



Institut für Festkörperforschung

***Untersuchung der Bildung von Defekten
und der Diffusionskinetik auf
III-V-Halbleiteroberflächen mit Hilfe der
Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskopie***

Ulrich Matthias Semmler

***Untersuchung der Bildung von Defekten
und der Diffusionskinetik auf
III-V-Halbleiteroberflächen mit Hilfe der
Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskopie***

Ulrich Matthias Semmler

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4036

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-4036

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Abstract

The kinetic of formation and diffusion of defects in (110) cleavage surfaces of III-V semiconductors is investigated by high temperature scanning tunneling microscopy as a function of temperature and dopant concentration. One point of main interest is the formation of phosphorus vacancies. It is shown that the measured rate of formation is given by the rate of phosphorus adatom diffusion. The diffusion of the adatoms is one dimensional along the $[\bar{1}10]$ direction. The activation energy for adatom diffusion is determined to $E_a = (0,47 \pm 0,05)$ eV for a $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ doped InP(110) surface. With an increasing dopant concentration of the surfaces the rate of formation is increasing. This means the adatom diffusion depends on the Fermi niveau.

Additionally the vacancies can diffuse into the bulk of the crystal. Because of the electrical charge of the vacancies crystals form a layer beyond the surface with semiinsulating properties and p-type conductivity. The activation energy for indiffusion is determined to $E_d = (0,57 \pm 0,12)$ eV and the diffusion coefficient to $D_0 = 10^{-7 \pm 3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The indiffusion is influenced by Coulomb interaction between charged vacancies and dopant atoms. For measuring intensity and range of this interaction the screening length is measured. In the bulk the screening length seems to be lower than the theoretical expected because of many body effects. This is shown using a Monte Carlo simulation. The corrected value is increasing exponentially with increasing Fermi niveau whereas the screening length at the surface $R_S = (0,9 \pm 0,3)$ nm is independent from Fermi niveau, concentration of dopant atoms and semiconductor material. This is in agreement with specific surface contributions to screening leading to a two-dimensional screening.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Bildungs- und Diffusionskinetik von Defekten mittels Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskopie auf (110)-Spaltoberflächen von III-V-Halbleitern in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierung untersucht. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Bildung von Phosphorleerstellen auf InP-Oberflächen. Es wird gezeigt, daß die gemessene Leerstellenbildungsrate durch die Rate der Phosphor-Adatomdesorption bestimmt werden. Die Diffusion der Adatome über die Oberfläche erfolgt dabei eindimensional in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Die Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion wird für $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierte InP(110)-Oberflächen zu $E_a = (0,47 \pm 0,05) \text{ eV}$ bestimmt. Mit zunehmender Dotierung der (110)-Oberflächen nimmt die Leerstellenbildungsrate zu und es ergibt sich eine Abhängigkeit der Adatomdiffusion von der Fermi-Energie der Oberfläche.

Darüber hinaus diffundieren die Leerstellen in das Kristallinnere ein. Infolge ihrer elektrischen Ladung bilden die Kristalle in einem oberflächennahen Bereich eine Schicht mit semiisolierenden Eigenschaften und p-artiger Leitfähigkeit aus. Die Aktivierungsenergie für die Eindiffusion der Phosphor-Leerstellen wird zu $E_d = (0,57 \pm 0,12) \text{ eV}$ und der Diffusionskoeffizient zu $D_0 = 10^{-7 \pm 3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die Eindiffusion wird durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen geladenen Leerstellen und Dotieratomen beeinflusst. Als Maß für Stärke und Reichweite der Wechselwirkung wird die Abschirmlänge im Volumen und an der Oberfläche bestimmt. Die für das Kristallvolumen gemessene Abschirmlänge ist infolge von Vielteilcheneffekten scheinbar kleiner als die theoretisch erwartete, wie mittels einer Monte-Carlo-Simulation gezeigt wird. Während der korrigierte Wert exponentiell mit der Fermi-Energie zunimmt, ergibt sich für die Abschirmlänge an der Oberfläche unabhängig von Fermi-Energie, Dotieratomkonzentration und dem Halbleitermaterial ein konstanter Wert $R_S = (0,9 \pm 0,3) \text{ nm}$. Dies ist konsistent mit oberflächenspezifischen Beiträgen zur Abschirmung, die zu einer zweidimensionalen Abschirmung führen.

Inhaltsverzeichnis

1	Themenstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie	5
2.1.1	Theoretische Beschreibung	5
2.1.2	Tunnelmikroskopie von Halbleiteroberflächen	11
2.2	Eigenschaften von III-V-Halbleitern	15
2.2.1	Die (110)-Oberfläche	16
2.2.2	Elektronische Struktur	19
3	Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskopie	23
3.1	Aufgaben des HT-Rastertunnelmikroskops	23
3.2	Probenpräparation	24
3.3	Probenhalter	25
3.4	Wärmebehandlung	27
3.5	Spitzentransfer	28
3.6	Erste Messungen	31
4	Thermische Bildung von Phosphorleerstellen	35
4.1	Experimentelle Ergebnisse	35
4.2	Diskussion	41
4.2.1	Identifikation atomarer Leerstellen	41
4.2.2	Diskussion nicht-thermischer Prozesse	44
4.2.3	Aufstellen eines Ratengleichungsmodells	45
4.3	Diskussion der ratenbegrenzenden Prozesse	50
4.3.1	Leerstellenbildung	50
4.3.2	Adatomdiffusion	50
4.4	Diskussion der Aktivierungsenergie	53
4.5	Zusammenfassung	53
5	Einfluß der Dotierung auf die Leerstellenbildung	55
5.1	Experimentelle Ergebnisse	55

5.2	Auswertung	58
5.2.1	Bestimmung der Bildungsrate	58
5.2.2	Bestimmung der Fermi-Energie an der Oberfläche	58
5.2.3	Quantifizierung des Einflusses der Dotierung	61
5.3	Diskussion	63
5.4	Zusammenfassung	64
6	Eindiffusion der Phosphorleerstellen	67
6.1	Experimentelle Beobachtungen	67
6.2	Diskussion	71
6.2.1	Analyse der Spektroskopiekurven	71
6.2.2	Vergleich mit semiisolierendem GaAs	75
6.2.3	Diskussion der Tiefenabhängigkeit	76
6.2.4	Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Diffusion	79
6.2.5	Diskussion der Aktivierungsenergie	79
6.2.6	Diskussion der lokalen Zerstörung der semiisolierenden Schicht	83
6.3	Zusammenfassung	84
7	Abschirmung elektrisch geladener Punktdefekte	85
7.1	Abschirmlänge im Volumen	86
7.1.1	Meßprinzip	86
7.1.2	Ergebnisse	87
7.1.3	Diskussion	88
7.2	Abschirmlänge an der Oberfläche	92
7.2.1	Meßprinzip	92
7.2.2	Ergebnisse	94
7.3	Vergleich der Abschirmlänge im Volumen und an der Oberfläche	96
7.4	Zusammenfassung	99
8	Zusammenfassung	101
A	Beschreibung der eingesetzten Rastertunnelmikroskope	105
A.1	Besocke-Rastertunnelmikroskop	105
A.2	Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop	107
	Abkürzungsverzeichnis	115
	Literaturverzeichnis	119
	Danksagung	131

Kapitel 1

Themenstellung

Die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern werden durch das Vorkommen von Fremdatomen über weite Bereiche verändert. Ein Halbleiterkristall, der frei von Kristallbaufehlern und Fremdatomen ist, besitzt eine im allgemeinen niedrige *intrinsische* Leitfähigkeit, deren Träger die Elektronen-Lochpaare sind, die unter Aufwendung der Bandlückenenergie gebildet werden. Dotierungsatome, deren zugehörige Energiezustände in der Bandlücke nahe dem Valenz- bzw. Leitungsband liegen, führen zu einer dotierungskonzentrationsabhängigen p- oder n-Leitfähigkeit. Bei der Zucht der Halbleiterkristalle beziehungsweise bei der Herstellung dünner Schichten zur Verwendung in Heterostruktur-Bauelementen können in das Kristallgitter Gitterbaufehler und Fremdatome unabsichtlich eingebaut werden. Abhängig von der Lage der mit diesen verbundenen Energieniveaus können solche Gitterbaufehler und Fremdatome ihrerseits die elektrischen Eigenschaften wesentlich beeinflussen. Die Zahl der quasifreien Ladungsträger kann dadurch erniedrigt oder erhöht werden und die durch Streuung an den geladenen Fehlstellen oder Fremdatomen verursachte Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit kann beträchtlich sein. Eine wesentliche Anforderung an die Halbleitertechnologie rührt daher davon her, daß die Bedingungen beim Kristallwachstum, bei der Epitaxie dünner Schichten sowie bei allen nachfolgenden Prozessen zur Herstellung von Bauelementen so gewählt werden, daß im wesentlichen nur die gezielt vorgenommene Dotierung elektrisch wirksam ist und bleibt.

Um epitaktische einkristalline Halbleiterschichten zu erhalten, benötigt man beim Wachstum erhöhte Substrattemperaturen und einen niedrigen Umgebungsdruck, da sonst die Oberflächendiffusion kinetisch gehemmt ist beziehungsweise die Oberflächen nicht sauber gehalten werden können. Bei den erhöhten Wachstumstemperaturen können jedoch auch Defekte entstehen, die die erwünschten Schichteigenschaften beeinträchtigen. Die Bildung von Defekten nahe der Oberfläche wird wesentlich durch den während der Deposition herrschenden Umgebungsdruck der zu deponierenden Elemente und den Dampfdruck der in der Oberfläche vorhandenen Elemente bestimmt. Man unterscheidet die Deposition un-

ter Knudsen- und unter Langmuir-Bedingungen. Bei Knudsen-Bedingungen ist der Dampf- und Umgebungsdruck hoch [Knudsen1909] ($> 10^{-3}$ mbar). Dies gilt insbesondere bei hohen Temperaturen. Unter diesen Bedingungen sind die Desorptions- und Adsorptionsraten an der Oberfläche fast gleich und sehr viel größer als die Wachstumsrate. Das thermodynamische Gleichgewicht würde jedoch nur dann erreicht werden, wenn der Dampfdruck der deponierten Elemente dem thermodynamischen Gleichgewichtsdampfdruck entspricht und somit die Desorptions- und Adsorptionsraten der Oberfläche gleich sind. Solche Bedingungen werden jedoch in der Praxis nicht erreicht und auch nicht angestrebt. Vielmehr finden die meisten Wachstumsprozesse unter Langmuir-Bedingungen statt [Langmuir1913]. Bei diesen liegt der Druck der Gasphase weit unter dem Wert des Gleichgewichtsdampfdrucks der Materialkomponenten. Dies entspricht den Bedingungen guter Epitaxie, weil dann für die an der Quelle verdampften Materialien große mittlere freie Weglängen existieren. Dies ist im allgemeinen bei der Deposition dünner Schichten mit den üblichen Depositionsverfahren wie zum Beispiel der Molekularstrahlepitaxie der Fall.

Die Bildung von Defekten unter Langmuir-Bedingungen ist normalerweise thermisch aktiviert und die Bildungsrate hängt von der Temperatur ab. Des weiteren sind kinetische Details der Deposition wichtig, da die Bewegung der Adatome auf der Oberfläche durch die temperaturabhängige Diffusion bestimmt wird. Bisher ist man davon ausgegangen, daß unterhalb einer kritischen Temperatur keine Desorption unter Langmuir-Bedingungen stattfindet. Für diese Temperatur wurde für InP ein Wert von 635 K angegeben [Farrow1974, Bayliss1975, Massies1985]. Neuere Arbeiten haben jedoch gezeigt, daß auch schon bei niedrigeren Temperaturen Defekte auf InP(110)-Oberflächen gebildet werden [Ebert1995, Heinrich1997]. Obwohl die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren sowohl der Defektbildung als auch der danach ablaufenden Diffusionsprozesse entscheidend die Zeiten und Temperaturen des Depositionsvorgangs bestimmen, sind bisher kaum quantitative Messungen durchgeführt worden. Dies liegt unter anderem auch daran, daß bei höheren Temperaturen die ablaufenden Prozesse auf Oberflächen und unter anderem auch auf der InP(110)-Oberfläche noch nicht ausreichend verstanden sind.

Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit, die Bildung von Defekten und deren Diffusionskinetik auf (110)-Spaltoberflächen von III-V-Halbleitern mit Hilfe eines neu aufgebauten Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskops in situ in Abhängigkeit von der Temperatur und Dotierung zu untersuchen.

Spaltoberflächen sind sehr gut für Defektuntersuchungen geeignet, da sie ohne thermische Behandlung sauber erhalten werden können und auf ihnen Punktdefekte mit dem Rastertunnelmikroskop atomar aufgelöst charakterisiert und identifiziert werden können [Ebert1999a]. Die Möglichkeiten der Defektuntersuchung sind eng mit den elektronischen und geometrischen Eigenschaften der defektfreien Oberfläche verbunden, die in Kapitel 2 nach einer kurzen Einführung der theoretischen Grundlagen der Rastertunnelmikrosko-

pie zusammengefaßt werden. Die speziellen Erfordernisse an ein Rastertunnelmikroskop, mit dem *in situ* III-V-Halbleiteroberflächen bei höheren Temperaturen untersucht werden können, sind in Kapitel 3 dargestellt.

In Kapitel 4 wird die Kinetik der thermischen Bildung von Phosphorleerstellen auf der InP(110)-Oberfläche als Funktion der Temperatur untersucht. Es wird gezeigt, daß die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor für die Leerstellenbildung, die aus der Temperaturabhängigkeit abgeleitet werden, durch die Phosphor-Adatomdiffusion auf der Oberfläche bestimmt wird. Ferner beeinflußt die Dotierung der InP- und GaAs-Halbleiterkristalle signifikant die Bildung der Leerstellen. In Kapitel 5 wird herausgearbeitet, welche physikalischen Effekte zu einer Kopplung des Ladungsträgersystems und der Leerstellenbildung über die Adatomdiffusion führen.

In Kapitel 6 wird gezeigt, daß die an der Oberfläche gebildeten Phosphor-Leerstellen in das Kristallinnere diffundieren und dabei eine semiisolierende Oberflächenschicht mit Löcherrestladungsträgern ausbildet. Für diesen Prozeß werden aus der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie für die Diffusion und der Diffusionskoeffizient bestimmt sowie die mikroskopischen Vorgänge bei der Eindiffusion abgeleitet.

Bei allen kinetischen Prozessen, die in dieser Arbeit untersucht werden, spielen Wechselwirkungen aufgrund der Ladungen der Leerstellen und Dotieratome über das abgeschirmte Coulomb-Potential eine dominierende Rolle. Deshalb wird in Kapitel 7 die Abschirmlänge an der Oberfläche und im Kristallinneren bestimmt. Es wird gezeigt, daß oberflächenspezifische Beiträge zur Abschirmung zu einer ladungsträgerunabhängigen Abschirmlänge führen, die kleiner ist als im die Kristallinneren. Die Beobachtungen werden mit Bezug auf die Defektbildungs- und Diffusionskinetik ausgewertet.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie

Bei einem Rastertunnelmikroskop wird ein idealerweise bis auf ein Atom spitz zulaufender Metalldraht (die *Tunnelspitze*) bis auf einige Ångström dicht an die zu untersuchende Probe gebracht. Legt man eine Spannung zwischen Spitze und Probe an, so fließt aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts ein gerichteter Strom. Dieser hängt unter anderem von der Größe und Polarität¹ der angelegten Spannung, dem Abstand zwischen Spitze und Probe und der elektronischen Zustandsdichte der Probenoberfläche unter der Tunnelspitze ab. Aus den beiden letzteren Abhängigkeiten folgt, daß eine Messung sowohl Informationen über topologische als auch über elektronische Eigenschaften der Oberfläche liefert. Für die exakte Trennung dieser Effekte sind meist Simulationsrechnungen erforderlich. Die Grundlagen der für Simulationen verwendeten theoretischen Modelle sollen nachfolgend skizziert werden.

2.1.1 Theoretische Beschreibung

Die Möglichkeit, daß Elektronen durch Energiebarrieren hindurchtunneln können, wurde bereits kurz nach der Formulierung der Quantenmechanik hergeleitet [Nordheim1927]. Experimentell wurde der Tunneleffekt 1960 an einer Metall-Isolator-Metall-Struktur nachgewiesen [Giaever1960, Nicol1960]. Eine quantitative Beschreibung erfolgte durch Bardeen mit dem heute als *Bardeen-Formalismus* bekannten Modell [Bardeen1961]. Dabei wird der Isolator als eine rechteckige Potentialbarriere angenommen. An diese schließen sich auf beiden Seiten metallische Bereiche an, in denen sich die Elektronenwellen ungestört periodisch

¹Alle in dieser Arbeit genannten Tunnelspannungen geben die an die Probe angelegten Spannungen bei geerdeter Tunnelspitze an.

ausbreiten können (Abbildung 2.1). In die Energiebarriere zwischen Spitze und Probe hinein fällt die Wellenfunktion der Elektronen exponentiell ab. Diese Betrachtung läßt sich direkt auf die Konfiguration im Rastertunnelmikroskop übertragen, indem die metallischen Bereiche mit Probe und Tunnelspitze identifiziert werden. Der Vakuumabstand von wenigen Ångström zwischen der Probenoberfläche bei z_P und der Tunnelspitze bei z_S stellt eine Energiebarriere für die Elektronen dar.

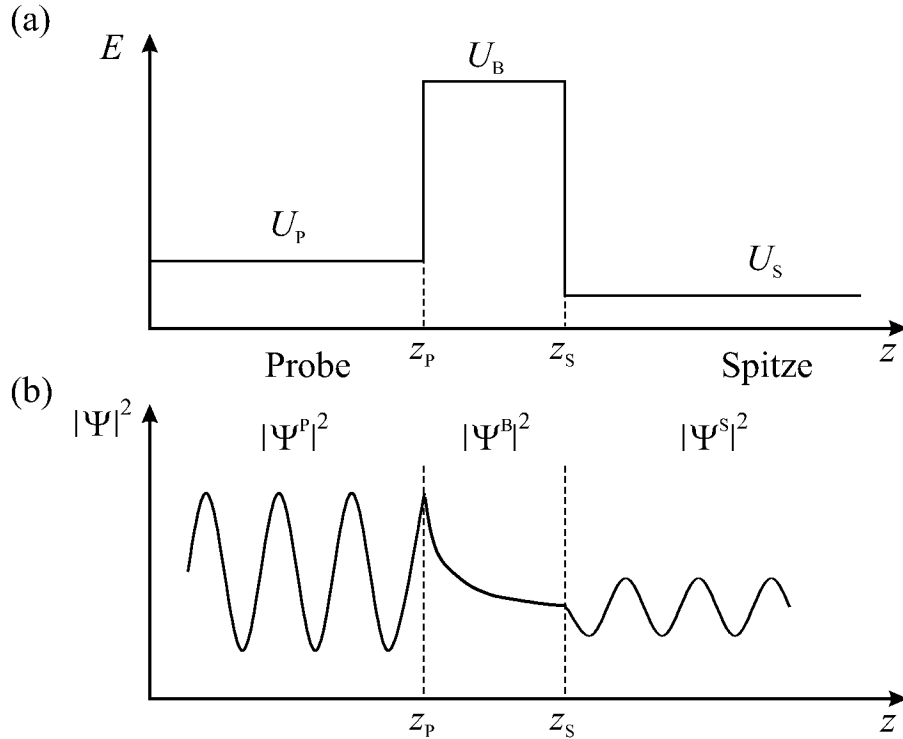


Abbildung 2.1: Schema des Tunnelkontaktes: (a) Das Potential der Probe ist mit U_P und das der Spitze mit U_S bezeichnet. Zwischen der Probenoberfläche bei z_P und der Tunnelspitze bei z_S befindet sich eine durch ein Kastenpotential genäherte Energiebarriere U_B . (b) Schematischer Verlauf der Amplitude der Wellenfunktion in der Probe ($|\Psi^P|^2$), in der Vakuumbarriere ($|\Psi^B|^2$) und in der Tunnelspitze ($|\Psi^S|^2$). Die Amplitude fällt in der Vakuumbarriere exponentiell ab.

Die stationären Wellenfunktionen in Probe Ψ^P , Vakuumbarriere Ψ^B und Tunnelspitze Ψ^S lassen sich in der WKB-Näherung² durch Gleichungen der Form

²Die WKB(Wenzel-Kramers-Brillouin)-Näherung setzt voraus, daß die Wellenlänge viel kleiner als die Barrierenbreite ist. Dies gilt im Tunnelkontakt mit typischen Abständen zwischen Spitze und Probe von einigen Ångström [Feenstra1987a].

$$\begin{aligned}
\Psi^P &= C \sqrt{p_z} e^{\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y)} \sin\left(\frac{p_z + \gamma}{\hbar}\right) & z < z_P \\
\Psi^B &= \frac{C}{2} \sqrt{p_z} \exp\left(\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y)\right) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{z_P}^z |p_z| dz\right) & z_P < z < z_S \\
\Psi^S &= C^* \sqrt{p_z} e^{\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y)} \sin\left(\frac{p_z + \gamma}{\hbar}\right) & z > z_S
\end{aligned} \tag{2.1}$$

beschreiben [Bardeen1961]. Die p_i sind die Impulskomponenten in den drei Raumrichtungen. C , C^* und γ bezeichnen Normierungskonstanten.

Die zeitliche Entwicklung des Gesamtsystems wird durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (E_{kin} + U_P + U_S) \Psi \tag{2.2}$$

beschrieben (z.B. [Blügel1998]), wobei E_{kin} die kinetische Energie des Zustands und U_P und U_S die Potentiale von Probe und Tunnelspitze sind. Dabei kann das Potential der Tunnelspitze als eine zeitabhängige Störung der Form

$$U_S(t) = U_{\tilde{S}} e^{\frac{\eta t}{\hbar}} \tag{2.3}$$

mit kleinem, positivem η angenähert werden. Dieser Ansatz berücksichtigt, daß für $t \rightarrow -\infty$ die Spitze noch nicht vorhanden war ($U_S(-\infty) = 0$). Die Annäherung der Spitze an eine Stelle der Probenoberfläche wird als adiabatisch angenommen, da die Bewegung der Elektronen, die auf der Zeitskala einiger Femtosekunden stattfindet, deutlich schneller erfolgt als jede Bewegung der Tunnelspitze. Für Zeiten $t < 0$, die der Relation $|t| \ll \hbar/\eta$ genügen, ergibt der Grenzwert $\eta \rightarrow 0$ ein für alle Zeiten konstantes Potential. Die Lösung von Gleichung 2.2 ergibt sich dann durch Summenbildung über alle stationären Lösungen 2.1 der Schrödingergleichung mit zeitabhängigen Koeffizienten $C_\lambda^P(t)$ und $C_\mu^S(t)$ zu

$$\Psi(t) = \sum_{\lambda} C_\lambda^P(t) \Psi_\lambda^P + \sum_{\mu} C_\mu^S(t) \Psi_\mu^S \tag{2.4}$$

$$\text{mit } C_j^{P,S}(t) = C_j^{P,S} \exp(-iE_j^{P,S}t)$$

Dabei bezeichnen die in den Koeffizienten auftretenden E_λ^P und E_μ^S die Energieeigenwerte. λ und μ sind die Indices der einzelnen stationären Wellenfunktionen. Es folgt für die Koeffizienten $C_\lambda^P(t)$ und $C_\mu^S(t)$ nach Durchführung der Störungsrechnung [Landau-Lifschitz1988]

$$C_\lambda^P(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_\lambda^P t\right) \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt \exp\left(\frac{i}{\hbar} (E_\mu^S - E_\lambda^P) t\right) M_{\lambda,\mu} \tag{2.5}$$

$M_{\lambda,\mu}$ ist das Tunnelmatrixelement für einen Übergang aus einem Zustand der Probe in einen der Spitze. Es hat die Dimension einer Energie und ergibt sich aus

$$M_{\lambda,\mu} = \langle \Psi_\mu^S | U_S | \Psi_\lambda^P \rangle. \quad (2.6)$$

Die Berechnung des Tunnelstroms erfolgt durch Summation über alle nach dem Pauli-Prinzip erlaubten Übergänge [Blügel1998]. Für eine angelegte Tunnelspannung U erhält man

$$I = \frac{4\pi q}{\hbar} \sum_{\lambda,\mu} |M_{\lambda,\mu}|^2 (f(E_\lambda^P - E_F) - f(E_\mu^S - E_F)) \delta(E_\lambda^P - E_\mu^S - qU) \quad (2.7)$$

Hierbei ist q die Elementarladung und E_F die Fermi-Energie in Tunnelspitze und Probe. Die Fermi-Dirac-Verteilung $f(E) = (1 + \exp(E/k_B T))^{-1}$ beschreibt die Besetzung der Zustände in der Spitze beziehungsweise Probe. Die Summation über die Delta-Funktion läßt sich auch als Energieintegration über die Zustandsdichten ρ_S der Spitze und ρ_P der Probe schreiben. Im Limes $k_B T \rightarrow 0$ erhält man

$$I = \frac{4\pi q}{\hbar} \int_0^{qU} \rho_S(E_F - qU + E) \rho_P(E_F + E) |M|^2 dE. \quad (2.8)$$

Der Tunnelstrom hängt somit von der angelegten Spannung und den elektronischen Zustandsdichten in Spitze ρ_S und Probe ρ_P bei der Fermi-Energie ab. Die Ortsabhängigkeit des Tunnelstroms wird durch das Tunnelmatrixelement beschrieben. Dies berücksichtigt, daß nur die unter der Tunnelspitze befindliche lokale Zustandsdichte der Probenoberfläche zum Tunnelstrom beiträgt. Legt man zwischen einer halbleitenden Probe und der Tunnelspitze nur Spannungen U an, die im Vergleich mit der Bandlücke klein sind, so können die Zustandsdichten in Gleichung 2.8 als konstant genähert werden und es ergibt sich

$$I = \frac{4\pi q^2}{\hbar} U \rho_S(E_F) \rho_P(E_F) |M|^2 \quad (2.9)$$

Um das Ergebnis des Bardeen-Formalismus, Gleichung 2.8, direkt auf die Ergebnisse der Rastertunnelmikroskopie anwenden zu können, wurden verschiedene Ansätze vorgeschlagen, zum Beispiel [Baratoff1984, Tersoff und Hamann1985, Lang1986a, Chen1988]. Die Tersoff-Hamann-Theorie nähert die Tunnelspitze am Ort $\vec{r}_0$ durch einen einzelnen s-Zustand bei einer ansonsten strukturlosen metallischen Zustandsdichte der Spitze an (Abbildung 2.2). Die Wellenfunktion eines solchen kugelsymmetrischen s-Orbitals ist aus der Atomphysik bekannt und lautet

$$\Psi^S(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_S}} \kappa R e^{\kappa R} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{\kappa |\vec{r}-\vec{r}_0|} \quad (2.10)$$

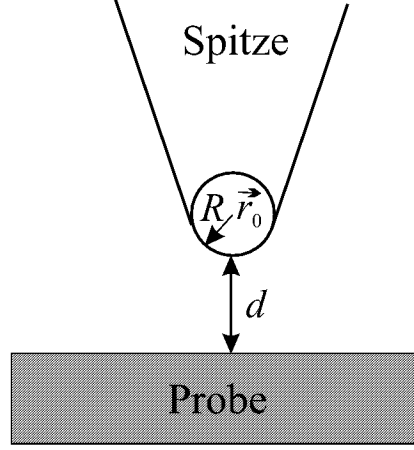


Abbildung 2.2: Geometrie von Tunnelspitze und Probe im Tersoff-Hamann-Modell. Die Spitze hat einen Krümmungsradius R am Ort $\vec{r}_0$ (nach [Tersoff und Hamann1985]).

Dabei ist Ω_S das Volumen des Spitzenorbitals, R der Krümmungsradius der Spitze und κ die Abfallkonstante der Elektronendichte.

Die Wellenfunktion der Probenoberfläche kann durch Blochwellen beschrieben werden, die außerhalb der Probe exponentiell ins Vakuum abfallen:

$$\Psi^P(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_P}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i\vec{\kappa}_{\vec{G}}\vec{r}_{\parallel}} \cdot e^{-\sqrt{(\kappa^2 + |\vec{\kappa}_{\vec{G}}|^2)} z} . \quad (2.11)$$

Dabei ist Ω_P das Probenvolumen und $\vec{G}$ ein reziproker Oberflächen-Gittervektor. $\vec{r}_{\parallel}$ bezeichnet die Komponente des Ortsvektors parallel zur Oberfläche und z die Komponente senkrecht zur Oberfläche. Mit den Koeffizienten $C_{\vec{G}}$ tragen die jeweiligen Blochwellen zu Ψ_P bei. Es gilt

$$\vec{\kappa}_{\vec{G}} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{G} . \quad (2.12)$$

$\vec{k}_{\parallel}$ bezeichnet hierbei den zur Oberfläche parallelen Wellenvektor der Elektronen.

Für die Abfallkonstante in das Vakuum κ gilt ferner

$$\kappa = \sqrt{2m_e B} / \hbar \quad (2.13)$$

mit der Elektronenmasse m_e . Die Barrierenhöhe B ist von der Austrittsarbeit aus Spitze $\widetilde{\Phi}_S$ beziehungsweise Probe $\widetilde{\Phi}_P$ abhängig

$$B = \frac{\widetilde{\Phi}_P + \widetilde{\Phi}_S}{2} - \frac{|qU|}{2} \quad (2.14)$$

Mit diesem Ansatz für die Wellenfunktion erhält man analog der Herleitung von Gleichung 2.8 für den Tunnelstrom die Beziehung

$$I = \frac{16\pi^3 \hbar^3 q}{\kappa^2 m^2 \Omega_S} \rho_S \int_0^{qU} \rho_P(\vec{r}_0; E_F + E) dE . \quad (2.15)$$

Somit hängt der Tunnelstrom von der integrierten lokalen Zustandsdichte der Probe im Energieintervall zwischen der Fermi-Energie E_F und $E_F + qU$ ab. Unter der Annahme sehr kleiner angelegter Spannungen U läßt sich dies nähern zu

$$I \sim U \rho_P(\vec{r}_0; E_F + qU) \quad (2.16)$$

Die meisten Messungen dieser Arbeit wurden im sogenannten Konstantstrommodus durchgeführt. In dieser Betriebsart regelt eine schnelle Elektronik den Abstand zwischen Spitze und Probe stets so, daß der zwischen Spitze und Probe fließende Tunnelstrom konstant gehalten wird (Abbildung 2.3). Nach Gleichung 2.16 wird daher eine Fläche konstanter elektronischer Zustandsdichte abgebildet.

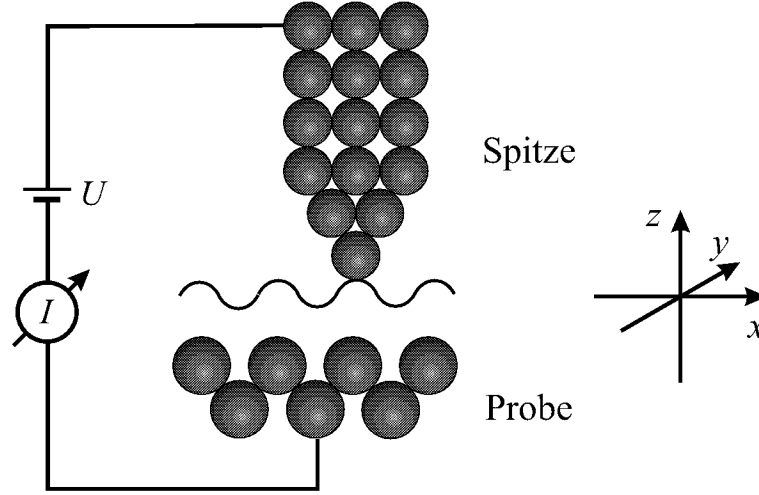


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Rastertunnelmikroskopie im Konstantstrommodus. Die Tunnelspitze wird bis auf einige Ångström an die Probe angenähert. Legt man eine Spannung zwischen Spitze und Probe an, so fließt ein Tunnelstrom. Wird dieser konstant gehalten, so bewegt sich die Tunnelspitze auf einer Fläche konstanter Zustandsdichte.

Aus Gleichung 2.11 kann man erkennen, daß κ durch eine effektive Abfallkonstante der Zustände in das Vakuum hinein

$$\vec{\kappa}_{eff} = \sqrt{\kappa^2 + |\vec{k}_{||}|^2} \quad (2.17)$$

ersetzt werden kann. Damit läßt sich aus 2.16 die Beziehung

$$I \sim e^{-2\kappa_{eff}d} \quad (2.18)$$

ableiten, die zeigt, daß der Tunnelstrom sehr empfindlich auf Abstandsänderungen zwischen Spitze und Probe reagiert. Dies ist der Grund, warum mit einem Rastertunnelmikroskop Höhenänderungen von Bruchteilen eines Atomdurchmessers gemessen werden können.

Dagegen wird bei der *Tunnelspektroskopie* die Bewegung der Tunnelspitze an einem Ort angehalten und eine $I(U)$ -Kennlinie aufgenommen. Nach Gleichung 2.15 ist die zum Tunnelstrom beitragende lokale Zustandsdichte von der angelegten Spannung abhängig. Damit erhält man aus dem gemessenen Tunnelstrom Information über die lokale Zustandsdichte als Funktion der Energie.

Nach Gleichung 2.18 ist der Tunnelstrom abhängig von dem Abstand d zwischen Probenoberfläche und Spitze. Daraus folgt, daß zwei verschiedene Spektroskopiekurven nur miteinander verglichen werden können, wenn sie mit gleichem Spitze-Probe-Abstand aufgenommen worden sind. Bei Kurven, die mit verschiedenem Abstand gemessen wurden, muß eine nachträgliche Normierung mittels $(dI/dU)/(I/U)$ durchgeführt werden. Diese Größe entspricht der logarithmischen Ableitung $d(\ln I)/d(\ln U)$ und ist in erster Näherung direkt proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probenoberfläche [Lang1986b, Stroscio1986, Feenstra1987a].

Der Vorteil der Tersoff-Hamann-Theorie ist, daß die Ergebnisse leicht zu interpretieren sind. Für genaue Rechnungen muß jedoch der Ansatz erweitert werden. So ist die Näherung der Tunnelspitze durch ein s -Orbital für reale Spitzen nicht immer ausreichend, da hier auch p - und d -Zustände auftreten können [Chen1991]. Zudem muß bei größeren Spannungen auch in der Tersoff-Hamann-Theorie die Gleichung 2.15 durch einen spannungsabhängigen Faktor θ , dem Transmissionskoeffizienten, erweitert werden zu

$$I \sim \int_{E_F}^{E_F+qU} \rho_S(E - qU) \rho_P(E) \theta(E, qU) dE \quad (2.19)$$

Es tragen also alle Zustände, deren Energie zwischen E_F und $E_F + qU$ liegt, zum Tunnelstrom bei. Zur Berechnung des Transmissionskoeffizienten θ sind verschiedene Ansätze gemacht worden, die alle zeigen, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit mit der Wurzel aus der Spannung zunimmt [Lang1986b, Lang1987, Selloni1985].

2.1.2 Tunnelmikroskopie von Halbleiteroberflächen

Werden ein Metall und ein Halbleiter in Tunnelkontakt gebracht, so ist in aller Regel das Fermi-Niveau in beiden Materialien zunächst verschieden. Dadurch entsteht ein Ladungsträgerstrom zwischen den beiden Materialien, der zu einer Angleichung der Fermi-Niveaus

in Metall und Halbleiter führt. Dieser Gleichgewichtszustand wird bei der Rastertunnelmikroskopie durch das Anlegen einer äußeren Spannung U beeinflusst.

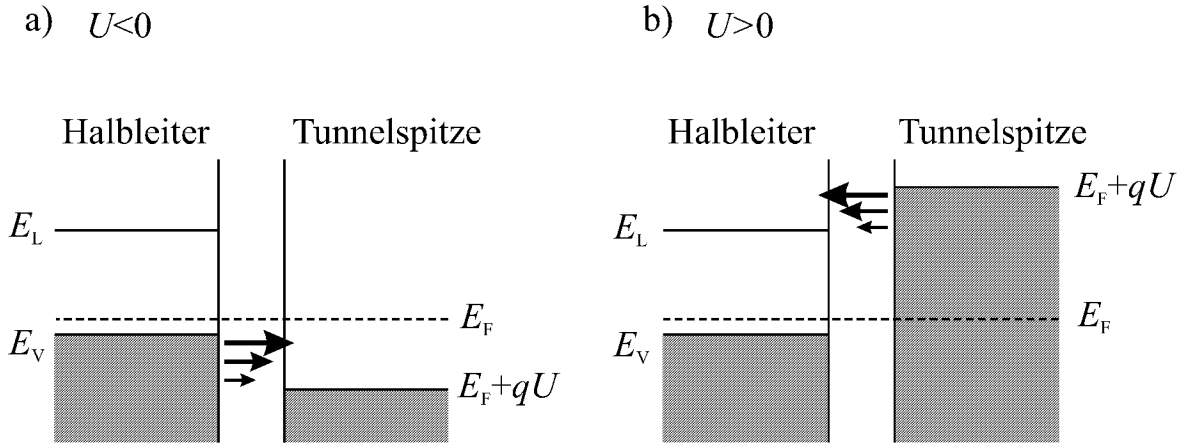


Abbildung 2.4: Bandschema für das Tunneln von Elektronen zwischen einem p-dotierten Halbleiter und einem Metall (nach [Ebert1990]). Durch das Anlegen einer negativen Spannung an die Probe, wird das Fermi-Niveau der Spitze gegenüber dem Halbleiter um qU abgesenkt (a), bei einer positiven Spannung (b) wird es erhöht. Die Richtung, der Pfeile entspricht der Richtung des Tunnelstroms; ihre Länge und Dicke zeigt schematisch die Beiträge der verschiedenen Zustände.

Dies ist in Abbildung 2.4 für einen p-dotierten Halbleiter und eine metallische Tunnelspitze dargestellt. Ist $U < 0$ (Abbildung 2.4a), so verschiebt sich die Fermi-Energie der metallischen Spitze gegenüber dem Fermi-Niveau des Halbleiters zu niedrigeren Energien. Dadurch entsteht ein Tunnelstrom aus dem Valenzband des Halbleiters mit Energien zwischen E_F und $E_F + qU$ in die Spitze hinein. Die Oberflächenzustände des Halbleiters fallen umso langsamer in das Vakuum hinein ab, je dichter sie an der Valenzbandkante liegen [Engels1998], da die effektive Energiebarriere für das Tunneln abnimmt. Deswegen wird bei der Rastertunnelmikroskopie der Hauptteil des Stromes von Zuständen nahe der Valenzbandkante getragen. Dies ist in der Abbildung durch die Größe der Pfeile dargestellt.

Eine vergleichbare Diskussion für positive Spannungen (Abbildung 2.4b) ergibt, daß nur Elektronen, deren Energie oberhalb der Leitungsbandkante E_L des Halbleiters und unterhalb von $E_F + qU$ liegt, am Tunnelprozeß beteiligt sind. Hier wird der Hauptteil des Tunnelstroms von Ladungsträgern mit einer Energie nahe von $E_F + qU$ getragen.

Im Vorgriff auf Abschnitt 2.2 wird darauf hingewiesen, daß in III-V-Halbleitern die besetzten Zustände beim Gruppe-V-Atom lokalisiert sind, während die unbesetzten Zustände an dem Gruppe-III-Atom lokalisiert sind. Infolge des eben Hergeleiteten ist offensichtlich, daß man mit dem Rastertunnelmikroskop in der Regel bei negativen Spannungen die be-

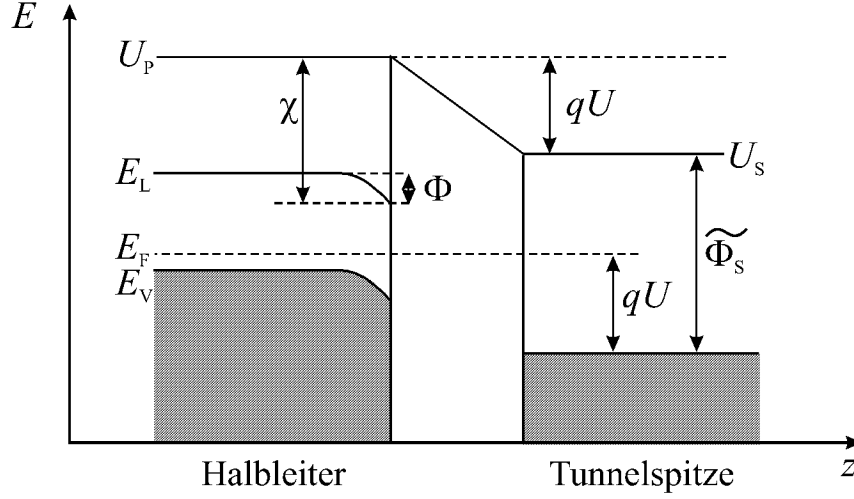


Abbildung 2.5: Schema der spitzeninduzierten Bandverbiegung Φ , die durch das Anlegen einer Spannung $U < 0$ im Tunnelkontakt induziert wird. Die verschiedenen Größen werden im Text erläutert.

setzten Zustände und bei positiven die unbesetzten Zustände beobachtet.

In der bisherigen Beschreibung wurde die Wirkung der angelegten Spannung U auf die Ladungsträger im Halbleiter vernachlässigt. Im Vergleich zu Metallen besitzen Halbleiter infolge ihrer geringeren Ladungsträgerdichte eine größere elektrostatische Abschirmlänge (vergleiche hierzu Kapitel 7), so daß das von der äußeren Spannung U erzeugte elektrische Feld $\vec{E}$ im Vergleich zu Metallen weit in das Volumen des Halbleiters hineinreicht. In diesem Bereich induziert es Oberflächenladungen, die eine Bandverbiegung Φ an der Oberfläche erzeugen. Dies ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

Das Potential an der Oberfläche der Probe ergibt sich aus dem Potential an der Leitungsbandkante E_L , der Bandverbiegung Φ und der Elektronenaffinität χ zu

$$U_P = E_L + \chi + \Phi . \quad (2.20)$$

Dagegen ist das Potential der Spitze U_S eine Funktion der Fermi-Energie E_F , der angelegten Spannung und der Austrittsarbeit von Elektronen aus der Spitze $\widetilde{\Phi}_S$:

$$U_S = E_F + qU + \widetilde{\Phi}_S \quad (2.21)$$

Das Potential verändert sich in z -Richtung zwischen Spitze und Probe. Im einfachsten Fall wird ein trapezförmiger Verlauf angenommen [Feenstra1987b] und es ergibt sich

$$U(z) = U_S \frac{z}{d} + U_P \left(1 - \frac{z}{d}\right) \quad (2.22)$$

Dies führt durch Differentiation nach z auf das elektrische Feld im Vakuum

$$\vec{E} = \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{U_S}{d} - \frac{U_P}{d} \quad (2.23)$$

Wegen der Stetigkeit der dielektrischen Verschiebung $\varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}$ an der Probenoberfläche erhält man

$$\vec{E} = \varepsilon \vec{E}_P \quad (2.24)$$

$\vec{E}_P$ ist dabei das elektrische Feld der Halbleiteroberfläche und ε die Dielektrizitätskonstante. Damit geht in die Gleichung für $\vec{E}_P$ als einzige Unbekannte die Oberflächenbandverbiegung Φ ein. Diese ist sowohl von der durch Dotierung in die Probe eingebrachten Ladungsträgerkonzentration als auch von der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration des Materials abhängig. Ein analytischer Ausdruck hierfür wird in [Seiwatz1958] angegeben. Daraus läßt sich die spitzeninduzierte Bandverbiegung berechnen.

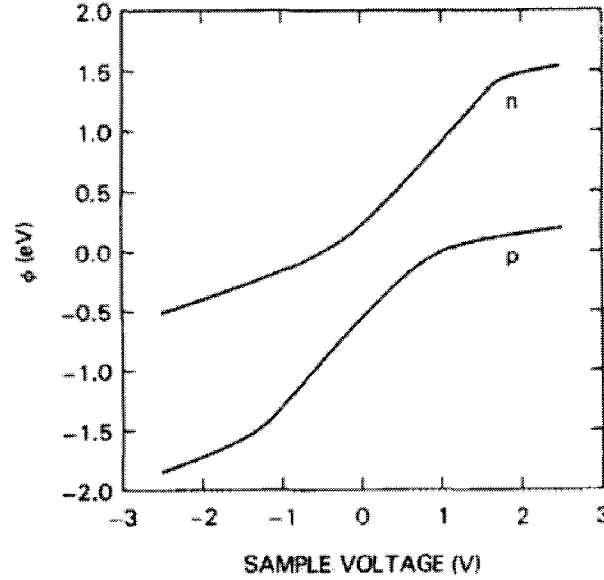


Abbildung 2.6: Berechnete spitzeninduzierte Bandverbiegung für GaAs (aus [Feenstra1987b]). Die Kurven wurden bei einem Abstand zwischen Spitze und Probe von 9 Ångström für eine n- und eine p-Dotierung von 10^{18} cm^{-3} berechnet. Die Bandverbiegung ist eine Funktion der angelegten Tunnelspannung.

Rechnungen von Feenstra *et al.* haben gezeigt (Abbildung 2.6), daß für p-dotierte III-V-Halbleiter eine an die Probe angelegte negative Tunnelspannung U stets eine Bandver-

biegung erzeugt [Feenstra1987b]. Dies kann bei betraglich sehr kleinen Tunnelspannungen dazu führen, daß die Bandverbiegung so groß ist, daß die Valenzbandkante E_V unterhalb von $E_F + qU$ liegt. Dann liegt das Energieintervall von $E_F + qU$ bis E_F in der Bandlücke der Probe und es existieren keine stabilen Tunnelbedingungen.

Aufgrund der Bandlücke in den untersuchten III-V-Halbleitern liegt die ideale Tunnelspannung für Messungen im Konstantstrommodus zwischen -2 V und -3 V. Bei diesen Spannungen beträgt die Bandverbiegung Φ zwischen -1,5 eV und -2,0 eV, so daß stabile Tunnelbedingungen existieren.

2.2 Eigenschaften von III-V-Halbleitern

Die in dieser Arbeit untersuchten III-V-Halbleiter Galliumarsenid (GaAs), Indiumphosphid (InP) und Galliumphosphid (GaP) kristallisieren in der Zinkblende-Struktur (Abbildung 2.7). Das Gitter dieser Struktur besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Untergittern, die entlang der Raumdiagonalen um $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ gegeneinander verschoben sind. Die Gitterkonstanten a sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

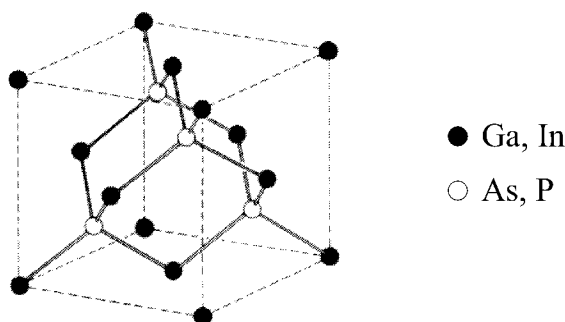


Abbildung 2.7: Die Zinkblende-Struktur besteht aus zwei gegeneinander verschobenen kubisch flächenzentrierten Untergittern (aus [Kittel1993]). Jedes der Untergitter ist dabei von einer Atomsorte besetzt.

Die chemische Bindung zwischen den Atomen der fünften und den Atomen der dritten Hauptgruppe besitzt sowohl kovalenten als auch ionischen Charakter. Der ionische Anteil an der Bindung entsteht aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität, durch die das bindende Elektronenpaar stärker an den Gruppe-V-Atomen lokalisiert ist. Aus diesem Grund werden die Gruppe-V-Atome häufig als Anionen und die Gruppe-III-Atome als Kationen bezeichnet.

Mit Ausnahme von GaP besitzen III-V-Halbleiter eine direkte Bandlücke am Γ -Punkt der Brillouin-Zone [van Laar1977, Massidda1990]. Lediglich bei GaP existiert eine indirekte Bandlücke zwischen dem Γ - und dem X-Punkt [Manghi1981].

