel θ und wird durch die Kröger-Gleichung (1) beschrieben. Die Herleitung der Differentialgleichung folgt aus den Maxwell'schen Gleichungen für die gegebenen Annahmen und ist – sowie die Interpretation einzelner Summanden in [66,73] ausführlich beschrieben. Die Kröger-Gleichung lautet:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial E \partial \Omega}(E, \theta) = \left(\frac{e^3}{4\pi^3 \hbar^2} \right) * \text{Im} \left(\frac{t\mu^2}{\hat{\epsilon}\varphi^2} - \frac{2\theta^2 (\hat{\epsilon} - \hat{\eta})^2}{\varphi_0^4 \varphi^4} - \frac{\hbar}{m_e v} (A + B + C) \right). \quad (1)$$

Die Terme A, B, C sind gegeben durch:

$$A = \frac{\varphi_{01}^4}{\epsilon \eta} \left(\frac{\sin^2 d_e}{L^+} + \frac{\cos^2 d_e}{L^-} \right), \quad (1.a)$$

$$B = \phi^2 \frac{\lambda_0}{\epsilon} \theta_E \varphi_{01}^2 \left(\frac{1}{L^+} - \frac{1}{L^-} \right) \sin(2d_e), \quad (1.b)$$

$$C = -\phi^4 \lambda_0 \lambda \theta_E^2 \left(\frac{\cos^2 d_e \tanh(\lambda d_e / \theta_E)}{L^+} + \frac{\sin^2 d_e \coth(\lambda d_e / \theta_E)}{L^-} \right). \quad (1.c)$$

Ω ist der Raumwinkel, $\hat{\epsilon}(E)$ ist die konjugiert komplexe dielektrische Funktion; $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$. ϵ_1 und ϵ_2 sind Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion. $\theta_E = E / \gamma m_0 v^2$ ist der charakteristische Streuwinkel der Materie mit dem relativistischen Faktor $\gamma = \sqrt{1 - v^2 / c^2}$. Die komplex Konjugierte des Dielektrikums der Umgebung ist $\hat{\eta}$. Für Vakuum gilt $\hat{\eta} = \eta = 1$. Die Masse des Elektrons wird durch m_e ausgedrückt und seine Geschwindigkeit durch v . Mit c als der Lichtgeschwindigkeit wird ϕ eingeführt: $\phi = v / c$.

Es gelten folgende Beziehungen:

$$\mu^2 = 1 - \hat{\eta}\phi^2,$$

$$\varphi^2 = \lambda^2 + \theta_E^2,$$

$$\varphi_0^2 = \lambda_0^2 + \theta_E^2,$$

$$\varphi_{01}^2 = \theta^2 + \theta_E^2(1 - (\hat{\varepsilon} - \hat{\eta})\phi^2),$$

$$d_e = (tE) / (2\hbar v),$$

$$\lambda^2 = \theta^2 - \hat{\varepsilon}\theta_E^2\phi^2,$$

$$\lambda_0^2 = \theta^2 - \hat{\eta}\theta_E^2\phi^2,$$

$$L^+ = \lambda_0\hat{\eta} + \lambda\hat{\eta}\tanh(d_e / \theta_E),$$

$$L^- = \lambda_0\hat{\eta} + \lambda\hat{\eta}\coth(d_e / \theta_E).$$

Der Term in der ersten Klammer der Gleichung (1) stellt die Vorfaktoren dar. Der anschließende Imaginärterm besteht aus mehreren Summanden. Der erste Summand beschreibt den Energieverlust im Volumen. All die anderen Terme werden als ‚Oberflächenverluste‘ benannt, weil sie aufgrund von Berücksichtigung der Übergangsbedingungen (aus der Umgebung in die Materie und zurück) in den Maxwellschen Gleichungen entstehen [71].

