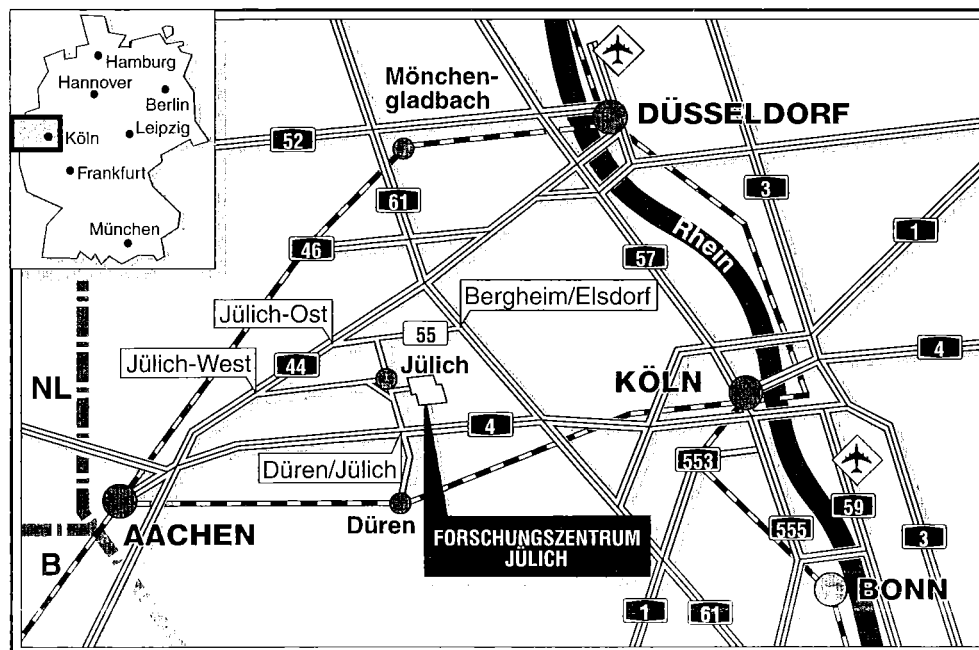


Institut für Festkörperforschung

**Die elektronischen und atomaren
Transporteigenschaften und die
Mikrostruktur von Galliumarsenid
unter dem Einfluß einer Temperung**

Michael Noack



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3308

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3308

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833556-70 kfa d

**Die elektronischen und atomaren
Transporteigenschaften und die
Mikrostruktur von Galliumarsenid
unter dem Einfluß einer Temperung**

Michael Noack

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	9
2. Einleitung	10
3. Eigenschaften und Kristallzucht von Galliumarsenid	13
3.1 Die Kristallstruktur	13
3.2 Das Phasendiagramm	15
3.3 Die Kristallzucht	17
3.3.1 Czochralski Verfahren	17
3.3.2 Bridgman Verfahren	18
3.3.3 Epitaxie	19
4. Defekte in Galliumarsenid	20
4.1 Intrinsische Eigenschaften	20
4.2 Defekte in GaAs	26
4.2.1 Flache Defekte	27
4.2.2 Tiefe Defekte	31
5. Kompensation von Defekten	33
5.1 Das Shockley-Diagramm	33
5.2 Das 3-Niveau-Modell	36
5.3 Kompensation in realen Kristallen	41
5.3.1 Verallgemeinerung der Neutralitätsbedingung	41
5.3.2 Die Computerprogramme 'SEQS' und 'Komp-Sim'	43
5.3.2.1 SEQS	44
5.3.2.2 Komp-Sim	49
6. Elektrische Transporteigenschaften von GaAs	54
6.1 Die elektrische Leitfähigkeit	54

6.2 Der zusätzliche Einfluß eines Magnetfeldes - Halleffekt	59
6.3 Die gemischte Leitung	62
6.4 Effekte durch Temperaturgradienten	64
6.4.1 Thermoelektrische Effekte.....	64
6.4.1.1 Seebeck-Effekt.....	64
6.4.1.2 Peltier-Effekt.....	65
6.4.2 Thermomagnetische Effekte	65
6.4.2.1 Ettringhausen-Effekt.....	65
6.4.2.2 Nernst-Effekt	66
6.4.2.3 Righi-Leduc-Effekt.....	66
6.4.3 Abschätzung der Effekte	66
7. Widerstands- und Halleffektmessungen.....	68
7.1 Die Messung des spezifischen Widerstandes	68
7.1.1 Theorie des Meßverfahrens nach van der Pauw	68
7.1.2 Ablauf der Widerstandsmessung	70
7.2 Die Messung des Hallkoeffizienten.....	71
7.2.1 Ablauf der Halleffektmessung.....	72
7.3 Fehlerbetrachtung.....	73
7.3.1 Fehler der Widerstandsmessung.....	73
7.3.2 Fehler der Halleffektmessung	75
7.4 Der Meßplatz.....	76
7.5 Differentielle Analyse von Halleffektmessungen	78
7.5.1 Differentielle Analyse von mittelohmigem LEC-Material.....	83
7.5.2 Differentielle Analyse von hochohmigem HWC-Material	85
8. Transientenspektroskopie	88
8.1 Der Schottky-Kontakt	88
8.2 Strom-Spannungs-Charakteristik.....	91
8.3 Kapazitäts-Spannungs-Charakteristik	94
8.4 Umladekinetik.....	96
8.5 Klassische DLTS	100
8.6 DLTFS	104
8.6.1 Prinzip des DLTFS-Verfahrens.....	104
8.6.2 Das Zeitgesetz der Emission.....	105
8.6.3 Variable Periodenweite	107
8.7 Der DLTFS-Meßplatz	108
8.7.1 Hardwarebeschreibung.....	108
8.7.2 Softwarebeschreibung.....	110

8.7.3 Fehlerbetrachtung.....	110
8.8 DLTFS mit HWC-Material.....	112
8.8.1 n-Typ HWC-Material	112
8.8.2 p-Typ HWC-Material	116
9. Tempern von Galliumarsenid.....	119
9.1 Einleitung.....	119
9.2 Motivation und Problemstellung	120
9.3 Vorbereitung der Experimente.....	124
9.3.1 Material- und Probenauswahl.....	124
9.3.2 Elektrische Transporteigenschaften vor dem Tempern.....	126
9.3.2.1 Semi-isolierendes LEC-Material	126
9.3.2.2 n-Typ VGF-Material	127
9.3.2.3 p-Typ LEC-Material	127
9.3.3 Einstellung eines As-Partialdruckes.....	128
9.3.4 Deponierung der Proben.....	130
9.4 Versuchsaufbau und Ablauf der Temperung	131
9.5 Ergebnisse für s.i. LEC-Material.....	135
9.6 Ergebnisse für n-Typ VGF-Material.....	139
9.7 Ergebnisse für p-Typ LEC-Material	142
9.8 Defekt- und Mikrostrukturmodell	144
9.9 Diffusionsmodell.....	153
Anhang.....	158
A Fourier-Formalismus.....	158
A1 Fourier-Transformation	158
A2 Fourier-Reihe.....	159
B Herstellung von Schottky- und ohmschen Kontakten.....	161
B1 Schottky-Kontakte	161
B2 Ohmsche Kontakte	162
C Daten der Temperung von s.i., n-Typ und p-Typ GaAs.....	165
D Sammlung von DLTS-Literaturdaten bekannter Defekte.....	167
D1 Donatorniveaus	167
D2 Akzeptorniveaus.....	170
Literaturverzeichnis	172
Danksagung	

Abbildungsverzeichnis

3.1	Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente.....	13
3.2	Die Kristallstruktur von GaAs.....	13
3.3	Dichteverteilung der Valenzelektronen entlang der [110]- und [001]- Achsen für Si und GaAs	14
3.4	Das Phasendiagramm von GaAs.....	15
3.5	Gleichgewichtsdampfdrucke von As, As ₂ , As ₄ und Ga entlang der Liquiduslinie	16
4.1a	Bandstruktur von GaAs.....	21
4.1b	Vergrößerung der Bandstruktur in der Umgebung des Γ -Punktes	21
4.2a,b	Fermi-Verteilung $f(E)$, Zustandsdichte $D(E)$ und Ladungsträgerkon- zentration n_i und p_i gegen die Energie E bei konstanter Temperatur	24
4.3a	Schematische Darstellung eines Schwefelatoms im GaAs-Gitter	28
4.3b	Lage der Energieniveaus flacher Donator- und Akzeptorzustände	28
4.4	Diverse flache (und tiefe) extrinsische Defektniveaus in GaAs	30
4.5	Grafische Lösung der transzendenten Gleichungen (4.26)	31
4.6	Elektroneneigenzustände in einem rechteckigen Potentialtopf (a) und in einem Coulombpotential (b)	32
5.1	Spezifischer Widerstand und Beweglichkeit der Ladungsträger als Funktion der Stöchiometrie der Schmelze.....	33
5.2a,b,c	Shockley-Diagramme verschiedener Stöchiometrie bei 300K.....	35
5.3	Spezifischer Widerstand und Elektronenkonzentration als Funktion des Kompensationsgrades bei 300K	40
5.4a, b	Temperaturabhängige Konzentration freier Ladungsträger, geladener und ungeladener Defekte (a) sowie die Lage der Energieniveaus und der Fermi-Energie (b)	48
5.5	Blockdiagramm des Programms Komp-Sim.....	50
5.6a, b	Elektronenkonzentration (a) und Fermi-Energie (b) als Funktion der Temperatur; Kurvenscharparameter: Kohlenstoffkonzentration.....	52
6.1	Beweglichkeit der Elektronen als Funktion der Elektronenkonzentration für verschiedene Streuprozesse in n-Typ GaAs bei Raumtemperatur	58

7.1	Probe mit Kontaktierung in Form einer halbunendlichen Ebene.....	68
7.2	Der van der Pauw Korrekturfaktor F	70
7.3	Ablauf der Widerstandsmessung.....	70
7.4	Schematische Darstellung des Halleffektes.....	72
7.5	Ablauf der Halleffektmessung.....	72
7.6	Kontaktierung einer GaAs-Probe für Widerstands- und Halleffekt- messungen.....	73
7.7	Korrekturfunktion für die relative Kontaktgröße.....	75
7.8	Blockdiagramm des Widerstands- und Hallmeßplatzes	76
7.9	Umladung eines Defektniveau durch die Verschiebung der Fermi-Energie	78
7.10	Ableitung der Fermi-Energie in der Umgebung eines tiefen Donators für verschiedene Temperaturen.....	80
7.11a, b	Differentielle Analyse (b) zweier simulierter Hallmessungen (a) mit zwei tiefen und zwei flachen Defektniveaus.....	81
7.12	Differentielle Analyse von mittelohmigem GaAs.....	84
7.13	Spezifischer Widerstand, Elektronenkonzentration und Beweglichkeit für eine Probe des Kristalls Leybold-HWC Nr.2.....	85
7.14	Differentielle Analyse von hochohmigem HWC-GaAs (Leybold-HWC Nr.2).....	86
7.15	Lage des Chrom-Niveaus und Fixierung der Fermi-Energie bei 300K.....	87
8.1	Kontaktierte Struktur für DLTS-, C/V- und I/V-Messungen.....	88
8.2a, b	Bänderschemata von Metall und n-Halbleiter vor (a) und nach (b) der Berührung	89
8.3	Ladungsverteilung in Schottky-Näherung	90
8.4	Transportprozesse in einer Schottky-Barriere	91
8.5	Experimentelle Bestimmung der effektiven Richardson-Konstante	93
8.6	Schematische Darstellung der Umladung eines Defektniveaus.....	97
8.7a, b, c	Bänderschema einer n-Schottky-Diode unter Sperr- und Pulsspannung.....	100
8.8	Füllpuls, Sperrspannung und resultierendes DLTS-Signal	101
8.9	Bestimmung der Emissionszeitkonstante mittels Tempscan.....	103
8.10	Schematischer Aufbau und technische Daten des DLTFs-Meßplatzes ...	108
8.11	Untergrundspektren des DLTFs-Meßplatzes	109
8.12	DLTFs-Tempscan der HWC-Probe V40-1	113
8.13	Arrhenius-Plot des Tempscans der HWC-Probe V40-1.....	114
8.14	Axiales Profil der Defekte in dem HWC-Kristall V40	116
8.15	DLTFs-Tempscan der HWC-Probe V63 mit konstanter Periodenweite ..	117
8.16	Arrhenius-Plot des Tempscans der HWC-Probe V63	117

9.1	Diffusionsprofil von As und Selbst-Diffusionskoeffizienten in GaAs	120
9.2	Vergleich der Stöchiometrie von as-grown und MWA GaAs (Titration)	121
9.3	Spezifischer Widerstand (a) und Beweglichkeit (b) als Funktion des As-Druckes nach der Temperung bei 1100°C	122
9.4	Diffusionswege von As in GaAs für unterschiedliche Diffusionskoeffizienten	123
9.5	Sägen der Proben bei 3''- und 2''-Wafern (Maßstab 1:1)	125
9.6	Radiales Profil des spezifischen Widerstandes (3'': s.i.) bei 300K und der flachen Dotierung (2'': n-Typ, p-Typ) vor dem Tempern	125
9.7	Versuchsaufbau zum Tempern von Ampullen mit schneller Abkühlung .	132
9.8	Versuchsanordnung und Messung der Abkühlgeschwindigkeit.....	133
9.9	Getemperte Ampullen mit GaAs-Proben, rekristallisiertem GaAs und kondensierter As-Einwaage.....	134
9.10	Abtragen aller Oberflächen der GaAs-Proben	134
9.11	Spezifischer Widerstand bei 300K als Funktion des As-Gesamtdruckes	136
9.12	Beweglichkeit bei 300K als Funktion des As-Gesamtdruckes	136
9.13	DLTFS-Messungen von as-grown und getempertem n-Typ VGF-Material	140
9.14	EL2-Konzentration als Funktion des As-Gesamtdruckes	141
9.15	Änderung des spezifischen Widerstandes mit der EL2-Konzentration ...	141
9.16	DLTFS-Messungen von as-grown und getempertem p-Typ LEC-Material.....	143
9.17	Konzentration des Defektes HL4 (Cu_{Ga}) als Funktion des As-Druckes..	143
9.18	PL-Spektrum von as-grown und getemperten p-Typ LEC-Material	143
9.19	Diffusionsrichtung für unterschiedliche As-Drucke	145
9.20	Versetzungsklettern und Leerstellenerzeugung nach Petroff-Kimerling	147
9.21	Bildung von EL2, Beginn einer As-Ausscheidung	147
9.22	Versetzungsklettern und Leerstellenvernichtung nach Petroff-Kimerling	148
9.23	Zerstörung von EL2, Auflösung der As-Ausscheidungen	148
9.24a, b	Interferenzkontrast-Aufnahme (20x) einer DSL-Ätzung der n-Typ Pro- ben, die bei 900°C unter 0 bar (a) und 2.23 bar (b) getempert wurden ..	152
9.25	Einfang und Freigabe eines As-Traceratoms auf dem As-Untergitter.....	156
B.1a, b	Zeitabhängiger spezifischer Widerstand für GaAs-Proben mit Leitsilber-Kontakten (a) und AuGe-Kontakten (b)	164

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit, die im Rahmen des Forschungsprogramms 'Grundlagenforschung für die Informationstechnik' im Forschungszentrum KFA Jülich angefertigt wurde, beschäftigt sich mit dem Einfluß einer Temperung unter einem Arsendruck auf die elektrischen Transporteigenschaften und die elektronische Defektstruktur von Galliumarsenid. Die wesentlichen Meßmethoden waren Widerstands- und Halleffektmessungen und die Deep-Level Transient Spectroscopy (DLTS).

Wegen des extrem kleinen Eigendiffusionskoeffizienten von Arsen in Galliumarsenid sollte eine Arsenatmosphäre die elektrischen Transporteigenschaften im Volumen von getempertem Galliumarsenid nicht beeinflussen.

Vor circa 4 Jahren wurden jedoch Ergebnisse publiziert, daß neben der Stöchiometrie auch die elektrischen Eigenschaften durch das Tempern mit unterschiedlichen Arsendrücken kontrollierbar seien. Diese Ergebnisse werden im wesentlichen verifiziert. Die Änderungen des spezifischen Widerstandes können mit der Neubildung von Donatoren und Akzeptoren erklärt werden, die auch experimentell mittels DLTS-Messungen nachgewiesen wurden. Dabei handelt es sich primär um elektrisch aktive Leerstellen, die durch das Klettern von Versetzungen, durch die Auflösung von Arsenausscheidungen und durch die Abnahme der Konzentration des Antistrukturatoms As_{Ga} entstehen. Ferner wird gezeigt, daß die Abnahme der Konzentration des Antistrukturatoms As_{Ga} mit der Temperatur durch eine Erhöhung des Arsendrucks kompensiert werden kann.

Der nachgewiesene Einfluß der Arsenatmosphäre auf die Volumeneigenschaften von Galliumarsenid führt zu dem Schluß, daß das Arsen auf dem Zwischengitter in Galliumarsenid extrem beweglich ist. Der Literaturwert des Diffusionskoeffizienten von Arsen in Galliumarsenid, der mittels Tracer-Methoden gemessen wurde, wird als falsch beurteilt. Der Widerspruch zum Literaturwert, der um mindestens sechs Größenordnungen zur Erklärung der Effekte zu klein ist, wird aber in einem Diffusionsmodell verständlich, das die unterschiedliche Diffusion von markierten und nicht markierten Atomen im Falle der Eigendiffusion auf dem Zwischengitter berücksichtigt. Dabei spielen vor allem Austauschprozesse eine Rolle, die zur Immobilisierung der Traceratome führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm 'Komp-Sim' entwickelt, das sehr effektiv zur Auswertung der Meßergebnisse und Modellierung der zugrundeliegenden Defektphysik genutzt werden kann. Mit einer 'differentiellen' Analyse wird die Auswertung von Halleffektmessungen wesentlich verbessert.

2. Einleitung

Der grandiose Aufstieg der Halbleiterelektronik begann im Jahr 1948 mit der Entdeckung von Bardeen, Brattain und Shockley [Sho/49, Bar/49], daß Dioden und Transistoren auf der Basis von Germanium, und später auch auf Silizium, realisiert werden können. Insbesondere die Siliziumtechnologie erlebte in den folgenden Jahrzehnten einen enormen Aufschwung. Die physikalischen Eigenschaften des Elementhalbleiters der IV. Gruppe des Periodensystems sind mittlerweile im wesentlichen verstanden und führten zu einer großen Palette von Anwendungen in der Mikroelektronik.

Zur Gruppe der III-V-Verbindungen gehört Galliumarsenid, dessen Eigenschaft als halbleitendes Material zum ersten Mal im Jahr 1952 von Welker [Wel/52, Wel/53] beschrieben wurde. Heute hat Galliumarsenid nach Silizium die größte wirtschaftliche Bedeutung als Halbleitermaterial in der Informationstechnik, obwohl die Erforschung der Kristallzucht, der Eigenschaften und der Verarbeitung noch nicht zufriedenstellend abgeschlossen ist.

Wegen der ausgereiften Technologie und der kostengünstigeren Herstellung von Silizium finden Galliumarsenid und andere III-V-Verbindungshalbleiter dort ihre Anwendungsgebiete, wo sie physikalisch bedingte Vorteile gegenüber dem Silizium haben. Dies ist, infolge des direkten Bandüberganges zwischen Valenz- und Leitungsbandkante, in der Optoelektronik der Fall. Hier gehören Leuchtdioden, Halbleiterlaser und Photodetektoren zu den gängigen Anwendungen. Die im Vergleich mit Silizium wesentlich höhere Beweglichkeit der Ladungsträger wird in der Digitalelektronik und im Bereich der Mikrowellentechnik zur Realisierung von Bauelementen mit extrem hoher Arbeitsfrequenz genutzt. Das sogenannte 'Bandgap Engineering' erlaubt die Herstellung von Heterostrukturen, deren Eigenschaften sich von einer Netzebene zur nächsten sprunghaft verändern können. Von dieser gezielten Modulation der Bandstruktur machen Quantum-well-Laser gebrauch, die sich als Bauelemente mit hohen Pulsraten in optoelektronische Schaltkreise integrieren lassen. Der größere Abstand von Valenzbandkante zur Leitungsbandkante führt im Fall von undotiertem Material zu einem um Größenordnungen höheren spezifischen Widerstand als beim Silizium, was zusätzliche, isolierende Schichten bei der Herstellung von Bauelementen überflüssig macht.

Diesen Vorteilen von Galliumarsenid, als Alternative zu Werkstoffen wie Silizium und anderen Elementhalbleitern der IV. Gruppe, stehen einige physikalische und wirtschaftliche Nachteile gegenüber. Wegen der Giftwirkung von Arsen und Arsenverbindungen (z.B. Arsenoxid und Arsenhydrid) ist die Herstellung und Bearbeitung von

Galliumarsenid immer mit einem gewissen Gefahrenpotential verbunden. Das Unfallrisiko kann aber durch geeignete Maßnahmen minimiert werden [Wie/87]. Kommerzielle Nachteile ergeben sich aus den vergleichsweise geringen Kristalldurchmessern und der teuren Synthese der Ausgangsstoffe.

Die Qualität der Kristalle, die wesentlich durch Versetzungsdichte, elektronische Eigenschaften und Homogenität bestimmt wird, ist noch nicht befriedigend optimiert. Während große (radial und axial) Siliziumkristalle mit dem Czochralski-Verfahren nahezu versetzungsfrei gezogen werden können, sind die Versetzungsdichten bei Galliumarsenid-LEC-Kristallen viel zu groß, um z.B. stabil arbeitende Laserdioden mit diesem Material herzustellen. Hier werden z.Z. im Rahmen des deutschen Projektes 'Laser 2000' große Anstrengungen unternommen, andere Zuchtverfahren wie das HWC-(Heiß-Wand-Czochralski), das VGF-(Vertical-Gradient-Freeze) und das VB-(Vertical-Bridgman) Verfahren für diese Anwendungen zu verbessern.

Die Thermodynamik des Mischkristallsystems $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$ ist nicht ausreichend verstanden. So sind z.B. die Lage des kongruenten Punktes sowie der Verlauf des Phasendiagramms generell weiterhin offene Fragen. Auch die Effekte, die sich bei der Nachbehandlung der Kristalle durch eine Temperung zeigen, sind nicht vollständig geklärt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem letzten Punkt, nämlich mit der Änderung der elektrischen Transporteigenschaften durch eine Temperung von Galliumarsenid-Kristallen unter verschiedenen Bedingungen.

Für die elektrischen Transporteigenschaften von Galliumarsenid-Kristallen ist deren 'Temperatur-Zeit-Geschichte' von enormer Bedeutung. So kann sich beispielsweise der spezifische Widerstand des Materials nach einer Temperung aufgrund von Umlagerungen der Defektkonzentrationen um viele Größenordnungen ändern.

Bei der Temperung von Galliumarsenid kann man zunächst grob drei verschiedene Bereiche unterscheiden: Kristalltempern, Scheibentempern und Probentempern.

- **Kristalltempern**

Durch zu große Temperaturgradienten während der Kristallzucht (insbesondere beim LEC-Verfahren) weisen die Kristalle Verspannungen auf, die ein Sägen der Kristalle in Scheiben schwierig, oft sogar undurchführbar machen. Durch eine nachträgliche Temperung bei geeigneter Temperatur und sehr langsamen Aufheiz- und Abkühlraten werden diese Verspannungen gelöst.

- **Scheibentempern**

Die Temperung von Galliumarsenid-Scheiben (Wafer) dient in erster Linie der mikroskopischen Homogenisierung des Materials. Hier spielen besonders Arsen-Ausscheidungen eine wichtige Rolle, die sich nachteilig bei der Herstellung von Bau-

2. Einleitung

elementen auswirken. Die Temperung von Scheiben befindet sich noch im Experimentierstadium. Sie wird meist in einer Arsen-Atmosphäre ausgeführt, was ein übermäßiges Abdampfen der Oberflächen verhindert.

- **Probentempern**

Bei dieser Form der Temperung werden kleine Proben von hoher Temperatur innerhalb von einigen Sekunden auf Raumtemperatur abgekühlt, ohne die Proben zu zerstören, da Temperaturgradienten hierbei schnell über das ganze Volumen ausgeglichen werden. Der 'Hochtemperatur-Zustand' wird so gezielt eingefroren und erlaubt eine Analyse von Effekten, die von anderen Temperaturbereichen weitgehend unbeeinflusst bleiben.

Da nach einer Temperung die Abkühlrate noch erheblichen Einfluß auf die elektrischen Transporteigenschaften nehmen kann, liefert das Probentempern mit schneller Abkühlung die genauesten Aussagen über die Änderung von Defektkonzentrationen und elektrischen Eigenschaften bei einer bestimmten Temperatur. Die Temperungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden deshalb zum größten Teil mit Galliumarsenid-Proben und nachfolgendem Abschrecken durchgeführt.

Das zentrale Thema dieser Arbeit war die Frage, inwieweit eine Arsenatmosphäre bei der Temperung Einfluß auf das Probenvolumen (Bulk) hat. Betrachtet man allein den Literaturwert für den Diffusionskoeffizienten von Arsen in Galliumarsenid, so sollte sich eine Wechselwirkung der Arsenatmosphäre nur mit oberflächennahen Bereichen im Galliumarsenid ergeben. Vor einigen Jahren zeigte Oda et al. [Oda/92] jedoch, daß der spezifische Widerstand von semi-isolierendem Galliumarsenid durch den bei der Temperung eingestellten Arsen-Druck kontrollierbar ist. Untersucht wurde nun, ob dieses Ergebnis verifizierbar ist, in welchem Temperaturbereich Effekte zu beobachten sind und welche Punktdefekte im Kristall hierbei eine Rolle spielen. Aus den Ergebnissen wurden Defekt- und Diffusionsmodelle erarbeitet, welche die teils überraschenden Resultate erklären.

Zur Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften wurden umfangreiche Messungen des spezifischen Widerstandes, Halleffekt- und DLTS-Messungen (Deep-Level Transient Spectroscopy) durchgeführt. Ferner wurden Untersuchungen mit Methoden wie der Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS), der Photolumineszenz (PL), der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) u.a.m. unternommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde darüber hinaus der Hallmeßplatz vollständig automatisiert, die Eignung verschiedener Materialien zu Herstellung von ohmschen und Schottky-Kontakten untersucht, das Computerprogramm 'Komp-Sim' zur effektiven Lösung der Neutralitätsbedingung für beliebig viele Defekte entwickelt und die Auswertung von Hallmeßdaten durch die differentielle Analyse verbessert.

Die Arbeit ist Teil des Programms 'Grundlagenforschung für die Informationstechnik'.

3. Eigenschaften und Kristallzucht von Galliumarsenid

3.1 Die Kristallstruktur

IIIB	IVB	VB	VIB	VII B
5 10.81 4275 2300 2.34 B 1s ² 2s ² p ¹ Boron	6 12.011 4470* 4100* 2.62 C 1s ² 2s ² p ² Carbon	7 14.0067 77.35 63.14 1.251* N 1s ² 2s ² p ³ Nitrogen	8 15.9994 90.18 50.35 1.429* O 1s ² 2s ² p ⁴ Oxygen	9 18.998403 84.95 53.48 1.696* F 1s ² 2s ² p ⁵ Fluorine
13 26.98154 2783 933.25 2.70 Al [Ne]3s ² 3p ¹ Aluminum	14 28.0855 3540 1685 2.33 Si [Ne]3s ² 3p ² Silicon	15 30.97376 550 317.30 1.82 P [Ne]3s ² 3p ³ Phosphorus	16 32.06 717.75 368.36 2.07 S [Ne]3s ² 3p ⁴ Sulfur	17 35.453 239.1 172.16 3.17* Cl [Ne]3s ² 3p ⁵ Chlorine
31 69.72 2478 302.90 5.91 Ga [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ Gallium	32 72.59 3107 1210.4 5.32 Ge [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² Germanium	33 74.9216 876 (298 K) 1061 (298 K) 5.72 As [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ Arsenic	34 78.96 958 494 4.80 Se [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ Selenium	35 79.904 332.25 265.90 3.12 Br [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ Bromine
49 114.82 2346 429.76 7.31 In [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ Indium	50 118.69 2876 505.06 7.30 Sn [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² Zinn	51 121.75 1659 904 6.68 Sb [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ Antimon	52 127.60 1281 722.85 6.24 Te [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ Tellurium	53 126.9045 458.4 208.7 A.62 I [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ Iodine
81 204.37 1748 577 11.85 Tl [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ Thallium	82 207.2 2023 600.6 11.4 Pb [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² Lead	83 208.9804 1837 544.52 9.8 Bi [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ Bismuth	84 (209) 1235 527 9.4 Po [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ Polonium	85 (210) 610 575 — At [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ Astatine
	86 (222) 211 202 9.91* Rn [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ Radon			

Abb.3.1: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente [Sar/80]

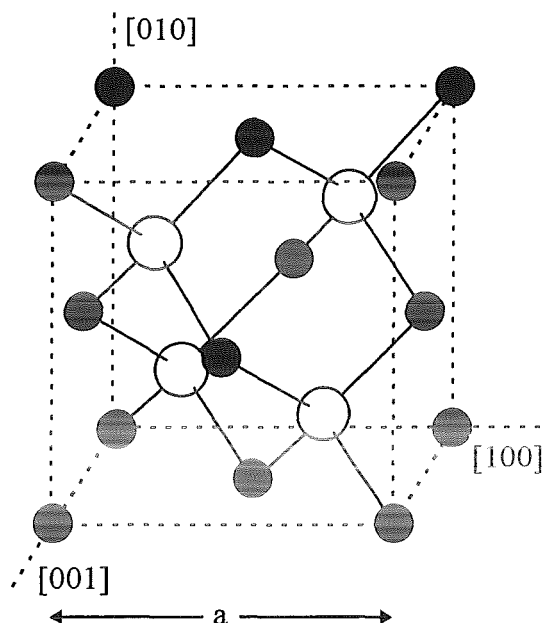


Abb.3.2: Die Kristallstruktur von GaAs

Den Elementen der III. und V. Gruppe des Periodensystems der Elemente stehen bei III-V-Verbindungskristallen im Mittel 4 Valenzelektronen zur Verfügung (Grimm-Sommerfeldsche Regel). GaAs kristallisiert deshalb in tetraedisch koordinierten Gittern in der Zinkblendestruktur. Dabei besetzen die Gallium- und Arsenatome jeweils kubisch flächenzentrierte Untergitter, die um $a \cdot (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ gegeneinander verschoben sind (a Gitterparameter). Der Abstand zu den 4 nächsten Nachbarn im jeweiligen Untergitter beträgt $\sqrt{3} \cdot a/4$ (s. Tabelle).

Während beim Silizium die Bindungen zwischen den Atomen rein kovalenter Natur sind, haben sie beim GaAs (und anderen III-V-Verbindungskristallen) auch ionischen Charakter. Dies ist eine Folge der größeren Elektronegativität des fünfwertigen Arsens gegenüber dem dreiwertigen Gallium, die den Ladungsschwerpunkt der Valenzelektro-

3. Eigenschaften und Kristallzucht von Galliumarsenid

Gitterkonstante	a	5.65325	Å
Abstand nächster Nachbarn	$\sqrt{3} \cdot a/4$	2.44793	Å
Volumen Einheitszelle	a^3	$1.80674 \cdot 10^{-22}$	cm ³
Volumen primitive Einheitszelle	$\frac{1}{4} a^3$	$4.51684 \cdot 10^{-23}$	cm ³
Moleküldichte	$4/a^3$	$2.2139 \cdot 10^{22}$	cm ⁻³
Atomdichte	$8/a^3$	$4.4279 \cdot 10^{22}$	cm ⁻³
Atomgewicht Gallium	M_{Ga}	69.72	g/mol
Atomgewicht Arsen	M_{As}	74.9216	g/mol
Molekulgewicht	M_{GaAs}	144.6416	g/mol
berechnete Dichte	ρ	5.3174	g/cm ³

Tabelle: Daten der Einheitszelle, Atom- und Kristalldichte bei 300K für stöchiometrisches GaAs [Bla/82]

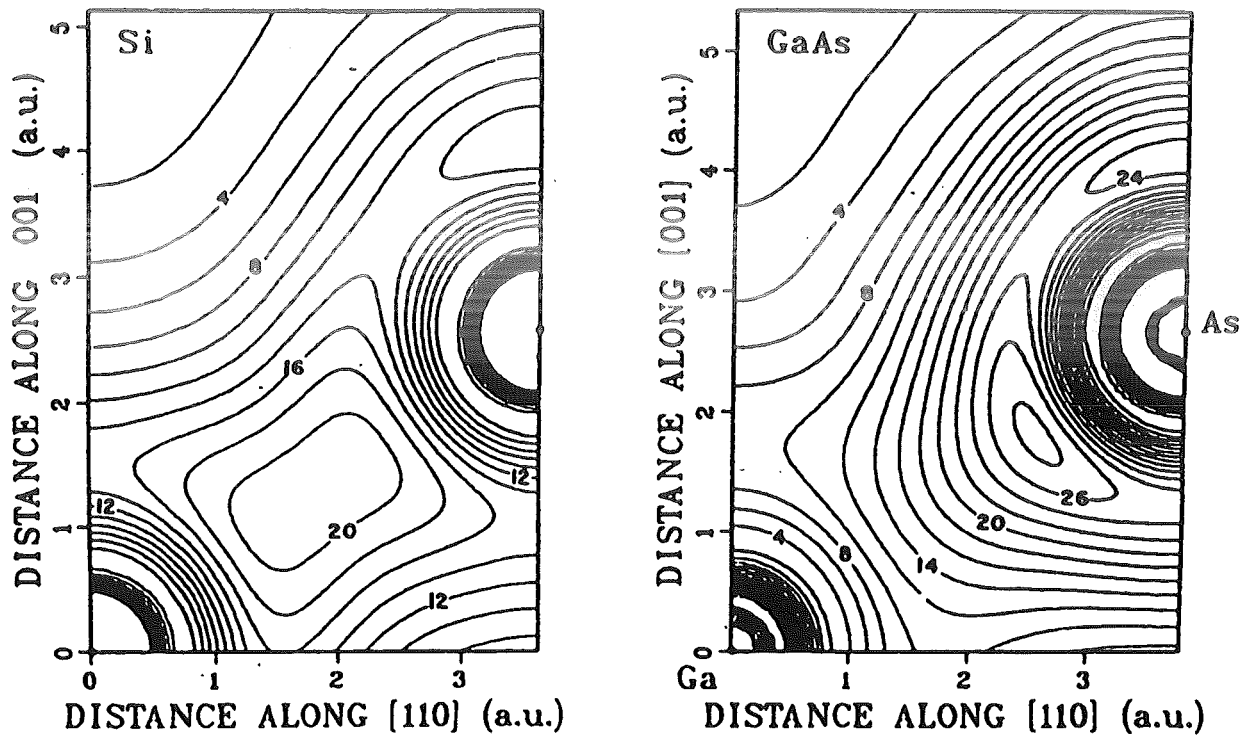


Abb.3.3: Dichteverteilung der Valenzelektronen entlang der [110]- und [001]-Achsen für Si und GaAs [Wan/81]

nen zum Arsenatom hin verschiebt (Abbildung 3.3). Diese Ladungsverschiebung führt zu erhöhten Bindungskräften, zu den piezoelektrischen Eigenschaften und ferner dazu, daß GaAs-Kristalle, im Gegensatz zu den Elementkristallen der Gruppe IV, keine (1,1,1)-Spaltebenen aufweisen.

3.2 Das Phasendiagramm

Während Gallium und Arsen in der Schmelze $\text{Ga}_{1-y}\text{As}_y$ beliebig mischbar sind, ist die maximal mögliche Abweichung $s=1-2x$ von der exakt stöchiometrischen Zusammensetzung im festen Kristall $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$ sehr klein. Im Phasendiagramm (Abbildung 3.4) werden deshalb für die Darstellung der atomaren Anteile extrem unterschiedliche Einheiten für Solidus- $\tilde{s}(T)$ und Liquiduslinie $\tilde{y}(T)$ gewählt.

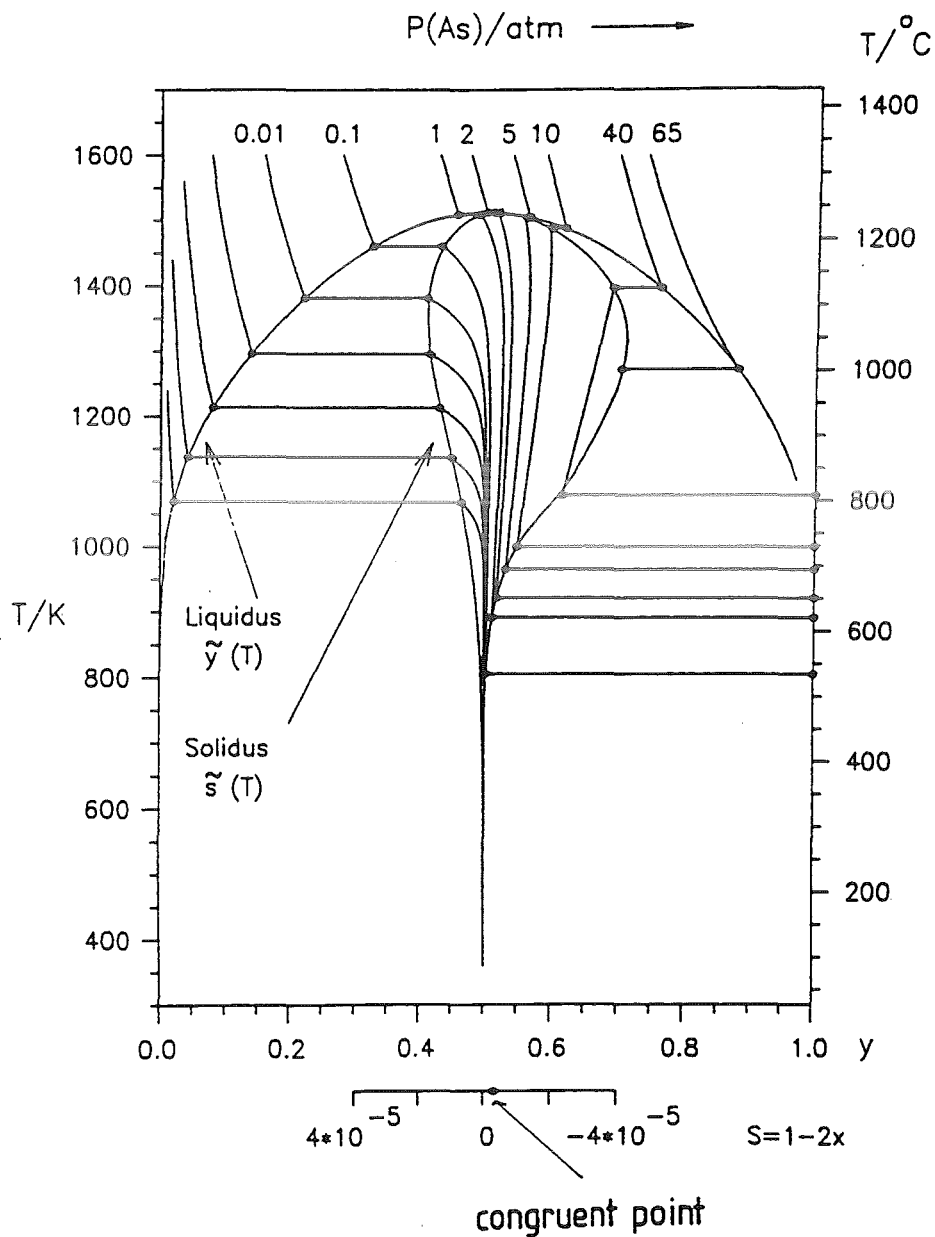


Abb.3.4: Das Phasendiagramm von GaAs [Wen/90, Wen/91]

3. Eigenschaften und Kristallzucht von Galliumarsenid

Das genaue Aussehen des Existenzbereiches für festes GaAs ist heute immer noch Gegenstand der Forschung. Die Angaben über die Breite des Solidusbereiches variieren zwischen $s \approx \pm 10^{-4}$. Neuere Untersuchungen [Wen/95] sehen wegen der Anwesenheit von Arsenausscheidungen in GaAs-Kristallen, die aus Ga-reichen Schmelzen gezogen wurden, den Solidusbereich nur auf der As-reichen Seite des Phasendiagramms ($s < 0$). Der kongruente Punkt, an dem die Schmelze und der wachsende Kristall die gleiche Stöchiometrie haben, stellt die maximal mögliche Schmelztemperatur dar. Es gibt experimentelle Hinweise [Ter/86] dafür, daß dieser Punkt auf der As-reichen Seite liegt. Im Phasendiagramm sind ferner Isobaren des totalen As-Druckes eingetragen, die entlang der Konoden Punkte großer Stöchiometrieabweichung in der Schmelze mit Punkten kleiner Stöchiometrieabweichung im Kristall verbinden.