Material	Gitterkonstante a (Å)	Bandlücke E_g bei 300 K (eV)
Galliumarsenid GaAs	5,653	1,424
Galliumphosphid GaP	5,451	2,272 (indirekt) 2,780 (direkt)
Indiumphosphid InP	5,869	1,344

Tabelle 2.1: Gitterkonstante und Energielücke der in dieser Arbeit untersuchten Halbleiter. Die Daten stammen aus [Landolt-Börnstein].

Von den in dieser Arbeit untersuchten Proben sind die wichtigsten Daten in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben sind p-dotiert. Im folgenden werden die an diesen Proben untersuchte (110)-Oberfläche und einige der elektronischen Eigenschaften dieser Oberfläche beschrieben.

2.2.1 Die (110)-Oberfläche

Da die Zinkblende-Struktur aus zwei Atomsorten besteht, sind Ebenen innerhalb der Struktur im allgemeinen polar, da sie nicht aus der gleichen Anzahl von Gruppe-III- und Gruppe-V-Atomen bestehen. Nur die (110)-Ebenen sind unpolar, da nur diese Ebenen eine gleiche Anzahl von Kationen und Anionen besitzen. Spaltet man einen III-V-Halbleiterkristall³, so sind die (110)-Ebenen energetisch bevorzugt, da in allen anderen Spaltrichtungen zusätzliche elektrostatische Arbeit geleistet werden muß, um die Oberflächenladungen zu trennen.

Die (110)-Oberfläche besitzt eine (1×1)-Rekonstruktion. Kationen und Anionen der Oberfläche bilden alternierende Zickzack-Reihen, die entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung liegen. An jedem Oberflächenatom ist ein Dangling-Bond lokalisiert (Abbildung 2.8), das aus einer bei der Spaltung aufgebrochenen Bindung zwischen einem Gruppe-III- und einem Gruppe-V-Atom entstanden ist. Beim Aufbrechen der Bindung ist jeder dieser Zustände nur einfach besetzt. Diese Konfiguration ist infolge der gebrochenen Spiegelsymmetrie bezüglich der (110)-Ebene energetisch ungünstig, weshalb die Oberfläche sofort relaxiert. Als Folge dieser geometrischen Relaxation werden die an den Gruppe-V-Atomen lokalisierten Dangling-Bonds doppelt besetzt, während die Dangling-Bonds der Gruppe-III-Atome vollständig

³Die experimentelle Umsetzung zur Erzeugung einer Spaltoberfläche wird in Abschnitt 3.2 beschrieben.

InP-Proben			
Hersteller	Crystec	MCP Wafer Technology Ltd.	Crystec
Bezeichnung	S473	R3/308/Cd	150/96/LS362
Dotierung (p)	Cadmium $5,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	Cadmium $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	Zink $8,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Kristallzüchtung	Liquid Encapsulation Czochralski (LEC)		

GaAs-Proben			
Hersteller	Sumitomo Electric Industrie Ltd.		MCP Wafer Technology Ltd.
Bezeichnung	700800-014	700805-013	WV220/Zn
Dotierung (p)	Zink $1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	Zink $2,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	Zink $1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Kristallzüchtung	Horizontal Bridgeman		Vertical gradient freeze

GaP-Probe	
Hersteller	MCP Electronic Materials Ltd.
Bezeichnung	GPC 3471
Dotierung (p)	Zink $3,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Kristallzüchtung	LEC

Tabelle 2.2: Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten p-dotierten III-V-Halbleiterkristalle.

unbesetzt sind.

Bei der geometrischen Relaxation bewegen sich die Oberflächenanionen aus der Oberfläche heraus, während sich die Oberflächenkationen in das Volumen hinein bewegen. Gleichzeitig bewegen sie sich paarweise etwas aufeinander zu. Die relative Veränderung zu-

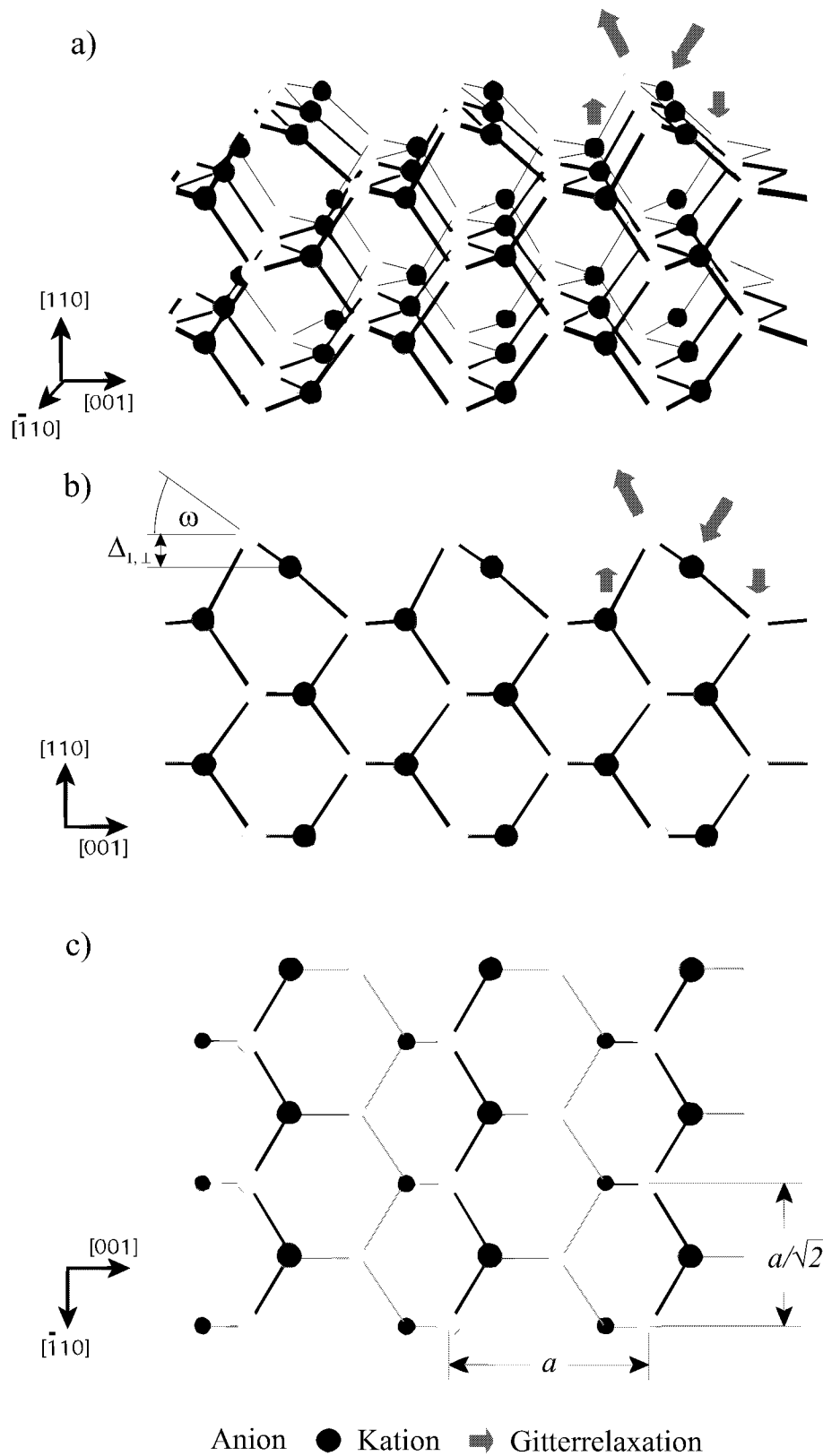


Abbildung 2.8: Die (110)-Oberfläche eines III-V-Halbleiters. Die räumliche Verteilung der Gitterplätze ist in (a) dargestellt. Diese ist in die Seitenansicht (b) und Aufsicht (c) zerlegt. Die Pfeile stellen die Gitterrelaxation dar (nach [Ebert2001]).

einander kann man mit Hilfe des Bucklingswinkels ω und der Höhendifferenz $\Delta_{1,\perp}$ angeben (siehe Abbildung 2.8b). Dabei gibt der Bucklingwinkel an, um welchen Winkel die Kationen-Anionen-Bindung der obersten Atomlage gegen das Volumen gedreht ist. Er beträgt unabhängig vom Material $(28,6 \pm 1)^\circ$. Die Höhendifferenz $\Delta_{1,\perp}$, um die das Anion weiter als das Kation aus der Oberfläche herausragt, beträgt $(0,65 \pm 0,5)\text{\AA}$ [Alves1991, Chadi1979, Meyer1980, Duke1984, Ferraz1987].

Diese Art der Oberflächenrekonstruktion wird durch das Bond-Rotation-Model beschrieben [Chadi1979]. Dabei bleiben die Bindungslängen erhalten, während der Energiegewinn nahezu vollständig durch das Drehen der Bindung aus der Oberfläche heraus erzielt wird [Alves1991]. Diese Relaxation wirkt sich auch auf die unter der Oberfläche befindlichen Ebenen aus, doch klingt die Relaxation innerhalb weniger Atomlagen vollständig ab.

2.2.2 Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur der III-V-Halbleiteroberfläche ist ähnlich der elektronischen Struktur des Kristalls, da III-V-Halbleiter infolge der oben beschriebenen elektronischen und geometrischen Relaxation keinerlei Oberflächenzustände in der Bandlücke besitzen [Froelich1985]. Die an den Gruppe-V-Atomen lokalisierten Oberflächenzustände liegen energetisch im Valenzband, während sich die an den Gruppe-III-Atomen lokalisierten Oberflächenzustände im Leitungsband befinden. Damit ist die Fermi-Energie einer idealen (110)-Oberfläche identisch mit der des Kristallinneren.

Neben den reinen Oberflächenzuständen, die schnell in das Kristallinnere hinein abfallen, existieren an der Kristalloberfläche sowohl die Volumenzustände als auch sogenannte Oberflächenresonanzen, die eine weit ins Volumen hineinreichende Zustandsdichte haben. Die Bezeichnung der verschiedenen Zustände erfolgt mittels Abkürzungen, die aus jeweils einem Buchstaben und einer Zahl bestehen. Der Buchstabe bezeichnet das Atom, an dem der Zustand lokalisiert ist. A steht hierbei für das Gruppe-V-Atom, während C das Gruppe-III-Atom bezeichnet. Die Ziffer ist eine einfache Durchnummerierung der verschiedenen Zustände von niedrigen zu hohen Energien.

Für die Rastertunnelmikroskopie sind die Zustände A_4 , A_5 , C_3 und C_4 von Bedeutung [Chelikowsky1979, Engels1998]. Bei den mit A_5 bezeichneten Zuständen handelt es sich um die besetzten Dangling-Bonds, während C_3 die unbesetzten bezeichnet. Bei den Oberflächenresonanzen A_4 handelt es sich um besetzte Back-Bond-Zustände, die von den Oberflächenanionen in das Kristallvolumen gerichtet sind.

In Abbildung 2.9 sind Ergebnisse aus Pseudopotentialrechnungen dargestellt, die für einen Abstand von $3,6\text{\AA}$ von einer InP(110)-Oberfläche durchgeführt wurden. Aus dem Vergleich mit atomar aufgelösten Rastertunnelmikroskopbildern ergibt sich, daß die Messung bei negativen Tunnelspannungen die Zustände A_4 und A_5 abbildet, während sie bei

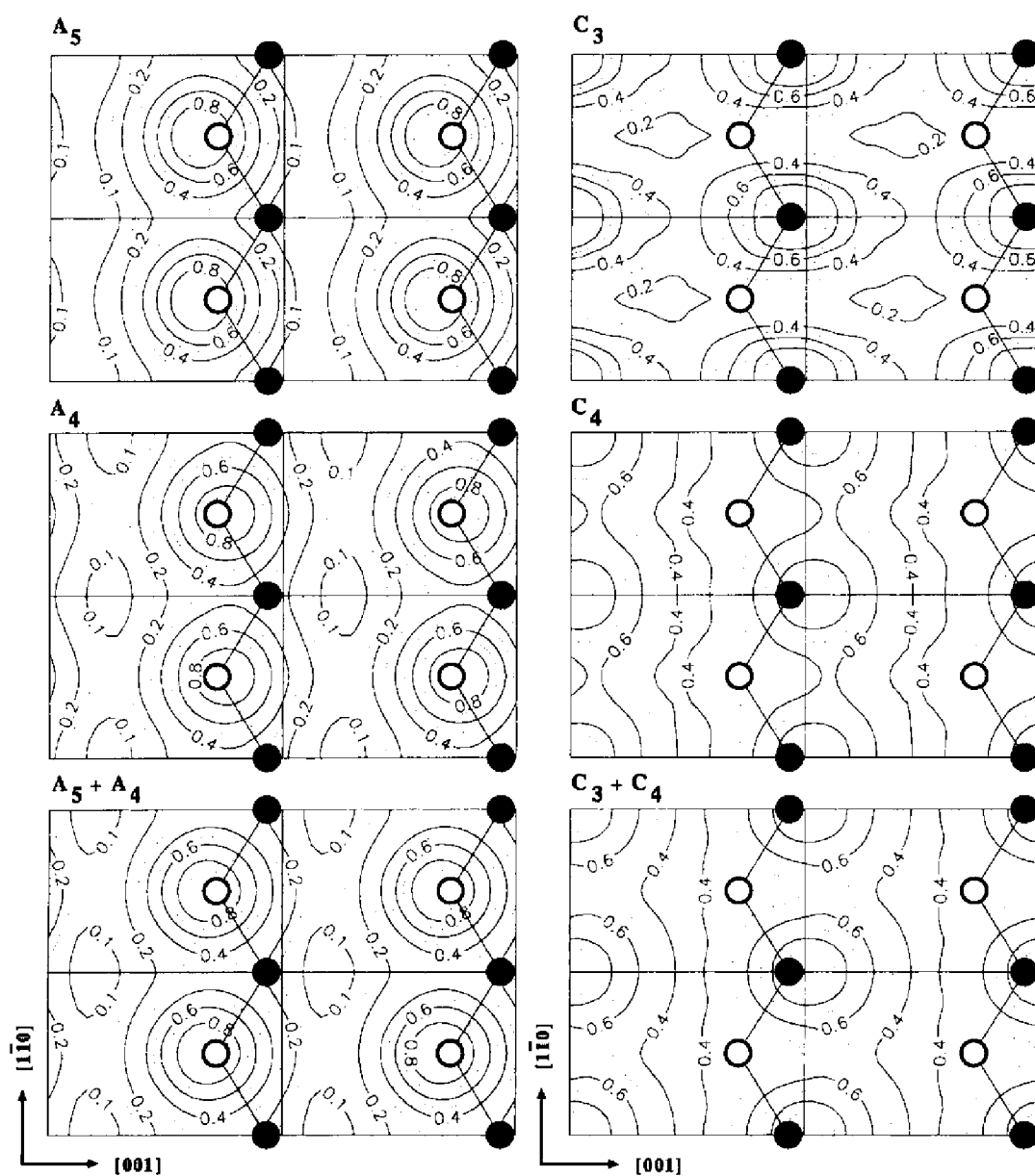


Abbildung 2.9: Aufsummierte lokale Zustandsdichten in einem Abstand von 3,6 Å über der InP(110)-Oberfläche (aus [Engels1998]). Links sind die besetzten Zustände A_5 zwischen Valenzbandmaximum (VBM) und VBM-0,9 eV und A_4 zwischen VBM-0,9 eV und VBM-1,5 eV sowie deren Summe (VBM bis VBM-1,5 eV) abgebildet. Rechts daneben sind die unbesetzten Zustände C_3 zwischen VBM und VBM+2,2 eV und C_4 zwischen VBM+2,2 eV und VBM+2,8 eV sowie deren Summe C_3+C_4 gezeigt (aus [Engels1998]).

positiven Tunnelspannungen entsprechend C_3 und C_4 zeigt [Engels1998].

Des weiteren ergeben die Rechnungen, daß die besetzten Zustände schneller ins Vakuum hinein abfallen als die unbesetzten. Dies ist eine Konsequenz der Energieabhängigkeit der Abfallkonstanten κ (Gleichung 2.13). Während aber die besetzten Back-Bond- und Dangling-Bond-Zustände nahezu gleich schnell abfallen, klingt C_4 langsamer als C_3 ins Vakuum hinein ab. Dies führt dazu, daß sich die mit dem Rastertunnelmikroskop gemessenen Bilder der Kationenreihen bei großen positiven Spannungen aus der $[001]$ -Richtung in die $[1\bar{1}0]$ -Richtung drehen [Ebert1996b].

Kapitel 3

Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskopie

In dieser Arbeit werden erstmals direkt während des Heizens die Einflüsse auf die Bildung von Punktdefekten auf der Oberfläche von III-V-Verbindungshalbleitern bestimmt und die Eindiffusion der Punktdefekte in den Kristall bestimmt. Für diese Experimente wurde zunächst im Rahmen dieser Arbeit ein neues Hochtemperatur(HT)-Rastertunnelmikroskop vom Typ VT-STM der Firma Omicron in Betrieb genommen. Bei den ersten temperaturabhängigen Messungen von III-V-Halbleiteroberflächen stellte sich heraus, daß für statistische Untersuchungen eine Reihe von Umbauten an der Anlage durchgeführt werden mußten. In diesem Kapitel sollen die durchgeführten Änderungen beschrieben werden. Technische Details der Anlage finden sich im Anhang.

Einige Experimente wurden an einem vorhandenen Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskop vom Besocke-Typ durchgeführt. Ziel dieser Messungen war unter anderem die Untersuchung apparativer Einflüsse auf die Leerstellenbildung. Die Beschreibung dieses Rastertunnelmikroskops findet sich ebenfalls im Anhang.

3.1 Aufgaben des HT-Rastertunnelmikroskops

Für die Untersuchung der III-V-Halbleiteroberflächen ist es notwendig, im Ultrahochvakuum (UHV) atomar saubere Oberflächen zu erzeugen. Dies kann mit zwei verschiedenen Prozessen erreicht werden: a) Sputter- und/oder Heizzyklen und b) Spalten. In das HT-Rastertunnelmikroskop wurde sowohl eine Sputterkanone als auch eine selber entwickelte Spaltzange eingebaut. Diese wird in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Für die Untersuchung gespaltener Einkristalle mußte ein neues Design für den Probenhalter entworfen werden (Abschnitt 3.3), da die von Omicron angebotenen Probenhalter nur für Proben von maximal 1 mm Dicke geeignet sind.

Das HT-Rastertunnelmikroskop besitzt für die Proben verschiedene Heizmöglichkeiten, die sowohl *in situ* als auch *ex situ* sein können. Omicron bietet jedoch keine Geräte zur Bestimmung der Probentemperatur an, so daß diese nachgerüstet werden mußten. Die verwendeten Meßverfahren werden in Abschnitt 3.4 erläutert.

Durch die Möglichkeit des Spitzenwechsels kann eine Probenoberfläche mit mehreren Tunnelspitzen untersucht werden. Dies war bei der Messung der Spektroskopiekurven (Kapitel 6) von großem Vorteil. Die am Spitzenhalter vorgenommenen Änderungen werden in Abschnitt 3.5 beschrieben.

Bei den ersten Messungen wurden eine Reihe von Schwierigkeiten behoben, die durch das Zusammenwirken der neu eingebauten Geräte entstanden. Zudem zeigte sich, daß die von Omicron zugesicherten Eigenschaften der Anlage bezüglich thermischer Drift und maximal möglicher Rasterweite von $17 \times 17 \mu\text{m}^2$ nicht „auf Knopfdruck“ bereitstehen. Vielmehr müssen die technischen Möglichkeiten so auf das zu untersuchende Material angepaßt werden, daß ein optimales Ergebnis erzielt wird (Abschnitt 3.6).

3.2 Probenpräparation

Wie bereits erwähnt, gibt es zwei Methoden zur Erzeugung atomar sauberer Oberflächen im UHV:

a) Bei der Methode des Sputterns und Heizens wird die Probe zunächst mechanisch an der Luft poliert. Die dadurch erzeugte Kontamination wird im UHV anschließend dadurch entfernt, daß hochenergetische Argon-Ionen aus der Oberfläche Atome ausbauen. Dieser Prozeß ist abhängig von der Kernladungszahl und der Masse der beteiligten Atomsorten [Lindhardt1961]. Bei Verbindungshalbleitern ändert sich damit auch die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Um wieder eine stöchiometrische Oberfläche zu erhalten, muß anschließend die Oberfläche einer Heizbehandlung unterzogen werden. Da in dieser Arbeit jedoch gerade der Einfluß der Temperatur auf die Probenoberfläche untersucht wird, scheidet jede Art thermischer Präparation der Oberfläche aus.

b) Beim Spalten werden thermische Beeinflussungen der Oberfläche vermieden und man erhält zudem atomar saubere Oberflächen. Für den Spaltvorgang wird ein Kristall von etwa $3 \times 3 \text{ mm}^2$ Querschnitt und einer Höhe von 6 mm auf ungefähr halber Höhe von zwei gegenüberliegenden Seiten angesägt (Abbildung 3.1). Die so entstandenen Schnitte dienen als Spaltritze, die den Reißansatz festlegen. Zum Spalten der Proben dient die Spaltzange. Diese besteht auf der UHV-Seite aus zwei Keilen, die über eine Mechanik so aneinander gekoppelt sind, daß man sie von außen mittels einer Drehdurchführung kontrolliert aufeinander zu- oder voneinander wegbewegen kann. Beim Spaltvorgang werden die beiden Keile der Spaltzange in die Spaltritze der Probe hineingedrückt. Sobald die Dicke eines Spaltrit-

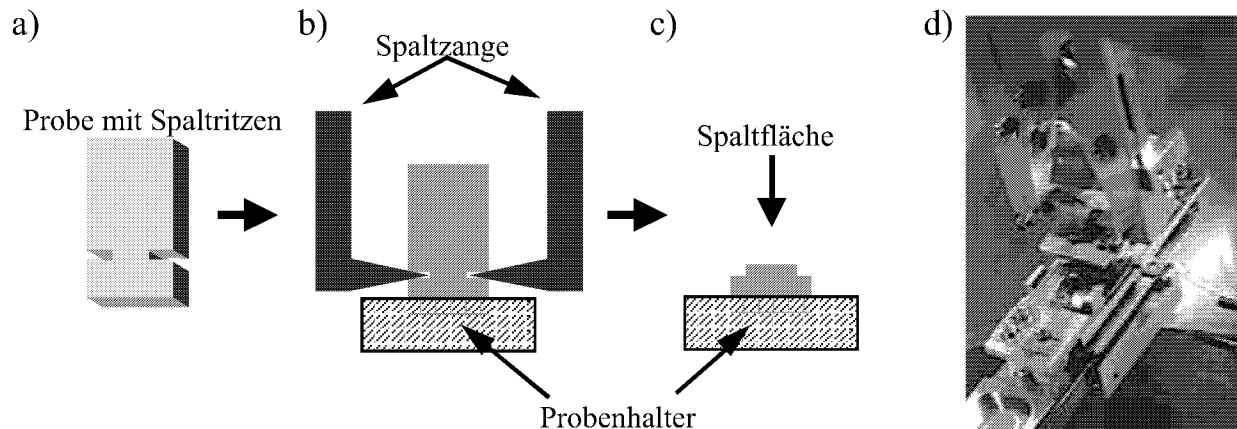


Abbildung 3.1: Präparation der Oberfläche. Während a) bis c) den Spaltvorgang schematisch zeigen, ist in d) ein Foto, das Probenhalter und Spaltzange (ragt von oben in das Bild) direkt nach dem Spalten zeigt. Alle Bewegungen sind über Kugellager geführt.

zes kleiner als die Dicke des Keils ist, wird die oberhalb des Ritzes befindliche Kristallhälfte von der unteren weggesprengt. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wird, gibt es in den untersuchten Verbindungshalbleitern eine elektrisch unpolare Ebene. Entlang dieser energetisch bevorzugten Ebene läuft der Spaltvorgang ab, wodurch idealerweise eine stufenfreie Oberfläche erzeugt wird.

Ein Hauptproblem einer Spaltzange im Vakuum besteht darin, daß nicht gefettete Edelstahlbauteile kalt verschweißen. Dadurch wird die Bewegung der Spaltkeile immer schwergängiger. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurden bei der hier entwickelten Spaltzange alle Bewegungen über Kugellager geführt. Diese sind so dimensioniert, daß sie die auftretenden Kräfte aufnehmen können.

3.3 Probenhalter

Der verwendete Probenhalter ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Er wurde so optimiert, daß er eine Probe mit einer Grundfläche von $4 \times 4 \text{ mm}^2$ aufnehmen kann, und daß zugleich die äußeren Abmessungen weitgehend mit denen des Original-Probenhalters von Omicron übereinstimmen.

Auf der Basisplatte befindet sich das Heizfilament, das auf vier Seiten von einem Strahlungsschild umgeben ist, um die Wärmestrahlung auf die Probenrückseite zu richten. Die Enden des Filaments sind an die elektrischen Kontaktklemmen des Probenhalters angeschlossen. Diese sind gegeneinander isoliert. Das Filament ist eine Spezialanfertigung der Firma Omicron und zeichnet sich einerseits durch hohe Temperaturstabilität und anderer-

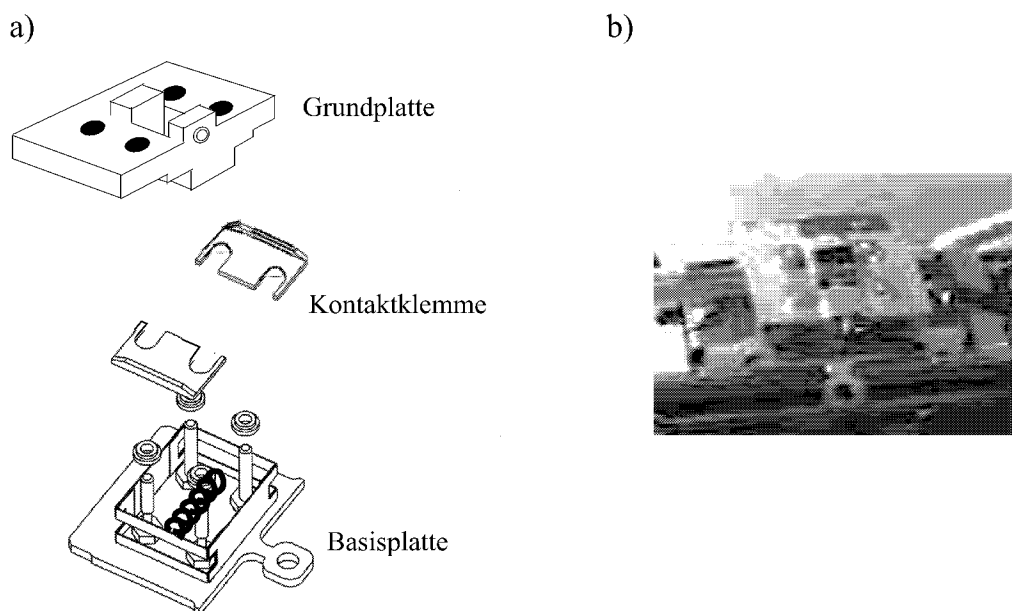


Abbildung 3.2: a) Schematische Zeichnung des verwendeten Probenhalters. Auf der Basisplatte befindet sich das Heizfilament, das mit den beiden Kontaktklemmen verbunden ist. Eine Kontaktklemme ist zusätzlich mit der Grundplatte verbunden, um die Probe elektrisch anzukontaktieren. b) zeigt ein Foto des Probenhalters auf einem Manipulator.

seits durch eine besonders kompakte Bauweise aus.

Oberhalb der Kontaktklemmen befindet sich die Grundplatte, in der die Probe montiert wird. Die Grundplatte ist mit nur mit demjenigen der beiden elektrischen Kontakte verbunden, der außerhalb des Probenhalters in der UHV-Anlage auf Erdpotential gelegt ist. Gegen den anderen Kontakt ist sie isoliert.

Da der sehr große Hub des Rasterpiezos von 10 cm nicht unnötig verringert werden sollte, befindet sich ein Teil der Probe in einer Vertiefung der Grundplatte. Dieser Bereich wird in der ursprünglichen Konstruktion nicht genutzt. Damit befindet sich das Heizfilament sehr dicht an der Rückseite der Probe. Um die Probe homogen zu erwärmen und gleichzeitig dem Schmelzen der Probe auf der Rückseite vorzubeugen, ist die Vertiefung durch ein dünnes Edelstahlblech abgeschlossen.

Nur die beiden Erhöhungen an den Seiten der Probenaufnahme ragen aus dem Profil des Originalhalters heraus. In die eine Erhöhung ist ein Gewinde geschnitten, um die Probe mit einer Schraube gegen die gegenüberliegende Seite zu drücken und damit festzuklemmen. Die hintere Erhöhung, gegen die die Probe gedrückt wird, darf nicht bis zum Ende der Grundplatte durchgehen, da der hintere Teil im Rastertunnelmikroskop auf einer kleinen Nase aufliegt. Bei Versuchen mit einer durchgehenden Erhöhung zeigte sich, daß

das Aufliegen auf der Nase den Probenhalter zusätzlich gegen mechanische Schwingungen stabilisiert.

3.4 Wärmebehandlung

Mit der Hochtemperatur-Anlage bestehen verschiedene Möglichkeiten, um Proben zu heizen. Auf den beiden Manipulatoren in der Analysen- und der Präparationskammer können Proben sowohl *indirekt* über eine in den Manipulator eingebaute Heizwendel geheizt werden als auch durch Anlegen einer Spannung an das Filament im Probenhalter. Dagegen besteht im HT-Rastertunnelmikroskop nur die letztere Möglichkeit. Die maximale Heizleistung, für die die Zuleitungen zum Mikroskoptisch sowie das Filament ausgelegt sind, beträgt 7,5 W und der maximale Heizstrom 1,8 A. Damit können indirekt geheizte Proben auf eine Temperatur bis zu 690 K gebracht werden.

Für die Messung der Temperatur stehen drei verschiedene Meßsysteme zur Verfügung:

1. Auf jedem der beiden heizbaren Manipulatoren ist ein NiCr/Ni-Thermoelement fest eingebaut, das abhängig von der Temperatur des Manipulators eine Thermospannung relativ zur Kammertemperatur erzeugt. Die gemessene Temperatur weicht jedoch immer von derjenigen der Probe ab.

2. Die Messung der Temperatur bis circa 400 °C erfolgt mittels Lumineszenzmessung. Es wird das Modell 712 der Firma Luxtron Corp. verwendet. Zunächst mußten hierfür Glasfaser-Lichtleiter in die UHV-Anlage eingebaut werden. Auf oder nahe an jede Probe wird jeweils ein kleiner Fleck einer speziellen Phosphorverbindung aufgetragen, die nach dem Aushärten vakuumgeeignet ist. Die Temperaturmessung erfolgt, indem der Meßfleck mit der Phosphorverbindung in 1 mm Abstand vor den Lichtleiter gebracht und durch diesen mit einem Xenon-Lichtblitz beleuchtet wird. Die dadurch angeregte Emission von niederenergetischerem Licht wird durch denselben Lichtleiter zurück auf den Detektor geleitet. Dieser mißt die Intensität als Funktion der seit der Anregung vergangenen Zeit [Polytech1998]. Die daraus bestimmte Abklingzeit ist eine Funktion der Temperatur, die die Meßelektronik direkt berechnet und anzeigt. Diese Meßmethode hat bei korrekter Kalibrierung einen Fehler von wenigen Zehntel °C und funktioniert bis circa 400 °C. Dadurch ist ein guter Überlapp mit dem bei 300 °C einsetzenden Pyrometer gegeben. Oberhalb von 400 °C zersetzt sich die Phosphorverbindung.

3. Für Temperaturen oberhalb von 300 °C wird ein Einstrahlpyrometer des Typs System 4 der Firma LAND infrarot GmbH verwendet. Bei diesem Meßverfahren wird das im infraroten Frequenzbereich abgestrahlte Licht eines 1,3 mm großen Meßflecks detektiert. Die Temperaturbestimmung erfolgt direkt durch Vergleich des Meßwertes mit dem nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz für den idealen schwarzen Strahler bestimmten Wert.

Allerdings besitzen die untersuchten Materialien einen Emissionskoeffizienten < 1 , so daß dieser Wert bestimmt werden und das Pyrometer damit kalibriert werden muß. Mit dem Gerät lassen sich Temperaturen zwischen 300 °C und 1100 °C messen, wobei der Meßfehler unter 25 °C liegt.

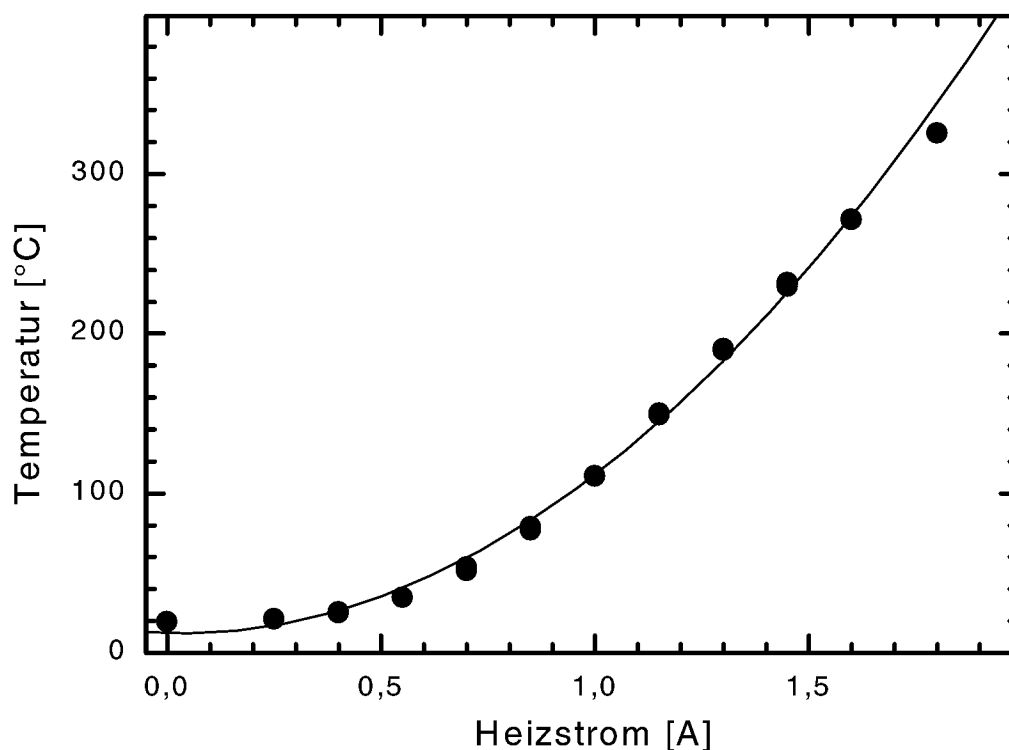


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Temperatur von dem durch das Filament fließenden Heizstrom.

Die Lumineszenz- und die Pyrometer-Messung wurden über beiden Manipulatoren sowie über dem Rastertunnelmikroskop installiert. Im Mikroskopbereich koppelten jedoch durch den Aufbau mechanische Schwingungen ein, die Rastertunnelmikroskop-Messungen unmöglich machten. Deswegen wurde die Meßeinrichtung wieder entfernt, nachdem in Kalibriermessungen der in Abbildung 3.3 dargestellte Zusammenhang zwischen Heizstrom und Temperatur ermittelt worden war. Die Kurve folgt näherungsweise der Beziehung

$$T(^{\circ}C) = 108,6 I^2 - 11,0 I + 13,2 \quad (3.1)$$

3.5 Spitzentransfer

Wie bereits erwähnt, ist mit dem HT-Rastertunnelmikroskop ein Spitzenwechsel möglich, ohne das Vakuum brechen zu müssen. Dafür existieren zum einen Spitzenhalter, die die

Tunnelspitze halten, und zum anderen Spitzentransferhalter, die es ermöglichen, Tunnelspitzen auf dieselbe Weise wie Probenhalter zu transferieren.

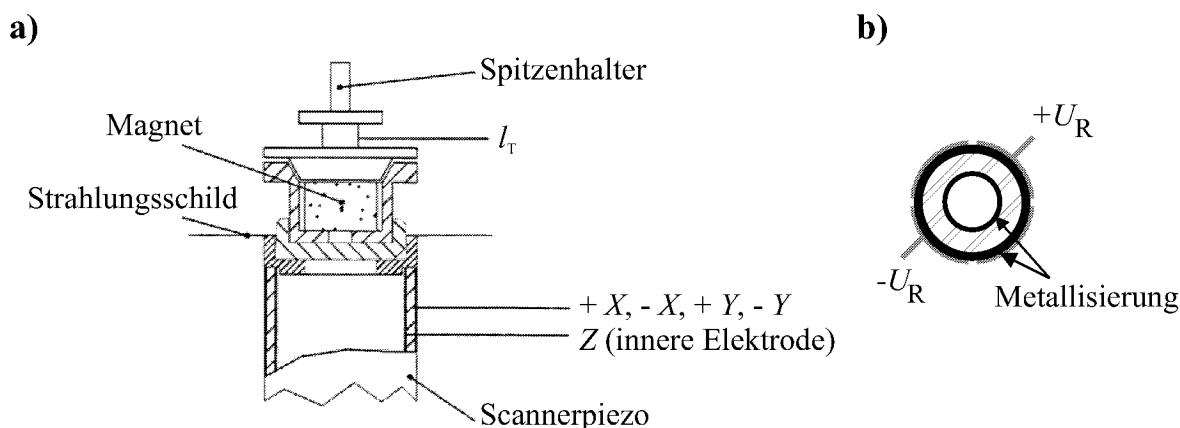


Abbildung 3.4: (a) Schnitt von der Seite durch den Rasterpiezo (aus [Omicron1998]). (b) Querschnitt von oben, der dem eines Piezokristalls im Besocke-Mikroskop entspricht.

Auf dem Rasterpiezo ist oben ein Magnet angebracht. Die Unterseite des Spitzenhalters ist aus magnetischem Material, dessen Form genau in die Mulde paßt, die sich auf der Oberseite des Magneten befindet (Abbildung 3.4). Dadurch ist die Position des Spitzenhalters während der Messung fixiert.

Der Omicron-Spitzenhalter besteht aus einem Röhrchen, das in den magnetischen Fuß eingelassen ist. In dem Röhrchen wird die Tunnelspitze festgeklemmt, indem das Röhrchen mit einer Zange zusammengedrückt wird. Damit ist für jede Tunnelspitze ein neuer Spitzenhalter notwendig. Zudem beträgt der Innendurchmesser der Röhrchen $400\text{ }\mu\text{m}$. Der für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Tunnelspitzen verwendete Wolframdraht besitzt dagegen eine Stärke von $250\text{ }\mu\text{m}$. Sämtliche Versuche, den spröden Draht im Röhrchen fest zu klemmen, scheiterten, da entweder der Draht brach oder die Spitze während der Messung zu schwingen begann.

Deswegen wurden in einigen Spitzenhaltern die Röhrchen entfernt und durch handelsübliche Kanülen von Spritzen mit einem Innendurchmesser von $250\text{ }\mu\text{m}$ ersetzt. Das Ende des Drahtes, das in die Kanüle eingeführt werden soll, wird mit einer Zange etwas gekürzt. Die dadurch entstandene Verbreiterung wird so poliert, daß der Draht in die Kanüle eingeführt werden kann. Durch vorsichtiges Biegen der Tunnelspitze kann diese im Spitzenhalter stabil verklemmt werden. Diese Methode hat den zusätzlichen Vorteil, daß nach Ende der Messung die Tunnelspitze wieder entfernt und der Spitzenhalter für die nächste Messung verwendet werden kann.

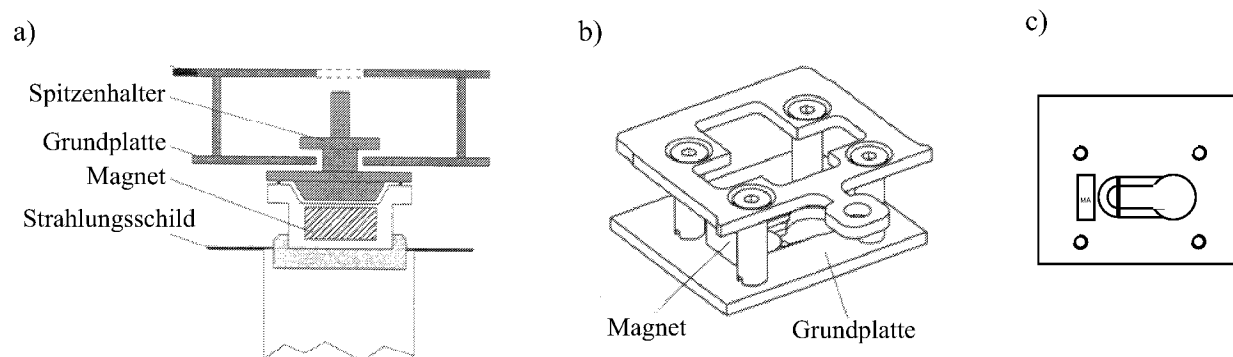


Abbildung 3.5: Seitenansicht beim Auswechseln einer Spitze (a) sowie die Aufsicht auf einen Spitzentransferhalter (b) (aus [Omicron1998]). Die Aussparung in der Grundplatte ist in (c) nochmals als Aufsicht gezeichnet.

In Abbildung 3.5 ist ein Spitzentransferhalter dargestellt. Dieser wird anstelle eines Probenhalters in den Aufbau über dem Rasterpiezo geschoben. Der Spitzentransferhalter besteht aus zwei Platten mit Öffnungen. Während die Öffnung in der oberen Platte der besseren visuellen Kontrolle dient, befindet sich in der Grundplatte eine längliche Aussparung. Diese ist breiter als der Spitzenhalter bei der als l_T bezeichneten Stelle in Abbildung 3.4, aber schmaler als die Verdickung oberhalb von l_T . Die kreisrunde Öffnung an dem einen Ende der Aussparung ist dagegen breiter als die Verdickung. Um ein Herausfallen der Spitze während des Transfers zu verhindern, ist im Transferhalter ein schwacher Magnet angebracht.

Bei einem Spitzenwechsel wird der Rasterpiezo mit der alten Tunnelspitze so weit in die kreisrunde Öffnung hineingefahren, daß sich die als l_T bezeichnete Stelle genau auf Höhe der Grundplatte des Spitzentransferhalters befindet (Abbildung 3.5a). Durch Seitwärtsverschieben des Piezos kommt der Spitzenhalter in den schmalen Bereich der Aussparung. Fährt man nun den Piezo nach unten, so bleibt die Verdickung oberhalb von l_T am Spitzentransferhalter hängen. Während des weiteren Transfers wird der Spitzentransferhalter wie ein normaler Probenhalter behandelt mit der einzigen Ausnahme, daß er wegen der fehlenden elektrischen Kontakte nicht in den Manipulatoren festgeklemmt werden kann.

Das Bestücken des Rastertunnelmikroskops mit einer neuer Spitze läuft genau entgegengesetzt ab - der neue Spitzenhalter kann durch die große Öffnung im Transferhalter hindurchgezogen werden. Obwohl dies ein sehr empfindlicher Vorgang ist, der quasi „Mikrometerarbeit“ erfordert, kann er innerhalb weniger Minuten durchgeführt werden.

3.6 Erste Messungen

Da keinerlei Erfahrungen mit dem Heizen von Proben *in situ* während der Messung existierten, wurden zunächst Vorversuche mit Silizium-Oberflächen durchgeführt. Diese eignen sich besonders gut für atomare Auflösung, da sie einerseits über eine große Einheitszelle ($a_0 = 3 \text{ nm}$) verfügen und andererseits eine starke Korrugation aufweisen.

Bei diesen Messungen sowie den ersten Messungen an III-V-Materialien zeigte sich, daß die Aufrüstung der Anlage zu verschiedenen mechanischen und elektrischen Schwingungen führte: Einerseits veränderte sich durch das zusätzliche Gewicht die Dämpfungscharakteristik des druckluftgedämpften Tisches, andererseits erzeugte der Lichtleiter über dem HT-Rastertunnelmikroskop Eigenschwingungen. Zudem war die Verbindung zum Erdpotential in einigen der neuen Geräte anders als erwartet, so daß sich Erdschleifen bildeten. Die Wirkung aller dieser Effekte äußerten sich als Schwingungen im Topographiebild, die nach und nach isoliert und behoben werden konnten. Ein Ergebnis dieser Optimierungsphase ist der kompakte Probenhalter (Abschnitt 3.3), der von vornherein so ausgelegt wurde, daß er keine meßbaren eigenen Schwingungen erzeugt.

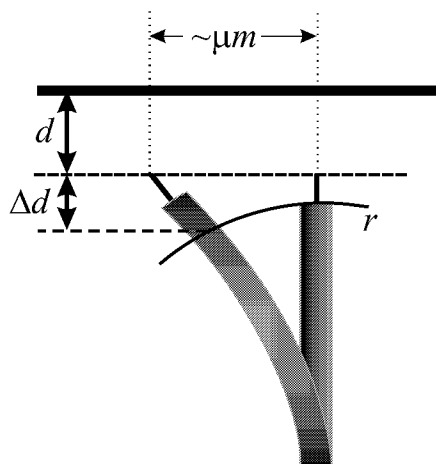


Abbildung 3.6: Der Piezokristall beschreibt während des Rasterns einen Bogen, der bei großen Flächen von der Software nicht mehr ausgeglichen wird.

Bei der Messung mit großen Rasterweiten zeigte sich, daß es kein Problem ist, den Piezokristall zum Beispiel $8\mu\text{m}$ in einer Richtung auszulenen und dann ein Bild von 150 nm Rasterweite aufzunehmen. Dagegen besteht bei Messungen mit einer Rasterweite $> 6\mu\text{m}$ eine mit der Rasterweite zunehmende Wahrscheinlichkeit, daß die aufgezeichneten Höhenänderungen entlang einer Zeile nur eine Krümmung der Oberfläche zeigt. Diese Krümmung stammt allerdings nicht von einer realen Eigenschaft der Probenoberfläche, sondern sie rührt daher, daß der Piezokristall an seinem einem Ende fest montiert ist. Wird der

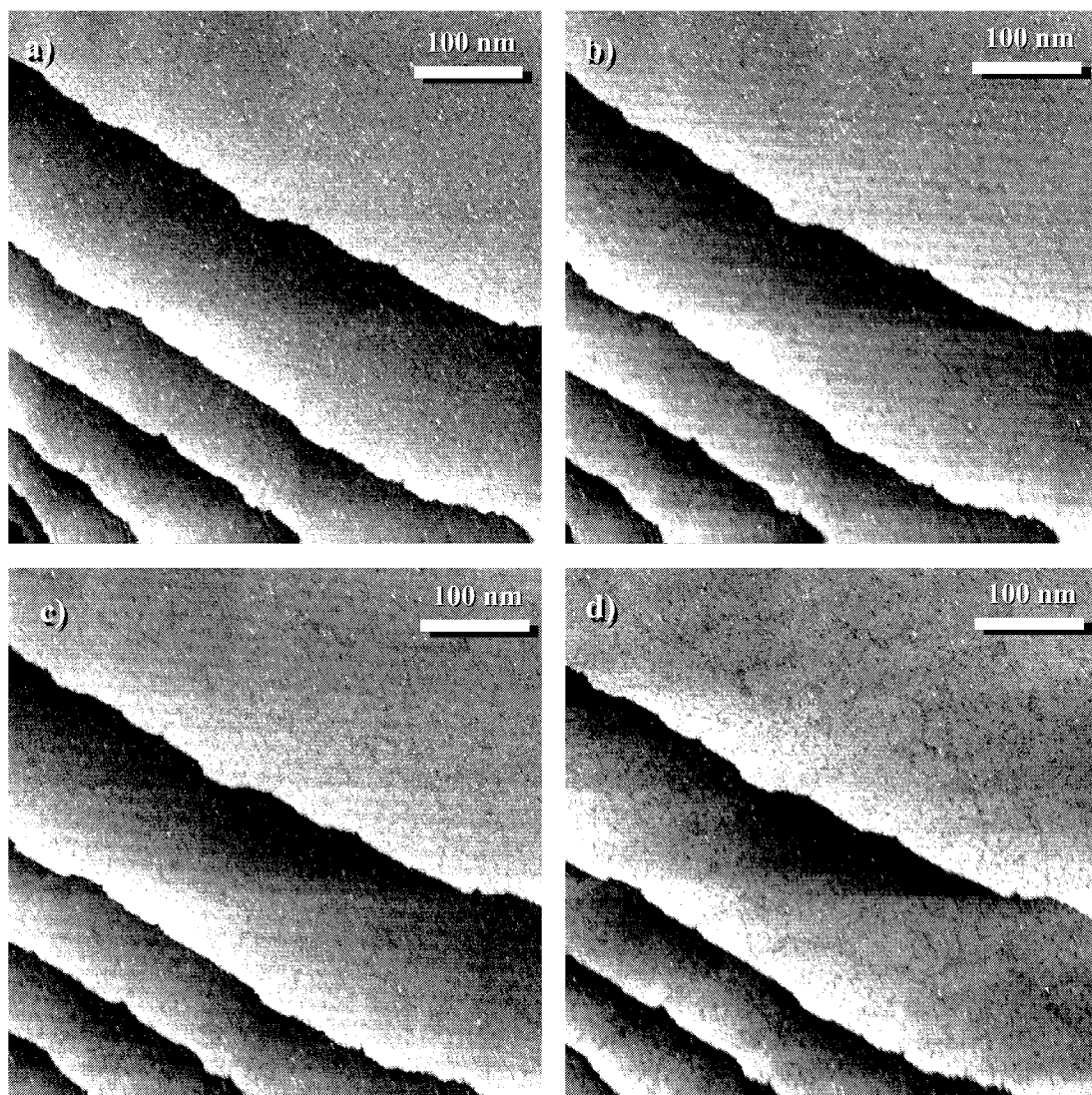


Abbildung 3.7: Dieselbe Stelle einer stark gestuften Silizium(111)-Oberfläche bei 870 K. Die Zeitpunkte der Bilder: (a) Beginn, (b) nach 12 Minuten, (c) nach 24 Minuten, (d) nach 35 Minuten. Die Tunnelspannung betrug bei allen Bildern -1,25 V.