Literaturverzeichnis

- [1] J. Poortmans, V. Arkhipov. *Thin film solar cells: fabrication, characterization and application*. WILEY Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications 2006.
- [2] S. Klein, L. Houben, R. Carius, F. Finger, W. Fischer. *Structural properties of microcrystalline SiC deposited at low substrate temperatures by HWCVD*. Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 1376-1379, 2006.
- [3] D. Abu-Ras, T. Kirchartz, U. Rau. *Advanced Characterization Techniques for thin film solar cells*. WILEY-VCH, Weinheim, 2011.
- [4] F. Finger, O. Astakhov, T. Bronger, R. Carius, T. Chen, A. Dasgupta, A. Gordijn, L. Houben, Y. Huang, S. Klein, M. Luysberg, H. Wang, L. Xiao. *Microcrystalline silicon carbide alloys prepared with HWCVD as highly transparent and conductive window layer for thin film solar cells*. Thin Solid Films **517**, 3507-3512, 2009.
- [5] M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, M. Wuttig. *The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells*. Journal of Applied Physics **101**, 1911-1917, 2007.
- [6] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech, H. Wagner. *Intrinsic microcrystalline silicon: a new material for photovoltaics*. Solar Energy Materials & Solar Cells **62**, 1-2, 97-108, 2000.
- [7] A. Shah. *Thin-Film Silicon Solar Cells*. EFPL Press, Lausanne, 2010.
- [8] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. *Solar cell efficiency tables (version 41)*. Prog. Photovolt: Res. Appl. **21**, 1-11, 2013.
- [9] D.L. Staebler, C.R. Wronski. *Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si*. Appl. Phys. Lett. **31**, 292, 1977.
- [10] M. Berginski, J. Hüpkes, A. Gordijn, W. Reetz, T. Wätjen, B. Rech, M. Wuttig. *Experimental studies and limitations of the light trapping and optical losses in microcrystalline silicon solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells **92**, 9, 1037-1042, 2008.
- [11] W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl. *Silicon Carbide: A Review of Fundamental Questions, and Applications to Current Device Technology*. Akademie Verlag, Berlin, 1997.
- [12] M.M. Dobson. *Silicon Carbide Alloys*. Research Reports in Materials Science, Series One. Partheon, Carnforth, Lancashire, UK, 1986.
- [13] Y. Goldberg, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev. *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.

- [14] P.Pirouz. *Polytypic transformations in SiC*. Solid State Phenomena **56**, 107-132, 1997.
- [15] D. Lundqvist. *On the crystal structure of Silicon Carbide and its content of impurities*. Acta Chemica Scandinavica **2**, 177-191, 1948.
- [16] K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*. Springer-Verlag, New York 2007.
- [17] H. O'Brien, A. Ogunniyi, C.J. Scozzie, W. Shaheen, A. Agarwal, Q. Zhang, V. Temple. *Review of high voltage silicon carbide device research at the army research laboratory*. International Conference on Plasma Science, 2011.
- [18] M. Ostling, M. Domeij, C. Zaring, A. Konstantinov, R. Ghandi, B. Buono, A. Hallen, C.M. Zetterling. *SiC bipolar power transistors – design and technology issues for ultimate performance*. MRS Proceedings **1246 B**, 2010.
- [19] http://www.esa.int/esaSC/SEMM848X9DE_index_0.html
- [20] T. Chen, Y. Huang, D. Yang, R. Carius, F. Finger. *Microcrystalline silicon-carbon alloys as anti-reflection window layers in high efficiency thin film silicon solar cells*. Rapid Research Letters **2**, 4, 160-162, 2008.
- [21] T. Rajagopalan, X. Wang, B. Lahlouh, C. Ramkumar, P. Dutta, S. Gangopadhyaya. *Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide films by plasma enhanced chemical vapour deposition and their structural and optical characterization*. Journal of Applied Physics **94**, 5252, 2003.
- [22] S. Kerdiles, A. Berthelot, F. Gourbilleau, R. Rizk. *Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide thin films*. Appl. Phys. Lett. **76**, 2373, 2000.
- [23] S. Miyajima, A. Yamada, M. Konagai. *Aluminium-doped hydrogenated microcrystalline cubic silicon carbide films deposited by hot wire CVD*. Thin Solid Films **501**, 186-189, 2006.
- [24] S. Klein, R. Carius, L. Houben, F. Finger. *Low substrate temperature deposition of crystalline SiC using HWCVD*. Thin Solid Films **501**, 169-172, 2006.
- [25] S. Klein, A. Dasgupta, F. Finger, R. Carius, T. Bronger. *Electronic properties of low temperature microcrystalline silicon carbide prepared by Hot Wire CVD*. Thin Solid Films **516**, 630-632, 2008.
- [26] A. Dasgupta, Y. Huang, L. Houben, S. Klein, F. Finger, R. Carius, M. Luysberg. *Effect of filament and substrate temperatures on the structural and electrical properties of SiC thin films grown by the HWCVD technique*. Thin Solid Films **516**, 622–625, 2008.
- [27] T. Chen, Y. Huang, A. Dasgupta, M. Luysberg, L. Houben, D. Yang, R. Carius, F. Finger. *Microcrystalline silicon carbide window layers in thin film silicon solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells **98**, 370-378, 2012.
- [28] T. Chen, D. Yang, R. Carius, F. Finger. *Highly conductive p-type silicon carbon alloys deposited by hot-wire chemical vapor deposition*. Japanese Journal of Applied Physics **49**, 041303, 2010.