Aufgrund einer Optimierung der thermodynamischen Parameter [Pet/95] beträgt der As-Gesamtdruck am Schmelzpunkt $p_{\text{ges}} = 0.74$ bar. Für die Spezies As_2 und As_4 ergeben sich $p_{\text{As}_2} = 0.46$ bar und $p_{\text{As}_4} = 0.27$ bar.

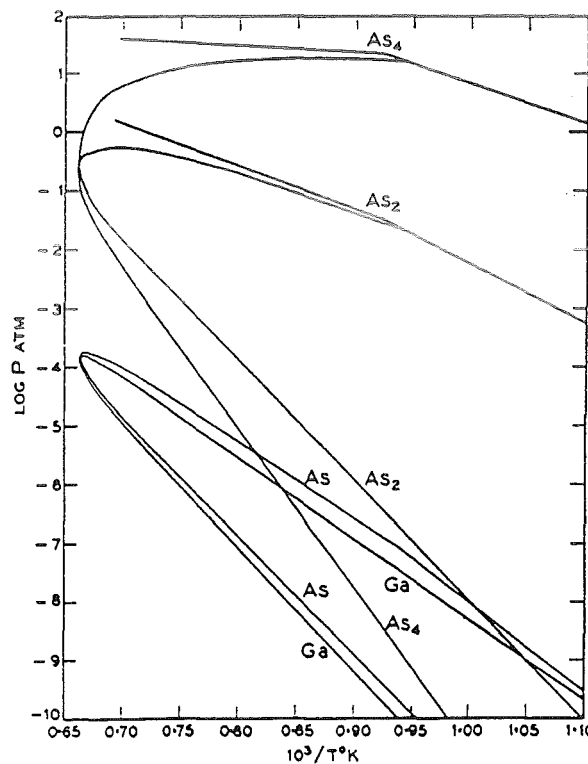


Abb.3.5: Gleichgewichtsdampfdrucke von As, As₂, As₄ und Ga entlang der Liquiduslinie von GaAs [Art/67]

In Abbildung 3.5 sind die experimentell bestimmten Gleichgewichtsdampfdrucke verschiedener Spezies entlang der Liquiduslinie von GaAs dargestellt. Im Bereich hoher Temperaturen dominieren As₂ und As₄ die Dampfphase, während der Ga-Partialdruck,

bis auf den Fall extrem Ga-reicher Schmelzen, vernachlässigbar klein ist.

Für die GaAs-Kristallzucht, insbesondere beim HWC-Verfahren (s. Kap.3.3.1), ist die genaue Kenntnis über die Druckverhältnisse am Schmelzpunkt von großer Bedeutung. Deshalb werden seit einigen Jahren am Institut für Festkörperforschung im Forschungszentrum Jülich Versuche mit dem Ziel durchgeführt, den As-Gesamtdruck am Schmelzpunkt zu bestimmen [Wen/90, Dah/93, Sch/95]. Nach den bisherigen Ergebnissen liegt dieser im Bereich zwischen 1.5 und 2.0 bar, also signifikant höher, als bisher angenommen. Mit diesen experimentellen Resultaten lassen sich aber die Standardwerte für die thermodynamischen Größen des Systems weiter anpassen und präzisieren [Pet/95].

3.3 Die Kristallzucht

Bei der Bewertung von Kristallzuchtverfahren für GaAs werden folgende Prioritäten für die Eigenschaften und die Qualität der Kristalle gesetzt [Son/94]:

- Erreichen möglichst niedriger Versetzungsdichten
- radiale und axiale Homogenität für große Durchmesser und Längen
- Kontrolle der Stöchiometrie und Dotierung

Für die industrielle Nutzung der Kristallzuchtverfahren sind ferner wirtschaftliche Aspekte relevant, die aber hier nicht diskutiert werden.

Im weiteren werden die verschiedenen Techniken, unterteilt in Czochralski und Bridgman Verfahren, kurz vorgestellt.

3.3.1 Czochralski Verfahren

Liquid-Encapsulated-Czochralski (LEC)

Dies ist die Standardmethode der Industrie zur Züchtung semi-isolierender Kristalle. Mittels eines Impflings werden die Kristalle aus stöchiometrischen oder As-reichen Schmelzen gezogen, die mit einer Boroxid-Schicht (B_2O_3) abgedeckt sind. Um eine Zerstörung des Kristalls nach dem Austritt aus dem B_2O_3 durch As-Abdampfen zu vermeiden, müssen bei diesem Verfahren sehr hohe axiale Temperaturgradienten von über 100 K/cm verwendet werden. Dies führt zu sehr hohen Versetzungsdichten, die im Bereich von 10^4 - 10^5 cm⁻² liegen. Die Kristalle sind ferner gekennzeichnet durch In-

homogenitäten, elastische Spannungen und Makrosegregation.

Full-Encapsulated-Czochralski (FEC)

Durch die vollständige Einkapselung von Schmelze und Kristall wird das Abdampfen von As verhindert, was die Züchtung mit wesentlich kleineren Temperaturgradienten erlaubt. Dies führt zu geringeren Versetzungsdichten, Inhomogenitäten und Verspannungen als beim LEC-Verfahren.

Vapor-Pressure-Controlled LEC (VCz)

Bei diesem Verfahren, das dem FEC sehr ähnlich ist, wird das As-Abdampfen durch einen As-Partialdruck in der Inertgasatmosphäre erreicht. Das hierzu notwendige Heißwandgefäß unterliegt aber nicht den strengen Anforderungen, wie dies beim HWC-Verfahren (s.u.) notwendig ist.

Heiß-Wand-Czochralski Verfahren (HWC)

Mittels eines rotierenden Impflings wird der Kristall aus einer nicht abgedeckten Schmelze gezogen. Das Ausgasen von As aus der Schmelze und das As-Abdampfen des Kristalls wird durch einen As-Druck verhindert, der durch eine externe As-Quelle temperaturabhängig geregelt wird. Die As-Drucke liegen gewöhnlich im Bereich zwischen 1 und 2 bar. Das Heißwandgefäß, in dem sich Schmelze und Kristall befinden, darf keine 'kalte' Stelle aufweisen und muß vollkommen gasdicht sein. Mit diesem Verfahren kann die Stöchiometrie der Schmelze, und damit auch des wachsenden Kristalls, gezielt eingestellt werden. Durch die geringen Temperaturgradienten lassen sich die Versetzungsdichten auf unter 1000 cm^{-2} erniedrigen. Das Verfahren ist sehr aufwendig und wird industriell noch nicht genutzt.

3.3.2 Bridgman Verfahren

Vertikales Bridgman Verfahren (VB)

Die Kristallisation erfolgt bei den Bridgman Verfahren durch eine gerichtete Erstarrung der Schmelze an einem Impfkristall, der sich am Boden eines zylinderförmigen Tiegels befindet. Je nachdem, ob Tiegel oder Ofen bewegt werden, oder ob bei statischer Anordnung der Komponenten ein Temperaturgradient den Ort und die Form der Phasengrenze bestimmt, spricht man vom Bridgman, Tammann-Stöber oder Vertical-Gradient-Freeze (VGF) Verfahren. Die verfahrensbedingten, geringen Temperaturgradienten führen hier zu geringen Versetzungsdichten. Das Abdampfen von As kann durch eine Abdeckung mit B_2O_3 oder durch die Zucht in gasdichten Ampullen verhindert werden.

Horizontales Bridgman Verfahren (HB)

Die horizontale Variante des Bridgman Verfahren wird auch heute noch in großem Stil genutzt, obwohl die Querschnittsform der Kristalle nicht rund ist ('Boot-Material'), was zu großen Materialverlusten führt. Ferner hat es gegenüber dem vertikalen Bridgman Verfahren den Nachteil, daß es aufgrund der erhöhten Konvektion in der Schmelze zur Ausbildung von Wachstumsstreifen kommt.

3.3.3 Epitaxie

Molecular-Beam-Epitaxy (MBE), Vapour-Phase-Epitaxy (VPE)

Die MBE ist ein Verfahren zur Herstellung von extrem dünnen, einkristallinen Schichten mittels Molekülstrahlen. Die Methode basiert auf der Reaktion von thermischen, nichtionisierten Molekülstrahlen der Ausgangselemente auf einer etwa 500 bis 600°C heißen GaAs-Substratoberfläche. Die As- und Ga-Gase werden in einer UHV-Kammer durch Verdampfen erzeugt. Wesentliches Merkmal der MBE ist die geringe Wachstumsrate von nur etwa einer Netzebene pro Sekunde aufgrund des sehr kleinen Arbeitsdruckes. Eine häufig benutzte Abwandlung dieses Verfahrens ist die metallorganische MBE (MOMBE). Hier werden als Ausgangselemente Gase verwendet, die von außen kontrolliert in die UHV-Kammer eingelassen werden.

Die VPE ist ein vom Prinzip identisches Verfahren zur MBE, nur das hierbei mit einem um Größenordnungen höheren Druck als beim MBE gearbeitet wird. In der Produktion kommt besonders das sogenannte MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition) zur Anwendung, bei der gasförmige, organische Ga-Verbindungen als Transportmedium benutzt werden.

Liquid-Phase-Epitaxy (LPE)

Bei der LPE werden bei etwa 800°C Ga-reiche, einkristalline GaAs-Schichten aus einer übersättigten Lösung mit rund 1% As gezüchtet. Die Abscheidung von Schichtstrukturen geschieht hier mittels abwechselnden Aussetzens des Wafers der entsprechenden Lösung mit vorgegebener Zusammensetzung bzw. Dotierung [Lüt/90.]

4. Defekte in Galliumarsenid

Als Grundlage zum Verständnis der elektrischen Transporteigenschaften des Halbleiters GaAs sollen in diesem Kapitel zu Beginn die intrinsischen Eigenschaften diskutiert werden, die sich aus der Existenz und der Form der verbotenen Zone (Bandlücke) ergeben. Anschließend werden dann verschiedene Defekte eingeführt. Die Klassifizierung und theoretische Behandlung von flachen und tiefen Defektniveaus soll kurz erläutert werden. Ferner soll dieses Kapitel, in Ergänzung zu Anhang D, eine Übersicht über die große Zahl bekannter, extrinsischer Defektniveaus verschaffen, deren Nachweis mittels Hall- und DLTS-Messungen möglich ist. Die Wechselwirkung und Kompensation von Defekten wird später in Kapitel 5 ausführlich behandelt.

4.1 Intrinsische Eigenschaften

Die halbleitenden Eigenschaften von GaAs kommen durch die Struktur der Energiebänder zustande, die die freien Ladungsträger besetzen können.

In Metallen liegen diese Energiebänder sehr eng (quasikontinuierlich) beisammen, so daß bereits geringe Energien ausreichen, um Elektronen in energetisch höher liegende Niveaus anzuheben. Im Gegensatz dazu tritt bei Halbleitern und bei Dielektrika eine Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband auf. Durch diese Bandlücke werden die Ladungsträger stärker an den Atomen lokalisiert. Erst durch eine hinreichend hohe Anregungsenergie, die größer als die Breite E_g der Bandlücke sein muß, können die Ladungsträger zur Leitfähigkeit des Materials beitragen.

Halbleiter und Dielektrika unterscheiden sich hier nur quantitativ, nämlich durch den Wert für E_g .

Das Entstehen der Bandlücke wird auf die Überlappung der Wellenfunktionen für die Elektronen zurückgeführt, wenn sich die Atome bis auf einen Gleichgewichtsabstand annähern. Es entstehen bindende und antibindende Zustände. Je kleiner der Abstand zwischen den Atomen ist, desto größer wird die Stärke der Wechselwirkung, und damit auch die Breite E_g der Bandlücke.

Wie in Kapitel 3.1 bereits erwähnt, sind die Kräfte zwischen den Atomen in GaAs durch den teilweise ionischen Bindungscharakter gegenüber Elementhalbleitern wie Si oder Ge, deren Bindungen rein kovalenter Natur sind, leicht erhöht. Dies ist der Grund für die größere Breite E_g der Bandlücke in GaAs.

Ein weiterer wichtiger Unterschied ergibt sich, wenn man die Energie gegen den Wellenvektor für die Wellenfunktionen der Elektronen im periodischen Kristallpotential aufträgt (Abbildungen 4.1a und 4.1b). Während bei den Elementhalbleitern die Wellenvektoren für das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes nicht übereinstimmen (indirekte Halbleiter), sind diese für GaAs (und andere Verbindungshalbleiter) gleich (direkte Halbleiter). Für GaAs bedeutet dies, daß bei der Rekombination von Elektronen und Löchern Photonen emittiert werden, deren Energie mindestens von der Breite der Bandlücke E_g ist. Aus diesem Umstand resultieren die optoelektronischen Eigenschaften von GaAs.

Bei den Elementhalbleitern ist dagegen diese Rekombination verboten und somit nur phononenassistierte Übergänge möglich.

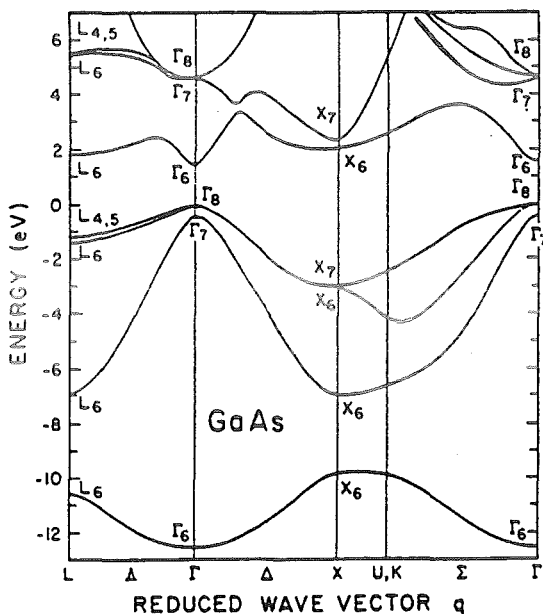


Abb.4.1a: Die Bandstruktur von GaAs
[Che/76, Bla/82]

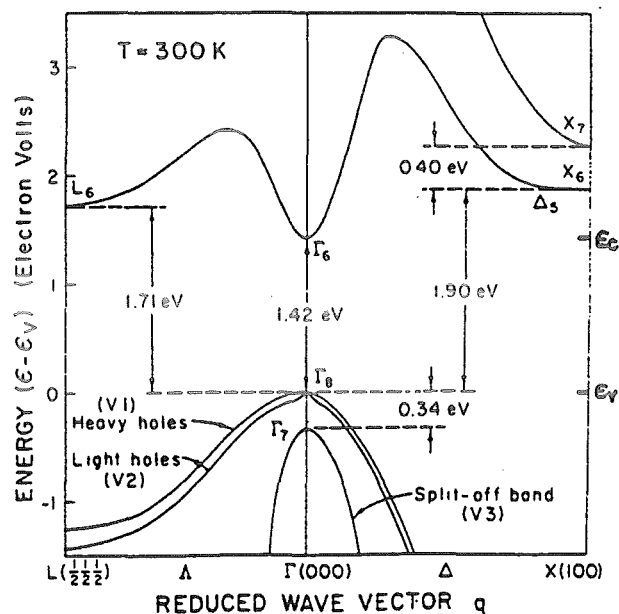


Abb.4.1b: Vergrößerung der Bandstruktur
in der Umgebung des Γ -Punktes

Der Abstand von Valenz- und Leitungsband im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ -Punkt) ist temperaturabhängig [Thu/75]:

$$E_g(T) = 1.519 - 5.405 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T^2}{T + 204} \quad (4.1)$$

Für $T=300\text{K}$ folgt: $E_g(300\text{K}) = 1.422\text{ eV}$.

4. Defekte in Galliumarsenid

In der Umgebung des minimalen Abstandes von Valenz- und Leitungsband lassen sich die Bandverläufe durch Parabeln annähern, wobei hier zu berücksichtigen ist, daß sich das Valenzband aus mehreren Einzelbändern zusammensetzt.

Das bei dem Wellenvektor $k=0$ liegende Minimum des Leitungsbandes zeichnet sich durch eine besonders hohe Krümmung aus. Diese Krümmung ist ein Maß für die effektive Masse bzw. die Trägheit der Ladungsträger. Eine hohe Krümmung führt zu einer kleinen effektiven Masse:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (4.2)$$

Für die Elektronen an der Leitungsbandkante und für die Löcher an der Valenzbandkante betragen die effektiven Massen:

$$m_n^* = 0.063 \cdot m_e \quad \text{bzw.} \quad m_p^* = 0.53 \cdot m_e, \quad (4.3, 4.4)$$

wobei m_e die Masse des freien Elektrons ist.

Insbesondere für die Elektronen, deren Energiezustände nahe an der Leitungsbandkante liegen, sind die effektiven Massen sehr klein, was eine hohe Beweglichkeit der Leitungselektronen zur Folge hat.

Die intrinsischen Konzentrationen der freien Ladungsträger n_i bzw. p_i in den jeweiligen Bändern sind abhängig von der Zahl der freien Zustände an den Bandkanten und der Wahrscheinlichkeit, diese Zustände zu besetzen:

$$n_i = \int_{E_L}^{\infty} D_L(E) f(E, T) dE \quad (4.5)$$

$$p_i = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) [1 - f(E, T)] dE \quad (4.6)$$

Die Integrale mit den Größen $D(E)$ und $f(E, T)$ sollen nun auf der Grundlage der Schröderschen Wellenmechanik kurz berechnet werden.

Ist die Form der Energieflächen $E(\mathbf{k})$ der Bandstruktur gegeben, so ergibt sich der Ansatz zur Berechnung der Zahl der freien Zustände, die sogenannte Zustandsdichte, durch Integration über eine Energieschale $\{E(\mathbf{k}), E(\mathbf{k})+dE\}$ des $\mathbf{k}$ -Raumes:

$$D(E) dE = \frac{V_k}{(2\pi)^3} \int_E^{E+dE} dk \quad (4.7)$$

$V_k = \pi/L^3$ ist das Volumen eines Zustandspunktes im k -Raum und $V_k/(2\pi)^3$ die Dichte der Zustände.

Wegen $dE = (\hbar^2 k/m) dk$ aus der Dispersionsrelation

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.8)$$

für freie Elektronen, folgt dann für die Zustandsdichten in parabolischer Näherung mit konstanten effektiven Massen m^* :

$$D_L(E) = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_L} \quad , \quad (E > E_L); \quad (4.9)$$

$$D_V(E) = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_V - E} \quad , \quad (E < E_V). \quad (4.10)$$

Die Zustandsdichte im Bereich der Bandlücke $E_V < E < E_L$ ist gleich null, weshalb die Bandlücke bei Halbleitern auch oft 'verbotene Zone' genannt wird.

Im intrinsischen Halbleiter (Eigenhalbleiter) muß weiter

$$n_i = p_i \quad (4.11)$$

gelten, da alle Elektronen im Leitungsband aus Zuständen im Valenzband stammen. Im allgemeinen muß die Besetzung der Zustände so sein, daß sie der mittleren thermischen Energie des Systems entspricht. Für alle Fermionen, d.h. Elementarteilchen mit halbzahligem Spin, zu denen die Elektronen gehören, ist die Besetzungswahrscheinlichkeit für die erlaubten Zustände durch die Fermi-Dirac-Verteilung $f(E, T)$ gegeben:

$$f_n(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad \text{für Elektronen} \quad (4.12)$$

$$f_p(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu - E}{k_B T}\right) + 1} = 1 - f_n(E, T) \quad \text{für Löcher.} \quad (4.13)$$

4. Defekte in Galliumarsenid

Das chemische Potential μ ist definiert als partielle Ableitung der freien Enthalpie des Elektronengases nach der Elektronenzahl. Das chemischen Potential μ der Elektronen wird auch Fermi-Niveau E_F genannt. Das Fermi-Niveau E_F gibt in guter Näherung die Energie an, bei der ein Zustand gerade zur Hälfte besetzt ist.

In den Abbildungen 4.2a und 4.2b sind die Fermi-Energien, die Zustandsdichten und die resultierenden Ladungsträgerkonzentrationen n_i und p_i für die Fälle gleicher und ungleicher Zustandsdichten dargestellt. Für $D_L(E)=D_V(E)$ fixiert sich die Fermi-Energie wegen $n_i=p_i$ in der Bandmitte (Bild a). Beim GaAs ist aber $m_n^* < m_p^*$, so daß trotz gleicher Ladungsträgerkonzentrationen n_i und p_i die Fermi-Energie E_F oberhalb der Bandmitte liegt (Bild b).

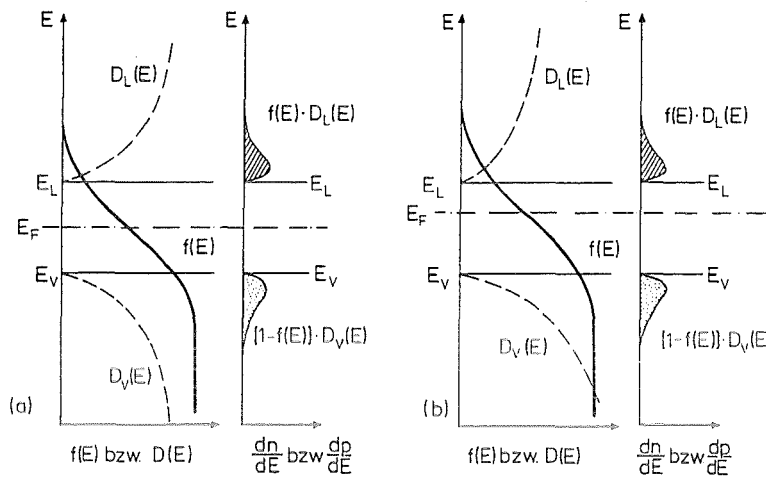


Abb.4.2a,b: Fermi-Verteilung $f(E)$, Zustandsdichte $D(E)$ und Ladungsträgerkonzentration n_i und p_i gegen die Energie E bei konstanter Temperatur [Iba/95].

Da die 'Aufweichungszone' der Fermi-Verteilung ($\sim 2k_B T$) bei üblichen Temperaturen klein gegen den Bandabstand ist, ist die Dichte der Ladungsträger in den Bändern sehr gering, und damit das Pauli-Verbot unerheblich. In diesem Fall geht man zur Maxwell-Boltzmann-Verteilung über, womit man die Schwierigkeiten bei der Auswertung der Integrale in den Gleichungen (4.5) und (4.6) vermeidet:

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \ll 1 \quad \text{für } E - E_F \gg 2k_B T \quad (4.14)$$

Für die Ladungsträgerkonzentrationen n_i und p_i aus den Gleichungen (4.5) und (4.6) folgt dann mit den Gleichungen (4.9), (4.10) und (4.14):

$$n_i = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F - E_L}{k_B T}\right) = N_L \exp\left(\frac{E_F - E_L}{k_B T}\right) , \quad (4.15)$$

$$p_i = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) . \quad (4.16)$$

N_L und N_V sind die sogenannten effektiven Zustandsdichten. Diese Schreibweise läßt die formale Interpretation zu, daß man sich das gesamte Leitungs- bzw. Valenzband durch ein einziges Energieniveau E_L bzw. E_V mit der Zustandsdichte N_L bzw. N_V charakterisiert denkt, dessen Besetzungsdichte n_i bzw. p_i mittels Boltzmann-Faktoren geregelt wird. Die effektiven Zustandsdichten sind somit nur noch von der Temperatur abhängig. Sie betragen für GaAs ($T \geq 100\text{K}$) [Bla/82]:

$$N_L = 8.63 \cdot 10^{13} T^{3/2} (1 - 1.93 \cdot 10^{-4} T - 4.19 \cdot 10^{-8} T^2) \text{ cm}^{-3} , \quad (4.17)$$

$$N_V = 1.83 \cdot 10^{15} T^{3/2} \text{ cm}^{-3} . \quad (4.18)$$

Das Bezugsniveau für die Energie soll im folgenden die Bandmitte sein:

$$\frac{1}{2}(E_L + E_V) = 0 .$$

Die Breite der Energielücke ist:

$$E_g = E_L - E_V . \quad (4.19)$$

Für die intrinsische Fermi-Energie E_F ergibt sich dann mittels der Neutralitätsbedingung $n_i = p_i$:

$$E_F = k_B T \ln\left(\frac{N_V}{N_L}\right) = 1.36 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ eV} . \quad (4.20)$$

Die Fermi-Energie ist also für $T=0$ in der Bandmitte, für $T>0$ oberhalb der Bandmitte fixiert (s. Abb. 4.2 b).

Das Produkt $n_i p_i$ ist das Massenwirkungsgesetz für die intrinsische Elektron-Loch-Anregung, das auch für nicht-intrinsisches Material eine Konstante darstellt:

$$n_i p_i = N_L N_V \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) = n p . \quad (4.21)$$

Da im intrinsischen Halbleiter $n_i = p_i$ gilt, folgt mit den Gleichungen (4.1), (4.17), (4.18) und (4.21) für die intrinsische Elektronenkonzentration im Leitungsband:

$$n_i = \sqrt{N_L N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad (4.22)$$

$$n_i(300\text{K}) = 2.326 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}.$$

Verglichen mit der Ladungsträgerkonzentration in Metallen, die im Bereich von 10^{22} bis 10^{23} cm^{-3} liegt, ist dieser Wert extrem niedrig und führt zu einer sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit, die aber mit wachsender Temperatur rasch ansteigt.

4.2 Defekte in GaAs

Im Vergleich zu den intrinsischen Eigenschaften von GaAs, spielen Störstellen und Defekte für die elektrischen Transporteigenschaften eine wesentlich wichtigere Rolle. In diesem Abschnitt sollen nun die verschiedenen Arten von Defekten kurz beschrieben werden. Später wird eine Einteilung in sogenannte flache und tiefe Defekte erfolgen, die dann genauer betrachtet werden.

Prinzipiell unterscheidet man folgende Arten von Defekten:

- a) Punktdefekte
- b) Liniendefekte
- c) Oberflächendefekte
- d) Volumendefekte

Zu a) Bei den Punktdefekten unterteilt man intrinsische und extrinsische Punktdefekte.

Zu den intrinsischen Punktdefekten gehören:

- Leerstellen: fehlendes Gitteratom ($V_{\text{As}}, V_{\text{Ga}}$)
- Antistrukturatome: Atom der Sorte A oder B besetzt einen Platz der Sorte B oder A (As_{Ga} (=EL2), Ga_{As})
- interstitielle Defekte: Atom der Sorte A oder B auf einem Zwischengitterplatz (As_i, Ga_i).

Zu den extrinsischen Punktdefekten gehören:

- Substitutionelle Fremdatome: Fremdatom X auf einem Platz A oder B ($X_{\text{As}}, X_{\text{Ga}}$)
- Interstitielle Fremdatome: Fremdatom X auf einem Zwischengitterplatz (X_i).

Zu b) Unter Liniendefekten versteht man eindimensionale Störungen des Kristallgitters, auch Versetzungen genannt. Es gibt zwei Haupttypen von Versetzungen:

- Stufenversetzungen: Einführung einer zusätzlichen Gitterebene in einem Bereich

des Kristallgitters

- Schraubenversetzungen: Stufe an einer Kristalloberfläche ausgehend vom Durchstoßpunkt der Versetzung, die sich spiralförmig in den Kristall fortsetzt.

Zu c) Oberflächendefekte sind zweidimensionale Störungen an den Grenzflächen des Kristallgitters. Zu ihnen gehören:

- Korngrenzen: Begrenzungslinie unterschiedlicher kristalliner Orientierung
- Zwillingsgrenzen: Begrenzungslinie gleicher kristalliner Orientierung, die einen bestimmten Winkel einschließen
- (Halbleiter-Metall-Übergänge: Defekte, die durch chemische Reaktionen und den unterschiedlichen kristallographischen Aufbau von Halbleiter und Metall entstehen).

Zu d) Unter Volumendefekten versteht man:

- Ausscheidungen: kristalline oder amorphe fremde Phase im Kristallgitter. Dies können sowohl As- oder Ga-Ausscheidungen, als auch Einschlüsse von Fremdatomen sein
- Komplexe: Defekte, die aus einer Kombination mehrerer Punktdefekte aufgebaut sind. Beispiele dafür sind Doppelleerstellen $V_{As}V_{Ga}$ als rein intrinsischer Komplex, Kombinationen aus intrinsischen und extrinsischen Punktdefekten, wie z.B. $Si_{As}V_{Ga}$, oder rein extrinsische Kombinationen, wie z.B. der Komplex $Te_{As}Cu_{Ga}$.

Diese kurze Aufstellung ist keinesfalls vollständig. Sie gibt aber einen groben Überblick über die Arten von Defekten und ihre Differenzierung.

Für die elektrischen Transporteigenschaften, um die es in dieser Arbeit wesentlich geht, werden die verschiedenen Defekte nun anders unterschieden, nämlich durch die Lage der zugehörigen Defektniveaus innerhalb der Bandlücke.

4.2.1 Flache Defekte

Als flache Defekte bezeichnet man Fremdatome und Störstellen im regulären Kristallgitter, deren Energieniveaus innerhalb der Bandlücke sehr dicht an den Bandkanten liegen. Fremdatome sind Verunreinigungen, die bei der Kristallzucht bereits in der Schmelze vorhanden sind und dann bei der Kristallisation im Gitter eingebaut werden. Den bewußten Einbau dieser Fremdatome mit dem Ziel, die elektrischen oder andere Eigenschaften von GaAs gezielt zu verändern, nennt man Dotierung.

Man unterscheidet zwischen flachen Donatoren und Akzeptoren. Ersetzt z.B. ein Element der VI. Hauptgruppe ein As-Atom, so werden von den sechs Valenzelektronen nur fünf für die Bindung im Wirtsgitter gebraucht. Das sechste Elektron, das keinen

4. Defekte in Galliumarsenid

Bindungspartner bei den Nachbarelektronen hat, kann unter Aufwendung einer sehr kleinen Energie vom Atomrumpf abgetrennt werden und steht dann im Leitungsband für den Ladungstransport zur Verfügung. Fremdatome und Störstellen, die Elektronen abgeben können, bezeichnet man als Donatoren.

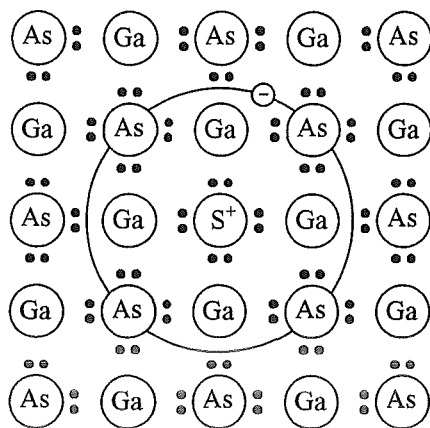


Abb.4.3a: Schematische Darstellung eines Schwefelatoms im GaAs-Gitter

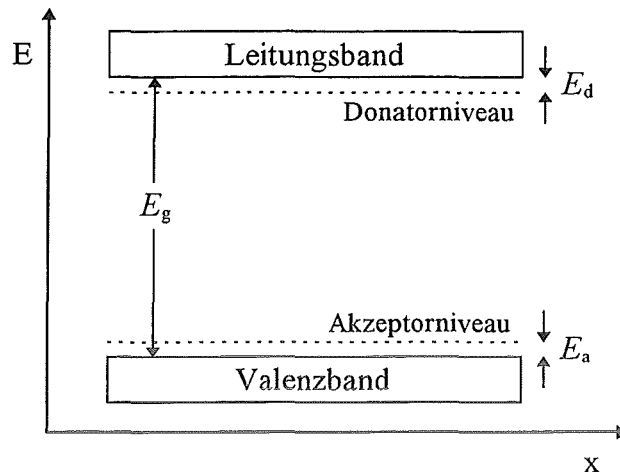


Abb.4.3b: Lage der Energieniveaus flacher Donator- und Akzeptorzustände

In Abbildung 4.3a ist diese Situation schematisch dargestellt. Das überschüssige Elektron des Schwefelatoms bewegt sich im Coulomb-Feld des einfach positiv geladenen Atomrumpfes, analog dem Elektron des Wasserstoffatoms. Allerdings wird beim Donatoratom die Coulomb-Wechselwirkung durch den GaAs-Kristall als Dielektrikum stark abgeschwächt. Der 'Bohrsche Radius' der Elektronenbahn ist in Abbildung 4.3a nicht maßstabgetreu eingezeichnet. Tatsächlich ist er sehr viel größer als die Gitterkonstante in GaAs.

An Hand des Wasserstoffmodells läßt sich die Ionisierungsenergie E_d des flachen Donators abschätzen. Man ersetzt zu diesem Zweck in der bekannten Beziehung für die Energierterme eines Wasserstoffatoms die Masse eines freien Elektrons durch die effektive Masse eines Leitungselektrons im GaAs und berücksichtigt außerdem die Dielektrizitätskonstante ϵ von GaAs. Für die Energierterme des Donatoratoms ergibt sich damit:

$$E_n = \frac{m_e^* e^4}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (4.23)$$

Für die Hauptquantenzahl $n=1$ liefert dieser Ausdruck eine Abschätzung für die Ionisierungsenergie E_d des Donators. Mit $\epsilon(300K)=12.85$ und $m_e^* = 0.063m_e$ folgt dann:

$$E_d \approx 5 \text{ meV} .$$

In Abbildung 4.3b ist das Energieniveau E_d für den Grundzustand ($n=1$) eines Donatoratoms in ein Bänderschema eingezeichnet. Zwischen dem Grundzustand und der unteren Kante des Leitungsbandes liegen mit $n>1$ die angeregten Zustände des Donatoratoms. Sie gehen, mit zunehmender Hauptquantenzahl immer dichter aufeinander folgend, in das Energiekontinuum des Leitungsbandes über.

Die Größenordnung der Ionisierungsenergie von einigen meV führt dazu, daß bereits weit unterhalb der Raumtemperatur alle flachen Donatoren vollständig ionisiert sind.

In Analogie zum Wasserstoffmodell erhält man für den 'Bohrschen Radius':

$$r_d = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m_e^*e^2} . \quad (4.24)$$

Er ist um den Faktor $\epsilon m_e / m_e^*$ größer als der Bohrsche Radius des Wasserstoffatoms und beträgt für GaAs etwa 108 Å. Im Vergleich zur Gitterkonstanten in GaAs ist dieser Wert wesentlich höher und unterstreicht noch einmal, daß das überschüssige Elektron flacher Donatoren nur sehr schwach am Atomrumpf lokalisiert ist.

Fremdatome und Störstellen, die Elektronen aufnehmen können, bezeichnet man als Akzeptoren. Diesen Atomen fehlt ein Valenzelektron, um die nach der Oktettregel geforderten insgesamt acht Bindungselektronen zu vervollständigen. Beim Einbau dieser Fremdatome in das GaAs-Gitter entsteht eine Bindungslücke, die sich sehr leicht als Loch vom Fremdatom abtrennen läßt, was durch die Aufnahme eines Elektrons aus dem Valenzband erfolgt.

Auch zur Beschreibung eines flachen Akzeptorzustandes wird das Wasserstoffmodell herangezogen, wobei hier die effektive Masse der Löcher in die Gleichungen (4.23) und (4.24) einzusetzen ist. Für die Ionisierungsenergie E_a ergibt sich dann für $n=1$ ein Wert von etwa 42 meV zwischen Valenzband und Akzeptorniveau (Abb.4.3b), und für den 'Bohrschen Radius' etwa 13 Å.

Mit der einfachen Näherung über das Wasserstoffmodell lassen sich besonders die angeregten Zustände gut beschreiben. Für den Grundzustand ergeben sich jedoch signifikante Abweichungen zu den experimentell bestimmten Ionisierungsenergien. Der Hauptgrund dafür ist, daß das Wasserstoffmodell die chemische Identität der Fremdatome ganz vernachlässigt. Dieser und weitere Punkte werden in den folgenden Modellen, die hier nur aufgezählt werden sollen, genauer berücksichtigt:

- 'Band Mixing': Aufspaltung des Grundzustandes durch Wechselwirkung mit verschiedenen Sub-Bändern [Cos/71]
- Kurzreichweitige Potential-Korrekturen: Berücksichtigung der Coulomb-Potential-

4. Defekte in Galliumarsenid

Differenz zwischen Dotieratom und dem ersetzten Gitteratom [Sto/75]

- Lokale Pseudopotentiale: Ersetzung des tatsächlichen Coulomb-Feldes durch Potentiale, die nur die äußeren Hüllenelektronen berücksichtigen [Phi/59]
- Modell-Potentiale: Ersetzung des tatsächlichen Coulomb-Feldes durch Potentiale, die primär die Hüllenelektronen und schwach die Kernladung beachten [Aba/65]
- Verzerrung des Gitters: Änderung der Gitterkonstante durch die Verschiebung der Nachbaratome aus ihren regulären Positionen

In GaAs haben Elemente der IV. Hauptgruppe amphoteren Charakter. Sie sollten auf Ga-Plätzen als Donator, auf As-Plätzen als Akzeptor wirken. Für Si, Ge und Sn konnte dies gezeigt werden, für C allerdings nicht, der bislang nur als Akzeptor nachgewiesen wurde. Ob Si, Ge oder Sn Donator- oder Akzeptorcharakter haben, hängt auch von der Konzentration der Dotierung ab. Bei niedrigen Konzentrationen treten diese Elemente vornehmlich als Donatoren auf.

Auch einige intrinsische Defekte in GaAs haben Energieniveaus, die dicht an den Bandkanten liegen. Beispiele hierfür sind bestimmte Ladungszustände der Leerstellen V_{As} und V_{Ga} , und des Antistrukturatoms Ga_{As} . Die Identifikation dieser Defekte und ihrer Energieniveaus ist aber ungleich schwieriger als die extrinsischer Defekte.

Der Begriff 'flacher Defekt' ist strenggenommen unphysikalisch, da die eingangs dargestellte Beschreibung, daß diese Defekte dicht an der jeweiligen Bandkante liegen, sehr relativ ist. Etwas konkreter ist die Definition, daß diese Defekte mittels des Wasserstoffmodells, mehr oder weniger gut, beschrieben werden können. Der allgemeinen Übereinkunft folgend wird im weiteren dann von flachen Defekten gesprochen, wenn die Ionisierungsenergie des Grundzustandes nicht weiter als 100 meV von der korrespondierenden Bandkante entfernt liegt.

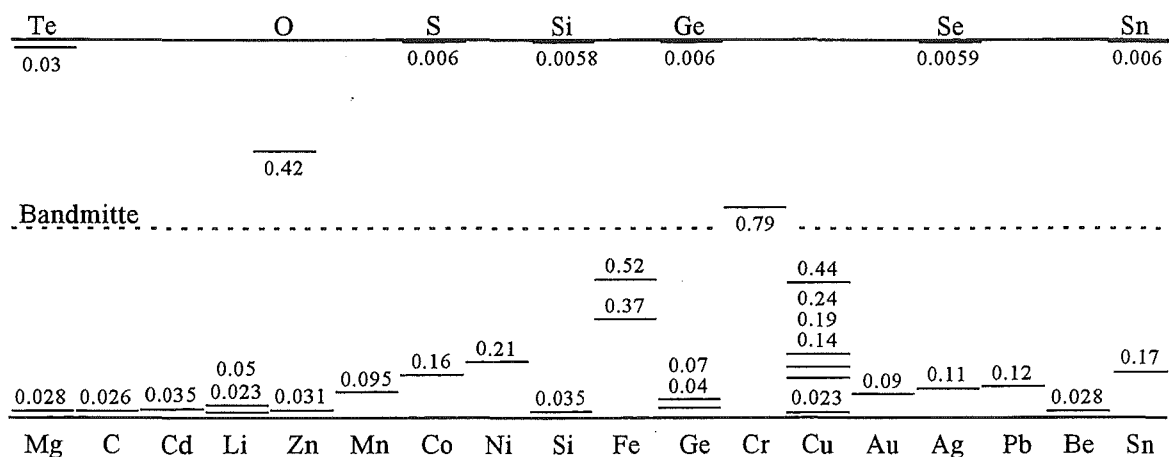


Abb.4.4: Diverse flache (und tiefe) extrinsische Defektniveaus in GaAs [nach Sze/81]

4.2.2 Tiefe Defekte

Nach der Vereinbarung für flache Defekte im letzten Abschnitt versteht man unter tiefen Defekten nun solche, die weiter als 100 meV von der zugehörigen Bandkante entfernt liegen. Zur Beschreibung von tiefen Defekten benötigt man Modelle, die für den Grundzustand eine starke Lokalisierung der Wellenfunktionen an den Kern des Defektes fordern ('tight-binding analysis'). Das Wasserstoffmodell mit einer Näherung über die effektive Masse reicht hier nicht mehr aus.

Eine einfache Approximation der Energieeigenwerte, die die Unterschiede zu den Eigenzuständen eines Wasserstoffmodells herausstellt, soll nun beschrieben werden.