Piezokristall nun ausgelenkt, so muß er sich mit zunehmender Auslenkung zunehmend mehr ausdehnen, um den Abstand von der Probenoberfläche konstant halten zu können (Abbildung 3.6). Diese Bogenbewegung, die die Tunnelspitze beschreibt, wird als Änderung des Höhensignals aufgezeichnet und erscheint somit als Biegung der Probe. Mit einer Piezolänge von 1 cm und einer Rasterweite von $6\mu\text{m}$ kann der Biegeradius zu 52 nm bestimmt werden. Damit stehen für die Darstellung der atomaren Korrugation nur noch 15 Farbwerte zur Verfügung, was den fast vollständigen Verlust von Informationen über die Oberfläche bedeutet. Da das Programm keine Änderung des softwaremäßigen Hochpaßfilters erlaubt,

kann die Biegung nicht herausgefiltert werden.

Für das Heizen stellt die SCALA PRO-Software eine sogenannte Driftkompensation zur Verfügung. Diese muß vor Beginn der Messung aktiviert werden und kann dann während der Messung eine lineare Drift ausgleichen. Dazu werden dem Programm die Komponenten der Drift in x - und y -Richtung angegeben. Die Kompensation der Drift erfolgt durch entsprechende Änderung der an den Rasterpiezo angelegten Spannung.

Die Driftkompensation erwies sich als nicht nutzbar: Zum einen existieren auf einer ebenen Fläche nur wenige Strukturen, an denen man sich orientieren kann, zum anderen ist das Modell der linearen Drift mikroskopisch nicht haltbar. So heizt sich bei Heizbeginn zunächst das Filament auf. Dieses erwärmt anschließend die gesamte Umgebung (Probe, Probenhalter, Befestigung des Probenhalters usw.). Aufgrund der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Materialien ändert sich auch die Drift-Richtung. Zudem ist die thermische Ausdehnung nur in idealen Materialien linear, während in realen Medien irreversible Prozesse existieren. Diese äußern sich in der Rastertunnelmikroskopmessung mit einem plötzlichen Sprung des Bildes, so daß das Bild anschließend aus zwei (oder mehr) Teilbildern besteht, die keinen Zusammenhang miteinander haben.

Deswegen wurde versucht, die Drift manuell zu kompensieren, das heißt, auf größere Bewegungen des Topographiebildes durch manuelle Verschiebung der Tunnelspitzenposition zu reagieren und dadurch die interessierende Struktur im Bild zu halten. Wie zu erwarten, ist dies direkt nach der Temperaturänderung infolge der großen, irreversiblen Driften der Einzelkomponenten des Systems nahezu unmöglich; mit zunehmender Zeit wird dies immer einfacher. So ist bei einer Temperaturänderung von 20 °C bereits nach ungefähr 30 Minuten keinerlei Drift mehr zu beobachten, während bei einer Temperaturänderung von 300 °C gut zwei Stunden dafür benötigt werden. Allerdings hat die Drift nach einer Stunde bereits so stark abgenommen, daß Messungen erfolgen können. In Abbildung 3.7 ist eine derartige Messung bei 600 °C dargestellt, bei der dieselbe Stelle der Probenoberfläche über 35 Minuten hinweg durchgehend abgebildet werden konnte.

In diesem Kapitel wurde nur die Drift der Probe und der Probenumgebung infolge einer Temperaturänderung betrachtet. Darüber hinaus stellt sich jedoch die Frage, wie schnell die Probe selber einer Temperaturänderung folgen kann. Bei den bereits in Abschnitt 3.4 erwähnten Kalibriermessungen zur Stabilität der Temperatur in Abhängigkeit vom Heizstrom zeigte sich jedoch, daß die Probe selber sehr schnell die angegebene Temperatur erreicht. So kann die Zeit, bis eine Probe eine Temperaturänderung von 20 °C bis auf ein Grad genau erreicht hat, zu maximal 7 Minuten bestimmt werden. Im Verhältnis zu der Meßzeit von mehreren Tagen mit dem Rastertunnelmikroskop kann die Probenerwärmung also als instantan angenommen und somit vernachlässigt werden.

Kapitel 4

Thermische Bildung von Phosphorleerstellen

In diesem Kapitel wird die thermische Zunahme von Phosphorleerstellen auf frisch gespaltenen InP(110)-Oberflächen quantitativ untersucht. Die an der Leerstellenbildung beteiligten Prozesse werden anhand der aus den *in situ* Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskopmessungen erhaltenen Meßergebnissen im einzelnen diskutiert und ihr Einfluß auf die Leerstellenbildung beschrieben. Daraus können quantitativ die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor des dominierenden Prozesses bestimmt werden.

4.1 Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 4.1 zeigt die zeitliche Entwicklung einer InP(110)-Spaltoberfläche bei einer festen Temperatur von (294 ± 1) K. Mit zunehmender Zeit nimmt die Konzentration von dunklen Kontrasten zu. Abbildung 4.2 zeigt ein hochaufgelöstes Rastertunnelmikroskopbild eines solchen dunklen Kontrastes bei negativer Spannung. Es zeigt sich, daß der Kontrast aus zwei Komponenten besteht: Zum einen fehlt ein besetztes Dangling-Bond, das lokal zu einem auf einen Gitterplatz konzentrierten dunklen Kontrast von circa 0,5 nm Durchmesser führt. Zum anderen ist das fehlende Dangling-Bond von einem langreichweitigen dunklen Kontrast mit einem Durchmesser von typischerweise 3 bis 5 nm umgeben. Wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, kann man diese Kontraste als Abbildung von positiv geladenen atomaren Phosphorleerstellen identifizieren. Zusätzlich treten zwei Arten von hellen Kontrasten auf. Helle Kontraste mit einem Durchmesser von 3 bis 5 nm können auf negativ geladene Dotieratome in der InP-Probe zurückgeführt werden [Ebert1996c], während helle atomar lokalisierte Kontraste Adatome darstellen [Ebert1993a, Heinrich1995].

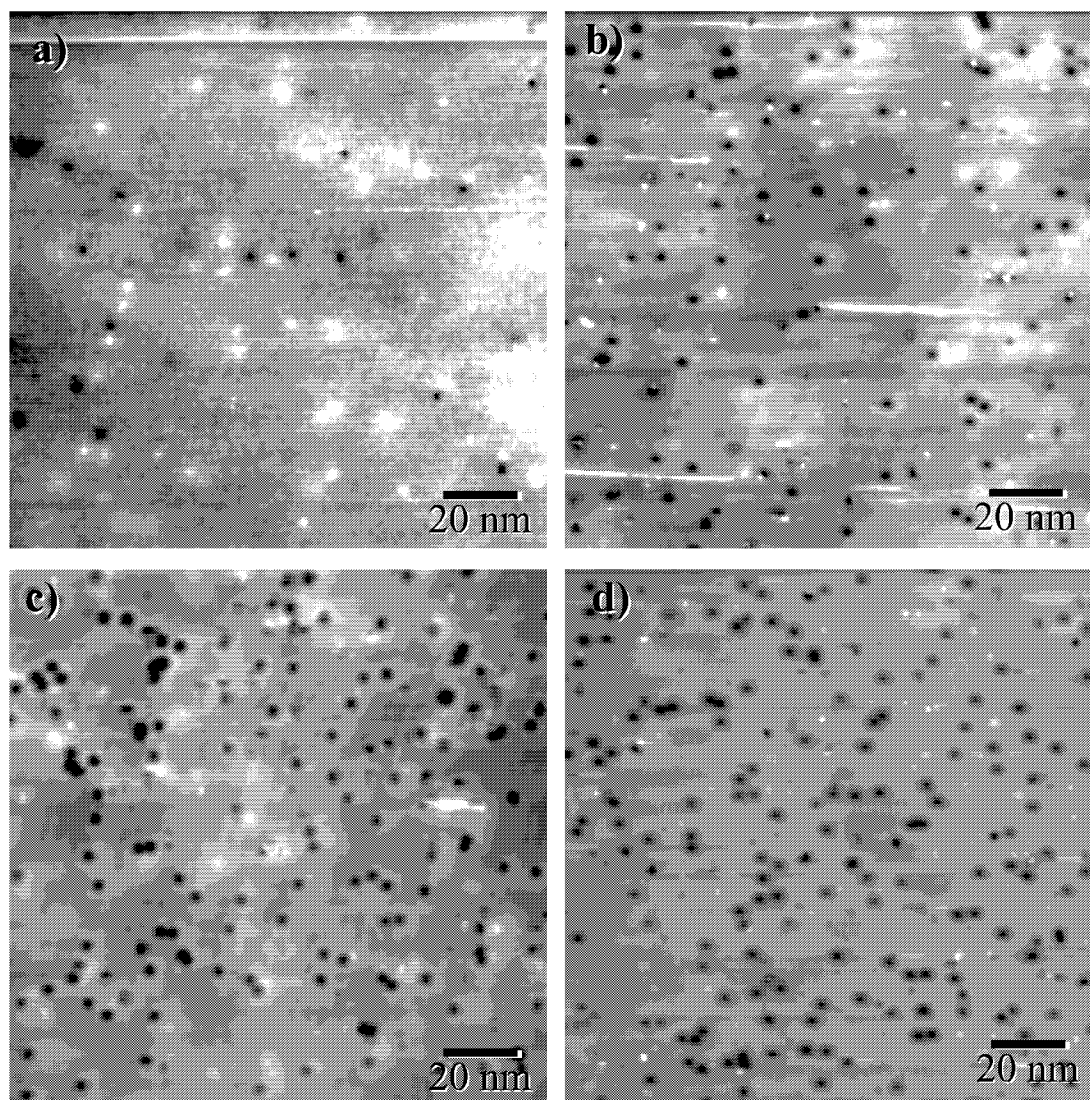


Abbildung 4.1: Zunahme der Leerstellenkonzentration (dunkle Stellen) auf einer $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ p-dotierten InP(110)-Oberfläche bei $(294 \pm 1) \text{ K}$ als Funktion der Zeit. Die Bilder wurden 0,9 h (a), 29,8 h (b), 48,3 h (c) und 96,3 h (d) nach der Spaltung aufgenommen. Es sind die besetzten Zustände bei Tunnelspannungen von -2,7 V (a), -3,1 V (b), -2,7 V (c) und -2,9 V (d) abgebildet.

Um die zeitliche Entwicklung der Leerstellenkonzentration temperaturabhängig zu messen, wurde das gleiche Probenmaterial bei verschiedenen Temperaturen mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Als Beispiel sind in Abbildung 4.3 Bilder gezeigt, die nach $(t = 29,4 \pm 1,5) \text{ h}$ Heizen bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden. Es zeigte sich bei allen Messungen eine stetige Zunahme der Leerstellenkonzentration. Zusätzlich erkennt man, daß auch mit zunehmender Temperatur die Zahl der beobachteten Leerstellen

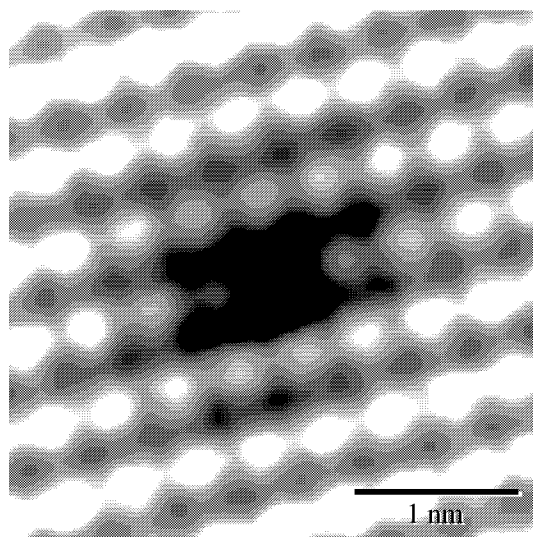


Abbildung 4.2: Atomar aufgelöste Abbildung einer Phosphorleerstelle auf einer InP(110)-Spaltoberfläche bei negativer Spannung $U = -2,3V$. Die Leerstelle ist am fehlenden Dangling-Bond lokalisiert.

zunimmt.

Die Messungen bei den niedrigen Temperaturen von 286 K und 294 K wurden in der Raumtemperatur-Anlage durchgeführt. Dagegen wurden die Messungen bei Temperaturen von 315 K und 335 K in dem neu aufgebauten Hochtemperatur(HT)-Rastertunnelmikroskop *in situ* vorgenommen. Alle untersuchten Proben wurden bei Raumtemperatur gespalten

Probe	Temperatur (K)	Meßdauer (h)	Anzahl Bilder	Gesamtzahl Leerstellen
IC13	286 ± 1	152	456	59878
IC21	294 ± 1	176	352	65869
IC43	316 ± 3	72	109	29689
IC62	335 ± 3	28,5	97	16601

Tabelle 4.1: Übersicht über die statistischen Grundlagen der temperaturabhängigen Messungen zur Untersuchung der Leerstellenbildung. Das verwendete Probenmaterial stammt von dem $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierten InP-Kristall. Die Probennummer bezeichnet das Material (I=InP) und die Meßtemperatur (C21 = 21 °C). Für jede Probe ist neben der Temperatur die Meßdauer, die Anzahl der ausgewerteten Tunnelmikroskopbilder sowie die Gesamtzahl aller in diesen Bildern gefundenen Leerstellen angegeben.

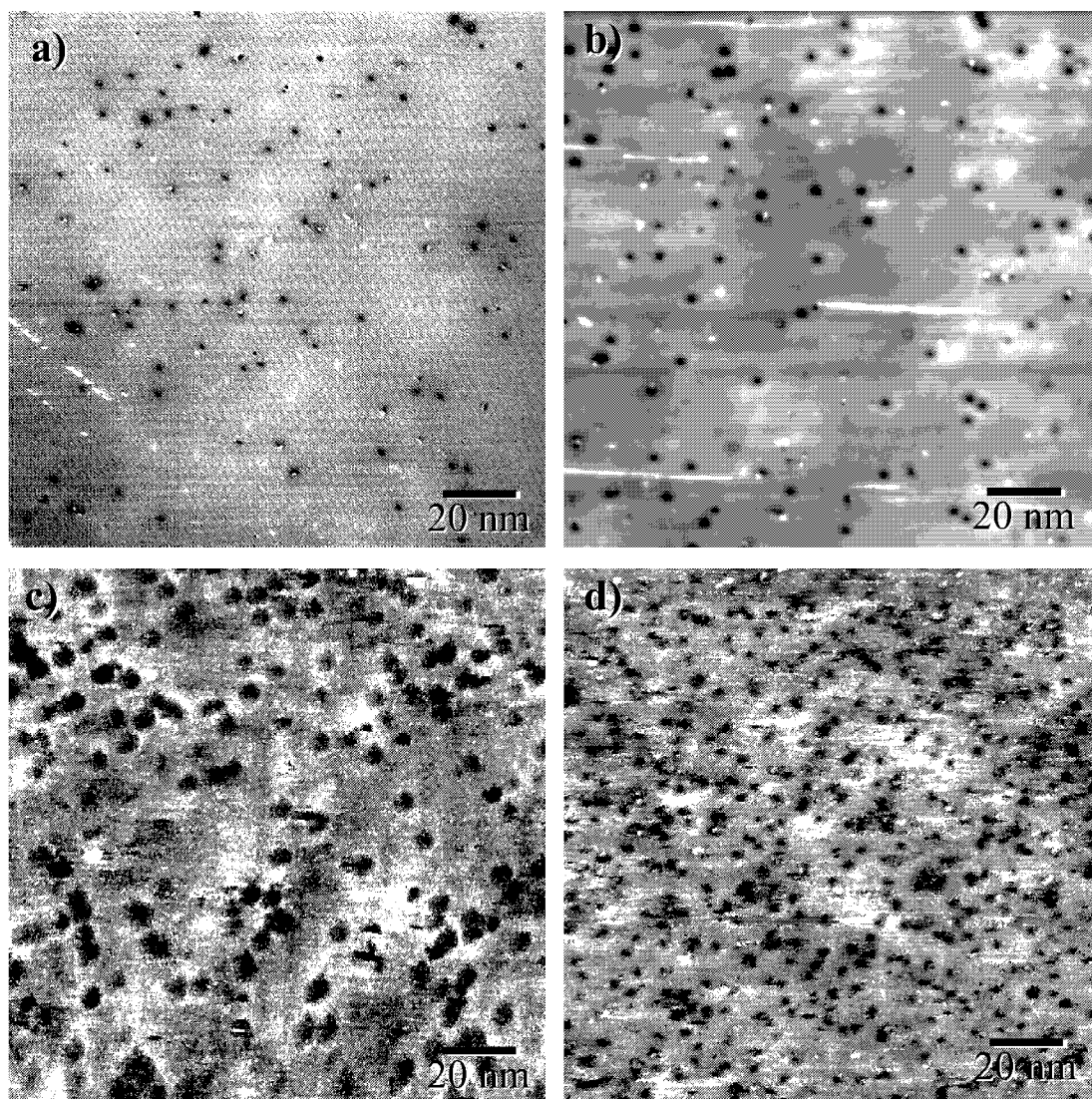


Abbildung 4.3: Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Leerstellenkonzentration nach $(29,4 \pm 1,5)$ h Heizzeit. Die Bilder sind bei Temperaturen von (a) $T=286$ K, (b) $T=294$ K, (c) $T=316$ K und (d) $T=335$ K aufgenommen worden. Es sind die besetzten Zustände bei Tunnelspannungen von (a) $-2,6$ V, (b) $-3,1$, (c) $-2,6$ V und (d) $-2,5$ V gezeigt.

und anschließend direkt auf das Rastertunnelmikroskop transferiert. Zunächst wurden einige Bilder direkt nach der Spaltung *bei Raumtemperatur* aufgenommen. Erst danach wurden die im HT-Rastertunnelmikroskop untersuchten Proben geheizt, während die in der Raumtemperatur-Anlage untersuchten Proben direkt bei der gewünschten Meßtemperatur (286 K bzw. 294 K) gespalten wurden. Deshalb wurde als Heizbeginn im letzteren Fall der Spaltzeitpunkt gewählt.

Für die statistische Auswertung der Leerstellenzunahme wurde die zeitliche Entwicklung aller Proben über einen Zeitraum von bis zu acht Tagen verfolgt. Dabei wurde jedes Tunnelbild an einer anderen Stelle der Probe aufgenommen, um spitzeninduzierte Leerstellen zu vermeiden [Ebert1993b]. Anschließend wurde in jedem Bild die Zahl der vorhandenen Leerstellen ausgezählt und die Ergebnisse mehrerer kurz hintereinander aufgenommener Bilder zu einem Datenpunkt zusammengefaßt. Die Gesamtzahl der jeweils untersuchten Bilder und Leerstellen ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Aus den gezählten Leerstellen pro Bild N_V wurde die Konzentration der Phosphorleerstellen pro Phosphorgitterplatz $c_V = N_V/N_0$ bestimmt. Die Anzahl Phosphorgitterplätze N_0 pro Fläche ergibt sich aus (vgl. Abbildung 2.8)

$$N_0 = \frac{1 \text{ Phosphoratom}}{a_{\langle 001 \rangle} a_{\langle 110 \rangle}} = 4,106 \cdot 10^{14} \text{ Phosphoratom/cm}^2 \quad (4.1)$$

Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Leerstellenkonzentration nimmt sowohl mit zunehmender Zeit als auch mit zunehmender Temperatur

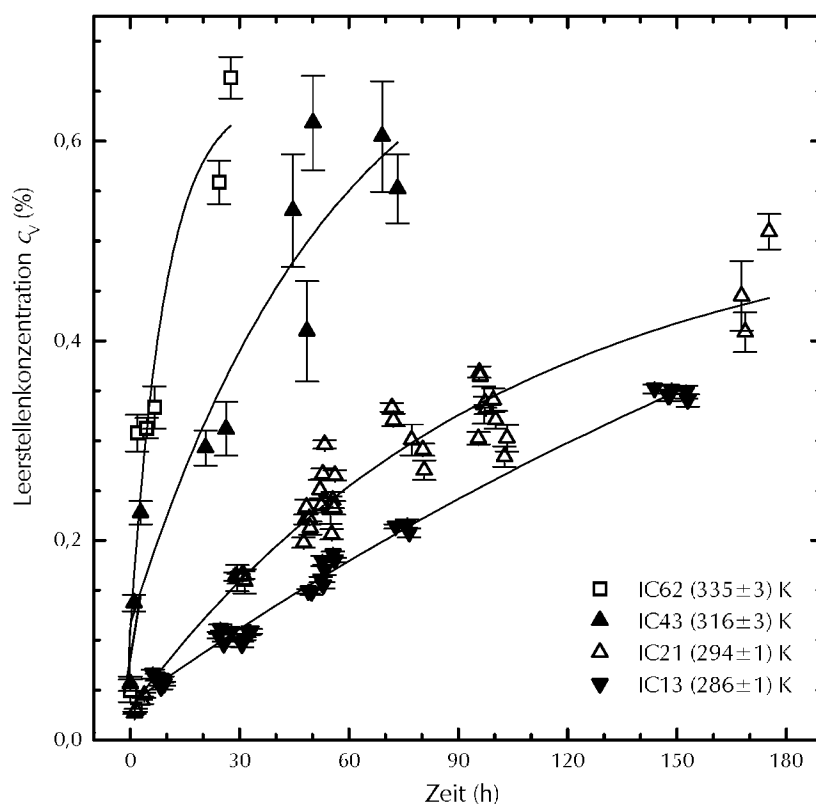


Abbildung 4.4: Zunahme der Leerstellenkonzentration c_V als Funktion der Zeit für verschiedene Temperaturen. Die eingezeichneten Kurven wurden an die Meßdaten angepaßt und sollen die Augen führen.

stetig zu. Es verringert sich aber die Zunahme der Leerstellenkonzentration pro Zeitintervall mit zunehmender Meßzeit beziehungsweise zunehmender Leerstellenkonzentration. Andererseits nimmt der Anstieg der Leerstellenkonzentration pro Zeitintervall insbesondere bei kleinen Heizzeiten mit der Temperatur zu.

Für eine weitergehende Auswertung der Meßergebnisse wurden Kurven an die Meßdaten angepaßt, die dem funktionalen Zusammenhang

$$c_V(t) = -Ae^{-\frac{t+t_0}{A_t}} + \widetilde{c}_V \quad (4.2)$$

folgen. Hierbei sind A, t_0, A_t und $\widetilde{c}_V$ Fitparameter. Aufgrund des starken Anstiegs bei den Proben IC43 und IC62 zu Meßbeginn versagt für kleine Zeiten $t \rightarrow 0$ allerdings die Anpassungsroutine, die auf der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung beruht. Die für $t = 0$ (bei Raumtemperatur) gewonnenen Werte werden hierbei nicht genügend repräsentiert, so daß für kleine Zeiten eine Geradenanpassung besser geeignet ist. Aus den so gewonnenen Kurven kann die gemittelte Leerstellenkonzentration für jeden Zeitpunkt t

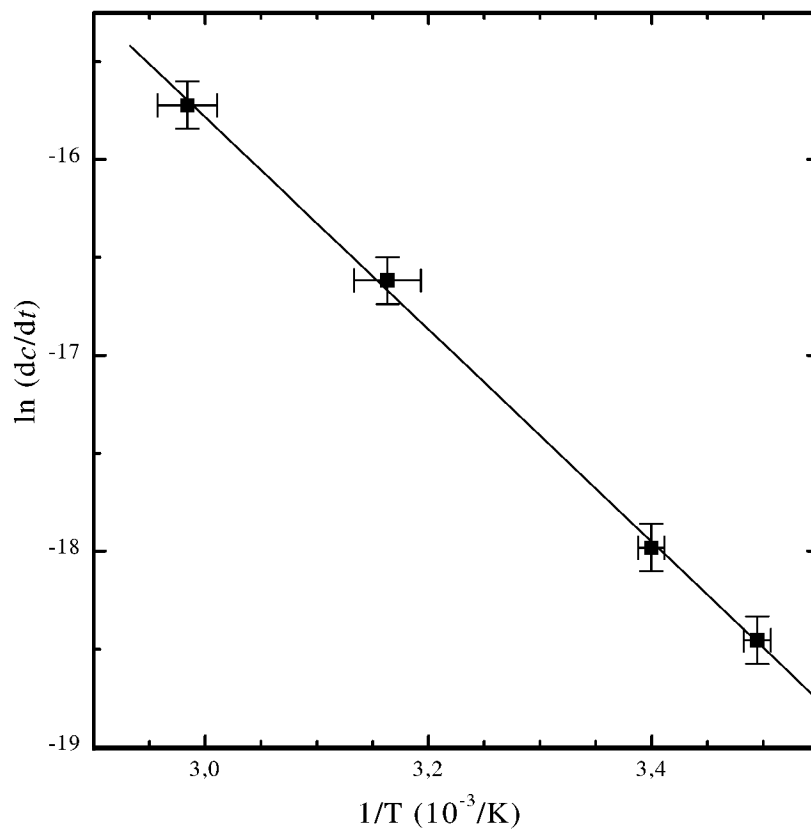


Abbildung 4.5: Arrhenius-Graph der Leerstellenzunahme gegen die inverse Temperatur. Die Einheit der Ordinate lautet auf $\ln(1/s)$.

interpoliert werden.

Im weiteren Verlauf wird insbesondere der Anstieg der Leerstellenkonzentration bei kleinen Zeiten betrachtet, um Verzerrungen durch Eindiffusion von Leerstellen in das Volumen (Kapitel 6) zu vermeiden. In Abbildung 4.5 ist die Leerstellenzunahme der Proben IC13 bis IC62 für kleine Zeiten $t \rightarrow 0$ in einer Arrhenius-Auftragung als Funktion der inversen Temperatur dargestellt. Alle Datenpunkte liegen auf einer Geraden, was eine thermische Anregung mit einer Aktivierungsenergie E und einem präexponentiellen Faktor ν widerspiegelt.

$$\frac{dc_V}{dt} = \nu e^{-E/k_B T} \quad (4.3)$$

Nach Gleichung 4.9 ist die Geradensteigung in der Arrhenius-Auftragung direkt proportional zur Höhe der Aktivierungsenergie. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E = (0,47 \pm 0,05)$ eV. Aus dem Achsenabschnitt $\ln \nu$ wird der präexponentielle Faktor zu $\nu = (1,6 \pm 0,7)$ Hz bestimmt. Diese Ergebnisse und ihre physikalische Bedeutung werden in den folgenden Abschnitten eingehend diskutiert.

4.2 Diskussion

4.2.1 Identifikation atomarer Leerstellen

Die hochaufgelöste Rastertunnelmikroskop-Abbildung 4.2 zeigt, daß die auf der Oberfläche entstehenden Defekte als wesentliche Charakteristiken ein fehlendes Dangling-Bond und eine zusätzliche langreichweitige Kontraständerung haben. Defekte dieser Art wurden schon auf verschiedenen III-V-Halbleitern beobachtet [Ebert1999a] und erstmals von Cox *et al.* identifiziert [Cox1990a, Cox1991]. In dem hier vorliegenden Fall fehlt ein besetztes Dangling-Bond, was auf die Abwesenheit eines Phosphoratoms hinweist. Dies wird durch frühere Messungen von Anionenleerstellen auf p-dotiertem InP, GaAs und GaP bestätigt [Lengel1993, Lengel1994a, Ebert1994, Whitman1991].

Zusätzlich erlaubt die beobachtete langreichweitige Kontraständerung Rückschlüsse auf die elektrische Ladung der Leerstelle [Hamers1988, Stroscio1987]. Der dunkle Kontrast wird durch eine lokale Bandverbiegung nach unten ausgelöst [Domke1998b], das heißt die Valenzbandkante wird an der Oberfläche lokal zu niedrigeren Energien verschoben. Eine derartige Bandverbiegung entsteht durch eine lokale positive Ladung der Phosphorleerstelle. Dies ist in Übereinstimmung mit [Lengel1994a, Ebert1995, Ebert1996c, Chao1996].

Theoretische Überlegungen führen zu der Annahme, daß jede Leerstelle drei Zwei-Elektronen-Zustände besitzt, die sich aus der Rehybridisierung der drei gebrochenen Bindungen ergeben. Befinden sich drei Elektronen in den Zuständen der Leerstelle, so ist die

Leerstelle ungeladen. Je nachdem, wo die Energieniveaus relativ zur Bandlücke des Halbleiters liegen, ergeben sich unterschiedliche Ladungen des Defektes. Frühere Rechnungen führen zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen. [Daw1980] fand alle Zustände in der Bandlücke, während [Dow1982] keinen einzigen Zustand darin fand. [Beyer1982] fand genau einen Zustand in der Bandlücke. Wegen dieser Abweichungen werden im folgenden nur die aktuellsten Rechnungen diskutiert.

Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie mit lokaler Dichtenäherung ergeben, daß der Zustand mit der kleinsten Energie sich im Valenzband, der energetisch mittlere Zustand in der Bandlücke und der Zustand mit der höchsten Energie im Leitungsband befindet [Zhang1996, Kim1996, Schwarz1998, Schwarz]. Der Zustand in der Bandlücke ist für p-dotiertes GaAs(110) und InP(110) unbesetzt [Schwarz]. Dies führt zu einer einfach positiven Ladung des Defektes.

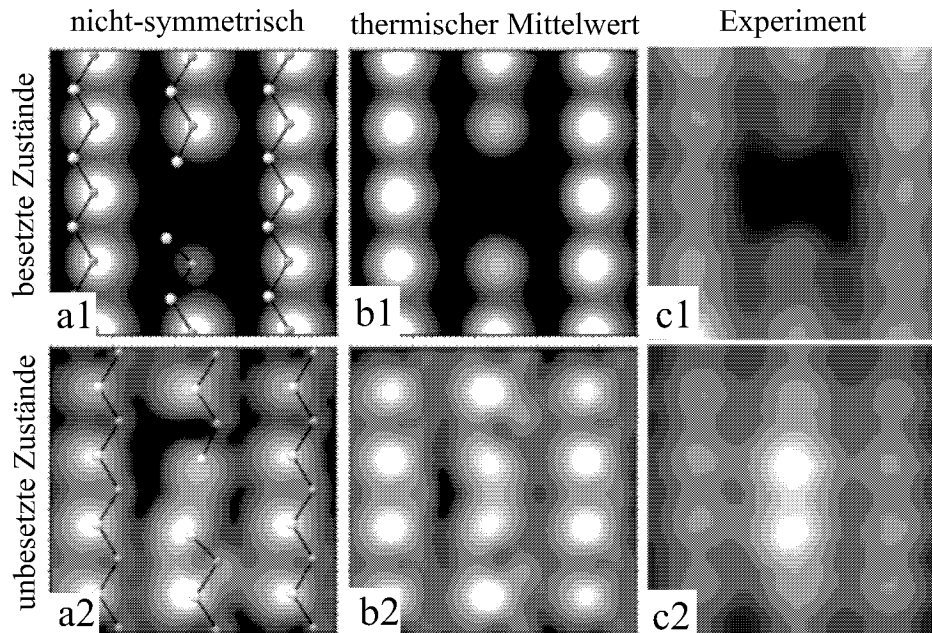


Abbildung 4.6: Vergleich simulierter Rastertunnelmikroskopbilder mit einem Abstand von 3 Å über der (110)-Oberfläche einer p-dotierten InP-Oberfläche (a) mit Rastertunnelmikroskopmessungen, die bei einer Tunnelspannung von -2,9 V (c1) und +2,0 V (c2) erfolgten. In der oberen Reihe sind besetzten und in der unteren die unbesetzten Zustände dargestellt. In (b) ist das zeitliche Mittel der beiden möglichen nicht-symmetrischen Zustände dargestellt. Dieses entspricht dem Meßergebnis. (aus [Ebert2000])

Der Zwei-Elektronen-Zustand in der Bandlücke kann durch Verschieben der Fermi-Energie in Richtung Leitungsbandkante gefüllt werden. Zunächst wird der Zustand mit

einem einzelnen Elektron besetzt, so daß die Leerstelle elektrisch neutral wird. Bei weiter zunehmender Fermi-Energie wird der Zustand dann mit einem zweiten Elektron besetzt. Die Energie, bei der die Hälfte der Leerstellen ungeladen beziehungsweise einfach positiv geladen ist, wird als Umladungsniveau (+/0) bezeichnet. Entsprechend bezeichnet das Umladungsniveau (0/-) die Energie, bei der die Hälfte der Leerstellen neutral und die andere Hälfte einfach negativ geladen ist. Beide Niveaus liegen bei den hier untersuchten Halbleitern in der Bandlücke¹. Mittels Dichtefunktionaltheorie wurde das Umladungsniveau (+/0) für GaAs zu 0,32 eV [Zhang1996] und für InP zu 0,52 eV oberhalb des Valenzbandmaximums berechnet [Ebert2000]. Experimentell wurde mittels Photoelektronenspektroskopie das Umladungsniveau (+/0) zu 0,75 eV bestimmt. Bei allen hier untersuchten Proben liegt das Fermi-niveau unterhalb des Umladungsniveaus. Deshalb sind alle Leerstellen in Übereinstimmung mit den vorgestellten Experimenten einfach positiv geladen.

Rastertunnelmikroskopbilder wie in Abbildung 4.2 erlauben auch Rückschlüsse auf die atomare Struktur der Leerstelle. Im Experiment (Abbildung 4.6c) wird beobachtet, daß die Umgebung der Leerstelle bezüglich einer durch die Leerstelle führenden ($\bar{1}10$)-Spiegelebene symmetrisch ist. Dagegen ergeben Rechnungen, daß die energetisch günstigste Leerstellenkonfiguration eine nicht-symmetrische Atomanordnung hat, wie sie in Abbildung 4.6a) gezeigt ist.

Der Widerspruch kann erklärt werden, wenn man berücksichtigt, daß eine zweite nicht-symmetrische Konfiguration existiert, die spiegelsymmetrisch bezüglich der ($\bar{1}10$)-Ebene zur ersten ist. Die beiden nicht-symmetrischen Anordnungen sind durch eine Energiebarriere von nur 0,08 eV voneinander getrennt. Aufgrund der niedrigen Energiebarriere kann die Leerstelle thermisch bei Raumtemperatur zwischen den beiden spiegelsymmetrischen Konfigurationen mit einer Frequenz von 0,1 THz schwingen. Ein derartig schneller Vorgang kann mit dem Rastertunnelmikroskop nicht beobachtet werden, da dieses im Bereich einiger Hertz arbeitet. Deshalb bildet das Rastertunnelmikroskop einen zeitlichen Mittelwert ab, der aus der Überlagerung der beiden nicht-symmetrischen Leerstellenkonfigurationen entsteht (Abbildung 4.6b). Die simulierten Rastertunnelmikroskopbilder des thermischen Mittelwertes der Leerstelle stimmen gut mit den experimentell beobachteten (Abbildung 4.6c) überein. Die beobachteten Leerstellen besitzen also eine nicht mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtbare Eigendynamik, die das lokale Spektrum der Gitterschwingungen verändert.

¹Zusätzlich liegt im Valenzband das Umladungsniveau (++/+) und im Leitungsband das Umladungsniveau (-/-). Diese Umladungsniveaus müssen jedoch nur bei stark entarteten Halbleitern berücksichtigt werden.

4.2.2 Diskussion nicht-thermischer Prozesse

Für die Leerstellenbildung sind zwei nicht-thermische Prozesse bekannt: Zum einen können spaltungsinduzierte Leerstellen auftreten [Whitman1991, Ebert1992, Lengel1994a], zum anderen können Leerstellen durch die Tunnelspitze erzeugt werden [Ebert1993a, Ebert1993b].

Probe	Temperatur (K)	mittlere Zeit nach Spaltung (min)	Leerstellen- konzentration c_V
IC13	286	extrapoliert	$(0,040 \pm 0,010) \%$
IC21	294	extrapoliert	$(0,020 \pm 0,005) \%$
IC43	316	112	$(0,056 \pm 0,007) \%$
IC62	335	35	$(0,049 \pm 0,011) \%$

Tabelle 4.2: Leerstellenkonzentration auf der Oberfläche zum Zeitpunkt des Spaltens. Für die Proben IC13 und IC21 ist dieser Wert extrapoliert. Bei den Proben IC43 und IC62 konnte er zunächst bei Raumtemperatur (292K) bestimmt werden, bevor geheizt wurde.

In Tabelle 4.2 sind die Leerstellenkonzentrationen auf der Oberfläche der verschiedenen Proben für den Zeitpunkt der Spaltung $t = 0$ zusammengestellt. Die Konzentrationen wurden bei den Proben IC13 und IC21 durch Extrapolation des zeitlichen Anstiegs der Leerstellenkonzentration auf den Zeitpunkt $t \rightarrow 0$ bestimmt. Bei den Proben IC43 und IC62 wurde die bei Raumtemperatur anfangs beobachtete Leerstellenkonzentration als Näherungswert für die Leerstellenkonzentration zum Zeitpunkt der Spaltung gewählt. Diese Messungen wurden in einem Zeitraum von 50 bis 175 Minuten bei Probe IC43 beziehungsweise 15 bis 55 Minuten nach der Spaltung bei Probe IC62 durchgeführt. In diesem Zeitraum bilden sich auch thermische Leerstellen, deren Konzentration aber vernachlässigbar ist.

Die für den Zeitpunkt der Spaltung bestimmte Leerstellenkonzentration setzt sich zusammen aus Leerstellen im Kristallinneren und Leerstellen, die während des Spaltprozesses erzeugt wurden. Die typische Leerstellenkonzentration im Kristallinneren kann mittels Positronenannihilationsspektroskopie an $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Te-dotierten GaAs-Proben zu $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bei 1370 K bestimmt werden [Gebauer2000]. Unter der Annahme, daß in den hier verwendeten Proben bei Raumtemperatur maximal eine vergleichbare Volumenleerstellenkonzentration vorliegt, kann dieser Wert zur Abschätzung der Obergrenze der auf der Oberfläche sichtbaren Volumenleerstellenkonzentration verwendet werden. Für die Flächendichte einer Atomlage ergibt sich eine maximale Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \%$. Dies ist nur ein hundertstel der hier für $t=0$ bestimmten Konzentrationen. Volumenleerstellen

des Kristalls können damit bei der Erklärung der beobachteten Leerstellenkonzentration nach der Spaltung vernachlässigt werden. Bei den für $t \rightarrow 0$ bestimmten Leerstellenkonzentrationen handelt es sich somit um spaltungsinduzierte Leerstellen. In der Tat müßte bei der Spaltung genügend Energie zur Verfügung stehen, um Leerstellen zu erzeugen, da bei der Spaltung Stufen entstehen [Sauthoff1999, Yang1991], die laut Rechnungen [McCoy1996] einige Millielektronenvolt pro Ångström zur Erzeugung benötigen. Aufgrund der typischen Stufendichte läßt sich daraus abschätzen, daß die bei der Spaltung auftretenden Energien groß genug sind, um atomare Leerstellen zu bilden.

Die durch die Spaltung erzeugten Leerstellen liefern nur eine konstante Verschiebung auf die zeitliche Entwicklung der Leerstellenkonzentration. Dies spielt in der vorgenommenen differentiellen Analyse keine Rolle.

Als weiterer nicht-thermischer Prozeß ist die Erzeugung von Leerstellen durch die Tunnelspitze möglich. Während der Messung mit dem Rastertunnelmikroskop liegt lokal ein sehr großes elektrisches Feld ($\approx 10^9 \text{ Vm}^{-1}$) aufgrund der angelegten Spannung vor. Dadurch können Leerstellen zu Sprüngen angeregt oder direkt erzeugt werden [Ebert1993a, Ebert1993b]. Zumeist werden diese Vorgänge jedoch erst bei Spannungen $U < -3 \text{ V}$ beobachtet, weswegen alle Messungen bei Spannungen $U \gtrsim -3 \text{ V}$ und kleinen Tunnelströmen von einigen Zehntel Nanoampere gemacht wurden. Da zugleich auch jedes ausgewertete Bild an einem anderen Ort auf der Probenoberfläche gemessen wurde, können von der Spitze erzeugte Leerstellen als Ursache für die zeitliche Zunahme der Leerstellenkonzentration ausgeschlossen werden. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die Leerstellenkonzentration kontinuierlich zunimmt, auch wenn wie bei den Proben IC13 und IC21 über einen Zeitraum von 60 h keine Messungen durchgeführt werden. Somit ist die zeitliche Entwicklung der Leerstellenkonzentration ausschließlich auf die thermische Bildung von Leerstellen zurückzuführen.

4.2.3 Aufstellen eines Ratengleichungsmodells

Bei der Leerstellenbildung handelt es sich um einen Vorgang fern vom thermodynamischen Gleichgewicht. Der entstehende mögliche stationäre Zustand wird ebenso wie der Weg dorthin durch die Kinetik der Einzelprozesse bestimmt. Die zeitliche Entwicklung kann mit Hilfe von Ratengleichungen beschrieben werden. In das Ratengleichungssystem gehen drei unterschiedliche Terme ein. Die Rate der Leerstellenzunahme zu einem beliebigen Zeitpunkt besteht aus der thermischen Bildungsrate für die Erzeugung eines Leerstellen-Adatom-Paares und der Rekombinationsrate von Adatomen mit bereits vorhandenen Leerstellen. Analog ergibt sich die Bildungsrate für die Adatombildung aus der Rate der Leerstellenzunahme abzüglich der Rate für die von der Oberfläche desorbierenden Adatome. Im folgenden sollen diese Raten im einzelnen beschrieben werden.

Leerstellenbildung

In Abbildung 4.7 ist ein Potentialmodell für ein Atom in der Oberfläche dargestellt. Das Atom in der Potentialmulde bei z_P muß eine Aktivierungsenergie E_f besitzen, um auf die Oberfläche ($z > z_f$) zu gelangen. Diese Aktivierungsenergie ist größer oder gleich der Energie des Endzustands E_b . Für eine Diffusion in den Kristall ($z < z_P$) ist die Aktivierungsenergie dagegen sehr viel größer als E_f , so daß dieser Effekt hier keine Rolle spielt. Das betrachtete Atom schwingt mit einer Frequenz ν in der Potentialmulde. Die Potentialmulde kann mit einer Parabel näherungsweise beschrieben werden [Flynn1972]. Jedes Energieniveau E_i innerhalb des Oszillators ist mit einer Wahrscheinlichkeit

$$\tilde{w}(E_i) = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}} \quad (4.4)$$

besetzt, wobei die einzelnen Energieniveaus

$$E_j = (j + \frac{1}{2})h\nu \quad j = 1, 2, \dots \quad (4.5)$$

sind. Damit ein Atom eine Leerstelle bilden kann, muß seine Energie größer als E_f sein. Diese Energie steht dem Atom mit der Wahrscheinlichkeit

$$\tilde{w}(E > E_f) = \frac{\sum_{E_i > E_f} e^{-E_i/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}. \quad (4.6)$$

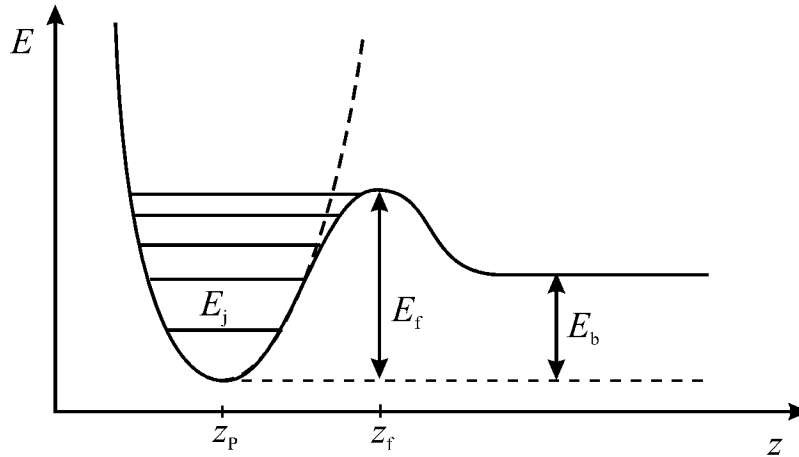


Abbildung 4.7: Potentialmodell für ein Atom in der Oberfläche bei $z = z_P$. Für kleinere z schließt sich der Kristall an, für größere erfolgt der Übergang ins Vakuum. Die Umgebung des Atoms kann durch eine Parabel (gestrichelte Linie) genähert werden.

zur Verfügung. Bei Raumtemperatur und Frequenzen ν in der Größenordnung von Terahertz gilt $h\nu \ll k_B T$ und es ergibt sich

$$\tilde{w}(E > E_f) = e^{-E_f/k_B T} \quad (4.7)$$

für die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom eine Leerstelle bilden kann.

Die Frequenz ν wird als *Versuchsfrequenz* bezeichnet, da das Atom mit dieser Frequenz gegen die Barriere schwingt und dabei jedesmal den Versuch machen kann, eine Leerstelle zu bilden. Für die Rate, mit der die Barriere überwunden wird, ergibt sich $\nu \cdot \tilde{w}(E > E_f)$. Bei einem Festkörper mit N_0 Atomen pro Oberfläche folgt für die Oberflächen-Leerstellendichte N_V

$$\frac{dN_V}{dt} = N_0 \nu e^{-E_f/k_B T} \quad (4.8)$$

beziehungsweise für deren atomare Konzentration $c_V^* = N_V/N_0$ auf der Oberfläche

$$\frac{dc_V^*}{dt} = \nu e^{-E_f/k_B T}. \quad (4.9)$$

Die Versuchsfrequenz wird meist mit der Debye-Frequenz ν_D angenähert. Diese beträgt für InP 8,8 THz [Brice1991]. Tatsächlich schwingt das Atom mit einer Überlagerung aus allen Phononenfrequenzen. Das Phononenspektrum liegt im Frequenzbereich von 2 bis 10 THz [Nienhaus1995, Fritsch1995, Hinrichs1997]. Genauere Modelle, die alle Frequenzen des Systems am Ausgangsort z_P und am Maximum des Reaktionswegs bei z_f berücksichtigen, ergeben Frequenzen in der Größenordnung von 1 THz [Vineyard1957, Rice1958, Glyde1967].

