

Native Leerstellen in GaAs - der Einfluß von Stöchiometrie und Dotierung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)

der

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl. Phys.

Jörg Gebauer

geb. am 05.01.1969 in Blankenburg (Harz)

Gutachter:

- (1) Priv.-Doz. Dr. R. Krause-Rehberg (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
- (2) Prof. Dr. U. Gösele (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle)
- (3) Prof. Dr. P. Rudolph (Institut für Kristallzüchtung, Berlin)

Halle/Saale 24.05. 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Native Defekte in GaAs	3
2.1	Das System GaAs - Stöchiometrie und native Defekte	3
2.2	Theorie nativer Defekte	6
2.2.1	Quantenmechanische Rechnungen	6
2.2.2	Defektgleichgewichte in GaAs und Fermi-Level-Effekt	8
2.3	Kompensation freier Ladungsträger in n-GaAs	10
2.4	Diffusion	11
2.5	Thermische Behandlung von GaAs	12
2.6	Defektidentifikation in GaAs mit Positronenannihilation	13
2.7	Fazit und Fragestellungen der Arbeit	15
3	Experimentelle Methoden	16
3.1	Grundlagen der Positronenannihilation	16
3.1.1	Prinzip	16
3.1.2	Einfang von Positronen in Defekte	18
3.1.3	Trappingmodell	19
3.2	Positronenlebensdauerspektroskopie	22
3.3	Dopplerverbreiterungsspektroskopie	24
3.3.1	Grundlagen	24
3.3.2	Linienformparameter	25
3.4	Doppler-Koinzidenzspektroskopie	27
3.4.1	Experimentelle Methode	27
3.4.2	Interpretation von Koinzidenzspektren	29
4	Identifikation von Leerstellen und Leerstellenkomplexen in GaAs	33
4.1	Positronenlebensdauer in defektfreiem GaAs	33
4.2	Defekte in hoch mit Si dotiertem GaAs	34
4.2.1	Probenmaterial und experimentelle Details	35
4.2.2	Defektanalyse mit Positronenannihilation	35
4.2.3	Korrelation mit Rastertunnelmikroskopie	39
4.2.4	Diskussion - Defekte in GaAs:Si	41
4.3	Ga-Leerstellen - Te-Donator Komplexe in GaAs:Te	43
4.3.1	GaAs:Te Proben und experimentelle Details	43
4.3.2	Experimente zur Defektidentifikation in GaAs:Te	44
4.3.3	Vergleich mit theoretisch berechneten Annihilationsparametern	47
4.3.4	Diskussion	49
4.4	Arsen-Leerstellen	50

4.4.1	Probenmaterial zur Untersuchung von As-Leerstellen	51
4.4.2	Detektierung von V_{As} -bezogenen Defekten mit Positronenannihilation . . .	51
4.4.3	Identifizierung von V_{As} - Si_{Ga} -Komplexen mit Rastertunnelmikroskopie . . .	53
4.4.4	Annihilationsparameter von V_{As} - Si_{Ga} - Theorie und Experiment	54
4.4.5	Diskussion - Vorkommen von nativen As-Leerstellen in GaAs	56
4.5	Leerstellen in epitaktischen, bei niedriger Temperatur hergestellten GaAs-Schichten	57
4.5.1	Experimentelles	58
4.5.2	Nachweis von Leerstellen in LT-GaAs	59
4.5.3	Identifizierung von Ga-Leerstellen	60
4.5.4	Diskussion - Die Bedeutung von Leerstellen in undotiertem LT-GaAs	63
4.6	Leerstellen in Sn-, Ge- oder Se-dotiertem GaAs	65
4.6.1	Einführung und Probenmaterial	65
4.6.2	Defektidentifikation und Vorkommen von Leerstellen	67
5	Leerstellen in GaAs mit verschiedener Stöchiometrie und Dotierung	71
5.1	Temperung unter definiertem As-Dampfdruck	71
5.2	Ausgangsmaterial	73
5.3	Einstellung eines Gleichgewichts durch Temperung	74
5.4	Abhängigkeit der Leerstellendichte vom As-Dampfdruck	77
5.5	Defekttypen in getempertem GaAs:Te	78
5.5.1	Leerstellen	78
5.5.2	Trappingkoeffizient von V_{Ga} - Te_{As}	80
5.5.3	Akzeptorartige Defekte ohne offenes Volumen	82
5.6	Abhängigkeit der Leerstellendichte von der Dotierung	83
5.7	Abhängigkeit der Leerstellendichte von der Temperatur	84
5.8	Wechselwirkung mit der Dampfphase - Leerstellendiffusion	86
5.9	Gleichgewicht $V_{Ga} \leftrightarrow V_{Ga}$ - Te_{As}	87
5.10	Eigenschaften von V_{Ga} - Fermi-Level-Effekt Modell	90
5.10.1	Formalismus	90
5.10.2	Fermi-Level-Effekt Modell mit Bildung von V_{Ga} -Donator-Komplexen	92
5.10.3	Vergleich mit experimentellen Daten	93
5.10.4	Diskussion	97
6	Zusammenfassung	99
	Literaturverzeichnis	102
	Eidesstattliche Erklärung	109
	Lebenslauf	110
	Danksagung	111

Abbildungsverzeichnis

2.1	Binäres Phasendiagramm des Ga-As-Systems	3
2.2	Gleichgewichtsdampfdrücke von As und Ga entlang des Solidus von GaAs	4
2.3	Bildungsenergie nativer Defekte in GaAs	6
2.4	Ionisationsniveaus nativer Leerstellen in GaAs	7
2.5	Gleichgewichtskonzentration von V_{Ga}^{3-} in n-dotiertem GaAs	9
3.1	Positronenpotential für neutrale und negativ geladene Leerstelle und negatives Ion	17
3.2	Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit in defektfreiem GaAs und einer Ga-Leerstelle	17
3.3	Positronenlebensdauerspektren in GaAs	22
3.4	Empfindlichkeitsbereich der Positronenlebensdauerspektroskopie für Einfachleerstellen in GaAs	24
3.5	Definition der Linienformparameter S und W	26
3.6	Untergrund am 511 keV Annihilationspeak mit und ohne Koinzidenz	28
3.7	Zweidimensionales, koinzidentes Annihilationsspektrum von GaAs:Zn	29
3.8	Impulsverteilung in GaAs, In und Si	30
3.9	Normierte Impulsverteilung für Si, In, As, Ga und Te	31
3.10	Berechnete Impulsverteilungen für GaAs, V_{As} und V_{Ga}	32
4.1	Mittlere Positronenlebensdauer in defektfreiem GaAs und in V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexen als Funktion der Meßtemperatur im Vergleich zu theoretischen Rechnungen	33
4.2	Positronenlebensdauer als Funktion der Si-Dichte in GaAs:Si bei 300 K	36
4.3	S - und W -Parameter als Funktion mittleren Positronenlebensdauer in GaAs:Si	36
4.4	Mittlere Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Si	37
4.5	Defektdichten in hoch Si-dotiertem GaAs	38
4.6	RTM-Bild eines V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexes	40
4.7	Kathodolumineszenzspektren in hoch Si-dotiertem GaAs	41
4.8	Theoretisch berechnete Defektdichten in GaAs:Si im Vergleich zum Experiment	42
4.9	Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Te	44
4.10	W -Parameter als Funktion der Positronenlebensdauer in GaAs:Te	46
4.11	Impulsverteilung der Leerstellen in GaAs:Te und GaAs:Si - Experiment und Theorie	47
4.12	Positronenlebensdauer als Funktion der Temperatur in hoch und niedrig dotiertem GaAs:Si	52
4.13	W -Parameter als Funktion der mittleren Positronenlebensdauer in verschieden hoch dotiertem GaAs:Si	52
4.14	Normierte Impulsverteilung in verschieden dotiertem GaAs:Si	53
4.15	RTM-Bild eines V_{As} - Si_{Ga} -Komplexes	54
4.16	W -Parameter als Funktion der Positronenlebensdauer für As-Leerstellen - Theorie und Experiment	55
4.17	Normierte Impulsverteilung von V_{As} - Si_{Ga} - Theorie und Experiment	55

4.18	S-Parameter als Funktion der Positronenenergie in LT-GaAs	59
4.19	Mittlere Positronenlebensdauer als Funktion der Positronenenergie in LT-GaAs . .	60
4.20	S-Parameter als Funktion des W-Parameters in LT-GaAs	61
4.21	S-Parameter als Funktion der Meßtemperatur in LT-GaAs	61
4.22	Normierte Impulsverteilung für V_{Ga} und V_{Ga} -bezogene Komplexe in LT-GaAs . .	62
4.23	Dichte von Ga-Leerstellen in LT-GaAs als Funktion der Wachstumstemperatur . .	64
4.24	Leerstellendichte in LT-GaAs als Funktion des BEP	65
4.25	Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Ge	67
4.26	Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Sn	67
4.27	Normierte Impulsverteilung der Leerstellen in GaAs:Ge und GaAs:Sn im Vergleich zur Impulsverteilung von V_{Ga} - Si_{Ga}	68
4.28	Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Se	69
4.29	Normierte Impulsverteilung der Leerstelle in GaAs:Se im Vergleich zur Impulsverteilung von V_{Ga} - Si_{Ga}	70
5.1	Temperung im Zweizonenofen	71
5.2	As-Dampfdruck über metallischem Arsen	72
5.3	Untersuchungen zur Homogenität des GaAs:Te Ausgangsmaterials	73
5.4	Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in getempertem GaAs:Te .	74
5.5	Leerstellenkonzentration in GaAs:Te als Funktion der Temperzeit bei 1100°C . . .	75
5.6	Reversible Einstellung der Leerstellendichte durch Temperung	76
5.7	Abhängigkeit der Leerstellendichte in GaAs:Te [$2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$] vom As-Dampfdruck	77
5.8	Anpassung des Exponenten der Dampfdruckabhängigkeit	77
5.9	Positronenlebensdauer in getempertem, verschieden hoch dotiertem GaAs:Te . . .	79
5.10	τ_{av} als Funktion von W in getempertem GaAs:Te	79
5.11	Normierte Impulsverteilung der Leerstellen in getempertem GaAs:Te	80
5.12	Bestimmung des Trappingkoeffizienten von V_{Ga} - Te_{As}	81
5.13	Dichte negativer Ionen als Funktion des As-Druckes bei Temperung von GaAs:Te .	82
5.14	Leerstellendichte als Funktion des As-Druckes in verschieden Te-dotiertem GaAs .	83
5.15	Leerstellendichte in As-reichem GaAs:Te als Funktion der Te-Konzentration	84
5.16	Positronenlebensdauer in GaAs:Te nach Temperung bei verschiedenen Temperaturen	85
5.17	Leerstellendichte in GaAs:Te ($c_{Te}=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) als Funktion der Temperatur . .	85
5.18	Kathodolumineszenz-Aufnahme von getempertem GaAs:Te	87
5.19	Gleichgewicht V_{Ga} - $Te_{As} \leftrightarrow V_{Ga}$ für verschiedene Bindungsenergien	89
5.20	Gleichgewicht V_{Ga} - $Te_{As} \leftrightarrow V_{Ga}$ für verschiedene Te-Konzentrationen	89
5.21	Gleichgewichtsdichte von V_{Ga} in intrinsischem und n-dotiertem GaAs	91
5.22	Berechnete Gleichgewichtsdichte von V_{Ga} und V_{Ga} - Te_{As}	92
5.23	Berechnete Gleichgewichtsdichte von bis zu dreifach negativ geladenen V_{Ga} im Vergleich zum Experiment	93
5.24	Gleichgewichtsdichte von V_{Ga}^{3-} : Fermi-Level-Effekt Modell mit verschiedenen Parametern	94
5.25	Gleichgewichtsdichte von V_{Ga}^{3-} : Fermi-Level-Effekt Modell mit $h_{V_{Ga}^{eff}}=3,3 \text{ eV}$	95
5.26	Gleichgewichtskonzentration von bis zu zweifach negativ geladenen Ga-Leerstellen: Fermi-Level-Effekt Modell mit Parametern von Bracht et al.	96

Verzeichnis häufig verwendeter Symbole und Abkürzungen

As_{Ga}	Arsen-Antistrukturdefekt
As_i	Arsen-Zwischengitteratom
BEP	engl.: Beam Equivalent Pressure - Äquivalentdruck von As zu Ga bei der Molekularstrahlepitaxie
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_d	absolute Konzentration des Defektes d in cm^{-3} , z.B. c_v ... Leerstellenkonzentration
C_s^*	Präexponentielle Konstante für die Berechnung der V_{Ga} -Konzentration nach dem Fermi-Level-Effekt Modell
D_v	Diffusionskoeffizient der Ga-Leerstelle
$E_{a,m}$	m-tes Ionisationsniveau der Ga-Leerstelle, vom Valenzband aus gemessen
E_b	Positronenbindungsenergie in flachen Rydbergartigen Zuständen negativer Ionen
$E_{b,c}$	Bindungsenergie von V_{Ga} - Te_{As} Komplexen
E_F	Fermi-Niveau
$E_{F,i}$	Fermi-Niveau in intrinsischem GaAs
E_g	Bandlücke
Ga_{As}	Gallium-Antistrukturdefekt
Ga_i	Gallium-Zwischengitteratom
GGA	engl.: Generalized Gradient Approximation - Näherungsmethode bei der Berechnung von Annihilationsparametern
HB	engl.: Horizontal Bridgman- Kristallzuchtmethode
$h_{V_{Ga}^0}^{eff}$	effektive Bildungsenthalpie der neutralen Ga-Leerstelle
I_i	Intensität der i -ten Positronenlebensdauerkomponente im Spektrum
k_B	Boltzmannkonstante
K	Gleichgewichtskonstante im Massenwirkungsgesetz
LEC	engl.: Liquid Encapsulated Czochralski - Kristallzuchtmethode
LT-GaAs	engl.: Low Temperature grown GaAs - GaAs, das epitaktisch bei niedriger Temperatur hergestellt wird
L_+	Positronendiffusionsweglänge
m_0	Ruhemasse des Elektrons bzw. Positrons
MCDA	engl.: Magnetic Circular Dichroism of Absorption
n_e	Elektronenkonzentration
n_i	intrinsische Ladungsträgerdichte
n_p	Löcherkonzentration
PAS	Positronenannihilationspektroskopie
p_{As}	Dampfdruck von As
p_L	Impulskomponente des Annihilationsquants in longitudinaler Richtung
RTM	Rastertunnelmikroskopie
S	S -Parameter
s	$s = 1 - 2x$, Stöchiometrieabweichung in Ga_xAs_{1-x}
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
T	Temperatur

T_w	Wachstumstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VGf	engl.: Vertical Bridgman - Kristallzuchtmethode
V_{Ga}	Gallium-Leerstelle
$V_{Ga-Te_{As}}$	Komplex aus Ga-Leerstelle und Te-Atom in direkter Nachbarschaft
$V_{Ga-Si_{Ga}}$	Komplex aus Leerstelle und Si-Atom als übernächstem Nachbar
V_{As}	Arsen-Leerstelle
VGf	engl.: Vertical Gradient Freeze - Kristallzuchtmethode
W	W-Parameter
Z	Ladungszahl
δ_r	Entweichrate von Positronen aus flachen Bindungszuständen
η_i	Anteil der im i -ten Zustand eingefangenen Positronen
κ	Einfangrate von Positronen in Defekte (Trappingrate)
λ	Annihilationsrate von Positronen (inverse Positronenlebensdauer)
μ_d	spezifische Positroneneinfangrate (Trappingkoeffizient) des Defektes d
$\rho(\mathbf{p})$	Impulsverteilung der Positronenannihilation
τ_{av}	mittlere Positronenlebensdauer
τ_d	defektspezifische Positronenlebensdauer

1. Einleitung

Die Verbindung Galliumarsenid (GaAs) ist derzeit der neben Silizium (Si) meist verwendete Halbleiter. Die sehr hohe Elektronenbeweglichkeit gestattet den Bau von Höchsthfrequenzbauelementen, während die direkte Bandlücke GaAs zum Standardsubstrat für Anwendungen in der Optoelektronik gemacht hat. Andererseits wird die breitere Anwendung durch die im Vergleich zu Si höheren Herstellungskosten und insbesondere die bislang für viele Anwendungen nicht zufriedenstellende Qualität von GaAs-Einkristallen begrenzt.

Die (elektrischen) Eigenschaften von GaAs werden dabei in starkem Maß durch Defekte, besonders Punktdefekte, bestimmt. Die Verbindung $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$ wird im allgemeinen immer eine Abweichung von der idealen Stöchiometrie aufweisen, d.h. $x \neq 0,5$. Diese Abweichung muß durch Kristalldefekte realisiert werden. Defekte liegen in GaAs deshalb in wesentlich höheren Dichten vor als in Elementhalbleitern wie Si. Bisher ist aber nicht eindeutig geklärt, welche Defekte unter gegebenen Bedingungen dominieren und in welchen Dichten sie dann vorliegen. Dementsprechend ist die genaue Form des Phasendiagramms von GaAs weiterhin eine offene Frage.

Leerstellen sind fundamentale Defekttypen in GaAs. Sie können einen Teil der Stöchiometrieabweichung erklären, zum anderen aber auch wichtige Materialeigenschaften bestimmen. Das sind z.B. die Diffusion von Dotieratomen [Tan91, Coh97] oder die Kompensation freier Ladungsträger [Hur79a, Hur99]. Mehrere Arbeiten zur quantenmechanischen Berechnung der Bildungsenergie von Defekten zeigten, daß in Arsen-reichem, n-dotiertem GaAs Ga-Leerstellen die geringste Bildungsenergie besitzen und damit der dominierende Defekttyp sein sollten [Bar85, Jan89, Zha91, Seo95]. Im Gegensatz dazu folgerte Chadi in einer jüngeren Arbeit [Cha97], daß auch As-Leerstellen unter bestimmten Bedingungen in n-dotiertem GaAs eine niedrige Bildungsenergie besitzen. Thermodynamische Betrachtungen von Tan et al. [Tan93, Tan94] ergaben, daß die Konzentration der Ga-Leerstellen in hoch n-dotiertem GaAs nicht von der Temperatur abhängt oder sogar mit sinkender Temperatur ansteigt. Das wird durch den Fermi-Level-Effekt erklärt, worunter allgemein die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration geladener Punktdefekte von der Position des Fermi-Niveaus zu verstehen ist. Die Resultate wurden erfolgreich benutzt, um Selbst- und Dotieratomdiffusion auf dem Ga-Untergitter in n-leitendem GaAs zu erklären [Tan91]. Sie wurden allerdings jüngst in Frage gestellt, als Interdiffusionsmessungen ohne den Fermi-Level-Effekt interpretiert wurden [Jaf97]. In n-dotiertem GaAs wird oft eine Kompensation freier Ladungsträger beobachtet, die von Hurle, basierend auf theoretischen Überlegungen, mit Komplexen aus Donator und Ga-Leerstellen erklärt wird [Hur79a, Hur99]. Allen diesen Untersuchungen ist gemeinsam, daß Informationen über Leerstellen nur indirekt erhalten werden, so daß es schwierig ist, zwischen einzelnen widersprüchlichen Aussagen zu entscheiden.

Mit der Positronenannihilationsspektroskopie (PAS) steht eine Methode zum direkten Nachweis von Leerstellen zur Verfügung, die vielfältig zur Untersuchung von Defekten in GaAs eingesetzt wurde [KR99a]. Neben induzierten Defekten (etwa nach Bestrahlung oder Deformation) waren das ausschließlich Leerstellen in Material, wie es vom Hersteller erhalten wurde, d.h. entweder im as-grown Zustand direkt nach der Züchtung oder nach unbekannter thermischer Behandlung. Ziel dieser PAS-Arbeiten war die Charakterisierung vorhandener Leerstellen, weniger eine systematische

Untersuchung in Abhängigkeit thermodynamischer Parameter wie Stöchiometrie, Temperatur oder Dotierung. In n-dotiertem GaAs werden meist Leerstellen mit PAS gefunden [Dlu87]. Saarinen et al. [Saa91, Saa95] ordneten diese ausschließlich As-Leerstellen zu. Spätere Messungen derselben Forschergruppe an Si-dotierten GaAs-Schichten wurden aber so interpretiert, als lägen nur Ga-Leerstellen in dem Material vor [Lai96]. Untersuchungen der eigenen Gruppe an GaAs:Te zeigten, daß die Ergebnisse am besten mit $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ Komplexen erklärt werden konnten [KR94, KR95]. Diese Beispiele demonstrieren die Schwierigkeit der detaillierten Identifikation von Leerstellen in GaAs mit PAS. Andererseits war nicht bekannt, in welchem thermodynamischen Zustand sich entsprechende Proben befanden, z.B. wurde niemals die Temperaturbehandlung nach der Zucht spezifiziert. Deshalb sind ältere Arbeiten nur eingeschränkt miteinander und mit theoretischen Voraussagen vergleichbar.

In der vorliegenden Arbeit wird das Vorkommen (d.h. Dichte und Typ) von nativen Leerstellen in GaAs als Funktion von Dotierung und Stöchiometrie mit Positronenannihilationsspektroskopie erstmals systematisch untersucht. Als native Leerstellen werden hier alle solche bezeichnet, die nach der Kristallzüchtung oder nach einer thermischen Behandlung im Gleichgewicht vorliegen bzw. durch Abschrecken eingefroren wurden.

Eine wichtige Motivation für die Untersuchung von Defekten nach thermischer Behandlung sind auch technologische Fragen. GaAs-Kristalle werden nach der Zucht einer thermischen Behandlung unterzogen, um mechanische Spannungen abzubauen und die elektrischen Eigenschaften zu homogenisieren [Hof96, Bro96]. Die Defekte, die bei einer solchen Behandlung eingebracht werden bzw. danach vorliegen, sind unmittelbar für die Qualität der Kristalle relevant.

Um das angestrebte Verständnis zu erreichen, ist es ein wesentliches Ziel der Arbeit, eine eindeutige Identifizierung von Leerstellen bzw. Leerstellenkomplexen in GaAs zu erzielen. Eine Möglichkeit dazu ist der Einsatz geeigneter Referenzmethoden neben PAS. Hierzu wird erstmals eine Korrelation von Rastertunnelmikroskopie (RTM) und Positronenannihilation benutzt. Eine solche Korrelation ist allerdings wegen des Zeitaufwands für die RTM-Messungen nur in Ausnahmefällen möglich. Deshalb mußten Methoden nutzbar gemacht werden, die eine detaillierte Defektidentifikation mit PAS allein zulassen. Dazu wurde die in den letzten Jahren entwickelte Doppler-Koinzidenzspektroskopie angewandt.

Um einen thermodynamisch eindeutig definierten Zustand untersuchen zu können, wurde die Stöchiometrie n-dotierter GaAs-Proben durch thermische Behandlung ($\approx 1000^\circ\text{C}$) unter As-Dampfdruck variiert. Die Proben wurden abgeschreckt, um die Gleichgewichtskonzentration von Defekten möglichst einzufrieren. Danach erfolgten Untersuchungen mit PAS und begleitenden Methoden. Als Modell-Material wurde Tellur-dotiertes GaAs verschiedener Ladungsträgerkonzentrationen genutzt. Der direkte Einfluß einer variablen Stöchiometrie beim Wachstum wurde an mit Zinn oder Germanium dotiertem GaAs sowie an epitaktisch bei niedriger Temperatur hergestellten GaAs-Schichten studiert.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kap. 2 werden einige grundlegenden Ergebnisse und theoretische Modellvorstellungen zu nativen Defekten in GaAs vorgestellt. Kap. 3 befaßt sich mit den experimentellen Details der PAS-Methode. Hier ist ein ausführlicherer Abschnitt der Doppler-Koinzidenzspektroskopie gewidmet, da diese Methode im Rahmen der Arbeit neu in der Arbeitsgruppe aufgebaut wurde. In Kap. 4 werden die einzelnen Ergebnisse zur Identifikation von Leerstellen vorgestellt. In Kap. 5 werden die Untersuchungen an getempertem Material dargestellt und die Ergebnisse im Rahmen bestehender Modellvorstellungen diskutiert.

2. Native Defekte in GaAs

In der vorliegenden Arbeit werden native Leerstellen in GaAs untersucht. Als **native Defekte** werden im folgenden alle die bezeichnet, die im thermodynamischen Gleichgewicht bzw. nach der Kristallzucht vorliegen und nicht gewaltsam, z.B. durch Bestrahlung, induziert werden. Als **intrinsisch** werden dagegen Defekte ohne Beteiligung von Fremdatomen bezeichnet, das können aber auch induzierte Defekte sein. In GaAs kann es prinzipiell sechs einfache intrinsische Punktdefekte geben: Leerstellen (V_{As} , V_{Ga}), Antistrukturdefekte (As_{Ga} , Ga_{As}) in den beiden Untergittern und Zwischengitteratome der beiden Atomsorten (As_i , Ga_i). Die Definition nativer Defekte schließt Komplexe mit Fremdatomen (z.B. Dotieratomen) ein. In den folgenden Abschnitten werden kurz einige für diese Arbeit wichtige theoretische und experimentelle Ergebnisse zu nativen Defekten, insbesondere Leerstellen, in GaAs dargestellt.

2.1 Das System GaAs - Stöchiometrie und native Defekte

Der Verbindungshalbleiter GaAs kristallisiert in der Zinkblendestruktur, die Gitterkonstante ist 0,5653 nm bei 300 K [Bro96]. Es ist bekannt, daß eine Verbindung wie $Ga_{1-x}As_x$ einen gewissen thermodynamisch erlaubten Kompositionsbereich hat. In Abb. 2.1 wird das am binären Phasendiagramm von GaAs gezeigt. Darin ist der erlaubte Kompositionsbereich um $Ga_{0,5}As_{0,5}$ stark vergrößert dargestellt, da die maximal mögliche Stöchiometrieabweichung $s = 1 - 2x$ sehr klein ist. Übersteigt z.B. die As Konzentration den erlaubten Kompositionsbereich (Solidus-Linie b^*) besteht das System aus GaAs der Zusammensetzung b^* , einer Flüssigphase der Zusammensetzung b und einer Dampfphase. Beim Abkühlen wird der erlaubte Kompositionsbereich wieder verlassen, dann bildet sich ebenfalls eine Flüssigphase bzw., bei niedrigen Temperaturen, Aus-

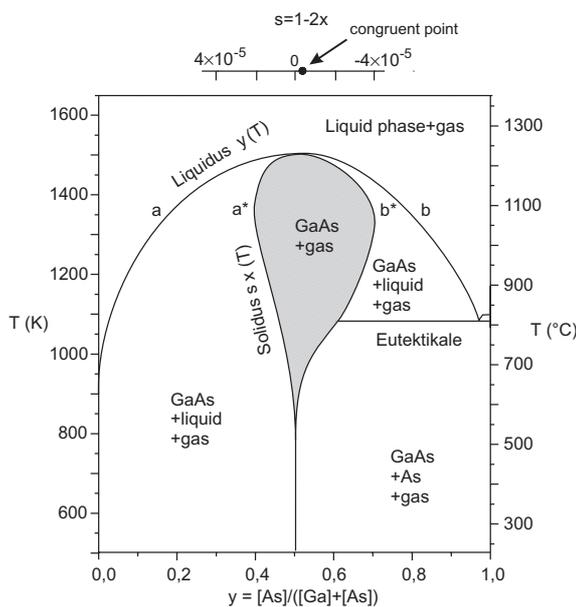


Abbildung 2.1: Binäres Phasendiagramm des Ga-As-Systems nach [Wen91, Wen94]. Der Solidusbereich $x(T)$ (grau unterlegt) ist vergrößert dargestellt, dafür gilt die obere Achse.

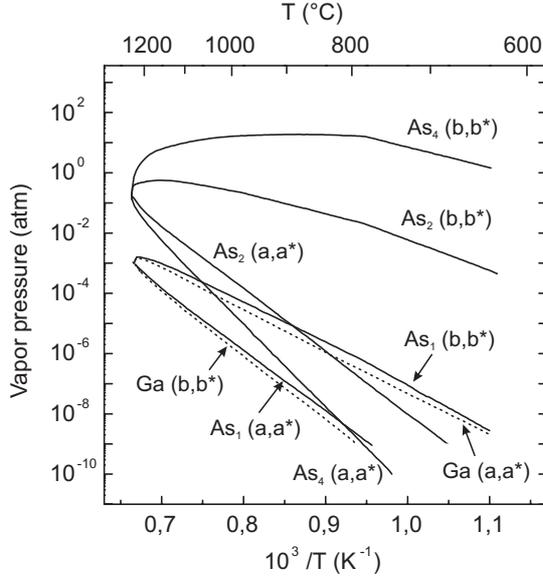


Abbildung 2.2: Gleichgewichtsdampfdrücke von As , As_2 , As_4 und Ga an der Ga-reichen (a, a^*) und As-reichen (b, b^*) Phasengrenze von GaAs [Art67].

scheidungen. Für eine Zusammensetzung innerhalb a^*-b^* ist der GaAs-Kristall im Gleichgewicht mit der entsprechenden Dampfphase. In Abb. 2.2 werden die Drücke der relevanten Dampfphasen entlang der Phasengrenze von GaAs gezeigt. Im As-reichen Fall ist der Ga-Dampfdruck vernachlässigbar gering und die dominierende Dampfspezies ist As_4 . Der Gesamtdruck p ist dann $\approx p_{As_4}$. Im Ga-reichen Fall dominiert p_{As_2} bei hohen Temperaturen, nur bei niedrigen Temperaturen ($T < 800^\circ C$) ist p_{Ga} relevant. Für eine Zusammensetzung des Kristalls innerhalb der erlaubten Stöchiometrieabweichung a^*-b^* müssen die Dampfdrücke innerhalb des in Abb. 2.2 angegebenen Bereiches liegen. Die Dampfdrücke zu einer bestimmten Komposition sind jedoch nicht exakt bekannt. Inzwischen wird übereinstimmend angenommen, daß der kongruente Punkt, an dem sich Solidus- und Liquidus-Linie berühren, auf der As-reichen Seite des Phasendiagramms liegt [Wen94, Hur99]. Damit können auch Kristalle As-reich sein, die aus Ga-reichen Schmelzen gezogen wurden, d.h. nahezu alles aus Schmelzen gezüchtete GaAs wird As-reich sein.

Die Stöchiometrieabweichung s muß durch Defekte realisiert werden. Sie kann als $s = 1 - 2x = s_1 - s_2$ geschrieben werden [Saj90, Wen91], wobei s_1 und s_2 durch

$$\begin{aligned} 2s_1 &= [Ga_i] + [Ga_{As}] - [V_{Ga}] - [As_{Ga}] - [X_{Ga}] \quad \text{und} \\ 2s_2 &= [As_i] + [As_{Ga}] - [V_{As}] - [Ga_{As}] - [X_{As}] \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

gegeben sind. Dabei werden die sechs einfachen intrinsischen Punktdefekte sowie beliebige Fremdatome auf As- (X_{As}) bzw. Ga- (X_{Ga}) Platz berücksichtigt. Die eckigen Klammern bedeuten Defektkonzentrationen in atomaren Einheiten.* Entsprechend Gl. 2.1.1 können z.B. As-reiche Bedingungen durch As-Zwischengitteratome oder Ga-Leerstellen realisiert werden.

Im thermodynamischen Gleichgewicht muß jeder Kristall Defekte enthalten, die zur Minimierung der Enthalpie beitragen. In Elementhalbleitern wie Si ist die Gleichgewichtskonzentration $[d]$ neutraler Defekte bei gegebener Temperatur eindeutig festgelegt:

$$[d] = \exp\left(-\frac{g_d}{k_B T}\right). \quad (2.1.2)$$

*Diese Nomenklatur wird im folgenden beibehalten, d.h. atomare Konzentrationen von Defekten werden durch Klammern gekennzeichnet. Absolute Konzentrationen werden als c mit entsprechendem Index angegeben, z.B. c_v ... Leerstellenkonzentration.

Darin ist $g_d = h_d^f - Ts_d^f$ die freie Bildungsenthalpie des Defektes mit der Bildungsenthalpie h_d^f und der Bildungsentropie s_d^f . k_B ist die Boltzmannkonstante.

In einer Verbindung wie GaAs sind dagegen die Defektkonzentrationen bei gegebener Temperatur nicht eindeutig festgelegt, sondern von der Stöchiometrieabweichung abhängig (Gl. 2.1.1). Das heißt, die Konzentration von Defekten, die Zusammensetzung des Kristalls und der Druck in der Dampfphase hängen im thermodynamischen Gleichgewicht voneinander ab. Nach der Gibbsschen Phasenregel sind die Freiheitsgrade F eines Systems durch $F = K + 2 - P$ gegeben, wobei P die Zahl der Phasen und K die Zahl der Komponenten ist. GaAs besteht aus zwei Komponenten (Ga + As) und es müssen zwei Phasen (GaAs + Dampf) berücksichtigt werden, d.h. es gibt zwei Freiheitsgrade. Deshalb müssen zwei intensive thermodynamische Zustandsgrößen kontrolliert werden, um einen eindeutigen Gleichgewichtszustand in GaAs festzulegen. Das sind am einfachsten Temperatur und As-Dampfdruck.

In der Praxis wird es immer eine gewisse Stöchiometrieabweichung geben, d.h. es wird immer eine nicht zu vernachlässigende Konzentration von Punktdefekten in GaAs existieren. Da Defekte in GaAs geladen sein können, werden sie einen signifikanten Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften des Materials haben. Ein wichtiges Beispiel dafür ist der EL2-Defekt, der in Konzentrationen von einigen 10^{16} cm^{-3} die Eigenschaften von semiisolierendem GaAs bestimmt. Der tiefe Donator EL2 kompensiert dort akzeptorartige Verunreinigungen wie Kohlenstoff. Ein As_{Ga} -Antistrukturdefekt ist wesentlicher Bestandteil des EL2-Defektes (Überblick z.B. in [Bro96]). Nach Gl. 2.1.1 wird man das Auftreten von EL2 in Arsen-reichem GaAs erwarten. In Übereinstimmung damit zeigten Holmes et al. [Hol82] daß die EL2-Dichte in GaAs mit dem As-Gehalt in der Schmelze ansteigt. Semiisolierendes GaAs wird deshalb heute unter Arsen-reichen Bedingungen hergestellt [Rud99]. Dieses Beispiel macht den möglichen Einfluß stöchiometriebedingter Defekte auf die Eigenschaften von GaAs deutlich.

Aus der Stöchiometrieabweichung folgen prinzipiell Art und Konzentration der dominierenden Punktdefekte (Gl. 2.1.1). Eine direkte Bestimmung kann durch gleichzeitige Messung von Dichte und Gitterparameter erfolgen. Dabei wird aus der makroskopischen Dichte ρ und dem Gitterparameter d die Masse je Einheitszelle bestimmt. Aus dem Vergleich mit der Masse einer idealen Einheitszelle läßt sich die Überschußkonzentration der dominierenden Defektart ermitteln. Mit Defektkonzentrationen von einigen 10^{-5} erreicht die Methode der Dichte-Gitterparameter-Messungen allerdings ihr Sensitivitätslimit. Zudem werden nur Informationen über den dominierenden Defekttyp bei hohen Temperaturen erhalten, der nach Abkühlen im Gitter verbleibt, es sind aber keine exakten Aussagen über die tatsächlich vorliegenden Defekte möglich.

Angaben über die dominierenden Defekte in GaAs aus Dichte-Gitterparameter-Messungen sind deshalb widersprüchlich. Bublik et al. [Bub73] fanden einen Anstieg der Masse je Einheitszelle mit steigendem As-Gehalt in der Schmelze. Daraus wurde gefolgert, daß die Stöchiometrieabweichung im As-reichen Fall durch As-Zwischengitteratome, im Ga-reichen Fall durch As-Leerstellen verursacht wird. Die Stöchiometrieabweichung war $|s| \leq 9 \times 10^{-4}$, d.h. Defektkonzentrationen im Bereich von 10^{19} cm^{-3} . Sajovec et al. [Saj90] konnten die Ergebnisse von Bublik et al. nicht quantitativ reproduzieren. Die Defektdichten waren mit $\sim 1 - 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wesentlich geringer. Sajovec et al. [Saj90] weisen auf die Bedeutung von Fremdatomen und As-Ausscheidungen hin, die die Analyse von Dichte-Gitterparameter-Messungen wesentlich verfälschen können. In [Saj90] wurde auch n-dotiertes GaAs untersucht. Bei hohen Dotierkonzentrationen ($c_{T_e} \geq 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) in Kristallen aus stöchiometrischen Schmelzen wurden Ga-Leerstellen nachgewiesen, deren Konzentration etwa der Dotierkonzentration entsprach.

2.2 Theorie nativer Defekte

2.2.1 Quantenmechanische Rechnungen

Im vorigen Abschnitt wurde deutlich gemacht, daß in Abhängigkeit von der Stöchiometrieabweichung immer native Defekte in GaAs existieren sollten. Weitreichende Informationen über Vorkommen und Eigenschaften von Defekten können aus quantenmechanischen Rechnungen gewonnen werden. Das ist zum einen der Ladungszustand, zum anderen kann die Bildungsenergie E_D bestimmt werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Dichte C_D eines Defektes durch

$$C_D = N_s \exp[-E_D(\mu_e, \Delta\mu)/k_B T] \quad (2.2.1)$$

gegeben. Dabei ist $N_s = 2,2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ die Dichte von Gitterplätzen eines Untergitters. E_D hängt von μ_e und $\Delta\mu$ ab. μ_e ist das chemische Potential der Elektronen (das heißt, die Fermienergie). $\Delta\mu$ ist die Differenz der chemischen Potentiale von Ga und As in GaAs zu der in den reinen Elementen, d.h. dieser Parameter widerspiegelt die Stöchiometrie (siehe z.B. [Zha91, Nor93]). Aus Gl. 2.2.1 ist ersichtlich, daß der Defekt mit der niedrigsten Bildungsenergie im Gleichgewicht die höchste Konzentration haben muß. Gleichung 2.2.1 ist formal äquivalent zu 2.1.2, allerdings ist die Bildungsenergie E_D verschieden von der Bildungsenthalpie g_D^f , da für die Berechnung von E_D keine Entropiebeiträge berücksichtigt werden. Entsprechend können mit quantenmechanische Rechnungen vor allem die unter bestimmten Bedingungen dominierenden Defekttypen vorausgesagt werden. Die Berechnung absoluter Defektkonzentrationen ist dagegen mit großen Unsicherheiten behaftet, da schon kleine numerische Unsicherheiten der Bildungsenergien zu Änderungen der Defektdichten um Größenordnungen führen [Jan89].

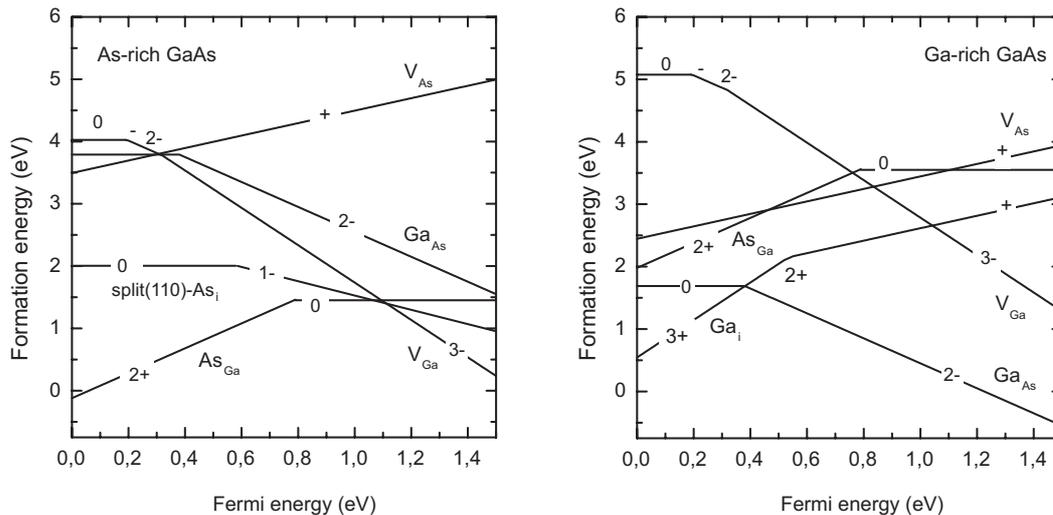


Abbildung 2.3: Bildungsenergie intrinsischer Defekte in As-reichem (links) und Ga-reichem (rechts) GaAs als Funktion der Fermi-Energie aus theoretischen Rechnungen [Zha91, Nor93]. Die Ladungszustände der Defekte sind angegeben. Es wurden jeweils nur die Zwischengitteratom-Konfigurationen mit der niedrigsten Bildungsenergie berücksichtigt. Die Bildungsenergie für den As-split-interstitial (zwei As-Atome teilen einen As-Platz) in As-reichem GaAs stammt aus [Lan97]. Das Ga-Zwischengitteratom Ga_i in Ga-reichem GaAs ist tetraedrisch koordiniert mit vier As-Atomen als nächsten Nachbarn. Die Fermi-Energie wird von der Valenzbandkante aus gemessen.

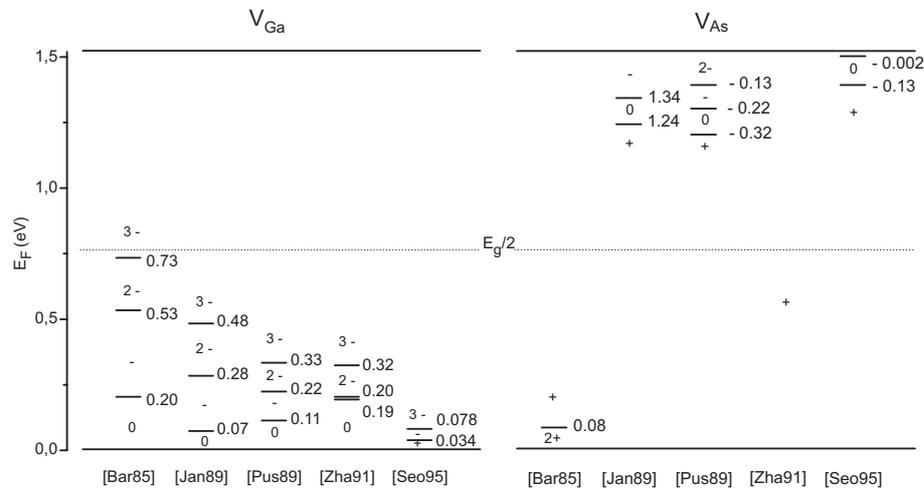


Abbildung 2.4: Ionisationsniveaus der intrinsischen Leerstellen in GaAs aus den angegebenen theoretischen Arbeiten [Bar85, Pus89b, Jan89, Zha91, Seo95]. Positive Zahlen bedeuten den Energieabstand vom Valenzband-Maximum ($E_F=0$ eV), negative Zahlen sind der Energieabstand vom Leitungsband-Minimum ($E_F=1,52$ eV) in eV.

In Abb. 2.3 ist die Bildungsenergie der intrinsischen Defekte in GaAs als Funktion der Fermi-Energie dargestellt (aus [Zha91, Nor93, Lan97]). In As-reichem, p-leitendem und semiisolierendem (SI) GaAs hat danach der As_{Ga} Antistrukturdefekt die geringste Bildungsenergie. Das stimmt mit der bekannten Tatsache überein, daß der EL2-Defekt die Eigenschaften von semiisolierendem GaAs dominiert [Bro96]. In n-leitendem und As-reichem GaAs hat dagegen die 3-fach negativ geladene Ga-Leerstelle die niedrigste Bildungsenergie. In Ga-reichem p-GaAs sollten Ga-Zwischengitteratome, in SI- und n-Material Ga_{As}^{2-} Antistrukturdefekte dominieren. Ähnliche Ergebnisse wurden in einer Reihe weiterer theoretischer Arbeiten erzielt [Bar85, Jan89, Seo95]. Leerstellen, nämlich V_{Ga} , sollten demnach hauptsächlich in As-reichem, n-dotiertem GaAs auftreten. Die Bildungsenergie von As-Zwischengitteratomen ist nach [Lan97] in As-reichem Material vergleichbar mit der Bildungsenergie der Leerstellen bzw. der As_{Ga} -Antistrukturdefekte. Das wäre in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Dichte-Gitterparameter-Messungen, wonach As_i der dominierende Defekt in As-reichem GaAs ist (siehe Abschnitt 2.1).

Northrup und Zhang [Nor93] berücksichtigten explizit die Dotierung mit Si. Danach sind bei hoher Si-Dotierung große Konzentrationen von Komplexen aus negativ geladenen Ga-Leerstellen und positiv geladenen Si_{Ga} -Donatoren zu erwarten.

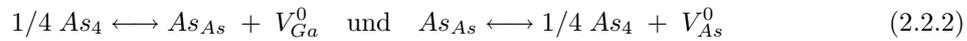
Die Bildungsenergie von V_{As} ist so hoch (Abb. 2.3 und [Jan89, Seo95]), daß V_{As} kein häufiger Defekt sein sollte. Im Widerspruch dazu findet Chadi [Cha97] in einer neueren Arbeit, daß As-Leerstellen im einfach negativen Ladungszustand in n-GaAs eine Bildungsenergie vergleichbar zu Ga-Leerstellen haben. Eine interessante Frage ist auch die nach größeren Defekten, insbesondere Doppelleerstellen. Pöykkö et al. [Pöy96b] fanden, daß die Bildungsenergie von V_{Ga} - V_{As} Doppelleerstellen in jedem Fall wesentlich größer ist als die einfacher Punktdefekte. Doppelleerstellen sollten deshalb als native Defekte nicht auftreten.

Kenntnisse über Ionisationsniveaus von Defekten sind sehr wichtig zur Interpretation von PAS-Messungen. Das Positron als geladenes Teilchen reagiert auf die Ladung des Defektes, z.B. können positive Leerstellen nicht nachgewiesen werden [Pus90, KR97]. Die Kenntnis der Ionisationsniveaus von Defekten wird zudem zur thermodynamischen Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen

benötigt (siehe Abschnitt 2.2.2). Experimentell sind die Ionisationsniveaus der Leerstellen in GaAs aber nicht gut bekannt. Mit quantenmechanischen Rechnungen können die Ionisationsniveaus prinzipiell bestimmt werden. In Abb. 2.4 sind die Ionisationsniveaus für As- und Ga-Leerstellen in GaAs aus verschiedenen Rechnungen dargestellt. Nach diesen Arbeiten hat V_{Ga} Ionisationsniveaus in der unteren Hälfte der Bandlücke und ist in semiisolierendem (SI) und n-GaAs 3-fach negativ geladen. Die As-Leerstelle ist in p-leitendem und SI GaAs positiv geladen. Nach einigen Rechnungen hat V_{As} Ionisationsniveaus nahe der Leitungsbandkante [Pus89b, Jan89, Seo95]. In n-GaAs sollten also beide Typen Leerstellen mit PAS nachweisbar sein, in SI GaAs dagegen nur Ga-Leerstellen. Es zeigen sich aber große quantitative Unterschiede für die berechneten Ionisationsniveaus. Deshalb können nur allgemeine qualitative Schlüsse ähnlich den obigen gezogen werden, während ein direkter Vergleich mit experimentellen Daten fragwürdig erscheint.

2.2.2 Defektgleichgewichte in GaAs und Fermi-Level-Effekt

Aus den vorigen Abschnitten ist klar, daß die Dichten nativer Punktdefekte von der Stöchiometrie abhängen. Experimentell läßt sich ein Gleichgewicht am einfachsten über den äußeren Dampfdruck einstellen, der im Gleichgewicht mit einer bestimmten Komposition und damit Defektdichte ist. Das kann durch Reaktionen der Art



beschrieben werden, die hier für die Leerstellen angegeben sind [Tan91]. Darin ist As_{As} ein As-Atom im Kristall und As_4 ein As-Molekül in der Dampfphase. Diese Reaktionsgleichungen sind innerhalb des Solidusbereiches a^*-b^* von GaAs (Abb.2.1) gültig. Nach dem Massenwirkungsgesetz hängt die Dichte der Leerstellen vom As-Dampfdruck ab:

$$[V_{Ga}^0] = K_{V_{Ga}}(T) p_{As_4}^{1/4} \quad \text{und} \quad [V_{As}^0] = K_{V_{As}}(T) p_{As_4}^{-1/4}. \quad (2.2.3)$$

$K_{V_{Ga}, V_{As}}$ sind die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten. Diese Art der Beschreibung gibt Informationen über die Abhängigkeit der Dichte von Punktdefekten vom Dampfdruck. Die Dichte von V_{Ga} sollte danach mit dem As-Druck steigen, die von V_{As} fallen. Die Bildung von Defekten kann über verschiedene Reaktionspfade verlaufen, da es mehr als eine Dampfspezies gibt. Da diese untereinander ebenfalls im thermodynamischen Gleichgewicht sind, muß jede Reaktion zur selben Gleichgewichtskonzentration von Defekten führen [Tan94]. Deshalb braucht nur eine Dampfspezies, z.B. As_4 , berücksichtigt zu werden. Allerdings ist eine solche Beschreibung quantitativ nutzlos, solange die Gleichgewichtskonstanten nicht bekannt sind.

Tan et al. [Tan91, Tan94] leiteten die Konzentrationen der Gleichgewichtsdefekte in GaAs explizit her. Für die neutrale Ga-Leerstelle gilt danach:

$$[V_{Ga}^0] = \left(\frac{p_{As_4}}{B_{As_4}} \right)^{1/4} \exp \left(- \frac{g_{V_{Ga}^0}^f + \delta g_{As}}{k_B T} \right). \quad (2.2.4)$$

$g_{V_{Ga}^0}^f$ ist darin die freie Enthalpie der Bildung von V_{Ga}^0 und δg_{As} die Differenz der freien Bindungsenthalpien eines As-Atoms in GaAs und im As_4 Molekül. p_{As_4} wird in [atm] angegeben. $B_{As_4} = (2 \pi m_{As_4} / h^2)^{3/2} (k_B T)^{5/2}$ ist die Gaskonstante unter der Annahme, daß As_4 sich als ideales Gas beschreiben läßt (m_{As_4} ... Masse eines As_4 Moleküls, h ... Plancksches Wirkungsquantum). Ähnliche Gleichungen lassen sich für die anderen Punktdefekte angeben (siehe [Tan91]).

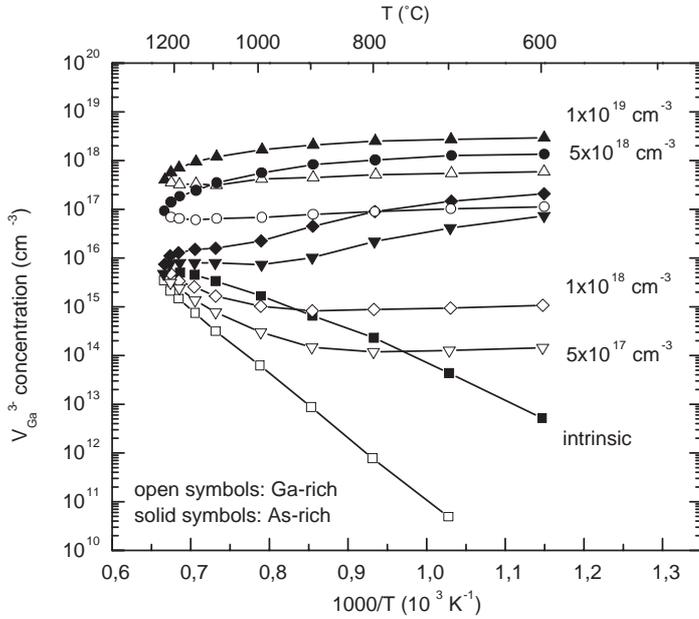


Abbildung 2.5: Berechnete thermodynamische Gleichgewichtskonzentration von V_{Ga}^{3-} in n-dotiertem GaAs als Funktion der inversen Temperatur. Die Zahlenangaben in der Legende sind die Donorkonzentration. (aus [Tan93])

Punktdefekte in GaAs werden, entsprechend dem vorigen Kapitel, im allgemeinen geladen sein. Für z -fach negativ geladene Ga-Leerstellen gilt [Tan91, Tan93]:

$$\frac{[V_{Ga}^{z-}]}{[V_{Ga}^0]} = \exp\left(\frac{zE_F - \sum_{m=1}^z E_{am}}{k_B T}\right) \quad (2.2.5)$$

Darin ist E_F die Fermi-Energie und z die Ladung. Die E_{am} sind die Ionisationsniveaus der Ga-Leerstelle, gemessen vom Valenzband. Aus Gl. 2.2.5 ist ersichtlich, daß die Konzentration geladener Leerstellen vom Fermi-Niveau abhängt. Die physikalische Ursache dafür ist der Energiegewinn $E_F - E_a$ bei Übergang eines Elektrons an das Akzeptorniveau E_a , der zur Energieminimierung des Gesamtsystems beiträgt [Tan91]. Deshalb steigt die Dichte akzeptorartiger Defekte (wie V_{Ga}) mit der Ladungsträgerkonzentration n_e . Umgekehrt werden in p-dotiertem Material bevorzugt donatorartige Defekte gebildet. Das ist auch an den quantenmechanisch berechneten Bildungsenergien in Abb. 2.3 sichtbar: in n-GaAs werden Akzeptordefekte, in p-GaAs Donatordefekte bevorzugt. Diese Abhängigkeit der Dichte geladener Punktdefekte von der Ladungsträgerkonzentration wird als **Fermi-Level-Effekt** bezeichnet.

Für den Fall, daß V_{Ga} der einzige Akzeptor ist, berechneten Tan et al. [Tan93] die Dichte von Ga-Leerstellen in n-dotiertem GaAs. Die As-Drücke entsprachen denen an der Phasengrenze von GaAs (Abb. 2.2). Die freien Enthalpien g wurden durch die Enthalpien h angenähert, d.h. Entropiebeiträge zu $g_{V_{Ga}^0}^f$ und δg_{As} wurden vernachlässigt. Es wurden die Werte $h_{V_{Ga}^0}^f = 2,59$ eV [VV75] und $\delta h_{As} = -0,69$ eV benutzt, die Ionisationsniveaus für V_{Ga} wurden aus [Bar85] entnommen. Um den Effekt der Verengung der Bandlücke bei hohen Temperaturen zu berücksichtigen, wurde $E_g = 1,15$ eV gesetzt (E_g ist 1,42 eV in GaAs bei Raumtemperatur [Bro96]). Die Ergebnisse der Rechnungen werden in Abb. 2.5 gezeigt. Wie erwartet, steigt die Dichte von V_{Ga}^{3-} mit der Donorkonzentration. In intrinsischem Material steigt die Leerstellenkonzentration exponentiell mit der Temperatur. In hoch n-dotiertem Material ist dagegen die Dichte von Ga-Leerstellen nicht von der Temperatur abhängig oder zeigt sogar eine "negative" Temperaturabhängigkeit, d.h. die Konzentration steigt mit sinkender Temperatur. Das steht im Gegensatz zu der üblichen exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Dichte von Gleichgewichtsdefekten (Gl. 2.1.2). Die Erklärung dafür liefert der Fermi-Level-Effekt. In hoch n-dotiertem GaAs befindet sich das Fermi-Niveau

nahe der Leitungsbandkante. Dann ist der elektronische Beitrag zE_F in Gl. 2.2.5 vergleichbar mit den anderen Energiebeiträgen. Das führt zu einer sehr kleinen oder sogar negativen totalen Bildungsenthalpie der Ga-Leerstelle [Tan93, Tan94].

Tan et al. [Tan93] schätzten die Unsicherheiten der Rechnung wenigstens mit einem Faktor 10 ab, da die benutzten Parameter wie $h_{V_{Ga}}^f$ oder die E_a nicht exakt bekannt sind. Jedoch konnten mit dem Fermi-Level-Effekt verschiedene Experimente erklärt werden, insbesondere die Selbst- und Dotieratom-Diffusion in n-dotiertem GaAs [Tan91, Tan93]. Hurle [Hur95] kommt in einer thermodynamischen Analyse experimenteller Daten ebenfalls zu dem Schluß, daß die Konzentration negativ geladener Ga-Leerstellen in hoch n-dotiertem GaAs mit sinkender Temperatur steigt.

Bisher gab es keinen direkten experimentellen Nachweis dieses Effektes der negativen Temperaturabhängigkeit. Nach der Theorie würde man zudem in n-GaAs eine mit der Dotierung ansteigende Konzentration von Ga-Leerstellen erwarten. Dafür gibt es bisher nur wenige eindeutige experimentelle Ergebnisse. Die Untersuchung von Leerstellen in n-dotiertem GaAs ist deshalb Schwerpunkt der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. Mit dem vorgestellten thermodynamischen Modell steht dann eine Möglichkeit zur theoretischen Beschreibung der Experimente zur Verfügung.

2.3 Kompensation freier Ladungsträger in n-GaAs

GaAs kann mit Atomen der VI-ten oder IV-ten Hauptgruppe n-dotiert werden. Die Elemente der VI-ten Hauptgruppe (S,Se,Te) werden auf Arsen-Platz als Donator eingebaut, die der IV-ten Hauptgruppe (Si,Ge,Sn) können dagegen amphoter eingebaut werden: auf dem Gallium-Platz wirken sie als Donator, auf dem Arsen-Platz als Akzeptor.

In n-dotiertem GaAs wird immer eine Kompensation freier Ladungsträger beobachtet, d.h. die Ladungsträgerdichte n_e ist geringer als die eingebaute Donatorkonzentration (c_{don}). Bei sehr hohen Dotierkonzentrationen ($> 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) wird eine Sättigung beobachtet. In GaAs:Te ist der Kompensationsgrad bei niedrigeren Dotierungen $(n_e - c_{don})/c_{don} \sim 0,25$, unabhängig von der Dotierkonzentration. Hurle [Hur79a] interpretierte diese Kompensation als von Komplexen aus Ga-Leerstellen und Donatoren herrührend. Tatsächlich wurde schon früher eine Lumineszenz-Bande bei 1,2 eV in n-GaAs derartigen Komplexen zugeordnet [Wil68]. Allerdings lassen sich aus Lumineszenzmessungen keine Angaben über absolute Defektkonzentrationen machen. Außerdem ist die Zuordnung einzelner Lumineszenzbanden zu bestimmten Defekten oft nicht gesichert.

Die Dotierung von GaAs mit Si wurde besonders intensiv untersucht, da Si der am vielfältigsten eingesetzte Dotierstoff ist. Die Kompensation freier Ladungsträger wurde schon sehr frühzeitig beobachtet, jedoch meist mit dem amphoteren Einbau von Si erklärt [Whe61]. Allerdings wird in GaAs:Si zusätzlich oft ein Absinken der Ladungsträgerkonzentration bei Erhöhung der Dotierung über $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet. Das kann allein mit der Tatsache des amphoteren Einbaus von Si nicht erklärt werden, da Si immer bevorzugt auf dem Ga-Platz eingebaut wird [Nor93]. Experimentell wurde das erst von Schuppler et al. [Sch93, Sch95] mit Röntgen-Absorptionsspektroskopie eindeutig nachgewiesen. Neben Si_{As} -Akzeptoren müssen demnach auch andere Defekte existieren. Das sind z.B. Si-Agglomerate, die mit Elektronenmikroskopie nachgewiesen wurden [Mut92]. Die Analyse lokaler Schwingungsmoden (LVM - engl. local vibrational modes) in der Infrarotabsorptionsspektroskopie zeigte die Existenz weiterer Defekte. Das waren zum einen Si_{Ga} - Si_{As} Paare, die als kleinstmögliche Agglomerate aufgefaßt werden können. Zudem wurden sogenannte Si-X Defekte gefunden, die Paaren aus Si_{Ga} -Donatoren und unbekanntem Akzeptor-Defekten X

zugeordnet wurden [Mag87, New94]. Si-X Defekte wurden auch in hochreinen Epitaxie-Schichten gefunden. Deshalb wurde X einer Ga-Leerstelle zugeordnet und nicht etwaigen Verunreinigungen [Mag87, McQ92]. Bei LVM-Spektroskopie muß vor der Untersuchung die störende Absorption freier Elektronen durch Bestrahlung oder Eindiffusion von Akzeptoren (Li o. Cu) beseitigt werden [New94]. Es ist nicht vollständig geklärt, welche Auswirkungen das auf die zu untersuchenden Defekte und Defektkomplexe hat. Außerdem ist LVM-Spektroskopie auf die Untersuchung von Dotieratomen mit einer Masse kleiner als die von As oder Ga beschränkt [New93], so daß z.B. Te-dotiertes GaAs damit nicht untersucht werden kann.

Ein generelles Problem der Untersuchung von Defekten in hoch n-dotiertem GaAs stellt oft das Fehlen geeigneter Untersuchungsmethoden dar. Traditionelle Verfahren wie Elektronenspinresonanz-Spektroskopie oder DLTS (engl: Deep Level Transient Spectroscopy) sind bei hohen Ladungsträgerdichten nur eingeschränkt anwendbar, dort werden aber die höchsten Defektdichten erwartet. Im Gegensatz dazu ist die in der vorliegenden Arbeit genutzte Positronenannihilationspektroskopie zum Nachweis von Leerstellen auch in sehr hoch n-dotiertem GaAs geeignet.

2.4 Diffusion

Sehr wichtige Informationen über Punktdefekte können aus Untersuchungen der Selbst- und Fremdatomdiffusion in GaAs gewonnen werden, da die Diffusion von der Konzentration der beteiligten Punktdefekte abhängt. Der effektive Diffusionskoeffizient der Selbstdiffusion von Ga (D_V^S) ist z.B. proportional zur Gleichgewichtsdichte $[V_{Ga}]$ von V_{Ga} : $D_V^S \sim D_V [V_{Ga}]$ (D_V ist der Diffusionskoeffizient der Leerstelle). Die Analyse von Diffusionsmessungen erlaubt deshalb prinzipiell Schlüsse auf Art, Konzentration und (entsprechend Gl. 2.2.5) Ladungszustand der beteiligten Punktdefekte.

Tan et al. [Tan88, Tan91] schlossen aus der Analyse der Interdiffusionsdaten an Si-dotierten AlGaAs/GaAs-Heterostrukturen von Mei et al. [Mei88], daß die Selbst- und Fremdatomdiffusion auf dem Ga-Untergitter in n-dotiertem GaAs über 3-fach negativ geladene Ga-Leerstellen abläuft, deren Gleichgewichtskonzentration vom Fermi-Level-Effekt bestimmt ist (siehe Abschnitt 2.2.2). Rouviere et al. [Rou92] analysierten ihre Interdiffusionsdaten an Si-dotierten AlGaAs/GaAs-Übergittern mit dem Modell aus [Tan91]. Bei $[Si]=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p_{As_4}=1 \text{ atm}$ und $T=600^\circ\text{C}$ ist $[V_{Ga}^{3-}]=7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, in Übereinstimmung mit den Rechnungen von Tan et al. [Tan93].