Zunächst wird ein kurzreichweitiges Potential $V(r)$ eingeführt. Im eindimensionalen Fall ergibt sich für die stationäre Schrödinger Gleichung:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} - k^2\Psi = 0 \quad \text{mit} \quad k^2 = \frac{2m_e[(E - V(x))]}{\hbar^2} \quad (4.25)$$

Mit der Annahme, daß der Potentialtopf die Tiefe $-V_0$ und die Breite $2a$ habe, läßt sich zeigen, daß Lösungen zu dieser Differentialgleichung für solche k -Werte existieren, die die transzendenten Gleichungen

$$\sqrt{\mu^2 + k^2} = k \tan(ka) \quad \text{oder} \quad \sqrt{\mu^2 + k^2} = -k \cot(ka) \quad (4.26)$$

$$\text{mit} \quad \mu^2 = \frac{2m|V_0|}{\hbar^2} \quad (4.27)$$

erfüllen. Die Lösungen können graphisch durch die Schnittpunkte der Funktionswerte für die rechten und linken Seiten der transzendenten Gleichungen ermittelt werden.

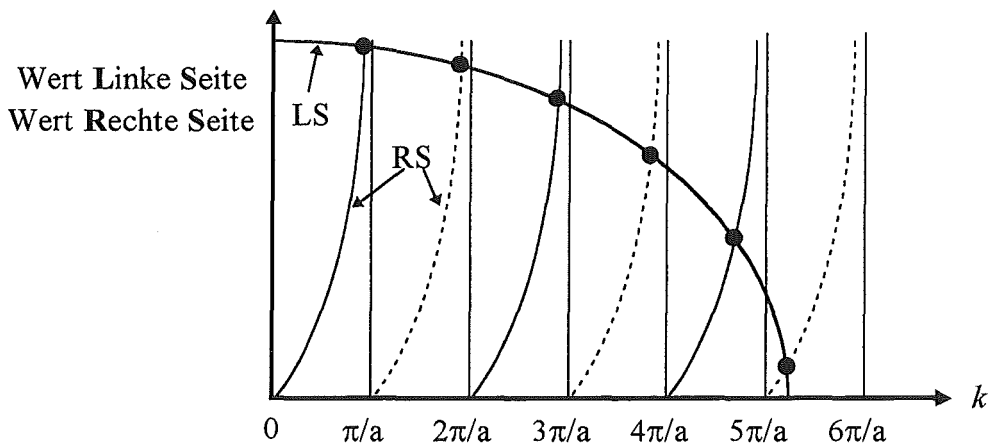


Abb.4.5: Grafische Lösung der transzendenten Gleichungen (4.26)

Mit den diskreten Werten für $k_n \cong n\pi/a$ für kleine n sind die Energieeigenwerte E_n im Potentialtopf gegeben durch:

$$E_n \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} n^2 + V_0 \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.28)$$

Die Individualität verschiedener tiefer Defektniveaus wird somit durch das Aussehen des rechteckigen Potentialtopfes, also durch die Parameter a und V_0 , wiedergegeben.

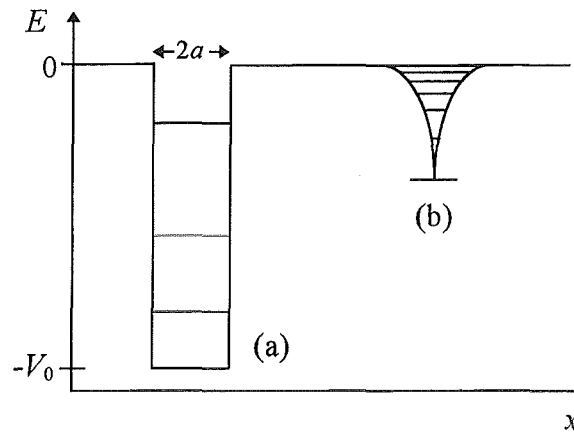


Abb.4.6: Elektroneneigenzustände in einem rechteckigen Potentialtopf (a) und in einem Coulombpotential (b)

Der wesentliche Unterschied zu den Eigenzuständen des Wasserstoffmodell liegt in der Abhängigkeit der Energieeigenwerte von der Hauptquantenzahl n (Abb.4.6). Während im Falle des rechteckigen Potentialtopfes für tiefe Defekte die Eigenwerte quadratisch mit n ansteigen (a), fallen sie beim Wasserstoffmodell in einem attraktiven Coulombpotential (b) für flache Defekte quadratisch mit n ab (vgl. Gl.4.23).

Für eine präzisere Beschreibung der Eigenschaften tiefer Defekte muß dieses einfache Modell erweitert werden. Dabei hat sich bei den theoretischen Methoden die Dichte-Funktional-Theorie [Hoh/64] bewährt, die neben dem Coulombpotential die Austauschwechselwirkungen der Elektronen aufgrund des Ausschließungsprinzips von Pauli einbezieht. Mit diesem Verfahren können sowohl die Gesamtenergien von Defektkonfigurationen (Bildungs-, Bindungs- und Wanderungsenergien), als auch die Anregungsenergien von Defektniveaus in der Bandlücke berechnet werden [Bar/84]. In praktischen Rechnungen wird die sogenannte Lokale-Dichte-Näherung benutzt, bei der das Potential der Elektronen am Ort r nur noch von der Dichte der Elektronen an diesem Ort abhängen soll. Die Unsicherheiten solcher Rechnungen liegen im Bereich von ca. 0.2 eV für Anregungsenergien von Defektniveaus [Sch/85].

5. Kompensation von Defekten

In diesem Kapitel wird der Mechanismus der Kompensation behandelt. Der Zugang soll zunächst über das sogenannte Shockley-Diagramm erfolgen.

Danach wird das 3-Niveau-Modell eingeführt, daß die elektrischen Transporteigenschaften von semi-isolierendem GaAs erklärt. Dieses Modell wird dann für beliebig viele Defekte erweitert und das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Computerprogramm 'Komp-Sim' vorgestellt, das eine effiziente Berechnung der Ladungsträgerkonzentrationen durch die numerische Lösung der Neutralitätsbedingung erlaubt.

5.1 Das Shockley-Diagramm

Die energetische Lage und die Konzentration von Defekten prägen neben den intrinsischen Eigenschaften die elektrischen Transporteigenschaften von GaAs. Die verschiedenen Konzentrationen von Defekten nach der Kristallzucht, und die daraus resultierenden elektrischen Transporteigenschaften, sind eine direkte Folge der Stöchiometrie der Schmelze. In Abbildung 5.1 wird dieser Zusammenhang deutlich.

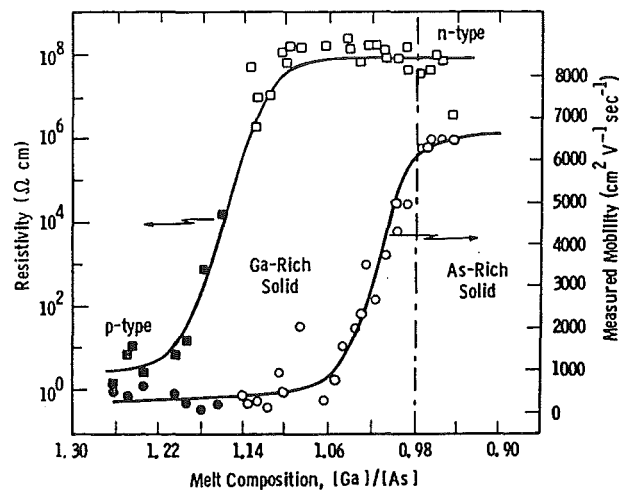


Abb. 5.1: Spezifischer Widerstand und Beweglichkeit der Ladungsträger als Funktion der Stöchiometrie der Schmelze [Tho/84]

In As-reichen Kristallen finden sich relativ hohe Konzentrationen des Antistrukturatoms As_{Ga} , der mit dem tiefen Donatorniveau EL2 verknüpft wird. Das Material ist über weite Stöchiometriebereiche n-leitend mit hohen spezifischen Widerständen und Beweglichkeiten. Ga-reiche Kristalle sind zunächst wegen der relativ großen Konzentration des Antistrukturatoms Ga_{As} (flacher Akzeptor) p-leitend und niederohmig, können aber mit wachsendem As-Anteil in der Schmelze in die n-Leitung mit ebenfalls hohen Widerständen umschlagen. Diese experimentellen Ergebnisse werfen zwei Fragen auf: warum besitzen n-leitende Kristalle mit einer Donatorkonzentration im Bereich von $\text{ca. } 10^{16}/\text{cm}^3$ so hohe spezifische Widerstände, und warum werden diese spezifischen Widerstände zunächst noch größer, wenn die Akzeptorkonzentration in den Kristallen weiter ansteigt?

Antworten auf diese Fragen geben die Shockley-Diagramme [Sho/50], die eine grafische Methode zur Bestimmung der Fermi-Energie E_F innerhalb der Bandlücke bei gegebenen Defektkonzentrationen darstellen. Dabei nutzt man die Tatsache, daß die Zahl der positiven und der negativen Ladungsträger im Kristall identisch sein muß, was als Neutralitätsbedingung bezeichnet wird.

In Abbildung 5.2a, b, c sind drei Shockley-Diagramme für verschiedene Stöchiometrien bei 300K aufgetragen. Die intrinsischen Elektronen- und Löcherkonzentrationen ergeben sich aus den Gleichungen (4.15, 4.16). Für $n=p=n_i$ sind die Konzentrationen und die Lage der Fermi-Energie im Shockley-Diagramm auf den jeweiligen Achsen sofort abzulesen (Abb.5.2a). An den zugehörigen Bandkanten nehmen die Konzentrationen der freien Ladungsträger die Werte für die Zustandsdichten aus den Gleichungen (4.17, 4.18) an.

Mit der Annahme, daß nur Antistrukturatome im Kristall vorhanden sind, gilt für die geladenen Defektkonzentrationen:

$$[\text{Ga}_{\text{As}}^-] = [\text{Ga}_{\text{As}}] \cdot f(E_a) \quad \text{und} \quad [\text{As}_{\text{Ga}}^+] = [\text{As}_{\text{Ga}}] \cdot (1 - f(E_d))$$

$$\text{mit } s = 1 - 2x = [\text{Ga}_{\text{As}}] - [\text{As}_{\text{Ga}}] \quad \text{für } \text{Ga}_{1-x}\text{As}(c),$$

wobei $f(E_{a,d})$ die Fermi-Verteilung ist.

In Abbildung 5.2a ist die Stöchiometrieabweichung s negativ, also ein As-reicher Kristall. Im Schnittpunkt der Kurven (Gleichgewicht) für die geladenen Antistrukturatome fixiert sich die Fermi-Energie etwas oberhalb der Bandmitte (Pfeil). Die daraus resultierende Elektronenkonzentration ist, verglichen mit den Defektkonzentrationen, extrem klein, was zu einem hohen spezifischen Widerstand des Materials führt. Offenbar gleichen die geladenen Defekte ihre negativen und positiven Ladungen zum überwiegenden Teil gegenseitig aus. Lediglich ein geringer Überschuß an Elektronen

$T=300\text{K}$

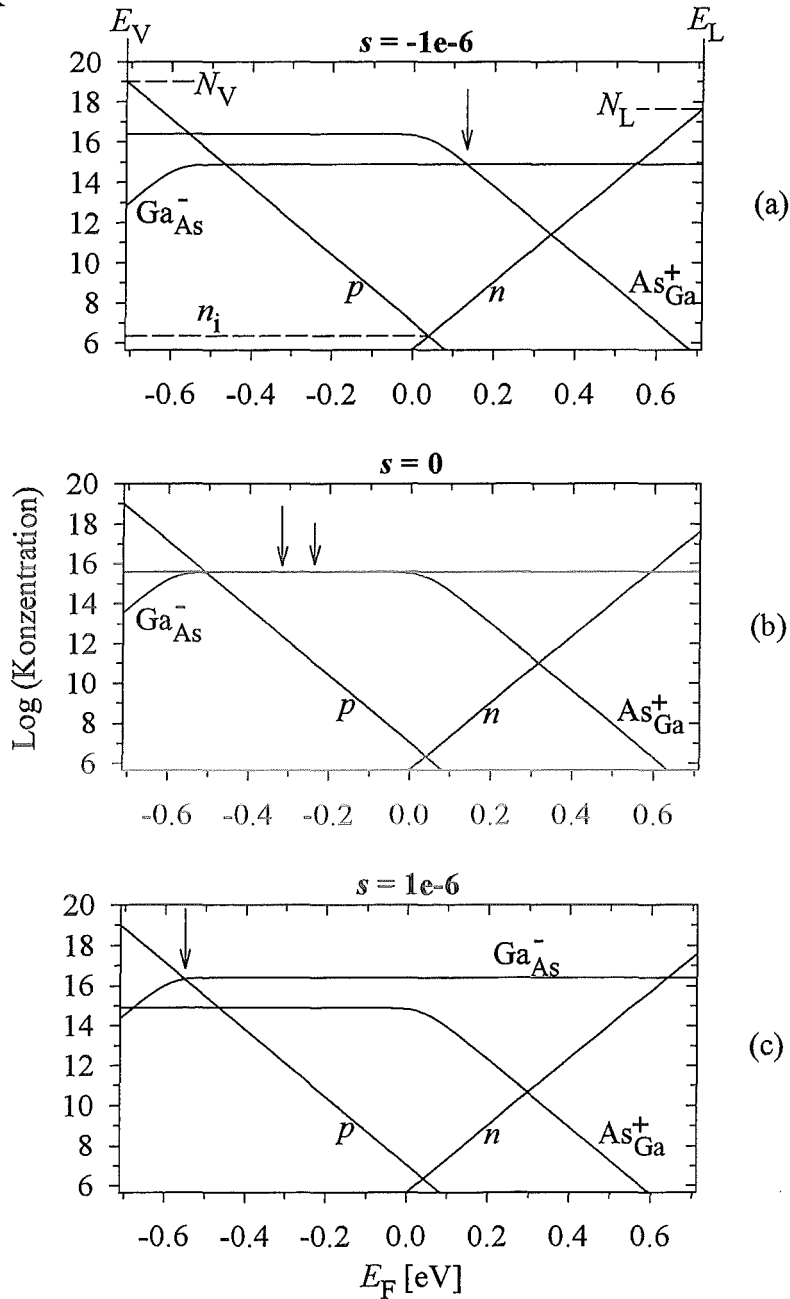


Abb.5.2: Shockley-Diagramme verschiedener Stöchiometrie bei 300K

steht dem Leitungsband zum Stromtransport zur Verfügung. Dieser Effekt wird Kompensation genannt. Mit sinkender Akzeptorkonzentration $[\text{Ga}_{\text{As}}]$ in Abbildung 5.2a würde die Fermi-Energie langsam zur Leitungsbandkante wandern, was eine höhere Elektronenkonzentration und damit einen kleineren spezifischen Widerstand zur Folge

hätte. Um die Fermi-Energie in die Mitte der Bandlücke zu zwingen, müssen deshalb sowohl tiefe Donatoren als auch flache Akzeptoren im Kristall in bestimmten Konzentrationen vorhanden sein. Dieser Zustand wird bei der Herstellung von semi-isolierendem GaAs eingestellt. Die Elektronenkonzentration in solchen Kristallen beträgt etwa $10^7/\text{cm}^3$ und ist damit in der Größenordnung der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration.

Will man semi-isolierendes GaAs-Kristalle mit dem Ziel züchten, eine exakte Kompensation nur über die Antistrukturatome einzustellen, so ist dies wegen der hohen Konzentration dieser Defekte ($\approx 10^{16}/\text{cm}^3$) und der daraus resultierenden erforderlichen Genauigkeit von $10^7/10^{16}=10^{-9}$ praktisch unmöglich. Man verwendet deshalb als flachen Akzeptor zur Kompensation des tiefen Donators EL2 Fremdatome, deren Dotierung im Kristall sich sehr genau einstellen läßt. Meist wird dazu Kohlenstoff benutzt, dessen Konzentration -neben anderen Parametern - von der Feuchtigkeit (Wassergehalt) der Boroxid-Abdeckung oder den CO-Gasdruck bei der LEC-Kristallzucht abhängig ist.

Ist die Konzentration des flachen Akzeptors Ga_{As} im Kristall genau so groß oder größer als die des tiefen Donators As_{Ga} , dann rutscht die Fermi-Energie unter die Bandmitte oder sogar dicht an die Valenzbandkante heran. Diese Fälle sind in den Abbildungen 5.2b ,c dargestellt. Das Material wird dann p-leitend. Wegen der höheren effektiven Masse der Löcher, und der daraus folgenden kleineren Beweglichkeit, wird der spezifische Widerstand des Material zunächst noch größer, fällt aber dann wegen der fehlenden Kompensation sehr schnell ab, wenn die Fermi-Energie näher an die Valenzbandkante rückt.

5.2 Das 3-Niveau-Modell

Das 3-Niveau-Modell [Mar/79] wurde erstmals von Martin et al. 1979 diskutiert. Es beschreibt das Kompensationsverhalten von semi-isolierendem GaAs und bietet die Möglichkeit, die Aktivierungsenergie des dominierenden Defektniveaus und dessen Kompensationsgrad durch eine temperaturabhängige Messung der Elektronenkonzentration im Kristall zu bestimmen (s. Kap.7, Halleffekt).

Der Ausgangspunkt ist, wie beim Shockley-Diagramm, die Neutralitätsbedingung. Die Gesamtneutralität der Summe aller Ladungsträger in einem Kristall ist generell eine Grundvoraussetzung zur Stabilität von Kristallen. Sie ist im allgemeinen mit großer Genauigkeit erfüllt.

Das 3-Niveau-Modell berücksichtigt die Konzentrationen von lediglich drei geladenen

Defekten:

1. N_{dd}^+ Konzentration geladener, tiefer Donatoren (dd: deep donor); hier: $[EL2^+]$,
2. N_d^+ Konzentration geladener, flacher Donatoren; z.B. $[Si_{Ga}^+]$,
3. N_a^- Konzentration geladener, flacher Akzeptoren; z.B. $[C_{As}^-]$.

Damit ergibt sich für die Neutralitätsbedingung:

$$n + N_a^- = p + N_d^+ + N_{dd}^+ \quad (5.1)$$

Liegt die Fermi-Energie nicht direkt an einer der Bandkanten, so sind die flachen Niveaus vollständig ionisiert und es gilt in guter Näherung:

$$N_a^- = N_a \quad \text{und} \quad N_d^+ = N_d \quad (5.2)$$

Der tiefe Donator EL2 ist entsprechend der Fermi-Dirac-Statistik nur zum Teil ionisiert:

$$N_{dd}^+ = N_{dd} [1 - f(E_{dd})] = N_{dd} \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{dd} - E_F}{k_B T}\right)} \right] \quad (5.3)$$

Ziel des Modells ist, das Kompensationsverhalten von semi-isolierendem GaAs zu beschreiben. Diese Voraussetzung soll nun, zusammen mit einigen experimentellen Ergebnissen, ausgenutzt werden:

- a) Semi-isolierendes GaAs ist n-leitend, also $n > p$ Der Beitrag der Löcher zur Leitfähigkeit wird deshalb vernachlässigt: $p \rightarrow 0$
- b) Die Konzentration der Leitungselektronen in semi-isolierendem GaAs ist um Größenordnungen kleiner als die EL2-Konzentration: $n \ll N_{dd}$
- c) Die Änderung der freien Energie eines Elektrons beim Übergang vom EL2-Niveau in das Leitungsband beträgt [Pon/76]:

$$E_L - E_{dd} = (0.748 - 2.696 \cdot 10^{-4} T) \text{ eV} \quad (5.4)$$

$\Delta E = 0.748 \text{ eV}$ ist dabei die Anregungsenergie des EL2-Defektes und

$\Delta S = 2.696 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ der Entropiebeitrag, der auch die Spinentartung des Defektniveaus enthält.

Die Gleichungen (5.2) und (5.3) werden nun in die Neutralitätsbedingung (5.1) unter Berücksichtigung der Bedingungen (a) und (c) eingesetzt. Es ergeben sich Ausdrücke der Form $\exp[(E_L - E_F)/k_B T]$, die mittels der Boltzmann-Näherung aus Gleichung (4.15) durch den Faktor N_L/n ersetzt werden können.

5. Kompensation von Defekten

Damit wird die Neutralitätsbedingung eine quadratische Gleichung für die Elektronenkonzentration n :

$$n^2 + n \left[N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_{dd}}{k_B T}\right) + (N_a - N_d) \right] + N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_{dd}}{k_B T}\right) \cdot [(N_a - N_d) - N_{dd}] = 0 \quad (5.5)$$

Mit der Bedingung (b) erhält man die Näherungslösung

$$n = \left(\frac{N_{dd}}{N_a - N_d} - 1 \right) N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_{dd}}{k_B T}\right). \quad (5.6)$$

Die Anregungsenergie des EL2-Defektes und der Entropiebeitrag werden in den Zähler des Exponenten eingesetzt. Damit folgt:

$$n = \left(\frac{N_{dd}}{N_a - N_d} - 1 \right) N_L \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (5.7)$$

Setzt man noch die Zahlenwerte für die Zustandsdichte im Leitungsband aus Gl. (4.17), den Entropiebeitrag und die Anregungsenergie ein, so ergibt sich endgültig für die Elektronenkonzentration n im Leitungsband:

$$n = \left(\frac{N_{dd}}{N_a - N_d} - 1 \right) (1.85 \cdot 10^{15} T^{3/2}) / \text{cm}^3 \exp\left(-\frac{0.748 \text{ eV}}{k_B T}\right). \quad (5.8)$$

Während die Shockley-Diagramme aus Kapitel 5.1 bereits numerisch Antworten auf die Fragen nach dem hohen spezifischen Widerstand von semi-isolierendem GaAs und dem weiteren Anstieg des Widerstandes bei wachsender flacher Akzeptorkonzentration gegeben haben, so lassen sich diese Zusammenhänge nun direkt aus Gleichung (5.8) ablesen. Einerseits erkennt man, daß die Elektronenkonzentration n sehr klein sein muß, da der Boltzmann-Faktor bei gewöhnlichen Temperaturen ($k_B T \ll 0.748 \text{ eV}$) sehr klein ist. Der spezifische Widerstand wird somit sehr groß. Andererseits sinkt die Elektronenkonzentration noch weiter ab, wenn die Konzentration flacher Akzeptoren ansteigt, da N_a umgekehrt proportional von n abhängt. Jedoch darf in diesem Fall N_a nicht zu groß werden, da sonst die Bedingung $n > p$ nicht mehr gilt. In diesem Fall würde das Material über die gemischte Leitfähigkeit in die p-Leitung übergehen.

Der Mechanismus der Kompensation geht also in den temperaturunabhängigen Vorfaktor des Boltzmann-Faktors ein. Dieser Vorfaktor wird als Kompensationsgrad k be-

zeichnet. Er berücksichtigt, daß alle flachen Donatoren und ein Teil der tiefen Donatoren ihre Elektronen zur Kompensation der positiven, flachen Akzeptoren abgeben:

$$k \equiv \frac{N_{dd}}{N_a - N_d} - 1. \quad (5.9)$$

Der Ausdruck

$$\tilde{k} = \frac{N_a - N_d}{N_{dd}} \quad (5.10)$$

gibt den Anteil der zur Kompensation abgegebenen Elektronen relativ zur EL2-Konzentration, also den EL2⁺-Anteil, an.

Dividiert man Gleichung (5.8) durch $T^{3/2}$ und bildet dann den Logarithmus zur Basis 10, so ergibt sich:

$$\log\left(\frac{n / \text{cm}^{-3}}{(T / \text{K})^{3/2}}\right) = \log(k \cdot 8.03 \cdot 10^{14}) - \frac{1}{T} \cdot \frac{0.434 \cdot \Delta E}{k_B} \quad (5.11)$$

Trägt man nun aus einer temperaturabhängigen Messung der Elektronenkonzentration n den Ausdruck $\log(n/T^{3/2})$ gegen $1/T$ auf, so ergibt sich eine Gerade, deren Steigung die Anregungsenergie ΔE des dominierenden Defektniveaus zur Leitungsbandkante bestimmt, und deren Achsenabschnitt den Kompensationsgrad k festlegt.

Dominierend in Gleichung (5.11) ist der logarithmische Term, insbesondere mit steigender Temperatur. Er geht gewöhnlich ein bis zwei Größenordnungen stärker in die Gleichung ein. Das bedeutet, daß die Elektronenkonzentration im Leitungsband, und damit auch der spezifische Widerstand, eines semi-isolierenden GaAs-Kristalls bei konstanter Temperatur wesentlich mehr vom Kompensationsgrad, als vom exakten Wert der Anregungsenergie des tiefen Donators abhängt.

Die Verhältnisse aus Gleichung (5.8) sind in Abbildung 5.3 zusammen mit dem spezifischen Widerstand ρ aufgetragen, der über die elektrische Leitfähigkeit σ definiert ist:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (5.12)$$

wobei μ_n und μ_p die Beweglichkeiten der Ladungsträger sind und e die Elementarladung ist. Die Elektronenbeweglichkeit sei hier konstant bei $\mu_n=8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Der höchste spezifische Widerstand wird in Abbildung 5.3 bei vollständiger Kompensation erreicht. An diesem Punkt hat das Material quasi intrinsische Eigenschaften mit einer Elektronenkonzentration aus Gleichung (4.22). Hier kommt das Modell jedoch an die Grenze seiner Gültigkeit, da dann nicht mehr streng $n > p$ gilt. Der Beitrag der

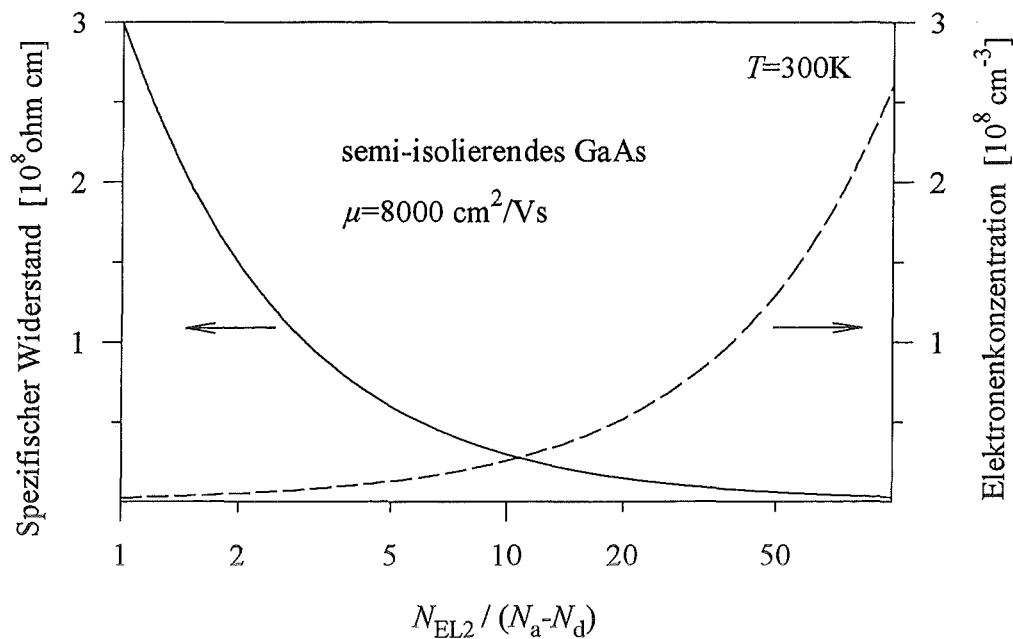


Abb.5.3: Spezifischer Widerstand und Elektronenkonzentration als Funktion des Kompensationsgrades bei 300K

Löcher zur Leitfähigkeit muß explizit berücksichtigt werden. Es liegt in diesen Bereichen gemischte Leitung vor.

Mit ansteigendem Kompensationsgrad fällt der spezifische Widerstand aufgrund der steigenden Konzentration nichtkompensierter Elektronen des tiefen Donators EL2 stark ab.

Für rein intrinsisches Material ohne elektrisch aktive Defekte beträgt der spezifische Widerstand bei 300K mit $\mu_p=400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nach den Gleichungen (5.12, 4.22):

$$\rho_i(300\text{K})=3.2 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}.$$

Fügt man, um die Fermi-Energie leicht abzusenken, einem intrinsischen Material eine kleine Konzentration eines tiefen Akzeptors (z.B. Chrom) hinzu, so errechnet sich mit den Ladungsträgerkonzentrationen $n=3.3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und $p=6.6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und den o.a. Beweglichkeiten der theoretisch maximal mögliche spezifische Widerstand für GaAs [Loo/93] bei 300K unter Beachtung der gemischten Leitung zu:

$$\rho_{\max}(300\text{K})=1.2 \cdot 10^9 \Omega\text{cm}.$$

Das 3-Niveau-Modell ist hier explizit für den EL2-Defekt und die Erklärung der semi-isolierenden Eigenschaften von GaAs dargestellt worden. Der jedoch einzige Term in Gl.(5.11), der spezifisch nur für den EL2-Defekt gilt, ist der Vorfaktor des Kompensa-

tionsgrades, der den oben angesprochenen Entropiebeitrag der Anregung enthält. So läßt sich das Modell auf andere Defekte erweitern, wenn für diese deren Entropiebeitrag bekannt ist, was jedoch meist nicht der Fall ist.

Es wird jedoch angenommen, daß die Werte der Entropiebeiträge zumindest die gleiche Größenordnung, wie für den EL2-Defekt haben. Auf diese Weise lassen sich auch für andere Niveaus, sowohl Donatoren als auch Akzeptoren, mit einer gewissen Unsicherheit Kompensationsgrade angeben. In jedem Fall läßt sich aber aus der Bestimmung der Geradensteigung aus Gleichung (5.11) die Anregungsenergie des dominierenden Defektniveaus angeben, da der zu untersuchende Term keine defektspezifischen Einschränkungen enthält.

Schwierigkeiten bereitet das Modell immer dann, wenn es mehr als einen dominierenden Defekt gibt, der die Lage der Fermi-Energie wesentlich beeinflusst. In diesem Fall liegt die Anregungsenergie zwischen den Defektniveaus.

Der Kompensationsgrad setzt sich aus drei Defektkonzentrationen zusammen. Um die Konzentration eines dieser Defekte zu bestimmen, müssen vorab bereits die anderen Defektkonzentrationen bekannt sein. Die gefundenen Kompensationsgrade bedürfen deshalb oft der Interpretation, was eine weitere Schwäche des Modell darstellt.

5.3 Kompensation in realen Kristallen

5.3.1 Verallgemeinerung der Neutralitätsbedingung

Die Neutralitätsbedingung, wie sie in Gleichung (5.1) beschrieben worden ist, gilt nur für drei, einfach geladene Defekte. Tatsächlich treten in GaAs-Kristallen wesentlich mehr Defekte auf, die zur Kompensation beitragen. Das Modell muß deshalb um beliebig viele Defekte, auch in unterschiedlichen Anregungs- und Ladungszuständen, erweitert werden [Loo/89].

Es sei n_{klm} die Konzentration eines beliebigen Defektzustandes, wobei der Indizes m die angeregten und der Indizes l die geladenen Zustände des Defektes k identifiziert. Weiter soll l_k die Zahl der Ladungszustände des Defektes k in der Bandlücke mit

$$l=0, 1, 2, \dots, l_k$$

sein. l ist also die Zahl ionisierbarer Elektronen. Nach dieser Notation ist der Zustand (l_k+1) der eines Elektrons im Leitungsband. Der neutrale Zustand wird nicht gesondert ausgezeichnet und muß deshalb nicht notwendigerweise bei $l=0$ liegen.

5. Kompensation von Defekten

Für einen Ladungszustand l des Defektes k existieren, in Analogie zum Elektron des Wasserstoffatoms, m_{kl} angeregte Zustände, also

$$m_l = 0, 1, 2, \dots, m_{kl}.$$

Ferner wird die Entartung eines durch die Indizes klm definierten Defektzustandes durch den sogenannten Entartungsfaktor g_{klm} berücksichtigt, der in die Besetzungstatistik, also in die Fermi-Verteilung, eingeht:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + g_{klm} \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}. \quad (5.13)$$

Bezeichnet N_k die Gesamtkonzentration des Defektes k , so ist die Zahl W aller möglichen Zustände durch das folgende Produkt gegeben:

$$W = \prod_k \prod_{l=0}^{l_k} \prod_{m=0}^{m_{kl}} \frac{g_{klm} N_k!}{n_{klm}!}. \quad (5.14)$$

Es läßt sich mit den oben gemachten Annahmen nun zeigen, daß der Besetzungsfaktor n_{klm}/N_k eines Defektes k im Zustand lm durch

$$\frac{n_{klm}}{N_k} = \frac{1}{1 + \sum_{l', m' \neq l, m} \frac{g_{kl'm'}}{g_{klm}} \exp\left[\frac{\varepsilon_{klm} - \varepsilon_{kl'm'} - (l - l')E_F}{k_B T}\right]}. \quad (5.15)$$

beschrieben werden kann. Die Einschränkung der Summationsindizes bedeutet, daß $l' \neq l$ und $m' \neq m$ zur gleichen Zeit gelten soll.

Um alle Energien positiv zu halten, ist das Bezugsniveau hier die Valenzbandkante:

$$\varepsilon_0 = E_V = 0. \quad (5.16)$$

Die Energien selbst sind keine Übergangsenergien, sondern die Lage der Defektniveaus innerhalb der Bandlücke. Die Übergangsenergie für einen Defekt k im Anregungszustand m vom Zustand l in den Zustand $l-1$ ist definiert durch:

$$E_l = \varepsilon_l - \varepsilon_{l-1}. \quad (5.17)$$

Umgekehrt ist die Lage des Defektniveaus einfach die Summe der Übergangsenergien:

$$\varepsilon_l = E_l + E_{l-1} + E_{l-2} + \dots + E_1. \quad (5.18)$$

Um nun Donator- und Akzeptorzustände unterscheiden zu können, werden die möglichen Ladungszustände l eines Defektes k in l_{Dk} Donatorzustände und l_{Ak} Akzeptorzustände aufgeteilt:

$$l = l_{Dk} + l_{Ak} \quad (5.19)$$

Für einen reinen Donator ist somit $l_{Ak}=0$ und einen reinen Akzeptor $l_{Dk}=0$.

Die Konzentrationen positiver und negativer Ladungen lassen sich damit schreiben als:

$$\text{Zahl positiver Ladungen} = p + \sum_{k,l=0,m}^{l=l_{Dk}} (l_{Dk} - l) n_{klm} \quad (5.20)$$

$$\text{Zahl negativer Ladungen} = n + \sum_{k,l=l_{Dk},m}^{l=l_{Dk}+l_{Ak}} (l - l_{Dk}) n_{klm} \quad (5.21)$$

Da die Gesamtneutralität des Systems erfüllt sein muß, liefert der Vergleich der Gleichungen (5.20, 5.21):

$$n = p + \sum_{k,l=0,m}^{l=l_{Dk}+l_{Ak}} (l_{Dk} - l) n_{klm} \quad (5.22)$$

Die Neutralitätsbedingung in dieser Form stellt die allgemeinste Beschreibung der Verteilung der Ladungsträger in einem Halbleiter dar. Zur Lösung dieser Gleichung ist ein umfangreiches System nichtlinearer Gleichungen zu lösen, in dem die Neutralitätsbedingung selbst mit eingeht. Die Zahl der Gleichungen hängt davon ab, wie viele Defekte berücksichtigt werden und welche Randbedingungen gelten sollen.

Allgemein gilt jedoch, daß die Neutralitätsbedingung nicht mehr geschlossen gelöst werden kann, wenn mehr als drei Defekte berücksichtigt werden, deren Besetzung durch die Fermi-Verteilung geregelt wird. Der Grund dafür ist, daß man bei der Rechnung auf algebraische Gleichungen mindestens vom Grade vier für die dominierende Ladungsträgersorte trifft, die nur noch mittels Näherungsverfahren numerisch behandelt werden können.

5.3.2 Die Computerprogramme SEQS und Komp-Sim

Die Leistungsfähigkeit von Computern, insbesondere auch im Bereich erschwinglicher Personal Computer, hat in den letzten Jahren enorm zugenommen. Die Simulation komplexer Modelle zum Kompensationsverhalten von GaAs ist deshalb heute auch in vertretbaren Rechenzeiten möglich. In diesem Abschnitt soll zunächst das kommerzielle Programm SEQS [SEQ/90] anhand eines Beispiels erläutert werden. Danach wird das Programm Komp-Sim vorgestellt, das im Rahmen dieser Arbeit geschrieben worden ist. Es ist gegenüber SEQS stark an das zu behandelnde Problem angepaßt und arbeitet deshalb wesentlich schneller.

5.3.2.1 SEQS

Das Programm SEQS bietet die Möglichkeit, die Lösungen eines Gleichungssystems, das auch nichtlineare Gleichungen enthalten darf, numerisch zu bestimmen. Dies wird hier zur Berechnung der Neutralitätsbedingung und der zugehörigen Variablen in einem Beispiel genutzt.

Für einen semi-isolierenden GaAs-Kristall sollen im Temperaturbereich zwischen $100\text{K} \leq T \leq 1400\text{K}$ verschiedene Ladungsträger- und Defektkonzentrationen, sowie die Lage der Fermi-Energie im Vergleich zu den Bandkanten und der Defektniveaus berechnet werden. Beide Sorten von Antistrukturatomen sollen in verschiedenen Ladungszuständen bei gegebener Gesamtkonzentration vorhanden sein. Weiter soll der Kristall mit dem flachen Donator Silizium und dem flachen Akzeptor Kohlenstoff dotiert sein, wobei sofort vorausgesetzt wird, daß diese Defekte vollständig ionisiert und die Konzentrationen bekannt sind. Für alle Gesamtkonzentrationen der Defekte werden Werte verwendet, wie sie in semi-isolierendem GaAs typisch sind:

Defekt	Konzentration [cm ⁻³]
As _{Ga}	1e16
Ga _{As}	1e14
Si _{Ga}	2e14
C _{As}	5e14

Die Ionisation der Antistrukturatome wird als eine rein intrinsische Reaktion zwischen den geladenen Defekten und den Elektronen bzw. Löchern betrachtet:

$$\text{As}_{\text{Ga}}^0 = \text{As}_{\text{Ga}}^+ + e^- \quad \text{und} \quad \text{As}_{\text{Ga}}^+ = \text{As}_{\text{Ga}}^{2+} + e^- , \quad (5.23, 5.24)$$

$$\text{Ga}_{\text{As}}^0 = \text{Ga}_{\text{As}}^- + h^+ \quad \text{und} \quad \text{Ga}_{\text{As}}^- = \text{Ga}_{\text{As}}^{2-} + h^+ . \quad (5.25, 5.26)$$

Die zugehörigen Besetzungsfaktoren werden nach der Fermi-Verteilung berechnet, wobei die Entartungsfaktoren gleich eins gesetzt werden.

Die Breite der Bandlücke geht als rein temperaturabhängige Größe, wie auch die Zustandsdichten, in das Gleichungssystem mit ein.

Ferner müssen dann noch die Bilanzgleichungen für die freien Ladungsträger und die Antistrukturatome berücksichtigt werden.

Die Lage des Energieniveaus für den Defekt As_{Ga}^+ wird nach Gl.(5.4) als temperaturabhängig angenommen. Der doppelt geladene Zustand soll ebenfalls leicht von T ab-

hängen. Für die geladenen Niveaus des Defektes Ga_{As} sind die Abhängigkeiten von der Temperatur nicht bekannt. Sie sollen hier einen konstanten Abstand zur Valenzbandkante behalten.

Die wichtigste Gleichung ist die Neutralitätsbedingung, die gegebenenfalls durch Vorfaktoren stärker gewichtet werden kann.

Für die verschiedenen Größen wird folgende Nomenklatur verwendet:

Symbol	Größe	Einheit
n	Konzentration freier Elektronen	cm^{-3}
p	Konzentration freier Löcher	cm^{-3}
ab	Gesamtkonzentration des Defektes Ga_{As}	cm^{-3}
ab0	Konzentration des Defektes Ga_{As}^0	cm^{-3}
abm	Konzentration des Defektes Ga_{As}^-	cm^{-3}
ab2m	Konzentration des Defektes $\text{Ga}_{\text{As}}^{2-}$	cm^{-3}
ba	Gesamtkonzentration des Defektes As_{Ga}	cm^{-3}
ba0	Konzentration des Defektes As_{Ga}^0	cm^{-3}
bap	Konzentration des Defektes As_{Ga}^+	cm^{-3}
ba2p	Konzentration des Defektes $\text{As}_{\text{Ga}}^{2+}$	cm^{-3}
sam	Konzentration C_{As}^-	cm^{-3}
sdp	Konzentration Si_{Ga}^+	cm^{-3}
EAB0M	Energieniveau des Defektes $\text{Ga}_{\text{As}}^{0/-}$	eV
EABM2M	Energieniveau des Defektes $\text{Ga}_{\text{As}}^{-/2-}$	eV
EBAP0	Energieniveau des Defektes $\text{As}_{\text{Ga}}^{+/0}$	eV
EBA2PP	Energieniveau des Defektes $\text{As}_{\text{Ga}}^{2+/+}$	eV
Eg	Breite der Bandlücke	eV
NL	Zustandsdichte an der Leitungsbandkante	cm^{-3}
NV	Zustandsdichte an der Valenzbandkante	cm^{-3}
EF	Fermi-Energie	eV
kB	Boltzmann-Konstante	eV/K
T	Temperatur	K

Insgesamt ergibt sich damit ein Satz von 16 Gleichungen mit 22 Variablen. Um eine eindeutige Lösung zu erhalten, müssen deshalb 6 Variablen konstant gehalten werden. Neben der Boltzmann-Konstante sind dies die 4 Gesamtkonzentrationen der Defekte und die Temperatur, die hier als Bereichsvariable verwendet wird.