-
- [29] F. Köhler. *Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik* Dissertation, Forschungszentrum Jülich, 2012.
- [30] A. Dasgupta, S. Klein, L. Houben, R. Carius, F. Finger, M. Luysberg. *Microstructure of highly crystalline silicon carbide thin films grown by HWCVD technique*. Thin Solid Films **516**, 618, 2008.
- [31] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Verlag, Berlin, 1993.
- [32] R.F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Plenum Press, New York, 1996.
- [33] D.H. Neuhaus, A. Münzer. *Industrial silicon wafer solar cells*. Advances in Optoelectronics, 24521, 2007.
- [34] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press 2003.
- [35] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [36] S. Fay, J. Steinhauser, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif. *Opto-electronic properties of rough LP-CVD ZnO:B for use as TCE in thin film silicon solar cells*. Thin Solid Films **515**, 24, 8558-8561, 2007.
- [37] D. Braun, P. Fromherz. *Fluorescence interference-contrast microscopy of cell adhesion on oxidized silicon*. Applied Physics A **65**, 341-348, 1997.
- [38] S. Muthman. *In-Situ Raman Spectroscopy: A Method to Study and Control the Growth of Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells*. Dissertation, Forschungszentrum Jülich, 2012.
- [39] P.T.B. Schaffer. *A review of the structure of silicon carbide*. Acta Cryst. B **25**, 477-489, 1968.
- [40] H. Baumhauer. *Über die Kristalle des Carborundums*. Zeitschrift für Kristallographie **50**, 33-39, 1912.
- [41] A.R. Verma, P. Krishna. *Polymorphism and polytypism in crystals*. John Wiley and Sons, New York, 1966.
- [42] C. Cobet. *Die dielektrische Funktion verschiedener SiC-Modifikationen im Spektralbereich von 1,5 - 30 eV*. Diplomarbeit, TU Berlin, 1999.
- [43] W.v. Münch. *Silicon carbide*. Landolt-Boernstein, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [44] R.S. Tiwari, A.K. Rai, I.N. Srivastava. *Calculation of stacking faults energies of polytypic structures*. Phys. Rev. B **9**, 5155-5161, 1974.
- [45] P. Käckel, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Stacking faults in group-IV materials: An ab initio study*. Phys. Rev. B **58**, 1326-1330, 1999.
- [46] J. Biskupek. *Charakterisierung von Nanokristallen in Siliziumkarbid mittels Transmissionselektronenmikroskopie*. Dissertation, FSU Jena, 2004.
- [47] SiC database: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/index.html>