Jafri und Gillin [Jaf97] schlossen dagegen, daß Interdiffusion nicht von der Gleichgewichtsdichte der Ga-Leerstellen, sondern von einer eingewachsenen Nichtgleichgewichts-Konzentration bestimmt ist. Das würde bedeuten, daß Schlußfolgerungen über die Gleichgewichtsdichte, Ladungszustand etc. von Ga-Leerstellen aus Interdiffusionsmessungen generell fehlerhaft wären. Allerdings müssen Jafri und Gillin dazu annehmen, daß in den benutzten semiisolierenden GaAs-Substraten Ga-Leerstellen in einer Konzentration von $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ existieren. Das widerspricht dem etablierten Kenntnisstand über native Defekte in SI-GaAs, wonach der Donator EL2 mit Konzentrationen von einigen 10^{16} cm^{-3} die Eigenschaften bestimmt [Bro96]. Die Interpretation in [Jaf97] ist wahrscheinlich fehlerhaft, da die Untersuchungen an eingekapseltem Material vorgenommen wurden. Dort wird die GaAs-Oberfläche von einer Nitrid-Schicht vor dem Abdampfen bei hohen Temperaturen geschützt. Das impliziert aber auch, daß sich die Gleichgewichtsdichte in Relation zu einer äußeren Dampfphase nicht einstellen kann [Coh97].

In Te-dotierten Heterostrukturen fanden Mei et al. [Mei89] eine wesentlich kleinere Diffusionskonstante als in Si-dotiertem Material. Dabei waren die Diffusionskoeffizienten linear von der Te-Konzentration abhängig. Unter Postulierung einer unvollständigen elektrischen Aktivierung von Te

(nur ca. 10%) und, daraus folgend, einer geringeren Konzentration von V_{Ga}^{3-} konnte dies ebenfalls mit dem Fermi-Level-Effekt Modell erklärt werden [Tan89]. Allerdings erscheint das Postulat einer geringeren elektrischen Aktivierung von Te ungerechtfertigt: in GaAs:Te Volumenkristallen wird bei $[Te] \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (der höchsten in [Mei89] untersuchten Dotierung) eine weit höhere elektrische Aktivierung beobachtet (75% [Hur79a]).

In einer neuen Arbeit analysierten Bracht et al. [Bra99b] Diffusionsmessungen mit dem Fermi-Level-Effekt-Modell aus Abschnitt 2.2.2, allerdings mit etwas veränderten Parametern. Nach ihrer Analyse ist die Ga-Leerstelle nur zweifach negativ geladen. Das widerspricht der obigen Interpretation. Diese Ergebnisse werden später noch genauer analysiert.

Cohen [Coh97] kommt in seiner Analyse von Diffusionsmessungen ebenfalls zu dem Schluß einer V_{Ga} -bestimmten Diffusion in n-GaAs. Allerdings ist seiner Meinung nach die Ga-Leerstelle nur einfach negativ geladen. Das ist im Widerspruch zu den obigen Interpretationen. Cohen weist allerdings auf Differenzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Gruppen für Interdiffusionsdaten hin, die wahrscheinlich durch ungewollte Verunreinigungen, besonders Sauerstoff, zu erklären sind.

Die Diffusion von Silizium in GaAs wurde mit der Bewegung von V_{Ga} - Si_{Ga} Komplexen erklärt [Dep88, Tan88]. Dabrowski und Northrup [Dab94] untersuchten in einer quantenmechanischen ab-initio Rechnung den atomistischen Diffusionsmechanismus von Si in GaAs. Sie finden ebenfalls, daß die Diffusion über V_{Ga} - Si_{Ga} Komplexe durch Platzwechsel der Partner erfolgt. Damit kann generell die Diffusion im Ga-Untergitter in n-GaAs erklärt werden (siehe auch [Gös97]). Cohen [Coh97] ignoriert dagegen die Bildung von Defektkomplexen und ist der Ansicht, daß nur isolierte Punktdefekte die Diffusion bestimmen. Für Te ist ein Mechanismus wie für Si nicht ohne weiteres denkbar, da Te auf dem As-Untergitter eingebaut wird. Diffusion über Ga-Leerstellen würde dann zunächst die Dissoziation relativ unbeweglicher V_{Ga} - Te_{As} -Komplexe bedingen, d.h. die Diffusion in Te-dotiertem Material wäre effektiv verringert. Herzog et al. [Her95] erklärten damit die verringerte Diffusivität von Si bei Eindiffusion in GaAs:Te im Vergleich zu undotiertem GaAs.

Aus den Diffusionsuntersuchungen folgt also einheitlich, daß die Diffusion auf dem Ga-Untergitter von GaAs über Ga-Leerstellen abläuft. Es besteht jedoch kein Konsens über die Eigenschaften von V_{Ga} , insbesondere den Ladungszustand.

2.5 Thermische Behandlung von GaAs

Die thermische Behandlung von GaAs wurde vielfältig untersucht. Allerdings war der Schwerpunkt dabei vor allem die Verbesserung der Eigenschaften von semiisolierendem GaAs, d.h. eher technologisch orientierte Untersuchungen mit dem hauptsächlichen Ziel der Homogenisierung von Kristalleigenschaften (Überblick z.B. in [Bro96, Hof96]). In vielen Arbeiten wurde zudem kein definierter As-Dampfdruck während der Temperung eingestellt bzw. von den Autoren nicht angegeben. Nach einer solchen Temperung befinden sich die Proben in einem unbekanntem thermodynamischen Zustand, d.h. Ergebnisse zu Defektdichten etc. können nur eingeschränkt miteinander verglichen werden. Zudem wurde (irrtümlicherweise [Sch99]) angenommen, daß die Selbstdiffusion in GaAs zu langsam ist, um im Kristallinneren ein Gleichgewicht mit der äußeren Dampfphase während der Temperzeiten einzustellen [Hof96, Noa97].

Oda et al. [Oda92] und Noack et al. [Noa97] zeigten, daß die Dichte von Antistrukturdefekten in semiisolierendem GaAs direkt mit dem As-Dampfdruck während einer Temperung korreliert war. In der vorliegenden Arbeit wird allerdings n-dotiertes GaAs untersucht. Zur Temperaturbehandlung von n-dotiertem Material gibt es vergleichsweise wenig Ergebnisse. Bei Temperung von

hoch n-dotiertem GaAs ($n > 1-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) wird oft eine Verringerung der Ladungsträgerdichte gefunden [Hwa69a, Hwa69b, Nis74]. Hwang fand, damit korreliert, ein Ansteigen der Intensität der 1,2 eV Lumineszenzbande in GaAs:Te [Hwa69a]. Das wurde durch einen Anstieg der Konzentration von V_{Ga} - Te_{As} -Komplexen erklärt. Nishizawa et al. [Nis74] beobachteten bei Temperung eine Korrelation von As-Druck und Dichte kompensierender Akzeptoren, allerdings begleitet von sinkender Intensität des 1,2 eV Lumineszenz-Peaks. Zudem waren die Proben nach Temperung bei 1100°C p-leitend, trotz initialer Ladungsträgerdichten $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Hurle [Hur79b] zeigte später, daß diese Effekte höchstwahrscheinlich durch schnell diffundierende Verunreinigungen (Cu) verursacht wurden. Kung und Spitzer [Kun74] fanden eine Verringerung der Ladungsträgerdichte bei Temperung von GaAs:Si, die mit Bildung von V_{Ga} - Si_{Ga} Komplexen erklärt wurde. In einer neueren Arbeit fanden Ky und Reinhart [Ky98], daß die Intensität der 1,2 eV Lumineszenzbande in GaAs:Si [$n_e = 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$] bei Temperung unter As-reichen Bedingungen ansteigt, bei Temperung unter Ga-reichen Bedingungen dagegen sinkt. Das entspricht, gemäß der Variation der Stöchiometrie, qualitativ den Erwartungen für die Bildung von Ga-Leerstellen.

2.6 Defektidentifikation in GaAs mit Positronenannihilation

Entsprechend der Bedeutung von GaAs wurden Leerstellen in der Vergangenheit häufig mit PAS untersucht. Ein wesentlicher Teil dieser Untersuchungen waren induzierte Defekte, z.B. nach Bestrahlung, die aber nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind (ein Überblick wird in [KR99a] gegeben). Native Leerstellen wurden bisher ausschließlich in as-grown GaAs untersucht, d.h. in Material, wie es vom Hersteller erhalten wurde (siehe z.B. [Dlu87, KR99a]). In einigen Arbeiten wurde auch die thermische Stabilität von nativen Defekten untersucht. Allerdings wurde die Notwendigkeit der Einstellung eines äußeren Dampfdruckes nicht realisiert, so daß solche Ausheilungen keinen eindeutig thermodynamisch definierten Zustand zur Folge hatten.

Theoretische Rechnungen ergaben für die Lebensdauer in defektfreiem Material Werte von 225-235 ps, abhängig von der jeweils in der Rechnung benutzten Näherung [Pus89a, Ala96]. Die Positronenlebensdauer für die (unrelaxierten) Einfachleerstellen (V_{Ga} und V_{As}) war 260-270 ps [Pus89a]. Mit Positronenlebensdauerspektroskopie sind V_{Ga} und V_{As} somit nicht unterscheidbar. Für Doppelleerstellen V_{Ga} - V_{As} wurden Werte um 320 ps berechnet [Pus89a, Pöy96b].

Es stellte sich heraus, das in n-dotiertem GaAs meist Leerstellen auftreten. In p-GaAs werden dagegen keine Leerstellen mit Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) gefunden. p-leitendes GaAs wird deshalb häufig als Referenzmaterial benutzt. Die Lebensdauer τ_b in defektfreiem Material beträgt danach ca. 230 ps bei Raumtemperatur [Dlu87, Saa91, LB95]. Lediglich Dannefaer et al. [Dan89, Dan93] geben ein τ_b von 220 ps an. Dieser Wert folgt aus einer Zerlegung der Spektren in verschiedenen p-leitenden Proben und entsprach nicht der mittleren Lebensdauer, die 230 ps betrug. Konsequenterweise müssen Dannefaer et al. [Dan89] annehmen, daß immer Leerstellen in p-GaAs existieren. Das ist im Widerspruch zu anderen Ergebnissen, wonach in p-GaAs unabhängig von der jeweiligen Probe und Dotierung stets dieselbe mittlere Lebensdauer von ~ 230 ps bei 300 K gefunden wird und die Spektren keine Anzeichen von Leerstellen zeigen, d.h. nicht in Komponenten zerlegt werden können [Saa91, KR94, LB95].

In schwach n-dotiertem Material ($n < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) wurden oft Leerstellen mit einer defekt-spezifischen Lebensdauer τ_d von ~ 290 -295 ps gefunden. Der Einfang in diese Leerstellen hängt von der Position des Fermi-Niveaus ab. Das wurde durch Variation des Fermi-Niveaus mit der Temperatur [Cor88, Kra89, Saa91] oder Dotierung [Dlu87, Saa91] bzw. durch Kompensation

mit Bestrahlung [Cor90] nachgewiesen. Damit müssen diese Leerstellen ein Ionisationsniveau in der oberen Hälfte der Bandlücke haben, Fits ergaben einen Wert von ca. E_v-100 meV [Kra89]. Theoretischen Rechnungen zufolge haben nur As-Leerstellen Ionisationsniveaus oberhalb $E_g/2$ [Pus89b, Jan89, Seo95], deshalb wurde das Ionisationsniveau dem $+/0$ Übergang der As-Leerstelle zugeordnet. Später wurde ein Ionisationsniveau bei ca. E_v-60 meV durch optische Anregung nachgewiesen [Saa93, Kui96]. Die gegenüber Rechnungen stark erhöhte Lebensdauer (295 gegenüber 260 ps) wurde mit einer Relaxation von V_{As}^0 nach außen erklärt. Eine starke Relaxation wurde tatsächlich in theoretischen Arbeiten für V_{As} gefunden, aber nicht für V_{Ga} [Laa92, Seo95]. Dannefaer et al. [Dan89] und Uedono et al. [Ued92] ordnen diese Defekte allerdings Doppelleerstellen zu, obwohl theoretische Rechnungen für Doppelleerstellen wesentlich höhere Lebensdauern ergaben [Pus89a].

Corbel et al. [Cor88] bzw. Saarinen et al. [Saa91, Saa95] finden bei einer weiteren temperaturabhängigen Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung des Leitungsbandes eine Änderung der defektspezifischen Lebensdauer von ca. 290 ps auf ca. 260 ps. Das wird als Änderung des offenen Volumens der As-Leerstelle durch Relaxation beim $0/-$ Übergang interpretiert. Ein zweites Ionisationsniveau wurde mit elektrischen Methoden allerdings nicht gefunden [Kra89]. Außerdem wurde die Lebensdauerkomponente von 260 ps meist gefunden, wenn gleichzeitig negative Ionen in den Proben vorhanden waren. Unter solchen Bedingungen ist die numerischen Zerlegung der Lebensdauerspektren fehlerhaft, was zu einer Unterschätzung der defektspezifischen Lebensdauer führt [Som96]. Demnach ist das Auftreten der Lebensdauer von 260 ps eher ein numerischer Artefakt [Som96, KR99a].

Eine Positronenlebensdauer von ca. 260 ps wird auch in höher n-dotiertem GaAs beobachtet ($n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), wo das Fermi-Niveau an der Leitungsbandkante festgehalten ist. Saarinen et al. [Saa91] postulierten deshalb, daß alle nativen Leerstellen in n-GaAs As-Leerstellen sind. Die Leerstellen in hoch n-dotiertem GaAs mit $\tau_d \sim 260$ ps wurden dagegen von Dlubek et al. [Dlu87, Dlu88] Ga-Leerstellen-Donator Komplexen zugeordnet. Das wurde im wesentlichen mit dem Auftreten der solchen Komplexen zugeordneten 1,2 eV Lumineszenzbande [Wil68] in denselben Proben begründet. Für die As-Leerstellen zugeordneten Defekte fanden Corbel et al. [Cor88] eine Ausheilstufe bei 800 K. Krause-Rehberg et al. [KR94] zeigten, daß die Einfachleerstellen in hoch dotiertem GaAs:Te ($n=2,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) eine höhere thermische Stabilität haben (wenigstens bis 1000 K). Da die Leerstellendichte mit der Ladungsträgerkonzentration in einer Reihe Te-dotierter Proben korrelierte [KR94, KR95], wurde geschlossen, daß es sich bei den Einfachleerstellen um Ga-Leerstellen-Donator Komplexe handelt. In einer anderen Arbeit [Dlu87] wurde ebenfalls das Ausheilen der As-Leerstellen zugeordneten Defekte bei 800 K beobachtet. Allerdings waren sie nach Abätzen einer einige 100 μm dicken Schicht wieder sichtbar, d.h. die Ausheilstufe bei 800 K ist eher eine Kompensation durch eindiffundierte Verunreinigungen (dann würde V_{As} positiv und somit für PAS nicht mehr nachweisbar). Die Defektidentifikation über die thermische Stabilität erscheint damit nicht gesichert.

Die oben diskutierten Ergebnisse verdeutlichen die Schwierigkeiten einer eindeutigen Defektidentifikation in GaAs, wenn nur die Methode der Positronenlebensdauerspektroskopie benutzt wird. Die neu entwickelte Doppler-Koinzidenzspektroskopie [Ala95, Ala96] sollte es dagegen ermöglichen, daß Untergitter von Leerstellen und eventuelle Komplexbildung in GaAs zu bestimmen (Kap. 3.4). Laine et al. [Lai96] konnten damit Ga-Leerstellen in hoch mit Si dotierten GaAs-Schichten nachweisen. Allerdings konnte nicht entschieden werden, ob die Leerstellen in Form von Komplexen mit Dotieratomen vorliegen. Der Nachweis von Ga-Leerstellen steht im Widerspruch

zur früheren Interpretation derselben Gruppe, daß nur As-Leerstellen in n-GaAs vorliegen [Saa91].

Neben Leerstellen können auch ionisierte Akzeptoren ohne offenes Volumen Positronen in ihrem attraktiven Potential einfangen. In n-GaAs wurden diese sogenannten flachen Positronenfallen oft als weiterer Defektyp neben Leerstellen nachgewiesen [Saa89, KR94]. Diese Defekte werden intrinsischen $\text{Ga}_{\text{As}}^{2-}$ Antistrukturdefekten [LB95] oder akzeptorartigen Verunreinigungen (z.B. C_{As}^- o. Si_{As}^- , [Saa89, Lai96]) zugeordnet. Die Annihilationsparameter negativer Ionen unterscheiden sich allerdings nicht von denen im defektfreien Material. Deshalb ist mit PAS lediglich der Nachweis und die Quantifizierung möglich, jedoch prinzipiell nicht die mikroskopische Identifizierung.

2.7 Fazit und Fragestellungen der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein verbessertes Verständnis des Auftretens von nativen Leerstellen in GaAs. Das vorige Kapitel hat gezeigt, daß es eine Reihe theoretischer und experimenteller Hinweise auf die Existenz von Leerstellen in n-dotiertem GaAs gibt. Allerdings gibt es wenige quantitativ verlässliche Ergebnisse, teilweise sind fundamentale Fragen wie der Ladungszustand der Ga-Leerstelle umstritten.

Mit der Positronenannihilation steht eine Methode zur quantitativen Untersuchung von Leerstellen zur Verfügung. Die Diskussion im Abschnitt 2.6 zeigte allerdings, daß wesentliche Fragen der Identifizierung von Defekten in GaAs mit PAS bisher nicht gelöst sind. Eine Lösung dieses Problems bietet die Korrelation von PAS mit anderen defektsensitiven Methoden. Das ist allerdings nur in seltenen Fällen möglich. Deshalb ist es ein wesentliches Ziel, eine Methodik nutzbar zu machen, um eine möglichst eindeutige Identifikation von Defekten mit PAS allein zu erzielen. Das soll durch neuartige Verfahren der PAS (Doppler-Koinzidenzspektroskopie) ermöglicht werden. Mit einer somit verfügbaren Methodik können dann Fragestellungen untersucht werden, die sich aus den Ergebnissen anderer Methoden ergeben. Insbesondere ist das die Frage nach dem dominierenden Leerstellentyp und seiner Dichte in Abhängigkeit von Ladungsträgerkonzentration, Temperatur und As-Druck, d.h. in einem thermodynamisch definierten Zustand. Aus einer entsprechenden Modellierung derartiger Daten kann dann versucht werden, auf die Eigenschaften der beteiligten Defekte wie den Ladungszustand und die Bildungsenergie zu schließen. Besonders interessante Fragen sind die nach der negativen Temperaturabhängigkeit der Dichte von Ga-Leerstellen, dem Ladungszustand von V_{Ga} in n-GaAs und der Bildung von Komplexen aus Dotieratomen und Leerstellen.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Grundlagen der Positronenannihilation

3.1.1 Prinzip

Bei der Positronenannihilationsspektroskopie (PAS) werden Positronen als Sonde in einen Festkörper gebracht. Positronen können in leerstellenartigen Defekten lokalisiert werden. Die resultierende Änderung der Annihilationscharakteristika, wie Positronenlebensdauer oder Impulsverteilung der Annihilationsstrahlung, kann zum empfindlichen Nachweis solcher Defekte genutzt werden [KR99a].

Als Positronenquellen können β^+ -aktive Isotope wie ^{22}Na dienen. Bei ^{22}Na wird die Emission des Positrons von der eines γ -Quants der Energie 1,275 MeV begleitet. Dieses γ -Quant kann als Startsignal in einer Positronenlebensdauerermessung verwendet werden.

Nach Eindringen in den Festkörper verlieren Positronen ihre anfänglich hohe Energie in der Größenordnung einiger keV in wenigen ps. Danach befinden sie sich im Grundzustand und besitzen nur noch thermische Energie. Dieser Prozeß wird als Thermalisation bezeichnet. Die Thermalisation ist sehr viel kürzer als die Positronenlebensdauer in Festkörpern von einigen 100 ps [Per70].

Positronen aus einem β^+ -Zerfall haben eine breite Energieverteilung, die maximale Energie bei ^{22}Na beträgt 540 keV. Aus der Verteilung folgt eine mittlere Eindringtiefe von ca. 45 μm und eine maximale Eindringtiefe von 300 μm (99,999% aller Positronen sind gestoppt) [Bra77]. Positronenannihilation unter Nutzung radioaktiver Quellen liefert demnach gemittelte Informationen über das Probenvolumen.

Zur Untersuchung dünner, oberflächennaher Schichten müssen monoenergetische Positronen geringer Energie genutzt werden [Sch88b]. In einem solchen Experiment werden Positronen aus einer β^+ -Quelle in einem Material negativer Positronenaustrittsarbeit moderiert (z.B. Wolfram). Die erhaltenen monoenergetischen Positronen ($E \approx 1 \text{ eV}$) werden in einem Strahlensystem durch elektrische oder magnetische Felder zur Probe geführt. Eine Variation der Energie ($0 \lesssim E \lesssim 40 \text{ keV}$) erlaubt eine Kontrolle über die Tiefe, in der Positronen annihilieren. Das Stopprofil monoenergetischer Positronen kann durch eine Makhov-Funktion beschrieben werden [Val83, Val84, Gho95]:

$$P(z, E) = -\frac{d}{dz} \exp - \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \quad \text{mit} \quad \bar{z} = 0.886 z_0 = A/\rho E^n . \quad (3.1.1)$$

$E [\text{keV}]$ ist die Positronenenergie und \bar{z} die mittlere Eindringtiefe. $A \approx 4 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ keV}^{-n}$ und $n = 1,6$ sind empirische Parameter [Veh87], die üblicherweise auch für GaAs benutzt werden [KR99a]. Damit ergibt sich eine mittlere Eindringtiefe \bar{z} von ca. 1 μm für Positronen einer Energie von 20 keV in GaAs.

In defektfreiem Material befindet sich das Positron in einem delokalisierten Bloch-Zustand [Pus94]. Wegen der Coulomb-Abstoßung durch die positiven Atomkerne hat das Positron eine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zwischengitterbereich. In Defekten mit offenem Volumen (Leerstellen) können Positronen dagegen lokalisiert werden. Das attraktive Potential kann

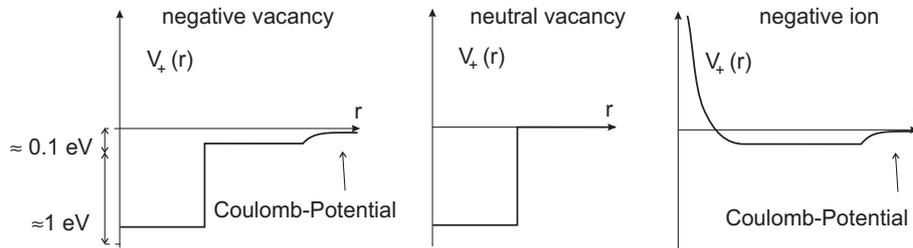


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Positronenpotentials $V_+(r)$ für neutrale und negativ geladene Leerstelle und negatives Ion (nach [Pus90]). Dem tiefen attraktiven Potential ist bei der negativen Leerstelle ein Coulomb-Potential überlagert. Da die Ladung in der Leerstelle nur schwach lokalisiert ist, wird das Coulomb-Potential bei einem bestimmten Radius abgeschnitten. Der Anstieg des Potentials beim negativen Ion wird durch die abstoßende Wirkung des positiven Atomkerns verursacht.

näherungsweise durch einen dreidimensionalen Potentialtopf beschrieben werden. In Abb. 3.1 werden schematisch solche Positronenpotentiale gezeigt. Die Bindungsenergie in einem Defekt mit offenem Volumen ist in der Größenordnung von 1 eV. Ein solcher Zustand wird als **tief** bezeichnet, da daraus thermisch angeregtes Entweichen bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Positronen können auch im attraktiven Potential eines negativ geladenen Ions im Festkörper gebunden werden (Abb. 3.1). Die Bindungsenergie ist in der Größenordnung von nur 0,01-0,1 eV. Solche Rydbergartigen Zustände werden als **flach** bezeichnet, da Positronen daraus durch thermische Anregung bei Raumtemperatur entweichen können. In Abb. 3.2 werden berechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Positronen für defektfreies GaAs und eine Ga-Einfachleerstelle in GaAs gezeigt. Im defektfreien Material hat das Positron maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zwischengitterbereich, in der Leerstelle ist es dagegen stark lokalisiert.

Im Festkörper annihiliert ein Positron nach endlicher Zeit mit einem Elektron. Dabei werden zwei nahezu kollineare γ -Quanten von je $511 \text{ keV} = m_0 c^2$ emittiert ($m_0 \dots$ Ruhemasse des Elektrons bzw. Positrons, $c \dots$ Lichtgeschwindigkeit). Die Wahrscheinlichkeit der Annihilation in drei γ -

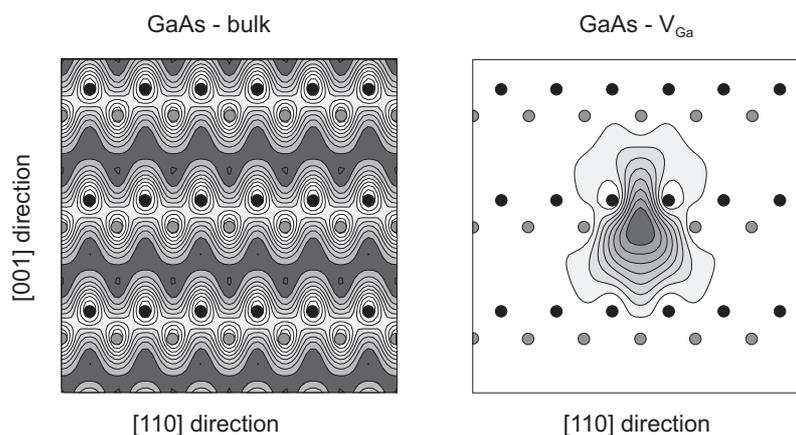


Abbildung 3.2: Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Positrons in defektfreiem GaAs (links) und in einer Ga-Einfachleerstelle (V_{Ga}) in GaAs (rechts). Dargestellt ist der Schnitt in der (110) -Ebene, die Atompositionen sind angegeben (As - voll, Ga - schattiert). Die Berechnung erfolgte nach der Methode überlagerter Atompotentiale [Pus83, Pus94], die dunkle Schattierung entspricht hohen Werten der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Quanten beträgt weniger als 0,3 % und kann vernachlässigt werden [KR99a].

Ein Positronenzustand (z.B. defektfreies Volumen oder Leerstelle) ist durch seine Annihilationsseigenschaften charakterisiert, d.h. durch die Positronenlebensdauer oder die Impulsverteilung der Annihilationsstrahlung. Der Positroneneinfang in einen flachen Zustand führt allerdings nicht zu einer Änderung der Annihilationsseigenschaften gegenüber dem defektfreien Material, da die Positronenwellenfunktion in dem flachen Potential nicht genügend lokalisiert ist. Derartige Defekte können deshalb nur durch die Temperaturabhängigkeit ihres Einfangverhaltens in Konkurrenz zum Einfang in tiefe Positronenfallen nachgewiesen werden [Saa89, KR99a].

Die Annihilationsrate λ , das Inverse der Positronenlebensdauer τ , ist durch den Überlapp von Elektronen- ($n_-(r)$) und Positronendichte ($n_+(r)$) bestimmt [Pus94]:

$$1/\tau = \lambda = \pi r_0^2 c \int dr n_+(\mathbf{r}) n_-(\mathbf{r}) \gamma[n(\mathbf{r})] . \quad (3.1.2)$$

r_0 ist der klassische Elektronenradius und γ der sogenannte enhancement-Faktor, der die Erhöhung der Elektronendichte am Ort des Positrons durch Coulomb-Anziehung beschreibt. Die Positronenlebensdauer in Halbleitern hat eine Größe von ca. 200 ps (GaAs: 230 ps). In einer Leerstelle ist die Elektronendichte lokal erniedrigt, deshalb ist die Lebensdauer eines lokalisierten Positrons größer als im defektfreien Material (V_{Ga} in GaAs: ~ 260 ps). Die Positronenlebensdauer hängt nur unwesentlich vom Ladungszustand der Leerstelle ab. Sie ist z.B. für eine negativ geladene Leerstelle nicht geringer als für eine neutrale. Die Elektronendichte erhöht sich zwar durch Hinzufügen eines Elektrons. Die Elektronenwellenfunktionen sind aber relativ stark delokalisiert, außerdem führt die Erhöhung der elektrostatischen Anziehung bei Hinzufügen eines Elektrons zu einer verstärkten Lokalisierung der Positronenwellenfunktion. Diese Effekte heben die Erhöhung der Elektronendichte wieder auf [Pus86, Mäk89]. Die Positronenlebensdauer steigt mit der Größe eines Defektes an, d.h. sie ist im wesentlichen ein Maß für das offene Volumen (z.B. $V_{Ga}-V_{As}$ Doppelleerstelle - 320 - 330 ps [Pöy96b, Geb99c]).

Die Bewegung thermalisierter Positronen kann als Diffusion beschrieben werden. Die Diffusionskonstante D_+ hat eine Größe von 1,5 - 3 $cm^2 s^{-1}$ in Halbleitern [Soi92, Sha97, KR99a]. Die mittlere Diffusionslänge L_+ ist im eindimensionalen Fall durch

$$L_+ = (D_+/\lambda_{eff})^{1/2} \quad (3.1.3)$$

definiert. λ_{eff} ist die effektive Annihilationsrate von Positronen (die Summe der Annihilationsraten im defektfreien Kristall und in Defekten). In defektfreiem Material ist $L_+ \sim 100$ nm (GaAs: 200 nm, Si: 245 nm). Beim Positroneneinfang in Defekte verringert sich die Diffusionslänge, ihre Messung erlaubt dann die Bestimmung der Defektdichte.

Die Annihilation in Defekten erfolgt mit Elektronen anderer Impulsverteilung als im defektfreien Material. Dieser Effekt kann in der Dopplerspektroskopie (Kap.3.3) zur Untersuchung von Defekten genutzt werden.

3.1.2 Einfang von Positronen in Defekte

Der Übergang des Positrons vom delokalisierten Zustand im Kristallgitter zum lokalisierten Zustand im Defekt wird als **Einfang** (engl. **Trapping**) bezeichnet. In Halbleitern wird der Einfang vom Übergang in das tiefe Potential der Leerstelle limitiert. Die Einfangrate κ_d in den Defekt d ist dann proportional zu seiner Konzentration $[d]$:

$$\kappa_d = \mu_d [d] . \quad (3.1.4)$$

Der Proportionalitätsfaktor μ_d wird als **Trappingkoeffizient** bezeichnet. μ_d hängt vom spezifischen Defekt und dem untersuchten Material ab. In Halbleitern, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, können Defekte geladen sein. μ_d ist dann zusätzlich von der Ladung des Defektes abhängig [Pus90].

Bei **positiv** geladenen Leerstellen ist der Trappingkoeffizient durch die Coulomb-Abstoßung so klein, daß kein Einfang stattfindet. Positive Leerstellen können deshalb mit Positronen nicht nachgewiesen werden [Pus90, KR97, KR99a]. In **neutralen** Leerstellen ist der Trappingkoeffizient nicht von der Temperatur abhängig [Pus90] und von der Größenordnung einiger 10^{14} s^{-1} [KR97].

Durch die Wechselwirkung mit dem Coulomb-Potential einer **negativ** geladenen Leerstelle ist der Ausgangszustand des Positrons eine Coulomb-Welle, deren Amplitude am Ort der Leerstelle mit Verringerung der thermischen Energie des Positrons steigt. Das führt zu einer $T^{-1/2}$ Abhängigkeit des Trappingkoeffizienten für den direkten Übergang des Positrons in den Grundzustand der Leerstelle [Pus90]. Weiterhin kann der flache Rydberg-Zustand um eine negative Leerstelle als Vorstufe des Übergangs in den tiefen Zustand dienen. Einfang und Entweichen aus diesem Zustand führt zu einem zusätzlichen exponentiellen Anstieg von μ_{V-} mit sinkender Temperatur [Pus90]. Der Trappingkoeffizient ist für negative Leerstellen größer als für neutrale ($\mu_{V-} \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$ bei 300 K).

Negative Ionen besitzen nur flache Energiezustände für Positronen ($E_b \approx 0,01 - 0,1 \text{ eV}$). Der Trappingkoeffizient variiert auf Grund der negativen Ladung wie $T^{-1/2}$ [Pus90]. Zusätzlich kann aber ein thermisch angeregtes Entweichen aus dem flachen Zustand stattfinden. Nach [Man81] verhält sich die Entweichrate δ_r aus dem flachen Rydberg-Zustand zur Einfangrate κ_r im thermodynamischen Gleichgewicht wie

$$\frac{\delta_r}{\kappa_r} = \frac{1}{c_r} \left(\frac{m_+ k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_b}{k_B T} \right). \quad (3.1.5)$$

Hier ist c_r die Konzentration der Ionen, m_+ die effektive Masse des Positrons und E_b die Bindungsenergie im Rydberg-Zustand*. Bei höheren Temperaturen ($T \geq 100 \text{ K}$, abhängig von der Bindungsenergie) dominiert das Entweichen wegen der geringen Bindungsenergie. Negative Ionen können deshalb Positronen nur bei tiefen Temperaturen binden, der Trappingkoeffizient ist dann in derselben Größenordnung wie für negative Leerstellen ($\sim 2 - 5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ [Saa95, Lei97]).

Die Temperaturabhängigkeit des Positroneneinfangs in geladene Defekte kann zu einem komplexen Verhalten der Annihilationsparameter führen. Deshalb ist in Halbleitern immer eine Positronenmessung als Funktion der Temperatur nötig, um den Defektzustand in einer Probe eindeutig zu charakterisieren [KR99a]. Das eröffnet z.B. die Möglichkeit, auf den Ladungszustand einer Leerstelle (neutral oder negativ) auf Grund der charakteristischen Temperaturabhängigkeit des Einfangs zu schließen.

Der Trappingkoeffizient ist von vornherein nicht bekannt. Er muß für jeden Defekttyp durch eine unabhängige Referenzmessung bestimmt werden, bei der eine bekannte Leerstellenkonzentration mit der im Positronenexperiment bestimmten Einfangrate in Beziehung gebracht wird. Für negativ geladene Einfachleerstellen wurde experimentell in den meisten Halbleitern (auch GaAs) ein Trappingkoeffizient von $(1 \pm 0,5) \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ bei 300 K gefunden [KR97].

3.1.3 Trappingmodell

Das Einfang- oder Trappingmodell beschreibt phänomenologisch das zeitliche Verhalten beim Übergang zwischen verschiedenen Positronenzuständen [Bra74, See74], siehe auch [KR99a]. Es

*Tatsächlich existieren mehrere Energiezustände. Übergänge zwischen den Zuständen erfolgen aber in der Lebenszeit des Positrons nicht [Pus90]. Deshalb wird nur eine mittlere Bindungsenergie E_b angegeben.

dient der quantitativen Interpretation von Positronenannihilationsmessungen. In dieser Arbeit wird ausschließlich das konventionelle Trappingmodell benutzt, das bei folgenden allgemeinen Voraussetzungen gilt: (a) Zum Zeitpunkt $t=0$ nach der Thermalisation befinden sich alle Positronen im defektfreien Volumen, d.h. es gibt keinen Einfang in Defekte während der Thermalisation. (b) Es findet keine Wechselwirkung der Positronen untereinander statt. (c) Die Defekte sind homogen verteilt und die Einfangrate κ_d ist proportional zur Defektdichte, d.h. Gleichung 3.1.4 gilt.

Es werden N verschiedene Defekttypen angenommen. n_b ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Positron im defektfreien Volumen aufhält, n_{dj} die Wahrscheinlichkeit, daß es im Defekt j eingefangen ist. Die Annihilationsraten in den Zuständen sind λ_b und λ_{dj} . Die Entweichrate aus einem Defekt ist δ_{dj} . Man erhält einen Satz von ($j=1, \dots, N+1$) linearen Differentialgleichungen, die die Änderung der Positronendichte im j -ten Zustand beschreiben:

$$\frac{dn_b}{dt} = - \left(\lambda_b + \sum_{j=1}^N \kappa_{dj} \right) n_b + \sum_{j=1}^N \delta_{dj} n_{dj} \quad , \quad \dots \quad , \quad \frac{dn_{dj}}{dt} = \kappa_{dj} n_b - (\lambda_{dj} + \delta_{dj}) n_{dj} \quad (3.1.6)$$

Die Randbedingungen sind $n_b(0) = 1$ und $n_{dj}(0) = 0$ entsprechend der Voraussetzung (a). Die Lösung des Systems ist die Wahrscheinlichkeit $n(t)$, das Positron zum Zeitpunkt t vorzufinden, und wird als Zerfallsspektrum bezeichnet:

$$n(t) = n_b(t) + \sum_{j=1}^N n_{dj} = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \exp(-\lambda_i t) . \quad (3.1.7)$$

Die Zerfallskonstanten λ_i und Intensitäten I_i folgen aus der Lösung der Gleichungen 3.1.6. Experimentell beobachtbar ist das Positronenlebensdauerspektrum, d.h. die Wahrscheinlichkeit für die Annihilation zum Zeitpunkt t :

$$-\frac{dn(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t) \quad (3.1.8)$$

Dabei gilt $\sum I_i = 1$. Ein Positronenlebensdauerspektrum besteht aus N exponentiellen Zerfallstermen für N Defekttypen und einem für das defektfreie Volumen, die mit ihren Intensitäten gewichtet sind. Es ist üblich, die Zerfallsterme mit ihren Lebensdauern (inversen Annihilationsraten) zu bezeichnen. Man sagt, das Spektrum enthält $N+1$ Lebensdauerkomponenten. Für jeden Zustand, aus dem ausschließlich Annihilation stattfinden kann, ist $\lambda_i = \lambda_{dj}$. Im Lebensdauerspektrum ist also unmittelbar die defektspezifische Positronenlebensdauer $\tau_{dj} = 1/\lambda_{dj}$ enthalten. Sie kann numerisch aus dem gemessenen Spektrum bestimmt werden. Es folgt zunächst folgende Summenregel:

$$-\frac{dn(t)}{dt} \Big|_{t=0} = \lambda_b = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \lambda_i \quad (3.1.9)$$

Diese Gleichung kann benutzt werden, um zu testen, ob eine experimentelle Zerlegung des Spektrums in Übereinstimmung mit dem Trappingmodell ist.

Der Schwerpunkt des Lebensdauerspektrums wird mittlere Positronenlebensdauer τ_{av} genannt:

$$\tau_{av} = \int_0^{\infty} dt t \left(-\frac{dn}{dt} \right) / \int_0^{\infty} dt \left(-\frac{dn}{dt} \right) = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \tau_i \quad (3.1.10)$$

Die mittlere Positronenlebensdauer ist eine wichtige Meßgröße, da sie aus dem Lebensdauerspektrum ohne weitere Kenntnis der Lebensdauerkomponenten bestimmt werden kann.

Die Integration der Gleichungen 3.1.6 von $t = 0 - \infty$ und die Ausnutzung der Randbedingungen liefert die Wahrscheinlichkeit η_i für die Annihilation im Zustand i .

$$\eta_b = \frac{\lambda_b}{\lambda_b + \sum_j \frac{\kappa_{dj}}{1 + \varepsilon_{dj}}} \quad \text{und} \quad \eta_{dj} = \frac{\kappa_{dj}}{(1 + \varepsilon_{dj}) \left(\lambda_b + \sum_j \frac{\kappa_{dj}}{1 + \varepsilon_{dj}} \right)} \quad (3.1.11)$$

Dabei ist $\varepsilon_{dj} = \delta_{dj}/\lambda_{dj}$ und κ_{dj} ist die Einfangrate in den Defekt j . Die η_{dj} werden auch als Anteile der in den entsprechenden Zustand eingefangenen Positronen bezeichnet.

Die experimentell bestimmte mittlere Positronenlebensdauer folgt aus der Superposition der charakteristischen Werte für die verschiedenen Zustände:

$$\tau_{av} = \eta_b \tau_b + \sum_j \eta_{dj} \tau_{dj} . \quad (3.1.12)$$

Dabei gilt $\sum \eta_i = 1$. Diese Gleichung ist analog zu (3.1.10), die η_i sind aber verschieden von den Intensitäten I_i .

Die Positronenlebensdauern τ_{dj} hängen nur von den Defekttypen ab, d.h. ihre Bestimmung liefert ein defektspezifisches Signal. Die Defektkonzentration bestimmt dagegen die Intensitäten I_i . Durch die voneinander unabhängige numerische Bestimmung der Lebensdauerkomponenten und Intensitäten lassen sich demnach unabhängige Informationen zu Defekttyp und -dichte gewinnen.

Meist dominiert nur ein Typ nativer Leerstellen den Positroneneinfang. Dann kann ein einfaches, zweikomponentiges Trappingmodell benutzt werden. Hier wird Einfang in einem einzigen Typ von Leerstellen der defektspezifischen Positronenlebensdauer $\tau_d = 1/\lambda_d$ mit der Einfangrate κ_d angenommen. Das Zerfallsspektrum ist dann zweikomponentig:

$$n(t) = I_1 \exp(-\lambda_1 t) + I_2 \exp(-\lambda_2 t) . \quad (3.1.13)$$

Die Lebensdauern und Intensitäten sind

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + \kappa_d} , \quad \tau_2 = \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_d} \quad \text{sowie} \quad I_1 = 1 - I_2 , \quad I_2 = \frac{1}{\lambda_b - \lambda_2 + \kappa_d} . \quad (3.1.14)$$

Die Lebensdauerkomponente τ_1 wird oft als reduzierte Volumenlebensdauer bezeichnet, wobei $\tau_1 < \tau_b$ ist. Aus Gl. 3.1.14 kann die Einfangrate κ_d in die Leerstelle bestimmt werden. Sind τ_d und τ_b bekannt, kann κ_d (und damit die Defektdichte $[d]$) einfacher aus der mittleren Positronenlebensdauer bestimmt werden:

$$\kappa_d = [d] \mu_d = \frac{1}{\tau_b} \frac{\tau_{av} - \tau_b}{\tau_d - \tau_{av}} \quad (3.1.15)$$

Das zweikomponentige Trappingmodell wird für die Analyse der meisten Positronenlebensdauerdaten in dieser Arbeit benutzt. Für kompliziertere Trappingmodelle unter Einbeziehung mehrerer Defekte mit Entweichen aus mehr als einem Defekt sind keine analytischen Lösungen entsprechend Gl. 3.1.14 bekannt [KR99a]. Das heißt, daß aus den experimentell bestimmten Intensitäten und Lebensdauern nicht auf einfache Art auf die Einfangrate κ_d geschlossen werden kann. In der Praxis ist das keine große Einschränkung, da mehr als drei Lebensdauerkomponenten üblicherweise nicht aufgelöst werden können [Som96]. Außerdem kann oftmals die Auswertung in einem Temperaturbereich erfolgen, in dem entweder das Entweichen keine Rolle spielt (tiefe Temperaturen) oder vollständiges Entweichen aus einem Defekt stattfindet (hohe Temperaturen). Dann kann ein einfaches Trappingmodell ohne Berücksichtigung thermischen Entweichens benutzt werden.

3.2 Positronenlebensdauerspektroskopie

Ziel der Positronenlebensdauerspektroskopie ist es, die Positronenlebensdauerkomponenten und ihre Intensitäten zu bestimmen. Im Lebensdauerexperiment muß die Zeitdifferenz zwischen dem Eintritt des Positrons in die Probe und seiner Annihilation bestimmt werden. Ein geeignetes Start-Signal ist das 1,275 MeV γ -Quant, das zeitgleich bei der Emission eines Positrons aus dem Isotop ^{22}Na entsteht. Eines der 511 keV Annihilationsquanten dient als Stop-Signal. Zur Untersuchung der Positronenlebensdauer in dünnen Schichten wurden gepulste Positronenstrahlssysteme entwickelt, bei denen das Start-Signal elektronisch erzeugt wird [Sch88a, Suz91].

Als Positronenquelle dient oft ein ^{22}Na -Salz (in dieser Arbeit $^{22}\text{NaCl}$ oder $^{22}\text{Na}_2\text{CO}_3$). Die Salzlösung wird auf eine dünne ($4\mu\text{m}$) Aluminiumfolie getropft, eingedampft und durch Falten eingeschlossen. Die Positronenquelle wird zwischen zwei identische Proben gebracht (Sandwichanordnung), damit möglichst alle emittierten Positronen im Probenmaterial annihilieren. Die Quellstärke muß so gering gewählt werden, daß Start- und Stop-Ereignisse eindeutig zugeordnet werden können. So wird auch Voraussetzung (b) des Trappingmodells erfüllt (keine Wechselwirkung von Positronen untereinander, Kap. 3.1.3). Typische Quellaktivitäten waren 15-70 μCi .

Die verwendeten Lebensdauerspektrometer sind Standard-Geräte, die nach dem sogenannten Fast-Fast-Prinzip arbeiten. Als γ -Detektoren dienen Plastik-Szintillatoren kurzer Abklingzeit (Pilot-U) die an Photovervielfacher (Philips XP-2020) gekoppelt sind. Start- und Stop-Ereignisse können wegen ihrer verschiedenen Energien (1275 bzw. 511 keV) unterschieden werden. Das geschieht mit schnellen Constant-Fraction-Diskriminatoren. Die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stop-Signal wird in einem Zeit-Impulshöhen-Konverter in einen zeitproportionalen Spannungspuls umgewandelt. Dieses Ereignis wird in einem Vielkanalanalysator gespeichert. Die Summation vieler Ereignisse ist das Lebensdauerspektrum (weitere technische Details z. B. in [KR99a]).

In Abb. 3.3 werden zwei gemessene Lebensdauerspektren als Beispiel gezeigt. Das Spektrum von GaAs:Zn ist einkomponentig, die mittlere Lebensdauer beträgt 229 ps. Diese Lebensdauer wird der Annihilation im defektfreien Volumen zugeordnet (siehe Kap. 4.1). Die Si-dotierte Probe enthält native Leerstellen ($V_{\text{Ga-Si}}$ -Komplexe, Kap. 4.2), deshalb ist die mittlere Positronenlebensdauer erhöht ($\tau_{\text{av}}=256$ ps). Dieses Spektrum kann in zwei Lebensdauerkomponenten von 262 ps ($I=96\%$) und 70 ps ($I=4\%$) zerlegt werden.

Das experimentell bestimmte Spektrum ist die Überfaltung aus der Zeitauflösungsfunktion F des Lebensdauerspektrometers und dem eigentlichen Lebensdauerspektrum. F hat für die ver-

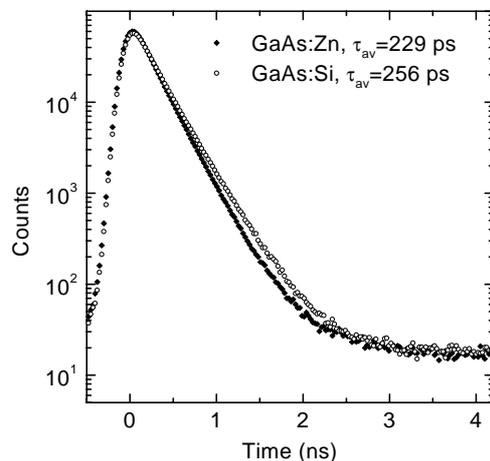


Abbildung 3.3: Positronenlebensdauerspektren in GaAs:Zn und GaAs:Si. In GaAs:Si existieren native Leerstellen, deshalb ist die mittlere Lebensdauer gegenüber GaAs:Zn erhöht. Das ist unmittelbar an dem flacheren Abfall des Lebensdauerspektrums von GaAs:Si sichtbar.

wendeten Lebensdauerspektrometer die Form einer Gaußkurve. Die Halbwertsbreite von F ist ein wichtiges Maß für die Qualität eines Spektrometers. Je geringer die Halbwertsbreite ist, desto besser können Lebensdauerkomponenten bestimmt werden [Som96]. Allerdings bedingt in der Praxis eine gute Zeitauflösung oft eine schlechte Effizienz, was der Forderung nach schneller Aufnahme möglichst vieler Ereignisse widerspricht. Der Wert von ~ 250 ps für die in dieser Arbeit genutzten Geräte ist ein Kompromiß aus beiden Forderungen. Die verwendeten Spektrometer hatten dann eine Zählrate von ca. 8 Ereignissen s^{-1} je μCi Quellaktivität. Die Aufnahme eines typischen Positronenlebensdauerspektrums von mehreren Millionen Ereignissen dauert dann einige Stunden.

Ein gewisser Anteil von Positronen annihiliert nicht in der Probe, sondern im Quellmaterial und in der die Quelle umgebenden Aluminiumfolie. Vor einer Auswertung muß dieser Anteil vom Spektrum abgezogen werden. Das wird als **Quellkorrektur** bezeichnet. Für die benutzten Positronenquellen müssen dazu drei Positronenlebensdauern berücksichtigt werden [Sta96]: (1) $\tau_{\text{Al}}=165$ ps für die Annihilation in der Al-Folie ($I\approx 10\%$), (2) $\tau_{\text{Salt}}=360-380$ ps für Annihilation im Quellsalz ($I\approx 5\%$), und (3) $\tau_{\text{Pos}}=1000-1500$ ps von der Annihilation von Orthopositronium (gebundener Zustand von Elektron und Positron) in Hohlräumen bzw. direkt im Quellsalz ($I\approx 0,1-0,4\%$). Diese lange Komponente ist in Abb. 3.3 als Abweichung vom idealen exponentiellen Abfall bei $t=2-3$ ns sichtbar. Die Bestimmung der Quellkorrektur erfolgt an einer Referenzprobe mit einkomponentigem Positronenlebensdauerspektrum und bekannter Positronenlebensdauer [Sta96]. Dazu wird in dieser Arbeit p-leitendes GaAs:Zn benutzt (Kap. 4.1).

Nach Bestimmung der Quellkorrektur kann die Auswertung des Lebensdauerspektrums erfolgen. Dazu wird ein Modellspektrum mit der Auflösungsfunktion überfaltet und numerisch an das gemessene Spektrum angepaßt. Dabei werden die Lebensdauern und Intensitäten bestimmt. Dazu wird in dieser Arbeit das Programm LIFESPECFIT benutzt [Pus78]. Die Anzahl der Lebensdauerkomponenten ist vorzugeben. Eine Möglichkeit, die Konsistenz der Zerlegung zu überprüfen, ist mit Gl. 3.1.9 gegeben. Stimmt die hiermit berechnete Positronenlebensdauer im defektfreiem Material mit dem bekannten Wert überein, ist die Zerlegung korrekt.

In der Praxis können meist nur maximal drei Lebensdauerkomponenten aufgelöst werden. Numerische Simulationen zeigten zudem, daß eine Separation verschiedener Lebensdauerkomponenten nur möglich ist, wenn diese mindesten 50 ps auseinander liegen [Som96]. Außerdem sind für eine numerisch sichere Zerlegung wenigstens 6 Mio Ereignisse nötig [Som96]. Das erklärt auch die obige Forderung nach einem effektiven Spektrometer.

Ein sehr wichtiger und statistisch akkurater Parameter zur Interpretation von Positronenlebensdauer-messungen ist die mittlere Positronenlebensdauer (Gl. 3.1.10). Aus Gl. 3.1.12 erhält man mit $\eta_b = 1 - \sum \eta_{dj}$ den Zusammenhang

$$\tau_{av} - \tau_b = \sum_j \eta_{dj} (\tau_{dj} - \tau_b). \quad (3.2.1)$$

Die defektspezifische Lebensdauer τ_{dj} ist für Defekt mit offenem Volumen größer als die Lebensdauer τ_b in defektfreiem Material. Aus Gl. 3.2.1 folgt, daß ein experimenteller Wert $\tau_{av} > \tau_b$ ein eindeutiger Nachweis für Leerstellen ist.

τ_{av} ist weniger von den numerischen Unsicherheiten der Spektrenzerlegung beeinflußt als die Lebensdauerkomponenten und kann mit einem statistischen Fehler < 1 ps bestimmt werden. Dazu reichen $1,5-2,5 \times 10^6$ Ereignisse aus. Allerdings bedingen die Quellkorrektur und Unterschiede der Kalibrierung verschiedener Lebensdauerspektrometer zusätzliche Unsicherheiten bei der Vergleichbarkeit von Positronenlebensdauern. Deshalb kann eine Genauigkeit ≤ 1 ps (im Sinne der Vergleichbarkeit verschiedener Messungen an unterschiedlichen Proben) am einfachsten bei Messungen

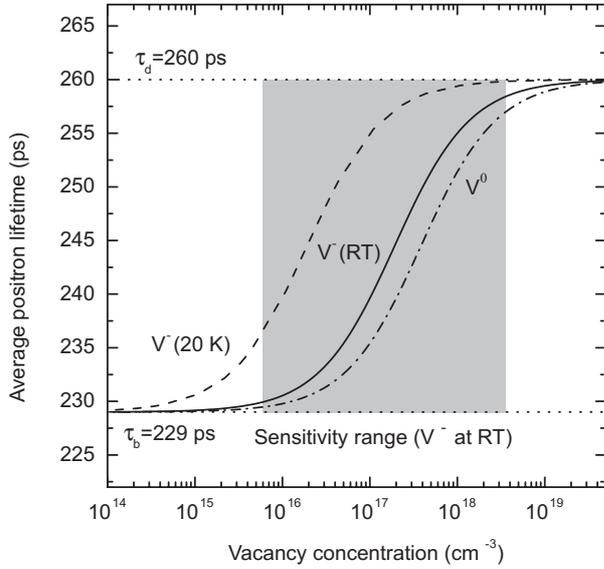


Abbildung 3.4: Empfindlichkeit der Positronenlebensdauerspektroskopie für Einfachleerstellen in GaAs. Dargestellt ist die mittlere Positronenlebensdauer, die bei der jeweiligen Dichte von Einfachleerstellen ($\tau_d=260$ ps) gemessen würde. Für die Berechnung wurden Trappingkoeffizienten von 10^{15} s^{-1} für V^- bei Raumtemperatur [KR97], 10^{16} s^{-1} für V^- bei 20 K [Saa93, Saa95] sowie $0,5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ für V^0 [KR97] genutzt. Der Empfindlichkeitsbereich für negative Leerstellen bei Raumtemperatur (300 K) ist grau unterlegt.

mit derselben Quelle und mit demselben Lebensdauerspektrometer gewährleistet werden. In dieser Arbeit mußten allerdings mehrere verschiedene Positronenquellen benutzt werden. Außerdem kann es bei Messungen über längere Zeiträume zu Drifterscheinungen im Spektrometer kommen. Deshalb wurden sehr häufig Messungen an defektfreien Referenzproben (1-2 mal wöchentlich) und an Proben mit bekanntem Lebensdauerspektrum durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der Messungen untereinander zu gewährleisten.

Die untere Empfindlichkeitsschwelle der Positronenlebensdauerermessung ist die Leerstellendichte, bei der τ_{av} signifikant größer als τ_b ist (Gl. 3.2.1). Die obere Empfindlichkeitsgrenze ist erreicht, wenn τ_{av} die defektspezifische Lebensdauer τ_d erreicht. Das heißt, die Defektdichte ist so groß, daß alle Positronen von Defekten eingefangen werden. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 3.4 für Einfachleerstellen in GaAs gezeigt. In der Praxis ist eine Abweichung von ca. 1 ps von τ_b bzw. 2 ps von τ_d meßbar. Damit ergibt sich ein Empfindlichkeitsbereich zwischen $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für negative Leerstellen bei 300 K. Durch den Anstieg des Trappingkoeffizienten mit sinkender Temperatur verbessert sich die Empfindlichkeit bei 20 K um nahezu eine Größenordnung. Deshalb sind negative Leerstellen noch in einer Dichte von einigen 10^{14} cm^{-3} nachweisbar [Geb99d].

Mit der Positronenlebensdauerspektroskopie steht somit eine Methode zum empfindlichen Nachweis von Leerstellen zur Verfügung. Die Zerlegung der Spektren erlaubt unabhängige Aussagen über Defektdichte und Defekttyp. Die Positronenlebensdauer ist aber eine integrale Größe, die durch die Elektronendichte bestimmt ist (Gl. 3.1.2). Sie erlaubt deshalb oft keine detaillierte Identifikation des Defektes, der das Positron eingefangen hat. Das betrifft so fundamentale Fragen wie das Untergitter der Leerstelle, z.B. ist sowohl für V_{As} als auch für V_{Ga} τ_d ca. 260 ps.

3.3 Dopplerverbreiterungsspektroskopie

3.3.1 Grundlagen

Die Dopplerspektroskopie ist die zweite Methode der Positronenannihilation, die in dieser Arbeit genutzt wird. Energie und Impuls bleiben während des Annihilationsvorganges erhalten. Vor der Annihilation besitzt das Elektron-Positron-Paar die Gesamtenergie E_s

$$E_s = 2 m_0 c^2 - E_{B,F} = E_1 + E_2 \quad (3.3.1)$$

wobei $E_{B,F}$ die Bindungsenergie des Paares an den Festkörper ist. E_1 und E_2 sind die Energien der γ -Quanten nach der Annihilation. Gl. 3.3.1 ist Ausdruck der Energieerhaltung.

Der Impuls des Elektron-Positron-Paares in Ausbreitungsrichtung (p_L) verursacht eine Dopplerverschiebung. Für den Fall kleiner Impulse ($p_L c \ll E_s$), der praktisch immer gegeben ist, ist die Differenzenergie E_d zwischen den γ -Quanten

$$E_d = E_1 - E_2 \simeq p_L c . \quad (3.3.2)$$

Gl. 3.3.2 ist die Konsequenz der Impulserhaltung. Betrachtet man nur ein γ -Quant, folgt durch Kombination beider Gleichungen

$$\Delta E = E_1 - m_0 c^2 = p_L c / 2 - E_{B,F} / 2 . \quad (3.3.3)$$

ΔE ist die im Laborsystem meßbare Dopplerverschiebung eines Annihilationsquants. Eine Dopplerverschiebung von 1 keV entspricht dann einem Impuls von $p_L = 3,91 \times 10^{-3} m_0 c$ (unter Vernachlässigung der als klein bekannten Bindungsenergie $E_{B,F}$ [Lyn77]). Bei Messung vieler Ereignisse mit verschiedenem ΔE treten alle Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf, d.h. es wird insgesamt eine Doppler-Verbreiterung der Annihilationslinie gemessen.

Das Positron befindet sich vor der Annihilation im Grundzustand. Es besitzt dann nur thermische Energie und damit einen kleinen Impuls [Pus94, KR99a]. Deshalb entspricht p_L dem Impuls des an der Annihilation beteiligten Elektrons. Die Doppler-verbreiterte Annihilationslinie kann als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Annihilation mit einem Elektron des Impulses p_L betrachtet werden [Pus94]. Im folgenden wird das Doppler-Spektrum als **Impulsverteilung** bezeichnet.

Der Positroneneinfang in leerstellenartige Defekte führt zu Änderungen der Impulsverteilung. Das Positron ist im Mittel weiter von den umgebenden Atomkernen entfernt als im defektfreien Volumen. Die Annihilationswahrscheinlichkeit mit Valenzelektronen geringer Impulse steigt deshalb und die Impulsverteilung wird schmaler. Die Methode der Dopplerspektroskopie ist darum ebenfalls zum Nachweis leerstellenartiger Defekte geeignet.

Die Impulsverteilung $\rho(\mathbf{p})$ der Positronenannihilation kann als

$$\rho(\mathbf{p}) = \pi r_0^2 c \sum_j \left| \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \sqrt{\gamma_j(\mathbf{r})} \right|^2 \quad (3.3.4)$$

geschrieben werden, wobei die Summation über alle j beteiligten Elektronenzustände geht [Pus94, Ala95, Ala96]. γ_j ist der vom Zustand j abhängige enhancement-Faktor. Die Impulsverteilung hängt von der detaillierten Struktur der Wellenfunktionen ψ_j der an der Annihilation beteiligten Elektronen ab, die mit der Positronenwellenfunktion ψ_+ überlappen. Die Impulsverteilung enthält deshalb zusätzliche Informationen im Vergleich zur Positronenlebensdauer. Insbesondere kann aus der Impulsverteilung auf die elektronische Struktur (d.h. auch chemische Umgebung) des Annihilationsortes geschlossen werden.

3.3.2 Linienformparameter

Die Impulsverteilung wird experimentell mit Hilfe von Ge- γ -Detektoren gemessen [Deb88]. Die γ -Quanten erzeugen dabei in der intrinsischen Zone eines hochreinen Ge-Kristalls Ladungsträger. Diese liefern bei anliegender Hochspannung einen Stromimpuls, der proportional zur Energie des γ -Quants ist. Der Puls wird elektronisch verstärkt und das Spektrum nach Digitalisierung gespeichert. Die Energieauflösung des Detektorsystems wird als Halbwertsbreite der Gaußförmigen Auflösungsfunktion angegeben (übliche Größenordnung: 1 - 1,6 keV).

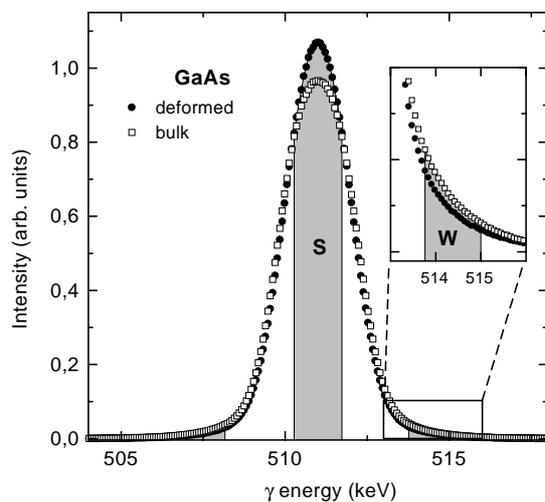


Abbildung 3.5: Definition der Linienformparameter S und W am 511 keV Annihilationspeak in GaAs. S und W sind die relativen Zahlen von Annihilationsereignissen in den markierten Gebieten. Beide Spektren sind auf dieselbe Fläche normiert.