Die nächste Seite zeigt das Ergebnis der Simulationsrechnung für $T=300\text{K}$, wie es von SEQS ausgegeben wird. Aufgeführt ist die Summe der Residuen aller Gleichungen, die Gleichungen selbst, die Ergebnisse für die einzelnen Variablen und die Residuen für die einzelnen Gleichungen. Die Zeichen hinter den Variablen haben die Bedeutung:

5. Kompensation von Defekten

Scaled Sum (residuals)^2= 8.03353e-21

-----EQUATIONS-----

- 1) $1e3*(n+abm+2*ab2m+sam)=1e3*(p+bap+2*ba2p+sdp)$
- 2) $abm/ab0=\exp((-EAB0M+EF)/(kB*T))$
- 3) $ab2m/abm=\exp((-EABM2M+EF)/(kB*T))$
- 4) $bap/ba0=\exp((EBAP0-EF)/(kB*T))$
- 5) $ba2p/bap=\exp((EBA2PP-EF)/(kB*T))$
- 6) $ab=ab0+abm+ab2m$
- 7) $ba=ba0+bap+ba2p$
- 8) $n/NL=\exp((EF-Eg/2)/(kB*T))$
- 9) $p/NV=\exp((-EF-Eg/2)/(kB*T))$
- 10) $EAB0M=-Eg/2+0.1$
- 11) $EABM2M=-Eg/2+0.2$
- 12) $EBAP0=Eg/2-(0.748-2.696e-4*T)$
- 13) $EBA2PP=-0.22+5e-5*T$
- 14) $Eg=1.519-5.405e-4*T^2/(T+204)$
- 15) $NL=8.63e13*T^{1.5}*(1-1.93e-4*T-4.19e-8*T^2)$
- 16) $NV=1.83e15*T^{1.5}$

-----VARIABLES-----

- 1) n 4.95733487184e+07*P
- 2) abm 2.46155294610e+03*P
- 3) ab2m 9.9999999975e+13*P
- 4) sam 5.0000000000e+14*H
- 5) p 1.02178632882e+05*P
- 6) bap 4.99996613662e+14*P
- 7) ba2p 1.71790357501e+09*P
- 8) sdp 2.0000000000e+14*H
- 9) ab0 1.26598141530e-06*P
- 10) EAB0M -6.11241071429e-01
- 11) EF 1.20237943100e-01*B Lower=-8.000e-01 Upper=8.000e-01
- 12) kB 8.6170000000e-05*H
- 13) T 3.0000000000e+02*H*R
- 14) EABM2M -5.11241071429e-01
- 15) ba0 9.50000166843e+15*P
- 16) EBAP0 4.41210714286e-02
- 17) EBA2PP -2.0500000000e-01
- 18) ab 1.0000000000e+14*H
- 19) ba 1.0000000000e+16*H
- 20) NL 4.20772953724e+17*P
- 21) Eg 1.42248214286e+00*B Lower=1.000e-05 Upper=1.520e+00
- 22) NV 9.50895893355e+18*P

-----SCALED-----RESIDUALS-----

- | | | | |
|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 1) -7.4e-13 | 5) -5.3e-12 | 9) 5.5e-11 | 13) 6.6e-12 |
| 2) -1.5e-11 | 6) 3.8e-13 | 10) -1.6e-12 | 14) 2.0e-12 |
| 3) -1.0e-11 | 7) 4.4e-13 | 11) -2.0e-12 | 15) 1.1e-12 |
| 4) -5.1e-12 | 8) 6.0e-11 | 12) -3.2e-11 | 16) -3.3e-13 |

Ergebnisse der Simulationsrechnung mit SEQS für semi-isolierendes GaAs bei 300K

H für 'Hold', P für 'Positive' und B für 'Bounds'.

Um die Rechenzeit zu verkürzen, ist der Bereich möglicher Lösungen für viele Variablen mit der Option P eingeschränkt. Für die Fermi-Energie und die Breite der Bandlücke ist der Bereich physikalisch sinnvoller Lösungen durch die Option 'B' noch enger definiert.

Im allgemeinen gilt, daß die Rechenzeit um so kürzer ist, je dichter die Werte für die Variablen bereits bei ihrer jeweiligen Lösung sind. Es ist deshalb zweckmäßig, die vor der Berechnung einzugebenden Ausgangswerte möglichst geeignet zu wählen, da sich sonst die Rechenzeit extrem verlängern kann, oder unter Umständen auch keine Lösung gefunden wird. Auch die Form und die Reihenfolge der Gleichungen können die Rechenzeit stark beeinflussen.

Als Modus zur Lösung des Gleichungssystems wurde hier 'Scaled Solutions' gewählt. Bei dieser Methode wird zunächst geprüft, ob beide Seiten einer Gleichung von Null verschiedene Werte haben. Ist dies der Fall, wird die gesamte Gleichung durch deren rechte Seite dividiert. Die Variablen der Gleichung werden dann so verändert, daß die rechte Seite den Wert 1 annimmt. Dieser Vorgang wird simultan für alle Gleichungen des Systems durchgeführt. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Gleichungssysteme, deren einzelne Gleichungen große numerische Unterschiede aufweisen.

Eine alternative Möglichkeit ist der Modus 'Solution', bei dem die Differenzen der jeweils rechten und linken Seiten der Gleichungen betrachtet werden.

Die Rechenzeit für die gefundene Einzellösung bei 300K betrug mit einem Computer 486 DX 2-66 etwa 1 Minute. Dabei waren die Ausgangswerte für die Variablen nicht weiter als etwa zwei Größenordnungen von ihren Lösungen entfernt.

Die Ergebnisse für die Konzentration der Elektronen und die Lage der Fermi-Energie in der Nähe der Bandmitte entsprechen den Erwartungen für semi-isolierendes Material. Die berechnete Elektronenkonzentration würde bei einer Beweglichkeit der freien Elektronen von $8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu einem spezifischen Widerstand von ca. $16 \text{ M}\Omega\text{cm}$ führen.

In den Abbildungen 5.4a und 5.4b sind die Lösungen des Gleichungssystems im Temperaturbereich von 100 bis 1400K (in jeweils 10K-Schritten) dargestellt. Ausgehend von der Lösung bei 100K betrug die Rechenzeit insgesamt etwa 15 Minuten.

Zunächst erkennt man, daß über den gesamten Temperaturbereich $n > p$ gilt. Das Material ist somit n-leitend. Mit steigender Temperatur wächst die Konzentration der freien Ladungsträger exponentiell an, was auf den semi-isolierenden Charakter hinweist. Oberhalb von etwa 900K gleichen sich die Konzentrationen nahezu an. Das Material hat hier rein intrinsische Eigenschaften und geladene Defekte spielen dann in der Neutralitätsbedingung keine Rolle mehr.

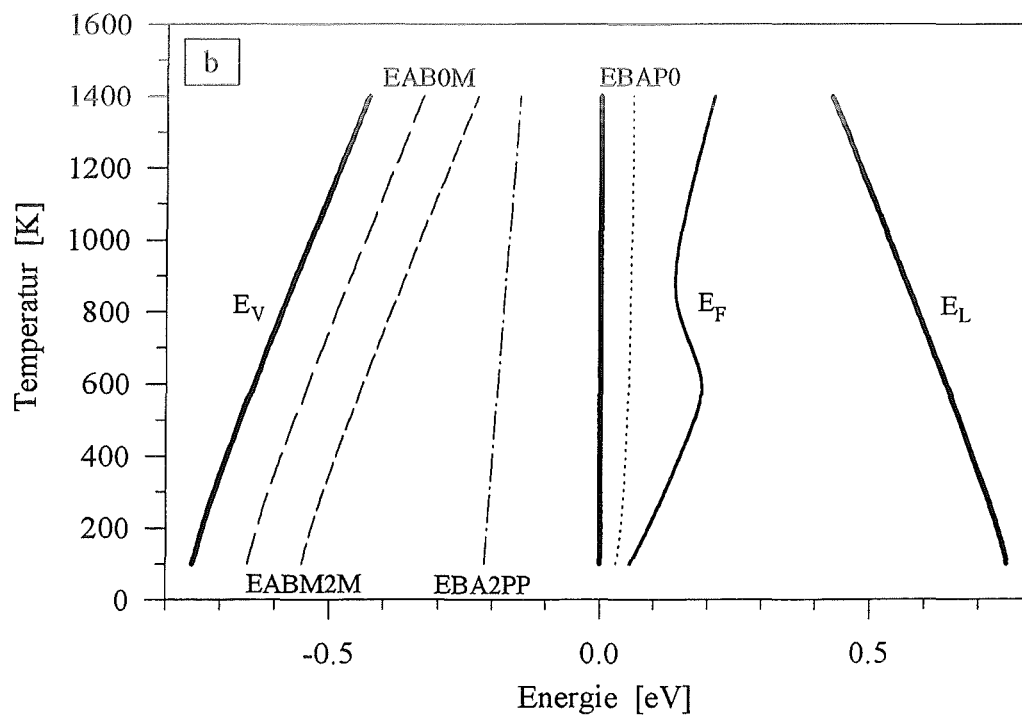
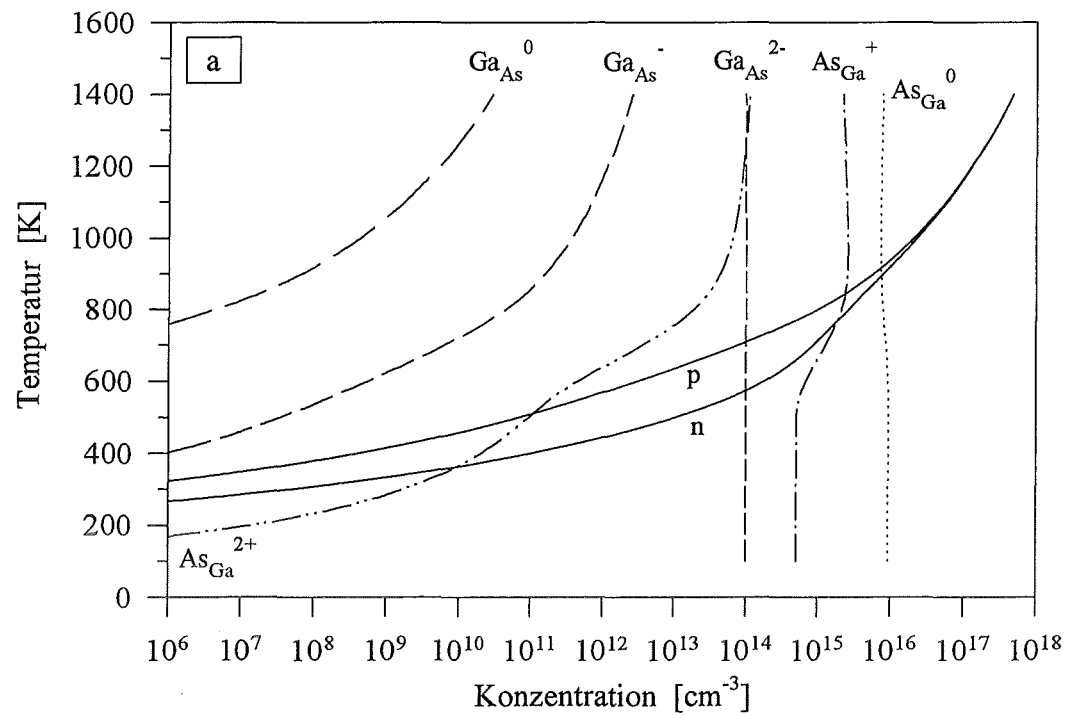


Abb.5.4a, b: Temperaturabhängige Konzentration freier Ladungsträger, geladener und ungeladener Defekte (a) sowie die Lage der Energieniveaus und der Fermi-Energie (b)

Da sich die Fermi-Energie im betrachteten Temperaturintervall oberhalb des einfach geladenen Energieniveaus des Donators As_{Ga} fixiert, ist der dominierende Anteil dieses Defektes mit Elektronen besetzt und somit neutral geladen. Der einfach positiv geladene Zustand hat aber dennoch die höchste Konzentration aller geladenen Defekte. Der Anteil des doppelt positiv geladenen Zustandes ist, insbesondere im Bereich kleiner Temperaturen, vernachlässigbar klein.

Ebenfalls aufgrund der Lage der Fermi-Energie ist der Akzeptor Ga_{As} über den gesamten Temperaturbereich fast vollständig mit Elektronen besetzt, also ionisiert. Die bei weitem höchste Konzentration hat das Niveau, das den geringsten Abstand zur Fermi-Energie aufweist. Dies ist hier der doppelt negativ geladene Zustand $\text{Ga}_{\text{As}}^{2-}$.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Programm SEQS zwar sehr flexibel ist, da das Gleichungssystem sehr schnell verändert werden kann, jedoch auch relativ langsam rechnet. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Zahl der Defekte, deren Besetzung nach der Fermi-Statistik bestimmt wird, merklich erhöht. Die Rechenzeiten steigen dann stark an, falls überhaupt noch Lösungen gefunden werden. Der Grund dafür ist, daß SEQS aufgrund seiner Konstruktion mit unnötig vielen Gleichungen rechnen muß. So fließen beispielsweise alle Gleichungen, die nur von der Temperatur abhängen, immer wieder in den Lösungszyklus mit ein, obwohl die Temperatur hier als Bereichsvariable definiert ist und somit für eine bestimmte Berechnung konstant ist.

5.3.2.2 Komp-Sim

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Software entwickelt, die die Neutralitätsbedingung für beliebig viele Defekte, mit einem oder mehreren geladenen Zuständen, sehr effektiv lösen kann. Die Programmiersprache war kompilierbares 'Turbo-Basic'.

Der Grundgedanke ist folgender: sucht man die Lösung der Neutralitätsbedingung bei einer konstanten Temperatur, so können alle Funktionen, die nur von der Temperatur abhängen, vorab berechnet werden. Die Besetzung der Defektniveaus ist dann, geregelt durch Fermi-Funktionen, im wesentlichen nur noch von der Fermi-Energie abhängig. Die Fermi-Energie selbst sollte sich innerhalb der Bandlücke fixieren.

In der Neutralitätsbedingung werden alle Größen auf die linke Seite geschrieben, so daß, falls die Bedingung erfüllt ist, die rechte Seite den Wert null annimmt. Im Programmablauf wird der Wert der linken Seite berechnet und einer Hilfsgröße a_j zugeordnet:

$$n - p + \sum_i \text{Defekt}_i = a_j \quad (5.27)$$

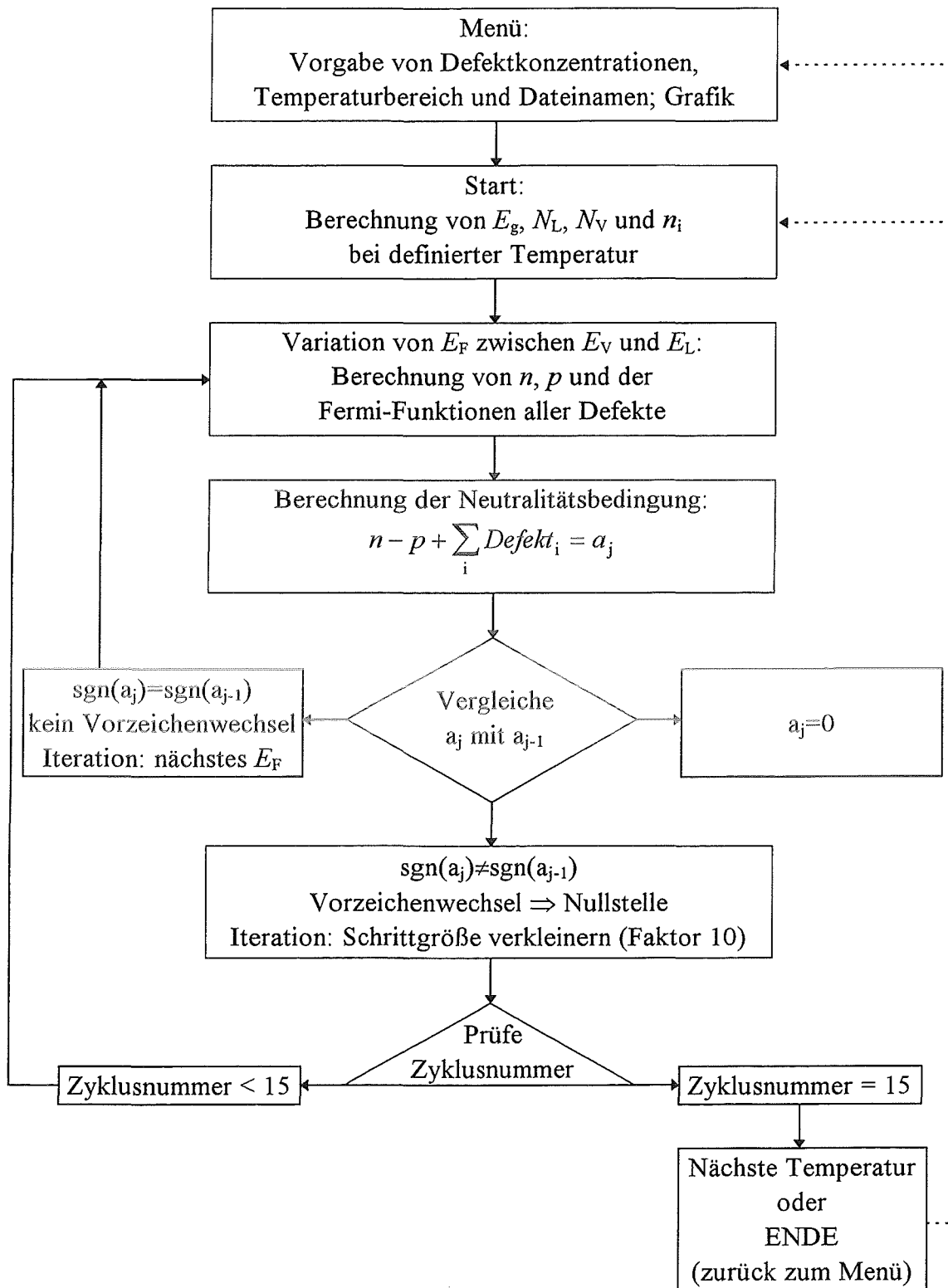


Abb.5.5: Blockdiagramm des Programms Komp-Sim

Läßt man die Fermi-Energie nun zwischen der Valenzbandkante und der Leitungsbandkante mit einer bestimmten Schrittweite (0.1 eV) laufen, so wird sich zwischen zwei Werten für die Fermi-Energie, innerhalb derer die Neutralitätsbedingung erfüllt ist, das Vorzeichen von a_j ändern. Der Vorzeichenwechsel indiziert eine Nullstelle, die durch eine Verkleinerung der Schrittweite für die Fermi-Energie um den Faktor 10 weiter eingegrenzt wird. Dieser Iterationszyklus, der durch den Vorzeichenwechsel von a_j abschließt, wird insgesamt 15 mal durchlaufen. Zuletzt ist also die Nullstelle, und somit die Fermi-Energie, auf 15 Stellen genau bestimmt.

In Abbildung 5.5 ist dieser Programmablauf anhand eines Blockdiagramms dargestellt.

Das Programm wird über ein Menü bedient, in dem die Defektkonzentrationen und der Temperaturbereich, der in 1K-Schritten durchlaufen wird, festgelegt wird. Ferner wird der Simulation eine Datendatei zugeordnet, in der alle relevanten Größen gespeichert werden. Die Daten werden in einem Format abgespeichert, daß für alle handelsüblichen Grafikprogramme unter MSDOS oder MS-Windows lesbar ist.

Während der Simulation kann die Bildschirmausgabe zu- oder abgeschaltet werden. Die Ausgabe zeigt die folgenden Größen:

- aktuelle Temperatur,
- ionisierter Anteil der Defekte in cm^{-3} und in Prozent,
- Elektronen- und Löcherkonzentration,
- den Wert der Differenz $n \cdot p - n_i^2$ (die null ergeben sollte),
- den Wert für die Abweichung der Neutralitätsbedingung von null.

Insbesondere die beiden letzten Größen liefern eine ständige Kontrolle für die Zuverlässigkeit und die Genauigkeit der gefundenen Lösungen.

Die Rechenzeiten konnten mit dieser Software um etwa einen Faktor 100 bis 1000 (abhängig von der Zahl der Defekte) gegenüber dem Programm SEQS verkürzt werden. Ein Nachteil des Programms ist, daß Änderungen, z.B. für die Ionisierungsenergien oder neue Defektniveaus, im Quellcode durchgeführt werden müssen, der anschließend erneut zu kompilieren ist. Eine wesentliche Verbesserung würde deshalb eine interaktive Programmierung unter MS-Windows darstellen, z.B. mittels 'Visual Basic' oder 'Visual C++'.

Die Abbildungen 5.6a und 5.6b zeigen ein Beispiel einer Simulationsrechnung mit Kom-Sim, in der zehn Defekte berücksichtigt wurden, drei davon in mehrfach geladenen Zuständen. Betrachtet wird hier die Elektronenkonzentration und die Fermi-Energie in Abhängigkeit von der Temperatur. Die ausgewählten Defekte und deren Konzentrationen sind durchaus realistisch für GaAs-Kristalle.

Die Diagramme stellen eine Kurvenschar dar, deren Parameter die Konzentration des flachen Akzeptors Kohlenstoff ist, der zwischen 10^{14} und 10^{15} cm^{-3} variiert wird.

5. Kompensation von Defekten

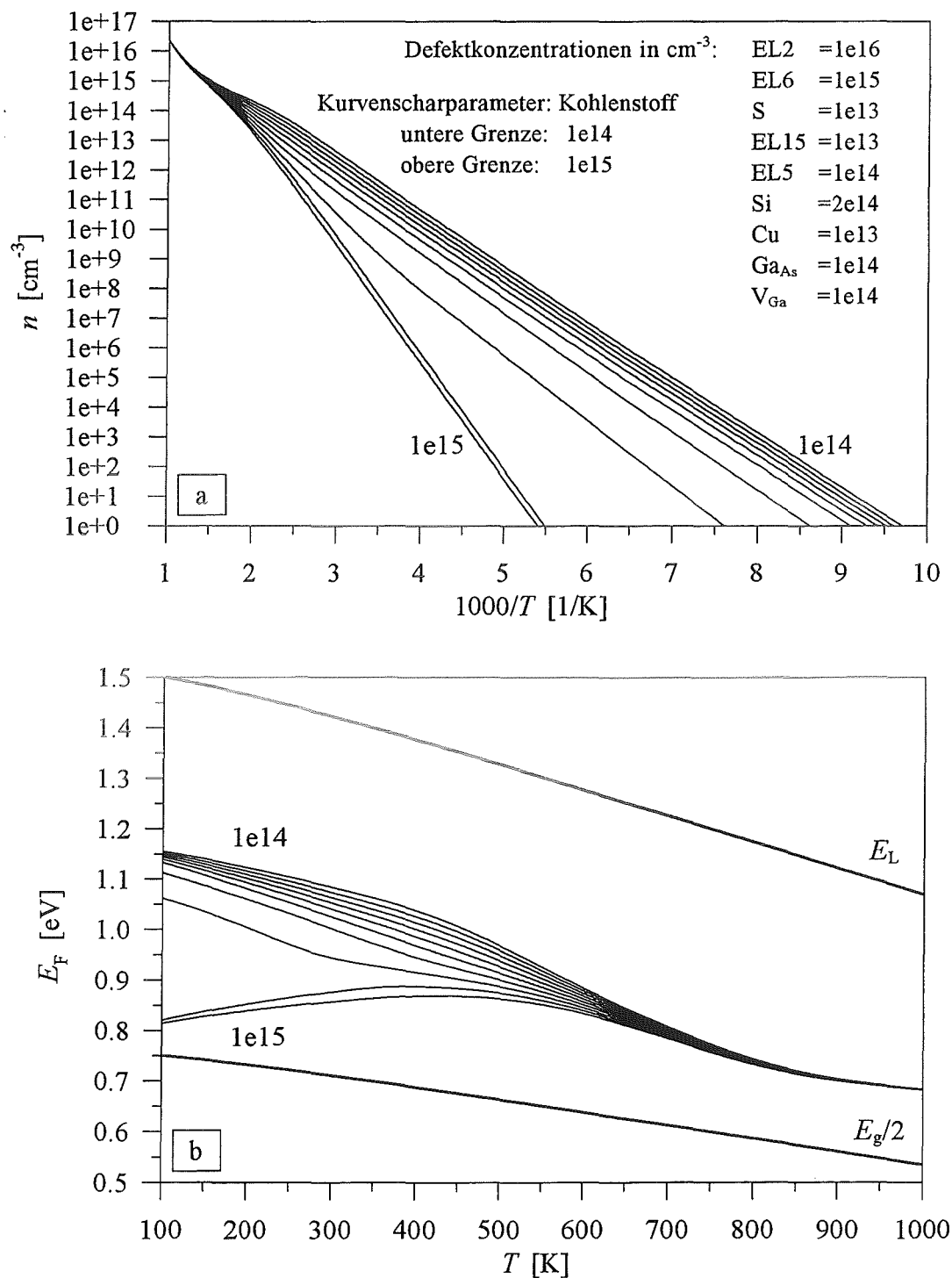


Abb.5.6a, b: Elektronenkonzentration (a) und Fermi-Energie (b) als Funktion der Temperatur; Kurvenscharparameter: Kohlenstoffkonzentration

Man erkennt deutlich, wie sprunghaft sich die elektrischen Eigenschaften des Materials ändern können, wenn eine der vorgegebenen Defektkonzentrationen geändert wird. Im vorliegenden Fall fixiert sich die Fermi-Energie bei niedrigem Kohlenstoff-Gehalt bis etwa $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ zunächst bei den tiefen Donatoren EL5 und EL6, was zu einer relativ hohen Elektronenkonzentration führt. Steigt die Kohlenstoffkonzentration nur wenig über diesen Wert, fällt die Fermi-Energie fast spontan innerhalb der Bandlücke um etwa 0.2 eV (bei 300K) ab und stabilisiert sich dann bei dem tiefen Donator EL2. Für die Konzentration der Elektronen ergibt sich ein Abfall um etwa vier Größenordnungen. Das Material ist in diesem Zustand semi-isolierend.

Die Modellrechnung zeigt nachhaltig, wie stark der Mechanismus der Kompensation die Elektronenkonzentration bzw. den spezifischen Widerstand von GaAs beeinflussen kann. Obwohl die Konzentration des Kohlenstoffs immer weit unter der von EL2 liegt, führt eine kleine Variation seines Gehaltes zu großen Änderungen der elektrischen Eigenschaften des Materials.

Für die zehn Kurven wurde die Neutralitätsbedingung insgesamt mehr als 9000 Mal gelöst. Die Rechenzeit dafür betrug circa 10 Minuten. Eine äquivalente Lösung mittels SEQS hätte eine Rechenzeit von einigen Tagen in Anspruch genommen.

6. Elektrische Transporteigenschaften von GaAs

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Größen theoretisch hergeleitet, die den elektrischen Stromtransport in GaAs bestimmen. Ferner werden einige thermoelektrische und thermomagnetische Effekte beschrieben und deren Einfluß auf Widerstands- und Halleffektmessungen abgeschätzt.

6.1 Die elektrische Leitfähigkeit

Bewegte Ladungen lassen sich mathematisch mittels der elektrischen Stromdichte beschreiben:

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \tilde{\rho}(\vec{x}, t) \vec{v}(\vec{x}, t), \quad (6.1)$$

wobei $\tilde{\rho}(\vec{x}, t)$ die Dichte und $\vec{v}(\vec{x}, t)$ die Geschwindigkeit der bewegten Ladungen ist. Die Bewegung der Ladungen im Leiter soll stationär sein. Aus der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\delta \tilde{\rho}}{\delta t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad (6.2)$$

folgt somit

$$\operatorname{div} \vec{j} = 0, \quad (6.3)$$

was die Konstanz der mittleren Gesamtladung ausdrückt, die in einem beliebigen Volumen des Leiters eingeschlossen ist. Die sich bewegenden elektrischen Ladungen erzeugen ein magnetisches Feld, das jedoch nicht von der Zeit abhängt. Aus der Maxwell-Gleichung

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \quad (6.4)$$

folgt damit, daß das elektrische Feld innerhalb des Leiters konstant ist und ein Potential besitzt:

$$\operatorname{rot} \vec{E} = 0. \quad (6.5)$$

Den Gl.(6.3) und (6.4) muß noch eine weitere Bedingung hinzugefügt werden, die die Stromdichte und das elektrische Feld miteinander verbindet. Diese Verbindung ist das Ohmsche Gesetz. Für einen homogenen und isotropen Leiter gilt:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (6.6)$$

Der Proportionalitätsfaktor σ ist die materialabhängige, spezifische elektrische Leitfähigkeit. Sie ist der reziproke Wert des spezifischen Widerstandes:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (6.7)$$

Die Formel für die elektrische Leitfähigkeit wurde bereits in Gl.(5.12) angegeben. Sie hängt in komplizierter Weise von der Temperatur ab, da sowohl die Konzentration der Ladungsträger als auch deren Beweglichkeit temperaturabhängige Größen sind. Sie soll im folgenden hergeleitet werden.

Dazu werden Elektronen mit der effektiven Masse m_e^* in einem elektrischen Feld E_x in x-Richtung betrachtet. Die Leitungselektronen eines Halbleiters werden in diesem elektrischen Feld beschleunigt und unterliegen der Bewegungsgleichung:

$$m_e^* \frac{dv_x}{dt} = -eE_x. \quad (6.8)$$

Multipliziert man diese Differentialgleichung mit der zeitlichen Ableitung der Verteilungsfunktion, so erhält man die Boltzmann-Gleichung, die die zeitliche Änderung der Besetzung der Zustände beschreibt:

$$\frac{df(E, T)}{dt} = -\frac{eE_x}{m_e^*} \frac{df(E, T)}{dv_x}. \quad (6.9)$$

Es wird nun die phänomenologische Annahme gemacht, daß eine neue Verteilung $f_1(E, T)$ innerhalb einer charakteristischen Zeit τ , die auch Relaxationszeit genannt wird, in die Gleichgewichtsverteilung $f(E, T)$ zurückkehrt:

$$-\frac{df(E, T)}{dt} = \frac{f_1(E, T) - f(E, T)}{\tau} \quad (6.10)$$

mit der Lösung:

$$(f_1(E, T) - f(E, T))(t) = (f_1(E, T) - f(E, T))(0) \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (6.11)$$

Die durch die Rekombinationsprozesse entstehende elektrische Stromdichte ist dann:

$$j_x = -e \int_{E_L}^{\infty} v_x N_L(E) (f_1(E, T) - f(E, T)) dE. \quad (6.12)$$

Setzt man Gl.(6.9) und (6.10) in Gl.(6.12) ein, so ergibt sich:

$$j_x = -e^2 \int_{E_L}^{\infty} \frac{E_x}{m_e^*} N_L(E) \tau v_x \frac{df(E, T)}{dv_x} dE. \quad (6.13)$$

Nutzt man die kubische Symmetrie des Kristalls (Bänder isotrop), dann ist

$$E = \frac{1}{2} m_e^* (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{3}{2} m_e^* v_x^2. \quad (6.14)$$

Weiter wird die Verteilungsfunktion $f(E, T)$ durch die Boltzmann-Verteilung genähert. Damit folgt für Gl.(6.13):

$$j_x = \frac{2(2m_e^*)^{3/2} e^2}{3\pi m_e^* \hbar^2 k_B T} E_x \int_{E_L}^{\infty} \tau E^{3/2} \exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right) dE. \quad (6.15)$$

Der Faktor $\exp(E_F/k_B T)$ wird durch $n/N_L \exp(E_L/k_B T)$ ersetzt. Ferner substituiert man:

$$z = \frac{E - E_F}{k_B T}. \quad (6.16)$$

Mit diesen Umformungen erhält man aus Gl.(6.15) für die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{4ne^2}{3\sqrt{\pi} m_e^*} \int_0^{\infty} \tau z^{3/2} \exp(-z) dz. \quad (6.17)$$

Nimmt man weiter an, daß sich die Relaxationszeit isotrop verhält und proportional einer Potenz der Energie der Ladungsträger ist

$$\tau = r(E - E_L)^{\tilde{p}}, \quad (6.18)$$

so kommt man zu dem Integral:

$$\sigma = \frac{4ne^2}{3\sqrt{\pi} m_e^*} r (k_B T)^{\tilde{p}} \int_0^{\infty} z^{\tilde{p}+3/2} \exp(-z) dz. \quad (6.19)$$

Dieses Integral wird von der Gammafunktion $\Gamma(\tilde{p} + 5/2)$ gelöst.¹

Für die spezifische elektrische Leitfähigkeit ergibt sich damit endgültig die Formel:

$$\sigma = \frac{4ne^2}{3\sqrt{\pi} m_e^*} r (k_B T)^{\tilde{p}} \Gamma(\tilde{p} + 5/2). \quad (6.20)$$

Die Driftgeschwindigkeit der Elektronen sollte sich proportional zum angelegten elek-

¹ Allgemein gilt [Bro/79]:

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}} \quad \text{für } a > 0 \text{ und } n > -1$$

mit $\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} t^{x-1} \exp(-t) dt$ Eulersche Definition

oder $\Gamma(x) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n! n^{x-1}}{x(x+1)(x+2)\dots(x+n+1)}$ Gaußsche Definition

trischen Feld verhalten. Den Proportionalitätsfaktor μ bezeichnet man als die Beweglichkeit der Elektronen:

$$\vec{v}_n = \mu_n \vec{E} \quad (6.21)$$

Mit $\tilde{\rho}_n = en$, der Definition der Stromdichte aus Gl.(6.1) und dem Ohmschen Gesetz aus Gl.(6.6) folgt somit:

$$\sigma_n = en\mu_n \quad (6.22)$$

Dies ist die gesuchte Beziehung für den elektronischen Anteil zur Leitfähigkeit. Eine analoge Betrachtung für den Beitrag der Löcher zur Leitfähigkeit führt dann zu der gesuchten Beziehung für die gesamte elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (6.23)$$

Mit Gl.(6.20) folgt, unabhängig von der Art der Ladungsträger, für die Beweglichkeit:

$$\mu = \frac{4e}{3\sqrt{\pi} m^*} r (k_B T)^{\tilde{p}} \Gamma(\tilde{p} + 5/2). \quad (6.24)$$

Aus den Gleichungen (6.20) und (6.24) erkennt man explizit die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Beweglichkeit von der Temperatur über den Parameter $\tilde{p}$, der die Potenz der Energieabhängigkeit für die Relaxationszeit τ bestimmt. Trägt man $\log(\mu)$ gegen $\log(T)$ aus einer Messung dieser Größen auf, so läßt sich $\tilde{p}$, der auch Streuparameter genannt wird, aus der Steigung der Kurve sofort bestimmen. Für die verschiedenen Streumechanismen nimmt $\tilde{p}$ die folgenden Werte an:

- Streuung an ionisierten Störstellen: $\tilde{p} = 3/2$
- Streuung an akustischen Phononen: $\tilde{p} = -3/2$
- Streuung an optischen Phononen: $\tilde{p} = 1/2$
- Piezoelektrische Streuung an effektiven Ladungen im Gitter: $\tilde{p} = -1/2$

In Verbindungshalbleitern wie GaAs überwiegt meist die Streuung der Ladungsträger an optischen Phononen. Viele Messungen, auch die in dieser Arbeit, zeigen jedoch, daß es für die o.a. Werte des Streuparameters starke Abweichungen geben kann. Neben der Überlagerung der Streumechanismen ist dafür insbesondere die Tatsache verantwortlich, daß die einzelnen Streuprozesse zusätzlich kompliziert von der Konzentration der Ladungsträger und folglich auch von der Konzentration der Defekte im Material abhängen [Wal/79, How/53]. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist somit auch ein Maß für die Reinheit eines Materials.

Abbildung 6.1 zeigt den Zusammenhang der Beweglichkeit mit der Ladungsträgerkonzentration für die einzelnen Streuprozesse und die resultierende Gesamtbeweglichkeit für n-Typ GaAs bei Raumtemperatur. Die Gesamtbeweglichkeit μ_{tot} errechnet sich

6. Elektrische Transporteigenschaften von GaAs

aus den einzelnen Beweglichkeiten μ_i nach der Matthiessen-Regel:

$$\frac{1}{\mu_{\text{tot}}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (6.25)$$

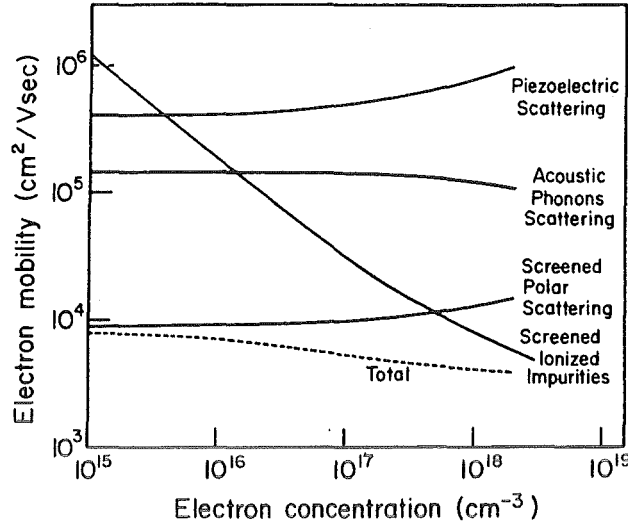


Abb.6.1: Beweglichkeit der Elektronen als Funktion der Elektronenkonzentration für verschiedene Streuprozesse in n-type GaAs bei Raumtemperatur [Wal/79]

Aus Gl.(6.24) wird weiter deutlich, daß die Beweglichkeit der Elektronen größer sein muß als die der Löcher, da die effektiven Massen umgekehrt proportional in die Formel eingehen. Bei Raumtemperatur haben die Elektronen in handelsüblichem, semi-isolierendem GaAs Beweglichkeiten im Bereich von 5000 bis 8000 cm²/Vs. Die Beweglichkeit der Löcher ist mit etwa 400 cm²/Vs deutlich niedriger.

Führt man eine über alle Energien gemittelte Relaxationszeit $\tilde{\tau}$ ein,

$$\tilde{\tau} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} r (k_B T)^{\tilde{p}} \int_0^{\infty} z^{\tilde{p}+3/2} \exp(-z) dz \quad (6.26)$$

so folgt für Gl.(6.20) und (6.24):

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_e^*} \tilde{\tau} \quad \text{und} \quad \mu = \frac{e}{m^*} \tilde{\tau}. \quad (6.27, 6.28)$$

Für typische Werte von semi-isolierendem GaAs ergeben sich damit mittlere Relaxationszeiten im Bereich von $\tilde{\tau} \approx 10^{-8}$ s.

6.2 Der zusätzliche Einfluß eines Magnetfeldes - Halleffekt

Weitere wichtige Informationen über den Ladungsträgertransport können gewonnen werden, wenn zu dem elektrischen Feld weiter ein magnetisches Feld angelegt wird.