- [48] J.H. Racette. *Intrinsic Electrical Conductivity in Silicon Carbide*. Physical Review **107**, 6, 1542-1544, 1957.
- [49] P. Pirouz, P.M.Hazzledine. *Dislocations and polytypic phase transformation*. Solid State Phenomena **35-36**, 183-216, 1993.
- [50] Y. Huang, T. Chen, A. Gordijn, A. Dasgupta, F. Finger, R. Carius. *Preparation of microcrystalline silicon solar cells on microcrystalline siliconcarbide window layers grown with HWCVD at low temperature*. Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 19–25, 2430–2434, 2008.
- [51] T. Chen. *Microcrystalline Silicon Carbide Thin Films Prepared by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition and Their Application in Silicon Thin Film Solar Cells*. Dissertation, Forschungszentrum Jülich, (in progress).
- [52] W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl. *Silicon Carbide: Recent Major Advances*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2004.
- [53] T. Chen, D. Yang, R. Carius, F. Finger. *Aluminium doped silicon carbide thin films prepared by hot-wire CVD: Influence of the substrate temperature on material properties*. Thin Solid Films **519**, 4516-4518, 2011.
- [54] H.W. Mook, P. Kruit. *Construction and characterization of the fringe field monochromator for a field emission gun*. Ultramicroscopy **81**, 3-4, 2000.
- [55] M. Heidelmann. *Untersuchung von Grenzflächen mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie in der höchstauflösenden Rastertransmissions-elektronenmikroskopie*. Diessertation, Forschungszentrum Jülich, 2011.
- [56] W. Wien. *Untersuchungen über die elektrische Entladung in verdünnten Gasen*. Annalen der Physik **301**, 6, 440-452, 1898.
- [57] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, K. Urban. *Electronmicroscopy image enhanced*. Nature, **392**, 768-769, 1998.
- [58] M.T. Otten. *High-Angle Annular Dark-Field Imaging on a TEM/STEM System*. Journal of Electron Microscopy Technique **17**, 221-230, 1991.
- [59] D. Pines. *Collective Energy Losses in Solids*, Review of Modern Physics **28**, 3, 184-199, 1956.
- [60] M. De Graef. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*. Cambridge University Press, 2003.
- [61] C.C. Ahn, O.L. Krivanek. *EELS Atlas*. ASU HREM facility, GATAN Inc., 1983.
- [62] C. Colliex. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Advances in Optical and Electron Microscopy, editors V.E. Cosslett and R. Barer, Academic Press, London **9**, 65-177, 1984.
- [63] D.W. Johnson, J.C.H. Spence. *Determination of the single-scattering probability distribution from plural-scattering data*. Journal of Physics D: Applied Physics, **7**, 6, 304, 771-780, 1974.
- [64] J.C.H. Spence. *Uniqueniess and the inversion problem of incoherent multiple scattering*. Ultramicroscopy **4**, 9-12, 1979.