Um die Informationen über Defekte aus der Annihilationslinie praktisch verwertbar zu machen, werden **Linienformparameter** benutzt [Mac70, Cam77]. Das sind insbesondere der sogenannte S - und W -Parameter. S ist definiert als das Verhältnis der Ereignisse im zentralen Bereich zur Gesamtzahl von Ereignissen in der Annihilationslinie in einem Auswertbereich, der ca. die 5-fache Weite der Auflösungsfunktion hat. Der S -Parameter charakterisiert die Wahrscheinlichkeit der Annihilation mit Valenzelektronen geringer Impulse. Analog ist der W -Parameter das Verhältnis der Ereignisse in den Ausläufern der Annihilationslinie zur Gesamtzahl. W charakterisiert die Wahrscheinlichkeit der Annihilation mit Elektronen hoher Impulse, d.h. mit stärker gebundenen Rumpfelektronen. Die Definition von S und W wird in Abb. 3.5 verdeutlicht. Dort ist auch der Effekt des Positroneneinfangs in Leerstellendefekte sichtbar. In der stark defekthaltigen, plastisch deformierten GaAs-Probe ist der Annihilationspeak schmaler und die Intensität der Annihilation mit Valenzelektronen ist erhöht. Dagegen annihilieren weniger Positronen mit Rumpfelektronen hoher Impulse. Allgemein erhöht demnach die Annihilation in Leerstellendefekten den S -Parameter und erniedrigt den W -Parameter. In Sonderfällen gilt diese allgemeine Regel allerdings nicht, nämlich dann, wenn sich die chemische Umgebung des Annihilationsortes signifikant ändert. Das wurde z.B. für mit Kupfer dekorierte Leerstellenagglomerate in GaAs gefunden, hier war W sogar größer als in defektfreiem GaAs [KR99b].

Der S -Parameter hängt hauptsächlich vom offenen Volumen eines Defektes ab, ähnlich wie die Positronenlebensdauer. Rumpfelektronen hoher Impulse sind dagegen stark gebunden. Ihre Impulsverteilung ändert sich auch innerhalb eines Festkörpers nur wenig. Der W -Parameter enthält deshalb zusätzlich Informationen über die chemische Umgebung des Annihilationsortes. Allerdings sind in der üblichen Dopplerspektroskopie mit einem Detektor die Spektren im Hochimpulsbereich vom Untergrund dominiert. Deshalb ist die Auswertung des W -Parameters auf den Bereich $p_L < 15 \times 10^{-3} m_0c$ beschränkt.

Um maximale Information aus den Parametern zu erhalten, muß der Bereich der Auswertung optimal gewählt werden [Cam77]. Für S bedeutet das oft einen Bereich, der die Hälfte der Annihilationsereignisse umfaßt, d.h. $S \approx 0,5$. Für W wird der Bereich so gewählt, daß nur die Annihilation mit Rumpfelektronen berücksichtigt wird. Für GaAs wurden in der vorliegenden Arbeit Bereiche von $p_L < 3,3 \times 10^{-3} m_0c$ für S und von $10,8 < p_L < 15,5 \times 10^{-3} m_0c$ für W bei der konventionellen Dopplerverbreiterungsspektroskopie genutzt (Abb. 3.5).

Absolute Werte von S und W haben aber keine direkte physikalische Bedeutung, da sie von der Definition der Auswertbereiche und der Auflösungsfunktion des Detektors abhängen. Nur relative Änderungen der Parameter sind wichtig und tragen Informationen über den Positroneneinfang in Defekte. Es ist deshalb üblich, S und W Parameter auf den Wert einer defektfreien Probe zu normieren. Das ermöglicht zumindest einen qualitativen Vergleich zwischen verschiedenen Experimenten. Allerdings hängen auch die relativen Linienformparameter von den speziellen experimentellen Bedingungen ab, insbesondere von der Auflösungsfunktion des Detektors. Deshalb können nur Ergebnisse, die mit demselben System erzielt wurden, direkt miteinander verglichen werden [Eic99]. Jedem Annihilationszustand kann dann ein charakteristischer S und W Parameter zugeordnet werden, ebenso wie eine bestimmte Positronenlebensdauer [KR99a]. Wegen der oben diskutierten Schwierigkeiten existieren aber nur einige allgemeine Regeln für die S -Parameter. Ein Wert $S/S_b \sim 1,015-1,03$ wird der Annihilation in Einfachleerstellen in GaAs zugeordnet, ein Wert $S/S_b > 1,04$ entspricht der Annihilation in größeren Leerstellenagglomeraten [KR99a].

In Analogie zur mittleren Positronenlebensdauer (Gl. 3.1.12) sind die Linienformparameter die Superposition der Werte für die beteiligten Annihilationszustände [Mac70, Cam77]:

$$S = \eta_b S_b + \sum_j \eta_{dj} S_{dj} \quad \text{bzw.} \quad W = \eta_b W_b + \sum_j \eta_{dj} W_{dj}. \quad (3.3.5)$$

Darin bedeutet b das defektfreie Volumen und die d_j bedeuten j verschiedene Defekte. Die Anteile eingefangener Positronen, η_{dj} , sind dieselben wie in Gl. 3.1.12. Im Gegensatz zur Positronenlebensdauerspektroskopie können aber η_{dj} und $S_{b,dj}$ bzw. $W_{b,dj}$ nicht unabhängig voneinander bestimmt werden. Das ist ein wesentlicher Nachteil der Dopplerspektroskopie.

Ist nur ein einziger Defekttyp mit den Annihilationsparametern S_d und W_d vorhanden, können in Gl. 3.3.5 die η_i eliminiert werden. Dann folgt für den gemessenen S -Parameter

$$S = R(W - W_b) + S_b \quad \text{mit} \quad R = (S_d - S_b)/(W_d - W_b). \quad (3.3.6)$$

Das heißt, wenn nur ein Defekttyp Positronen einfängt, hängt der S -Parameter linear vom W -Parameter ab [Man78, Lis94]. Die Steigung R dieser Geraden ist nur noch vom Defekttyp bestimmt und nicht mehr von der Defektdichte. Liegen $S - W$ Paare für verschiedene Proben auf derselben Geraden, heißt das, daß der Defekttyp in diesen Proben identisch ist. Unterschiedliche Werte eines Parameters bedeuten dann unterschiedliche Defektdichten. Sind Referenzpunkte auf der $S - W$ -Geraden durch unabhängige Messungen bekannt, kann damit auf den Defekttyp geschlossen werden. Eine derartige **S-W-Analyse** ist von besonderer Bedeutung, wenn eine Bestimmung der Anteile eingefangener Positronen durch Lebensdauermessungen nicht möglich ist. Da die mittlere Positronenlebensdauer ebenfalls das Superpositionsprinzip erfüllt, ist eine Parameterkorrelation (W, τ_{av}) äquivalent zur $S - W$ -Analyse. Das ist besonders dann von Nutzen, wenn die defektspezifische Lebensdauer τ_d allein keine eindeutige Identifikation von Defekten ermöglicht.

3.4 Identifizierung der chemischen Umgebung des Annihilationsorts mit Doppler-Koinzidenzspektroskopie

3.4.1 Experimentelle Methode

Die Impulsverteilung der Positronenannihilation bei hohen Impulsen, d.h. großer Dopplerverschiebung ΔE , enthält spezifische Informationen zur chemischen Umgebung des Annihilationsortes

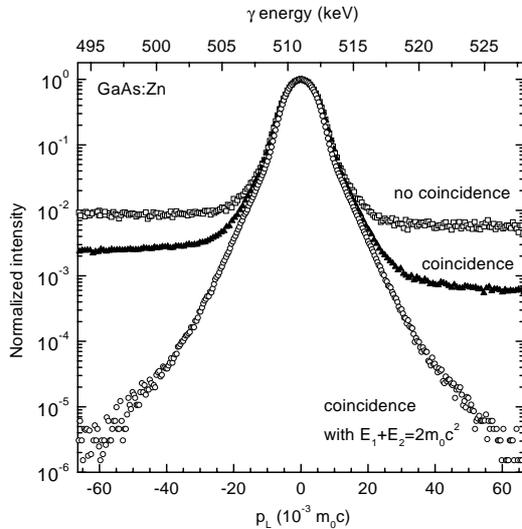


Abbildung 3.6: Unterdrückung des Untergrunds am 511 keV Annihilationspeak in GaAs:Zn durch Koinzidenzspektroskopie. Alle Spektren sind auf dieselbe Höhe normiert.

[Ala95, Ala96, AK96, Ala98]. Die Ursache dafür ist, daß stark gebundene Rumpfelektronen hoher Impulse ihre Eigenschaften unabhängig vom Bindungszustand des Atoms beibehalten. Ist das Positron in einem Defekt eingefangen, erfolgt der Überlapp der Positronenwellenfunktion hauptsächlich mit Wellenfunktionen der Elektronen benachbarten Atome. In Verbindungshalbleitern können damit Leerstellen in verschiedenen Untergittern [Ala95, Lai96] oder Fremdatom-Leerstellen-Komplexe identifiziert werden [Ala95, Geb99c].

In einem konventionellen Doppler-Experiment werden die Spektren mit einem γ -Detektor aufgenommen. Solche Spektren enthalten einen hohen Untergrund. Das Peak/Untergrund Verhältnis ist ca. 200 (Abb. 3.6). Die wichtigsten Ursachen für den Untergrund sind unvollständige Ladungsumsetzung im Detektor und Comptonstreuung im niederenergetischen Teil des Spektrums, sowie Pile-Up-Effekte und Compton-Streuung der 1,275 MeV γ -Quanten aus der ^{22}Na Positronenquelle im hochenergetischen Teil [Deb88]. Der Untergrund dominiert außerhalb eines Energiebereichs von 507-515 keV ($p_L > 15 \times 10^{-3} m_0 c$) (Abb. 3.6). Die im Hochimpulsbereich enthaltenen elementarspezifischen Informationen werden dann vom Untergrund verdeckt.

Die Beobachtung des Hochimpulssteils der Spektren erfordert die Reduzierung des Untergrunds. Das kann durch Koinzidenzspektroskopie geschehen. Hier werden beide 511-keV γ -Quanten mit kollinear angeordneten Detektoren registriert und nur Ereignisse in zeitlicher Koinzidenz zugelassen. Dazu kann ein zweiter γ -Detektor mit geringer Energieauflösung (z.B. ein NaJ-Szintillator) genutzt werden [Lyn76, Ala95]. Damit kann das Peak/Untergrund-Verhältnis um mehr als eine Größenordnung verbessert werden (Abb. 3.6), allerdings hauptsächlich bei γ -Energien > 511 keV.

Eine effektivere Methode der Koinzidenzspektroskopie ist die Nutzung zweier Ge-Detektoren [Lyn77, Mac78]. Dabei werden die Energien E_1 und E_2 beider γ -Quanten registriert. Die koinzidenten Ereignisse ergeben ein zweidimensionales Spektrum entsprechend Abb. 3.7. Die vier breiten Bänder, die vom Zentrum waagrecht bzw. senkrecht ausgehen, entstehen durch Koinzidenzen eines „Untergrund“-Quants mit einem 511 keV-Quant. Von Interesse ist die elliptische, diagonale Region in Abb. 3.7. Die in dieser Region enthaltenen Ereignisse erfüllen die Energieerhaltungsbedingung der Gl. 3.3.1, nämlich $E_1 + E_2 = 2m_0 c^2 = 1022$ keV. Die Projektion dieser Region auf $E_1 = -E_2$ (das ist die Gerade in Abb. 3.7) ergibt ein symmetrisches Spektrum mit einem Peak/Untergrund-Verhältnis größer als 10^5 (Abb. 3.6) [Lyn77, Mac78, Kru97]. Dabei werden nur Ereignisse innerhalb der Breite der Auflösungsfunktion berücksichtigt. Damit kann die

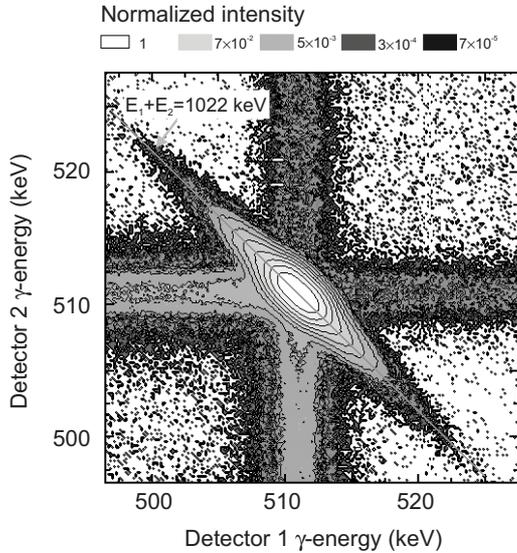


Abbildung 3.7: Zweidimensionales, koinzidentes Annihilationsspektrum von GaAs:Zn. Das Spektrum enthält 10^7 Ereignisse und ist auf die Peakhöhe 1 normiert.

Impulsverteilung bis zu $p_L \sim 50 \times 10^{-3} m_0c$ beobachtet werden. Die Methode hat den weiteren Vorteil, daß sich die effektive Energieauflösung des Systems um einen Faktor $\sqrt{2}$ verbessert [Mac78, Bri92]. Ein Maß für die Auflösung ist ein Spektrum, daß durch Projektion auf $E_1 = E_2$ gewonnen wird, d.h. orthogonal zum Annihilationsspektrum [Mac78]. Für die obige Messung wurden Ge-Detektoren einer Auflösung von 1,51 und 1,39 keV benutzt. Daraus folgt eine theoretisch erreichbare Auflösung von 1,025 keV, in Übereinstimmung mit dem Meßwert 1,03(1) keV.

Für die Koinzidenzspektroskopie wurde ein System der Firma FAST benutzt, das als Standard für diesen Zweck angesehen werden kann [AK96, Kru97, Geb99a]. Die verstärkten Signale aus den Ge-Detektoren werden zunächst in einem Analog-Digital-Konverter digitalisiert und danach einer Koinzidenzelektronik zugeführt. Koinzidente Ereignisse werden in einem zweidimensionalen Array gespeichert (Abb. 3.7). Nach Extraktion des Annihilationspeaks durch Summation der relevanten Ereignisse wurden die Spektren auf die Gesamtfläche eins normiert. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde eine lineare Interpolation der Daten durchgeführt, so daß sich die Peakmitte für alle Daten in demselben digitalen Kanal befindet. Abschließend wurde der Mittelwert aus den symmetrischen Hälften des Spektrums gebildet, gleichbedeutend mit einer Verbesserung der Statistik um einen Faktor zwei. Wegen der geringen Intensität der Spektren im Bereich hoher Impulse mußten typischerweise $1-4 \times 10^7$ Ereignisse aufgenommen werden. Mit einer Koinzidenzzählrate von ca. 200/s bei einer Quellaktivität von $40 \mu\text{Ci}$ erforderte dies Meßzeiten in der Größenordnung von mehreren Tagen. Für Defekte in GaAs zeigte sich, daß Unterschiede in der Impulsverteilung für verschiedene Defekte bis ca. $p_L \sim 35 \times 10^{-3} m_0c$ aufgelöst werden können. Bei höheren Impulsen sind die statistischen Schwankungen auch bei 10^8 Ereignissen größer als der Meßeffect. Weitere experimentelle Details werden in [Geb99a] beschrieben.

3.4.2 Interpretation von Koinzidenzspektren

Bis vor wenigen Jahren wurde die Methode der Koinzidenzspektroskopie nur selten genutzt [Lyn76, Lyn77, Mac78], da ihr Potential zur Identifizierung der chemischen Umgebung des Annihilationsortes nicht erkannt wurde. Einen wesentlichen Anstoß für das erneuerte Interesse in den letzten Jahren lieferte die Erkenntnis, daß der Hochimpulsteil der Annihilationsspektren vergleichsweise einfach theoretisch berechnet werden kann [Ala95]. Dabei werden die Elektronenwellenfunktionen im Festkörper durch die Wellenfunktionen freier Atome angenähert [Ala95, Ala96].

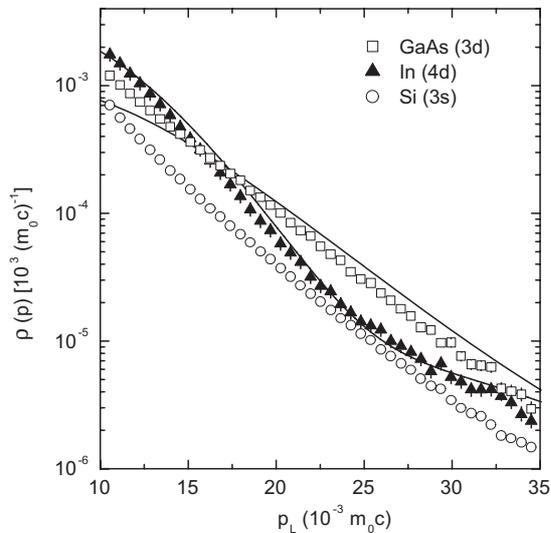


Abbildung 3.8: Impulsverteilung aus der Annihilation mit Rumpfelektronen in GaAs, In und Si. Die experimentellen Daten (Punkte) für GaAs und In werden mit theoretisch berechneten Werten verglichen (durchgezogene Linien, [Sta99]). Die äußerste Rumpfelektronenschale, die zur Annihilation beiträgt, ist angegeben. In den Proben wurden mit Lebensdauerspektroskopie keine Leerstellen gefunden. Die Spektren sind auf eine Fläche von eins normiert, sie enthielten 2×10^7 (In, GaAs) bzw. $5,5 \times 10^7$ Ereignisse (Si) im Bereich $p_L = (0 - 60) \times 10^{-3} m_0c$. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Mit dieser Methode können Valenzelektronen nicht berücksichtigt werden, d.h. in Gl. 3.3.4 werden nur die Zustände der Rumpfelektronen summiert. Diese Rechnung ist aber für hohe Impulse ($p_L \gtrsim 15 \times 10^{-3} m_0c$) in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [Ala96].

In Abb. 3.8 wird die Impulsverteilung der Annihilation mit Rumpfelektronen für GaAs, In und Si gezeigt. In GaAs hat die Impulsverteilung eine hohe Intensität und fällt langsam ab, während sie in In schmaler ist und schneller abfällt. In Si ist die Intensität geringer als in den anderen Materialien. Die chemische Information manifestiert sich also als ein Unterschied in Form und Intensität der Impulsverteilung. Die Rechnung gibt die Impulsverteilung gut wieder, jedoch wird die Intensität in GaAs überschätzt. Dieser Effekt wurde von Alatalo et al. [Ala96] diskutiert. Die Ursache ist die zur Beschreibung der 3d-Elektronen von As und Ga ungenügende Approximation freier Wellenfunktionen. Diese Einschränkung kann durch eine verbesserte theoretische Behandlung überwunden werden, bei der die atomaren Wellenfunktionen durch die korrekten Bänder des Festkörpers ersetzt werden [Bar97]. Das ist aber mit wesentlich größerem numerischen Aufwand verbunden. Es wird sich zeigen, daß die einfache Methode der atomaren Wellenfunktionen für die Zwecke der Defektidentifikation ausreichend ist (Abschnitt 4.3 und 4.4).

Die Interpretation von Koinzidenzspektren kann qualitativ unter Berücksichtigung der äußersten Rumpfelektronenschale des beobachteten Materials erfolgen [Ala95, Ala96]. In GaAs wird die Annihilation mit Rumpfelektron von Ga- und As-3d Elektronen dominiert. Diese sind relativ stark am Atomkern gebunden und im Ortsraum stark lokalisiert. Entsprechend dem Unschärfepinzipp ist die Verteilung im Impulsraum wenig lokalisiert, d.h. die gemessene Impulsverteilung fällt langsam ab (ist breit) und reicht bis zu hohen Impulsen [Ala95]. Bei In dominiert dagegen der Beitrag von 4d Elektronen. Diese sind weniger stark gebunden als die As- bzw. Ga-3d Elektronen, deshalb ist die Impulsverteilung schmaler und fällt schneller ab. Oberhalb $p_L \sim 25 \times 10^{-3} m_0c$ werden die stärker gebundenen In 4p Elektronen dominant, was den charakteristischen Knick in der Kurve verursacht [Ala96]. In Si gibt es keine d-Elektronen und die Annihilation mit den energetisch tieferen Schalen ist weniger wahrscheinlich. Deshalb ist die Intensität der Impulsverteilung geringer. Der direkte Vergleich mit theoretischen Rechnungen erlaubt allerdings eine gesichere Interpretation, als es mit solchen qualitativen Argumenten möglich ist.

Es ist leicht einzusehen, daß die **Intensität** der Impulsverteilung vom Überlapp zwischen Elektronen- und Positronenwellenfunktion abhängt. So ist z.B. für eine Leerstelle in einem ein-

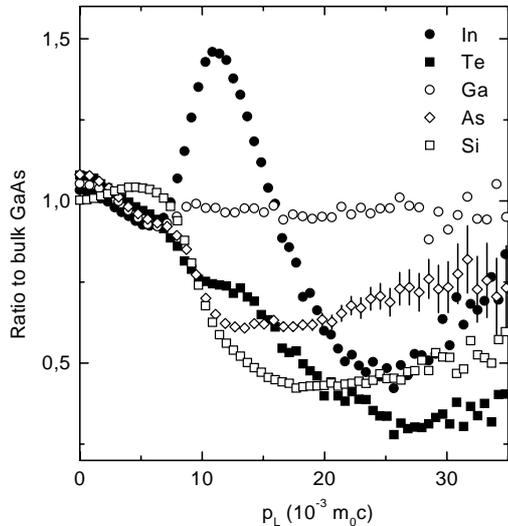


Abbildung 3.9: Normierte Impulsverteilung für die Elemente In, Te, Ga, As und Si in Form von Ratio-Kurven. Als Referenzmaterial diente GaAs:Zn, in dem mit Positronenlebensdauer-spektroskopie keine Leerstellen gefunden wurden. Die Fehler sind statistische Fehler und werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für As angegeben, für die anderen Daten gelten ähnliche Werte. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

atomigen Material die Intensität der Impulsverteilung reduziert. Die **Form** der Impulsverteilung ändert sich dort aber nicht wesentlich gegenüber dem defektfreiem Material. Das wurde z.B. von Alatalo et al. [Ala98] mit theoretischen Rechnungen und durch Vergleich der experimentellen Impulsverteilung von kristallinem und amorphem Si gezeigt. Die Form der Impulsverteilung bei hohen Impulsen ist deshalb der hauptsächliche Indikator der chemischen Umgebung, während die Intensität zusätzlich von der konkreten atomaren Struktur abhängt (z. B. dem Gitterabstand).

Die Intensität der Impulsverteilung umfaßt mehrere Größenordnungen (Abb. 3.6 und 3.8). Deshalb können kleine, aber trotzdem signifikante Unterschiede nicht leicht visualisiert werden. Aus diesem Grund wurde eine normierte Darstellung in Form von **Ratio-Kurven** eingeführt [AK96, Myl96, Szp96]. Dabei wird das Spektrum von Interesse durch ein Referenzspektrum geteilt (beide Spektren müssen dieselbe Fläche haben). Als Referenz werden üblicherweise defektfreie, gut charakterisierte Proben benutzt. In dieser Arbeit dient GaAs:Zn als Referenzmaterial, in dem kein Positroneneinfang in Leerstellen gefunden wurde. Ein wichtiger Aspekt dieser Normierung ist die Entfernung von Beiträgen aus Annihilation in der Positronenquelle. Da Dopplerspektren nicht in ihre Komponenten zerlegt werden können, kann hier auch keine Quellkorrektur vorgenommen werden wie bei der Lebensdauer-spektroskopie (siehe Abschnitt 3.2). Die Normierung beseitigt aber die Beiträge der Annihilation in der Quelle, so daß auch Spektren vergleichbar sind, die mit verschiedenen Positronenquellen gemessen wurden [Geb99a].

Ratio-Kurven für die reinen Elemente Si, In, As, Ga und Te werden in Abb. 3.9 gezeigt. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Materialien sind hier sehr deutlich sichtbar. Bemerkenswert ist z.B. der Peak für In bei $p_L = 15 \times 10^{-3} m_0 c$. Myler et al. [Myl96] zeigten, daß die Position solcher Peaks elementspezifisch ist: Nach Implantation von As bzw. Au in Si wurden dieselben Peakpositionen wie für elementares As und Au gefunden. Damit wurde auch die Sensitivität für Fremdatom-Lerstellen-Komplexe nachgewiesen. Das entspricht der Erkenntnis, daß hauptsächlich die Form der Impulsverteilung chemische Informationen trägt.

In Te stammt der Hauptbeitrag zur Rumpfelektronen-Annihilation von 4d-Elektronen wie in In. Die Form der Ratio-Kurven ist deshalb für In und Te qualitativ ähnlich, insbesondere wird für Te ebenfalls ein Peak bei $p_L \sim 15 \times 10^{-3} m_0 c$ gefunden. Die 4d-Elektronen sind in Te ($Z=52$) stärker gebunden als in In ($Z=49$). Deshalb ist die Intensität der Impulsverteilung geringer.

In dieser Arbeit werden Defekte in GaAs untersucht, wo bei beiden Konstituenten 3d-

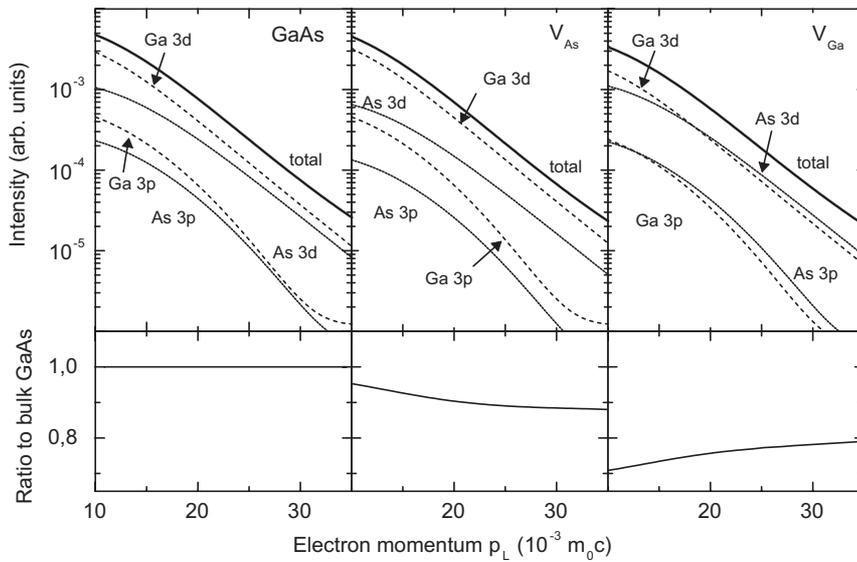


Abbildung 3.10: Impulsverteilung in defektfreiem GaAs, V_{As} und V_{Ga} aus theoretischen Rechnungen [Sta99]. Gezeigt werden die vollständigen Impulsverteilungen und die Beiträge der Annihilation mit As-3d und -3p bzw. Ga-3d und -3p Elektronen zur Gesamtintensität (oberer Teil). Im unteren Teil wird die jeweils zugehörige Ratio-Kurve gezeigt.

Elektronen vorliegen. Da die Kernladungszahl (Ga: $Z=31$, As: $Z=33$) nur wenig differiert, sollten die Unterschiede in der Impulsverteilung zwischen As und Ga gering sein. Die Ratio-Kurven in Abb. 3.9 zeigen aber signifikante Unterschiede für Ga und As. Die Ratio-Kurve für Ga fällt bei hohen Impulsen ($p_L > 15 \times 10^{-3} m_0c$) leicht ab, während sie für As signifikant ansteigt. Das heißt, die Impulsverteilung ist in Ga etwas schmaler als in GaAs, während sie in As wesentlich breiter ist. Das ist durch die unterschiedlich starke Bindung der As- und Ga-3d Elektronen erklärbar. In As ($Z=33$) sind die 3d Elektronen stärker gebunden als in Ga ($Z=31$). Das führt zu einer stärkeren Lokalisierung im Ortsraum und erklärt so die breitere Impulsverteilung in Arsen.

In Abb. 3.10 werden berechnete Impulsverteilungen für defektfreies GaAs, V_{Ga} und V_{As} gezeigt. In der Abbildung wird auch die Zerlegung in die Beiträge der Annihilation mit As- bzw. Ga-3d und -3p Elektronen gezeigt. In allen Fällen dominiert Annihilation mit 3d Elektronen. In defektfreiem GaAs stammt der überwiegende Beitrag zur Annihilation von Ga-3d Elektronen. Das erklärt, warum sich die Impulsverteilung in reinem Ga nur wenig von der in GaAs unterscheidet (Abb. 3.9). Bei Annihilation in As-Leerstellen dominiert der Beitrag der 3d Elektronen von den umgebenden Ga-Atomen. Für Ga-Leerstellen wird dieser Anteil dagegen unterdrückt und es dominiert Annihilation mit As-3d Elektronen. Die Unterschiede der Impulsverteilung für V_{As} und V_{Ga} sind in den zugehörigen Ratio-Kurven gut sichtbar (untere Hälfte von Abb. 3.10).

Experimentell werden signifikante Unterschiede der Impulsverteilungen in Ga und in As beobachtet (Abb. 3.9). Deshalb sollte es mit Doppler-Koinzidenz-Spektroskopie möglich sein, As- und Ga-Leerstellen zu unterscheiden. Zudem ist die Impulsverteilung eventueller Komplexpartner (Te) verschieden von der in As oder Ga, d.h. es können auch Defektkomplexe identifiziert werden. Diese Methodik der Defektidentifikation ist universell zur Identifikation von Defekten und Defektkomplexen in Verbindungen anwendbar, solange die Impulsverteilung der reinen Elemente gemessen werden kann. Das wurde beispielsweise mit der Identifizierung von Cu-Leerstellen in der Verbindung $CuInSe_2$ demonstriert [Bör99].

4. Identifikation von Leerstellen und Leerstellenkomplexen in GaAs

4.1 Positronenlebensdauer in defektfreiem GaAs

In diesem Kapitel werden die eigenen Ergebnisse zur Bestimmung der Lebensdauer τ_b in defektfreiem GaAs diskutiert. Die genaue Kenntnis von τ_b ist als Grundlage der Interpretation, insbesondere zur Bestimmung von Defektdichten, äußerst wichtig. In Abb. 4.1 wird exemplarisch die mittlere Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Zn ($p=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und in semiisolierendem GaAs (spezifischer Widerstand $> 10^7 \text{ } \Omega\text{cm}$, Kohlenstoff $\sim 4,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) gezeigt. τ_{av} ist in GaAs:Zn und in SI-GaAs im Bereich $25 \text{ K} \leq T \leq 175 \text{ K}$ konstant ($\tau_{av}=228,5 \text{ ps}$) und steigt bis $T=500 \text{ K}$ um 2 ps an (Abb. 4.1). Der Anstieg von τ_{av} kann durch thermische Gitterausdehnung erklärt werden. Mit zunehmender Temperatur dehnt sich das Gitter aus, die Elektronendichte sinkt und die Positronenlebensdauer steigt (Gl. 3.1.2).

Die Spektren in GaAs:Zn und in SI-GaAs waren bei allen Temperaturen einkomponentig und ließen sich nicht zerlegen. $\tau_{av}(300 \text{ K})=(229 \pm 1) \text{ ps}$ ist der niedrigste Wert, der in GaAs in dieser Arbeit gefunden wurde. Das wurde mit verschiedenen Positronenquellen und Spektrometern mehrfach verifiziert. Entsprechend wird die Positronenlebensdauer von 229 ps der Annihilation delokalierter Positronen in defektfreiem GaAs zugeordnet. Es muß angemerkt werden, daß die GaAs-Proben nicht frei von jeglichen Defekten sind. Die Bezeichnung defektfrei bezieht sich lediglich auf die Tatsache, daß mit PAS keine Leerstellen nachgewiesen werden können. Dann muß die Annihilation in der GaAs-Matrix erfolgen, das ist äquivalent zu defektfreiem Material.

Es ist bekannt, daß die Zn-Akzeptoren in GaAs:Zn bei tiefen Temperaturen Positronen einfangen können [Saa89]. In SI-GaAs ist die Dichte von Akzeptoren (C_{As}^-) nach Angaben des Herstellers (Freiberger Compound Materials) wenigstens zwei Größenordnungen kleiner als die Dichte der Zn

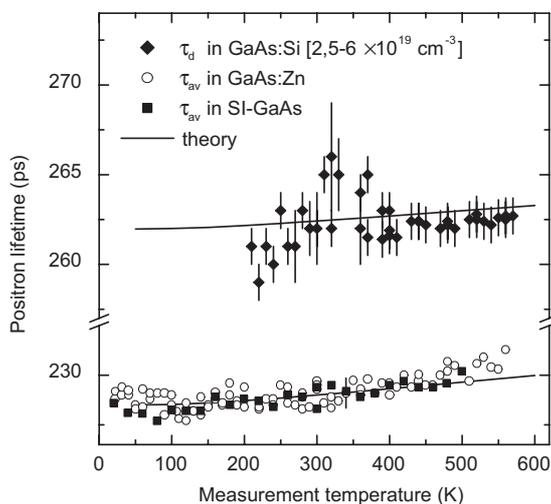


Abbildung 4.1: Mittlere Positronenlebensdauer in GaAs:Zn ($p=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und in undotiertem, semiisolierendem GaAs sowie defekt-spezifische Lebensdauer für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ -Komplexe in GaAs:Si ($[Si]=2,5-6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, siehe Kap. 4.2) als Funktion der Meßtemperatur. Bei $T < 200 \text{ K}$ konnte τ_d wegen numerischer Unsicherheiten der Spektrenzerlegung nicht bestimmt werden. Die Linien folgen aus theoretischen Berechnungen der Positronenlebensdauern in defektfreiem GaAs bzw. in $V_{Ga}-Si_{Ga}$ -Komplexen unter Berücksichtigung der thermischen Gitterausdehnung (siehe Text).

Akzeptoren ($c_{C_{As}} \sim 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Es wird aber in beiden Materialien dieselbe Positronenlebensdauer beobachtet. Offensichtlich führt der Einfang in Akzeptoren ohne offenes Volumen zu keiner Änderung der Annihilationsparameter, so daß GaAs:Zn als Referenzmaterial geeignet ist.

Der Wert $\tau_b(300 \text{ K}) = 229 \pm 1 \text{ ps}$ ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren (siehe Kap. 2.6). Lediglich Dannefaer et al. geben einen Wert von 220 ps an [Dan89, Dan93]. Um diese Diskrepanz zu klären, wurden theoretische Rechnungen mit einem Programm von M.J. Puska (Helsinki) durchgeführt. Darin wird die Positronenlebensdauer mit dem Modell überlagerter Atompotentiale im Rahmen der Lokalen-Dichte-Approximation (LDA) berechnet. Die thermische Gitterausdehnung wurde durch eine variable Gitterkonstante $a = a_0(T_0)(1 + \int_{T_0}^T \alpha(T))$ berücksichtigt. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ und die Gitterkonstante $a_0(300 \text{ K}) = 0,56536 \text{ nm}$ wurden aus [Bro96] entnommen.

Bei $T = 300 \text{ K}$ folgt aus der Rechnung $\tau_b = 225,3 \text{ ps}$. Dieser Wert ist gerade zwischen den Werten 220 und 229 ps. Damit allein kann die Frage nach dem Wert von τ_b also nicht eindeutig geklärt werden. Derartige Rechnungen geben aber relative Unterschiede der Annihilationsparameter wesentlich besser wieder als absolute Werte. Deshalb wurden ebenfalls Rechnungen für $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ -Komplexe durchgeführt, deren gemessene defektspezifische Lebensdauer τ_d ebenfalls in Abb. 4.1 dargestellt ist. Die hohe Dichte der $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ -Komplexe erlaubte die Bestimmung von τ_d mit geringen Fehlern, bei 300 K wird ein Wert von $(262 \pm 2) \text{ ps}$ gefunden (Abschnitt 4.2).

Die Rechnung ergab $\tau_d = 258,2 \text{ ps}$ bei 300 K. Um die Übereinstimmung mit dem Experiment zu überprüfen, wurden die berechneten Lebensdauern mit dem Verhältnis des experimentellen zum theoretischen Wert für τ_b skaliert. Für ein $\tau_b = 229 \text{ ps}$ (Skalierungsfaktor 1,016) ergeben sich die in Abb. 4.1 als Linien dargestellten Werte. Die theoretischen Ergebnisse sind dann auch für τ_d in Übereinstimmung mit dem Experiment. Wäre $\tau_b = 220 \text{ ps}$ [Dan89, Dan93] müßte $\tau_d(V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}) = 252 \text{ ps}$ sein (Skalierungsfaktor 0,976). Das ist eindeutig im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen, die einen um 10 ps höheren Wert ergeben. Die Positronenlebensdauer in GaAs:Zn bzw. Si-GaAs entspricht also der Lebensdauer τ_b in defektfreiem GaAs, der Wert von $(229 \pm 1) \text{ ps}$ bei 300 K kann als Referenzwert für die weiteren Untersuchungen genutzt werden. Die Ergebnisse von Dannefaer et al. [Dan93] sind offensichtlich nicht korrekt. Die wahrscheinlichste Ursache ist eine fehlerhafte Zerlegung der Positronenlebensdauerspektren auf Grund einer inkorrekten Quellkorrektur [Sta96]. Die Temperaturabhängigkeit von τ_b in GaAs und von τ_d in $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ läßt sich vollständig durch thermische Gitterausdehnung verstehen, das Plateau bei $T < 150 \text{ K}$ wird durch die in diesem Temperaturbereich sehr kleinen Werte von $\alpha(T)$ verursacht.

4.2 Defekte in hoch mit Si dotiertem GaAs

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zur Identifizierung von Defekten in hoch mit Si dotiertem GaAs gezeigt. Wie in Kap. 2.3 dargestellt, wird in hoch mit Si dotiertem GaAs eine starke Kompensation freier Ladungsträger durch native Defekte beobachtet, deren mikroskopische Ursachen nicht völlig verstanden sind.

In Abschnitt 2.6 wurde bereits diskutiert, daß eine eindeutige Identifizierung von Leerstellendefekten in GaAs:Si mit Positronenannihilation bisher nicht möglich war. Eine eindeutige Identifizierung kann nur erreicht werden, wenn PAS mit anderen defektempfindlichen Methoden korreliert wird. Dazu wird hier erstmals eine Korrelation mit Rastertunnelmikroskopie (RTM) genutzt. Rastertunnelmikroskopie ist zwar eine spezifisch oberflächensensitive Methode, es wurden aber Verfahren entwickelt, die es erlauben, Volumendefekte in GaAs und anderen III-V Halbleitern zu

Tabelle 4.1: Spezifikationen der in dieser Arbeit untersuchten Si dotierten GaAs Proben. Die großen Schwankungen der Si-Konzentration in dem am höchsten dotierten Kristall folgen aus Inhomogenitäten der Si-Verteilung.

Si-Konzentration (cm^{-3})	1×10^{18}	$2,7 \times 10^{18}$	$1,3 \times 10^{19}$	$2,5 - 6 \times 10^{19}$
Ladungsträgerdichte (cm^{-3})	7×10^{17}	1×10^{18}	$4,5 \times 10^{18}$	$1,8 \times 10^{18}$
Wachstumsmethode ¹	LEC	VGf	VGf	VB

¹ LEC... Liquid encapsulated Czochralski, VGf... vertical gradient freeze, VB... vertical Bridgman, (siehe z.B. [Hur94])

untersuchen [Ebe99]. Das betrifft insbesondere die Zuordnung der im RTM-Bild beobachteten atomaren Kontraste zu bestimmten Defekttypen. Defekte im Kristallinneren werden durch Spaltung auf der entstehenden Oberfläche sichtbar und können mit RTM atomar aufgelöst abgebildet und identifiziert werden. Mit PAS kann die Konzentration von Volumendefekten bestimmt werden, so daß eine Korrelation die Unsicherheiten der Bestimmung von Defektdichten im Kristallvolumen mit RTM ausgleicht. Die RTM-Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Ph. Ebert im Institut für Festkörperforschung (Prof. K. Urban) am Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

4.2.1 Probenmaterial und experimentelle Details

Die Spezifikationen der untersuchten GaAs:Si Kristalle sind in Tab. 4.1 angegeben. Die Si-Konzentrationen wurden im Forschungszentrum Jülich mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bestimmt, die Ladungsträgerdichten wurden bei 100 K aus Hall-Effekt-Messungen ermittelt (Dr. G. Lippold, Universität Leipzig). Die große Differenz zwischen der Si-Konzentration und der Ladungsträgerdichte n_e zeigt eine sehr hohe Kompensation an. n_e erreicht ein Maximum und wird bei der höchsten Si-Dotierung sogar kleiner.

Positronenlebensdauerspektroskopie wurde mit einem Standard Fast-Fast-Spektrometer durchgeführt, die Halbwertsbreite der Auflösungsfunktion war 250 ps (siehe Kap. 3.2). Die Temperatur konnte im Bereich 20-500 K durch Nutzung eines geschlossenen He-Kryostaten mit Gegenheizung variiert werden. Konventionelle Dopplerverbreiterungsspektroskopie wurde bei Raumtemperatur mit einem Ge-Detektor durchgeführt (Auflösung: 1,45 keV am 514 keV Peak von ^{85}Sr). Der Annihilationspeak wurde mit S - und W -Parameter charakterisiert. Die Definition von S und W wurde bereits in Kap. 3.3.2 gegeben. S und W werden im weiteren auf die Werte $S_b=0,508$ und $W_b=0,031$ einer GaAs:Zn-Referenz normiert.

Proben aus denselben Kristallen wurden mit Rastertunnelmikroskopie untersucht. Die (110) orientierten Kristalle wurden im UHV (Basisdruck $< 10^{-10}$ Torr) gespalten um saubere (110)-Oberflächen zu schaffen. Die Proben wurden im UHV in die RTM-Kammer transferiert. Die durch die Spaltung freigelegten Defekte wurden identifiziert und ihre Volumenkonzentration aus der Oberflächendichte bestimmt.

4.2.2 Defektanalyse mit Positronenannihilation

Zunächst wurden Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die mittlere Positronenlebensdauer steigt mit der Si Konzentration von 238 ps auf 258 ps (Abb. 4.2). Diese Werte sind höher als die Positronenlebensdauer τ_b in defektfreiem GaAs. Das zeigt eindeutig den Positroneneinfang

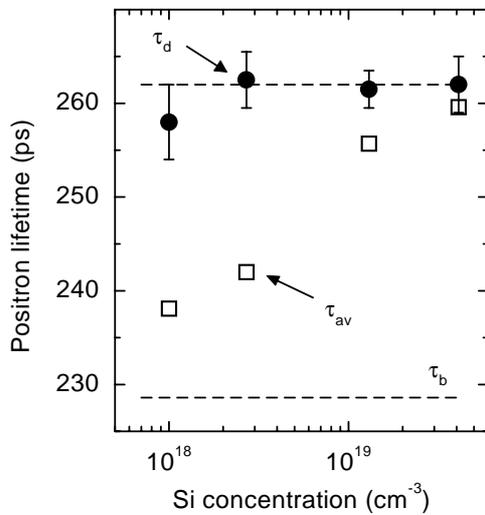


Abbildung 4.2: Mittlere Positronenlebensdauer τ_{av} und defektspezifische Lebensdauer τ_d als Funktion der Si-Dichte in Si dotiertem GaAs bei 300 K. (aus [Geb97a])

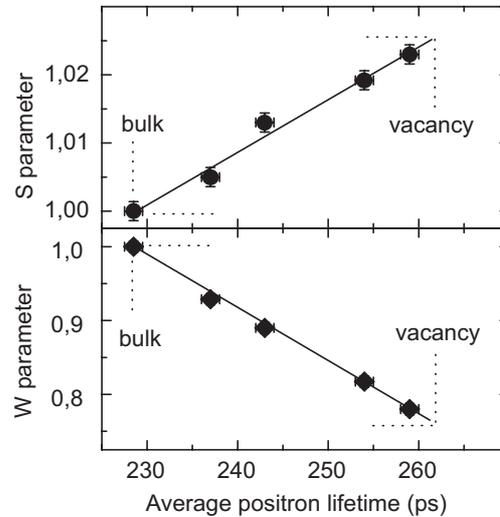


Abbildung 4.3: S - und W -Parameter als Funktion von τ_{av} in GaAs:Si bei 300 K. Die Werte von τ_{av} sind dieselben wie in Abb. 4.2. (aus [Geb97b])

in Leerstellendefekte. Eine zweikomponentige Zerlegung der Spektren ergab eine defektspezifische Lebensdauer $\tau_d=(262\pm 2)$ ps in allen Proben. Das entspricht der Annihilation in Einfachleerstellen. Da derselbe Wert $\tau_d=262$ ps in allen Proben gefunden wird, kann vermutet werden, daß die Leerstellen alle vom selben Typ sind. Das wurde mit Dopplerspektroskopie bestätigt: der S - und W -Parameter hängen linear von der mittleren Positronenlebensdauer ab (Abb. 4.3) und die lineare Variation enthält jeweils den Wert für Annihilation in defektfreiem GaAs. In allen GaAs:Si-Proben wird demnach ein und derselbe Leerstellentyp detektiert (siehe Kap. 3.3.2). Diese Beobachtungen erlauben es allerdings nicht, den Typ der Leerstelle eindeutig zu bestimmen, da nicht klar ist, ob die defektspezifische Lebensdauer von 262 ps As- [Saa91] oder Ga- [Ued92] Leerstellen, oder Defektkomplexen [KR94] zugeordnet werden muß.

Nächster Schritt der Untersuchungen waren temperaturabhängige Messungen (Abb. 4.4). Die mittlere Positronenlebensdauer wird mit sinkender Meßtemperatur kleiner. Bei niedrigen ($T < 125$ K) und hohen ($T > 300$ K) Temperaturen erreicht τ_{av} aber nahezu konstante Werte. Die Werte bei hohen Temperaturen entsprechen den Werten bei 300 K, bei tiefen Temperaturen ist τ_{av} jedoch nahe τ_b . Diese Änderung kann nicht durch eine Änderung des Ladungszustands der Leerstellen verursacht sein, weil durch die hohen Ladungsträgerdichten das Fermi-Niveau auch bei tiefen Temperaturen im Leitungsband festgehalten wird [Cor88]. Der Abfall von τ_{av} muß deshalb durch Positroneneinfang in weitere Defekte erklärt werden. Diese fangen Positronen nur bei tiefen Temperaturen ein und haben eine Positronenlebensdauer nahe τ_b . Das deutet darauf hin, daß sie kein offenes Volumen haben. Solche Defekte sind als flache Positronenfallen bekannt. Sie werden ionisierten akzeptorartigen Defekten ohne offenes Volumen zugeordnet [Saa89]. Der Konvention in PAS-Arbeiten folgend, werden derartige Defekte im folgenden als negative Ionen bezeichnet.

Das vollständige Verhalten von τ_{av} als Funktion der Temperatur kann mit dem konkurrierenden

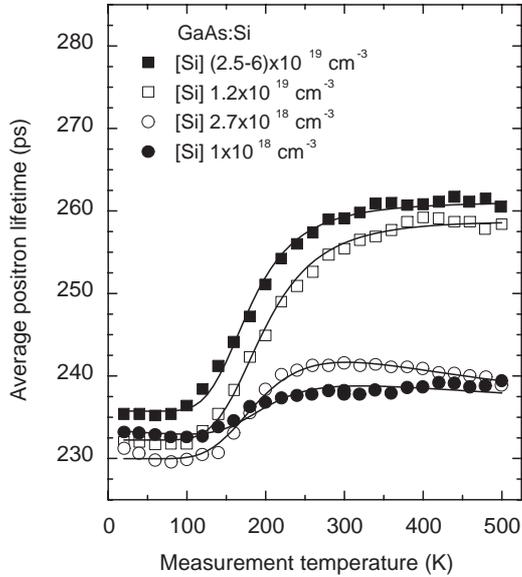


Abbildung 4.4: Mittlere Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Si mit verschiedenen Dotierkonzentrationen. Die Linien sind Anpassungen an die Daten mit der Annahme des Positroneneinfangs in negativ geladene Leerstellen und negative Ionen (aus [Geb97a]).

Einfang in Leerstellen und negative Ionen verstanden werden. Dann ist

$$\tau_{av} = (1 - \eta_i(T) - \eta_d(T)) \tau_b + \eta_i(T) \tau_i + \eta_d(T) \tau_d . \quad (4.2.1)$$

Die Indizes stehen für defektfreies GaAs (b), negative Ionen (i), und Leerstellen (d). η ist der Anteil von Positronen, die im jeweiligen Zustand eingefangen werden und τ die Positronenlebensdauer. Es gilt $\tau_b = \tau_i$, deshalb können zunächst keine Angaben über die mikroskopische Natur der negativen Ionen gemacht werden. Bei hohen Temperaturen ist η_i sehr klein, da nahezu alle Positronen aus dem flachen Potential der Ionen entweichen können. Das heißt, der Positroneneinfang wird von Leerstellen dominiert ($\eta_d > 0$). Mit sinkender Temperatur erfolgt dagegen zunehmend Einfang in die Ionen, da das thermische Entweichen weniger wahrscheinlich wird (siehe Gl. 3.1.5). Das heißt, das Verhältnis η_i/η_d wird größer. Deshalb wird τ_{av} mit sinkender Temperatur kleiner. Bei sehr tiefen Temperaturen ($T < 80$ K) kann das Entweichen völlig vernachlässigt werden. Der Einfang in die negativen Ionen ist dann proportional zu $T^{-1/2}$ [Pus90].

Wäre der Einfang in Leerstellen unabhängig von der Temperatur ($\eta_d = \text{konstant}$), würde das Verhältnis η_i/η_d zu tiefen Temperaturen immer weiter anwachsen. Dann würde τ_{av} bis zur niedrigsten Meßtemperatur immer kleiner werden, oder es wird der Wert $\tau_i (= \tau_b)$ erreicht. In Abb. 4.4 wird aber beobachtet, daß τ_{av} bei tiefen Temperaturen konstant ist und einen Wert größer als τ_b hat. Das heißt, das Verhältnis η_i/η_d ist konstant. Daraus folgt, daß auch der Einfang in die Leerstellen eine Temperaturabhängigkeit wie $T^{-1/2}$ hat. Deshalb müssen die Leerstellen in GaAs:Si negativ geladen sein. Nur für negativ geladene Leerstellen wird ein Positroneneinfang proportional $T^{-1/2}$ erwartet, der Einfang in neutrale Leerstellen ist unabhängig von der Temperatur [Pus90].

Mit der Information über die Ladung kann die Dichte c_d der Einfachleerstellen bestimmt werden. Dazu werden die Daten bei hohen Temperaturen genutzt, wo der Einfluß der negativen Ionen vernachlässigbar ist. Die Leerstellenkonzentration wird aus Gl. 3.1.15 berechnet. Dabei wird der Trappingkoeffizient $\mu = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ [KR97] benutzt. In Abb. 4.5(a) wird die Leerstellenkonzentration gezeigt, sie steigt mit der Si-Konzentration an. Der Wert für die höchste Si-Konzentration ist ein unteres Limit, da der Positroneneinfang nahezu gesättigt ist (τ_{av} ist nahe τ_d). Die Fehler in Abb. 4.5(a) folgen nur aus den statistischen Unsicherheiten der mittleren Positronenlebensdauer (ca. 1 ps). Sie sind deshalb ein Maß für die relative Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Die systematischen Unsicherheiten sind größer. Insbesondere ist der Trappingkoeffizient nur mit einer Genauigkeit von

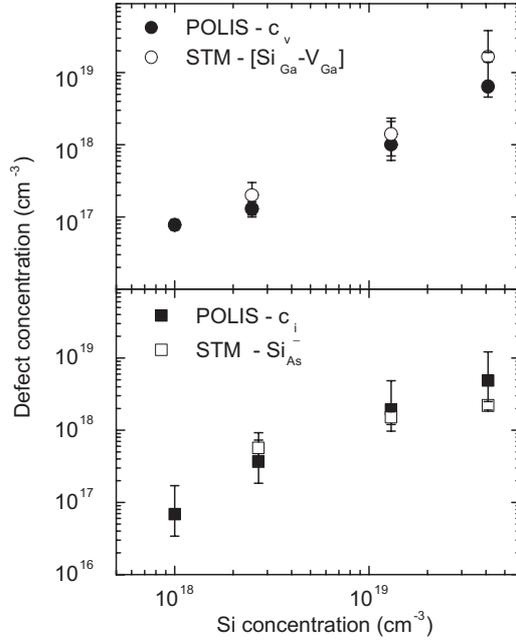


Abbildung 4.5: (a) Dichte von Einfachleerstellen aus Positronenlebensdauerspektroskopie (POLIS) (●) und von V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexen bestimmt mit RTM (○) als Funktion der Si Konzentration. (b) Dasselbe für flache Positronenfallen (■) und Si_{As}^- Akzeptoren (□) (aus [Geb97a]).

etwa 50% bekannt [KR97], d.h. die Leerstellendichte hat denselben Fehler (siehe Gl. 3.1.4).

Die Dichte c_i der negativen Ionen kann aus den Daten bei tiefen Temperaturen bestimmt werden. Dort findet kein thermisches Entweichen aus dem flachen Potential statt. Deshalb kann ein einfaches Trappingmodell für zwei Defekte benutzt werden. Die Einfangrate κ_i in die negativen Ionen bei einer gegebenen tiefen Temperatur ist dann (siehe z.B. [KR99a]):

$$\kappa_i = c_i \mu_i = \frac{\kappa_d(\tau_d - \tau_{av}) + \tau_b^{-1}(\tau_b - \tau_{av})}{\tau_{av} - \tau_i} \quad (4.2.2)$$

Darin ist κ_d die Einfangrate in die Leerstellen bei tiefer Temperatur und τ_d die defektspezifische Lebensdauer der Leerstellen. μ_i ist der Trappingkoeffizient für die negativen Ionen. Zur Berechnung von c_i wurde zunächst $\kappa_d(20\text{ K}) = \mu_d(20\text{ K}) \times c_d$ mit dem Trappingkoeffizienten $\mu_d(20\text{ K}) = 1,5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ [Cor92, Saa93] für negative Einfachleerstellen bestimmt. Dann kann aus Gl. 4.2.2 die Dichte c_i der Ionen mit dem Trappingkoeffizienten $\mu_i(20\text{ K}) = 5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ [Saa95] bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.5(b) dargestellt. Die Dichte der negativen Ionen steigt mit der Si-Konzentration um ca. 1,5 Größenordnungen an, ähnlich wie die Leerstellendichte. Der Fehler für die Dichte der negativen Ionen ist allerdings größer als der für die Leerstellendichte. Die statistischen Unsicherheiten sind für c_i groß, weil $\tau_{av}(20\text{ K})$ sehr nahe $\tau_b(20\text{ K})$ ist, zudem findet der statistische Fehler der Leerstellenkonzentration Eingang in c_i . Die Trappingkoeffizienten bei tiefen Temperaturen sind zudem wesentlich schlechter bekannt als die bei Raumtemperatur, da sie im wesentlichen nur aus Anpassungen an ähnliche temperaturabhängige PAS-Messungen gewonnen wurden [KR99a]. Die für die negativen Ionen angegebenen Konzentrationen sind so im wesentlichen ein Maß für die Größenordnung.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde $\tau_{av}(T)$ (Gl. 4.2.1) an die Daten angepaßt. Die η in Gl. 4.2.1 folgen aus Gl. 3.1.11. Die Entweichrate der Positronen aus dem flachen Potential der Ionen kann mit Gl. 3.1.5 beschrieben werden und der Einfang in die negativen Leerstellen und Ionen folgt der $T^{-1/2}$ Abhängigkeit des Positroneneinfangs in negativ geladene Defekte [Pus90]. In der Analyse wurden die Defektkonzentrationen c_d und c_i konstant gelassen, Anpaßparameter war die Bindungsenergie E_b zwischen Positronen und negativen Ionen (Gl. 3.1.5). Die Anpassung stimmt gut mit den Daten überein (Linien in Abb. 4.4). Das zeigt die Konsistenz der Analyse.

Insbesondere wurde keine Übereinstimmung mit den Daten unter der Annahme neutraler Leerstellen, d.h. temperaturunabhängigen Einfangs, erzielt. Die Bindungsenergie war in allen Proben $E_b = (70 \pm 15)$ meV. Das stimmt gut mit der Bindungsenergie $E_b = (50 \pm 10)$ meV für Ga_{As}-Antistrukturdefekte in bestrahltem GaAs [Saa95] und mit dem für den niedrigsten Energiezustand eines einfach negativ geladenen Ions berechneten Wert von 82 meV [Cor92] überein.

4.2.3 Korrelation mit Rastertunnelmikroskopie

Mit PAS konnten in hoch mit Si dotiertem GaAs zwei Defekttypen gefunden werden: negativ geladene Leerstellen und negative Ionen. Nur mit den PAS-Ergebnissen können diese Defekte aber nicht eindeutig identifiziert werden. Eine Identifikation wurde durch die Korrelation mit Rastertunnelmikroskopie möglich.

Die GaAs (110)-Oberfläche ist besonders gut zur Untersuchung von Punktdefekten mit Rastertunnelmikroskopie geeignet [Fee93, Len94, Ebe94, Zhe94, Ebe99]. Es gibt keine Oberflächenzustände in der Bandlücke [Hui78] und damit auch keine Bandverbiegung an der Oberfläche. Zudem gibt es nur eine einfache 1×1 Rekonstruktion. Diese kann im Rahmen des sogenannten Bond-Rotation-Modells [Cha79] verstanden werden: Die Oberflächenenergie wird durch eine Auswärtsrelaxation der Gruppe-V Atome relativ zu den Gruppe-III Atomen minimiert, wobei die Abmessungen der Einheitszelle unverändert bleiben. Von den vier Bindungen der Oberflächenatome ist je eine auswärts (Dangling-Bond) und eine in den Kristall (Back-Bond) gerichtet, die anderen Bindungen liegen in der Oberfläche. Dabei wird der energetisch tiefere Dangling-Bond-Zustand des Anions besetzt, der Zustand am Kation bleibt unbesetzt [Eng98]. Die RTM-Bilder der besetzten Zustände (negative Probenspannung) sind von Beiträgen der Dangling-Bonds dominiert. Bei höheren Spannungen wird zusätzlich der Back-Bond Zustand abgebildet, der aber die Morphologie des RTM Bildes nicht wesentlich ändert, da sich die Zustandsdichte mit der des Dangling-Bond Zustandes überlagert. Bilder der unbesetzten Zustände (positive Probenspannung) zeigen eine Überlagerung von Beiträgen des unbesetzten Dangling-Bond-Zustandes und einer Oberflächenresonanz, die eine Zustandsdichte am Kation und am Anion hat. Allerdings fällt die unbesetzte Zustandsdichte oberhalb des Anions schneller ins Vakuum ab als oberhalb des Kations. Deshalb ist bei ausreichend hoher Tunnelspannung in der Abbildung der unbesetzten Zustände nur noch die Position der Kationen bzw. in der Abbildung der besetzten Zustände nur noch die Position der Anionen sichtbar, d.h. beide Untergitter können getrennt abgebildet werden [Eng98].

Für die Untersuchungen wurden ca. 900 atomar aufgelöste RTM-Bilder (20×20 nm²) ausgewertet. Die beobachteten Defekte wurden nach ihren Eigenschaften, der Zeitabhängigkeit ihrer Bildung und nach ihrer Konzentration klassifiziert. Es wurden fünf Defekttypen mit signifikanter Konzentration beobachtet [Dom96]. Diese wurden als Si_{Ga}-Donatoren, Si_{As}-Akzeptoren, Ga-Einfachleerstellen V_{Ga} , Si_{Ga}-Donator Ga-Leerstellen Komplexe und Si Ausscheidungen identifiziert. Andere Defekte (wenn vorhanden) müssen Konzentrationen unterhalb des Sensitivitätslimits von ca. 2×10^{17} cm⁻³ haben.

Die Beobachtung des Si_{Ga}-Donators ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [Zhe94]. Dieser Defekt ist allerdings positiv geladen und spielt deshalb für den Positroneneinfang keine Rolle. Mit RTM wurden keine As-Leerstellen beobachtet. Deshalb kann ausgeschlossen werden, daß As-Leerstellen den Positroneneinfang im Kristallvolumen verursachen, weil die mit PAS ermittelten Leerstellenkonzentrationen wesentlich höher sind als das Sensitivitätslimit der RTM-Messungen (ca. 2×10^{17} cm⁻³, [Ebe99]). Die mit PAS detektierten Einfachleerstellen müssen demnach dem Ga-Untergitter angehören. In den RTM Untersuchungen wurde allerdings ein An-

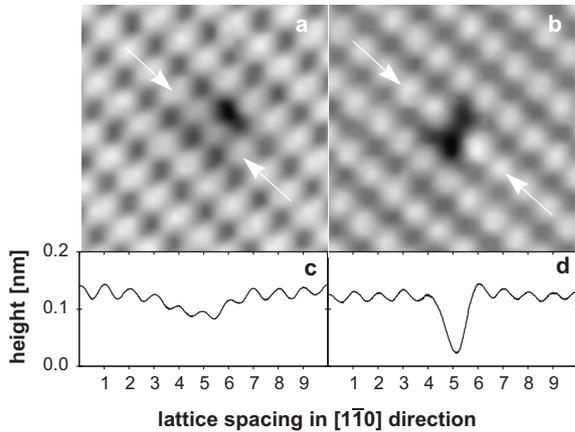


Abbildung 4.6: Konstantstrombild ($I=0,1$ nA) der besetzten (Tunnelspannung: -2 V) (a) und der unbesetzten (Tunnelspannung: $+1,4$ V) (b) Zustände eines V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexes auf der 110 Spaltfläche von GaAs:Si und Höhenprofile (c) und (d) in $(1\bar{1}0)$ -Richtung entlang der Pfeile (aus [Geb97a]).

stieg der Konzentration von isolierten Ga Leerstellen mit der Zeit beobachtet, analog zu früheren Untersuchungen an InP(110) und GaAs(110) Oberflächen [Ebe95]. Diese thermische Desorption wird durch den Fermi-Level-Effekt [Tan93] erklärt: Kation(Anion)-Leerstellen werden gebildet, um n- bzw. p-Dotierung zu kompensieren [Ebe96]. Die nach der Spaltung beobachteten Konzentrationen von isolierten Ga-Leerstellen sind darum wesentlich höher als im Kristallvolumen vorhanden. Deshalb wurde die Leerstellendichte als Funktion der Zeit beobachtet und der beobachtete Anstieg auf den Zeitpunkt der Spaltung extrapoliert [Dom96]. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Konzentration von isolierten Ga-Leerstellen bei $t=0$ in allen Proben vernachlässigbar klein. Das heißt, die beobachteten Ga-Leerstellen sind reine Oberflächendefekte, sie können den Positroneneinfang im Kristallvolumen nicht erklären.