In die Bewegungsgleichung (6.8) geht nun neben der Coulomb-Kraft als weiterer Term die Lorentz-Kraft ein. Die allgemeine Formulierung für die gesamte elektromagnetische Kraft, die auf ein bewegtes Elektron wirkt, ist nun:

$$m_e^* \frac{d\vec{v}}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (6.29)$$

Die zeitliche Änderung der Besetzung der Zustände wird nun auch ortsabhängig:

$$\frac{df}{dt} = \frac{d\vec{r}}{dt} \nabla_{\vec{r}} f + \frac{d\vec{v}}{dt} \nabla_{\vec{v}} f. \quad (6.30)$$

Mit $d\vec{v}/dt$ aus Gl.(6.29) und df/dt aus Gl.(6.10) folgt:

$$\frac{f_1 - f}{\tau} = -\frac{e}{m_e^*} (\vec{E} \nabla_{\vec{v}} f + \vec{v} \times \vec{B} \nabla_{\vec{v}} f) + \vec{v} \nabla_{\vec{r}} f. \quad (6.31)$$

Die Gradienten werden durch die Energieabhängigkeit der Verteilungsfunktion ausgedrückt, wobei höhere Ableitungen von df/dE vernachlässigt werden:

$$\nabla_{\vec{v}} f = \nabla_{\vec{v}} \left(\vec{E} \frac{df}{dE} \right) = m_e^* \vec{v} \frac{df}{dE}, \quad (6.32)$$

$$\nabla_{\vec{r}} f = \nabla_{\vec{r}} \left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right) = k_B T \frac{df}{dE}. \quad (6.33)$$

Die Abweichung vom Gleichgewicht soll klein sein, so daß df in einer Taylorreihe entwickelt werden kann:

$$df = f_1 - f = \vec{v} \frac{dE}{d\vec{v}} \frac{df}{dE}. \quad (6.34)$$

Der Faktor $dE/d\vec{v}$ ist der sogenannte Kristallimpuls der Ladungsträger. Die Berechnung seiner Komponenten führt zu den gesuchten Stromdichten. Zunächst wird er als Funktion der Energie ausgedrückt:

$$f_1 - f = \vec{v} \vec{c}(E) \frac{df}{dE}. \quad (6.35)$$

Mit der üblichen Versuchsanordnung von Halleffektmessungen lassen sich folgende Einschränkungen machen:

- elektrische Felder sind nur in der xy-Ebene vorhanden,
- das magnetische Feld zeigt in z-Richtung.

Es müssen daher nur die Komponenten c_x und c_y des Kristallimpulses berücksichtigt werden. Zu ihrer Berechnung werden die Gl.(6.32, 6.33, 6.35) in Gl.(6.31) eingesetzt.

6. Elektrische Transporteigenschaften von GaAs

Die elektrischen Felder E_x und E_y werden dabei als Gradienten der Fermi-Energie dargestellt, die sich um die vom elektrischen Feld erzeugte Spannung V verschiebt:

$$E_x = \frac{1}{e} \frac{d}{dx} (E_F - eV), \quad E_y = \frac{1}{e} \frac{d}{dy} (E_F - eV). \quad (6.36, 6.37)$$

Unter Vernachlässigung von Temperaturgradienten, die in Kapitel 6.4 betrachtet werden, folgt damit nach einiger Rechnung das Gleichungssystem:

$$c_x + \alpha c_y = \tau e \frac{dV}{dx} \quad -\alpha c_x + c_y = \tau e \frac{dV}{dy} \quad (6.38, 6.39)$$

mit $\alpha = \frac{e\tau}{m_e} B_z$. (6.40)

Die Lösungen dieser Gleichungen sind:

$$c_x = \frac{\tau e}{1 + \alpha^2} \left(\frac{dV}{dx} - \alpha \frac{dV}{dy} \right), \quad c_y = \frac{\tau e}{1 + \alpha^2} \left(\frac{dV}{dy} + \alpha \frac{dV}{dx} \right). \quad (6.41, 6.42)$$

Setzt man dies in Gl.(6.12) ein, so erhält man für die Stromdichten:

$$j_x = -\frac{2e^2}{3m_e^*} \int_{E_L}^{\infty} \frac{\tau}{1 + \alpha^2} \left(\frac{dV}{dx} - \alpha E \frac{dV}{dy} \right) N_L(E) \frac{df}{dE} dE, \quad (6.43)$$

$$j_y = -\frac{2e^2}{3m_e^*} \int_{E_L}^{\infty} \frac{\tau}{1 + \alpha^2} \left(\alpha E \frac{dV}{dx} + \frac{dV}{dy} \right) N_L(E) \frac{df}{dE} dE. \quad (6.44)$$

Unter der Bedingung, daß das Magnetfeld klein ist ($1 + \alpha^2 \approx 1$), werden die Integrale aufgespalten. Die Lösungen sind wieder Gammafunktionen:

$$\bar{H} \equiv \int_{E_L}^{\infty} \frac{\tau E \alpha}{1 + \alpha^2} N_L(E) dE = -\frac{2eB_z}{\sqrt{\pi} m_e^*} n r^2 (k_B T)^{2\tilde{p}} \Gamma(2\tilde{p} + 5/2), \quad (6.45)$$

$$\bar{K} \equiv \int_{E_L}^{\infty} \frac{E \alpha}{1 + \alpha^2} N_L(E) dE = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} n r (k_B T)^{\tilde{p}} \Gamma(\tilde{p} + 5/2). \quad (6.46)$$

Mit diesen Hilfsgrößen erhält man für die Stromdichten:

$$j_x = -\frac{2e^2}{3m_e^*} \bar{K} \left(\frac{dV}{dx} - \frac{dV}{dy} \frac{\bar{H}}{\bar{K}} \right), \quad j_y = -\frac{2e^2}{3m_e^*} \bar{K} \left(\frac{dV}{dx} \frac{\bar{H}}{\bar{K}} + \frac{dV}{dy} \right). \quad (6.47, 6.48)$$

Aus der Versuchsanordnung zur Messung des Halleffektes ergibt sich eine weitere Bedingung, nämlich $j_y = 0$. Daraus folgt die Bedingung:

$$\frac{dV}{dx} = - \frac{dV}{dy} \frac{\bar{K}}{\bar{H}} \quad (6.49)$$

Setzt man dies in Gl.(6.47) ein, so ergibt sich endgültig für die Stromdichte j_x :

$$j_x = - \frac{4ne}{3\sqrt{\pi} B_z} \frac{\Gamma^2(\tilde{p} + 5/2)}{\Gamma(2\tilde{p} + 5/2)} \frac{dV}{dy} \quad (6.50)$$

Wird ein Leiter oder Halbleiter, auf dessen Oberfläche senkrecht das (schwache) Magnetfeld B_z steht, vom Strom j_x durchflossen, so entsteht ein transversales elektrisches Feld E_y der Stärke:

$$E_y = R_H j_x B_z = \frac{dV}{dy} \quad (6.51)$$

E_y ist das sogenannte Hallfeld. Der Faktor R_H wird als Hallkoeffizient bezeichnet. Er kann nun mittels Gl.(6.50) bestimmt werden:

$$R_H = - \frac{3\sqrt{\pi}}{4ne} \frac{\Gamma(2\tilde{p} + 5/2)}{\Gamma^2(\tilde{p} + 5/2)} = - \frac{r_H}{ne} \quad (6.52)$$

Das Hallfeld, und damit auch der Hallkoeffizient, hat für Elektronen und Löcher verschiedene Vorzeichen:

n-Typ: $R_H < 0$

p-Typ: $R_H > 0$

Der Grund dafür ist, daß Elektronen und Löcher vom Magnetfeld letztlich in die gleiche Richtung abgelenkt werden, da sowohl Flußrichtung als auch Ablenkrichtung in der xy-Ebene entgegengesetzt sind.

Das durch den Halleffekt erzeugte elektrische Feld E_y ist umgekehrt proportional zur Ladungsträgerkonzentration. Dies ergibt sich unmittelbar aus der Lorentz-Kraft, die auf die Ladungsträger wirkt. Die Ladungsträger bewegen sich um so schneller, je geringer ihre Konzentration ist, und werden somit auch stärker vom Magnetfeld abgelenkt.

Der Wert des Faktors r_H in Gl.(6.52) hängt vom Streumechanismus ab. Er kann, falls der dominierende Streuprozess bekannt ist, über den Streuparameter berechnet werden. Da sein Wert sich jedoch über weite Temperaturbereiche nur wenig von 1 unterscheidet, wird r_H oft zu diesem Wert abgeschätzt und die geringen Abweichungen als kleiner systematischer Fehler bei Halleffektmessungen in Kauf genommen.

Die sogenannte Hallbeweglichkeit μ_H ist der Betrag des Produktes von Hallkoeffizient und Leitfähigkeit:

$$\mu_H = |R_H \cdot \sigma| = r_H \cdot \mu \quad (6.53)$$

Sie unterscheidet sich von der Driftgeschwindigkeit μ gerade um den Korrekturfaktor r_H . Da, außer bei der Betrachtung des Hallkoeffizienten, explizit nur Elektronen in der Herleitung berücksichtigt wurden, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß alle Formeln ganz analog für Löcher gelten, wenn man die effektive Masse, die Zustandsdichte und die zugehörige Bandkante gegen die entsprechenden Größen für die Löcher austauscht.

6.3 Die gemischte Leitung

Die gesamte Leitfähigkeit für GaAs setzt sich gemäß Gl.(5.12) aus den Anteilen für die Elektronen und die Löcher zusammen:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_n + \sigma_p = e(n\mu_n + p\mu_p)$$

Beide Anteile addieren sich, da sowohl die Stromdichten als auch die Ladungen unterschiedliche Vorzeichen besitzen. Die Größenordnung beider Anteile ist jedoch meist extrem verschieden. Man charakterisiert das Material dann entweder als n-leitendes oder p-leitendes GaAs.

Von gemischter Leitung spricht man dann, wenn die Werte für die Summanden $n\mu_n$ und $p\mu_p$ etwa die gleiche Größenordnung haben. Die entstehenden Hallfelder beider Teilchenströme kompensieren sich für diesen Fall teilweise. Die Stromdichte und der Hallkoeffizient soll im folgenden für die gemischte Leitung bestimmt werden.

Mit den Gl.(6.20) und (6.46) ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit von n-leitendem GaAs:

$$\sigma_n = en\mu_n = -\frac{2e^2}{3m_e^*} \bar{K} . \quad (6.54)$$

Die Gl.(6.54) wird nun in Gl.(6.50) eingesetzt. Mit Gl.(6.51) findet man dann Formeln für die Hallkoeffizienten von Elektronen ($\equiv R_n$) und Löchern ($\equiv R_p$):

$$R_n = -\frac{1}{\sigma_n B_z} \frac{\bar{H}}{\bar{K}} , \quad R_p = -\frac{1}{\sigma_p B_z} \frac{\bar{H}}{\bar{K}} . \quad (6.55, 6.56)$$

Mit diesen Gleichungen können nun die, beide Teilchenströme enthaltenden, Stromdichten bestimmt werden. Aus den Gl.(6.47, 6.48) folgt:

$$j_x = (\sigma_n + \sigma_p) \frac{dV}{dx} - (R_p \sigma_p^2 + R_n \sigma_n^2) B_z \frac{dV}{dy} , \quad (6.57)$$

$$j_x = -(R_p \sigma_p^2 + R_n \sigma_n^2) B_z \frac{dV}{dx} + (\sigma_n + \sigma_p) \frac{dV}{dy} . \quad (6.58)$$

Wieder wird angenommen, daß $j_y=0$ ist. Aus der zugehörigen Bedingung folgt für j_x :

$$j_x = \frac{(\sigma_n + \sigma_p)^2 - (R_p \sigma_p^2 + R_n \sigma_n^2)^2 B_z^2}{R_p \sigma_p^2 + R_n \sigma_n^2} \frac{1}{B_z} \frac{dV}{dy} . \quad (6.59)$$

Für kleine Magnetfelder sind die quadratischen Terme in B_z sehr klein und werden vernachlässigt. Für die Stromdichte ergibt sich damit endgültig:

$$j_x = \frac{(\sigma_n + \sigma_p)^2}{R_p \sigma_p^2 + R_n \sigma_n^2} \frac{1}{B_z} \frac{dV}{dy} . \quad (6.60)$$

Aus Gl.(6.51) und (6.52) folgt für den Hallkoeffizienten bei gemischter Leitung:

$$R_H = \frac{R_p \sigma_p^2 + R_n \sigma_n^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} = \frac{r_p p \mu_p^2 - r_n n \mu_n^2}{e(p \mu_p + n \mu_n)^2} . \quad (6.61)$$

Aus dieser Formel erkennt man nun explizit die Orientierung des Vorzeichens von R_H . Ferner wird deutlich, daß der Hallkoeffizient eine Nullstelle hat, und zwar an der Stelle $p \mu_p^2 = n \mu_n^2$ (falls $r_p=r_n \approx 1$). Exakt dieser Punkt, und nicht $p>n$, ist der Übergang von der n-Leitung zur p-Leitung. An und in der Nähe dieses Punktes sind Halleffektmessungen praktisch nicht mehr möglich, da sich die Hallfelder von Elektronen und Löchern gegenseitig kompensieren.

Aus Gl.(6.61) folgt weiter, daß für rein intrinsisches GaAs ($n=p$) der Hallkoeffizient negativ ist, da die Beweglichkeit der Elektronen etwa einen Faktor 20 größer ist als die der Löcher. Intrinsisches Material ist, genau genommen, somit n-leitend.

Mit der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, des Hallkoeffizienten und der aus diesen Größen folgenden Beweglichkeit lassen sich die elektrischen Transporteigenschaften des Halbleiters GaAs weitgehend bestimmen.

Technisch wird der Halleffekt ausgenutzt, um mit geeichtem Material die Stärke von Magnetfeldern zu bestimmen.

6.4 Effekte durch Temperaturgradienten

Durch Temperaturgradienten werden in Halbleitern einige thermoelektrische und thermomagnetische Effekte verursacht. Da diese Effekte die Messung der elektrischen Transporteigenschaften beeinflussen, werden sie hier kurz erläutert und ihre Größenordnung abgeschätzt [Put/60, Pau/75].

Prinzipiell können alle Koeffizienten dieser Effekte aus der Boltzmann-Gleichung abgeleitet werden:

$$\left. \frac{\delta f}{\delta t} \right|_{\text{Streuung}} + \left. \frac{\delta f}{\delta t} \right|_{\text{Feld}} + \left. \frac{\delta f}{\delta t} \right|_{\text{Diffusion}} = 0 . \quad (6.62)$$

Die Boltzmann-Gleichung beschreibt das Verhalten der Verteilungsfunktion der Ladungsträger mit der Zeit. Sie sagt aus, daß an jedem Ort $\vec{r}$ und für jeden Wellenvektor $\vec{k}$ die Gesamtänderung $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ verschwindet.

6.4.1 Thermoelektrische Effekte

6.4.1.1 Seebeck-Effekt

Im stromlosen Leiter verursacht ein Temperaturgradient eine elektrische Feldstärke. Die Ursache des Seebeck-Effektes ist ein Strom von Ladungsträgern in Richtung $-\nabla T$, da in Halbleitern meist an der Stelle höherer Temperatur (höhere mittlere Energie) eine größere Ladungsträgerdichte mit höherer thermischer Geschwindigkeit vorliegt. Es bildet sich eine Raumladungszone aus, die den Ladungsträgerfluß an jeder Stelle kompensiert. Das elektrische Feld erzeugt eine Thermospannung ΔV , die proportional zum Temperaturgradienten ist:

$$\Delta V = \theta \cdot \Delta T . \quad (6.63)$$

Die Konstante θ heißt Seebeck-Koeffizient. Liegt die Fermi-Energie tief in der Bandlücke, so gilt für θ :

$$\theta = -\frac{k_B}{e} \left(2 + \frac{E_L - E_F}{k_B T} \right) \quad \text{für Elektronen,} \quad (6.64)$$

$$\theta = \frac{k_B}{e} \left(2 - \frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) \quad \text{für Löcher.} \quad (6.65)$$

Ist die Fermi-Energie in der Nähe der Bandkanten fixiert, dann ergibt sich:

$$\theta = \frac{\pi^2 k_B}{3e} \frac{k_B T}{E_F - E_L} \quad \text{für Elektronen,} \quad (6.66)$$

$$\theta = \frac{\pi^2 k_B}{3e} \frac{k_B T}{E_V - E_F} \quad \text{für Löcher.} \quad (6.67)$$

Der Seebeck-Effekt verursacht eine Aufladung der beiden Wärmepole, wobei sich die kältere Stelle mit dem Vorzeichen der Majoritätsladungsträger, die wärmere mit dem Vorzeichen der Minoritätsladungsträger auflädt. Man kann deshalb am Vorzeichen der durch diesen Effekt entstehenden Thermospannung erkennen, ob eine Halbleiterprobe n- oder p-leitend ist.

Der Effekt wird in Halbleiterzellen zur direkten Umwandlung von Wärme in elektrische Energie genutzt.

6.4.1.2 Peltier-Effekt

Ein Stromkreis aus einem einheitlichen Material entwickelt unter Stromfluß lediglich Joulesche Wärme. Besteht ein Stromkreis aus zwei verschiedenen Materialien, so entsteht an den Kontaktflächen zusätzlich eine Wärmetönung. Abhängig von der Stromrichtung wird sich einer der Kontakte erwärmen, der andere abkühlen. Dies wird Peltier-Effekt genannt. Der Effekt läßt sich darauf zurückführen, daß im Halbleiter und im Kontaktmaterial die Werte für mittleren Energien der freien Ladungsträger nicht übereinstimmen.

Im Gegensatz zur Jouleschen Wärme, die proportional zum Quadrat der Stromstärke ist, geht die Peltier-Wärme einfach proportional mit der Stromstärke.

Der durch den Temperaturgradienten entstehende Spannungsabfall zwischen den Kontakten ist:

$$\Delta V = \pi * \Delta T / T, \quad \text{wobei} \quad \pi = T * \theta. \quad (6.68)$$

Der Peltier-Effekt ist die zum Seebeck-Effekt entgegengesetzte Erscheinung.

6.4.2 Thermomagnetische Effekte

6.4.2.1 Ettringhausen-Effekt

Durch eine Probe mit einem Temperaturgradienten in y-Richtung fließt ein Strom mit

der Dichte j_x . Liegt zusätzlich ein Magnetfeld der Stärke B in z -Richtung an, so werden die schnelleren 'heißen' Ladungsträger stärker durch die Lorentz-Kraft abgelenkt als die langsameren 'kalten'. Der resultierende Temperaturgradient ergibt sich zu:

$$\frac{dT}{dy} = P B_z j_x, \quad \text{mit} \quad P = -\frac{3\pi k_B T}{16e k_w} \mu. \quad (6.69)$$

Dabei ist P der Ettringhausenkoeffizient und k_w die Wärmeleitfähigkeit.

6.4.2.2 Nernst-Effekt

Entsteht ein Strom aufgrund eines Temperaturgradienten dT/dx , so werden diese Ladungsträger im Magnetfeld B_z abgelenkt. In Analogie zum Halleffekt bildet sich ein transversales elektrisches Feld E_y der Stärke:

$$E_y = Q B_z \frac{dT}{dx}, \quad \text{mit} \quad Q = -\frac{3\pi k_B}{16e} \mu. \quad (6.70)$$

Q ist der sogenannte Nernst-Koeffizient.

6.4.2.2 Righi-Leduc-Effekt

Durch die Diffusion von Ladungsträgern entlang eines Temperaturgradienten dT/dx entsteht ein Strom. Das Magnetfeld B_z lenkt die Ladungsträger ab, was einen weiteren Temperaturgradienten dT/dy verursacht:

$$\frac{dT}{dy} = S B_z \frac{dT}{dx}, \quad \text{mit} \quad S = -\frac{21\pi k_B^2 T}{32e k_w} n \mu^2. \quad (6.71)$$

Dabei ist S der Righi-Leduc-Koeffizient.

6.4.3 Abschätzung der Effekte

Durch die dargestellten thermoelektrischen und thermomagnetischen Effekte wird die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Hallkoeffizienten beeinflusst. Wie stark diese Einflüsse sind, soll im folgenden abgeschätzt werden.

Um den Fehler nach oben abzuschätzen, werden zum Teil extreme Probenbedingungen angenommen:

- Die Temperatur soll im Regelbereich des Kryostaten liegen, also zwischen 77K und 550K. Während einer Messung schwankt die von einem Thermoelement im Kryostaten gemessene Temperatur um maximal 0.2K. Über die Probe sollte die Temperaturschwankung deshalb nicht größer als etwa 0.5K sein.
- Die Beweglichkeit hat im o.a. Bereich maximal den Wert $8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (was durch die Messungen bestätigt wird).
- Für Temperaturen unterhalb von 550K hat der Faktor T/k_w maximal den Wert von $2000 \text{ K}^2\text{cm}/\text{W}$ [EMI/90].
- Für undotierte bzw. schwach dotierte Proben ist die Ladungsträgerkonzentration maximal 10^{17} cm^{-3} .

Für die Meßanordnung soll gelten:

- Die Proben sind quadratisch mit 1 cm Kantenlänge. Die Dicke sei 0.1 cm.
- Die maximale Stromstärke ist 20 mA.
- Das Magnetfeld B_z hat eine Stärke von 0.5 T.

Mit diesen Voraussetzungen ergeben sich für die thermoelektrischen und thermomagnetischen Effekte folgende Abschätzungen:

- Seebeck-Effekt:

$$|E_L - E_F| = 0.01 \text{ eV} : \quad |\theta| \leq 1.34 \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{K}} \quad , \quad |\Delta V| \leq 0.67 \text{ mV}$$

$$|E_L - E_F| = 0.75 \text{ eV} : \quad |\theta| \leq 9.91 \cdot 10^{-3} \frac{\text{V}}{\text{K}} \quad , \quad |\Delta V| \leq 4.96 \text{ mV}$$

- Ettrinhhausen-Effekt: $|P| \leq 8.13 \cdot 10^{-4} \frac{\text{K m}^3}{\text{J}} \quad , \quad \left| \frac{dT}{dy} \right| \leq 0.008 \frac{\text{K}}{\text{cm}}$

- Nernst-Effekt: $|Q| \leq 4.06 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{Ks}} \quad , \quad |\Delta V| \leq 0.01 \text{ mV}$

- Righi-Leduc-Effekt: $|S| \leq 3.14 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \quad , \quad \left| \frac{dT}{dy} \right| \leq 0.0008 \frac{\text{K}}{\text{cm}}$

Aus diesen Abschätzungen erkennt man, daß einzig der Seebeck-Effekt zu merklichen Fehlern führen kann. Bei semi-isolierenden Proben ist jedoch der Spannungsabfall bereits bei geringen Stromstärken relativ groß, so daß der Effekt hier weitgehend unterdrückt wird. Bei gut leitenden Proben begrenzt der Effekt die Auflösung der Leitfähigkeitsmessung. Die maximale Thermospannung von 0.67 mV entspricht bei einer Stromstärke von 20 mA einem spezifischen Widerstand von etwa $3.3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. Durch ein geschicktes Vorgehen beim Meßverfahren sind die Auflösung und die systematischen Fehler meist sehr viel kleiner (siehe Kapitel 7).

7. Widerstands- und Halleffektmessungen

In diesem Kapitel wird das Meßverfahren und der Meßplatz vorgestellt, mit dem die Widerstands- und Halleffektmessungen durchgeführt wurden. Ferner soll näher auf die sogenannte differentielle Analyse eingegangen werden, die als Auswertemethode für Hallmeßdaten gegenüber dem konventionellen Verfahren, wie es in Kapitel 5 beschrieben wurde, eine erhebliche Verbesserung darstellt.

7.1 Die Messung des spezifischen Widerstandes

7.1.1 Theorie des Meßverfahrens nach van der Pauw

Die Grundlage für dieses Meßverfahren [Pau/58] geht von einer Probe in Form einer halbumendlichen Ebene aus (Abb.7.1). Am Rand der Ebene liegen vier Kontakte P, Q, R und S mit den Abständen a , b und c . Der konstante Strom I tritt über den Kontakt P in die Probe ein und über Kontakt Q aus der Probe aus.

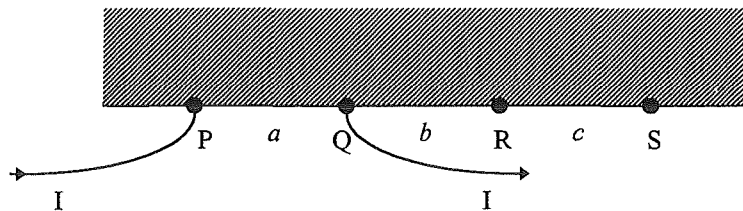


Abb.7.1: Probe mit Kontaktierung in Form einer halbumendlichen Ebene

Da der Strom radialsymmetrisch von P abfließt, ergibt sich am Ort r die Stromdichte:

$$j(r) = \frac{I}{\pi r d} \quad , \quad d: \text{Dicke der Probe} \quad . \quad (7.1)$$

Nach dem Ohmschen Gesetz resultiert daraus ein elektrisches Feld der Stärke:

$$E(r) = j(r) \cdot \rho = \frac{I \rho}{\pi r d} \quad . \quad (7.2)$$

Zwischen den Punkten R und S kommt es zu einem Spannungsabfall:

$$(V_S - V_R)_{\text{ein}} = \int_S^R E(r) dr = \frac{I \rho}{\pi d} \ln \left[\frac{a+b}{a+b+c} \right] . \quad (7.3)$$

Fließt der Strom in entgegengesetzter Richtung, so ist die Potentialdifferenz:

$$(V_S - V_R)_{\text{aus}} = -\frac{I \rho}{\pi d} \ln \left[\frac{b}{b+c} \right] . \quad (7.4)$$

Insgesamt entsteht somit die Spannung:

$$V_S - V_R = \frac{I \rho}{\pi d} \ln \left[\frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \right] . \quad (7.5)$$

Der Widerstand ergibt sich, indem man durch den Strom dividiert:

$$R_{PQ,RS} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \left[\frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \right] . \quad (7.6)$$

Fließt der Strom über Kontakt Q in und über Kontakt R aus der Probe, so erhält man analog für den Widerstand:

$$R_{QR,SP} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \left[\frac{(a+b)(b+c)}{a \cdot c} \right] . \quad (7.7)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Probe homogen ist, keine Löcher aufweist und eine konstante Dicke besitzt, wird mittels einer konformen Transformation die halbumendliche Ebene in eine Probenform beliebigen Aussehens überführt. Man findet dann für den spezifischen Widerstand:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_{PQ,RS} + R_{QR,SP}}{2} F \left(\frac{R_{PQ,RS}}{R_{QR,SP}} \right) . \quad (7.8)$$

Die Funktion F ist eine Korrekturfunktion, die unterschiedliche Widerstandswerte für verschiedene Stromrichtungen berücksichtigt. Setzt man $R_r = R_{PQ,RS}/R_{QR,SP}$, so errechnet sich diese Funktion selbstkonsistent aus der transzendenten Gleichung

$$\frac{R_r - 1}{R_r + 1} = \frac{F}{\ln(2)} \operatorname{arcosh} \left[\frac{1}{2} \exp(\ln(2)/F) \right] . \quad (7.9)$$

Falls die Abstände der Kontakte einer homogenen, symmetrischen Probe (Kreis, Quadrat oder Kleeblatt) gleich sind, hat F den Wert 1. Sind die Abstände ungleich oder die Probe nicht homogen, weicht der Korrekturfaktor von diesem Wert ab und muß explizit berücksichtigt werden. Sein Verlauf als Funktion des Widerstandsverhältnisses R_r ist in Abbildung 7.2 grafisch dargestellt.

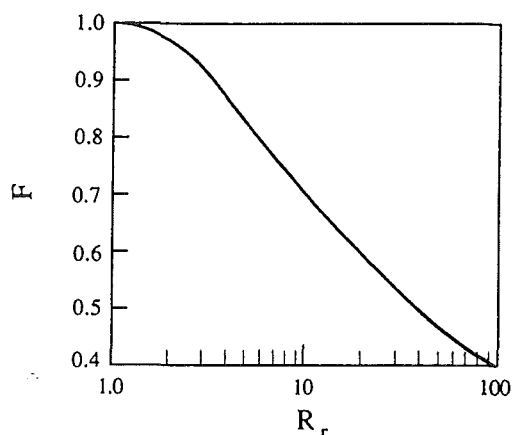


Abb.7.2: Der van der Pauw Korrekturfaktor F [Sch/90]

7.1.2 Ablauf der Widerstandsmessung

Die Widerstandsmessung nach van der Pauw setzt sich aus insgesamt 8 Einzelmessungen bei konstanter Temperatur zusammen. Dabei werden die Kontakte bzw. die Stromrichtung zyklisch vertauscht (Abb.7.3). Mit diesem Verfahren lassen sich die durch Temperaturgradienten auftretenden Thermospannungen weitgehend eliminieren und der statistische Fehler verkleinern.

Bezeichnung für die Spannung und den Strom	angelegter Strom zwischen den Kontakten	gemessene Spannung zwischen den Kontakten
V_1, I_1	1-2	3-4
V_2, I_2	2-1	3-4
V_3, I_3	2-3	4-1
V_4, I_4	3-2	4-1
V_5, I_5	3-4	1-2
V_6, I_6	4-3	1-2
V_7, I_7	4-1	2-3
V_8, I_8	1-4	2-3

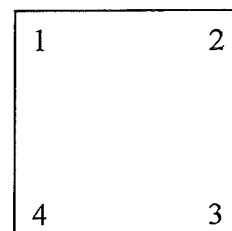


Abb.7.3: Ablauf der Widerstandsmessung

Der vorzugebende Strom wird dabei so gewählt, daß die abfallenden Spannungen in der Größenordnung von etwa 10^{-1}V liegen.

Die Spannungen V_1 und V_2 sollten vom Betrag her annähernd gleich sein, aber ein entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen. Die Ströme I_1 und I_2 sollten ebenso für ein

homogenes Material etwa übereinstimmen.

Mit dieser Konstellation erhält man den Widerstand $R_{12,34}$:

$$R_{12,34} = \frac{V_1 - V_2}{I_1 + I_2} . \quad (7.10)$$

Analog erhält man für die Spannungen V_3, V_4 und die Ströme I_3, I_4 den Widerstand:

$$R_{23,41} = \frac{V_3 - V_4}{I_3 + I_4} . \quad (7.11)$$

Mit Gl.(7.8) folgt dann für den spezifischen Widerstand:

$$\rho_1 = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} F\left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}\right) . \quad (7.12)$$

Damit ist bereits eine komplette Messung nach van der Pauw durchgeführt. Zur Reduzierung statistischer Fehler werden noch die Spannungen V_5 bis V_8 und die Ströme I_5 bis I_8 gemessen. Es ergibt sich

$$R_{34,12} = \frac{V_5 - V_6}{I_5 + I_6} \quad \text{und} \quad R_{41,23} = \frac{V_7 - V_8}{I_7 + I_8} , \quad (7.13, 7.14)$$

mit dem spezifischen Widerstand

$$\rho_2 = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_{34,12} + R_{41,23}}{2} F\left(\frac{R_{34,12}}{R_{41,23}}\right) . \quad (7.15)$$

Bildet man den Mittelwert, so erhält man endgültig für den spezifischen Widerstand:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} . \quad (7.16)$$

7.2 Die Messung des Hallkoeffizienten

Eine theoretische Betrachtung des Halleffektes wurde bereits in Kapitel 6.2 gezeigt. Für eine Kontaktanordnung, wie sie in Abbildung 7.4 dargestellt ist, ergibt sich mit Gl.(6.51) für den Hallkoeffizienten R_H :

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z} = \frac{d}{B_z} \frac{V_{24}}{I_{13}} = \frac{d}{B_z} \cdot R_{13,24} . \quad (7.17)$$

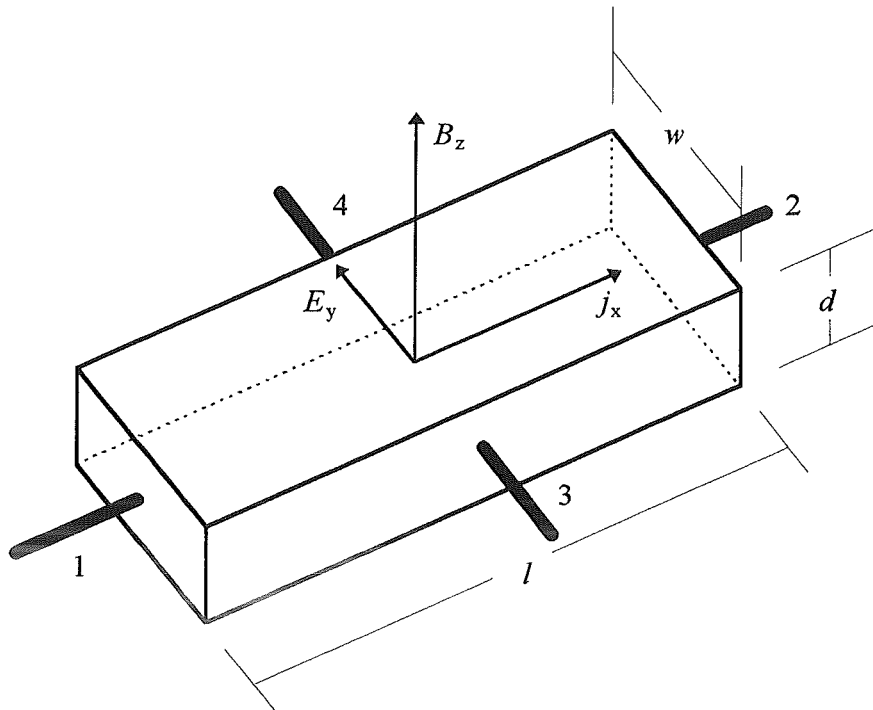


Abb.7.4: Schematische Darstellung des Halleffektes

7.2.1 Ablauf der Halleffektmessung

Die Messung des Hallkoeffizienten setzt sich ebenfalls aus 8 Einzelmessungen bei konstanter Temperatur zusammen, wobei nach 4 Messungen die Richtung des Magnetfeldes gedreht wird. Die Verschaltung der Kontakte ist Abbildung 7.5 zu entnehmen.

Bezeichnung für die Spannung und den Strom	Richtung des Magnetfeldes	angelegter Strom zwischen den Kontakten	gemessene Spannung zwischen den Kontakten
V_1, I_1	B_z	1-3	4-2
V_2, I_2	B_z	3-1	4-2
V_3, I_3	B_z	2-4	1-3
V_4, I_4	B_z	4-2	1-3
V_5, I_5	$-B_z$	1-3	4-2
V_6, I_6	$-B_z$	3-1	4-2
V_7, I_7	$-B_z$	2-4	1-3
V_8, I_8	$-B_z$	4-2	1-3

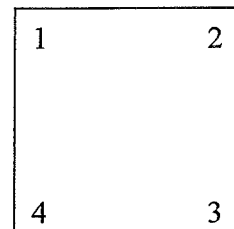


Abb.7.5: Ablauf der Halleffektmessung

Die Strom- und Spannungsmessungen 1, 2, 5, 6 und 3, 4, 7, 8 bilden jeweils eine Meßreihe. Nach Gl.(7.17) ergibt sich:

$$R_{H1} = \frac{d}{|B_z|} \left[\left(\frac{V_2}{I_2} - \frac{V_1}{I_1} \right) - \left(\frac{V_6}{I_6} - \frac{V_5}{I_5} \right) \right], \quad (7.18)$$

$$R_{H2} = \frac{d}{|B_z|} \left[\left(\frac{V_4}{I_4} - \frac{V_3}{I_3} \right) - \left(\frac{V_8}{I_8} - \frac{V_7}{I_7} \right) \right]. \quad (7.19)$$

Durch die Bildung des Mittelwertes erhält man dann endgültig:

$$R_H = \frac{R_{H1} - R_{H2}}{2}. \quad (7.20)$$

7.3 Fehlerbetrachtung

7.3.1 Fehler der Widerstandsmessung

Neben dem bereits betrachteten Seebeck-Effekt resultieren die systematischen Fehler der Widerstandsmessung aus dem Kontaktabstand, der Kontaktgröße, der Kontaktposition und der Probendicke.

- Kontaktabstand:

Die theoretisch ideale Form einer van der Pauw-Struktur ist ein Kleeblatt, auf dessen Wölbungen außen die Kontakte aufgebracht sind. Da Proben dieser Form jedoch in größeren Mengen unpraktisch herzustellen sind, werden gewöhnlich quadratische Proben verwendet. Die Kontakte sind dabei, wie in Abbildung 7.6 gezeigt, auf den Ecken aufgebracht. Die quadratische Form führt zu identischen Kontaktabständen, falls die Kontaktgrößen übereinstimmen. Geringe Differenzen werden durch den Korrekturfaktor F , der in der Auswertung des Meßprogramms integriert ist, berücksichtigt.

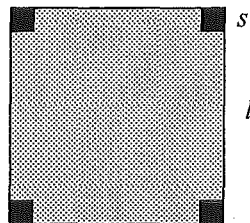


Abb.7.6: Kontaktierung einer GaAs-Probe für Widerstands- und Halleffektmessungen

7. Widerstands- und Halleffektmessungen

- Kontaktgröße:

Je kleiner der Kontakt im Vergleich zu den Probenabmessungen ist, desto geringer ist der systematische Fehler. Hat ein Kontakt entlang des Probenrandes l eine Ausdehnung s , so gilt:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 0.09 \frac{s^2}{l^2} . \quad (7.21)$$

- Kontaktposition:

Ist ein Kontakt nicht am Rand der Probe aufgebracht, sondern zum Inneren verschoben, so sind die resultierenden Fehler relativ groß. Die Kontakte können aber sehr genau am Probenrand aufgebracht werden, so daß dieser Fehler hier nicht berücksichtigt wird.

- Probendicke:

Die Schwankungen der Dicke der Proben, die durch ein ungleichmäßiges Schleifen und Polieren hervorgerufen werden, sind maximal 1%.

Für Proben mit einer Kantenlänge von 1 cm und Kontaktdurchmesser von etwa 1 mm ergibt sich insgesamt ein systematischer Fehler von etwa 1.5%.

Ein weiterer systematischer Fehler ist der unterschiedliche Auflagedruck der Meßspitzen, der aber kaum abzuschätzen ist. Er sollte jedoch für frisch kontaktierte Proben mit Kontakten, die ohmsches Verhalten zeigen, sehr gering sein.

Die Meßfehler ergeben sich aus der Messung der Temperatur, des Stromes und der Spannung.

- Temperatur:

Durch den Einbau eines N₂-Kryostaten konnte die Konstanz der Temperatur und deren Messung durch ein PT100-Thermoelement erheblich verbessert werden. Die Ungenauigkeiten des Thermoelementes sind laut Herstellerangaben [BIO/93]: Genauigkeit: $\pm 0.5\text{K}$, Stabilität: $\pm 0.1\text{K}$

Durch eine nachträgliche Eichung konnte die Genauigkeit auf etwa $\pm 0.2\text{K}$ weiter erhöht werden, so daß für den relativen Fehler gilt:

$$\frac{\Delta T}{T} < 3 \cdot 10^{-3} . \quad (7.22)$$

- Strom:

Der Strom wird von einem digitalem Elektrometer gemessen. Laut Hersteller [Kei/87] hat das Gerät die relative Genauigkeit:

$$\frac{\Delta I}{I} < 1 \cdot 10^{-3} . \quad (7.23)$$

- Spannung:

Die Spannung wird mit einem digitalem Multimeter gemessen. Die Genauigkeit des Gerätes wurde in einer früheren Arbeit überprüft [Noa/90]. Sie beträgt:

$$\frac{\Delta V}{V} < 8 \cdot 10^{-4} . \quad (7.24)$$

Der gesamte Fehler der Widerstandsmessung liegt somit bei etwa 2%.

7.3.2 Fehler der Halleffektmessung

Die systematischen Fehler der Halleffektmessung resultieren aus der Proben- und Kontaktgeometrie, aus thermomagnetischen Effekten und der Vernachlässigung von Effekten der Ordnung B^2 .

- Kontaktgröße:

Die Kontaktgröße verursacht hier erheblich größere Fehler, als bei der Widerstandsmessung, da das Verhältnis von Kontaktgröße zu Probenlänge nicht quadratisch, sondern linear eingeht:

$$\frac{\Delta R_H}{R_H} = 2.4 \cdot \frac{s}{l} . \quad (7.25)$$

Durch die Verwendung quadratischer Proben reduziert sich der Fehler. Kennt man das Verhältnis s/l , so kann nach Abbildung 7.7 [Chw/74] der Hallkoeffizient korrigiert werden. Für $s/l < 0.1$ wird der Fehler dann kleiner als 1%.

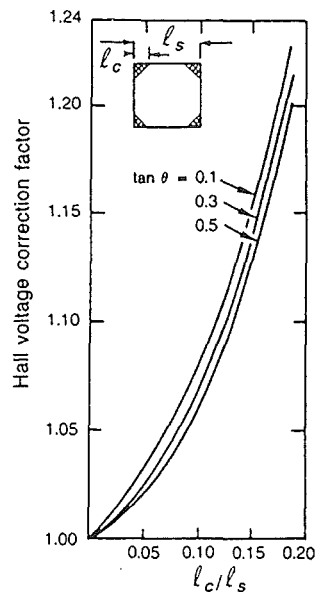


Abb.7.7: Korrekturfaktor für die relative Kontaktgröße [Chw/74]

7. Widerstands- und Halleffektmessungen

- Vernachlässigung der Ordnung B^2 :

Die Streuung der Ladungsträger ist von der Stärke des Magnetfeldes abhängig. Vernachlässigt man Terme der Ordnung B^2 , so führt dies zu einem Fehler von 1.7% [Loo/82].