Des weiteren gibt es um jede gebildete Leerstelle herum infolge der Coulombabstoßung eine Anzahl Gitterplätze Z , die für die Bildung weiterer Leerstellen energetisch ungünstig sind. Deshalb muß Gleichung 4.9 um einen Faktor $(1 - Zc_V^*)$ erweitert werden. Es ergibt sich für die Zunahme der Leerstellenkonzentration mit einer Adatom-Leerstellen-Rekombinationsrate R_{AV}^*

$$\frac{dc_V^*}{dt} = (1 - Zc_V^*) \nu e^{-E_f/k_B T} - R_{AV}^* \quad (4.10)$$

und für die Zunahme der Adatomkonzentration mit einer Adatom-Desorptionsrate R_{AA}^*

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= \frac{dc_V^*}{dt} - R_{AA}^* \\ &= (1 - Zc_V^*) \nu e^{-E_f/k_B T} - R_{AV}^* - R_{AA}^*. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Desorptions- und Rekombinationsraten

Die durch die Leerstellenbildung auf der Oberfläche vorhandenen Phosphoradatom desorbieren, da die Oberfläche nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung ist (UHV-Umgebung). Unter diesen Bedingungen findet bei InP die Desorption der Phosphoradatom bevorzugt als Desorption von P_2 -Molekülen statt [Farrow1974, Foxon1974]. Dies bedeutet, daß die Phosphoradatom so lange über die Oberfläche diffundieren müssen, bis sie auf ein zweites Adatom zur Molekülbildung und anschließenden Desorption treffen. Da die frei werdende Bildungsenergie für die Bildung eines P_2 -Moleküls mit 5 eV sehr groß ist [Pietsch1964], kann man annehmen, daß die P_2 -Moleküle instantan desorbieren. Somit muß nur die Adatompaausbildungsrate betrachtet werden. Analog wird die Rekombinationsrate von Adatomen mit Leerstellen dadurch bestimmt, daß die Adatome eine Leerstelle finden müssen.

Die Rekombinations- und Desorptionsraten können in Anlehnung an die Nukleationstheorie im Schichtwachstum [Mo1991] beschrieben werden. Betrachtet man in unserem System die Leerstellenbildung als Deposition der Adatome und ein Rekombinations- oder Desorptionseignis als Nukleation einer Insel, so können analoge Gleichungen zur Nukleationstheorie für die Beschreibung der Rekombinations- und Desorptionsraten aufgestellt werden. Dabei geht implizit ein, daß die Leerstellendiffusion deutlich langsamer als die Adatomdiffusion abläuft, da bei der Leerstellendiffusion chemische Bindungen aufgebrochen werden müssen, während die Adatome nur schwach auf der Oberfläche gebunden sind.

Die Diffusionsbewegung über die Oberfläche wird als random walk angenommen [Mo1992]. Bei *zweidimensionaler* Diffusion der Adatome ist die Zahl der Gitterplätze der Oberfläche N_b , die ein Adatom nach H Sprüngen berührt hat, durch

$$N_b = \frac{\pi H}{\ln H} \quad (4.12)$$

gegeben [Dvoretzky1950, Montroll1964]. Gleichung 4.12 kann für große H zu $N_b \approx \frac{H}{2}$ genähert werden. Die Lebensdauer τ , des diffundierenden Adatoms gibt die mittlere Zeit bis zu einem Rekombinationseignis (τ_{AV}) beziehungsweise einem Desorptionseignis (τ_{AA}) an. Bei einer Leerstellendichte N_V kann jeder Leerstelle eine Fläche $1/(N_V)$ mit $\sqrt{2}/(N_V a^2)$ Gitterplätzen zugeordnet werden. Hierbei bezeichnet a die Gitterkonstante des Halbleiters in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Um die nächste Leerstelle zu erreichen, muß ein Adatom damit im Mittel $H = 2\sqrt{2}/(N_V a^2)$ Sprünge machen. Mit J als der Anzahl Sprünge des Adatoms pro Zeiteinheit kann die Lebensdauer für die Rekombination mit

$$\tau_{AV} = \frac{\sqrt{8}}{\sigma_{AV} J N_V a^2} = \frac{\sqrt{8}}{\sigma_{AV} D_A N_V} \quad (4.13)$$

angegeben werden [Montroll1964]. D_A ist der Diffusionskoeffizient für die Adatomdiffusion mit $D_A = Ja^2$. σ_{AV} ist die Wahrscheinlichkeit, daß benachbarte Adatome und Leerstellen miteinander rekombinieren. Es gilt $\sigma_{AV} \leq 1$.

Analog ergibt sich die Lebensdauer für die Desorption zu

$$\tau_{AA} = \frac{\sqrt{8}}{\sigma_{AA}D_A N_A}. \quad (4.14)$$

σ_{AA} ist die Wahrscheinlichkeit für die Desorption bei einem Kontakt zweier Adatome.

Im Falle einer *eindimensionalen* Diffusion der Adatome entlang der atomaren Reihen berührt ein Adatom mit H Sprüngen $N_b = \sqrt{8H/\pi}$ verschiedene Gitterplätze. Damit ergeben sich analog die Lebensdauern für Rekombination und Desorption zu

$$\tau_{AV} = \frac{\pi}{4\sigma_{AV}D_A N_V^2 a^2} \quad (4.15)$$

und

$$\tau_{AA} = \frac{\pi}{4\sigma_{AA}D_A N_A^2 a^2}. \quad (4.16)$$

Der Diffusionskoeffizient D_A ist für das betrachtete Kristallgitter in den beiden betrachteten Diffusionsfällen gegeben durch

$$D_A = \frac{a^2}{\sqrt{8} d^*} \nu_{Diff} S_P e^{-E_a/k_B T}. \quad (4.17)$$

Hierbei bezeichnet d^* die Dimension, in der die Diffusion stattfindet, und E_a die Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion. ν_{Diff} ist die Diffusionsfrequenz und S_P ein Entropiefaktor der Form $\exp(\Delta S/k_B)$. Dieser Entropiefaktor liegt in der Größenordnung von 1 [Le Claire1953].

Die Rate für die Rekombination ist gegeben durch den Quotienten aus vorhandener Adatomdichte und der Lebensdauer für die Rekombination. Dies gilt entsprechend für die Desorptionsrate. Damit können die Ratengleichungen aufgestellt werden. Für die *zweidimensionale* Diffusion ergibt sich für die Rate der Leerstellenzunahme

$$\frac{dc_V^*}{dt} = \nu(1 - Zc_V^*)e^{-E_f/k_B T} - \frac{\sigma_{AV}D_A}{\sqrt{8}N_0}c_Ac_V^*. \quad (4.18)$$

Entsprechend gilt für die Zunahme der Adatomkonzentration

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_V^*}{dt} - \frac{\sigma_{AA}D_A}{\sqrt{8}N_0}c_A^2 \quad (4.19)$$

Beide Gleichungen sind mittels $c_A = N_A/N_0$ und $c_V^* = N_V/N_0$ normiert.

Für den Fall *eindimensionaler* Diffusion ergibt sich für die Rate der Leerstellenzunahme

$$\frac{dc_V^*}{dt} = \nu(1 - Zc_V^*)e^{-E_f/k_B T} - \frac{4\sigma_{AV}D_A a^2}{\pi N_0^2} c_V^{*2} c_A \quad (4.20)$$

und für die Zunahme der Adatomkonzentration

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_V^*}{dt} - \frac{4\sigma_{AA}D_A a^2}{\pi N_0^2} c_A^3. \quad (4.21)$$

4.3 Diskussion der ratenbegrenzenden Prozesse

Für eine quantitative Diskussion der Meßergebnisse, insbesondere des präexponentiellen Faktors und der Größe der effektiven aus der Messung bestimmten Aktivierungsenergie, werden im folgenden die einzelnen Terme der Ratengleichungen im Hinblick auf ratenbegrenzende Einflüsse diskutiert.

4.3.1 Leerstellenbildung

Zuerst wird die Annahme gemacht, die Leerstellenbildung sei der dominierende Faktor. Dies würde nach Gleichung 4.18 und 4.20 bedeuten, daß der präexponentielle Faktor der Anregungsfrequenz entspricht. Diese müßte in der Größenordnung von 1 THz liegen (unter Vernachlässigung der Coulombwechselwirkung). Dies ist offensichtlich nicht im Einklang mit dem experimentell gemessenen präexponentiellen Faktor (Abschnitt 4.1) von $\nu = (1,6 \pm 0,7)$ Hz. Mit der in Kapitel 7 bestimmten Abschirmlänge in der Größenordnung von 1 nm kann der räumliche Bereich der Coulombabstoßung abgeschätzt werden. Es ergibt sich Z zu 50 bis 100 Gitterplätzen. Damit ergibt sich für die größten in dieser Arbeit beobachteten Leerstellenkonzentrationen ein Korrekturfaktor von $0,4 < (1 - Zc_V) < 0,7$. Dieser Korrekturfaktor verändert die Anregungsfrequenz allerdings nur unwesentlich, nicht jedoch um 12 Größenordnungen, und somit bleibt der Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen bestehen. Deshalb kann die Leerstellenbildung nicht der ratenbegrenzende Faktor sein.

4.3.2 Adatomdiffusion

Leerstellen und Adatome bilden auf der Oberfläche ein korreliertes System. Dies wirkt sich darin aus, daß das Adatom auf seinem Weg über die Oberfläche praktisch immer wieder (rein statistisch oder verstärkt durch eine attraktive Wechselwirkung) zu seiner Leerstelle

zurückkehrt. Diese Situation entspricht der bekannten Korrelation von Zwischengitteratomen und Leerstellen in der Physik bestrahlungsinduzierter Frenkeldefekte [Haasen1994]. Wenn die Erzeugungsrate neuer Leerstellen-Adatompaare genügend klein ist, dann wird man mit dem Rastertunnelmikroskop nur diejenigen Leerstellen beobachten können, deren zugehöriges Adatom aus dem System verschwunden ist. Somit bestimmt die Desorptionsrate für P_2 -Moleküle die effektive Bildungsrate beobachtbarer Leerstellen und die gemessene Rate der Leerstellenzunahme kann mit der Adatomdesorptionsrate genähert werden:

$$\frac{dc_V}{dt} = \frac{c_A}{\tau_{AA}}. \quad (4.22)$$

Im Falle *zweidimensionaler* Diffusion der Adatome ergibt sich

$$\frac{dc_V}{dt} \approx \sigma_{AA} c_A^2 N_0 a^2 \nu_{Diff} e^{-E_a/k_B T}. \quad (4.23)$$

und im Falle *eindimensionaler* Diffusion

$$\frac{dc_V}{dt} \approx \sigma_{AA} c_A^3 N_0^2 a^4 \nu_{Diff} e^{-E_a/k_B T}. \quad (4.24)$$

Die Adatomkonzentration kann für $t \rightarrow 0$ durch die Anzahl spaltungsinduzierter Leerstellen zu $c_A \approx 0,04$ % abgeschätzt werden (Tabelle 4.2). Mit einer Diffusionsfrequenz im Bereich von 1 THz ergibt sich ein präexponentieller Faktor für die zweidimensionale Diffusion von $\sigma_{AA} \cdot 2 \cdot 10^5$ Hz, während sich für eindimensionale Diffusion ein präexponentieller Faktor von $\sigma_{AA} \cdot 30$ Hz ergibt. Da σ_{AA} typischerweise im Bereich von 0,1 bis 1 liegt, stimmt der präexponentielle Faktor im Falle eindimensionaler Diffusion sehr gut mit den experimentell bestimmten Daten überein. Die Übereinstimmung deutet darauf hin, daß der für die Leerstellenbildung begrenzende Faktor die eindimensionale Adatomdiffusion ist. Somit entspricht die gemessene Aktivierungsenergie der Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion E_a . Es ergibt sich $E_a = (0,47 \pm 0,05)$ eV.

Aus dem Größenvergleich des präexponentiellen Faktors mit dem Meßergebnis ergibt sich somit eine bevorzugt eindimensionale Diffusion der Adatome über die Oberfläche. Eine direkte Untersuchung der Adatome und ihrer thermischen Diffusion ist mit dem Rastertunnelmikroskop nur schwer möglich, da die Tunnelspitze während der Rasterbewegung Adatomsprünge induziert [Ebert1993c]. Eine derartige spitzeninduzierte Adatomdiffusion ist in Abbildung 4.8 gezeigt. In beiden Teilbildern wird jeweils ein Adatom entlang einer Atomreihe in $[\bar{1}10]$ -Richtung über die Oberfläche geschoben. Diese Bewegung ist kein mechanisches Wegdrücken des Adatoms durch die Tunnelspitze, da eine derartige Bewegung entlang der Rasterichtung erfolgen würde, sondern eine spitzeninduzierte Adatomdiffusion eines nicht an die Tunnelspitze gebundenen Adatoms. In Teilbild b) führt die Diffusion an

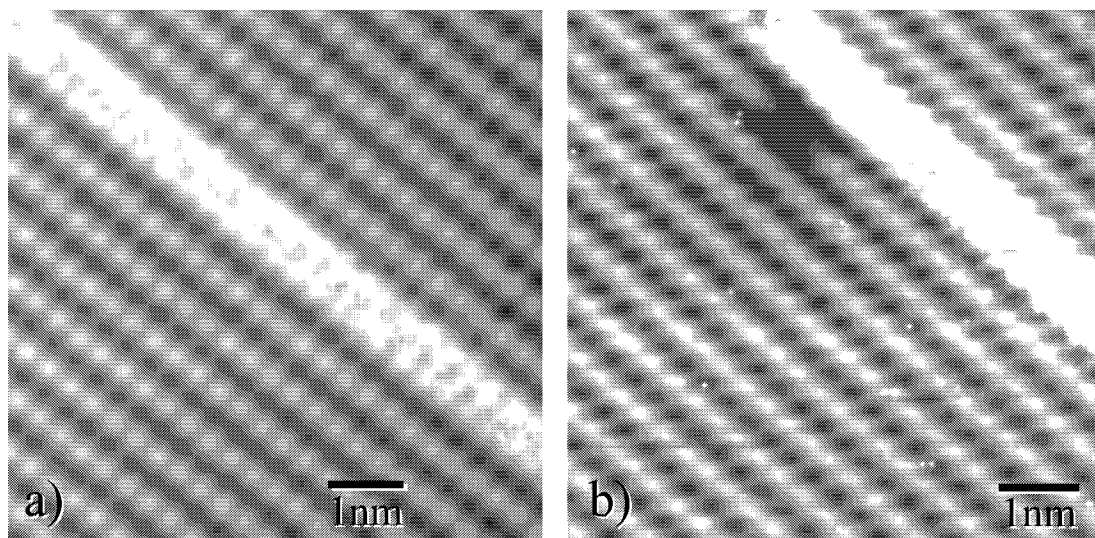


Abbildung 4.8: Eindimensionale Adatombewegung unter dem Einfluß der Tunnelspitze. Die atomaren Reihen des Phosphor-Untergitters sind zu erkennen, bei der Probe handelt es sich um die $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierten InP-Probe IC13. (a) Ein Adatom wird bei einer Spannung von $U = -3,1 \text{ V}$ entlang einer atomaren Reihe durch das Bild bewegt. (b) Das Adatom wird an einer Phosphorleerstelle in einer Nachbarreihe vorbeigeschoben. Die Messung erfolgte bei einer Tunnelspannung $U = -2,5 \text{ V}$.

einer Phosphorleerstelle vorbei, so daß die Bewegung nicht nur unter Einfluß der Tunnelspitze, sondern auch im elektrischen Feld einer geladenen Leerstelle erfolgt. Es wird jedoch keinerlei Wechselwirkung beobachtet, nicht einmal eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der der Leerstelle zugewandten Seite.

Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, gibt es keine Abhängigkeit der gemessenen Leerstellen-Erzeugung von der Tunnelspitze. Damit kann die spitzeninduzierte Adatomdiffusion als ratenbestimmender Mechanismus ausgeschlossen werden. Andererseits zeigt die Beobachtung einer spitzeninduzierten Adatomdiffusion entlang der $[\bar{1}10]$ -Reihen aber, daß die Adatombewegung aus kristallographischen Gründen offensichtlich bevorzugt entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung stattfindet. Dieses Ergebnis stimmt mit Untersuchungen auf einer GaAs(110)-Oberfläche überein [Gwo1993], bei denen ebenfalls die $[\bar{1}10]$ -Richtung als Diffusionsrichtung gefunden wurde. Da die mit dem elektrischen Feld verbundene Energie, die dem Adatom zugeführt wird, sehr viel größer als die thermische Energie ist, legt dieses Ergebnis nahe, daß auch die thermische Adatomdiffusion bevorzugt entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung erfolgt und somit eindimensional ist.

4.4 Diskussion der Aktivierungsenergie

In früheren, nicht temperaturabhängig durchgeführten Messungen wurde die Rate für die Leerstellenbildung als dominierender Term angesehen. Durch Vernachlässigung sowohl der Rekombination von Adatomen mit Leerstellen als auch der Coulombwechselwirkung ergibt sich Gleichung 4.9 als Spezialfall von 4.20. Damit wurde angenommen, daß die Aktivierungsenergie für die Leerstellenbildung E_f gemessen wird. Mit der Annahme der Debye-Frequenz als Anregungsfrequenz ergab sich $0,8 \text{ eV} < E_f < 1,2 \text{ eV}$ [Ebert1995, Heinrich1995, Simon1996, Heinrich1997, Semmler2000, Semmler2001]. Die in dieser Arbeit durchgeführten temperaturabhängigen Messungen zeigen jedoch, daß die Annahme der Debye-Frequenz als effektive Anregungsfrequenz nicht zulässig ist. Von daher müssen die früher bestimmten Aktivierungsenergien falsche Werte ergeben, da der ratenbegrenzende Prozeß nicht die Leerstellenbildung ist. Bei der hier durchgeführten vollständigen Berücksichtigung aller Prozesse zeigt sich, daß die gemessene Aktivierungsenergie für die Leerstellenzunahme durch die Aktivierungsenergie der Phosphoradatombdiffusion auf der InP(110)-Oberfläche von $E_a = (0,47 \pm 0,05) \text{ eV}$ gegeben ist.

Aktivierungsenergien für die Adatomdiffusion auf Halbleiteroberflächen sind bisher nur wenig untersucht worden. Für Siliziumdiffusion auf Silizium(001)-Oberflächen wurde eine Aktivierungsenergie von $(0,67 \pm 0,08) \text{ eV}$ bestimmt [Mo1992]. Für Silizium-, Germanium- und Zinnadatombdiffusion auf As-passivierten Silizium(111)-Oberflächen wurde die Aktivierungsenergie zu 0,23 bis 0,25 eV berechnet [Schroeder1998, Schroeder2002]. Für Germaniumadatombdiffusion auf gitterverspannten Silizium-/Germaniumfilmen ergeben sich Aktivierungsenergien von 0,15 bis 0,31 eV [Schroeder2002]. Diese auf Halbleiteroberflächen ermittelten Aktivierungsenergien für die Adatomdiffusion liegen in derselben Größenordnung wie die in dieser Arbeit bestimmte Aktivierungsenergie. Im Gegensatz dazu wurde für Leerstellen auf GaAs(110)-Oberflächen eine Aktivierungsenergie für die Leerstellendiffusion von 1,3 eV gefunden [Pechman1995]. Dieser Wert ist signifikant größer als der in dieser Arbeit gefundene. Dies ist ein Hinweis, daß es sich um eine Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion handelt.

4.5 Zusammenfassung

Mittels *in situ* Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskopie wurde die Zunahme von Phosphorleerstellen auf InP(110)-Oberflächen quantitativ untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Rate der Leerstellenbildung durch die Rate der Adatomdesorption bestimmt wird. Die Adatomdesorption wird ihrerseits durch die Diffusion der Adatome auf der InP(110)-Oberfläche bestimmt. Es ergibt sich, daß die gemessene Leerstellenzunahme nur mit einer eindimensionalen Adatomdiffusion verträglich ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung

mit der Messung der spitzeninduzierten Adatomdiffusion, die eine eindimensionale Diffusion entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung für thermische Energien nahelegt. Die Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion wurde zu $E_a = (0,47 \pm 0,05)$ eV für $1,1 \cdot 10^{18}$ p-dotierte InP(110)-Oberflächen bestimmt.

Kapitel 5

Einfluß der Dotierung auf die Leerstellenbildung

Im vorigen Kapitel wurde die thermische Leerstellenbildung auf der InP(110)-Spaltoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur bei fester Dotierung untersucht. Im folgenden wird der Einfluß der Dotierung der Proben, beziehungsweise der freien Ladungsträger, sowie des Halbleitermaterials auf die Leerstellenbildung bestimmt.

5.1 Experimentelle Ergebnisse

Für die Untersuchung des Einflusses der Dotierung auf die Leerstellenbildung wurden verschieden hoch p-dotierte InP(110)-Oberflächen bei Raumtemperatur untersucht. Die Probandaten sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Zusätzlich wurden drei verschieden hoch mit Zink dotierte GaAs-Proben berücksichtigt. Die Messungen wurden [Simon1996] entnommen. Für die vorliegende Arbeit wurde die Leerstellenkonzentrationen dieser Messungen neu ausgewertet. Diese Proben sind ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgeführt. Jedes ausgewertete Bild wurde an einer anderen, neuen Stelle der Probe bei Tunnelspannungen $U > -3$ V aufgenommen. Wie im vorigen Kapitel beschrieben, schließt dies spitzeninduzierte Meßartefakte in der Messung der Leerstellenkonzentration aus. Sämtliche Messungen erfolgten bei Temperaturen zwischen 289 und 291 K.

Abbildung 5.1 zeigt Rastertunnelmikroskopbilder der (110)-Spaltoberflächen der drei verschieden hoch dotierten InP-Kristalle ($52,8 \pm 1,8$ h nach der Spaltung. Abbildung 5.2 zeigt analog Rastertunnelmikroskopbilder der (110)-Spaltoberfläche von unterschiedlich hoch dotierten GaAs-Proben 100 h nach der Spaltung. In beiden Fällen nimmt die Konzentration der schwarzen Kontraste bei festgehaltener Zeit mit der Dotierung beziehungsweise Ladungsträgerkonzentration zu. Die schwarzen Kontraste stellen auch hier einfach positiv geladene Phosphor- beziehungsweise Arsenleerstellen dar (Abschnitt 4.2.1).

Probe	Material	Dotierung (cm^{-3})	Meßdauer (h)	Anzahl Bilder	Gesamtzahl Leerstellen
ID17	InP	$5,0 \cdot 10^{17}$ Cd	57	137	9785
ID18	InP	$1,1 \cdot 10^{18}$ Cd	129	234	20814
ID19	InP	$8,0 \cdot 10^{18}$ Zn	100	175	24185
GD17	GaAs	$1,8 \cdot 10^{17}$ Zn	685		
GD18	GaAs	$2,7 \cdot 10^{18}$ Zn	500		
GD19	GaAs	$1,1 \cdot 10^{19}$ Zn	505		

Tabelle 5.1: Übersicht über die Proben, die für die Bestimmung des Dotierungseffektes bei der Leerstellenbildung untersucht wurden. Die Probennummer bezeichnet das Material (I=InP, G=GaAs) und die Höhe der Dotierung (D18 entspricht einer Dotierung $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Die statistischen Angaben fehlen teilweise für die GaAs-Proben, da hier teilweise auf Zählungen aus [Simon1996] zurückgegriffen wurde.

Auch die weißen Kontraste nehmen mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration zu. Dabei ist jedoch zu unterscheiden zwischen weißen Kontrasten mit Durchmessern von circa 5 nm, die auf negativ geladene Dotieratome zurückzuführen sind und von daher mit der Dotierung zunehmen müssen, und atomar lokalisierten Kontrasten, die von Adatomen hervorgerufen werden. Die Adatome zeigen keinen spannungsabhängigen langreichweiten-

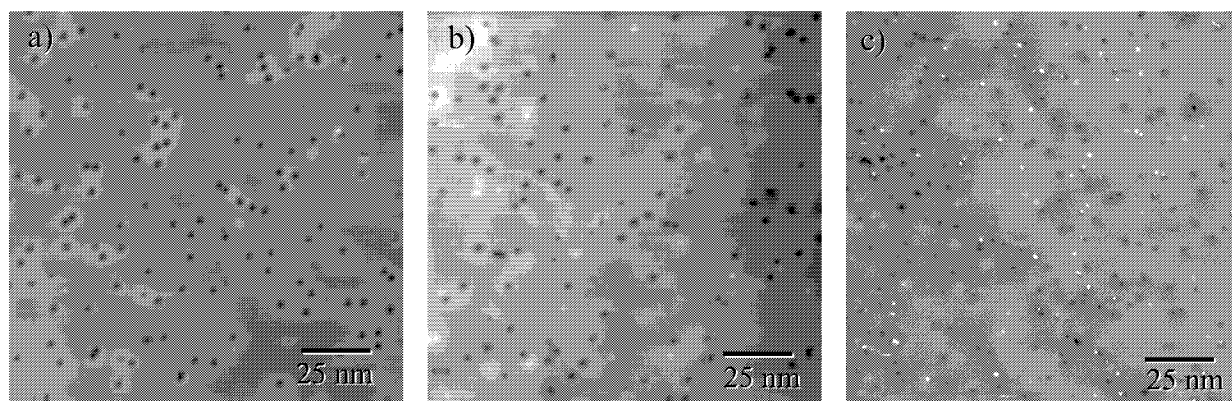


Abbildung 5.1: Rastertunnelmikroskopbilder für verschieden hoch p-dotierte InP(110)-Oberflächen ($52,8 \pm 1,7$) h nach der Spaltung. (a) zeigt die $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dotierte Probe ID17 bei $U = -3,0 \text{ V}$ nach 54,5 h, (b) die $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierte Probe ID18 bei $U = -2,3 \text{ V}$ nach 51,1 h und (c) die $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierte Probe ID19 bei $U = -2,5 \text{ V}$ nach 52,9 h. Die Leerstellendichte nimmt mit der Dotierung zu.

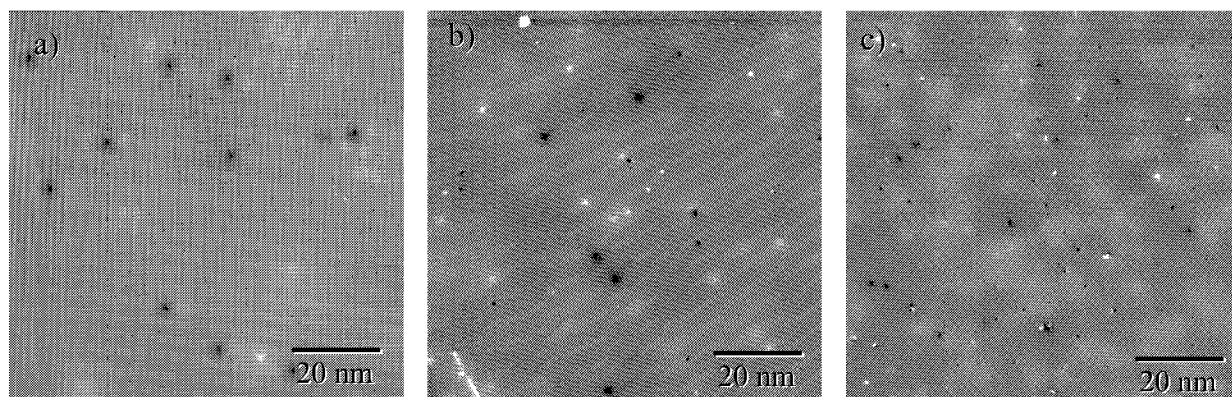


Abbildung 5.2: Rastertunnelmikroskopbilder der (110)-Spaltoberflächen von verschieden hoch dotierten GaAs-Proben 100 h nach der Spaltung. Teilbild (a) zeigt die $1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dotierte Probe GD17 bei $U = -2,5 \text{ V}$, (b) die $2,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierte Probe GD18 bei $U = -2,4 \text{ V}$ und (c) die $1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dotierte Probe GD19 bei $U = -2,6 \text{ V}$. Die Leerstellendichte nimmt gleichfalls mit der Dotierung zu.

gen Kontrast und sind deshalb nicht mit einer lokalen Bandverbiegung verbunden. Dies zeigt an, daß die Adatome ungeladen sind. Die Konzentration der Adatome nimmt mit steigender Meßzeit zu.

Analog zu der Auswertung in Kapitel 4 wurde in allen Bildern der Proben die Leer-

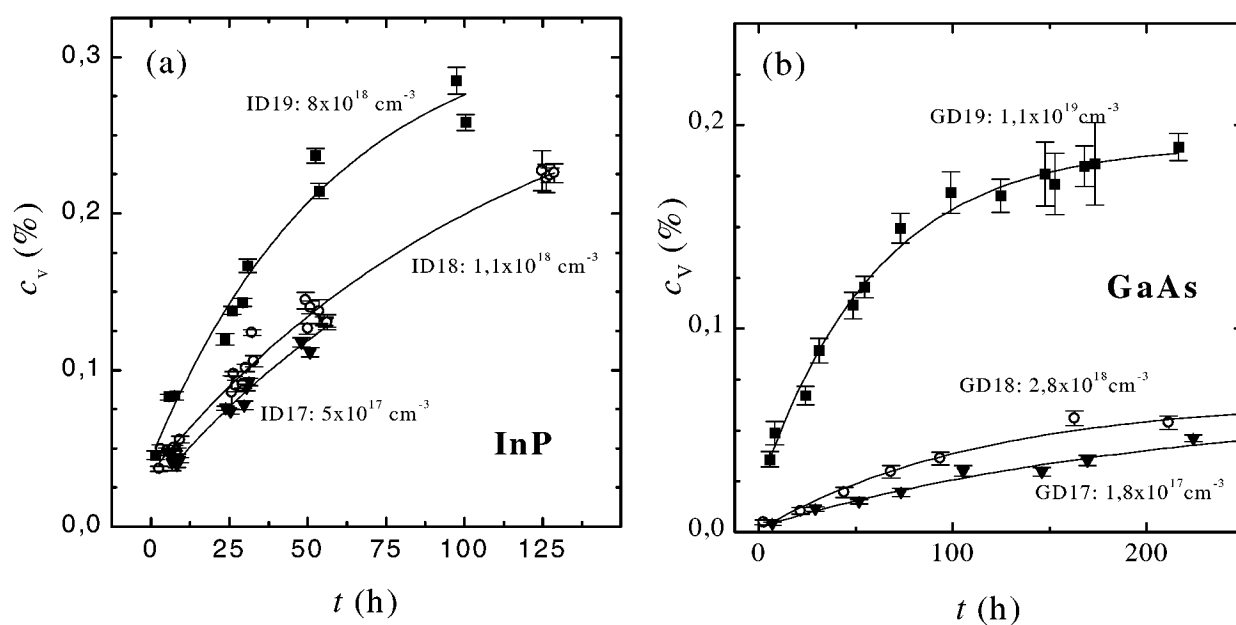


Abbildung 5.3: Zeitliche Zunahme der Leerstellenkonzentration c_V für (a) InP- und (b) GaAs-(110)-Oberflächen als Funktion der Ladungsträgerkonzentration.

stellenkonzentration c_V pro Anionengitterplatz bestimmt. Dabei wurden die Meßwerte mehrerer Bilder zu einem Meßpunkt zusammengefaßt. Abbildung 5.3 zeigt die Leerstellenkonzentration als Funktion der Zeit nach dem Spaltzeitpunkt für InP und GaAs.

Der Verlauf der Meßdaten zeigt für alle Proben die bereits beschriebene stetige Konzentrationszunahme, die pro Zeitintervall zunehmend kleiner wird. Zugleich gilt für alle Zeiten, daß die Leerstellenkonzentration mit zunehmender Dotierung größer wird. Man erkennt zudem, daß die Leerstellenkonzentration auf den GaAs-Oberflächen stets kleiner als die auf den InP-Oberflächen ist. Besonders niedrige Leerstellenkonzentrationen zeigen die (110)-Oberflächen der niedrig- und mittelhoch dotierten GaAs-Proben.

5.2 Auswertung

5.2.1 Bestimmung der Bildungsraten

Zur weiteren Auswertung wird die Bildungsrate für verschiedene Zeitpunkte aus den Meßdaten extrahiert. Um dazu die gemittelte Leerstellenkonzentration zu einem beliebigen Zeitpunkt t bestimmen zu können, wurde der zeitliche Verlauf in Abbildung 5.3 wieder mit Gleichung 4.2 angepaßt. Diese Kurven sind ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Aus diesen gemittelten Kurven kann analog zu Abschnitt 4.2.2 die Anzahl der spaltungsinduzierten Leerstellen und die Bildungsrate für $t \rightarrow 0$ sowie jeden beliebigen Zeitpunkt $t > 0$ extra- beziehungsweise interpoliert werden.

5.2.2 Bestimmung der Fermi-Energie an der Oberfläche

Um den Effekt der Dotierung auf die Leerstellenbildung zu quantifizieren, ist es notwendig, die Dotierung in die Position der Fermi-Energie an der Oberfläche umzurechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Ladungen der sich bildenden Leerstellen eine Bandverbiegung an der Oberfläche zur Folge haben. Diese kann wie folgt berechnet werden:

Abbildung 5.4 zeigt schematisch die Bandverbiegung qU_O , die durch Anwesenheit von geladenen Leerstellen in der Oberfläche mit einer Konzentration c_V entsteht. E_{OD} wird üblicherweise als Donatorzustand bezeichnet [Mönch1993]. Es handelt sich genauer gesagt um das Umladungsenergieniveau (0/+) im Falle der hier untersuchten Leerstellen [Ebert2000].

Infolge der geladenen Leerstellen existiert auf der Oberfläche eine Ladungsdichte pro Fläche Q_O . Diese berechnet sich aus [Mönch1993]

$$Q_O = \frac{q c_V}{e^{-(E_{OD}-E_F)/(k_B T)} + 1}. \quad (5.1)$$

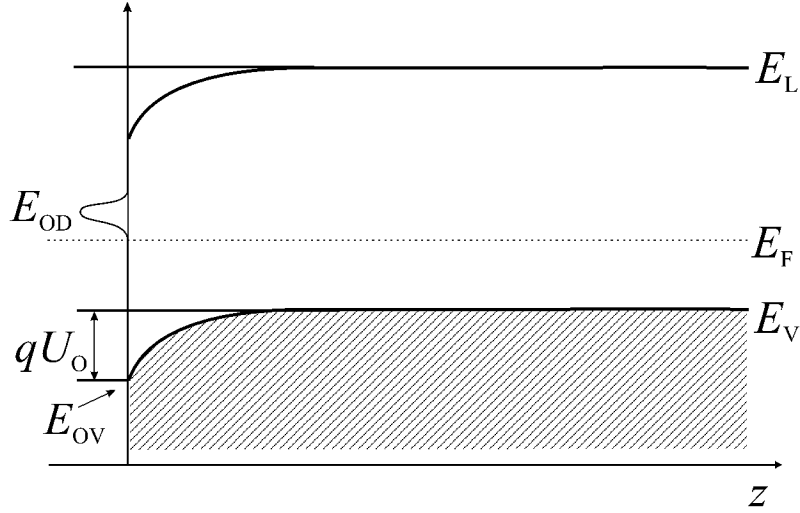


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Bänder bei Anwesenheit einer Bandverbiegung, die durch geladene Oberflächendefekte ausgelöst wird.

Hier geht der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Umladungsenergieniveau ein. Dieser läßt sich nach Abbildung 5.4 beschreiben durch

$$E_{OD} - E_F = (E_{OD} - E_{OV}) - (E_V - E_{OV}) - (E_F - E_V). \quad (5.2)$$

Dabei ist E_{OV} die Valenzbandkante an der Oberfläche und E_V die im Volumen. Der erste Summand auf der rechten Seite wurde für V_{P+} zu 750 meV bestimmt [Ebert2000]. Der zweite Summand ist die Bandverbiegung qU_O an der Oberfläche. Der Abstand zwischen Fermi-Niveau E_F und Valenzbandkante E_V im Volumen ist gegeben durch [Weißmantel1989]:

$$F_{1/2} \left(\frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) = 4 p \left(\frac{2 m_p k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (5.3)$$

Hierbei ist p die Ladungsträger(Löcher-)konzentration und m_p die Lochmasse. Das Fermi-Integral $F_{1/2}$ ist tabelliert. Für nicht-entartete Halbleiter kann $F_{1/2}(x) \approx e^x$ angenähert werden.

Unterhalb der Oberfläche wird die Oberflächenladung Q_0 durch eine Verarmungsschicht kompensiert. Deren Ladungsdichte pro Fläche beträgt [Mönch1993]

$$Q_K = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 p k_B T \left(e^{\frac{qU_O}{k_B T}} + \frac{q U_O}{k_B T} - 1 \right)}. \quad (5.4)$$

Da es sich hierbei um die Kompensationsladung handelt, muß $Q_O = Q_K$ gelten. Hieraus läßt sich numerisch für gegebene Leerstellenkonzentrationen die Größe der Bandverbiegung

Probe	Zeitpunkt (h)	Leerstellen- konz. c_V (%)	Fermi-Niveau $E_F - E_{OV}$ (meV)	Bandverbiegung qU_O (meV)
ID17	0	$0,022 \pm 0,010$	87	9
	60	$0,133 \pm 0,010$	144	66
ID18	0	$0,034 \pm 0,010$	65	7
	60	$0,150 \pm 0,010$	102	46
ID19	0	$0,044 \pm 0,015$	4	3
	30	$0,158 \pm 0,020$	17	15
IC13	0	$0,040 \pm 0,010$	64	8
IC21	0	$0,020 \pm 0,005$	66	8
IC43	0	$0,056 \pm 0,007$	81	15
IC62	0	$0,049 \pm 0,011$	86	13
GD17	0	$0,003 \pm 0,001$	96	
GD18	0	$0,004 \pm 0,002$	28	
GD19	0	$0,025 \pm 0,010$	-18	

Tabelle 5.2: Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche und Bandverbiegung für alle Proben zum Spaltzeitpunkt $t = 0$. Darüber hinaus wurde das Fermi-Niveau für einige Proben zu einem Zeitpunkt bestimmt, bei dem die Leerstellenkonzentration zwischen 0,1 und 0,15 % lag.

qU_O bestimmen. Damit erhält man für den Abstand zwischen dem Fermi-Niveau E_F und der Valenzbandkante an der Oberfläche E_{OV}

$$E_F - E_{OV} = (E_F - E_V) + qU_O. \quad (5.5)$$

Mit dieser Methode wurde für alle Proben die Bandverbiegung sowie die Lage des Fermi-Niveaus bestimmt (Tabelle 5.2). Zusätzlich wurde die Lage des Fermi-Niveaus für die Proben ID17, ID18 und ID19 für eine vorhandene Leerstellenkonzentration nach ungefähr 60 h beziehungsweise 30 h bestimmt. Diese Bandverbiegung ist jeweils größer als die für $t = 0$. Die Fermi-Energie der Oberfläche nimmt also mit abnehmender Dotierung, zunehmender Temperatur und zunehmender Leerstellenkonzentration zu.

Für GaAs kann keine Bandverbiegung berechnet werden, da das Umladungsniveau (+/0) ($E_{OD} - E_{OV}$) nicht bekannt ist. Aufgrund der geringen Leerstellenkonzentration

nen für $t \rightarrow 0$ kann hier das Fermi-Niveau der Oberfläche jedoch mit einer Genauigkeit von etwa 10 meV mit dem des Kristallvolumens angenähert werden.

5.2.3 Quantifizierung des Einflusses der Dotierung

Abbildung 5.3 zeigt, daß die Leerstellenkonzentration und -bildungsrate mit der Ladungsträgerkonzentration der Proben zunimmt. Laut Gleichung 4.24 kann die Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion E_a oder der präexponentielle Faktor ν über die Diffusionsfrequenz ν_{Diff} von der Ladungsträgerkonzentration abhängig sein. Beide Grenzfälle werden im folgenden betrachtet.

Abbildung 5.5 zeigt die Änderung der Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion in Abhängigkeit von der Position der Fermi-Energie an der Oberfläche. Dazu wurde angenommen, daß der präexponentielle Faktor $\nu = (1,6 \pm 0,7)$ Hz unabhängig von der Dotierung ist. Des weiteren wurde angenommen, daß sie für InP- und GaAs-(110)Oberflächen aufgrund der gleichartigen elektronischen, geometrischen und vibronischen Struktur gleich ist [Nienhaus1994, Fritsch1995, Hinrichs1997]. Unter diesen Annahmen nimmt die Aktivierungsenergie sowohl bei InP als auch bei GaAs mit zunehmender Fermi-Energie zu.

Zusätzlich sind noch für die InP-Proben ID17, ID18 und ID19 die Aktivierungsenergien für Leerstellenkonzentrationen zwischen 0,13 % und 0,16 % bestimmt worden (offene Quadrate). Die erhaltenen Werte folgen dem gleichen Trend wie die anderen Werte.

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion von der Fermi-Energie läßt sich näherungsweise für InP

$$\Delta E_a^{InP} = (0,31 \pm 0,15)(E_F - E_{OV}) - (20 \pm 11) \text{ meV} \quad (5.6)$$

und für GaAs

$$\Delta E_a^{GaAs} = (0,65 \pm 0,25)(E_F - E_{OV}) + (13 \pm 6) \text{ meV} \quad (5.7)$$

beschreiben.

Abbildung 5.6 zeigt den normierten präexponentiellen Faktor in Abhängigkeit von der Position der Fermi-Energie an der Oberfläche. Dazu wurde angenommen, daß die Aktivierungsenergie unabhängig von der Dotierung ist. Für InP und GaAs wurde die im vorigen Kapitel bestimmte Aktivierungsenergie $E_a = (0,47 \pm 0,05) \text{ eV}$ angesetzt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß für die GaAs-Daten die Größe der Aktivierungsenergie nicht eingeht, da die Meßtemperatur gleich war. Die Normierung mit ν_0 wurde für die InP- und GaAs-Proben bei 87 beziehungsweise 96 meV vorgenommen. Abbildung 5.6 zeigt, daß der präexponentielle Faktor mit zunehmender Fermi-Energie sinkt.

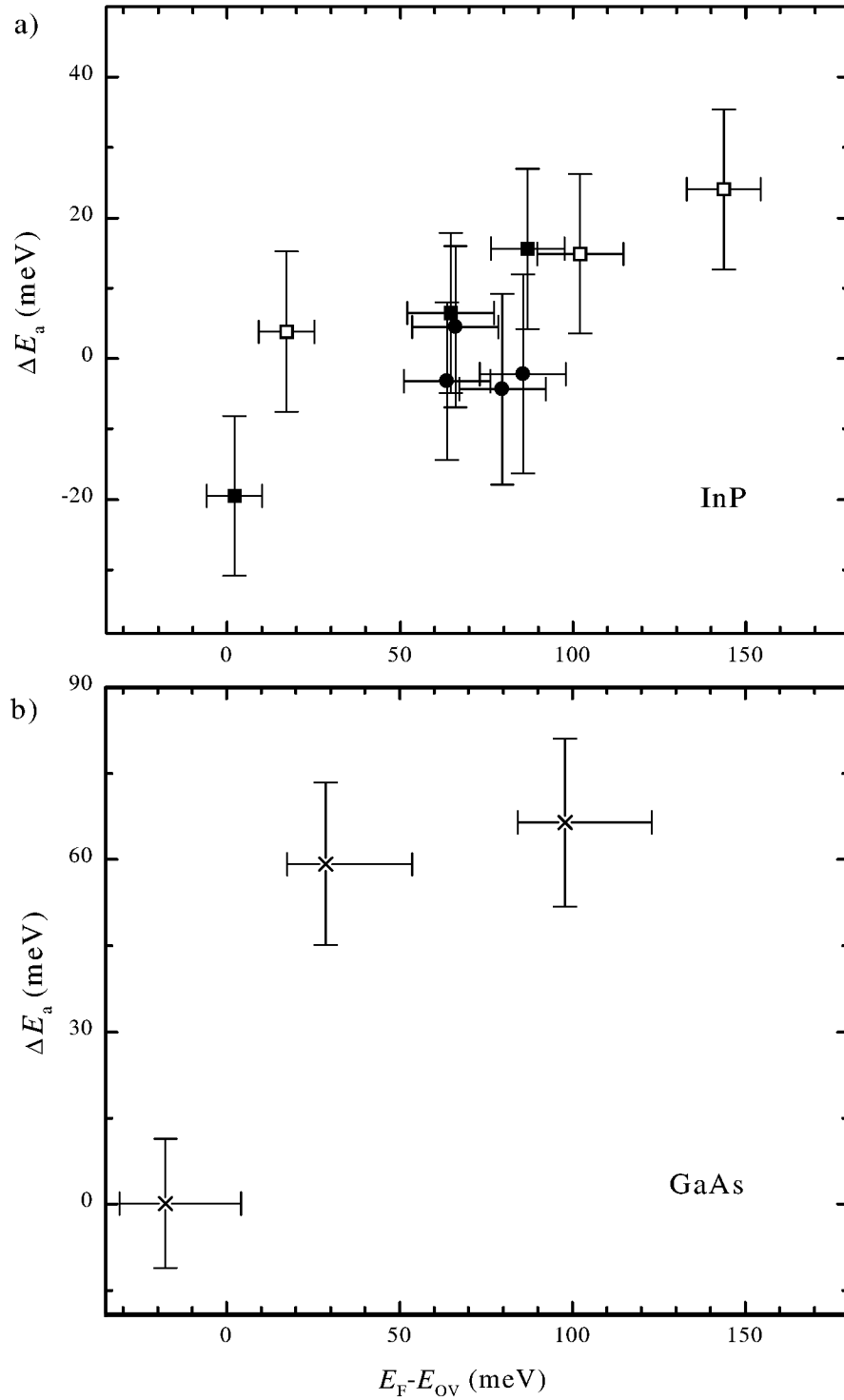


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Änderung der Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion ΔE_a von der Position des Fermi-Niveaus E_F oberhalb der Oberflächenvalenzbandkante E_{OV} für InP (a) und GaAs (b) unter Annahme eines konstanten präexponentiellen Faktors. Geschlossene Symbole stehen für InP-Proben zum Meßbeginn, offene für einen späteren Zeitpunkt. Die InP-Proben ICxx aus Kapitel 4 sind zur Unterscheidung als gefüllte Kreise dargestellt.

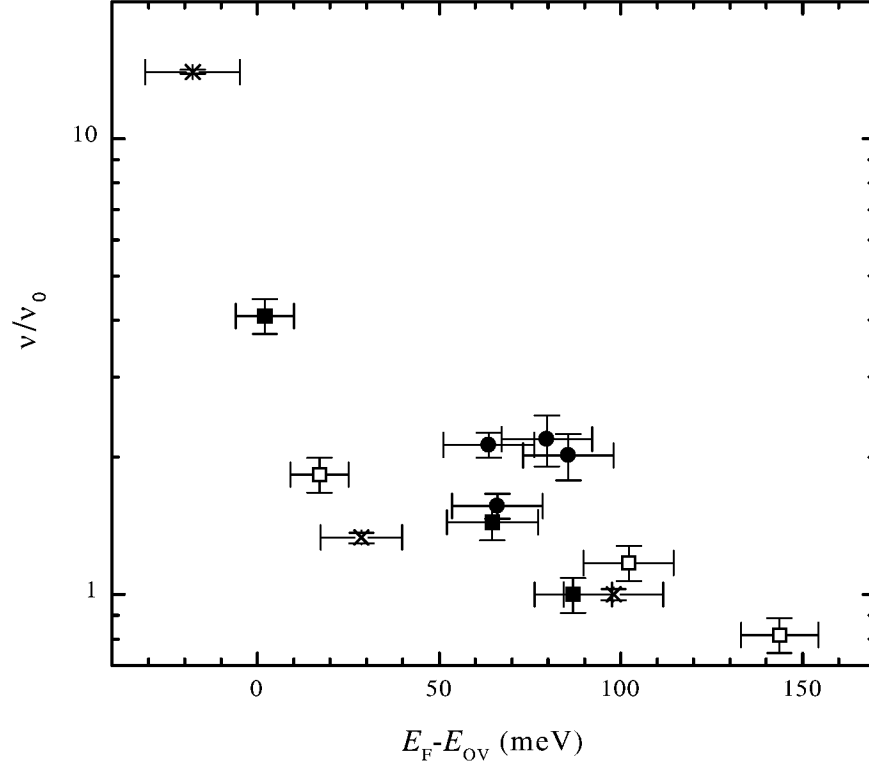


Abbildung 5.6: Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors ν von der Position des Fermi-Niveaus E_F oberhalb der Oberflächenvalenzbandkante E_{OV} für InP und GaAs unter Annahme einer konstanten Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion. Die Symbole sind dieselben wie in Abbildung 5.5. Die Normierung mit ν_0 wurde für die InP- und GaAs-Proben bei 87 beziehungsweise 96 meV vorgenommen.