In Abb. 4.6(a) und (b) wird ein atomar aufgelöstes RTM-Bild der besetzten bzw. unbesetzten Zustände des anderen Leerstellendefektes gezeigt. Es wird ein fehlender unbesetzter Zustand beobachtet, direkt dazu benachbart gibt es einen im Kontrast leicht erhöhten unbesetzten Zustand. Das ist im darunter gezeigten Höhenprofil gut sichtbar (Abb. 4.6(d)). Im Profil der besetzten Zustände zeigt sich eine Kontrasterniedrigung über vier Atompositionen. Dieselbe Struktur wurde zuvor für Zn_{Ga} -Anion-Leerstellen Komplexe auf p-dotiertem GaAs(110) und InP(110) gefunden [Ebe96]. Im vorliegenden Fall entspricht eine Ga-Leerstelle dem fehlenden Dangling-Bond-Zustand. Die Ga-Leerstelle ist auf der (110)-Oberfläche von n-GaAs nur einfach negativ geladen, da die Ionisationsniveaus gegenüber dem Kristallvolumen geändert sind [Zha96]. Der benachbarte leicht erhöhte Dangling-Bond-Zustand muß deshalb einem positiven Defekt zugeordnet werden. Das kann nur ein Si_{Ga} -Donator sein, da dies der einzige positiv geladene Defekt ist, der in signifikanten Konzentrationen gefunden wurde. Deshalb wird der Defekt als Si_{Ga} -Donator Ga-Leerstellen Komplex identifiziert [Dom96]. Die Dichte dieses Defektes stieg ebenfalls mit der Zeit nach der Spaltung an, begleitet von einem leichten Absinken der Si_{Ga} -Donator Konzentration. Eine Extrapolation der Konzentration zurück zum Zeitpunkt der Spaltung zeigte eine Konzentration signifikant oberhalb des Sensitivitätslimits. Das heißt, der Defekt war zum Zeitpunkt der Spaltung im Kristallvolumen vorhanden [Dom96]. Die so ermittelten Volumenkonzentrationen sind in Abb. 4.5(a) zusammen mit der aus PAS-Messungen ermittelten Leerstellendichte dargestellt. Die Fehler der RTM-Ergebnisse in Abb. 4.5 folgen aus den statistischen Fehlern der Auswertung. Die mit beiden Methoden ermittelten Leerstellendichten stimmen im Rahmen des Fehlers überein. Die mit PAS beobachteten Leerstellen sind also V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe. Andere Leerstellentypen können auf der Grundlage der RTM-Ergebnisse ausgeschlossen werden.

Das einzige negative Ion, das mit RTM beobachtet wurde, ist der Si_{As}^- Akzeptor [Dom96].

Die Konzentration dieses Defektes kann mit guter Genauigkeit aus RTM-Bildern ermittelt werden, da Dotieratome bis in eine Tiefe von mehreren Monolagen unter der Oberfläche beobachtet werden können [Fee93, Zhe94]. Die so ermittelten Volumenkonzentrationen sind in Übereinstimmung mit der Konzentration negativer Ionen aus PAS-Messungen (Abb. 4.5(b)), lediglich für die am höchsten dotierte Probe wird ein Differenz gefunden. Eine Erklärung dafür bieten die großen Fehler der PAS-Messung für die Konzentration negativer Ionen. Insbesondere wird in Abb. 4.5(b) der systematische Fehler durch die mangelhaft bekannten Trappingkoeffizienten nicht berücksichtigt. Deshalb kann man insgesamt von einer zufriedenstellenden quantitativen Übereinstimmung ausgehen. Da zudem keine weiteren akzeptorartigen Ionen mit RTM gefunden wurden, kann geschlossen werden, daß die mit PAS detektierten negativen Ionen Si_{As}^- -Akzeptoren sind.

4.2.4 Diskussion - Defekte in GaAs:Si

Die einzige mit den vorliegenden Ergebnissen direkt vergleichbare PAS-Arbeit stammt von Laine et al. [Lai96]. Dort wurden verschieden hoch mit Si dotierte GaAs-Schichten untersucht. Mit Doppler-Koinzidenzspektroskopie wurden Ga-Leerstellen identifiziert, deren Dichte mit der Si-Konzentration stieg. Die Leerstellenkonzentration hatte Werte ähnlich denen im Volumenmaterial (Abb. 4.5). Das unterstützt die obigen Ergebnisse.

In Lumineszenz-Untersuchungen an hoch n-dotiertem GaAs wird oft ein breiter Emissions-Peak bei 1,15-1,2 eV beobachtet. Diese Emission wurde Ga-Leerstellen-Donator Komplexen zugeordnet [Wil68]. In Abb. 4.7 werden Ergebnisse von Kathodolumineszenz-Untersuchungen an zwei der GaAs:Si-Proben gezeigt. Die Messungen wurden von Herrn R.F. Scholz am MPI für Mikrostrukturphysik in Halle durchgeführt. In beiden Proben wird der Emissions-Peak bei 1,15 eV beobachtet. Er hat in der höher dotierten Probe eine höhere Intensität. Die Beobachtung des Lumineszenz-Peaks bestätigt die Identifikation von $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplexen in denselben Proben.

Die Identifikation von $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplexen ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung sogenannter Si-X Paare mit LVM-Spektroskopie. Nach neuem Konsens ist X eine Ga-Leerstelle, die mit LVM aber nicht direkt identifiziert werden kann [New94]. Maguire et al. [Mag87] bestimmten die Si-X Konzentration in einer mit $3,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Si dotierten MBE Schicht zu $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, in guter quantitativer Übereinstimmung mit den in Abb. 4.5 gezeigten Ergebnissen.

Die Identifizierung von Si_{As}^- Akzeptoren ist an sich kein überraschendes Ergebnis. Der amphotere Einbau von Silizium in GaAs ist seit langem bekannt, jedoch gab es in bisherigen Untersu-

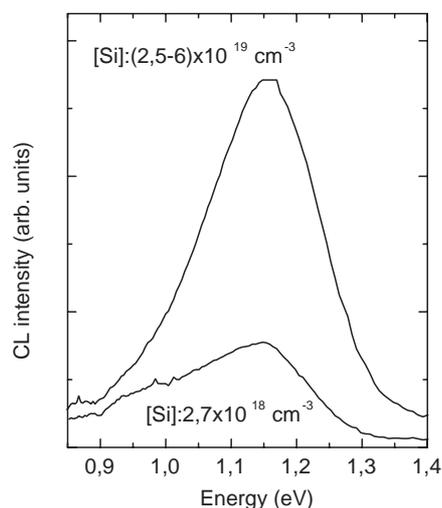


Abbildung 4.7: Kathodolumineszenzspektren in hoch Si dotiertem GaAs. Die Meßtemperatur war 77 K bei einer Anregungsenergie von 15 kV, die Spektren sind nicht normiert.

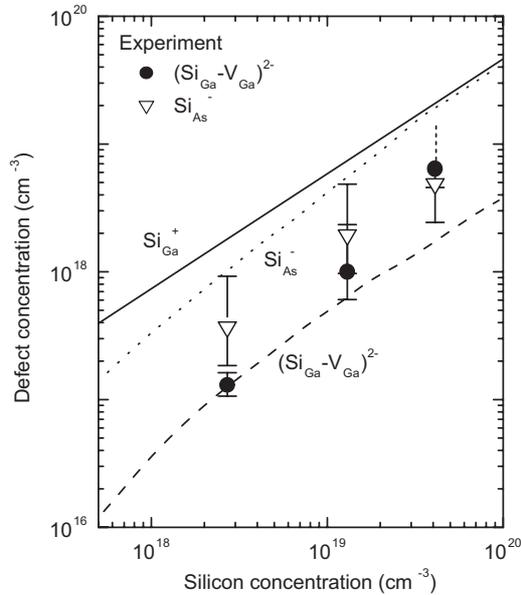


Abbildung 4.8: Theoretisch berechnete Defektdichten in Si dotiertem GaAs (Linien, aus [Nor93]) im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen für V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe und Si_{As}^- -Akzeptoren aus den korrelierten PAS- und RTM-Messungen. Der Rechnung sind Gleichgewichtsbedingungen an der As-reichen Phasengrenze bei $T=940^\circ C$ zugrunde gelegt.

chungen Schwierigkeiten bei der Quantifizierung dieses Defektes. Deshalb konnte erst in jüngerer Zeit eindeutig gezeigt werden [Sch93, Sch95], daß der amphotere Einbau von Si in GaAs die Kompensation nicht allein erklären kann. Die Identifikation von Si_{As}^- mit RTM ist von besonderem Interesse für die PAS, da hier erstmals eine flache Positronenfalle einem bestimmten Defekttyp eindeutig zugeordnet werden konnte. Die Dichte von Si_{As}^- Akzeptoren (Abb. 4.5) ist in guter Übereinstimmung mit der von Laine et al. [Lai96] bestimmten Dichte von flachen Positronenfällen in GaAs:Si-Schichten. Trotz der unterschiedlichen Herstellung der Proben (Molekularstrahlepitaxie bei $\sim 600^\circ C$ bei Laine et al., Züchtung aus der Schmelze bei ca. $1240^\circ C$ bei den Kristallen dieser Arbeit) scheint derselbe Mechanismus für die Bildung von Punktdefekten und damit für die Kompensation freier Ladungsträger verantwortlich zu sein.

In Abb. 4.8 werden die experimentell bestimmten Defektkonzentrationen mit den Ergebnissen der quantenmechanischen Rechnungen von Northrup und Zhang [Nor93] verglichen. In der Rechnung wird ein Anstieg der Konzentration von V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexen und Si_{As}^- -Akzeptoren mit steigender Si-Dotierung gefunden. Die berechneten Defektkonzentrationen sind stark abhängig vom exakten Wert der Defektbildungsenergie, der exponentiell ins Ergebnis eingeht. Die Unsicherheiten derartig berechneter Defektkonzentrationen sind deshalb im Rahmen von Größenordnungen [Nor93, Tan93]. Im Rahmen dieser Unsicherheiten sind die experimentell bestimmten Defektdichten in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Ergebnis.

In einer jüngeren Arbeit kommt Hurle [Hur99] zu dem Schluß, daß die Kompensation in hoch Si-dotiertem GaAs hauptsächlich durch V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe verursacht wird. Die Konzentration von Si_{As}^- -Akzeptoren wäre danach immer kleiner als die des Komplexes. Das ist im direkten Widerspruch zu den vorliegenden Ergebnissen, wie auch von Hurle angemerkt wurde [Hur99]. Die Ergebnisse von Hurle beruhen allerdings auf der Anpassung elektrischer Daten unter Annahme bestimmter thermodynamischer Parameter und nicht auf direkten Messungen der Defektkonzentrationen. Schuppler et al. [Sch93, Sch95] fanden mit Röntgen-Absorptionsspektroskopie eine Konzentration von Si_{As}^- , die der hier gefundenen vergleichbar ist ($1,1 \times 10^{18} Si_{As}^- cm^{-3}$ bei $9 \times 10^{18} Si cm^{-3}$). In der PAS-Studie von Laine et al. [Lai96] war die Dichte negativer Ionen ebenfalls etwas höher als die Leerstellendichte. Maguire et al. [Mag87] fanden mit LVM-Spektroskopie vergleichbare Konzentration von Si_{As}^- ($3,5 \times 10^{18} cm^{-3}$) und V_{Ga} - Si_{Ga} ($5 \times 10^{18} cm^{-3}$). Die vor-

liegenden experimentellen Ergebnisse zu Defektkonzentrationen in Si dotiertem GaAs sind demnach in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen.

Die Kompensation von Si_{Ga}^+ -Donatoren in GaAs:Si kann nach den vorliegenden Ergebnissen durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer Defekttypen verstanden werden: Si_{As} -Akzeptoren und $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplexe. Nur mit der Bildung von Si_{As} -Akzeptoren kann die Kompensation dagegen nicht vollständig erklärt werden, da Si_{Ga} immer bevorzugt gebildet wird (Abb. 4.8). Dann würde man eine Sättigung der Ladungsträgerdichte erwarten, aber nicht den experimentell beobachteten Abfall bei hohen Si-Dotierungen. Die Bildung von $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{As}}$ Paaren bzw. größeren Si Ausscheidungen, wie sie auch mit RTM beobachtet wurde [Dom96], kann ebenfalls nur in einer Sättigung der Ladungsträgerdichte resultieren, da Si-Atome auf beiden Untergittern daran in gleicher Anzahl beteiligt sein müssen [New94]. Der Abfall der Ladungsträgerdichte muß deshalb durch die zusätzliche Bildung von $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplexen erklärt werden, deren Konzentration stärker mit der Si-Dotierung ansteigt als die Konzentration von Si_{As}^- (Abb. 4.8).

4.3 Ga-Leerstellen - Te-Donator Komplexe in GaAs:Te

Im vorigen Abschnitt wurde demonstriert, daß die Kombination von PAS mit Rastertunnelmikroskopie eine eindeutige Identifikation von Defekten in GaAs ermöglicht. Eine solche Korrelation ist jedoch auf Grund der Komplexität und des Zeitaufwands von Messungen mit Rastertunnelmikroskopie nicht standardmäßig nutzbar. Im folgenden Kapitel wird am Beispiel von Leerstellen in Te-dotiertem GaAs gezeigt, daß eine eindeutige Identifikation von Defekten durch die Kombination von Positronenlebensdauerspektroskopie und Doppler-Koinzidenzspektroskopie mit einer theoretischen Berechnung der Annihilationsparameter möglich ist.

4.3.1 GaAs:Te Proben und experimentelle Details

Die Untersuchungen wurden an kommerziell erhältlichem, Te-dotiertem GaAs durchgeführt. GaAs:Te wurde vom Hersteller (FCM - Freiburger Compound Materials GmbH) kostenlos zur Verfügung gestellt. Das Material mit der höchsten Ladungsträgerdichte wurde bei der Firma Crystec gekauft. Die Probenspezifikationen sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

In diesem Abschnitt wird sowohl as-grown Material untersucht (d.h. GaAs:Te in dem Zustand wie es vom Hersteller erhalten wurde) als auch Material, das unter As-reichen Bedingungen ($p_{\text{As}}=5,6$ bar) bei $T=1100^\circ\text{C}$ 1h bzw. 24 h getempert wurde. Diese Temperbedingungen resultieren in einer maximalen Leerstellendichte für einen gegebenen Kristall (Kap.5). Das Material mit $n_e=5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ wurde hier nur im as-grown Zustand untersucht.

Positronenlebensdauerspektroskopie wurde mit demselben Aufbau wie in Kap. 4.2 im Be-

Tabelle 4.2: Spezifikationen der untersuchten GaAs:Te Kristalle. Die Ladungsträgerdichten wurden an as-received GaAs:Te bei Raumtemperatur mit Hall-Effekt-Messungen ermittelt (Dr. G. Lippold, Univ. Leipzig), die Te-Konzentrationen stammen aus SIMS-Messungen (FZ Jülich).

Te-Konzentration (cm^{-3})	$9,1 \times 10^{16}$	$4,0 \times 10^{17}$	$2,0 \times 10^{18}$	$5,9 \times 10^{18}$
Ladungsträgerdichte (cm^{-3})	$5,1 \times 10^{16}$	$3,0 \times 10^{17}$	$1,6 \times 10^{18}$	$4,2 \times 10^{18}$
Wachstumsmethode	LEC	LEC	LEC	LEC

reich 25-550 K durchgeführt. Für die Doppler-Koinzidenzspektroskopie wurde ein Setup aus zwei Ge-Detektoren mit einer Systemauflösung von 1,03 keV verwendet (Kap. 3.4.1). Dazu wurden dieselben ^{22}Na -Positronenquellen wie für die Lebensdauerspektroskopie benutzt. Die Intensität der Annihilation mit Rumpfelektronen wird durch den W -Parameter charakterisiert, der hier als die relative Intensität der Annihilation im Bereich $p_L=(15-20)\times m_0c$ definiert ist. Die experimentell bestimmten W -Parameter wurden auf den Wert $W_b=0,0074$ für eine GaAs:Zn Referenz normiert.

4.3.2 Experimente zur Defektidentifikation in GaAs:Te

In Abb. 4.9 werden typische Ergebnisse für die Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in Te-dotiertem GaAs gezeigt. Für jeden Datenpunkt wurden 5×10^6 Ereignisse aufgenommen, um die Lebensdauerspektren sicher in ihre Komponenten zerlegen zu können. Die mittlere Positronenlebensdauer ist in allen Proben deutlich höher als die Lebensdauer τ_b in der GaAs:Zn-Referenz. Das zeigt die Präsenz von Leerstellendefekten. Die Temperaturabhängigkeit von τ_{av} kann durch Positroneneinfang in negativ geladene Leerstellen und negative Ionen erklärt werden. Der Anstieg von τ_{av} mit sinkender Temperatur bis $T\sim 200$ K in den Proben mit geringer Dotierung zeigt Positroneneinfang in negative Leerstellen, der Positroneneinfang in neutrale Leerstellen wäre temperaturunabhängig [Pus90]. Die negativen Ionen fangen Positronen nur bei tiefen Temperaturen mit einer Lebensdauer nahe τ_b ein. Mit ansteigender Temperatur können Positronen aus dem flachen Potential der negativen Ionen entweichen. Dann können mehr Positronen in Leerstellen annihilieren, deshalb steigt τ_{av} zwischen 100 und 200 K an.

Um die Annahme des Positroneneinfangs in negative Leerstellen und Ionen zu bestätigen, wurden die Daten mit dem temperaturabhängigen Trappingmodell angepaßt (Glg. 3.1.11 und 3.1.12). Dabei wurde der Einfang und das Entweichen aus dem flachen Rydberg-Zustand um die negativen Leerstellen und Ionen (Gl. 3.1.5) und die $T^{-1/2}$ -Abhängigkeit des Trappingkoeffizienten für

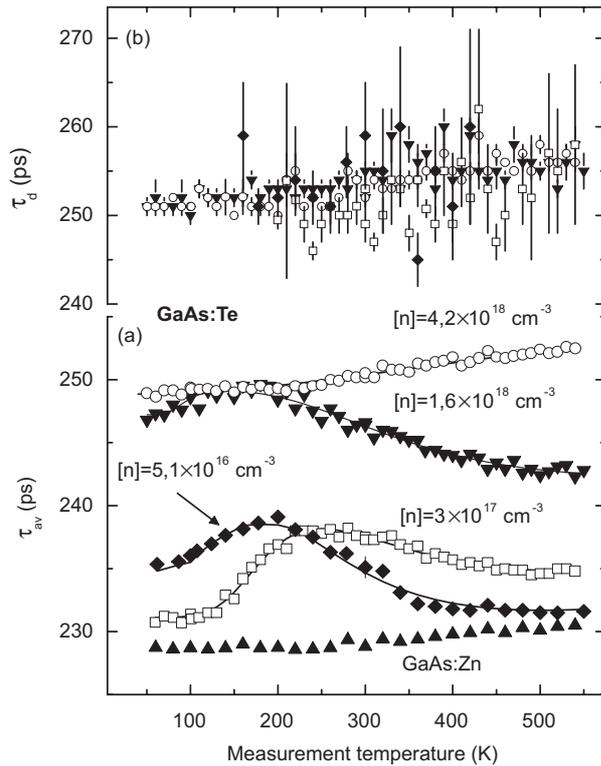


Abbildung 4.9: Mittlere Positronenlebensdauer (a) und defektspezifische Lebensdauer (b) als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Te im Vergleich zu einer GaAs:Zn Referenz (\blacktriangle). Die Proben mit $n_e=1,6$ (\blacktriangledown) bzw. $4,2\times 10^{18}$ cm^{-3} (\circ) wurden für 1h, die Probe mit $n_e=3\times 10^{17}$ cm^{-3} (\square) für 24 h bei 1100°C und $p_{As}=5,6$ bar getempert. Die Probe mit $n_e=9\times 10^{16}$ cm^{-3} (\blacklozenge) war unbehandelt. Bei $T < 200$ K ließ sich τ_a nur in den beiden am höchsten dotierten Proben bestimmen, in den niedrig dotierten Proben war die Zerlegung der Spektren durch die Anwesenheit negativer Ionen nicht möglich. Die Linien sind Anpassungen mit dem temperaturabhängigen Trappingmodell (aus [Geb99c]).

negativ geladene Defekte berücksichtigt. Die Anpassung stimmt gut mit den Daten überein. Für alle Proben wird eine Bindungsenergie in den Rydberg-Zuständen von $E_b=(65\pm 20)$ meV gefunden, in Übereinstimmung mit dem Wert $E_b=(70\pm 15)$ meV in GaAs:Si (Kap. 4.2.2). Das unterschiedliche Verhalten von τ_{av} als Funktion der Temperatur in den verschiedenen Proben kann demnach ausschließlich durch das unterschiedliche Verhältnis der Dichten von negativen Ionen und Leerstellen zueinander erklärt werden. Auch die Daten der am höchsten dotierten Probe können auf diese Weise beschrieben werden, allerdings mußte für die Anpassung E_b fixiert werden. In dieser Probe ist τ_{av} nahe der defektspezifischen Positronenlebensdauer τ_d , d.h. der Positroneneinfang ist nahezu gesättigt. Der leichte Abfall von τ_{av} mit sinkender Temperatur entspricht darum dem Verhalten der defektspezifischen Lebensdauer τ_d . Dieses Verhalten kann durch Gitterausdehnung verstanden werden, da in GaAs:Zn ein ähnliches Verhalten von τ_{av} gefunden wird (Abschnitt 4.1).

Aus den Anpassungen folgt, daß die Dichte negativer Ionen in allen Proben mehr als 1/2 Größenordnung geringer ist als die Leerstellendichte. Lediglich in der Probe mit $n_e = 3 \times 10^{17}$ cm⁻³ sind diese Dichten vergleichbar. Das erklärt den qualitativen Unterschied zum Verhalten der mittleren Lebensdauer in GaAs:Si (Abb. 4.4). In GaAs:Si ist die Dichte der Si_{As}⁻-Akzeptoren immer größer als die Leerstellendichte, deshalb haben sie dort einen stärkeren Einfluß auf den Positroneneinfang. Im Gegensatz zu Si bewirkt demnach die Dotierung mit Te keinen signifikanten Einbau von negativen Ionen. Das ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Te nur als Donator eingebaut wird. Die relativ hohe Konzentration von negativen Ionen in dem Material mit $n_e=3 \times 10^{17}$ cm⁻³ wird nur nach langer Verweilzeit bei hohen Temperaturen gefunden (hier: 24 h bei 1100°C). Im entsprechenden as-grown Material ist die Konzentration negativer Ionen wesentlich geringer. Die negativen Ionen in GaAs:Te sind demnach eher extrinsische, akzeptorartige Verunreinigungen (z.B. C_{As}⁻) und keine intrinsischen Defekte wie Ga_{As}²⁻.

In allen GaAs:Te-Proben wird dieselbe defektspezifische Lebensdauer gefunden ($\tau_d=254\pm 3$ ps bei 300 K, Abb. 4.9(b)). Diese Lebensdauer muß der Annihilation in Einfachleerstellen zugeordnet werden und ist in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen in hoch dotiertem GaAs:Te [KR94]. Der Wert ist niedriger als der für V_{Ga}-Si_{Ga}-Komplexe ($\tau_d=262\pm 2$ ps). Das deutet auf ein etwas geringeres offenes Volumen hin, d.h. eine unterschiedliche mikroskopische Struktur. Der Unterschied der Positronenlebensdauern ist zwar nur gering, kann aber sicher aufgelöst werden. Zum einen wurden die Messungen mit hoher Statistik auf demselben Spektrometer und mit derselben Quelle durchgeführt. Andererseits sind die Defektdichten (und damit die Intensität von τ_d im Spektrum) in den am höchsten dotierten Proben sehr groß, was die Bestimmung von τ_d mit geringen Unsicherheiten ermöglicht.

In allen Proben sollte nach den Lebensdauerergebnissen derselbe Defekttyp vorliegen. Um diese Frage eindeutig zu klären, wurden Doppler-Koinzidenz-Messungen durchgeführt. Der gemessene W -Parameter sollte linear von der mittleren Positronenlebensdauer abhängen, wenn sich nur die Defektdichte, aber nicht der Defekttyp ändert (Abschnitt 3.3.2). Die W - τ_{av} -Analyse wird in Abb. 4.10 gezeigt. Die Daten für alle untersuchten GaAs:Te Proben zeigen tatsächlich eine lineare Abhängigkeit, d.h. es wird immer derselbe Defekttyp gefunden. Da die W - τ_{av} -Gerade die Werte für das defektfreie Volumen ($\tau_b=229$ ps; $W_b=1$) beinhaltet, kann es auch nur einen Typ von Leerstellen geben der Positronen einfängt. Die Annihilationsparameter dieses Leerstellendefekts sind $\tau_d=(254\pm 3)$ ps und $W_d=(0,76\pm 0,01)$. Die Anwesenheit von negativen Ionen hat keinen Einfluß auf dieses Ergebnis, da deren Annihilationsparameter denen des defektfreien Materials entsprechen.

Doppler-Koinzidenz-Messungen wurden auch an den zwei am höchsten Si-dotierten GaAs Proben aus Kap. 4.2 durchgeführt. Die lineare Abhängigkeit für die V_{Ga}-Si_{Ga}-Komplexe ist ver-

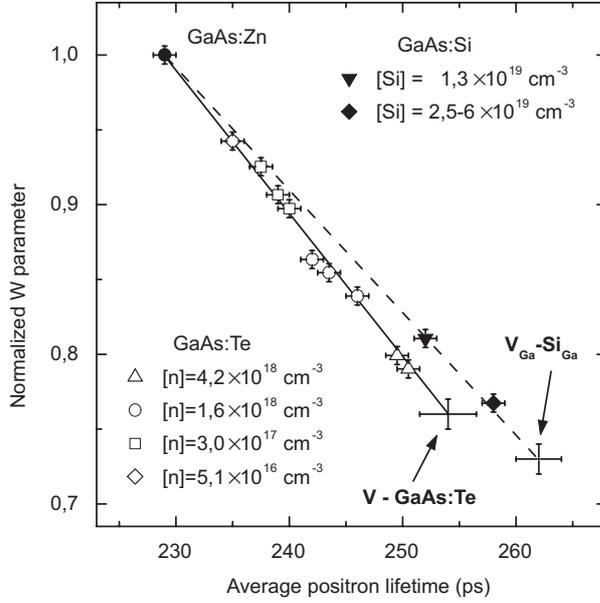


Abbildung 4.10: *W-Parameter als Funktion der Positronenlebensdauer in GaAs:Te und in GaAs:Si, gemessen bei Raumtemperatur. Die Annihilationsparameter für die $V_{Ga-Si_{Ga}}$ -Komplexe in GaAs:Si ($\tau=262$ ps, $W=0,73$) und für die Leerstellen in GaAs:Te ($\tau=254$ ps, $W=0,76$), entsprechend dem Trappingmodell, sind angegeben (aus [Geb99c]).*

schieden von der für die Leerstellen in GaAs:Te, die Annihilationsparameter von $V_{Ga-Si_{Ga}}$ sind $\tau_d=(262\pm 2)$ ps und $W_d=0,73(1)$. Das heißt, in GaAs:Te wird ein anderer Defekttyp beobachtet.

In Abb. 4.11(a) wird die normierte Impulsverteilung für die Leerstellen in GaAs:Te [$n_e=4,2\times 10^{18}$ cm $^{-3}$] und für $V_{Ga-Si_{Ga}}$ -Komplexe in GaAs:Si [$c_{Si}=2,5-6\times 10^{19}$ cm $^{-3}$] gezeigt. Die Daten sind auf die Impulsverteilung einer GaAs:Zn-Referenz normiert, um einen einfachen Vergleich zu ermöglichen (siehe Kap. 3.4.2). Die gemessene Impulsverteilung $\rho(\mathbf{p})$ kann als Summe der Impulsverteilungen der beteiligten Annihilationszustände geschrieben werden:

$$\rho(\mathbf{p}) = (1 - \eta_d) \rho_b(\mathbf{p}) + \eta_d \rho_d(\mathbf{p}) . \quad (4.3.1)$$

Der Anteil in Leerstellen eingefangener Positronen, η_d , kann mit Positronenlebensdauerspektroskopie bestimmt werden. Die Impulsverteilung $\rho_b(\mathbf{p})$ des defektfreien Materials ist aus der Messung an GaAs:Zn bekannt. Aus Gl. 4.3.1 kann damit die Impulsverteilung $\rho_d(\mathbf{p})$ für die Annihilation in der Leerstelle bestimmt werden, die in Abb. 4.11(a) gezeigt wird. η_d war 0,9 in GaAs:Si und 0,92 in GaAs:Te. Der große Anteil eingefangener Positronen (entsprechend einer hohen Leerstellenkonzentration) und die gute Statistik der Messungen ($3,5\times 10^7$ Ereignisse je Spektrum) erlaubten die Bestimmung der Impulsverteilung im Defekt mit kleinen Fehlern. Für die folgende Diskussion der Annihilation mit Rumpfelektronen sind nur die Daten bei $p_L > 15\times 10^{-3}$ m_0c relevant, bei kleineren Impulsen dominiert dagegen die Annihilation mit Valenzelektronen [Ala96].

Die normierte Impulsverteilung der Leerstelle in GaAs:Te hat im Bereich $p_L=(10-22,5)\times 10^{-3}$ m_0c eine höhere Intensität als die des $V_{Ga-Si_{Ga}}$ -Komplexes in GaAs:Si. Die Impulsverteilungen unterscheiden sich signifikant in der Form. Für $V_{Ga-Si_{Ga}}$ -Komplexe wird ein stärkerer Anstieg der Ratio-Kurve bei hohen Impulsen gefunden als für die Leerstellen in GaAs:Te. Daraus resultiert ein Überschneiden bei $p_L \sim 22,5\times 10^{-3}$ m_0c . Die Impulsverteilung für $V_{Ga-Si_{Ga}}$ -Komplexe ist demnach breiter als diejenige für die Leerstellen in GaAs:Te.

Die Beobachtungen der Impulsverteilung können folgendermaßen erklärt werden: In GaAs kommt der Hauptbeitrag zur Annihilation mit Rumpfelektronen von 3d-Elektronen, die in As stärker gebunden sind als in Ga. Deshalb wird für Annihilation mit 3d-Elektronen von As eine breitere Impulsverteilung erwartet als für Ga 3d-Elektronen (Kap. 3.4.2). Das wurde experimentell durch Messungen an den reinen Elementen bestätigt (Abb. 3.9). Annihilation in $V_{Ga-Si_{Ga}}$ -

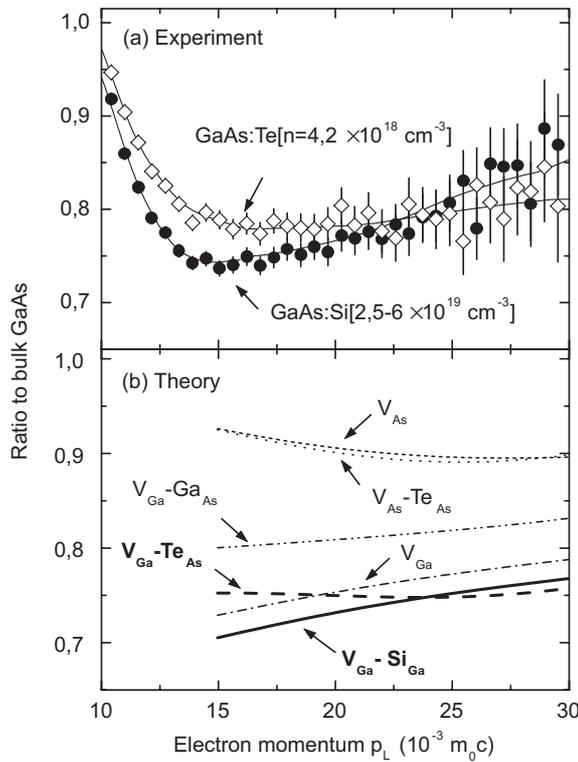


Abbildung 4.11: (a) Normierte Impulsverteilung der Annihilation mit Rumpfelektronen für Leerstellen in GaAs:Te und V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe in GaAs:Si. Die experimentellen Daten sind auf die Impulsverteilung einer GaAs:Zn-Referenz normiert. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. (b) Normierte Impulsverteilung für Leerstellen und Leerstellenkomplexe in GaAs aus theoretischen Rechnungen. Die Impulsverteilung wurde jeweils auf das Resultat für defektfreies GaAs normiert. Die berechneten Impulsverteilungen sind bei $p_L < 15 \times 10^{-3} m_0 c$ nicht korrekt [Ala96] und werden deshalb weggelassen. Die berechneten Kurven für V_{Ga} - Si_{Ga} - und V_{Ga} - Te_{As} -Komplexe sind hervorgehoben, um die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen in GaAs:Si und GaAs:Te zu verdeutlichen (aus [Geb99c]).

Komplexen erfolgt hauptsächlich mit Elektronen von den umgebenden As-Atomen. Deshalb wird eine breitere Impulsverteilung als in defektfreiem GaAs erwartet. In der Ratio-Kurve, die auf die Impulsverteilung des defektfreien Materials normiert ist, entspricht das einem Anstieg zu hohen Impulsen. Dieses Verhalten wird für V_{Ga} - Si_{Ga} tatsächlich beobachtet (Abb. 4.11(a)). In As-Leerstellen wird dagegen eine schmalere Impulsverteilung mit höherer Intensität erwartet, da die Annihilation mit schwächer gebundenen Ga-3d Elektronen stattfindet.

In Te kommt der Hauptbeitrag zur Annihilation mit Rumpfelektronen von 4d-Elektronen. Diese sind schwächer gebunden als die As-3d-Elektronen. Die Impulsverteilung sollte deshalb schmäler sein, aber eine hohe Intensität bei geringeren Impulsen besitzen ($p_L \sim 15 \times 10^{-3} m_0 c$). Ein solches Verhalten wurde für elementares Tellur gefunden (Abb. 3.9). Die erhöhte Intensität und die veränderte Form der Impulsverteilung in GaAs:Te in diesem Impulsbereich deutet deshalb darauf hin, daß die Leerstelle in GaAs:Te von einem Te-Atom benachbart ist. Da Tellur nur im Arsen-Untergitter eingebaut wird, müssen die Leerstellen dann Ga-Leerstellen sein. Die Leerstellen in GaAs:Te werden deshalb als V_{Ga} - Te_{As} -Komplexe identifiziert. Diese Zuordnung kann auch die verminderte Positronenlebensdauer im Vergleich zu V_{Ga} - Si_{Ga} erklären: Te hat im Vergleich zu Ga oder As einen größeren atomaren Radius, d.h. das offene Volumen wird kleiner.

4.3.3 Vergleich mit theoretisch berechneten Annihilationsparametern

In diesem Abschnitt werden berechnete Annihilationsparameter mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die theoretischen Rechnungen wurden von Dr. T.E.M. Staab (Helsinki University of Technology) durchgeführt. Die grundlegende Idee ist es, die Annihilationsparameter der Defektkonfigurationen zu berechnen, die Leerstellen enthalten, und durch Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen den Defekttyp durch Ausschluß eindeutig zu bestimmen. Diese Methodik wurde in [Ala95] zur Identifikation von Defekten in InP eingeführt, jedoch bislang nicht umfassend

angewandt, insbesondere nicht in GaAs.

Die Annihilationsparameter wurden mit der von Alatalo et al. [Ala95, Ala96] eingeführten Methode berechnet. Dabei wird die Impulsverteilung (Gl. 3.3.4) für jeden Rumpfelektronenzustand mit den Wellenfunktionen freier Atome berechnet. Die endgültige Impulsverteilung folgt aus der Summierung der Beiträge jedes Zustands. Die Beiträge werden mit ihrer partiellen Annihilationsrate gewichtet, die im Rahmen der Generalized Gradient Approximation (GGA) der Positronenannihilation [Bar96, Bar97] berechnet wird. Die GGA-Methode wird ebenfalls zur Berechnung der Positronenlebensdauer benutzt. Die theoretisch berechnete Impulsverteilung (normiert auf defektfreies GaAs) wird für verschiedene Defekte und Defektkomplexe in Abb. 4.11(b) gezeigt. Aus der berechneten Impulsverteilung wurden W -Parameter in demselben Impulsbereich wie in den Experimenten bestimmt ($p_L=(15-20)\times m_0c$). Die berechneten W -Parameter und Positronenlebensdauern werden in Tabelle 4.3 gezeigt. Für die Berechnungen wurden nur Komplexe mit Te-Atomen auf Arsen-Gitterplatz berücksichtigt.

Die Positronenlebensdauer in defektfreiem GaAs folgt aus der GGA-Rechnung zu 232 ps. Diese Lebensdauer ist höher als der experimentelle Wert (229 ± 1) ps und das Ergebnis der LDA-Rechnung (225,8 ps, Abschnitt 4.1). Die Unterschiede zwischen den theoretischen Methoden zeigen, daß der Vergleich von Positronenlebensdauern aus Rechnungen mit experimentellen Ergebnissen eine vergleichsweise große Unsicherheit hat. In Abschnitt 4.1 wurde aber gefunden, daß die relativen Änderungen der Positronenlebensdauer gut reproduziert werden. Deshalb werden die mit der GGA-Methode berechneten Positronenlebensdauern im folgenden mit einem Faktor 0,987(=229/232) skaliert. Die Positronenlebensdauer für V_{Ga} - Si_{Ga} (263 ps) ist dann in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (262 ps). Ebenso sind Form und Intensität der berechneten Impulsverteilung (und damit auch der W -Parameter, $W=0,72$) für V_{Ga} - Si_{Ga} in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis (Abb. 4.11, $W=0,73$). Die Annihilationsparameter für V_{Ga} - Si_{Ga} können damit als Referenz für die weitere Diskussion dienen.

Für isolierte Ga-Leerstellen wird dieselbe Positronenlebensdauer berechnet wie für V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe (263 ps). Die Impulsverteilung hat dieselbe Form, die Intensität ist aber geringfügig höher (Abb. 4.11). Entsprechend ist auch der W -Parameter (0,74) für V_{Ga} etwas größer als für

Tabelle 4.3: Positronenlebensdauer τ und W -Parameter (relativ zu defektfreiem GaAs) für Leerstellen und Leerstellenkomplexe in GaAs aus theoretischen Rechnungen mit der GGA-Methode. Die Positronenlebensdauern wurden mit einem Faktor 0,987 skaliert, um das experimentelle τ_b zu erhalten (aus [Geb99c]).

Defekt	τ (ps)	W
GaAs (bulk)	229	1
V_{Ga}	263	0,74
V_{As}	262	0,92
V_{Ga} - Si_{Ga}	263	0,72
V_{Ga} - Te_{As}	257	0,75
V_{Ga} - Ga_{As}	263	0,80
V_{As} - Te_{As}	262	0,91
V_{As} - V_{Ga}	327	0,62
V_{Ga} - Te_{As} - V_{Ga}	269	0,67
V_{As} - V_{Ga} - Te_{As}	323	0,62

den $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ -Komplex. Bisher wurde angenommen, daß ein Atom in übernächster Nachbarschaft zu einer Leerstelle keinen Einfluß auf die Annihilationsparameter hat [Ala96, Lai96]. Die Rechnung zeigt, daß das nicht generell der Fall ist. Allerdings sind die Unterschiede der Impulsverteilung zwischen isolierter V_{Ga} und $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ -Komplex so klein, daß sie in einem Experiment praktisch nicht detektierbar sind. Die in GaAs:Te gemessenen Annihilationsparameter unterscheiden sich aber deutlich von denen der $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ -Komplexe. Deshalb können isolierte Ga-Leerstellen als die Leerstellendefekte in GaAs:Te ausgeschlossen werden.

Rechnungen für Komplexe aus As_{Ga} -Antistrukturdefekten und Ga-Leerstellen ergeben eine zu denen des $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ -Komplexes vergleichbare Lebensdauer und Impulsverteilung (Tabelle 4.5 in Kap. 4.5.3). Solche Komplexe können deshalb ebenfalls ausgeschlossen werden. Ein $V_{Ga}\text{-Ga}_{As}$ -Komplex könnte theoretischen Rechnungen zufolge ein häufiger Defekt in Ga-reichem GaAs sein [Bar86]. Die für diesen Defekt berechnete Lebensdauer (263 ps) und Impulsverteilung (Abb. 4.11) stimmen aber nicht mit den experimentellen Ergebnissen in GaAs:Te überein.

In Übereinstimmung mit der obigen qualitativen Diskussion wird für As-Leerstellen eine wesentlich höhere Intensität der Impulsverteilung berechnet (Abb. 4.11(b)). Der W -Parameter ist 0,91. Es muß angemerkt werden, daß in der theoretischen Rechnung die Intensität der Annihilation mit Ga-3d Elektronen überschätzt wird (siehe z.B. [Ala96]) und deshalb W möglicherweise zu groß ist. Der Vergleich von experimenteller und theoretisch berechneter Impulsverteilung für As-Leerstellen-Komplexe in Kap. 4.4 wird allerdings zeigen, daß die Theorie relative Änderungen der Impulsverteilung, wie sie hier betrachtet werden, gut wiedergibt. Die Berechnung der Positronenlebensdauer ist nicht von diesen Schwierigkeiten betroffen, da τ nur von der Elektronendichte abhängt. Für As-Leerstellen wird praktisch derselbe Wert berechnet (262 ps) wie für $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ (263 ps). Die experimentell bestimmte Lebensdauer der Leerstellen in GaAs:Te (254 ± 3) ps ist aber signifikant kleiner als die für $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ (262 ± 2) ps. Aus der Theorie folgt deshalb, daß As-Leerstellen nicht für den Positroneneinfang in GaAs:Te verantwortlich sein können. Dieselben Argumente treffen für $V_{As}\text{-Te}_{As}$ -Komplexe zu. Für Doppelleerstellen und Komplexe aus Doppelleerstellen und Te_{As} liefert die Rechnung höhere Lebensdauern und kleinere W -Parameter als für $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$, sie können deshalb ebenfalls ausgeschlossen werden.

Der letzte zu diskutierende Defekt ist der Ga-Leerstellen Te-Donator Komplex. Für diesen Defekt wird eine um 6 ps kürzere Lebensdauer (257 ps) gegenüber dem $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ -Komplex berechnet, während der W -Parameter höher ist (0,75). Das ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die berechnete Impulsverteilung ist außerdem in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis in GaAs:Te. Im Bereich $p_L = (10\text{-}22,5) \times 10^{-3} m_0 c$ ist die Intensität gegenüber der Impulsverteilung von $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ erhöht und ein Überschneiden findet bei $\sim 22,5 \times 10^{-3} m_0 c$ statt. Der $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplex ist damit der einzige Defekt, dessen berechnete Annihilationsparameter mit den experimentellen Ergebnissen in GaAs:Te übereinstimmen. Der Defekt kann deshalb direkt und eindeutig identifiziert werden. Das ist in Übereinstimmung mit der Interpretation älterer PAS-Arbeiten [Dlu87, KR94, KR95], in denen die Kompensation in GaAs:Te durch $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexe erklärt wurde. Die hier erstmals mögliche direkte Identifikation bestätigt diese Interpretation.

4.3.4 Diskussion

Die Zuordnung der Leerstellen zu $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexen läßt eine Korrelation zwischen der Leerstellendichte und der Dotierung erwarten. Eine derartige Korrelation wurde schon in früheren Arbeiten beobachtet [KR94, KR95]. Aus τ_{av} bei hohen Temperaturen ($T \sim 500$ K, Abb. 4.9) kann

die Leerstellenkonzentration am zuverlässigsten bestimmt werden, da hier der Einfluß negativer Ionen vernachlässigt werden kann. Mit dem allgemein üblichen Trappingkoeffizienten von $1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} (\text{T}/300 \text{ K})^{-1/2}$ [KR97] für negative Einfachleerstellen in Gl. 3.1.15 ergeben sich Leerstellenkonzentrationen von 0,3; 0,9; 3 und $15 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mit wachsender Dotierung, d.h. der erwartete Anstieg. Die Existenz von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexen ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen von Hurle [Hur79a, Hur99]. Eine detailliertere Diskussion der Leerstellenkonzentration in GaAs:Te und der Abhängigkeit von der Dotierung wird im Kapitel 5 gegeben, wo ein thermodynamisch eindeutig definierter Zustand nach Temperung untersucht wird.

Auf einen speziellen Aspekt sei noch hingewiesen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Leerstellenkomplexe negativ geladen sind. Das folgt aus dem Anstieg der mittleren Lebensdauer mit sinkender Temperatur, wie es z.B. in GaAs:Te [$n_e = 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$] gefunden wird (Abb. 4.9). Wegen der hohen Ladungsträgerkonzentration ist hier das Fermi-Niveau bei allen Temperaturen am Leitungsband festgehalten. Das heißt, der Anstieg von τ_{av} wird durch einen mit sinkender Temperatur ansteigenden Einfang in die Leerstelle verursacht. Puska et al. [Pus90] zeigten in einer theoretischen Arbeit, daß der Positroneneinfang in neutrale Leerstellen unabhängig von der Temperatur ist, bei negativen Leerstellen dagegen ansteigt. Das ist die Konsequenz der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung zwischen Positron und Leerstelle. Damit muß der $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplex mindestens einfach negativ geladen sein. In GaAs:Si mußten die Ergebnisse ebenfalls mit negativ geladenen $V_{Ga}\text{-Si}_{Ga}$ -Komplexen interpretiert werden (Abschnitt 4.2). Die isolierte Ga-Leerstelle sollte demnach in n-leitendem GaAs mindestens zweifach negativ geladen sein. Damit kann zumindest ein einfach negativer Ladungszustand von V_{Ga} ausgeschlossen werden. Aus den bisherigen Ergebnissen kann aber nicht eindeutig geschlossen werden, ob der Ladungszustand 2- oder 3- ist. In Kap. 5 wird diese Frage noch ausführlicher diskutiert.

4.4 Arsen-Leerstellen

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß eine eindeutige Identifikation von Leerstellendefekten durch Vergleich der Impulsverteilung mit theoretischen Rechnungen möglich ist. Allerdings verblieb die Einschränkung, daß nicht bekannt war, ob die für As-Leerstellen berechnete Impulsverteilung korrekt ist. Die Ursache dafür sind die Schwierigkeiten in der theoretischen Behandlung von 3d-Elektronen in Übergangsmetallen wie Ga. Die 3d Orbitale können dort nicht vollständig durch atomare Wellenfunktionen beschrieben werden, da sie zu delokalisiert sind [Ala96]. Das führt zu einer Überschätzung der Annihilation mit 3d-Elektronen, d.h. die Intensität der Impulsverteilung ist zu groß (siehe z.B. Abb. 3.8). Mit dem bisherigen Kenntnisstand können deshalb As-Leerstellen und -Komplexe nicht zweifelsfrei über Messungen der Impulsverteilung identifiziert werden.

Relative Änderungen der Impulsverteilung (z.B. die Ratio-Kurven) waren für Ga-Leerstellen-Donator Komplexe in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Rechnungen. Deshalb erscheint es möglich, daß derartige relative Änderungen auch für As-Leerstellen korrekt beschrieben werden. Für einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist zuvor aber die Identifikation von As-Leerstellen durch eine Referenzmethode nötig.

Im folgenden Abschnitt werden die Untersuchungen zur Identifikation von As-Leerstellen beschrieben. Als Referenzmethode konnte hier wiederum Rastertunnelmikroskopie genutzt werden, da in temperaturbehandeltem GaAs:Si As-Leerstellen-Donator Komplexe nachgewiesen wurden [Dom98]. Die experimentellen und theoretischen Methoden sind dieselben wie in Abschnitt 4.3.

Tabelle 4.4: Spezifikationen der Proben zur Untersuchung von As-Leerstellen. Die Ladungsträgerdichten stammen aus Hall-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur (Univ. Leipzig), die Si Konzentrationen aus SIMS-Messungen (FZ Jülich). Der Index HB bedeutet Wachstum mit der Horizontal Bridgman Methode. Die Probe VB-gt war bei 1130° C für 16 h getempert.

	Probe LEC	Probe HB	Probe VB-ag	Probe VB-gt
Si-Konzentration (cm ⁻³)	nicht bekannt	$2,8 \times 10^{18}$	$2,5 - 6 \times 10^{19}$	$2,5 - 6 \times 10^{19}$
Ladungsträgerdichte (cm ⁻³)	1×10^{16}	$5,9 \times 10^{16}$	$1,8 \times 10^{18}$	$4,5-7 \times 10^{18}$
Wachstumsmethode	LEC	HB	VB	VB

4.4.1 Probenmaterial zur Untersuchung von As-Leerstellen

Für die Untersuchung von As-Leerstellen wurde unterschiedlich hergestelltes Si-dotiertes GaAs benutzt. Die Spezifikationen werden in Tabelle 4.4 zusammengefaßt. Die Untersuchungen an dem hoch mit Si dotierten Kristall im as-grown Zustand (Probe VB-ag) wurden bereits im Abschnitt 4.2 dargestellt. Proben aus diesem Kristall wurden 16 h bei 1130°C in einer geschlossenen Quarzglasampulle getempert und dann abgeschreckt [Dom98]. Diese Proben wurden ebenfalls mit Rastertunnelmikroskopie am FZ Jülich untersucht (siehe Kap. 4.2). Die mit der Horizontal-Bridgman Methode hergestellte Probe HB wurde schon früher untersucht [Kra89]. Es handelt sich um ein typisches Beispiel für schwach n-leitendes GaAs, in dem in älteren PAS-Arbeiten oft Leerstellen gefunden wurden [Dlu87]. Diese Leerstellen wurden As-Leerstellen zugeordnet (siehe Kap. 2.6). Mit den heute verfügbaren wesentlich verbesserten Methoden kann versucht werden, diese Defekte eindeutig mikroskopisch zu identifizieren. Damit könnten die älteren Interpretationen direkt überprüft werden. Zum Vergleich wurde GaAs:Si geringer Ladungsträgerdichte untersucht, das mit der LEC Methode hergestellt war (Probe LEC), um festzustellen, ob generell bei niedriger Ladungsträgerdichte As-Leerstellen auftreten.

4.4.2 Detektierung von V_{As}-bezogenen Defekten mit Positronenannihilation

In Abb. 4.12 wird die Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur für hoch Si-dotiertes GaAs im as-grown Zustand und nach Temperung mit der von niedrig n-dotiertem GaAs verglichen. In der LEC-gewachsenen GaAs:Si Probe werden keine Leerstellen gefunden, d.h. $\tau_{av} = \tau_b$. In den anderen Proben ist die mittlere Positronenlebensdauer dagegen größer als τ_b . In diesen Proben werden demnach Leerstellen detektiert.

In der hoch mit Si dotierten Probe werden im as-grown Zustand V_{Ga}-Si_{Ga}-Komplexe gefunden ($\tau_d = 262$ ps). Das Verhalten der mittleren Positronenlebensdauer wird durch den konkurrierenden Einfang in Si_{As}⁻-Akzeptoren und Leerstellen bestimmt (Kap. 4.2). Nach thermischer Behandlung verringert sich τ_{av} und erreicht bei tiefen Temperaturen den Wert der Referenz. Die defektspezifische Lebensdauer τ_d steigt dagegen an und erreicht einen Wert um 280 ps. Der Typ der Leerstellen hat sich demnach durch die Temperung geändert. Ein ähnlicher Wert für τ_d wird in schwach n-leitendem HB-GaAs gefunden. Der Anstieg von τ_d läßt auf ein größeres offenes Volumen als in V_{Ga}-Si_{Ga} schließen. Allerdings müssen die Defekte Einfach Leerstellen sein, da die defektspezifische Lebensdauer kleiner ist, als sie für Doppelleerstellen berechnet wurde (Tab. 4.3).

Das Verhalten der mittleren Positronenlebensdauer in der getemperten GaAs:Si-Probe kann durch Positroneneinfang in eine neutrale Leerstelle und negative Ionen (wahrscheinlich Si_{As}⁻) er-

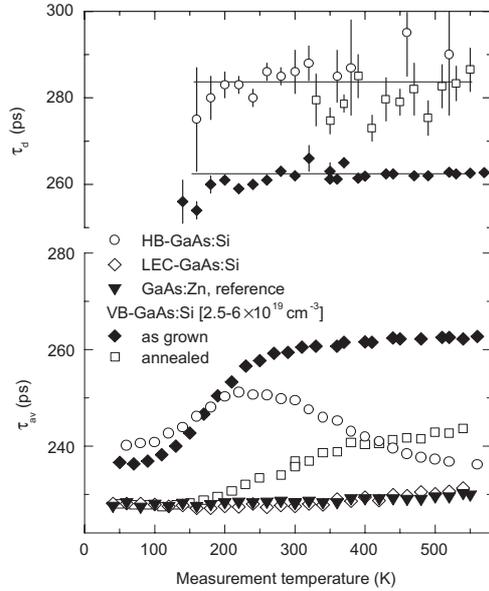


Abbildung 4.12: Mittlere Positronenlebensdauer (a) und defektspezifische Positronenlebensdauer (b) in verschiedenen hoch mit Si dotiertem GaAs im Vergleich zu einer GaAs:Zn-Referenz.

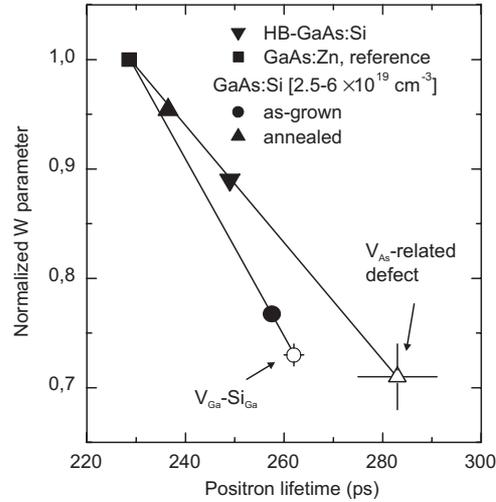


Abbildung 4.13: W -Parameter als Funktion von τ_{av} in GaAs:Si (volle Symbole). Die Annihilationsparameter für die einzelnen Defektypen entsprechend dem Trappingmodell sind durch offene Symbole gekennzeichnet.

klärt werden. Der Positroneneinfang in neutrale Leerstellen ist unabhängig von der Temperatur, während der Einfang in negative Ionen mit sinkender Temperatur wächst [Pus90]. Die mittlere Positronenlebensdauer sollte deshalb mit der Temperatur fallen, bis der Wert der negativen Ionen (d.h. τ_b) erreicht wird. Das wird in Abb. 4.12 beobachtet. Aus den Daten kann lediglich ein unteres Limit der Leerstellenkonzentration ($\sim 5 \times 10^{17}$ cm $^{-3}$) in der getemperten Probe VB-gt abgeschätzt werden. Zum einen beeinflussen die negativen Ionen den Positroneneinfang noch bei sehr hohen Temperaturen, d.h. τ_{av} erreicht kein Plateau wie in as-grown GaAs:Si (Probe VB-ag). Zum anderen ist der Trappingkoeffizient neutraler Leerstellen nicht genau bekannt. Er ist geringer als der für negative Leerstellen und liegt im Bereich einiger 10^{14} s $^{-1}$ [KR97].

τ_{av} hat in der schwach n-leitenden Probe HB ein komplexeres Verhalten. In [Kra89] wurde durch Korrelation mit elektrischen Messungen gezeigt, daß der Anstieg von τ_{av} mit sinkender Temperatur durch die Umladung einer Leerstelle verursacht wird. Das Fermi-Niveau, E_F , ist bei der geringen Ladungsträgerdichte nicht am Leitungsband festgehalten und bewegt sich bei Temperaturniedrigung in Richtung des Leitungsbandes. Überschreitet E_F das Ionisationsniveau einer Leerstelle, nimmt diese einen negativeren Ladungszustand an. Der Positroneneinfang wird dann stärker, d.h. τ_{av} steigt mit sinkendem T . Die Umladung wurde dem $+/-$ Ionisationsniveau von V_{As} zugeschrieben, da As-Leerstellen Ionisationsniveaus in der oberen Hälfte der Bandlücke haben sollen, Ga-Leerstellen dagegen nicht (Abb. 2.4). Der Abfall von τ_{av} zu tiefen Temperaturen muß wieder mit Positroneneinfang in negativ geladene Ionen erklärt werden. Eine naheliegende Zuordnung sind Si_{As}^- -Akzeptoren. Das Ziel der Untersuchungen dieses Abschnittes ist allerdings die Identifikation der Leerstellen. Deshalb werden die negativen Ionen nicht weiter diskutiert.

Eine nähere Zuordnung der Defektypen war wiederum mit Dopplerspektroskopie möglich. In Abb. 4.13 ist der W -Parameter als Funktion von τ_{av} dargestellt. Die Daten für getempertes

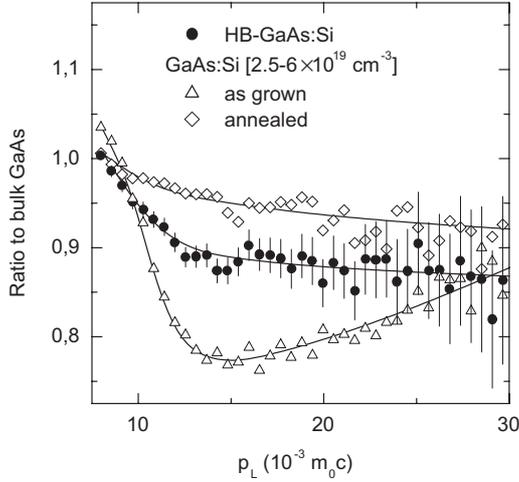


Abbildung 4.14: Normierte Impulsverteilung der Annihilation mit Rumpfelektronen in schwach n-leitendem HB-GaAs und in hoch mit Si dotiertem GaAs, as-grown und nach Temperaturbehandlung. Die Spektren sind nicht skaliert, Linien resultieren aus Datenglättung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

und schwach n-leitendes GaAs:Si liegen auf derselben Geraden. Das deutet darauf hin, daß der Defektyp identisch ist. Für V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe wird eine andere lineare Variation gefunden. Dementsprechend unterscheiden sich die Annihilationsparameter (offene Symbole in Abb. 4.13).

Die lineare W - τ_{av} -Variation für V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe ist unterhalb derjenigen für die Leerstellen mit $\tau_d \sim 280$ - 285 ps. Das heißt, die Annihilation mit Rumpfelektronen bei $p_L = 15$ - $20 \times 10^{-3} m_0 c$ hat in V_{Ga} - Si_{Ga} eine geringere Intensität. Für V_{As} wird eine höhere Intensität der Annihilation mit Rumpfelektronen erwartet als für V_{Ga} , da die 3d-Elektronen in den die As-Leerstelle umgebenden Ga-Atomen weniger stark gebunden sind als in As-Atomen. Das heißt, daß die Leerstellen mit $\tau_d \sim 280$ - 285 ps As-Leerstellen sind.

Dieser Schluß wird von der direkten Beobachtung der Impulsverteilung bestätigt (Abb. 4.14). Die normierte Impulsverteilung in as-grown GaAs:Si steigt bei hohen Impulsen an ($p_L > 15 \times 10^{-3} m_0 c$), d.h. die Impulsverteilung ist breiter als diejenige in defektfreiem GaAs. Das ist typisch für Annihilation in Ga-Leerstellen (siehe Kap. 4.3). Im Gegensatz dazu fällt die normierte Impulsverteilung in der getemperten Probe und in schwach n-leitendem HB-GaAs bei hohen Impulsen ab. Ein solches Verhalten wird für As-Leerstellen erwartet, da die 3d-Elektronen der umgebenden Ga-Atome schwächer gebunden sind [Ala96] (siehe Kap. 3.4 und 4.3). Allerdings kann ohne weitere Kenntnisse der Defektyp nicht detaillierter identifiziert werden. Die Impulsverteilung in schwach n-dotiertem GaAs und in getempertem GaAs:Si hat dieselbe Form, lediglich die Intensität unterscheidet sich entsprechend der unterschiedlichen mittleren Positronenlebensdauer. Das bestätigt, daß die Defektypen dieselben sind.

4.4.3 Identifizierung von V_{As} - Si_{Ga} -Komplexen mit Rastertunnelmikroskopie

Nach Temperung von hoch Si-dotiertem GaAs wurde mit Rastertunnelmikroskopie ein Defekt beobachtet, der im as-grown Material nicht auftritt [Dom98]. Ein atomar aufgelöstes RTM-Bild dieses Defektes wird in Abb. 4.15 gezeigt. Ein besetzter Zustand fehlt, die unbesetzten Zustände sind dagegen vollständig. Das Fehlen einer weitreichenden Störung zeigt, daß keine lokale Bandverbiegung existiert, d.h. der Defekt ist elektrisch neutral [Ebe99]. Die Struktur ist ähnlich derjenigen von P- und As-Leerstellen auf GaP, InP bzw. GaAs (110) Oberflächen [Ebe94, Len94]. Der Defekt enthält deshalb eine As-Leerstelle. Es zeigt sich aber eine deutliche Asymmetrie entlang der atomaren Reihen und lediglich ein unbesetzter Zustand ist erhöht, im Gegensatz zu den Beobachtungen an isolierten Leerstellen [Ebe94]. Der Defekt ist deshalb ein Komplex aus einer

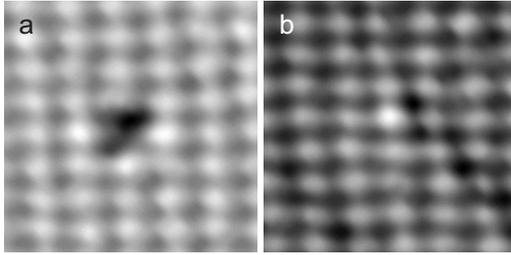


Abbildung 4.15: Konstantstrombild der besetzten (a) und unbesetzten (b) Zustände eines V_{As} - Si_{Ga} -Komplexes auf der 110 Oberfläche von getempertem, hoch Si dotiertem GaAs. Die Tunnelspannungen waren -2,5 V (a) und +2,2 V (b) mit $I=0,3$ nA. (aus [Dom98])

As-Leerstelle und einem anderen Punktdefekt. Die As-Leerstelle sollte auf n-GaAs(110) negativ geladen sein [Zha96]. Da der Komplex neutral ist, muß der Partner positiv geladen sein. Der einzig positiv geladenen Defekt mit signifikanten Konzentrationen in hoch dotiertem GaAs:Si ist der Si_{Ga} -Donator. Die Asymmetrie ist ein Zeichen für einen Dipol-Charakter in Übereinstimmung früherer Beobachtungen von Zn_{In} - V_P [Ebe96] und Zn_{Ga} - V_{As} [Cha96] Komplexen. Der Defekt wird deshalb als Komplex aus einer As-Leerstelle und einem Si_{Ga} -Donator identifiziert. Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit den oben diskutierten PAS-Ergebnissen.