Die Größe der Meßfehler ist, bis auf die Bestimmung der Magnetfeldstärke, analog zur Widerstandsmessung. Die Feldstärke des Permanentmagneten wurde mit einer vorher geeichten Hallsonde EA218 der Firma Siemens durchgeführt. Sie beträgt 0.645 T. Der relative Fehler der Magnetfeldbestimmung betrug:

$$\frac{\Delta B}{B} = 4 \cdot 10^{-3} \quad (7.26)$$

Der gesamte Unsicherheit der Halleffektmessung beträgt damit weniger als 4.6%.

Für die Beweglichkeit, die aus der Widerstands- und der Halleffektmessung gewonnen wird, addieren sich die Fehler aus beiden Messungen.

7.4 Der Meßplatz

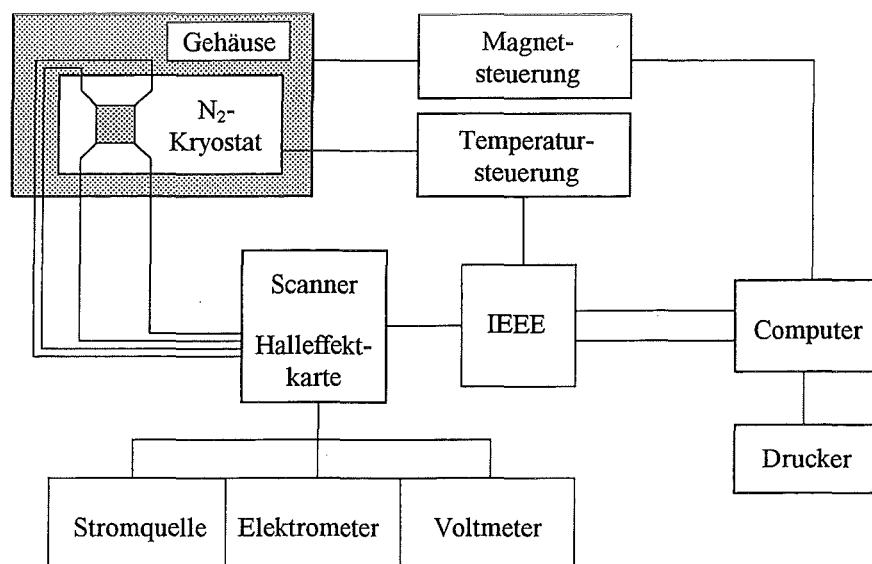


Abb.7.8: Blockdiagramm des Widerstands- und Hallmeßplatzes

Der Meßplatz ist in einem ruhigen, dunklen Kellerraum aufgebaut, um Störungen durch Lichteinfall und äußere elektromagnetische Felder möglichst gering zu halten.

Der Aufbau, wie er in Abbildung 7.8 im Blockdiagramm dargestellt ist, besteht im wesentlichen aus drei Komponenten: dem Gehäuse, den Meß- und Steuergeräten und der EDV.

- **Gehäuse:**

Das Gehäuse, daß vollständig aus Aluminium gearbeitet ist, enthält die Probenkammer und den Permanentmagneten, sowie die Mechanik zur Bewegung und Drehung des Magneten. Die Probenkammer ist ein Kryostat, der mit einer Stickstoffpumpe, einer Vakuumpumpe und dem zugehörigen Temperaturregergerät verbunden ist. Der Kryostat enthält Heiz- und Kühlelemente, ein Thermoelement, den Probenstisch und die Meßspitzen. Die Meßspitzen sind durch den Kryostaten über abgeschirmte Koaxialkabel mit dem Scanner verbunden. Die Probe wird durch ein Glimmerplättchen elektrisch vom Rest des Kryostaten isoliert. Das gesamte Gehäuse liegt durch eine sogenannte 'Guard-Schaltung' auf dem Potential des Elektrometers, um das Abfließen kleiner Ströme zu verhindern. Mit dieser Schaltung ist der verlustfreie Transport bis minimal etwa 20 pA möglich, was eine Messung extrem großer elektrischer Widerstände zuläßt.

- **Meß- und Steuergeräte:**

Zum Aufbau gehören neben der Magnetsteuerung [Küp/88] die folgenden Geräte:

Firma Keithley: Digital Multimeter DMM196, Electrometer PE 617,

Current Source CS 220, Scanner 705, Halleffect-Card 7065

Firma BioRad: TC 1000 Temperature Controller

Im Scanner befindet sich die Halleffect-Card, die das Herzstück der Anlage darstellt. Sie verschaltet Probenkontakte, Voltmeter, Elektrometer und Stromquelle in der in den Abbildungen 7.3 und 7.5 festgelegten Reihenfolge. Der über das Meßprogramm vorzugebende Strom der Stromquelle wird vom Elektrometer nochmal gemessen. Der maximale Strom ist durch die Meßobergrenze des Elektrometers festgelegt, die bei 20 mA liegt. Allen Geräten ist ein Spannungsglätter vorgeschaltet, der die Schwankungen der Netzspannung ausgleicht.

- **EDV:**

Alle Geräte des Meßplatzes werden mittels eines IBM/PS2-Computers über einen IEEE-Bus gesteuert. Die Resultate werden innerhalb des Meßprogramms verarbeitet und auf einem Drucker ausgegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Software entwickelt, die vollautomatisierte, temperaturabhängige Meßreihen von spezifischem Widerstand und Hallkoeffizient inklusive Auswertung durchführt. Abgesehen von der enormen Zeitersparnis konnten fast alle Messungen damit nachts ausgeführt werden, da das Untergrundrauschen der Geräte aufgrund der kleineren Netzbelastung dann besonders gering ist.

7.5 Differentielle Analyse von Halleffektmessungen

Aus der üblichen Auswertung von Halleffektmessungen nach dem 3-Niveau-Modell, wie sie in Kapitel 5.2 dargestellt wurde, ergeben sich einige Schwierigkeiten. So liefert das Modell nur die Aktivierungsenergie und den Kompensationsgrad des dominierenden Defektes, und dies auch nur dann, falls nicht mehrere tiefe Niveaus am Kompensationsmechanismus beteiligt sind. Ferner folgen aus dem Kompensationsgrad keine Defektkonzentrationen, sondern nur ein Verhältnis von tiefen zu flachen Defektkonzentrationen. Es ist deshalb notwendig, eine verbesserte Art der Auswertung gerade für solche Proben durchzuführen, bei denen das 3-Niveau-Modell keine klaren Aussagen mehr liefert.

Diese Verbesserung ist die differentielle Analyse von Halleffektmessungen [Hof/79], die bereits mit Erfolg beim Silizium angewendet wurde [Coh/87], bislang aber nicht beim GaAs. Sie soll im folgenden vorgestellt werden.

Die Grundlage der differentiellen Analyse ist die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie innerhalb der Bandlücke. Sie kann durch eine Änderung der Temperatur von den Bandkanten bis in die Bandmitte bzw. bis zum intrinsischen Fermi-Niveau verschoben werden. Aufgrund der Fermi-Statistik sind nahezu alle Defekte, sowohl Donatoren als auch Akzeptoren, die unterhalb der Fermi-Energie liegen, mit Elektronen besetzt. Umgekehrt haben fast alle Defekte, die oberhalb der Fermi-Energie liegen, ihr Elektron abgegeben.

Verschiebt man nun die Fermi-Energie $E_F(T_1)$ durch eine Temperaturänderung innerhalb der Bandlücke nach $E_F(T_2)$, so tritt eine Umladung genau der Defekte ein, die die Fermi-Energie überquert. In Abbildung 7.9 ist diese Situation schematisch dargestellt.

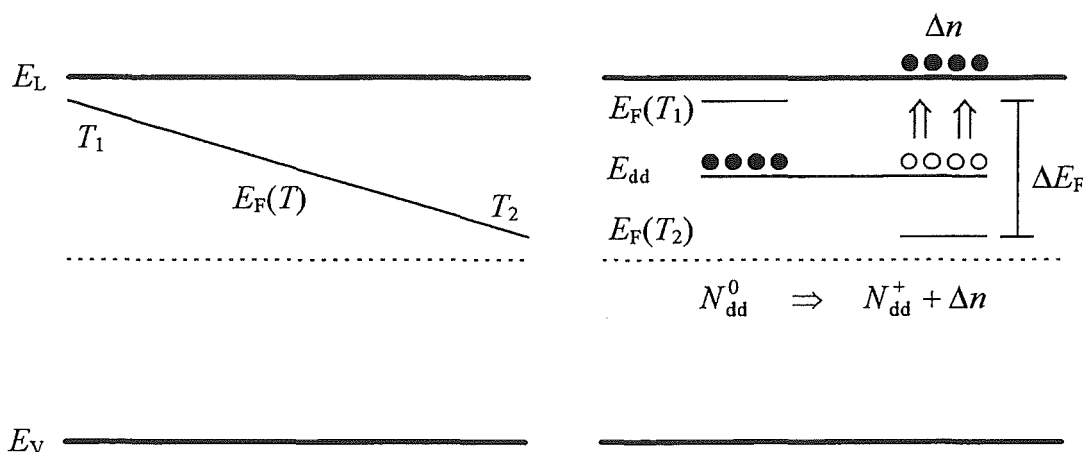


Abb.7.9: Umladung eines Defektniveaus durch die Verschiebung der Fermi-Energie

Die Änderung der Fermi-Energie um ΔE_F führt also zu einer Änderung der Konzentration der freien Ladungsträger:

$$\Delta n = n(T_1) - n(T_2) \quad (7.27)$$

Damit ist der Quotient

$$\frac{\Delta n}{\Delta E_F} = \frac{n(T_1) - n(T_2)}{E_F(T_1) - E_F(T_2)} \quad (7.28)$$

ein Maß für die Störstellenkonzentration im Energieintervall ΔE_F . Liegen in diesem Intervall ein oder mehrere Defektniveaus, so wird der Differenzenquotient an der Stelle, an der die Fermi-Energie das Defektniveau überquert, relativ groß, während er in Bereichen, in denen keine Defektniveaus vorhanden sind, relativ kleine Werte annimmt. Trägt man nun diesen Differenzenquotienten aus einer Messung der Ladungsträgerkonzentration gegen die Fermi-Energie auf, so ergibt sich ein Spektrum von Defekten innerhalb der Bandlücke. Damit ist der Quotient auch ein Maß für die Aktivierungsenergie von Defekten.

Dieser Zusammenhang wird deutlicher, wenn man den Differenzenquotienten als Ableitung der freien Ladungsträgerkonzentration nach der Fermi-Energie auffaßt. Die Ableitung erhält man, wenn man die Neutralitätsbedingung nach der Fermi-Energie differenziert und diese in der Umgebung eines Defektniveaus ($E_F \approx E_{dj}$) betrachtet. Der Übergang zur Differentialform ist dann erlaubt, wenn E_F und n stetige Funktionen der Temperatur sind. Für ein n-Typ Material mit $n \gg p$ ergibt sich:

$$-k_B T \frac{dn}{dE_F} = \sum_j N_{dj}^0 \frac{df(E_{dj})}{dE_F / k_B T} \quad (7.29)$$

Die Ableitung der freien Elektronenkonzentration setzt sich also aus der Summe der Ableitungen der Fermi-Funktion für die einzelnen Defektniveaus zusammen, gewichtet mit deren Konzentration. Für die Ableitung der Fermi-Funktion ergibt sich:

$$\frac{df(E_{dj})}{dE_F / k_B T} = \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{E_{dj} - E_F}{k_B T} \right)} \quad (7.30)$$

Diese Funktion ist in Abbildung 7.10 für verschiedene Temperaturen gegen die Fermi-Energie aufgetragen. Dabei wurde ein tiefes Donatorniveau bei $E_d = 0.4$ eV angenommen. Man erkennt, daß die Funktion für $E_F = E_d$ ein lokales Maximum mit dem Funktionswert $1/4$ annimmt:

$$\left| -k_B T \frac{dn}{dE_F} \right| = \frac{1}{4} N_d \quad \text{für} \quad E_F = E_d \quad (7.31)$$

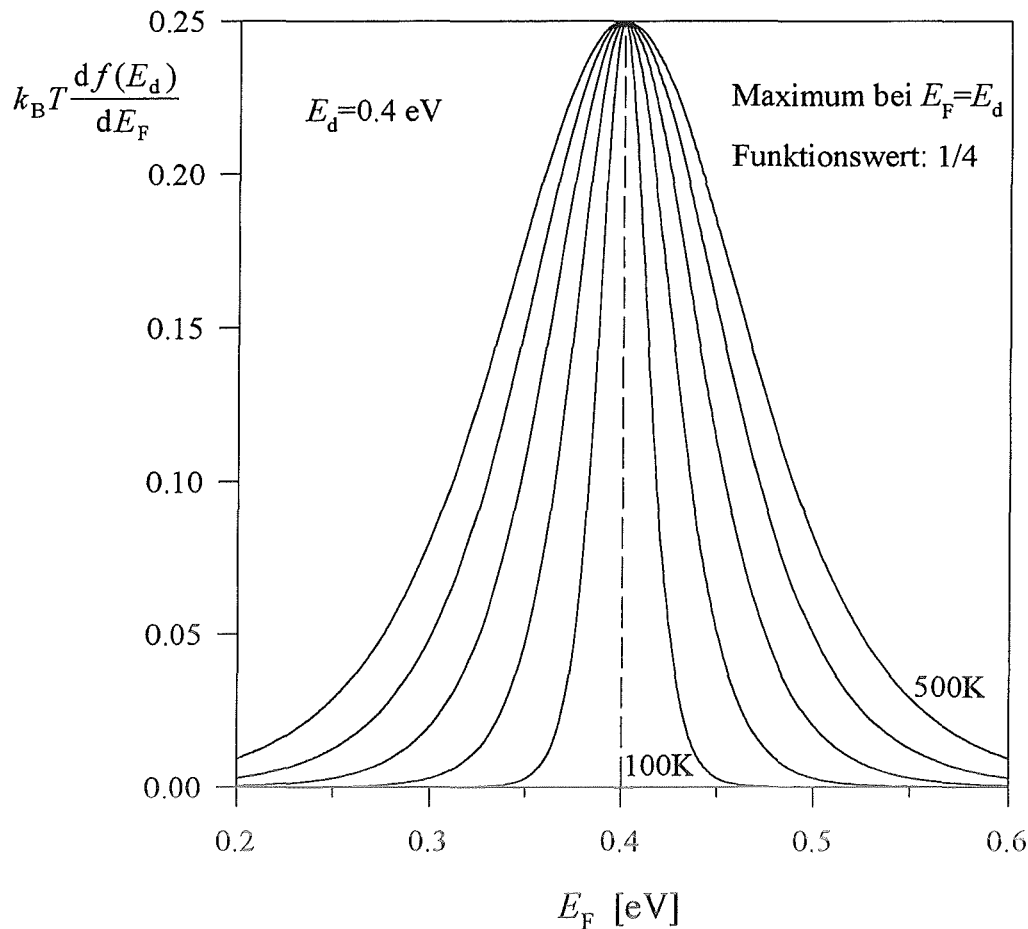


Abb.7.10: Ableitung der Fermi-Funktion in der Umgebung eines tiefen Donators für verschiedene Temperaturen

Ferner wird deutlich, daß die Halbwertsbreite der Funktion von der Temperatur abhängt. Je höher die Temperatur ist, bei der die Fermi-Energie das Niveau des tiefen Donators überquert, desto breiter wird die Kurve. Es wird in der Praxis dann um so schwieriger, die genau Lage des Maximums bzw. die Aktivierungsenergie des Defektniveaus zu ermitteln. Der Grund dafür ist, daß die Änderung der Elektronenkonzentration mit der Fermi-Energie um so kleiner ist, je größer der Einfluß der intrinsischen Ladungsträger wird. Das bedeutet aber auch, daß die Aktivierungsenergie von Niveaus in der Nähe der Bandkanten wesentlich schärfer zu bestimmen ist, als die von Niveaus, die tief in der Bandlücke fixiert sind. Daraus folgt weiter, daß benachbarte Niveaus an der Bandkanten besser zu trennen sind als in der Bandmitte.

Die Abbildungen 7.11a und b zeigen zwei Simulationen mit 4 Defektniveaus im Temperaturbereich zwischen 100 und 1000K, wobei jeweils 2 tiefe und 2 flache Niveaus angenommen wurden. Variabler Parameter ist die Konzentration des flachen Donators.

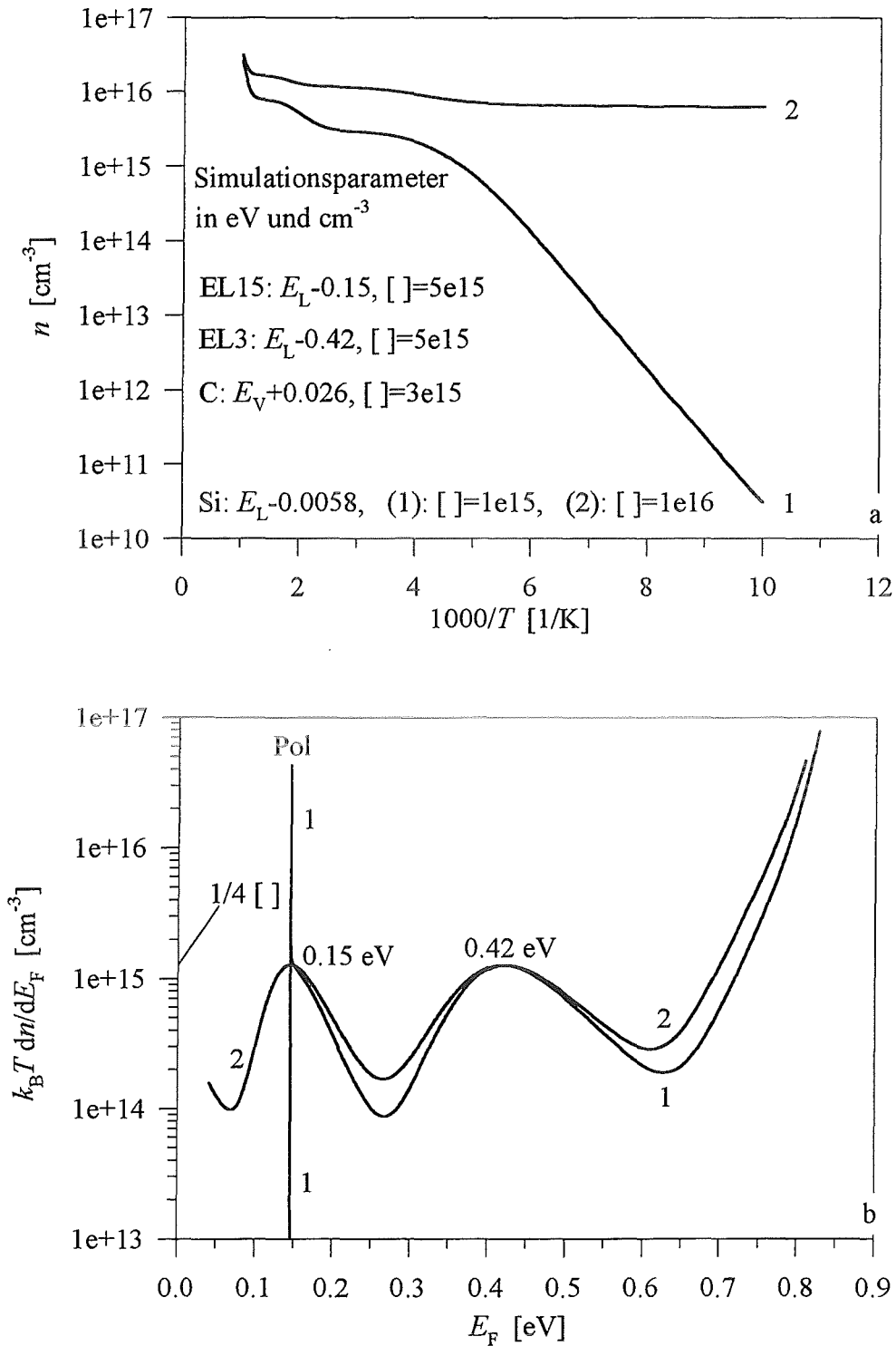


Abb.7.11a, b: Differentielle Analyse (b) zweier simulierter Hallmessungen (a) mit zwei tiefen und zwei flachen Defektniveaus

Die Abbildungen 7.11a und b zeigen, daß die differentielle Analyse im Vergleich zur Auswertung nach dem 3-Niveau-Modell wesentlich mehr Informationen liefert. Für die Kurve (2) ist sowohl die Konzentration als auch die Aktivierungsenergie der tiefen Defekte auf den jeweiligen Achsen in Bild b ablesbar.

Die Kurve (1), bei der die Konzentration des flachen Donators Silizium um den Faktor 10 reduziert wurde, zeigt aber auch die Grenzen dieser Methode. Voraussetzung zur Anwendung der differentiellen Analyse war, daß die Fermi-Energie eine stetige Funktion der Temperatur ist. Diese Bedingung ist immer dann nicht erfüllt, wenn die Fermi-Energie durch ein Defektniveau fixiert wird. Dieser Fall tritt ein, wenn erstens die Konzentration tiefer Donatoren größer ist als die der flachen Donatoren, und zweitens wenn die Fermi-Energie oberhalb des flachen Donators liegt. In beiden Fällen wird die Fermi-Energie solange in der Nähe des Defektniveaus festgehalten, bis die Temperatur groß genug ist, daß Elektronen aus diesem Defektniveau an das Leitungsband abgegeben werden. Unterhalb dieser hohen Temperatur kann sich die Fermi-Energie nicht mehr bewegen, und die Ableitung dn/dE_F ist dann nicht mehr definiert.

Die Kurve (1) in Abbildung 7.11b ist ein Beispiel für den ersten Fall. Man erkennt, daß für den Defekt EL15 bei 0.15 eV sich kein Maximum ausbildet, sondern eine Polstelle. Die Lage der Polstelle auf der Energieachse ist dabei nicht mehr allein von der Aktivierungsenergie des zugehörigen Defektes abhängig, sondern auch von dessen Konzentration und der Konzentration der anderen Defekte. Damit ist keine eindeutige Bestimmung von Aktivierungsenergie und Defektkonzentration mehr möglich, was durch die, wenn auch geringe, Verschiebung der Polstelle auf der Energieachse angedeutet wird.

Der Grund, warum die differentielle Analyse bislang für GaAs nicht beachtet wurde, mag an dem gerade diskutierten Fall liegen, der leider für GaAs typisch ist. Der tiefe Donator EL2 ist in undotiertem Material meist in der Größenordnung 10^{16} cm^{-3} vertreten, womit dieser Defekt fast immer der dominierende Defekt ist. Hinzu kommt die Breite der Bandlücke im Vergleich zum Silizium, bei dem eine Wanderung der Fermi-Energie von den Bandkanten zur Bandmitte bereits bei wesentlich kleineren Temperaturen einsetzt. So ist auch im Rahmen dieser Arbeit keine GaAs-Probe gefunden worden, bei der die Auswertung nach der differentiellen Analyse ein Maximum ergeben hätte. Die Resultate der Messungen fixierten sich stets, eingeschränkt durch den zugänglichen Temperaturbereich, zwischen den Maxima oder in der Nähe von Polstellen. Mittels Komp-Sim wurde es jedoch möglich, die Meßkurven in vertretbarer Rechenzeit zu fitten. Die gewonnenen Ergebnisse lieferten Aussagen, die mittels des 3-Niveau-Modells so nicht möglich gewesen wären.

Im folgenden werden zwei Messungen vorgestellt, die die Vorteile der differentiellen Analyse im Vergleich zum 3-Niveau-Modell demonstrieren.

7.5.1 Differentielle Analyse von mittelohmigem LEC-Material

Ausgangspunkt für diese Messungen war eine Diskussion mit Mitarbeitern der Freiberger Compound Materials GmbH [Jur/94] über die elektrischen Transporteigenschaften von semi-isolierenden LEC-GaAs-Wafern, die nach einer Temperung bei 550°C einen erheblich kleineren spezifischen Widerstand besaßen. Da diese Temperatur jedoch zu klein ist, um signifikante Änderungen der Defektstruktur hervorzurufen [Noa/90], wurden die Widerstands- und Hallmessungen zunächst mit aufgedampften AuGe-Kontakten reproduziert und anschließend eine differentielle Analyse der Meßdaten durchgeführt.

Die Reproduzierung der Meßdaten bei 22°C und eine temperaturabhängige Auswertung nach dem 3-Niveau-Modell ergab folgende Resultate:

	ρ [ohm cm]	n [cm ⁻³]	μ [cm ² /Vs]	ΔE [eV]	k [1]
vor Temperung	2.87e+6	3.90e+08	5714	0.721	195
nach Temperung	9.94e+3	1.11e+11	5667	0.431	1.61

Die Resultate vor der Temperung entsprechen typischen Werten für semi-isolierendes GaAs. Die gemessene Aktivierungsenergie ist, im Rahmen der Meßgenauigkeit, die des tiefen Donators EL2.

Nach der Temperung ist der spezifische Widerstand etwa einen Faktor 300 kleiner, die Ladungsträgerkonzentration entsprechend größer. Die Beweglichkeit bleibt nahezu konstant, was darauf hinweist, daß die Summe aller Defektkonzentrationen sich nicht oder nur sehr wenig verändert haben kann. Die bestimmte Aktivierungsenergie entspricht der des Defektes O_{As} [Alt/89] (EL3). Ob weitere Niveaus an der Kompensation beteiligt sind, geht aus dieser Auswertung nicht hervor.

Um die Sauerstoffkonzentration und eventuell weitere im Material vorhandene Defekte zu bestimmen, wurde eine weitere Halleffektmessung in jeweils 1K-Schritten im Temperaturbereich zwischen 200 und 500K ausgeführt. Die kleine Schrittweite für die Temperatur ist sinnvoll, da die Tangentensteigung dn/dE_F umso genauer ist, je enger benachbarte Meßpunkte beisammen liegen.

Abbildung 7.12 zeigt die differentielle Analyse der Messung. Mittels Komp-Sim wurden die gemessenen Werte mit den im Diagramm eingetragenen Defektkonzentrationen [Jur/94] und den zugehörigen Aktivierungsenergien angepaßt. Die 'Peaks' zum Ende der Kurve (kleine Temperatur) resultierenden aus Meßfehlern, die kleiner als 0.5% sind, was die Empfindlichkeit der Auswertung (Bildung eines Differentials) unterstreicht.

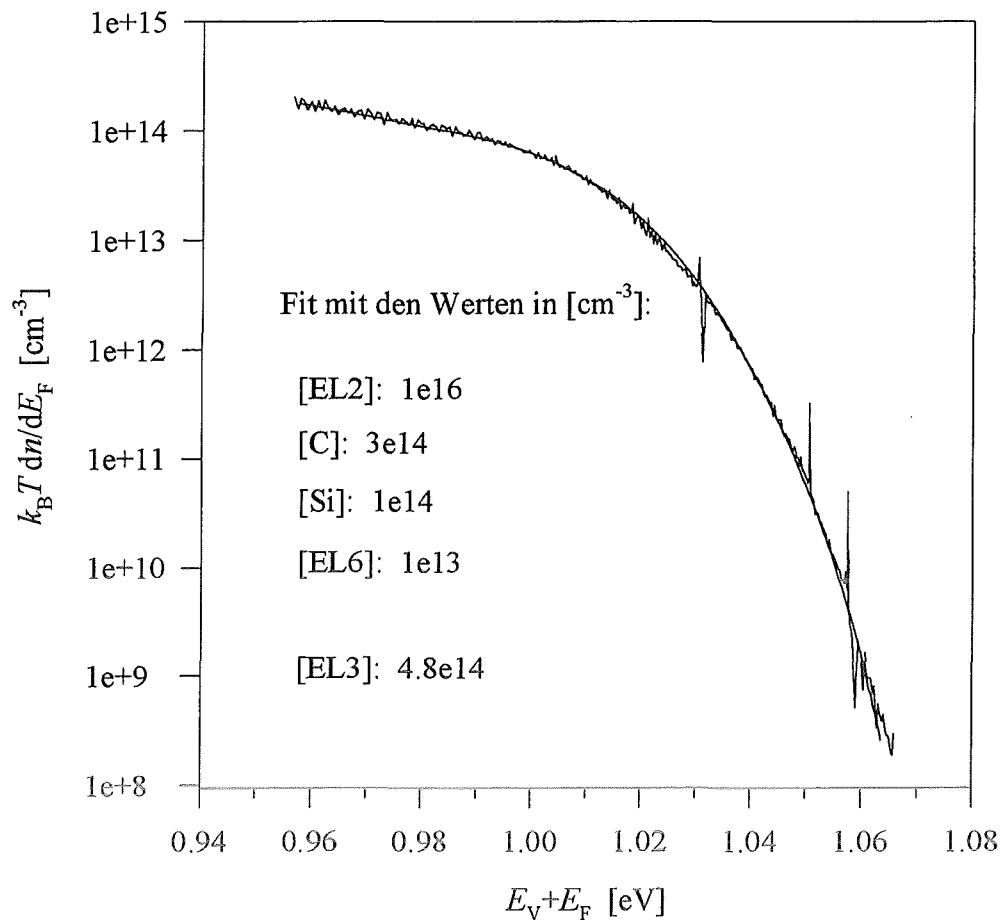


Abb.7.12: Differentielle Analyse von mittelohmigem GaAs

Die Sauerstoffkonzentration (EL3) konnte auf diesem Weg bestimmt werden. Ferner wurde festgestellt, daß noch ein weiterer mitteltiefer bis flacher Donator im Material vorhanden sein muß. Hierfür wurde der Defekt EL6 angenommen, der gewöhnlich immer in GaAs zu finden ist.

Der niedrige Wert des spezifischen Widerstandes nach der Temperung bei 550°C kommt offenbar durch einen Anstieg des Defektes O_{As} zustande, dessen Konzentration nun oberhalb der des Kohlenstoffes liegt. Die Fermi-Energie fixiert sich nun nicht mehr bei dem tiefen Donator EL2 und kompensiert dessen ionisierten Anteil, sondern bei dem Defekt EL3, obwohl dieser Defekt in wesentlich geringerer Konzentration im Material vorhanden ist. Dies führt zu einem Anstieg der freien Elektronen im Leitungsband, analog zu dem Beispiel in Abbildung 5.6a, b (Kap.5).

Die Identität des Defektes EL3 wurde parallel, auch in der Größenordnung der Konzentration, mittel Photolumineszenz-Messungen bestätigt [Jur/94].

7.5.2 Differentielle Analyse von hochohmigem HWC-Material

In der Gruppe Materialentwicklung im IFF wurde während dieser Arbeit eine große HWC-Anlage der Firma Leybold mit dem Ziel getestet, ihre Einsatzfähigkeit zur industriellen Kristallzucht von GaAs zu überprüfen. Als Tiegelmateriale wurde dabei Chrom-dotiertes GaAs verwendet. Aufgrund des relativ großen Verteilungskoeffizienten und der Eigenschaft von Cr als tiefer Akzeptor in GaAs (siehe Abb.4.4) wurde erwartet, daß die gezogenen Kristalle p-leitend sind. Erste Messungen ergaben jedoch, daß das Material semi-isolierende Eigenschaften besitzt. Es wurde deshalb eine Widerstands- und Hallmessung in 1K-Schritten durchgeführt und diese sowohl nach dem 3-Niveau-Modell als auch mittels der differentiellen Analyse ausgewertet.

Die Messung und die Auswertung nach dem 3-Niveau-Modell ist in Abbildung 7.13 für eine Probe des Kristalls Leybold-HWC Nr.2 dargestellt.

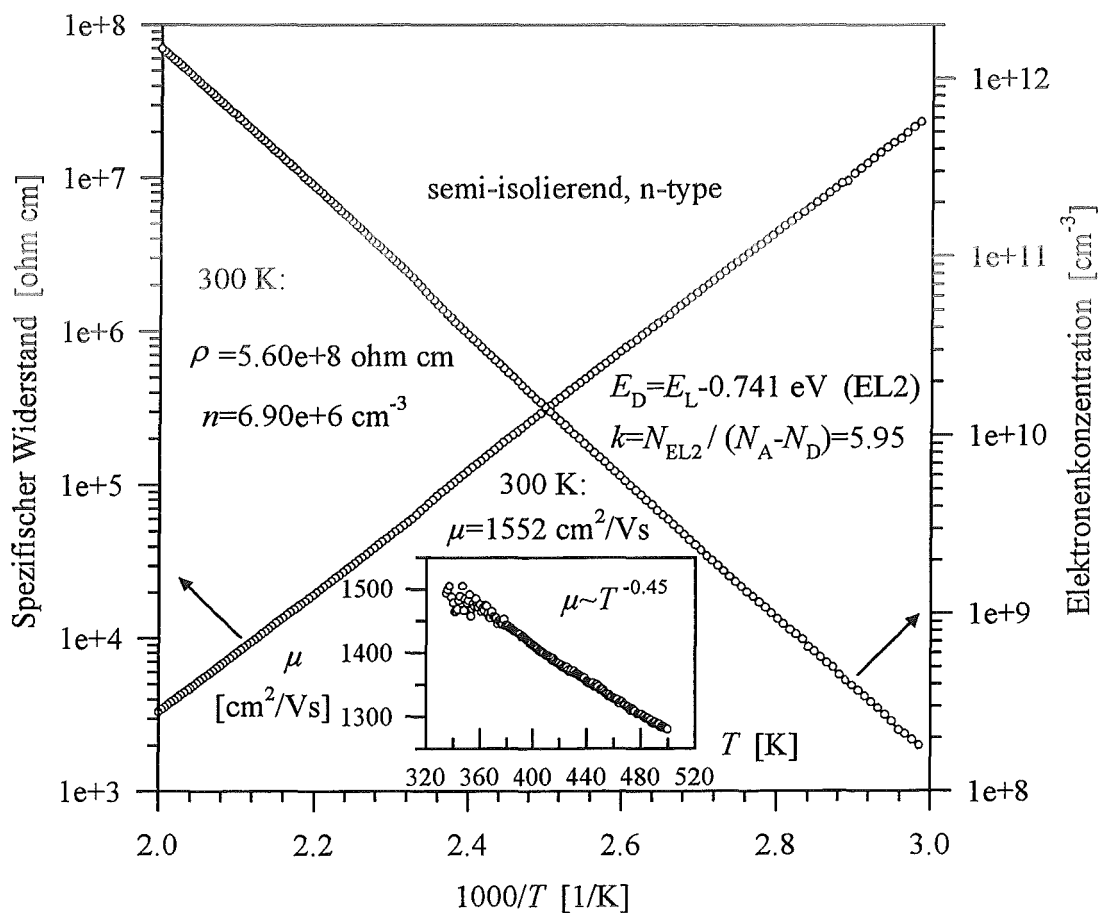


Abb.7.13: Spezifischer Widerstand, Elektronenkonzentration und Beweglichkeit für eine Probe des Kristalls Leybold-HWC Nr.2

7. Widerstands- und Halleffektmessungen

Die im Diagramm angegebenen Werte für 300K wurden aus den Meßkurven extrapoliert, da eine Messung wegen des außerordentlich hohen spezifischen Widerstandes bei dieser Temperatur zu ungenau war.

Auffällig an den Werten ist der relativ kleine Kompensationsgrad und die niedrige Beweglichkeit der Ladungsträger, die auf eine höhere Dotierung mit Chrom hindeuten. Die differentielle Analyse der Meßdaten ergab folgende Resultate:

- die Konzentration von Chrom ist höher als die von EL2: $[Cr] > [EL2] \approx 1e16 cm^{-3}$;
- die Konzentration von Kohlenstoff ist etwa: $[C] \approx 1e15 cm^{-3}$;
- die Aktivierungsenergie von Chrom ist: $E_{Cr} > E_V + 0.79 eV$ (Literaturwert [Sze/81]).

Die Fits durch Komp-Sim zeigten, daß die Meßdaten nur durch ein Defektniveau für Cr angepaßt werden konnten, das bei $E_V + 0.84 eV$ liegt und somit beachtlich vom Literaturwert abweicht.

Eine Neutronenaktivierungsanalyse, die vom ZCH am Forschungsreaktor DIDO im Forschungszentrum Jülich durchgeführt wurde, ergab u.a. eine Chrom-Konzentration für eine Probe des Kristalls von $1.14e16 cm^{-3}$. Mit diesem Wert wurde der Fit für die differentielle Analyse neu angepaßt und die EL2- und [C]-Konzentration bestimmt.

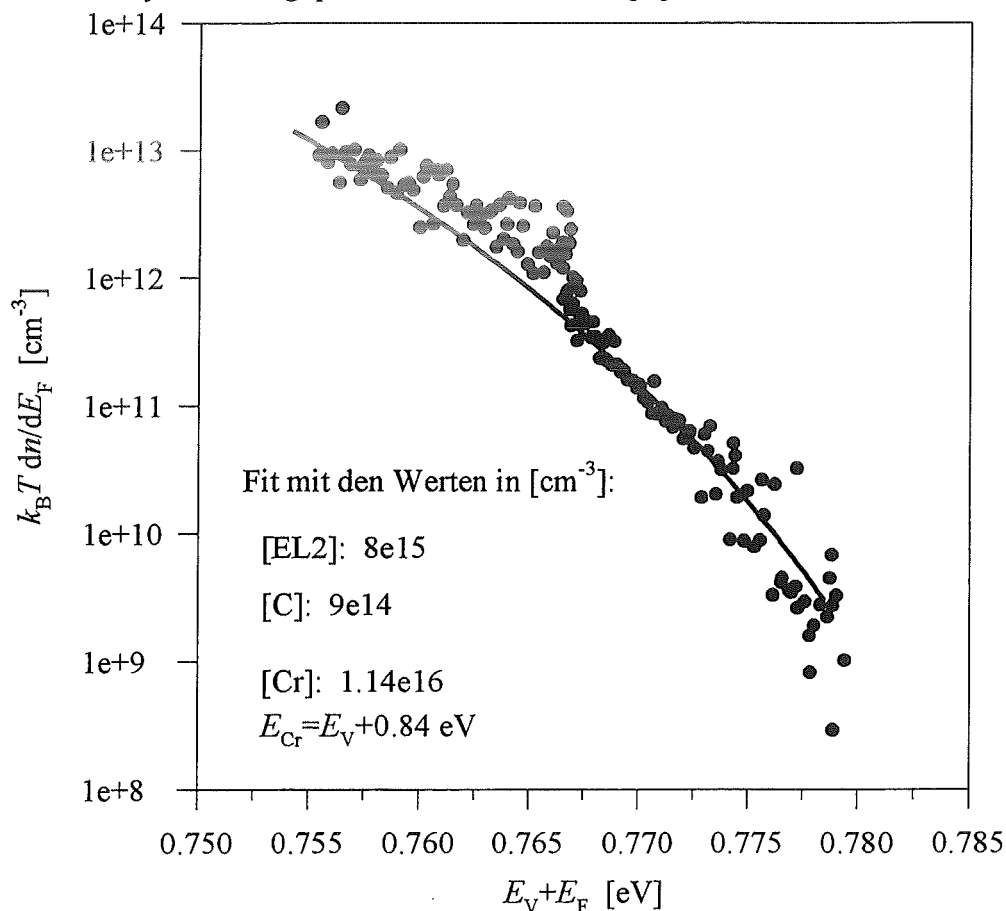


Abb.7.14: Differentielle Analyse von hochohmigem HWC-GaAs (Leybold-HWC Nr.2)

Das Verhalten der elektrischen Transporteigenschaften kann mit diesen Ergebnissen erklärt werden. Der hohe spezifische Widerstand bzw. die niedrige freie Elektronenkonzentration resultiert aus:

- der Fixierung der Fermi-Energie geringfügig oberhalb der Bandmitte bei EL2;
- dem niedrigen Kompensationsgrad;
- der niedrigen Beweglichkeit aufgrund der hohen Chrom-Dotierung [Wal/79].

Die n-Leitung des Materials resultiert aus der Konstellation der Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. So liegt das Defektniveau für Chrom als Akzeptor noch oberhalb des Niveaus für den tiefen Donator EL2. Das bedeutet, daß dieser tiefe Akzeptor zum größten Teil nicht ionisiert ist. Der geringe Anteil an ionisierten Chrom-Defekten trägt lediglich dazu bei, den Kompensationsgrad weiter zu erniedrigen. Auf diese Weise ergibt sich das scheinbar paradoxe Resultat von n-leitendem GaAs, obwohl in der Mehrzahl Akzeptoren im Material vorhanden sind.

In Abbildung 7.15 ist die Lage der Defektniveaus und der Fermi-Energie innerhalb der Bandlücke für die Probe Leybold-HWC Nr.2 schematisch dargestellt.