5.3 Diskussion

Bei beiden Auswertungen in Abbildung 5.5 und 5.6 zeigt sich, daß die Leerstellenbildungsrate von der Fermi-Energie an der Oberfläche und nicht nur von der Fermi-Energie im Kristallinneren abhängig ist. Dies ergibt sich durch einen Vergleich der Werte zum Zeitpunkt $t = 0$, das heißt direkt nach der Spaltung (gefüllte Symbole in den Abbildungen), mit denen zu einem Zeitpunkt, wo bereits eine signifikante Leerstellenkonzentration auf der Oberfläche vorhanden ist (offene Symbole). Direkt nach der Spaltung ist die leerstelleninduzierte Bandverbiegung an der Oberfläche vernachlässigbar, so daß das Fermi-Niveau an der Oberfläche dem des Kristallinneren entspricht, während bei einer zu einem späteren Zeitpunkt vorhandenen höheren Leerstellenkonzentration das Fermi-Niveau an der Oberfläche ganz wesentlich durch die von den Oberflächen-Leerstellen ausgelöste Bandverbiegung bestimmt wird. Die gute Übereinstimmung beider Arten von Meßwerten zeigt, daß die Adatomdiffusion und als Folge davon die Desorptionsrate der Adatome von der Fermi-Energie

an der Oberfläche abhängig ist.

Es kann kein Effekt des chemischen Elementes des Dotierstoffes (Zink oder Cadmium) nachgewiesen werden. Somit kann die Abhängigkeit von der Fermi-Energie auch nicht mit Gitterverspannungen korreliert werden.

Bisher wurde angenommen, daß der präexponentielle Faktor unabhängig von der Dotierung ist [Semmler2000, Semmler2001]. Dies führt dazu, daß die Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion von der Fermi-Energie beziehungsweise den freien Ladungsträgern beeinflusst wird. Da die Adatome im Gegensatz zu den Leerstellen jedoch ungeladen sind (Abschnitt 5.1), ist unklar, welche Wechselwirkung zwischen der Adatombewegung und der Ladungsträgerkonzentration besteht.

Nimmt man an, daß die Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion keine Abhängigkeit von dem Ladungsträgersystem besitzt, so müssen die Ladungsträger den präexponentiellen Faktor beeinflussen. Laut Gleichung 4.24 bedeutet das, daß die Diffusionsfrequenz ν_{Diff} abhängig von der Ladungsträgerkonzentration ist. Da die Diffusionsfrequenz phononischen Ursprungs ist, bedeutet das, daß die Phononenenergien durch freie Ladungsträger beeinflusst werden müßten. Für n-dotierte GaAs(110)-Oberflächen wurde gezeigt, daß Oberflächenplasmonen im Leitungsband mit Oberflächenphononen koppeln können, was zur Folge hat, daß die Phononenenergien von der Ladungsträgerkonzentration abhängig sind [Matz1981, Chen1989, Inaoka1996]. Quantitative Messungen [Matz1981] und Rechnungen [Inaoka1996] ergeben, daß die Phononenfrequenz mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration zunimmt, was dadurch erklärt wird, daß die Frequenz der koppelnden Plasmonen $\nu_{Plasmon}$ mit der Ladungsträgerkonzentration n zunimmt

$$\nu_{Plasmon}^2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{q^2 n}{\epsilon_0 \epsilon_r m}}. \quad (5.8)$$

Hierbei ist m die Masse der freien Ladungsträger. Da die Plasmonenfrequenz nicht von der Art der freien Ladungsträger abhängig ist, sondern nur von deren Masse, sollten gleichartige Effekte auf den hier untersuchten p-dotierten Oberflächen zu erwarten sein. Dies sollte unabhängig von dem Material, GaAs oder InP, sein, da die effektiven Massen der Löcher ähnliche Werte haben. Die Stärke der Kopplung sollte aufgrund der größeren effektiven Masse der Löcher etwas kleiner sein. Diese Effekte würden den Trend eines abnehmenden präexponentiellen Faktors mit zunehmender Fermi-Energie in Abbildung 5.6 erklären.

5.4 Zusammenfassung

Die Leerstellenbildung auf InP- und GaAs-(110)Spaltoberflächen ist von der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche abhängig. Die Rate der Leerstellenbildung nimmt

dabei mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration zu. Die Effekte können in zwei Grenzfällen betrachtet werden: Im ersten Grenzfalle ist der präexponentielle Faktor der Adatomdiffusion unabhängig von der Dotierung. Dann nimmt die Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion mit zunehmender Fermi-Energie zu. Im Falle einer von der Dotierung unabhängigen Aktivierungsenergie nimmt hingegen der präexponentielle Faktor mit der Fermi-Energie ab. Dies kann mit einer Plasmon-Phonon-Kopplung korreliert werden, die zu einer Ladungsträgerkonzentrationsabhängigkeit der Phononenfrequenzen führt.

Kapitel 6

Eindiffusion der Phosphorleerstellen

Bei der Diskussion der Leerstellenbildung konnten durch die Beschränkung auf kleine Zeiten sowohl die Coulombwechselwirkung zwischen den geladenen Leerstellen als auch die Eindiffusion der Leerstellen in den Kristall vernachlässigt werden. In diesem Kapitel wird die Eindiffusion der Leerstellen in das Kristallinnere über die ausgelösten elektronischen Veränderungen an der Oberfläche erfaßt und quantifiziert.

6.1 Experimentelle Beobachtungen

Nach der Spaltung kann bei allen Proben ein stabiler Tunnelkontakt sowohl bei negativen wie auch bei positiven Spannungen erreicht und erhalten werden. Im Gegensatz dazu sind bei den geheizten Proben nach einer Zeit t_+ Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop nur noch bei positiver Spannung möglich, während Messungen mit den üblichen negativen Tunnelspannungen $-3,0 \leq U \leq -2,0$ V nicht mehr durchgeführt werden können. In Tabelle 6.1 sind die verschiedenen Proben, deren Heiztemperatur und die Zeit t_+ , die ab Heizbeginn bis zu dem Zeitpunkt verging, bei dem nur noch mit positiver Tunnelspannung gemessen werden konnte, aufgeführt. Darüber hinaus wurde Probe I290 *ex situ* in mehreren Temperaturstufen geheizt und zwischendurch mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Bereits nach der ersten Heizstufe bei $T = 394$ K und $t = 3$ h ließ sich auch diese Probe nur noch mit positiver Tunnelspannung im Rastertunnelmikroskop messen.

Der Effekt wurde an Probe IS97 bei $T = (370 \pm 3)$ K mittels Tunnelspektroskopie quantifiziert. Abbildung 6.1 zeigt eine Auswahl von Strom-Spannungs-Kurven als Funktion der Zeit nach Heizbeginn. Jede Kurve stellt einen Mittelwert aus insgesamt 289 Spektroskopiekurven dar, die in einem Bild mit einer Rasterweite von 150 nm in regelmäßigen Abständen aufgenommen wurden. Aus der Abbildung erkennt man, daß der Bereich mit positiver Spannung weitgehend unverändert bleibt. Dagegen verringert sich der Strom, der bei einer negativen Spannung fließt, kontinuierlich mit zunehmender Meßzeit. Bei (370 ± 3) K kann

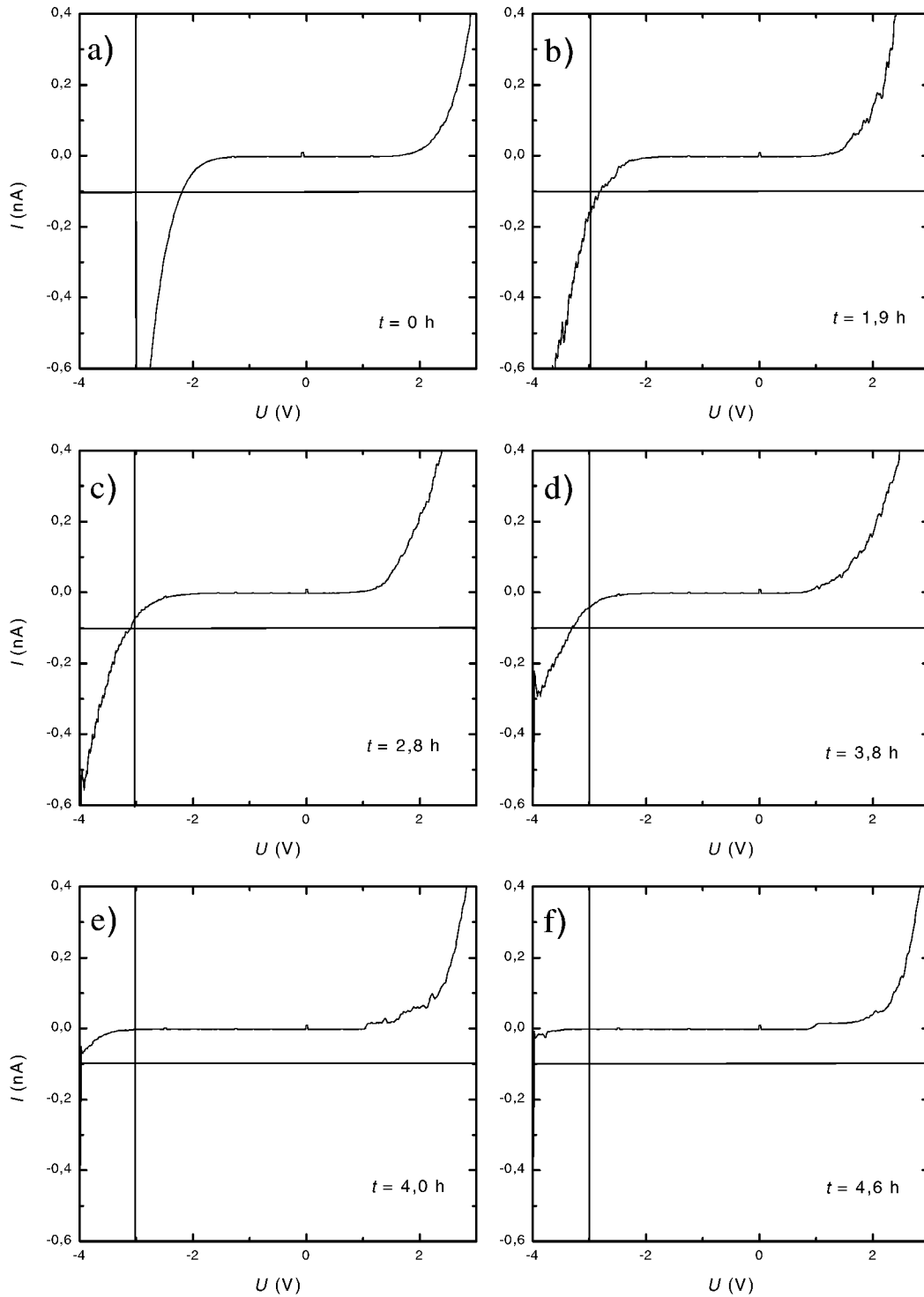


Abbildung 6.1: Strom-Spannungskurven als Funktion der Zeit nach Heizbeginn bei einer Temperatur von $T = (370 \pm 3)$ K. Mit zunehmender Zeit wird der Tunnelstrom bei negativen Spannungen immer kleiner, bis er bei Heizzeiten von mehr als $(4,4 \pm 0,2)$ h vollständig verschwindet. Das Kreuz gibt in jedem Bild die Standardtunnelbedingungen $I = 0,1$ nA und $U = -3,0$ V an. Der Abstand zwischen Tunnelspitze und Probe wurde bei jeder Kurve bei positiver Tunnelspannung $U = 3$ V geregelt.

Probe	Heizstufe (K)	Zeit t_+ (h)	<i>ex situ</i> Heizstufen	
			Temperatur (K)	Heizdauer (h)
IC43	316 ± 3	$72 \pm 0,4$		
IC62	335 ± 3	$28,5 \pm 0,3$		
IS97	370 ± 3	$4,4 \pm 0,2$		
I290	394 ± 1	< 3	394 ± 1	3
			474 ± 2	3,5
			562 ± 3	3,5
			562 ± 3	2,5
			562 ± 3	30,5

Tabelle 6.1: Übersicht über die Temperatur der Heizbehandlung und die Zeit bis zur Ausbildung eines diodenartigen Verhaltens der Oberfläche der verschiedenen Proben. Bei allen Proben handelt es sich um $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Cd-dotierten InP-Proben. Die Proben IC43, IC62 und IS97 wurde mit dem *in situ* Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop untersucht.

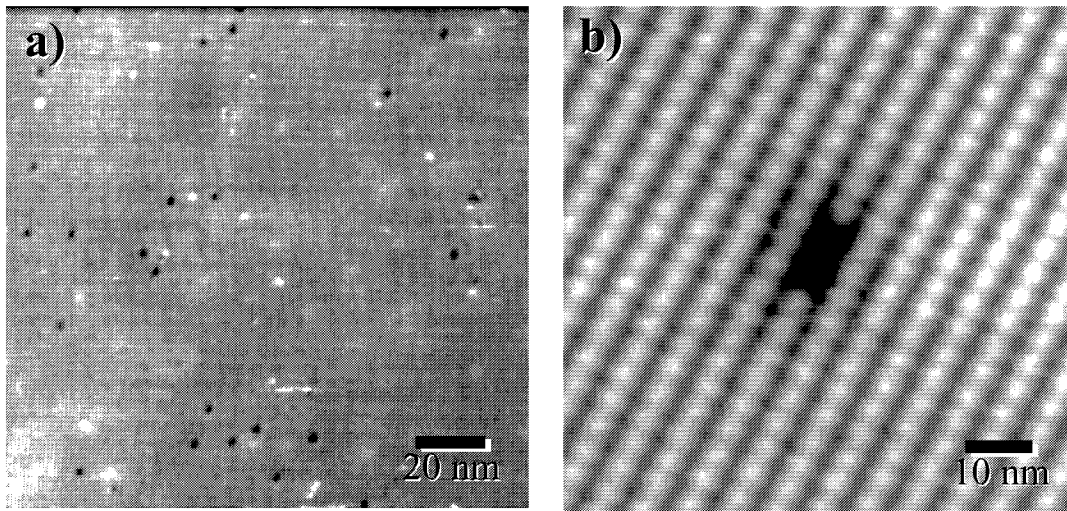


Abbildung 6.2: (a) Übersichts- und (b) atomar aufgelöste Rastertunnelmikroskopabbildung bei $U = -2,9 \text{ V}$ einer frisch gespaltenen $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierten InP-Probe direkt nach Messung der Probe I290, die diodenartiges Verhalten zeigte, mit der gleichen Tunnelspitze.

nach $(4, 4 \pm 0, 2)$ h kein Tunnelstrom bei negativen Spannungen mehr nachgewiesen werden. Dies führt zu Strom-Spannungs-Kennlinien, die denen einer Diode ähneln.

Betrachtet man die Zeit t_+ als Funktion der Heiztemperatur in Tabelle 6.1, so kann man sehen, daß t_+ mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Um auszuschließen, daß die Meßeffekte durch schlechte Tunnelspitzen hervorgerufen werden, wurden direkt im Anschluß mit der gleichen Tunnelspitze frisch gespaltene InP(110)-Oberflächen untersucht. Wie in Abbildung 6.2 zu sehen ist, konnte mit Tunnelspitzen, die vorher keine Abbildung bei negativer Spannung nach Heizbehandlung der Proben ermöglichten, direkt atomare Auflösung bei negativen Spannungen auf den frisch gespaltenen Proben erreicht werden. Zusätzlich wurden während der Messungen *in situ* im Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop mittels des Spitzenwechslers mehrere Tunnelspitzen eingesetzt. Alle drei Tunnelspitzen ergaben das gleiche Resultat. Von daher ist auszuschließen, daß die Tunnelspitzen den Meßeffekt signifikant beeinflussen.

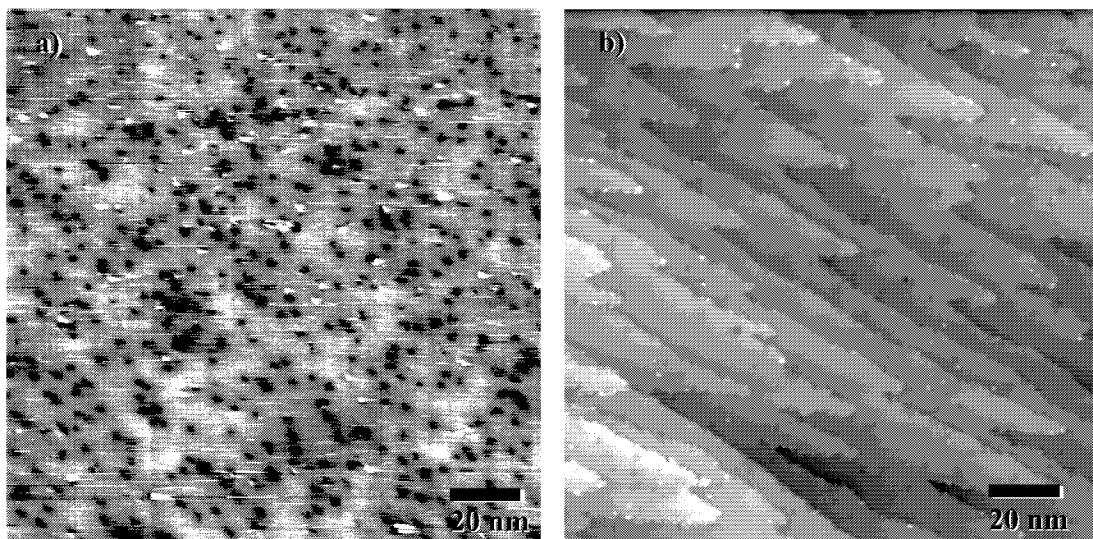


Abbildung 6.3: Um eine mit einer Tunnelspannung von $U = -10$ V gerasterte Stelle herum kann wieder mit negativer Spannung gemessen werden. Es ist (a) Probe IS97 bei $U = -3,0$ V in $1,2 \mu\text{m}$ Entfernung von der Stelle und (b) Probe I290 bei $U = -2,7$ V dargestellt. Letztere wurde zuvor insgesamt 6 h bei 562 K geheizt.

Nach Änderung der Tunneleigenschaften hin zu der in Abbildung 6.1 gezeigten diodenartigen Kennlinie, wurde lokal eine Spannung von $U = -10$ V zwischen Probe und Tunnelspitze für typischerweise 30 Sekunden angelegt. Dabei flossen Tunnelströme von etwa 1 nA. Direkt an diesen Stellen war anschließend weder mit positiver noch mit negativer Spannung ein stabiles Rastertunnelmikroskopbild zu erhalten. Allerdings war in einem weiten Bereich von mindestens $24 \mu\text{m}$ Radius um diese Stelle herum wieder eine Abbildung der Oberfläche

bei negativen Spannungen möglich (Abbildung 6.3). Auf stufenfreien Oberflächen wurden Leerstellenkonzentrationen von typischerweise 0,6 % beobachtet. Bei makroskopischer lateraler Verschiebung der Tunnelspitze in der Größenordnung von $100\text{ }\mu\text{m}$ oder mehr wurde hingegen das diodenartige Verhalten beobachtet.

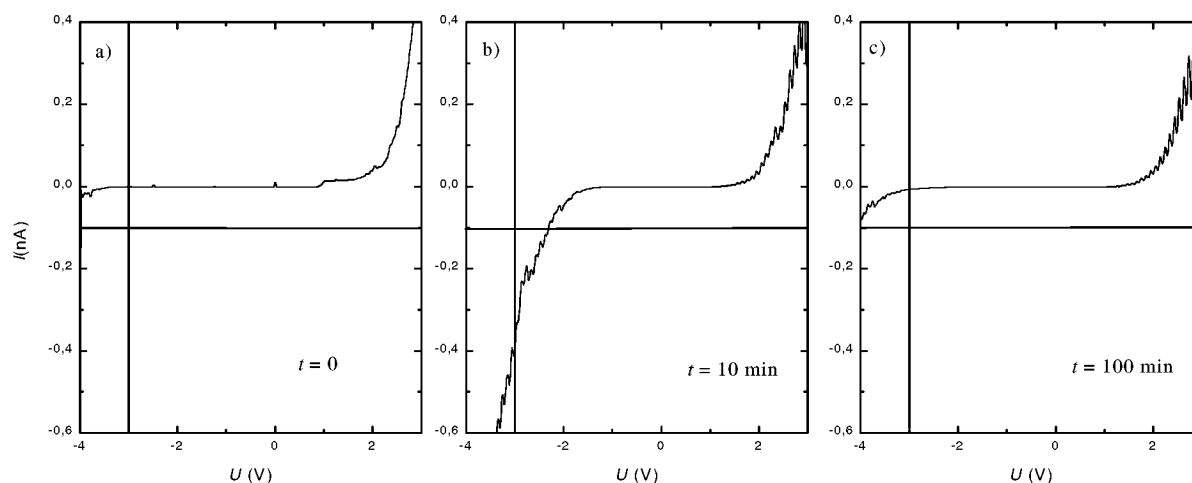


Abbildung 6.4: Veränderung der Spektroskopiekurven durch Anlegen einer Spannung $U = -10\text{ V}$ zwischen Probe und Tunnelspitze. (a) Diodenartige Strom-Spannungs-Kennlinie vor dem Anlegen der Spannung. (b) In $24\text{ }\mu\text{m}$ Entfernung von der Durchbruchstelle gemessene Spektroskopiekurve 10 Minuten nach kurzzeitigem Anlegen der -10 V -Spannung. (c) Nach 100 Minuten wird an allen Stellen wieder die diodenartige Strom-Spannungs-Charakteristik beobachtet.

Abbildung 6.4 zeigt, daß sich auch die Strom-Spannungs-Kennlinien durch kurzzeitiges Anlegen einer Spannung von $U = -10\text{ V}$ ändern. Sie ähneln dann denen von frisch gespaltenen Oberflächen (Vergleich Abbildung 6.4b) mit Abbildung 6.1a). Dieser Zustand hält bei 370 K ungefähr 90 Minuten an, bevor sich wieder Strom-Spannungs-Kennlinien mit diodenartigem Verhalten ausbilden und die Oberfläche nur bei positiven Spannungen abgebildet werden kann (Abbildung 6.4c).

6.2 Diskussion

6.2.1 Analyse der Spektroskopiekurven

Die in Abbildung 6.1 dargestellten Veränderungen der Strom-Spannungs-Kennlinien mit der Zeit zeigen, daß sich die elektronischen Eigenschaften der Probenoberfläche verändern. Die Abhängigkeit der Änderungsgeschwindigkeit von der Temperatur deutet darauf hin,

daß diese Änderungen durch einen thermischen Prozeß ausgelöst werden. Ferner legt die Ausbildung einer diodenartigen Kennlinie nahe, daß die Probenoberfläche elektrisch kompensiert wird. Im Verbund mit der Beobachtung der Leerstellenbildung auf der Oberfläche kann man die Meßergebnisse als Auswirkung der Eindiffusion von Leerstellen auf die elektronischen Eigenschaften eines oberflächennahen Bereiches interpretieren. Die Existenz der Eindiffusion von Leerstellen wird auch durch die Beobachtung einer Abnahme von elektrisch aktiven Dotieratomen beim Heizen unterstützt [Ebert1996c].

Bei der Eindiffusion werden die Dotieratome durch Leerstellen-Dotieratom-Komplexbildung kompensiert und sind so nicht mehr elektrisch aktiv. Diese Kompensation ist möglich, da Phosphorleerstellen im Volumen einfach positiv geladen sind [Jansen1990]. Dadurch wird die Konzentration der freien Löcher reduziert. Dies ist in Übereinstimmung mit Messungen mittels Terahertz-Emissionsspektroskopie an einer neuneinhalb Tage mit 540 K getemperten $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Cd-dotierten InP-Probe, bei der eine Konzentration von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ Rest-p-Ladungsträgern gefunden wurde [Voßbürger1997]. Dies zeigt, daß die Dotieratome fast vollständig kompensiert werden, so daß eine oberflächennahe Schicht mit einer Ladungsträgerkonzentration wie bei semiisolierendem GaAs entsteht.

Für eine Interpretation der Strom-Spannung-Kennlinien muß man berücksichtigen, daß der Strom bei negativen Spannungen aus dem Valenz- und bei positiven in das Leitungsband fließt. Der jeweilige Stromansatz entspricht der Position der Bandkante plus der spitzeninduzierten Bandverbiegung. Daraus folgt, daß die Bandverbiegung bei positiven Spannungen gleich bleibt, während sie bei negativen Spannungen mit zunehmender Heizzeit größer wird.

Um diesen Effekt quantitativ zu verstehen, wurde die spitzeninduzierte Bandverbiegung wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben mit der Möglichkeit der Ausbildung einer Inversions- und Akkumulationsschicht berechnet. Es wurde dazu eine Akzeptorkonzentration von $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und eine Verunreinigung des Kristalls mit Donatoren in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ angenommen [Jäger2002c]. Das Ergebnis der sich daraus ergebenden Bandkantenpositionen an der Oberfläche ist in Abbildung 6.5a) dargestellt. Die erhaltenen Bandverbiegungen sind denen aus Abbildung 2.6 vergleichbar. Zusätzlich ist eine Gerade eingezeichnet, die die Fermi-Energie der Tunnelspitze angibt. Man erkennt, daß unterhalb von -1,6 V die Fermi-Energie unterhalb der Valenzbandkante der Probe liegt. Damit können Elektronen vom Valenzband in die unbesetzten Zustände der Tunnelspitze tunneln. Analog fließt bei positiven Spannungen ein Tunnelstrom ab + 1,4 V.

Bei fast vollständiger Kompensation durch $1,099 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Leerstellen (Abbildung 6.5b), was einer Rest-p-Dotierung von 10^{15} cm^{-3} entspricht, ist die Veränderung gegenüber Teilbild (a) minimal. Unterhalb von -1,7 V können Messungen durchgeführt werden, so daß damit nicht erklärt werden kann, warum Messungen mit negativer Spannung ab dem Zeitpunkt t_+ nicht mehr möglich sind.

Dieser Widerspruch läßt sich jedoch dadurch lösen, daß man berücksichtigt, daß eine

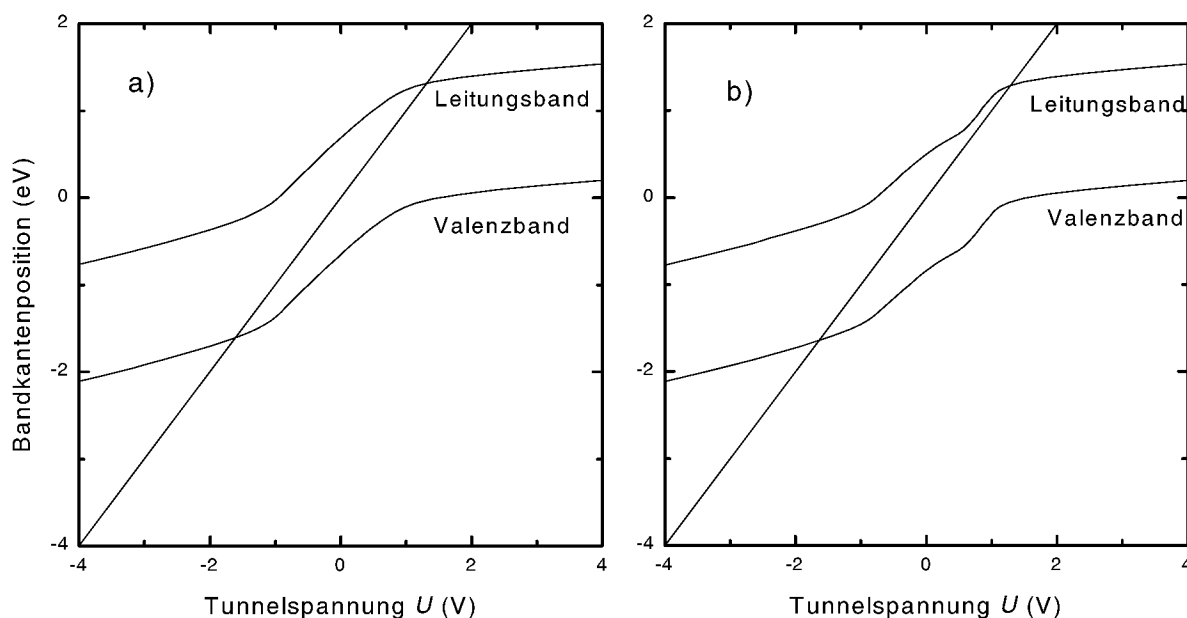


Abbildung 6.5: Position der Leitungs- und Valenzbandkanten für InP als Funktion der Spannung mit Möglichkeit der Ladungsträgerinversion. Die eingezeichnete Gerade gibt die Fermi-Energie der Spitze an. Stabile Tunnelbedingungen existieren bei Tunnelspannungen, bei denen die Fermi-Energie der Spitze kleiner als die Valenzbandkante oder größer als die Leitungsbandkante ist. (a) $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ p-dotierter Kristall; (b) zeigt denselben Kristall bei fast vollständiger Kompensation der Dotieratome durch Leerstellen mit einer Restladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Ladungsträgerinversion im Tunnelkontakt nicht aufrecht erhalten wird [Jäger2002b], da der Tunnelstrom aus der Inversionsschicht im Leitungsband der Halbleiteroberfläche in die unbesetzten Zustände der Tunnelspitze viel größer ist als der Leitungsband-Elektronenstrom aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche. Deshalb werden alle Elektronen aus der Inversionsschicht durch die Tunnelspitze abgezogen. Dadurch verringert sich die Anzahl der abschirmenden Ladungsträger und die spitzeninduzierte Bandverbiegung wird größer.

Abbildung 6.6a) zeigt den Verlauf der Bandverbiegung in Abhängigkeit von der angelegten Tunnelspannung ohne Existenz einer Inversionsschicht. Dies führt bei negativen Spannungen zu einer immer weiter zunehmenden Bandverbiegung. Man erkennt für unkompenziertes Material, daß stabile Tunnelbedingungen unterhalb von -2,8 V existieren. Da sich das Fermi-Niveau der Tunnelspitze (Gerade) und die Valenzbandkante unter einem sehr flachen Winkel schneiden, führen bereits kleinste Änderungen beim Abstand zwischen Spitze und Probe (hier mit $d = 1 \text{ nm}$ angenommen) oder der Austrittsarbeit der Elektronen ($\tilde{\Phi}_S = 4,5 \text{ eV}$) aus der Spitze zu einer Verschiebung des Schnittpunktes um meh-

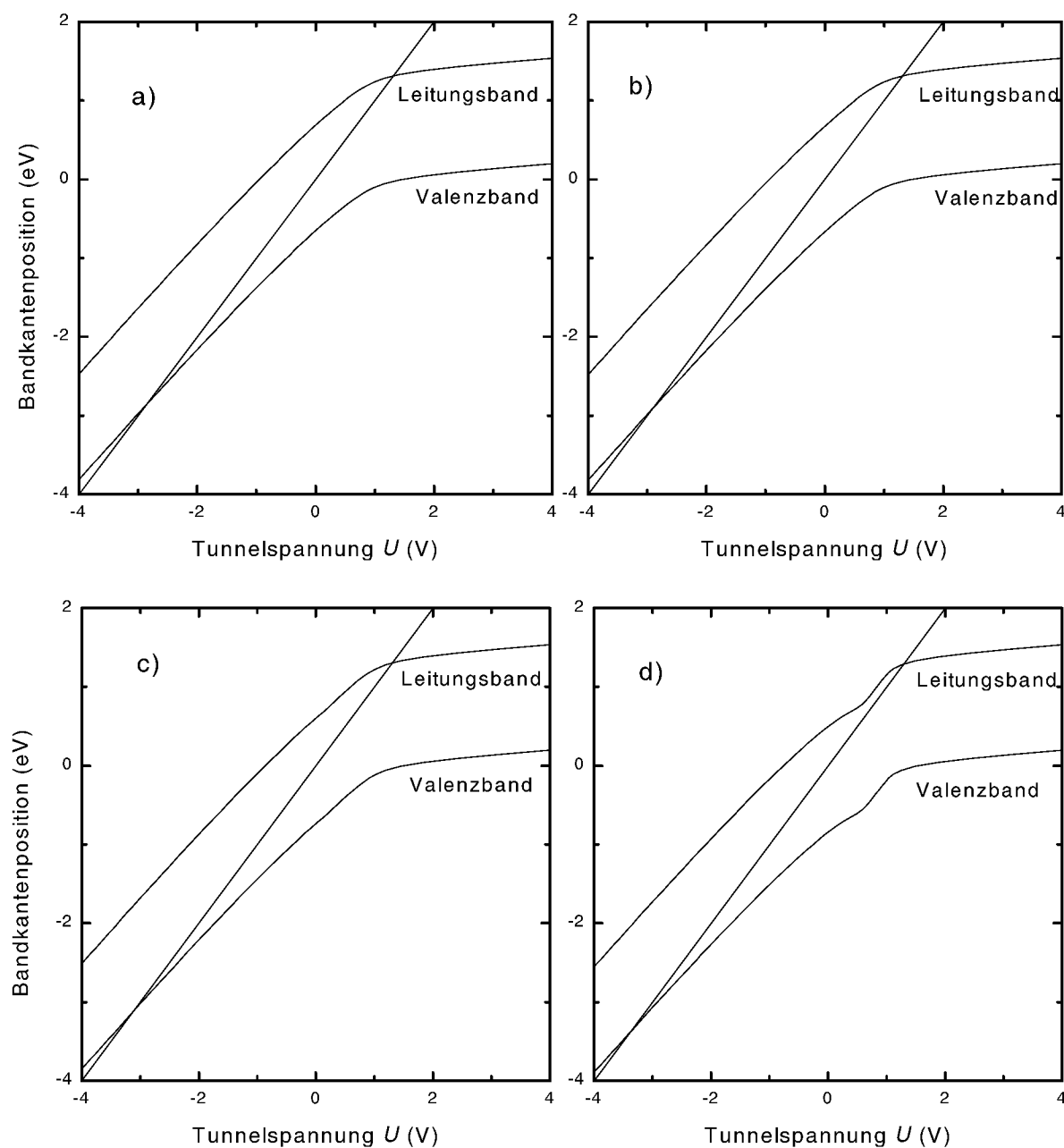


Abbildung 6.6: Berechnung der Bandkantenposition ohne Inversion für die untersuchten InP-Proben mit einer p-Dotierung von $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ als Funktion der Spannung. (a) Oberfläche des Kristalls ohne Leerstellen, (b) mit einer Leerstellenkonzentration von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (c) $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und (d) fast voll kompensiert mit $1,099 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Gerade gibt wieder die Fermi-Energie der Spitze an.

rere zehntel Volt¹. Dies ändert jedoch nicht den Trend mit zunehmender Kompensierung durch Leerstellen. In den Abbildungen 6.6b)-d) ist der weitere Verlauf bei zunehmender Leerstellenkonzentration dargestellt. Mit zunehmender Kompensation verschiebt sich der Schnittpunkt zwischen der Fermi-Energie der Spitze und der Valenzbandkante zu größeren Spannungen. Dies führt dazu, daß kein Strom bei negativen Spannungen bis in den Bereich von -4 V mehr fließen kann in Übereinstimmung mit den Spektroskopiedaten in Abbildung 6.1. Bei positiven Spannungen treten hingegen keine Veränderungen auf. Dadurch wird die Bandlücke in der Spektroskopie scheinbar größer [Jäger2002b].

Die Änderungen der Bandverbiegung sind allerdings nicht kontinuierlich. Im Experiment sind die größten Änderungen in der Spektroskopie innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne von 3,8 h bis etwa 4 h zu beobachten. In der Theorie ergibt sich, daß sich bei einer zehn- und fünfzigprozentigen Kompensation durch Leerstellen der Schnittpunkt der Fermi-Energie der Spitze mit der Valenzbandkante kaum verschiebt. Erst bei fast vollständiger Kompensation der Dotierung (99,9 %) verschiebt sich der Schnittpunkt zu kleineren Tunnelspannungen. Eine Korrelierung dieser experimentellen und theoretischen Ergebnisse zeigt, daß eine oberflächennahe Schicht fast vollständig durch Leerstellen kompensiert wird. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit [Voßebürger1997].

6.2.2 Vergleich mit semiisolierendem GaAs

Ladungsträgerkonzentrationen von 10^{15} cm^{-3} sind bislang nur in semiisolierendem GaAs beobachtet worden. Hierbei handelt es sich um durch Antisite-Defekte oder tiefe Metallstörstellen hochkompensiertes Material mit einer Ladungsträgerkonzentration von 10^{14} bis 10^{15} cm^{-3} . Bei der gezielten Herstellung von semiisolierendem GaAs ergibt sich aufgrund von Verunreinigungen üblicherweise eine Rest-Elektronenladungsträgerkonzentration [Look1993], wodurch sich eine effektive n-Dotierung ergibt.

Rastertunnelspektroskopiekurven auf semiisolierendem GaAs zeigen auch eine diodenartige Kennlinie, aber mit elektrischer Leitung bei negativen Spannungen und Sperrung bei positiven Spannungen [Jäger2002a]. Die Ursache dieser Art Strom-Spannungs-Kurve liegt analog dem hier diskutierten Ergebnis in der spitzeninduzierten Bandverbiegung. Durch die geringe Ladungsträgerkonzentration des Materials entsteht eine Bandverbiegung an der Oberfläche, bei der nicht mehr getunnelt werden kann [Jäger2002c]. Infolge der Elektronenleitung des semiisolierenden Materials ist jedoch keine Inversion bei positiven Spannungen möglich, wodurch die $I(U)$ -Kennlinie im Vergleich zu den hier gemachten Messungen an

¹In [Heinrich1997] wird von Messungen nach *ex situ* Heizen berichtet. Diese Messungen wurden alle mit einer einzigen Tunnelspitze durchgeführt. Dagegen zeigten alle anderen Spitzen dasselbe Verhalten wie die in Kapitel 6 beschriebenen Spitzen, das heißt sie ergaben keinerlei Auflösung bei negativen Spannungen [Graf]. Dies ließe sich mit einer etwas größeren Austrittsarbeit dieser einen Spitze erklären.

einem Einkristall mit Löcherleitung um 180° gedreht wird.

Durch die Eindiffusion von Leerstellen in das Kristallvolumen bildet sich somit eine semiisolierende Schicht mit p-Restladungsträgerkonzentration unter der Oberfläche aus. Dies ist bisher mit Volumenkristallen noch nicht erreicht worden.

6.2.3 Diskussion der Tiefenabhängigkeit

Wie anfangs erwähnt, nimmt die Zeit t_+ , die den Zeitraum von Heizbeginn bis zur Ausbildung eines diodenartigen Verhaltens der Oberfläche angibt, mit zunehmender Temperatur ab. Dies legt nahe, daß die Zeit t_+ mit der Eindiffusionstiefe korreliert sein muß. Um eine weitergehende Auswertung durchführen zu können, muß die Tiefenabhängigkeit der Bandverbiegung und der zugehörigen Leerstellenkonzentration präzisiert werden.

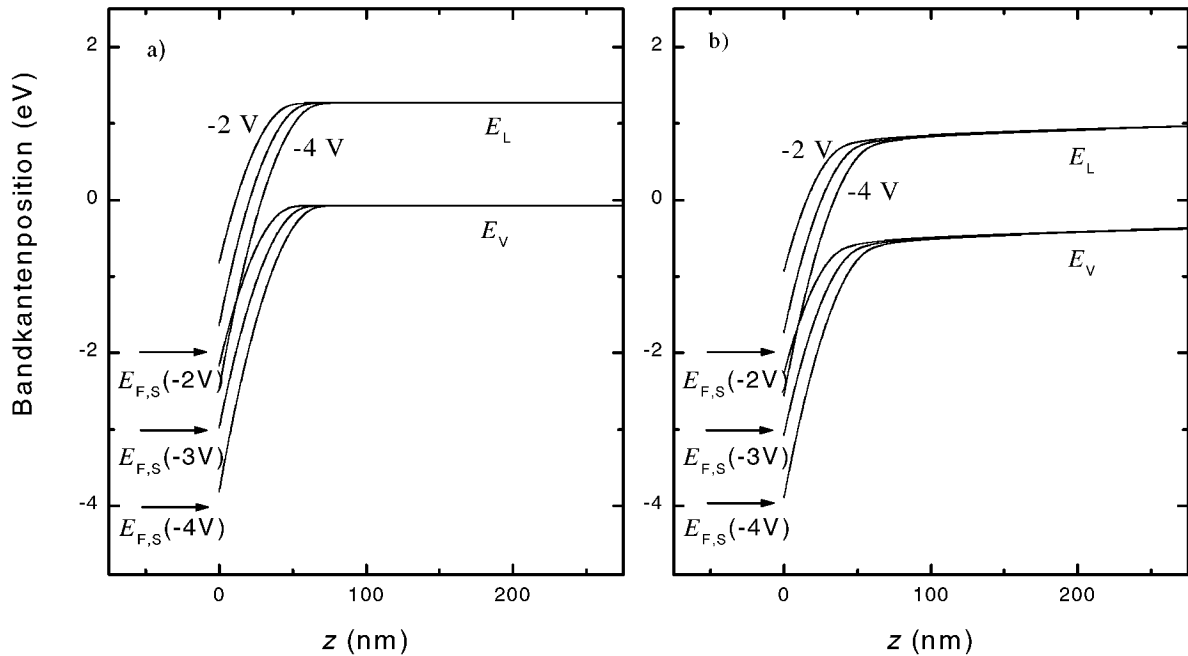


Abbildung 6.7: Bandkantenpositionen für die Tunnelspannungen -2 V, -3 V und -4 V als Funktion der Kristalltiefe. (a) Berechnete Bandkantenpositionen für eine $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ p-dotierte InP-Probe. Bei -3 V und -4 V kann getunnelt werden. (b) Berechnete Bandkantenpositionen für eine Rest-p-Dotierung von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Es kann nur noch bei -4 V getunnelt werden.

Abbildung 6.7 zeigt die Position der Valenz- und Leitungsbandkanten als Funktion der Tiefe und der angelegten Tunnelspannung für die Fälle (a) keine Kompensation durch Leerstellen und (b) fast vollständige (99,9 %) durch Leerstellen. Man kann zwei Beiträge zur

Abschirmung des elektrischen Feldes der Tunnelspitze erkennen. Im Bereich von 0 bis 50 nm wird das elektrische Feld durch Verschiebung der freien Ladungsträger in das Kristallinnere abgeschirmt. Für die nichtkompensierte Probe ist dies der einzige Abschirmmechanismus. Für die kompensierte Probe kann man zusätzlich bei Tiefen größer als 50 nm eine reduzierte Abschirmung aufgrund der eindiffundierten Leerstellen sehen. Diese führt dazu, daß die Positionen der Valenz- und Leitungsbandkanten langsam ansteigen und die Volumenpositionen bei etwa 500 nm Tiefe erreichen. Dieser langsame Anstieg ist verantwortlich für die kleine zusätzliche Verschiebung der Bandkanten an der Oberfläche im Vergleich zur unkompenzierten Probe, die in Abbildung 6.8 zu sehen ist. Diese kleine zusätzliche Verschiebung ist die Ursache für die Ausbildung der diodenartigen Kennlinien.

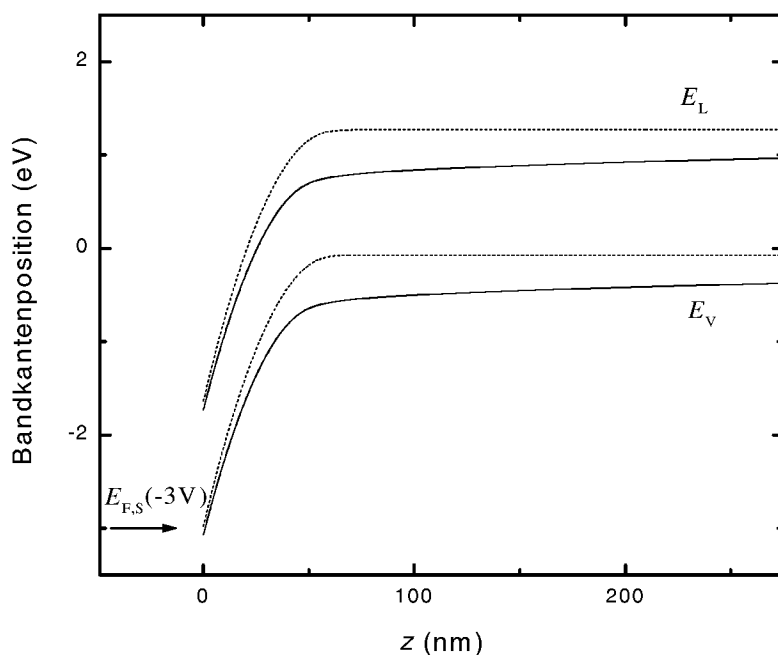


Abbildung 6.8: Vergleich der Bandkantenposition für die Ladungsträgerkonzentration ohne Leerstellen (gestrichelte Linie) einer $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierten InP-Probe mit der für eine Rest-p-Dotierung von 10^{15} cm^{-3} (durchgezogene Linie) bei einer Tunnelspannung $U = -3 \text{ V}$.

Im Prinzip müßten die positiv geladenen Leerstellen auch im Bereich von 0 bis 50 nm Tiefe die Abschirmung des elektrischen Feldes der Spitze reduzieren. In diesem Bereich liegt jedoch das Umladungsenergieniveau E_{LS} der Leerstellen unterhalb der Fermi-Energie (Abbildung 6.9). Dadurch sind in diesem Bereich die eindiffundierten Leerstellen ungeladen und somit elektrisch inaktiv. Ihr Elektron erhalten die Leerstellen durch thermische Anregung aus dem Valenzband. Die Transferrate kann mit $\nu_e n_V e^{-(E_{LS}-E_V)/(k_B T)}$ zu $10^{25} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$

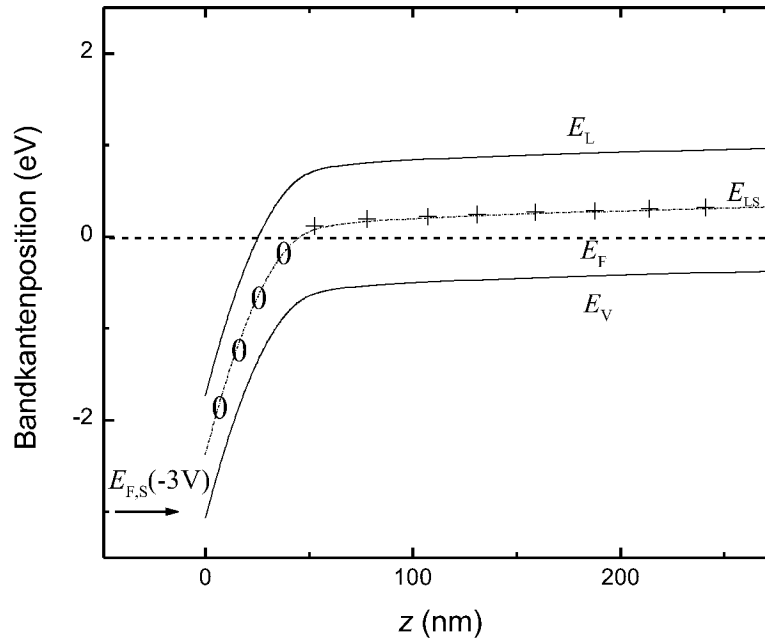


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der Bandkantenpositionen als Funktion der Kristalltiefe. Das Energieniveau der Leerstellen E_{LS} liegt unterhalb der Fermi-Energie des Kristalls für $0 < z < 46$ nm. In der genannten Tiefe sind die Leerstellen ungeladen.

abgeschätzt werden. Dabei ist n_V die Valenzbandzustandsdichte und ν_e die Anregungsfrequenz, die mit der Phononenfrequenz genähert wurde. Es wurde ein Umladungsenergieniveau in der Bandlückenmitte angenommen. Die Rate ist groß genug, um die Leerstellen in der vorhandenen Konzentration innerhalb einer Mikrosekunde umzuladen. Die im Valenzband entstehenden Löcher werden gleichzeitig in das Kristallinnere verschoben. Somit können die Leerstellen das Elektron erst bei positiven Spannungen wieder abgeben. Die Elektronen der Leerstelle können auch nicht in die Tunnelspitze tunneln, da die Tunnelbarriere räumlich zu groß ist. Deshalb kann eine Inversion von Ladungsträgern bei den Leerstellen auftreten, aber nicht im Leitungsband.