Auf der Oberfläche der getemperten Probe wurde eine starke thermische Bildung von Ga-Leerstellen und V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexen beobachtet [Dom98]. Diese Defekte sollten deshalb nicht in signifikanten Dichten im Kristallvolumen existieren. Die PAS-Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit dieser Interpretation, da in getempertem Material As-Leerstellen gefunden werden. Mit RTM wurde die Dichte von V_{As} - Si_{Ga} -Komplexen mit $5,8 \pm 3,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Das ist höher als die oben aus den PAS-Messungen ermittelte Untergrenze der Konzentration von V_{As} . Diese Differenz muß den Unzulänglichkeiten der Quantifizierung zugeschrieben werden. Insbesondere kann mit PAS die Dichte der neutralen Leerstellen nicht genau bestimmt werden, wie es oben diskutiert wurde. Nach den PAS-Ergebnissen ist der Leerstellentyp in getempertem, hoch mit Si dotiertem GaAs und in schwach n-dotiertem GaAs derselbe. Der Positroneneinfang wird demnach in beiden Fällen nicht durch isolierte As-Leerstellen, sondern durch V_{As} - Si_{Ga} -Komplexe verursacht.

4.4.4 Annihilationsparameter von V_{As} - Si_{Ga} - Theorie und Experiment

Durch die unabhängige Identifikation von V_{As} - Si_{Ga} Komplexen können die Annihilationsparameter direkt mit theoretischen Rechnungen verglichen werden. Damit kann die Verlässlichkeit der Theorie getestet werden. Für die Berechnungen der Annihilationsparameter wurde dieselbe Methode wie in Abschnitt 4.3 genutzt [Sta99]. Die Rechnungen wurden sowohl für V_{As} - Si_{Ga} -Komplexe als auch für isolierte V_{As} durchgeführt. Damit soll untersucht werden, ob mit PAS-Messungen allein eine Unterscheidung zwischen diesen Defekttypen möglich ist.

In Abb. 4.16 wird der berechnete W -Parameter als Funktion der Positronenlebensdauer gezeigt. Für den direkten Vergleich mit experimentellen Daten wurden die Positronenlebensdauern mit einem Faktor 0,987 skaliert. Das ist das Verhältnis zwischen berechneter und experimenteller Lebensdauer in defektfreiem GaAs (siehe Abschnitt 4.3.3). Die Rechnung für V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe stimmt sehr gut mit den experimentellen Werten überein, wie bereits in Abschnitt 4.3.3 gezeigt wurde. Sowohl für isolierte V_{As} als auch für V_{As} - Si_{Ga} -Komplexe liefert die Theorie dagegen einen zu hohen W -Parameter und eine zu geringe Positronenlebensdauer im Vergleich zum experimentellen Wert für V_{As} - Si_{Ga} , wenn alle Atome auf ihrer idealen Position belassen werden (keine Relaxation). Das offene Volumen der V_{As} - Si_{Ga} -Komplexe ist also größer als im idealen Fall erwartet. Das deutet auf eine auswärtige Relaxation der die Leerstelle umgebenden Atome hin. Deshalb wurden Rechnungen für relaxierte V_{As} und für V_{As} - Si_{Ga} -Komplexe durchgeführt.

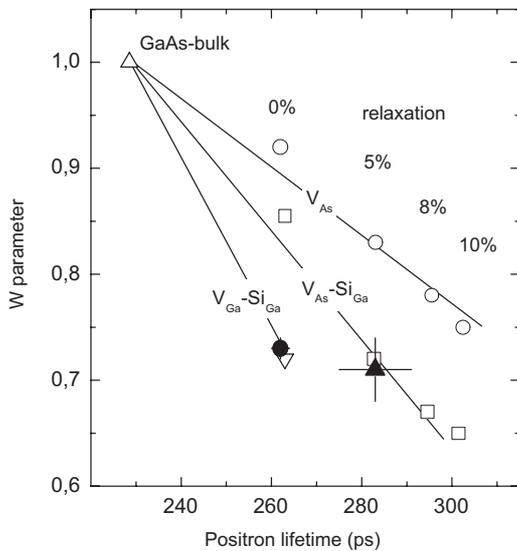


Abbildung 4.16: W -Parameter als Funktion der Positronenlebensdauer aus theoretischen Rechnungen für $V_{Ga-Si_{Ga}}$ -Komplexe (∇) sowie V_{As} (\circ) und $V_{As-Si_{Ga}}$ -Komplexe (\square) in verschiedenen relaxierten Konfigurationen. Die relative auswärtige Relaxation ist in % angegeben, 0% heißt, dass alle Atome sich auf idealen Gitterpositionen befinden. Die berechneten Positronenlebensdauern sind mit einem Faktor 0,987 skaliert, um die korrekte Lebensdauer in defektfreiem GaAs zu erhalten. Die experimentell bestimmten Annihilationsparameter für $V_{As-Si_{Ga}}$ -Komplexe (\blacktriangle) und $V_{Ga-Si_{Ga}}$ -Komplexe (\bullet) sind zum Vergleich eingezeichnet. Die Linien dienen der Verdeutlichung des Sachverhalts.

Dabei wurden die vier nächsten Nachbarn der As-Leerstelle um einen bestimmten Prozentsatz der idealen Bindungslänge nach außen bewegt und die Annihilationsparameter für diese Konfiguration berechnet. Erwartungsgemäß steigt mit zunehmender Relaxation die Positronenlebensdauer und sinkt der W -Parameter (Abb. 4.16). Für eine Relaxation von 5% wird eine Positronenlebensdauer von 283 ps berechnet. Das entspricht experimentellen Wert. Die Rechnung liefert dann auch den W -Parameter für $V_{As-Si_{Ga}}$ (0,72) in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert 0,71 (Abb. 4.16). Für die isolierte As-Leerstelle wird dagegen ein höherer Wert ($W=0,83$) gefunden. Auch unter Berücksichtigung der experimentellen Unsicherheiten stimmen die für isolierte As-Leerstellen berechneten Annihilationsparameter nicht mit dem Experiment überein.

In Abb. 4.17 werden die berechneten Impulsverteilungen direkt mit den experimentellen Ergebnissen für vollständigen Einfang in $V_{As-Si_{Ga}}$ verglichen. Die Rechnung liefert nur korrekte Ergebnisse für $p_L > 15 \times 10^{-3} m_0c$, da bei niedrigeren Impulsen zunehmend Annihilation mit Valenzelektronen erfolgt, die mit der vorliegenden Theorie nicht beschrieben werden kann [Ala96]. Die Impulsverteilungen für $V_{As-Si_{Ga}}$ in getempertem, hoch Si-dotiertem GaAs und in schwach n-dotiertem HB-GaAs stimmen in Intensität und Gestalt überein. Sie sind zudem in

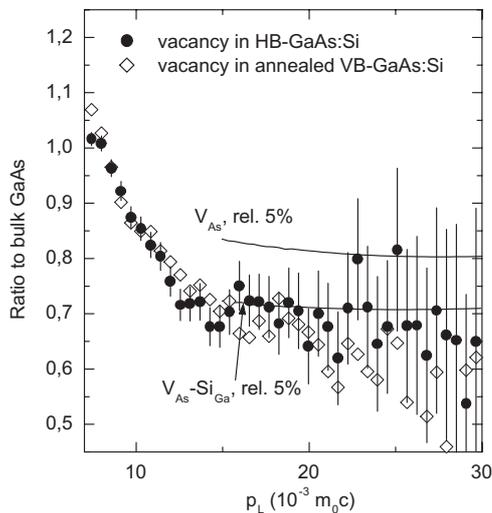


Abbildung 4.17: Normierte Impulsverteilung der Annihilation mit Rumpfelektronen von $V_{As-Si_{Ga}}$ -Komplexen in hoch Si-dotiertem, getempertem GaAs und in schwach n-leitendem HB-GaAs. Die Anteile in Defekte eingefangener Positronen (Gl. 4.3.1) sind $\eta=0,15$ bzw. $0,35$. Aus den geringen Anteilen eingefangener Positronen resultieren die vergleichsweise großen statistischen Unsicherheiten der Meßwerte. Die Linien folgen aus theoretischen Rechnungen. Diese sind nur für $p_L > 15 \times 10^{-3} m_0c$ korrekt und werden deshalb für niedrige Impulse weggelassen [Ala96].

guter Übereinstimmung mit der Rechnung. Die Rechnung für isolierte V_{As} liefert dagegen eine Impulsverteilung mit zu hoher Intensität.

Die experimentellen Annihilationsparameter sind in Übereinstimmung mit der Theorie, wenn Positroneneinfang in V_{As} - Si_{Ga} -Komplexe angenommen wird. Derartige Defekte wurden tatsächlich mit Rastertunnelmikroskopie gefunden, jedoch keine isolierten V_{As} . Damit wurde gezeigt, das auch As-Leerstellen bzw. V_{As} -Komplexe mit PAS eindeutig identifiziert werden können. Solange relative Änderungen der Impulsverteilung betrachtet werden, liefert also die einfache theoretische Berechnung der Annihilationsparameter mit den Wellenfunktionen freier Atome Ergebnisse in Übereinstimmung mit dem Experiment. Zusammen mit den Ergebnissen aus Kap. 4.3 steht somit eine Methodik zur Verfügung, Leerstellen und Leerstellenkomplexe in beiden Untergittern von GaAs eindeutig mit PAS zu identifizieren.

4.4.5 Diskussion - Vorkommen von nativen As-Leerstellen in GaAs

Die Identifikation von V_{As} -Komplexen bestätigt die frühere Zuordnung dieser Leerstellen zu V_{As} in ähnlichem Material [Dlu87, Kra89, Saa91]. Allerdings wurden As-Leerstellen bisher hauptsächlich in niedrig n-dotiertem GaAs beobachtet, während in hoch n-dotiertem Material V_{Ga} -Donator-Komplexe identifiziert wurden. Das ließe vermuten, das generell bei niedrigen Dotierungen As-Leerstellen existieren. In LEC-GaAs:Si mit $n_e=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ wurde aber kein Positroneneinfang in Leerstellen gefunden (Abb. 4.12). Eine niedrige Dotierung bedingt deshalb nicht notwendigerweise die Bildung von As-Leerstellen. Saarinen et al. [Saa91] fanden As-Leerstellen in einer Reihe schwach n-leitender GaAs-Proben, jedoch bestand keine Korrelation zwischen der Ladungsträgerdichte und dem Auftreten von Leerstellen. Andererseits wurde meist eine hohe Bildungsenergie für V_{As} in hoch n-dotiertem GaAs berechnet [Jan89, Zha91, Seo95]. Damit wäre die Identifizierung von V_{As} - Si_{Ga} in der getemperten, hoch n-dotierten Probe nicht kompatibel. In einer neueren Arbeit zeigte Chadi [Cha97] jedoch, daß auch As-Leerstellen in n-GaAs unter bestimmten Bedingungen eine geringe Bildungsenergie haben können.

V_{Ga} -Donator-Komplexe wurden in as-grown n-GaAs bzw. in unter hohem As-Druck getempertem Material gefunden. Moderne Kristallzuchtverfahren erfolgen unter As-reichen Bedingungen [Rud99]. V_{Ga} -Komplexe treten demnach in As-reichem Material auf. Thermodynamische Rechnungen zeigten, daß die Züchtung von GaAs nach dem Bridgman-Verfahren oft unter Ga-reichen Bedingungen stattfindet [Wen91, Hur99]. Es kann deshalb angenommen werden, daß die schwach n-leitende Probe unter Ga-reichen Bedingungen hergestellt wurde. In diesem Material wurde zudem eine sehr große Dichte von Si inkorporiert, das nicht elektrisch aktiv ist ($2,8 \times 10^{18} \text{ Si cm}^{-3}$ bei nur $5,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ Ladungsträgern). Das deutet ebenfalls auf Züchtung unter Ga-reichen Bedingungen hin, die den amphoteren Einbau von Si begünstigen [Cha81, Wen91]. Das mit PAS beobachtete Vorkommen von As-Leerstellen ist deshalb wahrscheinlich durch eine Ga-reiche Stöchiometrie bedingt. Es muß dann angenommen werden, daß durch die Temperung auch in der hoch mit Si dotierten VB-GaAs Probe Ga-reiche Bedingungen erzeugt wurden.

Saarinen et al. [Saa91] ordneten dem negativen Ladungszustand von V_{As} eine defektspezifische Lebensdauer von 260 ps zu. Eine solche Lebensdauer wurde in den in dieser Arbeit untersuchten Proben nur für V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe beobachtet. Wie in Kap. 2.6 diskutiert, ist das Auftreten einer Positronenlebensdauer von 260 ps für V_{As} wahrscheinlich durch numerische Unsicherheiten bedingt [Som96]. In der vorliegenden Arbeit wurden allerdings neutrale V_{As} - Si_{Ga} -Komplexe beobachtet, d.h. die isolierte As-Leerstelle muß in n-GaAs negativ sein. Das in der schwach n-leitenden HB-GaAs Probe beobachtete Ionisationsniveau ist demnach dem $+/0$ Übergang des Komplexes

zuzuordnen. Allgemein wird allerdings angenommen, daß V_{As} in p-GaAs positiv geladen ist (siehe Abb. 2.4). Die isolierte V_{As} sollte dann zwei Ionisationsniveaus (+/0, 0/-) in der oberen Hälfte der Bandlücke haben. Der Komplex würde deshalb ein weiteres Ionisationsniveau haben (+/2+), das mit PAS aber nicht nachweisbar wäre. Mit elektrischen Messungen wurde aber tatsächlich nur ein Ionisationsniveau gefunden [Kra89]. Die Rechnungen von Chadi [Cha97] ergaben ein sogenanntes negatives-U-Verhalten für V_{As} , d.h. es sind nicht alle Ionisationsniveaus stabil sondern auf den positiven Ladungszustand folgt unmittelbar der negative. Damit kann erklärt werden, warum nur ein Ionisationsniveau gefunden wurde*.

Die Beobachtung einer auswärtigen Relaxation der As-Leerstelle ist in Übereinstimmung mit verschiedenen theoretischen Rechnungen [Laa92, Seo95] in denen große Relaxationen für As-, aber nicht für Ga-Leerstellen vorausgesagt wurden. Pöykkö et al. [Pöy96a] führten quantenmechanische Rechnungen für $V_{As-SiGa}$ durch. Danach kann der Komplex zwei Konfigurationen einnehmen. Die eine ist unrelaxiert, in der anderen ist das Si-Atom um ca. 50% der Bindungslänge ins Zwischen-gitter verschoben. Wegen numerischer Unsicherheiten konnte aber nicht vorausgesagt werden, welcher Zustand von $V_{As-SiGa}$ der energetisch günstigere ist. Pöykkö et al. [Pöy96a] berechneten auch die Annihilationsparameter mit der Methode aus [Ala95, Ala96]. Für die relaxierte Konfiguration wurden Werte gefunden, die in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Experimenten sind. Die experimentell beobachtete Relaxation könnte also auch auf diese Weise erklärt werden. Der relaxierte Zustand von $V_{As-SiGa}$ ist demnach energetisch günstiger.

4.5 Leerstellen in epitaktischen, bei niedriger Temperatur hergestellten GaAs-Schichten

GaAs, das epitaktisch bei niedrigen Temperaturen von 200-400°C anstelle der üblichen 600°C hergestellt wird, hat großes Interesse wegen seiner Eigenschaften hervorgerufen [Mel96]. Die "ultrakurze" (< 1ps) Rekombinationszeit photogenerierter Ladungsträger [Gup91] und der hohe spezifische Widerstand nach Ausheilung ($10^8 \Omega\text{cm}$, [Smi88]) ermöglichen neue technische Anwendungen [Smi89, Che89, Mel96]. Während des epitaktischen Wachstums bei geringen Temperaturen wird ein hoher As-Überschuß in Form von Punktdefekten eingebaut (bis 1,5%, [Kam89, Yu92]). Diese Punktdefekte bestimmen die Eigenschaften der epitaktischen LT-GaAs[†] Schichten. As_{Ga} -Antistrukturdefekte sind der dominante Defekttyp, der extrem hohe Dichten erreicht: bis zu 10^{20}cm^{-3} bei der niedrigsten möglichen Wachstumstemperatur von $\sim 200^\circ\text{C}$ [Kam89, Man90, Liu95]. Der elektrische Transport wird durch Hopping-Leitung in einem As_{Ga} -Defektband bestimmt [Loo90]. Das Fermi-niveau ist beim +/0 Umladungsniveau von As_{Ga} in der Bandmitte festgehalten. Spinresonanzmethoden [Bar92] und magnetischer Zirkulardichroismus der Absorption [Liu94, Liu95] zeigten, daß stets ein signifikanter Anteil der As_{Ga} -Defekte im positiven Ladungszustand vorliegt (bis zu $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3} As_{Ga}^+$). Das impliziert die Existenz kompensierender Akzeptoren. Extrinsische Verunreinigungen (z.B. Kohlenstoff) können in der sauberen MBE-Schicht ausgeschlossen werden. Darum wurde vermutet, daß die Akzeptoren intrinsische Ga-Leerstellen sind [Bar92, Liu95]: V_{Ga} ist Rechnungen zufolge ein Akzeptor [Zha91] und mit der As-reichen

*Die Argumentation setzt voraus, daß die Ionisationsniveaus von $V_{As-SiGa}$ ähnlich denen der isolierten As-Leerstelle sind. Darüber gibt es keine gesicherten Informationen. Insbesondere scheint es fraglich, ob ein zweifach positiv geladener Komplex auf Grund der gleichartigen Ladung der Partner existieren kann. Die Tatsache, daß für $V_{As-SiGa}$ -Komplexe ein Ionisationsniveau in der oberen Hälfte der Bandlücke gefunden wird, stützt allerdings die Annahme, da Rechnungen Ionisationsniveaus für V_{As} in der oberen Hälfte der Bandlücke voraussagen (Abb. 2.4).

[†]Engl: LT-GaAs... Low Temperature grown GaAs

Stöchiometrie kompatibel. Die eindeutige Identifizierung des dominanten Akzeptors war von besonderem Interesse, da die Rekombinationszeiten von der Dichte des As_{Ga}^+ als Rekombinationszentrum bestimmt werden [LW94]. Eine gezielte Steuerung des Einbaus von Akzeptoren würde dann eine Kontrolle dieser wichtigen Eigenschaft ermöglichen [Spe97].

In mehreren PAS-Untersuchungen wurden Leerstellendefekte in LT-GaAs nachgewiesen [Hoz92, Bli92, Hau93, Kee93]. Allerdings konnten die Defekte nicht eindeutig identifiziert werden, da meist nur der S -Parameter gemessen wurde (siehe Kap. 3.3.2). Damit konnten keine quantitativen Schlüsse über das Vorkommen von Leerstellen in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen und über Korrelationen mit Antistrukturdefekten gezogen werden.

Das Ziel der Untersuchungen an LT-GaAs in dieser Arbeit war eine eindeutige Identifizierung der Leerstellendefekte mit Positronenannihilation, um deren Einfluß auf die Eigenschaften des Materials quantitativ zu verstehen. Damit soll auch gezeigt werden, daß die in den vorigen Abschnitten entwickelte Methodik zur Identifizierung von Leerstellen in epitaktischen Schichten benutzt werden kann. Zudem ist LT-GaAs ein extrem As-reiches Material, so daß der Einfluß einer Stöchiometrieabweichung direkt studiert werden kann. Die Untersuchungen erfolgten in Kooperation mit der Gruppe von Prof. E. R. Weber an der University of California, Berkeley, wo die Probenherstellung und begleitende Charakterisierungen mit Hilfe des magnetischen Zirkulardichroismus der Absorption (MCDA) erfolgten.

4.5.1 Experimentelles

LT-GaAs Schichten wurden mit Molekularstrahlepitaxie in einem VARIAN Gen II System hergestellt. Die Wachstumsrate war generell $1 \mu\text{m}/\text{h}$. Die Wachstumstemperatur T_w wurde von $200\text{-}350^\circ\text{C}$ variiert. Derartig niedrige Wachstumstemperaturen sind in der Molekularstrahlepitaxie allgemein nur schwierig meß- und reproduzierbar. Das ist beim Vergleich mit anderen Untersuchungen zu berücksichtigen. Für die Proben dieser Arbeit wurde die Temperatur mit einem neuentwickelten Präzisions-Temperaturmeßsystem kalibriert, das auf der Messung der diffusen Reflektanz beruht. Die Wachstumstemperaturen waren dann innerhalb $\pm 2^\circ$ reproduzierbar. Das Verhältnis der Äquivalentdrücke von As zu Ga im Molekularstrahl (BEP - engl: beam equivalent pressure) war dabei 20. Das Mengenverhältnis von As zu Ga im Molekularstrahl ist durch Multiplikation des BEP mit einem geometrischen Faktor von 0,086 bei Nutzung von As_4 -Molekülen gegeben [Joy93]. Ein BEP von 11,6 entspricht einem stöchiometrischen Molekularstrahl, ein BEP von 20 dagegen As-reichen Bedingungen. Der BEP kann mit einer Genauigkeit von ± 2 reproduziert werden. In einer weiteren Serie wurde der Einfluß einer direkten Änderung der Wachstumsstöchiometrie durch Variation des BEP von 11-40 bei einer Wachstumstemperatur von 200°C untersucht. Typische Schichtdicken waren $1\text{-}2 \mu\text{m}$. Die Dichte positiver As_{Ga} Antistrukturdefekte wurde mit MCDA an ausgewählten Proben bestimmt.

Konventionelle Positronenstrahlexperimente wurden am kontinuierlichen Positronenstrahl POSSY in Halle durchgeführt. Die Positronenenergie konnte zwischen $0,1$ und $40,0 \text{ keV}$ variiert werden, entsprechend einer mittleren Eindringtiefe von $\sim 0\text{-}2,5 \mu\text{m}$ (Gl. 3.1.1). $6\text{-}8 \times 10^5$ Ereignisse wurden in jedem Dopplerspektrum aufgenommen. Der Ge-Detektor für diese Untersuchungen hatte eine Auflösung von $1,45 \text{ keV}$, gemessen am 514 KeV Peak von ^{85}Sr .

Die Positronenlebensdauer als Funktion der Tiefe (d.h. der Positronenenergie) wurde an ausgewählten Proben am gepulsten Positronenstrahl in der Gruppe von Prof. Triftshäuser an der Universität der Bundeswehr in München gemessen. Die Positronenenergie wurde von $1\text{-}20 \text{ keV}$ variiert. In jedem Spektrum wurden 10^6 Ereignisse aufgenommen, die Zeitauflösung war 230 ps .

Doppler-Koinzidenzspektroskopie wurde mit einem Setup aus 2 Ge-Detektoren durchgeführt, das dafür am Positronenstrahl installiert wurde. Die Auflösung des Systems war 1,1 keV mit einem Peak/Untergrund-Verhältnis von $\sim 10^5$. Die Positronenenergie wurde bei 11 keV fixiert, um nur Annihilation in der Schicht zu erfassen. In jedem Spektrum wurden 10^7 Ereignisse aufgenommen.

4.5.2 Nachweis von Leerstellen in LT-GaAs

In Abb. 4.18 wird der S-Parameter als Funktion der Positronenenergie für verschiedene typische LT-GaAs-Proben gezeigt. Die Proben wurden bei 200 und 270°C mit einem BEP von 20 hergestellt. Die S(E)-Kurven zeigen einen charakteristischen Verlauf [Geb97c]. Der Abfall bei niedrigen Energien ($E < 10$) keV entspricht dem Übergang von Annihilation an der Oberfläche zu Annihilation in der Schicht. Das Plateau bei mittleren Energien ist charakteristisch für die LT-GaAs Schicht. Hier ist S deutlich gegenüber dem Wert in der GaAs:Zn Referenz erhöht. Das zeigt die Existenz von Leerstellendefekten. Der Abfall von S zu hohen Energien wird durch zunehmende Annihilation im Substrat verursacht. Der S -Parameter ist allerdings im Substrat größer als in der GaAs:Zn Referenz. Die Ursache ist die Verwendung von GaAs:Si als Substrat, das gemäß Abschnitt 4.2 V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe enthält. Im Verlauf der Untersuchungen wurde LT-GaAs auch auf verschiedenen anderen Substraten hergestellt (SI-GaAs, AlGaAs). Es wurde aber kein Einfluß des Substrats auf die Leerstellen in der LT-GaAs Schicht festgestellt. Deshalb wird das Substratmaterial im folgenden nicht weiter diskutiert.

Die durchgezogenen Linien in Abb. 4.18 sind Anpassungen der Positronendifusionsgleichung an die Daten mit dem Programm VEPFIT [vV90]. In der Anpassung wurde eine homogene Defektdichte in der 1,5 μm dicken Schicht angenommen. Die gute Übereinstimmung mit den Daten bestätigt diese Annahme. Die Positronendifusionslänge L_+ ist (180 ± 10) nm in der GaAs:Zn Referenz. Das mit dem Wert 200 nm für L_+ in defektfreiem GaAs überein [Soi92, Sha97]. In LT-GaAs ist L_+ signifikant kürzer (37 nm bei $T_W=200^\circ\text{C}$ und 70 nm bei $T_W=275^\circ\text{C}$). Die kurzen Diffusionslängen deuten auf eine hohe Defektdichte hin, die anscheinend mit sinkender Wachstumstemperatur steigt. Der S -Parameter in der Schicht ($S \sim 1,01$ - $1,02$) ist in der für Einfachleerstellen erwarteten Größe. Eine Identifikation ist aber nur mit dieser Beobachtung nicht möglich.

In Abb. 4.19 wird die mittlere Positronenlebensdauer (τ_{av}) als Funktion der Positronenenergie gezeigt, gemessen an denselben LT-GaAs Proben wie in Abb. 4.18. τ_{av} steigt mit sinkender

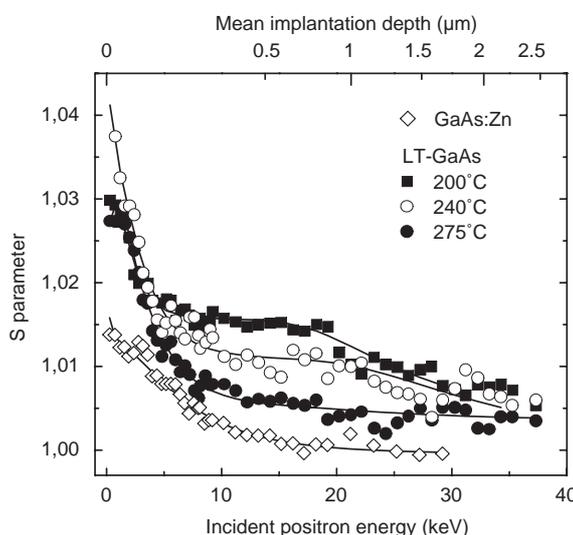


Abbildung 4.18: S-Parameter als Funktion der Positronenenergie in charakteristischen LT-GaAs Schichten im Vergleich zu einer GaAs:Zn Referenz. Die Wachstumstemperaturen sind angegeben. Linien sind Anpassungen an die Positronendifusionsgleichung unter Annahme einer homogenen Defektdichte in der LT-GaAs-Schicht. (aus [Geb97c]).

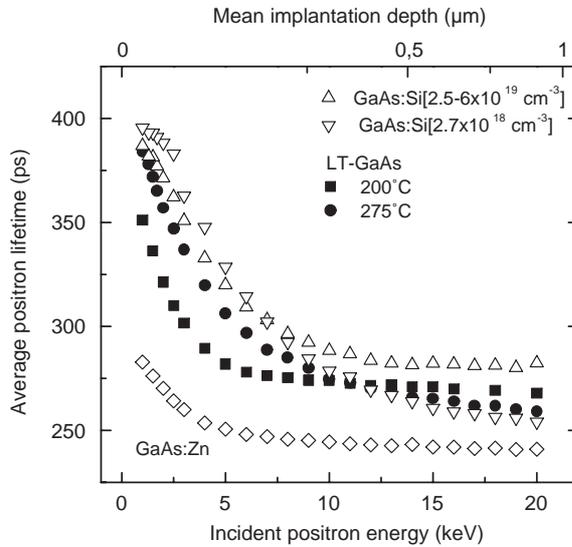


Abbildung 4.19: Mittlere Positronenlebensdauer als Funktion der Positronenenergie für zwei der LT-GaAs Proben aus Abb. 4.18 und für hoch mit Si dotiertes GaAs, das als Referenz für Ga-Leerstellen dient. (aus [Geb00])

Wachstumstemperatur, ebenso wie der S -Parameter. Aus dem Abfall von τ_{av} bei kleinen Energien können Diffusionslängen von 40 und 90 nm für die bei 200°C bzw. 275°C gewachsene Probe abgeschätzt werden. Das entspricht den Werten aus der S -Parameter-Messung.

In Abb. 4.19 werden zum Vergleich Lebensdauermessungen an zwei GaAs:Si Proben gezeigt ($c_{Si}=2,5-6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $2,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). GaAs:Si dient als Referenz für Ga-Leerstellen, da in denselben Proben V_{Ga} -Si-Komplexe identifiziert wurden (Kap. 4.2). τ_{av} aus der Positronenstrahlungsmessung ist allerdings 10-15 ps höher als die mit konventioneller Lebensdauerspektroskopie in denselben Proben bestimmten Werte. Da die relativen Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben dieselben sind, muß diese Differenz den unterschiedlichen experimentellen Anordnungen zugeordnet werden. Insbesondere wurde eine lange oberflächenbezogene Lebensdauerkomponente ($\sim 400 \text{ ps}$) im Positronenstrahlexperiment gefunden, die die Analyse erschwerte.

Von der am höchsten mit Si dotierten Probe ist bekannt, daß τ_{av} bei 300K nahe dem Wert τ_d für vollständige Annihilation in der Leerstelle liegt (der Anteil η eingefangener Positronen ist $\sim 90\%$). In der bei 200°C gewachsenen LT-GaAs Probe ist τ_{av} nur wenig kleiner, während die kurze Diffusionslänge auf eine hohe Einfangrate hinweist ($\kappa \sim 0,8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$). Die defektspezifische Lebensdauer τ_d in LT-GaAs muß deshalb in derselben Größenordnung sein wie in GaAs:Si. Das heißt, die Defekte in as-grown LT-GaAs sind ebenfalls Einfachleerstellen. Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Lebensdauerstudie von Störmer et al. [Stö96]. Positroneneinfang in größere Defekte (mit größerem τ_d) würde wegen der hohen Einfangrate in einer deutlich größeren mittleren Lebensdauer resultieren. Eine freie Zerlegung der Lebensdauerspektren ergab große statistische Schwankungen, eine Zerlegung mit fixiertem $\tau_d=260 \text{ ps}$ (typisch für V_{Ga}) lieferte aber eine gute Varianz. Aus den Ergebnissen der Positronenlebensdauer kann demnach geschlossen werden, daß in as-grown LT-GaAs Einfachleerstellen detektiert werden.

4.5.3 Identifizierung von Ga-Leerstellen

Die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes zeigten, daß in as-grown LT-GaAs Einfachleerstellen existieren. Eine detailliertere Identifizierung ist durch eine $S-W$ -Analyse und die Beobachtung der Impulsverteilung möglich. In Abb. 4.20 wird der S -Parameter als Funktion des W -Parameters für die untersuchten LT-GaAs Proben gezeigt. Die $S-W$ -Werte für as-grown LT-

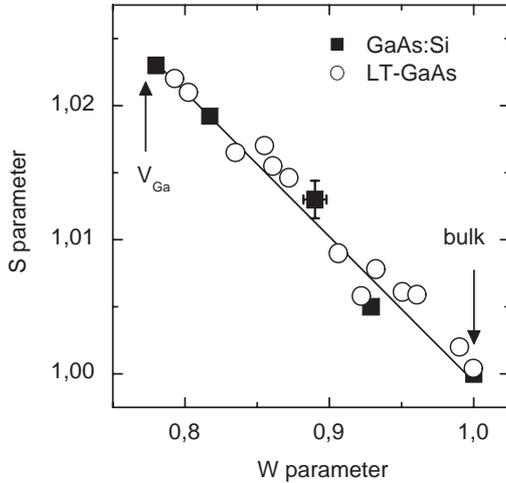


Abbildung 4.20: S -Parameter als Funktion des W -Parameters in LT-GaAs im Vergleich zu hoch Si-dotiertem GaAs, das als Referenz für Ga-Leerstellen dient. Jeder Datenpunkt entspricht einer verschiedenen Probe und wurde aus dem charakteristischen Plateau (siehe Abb. 4.18) der Annihilationsparameter zwischen 10 und 15 keV inzidenter Energie bestimmt. (aus [Geb97c])

GaAs liegen alle auf derselben Gerade. Das heißt, in allen Proben existiert derselbe Defekttyp [Lis94] (siehe Abschnitt 3.3.2). Die Daten sind in Übereinstimmung mit den $S - W$ Daten von hoch Si-dotiertem GaAs, in dem $V_{Ga}-Si_{Ga}$ -Komplexe identifiziert wurden [Geb97a] (Kap. 4.2). Die Annihilationsparameter für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ sind im Rahmen des Fehlers in Abb. 4.20 identisch mit denen von Ga-Leerstellen, da der Si-Donator auf dem übernächsten Platz nicht wesentlich zur Annihilation beiträgt (siehe Abschnitt 4.3). Das heißt, die Einfachleerstellen in as-grown LT-GaAs sind ebenfalls Ga-Leerstellen [Geb97c].

Temperaturabhängige Messungen wurden an ausgewählten Proben durchgeführt (Abb. 4.21), um Informationen über den Ladungszustand der Leerstellen zu erhalten. In allen Proben wird derselbe leichte Anstieg von S mit der Temperatur beobachtet. In der GaAs:Zn Referenz wird das durch thermische Gitterausdehnung verursacht (siehe Kap. 4.1). Die Übereinstimmung führt zum Schluß, daß in LT-GaAs ebenfalls thermische Gitterausdehnung beobachtet wird. Der Einfang von Positronen in Ga-Leerstellen ist also nicht abhängig von der Temperatur. Die Leerstellen sind deshalb neutral. Der Effekt könnte auch durch gesättigten Positroneneinfang erklärt werden (d.h. $\eta_d=1$). Dann würden alle Positronen in Leerstellen annihilieren und man könnte ebenfalls nur noch thermische Gitterausdehnung beobachten (vergleiche Abb. 4.1). Das kann ausgeschlossen werden, da hier Proben mit unvollständigem Einfang beobachtet wurden ($\eta_d < 1$).

Ein neutraler Ladungszustand ist ein überraschendes Ergebnis. Sowohl Rechnungen [Zha91]

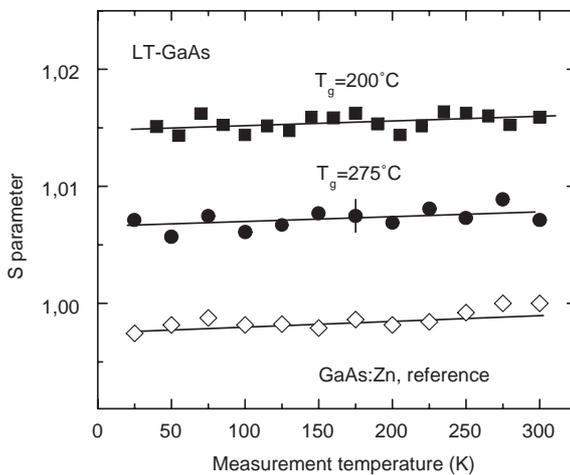


Abbildung 4.21: S -Parameter als Funktion der Meßtemperatur in LT-GaAs im Vergleich zu einer GaAs:Zn Referenz. Die Wachstumstemperaturen der LT-GaAs-Proben sind angegeben. Die Linien dienen der Veranschaulichung. (aus [Geb00])

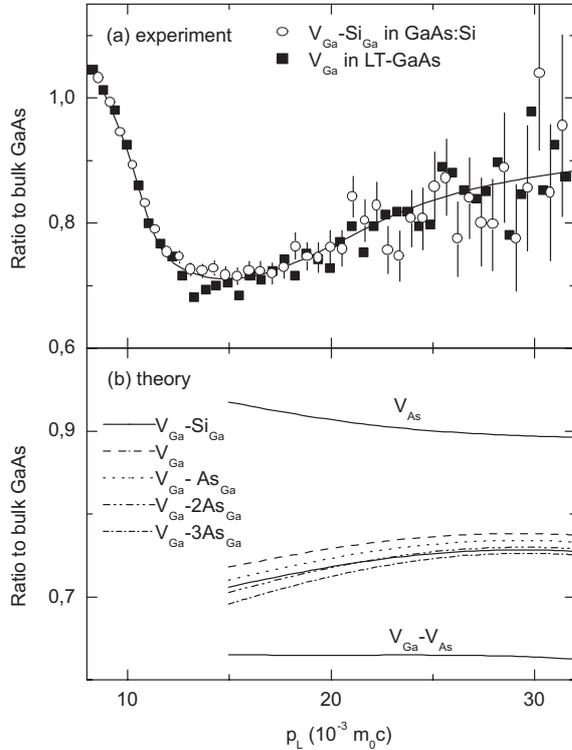


Abbildung 4.22: (a) Normierte Impulsverteilung für Ga-Leerstellen in einer LT-GaAs-Probe ($T_w=200^\circ C$, $BEP=20$) und für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ -Komplexe in hoch mit Si dotiertem GaAs. Die Spektren wurden auf die Impulsverteilung in einer GaAs:Zn Referenz normiert und auf vollständigen Einfang in die Leerstellen skaliert. Der Anteil η eingefangener Positronen war 0,95 in LT-GaAs und 0,9 in GaAs:Si. Die Linie resultiert aus einer Glättung der Daten und dient der Veranschaulichung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. (b) Normierte Impulsverteilung für verschiedene Leerstellen und Leerstellenkomplexe in GaAs aus theoretischen Rechnungen. Die Rechnungen sind bei $p_L < 15 \times 10^{-3} m_0c$ nicht korrekt und werden deshalb weggelassen. (aus [Geb00])

als auch Experimente [LB95] zeigen, daß V_{Ga} negativ geladen ist, wenn sich das Fermi-Niveau in der Bandmitte befindet, wie in LT-GaAs. Das Fehlen jeglicher Temperaturabhängigkeit des Positroneneinfangs zeigt andererseits, daß keine negativen Ionen detektiert werden, die einen starken Abfall des S -Parameters zu niedrigen Temperaturen verursachen würden (analog zum Abfall von τ_{av} in GaAs:Si, Abb. 4.4). Die Positronenmessungen würden also das vollständige Fehlen von Akzeptoren implizieren, d.h. die Kompensation von As_{Ga}^+ könnte nicht erklärt werden. Das führt zu dem Schluß, daß die Ga-Leerstellen in Form neutraler Defektkomplexe mit den positiv geladenen Antistrukturdefekten vorliegen. In einer neuen Arbeit kommen Laine et al. [Lai99] zu derselben Schlußfolgerung.

Mit Doppler-Koinzidenzspektroskopie wurde die chemischen Umgebung des Annihilationsortes detaillierter beobachtet. In Abb. 4.22(a) wird die Impulsverteilung für die Leerstellen in as-grown LT-GaAs mit der von $V_{Ga}-Si_{Ga}$ -Komplexen in GaAs:Si verglichen. Die Impulsverteilung stimmt in Form und Intensität in beiden Fällen überein ($W(V_{Ga}-Si_{Ga})=0,73(1)$, $W(V_{Ga}-LT-GaAs)=0,72(2)$). Das bestätigt unabhängig die Identifizierung der Ga-Leerstellen in LT-GaAs.

In Abb. 4.22(b) werden theoretisch berechnete Impulsverteilungen für verschiedene Defekte in GaAs gezeigt. Die Rechnungen wurden wieder von Dr. T.E.M. Staab durchgeführt (siehe Abschnitt 4.3.3). Die berechneten Lebensdauern und W -Parameter sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt. Die Intensität der berechneten Impulsverteilung in V_{Ga} und $V_{Ga}-Si_{Ga}$ unterscheidet sich bei gleicher Form nicht signifikant. Das gleiche ist der Fall für Defektkomplexe aus V_{Ga} und bis zu drei As_{Ga} Antistrukturdefekten. Obwohl die Addition eines Antistrukturdefektes zum Defektkomplex zu einer systematischen Erniedrigung des W -Parameters führt, sind die Unterschiede der theoretisch berechneten Impulsverteilungen in der Größe der experimentellen Fehler in Abb. 4.22(a). Die theoretisch berechneten Positronenlebensdauern unterscheiden sich ebenfalls nicht (Tabelle 4.5). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ aus Abschnitt 4.3.3 muß geschlossen werden, daß übernächste Nachbarn von Leerstellen nicht detektiert werden können. Andererseits ist

Tabelle 4.5: Positronenlebensdauer τ und W -Parameter (relativ zu defektfreiem GaAs) für Leerstellen und Komplexe aus V_{Ga} und As_{Ga} in GaAs aus theoretischen Rechnungen. (aus [Geb00])

Defekt	τ (ps)	W
GaAs (bulk)	229	1
V_{Ga}	263	0,74
V_{As}	262	0,92
$V_{Ga} - Si_{Ga}$	263	0,72
$V_{Ga} - As_{Ga}$	263	0,73
$V_{Ga} - 2 As_{Ga}$	263	0,72
$V_{Ga} - 3 As_{Ga}$	263	0,71
$V_{Ga} - V_{As}$	323	0,62

die theoretisch berechnete Impulsverteilung für As-Leerstellen bzw. $V_{Ga}-V_{As}$ Doppelleerstellen in Form und Intensität deutlich verschieden von der experimentell beobachteten Impulsverteilung in LT-GaAs. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment erlaubt demnach eine eindeutige Zuordnung der Leerstellen in LT-GaAs zu V_{Ga} . Es kann jedoch nicht eindeutig auf einen bestimmten Defektkomplex mit einem oder mehreren As_{Ga} Antistrukturdefekten geschlossen werden, der aber auf Grund dieser Messungen auch nicht ausgeschlossen werden kann.

Ga-Leerstellen sind nach Elektronenbestrahlung schon unterhalb von 300 K beweglich [Pol97], während Defektkomplexe wie $V_{Ga}-Te_{As}$ [KR94] oder $V_{Ga}-Si_{Ga}$ [Geb97b] eine weitaus höhere thermische Stabilität haben (wenigstens bis 800 K). Das unterstützt die Schlußfolgerung, daß V_{Ga} in LT-GaAs einen Defektkomplex bildet, da isolierte V_{Ga} bei Wachstumstemperaturen $>200^\circ\text{C}$ schon beweglich sind und deshalb während des Wachstums aus der Schicht ausdiffundieren könnten.

Es muß angemerkt werden, daß ein neutraler Defektkomplex nicht notwendigerweise die Form $V_{Ga}-As_{Ga}$ mit einem oder mehreren Antistrukturdefekten als übernächsten Nachbarn haben muß. Die Temperaturabhängigkeit des Positroneneinfangs in negative Leerstellen wird durch die langreichweitige Coulomb-Anziehung bewirkt [Pus90]. Eine räumliche Korrelation zwischen V_{Ga}^{3-} und As_{Ga}^+ würde diese Wechselwirkung abschirmen und die Temperaturunabhängigkeit des Positroneneinfangs erklären. Tatsächlich ergab die Analyse elektrischer Messungen in LT-GaAs eine derartige Korrelation [Kor95], d.h. es werden vorzugsweise die Antistrukturdefekte in der Nähe von negativen Ga-Leerstellen ionisiert.

4.5.4 Diskussion - Die Bedeutung von Leerstellen in undotiertem LT-GaAs

Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte zeigten, daß in as-grown LT-GaAs Ga-Leerstellen existieren. Da die Anteile eingefangener Positronen für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ in GaAs:Si aus Positronenlebensdauermessungen bekannt sind, kann der charakteristische S -Parameter für Annihilation in V_{Ga} aus der $S - W$ Analyse (Abb. 4.20) zu $S=1.024(2)$ bestimmt werden [Geb97c]. Damit kann die Leerstellenkonzentration in der LT-GaAs Schicht aus Gl. 3.1.15 bestimmt werden[‡]. Für die Berechnung wird ein Trappingkoeffizient von 10^{15} s^{-1} benutzt. Da der Trappingkoeffizient nur mit einer Genauigkeit von ca. 50% bekannt ist [KR97], folgt für die Leerstellendichten ein

[‡]Die charakteristischen Lebensdauern τ_d und τ_b in Gl. 3.1.15 werden durch die entsprechenden S -Parameter S_d, S_b ersetzt, τ_{av} entspricht dem gemessenen S -Parameter in der LT-GaAs Schicht

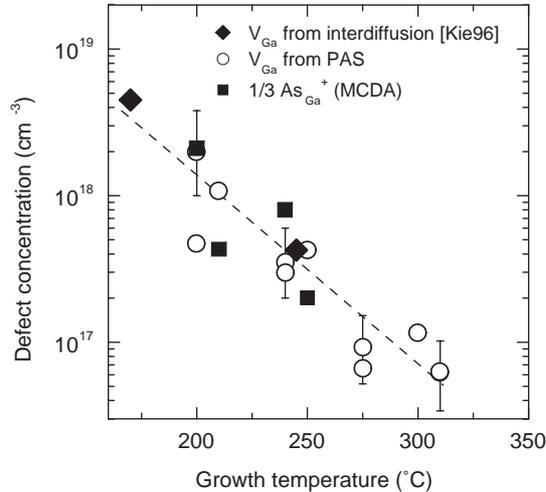


Abbildung 4.23: Dichte von Ga-Leerstellen in undotiertem, as-grown LT-GaAs als Funktion der Wachstumstemperatur bei konstantem BEP. Zum Vergleich mit den PAS-Ergebnissen (\circ) werden $1/3$ der Dichte positiver As_{Ga}^+ Antistrukturdefekte (\blacksquare) aus MCDA Messungen an denselben Proben und die Dichte von V_{Ga} aus Interdiffusionsmessungen (\blacklozenge , [Kis96]) gezeigt. Der Fehler für die Leerstellendichte aus PAS-Messungen folgt aus dem statistischen Fehler des S-Parameters (aus [Luy98]).

systematischer Fehler derselben Größe. In Abb. 4.23 wird die Leerstellendichte in undotiertem LT-GaAs als Funktion der Wachstumstemperatur bei konstantem BEP=20 gezeigt. Die Dichte von Ga-Leerstellen steigt mit sinkender Wachstumstemperatur um mehr als eine Größenordnung und erreicht Werte von $1-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei $T_w=200^\circ\text{C}$. In Proben, die bei $T_w \geq 350^\circ\text{C}$ gezogen wurden, konnten keine Leerstellen nachgewiesen werden. Die Leerstellendichte aus den PAS-Messungen ist in sehr guter Übereinstimmung mit der von Kisielowski et al. [Kis96] aus Interdiffusionsmessungen bestimmten V_{Ga} -Dichte in LT-GaAs.

Theoretischen Rechnungen zufolge ist V_{Ga} ein dreifacher Akzeptor [Zha91]. Die Konzentration von V_{Ga} in Abb. 4.23 ist tatsächlich in guter Übereinstimmung mit einem Drittel der Dichte positiv geladener As_{Ga}^+ -Antistrukturdefekte. Das heißt, die Kompensation von As_{Ga}^+ erfolgt tatsächlich durch V_{Ga}^{3-} [Spe97, Luy98]. Im Rahmen der systematischen Fehler der PAS-Messung, insbesondere des Trappingkoeffizienten, stimmt allerdings die Leerstellendichte auch mit $1/2$ der As_{Ga}^+ -Dichte überein. Deshalb kann ein zweifach negativer Ladungszustand für V_{Ga} nicht ausgeschlossen werden. In Übereinstimmung mit der Interpretation der Ergebnisse in GaAs:Te folgt aber wiederum, daß die Ga-Leerstelle mehrfach negativ geladen ist.

Prinzipiell stimmt das Auftreten von Defekten in LT-GaAs mit den Erwartungen auf Grund der Bildungsenergie überein: As_{Ga} hat in semiisolierendem, As-reichen GaAs die niedrigste Bildungsenergie, gefolgt von V_{Ga} [Zha91]. Allerdings erfolgt das Wachstum von LT-GaAs nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so daß derartige Interpretationen irreführend sein können. Insbesondere steigen die Defektdichten mit sinkender Wachstumstemperatur. Das ist nur auf Grund der Bildungsenergie nicht verständlich. Es wurde zwar gezeigt, daß die Leerstellenkonzentration in hoch n-dotiertem GaAs eine „negative“ Temperaturabhängigkeit haben kann [Tan93]. In LT-GaAs ist das Fermi-Niveau aber durch die hohe Dichte von Antistrukturdefekten in der Bandmitte festgehalten [Loo90, Mel96], so daß eine solche Erklärung ausscheidet. Das Auftreten von Defekten und damit auch das von Ga-Leerstellen ist eher auf kinetische Limitierungen zurückzuführen, d.h. auf die verringerte Beweglichkeit der Ga-Atome auf der Oberfläche bei den niedrigen Wachstumstemperaturen [Lag96]. Der gleichzeitige As-Überschuß begünstigt dann den Einbau einer großen Konzentration von As_{Ga} -Antistrukturdefekten [Mut98].

Die Wachstumsstöchiometrie sollte demnach eine entscheidende Rolle für den Einbau von V_{Ga} spielen. In Abb. 4.24 wird die Dichte von Ga-Leerstellen in LT-GaAs als Funktion des BEP bei einer konstanten Wachstumstemperatur von 200°C gezeigt. Die Leerstellendichte steigt mit

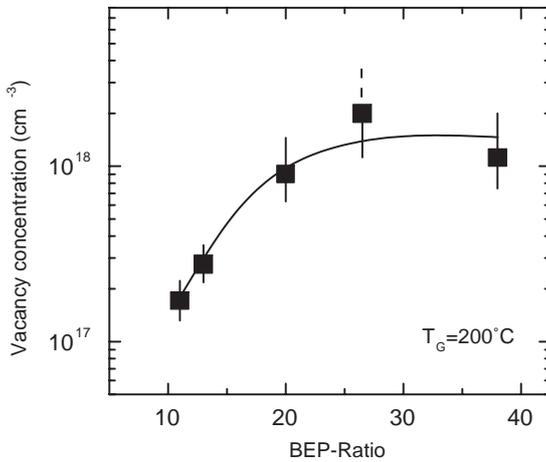


Abbildung 4.24: Dichte von Ga-Leerstellen in undotiertem LT-GaAs als Funktion des BEP während des Wachstums bei einer Temperatur von 200°C. Ein Anwachsen des BEP bedeutet eine Erhöhung des As/Ga-Verhältnisses im Molekularstrahl. Die Fehler für die Leerstellendichte folgen aus dem statistischen Fehler für den S-Parameter. (aus [Geb00])

dem BEP an und erreicht bei hohen Werten ($\text{BEP} \geq 20$) eine Sättigung. Das heißt, es existiert tatsächlich eine direkte Beziehung zur Wachstumsstöchiometrie. Dasselbe Verhalten wurde für As_{Ga} -Antistrukturdefekte gefunden [Lag96, Luy98].

Der Einbau von Defekten ist durch das Verhältnis der Absorption und Desorption von As von der Wachstumsoberfläche bestimmt [Mut98]. Bei gegebener Temperatur steigt die Absorption von As mit dem BEP durch den erhöhten Anteil von As im Molekularstrahl. Bei einem kritischen BEP erreicht die Absorption von As eine Sättigung, da die Aufnahmekapazität der Oberfläche erschöpft ist [Mut98]. Numerische Simulationen zeigten, daß dieses Verhalten in Anstieg und Sättigung der Dichte von As_{Ga} und V_{Ga} mit ansteigendem BEP bei gegebener Wachstumstemperatur resultiert [Mut98, Kri98]. Nach diesen Simulationen sinkt die Dichte von V_{Ga} mit steigender Wachstumstemperatur wegen der erhöhten Beweglichkeit der Ga-Atome bei höheren Temperaturen [Kri98]. Das mit PAS gefundene Auftreten von V_{Ga} kann demnach durch Berücksichtigung der Wachstumsstöchiometrie und -kinetik verstanden werden.

Die für Anwendungen wichtigen ultrakurzen Rekombinationszeiten werden nur bei hohen As_{Ga}^+ -Dichten gefunden. Nach den obigen Ergebnissen ist die Dichte von As_{Ga}^+ in undotiertem LT-GaAs durch die Leerstellendichte bestimmt. Die Konzentration von Leerstellen kann aber mit den Wachstumsbedingungen nur in engen Grenzen variiert werden. Die maximale Dichte $c_{V_{\text{Ga}}} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ wurde nur bei den niedrigsten möglichen Wachstumstemperaturen (200°C) gefunden. Dort machen die sehr hohen Defektdichten (bis zu $10^{20} \text{ As}_{\text{Ga}}^0 \text{ cm}^{-3}$) das Material aber thermisch instabil und deshalb ungeeignet für Anwendungen. Um den Anteil positiver Antistrukturdefekte zu erhöhen, muß deshalb die Limitierung durch die V_{Ga} -Dichte überwunden werden. Das kann nur durch extrinsische Akzeptoren (z.B. Beryllium) erfolgen [Spe97]. Damit können ultrakurze Rekombinationszeiten bei gleichzeitig verbesserter thermischer Stabilität erreicht werden [Spe99].

4.6 Leerstellen in Sn-, Ge- oder Se-dotiertem GaAs

4.6.1 Einführung und Probenmaterial

Entsprechend den theoretischen Vorstellungen aus Abschnitt 2.2.2 sollte eine n-Dotierung immer die Bildung von Ga-Leerstellen bedingen, vorausgesetzt das Material ist As-reich. Die Ergebnisse an GaAs:Si bzw. GaAs:Te zeigten, daß V_{Ga} -Donator Komplexe in hoch dotiertem Material auftreten. Im folgenden Abschnitt soll die Frage geklärt werden, ob eine n-Dotierung generell

Tabelle 4.6: Spezifikationen der dotierten Vertical Bridgman GaAs-Kristalle. Die Dichte der Dotieratome wurde mit SIMS bestimmt, die Ladungsträgerdichte aus Hall-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur. Die Proben sind n-leitend, lediglich das Ga-reiche GaAs:Ge ist p-leitend. Die Kristalle und die Spezifikationen wurden von Dr. K. Sonnenberg (FZ Jülich) zur Verfügung gestellt.

Dotierung	Proben-Nr.	Stöchiometrie	Dotieratomdichte (cm^{-3})	Ladungsträgerdichte (cm^{-3})
Sn	1-3	As-reich	$1,8 \times 10^{18}$	$n = 9,5 \times 10^{17}$
	4-6	Ga-reich	$1,6 \times 10^{18}$	$n = 1,1 \times 10^{18}$
Ge	1-3	As-reich	$6,0 \times 10^{17}$	$n = 1,2 \times 10^{16}$
	4-5	Ga-reich	$8,4 \times 10^{17}$	$p = 1,2 \times 10^{17}$
Se	1	As-reich	$2,2 \times 10^{18}$	$n = 1,4 \times 10^{18}$

Ga-Leerstellen bedingt und inwieweit diese eindeutig identifiziert werden können.

Es wurden GaAs Kristalle untersucht, die mit dem industriell wenig gebräuchlichen Ge, Sn oder Se n-dotiert waren. Diese Kristalle wurden im Forschungszentrum Jülich mit dem Vertical Bridgman (VB) Verfahren hergestellt [Son97]. Eine Besonderheit bei den Ge- und Sn-dotierten Kristallen war die Herstellung des Kristalls aus einer Schmelze variierender Stöchiometrie. Beim VB-Verfahren befindet sich die GaAs-Schmelze in einem senkrecht stehenden Tiegel. Es wird dann langsam die Temperatur am unteren Ende erniedrigt, so daß der Kristall vom unten befindlichen Keim aus nach oben wächst. Zu Beginn des Wachstums waren die Schmelzen stöchiometrisch [Son97], d.h. der resultierende GaAs-Kristall wird As-reich [Wen91, Hur99]. Nach ca. der Hälfte des Wachstumsprozesses wurde der Schmelze Gallium zugesetzt, so daß das weitere Wachstum aus einer Ga-reichen Schmelze erfolgte ($\text{Ga/As} > 1,25$). Es bietet sich damit die Möglichkeit, den Einfluß der Wachstumstöchiometrie auf die Bildung von Leerstellen unter Gleichgewichtsbedingungen direkt zu studieren. Die Untersuchungen an LT-GaAs im vorigen Kapitel zeigten schon, daß eine As-reiche Stöchiometrie unter Nichtgleichgewichtsbedingungen Ga-Leerstellen bedingt.

Die Kristalle waren ca. 5 cm lang, aus der Mitte wurden benachbarte Paare aufeinanderfolgender Proben von $7 \times 7 \text{ mm}^2$ Größe präpariert und dann mit PAS untersucht. Im weiteren werden die Proben mit fortlaufenden Nummern bezeichnet, entsprechend der Position im Kristall. Die Eins bedeutet Entnahme unmittelbar am Keimling aus dem As-reichen Bereich. In Tabelle 4.6 sind die Spezifikationen der Kristalle zusammengefaßt. Die GaAs-Kristalle und die Daten wurden von Dr. K. Sonnenberg (FZ Jülich) zur Verfügung gestellt.

Eine Besonderheit stellt das Ga-reiche GaAs:Ge dar, dieses Material ist p-leitend. Ge wird von den Elementen der IV-ten Hauptgruppe am stärksten amphoter in GaAs eingebaut. Deshalb sind GaAs:Ge Kristalle, die aus der Schmelze gezüchtet werden, immer stark kompensiert [Hur99]. Das wird auch hier beobachtet: die Ge-Konzentration ist ca. eine Größenordnung höher als die Ladungsträgerdichte (Tab. 4.6). Das Wachstum aus einer Ga-reichen Schmelze resultiert im bevorzugten Einbau von Ge_{As}^- Akzeptoren. Das erklärt die p-Leitung in Ga-reichem GaAs:Ge. Zinn wird dagegen nahezu ausschließlich auf dem Ga-Platz eingebaut. Es ist nicht geklärt, ob Sn überhaupt auf dem As-Platz als Akzeptor eingebaut wird [Hur99]. Entsprechend sind die Sn-dotierten Proben nur wenig kompensiert. Als Element der VI-ten Hauptgruppe wird Se auf dem As-Platz eingebaut und wirkt als Donator, so wie Tellur.

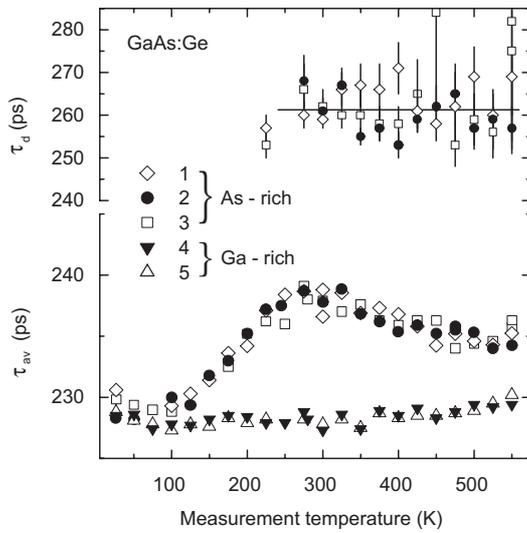


Abbildung 4.25: Mittlere (unten) und defektspezifische (oben) Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Ge mit unterschiedlicher Wachstumsstöchiometrie.

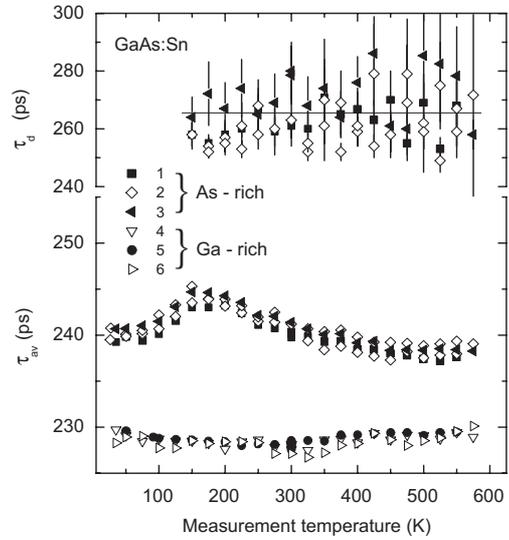


Abbildung 4.26: Mittlere (unten) und defektspezifische (oben) Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Sn mit unterschiedlicher Wachstumsstöchiometrie.

4.6.2 Defektidentifikation und Vorkommen von Leerstellen

Als erster Schritt der Untersuchungen wurden Positronenlebensdauermessungen durchgeführt. Die Ergebnisse für Dotierung mit Elementen der IV-ten Hauptgruppe werden in den Abbildungen 4.25 (GaAs:Ge) und 4.26 (GaAs:Sn) gezeigt. In allen As-reichen Proben werden Leerstellen gefunden: die mittlere Positronenlebensdauer ist signifikant höher als in GaAs:Zn. Die Zerlegung der Spektren ergab eine defektspezifische Lebensdauer von (263 ± 8) ps. Dieser Wert ist unabhängig von der untersuchten Dotierung und stimmt mit der Lebensdauer (262 ± 2) ps für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ -Komplexe überein. Die Leerstellen in GaAs:Ge und GaAs:Sn sind demnach ebenfalls Einfach Leerstellen. Sowohl in GaAs:Ge als auch in GaAs:Sn wird τ_{av} im Bereich $T > 250$ K mit sinkender Temperatur größer, d.h. der Positroneneinfang steigt. Daraus folgt, daß die Leerstellen negativ geladen sind [Pus90]. Aus den Daten bei hohen Temperaturen ($T \sim 500$ K) folgen mit Gl. 3.1.15 Leerstellendichten von $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (GaAs:Ge) bzw. $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (GaAs:Sn). Zur Berechnung der Leerstellendichte wurde der Trappingkoeffizient $10^{15} \times (T/300\text{K})^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ benutzt [KR97].

Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur sinkt τ_{av} . Das ist als Positroneneinfang in negative Ionen zu interpretieren, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an GaAs:Te und GaAs:Si. Der Abfall von τ_{av} ist aber in GaAs:Ge viel ausgeprägter als in GaAs:Sn. Dort wird bei niedrigen Temperaturen sogar die Positronenlebensdauer von defektfreiem GaAs erreicht (ca. 228 ps bei $T < 150$ K). Das heißt, in GaAs:Ge ist die Konzentration negativer Ionen im Vergleich zur Leerstellenkonzentration wesentlich höher als in GaAs:Sn. Die quantitative Analyse bestätigt diese Annahme. Mit Gl. 4.2.2 und dem Trappingkoeffizienten $\mu_i = 5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ folgt die Konzentration negativer Ionen zu $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ in GaAs:Sn. In GaAs:Ge kann die Untergrenze der Konzentration negativer Ionen dagegen zu $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt werden (da τ_{av} im Rahmen des Fehlers mit τ_b übereinstimmt, ist keine genaue Konzentrationsangabe möglich). Eine naheliegende Erklärung für dieses Verhalten liefert der unterschiedlich stark amphotere Einbau von Ge und Sn. Die negativen

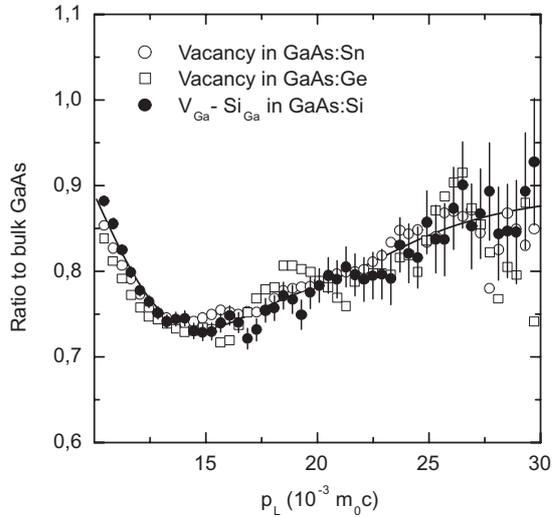


Abbildung 4.27: Normierte Impulsverteilung aus der Annihilation mit Rumpfelektronen für die Leerstellen in GaAs:Ge und GaAs:Sn im Vergleich zu $V_{Ga}-Si_{Ga}$ in GaAs:Si. Die Spektren wurden auf die Impulsverteilung in einer GaAs:Zn Referenz normiert und auf vollständigen Einfang in die Leerstellen skaliert (Gl.4.3.1). Der Anteil η in Leerstellen eingefangener Positronen war 0,36 in GaAs:Sn, 0,27 in GaAs:Ge und 0,9 in GaAs:Si. Die Linie resultiert aus Glättung der Daten für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ und dient der Veranschaulichung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Ionen in GaAs:Ge werden Ge_{Ga}^- Akzeptoren zugeschrieben, ebenso wie die Existenz negativer Ionen in GaAs:Si durch Si_{As}^- erklärt wurde (Abschnitt 4.2). Wegen des hauptsächlichen Einbaus von Sn als Donator würde man in GaAs:Sn dann eine geringere Dichte von negativen Ionen erwarten. Das wird durch das Experiment bestätigt. Aus den PAS-Ergebnissen kann allerdings nicht näher auf die mikroskopische Natur der negativen Ionen in GaAs:Sn geschlossen werden, d.h. es ist nicht klar, ob es sich um Sn_{As}^- Akzeptoren oder eher um Verunreinigungen (z.B. C_{As}^-) handelt.

Um den Leerstellentyp in As-reichem GaAs:Ge und GaAs:Sn näher zu identifizieren, wurden Doppler-Koinzidenz-Messungen durchgeführt (Abb. 4.27). Die normierte Impulsverteilung der Leerstellen in GaAs:Ge bzw. GaAs:Sn unterscheidet sich innerhalb der statistischen Fehler nicht von der für $V_{Ga}-Si_{Ga}$. Aus Abschnitt 4.3.3 ist bekannt, daß sich die Annihilationsparameter von $V_{Ga}-Si_{Ga}$ experimentell nicht von denen einer isolierten Ga-Leerstelle unterscheiden lassen. Deshalb müssen die Leerstellendefekte in GaAs:Ge und GaAs:Sn ebenfalls eine Ga-Leerstelle enthalten. Das ist unmittelbar durch die As-reiche Stöchiometrie verständlich, die den Einbau von V_{Ga} begünstigt. Aus den Messungen kann nicht gefolgert werden, ob die Leerstellen isoliert vorliegen oder in Form von Komplexen mit den jeweiligen Donatoren ($V_{Ga}-Ge_{Ga}$ bzw. $V_{Ga}-Sn_{Ga}$). Nach den bisherigen Ergebnissen erscheint allerdings die Bildung von Komplexen plausibler. Insbesondere wird auch in GaAs:Ge und GaAs:Sn der V_{Ga} -Donator Komplexen zugeordnete Lumineszenz-Peak bei 1,2 eV gefunden, ebenso wie in GaAs:Si [Wil68, Gut95].

In den Ga-reichen Proben wird ein gänzlich anderes Verhalten beobachtet. Die mittlere Positronenlebensdauer τ_{av} hat in GaAs:Sn und GaAs:Ge bei allen Temperaturen den Wert für Annihilation in defektfreiem GaAs, τ_b (Abb. 4.25 und 4.26). Es können demnach keine Leerstellen nachgewiesen werden. Das Ga-reiche GaAs:Ge ist p-leitend. Deshalb wäre es prinzipiell denkbar, daß Leerstellen (insbesondere V_{As}) zwar vorhanden sind, sich aber in einem positiven Ladungszustand befinden und deshalb für Positronen unsichtbar sind. Für GaAs:Sn scheidet eine solche Erklärung jedoch aus. Das Material ist weiterhin stark n-leitend und die Kompensation hat sich sogar verringert (Tabelle 4.6). Bei Ga-reicher Stöchiometrie wird also die Bildung von Ga-Leerstellen in GaAs:Sn trotz hoher Dotierung unterdrückt. Interessanterweise werden trotz Ga-reicher Stöchiometrie keine As-Leerstellen gefunden. Das ist im Widerspruch zu den Ergebnissen an Si-dotiertem GaAs, in dem As-Leerstellen Donator Komplexe in bestimmten Proben nachgewiesen werden konnten (Abschnitt 4.4). Allerdings wurde hier nur ein einzelner GaAs:Sn Kristall untersucht. Deshalb ist nicht klar, inwieweit das Fehlen von V_{As} eine generelle Eigenschaft

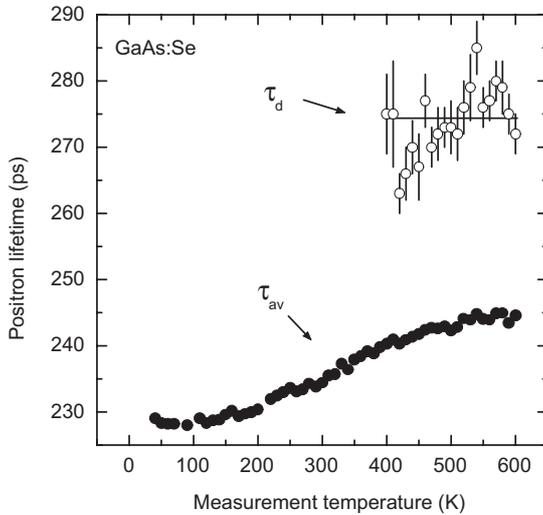


Abbildung 4.28: Mittlere Positronenlebensdauer (geschlossene Symbole) und defektspezifische Positronenlebensdauer (offene Symbole) als Funktion der Meßtemperatur in As-reichem GaAs:Se. Eine Zerlegung der Spektren war durch den Einfluß negativer Ionen nur bei hohen Temperaturen möglich.

bei Sn-Dotierung ist oder von der speziellen Wachstumsmethode und Stöchiometrie bedingt wird.

Nach den bisherigen Erfahrungen sollte es auch in As-reichem GaAs:Se Leerstellen geben. Tatsächlich ist die mittlere Positronenlebensdauer in der untersuchten GaAs:Se-Probe bei hohen Temperaturen gegenüber τ_b erhöht, d.h. es existieren Leerstellen (Abb. 4.28). Im Gegensatz zu den Proben in Abb. 4.25 und 4.25 fällt τ_{av} jedoch kontinuierlich mit sinkender Temperatur, bis der Wert τ_b für Annihilation im defektfreien Material bei tiefen Temperaturen ($T < 150$ K) erreicht wird. Das deutet auf Positroneneinfang in neutrale Leerstellen und negative Ionen hin, wie es schon im Fall von getempertem GaAs:Si diskutiert wurde (Abschnitt 4.4.2). Es ist anzunehmen, daß es sich bei den Ionen um Verunreinigungen handelt, da Se als Element der VI-ten Hauptgruppe nur als Donator eingebaut wird. Eine Zerlegung der Spektren ergab eine defektspezifische Positronenlebensdauer von (275 ± 6) ps. Dieser Wert ist höher als die Lebensdauer für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ (262 ps) und auch höher als der Wert in GaAs:Sn und GaAs:Ge (263 ps). Das heißt, die Leerstellen in GaAs:Se haben ein größeres offenes Volumen und damit wahrscheinlich eine andere mikroskopische Natur. Allerdings ist $\tau_d = 275$ ps wesentlich kleiner, als es für Doppelleerstellen erwartet wird (320-330 ps, Tab. 4.3). Die Leerstellen in GaAs:Se sollten deshalb ebenfalls Einfachleerstellen sein.

In Abb. 4.29 wird die normierte Impulsverteilung für die Leerstelle in GaAs:Se mit der Impulsverteilung von $V_{Ga}-Si_{Ga}$ verglichen. Die Ratio-Kurven steigen in beiden Fällen zu hohen Impulsen hin an, der Anstieg ist für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ allerdings weniger steil. Die Ähnlichkeit impliziert, daß es sich auch in GaAs:Se um eine Ga-Leerstelle handelt. Die normierte Impulsverteilung für As-Leerstellen hat eine komplementäre Form zu der von V_{Ga} , d.h. die Ratio-Kurve fällt zu hohen Impulsen hin ab (Abschnitt 4.4 und Abb. 4.17). As-Leerstellen sind deshalb nicht kompatibel mit der Impulsverteilung in GaAs:Se. Andererseits ist die Impulsverteilung von $V_{Ga}-Si_{Ga}$ nicht von der einer isolierten Leerstelle unterscheidbar, da der Si_{Ga} -Donator in übernächster Nachbarschaft nicht detektiert werden kann. Die gegenüber $V_{Ga}-Si_{Ga}$ veränderte Form der Impulsverteilung in GaAs:Se impliziert deshalb eine veränderte chemische Umgebung, d.h. eine Ga-Leerstelle, die von einem oder mehreren Se-Atomen benachbart ist.

Die Beobachtung der Impulsverteilung in GaAs:Se kann tatsächlich durch $V_{Ga}-Se_{As}$ -Komplexe qualitativ auf einfache Art erklärt werden. Se ($Z=34$) hat eine gegenüber As ($Z=33$) nur eine um eins erhöhte Kernladungszahl. Die Annihilation bei $p_L > 15 \times 10^{-3} m_0 c$ wird deshalb ebenfalls von 3d-Elektronen dominiert. Diese sind jedoch etwas stärker gebunden als die 3d-Elektronen in As, d.h. die Impulsverteilung von Se ist breiter. Das entspricht einem steileren Anstieg in der Ratio-

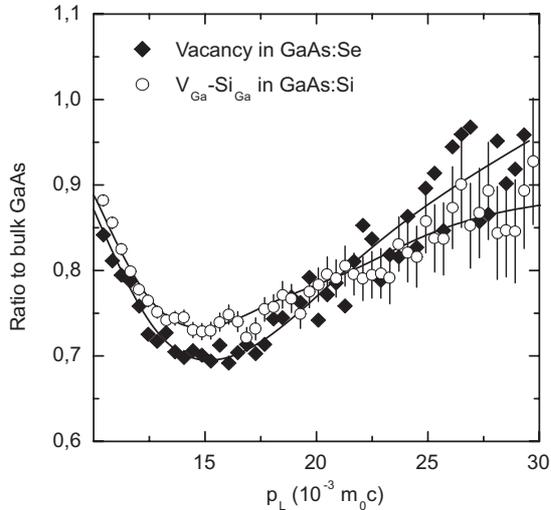


Abbildung 4.29: Normierte Impulsverteilung aus der Annihilation mit Rumpfelektronen für die Leerstelle in GaAs:Se und für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ in GaAs:Si. Die Spektren wurden auf die Impulsverteilung einer GaAs:Zn Referenz normiert und auf vollständigen Einfang in die Leerstellen skaliert (Gl.4.3.1). Der Anteil η in Leerstellen eingefangener Positronen war 0,15 in GaAs:Se und 0,9 in GaAs:Si. Die Linien resultieren aus Datenglättung und dienen der Veranschaulichung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Kurve. Ein solches Verhalten wird auch im Experiment beobachtet. Die Leerstellen in GaAs:Se sind demnach $V_{Ga}-Se_{As}$ -Komplexe. Die höhere Kernladungszahl führt zu einer stärkeren Bindung der Elektronen in Se im Vergleich zu As. Der Überlapp zwischen Elektronen- und Positronenwellenfunktion sollte deshalb verringert sein, was die erhöhte Positronenlebensdauer für Komplexe mit Se erklärt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß der Effekt der erhöhten Lebensdauer durch eine auswärtige Relaxation zu erklären ist. Allerdings wurde in den bisherigen Messungen kein Anzeichen für Relaxation von Ga-Leerstellen (bzw. V_{Ga} -Komplexen) gefunden.

In diesem Zusammenhang muß noch ein weiterer Aspekt diskutiert werden. $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexe in GaAs:Te waren negativ geladen, d.h. V_{Ga} muß mindestens zweifach negativ geladen sein. Ein V_{Ga} -Komplex mit einem Se-Donator sollte deshalb ebenfalls negativ geladen sein. Tatsächlich deutet aber das Verhalten der mittleren Positronenlebensdauer auf neutrale Leerstellen hin (Abb. 4.28). Deshalb muß postuliert werden, daß in GaAs:Se neutrale Komplexe aus mehreren Se-Atomen und einer Ga-Leerstelle existieren. Eine Nachbarschaft mit mehreren Se-Atomen würde auch ein bessere Erklärung für die hohe defektspezifische Lebensdauer liefern. Zur eindeutigen Identifizierung wäre der Vergleich mit berechneten Annihilationsparametern nötig, die allerdings für GaAs:Se noch nicht zur Verfügung standen. Es kann jedoch eindeutig geschlossen werden, daß die Leerstellen in GaAs:Se nicht isoliert sind, sondern ebenfalls in Form von Komplexen vorliegen müssen. Das stimmt mit den bisherigen Ergebnissen zur Defektidentifikation überein.

Aus den Ergebnissen dieses Abschnittes folgt, daß in n-dotiertem GaAs tatsächlich generell Ga-Leerstellen existieren, wahrscheinlich in Form von V_{Ga} -Donator-Komplexen. Die Voraussetzung dafür ist As-reiches GaAs, d.h. die Stöchiometrie scheint neben der Dotierung einen wesentlichen Einfluß auf das Vorkommen von Leerstellen zu haben. Das wurde bereits am Beispiel von LT-GaAs deutlich, in dem die Wachstumsstöchiometrie unter Nichtgleichgewichtsbedingungen einen direkten Einfluß auf den Einbau von Leerstellen hatte. Mit der im gesamten Kapitel 4 entwickelten Methodik zur Defektidentifizierung steht die Grundlage zur einer weiteren Untersuchung des Vorkommens von Leerstellen in GaAs bei verschiedener Stöchiometrie und Dotierung zur Verfügung, die im folgenden Kapitel dargestellt wird.

5. Leerstellen in GaAs mit verschiedener Stöchiometrie und Dotierung

5.1 Temperung unter definiertem As-Dampfdruck

Um einen thermodynamisch eindeutig definierten Zustand in GaAs einzustellen, müssen zwei Größen fixiert werden. Am einfachsten sind das Temperatur und As-Druck. Dazu wurde GaAs in geschlossenen Quarzglasampullen im Zweizonenofen getempert. Bei den nötigen hohen Temperaturen scheiden direkte PAS-Messungen wegen der thermischen Instabilität des Quellmaterials aus. Positronenstrahlungsmessungen können ebenfalls nicht durchgeführt werden, da Positronen die Proben wegen der hohen As-Drücke nicht erreichen könnten. Deshalb wurden die Proben nach der Temperung abgeschreckt und die Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei der Temperung befinden sich in der Ampulle die GaAs-Proben und metallisches Arsen. Es werden dann zwei Temperaturen so eingestellt, daß sich die GaAs-Proben auf höherer Temperatur (T_{GaAs}) befinden als das Arsen (T_{As}). Das ist in Abb. 5.1 dargestellt. In einer solchen Anordnung wird der As-Dampfdruck von der kältesten Stelle in der Ampulle bestimmt (T_{As} in Abb. 5.1) und entspricht dann dem Dampfdruck über metallischem Arsen bei dieser Temperatur [Nis94]. Dazu muß soviel As zugegeben werden, daß keine vollständige Sublimation eintritt. Dann können Probentemperatur und As-Druck unabhängig eingestellt werden.

Der Dampfdruck von Ga wird bei einer derartigen Temperung nicht definiert eingestellt. Das impliziert die Annahme, daß p_{Ga} vernachlässigt werden kann. In der vorliegenden Arbeit werden hohe Temperaturen untersucht. Über GaAs ist p_{As} dann tatsächlich wesentlich größer als p_{Ga} (Abb. 2.2). Deshalb genügt es im allgemeinen, nur den As-Dampfdruck zu kontrollieren [Wen91].

Sämtliche weiterhin angegebenen As-Drücke wurden aus der Temperatur der As-Quelle mit

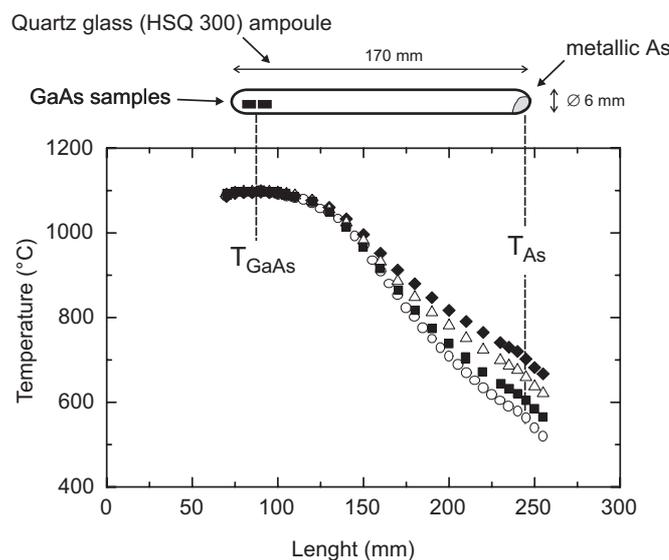


Abbildung 5.1: Temperaturprofile des verwendeten Zweizonenofens und Darstellung der verwendeten Ampullen mit der Anordnung von Proben und As-Quelle. Die Temperaturprofile entsprechen typischen experimentellen Bedingungen: variable Temperatur der As-Quelle $T_{As} = 550-700^\circ C$ und fixierte Temperatur der Proben $T_{GaAs} = 1100^\circ C$.

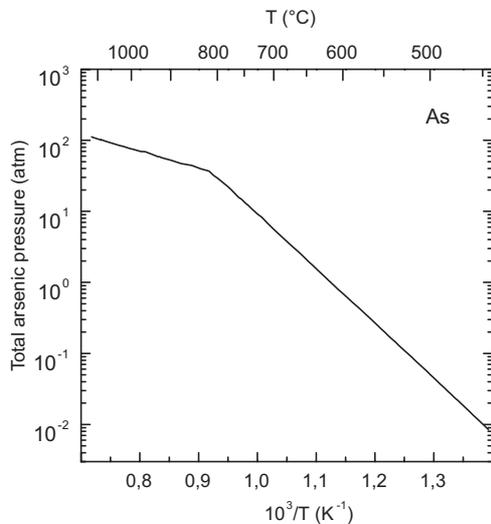


Abbildung 5.2: As-Dampfdruck über metallischem Arsen nach Gokcen [Gok89]. Der Knick in der Kurve entspricht dem Schmelzpunkt von As (817 °C). Das Gleichgewicht zwischen den Dampfspezies As_2 und As_4 ist durch ($K_{As} = p_{As_4} p_{As_2}^{-2}$) mit ($\ln K_{As} = 26484K/T - 17,24$) gegeben [Hur99]. Der As-Gesamtdruck entspricht deshalb näherungsweise dem Partialdruck von As_4 .

Hilfe der Daten aus [Gok89] bestimmt. Diese Daten werden in Abb. 5.2 gezeigt. Arsentemperaturen von 500-700°C entsprechen danach einem As-Druck von 0,05-5,6 atm. Das ist etwa der in dieser Arbeit untersuchte Druckbereich. Für eine reproduzierbare Einstellung des Dampfdrucks muß das Arsen sauber sein, insbesondere darf kein Arsenoxid auf der Oberfläche existieren. Deshalb wurde das Arsen ständig im Vakuum gelagert. Die Temperatur des GaAs betrug 700-1100°C. In diesem Bereich ist As_4 die dominierende Dampfspezies [Gok89, Hur99], d.h. $p_{As} \approx p_{As_4}$ (Abb. 5.2).

Aus den Temperaturprofilen in Abb. 5.1 ist ersichtlich, daß nur die Temperatur am Ort der GaAs-Proben konstant ist, während sich die As-Quelle in einem Temperaturgradienten befindet. Um eine reproduzierbare Quelltemperatur einstellen zu können, wurden deshalb stets Ampullen derselben Abmessungen benutzt (entsprechend Abb. 5.1). Da sich Fehler bei der Herstellung der Ampullen nicht vermeiden ließen (2 mm in der Länge), ergibt sich eine Unsicherheit von ca. 5 K für T_{As} . Das ist im Rahmen der untersuchten Variationen von T_{As} um je 25 K vertretbar.

Vor der Temperung müssen Ampullen und Proben gereinigt werden, um unkontrollierte Einflüsse von Verunreinigungen zu vermeiden. Kupfer diffundiert bei hohen Temperaturen sehr schnell in GaAs und ist deshalb die häufigste Verunreinigung bei Temperexperimenten. Die Ampullen bestanden deshalb aus Kupfer-armem Quarzglas HSQ300. Die Ampullen wurden zur Reinigung 30 min mit Königswasser geätzt (3 Teile HCl 36%, ein Teil HNO $_3$ 65%), dreimal mit destilliertem Wasser und zweimal mit Ethanol gespült und abschließend an Luft getrocknet. Die GaAs-Proben wurden 10 min mit 5%iger Brom-Methanol-Lösung geätzt, um eventuelle Oberflächenschädigungen abzutragen, und danach dreimal in Ethanol gespült. Unmittelbar vor Verschließen der Ampullen wurden die Proben in HCl (36%) geätzt, um die Galliumoxid-Schicht an der Oberfläche zu entfernen, danach in destilliertem Wasser und Ethanol gespült und getrocknet. Nach der Reinigung wurden ein Stück Arsen (99,999%) und zwei GaAs-Proben (5×5 mm 2) in die Ampulle gegeben (für die PAS-Messungen werden zwei Proben benötigt). Die Ampullen wurden evakuiert ($p < 10^{-3}$ Torr), dreimal mit Argon gespült und unter Vakuum verschlossen. Die darauffolgenden Temperungen wurden im Zweizonenofen durchgeführt. Nach der Temperung wurden die Ampullen im Wasserbad abgeschreckt, um möglichst den Gleichgewichtszustand von hohen Temperaturen einzufrieren. Um Aufheizzeit und Abkühlrate zu bestimmen, wurde eine spezielle Ampulle der üblichen Abmessungen gefertigt, in die von außen ein dünnes Rohr zur Aufnahme eines Thermoelementes geführt war. Diese Ampulle wurde auch genutzt, um die Temperaturprofile in Abb. 5.1 unter realistischen Bedingungen aufzunehmen. Die Aufheizzeit auf 1100°C betrug etwa 1 min und kann

gegen die untersuchten Temperzeiten (~ 24 h) vernachlässigt werden. Die Abkühlrate bis auf 600°C war 60 K/s .

Nach Temperung wurden die Proben mit Brom-Methanol geätzt und eine ca. $40\mu\text{m}$ dicke Schicht abgetragen. Zum einen kondensiert beim Abschrecken zuerst das gasförmige Arsen, so daß einige Sekunden kein As-Druck über der Probe vorhanden ist. Das führt zur Zersetzung einer dünnen Schicht an der Oberfläche durch unkontrolliertes Abdampfen von As. Diese Schicht muß für reproduzierbare Ergebnisse entfernt werden. Andererseits sollen Eigenschaften von Defekten im Kristallvolumen gemessen werden. Das wird durch die großzügige Entfernung der Oberflächenschicht gewährleistet.

5.2 Ausgangsmaterial

Die Temperungen erfolgten an GaAs:Te mit unterschiedlicher Dotierkonzentration. Tellur wird als Element der sechsten Hauptgruppe nur auf As-Platz eingebaut und wirkt als Donator. Im Gegensatz zum amphoter eingebauten Silizium sind bei Temperung keine Platzwechselvorgänge zu erwarten, so daß GaAs:Te als einfache Modellsubstanz für n-dotiertes GaAs dienen kann. Te ist neben Si die industriell wichtigste n-Dotierung. Deshalb sind Informationen über Defekte im Ausgangsmaterial und nach Temperung auch für den Hersteller unmittelbar interessant.

Die Spezifikationen der untersuchten GaAs:Te-Kristalle wurden bereits in Tabelle 4.2 gezeigt. Die Wafer (Dicke: $550\mu\text{m}$) wurden für die Messungen in $5\times 5\text{ mm}^2$ große Stücke gebrochen. Als Grundlage der weiteren Untersuchungen sollte zunächst geklärt werden, ob die Wafer initial eine homogene Verteilung von Defekten aufweisen. Dazu wurden Probenpaare mit PAS untersucht, die symmetrisch entlang des (110)-Radius der Wafer angeordnet waren (siehe Abbildung 5.3). Motivation dieser Untersuchungen ist die bekannte Tatsache, daß Defektdichten in LEC-Kristallen makroskopisch inhomogen verteilt sein können. In SI-GaAs zeigt sich z.B. entlang des

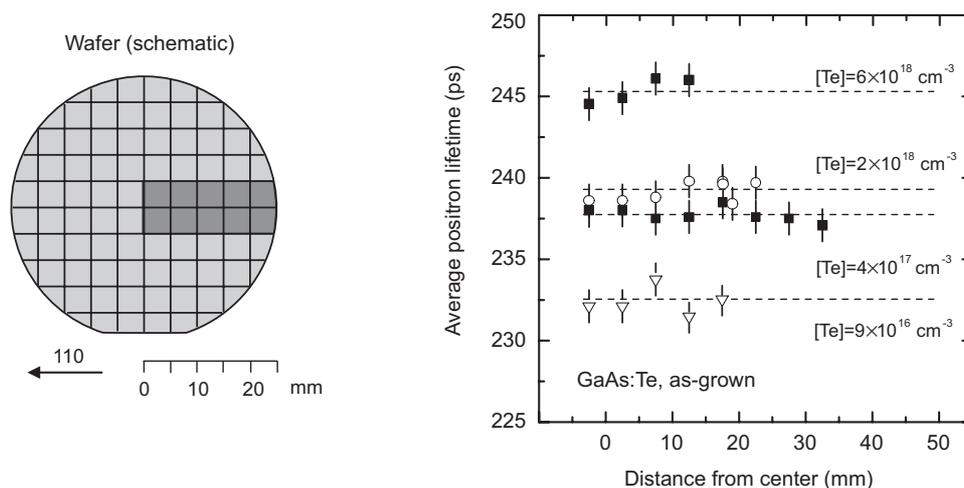


Abbildung 5.3: Untersuchungen zur Homogenität des Ausgangsmaterials: Aufteilung der untersuchten GaAs:Te-Wafer in $5\times 5\text{ mm}^2$ große Proben. Probenpaare zur Untersuchung der Homogenität sind dunkelgrau unterlegt (links). Mittlere Positronenlebensdauer in unbehandeltem GaAs:Te als Funktion des Abstandes von der Wafermitte. Die Meßtemperatur war 200 K in dem am höchsten dotierten Material und 550 K in den anderen Proben (rechts).

(110)-Durchmessers eines Wafers ein Maximum der EL2-Dichte bei halbem Waferradius [Che83]. Ähnliche Effekte wurden auch in GaAs:Te beobachtet. Cavallini et al. [Cav97] fanden mit PAS ein Maximum der Leerstellendichte bei halbem Waferradius in GaAs:Te mit einer mittleren Ladungsträgerdichte von $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Typische Positronenlebensdauermessungen in GaAs:Te als Funktion der Temperatur wurden bereits in Abb. 4.9 gezeigt. Solche Messungen wurden an unbehandelten Proben aus allen Waferradien mit Positionen gemäß Abb. 5.3 durchgeführt. In allen GaAs:Te Proben wurden Leerstellen gefunden, die nach Abschnitt 4.3 $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexen zugeordnet werden. In Abb. 5.3 ist die mittlere Positronenlebensdauer als Funktion des Abstands von der Wafermitte dargestellt. Im Rahmen des experimentellen Fehlers ($\sim 1 \text{ ps}$) ist τ_{av} in allen untersuchten Waferradien jeweils konstant, d.h. die Leerstellen sind makroskopisch homogen verteilt. τ_{av} , und damit auch die Leerstellendichte, steigt aber mit der Dotierung. Die Leerstellenkonzentrationen sind $0,3$; $0,9$; 3 und $15 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Abschnitt 4.3.4). Die Werte der Konzentrationen werden hier nicht weiter diskutiert, da die exakte thermische Vorgeschichte des Materials nicht bekannt ist. Der Fehler von τ_{av} entspricht Unsicherheiten der Leerstellenkonzentration von etwa 5%. Entsprechend der Korrelation zwischen Te-Gehalt und Leerstellendichte (Kap. 4.3.4) kann davon ausgegangen werden, daß auch die Te-Konzentration im Rahmen dieses Fehlers homogen ist. Damit braucht im weiteren die Position der Proben im Wafer nicht berücksichtigt zu werden.

5.3 Einstellung eines Gleichgewichts durch Temperung

Zunächst muß gezeigt werden, daß eine Temperung unter bestimmtem As-Druck einen Einfluß auf die Leerstellenkonzentration hat. Daraus folgend, sind die Bedingungen zu finden, mit denen tatsächlich ein Gleichgewicht eingestellt wird. In Abb. 5.4 werden exemplarische Positronenlebensdauer-Ergebnisse für GaAs:Te im unbehandelten Zustand und nach Temperung bei 1100°C gezeigt. Es wurde eine hohe Temperatur gewählt, damit sich ein entsprechendes Gleichgewicht möglichst schnell einstellt. Nach der Temperung bei Drücken $>0,1 \text{ atm}$ waren die Proben im allge-

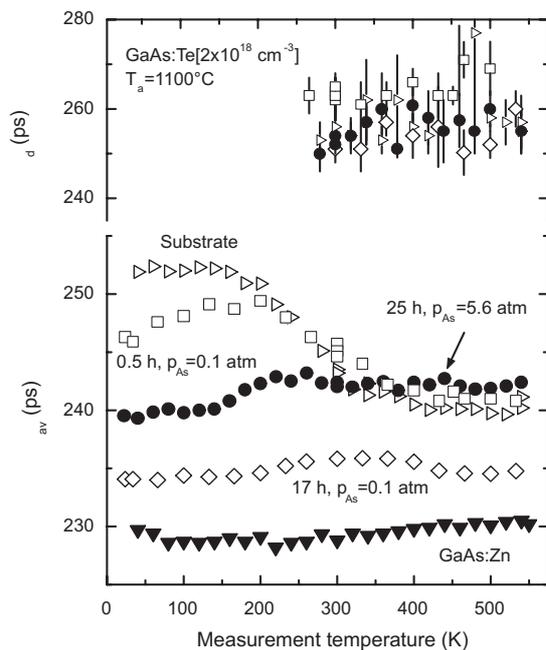


Abbildung 5.4: Mittlere Positronenlebensdauer τ_{av} (unten) und defektspezifische Positronenlebensdauer τ_d (oben) als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Te [$c_{Te} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$] im Vergleich zu einer GaAs:Zn-Referenz. τ_d ließ sich unterhalb 200 K nicht mehr auflösen. Die GaAs:Te Proben wurden bei 1100°C unter verschiedenen As-Drücken und für verschiedene Zeiten getempert. Zusätzlich werden die Ergebnisse für eine unbehandelte Probe gezeigt. (aus [Geb99b])

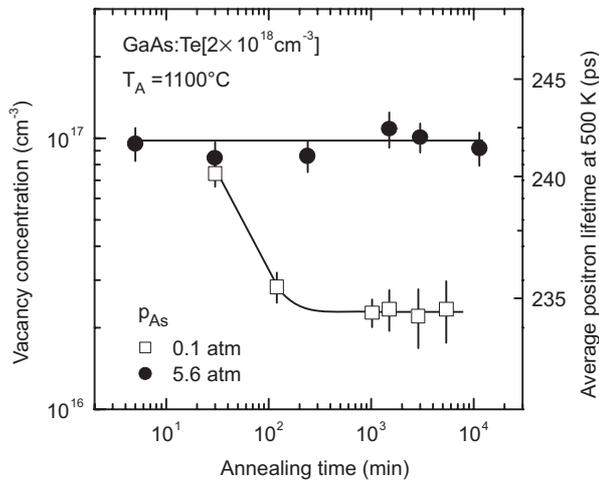


Abbildung 5.5: Leerstellenkonzentration in $\text{GaAs:Te}[c_{Te}=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}]$ als Funktion der Temperzeit bei 1100°C für einen As-Druck von 5,6 atm (●) bzw. 0,1 atm (□). Die Linien dienen nur der Veranschaulichung des Sachverhaltes (aus [Geb98]).

meinen weiterhin spiegelnd und zeigten keine Anzeichen von Zersetzung. In allen Proben werden auch nach Temperung Einfachleerstellen mit derselben defektspezifischen Lebensdauer gefunden ($\tau_d = (254 \pm 6)$ ps bei 300 K). Nach Abschnitt 4.3 handelt es sich dabei um $V_{Ga-Te_{As}}$ -Komplexe. Das wird in Abschnitt 5.5 noch explizit nachgewiesen.

Die mittlere Lebensdauer, d.h. die Leerstellendichte, unterscheidet sich jedoch in allen Proben: bei kurzer Temperzeit und hohem As-Druck ist τ_{av} höher als bei langer Temperzeit und niedrigem As-Druck. Für die Leerstellendichte sind nur die Daten bei hohen Meßtemperaturen relevant, wo negative Ionen keinen Einfluß auf τ_{av} haben. Im ungetemperten Material ist die Leerstellenkonzentration demnach vergleichbar mit der Konzentration nach Temperung unter hohen As-Drücken oder für kurze Zeiten. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Temperung unter As-Atmosphäre die Leerstellendichte im Kristallvolumen beeinflusst.

Um zu zeigen, daß tatsächlich ein Gleichgewichtszustand eingestellt wird, wurde die Temperzeit bei verschiedenen As-Drücken variiert. In Abb. 5.5 wird die Leerstellenkonzentration als Funktion der Zeit für eine Temperung bei 1100°C und As-Drücke von 5,6 bar und 0,1 bar gezeigt. Die Leerstellenkonzentration wurde mit Gl. 3.1.15 aus der mittleren Positronenlebensdauer bei 550 K bestimmt. $\tau_{av}(550 \text{ K})$ wurde durch Interpolation der Meßwerte der benachbarten Meßtemperaturen ermittelt. Für jede angegebene Leerstellenkonzentration wurde dementsprechend eine komplette Positronenlebensdauer-Messung als Funktion der Temperatur durchgeführt. In der Auswertung wird immer dasselbe $\tau_d(550 \text{ K})=256 \text{ ps}$ und $\tau_b(550 \text{ K})=230,5 \text{ ps}$ verwendet. Das sind die Mittelwerte der Messungen in dieser Arbeit. Die angegebenen Fehler folgen somit nur aus dem statistischen Fehler der mittleren Positronenlebensdauer ($\Delta\tau_{av} \sim 1 \text{ ps}$) und sind somit ein Maß für die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der PAS-Messungen. Für die Berechnung der Leerstellenkonzentration wurde ein Trappingkoeffizient $\mu_d=1,74 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ bei 550 K benutzt. Der Trappingkoeffizient für $(V_{Ga-Te_{As}})$ wurde im Rahmen der Arbeit neu bestimmt (Abschnitt 5.5.2) und wird im folgenden zur Berechnung der Leerstellenkonzentrationen in GaAs:Te benutzt.

Bei hohem As-Dampfdruck (5,6 atm) ist die Leerstellendichte konstant ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und entspricht derjenigen im unbehandelten Substrat. Bei niedrigem As-Dampfdruck (0,1 atm) wird dagegen ein Absinken der Leerstellendichte beobachtet. Für lange Zeiten ($t > 120 \text{ min}$) ist dann auch bei niedrigem As-Druck die Leerstellendichte konstant. Im unbehandelten Material wird eine Leerstellendichte gefunden, die derjenigen bei hohem As-Druck vergleichbar ist (Abb. 5.4). Das ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Züchtung nach dem LEC-Verfahren As-reiche

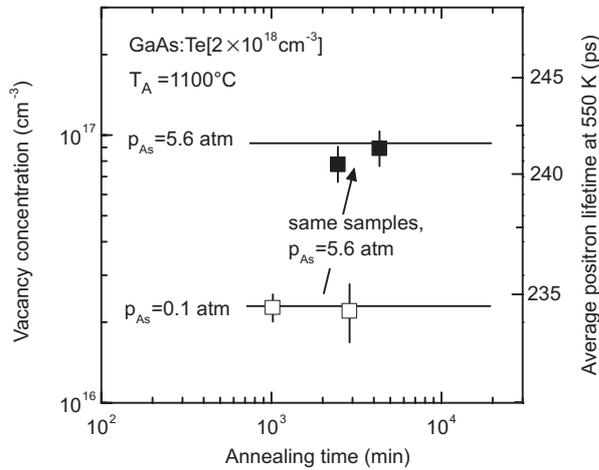


Abbildung 5.6: Reversible Einstellung der Leerstellendichte durch Temperung bei 1100°C in $\text{GaAs:Te}[c_{\text{Te}}=2\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}]$. Temperung unter $p_{\text{As}}=0,1\text{ atm}$ resultiert in einer niedrigen Leerstellendichte (\square). Temperung derselben Proben für 24 h unter einem As-Druck von 5,6 atm (\blacksquare) erhöht die Leerstellendichte wieder auf den Wert, der bei alleiniger Temperung unter $p_{\text{As}}=5,6\text{ atm}$ erreicht wird. Die Referenzwerte für die Leerstellendichte (durchgezogene Linien) stammen aus Abb. 5.5.

Kristalle zum Ergebnis hat [Hur99].

Durch die langen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen (max. eine Woche) scheint es möglich, daß eindiffundierte akzeptorartige Verunreinigungen das Ergebnis signifikant beeinflussen. Außerdem war nicht klar, inwieweit sich die Te-Konzentration ändern kann. Deshalb wurden an den jeweils am längsten getemperten Proben Hall-Effekt- (Univ. Leipzig) und SIMS-Messungen (FZ Jülich) durchgeführt. Bei hohem As-Druck war die Ladungsträgerdichte gegenüber unbehandeltem Material unverändert ($n_e=1,6\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$). Bei niedrigem As-Druck wurde dagegen ein Anstieg der Ladungsträgerdichte auf $n_e=1,9\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ gefunden. Die SIMS-Messungen ergaben keine Änderung der Te-Konzentration gegenüber dem Ausgangsmaterial. In den Abschnitten 2.3 und 4.3 wurde bereits die Kompensation freier Ladungsträger in GaAs:Te durch $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ erwähnt. Der Anstieg der Ladungsträgerdichte bei niedrigem As-Druck ist dementsprechend mit der korrespondierenden Erniedrigung der Leerstellendichte erklärbar. Akzeptorartige Verunreinigungen haben damit keinen signifikanten Einfluß auf die Ergebnisse, sie können nur in Konzentrationen unterhalb 10^{17} cm^{-3} vorhanden sein (siehe Kap. 5.5).

Um zu testen, ob die Temperung einen Gleichgewichtszustand erreicht, wurde untersucht, ob sich die Erniedrigung der Leerstellendichte umkehren läßt. Dazu wurden zwei der bei niedrigem As-Druck getemperten Proben nochmals getempert, aber unter einem Druck von 5,6 atm. Danach wird ein Anstieg der Leerstellendichte gefunden (Abb. 5.6). Der Wert ($\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$) entspricht demjenigen, der bei alleiniger Temperung unter $p_{\text{As}}=5,6\text{ atm}$ gefunden wird. Die Leerstellendichte kann also durch den As-Dampfdruck reversibel eingestellt werden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß durch ausreichend lange Temperung tatsächlich ein Gleichgewichtszustand der Leerstellendichte eingestellt wird. Diese hängt bei gegebener Temperatur nur noch vom As-Druck ab und läßt sich reversibel einstellen. Im folgenden werden Temperzeiten von ca. 24 h bei 1100°C benutzt, um sicherzustellen, daß in jedem Fall ein Gleichgewicht erreicht wird.

Aus den PAS-Ergebnissen kann auf eine homogene Leerstellenkonzentration in den getemperten GaAs:Te -Proben geschlossen werden. Zum einen beträgt die maximale Informationstiefe der PAS $300\mu\text{m}$, während die GaAs:Te -Proben ca. $550\mu\text{m}$ dick waren. Es wird also in jedem Fall das Innere der Proben untersucht. Zum anderen wurden keine Unterschiede für unterschiedlich stark geätzte Proben festgestellt (Ätztiefe $30 - 80\mu\text{m}$).

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die mit PAS nach Abschrecken bestimmte Leerstellendichte nicht unbedingt der Leerstellendichte im thermodynamischen Gleichgewicht bei

1100°C entsprechen muß. Es ist nicht klar, ob alle Leerstellen beim Abschrecken auch wirklich eingefroren werden. Experimente bei verschiedenen Temperaturen werden aber zeigen, daß die bei Raumtemperatur bestimmten Leerstellendichten eine gute Approximation der Gleichgewichtsdichten bei hohen Temperaturen sind.

5.4 Abhängigkeit der Leerstellendichte vom As-Dampfdruck

Der vorige Abschnitt demonstrierte, daß die Dichte nativer Leerstellen bei Temperung durch den As-Druck beeinflussbar ist. Die Abhängigkeit der Leerstellendichte vom As-Druck wurde daraufhin detaillierter untersucht. In Abb. 5.7 wird die Leerstellendichte in GaAs:Te[$c_{Te}=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$] als Funktion des As-Druckes während einer Temperung dargestellt. Die Leerstellenkonzentration steigt mit dem As-Druck an und erreicht einen Sättigungswert bei $p_{As} > 2,5 \text{ atm}$. Noack et al. [Noa97] fanden ein ähnliches Verhalten für die Dichte von EL2-Defekten bei Temperung von semiisolierendem GaAs.

Nach Abschnitt 2.2.2 kann die Abhängigkeit der Leerstellendichte vom äußeren Dampfdruck durch Potenzgesetze der Form $c_v = K \times p_{As}^m$ beschrieben werden. Der Exponent m hängt von der Einbaureaktion und der relevanten Dampfspezies ab. Für die Reaktion $1/4 \text{ As}_4 \leftrightarrow \text{As}_{As} + \text{V}_{Ga}$ sollte $m=1/4$ sein. In Abb. 5.8 wird die Leerstellendichte als Funktion des As-Druckes in doppelt-logarithmischer Auftragung gezeigt. Zunächst ist die gute Übereinstimmung der Daten für zwei verschiedene Temperserien anzumerken. Die Untersuchungen wurden an verschiedenen, gleich hoch mit Te dotierten GaAs-Kristallen im Abstand von ca. 1/2 Jahr durchgeführt. Die Einstellung der Leerstellendichte durch Temperung sind demnach sehr gut reproduzierbar. Die Anpassung ergibt einen Exponenten $m=0,24 \pm 0,02$ (Linie in Abb. 5.8). Das stimmt mit den Erwartungen für Ga-Leerstellen überein. Zum Vergleich ist in Abb. 5.8 eine hypothetische Abhängigkeit mit einem

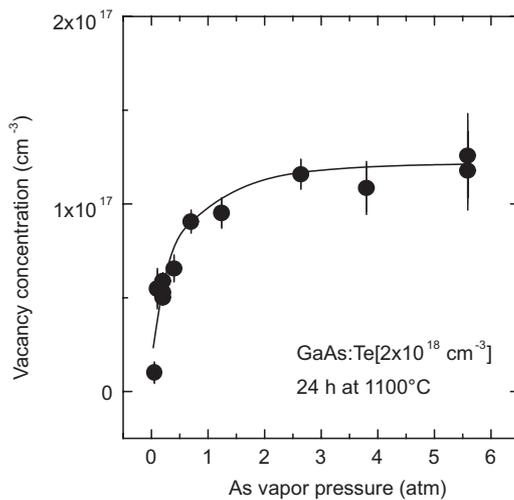


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Leerstellendichte in GaAs:Te[$c_{Te}=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$] vom As-Dampfdruck während Temperung bei 1100°C für 24 h. Die Linie dient nur der Veranschaulichung des Sachverhalts.

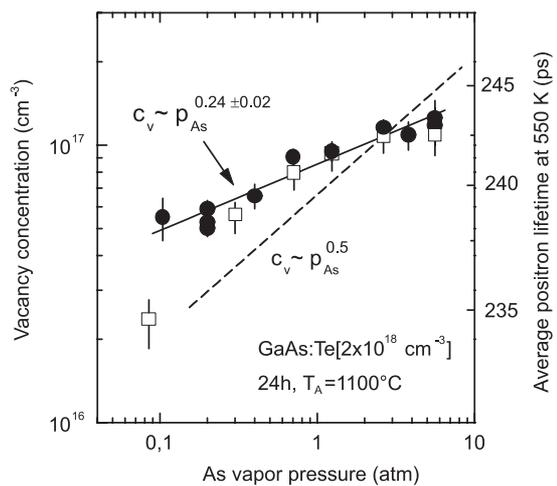


Abbildung 5.8: Bestimmung des Exponenten der Dampfdruckabhängigkeit der Leerstellenkonzentration in GaAs:Te[$c_{Te}=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$]. Verschiedene Symbole bedeuten unterschiedliche Kristalle derselben Te-Dichte. Linien sind Anpassungen an die Daten (siehe Text).

Exponenten $m=1/2$ eingezeichnet (unterbrochene Linie). Dieser Exponent wäre zu erwarten, wenn As_2 den As-Dampf dominieren würde. Eine derartige Abhängigkeit steht deutlich im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen. Die Bestimmung des Dampfdruckexponenten zeigt somit unabhängig, daß die Gleichgewichtsleerstellen in GaAs:Te dem Ga-Untergitter angehören. Derartige Untersuchungen können damit prinzipiell auch zur Defektidentifikation genutzt werden. Dazu sei noch angemerkt, daß die Bestimmung des Exponenten der Dampfdruckabhängigkeit unabhängig von den Absolutwerten der mit PAS bestimmten Leerstellendichte ist. Diese haben nur Einfluß die Gleichgewichtskonstante K .

Bei niedrigen As-Drücken von $p \leq 0,05$ atm ($T_{\text{As}} \leq 500^\circ\text{C}$) war es nicht möglich, reproduzierbar Leerstellenkonzentrationen einzustellen. Teilweise zersetzten sich die Proben bei den niedrigen As-Drücken merklich. Es erscheint möglich, daß hier die Ga-reiche Phasengrenze von GaAs:Te bereits erreicht wird. Allerdings sollte an der Ga-reichen Phasengrenze der As-Druck bei 1100°C nach [Art67] etwa eine Größenordnung kleiner sein als $0,05$ atm. Andererseits wird bei niedrigen As-Drücken die Voraussetzung ungültig, daß der As-Druck wesentlich größer ist als der Ga-Druck (siehe Abb. 2.2). Bei der Temperung im Zweizonenofen wird aber nur der As-Druck definiert eingestellt, so daß bei niedrigen As-Drücken eine signifikante Menge Ga von der GaAs-Probe sublimieren wird [Coh97]. Das könnte die beobachtete Zersetzung erklären. Interessanterweise wurde auch bei den niedrigsten As-Drücken kein Ansteigen der Leerstellendichte beobachtet, d.h. es bilden sich in GaAs:Te trotz niedrigem As-Druck keine As-Leerstellen.

Bei hohen As-Drücken ($>2,5$ atm) ist die Leerstellendichte konstant und nicht mehr proportional $p_{\text{As}}^{1/4}$ (Abb. 5.7). Das kann der As-reichen Phasengrenze von GaAs zugeschrieben werden, da sich dort die Stöchiometrie und damit die Dichte der Punktdefekte nicht mehr ändert. Nach dem Dampfdruckdiagramm von Arthur (Abb. 2.2, [Art67]) beträgt der As-Druck an der As-reichen Phasengrenze von GaAs bei 1100°C ca. 9 atm. In einer jüngeren Arbeit berechneten Wenzl et al. [Wen91] allerdings einen As-Druck von mehr als 30 atm für die As-reiche Phasengrenze von GaAs bei 1100°C . Derartig widersprüchliche Werte lassen sich nur schwer mit den eigenen experimentellen Ergebnissen vergleichen. Andererseits wurden diese Ergebnisse an hoch mit Te dotiertem GaAs erzielt, während die Dampfdrücke in [Art67, Wen91] für undotiertes GaAs angegeben wurden. Die Dotierkonzentration ($c_{\text{Te}} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) liegt aber schon in derselben Größenordnung wie die von Wenzl et al. [Wen91] angegebene maximale Stöchiometrieabweichung. Die Dotierung wird dann einen signifikanten Einfluß auch auf die korrespondierenden Dampfdrücke haben. Deshalb erscheint die Annahme plausibel, daß die Sättigung der Leerstellendichte bei $p_{\text{As}} > 2,5$ atm der As-reichen Phasengrenze von GaAs zuzuordnen ist.

5.5 Defekttypen in getempertem GaAs:Te

5.5.1 Leerstellen

Temperungen unter variablem As-Druck wurden im weiteren an verschieden hoch Te-dotiertem GaAs durchgeführt. Bevor die entsprechenden Abhängigkeiten der Leerstellendichte von As-Druck und Dotierkonzentration diskutiert werden, wird im folgenden Abschnitt gezeigt, daß in allen getemperten GaAs:Te-Proben derselbe Leerstellentyp gefunden wird, nämlich $V_{\text{Ga-TeAs}}$ -Komplexe. In Abb. 5.9 wird exemplarisch die Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in verschieden hoch dotierten, bei 1100°C getemperten GaAs:Te-Proben gezeigt. In allen Proben werden Einfachleerstellen mit $\tau_d(300 \text{ K}) \sim 254$ ps gefunden. Der Anstieg von τ_{av} zu niedrigen Meßtemperaturen zeigt, daß die Leerstellen negativ geladen sind. Die Daten in Abb. 5.9 stimmen

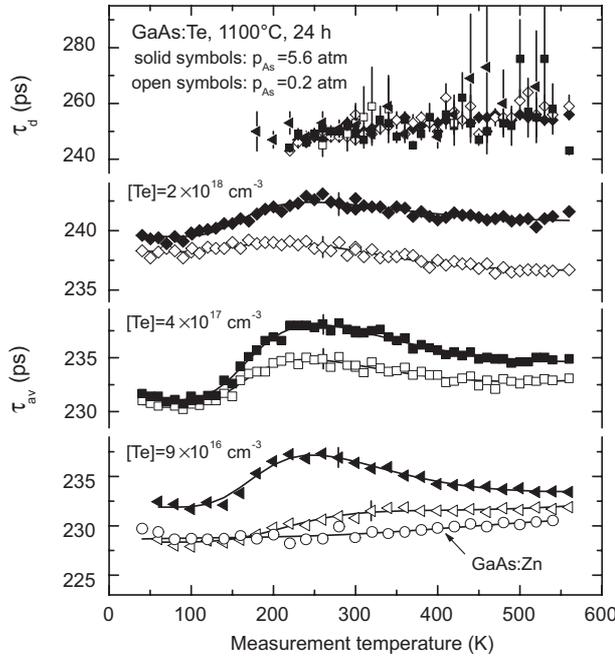


Abbildung 5.9: Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in bei 1100°C getempertem, verschieden hoch mit Te dotiertem GaAs. Te-Konzentration und As-Druck sind angegeben. Im untersten Panel werden als Referenz Daten von GaAs:Zn gezeigt. Linien sind Anpassungen an das temperaturabhängige Trappingmodell.

mit den in Kap. 4.3 gezeigten PAS-Ergebnissen überein. Für alle Dotierkonzentrationen steigt die mittlere Positronenlebensdauer bei 550 K mit dem As-Druck während der Temperung. Das heißt, auch die Leerstellendichte wird größer. Das stimmt mit den Ergebnissen des vorigen Abschnitts überein. Bei der niedrigsten Dotierung sind allerdings die Unterschiede schon in der Größe des statistischen Fehlers für τ_{av} .

Zur eindeutigen Defektidentifizierung wurden Doppler-Koinzidenz-Messungen an einem Großteil der getemperten Proben durchgeführt. In Abb. 5.10 wird der W -Parameter aus diesen Messungen als Funktion der mittleren Positronenlebensdauer gezeigt. Alle Datenpunkte folgen derselben linearen Abhängigkeit. Das heißt, der Defektyp ist in allen Proben derselbe (siehe Kap. 3.3.2). Dieselbe lineare Abhängigkeit wie in Abb. 5.10 wurde in Kap. 4.3 für $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexe gefunden. Zudem sind die Annihilationsparameter der Leerstellen in getempertem GaAs:Te identisch

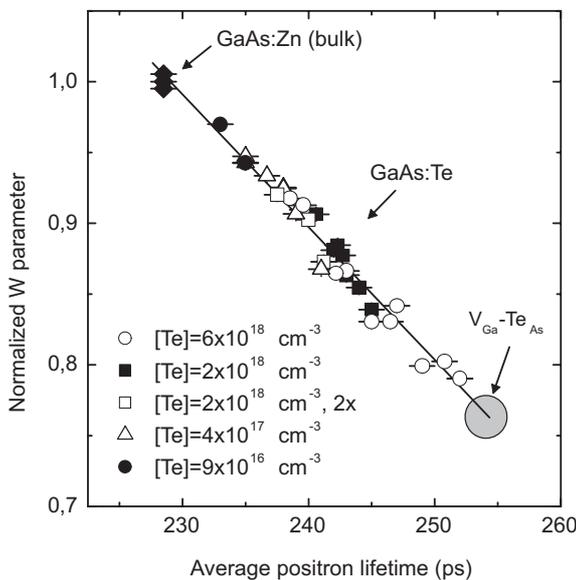


Abbildung 5.10: Mittlere Positronenlebensdauer als Funktion des W -Parameters in bei 1100°C getempertem GaAs:Te. Die Dotierkonzentrationen sind angegeben, jeder Punkt entspricht einer anderen Probe. Der Zusatz 2x kennzeichnet Proben, die erst unter niedrigem, dann unter hohem As-Druck getempert wurden. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

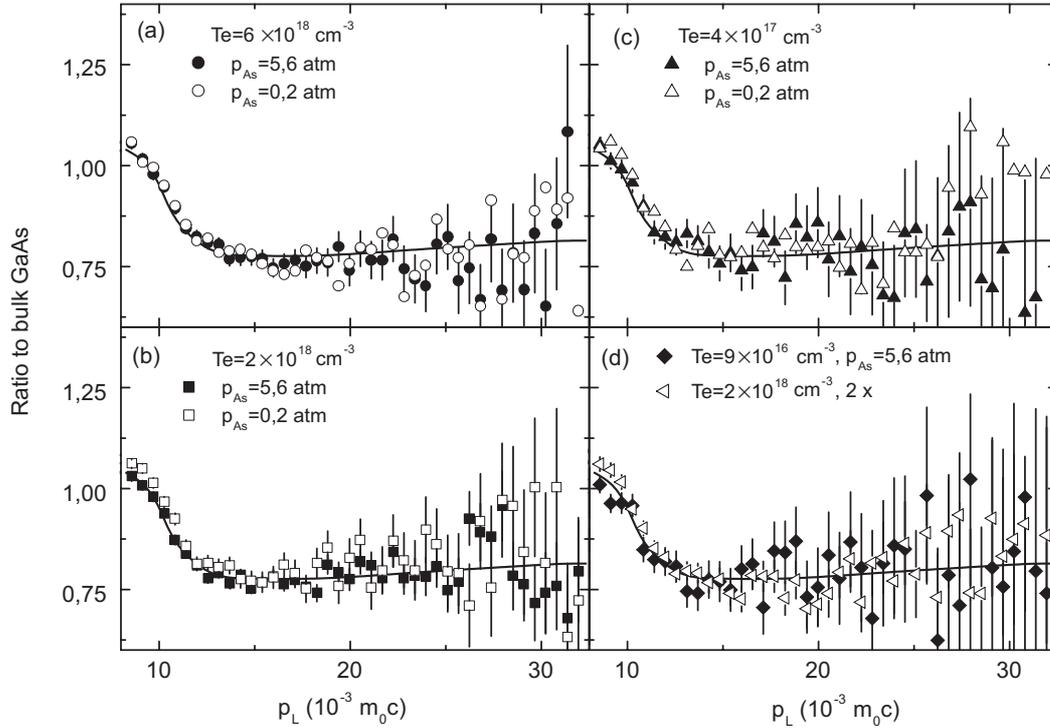


Abbildung 5.11: Normierte Impulsverteilung aus der Annihilation mit Rumpfelektronen für Leerstellen in bei 1100°C getempertem GaAs:Te. Die Spektren sind auf vollständigen Einfang skaliert, Te-Konzentrationen und As-Drücke sind in der Abbildung angegeben. Der Zusatz 2x in Panel (d) kennzeichnet eine Probe, die erst unter niedrigem (0,2 atm) und dann unter hohem As-Druck (5,6 atm) getempert wurde. Die durchgezogene Linie ist jeweils die geglättete Impulsverteilung des $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexes aus Kap. 4.3. Die Fehler entsprechen statistischen Unsicherheiten und werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für je eine Probe angegeben. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

mit denen von $V_{Ga}-Te_{As}$ (schattierter Kreis in Abb. 5.10). Deshalb sollten die Leerstellen in getempertem GaAs:Te ebenfalls $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexe sein. Um diese Identifizierung zu bestätigen, wird in Abb. 5.11 die Impulsverteilung für einige getemperte GaAs:Te-Proben gezeigt. Zum Vergleich ist die Impulsverteilung des $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexes aus Kap. 4.3 mit eingezeichnet (durchgezogene Linien). Im Rahmen der statistischen Fehler stimmt die Impulsverteilung in allen getemperten Proben mit der von $V_{Ga}-Te_{As}$ überein. Das heißt, auch die Leerstellen in getemperten GaAs:Te sind keine isolierten Ga-Leerstellen, sondern $V_{Ga}-Te_{As}$ Komplexe.

5.5.2 Trappingkoeffizient von $V_{Ga}-Te_{As}$

Grundlage für die Bestimmung von Defektkonzentrationen aus PAS-Messungen ist die genaue Kenntnis des Trappingkoeffizienten. In allen untersuchten Te-dotierten Proben wurden $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexe gefunden. Diese akzeptorartigen Defekte kompensieren freie Ladungsträger. Unter der Annahme, daß $V_{Ga}-Te_{As}$ der dominierende Akzeptor ist, kann der Trappingkoeffizient aus dem Kompensationsgrad bestimmt werden [KR94, KR95]. Diese Annahme ist insbesondere für die höher dotierten Proben in guter Genauigkeit erfüllt ($c_{Te} \geq 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), wie die Diskussion im

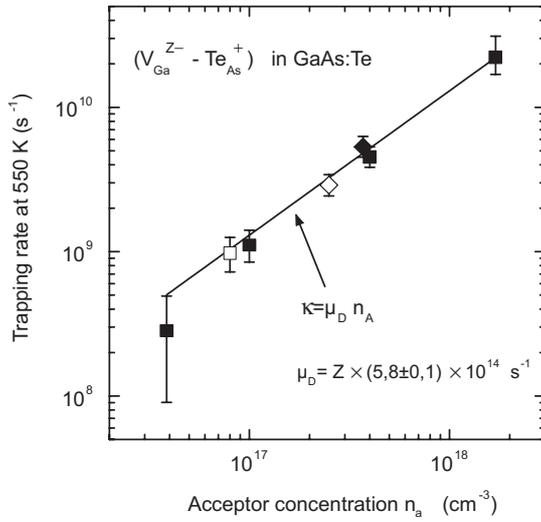


Abbildung 5.12: Einfangrate in $V_{Ga}-Te_{As}$ Komplexe in GaAs:Te bei 550 K als Funktion der Dichte kompensierender Akzeptoren $n_a = c_{Te} - n_e$. Die Linie ist eine Anpassung zur Bestimmung des Trappingkoeffizienten (siehe Text). ■... $p_{As}=5,6$ atm, $T_a=1100^\circ C$, 24 h, die ansteigende Akzeptorkonzentration in diesen Proben korreliert mit den untersuchten Te-Dotierungen. In den anderen Proben war $c_{Te}=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Temperbedingungen waren: □... $p_{As}=0,1$ atm, $T_a=1100^\circ C$, 24 h ; ◆... $p_{As}=5,6$ atm, $T_a=1000^\circ C$, 94 h; ◇... $p_{As}=0,1$ atm, $T_a=1000^\circ C$, 94 h. Die Fehler der Einfangrate folgen aus den statistischen Fehlern der mittleren Positronenlebensdauer.

folgenden Abschnitt zeigen wird. Dann ist

$$c_{Te} - n_e = z c_{V_{Ga}-Te_{As}} \quad \text{mit} \quad \kappa_d = \mu_d c_{V_{Ga}-Te_{As}} \quad (5.5.1)$$

Darin sind c_{Te} , n_e und $c_{V_{Ga}-Te_{As}}$ die Konzentrationen von Tellur, freien Ladungsträgern bzw. $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexen. κ_D ist die im Positronenexperiment bestimmte Einfangrate und μ_D der gesuchte Trappingkoeffizient, während z die Ladung der isolierten Ga-Leerstelle ist. Damit wird angenommen, daß die Gesamtladung des Komplexes die Summe der Ladungen der einzelnen Defekte ist, d.h. V_{Ga}^{z-} und Te_{As}^+ ergeben einen $(z-1)$ -fach negativ geladenen $V_{Ga}-Te_{As}$ Komplex. In Abb. 5.12 wird die Einfangrate in $V_{Ga}-Te_{As}$ bei 550 K als Funktion der Dichte kompensierender Akzeptoren $n_a = c_{Te} - n_e$ für verschiedene getemperte GaAs:Te-Proben gezeigt. Die Einfangrate muß bei hohen Temperaturen bestimmt werden, wo der Einfluß anderer Defekte als Leerstellen auf den Positroneneinfang vernachlässigt werden kann. Die Tellur-Konzentration ist aus SIMS-Messungen bekannt (siehe Tabelle 4.2), die Ladungsträgerdichte wurde mit Hall-Effekt-Messungen bestimmt. Die Einfangrate korreliert mit n_a , d.h. die $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexe sind wirklich die dominierenden Akzeptoren. Die Anpassung der Daten in Abb. 5.12 mit Gl. 5.5.1 ergibt einen Trappingkoeffizienten $\mu_d = z \times (5,8 \pm 0,1) \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Der Fehler des Trappingkoeffizienten folgt nur aus den in Abb. 5.12 gezeigten statistischen Fehlern, berücksichtigt aber nicht die Unsicherheiten bei der Bestimmung von c_{Te} und n_e . Messungen an einer Serie Proben mit einer Tellur-Konzentration von nominell $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ergaben eine Reproduzierbarkeit von etwa 10% für c_{Te} aus SIMS. Die Fehler der Hall-Effekt-Messungen zur Bestimmung von n_e sind dagegen nicht exakt bekannt. Modellrechnungen mit verschiedenen n_a ergaben Unsicherheiten für μ_D von ca. 15%, d.h. $\mu_d = z \times (5,8 \pm 1,0) \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

In [KR95, KR97] wurde für $V_{Ga}-Te_{As}$ ein Trappingkoeffizient von $(1,1 \pm 0,2) \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ bei 300 K bestimmt. Dabei wurde $z=2$ angenommen. Daraus folgt gemäß $\mu(T) = \mu(300 \text{ K})(T/300 \text{ K})^{-1/2}$ ein Wert von $(8,1 \pm 1,6) \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ bei 550 K. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem hier für $z=2$ bestimmten Wert $((1,16 \pm 0,2) \times 10^{15} \text{ s}^{-1})$. Die im weiteren angegebenen Konzentrationen von $V_{Ga}-Te_{As}$ werden, wenn nicht anders vermerkt, mit dem Trappingkoeffizienten $\mu_d = 1,74 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ für $z=3$ berechnet.