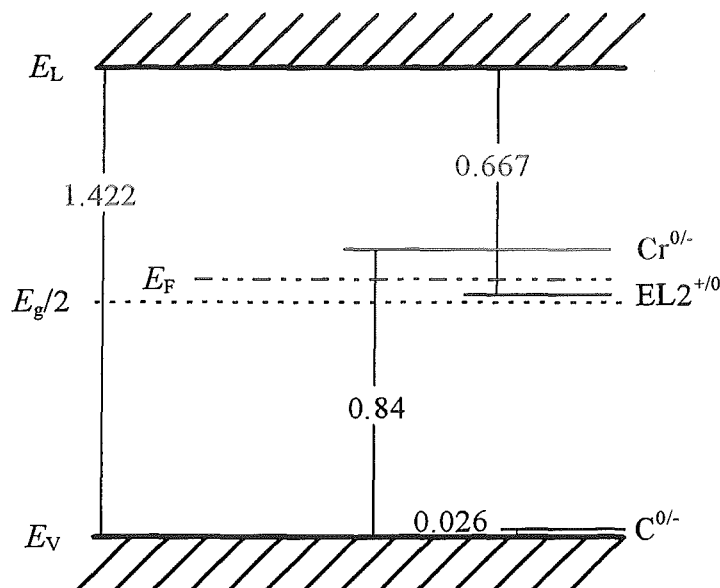


Abb.7.15: Lage des Chrom-Niveaus und Fixierung der Fermi-Energie bei 300K (Energien in eV)

8. Transientenspektroskopie

Das zur Zeit empfindlichste Meßverfahren zur Charakterisierung tiefer Störstellen ist die DLTS (Deep-Level Transient Spectroscopy), die 1974 von D.V. Lang eingeführt wurde [Lan/74]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine DLTFs-Anlage (Deep-Level Transient Fourier Spectroscopy) in Betrieb genommen, mit der zahlreiche Messungen an getempertem und ungetempertem Material durchgeführt und analysiert wurden.

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der DLTS und DLTFs diskutiert, beginnend mit den speziellen Eigenschaften von Schottky-Kontakten und deren Bestimmung durch Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien. Eine Beschreibung der Herstellung von Metall-Halbleiter-Übergängen findet sich in Anhang B.

8.1 Der Schottky-Kontakt

Neben p-n-Übergängen besteht die für DLTS-Messungen notwendige Struktur aus einem Schottky-Kontakt, einer Halbleiterprobe und einem ohmschen Kontakt.

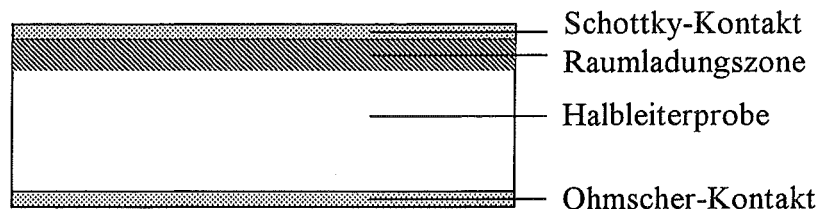


Abb.8.1: Kontaktierte Struktur für DLTS-, C/V- und I/V-Messungen

Als ohmscher Kontakt wird die 'Hoch-Dotierung' der Randschicht eines Halbleiters mit einem Metall bezeichnet, das im Halbleiter als Donator bzw. Akzeptor wirkt. Diese Metallisation wird in der Praxis durch die Eindiffusion des Metalls bei geeigneter Temperatur erreicht. Der ohmsche Kontakt hat eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie. Im idealen Fall ist der Kontaktwiderstand sehr klein und unabhängig von Strom und Spannung, also konstant.

Als Schottky-Kontakt bezeichnet man gewöhnlich die Berührung eines Metalls mit einem Halbleiter. Beim Kontakt der Materialien bildet sich eine Raumladungszone im Halbleiter, die, im Gegensatz zum ohmschen Kontakt, zu einer stark asymmetrischen

Strom-Spannungs-Kennlinie mit einem Sperr- und einem Durchlaßbereich führt. Die Entstehung der Raumladungszone, die auch Sperrschicht genannt wird, läßt sich anhand eines Bänderschemata erklären.

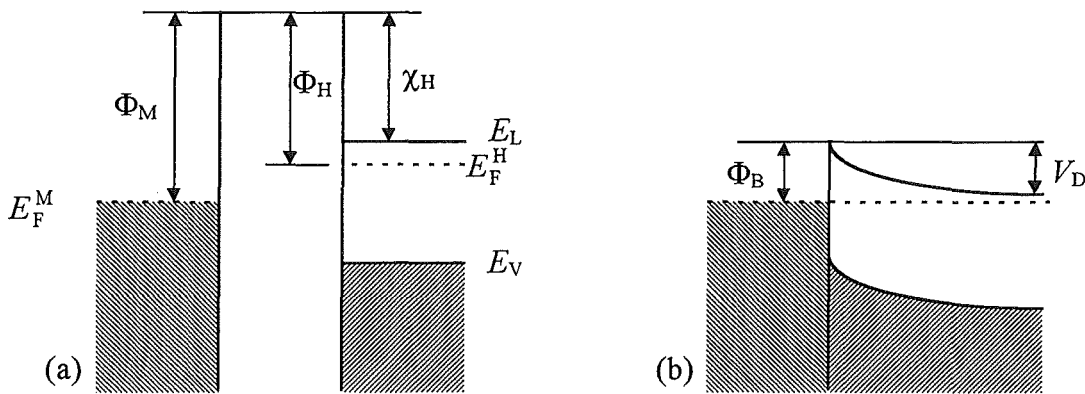


Abb. 8.2: Bänderschemata von Metall und n-Halbleiter vor (a) und nach (b) der Berührung

In Bild (a) sind Metall und Halbleiter getrennt, die Vakuumniveaus liegen auf gleicher Höhe. In Bild (b) berühren sich Metall und Halbleiter. Wegen der unterschiedlichen Lage der Fermi-Niveaus in beiden Materialien fließen Elektronen solange vom Halbleiter zum Metall, bis sich die Fermi-Niveaus angeglichen haben. Die elektrostatische Aufladung ist dann kompensiert und es stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein. Als Folge dieses Vorganges kommt es zu einer Bandverbiegung im Halbleiter mit der Entstehung einer Barriere für die Elektronen an der Grenzfläche von Metall und Halbleiter.

Im Metall bildet sich eine negativ geladene Schicht, die wegen der hohen Ladungsträgerkonzentration sehr dünn ist ($\approx 0.5 \text{ \AA}$). Es tritt deshalb im Metall nur eine relativ kleine Bandverbiegung auf, denn die elektrostatische Potentialdifferenz ist proportional zum Quadrat der Dicke der Schicht (s. Gl.(8.8)).

Im Halbleiter bildet sich eine positiv geladene Schicht, deren Dicke wegen der Verarmung an Ladungsträgern relativ groß ist ($\approx 1 \mu\text{m}$).

Vernachlässigt man Oberflächen- und Grenzflächenzustände, so ergibt sich nach der Schottky-Mott-Theorie für die Barrierenhöhe:

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi_H \quad (8.1)$$

Dabei ist Φ_M die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Metall und χ_H die Elektronenaffinität des Halbleiters.

In der Praxis ergeben sich jedoch signifikante Abweichungen für die Barrierenhöhe, da

die vorhandenen Grenzflächenzustände mit ihrer zusätzlichen Ladung das Ladungsgleichgewicht des Systems verändern.

Der Bandverlauf und die Dicke der Raumladungszone im Halbleiter lassen sich mit der aus der Elektrostatik bekannten eindimensionalen Poisson-Gleichung berechnen:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} + \frac{\rho(x)}{\varepsilon} = 0, \quad (8.2)$$

wobei $V(x)$ das elektrostatische Potential und $\rho(x)$ die Dichte der ionisierten Störstellen innerhalb der Raumladungszone ist.

Zur Berechnung der Größen wird üblicherweise die Schottky-Näherung eingeführt, die ein abruptes Ende der Sperrschicht annimmt:

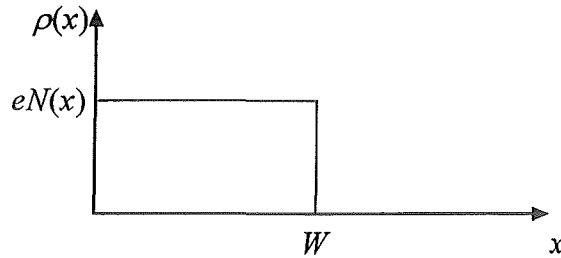


Abb.8.3: Ladungsverteilung in Schottky-Näherung

$$\rho(x) = \begin{cases} eN(x) & \text{für } x < W \\ 0 & \text{für } x > W \end{cases}, \quad \text{mit } N(x) = N_D(x) - N_A(x). \quad (8.3)$$

Wird zusätzlich eine Spannung U an den Schottky-Kontakt angelegt, so ergibt sich mit den Randbedingungen

$$\frac{dV}{dx} = 0 \quad \text{für } x \geq W, \quad (8.4)$$

$$V = 0 \quad \text{für } x \geq W, \quad (8.5)$$

$$V = U - V_D \quad \text{für } x=0 \quad (V_D \text{ Diffusionsspannung}), \quad (8.6)$$

nach zweimaliger Integration der Poisson-Gleichung im idealen Fall einer homogenen Dotierung für die Dicke der Sperrschicht:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon (V_D - U)}{eN(x)}}. \quad (8.7)$$

Für den Potentialverlauf (Bandverlauf $= -eV(x)$) folgt:

$$V(x) = -\frac{eN(x)}{2\varepsilon} (W - x)^2 \quad \text{im Bereich } 0 \leq x \leq W. \quad (8.8)$$

8.2 Strom-Spannungs-Charakteristik

Der elektrische Stromtransport durch eine Schottky-Barriere, die in Durchlaßrichtung geschaltet ist, findet auf verschiedenen Wegen statt. Die Mechanismen sind:

- a) thermische Emission der Elektronen über die Barriere hinweg in das Metall
- b) quantenmechanisches Tunneln durch die Barriere
- c) Rekombination in der Raumladungszone
- d) Rekombination im neutralen Bereich ('hole injection').

Für einen n-Halbleiter sind diese Prozesse in Abbildung 8.4 schematisch dargestellt.

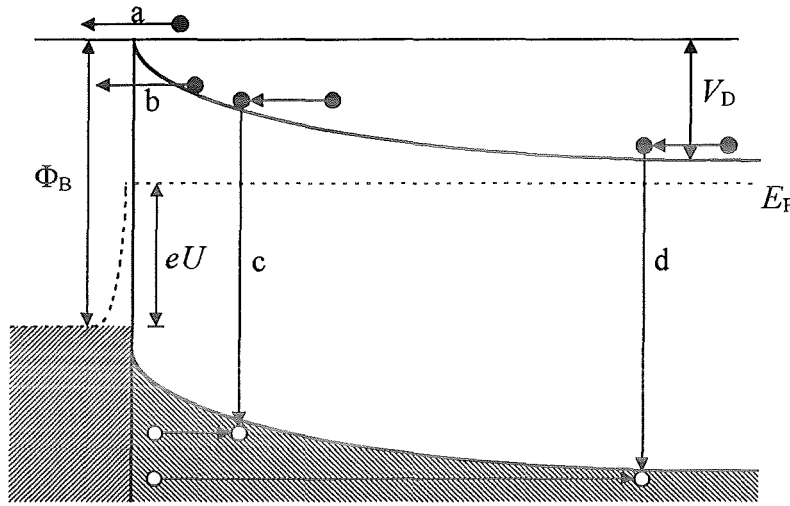


Abb.8.4: Transportprozesse in einer Schottky-Barriere nach [Rho/88]

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schottky-Kontakte ist der Mechanismus a, also die thermische Emission der Elektronen, der bei weitem dominierende Prozeß. In der Theorie [Bet/42] läßt sich die thermische Emission über die Schottky-Barriere analog zur Emission von Elektronen aus einer Glühkathode modellieren. Das Ergebnis für die Stromdichte in Durchlaßrichtung lautet:

$$j(U) = j_s \left[\exp\left(\frac{eU}{nk_B T}\right) - 1 \right]. \quad (8.9)$$

Dabei ist j_s die Sättigungsstromdichte und n der sogenannte Gütefaktor der Kennlinie. Für die Sättigungsstromdichte gilt:

$$j_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right), \quad (8.10)$$

mit der effektiven Richardson-Konstante A^* :

$$A^* = 4\pi m^* e k_B^2 / h^3 . \quad (8.11)$$

Die theoretischen Werte für die effektive Richardson-Konstante A^* sind:

$$\text{n-Typ GaAs: } A^* \cong 8.4 \text{ A/cm}^2\text{K}^2 ,$$

$$\text{p-Typ GaAs: } A^* \cong 120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2 .$$

Der Gütefaktor n der Kennlinie ist definiert als

$$n \equiv \frac{e}{k_B T} \frac{dU}{d(\ln j)} . \quad (8.12)$$

Er beschreibt die Abweichung der Strom-Spannungs-Kennlinie vom rein exponentiellen Verlauf. Im Idealfall ist $n=1$. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß sich Gütefaktoren üblicherweise im Bereich zwischen 1 und 1.5 ergeben.

Beachtet man, daß die Diffusionsspannung als

$$V_D = \Phi_B - eU - E_F \quad (8.13)$$

definiert ist, so können aus der Bestimmung der Strom-Spannungs-Kennlinie mit den Formeln (8.9), (8.10), (8.12) und (8.13) die Größen

- Sättigungsstromdichte j_s
- Barrierenhöhe Φ_B
- Gütefaktor n
- Diffusionsspannung V_D

aus der logarithmischen Aufzeichnung der Stromdichte gegen die Spannung berechnet werden, und zwar aus dem Achsenabschnitt, der Steigung und dem Verhalten für $U \rightarrow 0$.

In letzter Zeit haben sich Zweifel an der Richtigkeit der Werte für die effektive Richardson-Konstante ergeben. So ergaben Untersuchungen jüngerer Datums [Lin/93, Mis/91] mit Gold- und Aluminium-Kontakten auf n-Typ GaAs, daß die effektive Richardson-Konstante erheblich kleiner ist, nämlich im Bereich von etwa $0.4 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$. Berücksichtigt man quantenmechanische Effekte, wie die Reflexion der Ladungsträger an Grenzflächen und die Streuung an Phononen, so reduzieren sich die theoretischen Werte um etwa einen Faktor 2, aber nicht auf die experimentellen Werte. Der Sachverhalt ist bis heute noch nicht richtig verstanden.

Da im Rahmen dieser Arbeit mehr als 200 DLTS-Messungen durchgeführt wurden, für die zunächst einmal die Kontakte charakterisiert werden mußten, wurde mit einer p-Typ HWC-Probe, deren Kontakteigenschaften besonders gut waren, die Gelegenheit genutzt, die effektive Richardson-Konstante für GaAs experimentell zu bestimmen.

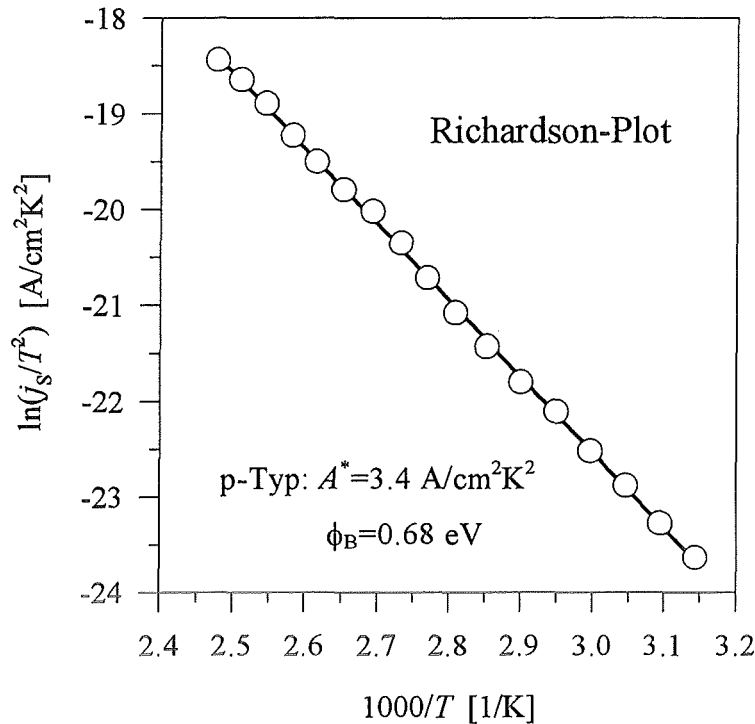


Abb.8.5: Experimentelle Bestimmung der effektiven Richardson-Konstante

Dazu wurden im Bereich zwischen etwa 310 und 410K Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Aus diesen Messungen wurde die Sättigungsstromdichte j_s bestimmt und gegen die reziproke Temperatur in einem sogenannten Richardson-Plot aufgetragen (Abbildung 8.5).

Für effektive Richardson-Konstante A^* ergibt sich danach ein Wert von $3.4 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ für p-Typ GaAs. Für die Barrierenhöhe ϕ_B erhält man 0.68 eV . Tauscht man die effektive Masse der Löcher gegen die der Elektronen, so erhält man den Wert der effektiven Richardson-Konstante für n-Typ GaAs, und zwar $0.41 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$.

Dieses Resultat bestätigt die Messungen aus [Lin/93] und [Mis/91]. Die signifikanten Unterschiede von mehr als einer Größenordnung zu theoretischen Werten (Gl.8.11) bleiben jedoch weiter unklar und konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Ein Ansatz zur Erklärung dieses Phänomens ist die Tatsache, daß die Barrierenhöhe über die Kontaktfläche nicht konstant ist [Sch/90] (s. Kapitel 8.8.1).

Um mit anderen veröffentlichten Resultaten und Literaturwerten von I/V- und DLTS-Messungen vergleichbar zu bleiben, werden hier die o.a. theoretischen Werte für die effektive Richardson-Konstante benutzt.

8.3 Kapazitäts-Spannungs-Charakteristik

Mit der Messung der Kapazität in Abhängigkeit von der angelegten Spannung an einem Schottky-Kontakt kann die effektive Dotierung bzw. das Dotierungsprofil der Raumladungszone bestimmt werden.

Prinzipiell läßt sich eine Schottky-Diode, die in Sperrichtung geschaltet ist, mit einem Plattenkondensator vergleichen. Dabei entsprechen den beiden Platten das Metall und der Halbleiter außerhalb der Sperrschicht, während das Dielektrikum die Sperrschicht selbst darstellt. Die Kapazität C der Sperrschicht ist demnach durch die Plattenkondensatorformel gegeben:

$$C = \varepsilon \frac{A}{W} \quad (8.14)$$

Dabei ist A die Diodenfläche, W die Sperrschichtdicke und ε die Dielektrizitätskonstante. Es ist jedoch zu beachten, daß im Gegensatz zum Plattenkondensator, bei dem die Dicke des Dielektrikums konstant ist, die Dicke der Sperrschicht einer Schottky-Diode auch eine Funktion der Spannung ist. Die Analogie zum Plattenkondensator und die Abweichung durch die Änderung der Schichtdicke sollen nun kurz erläutert werden.

Die Kapazität ist definiert als

$$C \equiv \frac{dQ}{dU} \quad (8.15)$$

wobei dQ die Ladung ist, die bei einer kleinen Erhöhung der Spannung um dU in der Diode zusätzlich gespeichert wird. Der Anstieg der Ladung wird durch eine Ausdehnung der Sperrschicht um dW kompensiert:

$$dW = \frac{dQ}{A\rho(W)} \quad (8.16)$$

Mit der Schottky-Näherung aus Gl.(8.3) erhält man dann für die Kapazität:

$$C = eN(W)A \frac{dW}{dU} \quad (8.17)$$

Die Größe dW/dU wird aus der zweifachen Integration der Poisson-Gleichung (8.2) gewonnen. Das Ergebnis ist:

$$\frac{dU}{dW} = \frac{e}{\varepsilon} W N(W) \quad (8.18)$$

Der Vergleich mit Gl.(8.17) liefert sofort die Plattenkondensatorformel.

Die Formel für die Dotierung wird nun gewonnen, indem man die Plattenkondensatorformel (8.14) zunächst mit der Dicke der Sperrschicht aus Gl.(8.7) vergleicht:

$$C = \sqrt{\frac{A^2 \varepsilon e N(x)}{2(V_D - U)}} \quad (8.19)$$

oder umgeformt:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_D - U)}{A^2 \varepsilon e N(x)} \quad (8.20)$$

Mit der Identität $d(1/C^2)/dU = -(2/C^3)dC/dU$ erhält man schließlich:

$$N(x) = -\frac{2}{A^2 \varepsilon e} \left[\frac{d}{dU} \left(\frac{1}{C^2} \right) \right]^{-1} \quad (8.21)$$

Ist die effektive Dotierung $N(x)$ innerhalb der Sperrschicht homogen, so erhält man aus der Auftragung $1/C^2$ gegen die Spannung U aus Gl.(8.21) eine Gerade, aus deren Steigung sich die effektive Dotierung ergibt. Ist die Dotierung innerhalb der Sperrschicht nicht homogen, so liefert Gl.(8.21) zumindest aber ein Dotierungsprofil der Raumladungszone.

Ferner liefert der Achsenabschnitt dieser Darstellung die Diffusionsspannung V_D , und folglich mit Gl.(8.13) auch die Barrierenhöhe ϕ_B . Aus der Diffusionsspannung und dem Dotierungsprofil folgt mit Gl.(8.7) schließlich noch die Dicke W der Sperrschicht in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

Die Informationstiefe und die Tiefenauflösung der Methode werden durch die Position und die Form der Raumladungszone eingeschränkt.

- Minimale Meßtiefe

Es ist mit einer C/V-Messung nicht möglich, das Dotierungsprofil bis an die Oberfläche, d.h. die Grenzfläche von Metall und Halbleiter, zu bestimmen. Der Grund ist, daß die nach Gl.(8.7) erforderliche Spannung von $U=V_D$ zu einem zu großen Stromfluß in Sperrichtung führt und eine Messung damit undurchführbar macht. In der Praxis beschränkt man sich deshalb auf eine minimale Sperrspannung von $U_{\min}=0V$. Damit folgt mit Gl.(8.7) für die minimale Meßtiefe:

$$x_{\min} = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_D}{eN(x)}} \quad (8.22)$$

Die Größenordnung für $x_{\min}$ liegt für Dotierungen im Bereich von 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} , wie sie für Proben im Rahmen dieser Arbeit typisch war, bei etwa 100 nm.

- Maximale Meßtiefe

Die maximale Meßtiefe von C/V-Messungen ist durch die Durchbruchspannung $U_{\max}$ der Diode gegeben:

$$x_{\max} = \sqrt{\frac{2\varepsilon (V_D - U_{\max})}{eN(x)}} \quad (8.23)$$

Der Durchbruch der Diode tritt dann ein, wenn das elektrische Feld im Halbleiter so groß wird, daß Stoßionisation entsteht. Der Strom in Sperrichtung steigt dann so stark an, daß die Diode irreversibel zerstört wird. Typische Werte für Durchbruchspannungen liegen im Bereich von etwa 10V, womit die maximale Meßtiefe für die o.a. Dotierungen im Bereich von einigen μm liegt.

- Maximale Tiefenauflösung

Die Schottky-Näherung aus Gl.(8.3) impliziert ein abruptes Ende der Sperrschicht im Halbleiter. Tatsächlich ist die Dichte der Ladungsträger am Ende der Sperrschicht wegen der Aufweichung der Fermi-Kante für $T > 0$ über einen bestimmten Bereich verschmiert, der die Tiefenauflösung der C/V-Messung begrenzt. Die Größe dieses Bereiches wird durch die sogenannte Debye-Länge λ_D abgeschätzt:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{e^2 N(x)}} \quad (8.24)$$

Sie liegt für die o.a. Dotierungen und für Temperaturen zwischen 100 und 500K im Bereich von 10 bis 100nm.

8.4 Umladekinetik

In Kapitel 4.1 wurde die Besetzungstatistik für Defekte im thermischen Gleichgewicht beschrieben. Danach wird die Lage der Fermi-Energie durch die Konzentration und die energetische Lage von Defektniveaus innerhalb der Bandlücke temperaturabhängig fixiert. Eine typische Störung des Gleichgewichts liegt dann vor, wenn z.B. an einem Schottky-Kontakt die Vorspannung verändert wird. Dies führt zu einer Umladung von Defekten, die im folgenden näher betrachtet werden soll.

Vernachlässigt man optisch induzierte Übergänge, so kann die Wechselwirkung eines tiefen Defektniveaus der Energie E_T mit dem Leitungsband oder dem Valenzband unmittelbar nach einer Störung des Gleichgewichts über vier Prozesse erfolgen, die in Abbildung 8.6 schematisch dargestellt sind.

1. Elektroneneinfang

2. Elektronenemission

3. Locheneinfang

4. Lochemission

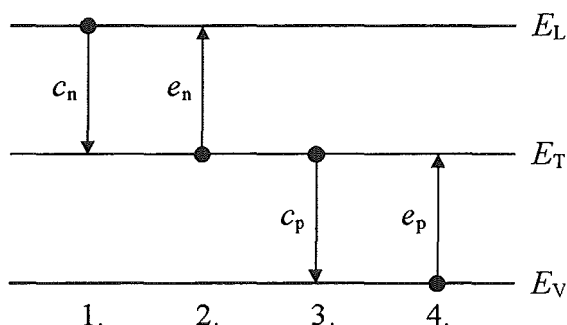


Abb.8.6: Schematische Darstellung der Umladung eines Defektniveaus
(•→Elektronen)

Nach den Shockley-Read-Hall-Modell [Sho/52, Hal/52] wird die Umladung als statistischer Prozeß mittels Ratengleichungen beschrieben. Für die Emissionsraten $e_{n,p}$ und die Einfangraten $c_{n,p}$ ergeben sich danach die Beziehungen:

$$e_n = \sigma_n \langle v_{th,n} \rangle n_1 \quad \text{und} \quad e_p = \sigma_p \langle v_{th,p} \rangle p_1, \quad (8.25, 8.26)$$

$$c_n = \sigma_n \langle v_{th,n} \rangle n \quad \text{und} \quad c_p = \sigma_p \langle v_{th,p} \rangle p. \quad (8.27, 8.28)$$

Nomenklatur:

n, p : Konzentration der Ladungsträger im Leitungs- bzw. Valenzband,

n_1, p_1 : Konzentration der Ladungsträger im Leitungs- bzw. Valenzband für $E_F = E_T$,

σ_n, σ_p : temperaturabhängige Einfangquerschnitte für Elektronen bzw. Löcher,

$\langle v_{th,n,p} \rangle$: mittlere thermische Geschwindigkeit für Elektronen und Löcher mit

$$\langle v_{th,n,p} \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{n,p}^*}}. \quad (8.29)$$

Wenn N_T die Gesamtkonzentration des Defektniveaus ist und n_T die Zahl der mit Elektronen besetzten Niveaus ($n_T = N_T f(E, T)$), so lautet die Bilanzgleichung für die zeitliche Änderung der mit Elektronen besetzten Störstellen:

$$\frac{dn_T}{dt} = (c_n + e_p)(N_T - n_T) - (c_p + e_n)n_T. \quad (8.30)$$

Im weiteren sollen folgende Abkürzungen gelten:

$$a \equiv c_n + e_p \quad \text{und} \quad b \equiv c_p + e_n. \quad (8.31, 8.32)$$

Für den stationären Zustand ist $dn_T/dt=0$, womit für Gl.(8.30) folgt:

$$n_T = \frac{a}{a+b} N_T. \quad (8.33)$$

Im stationären Zustand stehen Einfang und Emission der Ladungsträger im Gleichgewicht.

Für den Fall, daß bei $t=0$ alle Störstellen unbesetzt sind, ergibt sich mit Gl.(8.30):

$$n_{Tc}(t) = \frac{a}{a+b} N_T \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \right], \quad (8.34)$$

mit $\tau_c = \frac{1}{a+b}$ Einfangzeitkonstante. (8.35)

Für den Emissionsprozeß, bei dem zur Zeit $t=0$ alle Störstellen besetzt sind, erhält man wieder mit Gl.(8.30):

$$n_{Te}(t) = \frac{1}{a+b} N_T \left[a + b \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \right], \quad (8.36)$$

mit $\tau_e = \frac{1}{a+b}$ Emissionszeitkonstante. (8.37)

Da für den Einfang und die Emission der Ladungsträger verschiedene Ausgangskonzentrationen gelten, nehmen die Zeitkonstanten aus Gl.(8.35) und (8.37) unterschiedliche Werte an.

Die Größenordnung der Einfang- und Emissionsraten erlaubt eine Klassifizierung von Störstellen. Findet die Wechselwirkung eines Defektniveaus mit dem Leitungsband *und* dem Valenzband statt, so spricht man entweder von einem Generationszentrum oder einem Rekombinationszentrum:

Generationszentrum: $e_n \gg c_n$ für Elektronen bzw. $e_p \gg c_p$ für Löcher,

Rekombinationszentrum: $c_n \gg e_n$ für Elektronen bzw. $c_p \gg e_p$ für Löcher.

Wechselwirkt ein Defektniveau dagegen nur mit dem Leitungsband *oder* dem Valenzband, so nennt man es Haftstelle oder Trap:

Elektronen-Trap: $e_n \gg e_p, c_n \gg c_p$

Löcher-Trap: $e_p \gg e_n, c_p \gg c_n$

Für einen Elektronen-Trap im n-Typ Halbleiter in einer Schottky-Diode gilt damit näherungsweise:

$$n_{Tc}(t) = N_T \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \right] \quad \text{mit} \quad \tau_c = \frac{1}{c_n}, \quad (8.38, 8.39)$$

falls die nachfolgende Emission durch geeignete Versuchsbedingungen unterdrückt werden kann. Umgekehrt gilt für die Emission der Elektronen, falls der Einfang vernachlässigbar ist:

$$n_{Te}(t) = N_T \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right), \quad (8.40)$$

$$\text{mit } \tau_e = \left[\sigma_n v_{th,n} N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_T}{k_B T}\right) \right]^{-1}. \quad (8.41)$$

Formt man Gl.(8.41) um, so gelangt man zu der Arrhenius-Darstellung:

$$\ln(\tau_e v_{th,n} N_L) = \frac{E_L - E_T}{k_B} \frac{1}{T} - \ln(\sigma_n). \quad (8.42)$$

Um die energetische Lage des Defektniveaus und den Einfangquerschnitt bestimmen zu können, muß also die Emissionszeitkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Mit der Formulierung aus Gl.(8.42) erhält man eine Gerade, deren Steigung die Aktivierungsenergie und deren Achsenabschnitt den Einfangquerschnitt des Niveaus liefert.

Zu beachten ist hierbei, daß die so bestimmte Aktivierungsenergie des Niveaus zur Bandkante nicht mit der aus Halleffektmessungen übereinstimmt. Die Ursache dafür ist die Temperaturabhängigkeit des Einfangprozesses, die sich durch eine Aktivierungsenergie beschreiben läßt [Lan/75]:

$$\sigma_n = \sigma_{n0} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right). \quad (8.43)$$

Die aus der Arrhenius-Darstellung gewonnene Aktivierungsenergie ΔE_A muß um diese Energie korrigiert werden:

$$E_L - E_T = \Delta E_A - E_\sigma. \quad (8.44)$$

Da der Term $v_{th,n} N_L$ aus Gl.(8.42) proportional zu T^2 ist, wird üblicherweise die Darstellung $\ln(\tau_e T^2)$ gegen $1/T$ für den Arrhenius-Plot gewählt. Die Berücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeit wird als T^2 -Korrektur bezeichnet.

Für einen Löcher-Trap im p-Typ Halbleiter gelten analoge Formeln, wenn die entsprechenden Größen in der Herleitung ersetzt werden. Man erhält für die Arrhenius-Darstellung aus Gl.(8.42) in diesem Fall:

$$\ln(\tau_e v_{th,p} N_V) = \frac{E_T - E_V}{k_B} \frac{1}{T} - \ln(\sigma_p). \quad (8.45)$$

8.5 Klassische DLTS

Die physikalische Grundlage der Deep-Level Transient Spectroscopy ist die thermische Emission von Ladungsträgern aus tiefen Störstellen, die sich in einer Sperrschicht befinden. Folge dieser Emission ist eine Kapazitätsänderung der Sperrschicht, die die Meßgröße der DLTS ist. Beim Kapazitäts-DLTS wird die zeitliche Änderung der Sperrschichtweite als Kapazitätstransiente nachgewiesen. Durch eine temperaturabhängige Messung dieser Kapazitätsänderung lassen sich dann die Aktivierungsenergie, der Wirkungsquerschnitt und die Konzentration der Störstellen bestimmen.

Das Funktionsprinzip der DLTS wird nachfolgend am Beispiel einer Schottky-Diode auf einem n-Typ Halbleiter erläutert.

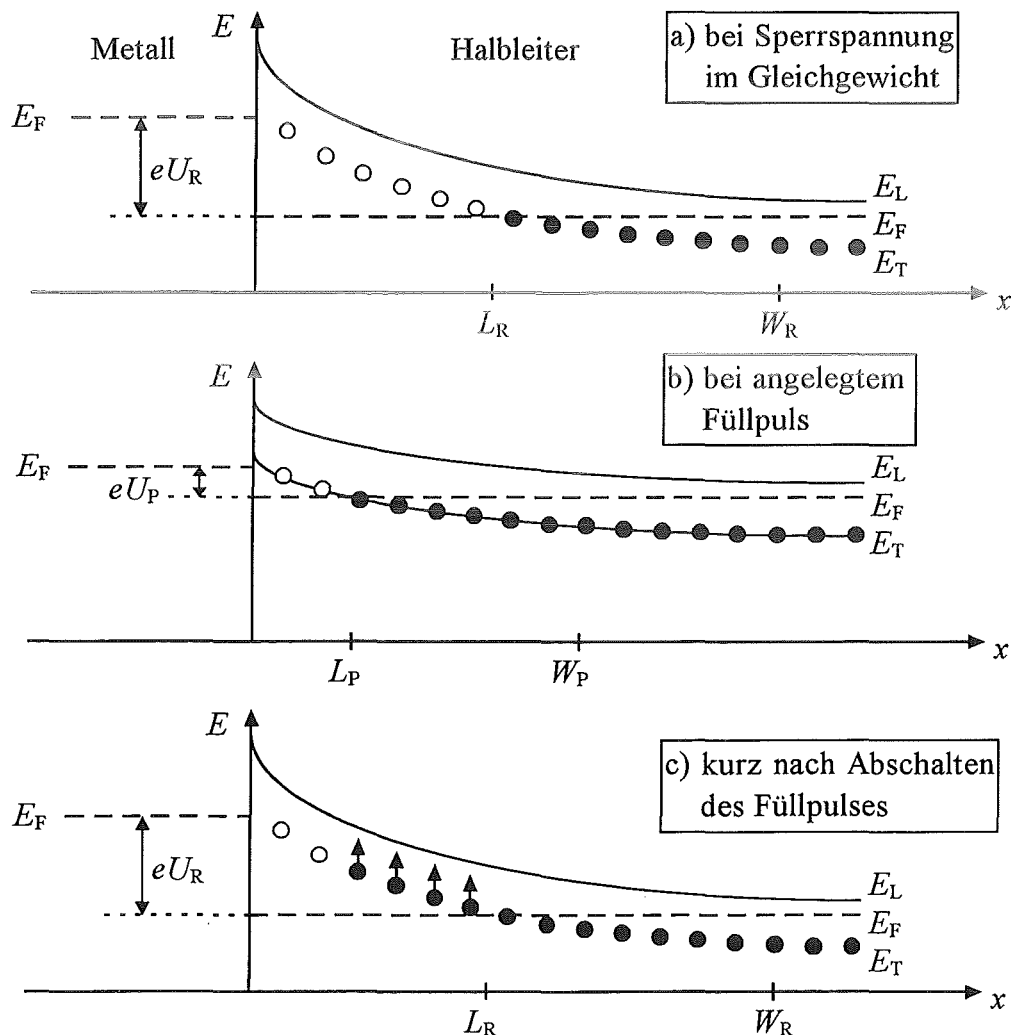


Abb.8.7a, b, c: Bänderschema einer n-Schottky-Diode unter Sperr- und Pulsspannung

In Abbildung 8.7a ist die Sperrspannung U_R an die Diode angelegt. Dadurch verschiebt sich die Fermi-Energie um den Betrag eU_R . Das System befindet sich zu diesem Zeitpunkt im Gleichgewicht. Störstellen in einer Tiefe größer L_R , deren Niveau unterhalb der Fermi-Energie liegt, sind mit Elektronen besetzt ($\bullet$). Störstellen in einer Tiefe kleiner L_R bleiben wegen $U_R \leq 0$ unbesetzt ($\circ$) (s. Gl.(8.22)).

Wird nun, wie in Bild b gezeigt, ein Füllpuls der Höhe U_P angelegt, so werden alle Störstellen im Bereich zwischen L_P und L_R mit Elektronen besetzt, da die Fermi-Energie nun oberhalb dieser Störstellen liegt. Der Füllpuls ist eine hochfrequente Wechselspannung, die eine vollständige Besetzung der Störstellen bewirkt, da der Einfangprozeß während der Spannungsspitzen wesentlich schneller abläuft als, die Emission während der Wechselspannungsänderungen.

Kurz nach dem Abschalten des Füllpulses und dem erneuten Anlegen der Sperrspannung (Bild c) liegen die gerade mit Elektronen besetzten Störstellen im Bereich L_P bis L_R oberhalb der Fermi-Energie. Sie geben diese Elektronen nun über die thermische Emission an das Leitungsband ab, um die Störung des Gleichgewichts auszugleichen. Der Bereich L_P bis L_R ist deshalb die Informationstiefe der DLTS.

Das periodische Umschalten von Sperr- und Pulsspannung, was den Einfang und die Emission der Ladungsträger zur Folge hat, verursacht eine Änderung der Kapazität der Sperrschicht, die als DLTS-Signal gemessen wird. Der Vorgang ist in Abbildung 8.8 schematisch dargestellt. Dabei ist C_P die Kapazität zu Beginn der Emission und C_R die Kapazität im Gleichgewicht.

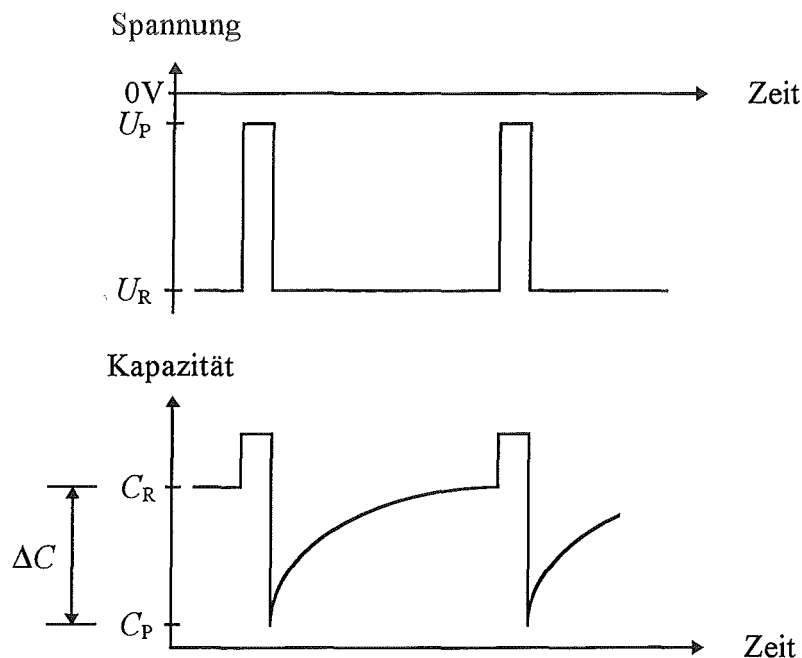


Abb.8.8: Füllpuls, Sperrspannung und resultierendes DLTS-Signal

Zur analytischen Berechnung der Kapazitätstransienten ist wieder eine zweimalige Integration der Poisson-Gleichung (8.2) erforderlich. Eine wichtige Nebenbedingung ist dabei [Lan/79], daß die Konzentration der tiefen Donatoren (n-Typ) wesentlich kleiner ist als die der effektiven, flachen Dotierung:

$$N_T \ll N(x) = N_d - N_a \equiv N_S . \quad (8.46)$$

Falls zur Zeit $t=0$ alle Donatoren mit Elektronen besetzt sind, so erhält man für den Kapazitäts-Zeit-Verlauf die Lösung [Lan/79]:

$$C(t) = C_R - \Delta C \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \quad (8.47)$$

$$\text{mit} \quad \Delta C = C_R \frac{N_T}{2N_S} \frac{L_R^2 - L_P^2}{W_R^2} . \quad (8.48)$$

Bei homogener Dotierung ist die Distanz

$$\lambda = W_{R,P} - L_{R,P} = \sqrt{\frac{2\varepsilon (E_F - E_T)}{e^2 n}} \quad (8.49)$$

unabhängig von der angelegten Spannung [Lan/79].