- [65] P. Schattschneider. *Retrieval of single-loss profiles from energy-loss spectra. A new approach*. Philosophical Magazine B **47**, 555-560, 1983.
- [66] L. Zhang. *Electron energy loss spectroscopy*. Dissertation, Universität Antwerpen, 2010.
- [67] *DigitalMicrograph EELS Analysis User's Guide*. Gatan Inc., Pleasanton, 2003.
- [68] B. Rafferty, S.J. Pennycook, L.M. Brown. *Zero loss peak deconvolution for bandgap EEL Spectra*. Journal of Electron Microscopy **49**, 4, 517-524, 2000.
- [69] R. Erni, N.D. Browning. *The impact of surface and retardation losses on valence electron energy loss spectroscopy*. Ultramicroscopy **108**, 84-99, 2008.
- [70] M. Stöger-Pollach, H. Franco, P. Schattschneider, S. Lazar, B. Schaffer, W. Grogger, H.W. Zandbergen. *Cerenkov losses: A limit for bandgap determination and Kramers-Kronig analysis*. Micron **37**, 396-402, 2006.
- [71] M. Stöger-Pollach. *Optical properties and bandgaps from low loss EELS: Pitfalls and solutions*. Micron **39**, 1092-1110, 2008.
- [72] L. Gu, V. Srot, W. Sigle, C. Koch, P.v. Aken, F. Scholz, S.B. Thapa, C. Kirchner, M. Jetter, M. Rühle. *Band-gap measurements of direct and indirect semiconductors using monochromated electrons*. Phys. Rev. B **75**, 2007.
- [73] E. Kröger. *Berechnung der Energieverluste schneller Elektronen in dünnen Schichten mit Retardierung*. Zeitschrift für Physik **216**, 115-135, 1968.
- [74] C. v. Festenberg. *Energieverlustmessungen an III-V-Verbindungen*. Zeitschrift für Physik **227**, 453-481, 1969.
- [75] П.А. Черенков. *Видимое свечение чистых жидкостей под действием g-радиации*. Доклады Академии Наук СССР **2**, 8, 451, 1934.
- [76] I.M. Frank, I.E. Tamm. *Coherent visible radiation of fast electrons passing through matter*. Comptes rendus de l'Academie des sciences URSS **14**, 3, 109-114, 1937.
- [77] И.М. Франк, И.Е. Тамм. *Когерентное излучение быстрого электрона в среде*. Доклады Академии наук СССР **14**, 3, 107-112, 1937.
- [78] D.B. Williams, C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Science + Business Media, New York, 2009.
- [79] G.L. Harris. *Properties of Silicon Carbide*. NSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1995.
- [80] L. Zhang, R. Erni, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo. *Retrieving the dielectric function of diamond from valence electron energy-loss spectroscopy*. Physical Review B **77**, 195119, 2008.
- [81] H. Raether. *Excitation of plasmonics and interband transitions by electrons*. Springer Tracts in Modern Physics **88**, Springer-Verlag Berlin, 1980.
- [82] M. Bosman, V.J. Keast, M. Watanabe, A.I Maarroof, M.B. Cortie. *Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam*. Nanotechnology **18** 165505, 2007.

- [83] A. Imbusch. *Über den Einfluß der Oberflächen dünner Schichten auf die Energieverluste schneller Elektronen in Al.* Zeitschrift für Physik **216**, 94-102, 1968.
- [84] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F.J.G.d. Abajo, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, C. Colliex. *Two-dimensional quasistatic stationary short range surface plasmons in flat nanoprisms.* Nano letters **10**, 902-907, 2010.
- [85] A. Laister, Diplomarbeit, TU Wien, 2007.
- [86] T.V. Shahbazyan, I.E. Perakis, J.Y. Bigot. *Size-dependent surface plasmon dynamics in metal nanoparticles.* Phys. Rev. Lett. **81**, 15, 3120-3123, 1998.
- [87] F.J. García de Abajo. *Optical excitations in electron microscopy.* Reviews of Modern Physics **82**, 209-275, 2009.
- [88] R.de.L. Kronig. *On the theory of dispersion of x-rays.* Journal of the Optical Society of America **12**, 6, 547-556, 1926.
- [89] L. Zhang, S. Turner, F. Brosens, J. Verbeeck. *Model-based determination of dielectric function by STEM low-loss EELS.* Phys. Rev. B **81**, 035102, 2010.
- [90] H. Kohl. *A simple procedure for evaluating effective scattering cross-sections in STEM.* Ultramicroscopy **16**, 2, 265-268, 1985.
- [91] W. Kohn. *Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals.* Reviews of Modern Physics **71**, 5, 1253-1266, 1999.
- [92] G. Onida, L. Reining, A. Rubio. *Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches.* Reviews of Modern Physics **74**, 2, 601-659, 2002.
- [93] H. Ehrenreich, M. H. Cohen. *Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem.* Physical Review **115**, 786-790, 1959.
- [94] J. Verbeeck. *Electron energy loss spectroscopy of nanoscale materials.* Dissertation, Universität Antwerpen, 2002.
- [95] C. Hébert, P. Schattschneider, H. Franco and B. Jouffrey. *ELNES at magic angle conditions.* Ultramicroscopy **106**:1139C1143, 2006.
- [96] J.J. Sakurai. *Modern quantum mechanics.* Addison Wesley, 2nd edition, 1994.
- [97] C.M. Wang, Y. Zhang, W.J. Weber, W. Jiang, L.E. Thomas. *Microstructural features of Al-implanted 4H-SiC.* J. Mater. Res. **18**, 4, 772-773, 2003.
- [98] H. Gu. *ELNES separation in spatially-resolved analysis of grain boundaries and interfaces.* Ultramicroscopy **76**, 4, 159-172, 1999.
- [99] R. Schneider, J. Woltersdorf, O. Lichtenberger. *Phase identification in composite materials by EELS fine- structure analysis.* Journal of Microscopy **183**, 39-44, 1996.
- [100] X. Yuann, L.W. Hobbs. *Modeling chemical and topological disorder in irradiation-amorphized silicon carbide.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **191**, 74-82, 2002.