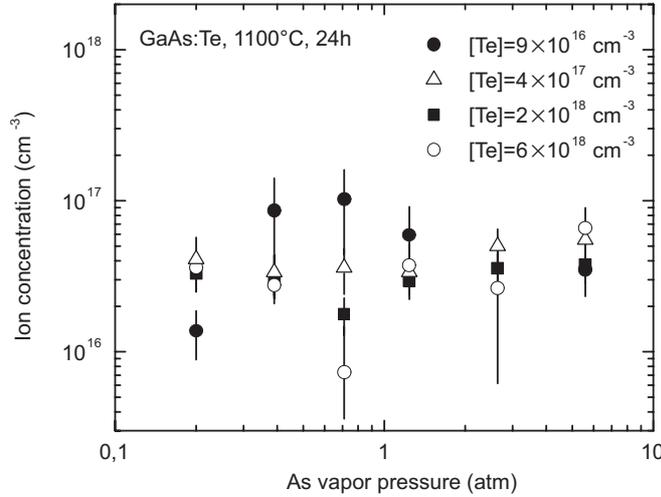


Abbildung 5.13: Dichte von akzeptorartigen Defekten ohne offenes Volumen (negative Ionen) als Funktion des As-Drucks während Temperung von GaAs:Te

5.5.3 Akzeptorartige Defekte ohne offenes Volumen

Zusätzlich zu Leerstellen existieren in den GaAs:Te-Proben akzeptorartige Defekte ohne offenes Volumen (negative Ionen). Diese flachen Positronenfallen verursachen das Absinken von τ_{av} mit sinkender Temperatur (Abb. 5.9). Solche Defekte können mit PAS-Messungen nicht direkt identifiziert werden. Deshalb kann nicht festgestellt werden, ob es sich um native Defekte oder um Verunreinigungen handelt. Im Gegensatz zu Si wird Te nicht amphoter eingebaut, kann also nicht selbst als Akzeptor wirken. Theoretische Rechnungen sagen aber die Bildung von $\text{Ga}_{\text{As}}^{2-}$ Antistrukturdefekten in Ga-reichem GaAs voraus (siehe Kap. 2.2).

Sollte es sich bei den negativen Ionen um native Defekte handeln, würde man ein Ansteigen ihrer Konzentration mit der Dotierung auf Grund des Fermi-Level-Effektes erwarten. Sind es zudem intrinsische Defekte wie $\text{Ga}_{\text{As}}^{2-}$, sollte die Dichte vom As-Druck abhängen. Deshalb wurde die Dichte c_i negativer Ionen entsprechend Abschnitt 4.2.2 aus der Positronenlebensdauer bei niedrigen Temperaturen ($T \leq 50$ K) für die getemperten Proben bestimmt. Zur Berechnung wurde der Trappingkoeffizient $\mu_i = 5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ [Saa95] benutzt, der für Si_{As}^- -Akzeptoren korrekte Dichten ergeben hatte (Abschnitt 4.2). Die Ergebnisse werden in Abb. 5.13 gezeigt. Die Dichte der negativen Ionen zeigt keine Korrelation mit dem As-Druck. Zudem wird in allen Proben eine ähnliche Konzentration beobachtet ($c_i \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), die nicht von der Dotierung abhängt. Es muß geschlossen werden, das es sich bei den negativen Ionen nicht um native Defekte handelt. Es handelt sich deshalb eher um Verunreinigungen (z.B. C_{As}^- oder $\text{Cu}_{\text{Ga}}^{2-}$), die höchstwahrscheinlich während der Temperung in den GaAs-Kristall diffundiert sind.

Nach den Rechnungen von Landmann et al. [Lan97] sollten As-Zwischengitteratome in einer Hantelkonfiguration eine geringe Bildungsenergie in n-dotiertem, As-reichem GaAs haben (siehe Abb. 2.3). Sie sollten in n-dotiertem GaAs negativ geladen und deshalb mit PAS nachweisbar sein. Die obigen Ergebnisse implizieren, daß in As-reichem, n-dotiertem GaAs keine signifikanten Konzentrationen von As-Zwischengitteratomen existieren. Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen neuerer Diffusionsuntersuchungen, wonach die Gleichgewichtskonzentration von As-Zwischengitteratomen bei Temperaturen von 1100°C ca. $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ beträgt [Sch99, Lei99], also eine Größenordnung kleiner ist als die mit PAS bestimmten Dichten negativer Ionen (Abb. 5.13). Andererseits wird auch bei niedrigen As-Drücken kein Anstieg der Dichte negativer Ionen gefunden, d.h. es existieren mit großer Wahrscheinlichkeit auch keine $\text{Ga}_{\text{As}}^{2-}$ Antistrukturdefekte. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind demnach Ga-Leerstellen für die untersuchten Dampfdrücke

die dominierenden Defekte. Die geringen Dichten anderer akzeptorartiger Defekte rechtfertigen die im vorigen Abschnitt erfolgte Bestimmung des Trappingkoeffizienten unter Annahme elektrischer Kompensation durch $V_{Ga}-Te_{As}$.

5.6 Abhängigkeit der Leerstellendichte von der Dotierung

Das Vorkommen von akzeptorartigen Ga-Leerstellen in n-GaAs ist auf Grund der vorausgesagten geringen Bildungsenergie (Abb. 2.3) und des Fermi-Level-Effektes (Abschnitt 2.2.2) zu erwarten. Die Untersuchung variabler Dotierkonzentrationen bietet die Möglichkeit, derartige Abhängigkeiten genauer zu verstehen. In Abb. 5.14 wird die Leerstellenkonzentration als Funktion des As-Drucks nach Temperung bei 1100°C für die untersuchten Dotierkonzentrationen gezeigt. Die Leerstellenkonzentration steigt mit der Te-Dotierung um zwei Größenordnungen. Bei der geringsten Te-Konzentration ($c_{Te} = 9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ist die Leerstellendichte nahe dem unteren Sensitivitätslimit der Positronenlebensdauerspektroskopie, während bei der höchsten Dotierkonzentration schon das obere Sensitivitätslimit erreicht wird. Die statistischen Fehler für die Leerstellendichte werden dann größer, weil die Leerstellendichte nichtlinear vom gemessenen τ_{av} abhängt (Gl. 3.1.15). Der statistische Fehler für τ_{av} hat dagegen stets eine ähnliche Größe und ist unabhängig von der Defektdichte.

Die Leerstellenkonzentration steigt für alle Dotierkonzentrationen mit dem As-Druck. Eine Anpassung mit $c_v = K \times p_{As}^{1/4}$ ergibt eine gute Übereinstimmung mit den Daten (Linien in Abb. 5.14). In einer Probenserie wurde zunächst eine niedrige Leerstellendichte durch Temperung unter einem niedrigem As-Druck von 0,2 atm eingestellt. Temperung derselben Proben unter höherem As-Druck resultiert in derselben Abhängigkeit proportional zu $p_{As}^{1/4}$ (offene Quadrate in Abb. 5.14). Damit wird nochmals bestätigt, daß mit der Temperung ein Gleichgewichtszustand eingestellt wird. Wie es für den Einbau von Ga-Leerstellen zu erwarten ist, wird also für alle Dotierungen dieselbe Abhängigkeit der Leerstellendichte proportional zu $p_{As}^{1/4}$ gefunden. In Abb. 5.15 wird die Konzentration von $V_{Ga}-Te_{As}$ Komplexen als Funktion der Te-Konzentration in Arsen-reichem GaAs:Te gezeigt. Arsen-reiche Bedingungen bedeuten entsprechend Abschnitt 5.4 Temperung

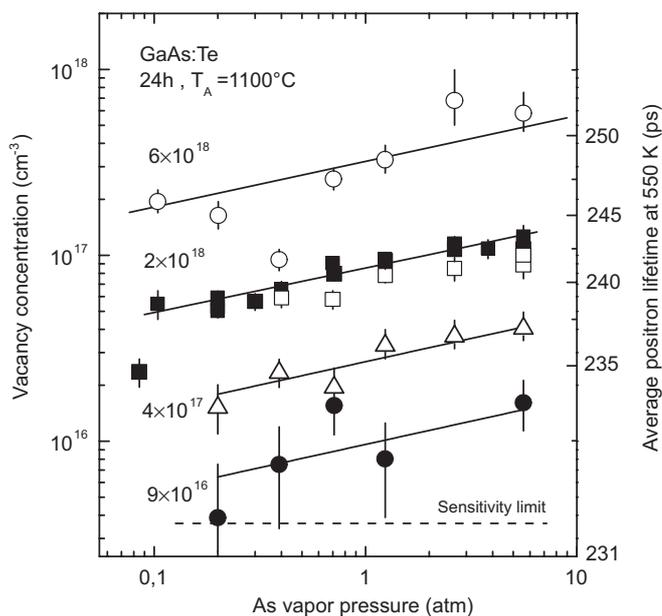


Abbildung 5.14: Leerstellendichte als Funktion des As-Dampfdrucks in GaAs:Te nach Temperung für 24h bei 1100°C. Die Zahlen in der Abbildung sind die Te-Konzentrationen in Te/cm^3 . Die offenen Symbole (\square) für für eine Te-Konzentration von $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ stammen von Proben, die zuerst bei $p_{As} = 0,2 \text{ atm}$ getempert wurden und dann beim angegebenen As-Druck. Die Linien sind Anpassungen an $c_v = K \times p_{As}^{1/4}$. Die Fehler folgen aus den statistischen Unsicherheiten der mittleren Positronenlebensdauer.

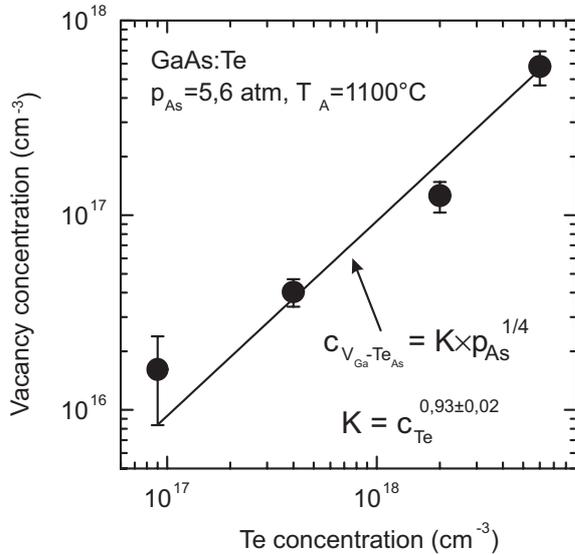


Abbildung 5.15: Leerstellendichte in As-reichem GaAs:Te nach Temperung bei 1100°C als Funktion der Te-Konzentration.

unter einem As-Druck von 5,6 atm. Eine Anpassung mit $c_{V_{Ga}-Te_{As}} = K(c_{Te}) \times p_{As}^{1/4}$ ergibt $K = c_{Te}^{0,93 \pm 0,02}$. Die Dichte von $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexen steigt demnach näherungsweise linear mit der Dotierung an. Nur die Daten für die niedrigste Te-Dotierung weichen von diesem Verhalten nach oben ab. Die lineare Abhängigkeit stimmt mit den theoretischen Voraussagen von Hurle überein [Hur79a, Hur99]. Mit der somit bestimmten Gleichgewichtskonstante K kann im untersuchten Dotierbereich die Konzentration von Leerstellen nach Temperung universell beschrieben werden*.

5.7 Abhängigkeit der Leerstellendichte von der Temperatur

Eine wesentliche Konsequenz der Rechnungen von Tan et al. [Tan93] ist die „negative“ Temperaturabhängigkeit der Dichte akzeptorartiger Leerstellen in n-dotiertem GaAs. Das heißt, im Gegensatz zum sonst üblichen Anstieg der Leerstellendichte mit ansteigender Temperatur fällt die Dichte negativ geladener Ga-Leerstellen auf Grund des Fermi-Level-Effekts. Dazu wurden Temperungen an GaAs:Te ($c_{Te} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) bei verschiedenen Temperaturen (700-1000°C) durchgeführt. In diesen Experimenten wurde zunächst für 24 h eine Temperung bei 1100°C bei $p_{As} = 2,5$ bzw. 5,6 atm durchgeführt, um einen gemeinsamen Ausgangszustand einzustellen. Danach wurde die Temperatur der Proben unter Beibehaltung des As-Drucks sehr langsam erniedrigt (25 K/h). Die Proben wurden weitere 24 h auf der gewünschten Endtemperatur belassen und dann abgeschreckt. Durch das langsame Abkühlen und die lange Verweilzeit bei niedrigen Temperaturen soll versucht werden, möglichst die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen einzustellen.

In Abb. 5.16 werden exemplarisch PAS-Messungen für zwei Temperaturen (700°C und 1100°C) gezeigt. In beiden Proben werden $V_{Ga}-Te_{As}$ Komplexe nachgewiesen ($\tau_d \sim 255 \text{ ps}$ bei 300 K). Die mittlere Positronenlebensdauer ist jedoch nach Temperung bei 700°C deutlich höher als bei 1100°C, d.h. die Leerstellendichte ist tatsächlich bei geringerer Temperatur größer. In Abb. 5.17 wird die Leerstellendichte als Funktion der Temperatur bei Temperung für alle in dieser Serie untersuchten Proben gezeigt. Für beide untersuchten As-Drücke wird dieselbe Leerstellenkonzentration

*Unter der Annahme einer zweifach negativ geladenen Ga-Leerstelle wäre die Leerstellendichte auf Grund des geringeren Trappingkoeffizienten um einen Faktor 3/2 größer (siehe Abschnitt 5.5.2). Dann wäre $K_v = c_{Te}^{0,95 \pm 0,02}$. Das entspricht ebenfalls einer linearen Abhängigkeit der Leerstellendichte von der Te-Konzentration.

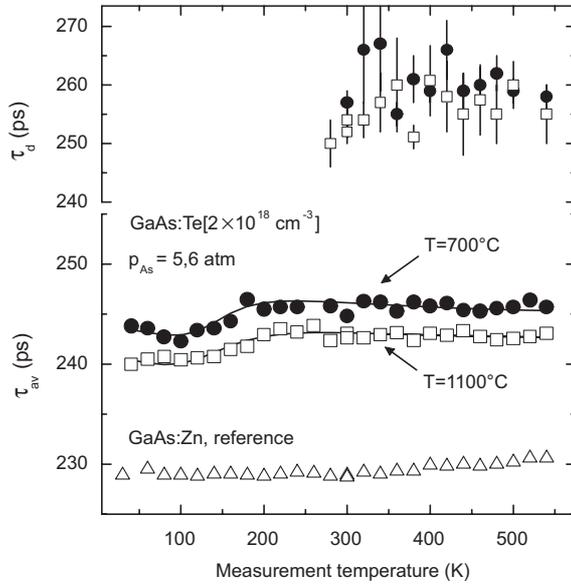


Abbildung 5.16: Mittlere (τ_{av} , unten) und defektspezifische (τ_d , oben) Positronenlebensdauer als Funktion der Meßtemperatur in GaAs:Te [$c_{Te}=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$] nach Temperung bei 700°C bzw. 1100°C und $p_{As}=5,6 \text{ atm}$ im Vergleich zu einer GaAs:Zn Referenz.

tration innerhalb der Fehler gefunden, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. 5.4. Die Leerstellendichte in Abb. 5.17 steigt mit sinkender Temperatur an, wie schon aus den Ergebnissen in Abb. 5.16 geschlußfolgert wurde. Der Effekt ist gering (Anstieg der Leerstellendichte um einen Faktor 1,5), kann aber im Rahmen des statistischen Fehlers der PAS-Messung nachgewiesen werden (vgl. Abb. 5.16). Der Anstieg der Leerstellendichte mit sinkender Temperatur („negative“ Temperaturabhängigkeit) ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Fermi-Level-Effekt Modells von Tan et al. [Tan93]. Die vorliegenden Ergebnisse sind der erste direkte experimentelle Nachweis dieses Effektes.

Bei Temperexperimenten (etwa in Metallen) ist es normalerweise nicht möglich, die Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen bei hohen Temperaturen durch Abschrecken einzufrieren. In solchen Materialien ist die Gleichgewichtskonzentration entsprechend Gl. 2.1.2 bei Raumtemperatur wesentlich geringer als bei hohen Temperaturen, d.h. die Leerstellenübersättigung wird sich verringern. Deshalb war es nicht klar, inwieweit die bei ca. 200°C bestimmten Leerstellen-

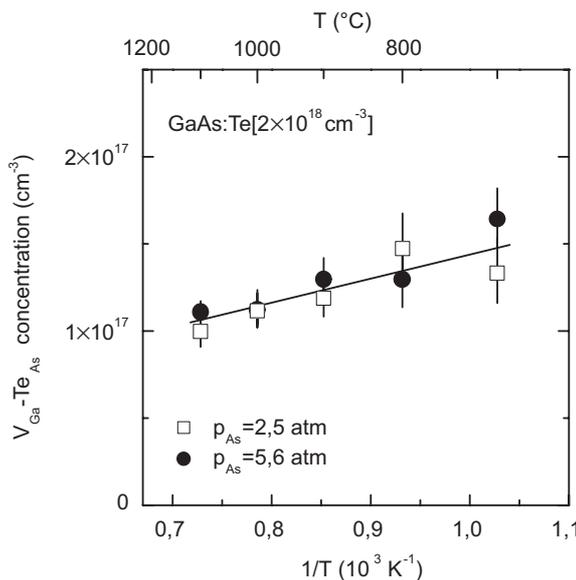


Abbildung 5.17: Leerstellendichte in GaAs:Te ($c_{Te}=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) als Funktion der inversen Temperatur bei thermischer Behandlung unter $p_{As}=2,5$ bzw. $5,6 \text{ atm}$. Die Fehler folgen aus den statistischen Unsicherheiten der mittleren Positronenlebensdauer. Die Linie dient nur der Veranschaulichung des Sachverhalts.

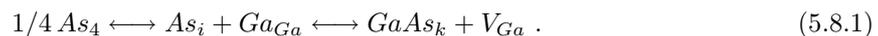
konzentrationen in GaAs:Te der Gleichgewichtskonzentrationen bei hohen Temperaturen (1100°C) entsprachen. Träten beim Abschrecken Verluste auf, wären die gemessenen Leerstellenkonzentration geringer. Es wird aber eine „negative“ Temperaturabhängigkeit der Leerstellendichte beobachtet. Das zeigt, daß im GaAs-Kristall nach Abschrecken eine Leerstellenuntersättigung herrscht. Die nach Abschrecken gemessenen Leerstellenkonzentrationen müssen deshalb mindestens genauso groß sein wie die Gleichgewichtsdichte bei hohen Temperaturen, da es keine Triebkraft zur Beseitigung von Leerstellen gibt. Deshalb sind die Leerstellenkonzentrationen für niedrige Temperaturen ($T < 900^\circ\text{C}$) wahrscheinlich etwas geringer, als es der Gleichgewichtsdichte für diese Temperatur entspricht. Um eine zu lange Verweilzeit bei hohen Temperaturen und damit die Eindiffusion von Verunreinigungen zu vermeiden, wurden die Proben bei der jeweiligen Endtemperatur nur 24 h getempert. Das ist möglicherweise zu kurz, um den Gleichgewichtswert der Leerstellenkonzentration einzustellen. Es wurden allerdings auch sehr lange Temperungen bei 1000°C durchgeführt (bis zu 90 h) [Geb97d]. Die dann gemessene Leerstellendichte entsprach den Ergebnissen in Abb. 5.17.

5.8 Wechselwirkung mit der Dampfphase - Leerstellendiffusion

Die vorigen Abschnitte zeigten, daß bei Temperung die Leerstellenkonzentrationen im Kristallvolumen vom As-Druck beeinflusst werden. Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert dann Stofftransport, d.h. Diffusion von Punktdefekten, von der Oberfläche ins Kristallinnere (bzw. vom Kristallinneren zur Oberfläche). In den vorliegenden Experimenten wurde der Gleichgewichtszustand bei 1100°C nach ca. 2h erreicht. Die diffundierenden Punktdefekte müssen dann in der verfügbaren Zeit einen Diffusionsweg L von ca. 275 μm zurücklegen, entsprechend der halben Dicke der Proben. Mit $L = 2\sqrt{D_v t}$ [Tan91] kann dann ein Diffusionskoeffizient D von $\sim 2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei 1100°C abgeschätzt werden.

Eine naheliegende Erklärung ist die Diffusion von Ga-Leerstellen. Die Diffusion von Ga-Leerstellen bzw. die Ga-Selbstdiffusion in GaAs wurden vielfältig untersucht [Tan91, Gös97, Coh97]. Die obige Abschätzung sollte deshalb in Übereinstimmung mit etablierten Ergebnissen sein. Es ist zu beachten, daß Diffusionskonstanten üblicherweise als effektive Werte angegeben werden. Für V_{Ga} ist $D_v^{eff} = D_v c_v^{eq} / c_0$ wobei D_v die Diffusionskonstante der Ga-Leerstellen ist, c_v^{eq} ihre Gleichgewichtsdichte und $c_0 = 2,2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ die Zahl der verfügbaren Gitterplätze. Für die Ausbreitung der Leerstellenüber- bzw. untersättigung im vorliegenden Experiment ist nur die Diffusionskonstante D_v relevant [Tan91, Sch99]. D_v wurde zu $D_v \geq 52 \exp(-2,6 eV/k_B T) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ abgeschätzt (Gl. 99 in [Tan91]). Bei 1100°C ist also $D_v > 1,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Das stimmt mit der obigen Abschätzung gut überein. Die Änderung der Leerstellendichte im Inneren der Proben kann demnach durch die Diffusion von Ga-Leerstellen erklärt werden.

Es sind auch kompliziertere Wechselwirkungsmechanismen vorstellbar, insbesondere die Diffusion von As-Zwischengitteratomen. Bei 1100°C ist D_i ca. $0,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [Sch99]. Das ist zwar etwas geringer als die obige Abschätzung, könnte aber im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten die Wechselwirkung ebenfalls erklären. Die nach Temperung beobachteten Ga-Leerstellen müßten sich dann in einem sekundären Schritt bilden. Im Kristallinneren kommt als Quelle dafür die Emission von Ga-Leerstellen durch Versetzungsklettern in Frage [Pet76]. Dabei lagern sich ein As-Zwischengitteratom und ein reguläres Ga-Atom der Matrix an eine Versetzung, diese führt einen Kletterschritt aus, und es bleibt eine Ga-Leerstelle zurück. Die Reaktionsgleichung ist



Der Index k kennzeichnet einen Kletterschritt. Dieses Modell ist mit den bisherigen Ergebnissen

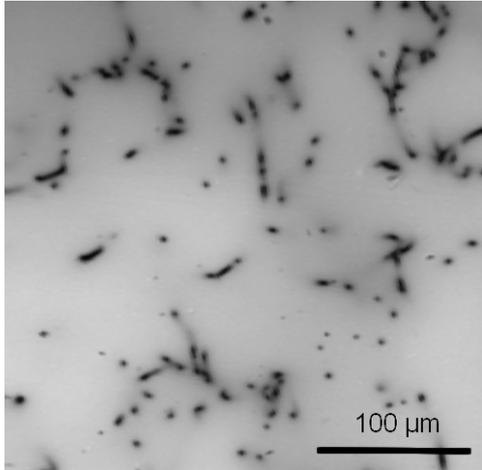


Abbildung 5.18: Kathodolumineszenz-Aufnahme von getempertem GaAs:Te ($c_{Te} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $T_a = 1100^\circ \text{C}$, $p_{As} = 0,6 \text{ atm}$). Die dunklen Punkte in der Abbildung sind Durchstoßpunkte von Versetzungen an der Oberfläche. Eine Auswertung ergibt eine Versetzungsdichte in der Größenordnung von $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Das Bild wurde mit einem BS-300 Rasterelektronenmikroskop bei 15 kV Anregungsspannung und einer Temperatur von 77 K aufgenommen ([Eng99]).

kompatibel, da es ebenfalls in einer Abhängigkeit $c_v \sim p_{As}^{1/4}$ resultiert. Es müßten dann aber Versetzungen in den nötigen Konzentrationen vorhanden sein und sich bei der Temperung bewegen.

Einige GaAs:Te Proben wurden mit Kathodolumineszenz (KL) im Rasterelektronenmikroskop untersucht, um Informationen über die Versetzungsdichten zu erhalten [Eng99]. In Abb. 5.18 wird exemplarisch eine KL-Aufnahme von getempertem GaAs:Te gezeigt ($c_{Te} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Die dunklen Punkte auf dieser Aufnahme sind Versetzungen, die bei den gewählten Meßbedingungen bis in eine Tiefe von ca. $5 \mu\text{m}$ nachgewiesen werden können. Durch Auszählen erhält man eine mittlere Versetzungsdichte von $\sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Ähnliche Versetzungsdichten wurden auch für Temperungen bei anderen As-Drücken und auch im unbehandelten Material gefunden [Eng99].

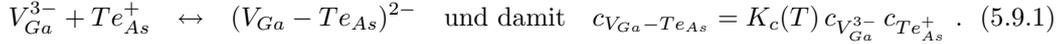
Die Zahl n von Atomen, die für einen Kletterschritt einer Versetzung der Linienlänge l benötigt werden, kann für eine Stufenversetzung auf der (110)-Ebene zu $n = 4l/(\sqrt{2}a_0)$ abgeschätzt werden. a_0 ist darin die Gitterkonstante von GaAs. Mit einer Versetzungsdichte von $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ folgen 2×10^{12} emittierte oder absorbierte Defekte je cm^3 , d.h. je $10^{12} \text{ cm}^{-3} V_{Ga}$ und As_i je Kletterschritt. Es wurden Änderungen der Leerstellenkonzentration in der Größenordnung von 10^{17} cm^{-3} beobachtet. Um diese Dichten zu erklären, müßten die Versetzungen also im Mittel 10^5 Kletterschritte ausführen, entsprechend Distanzen von $\sim 60 \mu\text{m}$. Tatsächlich bewegen sich Versetzungen bei einer solchen Temperung aber nur wenige μm [Sti90, Hof96, Lei00]. Zudem ändert sich die Versetzungsdichte durch Temperung nicht. Damit scheidet Versetzungsklettern als dominierende Ursache der Bildung von Leerstellen im Kristallvolumen aus.

5.9 Gleichgewicht $V_{Ga} \leftrightarrow V_{Ga-TeAs}$

Die zeitliche Änderung der Leerstellendichte im Kristallinneren bei Temperung kann dem vorigen Abschnitt zufolge durch Diffusion von Ga-Leerstellen erklärt werden. Nach Abkühlung wurden allerdings $V_{Ga-TeAs}$ -Komplexe nachgewiesen und keine isolierten V_{Ga} . Die Diffusion von $V_{Ga-TeAs}$ würde atomistische Bewegung auf beiden Untergittern erfordern und ist deshalb wahrscheinlich nicht schnell genug, um das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes in den beobachteten Zeiten zu erklären. Deshalb muß angenommen werden, daß der Komplex bei hohen Temperaturen dissoziiert ist und die Wechselwirkung mit der äußeren As-Atmosphäre durch Diffusion isolierter V_{Ga} erfolgt. $V_{Ga-TeAs}$ -Komplexe würden sich dann erst beim Abkühlen des Kristalls bilden.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß diese Annahme plausibel ist. Dazu wird das Gleich-

gewicht aus Bildung und Dissoziation von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ betrachtet. Das heißt



Darin ist $c_{V_{Ga}-Te_{As}}$ die Konzentration des $(V_{Ga}\text{-Te}_{As})^{2-}$ -Komplexes, $c_{Te_{As}^+}$ die Konzentration von isolierten Te_{As}^+ Donatoren und $c_{V_{Ga}^{3-}}$ die Konzentration der isolierten Ga-Leerstellen. Die Gleichgewichtskonstante $K_c(T)$ kann als

$$K_c(T) = Z_k/N \exp\left(\frac{E_{b,c}}{k_B T}\right). \quad (5.9.2)$$

geschrieben werden [Bou83]. Darin ist $N = 4,43 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ die Zahl der Gitterplätze. $Z_k=4$ ist die Zahl der möglichen Anordnungen des Komplexes. $E_{b,c}$ ist die Bindungsenergie des $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexes.

Zur Lösung von Gl. 5.9.1 wird die Beziehung $c_{Te_{As}^+} = c_{Te_{As}^{tot}} - c_{V_{Ga}-Te_{As}}$ benutzt. Darin ist $c_{Te_{As}^{tot}}$ die Gesamtkonzentration von Te. Es wird angenommen, daß alles Te elektrisch aktiv ist. Die bisherigen Ergebnisse zeigten, daß das im untersuchten Dotierbereich tatsächlich der Fall ist, da die Kompensation mit Ga-Leerstellen ohne Annahme weiterer Defekte (z.B. Te-Ausscheidungen) erklärbar ist. Es wird vereinfachend angenommen, daß sich die Gesamtkonzentration von Leerstellen als Funktion der Temperatur nicht ändert und gleich der bei niedrigen Temperaturen bestimmten Konzentration von $V_{Ga} - Te_{As}$ ist. In diesem Abschnitt soll nur geklärt werden, in welchem Konzentrationsverhältnis Komplexe und isolierte Leerstellen vorliegen. Deshalb ist die Näherung einer konstanten Leerstellenkonzentration ausreichend.

Zur Berechnung wird die Bindungsenergie $E_{b,c}$ benötigt, die allerdings nicht bekannt ist. Die für $E_{b,c}$ zu erwartende Größenordnung läßt sich aber aus der Coulomb-Energie E_{Coul} zweier Punktladungen des Abstandes r_a im homogenen Dielektrikum der Dielektrizitätszahl ϵ_r abschätzen:

$$E_{Coul} = \frac{Z_{V_{Ga}} Z_{Te_{As}} e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_a} \quad (5.9.3)$$

Die Z sind die Ladungszahlen der Defekte, e ist die Elementarladung und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Mit $Z_{V_{Ga}}=3$, $z_{Te_{As}}=1$, $r_a = \sqrt{3}/4a_0$ ($a_0=0,5625 \text{ nm}$, Gitterkonstante von GaAs) und $\epsilon_r=12,9$ folgt eine Coulombenergie von 1,37 eV (für $Z_{V_{Ga}}=2$ ist $E_{Coul}=0,91 \text{ eV}$). Diese Werte sind nur Näherungen, da die Ladungen auf atomarem Niveau nicht mehr durch Punktladungen approximiert werden können. Zudem ist die Benutzung der makroskopischen Dielektrizitätskonstante nicht korrekt. Northrup und Zhang [Nor93] fanden in einer quantenmechanischen Rechnung eine Bindungsenergie von 0,77 eV für einen $V_{Ga}^{3-}\text{-Si}_{Ga}^+$ Komplex. Das ist wahrscheinlich eine realistischere Größe, allerdings ist das ein Komplex übernächster Nachbarn. $E_{b,c}=0,77 \text{ eV}$ stellt damit eine untere Grenze für die Bindungsenergie des Komplexes $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ aus nächsten Nachbarn dar, wenn eine dreifach negativ geladene Ga-Leerstelle angenommen wird.

Mit $c_{V_{Ga}-Te_{As}}$ aus Abb. 5.15 wurde Gl. 5.9.2 für verschiedene $E_{b,c}$ gelöst. Die Ergebnisse werden in Abb. 5.19 gezeigt. Dargestellt ist dort die Differenz zwischen den Konzentrationen von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ und V_{Ga} , normiert auf die gesamte Leerstellendichte. Der Wert eins bedeutet dann, daß nur Komplexe vorliegen, bei minus eins liegen nur isolierte Ga-Leerstellen vor. Aus Abb. 5.19 ist ersichtlich, daß bei niedrigen Temperaturen ausschließlich $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexe existieren, unabhängig von der angenommenen Bindungsenergie. Das ist in Übereinstimmung mit der experimentellen Identifikation von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ bei niedrigen Temperaturen (Abschnitt 5.5).

Um die Wechselwirkung mit der Dampfphase bei Temperung zu erklären, müssen bei den untersuchten Temperaturen aber signifikante Konzentrationen beweglicher, d.h. isolierter, Ga-Leerstellen vorliegen. Das ist für nicht zu große Bindungsenergien bei 1100°C tatsächlich gut erfüllt

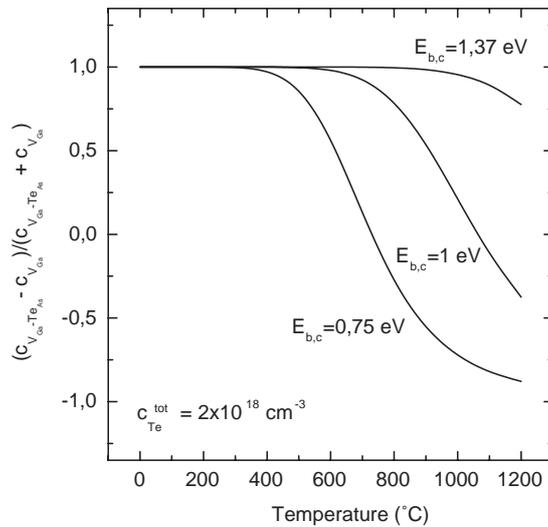


Abbildung 5.19: Gleichgewicht $V_{Ga-TeAs} \leftrightarrow V_{Ga}$ - normierte Differenz zwischen den Konzentrationen von $V_{Ga-TeAs}$ und isolierter V_{Ga} als Funktion der Temperatur für verschiedene Bindungsenergien $E_{b,c}$ des Komplexes und $c_{Te}^{tot} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

($E_{b,c} \leq 1 \text{ eV}$). Diese Bindungsenergie ist etwas geringer als die Coulombenergie bei Annahme einer dreifach negativ geladenen Leerstelle, aber in der Größenordnung der obigen Erwartungen. Bei der Bindungsenergie von $E_{b,c} = 0,75 \text{ eV}$ würde der $V_{Ga-TeAs}$ -Komplex bei hohen Temperaturen nahezu vollständig dissoziieren. Bei höheren Bindungsenergien liegen dagegen immer Komplexe und isolierte Leerstellen in vergleichbaren Konzentrationen vor.

Auf einen weiteren interessanten Aspekt sei noch hingewiesen. Das Gleichgewicht wurde auch für alle verschiedenen untersuchten Dotierkonzentrationen berechnet (Abb. 5.20). Es zeigt sich eine Abhängigkeit von der Dotierung, d.h. bei derselben Temperatur steigt die Zahl von $V_{Ga-TeAs}$ relativ zur Zahl isolierter Ga-Leerstellen mit der Te-Konzentration an. In einem Diffusionsexperiment würde man eine Erhöhung der effektiven Diffusionskonstante mit der Dotierung durch Erhöhung der Leerstellenkonzentration erwarten. Wenn angenommen wird, daß $V_{Ga-TeAs}$ relativ unbeweglich ist, wirkt die zunehmende Zahl von Komplexen der Erhöhung der Leerstellenkonzentration gerade entgegen. Das ist insbesondere bei niedrigen Temperaturen der Fall.

Es ist klar, daß bei hohen Temperaturen die isolierten Leerstellen schnell genug diffundieren können, so daß sich das Gleichgewicht auch wirklich einstellen kann. Beim schnellen Abschrecken zu Raumtemperatur ist das wahrscheinlich nicht der Fall. Dann müssen die in Übersättigung

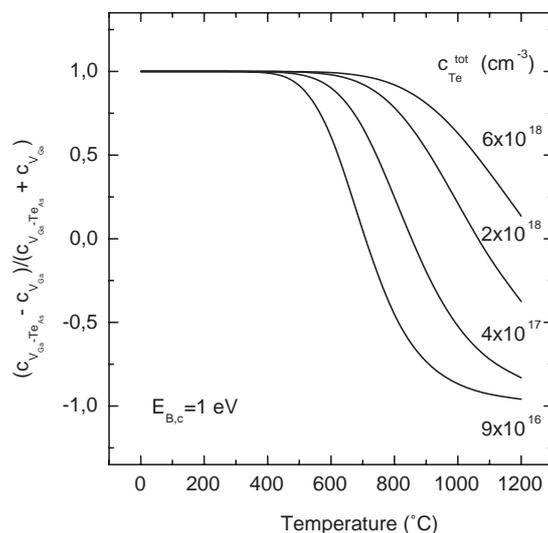


Abbildung 5.20: Gleichgewicht $V_{Ga-TeAs} \leftrightarrow V_{Ga}$ - normierte Differenz zwischen den Konzentrationen von $V_{Ga-TeAs}$ und isolierter V_{Ga} als Funktion der Temperatur für verschiedene Te-Konzentrationen und $E_{b,c} = 1 \text{ eV}$.

vorhandenen isolierten Leerstellen erst Senken (d.h. Te_{As}^+) finden. Es ist bekannt, daß in GaAs Ga-Leerstellen nach Bestrahlung schon unterhalb von Raumtemperatur ausheilen, d.h. sie sind beweglich und können dann Senken finden [Hau86, Cor92, Pol97]. Dazu muß nur ein Diffusionsweg von $(c_{\text{Te}}^{\text{tot}})^{-1/3}/2$ zurückgelegt werden, das sind ca. 10 nm für die niedrigste untersuchte Te-Dichte ($9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Zudem wird die Diffusion durch die Coulomb-Anziehung zwischen $\text{V}_{\text{Ga}}^{3-}$ und Te_{As}^+ beschleunigt. Das heißt, der Gleichgewichtszustand entsprechend Abb. 5.19 kann sich auch bei niedrigen Temperaturen einstellen. Das Vorkommen von isolierten V_{Ga} bei hohen und von $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ -Komplexen bei niedrigen Temperaturen kann demnach auf einfache Weise durch ein thermisches Gleichgewicht verstanden werden. Die Bindungsenergie $E_{b,c}$ muß dazu aber eine Größe von ca. 1 eV haben. Sie ist damit kleiner als die Coulomb-Energie (1,37 eV) für einen Komplex mit $\text{V}_{\text{Ga}}^{3-}$, aber in Übereinstimmung mit der Coulomb-Energie unter Annahme einer zweifach negativ geladenen Ga-Leerstelle (0,91 eV).

5.10 Eigenschaften von V_{Ga} - Fermi-Level-Effekt Modell

5.10.1 Formalismus

Im folgenden Abschnitt wird versucht, die beobachteten Änderungen der Leerstellendichte in Abhängigkeit von As-Druck, Dotierung und Temperatur im Rahmen des in Abschnitt 2.2.2 eingeführten Fermi-Level-Effekt Modells zu erklären. Zunächst muß der dazu nötige Formalismus noch etwas genauer dargestellt werden. Aus der Kombination der Gleichungen 2.2.4 und 2.2.5 folgt eine explizite Gleichung für die Dichte z -fach negativ geladener Ga-Leerstellen:

$$[\text{V}_{\text{Ga}}^{z-}] = \left(\frac{p_{\text{As}_4}}{B_{\text{As}_4}} \right)^{1/4} \exp \left(- \frac{g_{\text{V}_{\text{Ga}}}^f + \delta g_{\text{As}}^f + \sum E_{a,m} - z E_F}{k_B T} \right). \quad (5.10.1)$$

Die Bezeichnungen sind dieselben wie in Abschnitt 2.2.2 ($g_{\text{V}_{\text{Ga}}}^f$... freie Enthalpie der Bildung von V_{Ga}^0 , δg_{As}^f ... Enthalpiedifferenz der Bindung eines As-Atoms in GaAs und im As_4 -Molekül, E_F ... Fermi-Niveau, $E_{a,m}$... m -tes Ionisationsniveau von V_{Ga}). Die Gaskonstante B_{As_4} ist durch $B_{\text{As}_4} = 0,293 T^{5/2}$ [atm] gegeben. Für numerische Berechnungen ist es einfacher, die Konzentration der geladenen Leerstellen[†] durch die Ladungsträgerdichte auszudrücken und nicht mit Gl. 5.10.1. Für gegebenes p_{As_4} und T gilt [Tan93]

$$\frac{c_{\text{V}_{\text{Ga}}^{z-}}(n_e)}{c_{\text{V}_{\text{Ga}}^{z-}}(n_i)} = \left(\frac{n_e}{n_i} \right)^z. \quad (5.10.2)$$

n_e ist darin die aktuelle Elektronenkonzentration und n_i die Elektronenkonzentration in intrinsischem GaAs. $c_{\text{V}_{\text{Ga}}^{z-}}(n_e)$ ist darin die interessierende Konzentration für eine gegebene Ladungsträgerdichte n_e . $c_{\text{V}_{\text{Ga}}^{z-}}(n_i)$ ist die Leerstellenkonzentration im intrinsischen Fall, sie kann aus Gl. 2.2.5 berechnet werden, da das Fermi-Niveau $E_{F,i}$ in intrinsischem GaAs bekannt ist. Tan et al. [Tan93] approximierten $E_{F,i}$ mit $E_g/2$, wobei E_g die Bandlücke von GaAs ist[‡]. E_g wurde gleich 1,15 eV gesetzt, um den Effekt der Verengung der Bandlücke bei hohen Temperaturen zu approximieren.

[†]Im weiteren Verlauf werden nicht mehr die atomaren Konzentrationen (z.B. $[\text{V}_{\text{Ga}}]$) angegeben, sondern die absoluten Dichten in cm^{-3} (z.B. $c_{\text{V}_{\text{Ga}}}$). Gl. 5.10.1 ist dazu mit der atomaren Dichte von GaAs zu multiplizieren ($N_a = 4,43 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$).

[‡]In GaAs liegt $E_{F,i}$ in Wirklichkeit etwas oberhalb der Bandmitte, da die Zustandsdichte im Leitungsband kleiner ist als die im Valenzband (siehe z.B. [Sch91]).

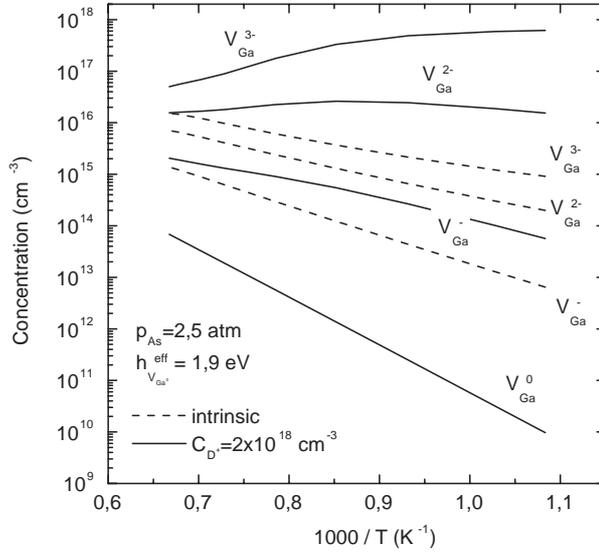


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von Ga-Leerstellen in allen Ladungszuständen in intrinsischem und n-dotiertem GaAs. Für die Berechnungen wurden die Ionisationsniveaus von V_{Ga} aus [Bar85] verwendet, die weiteren Parameter der Rechnung sind in der Abbildung angegeben.

Zur numerischen Lösung von Gl. 5.10.2 wird die Elektronendichte n_e durch die Neutralitätsbedingung ausgedrückt, es wird angenommen, daß V_{Ga} der einzige Akzeptor ist:

$$n_e = c_D - c_{V_{Ga}^-}(n_e) - 2c_{V_{Ga}^{2-}}(n_e) - 3c_{V_{Ga}^{3-}}(n_e) + n_p. \quad (5.10.3)$$

c_D ist darin die Dichte beliebiger flacher Donatoren, von denen angenommen wird, daß sie vollständig ionisiert sind. Die Dichte von Löchern n_p ist durch die fundamentale Beziehung $n_e n_p = n_i^2$ gegeben. Die Konzentrationen der einzelnen geladenen V_{Ga} -Spezies folgen aus Gl. 5.10.2, so daß Gl. 5.10.3 nur noch von den $c_{V_{Ga}^{z-}}(n_i)$ abhängt. Zur Berechnung werden die Ionisationsniveaus E_{am} der Ga-Leerstelle benötigt. In [Tan93] wurden dazu die Werte aus der theoretischen Arbeit von Baraff und Schlüter [Bar85] benutzt (siehe Abb. 2.4). Es wurde angenommen, daß die Ionisationsniveaus mit der Temperatur wie die Bandlücke variieren, d.h. ($E_a(T) = E_g(T) E_a(0)/E_g(0)$). Da die Entropiebeiträge zu $g_{V_{Ga}^0}^f$ und δg_{As}^f nicht bekannt sind, wurden die freien Enthalpien g^f durch die Enthalpien h angenähert. Dann ist $h_{V_{Ga}^0} = 2,31$ eV [VV75] und $\delta h_{As} = -0,69$ eV [Tan93]. Die Summe ist die effektive Bildungsenthalpie von V_{Ga}^0 : $h_{V_{Ga}^0}^{eff} = h_{V_{Ga}^0} + \delta h_{As} = 1,9$ eV. Bracht et al. [Bra99b] bestimmten $h_{V_{Ga}^0}^{eff}$ zu $(1,9 \pm 0,2)$ eV aus der Differenz der Aktivierungsenthalpie der Selbstdiffusion $(3,71 \pm 0,07)$ eV [Bra99a] und der Wanderungsenthalpie der Ga-Leerstelle $(1,8 \pm 0,2)$ eV [Lah96], in Übereinstimmung mit dem Wert nach Tan et al. [Tan93]. Für gegebene Donatorkonzentration, Temperatur und As-Druck kann dann n_e numerisch berechnet werden, daraus folgt mit Gl. 5.10.2 die Dichte der Ga-Leerstellen. Mit den obigen Näherungen wurden in [Tan93, Tan94] die bereits in Abb. 2.5 gezeigten Leerstellendichten berechnet.

Für die eigenen Rechnungen werden im folgenden einige der Näherungen durch exaktere Werte ersetzt. Zum einen wird die Variation der Bandlücke E_g mit der Temperatur berücksichtigt. Das ist durch die empirische Gleichung

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad \text{mit } E_g(0) = 1,52 \text{ eV}, \alpha = 5,41 \times 10^{-4} \text{ eV/K}, \text{ und } \beta = 204 \text{ K} \quad (5.10.4)$$

gegeben [Var67, Bro96]. Zum anderen wird das korrekte Fermi-Niveau im intrinsischen Fall, $E_{F,i}$, benutzt. $E_{F,i}$ wird aus [Bla92] entnommen (ebenso wie n_i). Die Ergebnisse einer solchen Rechnung für $p_{As} = 2,5$ atm werden in Abb. 5.21 für intrinsisches GaAs und für GaAs mit einer Donatorkonzentration von $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gezeigt. In allen Fällen dominiert V_{Ga}^{3-} , vor allem in n-dotiertem

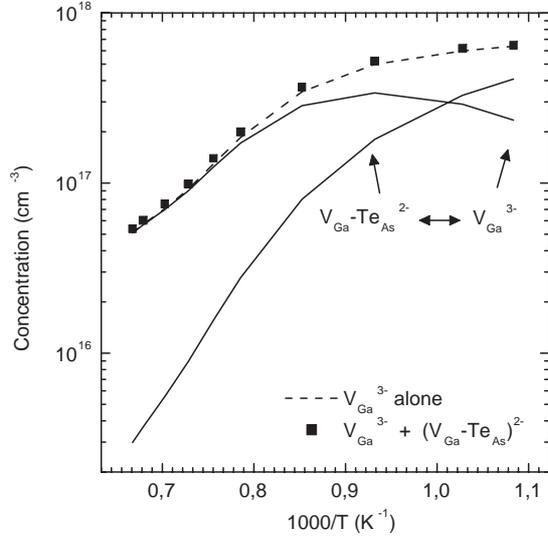


Abbildung 5.22: Gleichgewichtsdichte von V_{Ga} und $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexen aus Rechnungen mit dem Fermi-Level-Effekt Modell. Für die durchgezogenen Linien wurde das Gleichgewicht $(V_{Ga}\text{-Te}_{As})^{2-} \leftrightarrow V_{Ga}^{3-} + \text{Te}_{As}^+$ berücksichtigt. Die Summe der Konzentrationen von $(V_{Ga}\text{-Te}_{As})^{2-}$ und V_{Ga}^{3-} aus dieser Rechnung (Quadrate) entspricht der Konzentration von isolierten Ga-Leerstellen (unterbrochene Linie) aus einer Rechnung nur für isolierte Leerstellen. Die Parameter waren: $c_{\text{Te}_{As}^{\text{tot}}} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $h_{V_{Ga}^0}^{\text{eff}} = 1,9 \text{ eV}$ und $p_{As} = 2,5 \text{ atm}$. Die Bindungsenergie von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ wurde mit $0,75 \text{ eV}$ angenommen, die Ionisationsniveaus für V_{Ga}^{3-} wurden aus [Bar85] entnommen.

Material. Die Ergebnisse unterscheiden sich trotz der veränderten Parameter nicht wesentlich von denen aus [Tan93], insbesondere ist im n-dotierten Material die negative Temperaturabhängigkeit von $c_{V_{Ga}^{3-}}$ deutlich erkennbar.

5.10.2 Fermi-Level-Effekt Modell mit Bildung von V_{Ga} -Donator-Komplexen

In dem vorgestellten Fermi-Level-Effekt Modell wird die Konzentration isolierter Ga-Leerstellen berechnet. Nach Temperung wurden jedoch $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexe gefunden, so daß zunächst nicht klar ist, inwieweit das Modell überhaupt zur Beschreibung der erhaltenen Daten geeignet ist. Die Bildung von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexen kann jedoch im Modell berücksichtigt werden. Dazu wird das in Abschnitt 5.9 diskutierte Gleichgewicht zwischen V_{Ga} und $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ benutzt. Aus der Kombination der Massenwirkungsgesetze Gl. 2.2.3 und 5.9.1 ergibt sich

$$c_{V_{Ga}\text{-Te}_{As}} = K_c(T) c_{\text{Te}_{As}^+} K_{V_{Ga}}(T) p_{As}^{1/4}. \quad (5.10.5)$$

Die Gleichgewichtskonstante $K_c(T)$ für das Gleichgewicht zwischen V_{Ga} und $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ folgt aus Gl. 5.9.2. Die Gleichgewichtskonstante $K_{V_{Ga}}(T)$ für den Einbau der isolierten Ga-Leerstelle folgt aus dem Fermi-Level-Effekt Modell, d.h. aus Gl. 5.10.1. Es wird nur das Gleichgewicht für eine dreifach negativ geladene Leerstelle betrachtet, da die Konzentration von V_{Ga}^{2-} und V_{Ga}^- bei Annahme einer dreifach geladenen Leerstelle wesentlich unterhalb der Dichte von V_{Ga}^{3-} liegen (Abb. 5.21). Die Konzentration isolierter Te-Donatoren, die zur Komplexbildung zur Verfügung stehen, ist dann $c_{\text{Te}_{As}^+} = c_{\text{Te}_{As}^{\text{tot}}} - c_{V_{Ga}\text{-Te}_{As}}$, wobei $c_{\text{Te}_{As}^{\text{tot}}}$ die Gesamtkonzentration von Te ist. Die numerische Lösung erfolgt wiederum mit der Neutralitätsbedingung (Gl. 5.10.3), in der zusätzlich die Kompensation durch $(V_{Ga}\text{-Te}_{As})^{2-}$ berücksichtigt wird.

In Abb. 5.22 werden Rechnungen für isolierte Ga-Leerstellen und bei Berücksichtigung der Bildung von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexen miteinander verglichen. Für die isolierten Leerstellen ergibt sich das aus [Tan93, Tan94] bekannte Bild der negativen Temperaturabhängigkeit von $c_{V_{Ga}^{3-}}$. Wird dagegen die Bildung von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexen berücksichtigt, sinkt die Konzentration der isolierten Ga-Leerstellen mit der Temperatur und die Dichte von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ erhöht sich. Das entspricht den Ergebnissen aus Abschnitt 5.9. Die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen von $(V_{Ga}\text{-Te}_{As})^{2-}$ -Komplexen und V_{Ga}^{3-} (Quadrate in Abb. 5.22) entspricht aber der Konzentration isolierter V_{Ga}^{3-} für den Fall, daß die Bildung von Komplexen vernachlässigt wird. Die Einbeziehung von Kom-

plexbildung in die Berechnung ändert also die Gesamtdichte akzeptorartiger Leerstellen nicht. Die Ursache dafür ist, daß die Bildung von $(V_{Ga}-Te_{As})^{2-}$ -Komplexen aus V_{Ga}^{3-} und Te_{As}^+ keine Wechselwirkung mit der äußeren As-Atmosphäre und keine Änderung der Neutralitätsbedingung beinhaltet (Gl. 5.9.2). Die Komplexbildung hängt deshalb nicht vom äußeren Dampfdruck und insbesondere nicht vom Fermi-Niveau ab. Dazu muß lediglich die übliche Annahme gemacht werden, daß die Gesamtladung des Komplexes die Summe der Ladungen der Konstituenten ist. Die im Experiment gefundenen Konzentrationen von $V_{Ga}-Te_{As}$ -Komplexen können also tatsächlich mit dem Fermi-Level-Effekt Modell beschrieben werden. Insbesondere sind die Ergebnisse auch direkt mit Rechnungen für isolierte Ga-Leerstellen vergleichbar. Deshalb werden im folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit und der einfacheren numerischen Handhabung nur noch die Konzentrationen der isolierten Leerstellen berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen.

5.10.3 Vergleich mit experimentellen Daten

Zunächst wurden die Leerstellendichten mit den Parametern aus [Tan93] und mit den verbesserten Werten für $E_g(T)$ und $E_{F,i}(T)$ berechnet. Es wurde ein As-Druck von 2,5 atm und Donatorkonzentrationen entsprechend den untersuchten Te-Dotierungen (Tabelle 4.2) benutzt, um die Rechnungen direkt mit den experimentellen Daten vergleichen zu können. Die Ergebnisse der Rechnungen werden in Abb. 5.23 gezeigt. Dort ist die Gesamtdichte geladener Leerstellen als Funktion der Temperatur dargestellt, d.h. die Summe über alle Ladungszustände. Zusätzlich zu den berechneten Leerstellendichten werden in Abb. 5.23 die experimentellen Daten für verschiedene Dotierkonzentrationen und Temperaturen gezeigt. Bei hohen Temperaturen ($T=1100^\circ\text{C}$) ist die Übereinstimmung akzeptabel. Die Theorie sagt jedoch bei niedrigen Temperaturen höhere Leerstellenkonzentrationen voraus, als experimentell gefunden wurden.

Die Unsicherheiten der Konzentrationsbestimmung von Leerstellen mit PAS scheiden als Erklärung der Diskrepanzen aus. In Abb. 5.23 werden für jeden Datenpunkt die statistischen Fehler angegeben. Der absolute Fehler der Leerstellenkonzentration ist wegen der Unsicherheiten bei der Bestimmung des Trappingkoeffizienten zwar größer. Die Leerstellendichten wurden aber durch Messung der Ladungsträgerdichte kalibriert (siehe Abschnitt 5.5.2), so daß der Gesamtfehler nicht

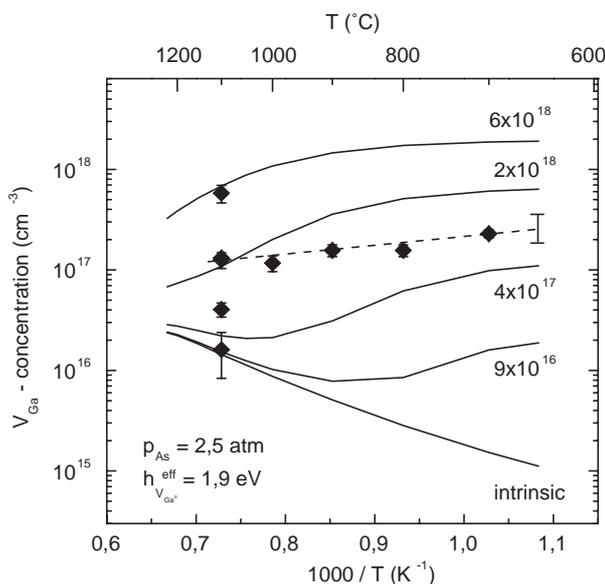


Abbildung 5.23: Temperaturabhängigkeit der berechneten Gleichgewichtskonzentration von V_{Ga} . Dargestellt ist die gesamte Gleichgewichtskonzentration von V_{Ga} , d.h. $\sum_{z=0}^3 c_{V_{Ga}^{z-}}$ unter Berücksichtigung aller Ladungszustände $z = 0 \dots 3$. Die Zahlen sind die für die Berechnung benutzten Donatorkonzentrationen in cm^{-3} . Ionisationsniveaus für V_{Ga} wurden aus [Bar85] entnommen. Die Punkte sind experimentell bestimmte $V_{Ga}-Te_{As}$ Konzentrationen nach Abb. 5.15 (Variation der Dotierung bei $T=1100^\circ\text{C}$) und Abb. 5.17 (Variation der Temperatur bei $c_{Te}=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

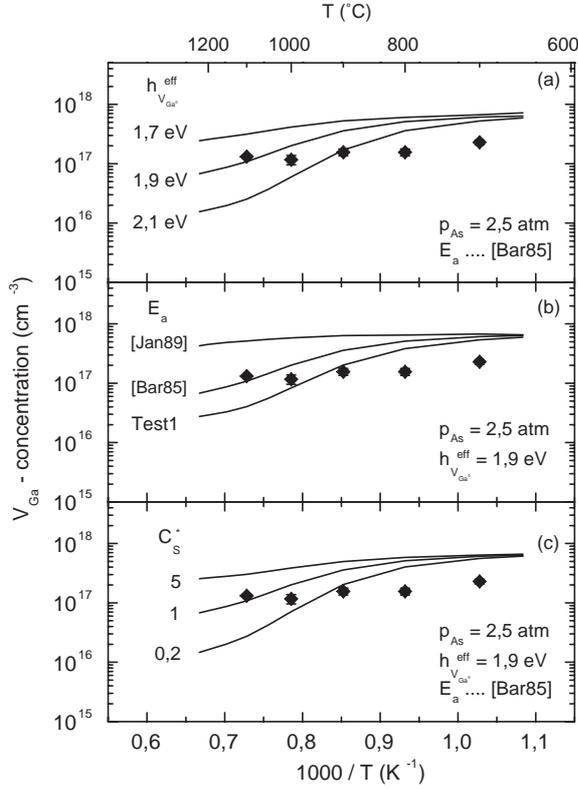


Abbildung 5.24: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdichte von V_{Ga}^{3-} in GaAs mit einer Donatorkonzentration von $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei einem As-Druck von 2,5 atm im Vergleich zur experimentell bestimmten Leerstellenkonzentration in GaAs:Te. (a) Rechnungen mit verschiedener effektiver Bildungsenthalpie $h_{V_{Ga}}^{eff}$. (b) Rechnungen mit Ionisationsniveaus für V_{Ga} aus verschiedenen theoretischen Arbeiten ([Bar85, Jan89], Abb. 2.4). Für die Kurve mit der Bezeichnung Test1 wurden (hypothetische) Ionisationsniveaus $0 - \dots, 0, 2 E_g$, $-/2 - \dots, 0, 4 E_g$ und $2 - /3 - \dots, 0, 55 E_g$ für V_{Ga} angenommen. Diese Ionisationsniveaus sind energetisch weiter vom Valenzband entfernt als die aus [Bar85], während die aus [Jan89] näher am Valenzband liegen. (c) Rechnungen mit verschiedenen präexponentiellen Konstanten C_s^* .

größer als ca. 50% sein kann. Dieser Fehler ist in Abb. 5.23 mit eingezeichnet, er ist kleiner als die Abweichung zwischen Theorie und Experiment.

Im Abschnitt 5.7 wurde schon diskutiert, daß die Temperzeiten bei niedrigen Temperaturen möglicherweise nicht ausreichen, um das Gleichgewicht wirklich einzustellen, d.h. die gemessenen Leerstellendichten sind geringer als die wirkliche Gleichgewichtskonzentration. Die Tatsache, daß ein kontinuierlicher Anstieg der Leerstellenkonzentration mit sinkender Temperatur beobachtet wurde (Abb. 5.17), ist allerdings ein Indiz dafür, daß sich eine Gleichgewichtsdichte eingestellt hat. Ansonsten würde man eine konstante Leerstellenkonzentration bei niedrigen Temperaturen erwarten. Zumindest die Leerstellenkonzentrationen bei hohen Temperaturen sollten deshalb der Gleichgewichtskonzentration entsprechen.