Diese Effekte haben zur Folge, daß für Eindiffusionstiefen der Leerstellen von weniger als 50 nm keinerlei Änderungen in der Spektroskopie zu erwarten sind, da die Bandverbiegung aufgrund der im Spitzenfeld ungeladenen Leerstellen unverändert bleibt. Somit können erst Leerstellen, die tiefer als 50 nm eindiffundiert sind, die Spektroskopie beeinflussen. Aus der Bandverbiegungsrechnung in Abbildung 6.9 kann man abschätzen, daß, sobald Leerstellen bis etwa 70 nm Tiefe eindiffundiert sind, die Oberfläche diodenartige elektronische Eigenschaften aufweist. Somit würde die Zeit t_+ den Zeitraum angeben, der notwendig ist, damit die Leerstellen bis in eine Tiefe von etwa 70 nm in Konzentrationen

von 99,9 % der Dotieratomkonzentration eindiffundiert sind. Die Eindiffusionstiefen sind im wesentlichen unabhängig von der Temperatur im untersuchten Temperaturbereich, da sich die Temperatur nur gering auf die Fermi-Energie im Kristallinneren auswirkt.

Die Umladung der Volumenleerstellen im elektrischen Feld der Tunnelspitze von + nach 0 erlaubt es auch, zu erklären, warum es bisher nicht möglich war, mittels Rastertunnelmikroskopie einfach positiv geladene Leerstellen unterhalb der Oberfläche aufgrund ihrer lokalen Bandverbiegung nachzuweisen. Somit kann man Volumenleerstellen nur auf der Oberflächenlage nach Spaltung nachweisen, wie von Domke *et al.* durchgeführt [Domke1996, Domke1998c].

6.2.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Diffusion

Für eine rein thermische Diffusion in das Volumen hinein gilt für die mittlere Eindringtiefe der Leerstellen [Bergmann-Schäfer1992]

$$z = \sqrt{2 D t}. \quad (6.1)$$

Da der Diffusionskoeffizient D von der Temperatur mit $D = D_0 \exp(-E_d/(k_B T))$ abhängig ist, ergibt sich aus Gleichung 6.1

$$\ln t_+ = \frac{E_d}{k_B T} - \ln \frac{2D_0}{z_+^2}. \quad (6.2)$$

Dabei ist E_d die Aktivierungsenergie für die Eindiffusion und z_+ die Eindiffusionstiefe nach der Zeit t_+ . z_+ ist näherungsweise unabhängig von der Temperatur wie oben diskutiert. Aufgrund von Gleichung 6.2 sind in Abbildung 6.10 die Meßdaten in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Alle Werte liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit auf einer Geraden. Aus der Geradensteigung ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die thermische Eindiffusion E_d von $(0,57 \pm 0,12)$ eV. Für den Achsenabschnitt erhält man die Beziehung

$$z = \sqrt{\frac{2D_0}{e^{8,14 \pm 3,94}}} \text{ s}. \quad (6.3)$$

Daraus kann D_0 zu $1 \cdot 10^{-7 \pm 3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden.

6.2.5 Diskussion der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Leerstellen auf der Oberflächen ist mit 1,3 eV [Pechman1995] deutlich größer als die oben bestimmte Aktivierungsenergie für die Eindiffusion. Normalerweise würde man das Gegenteil erwarten, da auf der Oberfläche zusätzliche Diffusionswege möglich sind. Des weiteren ist der Wert für D_0 7 Größenordnungen größer

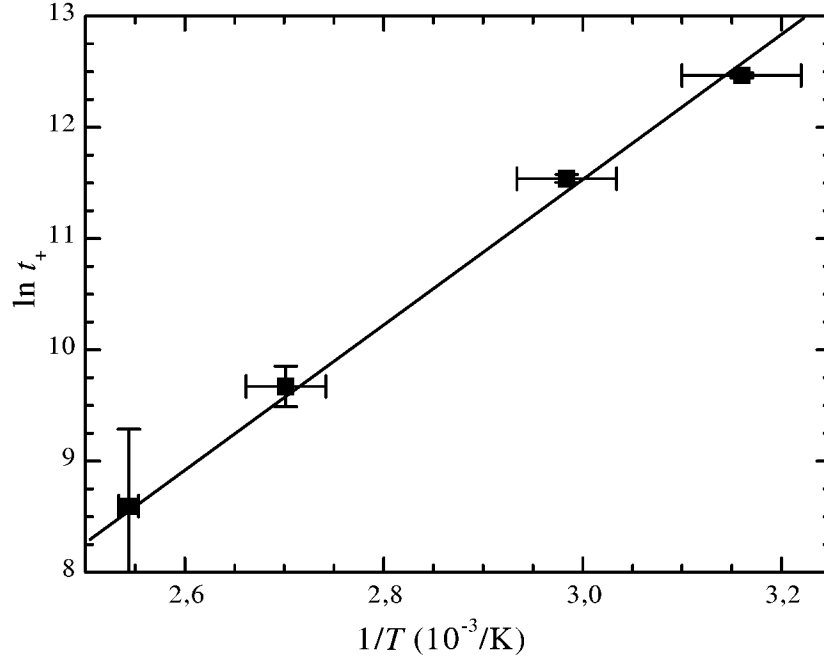


Abbildung 6.10: Darstellung des Logarithmus' der Zeit, die mit negativer Spannung getunnelt werden kann, gegen den Kehrwert der Meßtemperatur. Die Einheit der Ordinate lautet auf Logarithmus von Sekunden.

als bisherige Untersuchungen ergaben [Slotte2002]. Beides weist auf eine erhöhte Eindiffusionsgeschwindigkeit hin. Diesen Effekt kann man mit einer feldgetriebenen Diffusion erklären.

Um die Drift im elektrischen Feld zu beschreiben, muß das 1. Fick'sche Gesetz, das den Leerstellenfluß j durch thermische Diffusion beschreibt, um einen zusätzlichen Term erweitert werden [Bergmann-Schäfer1992]. Dieser hängt von der Beweglichkeit μ der Leerstellen, ihrer Anzahl pro Volumeneinheit N_{Vol} und dem elektrischen Feld $|\vec{E}|$ ab.

$$j = -D \frac{\partial N_{Vol}}{\partial z} + \mu N_{Vol} |\vec{E}| \quad (6.4)$$

Das elektrische Feld ist gegeben als Gradient $-\partial U_D / \partial z$ des Potentialverlaufes in der Probe. Die Beweglichkeit μ läßt sich als $qD / (k_B T)$ mit der Elementarladung q schreiben. Zugleich muß die Kontinuitätsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{Vol}}{\partial t} &= -\frac{\partial j}{\partial z} \\ &= D \frac{\partial^2 N_{Vol}}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{q}{k_B T} N_{Vol} D \frac{\partial U_D}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (6.5)$$

erfüllt sein.

Die in den Kristall diffundierten Leerstellen verändern ihrerseits das Potential U_D . Des-
sen Form wird von der Poisson-Gleichung

$$\frac{\partial^2 U_D}{\partial z^2} = \frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} \varrho(z) \quad (6.6)$$

bestimmt. Hierbei ist $\varrho(z)$ die Ladungsverteilung. Diese ergibt sich aus der Summe von Elektronen im Leitungsband n und Akzeptoren minus der Summe von Löchern p und Donatoratomen. Die Anzahl der Akzeptoratome ist durch die Dotierung N_{Dot} gegeben. Es ergibt sich also

$$\varrho(z) = n + N_{Dot} - p - N_{Vol} \quad (6.7)$$

Dabei sind n und p mittels der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration n_i miteinander verknüpft: $np = n_i^2$. Die Zahl der Löcher in Anwesenheit eines elektrischen Feldes ergibt sich aus [Müller1971]

$$p(x) = p_0 e^{-\frac{qU_D(x)}{k_B T}} \quad (6.8)$$

mit

$$p_0 = \frac{N_{Dot}}{2} + \sqrt{n_i^2 + \frac{N_{Dot}^2}{4}}. \quad (6.9)$$

Damit wird der Potentialverlauf durch

$$\frac{\partial^2 U_D}{\partial z^2} = \frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(\frac{n_i^2}{p_0} e^{qU_D(x)/(k_B T)} - p_0 e^{qU_D(x)/(k_B T)} - N_{Vol} + N_{Dot} \right) \quad (6.10)$$

beschrieben. Als Randbedingung für das Potential an der Oberfläche gilt

$$U_D(z) = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{(N_{Vol} - N_{Dot})N_{Dot}}{n_i^2}. \quad (6.11)$$

In einer Kooperation mit H. Bracht von der Universität Münster wurde die durch diese Gleichungen beschriebene Drift im elektrischen Feld simuliert. Dazu wurde für $t = 0$ die Anzahl spaltungsinduzierter Leerstellen vorgegeben. Hieraus berechnet die Simulation in einem ersten Schritt mit Hilfe von Gleichung 6.10 den Verlauf des Potentials, aus dem dann die Ladungsverteilung und anschließend das Driftprofil für die Leerstellen (aus Gleichung 6.5) bestimmt werden. Dabei sind die Berechnung des Potentialverlaufs, der Ladungsverteilung und des Leerstellenprofils als Schleife ausgeführt. Jeder Schleifendurchlauf simuliert einen Zeitraum von 10 Sekunden. Um die Zunahme der Leerstellenkonzentration auf der

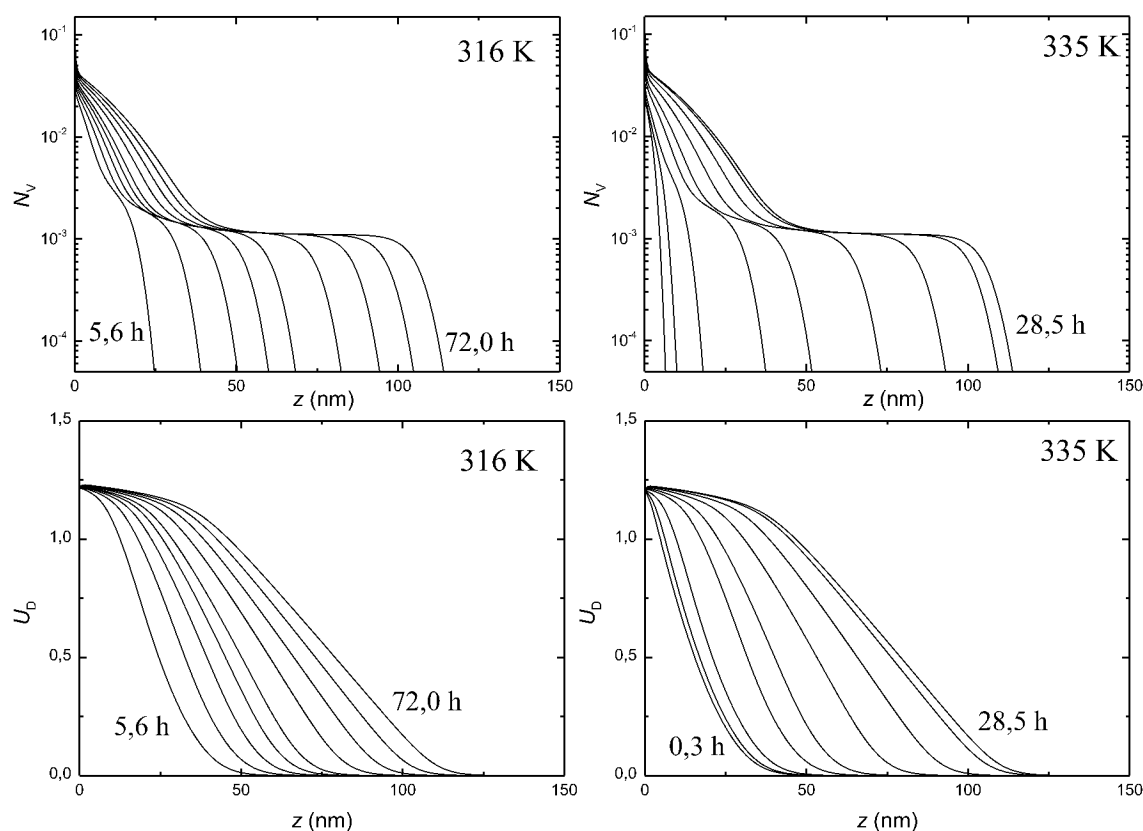


Abbildung 6.11: Darstellung der Leerstellenverteilung (oben) und des aus der Leerstellenverteilung resultierenden Potentialverlaufs (unten) für die Proben IC43 (links) und IC62 (rechts). Für die jeweils erste und letzte Kurve ist die seit Meßbeginn vergangene Zeit angegeben. Die Leerstellenbewegung erfolgt als Drift im elektrischen Feld.

Oberfläche zu berücksichtigen, wird vor Beginn jedes neuen Schleifendurchlaufs zunächst die Leerstellenkonzentration der Oberfläche auf den Wert gebracht, der sich für den entsprechenden Zeitpunkt aus der Kurvenanpassung an die Meßwerte in Abbildung 4.4 ergibt. Die Schleife wird so oft durchlaufen, bis die simulierte Zeit dem Zeitpunkt t_+ entspricht, bei dem nur noch mit positiver Spannung getunnelt werden kann.

In Abbildung 6.11 sind die Ergebnisse dieser Simulation mit Diffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-17}$ und $4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 62°C und 43°C dargestellt. Dies entspricht einer Aktivierungsenergie für die Eindiffusion von ungefähr 0,5 eV. Zusätzlich wurde die gemessene Leerstellenkonzentration an der Oberfläche als Randbedingung berücksichtigt. Die oberen Bilder zeigen das Leerstellenprofil, während die unteren Bilder die zugehörige Potentialverteilung angeben. In den Profilen bildet sich ein Plateau aus, was im wesentlichen auf die

vollständige Kompensation der Dotieratome zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse der Simulation beschreiben aber das Experiment nicht korrekt. Zum einen ist im Bereich bis 50 nm die Leerstellenkonzentration weit größer als die Dotieratomkonzentration, was zu n-artigen elektronischen Eigenschaften der Oberfläche führen würde. Alle Spektroskopiemessungen mittels Rastertunnelmikroskopie, die Beobachtung von weiterhin positiv geladenen Oberflächenleerstellen auch bei hohen Leerstellenkonzentrationen sowie die Messung der Bandverbiegung mittels Photoelektronenspektroskopie [Ebert2000] widersprechen dem. Vielmehr deuten die Messungen darauf hin, daß die Leerstellenkonzentration immer noch kleiner ist als die Dotieratomkonzentration.

Die Abweichungen der Simulation von den experimentellen Ergebnissen kann man durch die fehlende Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Dotieratomen und Leerstellen erklären. Da sowohl Leerstellen wie Dotieratome geladen sind, wird die Wechselwirkung durch das abgeschirmte Coulomb-Potential bestimmt (Kapitel 7). Die Reichweite der Wechselwirkung ist im wesentlichen durch die Abschirmlänge (Gleichung 7.2) gegeben. Bei einer Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ergäbe sich wegen der Abstoßung bei einer Abschirmlänge von $\approx 100 \text{ nm}$ eine maximale Leerstellenkonzentration von $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ zusätzlich zu den $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Leerstellen, die als Dotieratom-Leerstellen-Komplexe die Dotieratome kompensiert haben [Ebert1996c]. Deshalb muß die Leerstellenkonzentration kleiner oder gleich der Dotieratomkonzentration sein. Eine Berücksichtigung der Wechselwirkungen ist deshalb für die Ermittlung des Leerstellenprofils unerlässlich.

Direkt an der Oberfläche ist die Abschirmlänge jedoch sehr viel kleiner als im Volumen (Kapitel 7). Dies hat zur Folge, daß die Leerstellenkonzentration an der Oberfläche sehr viel größer sein kann. Dies ist in Übereinstimmung mit den gemessenen Oberflächenkonzentrationen von 0,6 %. Sobald eine Leerstelle eindiffundiert, spürt sie die sehr viel längere Reichweite des abgeschirmten Coulomb-Potentials im Kristallinneren. Dieser Effekt muß im Diffusionsprofil zu einem extrem steilen Abfall der Leerstellenkonzentration von der Oberfläche bis in die zweite Atomlage führen.

6.2.6 Diskussion der lokalen Zerstörung der semiisolierenden Schicht

Die Beobachtung der lokalen Zerstörung der semiisolierenden Schicht mit darauf folgenden geänderten Tunneleigenschaften über weite Bereiche der Probe hat zwei Aspekte.

Bei einer Tunnelspannung von $U = -10 \text{ V}$ ist ein so hohes elektrisches Feld an der Probenoberfläche vorhanden, daß Atome herausgerissen oder zur Diffusion angeregt werden können. Diese Effekte können auch schon bei viel geringeren Spannungen von -4 V beobachtet werden [Ebert1993a]. Bei den hohen Spannungen finden sie jedoch aufgrund der exponentiellen Spannungsabhängigkeit [Ebert1993a] viel schneller als bei niedrigen Span-

nungen statt. Die Zerstörung der Oberfläche ist räumlich auf weniger als 200 bis 300 nm begrenzt. Bei der Zerstörung können sowohl Kristallbereiche amorphisiert wie Defekte injiziert werden. Beides kann zu einer lokalen metallischen Leitfähigkeit durch die semiisolierende Schicht führen. Dabei ist auch noch zu berücksichtigen, daß der Feldeffekt die Veränderungen auch in große Tiefen des Kristalls hineintreiben kann. Die Beobachtung, daß die elektrischen Eigenschaften der Oberfläche sich nach einiger Zeit wieder zu denen der unzerstörten semiisolierenden Schicht zurückentwickeln, zeigt, daß die Zerstörung thermisch ausheilen kann.

Obwohl die Zerstörung lokal ist, treten Veränderungen der Strom-Spannungs-Kennlinien auch bei Abständen von mindestens $24\text{ }\mu\text{m}$ auf. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß auf der Oberfläche eine erhöhte Leitfähigkeit im Vergleich zu der semiisolierenden Schicht vorhanden ist, damit die Elektronen über die lokale Zerstörung zu den weit entfernten Oberflächenbereichen fließen können. Dies deutet auf ein zweidimensionales Ladungsträgergas an der Oberfläche hin. Diese Schlußfolgerung ist in Übereinstimmung mit der aus den Abschirmmlängen gewonnenen aus Kapitel 7.

6.3 Zusammenfassung

Durch die Leerstellendiffusion von der (110)-Spaltoberfläche in das Kristallvolumen werden die freien Ladungsträger unter der Oberfläche kompensiert. Diese Kompensation führt zu einer Bandverbiegung an der Oberfläche, durch die das Tunneln bei negativer Spannung unterbunden wird. Aus Vergleichen mit semiisolierendem GaAs ergibt sich, daß eine Schicht unter der Probenoberfläche semiisolierend wird. Im Unterschied zu entsprechenden Kristallen mit n-Restleitung ist diese Schicht jedoch p-restleitend. Aus der Temperaturabhängigkeit der Zeitdauer bis zur Ausbildung einer semiisolierenden Schicht konnte eine Aktivierungsenergie für die Eindiffusion von $E_d = (0,57 \pm 0,12)\text{ eV}$ und ein Diffusionskoeffizienten von $D_0 = 1 \cdot 10^{-7 \pm 3}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Die Eindiffusion wird durch die Wechselwirkungen zwischen Leerstellen und Dotieratomen bestimmt.

Durch Anlegen einer Spannung von $U = -10\text{ V}$ kann der semiisolierende Bereich durchbrochen werden. In einem Abstand von mehreren Mikrometern um diese Stelle herum kann anschließend für einen begrenzten Zeitraum wieder mit negativer Spannung mit dem Rastertunnelmikroskop gemessen werden. Dies legt eine zweidimensionale Oberflächenleitfähigkeit über mehrere $10\text{ }\mu\text{m}$ nahe.

Kapitel 7

Abschirmung elektrisch geladener Punktdefekte

Bei der Diskussion der Leerstellenbildung wurde bereits erwähnt, daß infolge der elektrostatischen Wechselwirkung um eine geladene Leerstelle herum keine weiteren Leerstellen existieren. Diese Wechselwirkung ist im Kristallinneren durch das abgeschirmte Coulomb-Potential

$$U_{C,a} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} e^{-r/R_S} \quad (7.1)$$

gegeben [Debye1923]. Hierbei ist r der Abstand von der Ladung, ϵ_r die Dielektrizitätszahl des Materials (=12,61 für InP und =12,90 für GaAs) und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Der zum Coulombpotential zusätzliche Term $\exp(-r/R_S)$ wird durch die räumliche Umverteilung der freien Ladungsträger um eine lokalisierte Ladung Q hervorgerufen. Dabei ist R_S die Abschirmlänge. Sie ist für das Kristallinnere gegeben durch [Dingle1955]

$$R_S = \sqrt{\frac{2 \pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r \hbar^3}{q^2 m^{3/2} \sqrt{2\pi k_B T} F_{-1/2}(\frac{E_F}{k_B T})}}. \quad (7.2)$$

Hierbei ist m die Ladungsträgermasse und $F_{-1/2}$ das Fermi-Integral, das tabelliert vorliegt [Blakemore1987].

Auf der Oberfläche werden lokalisierte Ladungen in Analogie abgeschirmt. Klassische elektrostatische Rechnungen ergeben, daß die Abschirmlänge an der Oberfläche gleich der im Kristallinneren sein sollte [Krčmar2000]. Diese Beziehung kann nicht ohne weiteres auf die Oberfläche übertragen werden. Um die Wechselwirkung zwischen den Defekten quantitativ zu verstehen, ist es deshalb notwendig, die Abschirmlänge an der Oberfläche und im Kristallinneren für die hier verwendeten Systeme quantitativ zu bestimmen.

7.1 Abschirmlänge im Volumen

7.1.1 Meßprinzip

Möchte man einen Potentialverlauf ausmessen, so müßte man eine Probeladung nehmen und deren Energie als Funktion der räumlichen Position messen. In Analogie zu diesem Prinzip kann das lokale Potential um eine lokalisierte Ladung an einem Dotieratom durch die Wechselwirkung mit einem als Probeladung fungierenden anderen Dotieratom ausgemessen werden. Dies liegt daran, daß die Dotieratome während der Kristallzucht bei hohen Temperaturen miteinander wechselwirken und dabei die energetisch günstigste Konfiguration im Kristallgitter einnehmen. Diese räumliche Konfiguration der Dotieratome wird beim Abkühlen der Proben nach der Herstellung bei 700 K in InP und 900 K in GaAs eingefroren, da darunter die Diffusion von Cadmium und Zink zum Erliegen kommt [Yu1991, Ando1982a].

Bei der Spaltung der Halbleiterkristalle bei Raumtemperatur wird eine Atomlage aus dem Kristallvolumen zur Oberfläche. Bei Raumtemperatur können die Dotieratome nicht diffundieren, so daß die (110)-Spaltoberfläche einen Schnitt durch die unveränderte Dotieratomverteilung des Kristallinneren zeigt.

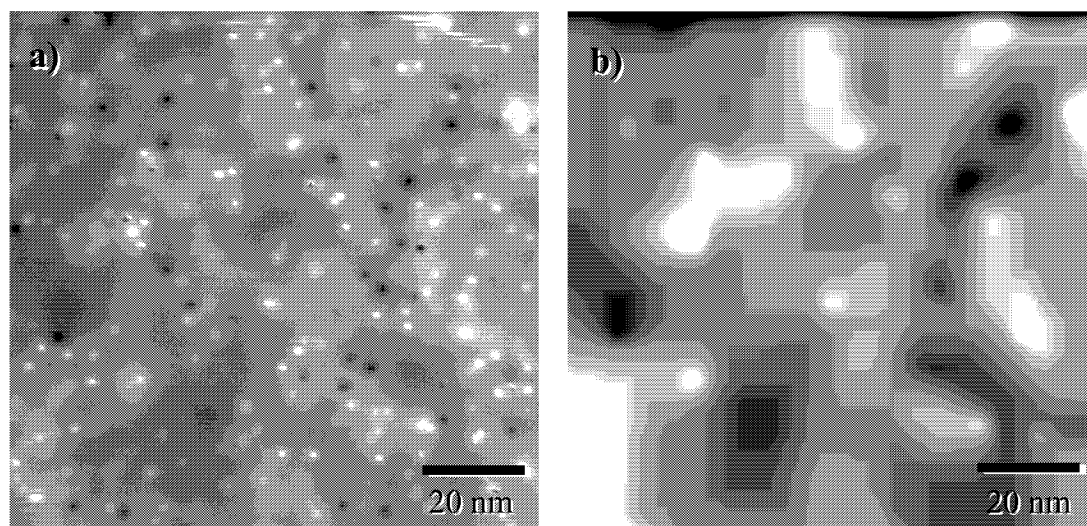


Abbildung 7.1: (a) Rastertunnelmikroskopbild der Spaltoberfläche der InP-Probe ID19 eine Stunde nach Meßbeginn ($U = -2,2$ V). Die Dotieratome sind als helle Kontraste zu erkennen. Die Koordinaten jedes einzelnen Dotieratoms wurden bestimmt und daraus die in (b) dargestellte Verteilung der Dotieratome berechnet.

7.1.2 Ergebnisse

Abbildung 7.1 zeigt ein auf der $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierten InP-(110)Spaltoberfläche gemessenes Rastertunnelmikroskopbild, in dem die Dotieratome als weiße Kontraste sichtbar sind. Die in dem Bild sichtbaren Dotieratome sind in der Oberflächenlage und in einigen Lagen unterhalb der Oberfläche lokalisiert. Sie können alle an der Oberfläche abgebildet werden, da die Reichweite des abgeschirmten Coulombpotentials eine über mehrere Atomlagen hinweg wirkende Bandverbiegung erzeugt [Ebert1996c]. Bei den hier untersuchten Proben kann man Dotieratome in den ersten drei Atomlagen beobachten.

In Rastertunnelmikroskopbildern wie in Abbildung 7.1a) wurden die räumlichen Positionen der Dotieratome bestimmt. Aus den auf die Oberfläche projizierten Dotieratompositionen wurde die lokale Dotieratomkonzentration berechnet (Abbildung 7.1b). Helle Bereiche zeigen Gebiete mit hoher, während dunkle Bereiche geringe lokale Dotieratomkonzentrationen bedeuten. Abbildung 7.1(b) zeigt, daß die Dotieratome inhomogen verteilt sind.

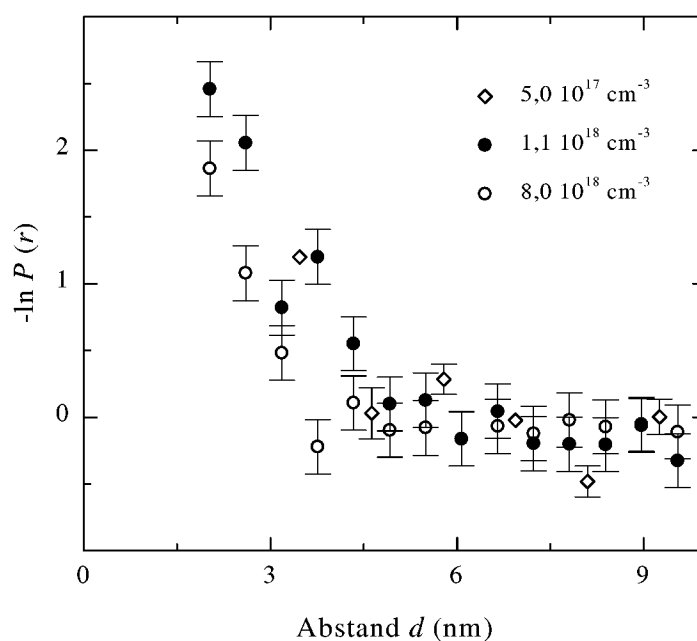


Abbildung 7.2: Negativer Logarithmus der Paarkorrelationsfunktion der Dotieratome in InP für drei verschiedene Dotieratomkonzentrationen in Abhängigkeit des auf die Oberfläche projizierten Abstands.

Aus den Positionen der Dotieratome der InP-Proben ID17, ID18 und ID19 wurde ferner die experimentelle Paarverteilungsfunktion bestimmt. Dazu wurden die Dotieratompositionen in jeweils dreißig bis vierzig Bildern bestimmt. Zum Vergleich wurde eine zufällig verteilte, wechselwirkungsfreie Konfiguration von Dotieratomen mit denselben Konzentra-

tionen erstellt und ausgewertet. Aus zwanzig solchen Konfigurationen wurde die wechselwirkungsfreie Paarverteilungsfunktion ermittelt.

Zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen den Dotieratomen, muß die Paarkorrelationsfunktion $P(r)$ ermittelt werden [Tsong1973]. Diese gibt an, wie weit die experimentell vorgefundene Konfiguration von der statistischen Verteilung ohne Wechselwirkung abweicht. Dazu wird die experimentelle Paarverteilungsfunktion durch die wechselwirkungsfreie dividiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.2 für die untersuchten InP-Dotierungen dargestellt. Dort ist der negative Logarithmus von $P(r)$ als Funktion des Abstands aufgetragen. Diese Auftragung berücksichtigt, daß die Paarkorrelationsfunktion mit dem sogenannten mean field potential W über

$$W(r) = -k_B T \ln(P(r)) \quad (7.3)$$

zusammenhängt [Hill1956]. W ist die Summe der Paarwechselwirkungsenergien des gesamten Systems. Für den Grenzfall kleiner Dotieratomkonzentrationen c_D kann diese Wechselwirkungsenergie durch das Produkt aus abgeschirmten Coulombpotential $U_{C,a}$ aus Gleichung 7.1 und der Elementarladung q

$$\lim_{c_D \rightarrow 0} W(r) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} e^{-r/R_S} \quad (7.4)$$

beschrieben werden.

Mit den Gleichungen 7.3 und 7.4 kann aus dem Verlauf der Paarkorrelationsfunktion direkt die Abschirmlänge R_S^{Exp} bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.3 als schwarze Punkte dargestellt. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration wird die bestimmte Abschirmlänge kleiner.

7.1.3 Diskussion

Abbildung 7.3 enthält zusätzlich die theoretisch nach Gleichung 7.2 berechnete Abschirmlänge R_S^{Theo} , die als durchgehende Kurve eingetragen ist. Diese wird ebenfalls mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration stetig kleiner. Es zeigt sich aber, daß die experimentellen Ergebnisse systematisch kleiner als die theoretische Erwartung sind.

Die Abweichung kann auch nicht mit einer niedrigeren Einfriertemperatur als 700 K angenommen werden, da die experimentell bestimmten Werte mit der Erwartung aus Gleichung 7.2 nur für Temperaturen von circa 300 K in Übereinstimmung gebracht werden können. Dies ist jedoch für Diffusion zu niedrig, so daß kein Gleichgewichtszustand erreicht werden könnte [Yu1991, Ando1982a].

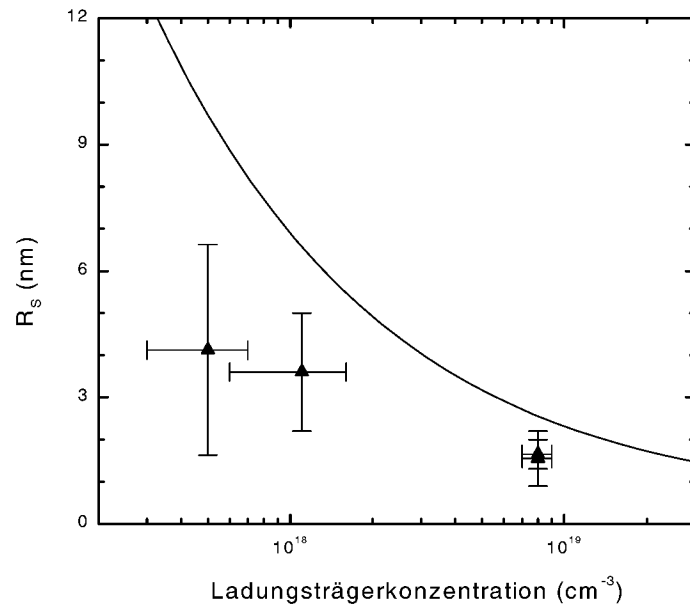


Abbildung 7.3: Abschirmlänge von InP im Kristallvolumen. Die schwarzen Symbole zeigen die experimentell ermittelte Abschirmlänge R_S^{Exp} an, während die durchgezogene Kurve die nach Gleichung 7.2 theoretisch erwartete Abschirmlänge R_S^{Theo} als Funktion der Ladungsträgerkonzentration zeigt.

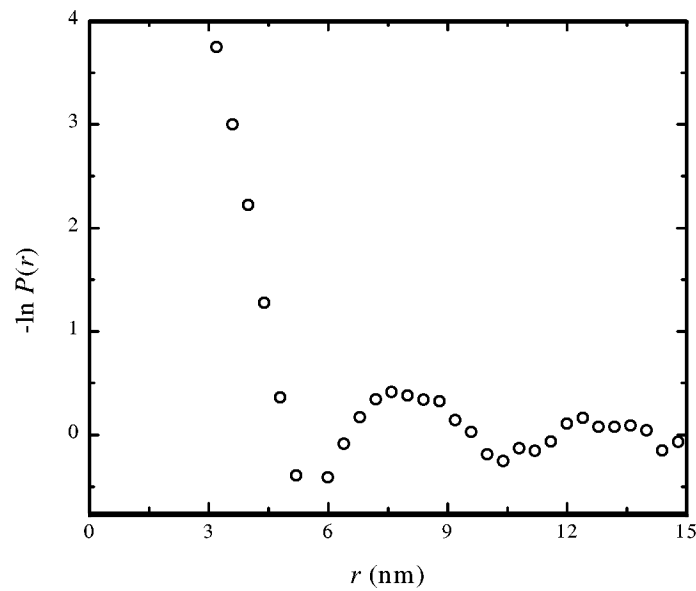


Abbildung 7.4: Negativer Logarithmus der Paarkorrelationsfunktion als Ergebnis einer Monte-Carlo-Simulation für eine $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ p-dotierte InP-Probe. Die in die Simulation eingegebene Abschirmlänge betrug $R_S = 2,0 \text{ nm}$.

Probe	Abschirmlängen		
	experimentell R_S^{Exp} (nm)	Monte-Carlo (nm)	theoretisch R_S^{Theo} (nm)
InP:Cd ($5,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) (ID17)	$4,1 \pm 2,5$	$7,5 \pm 3,0$	9,7
InP:Cd ($1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (ID18)	$3,6 \pm 1,4$	$6,1 \pm 0,7$	6,4
InP:Zn ($8,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (ID19)	$1,55 \pm 0,65$	$2,00 \pm 0,25$	2,6
InP:Zn ($8,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	$1,65 \pm 0,35$	$2,03 \pm 0,13$	2,6
GaAs:Zn ($2,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	$2,5 \pm 0,7$	5 ± 1	4,6
GaAs:Zn ($1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	$1,2 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,8$	2,3
GaAs:Zn ($1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	$0,6 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	0,8
GaAs:Zn ($2,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	$0,7 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	0,7

Tabelle 7.1: Volumenabschirmlängen der Proben aus Abbildung 7.5. Angegeben ist neben dem Probenmaterial und seiner Dotierung jeweils die experimentelle bestimmte Abschirmlänge und die aus der Monte-Carlo-Simulation berechnete Abschirmlänge für ein einzelnes Dotieratom. In der vierten Spalte ist die theoretisch nach Gleichung 7.2 berechnete Abschirmlänge angegeben.

Eine zu kleine Abschirmlänge kann sich aber auch ergeben, wenn die Wechselwirkung der Dotieratome nicht nur aus Paarwechselwirkung, sondern auch aus Vielteilchenwechselwirkung besteht [Tsong1973, Hill1956]. In diesem Falle ist die Näherung in Gleichung 7.4 nicht erlaubt, da der mittlere Dotieratomabstand in die Größenordnung der Abschirmlänge kommt.

Um die Abschirmlänge mit Vielteilchenwechselwirkung auf die Abschirmlänge ohne Vielteilchenwechselwirkung zurückzurechnen, wurde zusammen mit D. Henkel eine Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. In die Simulation wird die Abschirmlänge eines isolierten Dotieratoms in einem See von Ladungsträgern eingegeben. Nach Durchführung der Simulation erhält man aus der Gleichgewichtsverteilung eine Abschirmlänge, die der gemessenen Größe R_S^{Exp} entspricht.

Zu Beginn jeder Simulation werden jeweils 8000 Dotieratome auf zufällig ausgewählte Gitterplätze verteilt, wobei die Dotieratomkonzentration der Proben durch Änderung der Kristallgröße berücksichtigt wird. Im Laufe der Simulation können die Dotieratome im Kristallgitter jeweils zu einem benachbarten Gitterplatz springen. Das Atom führt nur dann den Sprung aus, wenn die Differenz der Wechselwirkungsenergien nach Gleichung 7.1 mit der anfangs eingegebenen Abschirmlänge zwischen dem neuen und dem alten Gitterplatz

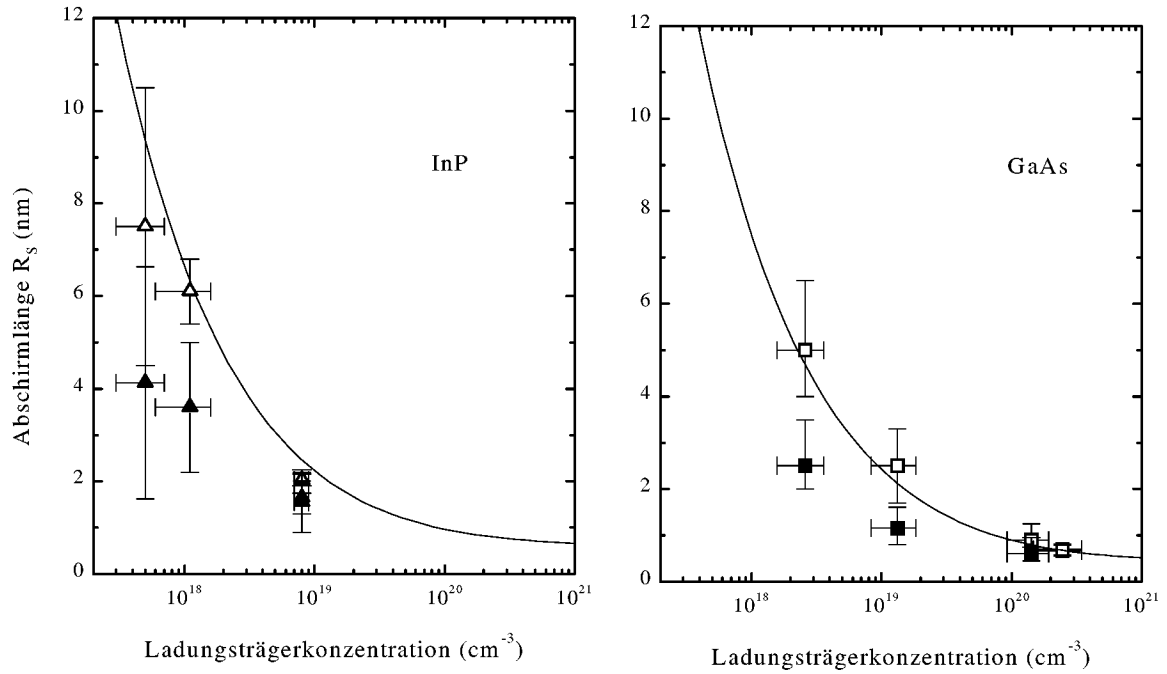


Abbildung 7.5: Abschirmlänge im Kristallvolumen als Funktion der Dotierung. Die geschlossenen Symbole zeigen die experimentell ermittelte Abschirmlänge R_S^{Exp} an, während die durchgezogene Kurve die theoretisch erwartete Abschirmlänge R_S^{Theo} als Funktion der Dotierung zeigt. Die offenen Symbole geben die Abschirmlänge an, die sich nach Korrektur der Vielteilchenwechselwirkung mittels Monte-Carlo-Simulation ergibt. Links sind die Ergebnisse für InP, rechts die für GaAs (nach [Ebert1999b]) dargestellt.

kleiner als die thermisch zur Verfügung stehende Energie ist. Die gewählte Temperatur entspricht dabei der Einfriertemperatur der Dotieratome plus 50 K [Ebert1999b].

Nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichtes wird das Kristallgitter in Schichtpakete von jeweils drei Atomlagen zerlegt. Aus jedem Paket werden alle Dotieratompositionen in die oberste Atomlage projiziert. Dies berücksichtigt, daß ein Rastertunnelmikroskop bei Messungen Dotieratome in den obersten drei Atomlagen abbildet.

Aus den projizierten Dotieratompositionen wird nun analog zu den experimentellen Daten die Paarkorrelationsfunktion bestimmt. Eine derartige Kurve für eine Dotieratomkonzentration von $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Aus dieser wird mit Hilfe von Gleichung 7.1 die Abschirmlänge mit Vielteilchenwechselwirkung bestimmt.

Die Monte-Carlo-Simulation zeigt, daß infolge der Vielteilchenwechselwirkung lokale Anhäufungen von Dotieratomen („Cluster“) auftreten. Dies führt zu den experimentell beobachteten geringeren Abschirmlängen. Alle Abschirmlängen sind in Abbildung 7.5 zusammen mit Ergebnissen für GaAs (aus [Ebert1999b]) dargestellt. Eine Übersicht über

die genauen Zahlenwerte enthält Tabelle 7.1. Es ist zu erkennen, daß im Rahmen der Fehler die mittels Monte-Carlo-Simulation gefundenen Eingangsabschirmmlängen bei beiden Materialien der theoretisch berechneten Abschirmmlänge R_s^{Theo} entsprechen.

Es kann also für die Abschirmmlänge im Kristallinneren zusammengefaßt werden, daß die Abschirmmlänge mit sinkender Dotieratomkonzentration, das heißt mit zunehmender Fermi-Energie, zunimmt und auch für InP durch Gleichung 7.2 gegeben ist. Dadurch wird die Abschirmmlänge bei beiden III-V-Halbleitermaterialien für Dotierungen kleiner als $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sehr schnell viel größer als 1 nm und erreicht bereits bei der niedrigdotierten InP-Probe eine Abschirmmlänge von $\approx 8 \text{ nm}$. Die Abweichung der gemessenen Abschirmmlänge von der theoretisch berechneten für eine einzelne Ladung konnte mittels einer Monte-Carlo-Simulation auf Vielteilchenwechselwirkung zurückgeführt werden, die die effektive Abschirmmlänge verkleinert.

7.2 Abschirmmlänge an der Oberfläche

7.2.1 Meßprinzip

An der Oberfläche gibt es zwei Möglichkeiten, die Abschirmmlänge zu bestimmen.

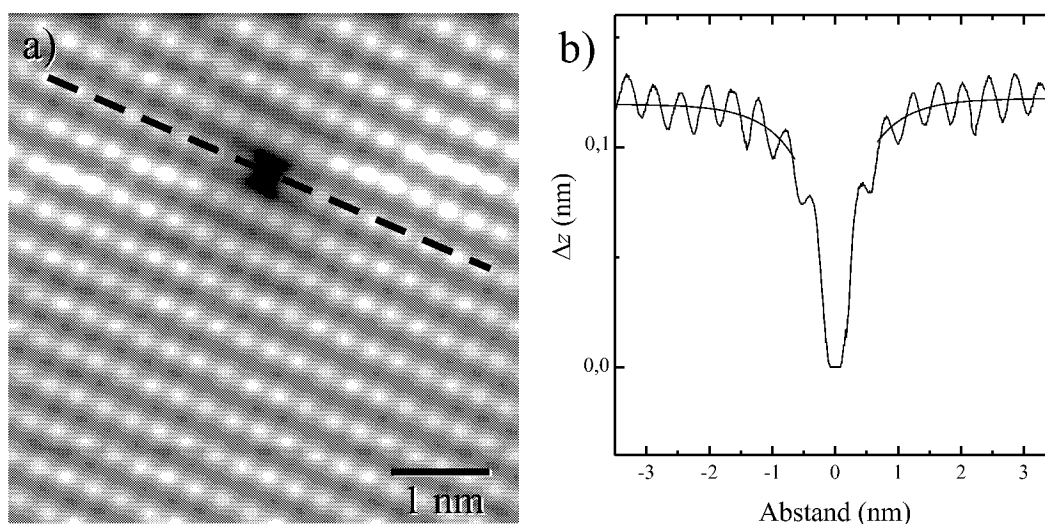


Abbildung 7.6: (a) Rastertunnelmikroskopbild einer Leerstelle auf der (110)-Spaltoberfläche einer $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ Zn-dotierten InP-Probe bei $U = -2,6 \text{ V}$. Entlang der gestrichelt eingezeichneten Linie wurde das Höhenprofil (b) bestimmt. Man erkennt, daß infolge der Bandverbiegung die zur Leerstelle benachbarten Atome scheinbar tiefer liegen als die Atome weit von der Leerstelle entfernt. In das Höhenprofil sind Kurven nach Gleichung 7.5 eingezeichnet, aus denen die Abschirmmlänge bestimmt wurde.

1. Analog zur Bestimmung der Abschirmlänge im Volumen kann die Abschirmlänge auf der Spaltoberfläche durch die Wechselwirkung zwischen den einfach positiv geladenen Leerstellen bestimmt werden. Dabei dient jeweils eine Leerstelle als Probeladung zur Ausmessung des Potentials der anderen Leerstellen.

2. Im Rastertunnelmikroskop werden die Leerstellen an der Oberfläche direkt als topographische Löcher abgebildet. Ihre elektrische Ladung erzeugt in ihrer Umgebung eine Bandverbiegung, die im Rastertunnelmikroskopbild die benachbarten Atome in die Oberfläche abgesenkt erscheinen läßt (Abschnitt 4.2.1). Ein typisches Höhenprofil einer Leerstelle ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

Modellrechnungen für p-dotiertes InP zeigen, daß bei negativen Tunnelspannungen die Höhenänderung in erster Näherung proportional zum Potentialverlauf ist [Domke1998b].

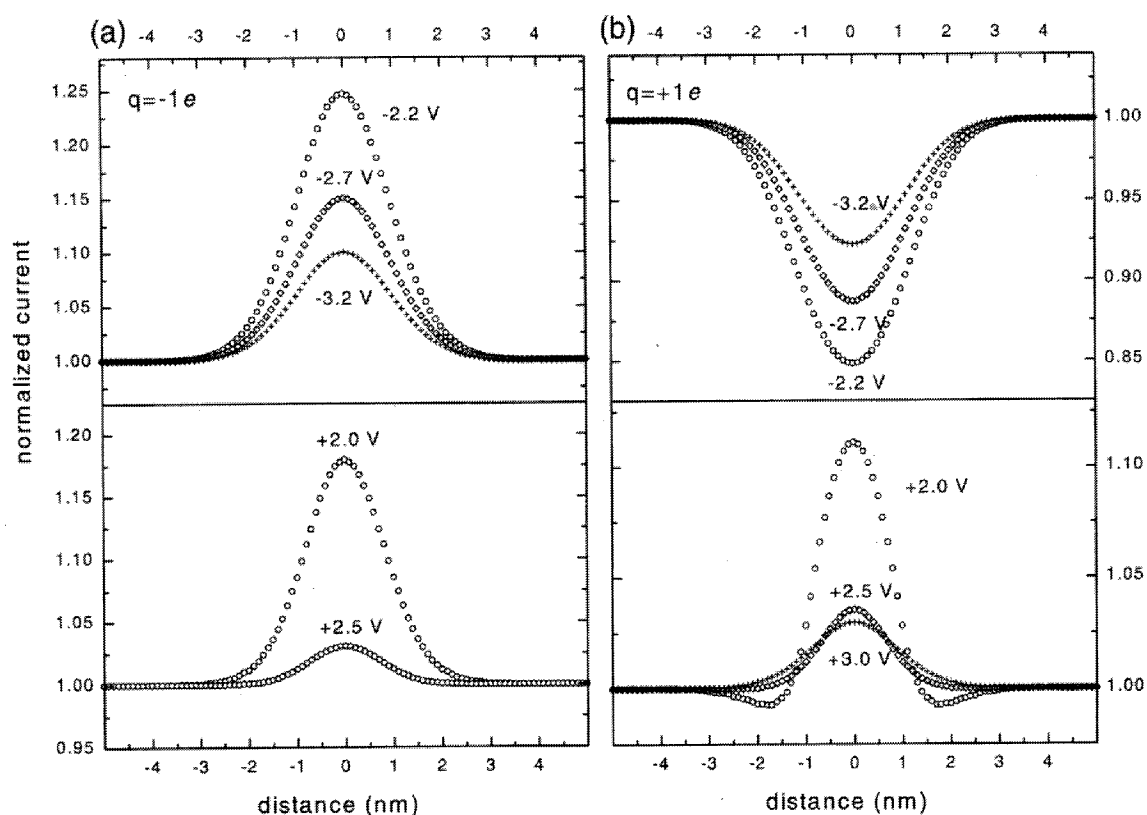


Abbildung 7.7: Simulierte Ströme einer einzelnen Ladung auf p-dotierten InP (aus [Domke1998a]). Auf der linken Seite ist der Fall einer negativen Ladung dargestellt und rechts der einer positiven. Man erkennt, daß auf p-dotiertem InP bei negativen Spannungen die räumliche Stromänderung proportional zum angenommenen Potentialverlauf (Gaußkurve mit 1,5 nm Breite) ist. Dagegen zeigt die Simulation bei positiven Spannungen starke Abweichungen.