- [101] C. Sellmer. *Untersuchung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in mikrokristallinen Siliziumlegierungen mit Hall-Effekt und Thermokraft*. Dissertation, Forschungszentrum Jülich, 2011.
- [102] F. Köhler, T. Chen, M. Nuys, A. Heidt, M. Luysberg, F. Finger, R. Carius. *Microstructure of hydrogenated silicon carbide thin films prepared by chemical vapour deposition techniques*. Journal of Non-Crystalline Solids **358**, 17, 2012.
- [103] G. Wagner, D. Schulz, D. Siche. *Vapour phase growth of epitaxial silicon carbide layers*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **47** 139-165. 2003
- [104] L. Houben. *Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale und Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen*. Dissertation, Universität Düsseldorf, 1999.
- [105] D.J. Barber. *Radiation damage in ion-milled specimens: characteristics, effects and methods of damage limitation*. Ultramicroscopy **52**, 1, 1993.
- [106] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie. *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques, and Practice*. Springer, New York, 2005.
- [107] J. Mayer, L.A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael. *TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage*. MRS Bulletin **32**, 400-407, 2007.
- [108] M. Heidelmann, J. Barthel, L. Houben. *StripeSTEM, a technique for the isochronous acquisition of high angle annular dark-field images and monolayer resolved electron energy loss spectra*. Ultramicroscopy, **109**, 12, 1447-1452, 2009
- [109] J. Verbeeck, S.V. Aert. *Model based quantification of EELS spectra* Ultramicroscopy **101** 207-224, 2004.
- [110] J. Verbeeck. *EELSModel user guide*, <http://www.eelsmodel.ua.ac.be> 2010.
- [111] L. Zhang, S. Turner, F. Brosens, and J. Verbeeck. *Model-based determination of dielectric function by STEM low-loss EELS*. Phys. Rev. B **81**, 035102, 2010.
- [112] L. Reimer. *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995.
- [113] B. Schaffer, W. Grogger, G. Klothleitner. *Automated Spatial Drift Correction for EFTEM Image Series*. Ultramicroscopy **102**, 1, 8, 27-36, 2004.
- [114] B. Schaffer. *High energy resolution spectrum imaging by energy filtering Transmission Electron Microscopy*. Dissertation, TU Graz, 2006.
- [115] K.T. Moore, J.M. Howe, A.A. Csontos. *Scanning and transmission electron microscope investigation of preferential thinning during ion beam milling of an Al-Ag alloy containing γ precipitate plates and the subsequent effects on microanalysis*. Ultramicroscopy **76**, 195-202, 1999.
- [116] C. Cobet, K. Wilmers, T. Wethkamp, N.V. Edwards, N. Esser, W. Richter. *Optical properties of SiC investigated by spectroscopic ellipsometry from 3.5 to 10 eV*, Thin Solid Films **364**, 111-113, 2000.
- [117] C. Persson and U. Lindefelt. *Relativistic band structure calculation of cubic and hexagonal SiC polytypes*. Journal of Applied Physics **82**, 11, 5496-5508, 1997.