Die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment könnten auch durch unzureichende Kenntnis der im Modell benutzten Parameter bedingt sein. Deshalb wurden Modellrechnungen durchgeführt, in denen die Ionisationsniveaus $E_{a,m}$ von V_{Ga} und die effektive Bildungsenthalpie $h_{V_{Ga}}^{eff}$ variiert wurden. Zusätzlich wurde in Gl. 5.10.1 ein präexponentieller Term C_s^* eingeführt, d.h. $(1/B_{As_4})^{1/4}$ wird durch $C_s^* \times (1/B_{As_4})^{1/4}$ ersetzt. C_s^* kann als der bisher vernachlässigte Entropiebeitrag zur freien Enthalpie $g_{V_{Ga}}^{eff}$ interpretiert werden, d.h. $C_s^* = \exp(s_{V_{Ga}}^f / k_B)$. Die Ergebnisse einiger solcher Rechnungen werden in Abb. 5.24 gezeigt. Dabei wurden zunächst nur vergleichsweise geringe Änderungen der Parameter berücksichtigt, insbesondere wurde $h_{V_{Ga}}^{eff}$ nur im Bereich der in [Bra99b] angegebenen Unsicherheiten ($\pm 0,2 \text{ eV}$) variiert. Es zeigt sich, daß die Werte der Parameter nur bei hohen Temperaturen Einfluß auf die Leerstellendichte haben. Diese Variationen entsprechen den Erwartungen: die Dichte von V_{Ga} steigt bei kleinerer Bildungsenthalpie und mit größerem präexponentialen Faktor C_s^* . Befinden sich die Ionisationsniveaus von V_{Ga} näher am Valenzband, wird der Energiegewinn bei Übergang eines Elektrons größer, deshalb steigt dann die Leerstellenkonzentration.

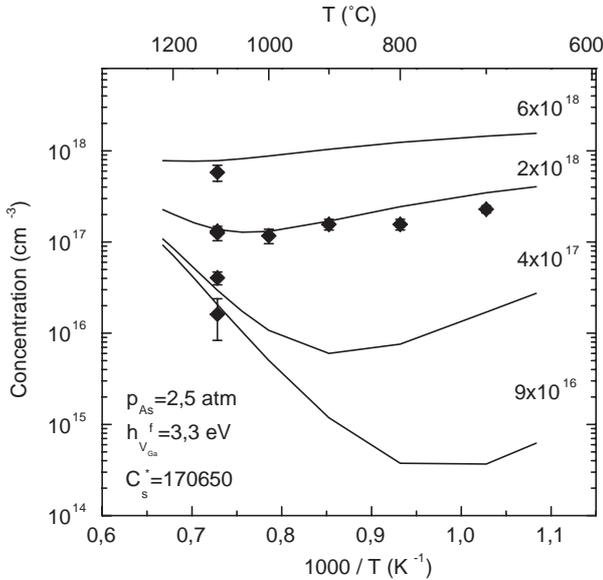


Abbildung 5.25: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdichte von bis zu dreifach negativ geladenen Ga-Leerstellen bei $p_{As}=2,5 \text{ atm}$ im Vergleich zur experimentell bestimmten Leerstellenkonzentration in GaAs:Te. Zur Berechnung wurde $h_{V_{Ga}^0}^{eff}=3,3 \text{ eV}$ und $C_s^*=170650$ benutzt, die Ionisationsniveaus für V_{Ga} stammen aus [Bar85]

Bei niedrigen Temperaturen erreicht dagegen die berechnete Leerstellenkonzentration immer denselben Wert, der nur noch von der Donatorkonzentration abhängt, aber nicht mehr von den speziellen Parametern. Die Ursache dafür ist, daß bei niedrigen Temperaturen die Donatorkonzentration wesentlich größer ist als die intrinsische Ladungsträgerdichte, während die Bildungsenthalpie von V_{Ga} sehr klein wird (E_F ist nahe am Leitungsband). Dann ist es energetisch günstig, große Konzentrationen von V_{Ga} zu bilden, bis nahezu vollständige Kompensation erreicht wird. Eine derartige vollständige Kompensation ist allerdings im Widerspruch zur allgemeinen experimentellen Erfahrung, wonach die Dotierung von GaAs mit Te bei Dotierkonzentrationen um $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nur in einem Kompensationsgrad von $\sim 0,25$ resultiert (z.B. [Hur99]).

Es ist allerdings möglich, die Temperaturabhängigkeit der Leerstellendichte für dreifach negativ geladenen V_{Ga} zu erklären, wenn eine wesentlich erhöhte effektive Bildungsenthalpie ($h_{V_{Ga}^0}^{eff}=3,3 \text{ eV}$) angenommen wird. Dann ist $C_s^*=170650$ und es folgen die in Abb. 5.25 gezeigten Leerstellenkonzentrationen. Die experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit der Leerstellenkonzentration wird mit diesen Annahmen wesentlich besser wiedergegeben, zudem wird keine vollständige Kompensation bei niedrigen Temperaturen erreicht. Die Ursache dafür ist, daß die hohe Bildungsenthalpie $h_{V_{Ga}^0}^{eff}$ jetzt die elektronischen Beiträge zur gesamten Bildungsenthalpie ausgleicht. Auch für die anderen untersuchten Dotierungen liefert diese Rechnung Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

In den bisherigen Rechnungen wurde davon ausgegangen, daß V_{Ga} dreifach ionisierbar ist. In einer neueren Arbeit analysierten Bracht et al. [Bra99b] Selbstdiffusionsmessungen an verschiedenen dotierten und undotierten, isopenreinen $^{71}\text{GaAs}/\text{GaAs}$ Schichtstrukturen mit dem Fermi-Level-Effekt Modell. Die Diffusionstemperaturen wurden unter definiertem As-Druck (1 atm) in geschlossenen Ampullen ausgeführt, d.h. unter sehr gut definierten experimentellen Bedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht. Bracht et al. kommen zu dem überraschenden Schluß, daß die Diffusion durch zweifach negativ geladene Ga-Leerstellen bestimmt ist. Aus der Analyse folgten Ionisationsniveaus von $0/-\dots (0,42 \pm 0,04) \text{ eV}$ und $-/2-\dots (0,6 \pm 0,04) \text{ eV}$. Bei $h_{V_{Ga}^0}^{eff}=1,9 \text{ eV}$ ergab sich ein präexponentieller Faktor $C_s^*=(553 \pm 184)$, bei $h_{V_{Ga}^0}^{eff}=2,1 \text{ eV}$ war $C_s^*=(4726 \pm 1662)$. Im Gegensatz zur Rechnung von Tan et al. [Tan93] wurde angenommen, daß die Ionisationsniveaus von V_{Ga} ihren energetischen Abstand zum Valenzband mit der Temperatur nicht ändern.

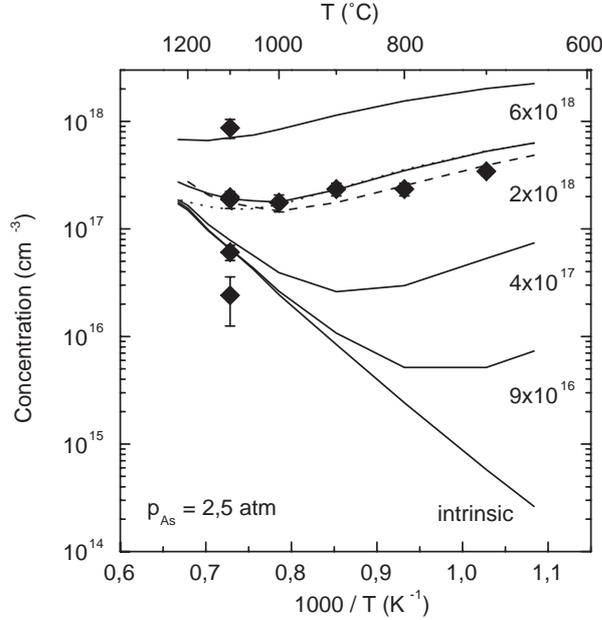


Abbildung 5.26: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von bis zu zweifach negativ geladenen Ga-Leerstellen. Die Zahlen sind die Donatorkonzentration in cm^{-3} . Gezeigt wird die Summe der Leerstellenkonzentrationen über alle Ladungszustände, d.h. $C_{V_{Ga}} = \sum_{z=0}^2 c_{V_{Ga}^{z-}}$. Durchgezogene Linie: $h_{V_{Ga}^0}^{eff} = 2,1 \text{ eV}$, $C_s^* = 4726$. Unterbrochene Linie: $h_{V_{Ga}^0}^{eff} = 2,3 \text{ eV}$, $C_s^* = 23200$. $E_{a,m}$: $0/\dots 0,42 \text{ eV}$ und $-/2\dots 0,6 \text{ eV}$ (Parameter aus [Bra99b]). Für die gepunktete Linie war $h_{V_{Ga}^0}^{eff} = 2,1 \text{ eV}$ und $C_s^* = 171$, die Ionisationsniveaus variierten mit der Temperatur wie das Bandgap: $0/\dots 0,2E_g$, $-/2\dots 0,41E_g$. Die Punkte sind die experimentell bestimmten Konzentrationen von $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexen.

Mit den Parametern aus [Bra99b] und unter Annahme zweifach negativ geladener Leerstellen wurden die Leerstellenkonzentrationen für die Donatorkonzentrationen in dieser Arbeit und $p_{As} = 2,5 \text{ atm}$ berechnet. Die Ergebnisse werden in Abb. 5.26 mit den experimentell bestimmten Leerstellenkonzentrationen verglichen. Es ist zu beachten, daß diese Konzentrationen mit dem Trappingkoeffizient $1,12 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ für $(V_{Ga}\text{-Te}_{As})^-$ berechnet wurden, entsprechend einer zweifach negativ geladenen Ga-Leerstelle (siehe Abschnitt 5.5.2). Die experimentellen Leerstellendichten sind deshalb etwas größer als die in den vorangegangenen Abbildungen gezeigten Werte, die mit dem Trappingkoeffizienten $1,74 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ für $(V_{Ga}\text{-Te}_{As})^{2-}$ berechnet waren. Die experimentellen Daten für hohe Dotierungen stimmen ohne weitere Annahmen sehr gut mit den berechneten Leerstellenkonzentrationen überein (Abb. 5.26). Insbesondere wird die Temperaturabhängigkeit der Leerstellendichte gut wiedergegeben. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment wird mit leicht modifizierten Parametern erreicht ($h_{V_{Ga}^0}^{eff} = 2,3 \text{ eV}$, $C_s^* = 23200$, unterbrochene Linie in Abb. 5.26). Lediglich für die niedrigste Dotierung ($9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ist die berechnete Leerstellenkonzentration bei 1100°C größer als der experimentelle Wert. Allerdings sind die statistischen Unsicherheiten für diesen Meßwert am größten. Zudem sinkt für die niedrige Dotierung die berechnete Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen mit der Temperatur. Es erscheint deshalb möglich, daß im Experiment während des Abkühlens nicht die Leerstellenkonzentration von hoher Temperatur bewahrt wird, sondern ein niedrigerer Wert, der dann nicht mehr der Gleichgewichtskonzentration bei 1100°C entspricht.

Ein Unterschied zu den bisherigen Rechnungen ist die Annahme, daß die Ionisationsniveaus von V_{Ga} ihren Abstand zum Valenzband nicht mit der Temperatur ändern. Damit ändern sich die elektronischen Beiträge zur Gesamtbildungsenthalpie von V_{Ga} mit variierender Temperatur im Vergleich zu temperaturabhängigen Ionisationsniveaus. Insgesamt führt das sogar zu einer stärkeren „negativen“ Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen als im Falle temperaturabhängiger Ionisationsniveaus, weil die Differenz $E_F - E_a$ in Gl. 5.10.1 dann stärker mit der Temperatur variiert. Dieses Verhalten kann in der Rechnung aber durch Vergrößerung der präexponentiellen Konstante C_s^* aufgehoben werden. Daraus resultieren die nur wenig mit der Temperatur variierenden Leerstellenkonzentrationen in Abb. 5.26.

In Abb. 5.26 wird auch eine Rechnung mit temperaturabhängigen Ionisationsniveaus für zweifach negativ geladene V_{Ga} gezeigt (gepunktete Linie, $h_{V_{Ga}^0}^{eff} = 2,1$ eV). Dafür wurde ein verringerter Wert $C_s^* = 171$ benutzt, diese Rechnung stimmt ebenfalls sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Das heißt, die Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Ionisationsniveaus ergeben lediglich veränderte Werte anderer Parameter. Es ist nicht klar, welche Annahme über die Temperaturabhängigkeit der Ionisationsniveaus korrekt ist. Von flachen Akzeptoren weiß man tatsächlich, daß die Ionisationsniveaus ihren Abstand zur Valenzbandkante mit der Temperatur nicht ändern [Sch91]. Bei tiefen Akzeptoren, wie V_{Ga} , ist das nicht exakt bekannt, es wird aber eher angenommen, daß die Ionisationsniveaus ihren Abstand zum Valenzband mit der Temperatur ändern [Pea96]. Die Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der $E_{a,m}$ stellen deshalb wahrscheinlich Grenzfälle des realen Verhaltens dar. Auf die vorliegende Analyse hat das nur insofern Einfluß, als damit keine eindeutigen Werte für die verschiedenen Parameter aus den Meßergebnissen gewonnen werden können. Das ändert aber nichts an der Schlußfolgerung, daß die experimentellen Ergebnisse bei Annahme einer zweifach negativ geladenen Leerstelle durch die Rechnung gut wiedergegeben werden können.

5.10.4 Diskussion

Die experimentellen Daten können durch das Fermi-level-Effekt Modell beschrieben werden. Es zeigt sich aber, daß es durch die Abhängigkeiten der einzelnen Parameter voneinander nicht möglich ist, aus den eigenen experimentellen Daten eindeutig auf bestimmte Werte zu schließen. In der folgenden Diskussion soll durch Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten versucht werden, trotzdem Aussagen über die Eigenschaften von V_{Ga} abzuleiten.

Die wesentliche Quelle für die Annahme dreifach negativ geladener Ga-Leerstellen sind eine Reihe theoretische Arbeiten [Bar85, Jan89, Pus89b, Zha91]. Die exakte Berechnung von Ionisationsniveaus ist jedoch ein großes Problem in derartigen Rechnungen, die immer auf verschiedenen Näherungen beruhen. Eine dreifach negative Ladung entspricht allerdings auch sehr allgemeinen Erwartungen auf Grund valenzchemischer Betrachtungen [Arn78].

Andererseits gibt es einige experimentelle Beobachtungen, die am besten mit zweifach negativ geladenen Ga-Leerstellen erklärt werden können. Insbesondere sind das die Selbstdiffusionsuntersuchungen von Bracht et al. [Bra99b]. Die Analyse dieser Untersuchungen mit dem Fermi-Level-Effekt Modell ergab Parameter, die direkt mit den Experimenten der vorliegenden Arbeit kompatibel sind (Abb. 5.26). Diese direkte Übereinstimmung ist ein sehr starkes Indiz dafür, daß die grundlegenden Annahmen korrekt sind. Es muß allerdings kritisch darauf hingewiesen werden, daß in der eigenen Analyse keine eindeutigen Werte für $E_{a,m}$, $h_{V_{Ga}^0}^{eff}$ und C_s^* auf Grund der Korrelationen der Parameter untereinander bestimmt werden konnten. In der Analyse von Bracht et al. [Bra99b] wurde dagegen $h_{V_{Ga}^0}^{eff} = (1,9 \pm 0,2)$ eV fixiert. Nur mit dieser Annahme sind die dortigen Ergebnisse eindeutig.

Hurle [Hur99] führte eine umfassende thermodynamische Analyse des Einbaus nativer Punktdefekte in GaAs auf der Grundlage verschiedener Kristallzüchtungsexperimente durch. Er kommt zum einen zu dem Schluß, daß in n-dotiertem Material generell Komplexe aus Ga-Leerstellen und Donatoren existieren. Das stimmt mit den in Kapitel 4 gezeigten Experimenten zur Defektidentifizierung überein. Andererseits zeigt er, daß sich die von ihm analysierten Experimente konsistent durch zweifach negativ geladene Ga-Leerstellen erklären lassen. Unter Annahme dreifach negativ geladener Ga-Leerstellen kann dagegen das Dotierverhalten in As-reichem GaAs in manchen Fällen nicht richtig beschrieben werden. Dann würde die oben diskutierte vollständige Kompensation in

As-reichem GaAs folgen (Abb. 5.24), die aber experimentell nicht beobachtet wird (z.B. [Pan73]).

In [Noa96, Noa97] wurde semiisolierendes GaAs nach Temperung bei 800-1100°C untersucht. Das Material war nach der Temperung p-leitend. Neben der Zerstörung des EL-2 Defektes wurde das auf die Bildung von Akzeptoren zurückgeführt. Mit DLTS wurden zwei Akzeptorniveaus bei 0,28 eV und 0,61 eV über der Valenzbandkante gefunden. Sie wurden Ga-Leerstellen zugeordnet, da sie bei Temperung unter hohem As-Druck auftraten. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von Bracht et al. [Bra99b] angegebenen Werten 0,42 eV und 0,6 eV.

In Abschnitt 5.9 wurde das Gleichgewicht zwischen isolierter V_{Ga} und $V_{Ga}\text{-Te}_{As}$ -Komplexen diskutiert. Es zeigt sich, daß die Bindungsenergie $E_{b,c}$ des Komplexes eine Größe ≤ 1 eV haben sollte. Das ist kleiner als die Coulombenergie unter Annahme dreifach negativer V_{Ga} (1,37 eV), aber in guter Übereinstimmung mit der Coulombenergie für zweifach negativ geladene V_{Ga} (0,91 eV). Das ist ebenfalls ein Indiz für einen zweifach negativen Ladungszustand.

Eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zur Dotierungs- und Temperaturabhängigkeit wurde für eine dreifach negativ geladene Ga-Leerstelle nur erreicht, wenn eine große effektive Bildungsenthalpie in der Rechnung angenommen wurde ($h_{V_{Ga}^0}^{eff} = 3,3$ eV). Das ist signifikant höher als der in [Tan93, Bra99b] übereinstimmend aus verschiedenen Daten gewonnene Wert von 1,9 eV. Nach Hurle [Hur99] sollte $h_{V_{Ga}^0}^{eff}$ sogar eher niedriger als 1,9 eV sein. Deshalb erscheint $h_{V_{Ga}^0}^{eff} = 3,3$ eV als ein unrealistisch hoher Wert. Unter der Annahme, daß die effektive Bildungsenthalpie ~ 2 eV groß ist, konnte eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment aber nur bei Annahme zweifach negativ geladener Leerstellen erzielt werden. Dann ist ein zweifach negativer Ladungszustand von V_{Ga} die wahrscheinlichste Interpretation der vorliegenden Daten. Eine dreifach negativ geladene Leerstelle kann jedoch nicht definitiv ausgeschlossen werden.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Vorkommen nativer Leerstellen in GaAs in Abhängigkeit von n-Dotierung und Stöchiometrie untersucht. Die wichtigste Untersuchungsmethode war die Positronenannihilationsspektroskopie (PAS). Zu Beginn der Arbeit lagen nur widersprüchliche Ergebnisse zur Identifikation von Leerstellen in GaAs mit PAS vor. Ein Schwerpunkt der Arbeit waren deshalb Untersuchungen zur Defektidentifikation. Das Ziel war es, möglichst eindeutige Aussagen über die mikroskopische Struktur von Leerstellen mit PAS treffen zu können.

Eine eindeutige Identifikation von Leerstellendefekten in GaAs konnte nicht erzielt werden, wenn nur eine Methode der PAS, wie Positronenlebensdauerspektroskopie, verwendet wird. Das kann durch geeignete Referenzmethoden überwunden werden. Dazu wurde erstmals eine Korrelation von PAS mit Rastertunnelmikroskopie (RTM) genutzt. Damit wurden Defekte in hoch mit Si dotiertem GaAs untersucht. Mit Positronenlebensdauerspektroskopie wurden Einfachleerstellen gefunden, die mit RTM als V_{Ga} - Si_{Ga} -Komplexe identifiziert werden konnten. Damit wurde außerdem demonstriert, daß mit RTM Volumendefekte untersucht werden können [Geb97a, Geb97b].

Meist ist aber keine Methode verfügbar, die eine unabhängige Identifizierung von Leerstellen ermöglicht. Deshalb wurde ein Verfahren nutzbar gemacht, um Leerstellendefekte mit PAS allein eindeutig zu identifizieren. Das beinhaltet die kombinierte Analyse der Daten aus Positronenlebensdauer- und Doppler-Koinzidenzspektroskopie und den Vergleich mit berechneten Annihilationsparametern. Dazu wurde im Rahmen der Arbeit die Doppler-Koinzidenzspektroskopie in der Arbeitsgruppe neu aufgebaut und für Routine-Messungen nutzbar gemacht [Geb99a]. Mit der kombinierten Analyse konnten native Leerstellen in GaAs:Te als V_{Ga} - Te_{As} -Komplexe identifiziert werden [Geb99c]. Untersuchungen an Se-dotiertem GaAs zeigten ebenfalls die Existenz von Defektkomplexen aus Ga-Leerstellen und Se-Donatoren.

Es war nicht bekannt, ob die theoretische Methode korrekte Ergebnisse für die Impulsverteilung von As-Leerstellen liefert. Diese Unsicherheit konnte durch Untersuchung von Proben, die V_{As} - Si_{Ga} -Komplexe enthielten, ausgeräumt werden. Als Referenzmethode diente wieder RTM. Die gemessene Impulsverteilung stimmte mit der Theorie überein, solange nur relative Änderungen betrachtet wurden. Leerstellen in beiden Untergittern von GaAs können deshalb mit PAS eindeutig identifiziert werden. Eine Einschränkung ergibt sich lediglich dadurch, daß die Annihilation mit Elektronen von übernächsten Nachbarn nicht nachgewiesen werden kann. Komplexe aus Leerstellen und Fremdatomen auf dem übernächsten Platz (z.B. V_{Ga} - Si_{Ga} oder V_{Ga} - Ge_{Ga}) können deshalb nicht eindeutig identifiziert werden. Es kann aber das Untergitter der Leerstelle ermittelt werden. Leerstellen in As-reichem GaAs:Sn und GaAs:Ge konnten damit als Ga-Leerstellen identifiziert werden. In Sn- und Ge-dotiertem GaAs, das aus Ga-reichen Schmelzen hergestellt war, wurden dagegen keine Leerstellen gefunden.

Eine technologisch besonders interessante Problematik sind Defekte in dünnen Halbleiterschichten. Es wurden epitaktische GaAs-Schichten untersucht, die bei niedriger Wachstumstemperatur hergestellt waren (LT-GaAs). In LT-GaAs wurden Leerstellen nachgewiesen, die als Ga-Leerstellen identifiziert werden konnten [Geb97c, Geb00]. Damit wurde demonstriert, daß die obige Methode der Defektidentifikation auch auf epitaktische Schichten übertragen werden kann. Eine genauere

Analyse zeigte, daß die Ga-Leerstellen in Form von Komplexen mit As_{Ga} -Antistrukturdefekten vorliegen. Die V_{Ga} -Konzentration stieg mit sinkender Wachstumstemperatur und mit zunehmendem As/Ga Verhältnis im Molekularstrahl, d.h. wenn die Stöchiometrie As-reicher wurde. Die Konzentration von V_{Ga} korrelierte mit der Dichte positiv geladener As_{Ga} -Antistrukturdefekte. Ga-Leerstellen können deshalb die Kompensation von As_{Ga}^+ quantitativ erklären [Luy98].

Ein wesentliches Ergebnis ist es, daß native Leerstellen in beiden Untergittern von GaAs gefunden werden. Die Annahme, daß native Leerstellen in n-GaAs nur als As-Leerstellen vorliegen [Saa91, Saa95], konnte damit widerlegt werden. Soweit eine eindeutige Identifizierung möglich war, wurden immer Defektkomplexe gefunden und keine isolierten Leerstellen. Deshalb wird vermutet, daß native Leerstellen in GaAs generell Komplexe bilden.

Um Leerstellendichten und -typen mit theoretischen Rechnungen vergleichen zu können, wurden definierte Bedingungen durch Temperung von GaAs:Te unter variablem As-Druck eingestellt. Dadurch wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, der bei gegebener Dotierung und Temperatur nach ausreichender Zeit nur noch vom As-Druck abhängt [Geb98]. Die Leerstellenkonzentration kann reversibel eingestellt werden. Aus der Zeit bis zur Einstellung stationärer Bedingungen konnte ein Diffusionskoeffizient von $2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die Wechselwirkung mit der Dampfphase abgeschätzt werden. Das stimmt mit etablierten Werten für die Diffusion von Ga-Leerstellen überein [Tan91]. Nach der Temperung wurden ebenfalls $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ -Komplexe nachgewiesen. Zur exakten Quantifizierung wurde der Trappingkoeffizient für $(V_{\text{Ga}}^{z-} - \text{Te}_{\text{As}}^+)$ bestimmt, es ergab sich ein Wert von $\mu_d = z \times (5,8 \pm 1,0) \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ bei 500 K. Die Konzentration von $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ stieg im untersuchten Bereich näherungsweise linear mit der Te-Dotierung, in Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen von Hurle [Hur99].

Die Konzentration von $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ war proportional zur vierten Wurzel des As-Drucks bei der Temperung. Das entspricht den Erwartungen für Ga-Leerstellen, da As-Dampf aus As_4 Molekülen besteht. Diese Abhängigkeit bestätigt unabhängig die Identifikation von Ga-Leerstellen. Der Einfluß einer variablen Stöchiometrie kann damit auf einfache Weise verstanden werden.

Mit sinkender Temperatur wurde ein Anstieg der Leerstellenkonzentration beobachtet („negative“ Temperaturabhängigkeit). Ein solches Verhalten wurde auf Grund thermodynamischer Überlegungen vorausgesagt (Fermi-Level-Effekt Modell, [Tan93]) und konnte hier erstmals direkt nachgewiesen werden.

Mit dem Fermi-Level-Effekt Modell können die experimentellen Ergebnisse theoretisch beschrieben werden. In [Tan93] wurden aber nur isolierte Ga-Leerstellen berücksichtigt. Eine Betrachtung des Gleichgewichts zwischen V_{Ga} und $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ zeigte, daß das Fermi-Level-Effekt Modell zur Beschreibung der eigenen Ergebnisse benutzt werden kann. Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wird überraschenderweise bei Annahme zweifach (und nicht dreifach) negativ geladener Ga-Leerstellen erhalten. Das wurde unabhängig von Bracht et al. [Bra99b] bei der Analyse von Diffusionsuntersuchungen gefunden. Die dort bestimmten Parameter ergaben ohne weitere Annahmen Leerstellenkonzentrationen in Übereinstimmung mit den eigenen Experimenten. Eine genauere Analyse zeigte aber, daß aus den vorliegenden Daten keine eindeutigen Werte der im Modell verwendeten Parameter gefolgert werden können. Eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment wurde auch für den Fall einer dreifach negativ geladenen Ga-Leerstelle gefunden, wenn eine erhöhte effektive Bildungsenthalpie für V_{Ga} angenommen wurde (3,3 eV an Stelle des Wertes 1,9 eV aus [Bra99b]). Allgemein wird jedoch eher angenommen, daß ein Wert um 1,9 eV korrekt ist [Tan93, Bra99b, Hur99]. Eine zweifach negativ geladene Ga-Leerstelle scheint deshalb die wahrscheinlichere Interpretation. Dieses Ergebnis bedarf der weiteren Untersuchung,

da es im Widerspruch zu der bisher vorherrschenden Meinung einer dreifach negativ geladenen Ga-Leerstelle ist. Besonders wünschenswert wären hier Untersuchungen weiterer Dotierkonzentrationen bei verschiedenen Tempertemperaturen. Generell zeigen die Ergebnisse aber, daß das Vorkommen hoher Konzentrationen akzeptorartiger Ga-Leerstellen in n-dotiertem GaAs durch den Fermi-Level-Effekt bedingt ist und auch quantitativ so erklärt werden kann.

In dieser Arbeit wurde versucht, Struktur, Vorkommen und Eigenschaften von Leerstellen in n-dotiertem GaAs zu verstehen. Es wäre sehr nützlich, ähnliche Untersuchungen, besonders nach Temperung, auch an dem wirtschaftlich wichtigen semiisolierenden GaAs durchzuführen. Die detaillierte Identifikation und Quantifizierung akzeptorartiger Leerstellen könnte dort zum exakteren Verständnis des Kompensationsmechanismus wesentlich beitragen.

Literaturverzeichnis

- [AK96] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V.J. Ghosh, A.C. Kruseman, B. Nielsen, K.G. Lynn; *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2097 (1996).
- [Ala95] M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M.J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi, R.M. Nieminen; *Phys. Rev. B* **51**, 4176 (1995).
- [Ala96] M. Alatalo, B. Barbiellini, M. Hakala, H. Kauppinen, T. Korhonen, M.J. Puska, K. Saarinen, P. Hautojärvi, R.M. Nieminen; *Phys. Rev. B* **54**, 2397 (1996).
- [Ala98] M. Alatalo, P. Asoka-Kumar, V.J. Ghosh, B. Nielsen, K.G. Lynn, A.C. Kruseman, A. van Veen, T. Korhonen, M.J. Puska; *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 55 (1998).
- [Arn78] H. Arnold; *Physikalische Chemie der Halbleiter*. Akademie Verlag, Berlin (1978).
- [Art67] J.R. Arthur; *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2257 (1967).
- [Bar85] G.A. Baraff, M. Schlüter; *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1327 (1985).
- [Bar86] G.A. Baraff, M. Schlüter; *Phys. Rev. B* **33**, 7346 (1986).
- [Bar92] H.J. von Bardeleben, M.O. Manasreh, D.C. Look, K.R. Evans, C.E. Stutz; *Phys. Rev. B* **45**, 3372 (1992).
- [Bar96] B. Barbiellini, M.J. Puska, T. Korhonen, A. Harju, T. Torsti, R.M. Nieminen; *Phys. Rev. B* **53**, 16201 (1996).
- [Bar97] B. Barbiellini, M. Hakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen; *Phys. Rev. B* **56**, 7136 (1997).
- [Bla92] J.S. Blakemore; *J. Appl. Phys.* **53**, R123 (1992).
- [Bli92] D.E. Bliss, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, K.T. Chan, S. Tanigawa; *J. Appl. Phys.* **71**, 1699 (1992).
- [Bör99] F. Börner, J. Gebauer, S. Eichler, R. Krause-Rehberg, I. Dirnstorfer, B.K. Meyer, F. Karg; *Physica B* **273-274**, 930 (1999).
- [Bou83] J. Bourgoin, M. Lannoo; *Point Defects in Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [Bra74] W. Brandt; *Appl. Phys.* **5**, 1 (1974).
- [Bra77] W. Brandt, R. Paulin; *Phys. Rev. B* **15**, 2511 (1977).
- [Bra99a] H. Bracht, E.E. Haller, K. Eberl, M. Cardona; *Appl. Phys. Lett.* **74**, 49 (1999).
- [Bra99b] H. Bracht, M. Norseng, E.E. Haller, K. Eberl, M. Cardona; *Solid State Commun.* **112**, 301 (1999).
- [Bri92] D.T. Britton, W. Junker, P. Sperr; *Mater. Sci. Forum* **105-110**, 1845 (1992).
- [Bro96] M.R. Brozel, G.E. Stillmann, editors; *Properties of GaAs, third edition*. EMIS Datareview. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers. London (1996).
- [Bub73] V.T. Bublik, V.V. Kararaev, R.S. Kulagin, M.G. Mil'vidskii, V.B. Osvenskii, O.G. Stolyarov, L.P. Kholodnyi; *Sov. Phys. Crystallogr.* **18**, 218 (1973).
- [Cam77] J.L. Campbell; *Appl. Phys.* **13**, 365 (1977).
- [Cav97] A. Cavallini, A. Dupasquier, G. Ferro, J. Piqueras, M. Valli; *Mater. Sci. Forum* **255-257**, 614 (1997).

- [Cha79] D.J. Chadi; Phys. Rev. B **19**, 2074 (1979).
- [Cha81] Y.G. Chai, R. Chow, C.E.C. Wood; Appl. Phys. Lett. **39**, 800 (1981).
- [Cha96] K.-J. Chao, A.R. Smith, C.-K. Shih; Phys. Rev. B **53**, 6935 (1996).
- [Cha97] D.J. Chadi; Mater. Sci. Forum **258-263**, 1321 (1997).
- [Che83] R.T. Chen, D.E. Holmes; J. Cryst. Growth **61**, 111 (1983).
- [Che89] C.L. Chen, F.W. Smith, A.R. Calawa, L.J. Mahoney, M.J. Manfra; IEEE Transactions on Electron Devices **36**, 1546 (1989).
- [Coh97] R.M. Cohen; Mater. Si. Eng. **R20**, 167 (1997).
- [Cor88] C. Corbel, M. Stucky, P. Hautojärvi, K. Saarinen, P. Moser; Phys. Rev. B **38**, 8192 (1988).
- [Cor90] C. Corbel, F. Pierre, P. Hautojärvi, K. Saarinen, P. Moser; Phys. Rev. B **41**, 10632 (1990).
- [Cor92] C. Corbel, F. Pierre, K. Saarinen, P. Hautojärvi, P. Moser; Phys. Rev. B **45**, 3386 (1992).
- [Dab94] J. Dabrowski, J.E. Northrup; Phys. Rev. B **49**, 14286 (1994).
- [Dan89] S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr; J. Phys.: Cond. Matter **1**, 3213 (1989).
- [Dan93] S. Dannefaer, D. Kerr; Phys. Rev. B **48**, 9142 (1993).
- [Deb88] K. Debertin, R.G. Helmer; *Gamma- and X-ray spectrometry with semiconductor detectors*. North Holland, Amsterdam (1988).
- [Dep88] D.G. Deppe, N. Holonyak Jr., J.E. Baker; Appl. Phys. Lett. **52**, 129 (1988).
- [Dlu87] G. Dlubek, R. Krause; phys. stat. sol. (a) **102**, 443 (1987).
- [Dlu88] G. Dlubek, A. Dlubek, R. Krause, O. Brümmer, K. Friedland, R. Rentzsch; phys. stat. sol. (a) **106**, 419 (1988).
- [Dom96] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, K. Urban; Phys. Rev. B **54**, 10288 (1996).
- [Dom98] C. Domke, Ph. Ebert, K. Urban; Phys. Rev. B **57**, 4482 (1998).
- [Ebe94] Ph. Ebert, K. Urban, M.G. Lagally; Phys. Rev. Lett. **72**, 840 (1994).
- [Ebe95] Ph. Ebert, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, M.G. Lagally; Phys. Rev. B **51**, 9696 (1995).
- [Ebe96] Ph. Ebert, M. Heinrich, M. Simon, C. Domke, K. Urban, C.K. Shih, M.B. Webb, M.G. Lagally; Phys. Rev. B **53**, 4580 (1996).
- [Ebe99] Ph. Ebert; Surf. Sci. Reports **33**, 121 (1999).
- [Eic99] S. Eichler, R. Krause-Rehberg; Appl. Surf. Sci. **149**, 227 (1999).
- [Eng98] B. Engels, R. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, Ph. Ebert, K. Urban; Phys. Rev. B **58**, 7799 (1998).
- [Eng99] N. Engler, H.S. Leipner; (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg), unveröffentlichte Ergebnisse (1999).
- [Fee93] R.M. Feenstra, J.M. Woodall, G.D. Pettit; Phys. Rev. Lett. **71**, 1176 (1993).
- [Geb97a] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, C. Domke, Ph. Ebert, K. Urban; Phys. Rev. Lett. **78**, 3334 (1997).
- [Geb97b] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, C. Domke, P. Ebert, K. Urban; Mater. Sci. Forum **258-260**, 885 (1997).
- [Geb97c] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, S. Eichler, M. Luysberg, H. Sohn, E.R. Weber; Appl. Phys. Lett. **71**, 638 (1997).
- [Geb97d] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, M. Lausmann, G. Lippold; Mater. Sci. Forum **258-260**, 905 (1997).

- [Geb98] J. Gebauer, M. Lausmann, R. Krause-Rehberg; in *IEEE conference on semiinsulating and conducting materials (SIMC-X)*, edited by Z. Lilienthal-Weber and C. Miner, p. 134 (1998).
- [Geb99a] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, S. Eichler, F. Börner; *Appl. Surf. Sci.* **149**, 110 (1999).
- [Geb99b] J. Gebauer, M. Lausmann, F. Redmann, R. Krause-Rehberg; *Physica B* **273-274**, 705 (1999).
- [Geb99c] J. Gebauer, M. Lausmann, T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, M. Hakala, M.J. Puska; *Phys. Rev. B* **60**, 1464 (1999).
- [Geb99d] J. Gebauer, F. Rudolf, A. Polity, R. Krause-Rehberg, J. Martin, P. Becker; *Appl. Phys. A* **68**, 411 (1999).
- [Geb00] J. Gebauer, F. Börner, R. Krause-Rehberg, T.E.M. Staab, W. Bauer-Kugelman, G. Kögel, W. Triftshäuser, P. Specht, R.C. Lutz, E.R. Weber, M. Luysberg; *J. Appl. Phys.*, akzeptiert zur Veröffentlichung (2000).
- [Gho95] V.J. Ghosh, G.C. Aers; *Phys. Rev. B* **51**, 45 (1995).
- [Gok89] N.A. Gokcen; *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **10**, 11 (1989).
- [Gös97] U. Gösele, T.Y. Tan, M. Schultz, U. Egger, P. Werner, R. Scholz, O. Breitenstein; *Defect and Diffusion Forum* **143-147**, 1079 (1997).
- [Gup91] S. Gupta, M.Y. Frankel, J.A. Valdmanis, J.F. Whitaker, G.A. Mourou, F.W. Smith, A.R. Calawa; *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3276 (1991).
- [Gut95] A.A. Gutkin, N.S. Averkiev, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov; *Mater. Sci. Forum* **196-201**, 231 (1995).
- [Hau86] P. Hautojärvi, P. Moser, M. Stucky, C. Corbel, F. Plazaola; *Appl. Phys. Lett.* **48**, 809 (1986).
- [Hau93] P. Hautojärvi, J. Mäkinen, S. Palko, K. Saarinen, C. Corbel, L. Liskay; *Mater. Sci. Eng.* **B22**, 16 (1993).
- [Her95] L. Herzog, U. Egger, O. Breitenstein, H.G. Hettwer; *Mater. Sci. Eng.* **B30**, 43 (1995).
- [Hof96] B. Hoffmann; *Ein Beitrag zur thermischen Nachbehandlung von semiisolierenden LEC-GaAs-Einkristallen und -Scheiben*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1996).
- [Hol82] D.E. Holmes, R.T. Chen, K.R. Elliot, C.G. Kirkpatrick; *Appl. Phys. Lett.* **40**, 46 (1982).
- [Hoz92] N. Hozhabri, R.C. Hyer, S.C. Sharma, J.Y. Ma, R.N. Pathak, K. Alavi; *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 788 (1992).
- [Hui78] A. Huijser, J. van Laar, T.L. van Rooy; *Phys. Rev. Lett.* **65**, 337 (1978).
- [Hur79a] D.T.J. Hurle; *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 613 (1979).
- [Hur79b] D.T.J. Hurle; *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 627 (1979).
- [Hur94] D.T.J. Hurle, editor; *Handbook of Crystal Growth*. North Holland, Amsterdam (1994).
- [Hur95] D.T.J. Hurle; *Mater. Sci. Forum* **196-201**, 179 (1995).
- [Hur99] D.T.J. Hurle; *J. Appl. Phys.* **58**, R6957 (1999).
- [Hwa69a] C.J. Hwang; *J. Appl. Phys.* **40**, 1983 (1969).
- [Hwa69b] C.J. Hwang; *J. Appl. Phys.* **40**, 4584 (1969).
- [Jaf97] Z.H. Jafri, W.P. Gillin; *J. Appl. Phys.* **81**, 2179 (1997).
- [Jan89] R.W. Jansen, O.F. Sankey; *Phys. Rev. B* **39**, 3192 (1989).
- [Joy93] T.B. Joyce, T.J. Bullough; *J. Cryst. Growth* **127**, 265 (1993).
- [Kam89] M. Kaminska, Z. Lilienthal-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B.Y. Tsaur, A.R. Calawa; *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1881 (1989).

- [Kee93] D.J. Keeble, M.T. Umlor, P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn, P.W. Cooke; *Appl. Phys. Lett.* **63**, 87 (1993).
- [Kis96] C. Kisielowski, A.R. Calawa, Z. Lilienthal-Weber; *J. Appl. Phys.* **80**, 156 (1996).
- [Kor95] K.P. Korona; *Acta Physica Polonica* **88**, 643 (1995).
- [KR94] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, A. Kupsch, A. Polity, T. Drost; *Phys. Rev. B* **49**, 2385 (1994).
- [KR95] R. Krause-Rehberg, G. Dlubek, A. Polity; *Mater. Sci. Forum* **196**, 1649 (1995).
- [KR97] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner; *Appl. Phys. A* **64**, 457 (1997).
- [KR99a] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner; *Positron annihilation in semiconductors*. Springer, Berlin (1999).
- [KR99b] R. Krause-Rehberg, K. Petters, J. Gebauer; *Physica B* **273-274**, 714 (1999).
- [Kra89] R. Krause, A. Polity, G. Dlubek, K. Friedland, R. Rentzsch, W. Siegel, G. Kühnel. In L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers, editors, *Positron annihilation* p. 721. World Scientific, Singapore (1989).
- [Kri98] N. Krishnan, R. Venkat, D.L. Dorsey; in *IEEE conference on semiinsulating and conducting materials (SIMC-X)*, edited by Z. Lilienthal-Weber and C. Miner, p. 109 (1998).
- [Kru97] A.C. Kruseman, H. Schut, A. van Veen, P.E. Mijnders, M. Clement, J.M.M. de Nijs; *Appl. Surf. Sci.* **116**, 192 (1997).
- [Kui96] S. Kuisma, K. Saarinen, P. Hautojärvi, C. Corbel, C. LeBerre; *Phys. Rev. B* **53**, 9814 (1996).
- [Kun74] J.K. Kung, W.G. Spitzer; *J. Appl. Phys.* **45**, 4477 (1974).
- [Ky98] N.H. Ky, F.K. Reinhart; *J. Appl. Phys.* **83**, 718 (1998).
- [Laa92] K. Laasonen, R.M. Nieminen, M.J. Puska; *Phys. Rev. B* **45**, 4122 (1992).
- [Lag96] M. Lagadas, Z. Hatzopoulos, K. Tsagaraki, M. Calamiotou, C. Lioutas, A. Christou; *J. Appl. Phys.* **80**, 4377 (1996).
- [Lah96] I. Lahiri, D.D. Nolte, M.R. Melloch, J.M. Woodall, W. Walukiewicz; *Appl. Phys. Lett.* **69**, 239 (1996).
- [Lai96] T. Laine, K. Saarinen, J. Mäkinen, P. Hautojärvi, C. Corbel, L.N. Pfeiffer, P.H. Citrin; *Phys. Rev. B* **54**, R11050 (1996).
- [Lai99] T. Laine, K. Saarinen, P. Hautojärvi, C. Corbel, M. Missous; *J. Appl. Phys.* **86**, 1888 (1999).
- [Lan97] J.I. Landman, C.G. Morgan, J.T. Schick, P. Papoulias, A. Kumar; *Phys. Rev. B* **55**, 15581 (1997).
- [LB95] C. Le Berre, C. Corbel, K. Saarinen, S. Kuisma, P. Hautojärvi, R. Fornari; *Phys. Rev. B* **52**, 8112 (1995).
- [Lei97] H.S. Leipner, C. Hübner, R. Krause-Rehberg; *Mater. Sci. Forum* **258-263**, 981–986 (1997).
- [Lei99] H.S. Leipner, R.F. Scholz, N. Engler, F. Börner, P. Werner, U. Gösele; *Physica B* **273-274**, 697 (1999).
- [Lei00] H.S. Leipner; (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg), persönliche Mitteilung (2000).
- [Len94] G. Lengel, J. Harper, M. Weimer, J. Gryko, R.E. Allen; *Phys. Rev. Lett.* **72**, 836 (1994).
- [Lis94] L. Liszky, C. Corbel, L. Baroux, P. Hautojärvi, M. Bayhan, A.W. Brinkmann, S. Tatarenko; *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1380 (1994).
- [Liu94] X. Liu, A. Prasad, W.M. Chen, A. Kurpiewski, A. Stoschek, W. Walukiewicz, E.R. Weber, Z. Lilienthal-Weber; *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3002 (1994).

- [Liu95] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz; *Appl. Phys. Lett.* **67**, 279 (1995).
- [Loo90] D.C. Look, D.C. Walters; *Phys. Rev. B* **42**, 3578 (1990).
- [Luy98] M. Luysberg, H. Sohn, A. Prasad, P. Specht, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, J. Gebauer, R. Krause-Rehberg; *J. Appl. Phys.* **83**, 561 (1998).
- [LW94] Z. Liliental-Weber, J. Ager, D. Look, X.W. Lin, X. Liu, J. Nishio, K. Nichols, W. Schaff, W. Swider, K. Wang, J. Washburn, E.R. Weber, J. Whitaker; in *8th Conf. on Semiinsulating III-V Materials*, edited by M. Godlewski p. 305 (World Scientific, 1994).
- [Lyn76] K.G. Lynn, A.N. Goland; *Solid State Commun.* **18**, 1549 (1976).
- [Lyn77] K.G. Lynn, J.R. MacDonald, R.A. Boie, L.C. Feldman, J.D. Gabbe, M.F. Robbins, E. Bonderup, J. Golovchenko; *Phys. Rev. Lett.* **38**, 241 (1977).
- [Mac70] I.A. MacKenzie, J.A. Eady, R.R. Gingerich; *Phys. Lett.* **33A**, 279 (1970).
- [Mac78] J.R. MacDonald, K.G. Lynn, R.A. Boie, M.F. Robbins; *Nucl. Instrum. Meth.* **153**, 189 (1978).
- [Mag87] J. Maguire, R. Murray, R.C. Newman, R.B. Beall, J.J. Harris; *Appl. Phys. Lett.* **50**, 516 (1987).
- [Mäk89] S. Mäkinen, M.J. Puska; *Phys. Rev. B* **40**, 12523 (1989).
- [Man78] S. Mantl, W. Triftshäuser; *Phys. Rev. B* **17**, 1645 (1978).
- [Man81] M. Manninen, R.M. Nieminen; *Appl. Phys. A* **26**, 93 (1981).
- [Man90] M.O. Manasreh, D.C. Look, K.R. Evans, C.E. Stutz; *Phys. Rev. B* **41**, 10272 (1990).
- [McQ92] S.A. McQuaid, R.C. Newman, M. Missous, S. O'Hagan; *Appl. Phys. Lett.* **61**, 3008 (1992).
- [Mei88] P. Mei, S. A. Schwarz, T. Venkatesan, C.L. Schwartz, J.P. Harbison, L. Florez, N.D. Theodore, C.B. Carter; *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2650 (1988).
- [Mei89] P. Mei, S.A. Schwarz, T. Venkatesan, C.L. Schwartz, E. Colas; *J. Appl. Phys.* **65**, 2165 (1989).
- [Mel96] M.R. Melloch, D.D. Nolte, J.M. Woodall, J.C.P. Chang, D.B. Janes, E.S. Harmon; *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* **21**, 189 (1996).
- [Mut92] S. Muto, S. Takeda, M. Hirata, K. Fujii, K. Ibe; *Phil. Mag. A* **66**, 257 (1992).
- [Mut98] S. Muthuvenkatraman, S. Gorantla, R. Venkat, D.L. Dorsey; *J. Appl. Phys.* **83**, 5845 (1998).
- [My196] U. Myler, R.D. Goldberg, A.P. Knights, D.W. Lawther, P.J. Simpson; *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3333 (1996).
- [New93] R.C. Newman. In E.R. Weber, editor, *Imperfection in III/V Materials* volume 38 of *Semiconductors and Semimetals* p. 117. Academic Press Boston (1993).
- [New94] R.C. Newman; *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1749 (1994).
- [Nis74] J. Nishizawa, H. Otsuka, S. Yamakoshi, K. Ishida; *Jap. J. Appl. Phys.* **13**, 46 (1974).
- [Nis94] J. Nishizawa, Y. Oyama; *Mater. Sci. Eng.* **R12**, 273 (1994).
- [Noa96] M. Noack; *Die elektrischen und atomaren Transporteigenschaften und die Mikrostruktur von Galliumarsenid unter dem Einfluß einer Temperatur*. Dissertation, RWTH Aachen (1996).
- [Noa97] M. Noack, K.W. Kehr, H. Wenzl; *J. Crys. Growth* **178**, 438 (1997).
- [Nor93] J. E. Northrup, S. B. Zhang; *Phys. Rev. B* **47**, 6791 (1993).
- [Oda92] O. Oda, H. Yamamoto, M. Seiwa, G. Kano, T. Inoue, M. Mori, H. Shikamura, M. Oyake; *Semicond. Sci. Technol.* **7**, A215 (1992).
- [Pan73] M.B. Panish; *J. Appl. Phys.* **44**, 2659 (1973).
- [Pea96] A.R. Peaker; in [Bro96] p. 358 (1996).

- [Per70] A. Perkins, J.P. Carbotte; Phys.Rev.B **1**, 101 (1970).
- [Pet76] P.M. Petroff, L.C. Kimerling; Appl. Phys. Lett. **29**, 461 (1976).
- [Pol97] A. Polity, F. Rudolf, C. Nagel, S. Eichler, R. Krause-Rehberg; Phys. Rev. B **55**, 10467 (1997).
- [Pöy96a] S. Pöykkö, M.J. Puska, M. Alatalo, R.M. Nieminen; Phys. Rev. B **54**, 7909 (1996).
- [Pöy96b] S. Pöykkö, M.J. Puska, R.M. Nieminen; Phys. Rev. B **53**, 3813 (1996).
- [Pus78] M.J. Puska; *Elinaikaspektrin sovitusohjelman LIFSPECFIT kehittäminen*. Dissertation, Teknillinen Korkeakoulu Otaniemi (1978).
- [Pus83] M.J. Puska, R.M. Nieminen; J. Phys. F. **13**, 333 (1983).
- [Pus86] M.J. Puska, O. Jepsen, O. Gunnarsson, R.M. Nieminen; Phys. Rev. B **34**, 2695 (1986).
- [Pus89a] M.J. Puska, S. Mäkinen, M. Manninen, R.M. Nieminen; Phys. Rev. B **39**, 7666 (1989).
- [Pus89b] M.J. Puska; J. Phys.: Cond. Mat. **1**, 7347 (1989).
- [Pus90] M.J. Puska, C. Corbel, R.M. Nieminen; Phys. Rev. B **41**, 9980 (1990).
- [Pus94] M.J. Puska, R.M. Nieminen; Rev. Mod. Phys. **66**, 841 (1994).
- [Rou92] J.-L. Rouviere, Y. Kim, J. Cunningham, J.A. Rentschler, A. Bourret, A. Ourmazd; Phys. Rev. Lett. **68**, 2798 (1992).
- [Rud99] P. Rudolph, M. Jurisch; J. Cryst. Growth **198/199**, 325 (1999).
- [Saa89] K. Saarinen, P. Hautojärvi, A. Vehanen, R. Krause, G. Dlubek; Phys. Rev. B **39**, 5287 (1989).
- [Saa91] K. Saarinen, P. Hautojärvi, P. Lanki, C. Corbel; Phys. Rev. B **44**, 10585 (1991).
- [Saa93] K. Saarinen, S. Kuisma, P. Hautojärvi, C. Corbel, C. LeBerre; Phys. Rev. Lett. **70**, 2794 (1993).
- [Saa95] K. Saarinen, A.P. Seitsonen, P. Hautojärvi, C. Corbel; Phys. Rev. B **52**, 10932 (1995).
- [Saj90] F. Sajovec, R. Wolf, A. Fattah, K. Bickmann, H. Wenzl, G. Nagel, H. Rufer, E. Tomzig, P. de Bievre; phys. stat. sol. (a) **122**, 139 (1990).
- [Sch88a] D. Schödlbauer, P. Sperr, G. Kögel, W. Triftshäuser; Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **34**, 258 (1988).
- [Sch88b] P.J. Schultz, K.G. Lynn; Rev. Mod. Phys. **60**, 701 (1988).
- [Sch91] H. Schaumburg; *Halbleiter*. B.G. Teubner, Stuttgart (1991).
- [Sch93] S. Schuppler, D.L. Adler, L.N. Pfeiffer, K.W. West, E.E. Chaban, P.H. Citrin; Appl. Phys. Lett. **63**, 2357 (1993).
- [Sch95] S. Schuppler, D.L. Adler, L.N. Pfeiffer, K.W. West, E.E. Chaban, P.H. Citrin; Phys. Rev. B **51**, 10527 (1995).
- [Sch99] R.F. Scholz; *Untersuchungen zur Diffusion von Eigenpunktdefekten in Silizium und Galliumarsenid*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1999).
- [See74] A. Seeger; Appl. Phys. **4**, 183 (1974).
- [Seo95] Hyangsuk Seong, L.J. Lewis; Phys. Rev. B **52**, 5675 (1995).
- [Sha97] Y.Y. Shan, K.G. Lynn, P. Asoka-Kumar, S. Fung, C.D. Beling; Phys. Rev. B **55**, 9897 (1997).
- [Smi88] F.W. Smith, A.R. Calawa, C.L. Chen, M.J. Manfra, L.J. Mahoney; IEEE Electron. Dev. Lett. **9**, 77 (1988).
- [Smi89] F.W. Smith, H.Q. Le, V. Diadiuk, M.A. Hollis, A.R. Calawa, S. Gupta, M. Frankel, D.R. Dykaar, G.A. Mourou, T.Y. Hsiang; Appl. Phys. Lett. **54**, 890 (1989).
- [Soi92] E. Soininen, J. Mäkinen, D. Beyer, P. Hautojärvi; Phys. Rev. B **46**, 13104 (1992).

- [Som96] B. Somieski, T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **381**, 128 (1996).
- [Son97] K. Sonnenberg; Bulletin des Instituts für Festkörperforschung, FZ Jülich **51**, 2 (1997).
- [Spe97] P. Specht, S. Jeong, H. Sohn, M. Luysberg, A. Prasad, J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, E.R. Weber; Mater. Sci. Forum **258-263**, 951 (1997).
- [Spe99] P. Specht, R.C. Lutz, R. Zhao, E.R. Weber, W.K. Liu, K. Bacher, F.J. Towner, R.T. Stewart, M. Luysberg; J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1200 (1999).
- [Sta96] T.E.M. Staab, B. Somieski, R. Krause-Rehberg; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **381**, 141 (1996).
- [Sta99] T.E.M. Staab; (Helsinki University of Technology), nicht veröffentlichte Ergebnisse (1999).
- [Sti90] D.J. Stirling; in *Defects in semiconductors*, edited by K. Sumino p. 783 (1990).
- [Stö96] J. Störmer, W. Triftshäuser, N. Hozhabri, K. Alavi; Appl. Phys. Lett. **69**, 1867 (1996).
- [Suz91] R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, T. Tomimasu; Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L532 (1991).
- [Szp96] S. Szpala, P. Asoka-Kumar, B. Nielsen, J.P. Peng, S. Hayakawa, K.G. Lynn, H.-J. Gossmann; Phys. Rev. B **54**, 4722 (1996).
- [Tan88] T.Y. Tan, U. Gösele; Mater. Sci. Eng. **B1**, 47 (1988).
- [Tan89] T.Y. Tan, U. Gösele; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **144**, 221 (1989).
- [Tan91] T.Y. Tan, U. Gösele, S. Yu; Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci. **17**, 47 (1991).
- [Tan93] T.Y. Tan, H.M. You, U.M. Gösele; Appl. Phys. A **56**, 249 (1993).
- [Tan94] T.Y. Tan; J. Phys. Chem. Solids **55**, 917 (1994).
- [Ued92] A. Uedono, Y. Ujihira, L. Wei, S. Tanigawa. In S. Ashok, J. Chevallier, K. Sumino, E. Weber, editors, *Defect Engineering in Semiconductor Growth, Processing and Device Technology Symposium* p. 277. Mater. Res. Soc., Pittsburgh (1992).
- [Val83] S. Valkealahti, R.M. Nieminen; Appl. Phys. A **32**, 95 (1983).
- [Val84] S. Valkealahti, R.M. Nieminen; Appl. Phys. A **35**, 51 (1984).
- [Var67] Y.P. Varshni; Physica **39**, 149 (1967).
- [Veh87] A. Vehanen, K. Saarinen, P. Hautojärvi, H. Huomo; Phys. Rev. B **35**, 4606 (1987).
- [VV75] J.A. Van Vechten; J. Electrochem. Soc. **122**, 419 (1975).
- [vV90] A. van Veen, H. Schut, J. Haakvoort, R.A. de Vries, M.R. Ijpma; AIP Conf. Proc. **218**, 171 (1990).
- [Wen91] H. Wenzl, A. Dahlen, A. Fattah, S. Petersen, K. Mika, D. Henkel; J. Cryst. Growth **109**, 191 (1991).
- [Wen94] H. Wenzl, W.A. Oates, K. Mika. In D.T.J. Hurle, editor, *Handbook of Crystal Growth*. North Holland Amsterdam (1994).
- [Whe61] J.M. Whelan, J.D. Struthers, J.A. Ditzenberger. In *Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, Prague 1960* p. 943. Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1961).
- [Wil68] E.W. Williams; Phys. Rev. **168**, 922 (1968).
- [Yu92] K.M. Yu, M. Kaminska, Z. Liliental-Weber; J. Appl. Phys. **72**, 2850 (1992).
- [Zha91] S.B. Zhang, J.E. Northrup; Phys. Rev. Lett. **67**, 2339 (1991).
- [Zha96] S.B. Zhang, A. Zunger; Phys. Rev. Lett. **77**, 119 (1996).
- [Zhe94] J.F. Zheng, X. Liu, N. Newman, E.R. Weber, D.F. Ogletree, M. Salmeron; Phys. Rev. Lett. **72**, 1490 (1994).

Eidstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Daten, Fakten und Konzepte sind unter Angabe der entsprechenden Quelle als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt. Ich habe mich zu keinem früheren Zeitpunkt um den Doktorgrad beworben.

Halle/Saale, den

Jörg Gebauer

Lebenslauf

Name: Jörg Gebauer, Dipl. Phys.
geb. am: 05.01.1969
Geburtsort: Blankenburg/Harz
Familienstand: verheiratet
Adresse: Huttenstr. 74, 06110 Halle/Saale

1975 - 1985 Allgemeinbildende Oberschule „August-Bebel“, Blankenburg
1985 - 1987 Gymnasium in Blankenburg
1987 Abitur
1987 - 1989 Wehrdienst
1990 Hilfskraft an der Universitätsbibliothek Berlin
1990-1995 Studium der Physik an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
1995 Diplomarbeit zum Thema „Untersuchung von Defektprofilen in Ionen-
implantiertem Silizium mit Hilfe der Positronenstrahltechnik“
Oktober 1995 Abschluß als Diplomphysiker
1995-1997 Stipendiat im Rahmen der Graduiertenförderung des
Bundeslandes Sachsen-Anhalt
seit 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg (DFG-Projekt)
1999 Forschungsaufenthalt an der University of California in Berkeley
(August-Oktober)

Danksagung

Priv.-Doz. Dr. R. Krause-Rehberg möchte ich für die Überlassung des Themas danken und für die Möglichkeit, diese anspruchsvolle Arbeit weitgehend selbständig durchführen zu können. Insbesondere die Diskussionen zu grundlegenden Problemen der PAS waren immer wieder sehr nutzvoll.

Den Dipl.-Phys. M. Lausmann und F. Redmann, ohne deren Diplomarbeiten die Ergebnisse zu den Temperungen nicht möglich gewesen wären, möchte ich besonders danken.

Dr. Ph. Ebert vom FZ Jülich danke ich für die sehr erfolgreiche Zusammenarbeit. Ebenso vielen Dank an Dr. Ch. Domke, die die RTM-Messungen an GaAs:Si durchgeführt hat.

Prof. E.R. Weber von der University of California in Berkeley möchte ich für die fruchtbringende Kooperation am LT-GaAs danken und für die Möglichkeit des Aufenthaltes in Berkely. Ein ganz persönlicher Dank an Dr. P. Specht (Berkeley) und Dr. M. Luysberg (FZ-Jülich) für die angenehme Zusammenarbeit. Special thanks an P. Specht für die hospitality während des Berkeley-Abenteuers.

Dr. M. Jurisch von der Firma Freiburger Compound Materials GmbH stellte die GaAs:Te-Proben und das Arsen zur Verfügung, die diese Arbeit erst ermöglichten. Dafür besonders herzlichen Dank.

Dr. T. Staab führte die theoretischen Rechnungen durch, ohne die viele Ergebnisse weitaus weniger klar gewesen wären. Vielen Dank.

Dr. G. Lippold an der Universität Leipzig führte viele Hall-Effekt-Messungen durch, dafür vielen Dank.

Dr. K. Sonnenberg (FZ-Jülich) stellte die Proben mit den exotischen Dotierungen zur Verfügung.

Dr. H.S. Leipner, Dr. R.F. Scholz und Dipl.-Phys. N. Engler führten KL-Messungen durch, die letztlich doch die Interpretation sehr verbessern konnten. Ein besonderer Dank an Dr. H.S. Leipner für die sehr nützlichen Diskussionen am Ende der Arbeit und das Korrekturlesen.

Dipl.-Phys. M. Prokesch (IKZ Berlin) möchte ich für die nützlichen Diskussionen zu Defektgleichgewichten danken.

Vielen Dank den Mitarbeitern des Positronenlabors, die in den vergangenen Jahren für ein angenehmes Arbeitsklima sorgten und durch viele Probenwechsel beim Fortgang der Arbeit halfen: Dipl.-Phys. F. Börner, Dr. S. Eichler, Dr. C.G. Hübner, Dipl.-Phys. K. Petters, Dr. A. Polity, Dipl.-Phys. F. Rudolf und Dr. B. Somieski. Besonderer Dank an F. Börner und S. Eichler fürs Korrekturlesen. Vielen Dank zudem an S. Eichler für das Programm zur Extraktion der Koinzidenzspektren und an F. Börner für die mechanische Konstruktion des Koinzidenzmeßplatzes.

Die mechanische Werkstatt des Fachbereichs Physik ermöglichte ein reibungsfreies Arbeiten durch die Behebung so manchen technischen Problems. Vielen Dank an H. Benkwitz, L. Büttner, G. Jacob, L. Hintzsche und S. Böllig. Besonderer Dank an den Glasbläser, Herrn U. Walter, der ungezählte Quarzglasampullen herstellte. Vielen Dank an K. Lehmann für die vielen Probenpräparationen.

Zum Schluß Dank an Marianne, deren Liebe mir immer am meisten bedeutet hat.