Dies ist hingegen bei positiven Spannungen nicht der Fall, da dort sogar Oszillationen im Kontrast auftreten können (Abbildung 7.7). Deshalb kann bei negativen Tunnelspannungen die Reichweite des Potentials aus der Reichweite der Abbildung des abgeschirmten Coulombpotentials im Rastertunnelmikroskopbild bestimmt werden. Aufgrund dieses Zusammenhangs bestimmt man üblicherweise die Abschirmlänge aus einem Höhenprofil mit Hilfe der Beziehung [Hamers1988]

$$z \sim z_0 e^{-\frac{r}{R_S}}. \quad (7.5)$$

Dies wurde hier als Funktion der Dotierung für GaAs-, InP- und GaP-Proben durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, daß die mit Gleichung 7.5 angepaßten Kurven nur für Abstände größer als die Abschirmlänge die Nachbarschaft der Leerstelle beschreiben, nicht jedoch das topographische Loch der Leerstelle. Dadurch enthalten die Kurven nur Informationen über das lokale Potential, sind aber nicht durch die geometrische Relaxation der Leerstelle beeinflußt.

7.2.2 Ergebnisse

Abbildung 7.8 zeigt die mit beiden Methoden erhaltene Abschirmlänge an der Oberfläche als Funktion der Fermi-Energie beziehungsweise der effektiven Ladungsträgerkonzentration. Die offenen Symbole zeigen die aus der Paarkorrelationsfunktion erhaltenen Abschirmlängen, während die gefüllten Symbole die aus der Höhenprofilmethode erhaltenen Abschirmlängen für die InP- (Kreise), GaAs- (Quadrate) und GaP- (Dreiecke) Oberflächen zeigen.

Der Vergleich von den mit der Höhenprofilmethode gewonnenen Abschirmlängen mit den aus der Wechselwirkungsmethode gewonnenen ergibt, daß beide Methoden im Rahmen der Meßgenauigkeit dieselben Ergebnisse liefern. Die bestimmte Abschirmlänge an der Oberfläche ist unabhängig von der Fermi-Energie beziehungsweise von der effektiven Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche. Die Ergebnisse zeigen auch keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Halbleitermaterialien.

Aus der Höhenprofilmethode wird für alle Probenoberflächen eine mittlere Abschirmlänge von $R_S^{Profil} = (0,9 \pm 0,2)$ nm bestimmt. Aus der Wechselwirkungsmethode ergibt sich für die vier geheizten InP(110)-Oberflächen eine mittlere Abschirmlänge von $R_S^{WW} = (1,1 \pm 0,3)$ nm. Es ergibt sich aus allen Datenpunkten eine mittlere Abschirmlänge für InP, GaAs und GaP von $R_S = (0,9 \pm 0,3)$ nm.

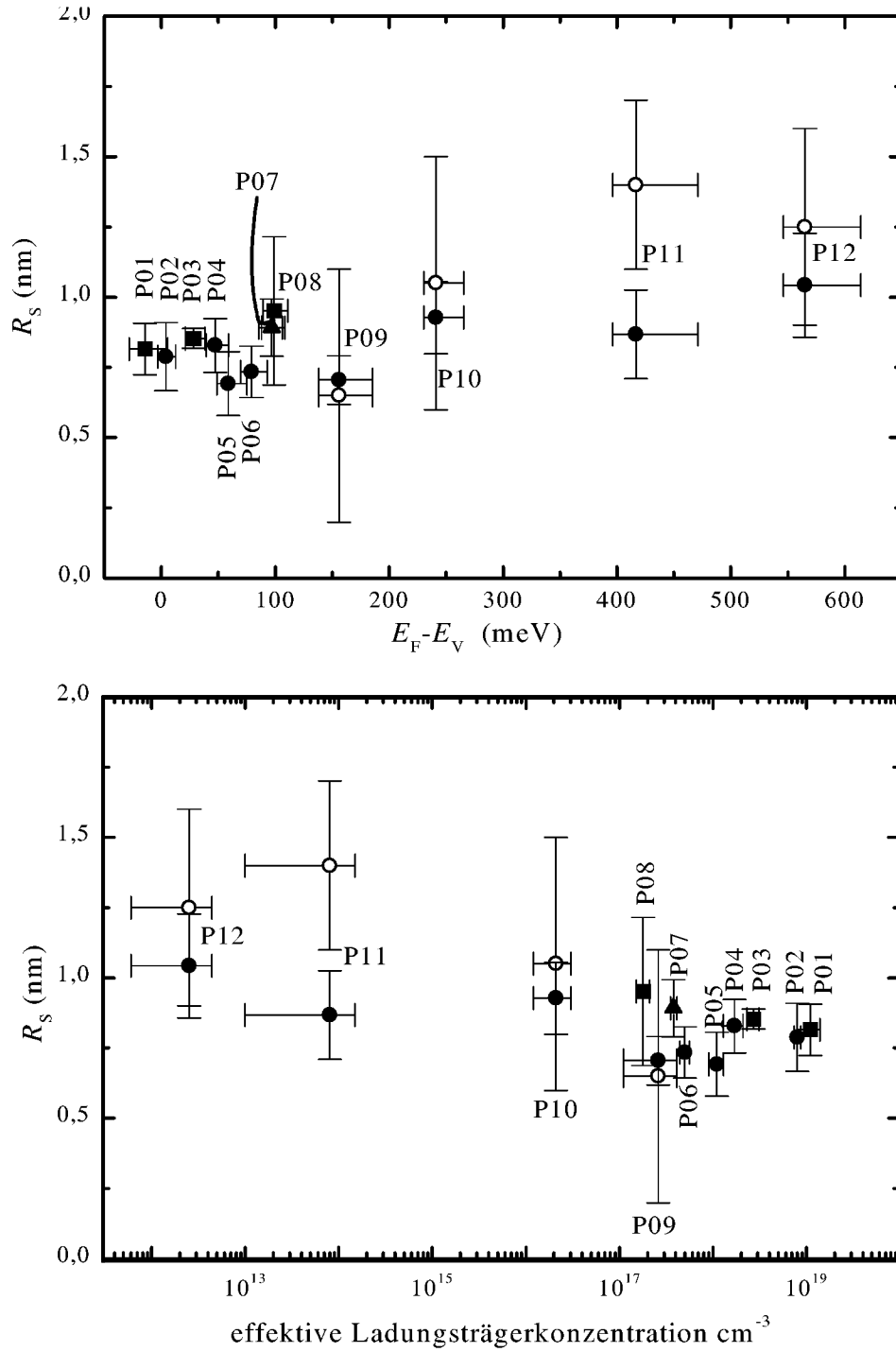


Abbildung 7.8: Oberflächenabschirmlänge als Funktion (a) der Fermi-Energie und (b) der effektiven Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche. Die ausgefüllten Symbole bezeichnen Abschirmlängen R_s , die mit der Höhenprofilmethode bestimmt wurden. Die offenen Symbole stellen die aus der Paarkorrelationsfunktion erhaltenen Abschirmlängen dar. Die Probennummern sind in Tabelle 7.2 erklärt. In der Darstellung bezeichnen die Quadrate GaAs-Proben, die Kreise InP-Proben und die Dreiecke die GaP-Probe.

Proben- nummer	Material	Dotier- konzentration	Temperatur (K)	Temperzeit (min)
P01	GaAs:Zn	$1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	RT	
P02	InP:Zn	$8,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	RT	
P03	GaAs:Zn	$2,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	RT	
P04	InP:Zn	$1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	RT	
P05	InP:Cd	$1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	RT	
P06	InP:Cd	$5,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	RT	
P07	GaP:Zn	$3,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	RT	
P08	GaAs:Zn	$1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	RT	
P09	InP:Zn	$1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	415	130
P10	InP:Zn	$1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	415	490
P11	InP:Zn	$1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	395	2060
P12	InP:Zn	$1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	415	1930

Tabelle 7.2: Zusammenstellung der Proben, an denen die Oberflächenabschirmung untersucht wurde. Bei den Proben P01 bis P08 erfolgte die Leerstellenbildung bei Raumtemperatur (RT), während die Proben P09 bis P12 zunächst bei der genannten Temperatur die angegebene Zeit geheizt und erst anschließend gemessen wurden. Die GaAs-Proben wurden von M. Simon gemessen, die GaP-Probe sowie die $1,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierten InP-Proben wurden von Ph. Ebert gemessen.

7.3 Vergleich der Abschirmlänge im Volumen und an der Oberfläche

An der Oberfläche ergibt sich eine von der Ladungsträgerkonzentration unabhängige Abschirmlänge. Für die Untersuchung nach der Wechselwirkungsmethode wurden Meßbilder ausgewertet, bei der die Leerstellenverteilung infolge einer langen Heizzeit eine Gleichgewichtskonfiguration erreicht hat. Damit wird sowohl die Diffusionsbewegung der Leerstellen als auch der Ort der Bildung weiterer Leerstellen durch die bereits vorhandenen Leerstellen bestimmt.

Bei den mittels Wechselwirkungsmethode bestimmten Abschirmlängen muß auch die Vielteilchenwechselwirkung berücksichtigt werden. Eine Abschätzung ergibt, daß eine Kor-

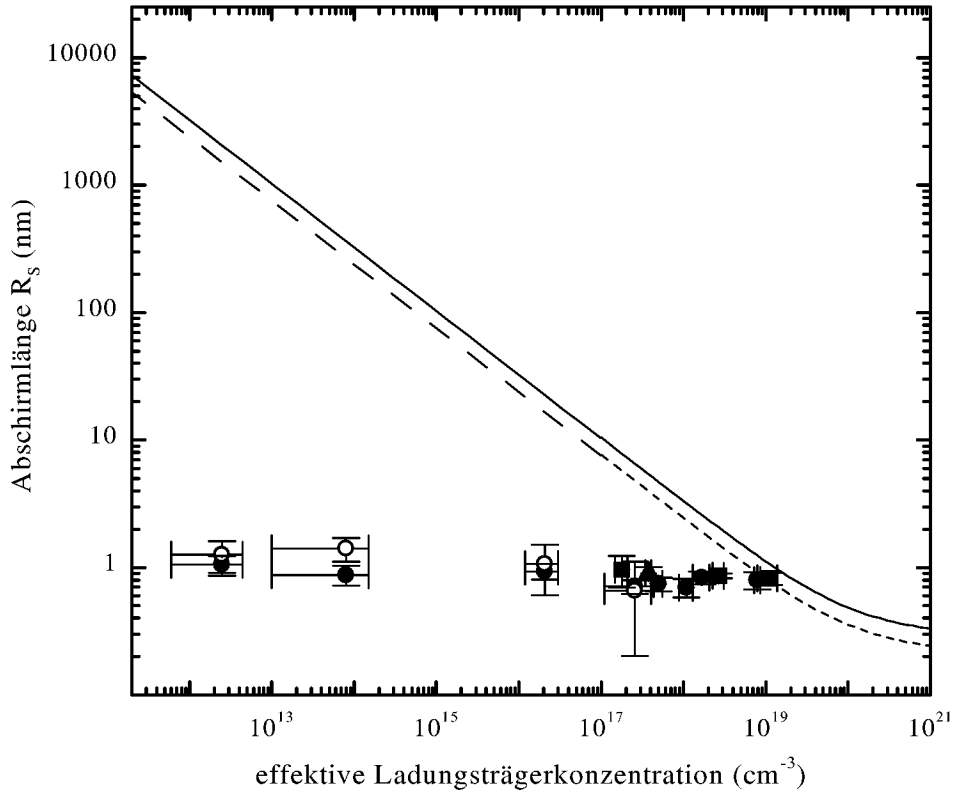


Abbildung 7.9: Vergleich der Abschirmlänge im Volumen und an der Oberfläche. Die durchgezogene Linie ist die berechnete Abschirmlänge im Kristallinneren aus Abbildung 7.5, die Symbole zeigen die Abschirmlängen an der Oberfläche aus Abbildung 7.8. Für die gestrichelte Linie wurde die Volumenabschirmlänge mit der Dielektrizitätskonstante für die Oberfläche $\varepsilon_r^{eff} = (\varepsilon_r + 1)/2$ berechnet.

rektor mittels einer Monte-Carlo-Simulation bei derartig kleinen Abschirmlängen das Ergebnis kaum verändert [Ebert1999b]. Aus der durchgeführten Monte-Carlo-Simulation für das Volumen (Abschnitt 7.1) kann darüber hinaus abgeschätzt werden, daß die Vielteilchenwechselwirkung das Ergebnis von $R_s^{WW} = (1, 1 \pm 0, 3)$ nm maximal um einen Faktor ≈ 2 vergrößern würde.

In Abbildung 7.9 werden die Abschirmlängen im Volumen und an der Oberfläche verglichen. Während die Abschirmlänge an der Oberfläche im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Fermi-Energie zeigt (Symbole), ergibt sich für die Abschirmlänge im Volumen eine exponentielle Abhängigkeit von der Fermi-Energie (Linien). So ist bei der 10^{17} dotierten InP-Probe P06 die Abschirmlänge im Volumen bereits zehnmal größer als die Abschirmlänge an der Oberfläche. Diese Abweichung wird mit zunehmender Fermi-Energie immer größer und beträgt bei den Proben P11 und P12 mit einer effektiven Ladungsträgerkonzentration von $\approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ drei Größenordnungen. Selbst wenn man

berücksichtigt, daß die Dielektrizitätszahl an der Oberfläche $(\varepsilon_r + 1)/2$ ist [Duke1982] (gestrichelte Linie in Abbildung 7.9), kann keine Übereinstimmung der Abschirmlänge an der Oberfläche und der im Volumen erreicht werden.

Wie in Abbildung 7.9 zu sehen ist, ist nur bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen die Abschirmlänge an der Oberfläche gleich der im Kristallinneren. Da die meisten bisherigen Messungen bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen durchgeführt wurden, konnte meist keine Abweichung zwischen der Abschirmlänge an der Oberfläche und der im Volumen festgestellt werden. Beispielsweise erhält Lengel *et al.* für eine $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Zn-dotierten GaAs-Probe eine Abschirmlänge von 1,6 nm [Lengel1993]. Hingegen berichten Ebert *et al.* von einer Abschirmlänge von $R_S = (1,05 \pm 0,15) \text{ nm}$ auf einer $(1,3 \text{ bis } 2,1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierten InP-(110)Oberfläche [Ebert1996a]. Es wird festgestellt, daß dieser Wert deutlich kleiner als die Abschirmlänge des Kristallvolumens ist, die zwischen 2,9 und 3,7 nm liegt. Dies zeigt, daß bisherige Messungen konsistent in die hier dargestellten Ergebnisse eingeordnet werden können.

Rechnungen von Krčmar *et al.* sagen voraus, daß für eine ideale Oberfläche mit Abschirmung durch freie Ladungsträger aus einem Halbraum die Oberflächenabschirmung identisch mit der im Volumen sein muß [Krčmar2000]. Demzufolge muß die Oberflächenabschirmung mit der Fermi-Energie zunehmen. Diese Rechnungen widersprechen somit dem in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultat einer von der Fermi-Energie unabhängigen Abschirmlänge an der Oberfläche. Abweichungen wie die beobachteten werden in der Theorie nur im Rahmen von zusätzlichen Oberflächenzuständen zugelassen, die zur Abschirmung beitragen. Diese werden jedoch nicht weiter diskutiert.

Solche zusätzlichen oberflächenspezifischen Abschirmbeiträge sind letztendlich äquivalent zu einer zweidimensionalen Abschirmung. Der beobachtete Trend kann durch eine solche zweidimensionale Ladungsträgerabschirmung erklärt werden. Für ein zweidimensionales Elektronengas hat Ando gezeigt, daß die Abschirmlänge unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration ist [Ando1982b]:

$$R_S^{2D} = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{q^2} \frac{\pi\hbar^2}{m} \quad (7.6)$$

Die einzige Variable ist hierbei die effektive Masse der freien Ladungsträger m . Für die effektive Löchermasse im Kristallinneren ergibt Gleichung 7.6 mit dem Volumen- ε_r eine Abschirmlänge von 0,6 für InP, 0,7 nm für GaAs und 0,4 nm für GaP. Diese Werte sind nahe den experimentell bestimmten, aber trotzdem etwas kleiner. Des weiteren wurden keine Unterschiede zwischen den Materialien beobachtet.

Da die effektive Masse der Löcher an der Oberfläche durch die Oberflächenbandstruktur gegeben ist, kann die Masse der Löcher von der im Kristallinneren abweichen [Zhang1995, Henderson1996]. Bandstrukturechnungen für die Oberfläche zeigen zum einen kaum Un-

terschiede zwischen InP, GaAs und GaP bezüglich des A_5 -Zustandes [Beres1982, Beres1983, Alves1991], zum anderen gibt es Hinweise, daß der A_5 -Zustand eine etwas größere Krümmung am $\bar{\Gamma}$ -Punkt hat als das Volumenvaleenzband [Froelich1985]. Dies ergibt, daß die Masse an der Oberfläche für die Materialien gleich und kleiner als im Volumen sein muß. Mit Gleichung 7.6 und der gemessenen Abschirmlänge ergibt sich unter Annahme dieses Modells eine effektive Masse von $(0,37 \pm 0,12)$ in Einheiten der Elektronenmasse m_e . Damit wären auch die fehlenden Unterschiede zwischen den Materialien mit der Gleichartigkeit des A_5 -Oberflächenzustandes erklärbar.

7.4 Zusammenfassung

Die Abschirmlängen des abgeschirmten Coulomb-Potentials um geladene Defekte wurde für die Abschirmung im Kristallinneren und auf der Oberfläche gemessen. Die aus der Dotieratomverteilung erhaltene scheinbare Abschirmlänge für das Kristallvolumen ist kleiner als die theoretisch erwartete. Mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation konnte gezeigt werden, daß diese verkleinerte Abschirmlänge auf Vielteilchenwechselwirkungen zwischen den geladenen Dotieratomen zurückzuführen ist. Die korrigierte Abschirmlänge im Kristallvolumen stimmt mit der theoretisch erwarteten überein und steigt mit kleiner werdender Dotierung exponentiell an.

Aus Höhenprofilen von Oberflächenleerstellen sowie der Leerstellenverteilung auf der Oberfläche wurde die Abschirmlänge der Oberfläche zu $R_S = (0,9 \pm 0,3)$ nm bestimmt. Diese zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeiten von der Fermi-Energie oder der Ladungsträgerkonzentration. Diese Beobachtung ist konsistent mit oberflächenspezifischen Beiträgen zur Abschirmung, die effektiv zu einer zweidimensionalen Abschirmung führen. In diesem Fall ist die Abschirmlänge konstant und nur noch von der Masse der freien Löcher anhängig, die durch die Oberflächenbandstruktur gegeben ist. Mit diesem Modell kann die Masse der Löcher an der Oberfläche zu $(0,37 \pm 0,12) m_e$ abgeleitet werden, was etwas kleiner ist als im Kristallinneren. Die Daten legen nahe, daß InP, GaAs und GaP eine gleichartige besetzte Oberflächenbandstruktur beziehungsweise Masse der Löcher haben.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Quantifizierung der Bildungs- und Diffusionskinetik von Defekten auf im Ultrahochvakuum gespaltenen (110)-Oberflächen von III-V-Halbleitern in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierung. Für diese Untersuchungen wurde ein neues Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop aufgebaut und in Betrieb genommen, mit dem Messungen *in situ* während des Heizens der Proben durchgeführt werden können.

Besonderes Augenmerk der Untersuchungen lag auf der Bildung von Phosphorleerstellen auf der Oberfläche. Die Zunahme der Leerstellenkonzentration wurde für verschiedene Temperaturen als Funktion der Zeit gemessen. Es wurde gezeigt, daß die gemessene Leerstellenbildungsrate durch die Rate der Phosphor-Adatomdesorption bestimmt wird. Der präexponentielle Faktor zeigt, daß die Adatomdesorption über P_2 -Molekülbildung stattfindet und die Phosphor-Adatomdiffusion eindimensional in $[\bar{1}10]$ -Richtung ist.

Die Aktivierungsenergie für die Phosphor-Adatomdiffusion wurde für $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dotierte InP(110)-Oberflächen zu $E_a = (0,47 \pm 0,05) \text{ eV}$ bestimmt. Variiert man die Dotierung der InP- und GaAs-(110)Spaltoberflächen, so nimmt die Rate der Leerstellenbildung mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration zu. Dies wurde in zwei Grenzfällen betrachtet: Im ersteren Grenzfall ist der präexponentielle Faktor der Adatomdiffusion unabhängig von der Dotierung. Dann nimmt die Aktivierungsenergie mit zunehmender Fermi-Energie zu. Für ungeladene Phosphor- beziehungsweise Arsen-Adatome ist jedoch eine Kopplung der Aktivierungsenergie mit dem Ladungsträgersystem unwahrscheinlich. Im Falle einer von der Dotierung unabhängigen Aktivierungsenergie nimmt der präexponentielle Faktor mit der Fermi-Energie ab. Dies kann mit einer Plasmon-Phonon-Kopplung korreliert werden, die zu einer Ladungsträgerkonzentrationsabhängigkeit der Phononenfrequenzen führt. In beiden Grenzfällen ergibt sich eine Abhängigkeit der Phosphor- beziehungsweise Arsen-Adatomdiffusion von der Fermi-Energie der Oberfläche.

Es zeigte sich darüber hinaus, daß die Leerstellen in das Kristallinnere eindiffundieren.

Durch die eindiffundierten Leerstellen werden die freien Ladungsträger unter der Oberfläche kompensiert. Diese Kompensation führt zu einer Bandverbiegung an der Oberfläche, durch die das Tunneln bei negativer Spannung unterbunden wird. Aus dem Vergleich mit semiisolierendem GaAs ergibt sich, daß eine Schicht an der Probenoberfläche semiisolierende Eigenschaften ausbildet. Im Unterschied zu semiisolierenden GaAs-Volumenkristallen mit n-Restladungsträgerkonzentration ist diese Schicht jedoch p-restleitend. Aus der Temperaturabhängigkeit der Zeitdauer bis zur Ausbildung einer semiisolierenden Schicht konnte eine Aktivierungsenergie für die Eindiffusion für positiv geladene Phosphor-Leerstellen von $E_d = (0,57 \pm 0,12)$ eV und ein Diffusionskoeffizient von $D_0 = 10^{-7 \pm 3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Es zeigt sich, daß die Eindiffusion durch die Wechselwirkungen zwischen geladenen Leerstellen und Dotieratomen beeinflusst wird. Dies führt dazu, daß im Kristallinneren immer nur eine Leerstellenkonzentration erreicht werden kann, die maximal der Dotieratomkonzentration entspricht.

Durch Anlegen einer Spannung von $U = -10 \text{ V}$ kann der semiisolierende Bereich lokal durchbrochen werden. Anschließend ist es möglich, in einem Abstand von mehreren Mikrometern um diese Stelle herum für einen begrenzten Zeitraum wieder mit negativer Spannung Rastertunnelmikroskopbilder und -spektren zu messen. Dies legt eine zweidimensionale Oberflächenleitfähigkeit über mehrere $10 \text{ }\mu\text{m}$ nahe.

Die Wechselwirkung zwischen geladenen Leerstellen und Dotieratomen ist durch das abgeschirmte Coulomb-Potential auf der Oberfläche und im Kristallinneren gegeben. Um die Stärke und Reichweite der Wechselwirkung zu messen, wurde die Oberflächen- und Volumenabschirmlänge des abgeschirmten Coulomb-Potentials quantitativ ermittelt. Die aus der Dotieratomverteilung erhaltene scheinbare Abschirmlänge für das Kristallvolumen ist kleiner als die theoretisch erwartete. Mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation konnte gezeigt werden, daß diese verkleinerte Abschirmlänge auf Vielteilchenwechselwirkungen zwischen den geladenen Dotieratomen zurückzuführen ist. Die korrigierte Abschirmlänge im Kristallvolumen stimmt mit der theoretisch erwarteten überein und steigt mit kleiner werdender Dotierung exponentiell an.

Aus Höhenprofilen von Oberflächenleerstellen sowie der Leerstellenverteilung auf der Oberfläche, die durch die Wechselwirkung gegeben ist, wurde die Abschirmlänge der Oberfläche zu $R_s = (0,9 \pm 0,3) \text{ nm}$ bestimmt. Diese zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeiten von der Fermi-Energie, der Ladungsträgerkonzentration oder dem Halbleitermaterial. Diese Beobachtung ist konsistent mit oberflächenspezifischen Beiträgen zur Abschirmung, die effektiv zu einer zweidimensionalen Abschirmung führen. In diesem Fall ist die Abschirmlänge konstant und nur noch von der Masse der freien Löcher abhängig, die durch die Oberflächenbandstruktur gegeben ist. Mit diesem Modell kann die Masse der Löcher an der Oberfläche zu $(0,37 \pm 0,12) m_e$ abgeleitet werden, was etwas kleiner ist als die Masse im Kristallinneren. Die Daten legen nahe, daß InP, GaAs und GaP ei-

ne gleichartige besetzte Oberflächenbandstruktur beziehungsweise Masse der Löcher haben. Dieses Resultat ist auch in Übereinstimmung mit der Beobachtung einer zweidimensionalen Leitfähigkeit auf der InP(110)-Oberfläche.

Anhang A

Beschreibung der eingesetzten Rastertunnelmikroskope

A.1 Besocke-Rastertunnelmikroskop

Das Raumtemperatur-Gerät ist eine Weiterentwicklung des von Besocke beschriebenen Aufbaus [Besocke1987]. Im folgenden sollen lediglich die in dieser Arbeit genutzten Funktionen des Gerätes beschrieben werden, weitergehende Einzelheiten finden sich zum Beispiel bei [Cox1990b, Quadbeck1999, Kluge2001].

Bei dem Besocke-Rastertunnelmikroskop werden vier innen hohle Piezoröhrchen verwendet, die eine radial Polarisation besitzen. Auf ihrer Innenwand ist eine elektrisch geerdete Metallisierung aufgebracht. Auf der Außenwand befinden sich vier metallischen Elektroden, die in einem Winkel von 90° angebracht sind und keinen elektrischen Kontakt untereinander haben. Legt man an eine Elektrode eine positive und an die gegenüberliegende eine negative Rasterspannung U_R an, so führt dies zu einer Verbiegung des Röhrchens (Abbildung A.1).

Auf den drei äußeren Piezos sind Hartmetallkugeln festgeklebt, die gegen die Piezos isoliert sind. Auf diesen Kugeln liegt der Probenhalter auf, in dem die Probe montiert ist. Da der Probenhalter aus Edelstahl gefertigt ist, liegt stets an Probe und Hartmetallkugeln das gleiche elektrische Potential an. Über einen dünnen Draht wird hier die Tunnelspannung angelegt, während die Tunnelspitze auf Erdpotential gelegt ist.

Das mittlere Röhrchen trägt einen Piezostapel, auf dem die Tunnelspitze befestigt ist. Während dieses Piezoröhrchen die Rasterbewegung durchführt, wird mit dem Piezostapel die atomare Korrugation abgefahren, so daß die Messung von der Rasterbewegung entkoppelt ist.

Die Annäherung der Probe an die Spitze erfolgt mittels eines Schneckengetriebes, das einen der drei Außenpiezos absenken oder anheben kann. Eine Annäherungsautomatik

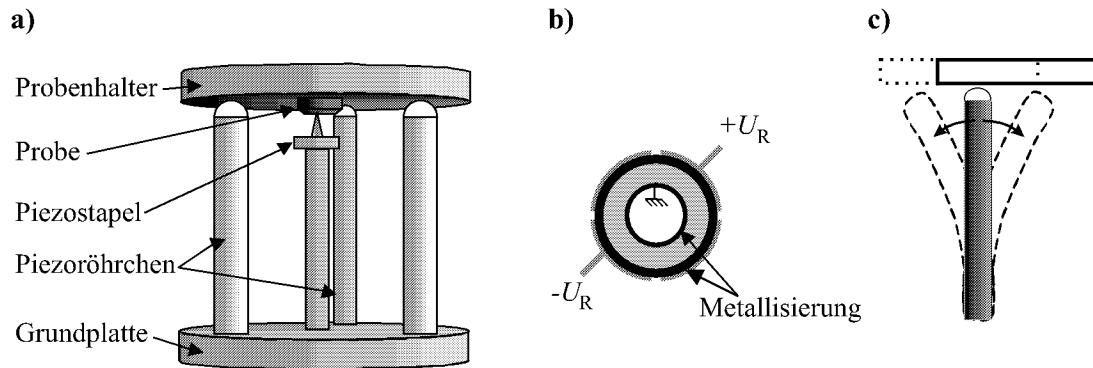


Abbildung A.1: Aufbau des Rastertunnelmikroskops nach Besocke (a) und Schnitt durch ein Piezoröhrchen (b). Die Raster Spannung U_R führt zu einer Verbiegung in dieser Raumrichtung (c).

hält diesen Vorgang an, sobald die Tunnelspitze einen Tunnelstrom mißt.

Die Position der Probe relativ zur Tunnelspitze wird verschoben, indem an den drei äußeren Röhrchen eine Sägezahnspannung angelegt wird. Dies führt dazu, daß mit der langsam ansteigenden Spannungsflanke der Piezo langsam ausgelenkt wird und den Probenhalter dabei mitbewegt. Bei der schnell abfallenden Flanke schnellen die Piezos in die Ausgangslage zurück. Dabei kann der Probenhalter aufgrund seiner Massenträgheit nicht folgen und bleibt an der neuen Position liegen. Durch eine Vielzahl solcher Sägezahnimpulse erfolgt das makroskopische Verschieben der Probe.

Das Rastertunnelmikroskop ist durch Dämpfungsringe und einen druckluftgedämpften Tisch von Schwingungen des Bodens entkoppelt. Es befindet sich im Ultrahochvakuum bei einem Druck $< 1 \times 10^{-8}$ Pa. Für Heizexperimente müssen die Proben vom Rastertunnelmikroskop auf einen Manipulator transferiert werden, um dort *ex situ* geheizt zu werden. Damit können Prozesse, die während des Heizens ablaufen, nicht beobachtet werden.

Bei einer Messung mit dem Rastertunnelmikroskop werden in circa 30 Sekunden 512 Zeilen á 512 Punkte abgetastet. Die maximale Rasterweite beträgt 150 nm. Das gemessene Höhensignal des Piezos wird im Computer von einem Analog/Digital-Wandler zu 8 Bit digitalisiert und auf dem Monitor angezeigt. Hierbei bedeutet „Schwarz“, daß die Spitze zum Beispiel infolge eines fehlenden Atoms in Richtung der Probenoberfläche bewegt wurde, während „Weiß“ bedeutet, daß die Spitze zurückgezogen wurde. Der Übergang von Weiß nach Schwarz erfolgt linear in 256 Graustufen.

Sowohl durch den Einbau der Probe als auch infolge der Grobannäherung (Schrägstellen des Probenhalters) werden sich in der Regel die Atome derselben Terrasse der Probenoberfläche am Beginn und am Ende einer Rasterzeile nicht auf derselben Höhe über der Tunnelspitze befinden. Bei einer Rasterweite von 150 nm führt bereits eine Schräglage von $0,6^\circ$ dazu, daß die Tunnelspitze 1,6 nm Höhenbewegung durchführen mußte. Verglichen

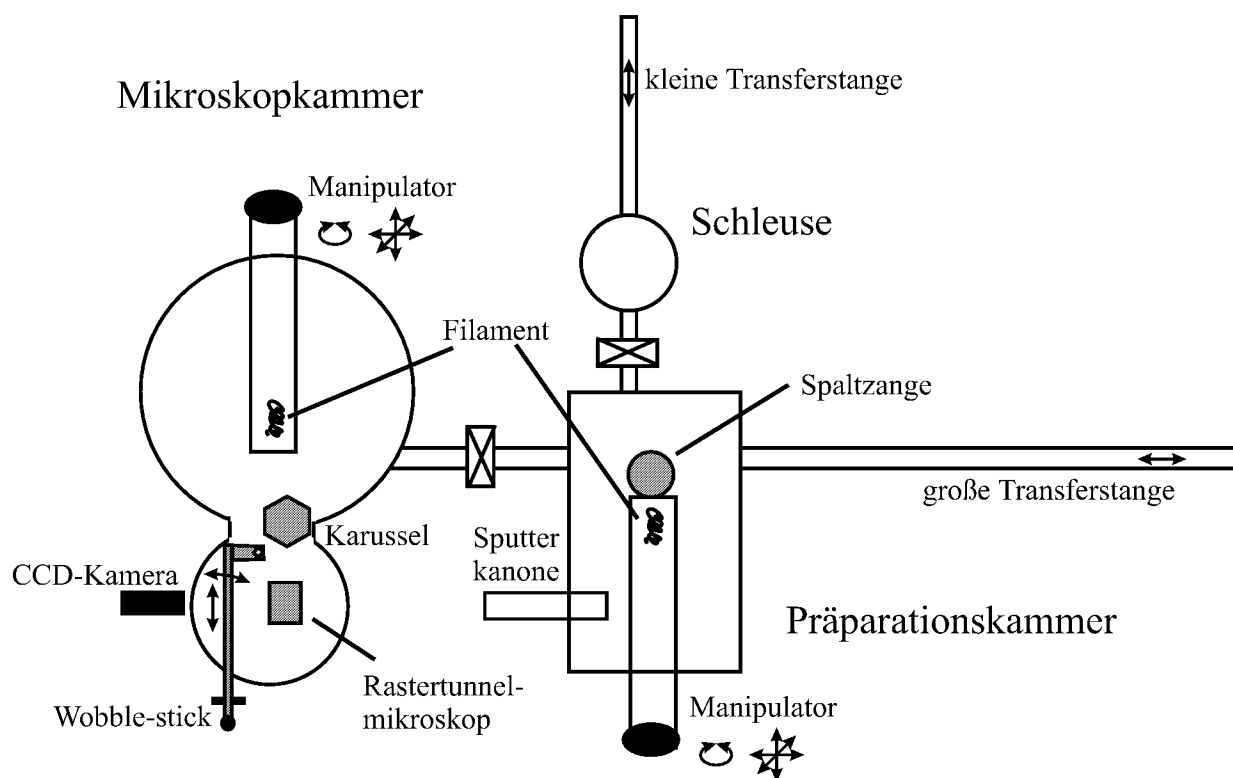


Abbildung A.2: Schematischer Aufbau der UHV-Anlage des Hochtemperatur-Mikroskops. Mit den Pfeilen sind die Bewegungsmöglichkeiten der jeweiligen Anlagenteile angegeben.

mit der für III-V-Halbleiter typischen Korrugation einiger zehntel Ångström bedeutet dies, daß maximal acht Grauwerte für die gesamte Beschreibung der atomaren Korrugation zur Verfügung stehen. Um diesem Informationsverlust entgegenzuwirken, wird die Rasterrichtung so gedreht, daß sie in jeder Zeile auf einer Linie gleicher Höhe läuft. Damit werden in jeder Zeile alle 8 Bit für Informationen über die Oberfläche ausgenutzt, während die Steigung zwischen zwei aufeinanderfolgend Zeilen durch ein Hochpaßfilter ausgeglichen wird.

A.2 Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop

Das Hochtemperatur(HT)-Rastertunnelmikroskop besteht aus einer Mikroskop- und einer Präparationskammer sowie der Schleuse, die auf einem druckluftgedämpften Tisch im Keller aufgebaut sind (Abbildung A.2)

Die Schleuse ist um 90° gegen die Flucht der Anlage gedreht. Dadurch ist es möglich, Proben zwischen Mikroskop- und Präparationskammer zu transferieren ohne von dem Druck in der Schleuse abhängig zu sein. In der Präparationskammer befinden sich die Spaltzange

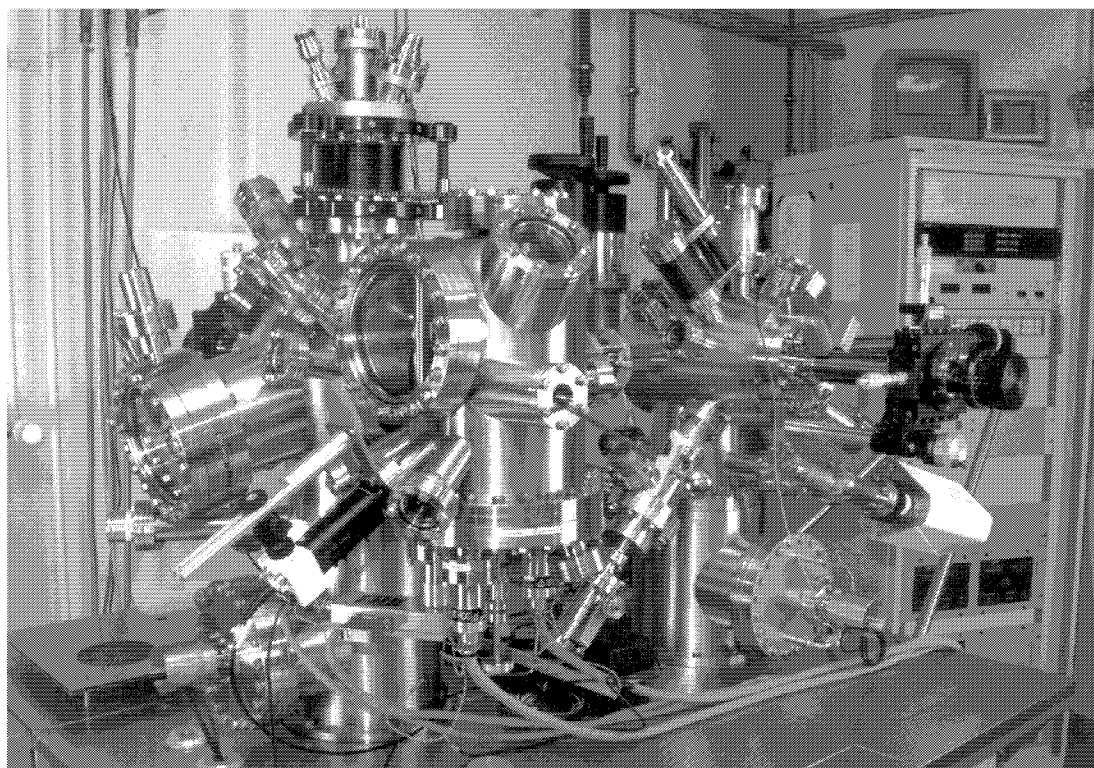


Abbildung A.3: Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop-Anlage. Hinter dem großen Vakuumfenster im Vordergrund befindet sich das Rastertunnelmikroskop. Der längliche schwarze Tubus unterhalb ist das Objektiv der CCD-Kamera (grauer Quader). Rechts in Bildmitte ragt der heizbare Manipulator der Präparationskammer und dahinter die lange Transferstange aus der Anlage heraus.

und ein heizbarer Manipulator, der in allen drei Raumrichtungen beweglich sowie einmal um die eigene Achse drehbar ist.

Die Mikroskopkammer besteht aus zwei Teilen. Der eine ist für verschiedene Analysemöglichkeiten vorgesehen, während in dem anderen das eigentliche HT-Rastertunnelmikroskop untergebracht ist. Dieses ist auf einer Grundplatte montiert, die an vier Federn an der UHV-Anlage aufgehängt ist. Am Rand der Platte sind axial kleine Kupferplättchen angebracht, die zwischen die an der UHV-Anlage montierten Magnete hineinragen (Abbildung A.4). Durch Schwingungen der Grundplatte werden Wirbelströme in den Kupferplatten induziert, die die äußere Schwingung dämpfen. Die Resonanzfrequenz des Systems liegt nahe 2 Hz [Omicron1998]. Um auch Schwingungen mit dieser Frequenz dämpfen zu können, befindet sich die Gesamtanlage auf einem druckluftgedämpften Tisch.

In der Mitte der Grundplatte befindet sich eine viereckige Aussparung, in der der Rastertunnelmikroskop mit der Tunnelspitze untergebracht ist. Darüber ist ein Aufbau mit Schlitzen auf beiden Seiten montiert, in den für die Messung ein Probenhalter geschoben wird. Oberhalb

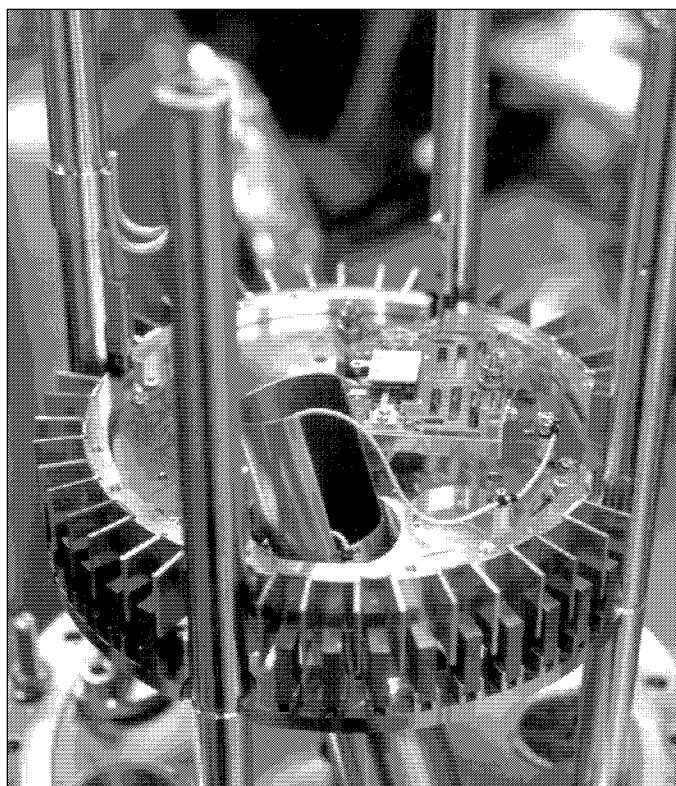


Abbildung A.4: Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop an Luft vor dem Einbau in die UHV-Anlage. Die Grundplatte ist an Federn an den vier Metallstangen aufgehängt und durch die abgebildete Kombination aus Kupferplatten und Magneten wirbelstromgedämpft. Auf dem Mikroskop ist ein Probenhalter eingebaut.

der Schlitz befinden sich auf beiden Seiten kleine Federklemmen, die den Probenhalter mechanisch festklemmen und dabei zugleich den Probenhalter elektrisch ankontaktieren (Abbildung A.4).

Mit dem Rasterpiezo wird Rasterung und Korrugation gleichzeitig geregelt, so daß im Gegensatz zum Besocke-Mikroskop verschiedene Spannungen überlagert werden müssen. Zudem wird die Tunnelspannung umgekehrt angelegt: Während die Probe auf Masse liegt, wird die Tunnelspannung über den Innenleiter des Piezokristalls an den Spitzenhalter und damit an die in diesem befestigte Tunnelspitze gelegt (Abbildung 3.4).

Sämtliche Bewegungen werden von dem Rasterpiezo übernommen. Dieser kann in x - wie in y -Richtung um $8,5 \mu\text{m}$ nach jeder Seite ausgelenkt werden, so daß ein Quadrat mit einer Grundseite von $17 \mu\text{m}$ abgerastert werden kann. Innerhalb dieser Fläche kann auch jede beliebige kleinere Fläche gerastert werden. Größere Entfernungen lassen sich nicht mehr durch Biegen des Rasterröhrchens sondern nur noch durch makroskopisches Verfahren erreichen. Dazu muß die Spitze von der Probe entfernt werden.

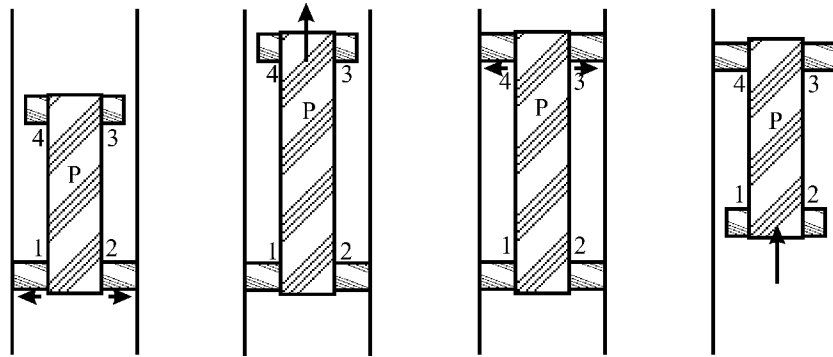


Abbildung A.5: Darstellung verschiedener Phasen bei der Bewegung eines Piezomotors. Der mit P bezeichnete Piezokristall wandert durch gezieltes Festklemmen der anderen Piezokristalle an der Wand des Röhrchens entlang.

Für die Bewegung der Tunnelspitze existiert für jede Raumrichtung ein sogenannter Piezomotor. Die prinzipielle Funktionsweise eines solchen Piezomotors läßt sich anhand von Abbildung A.5 erläutern: Ein Piezokristall P befindet sich in einem präzise gefertigten Rohr. An jedem Ende des Piezokristalls sind einander gegenüberliegend zwei kleine Piezokristalle festgeklebt. Für eine Bewegung in z -Richtung wird zunächst an die Piezokristallen 1 und 2 eine Spannung angelegt, damit sich diese ausdehnen und fest gegen die Rohrwand drücken. Nun wird an P eine Spannung angelegt, damit sich dieser ausdehnt. Damit haben sich die Piezokristalle 3 und 4 bereits in z -Richtung bewegt und werden nun selber durch eine Spannung gegen die Rohrwand gepreßt, um die neue Position zu sichern. Damit können nun 1 und 2 entspannt werden und der große Piezokristall wird durch eine negative Spannung kontrahiert. Damit ist ein Zyklus durchlaufen, den nun werden 1 und 2 wieder gegen die Wand gepreßt, 3 und 4 können sich lösen, der große Piezokristall dehnt sich aus und so weiter. Letztendlich krabbelt der Piezokristall „auf allen Vieren“ entlang des Röhrchens und bewegt damit den auf ihm befestigten Rasterpiezo mit.

Die Bewegung der Spitze kann direkt durch ein großes Vakuumfenster beobachtet werden. Zusätzlich ist eine CCD-Kamera von seitwärts unten auf die Probe gerichtet. Diese Kamera liefert ein vergrößertes Bild von Probe und Tunnelspitze auf einen Monitor.

Die Annäherung einer Tunnelspitze an die Probe erfolgt, indem der z -Piezomotor schrittweise an die Probe herangefahren wird und dabei nach jedem Schritt anhält, um den Rasterpiezo auszufahren. Wird hierbei ein Tunnelstrom detektiert, so wird die Annäherung abgebrochen. Ansonsten wird der Piezokristall, nachdem er ganz ausgefahren ist wieder zurückgezogen und der Motor macht seinen nächsten Schritt.

Die Steuerung des Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskops wird komplett von der SPM CU (von englisch Scanning Probe Microscopy Control Unit) genannten Elektronik übernommen. Diese berechnet alle Sollbewegungen des Rasterpiezos und die Spannungen,

die dazu angelegt werden müssen. Diese Spannungen werden dann über ein Kabel an die Vakuumdurchführungen der UHV-Anlage angelegt.

Der Tunnelstrom fließt in einer zweiten Leitung und wird ebenfalls durch eine eigene Durchführung in die Anlage geführt. Dies geschieht, da das Stromsignal die Größenordnung einiger Zehntel Nanoampère hat und somit die Gefahr besteht, daß in der Tunnelstromleitung bei Änderung der Rasterspannungen Induktionsströme erzeugt werden, die deutlich größer als das Meßsignal sind. Zusätzlich ist direkt an der Vakuumdurchführung ein Vorverstärker (VT PRE) angebracht.