- [118] C. Persson and U. Lindefelt. *Relativistic band structure calculation of cubic and hexagonal SiC polytypes*. Journal of Applied Physics **82**, 11, 5496-5508, 1997.
- [119] M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider. *The influence of relativistic energy losses on bandgap determination using valence EELS*. Ultramicroscopy **107**, 1178-1185, 2007.
- [120] R.R. Whitney, I. Sick, J.R. Ficenec, R.D. Kephart, W.P. Trower. *Quasielastic electron scattering*. Phys. Rev. C **9**, 2230, 1974.
- [121] J. Petalas, S. Logothetidis, M. Gioti, C. Jonowitz. *Optical properties and temperature dependence of the interband transitions of 3C- and 6H-SiC in the energy regions 5 to 10 eV*. Phys. Stat. Sol. B **209**, 499-521, 1998.
- [122] M. Stöger-Pollach, A. Laister, P. Schattschneider. *Treating retardation effects in valence eels spectra for Kramers-Kronig analysis*. Ultramicroscopy **108**, 2008.
- [123] M. Dkaki, L. Calcagno, A. M. Makthari, V. Raineri. *Infrared spectroscopy and transmission electron microscopy of polycrystalline carbide*. Materials Science in Semiconductor Processing **4**, 201, 2001.
- [124] T. Chen, F. Köhler, A. Heidt, Y. Huang, F. Finger, R. Carius. *Microstructure and electronic properties of microcrystalline silicon carbide thin films prepared by hot-wire CVD*. Thin Solid Films **519**, 4511-4515, 2011.
- [125] M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel. *Angewandte Oberflächenanalyse: mit SIMS Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie, AES Auger-Elektronen-Spektrometrie, XPS Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie*. Berlin, Springer, 1986.
- [126] P. Spiekermann. *Mikrostrukturuntersuchungen an mikrokristallinen Siliziumlegierungen*. Diplomarbeit, IEK-5, Forschungszentrum Jülich, 2009.
- [127] T.Chen, F. Köhler. *Private Kommunikation*. Forschungszentrum Jülich, 2012.
- [128] D.A. Muller, J. Silcox. *Delocalization in inelastic scattering*. Ultramicroscop **59**, 195-213 , 1995.
- [129] V. Heera, D. Panknin, W. Skorupa. *p-Type doping of SiC by high dose Al implantation – problems and progress*. Appl. Surf. Science **184**, 307-316, 2001.
- [130] L. Zhou, X. Ni, Ü. Özgür, H. Morkoc, R.P. Devaty, W.J.Choyke, D.J. Smith. *Atomic structure of the m-plane AlN/SiC interface*. Journal of Crystal Growth **311**, 1456-1459, 2009.
- [131] A. Fissel, U. Kaiser, E. Ducke, B. Schröter, W. Richter. *Epitaxial growth of SiC thin films on Si-stabilized α -SiC(0001) at low temperatures by solid-source molecular beam epitaxy*. Journal of Crystal Growth **154**, 72-80, 1995.
- [132] K. Hojou, S. Furuno, K.N. Kushita, N. Sasajima, K. Izui. *EELS analysis of SiC crystals under hydrogen and helium dual-ion beam irradiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **141**, 148-153, 1998.
- [133] A. Cook, A.G. Fitzgerald, F. Ibrahim, J.I.B. Wilson, P. John. *An EELS and EXELFS study of amorphous hydrogenated silicon carbide*. Microchimica Acta **114/115**, 255-260, 1994.

- [134] A. Sproul, D.R. McKenzie, D.J.H. Cockayne. *Structural study of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys*. Phil. Mag. Part B **54**, 2, 113-131, 1986
- [135] J.M. Bind. *Phase transformation during hot-pressing of cubic SiC*. Materials Research Bulletin **13**, 2, 91-96, 1978.
- [136] A. Heidt, T. Chen, R. Carius, F. Finger, U. Rau, J. Mayer, M. Luysberg. *Structure and electronic properties of $\mu\text{c-SiC:H}$ for photovoltaic applications*. Journal of Physics: Conference Series 326, 1, 012019, 2011.
- [137] W.G. Spitzer, D. Kleinman, D. Walsh. *Infrared properties of hexagonal silicon carbide*. Physical Review **113**, 1, 1958.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, welche mich in diesen Promotionsjahren mit viel Hilfe und Unterstützung begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Joachim Mayer und Prof. Dr. Uwe Rau für das Ermöglichen der Doktorarbeit. Auch danke ich ihnen für die Betreuung und die Begutachtung der Dissertation.

Dr. Martina Luysberg danke ich herzlichst für ihre motivierende, geduldige, unterstützende Betreuung und all das Wissen, was ich mir von ihr während der gesamten Promotionszeit aneignen konnte. Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Carus für seine Betreuung und neue Ideen, welche mich immer wieder in die richtige Richtung brachten.

Ich danke vielmals Dr. Florian Köhler für die Raman- und Röntgenmessungen, für das sorgfältige Korrekturlesen der Arbeit, sowie für die zahlreichen hilfreichen Diskussionen. Dr. Tao Chen danke ich sehr für die Bereitstellung der Proben, Infrarot- und Leitfähigkeitsmessungen und das unermüdliche und ausführliche Beantworten meiner Fragen. An Dr. Uwe Breuer geht mein Dank für die SIMS Messungen.

Bei Dr. Christoph Friedrich bedanke ich mich herzlichst für die ab-initio Kalkulationen zum 3C-SiC. Mein tiefer Dank an Dr. Johan Verbeeck und Dr. Liang Zhang für die Möglichkeit, mich an ihrem Institut in Antwerpen intensiv in das Programm EELSMODEL einzuarbeiten. Besonders auch für die Diskussionen und Ratschläge zum wissenschaftlichen Vorgehen und Interpretation der erhaltenen Daten. Auch möchte ich mich bei Dr. Wilfried Sigle für die EELS Experimente am „SESAM“ in Stuttgart und Einführung ins EFTEM bedanken. Dr. Christoph Cobet danke ich sehr für die optisch gemessenen Referenzdaten zu kristallinen SiC Proben, sowie Dr. Günter Wagner für die kristallinen SiC Referenzproben.

Wilma Syberts danke ich herzlichst für die ausführliche Einführung in die Querschnittspräparation und Doris Meertens für die Probenherstellung an der FIB. Auch bedanke ich mich bei Kollegen Dr. Martina Luysberg, Werner Pieper, Dr. Markus Heidelmann, Dr. Lothar Houben, Dr. Marc Heggen, Dr. Arup Dasgupta für die zahlreichen Hilfestellungen und Einführung in TEM und EELS.

Bei Dr. Lihong Xiao und Dr. Oleksandr Astakhov bedanke ich mich für die Diskussionen zu Defektbildung in $\mu\text{c-SiC:H}$ und die ESR Messungen an den Proben. Dr. Christian Sellmer danke ich für die Messungen der Ladungsträgerkonzentration und Philipp Spiekermann für seinen Beitrag zu strukturellen SiC - Untersuchungen. Für die Absorptionsmessungen und Probenschneiden bedanke ich mich bei Joseph Klomfaß, Maurice Nuys und Oliver Thimm. Allen Kollegen am IEK-5 möchte ich meinen Dank für die lockere und freundliche Atmosphäre aussprechen.

Ich danke ganz besonders allen Kollegen am Ernst Ruska-Centre für all die erfahrene Freundlichkeit und Hilfe in wissenschaftlichen, und alltäglichen Dingen, und vor allem dass ich hier mich als dazugehörig und nicht als bloß ein Gast fühlte und fühle. Danke schön! Dabei möchte ich mich vor allem bei Ingrid Rische-Radloff, Gabrielle Wassenhoven und Dr. Karsten Tillmann bedanken. Auch ein großer Dank an meine Bürokollegen Dr. Markus Heidelmann, Philipp Spiekermann, Marc Weidenbach, Dr. Juri Barthel, Dr. Stefan Roitsch und Dr. Daniel Stroppa für die sehr angenehme, entspannende ‚Büroatmosphäre‘.

Tiefer Dank geht an meinen Mann Matthias Schneemann für seine immerwährende Unterstützung, Kinderbetreuung, Aufmunterung während der schwierigen Phasen und für das Korrekturlesen der Arbeit. Zuletzt danke ich meinen Eltern und Schwiegereltern, für ihre umfangreiche Unterstützung, sodass aus den letzten Jahren nicht nur unsere Promotionen hervorgingen, sondern wir auch zwei wunderbare Töchter großziehen konnten.