Das Heizen wird durch ein eigenes Steuergerät, den HC 1100 (von englisch Heating Control), ermöglicht. Dieses Gerät wird manuell geregelt: Mittels eines Potentiometers wird der Soll-Heizstrom eingestellt, während über ein Sieben-Segment-Display der Ist-Heizstrom mit einer Genauigkeit von 1 mA angezeigt wird. Um den Einfluß des Heizstroms auf die Messung gering zu halten, wird der Heizstrom in einem eigenen Kabel vom HC 1100 in die Anlage geführt und erst im Rastertunnelmikroskop wird der eine Pol der Heizspannung mit dem Erdpotential des Tunnelstroms verbunden. Eine letzte Leitung verbindet den HC 1100 mit dem Vorverstärker VT PRE.

Die SPM CU ist über ein RS232- und ein IEEE1394-Kabel mit der seriellen Schnittstelle sowie einer IEEE-Karte eines PC's verbunden. Über diese Verbindungen werden einerseits sämtliche Meßergebnisse an den Computer übertragen, zugleich aber auch nahezu alle Steuerungskommandos des Nutzers an die SPM CU. Lediglich das makroskopische Bewegen der Tunnelspitze mittels der Piezomotoren und ihre Annäherung an die Probe erfolgt über eine Fernbedienung, die direkt mit der SPM CU verbunden ist. Diese Bewegungen müssen mit Hilfe der CCD-Kamera überwacht werden, da die Piezo-Motoren genügend Kraft haben, um bei einem Kontakt von Tunnelspitze und Probenoberfläche den Probenhalter anzuheben. Dies ist gleichbedeutend mit der Zerstörung der Tunnelspitze.

Sämtliche anderen Funktionen werden über den Computer gesteuert. Hierfür steht das Programm SCALA PRO der Firma Omicron zur Verfügung, das in dieser Arbeit in der Version 2.5 für PC benutzt wurde. Neben der Steuerungsfunktion hat es die Aufgabe, die Meßergebnisse aufzunehmen und deren Speicherung sowie eine spätere Nachbearbeitung zu ermöglichen. Aufgrund dieser vielen Funktionen sollen hier nur die Grundfunktionen erläutert werden, für Einzelheiten sei auf die Bedienungsanleitung verwiesen [Omicron1999].

Während der Messung kann der Anwender jederzeit folgende Parameter ändern:

- die Spannung zwischen -10 V und +10 V;
- den Sollstrom, auf den während der Messung der Abstand eingeregelt wird. Dieser beträgt üblicherweise bei III-V-Halbleitern einige Zehntel Nanoampère, läßt sich jedoch bis maximal 50 nA wählen;
- eine Reaktion der Spitze auf Änderungen des Tunnelstromsignals. Hierbei stehen 100% für schnelle Änderungen und 0,1% für nahezu keine Reaktion. Für III-V-Halbleiter haben

sich Werte zwischen 2 und 4% bewährt. Eine intakte Tunnelspitze sollte oberhalb von 10% zu Eigenschwingungen angeregt werden;

- die Rastergeschwindigkeit bis zu 50000 nm/s; wählt man die Rastergeschwindigkeit ungefähr achtmal so groß wie die Rasterweite, so erhält man eine stabile Messung. Die Messung eines Bildes mit 512×512 Bildpunkten dauert dann ungefähr zwei Minuten;

- den Winkel der Rasterrichtung. Infolge der Datentiefe von 16 Bit und der Art der Datenverwaltung ist die Beschränkung des Besocke-Mikroskops auf eine ausgezeichnete Rasterrichtung ohne Steigung entfallen. Vielmehr kann man theoretisch mit dem HT-Mikroskop eine beliebige Rasterrichtung wählen. Allerdings hat sich in der Praxis gezeigt, daß erstens der Tunnelprozeß langfristig stabiler abläuft, wenn man die Rasterrichtung in eine Richtung ohne Steigung legt. In diesem Falle hat die Regelelektronik weniger zu regeln, wodurch die Tunnelspitze ruhiger rastert, was generell stabilere Aufnahmebedingungen bedeutet. Zweitens hat dies auch den einfachen praktischen Erfolg, daß die Bildnachbearbeitung einfacher wird;

- die x - und y -Position der Spitze auf der Probe sowie die Rasterweite (die stets für beide Raumrichtungen gleich ist). Beide sind durch die maximale Auslenkung des Piezos von bis zu $8,5\mu\text{m}$ in jeder Richtung begrenzt und können auch mit der Maus eingestellt werden, so daß sich es möglich ist, eine interessante Struktur der Oberfläche mit der Maus zu umrahmen und damit diesen Bereich direkt zu vergrößern.

Vor der Messung muß der Anwender festlegen, welche Kanäle er messen möchte. Bei den hier gemachten Topographiemessungen wurde der Z -Kanal in Vorwärts-Richtung aus-

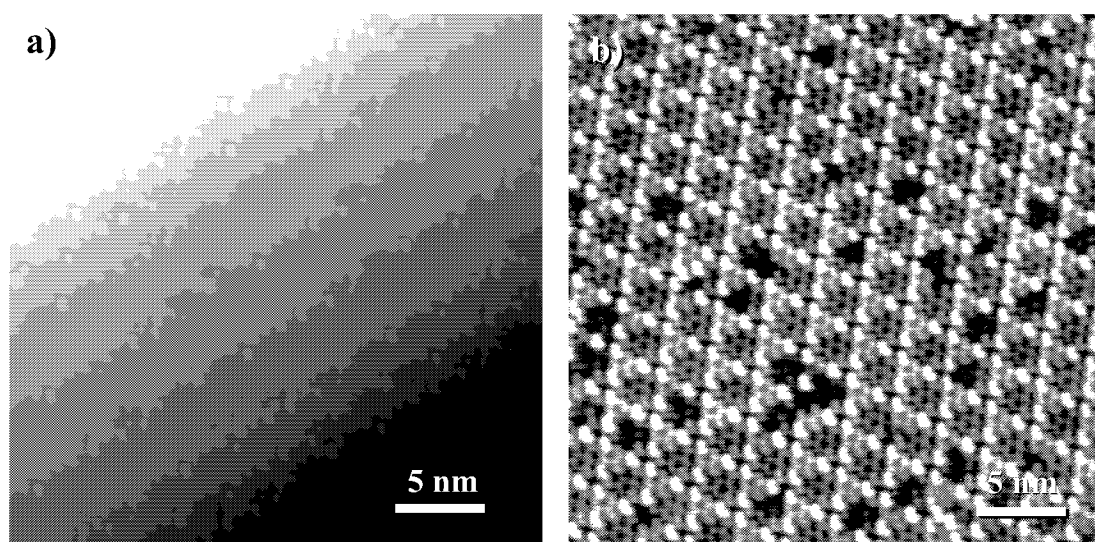


Abbildung A.6: Vergleich der Rohdaten (a) einer 7×7 -Rekonstruktion einer Silizium(111)-Oberfläche mit dem durch Subtraktion einer Ebene bearbeiteten (b) Bild. Die Tunnelspannung betrug -0,7 V.

gewählt, um Grauwertebilder messen zu können. Im Gegensatz zu den Grauwertebildern des Besocke-Mikroskops stehen allerdings 16 Bit Farbtiefe pro Meßpunkt, also 65536 Farben, zur Verfügung. Lediglich für die Spektroskopiemessungen wurde auch der $I(U)$ -Kanal genutzt.

Es ist möglich, zusätzlich bei der Rückwärtsbewegung der Tunnelspitze Daten aufzunehmen. Wird diese ausgewählt, so kann auch der „Dual Voltage“-Modus genutzt werden, bei dem für Vorwärtsmessung einer Zeile und die Rückbewegung unterschiedliche Spannungen angelegt werden können und somit die besetzten und die unbesetzten Zustände zwar nicht in einem Bild, aber doch nahezu gleichzeitig gemessen werden können.

Ebenfalls sind die Zahl der Punkte pro Zeile und die Zahl Zeilen pro Bild vorher einzustellen. Der größte einstellbare Wert ist 4096, es wurde jedoch meist mit 512×512 Meßpunkten gearbeitet, da diese Anzahl für die Aufgabenstellung vollkommen ausreicht.

Von den Möglichkeiten der Bildbearbeitung soll hier nur das Subtrahieren einer Ebene von den Rohdaten erwähnt werden. Diese muß praktisch immer durchgeführt werden, da die 16 Bit nicht zeilenweise neu angesetzt werden, sondern einen absoluten Meßbereich definieren und somit auch die Schiefelage der Probe wiedergeben. In Abbildung A.6 ist eine 7×7 -Rekonstruktion einer Silizium(111)-Oberfläche zu sehen, die die Notwendigkeit dieser Art der Bildbearbeitung zeigt.

Abkürzungen

Symbol	Größe
a	Gitterkonstante
B	Energiebarriere
c_A	Konzentration der Adatome auf der Oberfläche
c_D	Dotieratomkonzentration
c_V	gemessene Leerstellenkonzentration
c_V^*	Leerstellenkonzentration ($= N_V/N_0$)
$C, C^*, C_{\vec{G}}, C^P, C^S$	Normierungskonstanten
d	Dicke der Tunnelbarriere ($= z_S - z_P$)
d^*	Dimension
D, D_0	Diffusionskoeffizient
D_A	Diffusionskoeffizient für die Adatomdiffusion
e	Euler'sche Zahl ($=2,71828\dots$)
$\vec{E}$	Elektrisches Feld
E_a	Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion
E_b	Energie des Endzustands (Bildungsenergie)
E_d	Aktivierungsenergie für die Eindiffusion von Leerstellen
E_f	Aktivierungsenergie für die Bildung von Leerstellen
E_F	Fermi-Energie
E_g	Bandlücke
E_L	Leitungsbandkante
E_{LS}	Umladungsenergieniveau
E_{OD}	Energie des Oberflächendefektzustandes
E_V	Valenzbandkante
E_{kin}	kinetische Energie
$F_{\pm 1/2}$	Fermi-Integral der Ordnung $\pm 1/2$
$\vec{G}$	Reziproker Gittervektor
GaAs	Galliumarsenid

Symbol	Größe
GaP	Galliumphosphid
H	Anzahl Sprünge
HT	Hochtemperatur
$\hbar$	Planck'sches Wirkungsquantum dividiert durch 2π
I	Elektrischer Strom
InP	Indiumphosphid
j	Leerstellenfluß
J	Anzahl Sprünge pro Zeiteinheit
k_B	Boltzmann-Konstante ($= 8,618 \times 10^{-5}$ eV/K)
K_{AV}, K_{AA}	Rekombinationskonstanten
l	Eindiffusionstiefe
m	Masse
m_e	Elektronenmasse
m_p	Lochmasse
$M_{P,S}$	Tunnelmatrixelement
n	Ladungsträgerkonzentration (Elektronen)
n_V	Valenzbandzustandsdichte
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
N_b	berührte Gitterplätze
N_{Dot}	Anzahl der Dotieratome pro Volumeneinheit
N_0	Gesamtzahl der Atome einer Atomsorte pro Fläche
N_V	Anzahl gebildeter Leerstellen pro Fläche
N_{Vol}	Anzahl Leerstellen pro Volumeneinheit
p, p_0	Ladungsträgerkonzentration (Löcher)
p_x, p_y, p_z	Impulskomponenten in den drei Raumrichtungen
P	Paarkorrelationsfunktion
q	Elementarladung ($1,602 \times 10^{-19}$ C)
qU_O	Bandverbiegung um einen geladenen Defekt
Q	Ladung
Q_K	Kompensationsladungsdichte
Q_O	Ladungsdichte der Oberfläche
r	Ort mit den Koordinaten xyz
$\vec{r}_0$	Position der Tunnelspitze
$r_{ }$	Vektor parallel zur Oberfläche
R	Krümmungsradius der Tunnelspitze
R_{AA}^*, R_{AV}^*	Raten für Desorption und Rekombination

Symbol	Größe
R_P	Widerstand der Probe
$R_{Kontakt}$	Kontaktwiderstand
R_S	Abschirmlänge
ΔS	Entropie
S_P	Entropie-Faktor
t	Zeit
t_+	Zeit bis Ausbildung der semiisolierenden Schicht
T	absolute Temperatur
U	Elektrische Spannung
U_C	Coulombpotential
$U_{C,a}$	Abgeschirmtes Coulombpotential
U_D	Diffusionspotential
U_{Heiz}	Heizspannung
$U_{Kontakt}$	Spannungsabfall an elektrischen Kontakten
U_P U_S $U_{\tilde{S}}$	Potential von Probe bzw. Spitze
U_R	Rasterspannung
U_B	Vakuumbarriere
UHV	Ultrahochvakuum
V_P	Phosphorleerstelle
VBM	Valenzbandmaximum
W	Mittleres Potential
x, y, z	Koordinaten
z_F	Position der Energiebarriere entlang des Reaktionswegs
z_P z_S	Position der Oberfläche von Probe bzw. Spitze
z_+	Eindiffusionstiefe
Z	Anzahl
γ	Normierungskonstante
$\Delta_{1,\perp}$	Atomare Verlagerung in der relaxierten Oberfläche
ε	Dielektrizitätszahl (=12,61 für InP und 12,90 für GaAs)
ε_0	Influenzkonstante ($8,85 \times 10^{-12} \text{ As(Vm)}^{-1}$)
η	kleine Störung des Potentials
$\kappa, \kappa^*, \kappa_{\vec{G}}, \kappa_{ }, \kappa_{eff}$	Abfallkonstanten
μ	Beweglichkeit
ν	Frequenz
ν_D	Debye-Frequenz
ν_e	Anregungsfrequenz

Symbol	Größe
ν_{Diff}	Diffusionsfrequenz
Φ	Bandverbiegung
$\widetilde{\Phi}_P \ \widetilde{\Phi}_S$	Austrittsarbeit aus Probe bzw. Spitze
Ψ	Wellenfunktion
$\Psi^P \ \Psi^S \ \Psi^B$	Wellenfunktion in Probe, Spitze und Vakuumbarriere
$\rho_P \ \rho_S$	Zustandsdichte bei der Fermi-Energie in Probe bzw. Spitze
$\varrho(x)$	Ladungsdichte
τ_{AA}, τ_{AV}	mittlere Lebensdauern
θ	Transmissionskoeffizient
χ	Elektronenaffinität
$\Omega_P \ \Omega_S$	Volumen der Probe bzw. der Spitze
ω	Buckling-Winkel

Literaturverzeichnis

- [Alves1991] J. L. A. Alves, J. Hebenstreit, M. Scheffler, *Calculated atomic structures and electronic properties of GaP, InP, GaAs, and InAs (110) surfaces*, Physical Review B **44**, 6188 (1991)
- [Ando1982a] H. Ando, N. Susa, H. Kanbe, *Low-temperature Zn- and Cd-diffusion profiles in InP and formation of guard rings in InP avalanche Photodiodes*, IEEE Transactions on electron devices **29**, 1408 (1982)
- [Ando1982b] T. Ando, A. B. Fowler, F. Stern, *Electronic properties of two-dimensional systems*, Reviews of modern physics **54**, 437 (1982)
- [Bachmann1999] G. Bachmann, *Zukunftschancen durch Nanotechnologie*, Physikalische Blätter **55**, 57 (1999)
- [Baraff1985] G. A. Baraff, M. Schlüter, *Electronic structure, total energies and abundances of the elementary point defects in GaAs*, Physical Review Letters **55**, 1327 (1985)
- [Baratoff1984] A. Baratoff, *Theory of scanning tunneling microscopy - methods and approximations*, Physica B **127**, 143 (1984)
- [Bardeen1961] J. Bardeen, *Tunneling from a many-particle point of view*, Physical Review Letters **6**, 57 (1961)
- [Bayliss1975] C. R. Bayliss, D. L. Kirk, *The effect of temperature on the surface structure and stoichiometry of (100) InP surfaces*, Thin Solid Films **29**, 79 (1975)
- [Beres1982] R. P. Beres, R. E. Allen, J. D. Dow *Surface states and surface resonances in InP, InAs, and InSb*, Physical Review B **26**, 13 (1982)
- [Beres1983] R. P. Beres, R. E. Allen, J. D. Dow *Bound and resonant (110) surface electronic states for GaAs, GaP and GaSb*, Solid State Communications **45**, 13 (1983)
- [Bergmann-Schäfer1992] Bergmann-Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 Festkörper*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York (1992)
- [Besocke1987] K. Besocke, *An easily operable scanning tunneling microscope*, Surface Science **181**, 145 (1987)
- [Beyer1982] J. Beyer, S. Krüger, A. Mazur, J. Pollmann, M. Schmeits, *Vacancies and hydrogen adsorption at GaAs(110): Theoretical model studies of the electronic structure*, Journal of Vacuum Science and Technology **21**, 358 (1982)

- [Binnig und Rohrer1982, 1983] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Physical Review Letters **49**, 57 (1982); G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, Surface Science **126**, 236 (1983)
- [Blakemore1987] J. S. Blakemore, *Semiconductor statistics*, Dover Publications, New York (1987)
- [Blügel1998] S. Blügel, *Theorie des Rastertunnelmikroskops in Physik der Nanostrukturen*, 29. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung 1998, Forschungszentrum Jülich (1998)
- [Brice1986] J. C. Brice, *Crystal growth processes*, John Wiley & Sons, New York (1986)
- [Brice1991] J. C. Brice, *Properties of Indium Phosphide*, Inspec, London (1991)
- [Brodsky1990] M. H. Brodsky, A. R. Peaker (Herausgeber), *Properties of gallium arsenide*, Inspec, London (1990)
- [Chadi1979] D. J. Chadi, *(110) surface atomic structures of covalent and ionic semiconductors*, Physical Review B **19**, 2074 (1979)
- [Chao1996] K.-J. Chao, A. R. Smith, C.-K. Shih, *Direct determination of exact charge states of surface point defects using scanning tunneling microscopy: As vacancies on GaAs(110)*, Physical Review B **53**, 6935 (1996)
- [Chao1997] K.-J. Chao, C.-K. Shih, D. W. Gotthold, B. G. Streetman, *Determination of 2D pair correlations and pair interaction of In atoms in molecular beam epitaxially grown InGaAs alloys*, Physical Review Letters **79**, 4822 (1997)
- [Chelikowsky1979] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, *Self-consistent pseudopotential calculation for the relaxed (110) surface of GaAs*, Physical Review B **20**, 4150 (1979)
- [Chen1988] C. J. Chen, *Theory of tunneling spectroscopy*, Journal of Vacuum Science and Technology A **6**, 319 (1988)
- [Chen1989] Y. Chen, S. Nannaronne, J. Schaefer, J. C. Hermanson, G. J. Lapeyre, *coupled plasmon and phonon excitations in the space-charge layer on GaAs(110) surfaces*, Physical Review B **39**, 7653 (1989)
- [Chen1991] C. J. Chen, *Microscopic view of scanning tunneling microscopy*, Journal of Vacuum Science and Technology A **9**, 44 (1991)
- [Chen1993] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press, Oxford (1993)
- [Chiang1989] T. T. Chiang, W. E. Spicer, *Arsenic on GaAs: Fermi-level pinning and thermal desorption studies*, Journal of Vacuum Science and Technology A **3**, 724 (1989)
- [Cox1990a] G. Cox, K.-H. Graf, D. Szyuka, U. Poppe, K. Urban, *Observation of point defects and microfaceting on GaAs(110) surfaces by scanning tunneling microscopy*, Vacuum **41**, 591 (1990)
- [Cox1990b] G. Cox, *Untersuchungen von Grenzflächen und Gitterbaufehlern in GaAs mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation RWTH Aachen (1990)

-
- [Cox1991] G. Cox, Ph. Ebert, K. Urban, *Observation of point defects and dislocations on GaAs(110) by scanning tunneling microscopy*, Institute of Physics Conference Series **117**, 347 (1991)
- [Daw1980] M. S. Daw, D. L. Smith, *Vacancies near semiconductor surfaces*, Physical Review B **20**, 5150 (1979); *Energy levels of semiconductor surface vacancies*, Journal of Vacuum Science and Technology **17**, 1028 (1980); *Surface vacancies in InP and GaAlAs*, Applied Physics Letters **36**, 690 (1980)
- [Debye1923] P. Debye, E. Hückel, Physikalische Zeitschrift **24**, 185 (1923); Physikalische Zeitschrift **24**, 305 (1923)
- [Dingle1955] R. B. Dingle, *Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors*, Philosophical Magazine **46**, 831 (1955)
- [Domke1996] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, K. Urban, *Microscopic identification of the compensation mechanisms in Si-doped GaAs*, Physical Review B **54**, 10288 (1996)
- [Domke1998a] C. Domke, *Untersuchung der Kristallgitterdefekte und der Kompensationsmechanismen in hoch siliziumdotiertem GaAs mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation RWTH Aachen (1998)
- [Domke1998b] C. Domke, M. Heinrich, Ph. Ebert, K. Urban, *Oscillating contrast in room-temperature scanning tunneling microscope images of localized charges in III-V semiconductor cleavage surfaces*, Journal of Vacuum Science and Technology B **16**, 2825 (1998)
- [Domke1998c] C. Domke, Ph. Ebert, K. Urban, *Changes of defect and active-dopant concentrations induced by annealing of highly Si-doped GaAs*, Physical Review B **57**, 4482 (1998)
- [Dow1982] J. D. Dow, R. E. Allen, *Surface defects and Fermi-level pinning in InP*, Journal of Vacuum Science and Technology **20**, 659 (1982)
- [DPG1998] *Physik-Handbuch*, 2. Ausgabe, Herausgegeben von I. Peschel und A. M. Bradshaw, Deutsche Physikalische Gesellschaft (1998)
- [Duke1982] C. B. Duke, *Determination and application of the atomic geometries of solid surfaces*, Applications Surface Science **11/12**, 1 (1982)
- [Duke1984] C. B. Duke, A. Paton, A. Kahn, *The atomic geometries of GaP(110) and ZnS(110) revisited: A structural ambiguity and its resolution*, Journal of Vacuum Science and Technology A **2**, 515 (1984)
- [Dvoretzky1950] A. Dvoretzky, P. Erdős, *Some problems on random walk in space*, Proc. 2nd Berkeley Symp. Math. Stat. and Prob., University of California Press, Berkeley, 353 (1950)
- [Ebert] Ph. Ebert, persönliche Mitteilung
- [Ebert1990] Ph. Ebert, *Untersuchungen der InP(110)-Oberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop*, Diplomarbeit RWTH Aachen (1990)

- [Ebert1992] Ph. Ebert, G. Cox, U. Poppe, K. Urban, *A STM study of the InP (110) surface*, Ultramicroscopy **42-44**, 871 (1992)
- [Ebert1993a] Ph. Ebert, K. Urban, *Phosphorus vacancies and adatoms on GaP(110) surfaces studied by scanning tunneling microscopy*, Ultramicroscopy **49**, 344 (1993)
- [Ebert1993b] Ph. Ebert, K. Urban, *Step smoothing and surface vacancy reactions on InP(110) and GaP(110) observed by scanning tunneling microscopy*, Surface Science **287/288**, 891 (1993)
- [Ebert1993c] Ph. Ebert, *Quantitative Untersuchung von Defekten auf Oberflächen von III-V-Verbindungshalbleitern mit dem Rastertunnelmikroskop*, Dissertation RWTH Aachen (1993)
- [Ebert1994] Ph. Ebert, K. Urban, M. G. Lagally, *Charge state dependent structural relaxation around anion vacancies on InP(110) and GaP(110) surfaces*, Physical Review Letters **72**, 840 (1994)
- [Ebert1995] Ph. Ebert, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, M. G. Lagally, *Formation of anion vacancies by Langmuir evaporation from InP and GaAs (110) surfaces at low temperatures*, Physical Review B **51**, 9696 (1995)
- [Ebert1996a] Ph. Ebert, X. Chen, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, M. G. Lagally, *Direct determination of the interaction between vacancies on InP(110) surfaces*, Physical Review Letters **76**, 2089 (1996)
- [Ebert1996b] Ph. Ebert, B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, C. Domke, M. Heinrich, K. Urban, *Contribution of surface resonances to scanning tunneling microscopy images: (110) surfaces of III-V semiconductors*, Physical Review Letters **77**, 2997 (1996)
- [Ebert1996c] Ph. Ebert, M. Heinrich, M. Simon, C. Domke, K. Urban, C. K. Shih, M. B. Webb, M. G. Lagally, *Thermal formation of Zn-dopant-vacancy defect complexes on InP(110) surfaces*, Physical Review B **53**, 4580 (1996)
- [Ebert1999a] Ph. Ebert, *Nano-scale properties of defects in compound semiconductor surfaces*, Surface Science Reports **33**, 121 (1999)
- [Ebert1999b] Ph. Ebert, T. Zhang, F. Kluge, M. Simon, Z. Zhang, K. Urban, *Importance of many-body effects in the clustering of charged Zn dopant atoms in GaAs*, Physical Review Letters **83**, 757 (1999)
- [Ebert2000] Ph. Ebert, K. Urban, L. Aballe, C. H. Chen, K. Horn, G. Schwarz, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Symmetric versus nonsymmetric structure of the phosphorus vacancy on InP(110)*, Physical Review Letters **84**, 5816 (2000)
- [Ebert2001] Ph. Ebert, *Point defects in compound semiconductors*, Jül-Bericht 3850, Forschungszentrum Jülich GmbH (2001)
- [Engels1998] B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, Ph. Ebert, K. Urban, *Comparison between ab initio theory and scanning tunneling microscopy for (110) surfaces of III-V semiconductors*, Physical Review B **58**, 7799 (1998)

-
- [Esaki1957] L. Esaki, *New phenomenon in narrow germanium p-n junctions*, Physical Review **109**, 603 (1957)
- [Farrow1974] R. F. C. Farrow, *The evaporation of InP under Knudsen (equilibrium) and Langmuir (free) evaporation conditions*, Journal of Physics D: Applied Physics **7**, 2436 (1974)
- [Feenstra1985] R. M. Feenstra, A. P. Fein, *Surface morphology of GaAs(110) by scanning tunneling microscopy*, Physical Review B, **32** 1394 (1985)
- [Feenstra1987a] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein, *Tunneling spectroscopy of the Si(111)2×1 surface*, Surface Science **181**, 295 (1987)
- [Feenstra1987b] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, *Tunneling spectroscopy of the GaAs(110) surface*, Journal of Vacuum Science and Technology B **5**, 923 (1987)
- [Ferraz1987] A. C. Ferraz, G. P. Srivastava, *Determination of the surface geometry of GaAs(110) by total energy and force methods*, Surface Science **182**, 161 (1987)
- [Flynn1972] C. P. Flynn, *Point defects and diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1972)
- [Foxon1974] C. T. Foxon, B. A. Joyce, R. F. C. Farrow, R. M. Griffiths, *The identification of species evolved in the evaporation of III-V compounds*, Journal of Physics D: Applied Physics **7**, 2422 (1974)
- [Fritsch1995] J. Fritsch, P. Pavone, U. Schröder, *Ab initio calculation of the phonon dispersion in bulk Inp and in the Inp(110) surface*, Physical Review B **52**, 11326 (1995)
- [Froelich1985] D. V. Froelich, M. E. Lapeyre, J. D. Dow, R. E. Allen, *Dependence of the GaAs (110) surface electronic state dispersion curves on the surface relaxation angle*, Superlattices and Microstructures **1**, 87 (1985)
- [Gamow1928] G. Gamow, *Zur Quantentheorie des Atomkerns*, Zeitschrift für Physik **51**, 204 (1928)
- [Gebauer2000] J. Gebauer, *Native Störstellen in GaAs - der Einfluß von Stöchiometrie und Dotierung*, Dissertation Uni Halle-Wittenberg (2000)
- [Glyde1967] H. R. Glyde, *Rate processes in solids*, Reviews of Modern Physics **39**, 373 (1967)
- [Giaever1960] I. Giaever, *Energy gap in superconductors measured by electron tunneling*, Physical Review Letters **5**, 147 (1960); *Electron tunneling between two superconductors*, Physical Review Letters **5**, 464 (1960)
- [Graf] K.-H. Graf, persönliche Mitteilung
- [Gwo1993] S. Gwo, A. R. Smith, C. K. Shih, *Vacancy migration, adatom motion, and atomic bistability on the GaAs(110) surface studied by scanning tunneling microscopy*, Journal of Vacuum Science and Tehnology A **11**, 1644 (1993)
- [Haasen1994] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [Hamers1988] R. J. Hamers, *Characterization of localized atomic surface defects by tunneling microscopy and spectroscopy*, Journal of Vacuum Science and Technology B **6**, 1462 (1988)

-
- [Heinrich1995] M. Heinrich, Ph. Ebert, M. Simon, K. Urban, M. G. Lagally, *Temperature dependent vacancy concentration on InP(110) surfaces*, Journal of Vacuum Science and Technology A **13**, 1714 (1995)
- [Heinrich1997] M. Heinrich, *Mechanismen der Desorption und Entmischung auf Indiumphosphid(110)-Oberflächen bei thermischer Behandlung*, Dissertation RWTH Aachen (1997)
- [Henderson1996] R. H. Henderson, E. Towe, *Effective mass theory for III-V semiconductors on arbitrary (hkl) surfaces*, Journal of Applied Physics **79**, 2029 (1996)
- [Hill1956] T. L. Hill, *Statistical Mechanics: Principles and selected applications*, McGraw-Hill Book, New York (1956)
- [Hinrichs1997] K. Hinrichs, A. Schierhorn, P. Haier, N. Esser, W. Richter, J. Sahm, *Surface phonons of InP(110) studied by Raman spectroscopy*, Physical Review Letters **79**, 1094 (1997)
- [Howes1985] M. J. Howes, D. V. Morgan (Herausgeber), *Gallium Arsenide - Materials, Devices and Circuits*, John Wiley & Sons, Chichester, New York (1985)
- [Inaoka1996] T. Inaoka, *Carrier-concentration dependence of plasmon-polar phonon coupling at semiconductor surfaces*, Surface Science **351**, 259 (1996)
- [Jäger] N. D. Jäger, persönliche Mitteilung
- [Jäger2002a] N. D. Jäger, Ph. Ebert, K. Urban, R. Krause-Rehberg, E. R. Weber, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of semi-insulating GaAs*, Physical Review B **65**, 195318 (2002)
- [Jäger2002b] N. D. Jäger, E. R. Weber, K. Urban, Ph. Ebert, *Importance of carrier dynamics and conservation of momentum in atomic selective scanning tunneling microscopy imaging of GaAs(110)*, in Vorbereitung
- [Jäger2002c] N. D. Jäger, Dissertation RWTH Aachen (in Vorbereitung)
- [Jansen1990] R. W. Jansen, *Theoretical study of native defects and impurities in InP*, Physical Review B **41**, 7666 (1990)
- [Johnson1993] M. B. Johnson, O. Albrechtsen, R. M. Feenstra, H. W. Salemink, *Direct imaging of dopants in GaAs with cross-sectional scanning tunneling microscopy*, Applied Physics Letters **63**, 2923 (1993); Erratum: Applied Physics Letters **64**, 2454 (1994)
- [Jost1972] W. Jost, K. Hauffe, *Diffusion - Methoden der Messung und Auswertung*, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1972)
- [Kim1996] H. Kim, J. R. Chelikowsky, *Theoretical scanning tunneling microscopy images of the As vacancy on the GaAs(110) surface*, Physical Review Letters **77**, 1063 (1996)
- [Kittel1993] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München (1993)

-
- [Kluge2001] F. Kluge, *Untersuchung der physikalischen Einflüsse auf die geometrische Struktur und chemische Zusammensetzung von Quasikristalloberflächen*, Dissertation RWTH Aachen (2001)
- [Knudsen1909] M. Knudsen, *Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen*, Annalen der Physik **29**, 179 (1909)
- [Köhler2001] M. Köhler, *Nanotechnologie*, Wiley-VCH, Weinheim, New York (2001)
- [Krčmar2000] M. Krčmar, W. M. Saslow, M. B. Weimer, *Electrostatic screening near semiconductor surfaces*, Physical Review B **61**, 13821 (2000); Errata: Physical Review B **62**, 7657 (2000) und Physical Review B **64**, 199901 (2001)
- [Landau-Lifschitz1988] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band III Quantenmechanik (1988)
- [Landolt-Börnstein] Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, **III/41 A1 α** , Springer Verlag (2001) und **III/22a**, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1987)
- [Lang1986a] N. D. Lang, *Theory of single-atom imaging in the scanning tunneling microscope*, Physical Review Letters **56**, 1164 (1986)
- [Lang1986b] N. D. Lang, *Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **34**, 5947 (1986)
- [Lang1987] N. D. Lang, *Apparent size of an atom in the scanning tunneling microscope as a function of bias*, Physical Review Letters **58**, 45 (1987); *Resistance of a one-atom contact in the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **36**, 8173 (1987)
- [Langmuir1913] I. Langmuir, *The vapor pressure of metallic tungsten*, Physical Review **2**, 329 (1913)
- [Le Claire1953] A. D. Le Claire *The theory of D_0 in the arrhenius equation for self-diffusion in cubic metals*, Acta metallurgica **1**, 438 (1953)
- [Lengel1993] G. Lengel, R. Wilkens, G. Brown, M. Weimer, *Tunneling microscopy of point defects on GaAs(110)*, Journal of Vacuum Science and Technology B **11**, 1472 (1993)
- [Lengel1994a] G. Lengel, R. Wilkens, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko, R. E. Allen, *Geometry and electronic structure of the arsenic vacancy on GaAs(110)*, Physical Review Letters **72**, 836 (1994)
- [Lengel1994b] G. Lengel, M. Weimer, J. Gryko, R. E. Allen, *Interchain vacancy migration on GaAs(110)*, Journal of Vacuum Science and Technology A **12**, 1855 (1994)
- [Lindhardt1961] J. Lindhardt, M. Scharff, *Energy dissipation by ions in the keV region*, Physical Review **124**, 128 (1961)
- [Look1993] D. C. Look, *Defects relevant for compensation in semi-insulating GaAs*, Semiconductor and Semimetals **38**, 91 (1993)
- [Madelung1964] O. Madelung, *Physics of III-V-Compounds*, John Wiley & Sons, New York (1964)

- [Manghi1981] F. Manghi, C. M. Bertoni, C. Calandra, E. Molinari, *Theoretical study of the electronic structure of GaP(110)*, Physical Review B **24**, 6029 (1981)
- [Massies1985] J. Massies, F. Lemaire-Dezaly, *Auger electron spectroscopy and electron loss spectroscopy comparative study of vacuum annealing effects on InP surface*, Journal of Applied Physics **57**, 237 (1985)
- [Massidda1990] S. Massidda, A. Continenza, A. J. Freeman, T. M. de Pascale, F. Meloni, M. Serra, *Structural and electronic properties of narrow-band-gap semiconductors: InP, InAs, and InSb*, Physical Review B **41**, 12079 (1990)
- [Matz1981] R. Matz, H. Lütz, *Conduction-band surface plasmons in the electron-energy-loss spectrum of GaAs(110)*, Physical Review Letters **46**, 500 (1981)
- [McCoy1996] J. M. McCoy, J. P. LaFemina, *Structure and stability of steps on the GaAs(110) surface*, Physical Review B **54**, 14511 (1996)
- [Meyer1980] R. J. Meyer, C. B. Duke, A. Paton, J. C. Tsang, J. L. Yeh, A. Kahn, P. Mark, *Dynamical analysis of low-energy diffraction intensities from InP(110)*, Physical Review B **22**, 6171 (1980)
- [Mo1991] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, M. G. Lagally, *Activation energy for surface diffusion of Si on Si(001): A scanning-tunneling-microscopy study*, Physical Review Letters **66**, 1998 (1991)
- [Mo1992] Y.-W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, M. G. Lagally, *Surface self-diffusion of Si on Si(001)*, Surface Science **268**, 275 (1992)
- [Mönch1993] W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1993)
- [Montroll1964] E. W. Montroll, *Random walk on lattices*, Proceedings of Symposia in Applied Mathematics **16**: Stochastic processes in mathematical physics and engineering, 193 (1964)
- [Morgenstern2002] M. Morgenstern, J. Klijn, Chr. Meyer, M. Getzlaff, R. Adelung, R. A. Römer, K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski, R. Wiesendanger, *Direct comparison between potential landscape and local density of states in a disordered two-dimensional electron system*, zur Veröffentlichung eingereicht
- [Müller1971] R. Müller, *Grundlagen der Halbleiter-Elektronik*, Springer-Verlag, Berlin (1971)
- [Mullin1976] J. B. Mullin, B. W. Straughan, C. M. H. Driscoll, A. F. W. Willoughby, *Lattice superdilation phenomena in doped GaAs*, Journal of Applied Physics **47**, 2584 (1976)
- [Nicol1960] J. Nicol, S. Shapiro, P. H. Smith, *Direct measurement of the superconducting energy gap*, Physical Review Letters **5**, 461 (1960)
- [Nienhaus1994] H. Nienhaus, W. Mönch, *Dispersion of GaAs(110) surface phonons measured with HREELS*, Physical Review B **50**, 11750 (1994)

-
- [Nienhaus1995] H. Nienhaus, W. Mönch, *Surface phonons in InP(110)*, Surface Science **328**, L561 (1995)
- [Nordheim1927] L. Nordheim, *Zur Theorie der thermischen Emission und der Reflexion von Elektronen an Metallen*, Zeitschrift für Physik **46**, 833 (1927)
- [Omicron1998] Omicron Vakuumphysik GmbH, *The variable temperature STM user's guide*, Taunusstein (1998)
- [Omicron1999] Omicron Vakuumphysik GmbH, *The SCALA PRO software manual*, Taunusstein (1999)
- [Polytech1998] Luxtron Corporation, *Model 710, 712, and 790 fluoroptic thermometer user manual*, Polytech GmbH, Waldbronn (1998)
- [Oppenheimer1928] J. R. Oppenheimer *Three notes on the quantum theory of aperiodic effects*, Physical Review **13**, 66 (1928)
- [Pechman1995] R. J. Pechman, X.-S. Wang, J. H. Weaver, *Vacancy kinetics and sputtering of GaAs(110): From individual bombardment events to multilayer removal*, Journal of Vacuum Science and Technology B **13**, 2031 (1995)
- [Pell1960] E. M. Pell, *Ion drift in an n-p junction*, Journal of Applied Physics **31**, 291 (1960)
- [Pietsch1964] E. H. E. Pietsch, *Gmelin - Handbuch der Anorganischen Chemie, Phosphor Teil B*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 8. Auflage (1964)
- [Quadbeck1999] P. Quadbeck, *Untersuchung von Punktdefekten und ihren Komplexen auf Spaltflächen von getempertem Te-dotierten GaAs mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie*, Diplomarbeit RWTH Aachen (1999)
- [Rice1958] S. A. Rice, *Dynamical theory of diffusion in crystals*, Physical Review **112**, 804 (1958)
- [Sauthoff1999] K. Sauthoff, M. Wenderoth, A. J. Heinrich, M. A. Rosentreter, K. J. Engel, T. C. G. Reusch, R. G. Ulbrich, *Nonlinear dynamic instability in brittle fracture of GaAs*, Physical Review B **60**, 4789 (1999)
- [Scheel1982] H. J. Scheel, G. Binnig, H. Rohrer, *Atomically flat LPE-grown facets seen by scanning tunneling microscopy*, Journal of Crystal Growth **60**, 199 (1982)
- [Schroeder1998] K. Schroeder, B. Engels, P. Richard, S. Blügel, *Reexchange controlled diffusion in surfactant-mediated epitaxial growth: Si on As-terminated Si(111)* Physical Review Letters **80**, 2873 (1998)
- [Schroeder2002] K. Schroeder, A. Antons, R. Berger, S. Blügel, *Surfactant mediated heteroepitaxy versus homoepitaxy: Kinetics for Group-IV adatoms on As-passivated Si(111) and Ge(111)* Physical Review Letters **88**, 046101 (2002)
- [Schuber1993] E. F. Schubert, *Doping in III-V-Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge (1993)

- [Schwabl1993] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4. Auflage (1993)
- [Schwarz] G. Schwarz, *Untersuchung von Defekten auf und nahe der (110) Oberfläche von GaAs und weiteren III-V-Halbleitern*, Dissertation TU Berlin (in Vorbereitung)
- [Schwarz1998] G. Schwarz, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Electronic and structural properties of vacancies on and below the GaP(110) surface*, Physical Review B **58**, 1392 (1998)
- [Seiwatz1958] R. Seiwatz, M. Green, *Space charge calculations for semiconductors*, Journal of Applied Physics **29**, 1034 (1958)
- [Selloni1985] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C. D. Chen, *Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite*, Physical Review B **31**, 2602 (1985); Erratum: Physical Review B **34**, 7406 (1986)
- [Semmler2000] U. Semmler, Ph. Ebert, and K. Urban, *Effect of charge carriers on the barrier height for vacancy formation on InP(110) surfaces*, Applied Physics Letters **77**, 61 (2000)
- [Semmler2001] U. Semmler, M. Simon, Ph. Ebert, and K. Urban, *Stoichiometry changes by selective vacancy formation on (110) surfaces on III-V semiconductors: Influence of electronic effects*, Journal of Chemical Physics **114**, 445 (2001); Erratum: Journal of Chemical Physics **115**, 7330 (2001)
- [Shockley1957] W. Shockley, J. T. Last, *Statistics of the charge distribution for a localized flaw in a semiconductor*, Physical Review **107**, 392 (1957)
- [Simon1996] M. Simon, *Geometrische und elektronische Struktur von Gitterbaufehlern auf der Oberfläche von III-V-Halbleitern*, Dissertation RWTH Aachen (1996)
- [Slotte2002] J. Slotte, K. Saarinen, in Vorbereitung
- [Sommerfeld1950] A. Sommerfeld, *Vorlesungen über theoretische Physik*, Wiesbaden (1950)
- [Stroscio1986] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, *Electronic structure of the Si(111)2×1 surface by scanning tunneling microscopy*, Physical Review Letters **57**, 2579 (1986)
- [Stroscio1987] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, *Local state density and long-range screening of adsorbed oxygen atoms on the GaAs(110) surface*, Physical Review Letters **58**, 1668 (1987)
- [Tan1991] T. Y. Tan, U. Gösele, S. Yu, *Point defects, diffusion mechanisms, and superlattice disordering in gallium arsenide-based materials*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **17**, 47 (1991)
- [Tersoff und Hamann1985] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **31**, 805 (1985)
- [Thiel1910] A. Thiel, H. Koelsch, Zeitschrift für anorganische Chemie **66**, 319 (1910)

-
- [Tsong1973] T. T. Tsong, *Field-ion microscope observations of indirect interaction between adatoms on metal surfaces*, Physical Review Letters **31**, 1207 (1973)
- [van Laar1977] J. van Laar, A. Huijser, T. L. van Rooy, *Electronic surface properties of Ga and In containing III-V compounds*, Journal of Vacuum Science and Technology **14**, 894 (1977)
- [Vineyard1957] G. H. Vineyard, *Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes*, Physics and chemistry of solids **3**, 121 (1957)
- [Voßebürger1997] M. Voßebürger, RWTH Aachen, in [Heinrich1997]
- [Weißmantel1989] C. Weißmantel, C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, 3. Auflage (1989), VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [Welker1952] H. Welker, *Über neue halbleitende Verbindungen*, Zeitung für Naturforschung **7a**, 744 (1952)
- [Wenzl1991] H. Wenzl, A. Dahlen, A. Fattah, S. Petersen, K. Mika, D. Henkel, *Phase relations in GaAs crystal growth*, Journal of Crystal Growth **109**, 191 (1991)
- [Willardson1962] R. K. Willardson, H. L. Goering (Herausgeber), *Compound semiconductors (vol. I) Preparation of III-V- Compounds*, Reinhold Publishing Corporation, New York (1962)
- [Whitman1991] L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, R. J. Celotta, *A scanning tunneling microscopy study of clean and Cs-covered InSb(110)*, Journal of Vacuum Science and Technology B **9**, 770 (1991)
- [Yamada1991] M. Yamada, A. K. Wahi, P. L. Meissner, A. Herrera-Gomez, T. Kendelewicz, W. E. Spicer, *Effect of annealing Sb/InP(110) interfaces and Schottky barrier formation of Ag on annealed Sb/InP(110) surfaces*, Applied Physics Letters **58**, 2243 (1991)
- [Yang1991] Y.-N. Yang, B. M. Trafas, R. L. Siefert, J. H. Weaver, *GaAs(110) terrace-width distributions and kinetik formation*, Physical Review B **44**, 3218 (1991)
- [Yu1991] S. Yu, T. Y. Tan, U. Gösele, *Diffusion mechanism of zinc and beryllium in gallium arsenide*, Journal of Applied Physics **69**, 3547 (1991)
- [Zhang1995] J. Zhang, D. N. McIlroy, P. A. Dowben, *Correlation between screening and electron effective mass across the nonmetal transition in ultrathin films*, Physical Review B **52**, 11380 (1995)
- [Zhang1996] S. B. Zhang, A. Zunger, *Structure of the As Vacancies on GaAs(110) surfaces*, Physical Review Letters **77**, 119 (1996)
- [Zheng1994] J. F. Zheng, X. Liu, N. Newman, E. R. Weber, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Scanning tunneling microscopy studies of Si Donors (Si_{Ga}) in GaAs*, Physical Review Letters **72**, 1490 (1994)

Danksagung

Bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Herrn Professor Dr. K. Urban danke ich dafür, daß er mir ermöglichte, diese Arbeit am Institut für Mikrostrukturforschung im Forschungszentrum Jülich anzufertigen. Sein stetes Interesse an dieser Arbeit und seine Unterstützung waren entscheidend für das Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. M. Wuttig von der RWTH Aachen danke ich für die spontane Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein Dank gilt Herrn Privatdozenten Dr. Philipp Ebert für die Betreuung dieser Arbeit. Seine Erfahrungen auf dem Gebiet der Rastertunnelmikroskopie haben mir den Einstieg in ein neues Arbeitsgebiet sehr erleichtert. Mit seinen Ideen und Anregungen trug er immer wieder wesentlich zum Verständnis der Meßdaten bei.

Herrn Dipl.-Ing. Karl-Heinz Graf danke ich dafür, daß er bei allen technischen Fragen mit Rat und Tat weiterhalf. Seine Erfahrung war besonders für Aufbau und Inbetriebnahme des neuen Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskops unerlässlich. Damit trug er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Privatdozenten Dr. Hartmut Bracht von der Universität Münster danke ich für die Diskussionen über die Leerstellendrift und die durchgeführten Simulationen. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Professor Dr. K. Schroeder von der RWTH Aachen danke ich für die intensiven Diskussionen über die Leerstellenbildung und der dabei zu berücksichtigenden Einflüsse.

Frau D. Henkel danke ich für die spontane Programmierung und Durchführung der Monte-Carlo-Simulationen.

Ein herzliches Dankeschön für die gute und freundliche Zusammenarbeit an alle Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Mikrostrukturforschung. Besonders Herrn Dipl.-Phys. Nikos Jäger, Frau Dr. Fanying Kluge, Herrn Dipl.-Phys. Peter Quadbeck und Frau Dr. Mariya Yurechko danke ich für die herzliche Zusammenarbeit in der Rastertunnelmikroskopie-Gruppe und zahlreiche wissenschaftliche wie nichtwissenschaftliche Diskussionen. Darüber hinaus möchte ich Herrn Dipl.-Phys. Nikos Jäger und Herrn Dipl.-Phys. Peter Quadbeck

für das geduldige Korrekturlesen des Manuskripts danken. Frau Doris Meertens danke ich für die Unterstützung bei allen Fragen rund um die Probenpräparation, Frau Eva Würtz für die Anfertigung einer Serie von SEM-Bildern und deren Interpretation und Frau Gabi Wassenhoven für die durchgeführten Fotoarbeiten.

An Herrn Hirtz und seine Mitarbeiter in der Werkstatt des Instituts für Festkörperforschung ein herzliches Dankeschön für zahlreiche, zum Teil sehr kurzfristig, angefertigte Bauteile.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter Ruth Semmler und meinem verstorbenen Vater Dr. Horst Semmler, die mich stets liebevoll unterstützt und mir damit mein Studium und diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht haben. Meiner Mutter möchte ich ganz herzlich für den Rückhalt danken, den sie mir in den letzten Jahren gegeben hat.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4036
Februar 2003
ISSN 0944-2952