Bei konstanter Temperatur kann eine Variation von Puls- und Sperrspannung zur Tiefenprofilanalyse ausgenutzt werden. Dabei erweist sich die Messung bei konstanter Sperrspannung, Variation der Pulsspannung und nachfolgender Differenzbildung der Transienten als die genaueste Methode, da Umladungen im Bereich des Schnittpunktes von Fermi-Niveau und Trap-Niveau durch die Differenzbildung der Transienten eliminiert werden. Für das Trap-Profil erhält man näherungsweise [Lef/77]:

$$N_T(x_{ji}) = \frac{2N_S \varepsilon^2 A^2}{C_R^3} \frac{\Delta C_{ji}}{(L_{Pi}^2 - L_{Pj}^2)} . \quad (8.50)$$

Beim klassischen DLTS-Verfahren wird die Änderung der Kapazität (DLTS-Signal) aus Gl.(8.48) zwischen zwei Zeitpunkten t_1 und t_2 gemessen. Betrachtet man nun den Emissionsprozeß für ein diskretes, tiefes Niveau, so nimmt das DLTS-Signal im Zeitfenster t_2-t_1 wegen der Temperaturabhängigkeit der Emissionszeitkonstante (vgl. Gl.(8.42) bzw. (8.45)) für verschiedene Temperaturen unterschiedliche Werte an. Für eine bestimmte Temperatur wird das DLTS-Signal maximal. Aus Gl.(8.47) erhält man bei dieser Temperatur für die Emissionszeitkonstante den Zusammenhang [Lan/74]:

$$\tau_e(T_{\max}) = \frac{t_2 - t_1}{\ln(t_2 / t_1)} . \quad (8.51)$$

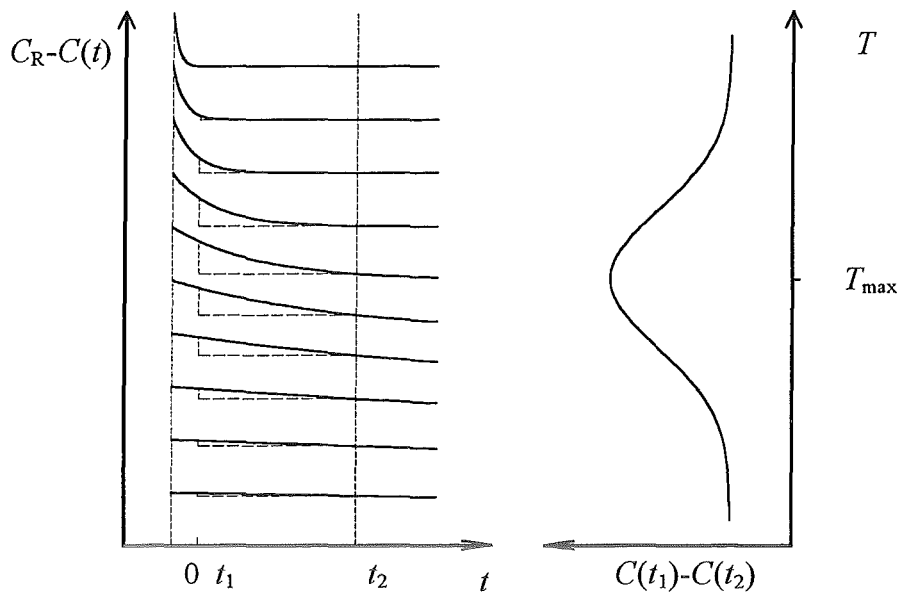


Abb.8.9: Bestimmung der Emissionszeitkonstante mittels Tempscan

Mit der Darstellung aus Gl.(8.42) (bzw. Gl.(8.45)) erhält man *einen* Punkt im Arrhenius-Plot. Bei einer Messung mit anderen Zeitfenstern verschiebt sich das Maximum im Tempscan, da das DLTS-Signal nun für eine andere Temperatur maximal wird. Man bekommt auf diese Weise weitere Punkte für die Arrhenius-Darstellung (Boxcar-Technik), aus der dann die Aktivierungsenergie und der Einfangquerschnitt berechnet werden kann.

Aus der Amplitude des Maxima kann mittels Gl.(8.48) die Konzentration der tiefen Störstelle bestimmt werden.

Das klassische DLTS-Verfahren hat verschiedene Nachteile:

- Strikte Voraussetzung für die Auswertung ist, daß ein rein exponentielles Zeitgesetz nach Gl.(8.47) für die Emission der Ladungsträger gilt. Ist dies nicht der Fall, erhält man ungültige Ergebnisse.
- Viele Messungen sind erforderlich, um lediglich *einen* Punkt im Arrhenius-Plot zu erhalten. Die Anzahl der Punkte im Arrhenius-Plot ist durch die Zahl der Zeitfenster begrenzt. Da viele Meßplätze aber die Aufnahme der Transienten in nur einem Zeitfenster gestatten, müssen die Proben mehrfach aufgeheizt bzw. abgekühlt werden.
- Durch die Messung der Kapazität zu nur zwei Zeitpunkten, wird wesentliche Information über die Transiente verworfen. Andere Verfahren, die die gesamte Transiente ausmessen, erlauben detailliertere Aussagen zur Güte der Ergebnisse.

8.6 DLTFS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine FT 1020 DLTS-Anlage (Fourier-Transform DLTS) der Firma BIO RAD in Betrieb genommen. Das digitale System bietet eine automatische Meßwertanalyse bereits während oder nach einer Messung. Der Einsatz der digitalen Meßtechnik in Verbindung mit der Fourier-Analyse der gemessenen Transienten ermöglicht es, Ergebnisse in lediglich einem Temperaturzyklus zu erhalten, selbst wenn nur ein Zeitfenster benutzt wird. Die Grundlagen des Verfahrens sollen nun beschrieben werden.

8.6.1 Prinzip des DLTFS-Verfahrens

Das DLTFS-Verfahren [Wei/88] vermeidet die Nachteile der klassischen DLTS-Auswertung durch den Einsatz der Fourier-Analyse. Der Grundgedanke des Verfahrens ist folgender:

Mit einem digitalen System werden N Meßwerte einer Transiente gemessen. Mittels einer numerischen Fourier-Transformation bildet man die diskreten Fourier-Koeffizienten c_n^D , wobei keine Annahme über die Art der Funktion gemacht wird. Aus der Theorie der Umladekinetik nimmt man dann einen bestimmten zeitlichen Verlauf der Transiente an. Diese Funktion wird in einer Fourier-Reihe entwickelt und deren kontinuierliche Koeffizienten c_n berechnet.

Mit der Annahme, daß die numerischen Koeffizienten von der vermuteten Funktion stammen, lassen sich aus dem Vergleich von numerischen und analytischen Koeffizienten die freien Parameter der Funktion bestimmen.

Da mit einigen Koeffizienten diese Bestimmung auf mehrfache Weise erfolgen kann und für verschiedenen Signalformen i.a. bestimmte Verhältnisse einiger Koeffizienten charakteristisch sind, ist sofort eine Kontrolle der Ergebnisse und des zugrunde gelegten Zeitgesetzes möglich. So läßt sich eine analytisch begründete Klassifizierung der Transienten durchführen.

Bei temperaturabhängigen Messungen können die so gewonnenen Informationen über die Form der Transiente für die Messung der Transiente bei der nächsten Temperatur genutzt werden. Auf diese Weise ist eine automatische Steuerung der Messung möglich. Speziell dies wird bei der Messung mit variablen Zeitfenstern (Periodenweiten) verwendet, bei der die Zeitkonstante vor jeder Einzelmessung neu auf das Maximum des Signals optimiert wird.

8.6.2 Das Zeitgesetz der Emission

In Kapitel 8.4 wurde bereits dargestellt, daß die Emission der Ladungsträger aus tiefen Störstellen innerhalb der Raumladungsschicht einer Schottky-Diode einem exponentiellen Zeitgesetz folgt. Neben diesem existieren aber noch weitere Zeitgesetze für die Emission von Ladungsträgern. Für die Beschreibung von Oberflächenzuständen, Oxidschichten zwischen Metall und Halbleiter (MOS), Inversionszuständen und der Überlagerung von Transienten benötigt man weiter logarithmische, lineare, hyperbolische und doppelt exponentielle Zeitgesetze [Wei/91]. Sie sollen jedoch hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden, da im Rahmen dieser Arbeit nur mit Schottky-Dioden gearbeitet wurde.

Für das exponentielle Zeitgesetz soll nun der Fourier-Formalismus (s. Anhang A) angewendet werden. Es wird festgelegt, daß der Nullpunkt der Zeitachse der Beginn der Messung sein soll. Das Ende des Füllpulses, das den Beginn der Umladung bestimmt, liegt bei $t = -t_0$. Es wird somit eine Totzeit des Systems definiert.

Betrachtet wird ein reelles, exponentielles Zeitgesetz, daß in allgemeiner Form wie folgt geschrieben werden kann:

$$f(t) = A \exp\left(-\frac{t+t_0}{\tau}\right) + B \quad (8.52)$$

Hierbei sei A die Amplitude, B der Offset und τ die Zeitkonstante. Mit den Gleichungen (A10) und (A11) erhält man für die reellen Fourier-Koeffizienten:

$$a_0 = \frac{2A}{T_W} \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{T_W}{\tau}\right)\right] \tau + 2B \quad (8.53)$$

$$a_n = \frac{2A}{T_W} \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{T_W}{\tau}\right)\right] \frac{\frac{1}{\tau}}{\frac{1}{\tau^2} + n^2 \omega_0^2} \quad (\text{Kosinus-Koeffizienten}), \quad (8.54)$$

$$b_n = \frac{2A}{T_W} \exp\left(-\frac{t_0}{\tau}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{T_W}{\tau}\right)\right] \frac{n\omega_0}{\frac{1}{\tau^2} + n^2 \omega_0^2} \quad (\text{Sinus-Koeffizienten}). \quad (8.55)$$

Das DLTFs-System betrachtet Koeffizienten 0., 1. und 2. Ordnung. Für das exponentielle Zeitgesetz aus Gl.(8.52) erhält man mit Gl.(8.54) und (8.55) mehrere Möglichkeiten, das exponentielle Verhalten der Transienten zu überprüfen:

$$\frac{b_2}{2b_1} \frac{a_1}{a_2} = 1 \quad , \quad a_2 < a_1 < 4a_2 \quad , \quad b_2/2 < b_1 < 2b_2 \quad (8.56, 8.57, 8.58)$$

Insbesondere die strikte Bedingung aus Gl.(8.56) dient im Meßprogramm zur Bestimmung der sogenannten Güte der Transienten.

Die Amplitude A des Signals, also letztlich die Konzentration des Defektniveaus, kann aus jedem der Fourier-Koeffizienten aus Gl.(8.54) und (8.55) bestimmt werden, z.B.:

$$A = b_n \frac{T_W}{2} \frac{\exp(t_0 / \tau)}{1 - \exp(T_W / \tau)} \frac{\frac{1}{\tau^2} + n^2 \omega_0^2}{n \omega_0} \quad (8.59)$$

Die Zeitkonstante τ kann aus dem Verhältnis zweier Koeffizienten bestimmt werden. Hierfür gibt es prinzipiell drei unterschiedliche Möglichkeiten:

$$\tau(a_n, a_k) = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{a_n - a_k}{k^2 a_k - n^2 a_n}} \quad (8.60)$$

$$\tau(b_n, b_k) = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{k b_n - n b_k}{k^2 n b_k - n^2 k b_n}} \quad (8.61)$$

$$\tau(a_n, b_n) = \frac{1}{n \omega_0} \frac{b_n}{a_n} \quad (8.62)$$

Während in den Gl.(8.60) und (8.61) jeweils nur Kosinus- bzw. Sinus-Koeffizienten verschiedener Ordnung benutzt werden, errechnet sich die Zeitkonstante in Gl.(8.62) aus den gemischten Koeffizienten gleicher Ordnung. Ein großer Vorteil ist, daß in diese Gleichungen die Amplitude und der Offset nicht eingehen. Eine Temperaturabhängigkeit der Amplitude stellt somit keine Fehlerquelle dar.

Falls der Offset bekannt ist, was meistens nicht der Fall ist, kann die Zeitkonstante auch aus dem Koeffizienten a_0 berechnet werden:

$$\tau(a_0) = \left(\frac{a_0}{2} - B \right) \frac{T_W \exp(t_0 / \tau)}{A [1 - \exp(-T_W / \tau)]} \quad (8.63)$$

Mit den Koeffizienten 1. und 2. Ordnung aus den Gl.(8.60)-(8.62) ergeben sich insgesamt 4 Möglichkeiten, die Zeitkonstante aus dem Verlauf der Transiente zu bestimmen. Mit zusätzlichen Koeffizienten, die aus der Betrachtung von Teilstücken der Transiente und aus verschiedenen Wichtungsfunktionen stammen [Wei/91], berechnet das Meßprogramm 12 weitere Zeitkonstanten, die dann alle gemeinsam im Arrhenius-Plot ausgewertet werden können. Auf diese Weise ist bereits *ein* Tempscan mit *einer* vorgegebenen Periodenweite ausreichend, um die Aktivierungsenergie, den Wirkungsquerschnitt und die Konzentration aller meßbaren Defektniveaus innerhalb der Sperrschicht zu bestimmen.

Ein Tempscan mit mehreren, sehr unterschiedlichen festen Periodenweiten ist nur noch dann nötig, wenn sich die Maxima einzelner Niveaus überlappen. Die Defektniveaus können dann durch unterschiedliche Totzeiten t_0 getrennt werden [BIO/95].

8.6.3 Variable Periodenweite

Bei der Messung mit einer festen Periodenweite wird das DLTS-Signal eines Defektniveaus für eine bestimmte Temperatur maximal (s. Abbildung 8.9). Die Auswertung einer Transiente schon während der Messung eröffnet die Möglichkeit, die Periodenweite für die jeweils folgende Transiente bei der nächsten Meßtemperatur so anzupassen, daß sie mit der Emissionszeitkonstante am Maximum mitwandert. Dies wird bei der Messung mit einer variablen Periodenweite ausgenutzt, die eine Bestimmung der Niveaudaten über einen großen Temperaturbereich erlaubt.

Während der Messung überprüft das Meßprogramm zunächst, ob die gemessene Transiente exponentiellen Charakter hat und ordnet ihr nach den Gleichungen (8.56 - 8.58) eine Güte zu. Danach wird - bei ausreichender Güte - die Lage der Transiente bezüglich der Periodenweite ermittelt und schließlich auf die nächste zu erwartende Transiente neu eingestellt.

Theoretisch sollte dazu das Verhältnis τ/T_W konstant gehalten werden, so daß auch die Fourier-Koeffizienten temperaturunabhängig und konstant sind und ferner möglichst hohe Werte annehmen.

Im Meßprogramm wird jedoch praktisch eine Zeit t_s definiert, bei der die Transiente ihren 'quantisierten Gleichgewichtswert' [Wei/88] erreicht:

$$t_s = \tau \ln(2A) - t_0 \quad (8.64)$$

Die Periodenweite wird jeweils so eingestellt, daß das Verhältnis $t_s/T_W \approx 1$ ist.

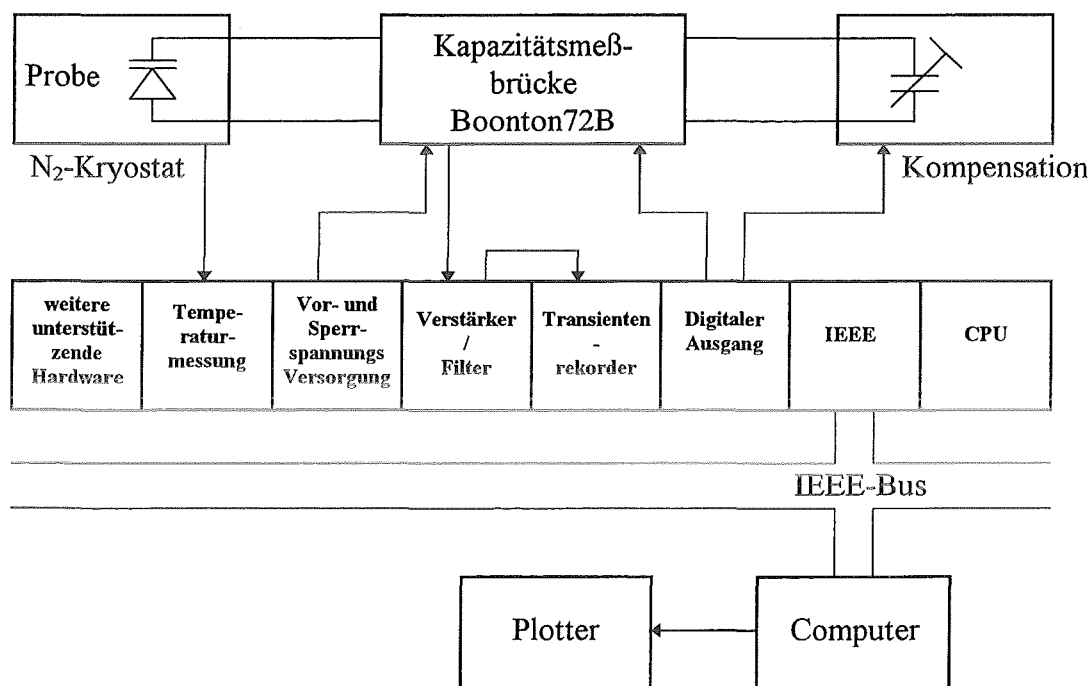
Insbesondere die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Wirkungsquerschnittes aus dem Arrhenius-Plot kann mittels dieser Methode genauer als mit einem Tempscan mit fester Periodenweite erfolgen, da die Auswertung über einen sehr viel größeren Temperaturbereich erfolgt. Weiter lassen sich aus dem gleichen Grund temperaturabhängige Effekte über einen größeren Bereich beobachten.

Ein Nachteil der Methode gegenüber Messungen mit festen Periodenweiten ist, daß nicht alle Defektniveaus gefunden werden. Der Grund dafür ist folgender: ist einmal ein Niveau gefunden worden, so hält das Meßprogramm über große Temperaturbereiche an diesem Niveau fest. Erst wenn für ein anderes Niveau die Kapazitätsänderungen groß genug werden, findet ein Wechsel der Optimierungsroutinen zu dem neuen Niveau statt. So kommt es häufig vor, daß Niveaus mit geringer Konzentration von dieser Methode unterdrückt werden. Lediglich die abnehmende Güte der optimierten Transienten gibt Hinweise auf deren Existenz. Ein Tempscan mit variabler Periodenweite sollte deshalb stets zeitgleich mit einem Tempscan mit fester Periodenweite durchgeführt werden.

8.7 Der DLTFS-Meßplatz

8.7.1 Hardwarebeschreibung

Der DLTFS-Meßplatz ist ein digitales System der Firma BIO RAD, daß im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen wurde. Die wesentlichen Komponenten der Anlage und einige technische Daten sind schematisch in Abbildung 8.10 dargestellt.



- 68000 **Prozessorsystem** mit IEEE-Interface Karte
- **Transientenrekorder** mit 12 Bit A/D Wandler, 2 μ s Wandlungszeit, 64 kByte Datenbuffer, variabler Verstärker (1-1000)
- Rev. Bias **Spannungsquelle**, Arbeitsbereich: ± 20 V
- **Pulsgenerator**, Arbeitsbereich: ± 20 V, Pulsdauer: 1 μ s- ∞
- **Strommessung**, Meßbereich: 1 nA-20 mA
- **Kapazitätsmessung**, Boonton 72B Meßbrücke, Meßbereich: 0-3000 pF
- **N₂-Kryostat**, Arbeitsbereich: 77-550K

Abb.8.10: Schematischer Aufbau und technische Daten des DLTFS-Meßplatzes

Die gesamte Apparatur wird von einem schnellen 486 PC über eine 'Ramdisk' vollautomatisch gesteuert, der ferner die Datenerfassung und die Auswertung durchführt. Prinzipiell sind mit der Anlage drei verschiedene DLTFs-Modi möglich: Strom-, Spannungs- oder Kapazitäts-DLTFs, wobei letzterer fest installiert ist.

Als Meßbrücke wird eine 1MHz-Brücke der Firma Boonton verwendet, deren Gleichgewichtskapazität durch externe Kondensatoren kompensiert wird.

Die Proben werden in einem N₂-Kryostaten auf einem Probentisch deponiert, der geheizt bzw. gekühlt werden kann. Zwischen Probe und Probentisch wird vor jeder Messung ein Glimmerplättchen mit einer Wärmeleitpaste aufgebracht, was einerseits die elektrische Isolierung und andererseits eine gute Wärmeleitung gewährleistet. Mittels Mikromanipulatoren werden die elektrischen Verbindungen der Probenkontakte zur Kapazitätsmeßbrücke hergestellt.

Die Temperaturmessung erfolgt über einen Temperaturmeßwiderstand PT100, der direkt unterhalb des Probentisches angebracht ist. In Testmessungen zeigte sich, daß Probentisch, Probe und Meßspitze etwa 30s benötigen, um die gleiche Temperatur zu erreichen. Diese Verzögerung wurde in den Messungen berücksichtigt.

Das Herzstück der Elektronik, die mit einer eigenen CPU inkl. Prozessor ausgerüstet ist, ist der Transientenrekorder, der die analogen Signale der Meßbrücke verstärkt, digitalisiert und aufzeichnet. Spannung und Strom werden von einer Spannungsquelle, einem Pulsgenerator und einem Elektrometer digital eingestellt bzw. gemessen.

Die Anforderungen an die Elektronik bezüglich Empfindlichkeit, Rauscharmut und Schnelligkeit sind für DLTFs-Messungen extrem hoch. Der größte Störfaktor sind Schwankungen und Streuungen der Netzspannung. Die meisten Messungen wurden deshalb nachts ausgeführt, da zu dieser Zeit das Untergrundrauschen der Elektronik um einiges geringer ist. Abbildung 8.11 zeigt die Rauschspektren des Meßplatzes.

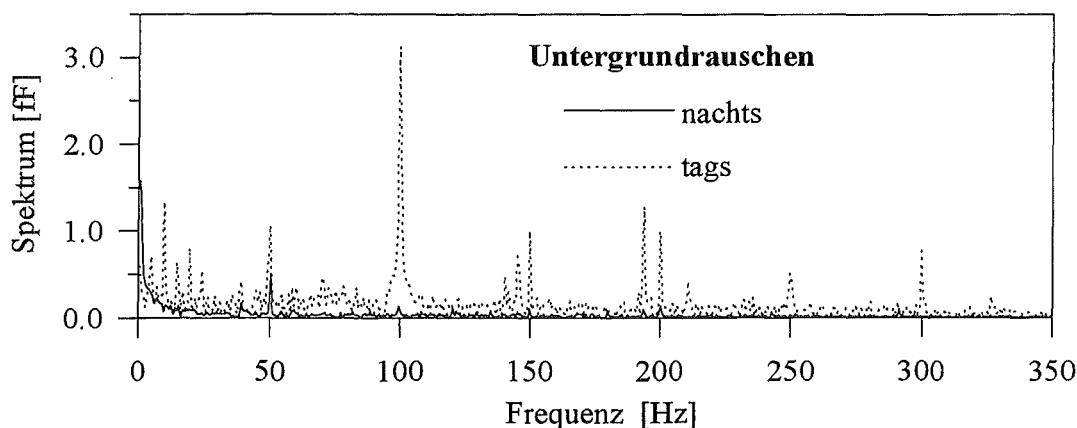


Abb.8.11: Untergrundspektren des DLTFs-Meßplatzes

8.7.2 Softwarebeschreibung

Die umfangreiche Software zum DLTFs-Meßplatz gehörte zum Lieferumfang der Firma BIO RAD. Da unter MSDOS die Programmgröße (Code + Daten) an die 640 kByte Grenze des Hauptspeichers gebunden ist, wurde für die Software die Sprache Modula 2 gewählt, die aufgrund Ihrer Overlay-Struktur diese Einschränkung umgeht. Da üblicherweise der Quellcode bei kommerziellen Programmen nicht bekannt ist, konnte die compilierte Software unsererseits nicht verändert werden. Innerhalb des Programms sind aber die meisten Meß- und Auswerteparameter veränderbar.

Das Meßprogramm ist modular aufgebaut. Die wichtigsten Module der jüngsten Programmversion [BIO/96] sind:

1. Meß- und Eingabeparameter
Kalibrierung verschiedener Komponenten, DLTFs-Mode, Probenparameter, Kontaktierung, Füllpuls- und Sperrspannung
2. I/V- und C/V-Programm
Messung, Darstellung und Auswertung von I/V- und C/V-Kennlinien
3. Transienten Programm
isotherme Messung, Darstellung und Auswertung von Emissionstransienten; Einfangmessungen, Untergrundmessungen
4. Profil Programm
isotherme Messung, Darstellung und Auswertung von Defektprofilen; ITS-Messungen (Isothermal Transient Spectroscopy)
5. Tempscan Programm
Temperaturabhängige DLTFs-Messungen, I/V- und C/V-Kennlinien
6. Tempscan-Auswertung
Auswertung und grafische Darstellung der Tempscan-Daten; Simulation

Ferner gehören zur Software ein Plot-Programm, ein Edit-Programm zur Bearbeitung der Daten und nun auch ein Library-Programm mit einer Zusammenstellung von Literaturdaten zu Defektniveaus in verschiedenen Halbleitern.

8.7.3 Fehlerbetrachtung

Die Meßfehler für I/V, C/V und Transienten-Messungen ergeben sich aus den Fehlern der Messungen von Temperatur, Strom, Spannung, Kapazität.

- Temperatur:
Der N₂-Kryostat ist baugleich zum dem, der am Hallmeßplatz (siehe Kapitel 7.3.1)

eingesetzt wird. Für den relativen Fehler gilt:

$$\frac{\Delta T}{T} < 3 \cdot 10^{-3} . \quad (8.65)$$

- Strom:
Der Meßbereich der Strommessung reicht von 1 nA bis 20 mA bei einer Empfindlichkeit von maximal 10 pA.
- Spannung:
Der Arbeitsbereich der Spannungsquelle ist ± 20 V mit einer maximalen Auflösung von 0.3 mV.
- Kapazität:
Der Meßbereich der Kapazitätsmeßbrücke reicht von 0 bis 3000 pF mit einer maximalen Empfindlichkeit von 100 aF.

Der bei weitem größte systematische Fehler der Kapazitätsmessung ergibt sich aus der Bestimmung der Fläche A des Schottky-Kontaktes. Beim Aufdampfen der Kontakte wurde stets dieselbe Maske mit nominell 1 mm Bohrungen verwendet. Die Durchmesser d der Kontakte wurden für einige Proben mikroskopisch ausgemessen:

$$d = 1.00 \pm 0.01 \text{ mm} . \quad (8.66)$$

Da die Fläche quadratisch mit dem Radius der Kontakte geht, kann der daraus resultierende Fehler bis zu 4% betragen.

Insgesamt sollten die Fehler für die Defektkonzentrationen, die Aktivierungsenergien und die Einfangquerschnitte bei der ausschließlichen Auswertung von Transienten hoher Güte unterhalb von 5% liegen.

Die DLTS ist mit einem Verhältnis von $\Delta C/C_R$ bis zu 10^{-6} eine extrem empfindliche Meßmethode. Mit der Näherung

$$N_T = 2 \frac{\Delta C}{C} N_s \quad (8.67)$$

für Gl.(8.47) ergibt sich mit einer effektiven Dotierung N_s von 10^{16} cm^{-3} eine theoretische Nachweisgrenze für die Konzentration N_T tiefer Störstellen von etwa $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht bei einer typischen Weite der Raumladungsschicht von 0.1 μm und der o.a. Kontaktgröße etwa 1500 Störstellen im betrachteten Meßvolumen.

In der Praxis zeigt sich, daß eine vernünftige Auswertung mit Defektkonzentrationen bis circa 10^{12} cm^{-3} möglich ist. Für kleinere Konzentrationen werden die Maxima im Tempscan oft von benachbarten Niveaus überlagert, so daß die Güte der Transienten stark absinkt. Für empfindliche Messungen spielt ferner die Qualität der Kontakte eine entscheidende Rolle.

8.8 DLTFs mit HWC-Material

8.8.1 n-Typ HWC-Material

In der kleinen HWC-Anlage des IFF wurden einige GaAs-Kristalle gezogen [Dah/93], deren Eigenschaften eine Untersuchung mittels der DLTFs zuließen. Die Messungen wurden u.a. zu Testzwecken für das DLTFs-System und die Kontaktierung der Proben mit Schottky-Kontakten durchgeführt, deren Herstellung zu Beginn der Arbeiten Probleme bereitete.

Der GaAs-Kristall V40 (n-Typ), der bei einer As-Quellentemperatur von 653°C gezogen wurde, ist nach der Testphase näher untersucht worden. Die Dimensionen des Kristalls waren: Dicke 1'', Länge 8 cm. Es standen 10 Proben über die gesamte Kristalllänge zur Verfügung, die durch Aufdampfen mit Au und AuGe kontaktiert wurden.

Für die Probe V40-1 ergaben sich durch I/V- und C/V-Messungen folgende Kenngrößen des Schottky-Kontaktes bei 300K:

I/V:	Gütefaktor n :	1.03
	Diffusionsspannung V_D :	-0.578 V
	Barrierenhöhe ϕ_B :	0.661 eV
	Sättigungsstrom I_S :	$5.02 \cdot 10^{-8}$ A
C/V:	effektive Dotierung N_S :	$1.77 \cdot 10^{16}$ cm ⁻³
	Diffusionsspannung V_D :	-0.672 V
	Barrierenhöhe ϕ_B :	0.755 eV

Die unterschiedlichen Barrierenhöhen ϕ_B , die sich aus den Messungen ergeben, sind ein bekannter Effekt [Fon/83, Oku/87], der auch für andere Metalle auf n- und p-Typ GaAs und ebenso für andere Halbleiter wie Si und InP beobachtet wurde. Die Unterschiede werden darauf zurückgeführt, daß die Barrierenhöhe über die gesamte Kontaktfläche nicht konstant ist. Bei I/V-Messungen dominieren die niedrigeren Werte, bei C/V-Messungen die höheren Werte der Barrierenhöhe das Verhalten der Kontakte. Die Ungleichmäßigkeit kommt durch Oberflächendefekte und Grenzflächenzustände zustande, die teilweise als Rekombinationszentren wirken und so defektassistierte Tunnelströme durch die Barriere verursachen. Die Messung des Photostroms ist weniger sensitiv für diese Defekte und sollte somit die zuverlässigsten Resultate für die Barrierenhöhe liefern [Sch/90].

In Abbildung 8.12 ist ein Tempscan der Probe V40-1 (nahe Impfling) linear und logarithmisch dargestellt. Üblicherweise wird bei der DLTFs der Fourier-Koeffizient b_1 als DLTS-Signal aufgetragen.

Gemessen wurde im Temperaturbereich 90-500K mit einer konstanten Periode von 100 ms. Die Sperrspannung betrug -3 V, die Pulsspannung 0 V. Zeitgleich wurde ein weiterer Tempscan mit variabler Periodenweite durchgeführt. Die gefundenen Defektniveaus sind im Tempscan neben den zugehörigen Peaks eingetragen. Viele der Defekte in GaAs sind durch die Abkürzung EL (Electronic Level) numeriert. Eine Übersicht über bekannte Defektniveaus in GaAs und deren aus DLTS-Messungen gewonnenen Kenngrößen findet sich in Anhang D.

HWC-Kristall V40, Probe 1

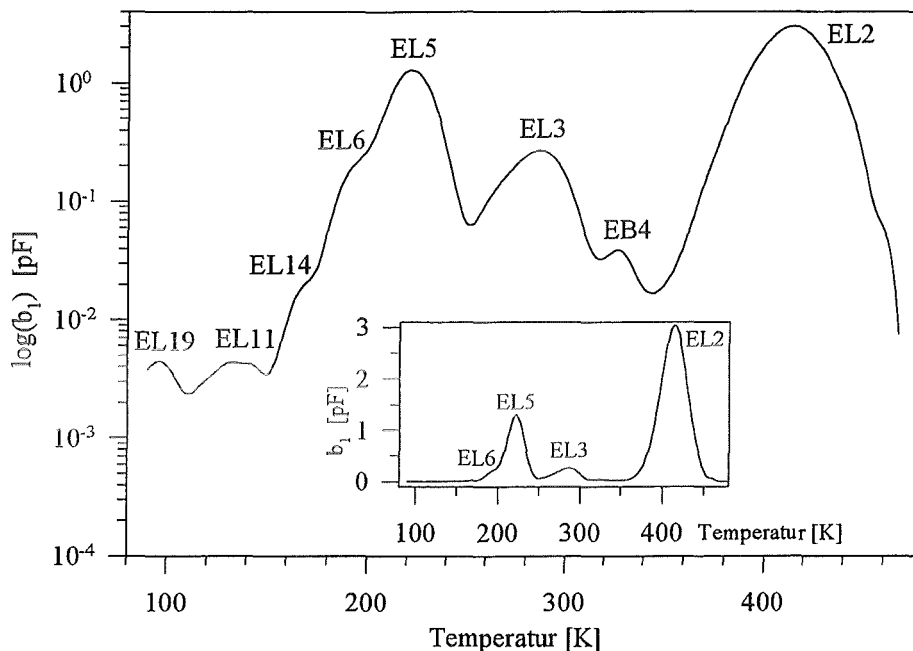


Abb.8.12: DLTFS-Tempscan der HWC-ProbeV40-1 mit konstanter Periodenweite

Wegen der geringen Konzentration sind einige Defektniveaus nur in der logarithmischen Auftragung zu erkennen.

Die Asymmetrie des EL2-Peaks zum Ende des Spektrums ist kein weiteres Defektniveau, sondern auf die nachlassende Qualität des Schottky-Kontaktes bei hoher Temperatur zurückzuführen.

In Abbildung 8.13 ist der Arrhenius-Plot dieser Messung aufgetragen. Die gestrichelten Geraden stammen aus den Literaturdaten der acht identifizierten Defektniveaus, die zum Vergleich mit eingetragen wurden. Sie stimmen, im Rahmen der Meßgenauigkeit, mit den experimentellen Resultaten überein.

Die Punkte im Arrhenius-Plot wurden aus einer sogenannten Maximumsanalyse ge-

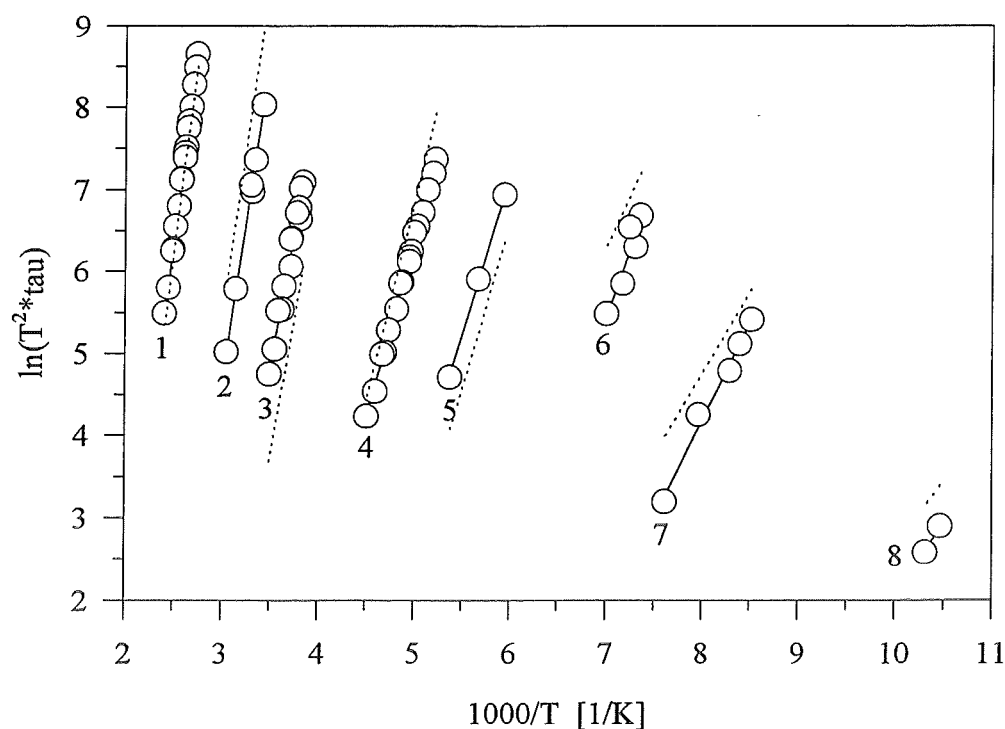


Abb.8.13: Arrhenius-Plot des Tempscans der HWC-Probe V40-1

Niveau [Nr.]	Name	E_T [eV]	σ [cm ²]	N_T [cm ⁻³]
1	EL2	0.815 (0.815)	1.60 (1.53) e-13	1.72 (0.56) e16
2	EB4	0.699	1.75e-12	8.35e13
3	EL3	0.577 (0.579)	5.11 (5.25) e-13	6.00 (6.37) e14
4	EL5	0.410 (0.411)	1.49 (1.83) e-13	4.91 (3.39) e15
5	EL6	0.360	2.00e-13	1.81e14
6	EL14	0.212	4.14e-16	1.00e14
7	EL11	0.161	2.15e-16	9.71e12
8	EL19	0.176	5.13e-13	1.47e13

wonnen, bei der für jedes Defektniveau das Maximum jedes Fourier-Koeffizienten nach Gl.(8.59) in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt wird. Der Fit der Meßpunkte durch Geraden liefert die gesuchten Niveaudaten, die hier tabellarisch aufgeführt sind. Die Werte in den Klammern sind die Resultate aus der Messung mit variabler Periodenweite, für die die Emissionszeitkonstante nach Gl.(8.60-8.62) ausgewertet wurde. Auffallend am Vergleich der verschiedenen Methoden ist, daß die Er-

gebnisse für die Aktivierungsenergie und den Wirkungsquerschnitt nahezu übereinstimmen, die bestimmten Defektkonzentrationen für die Niveaus EL2 und EL5 jedoch signifikant abweichen. Allerdings ist dabei zu beachten, daß die Bedingung (8.46), nach der die effektive flache Dotierung erheblich höher sein muß als die Konzentration der tiefen Defektniveaus, hier nicht erfüllt ist ($N_S = 1.77 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Aus dem Vergleich mit anderen Messungen gleichartiger HWC-Proben, die eine höhere effektive Dotierung aufwiesen, ergaben sich diesbezüglich zwei Resultate:

- die Defektkonzentrationen, die sich aus den verschiedenen Auswertungen ergeben, gleichen sich für eine ausreichend hohe effektive Dotierung an;
- die Defektkonzentrationen, die sich bei zu niedriger effektiver Dotierung aus der Maximumsanalyse ergeben, sind realistischer. Der Bereich der EL2-Konzentration von $1\text{-}2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ wird in höher dotierten Proben bestätigt. Offenbar wird die Auswertung der Emissionszeitkonstanten stärker durch die Verletzung der Bedingung aus Gl.(8.46) beeinflusst. Wertet man den Tempscan mit fester Periodenweite nach den Emissionszeitkonstanten aus, so ergeben sich die nahezu identischen, zu niedrigen Werte für die Defektkonzentrationen [EL2] und [EL5], wie bei der variablen Periodenweite (bei der variablen Periodenweiten ist eine Maximumsanalyse prinzipiell nicht möglich).

Für die meisten Niveaus in GaAs sind zwar deren Niveaudaten bekannt, jedoch nicht deren struktureller Aufbau. Von den in dieser Probe gefundenen Defektniveaus gelten nur die Niveaus EL2 als Antistrukturatom As_{Ga} und EL5 als Sauerstoffdotierung O_{As} als gesichert. Mögliche Zuordnungen für die weiteren Defekte sind im Anhang in der Zusammenstellung der Defekte angegeben.

Die weiteren Tempscans der Proben des HWC-Kristalls V40 wurden ebenfalls mit der Maximumsanalyse ausgewertet. Für alle Proben ergab sich zunächst ein radiales Profil der effektiven Dotierung, die in der Probenmitte etwa einen Faktor 2 größer war als am Probenrand. Die gefundenen Defektniveaus und deren Konzentrationen für die Probenmitte sind in Abbildung 8.14 als axiales Profil über die Kristalllänge aufgetragen. Auffällig an dem Profil ist die Erhöhung der effektiven Dotierung, der Defekte EL2 und EL5 bei etwa 6 und 8 cm. Eine Nachbetrachtung der Kristallzucht ergab, daß die Änderung dieser Defektkonzentrationen mit einer Erhöhung der Zuchtgeschwindigkeit des Kristalls korreliert. Diese wird bei der HWC-Methode zum Ende der Kristallzucht mit Absicht erhöht, um ein Abschmelzen des Kristalls zu erreichen.

Nicht alle Defektniveaus der Probe V40-1 wurden in allen weiteren Proben gefunden. Insbesondere der Defekt EL19, der einer Dotierung mit Vanadium zugeschrieben wird, konnte ausschließlich in der Probe V40-1 in geringer Konzentration nachgewiesen werden.

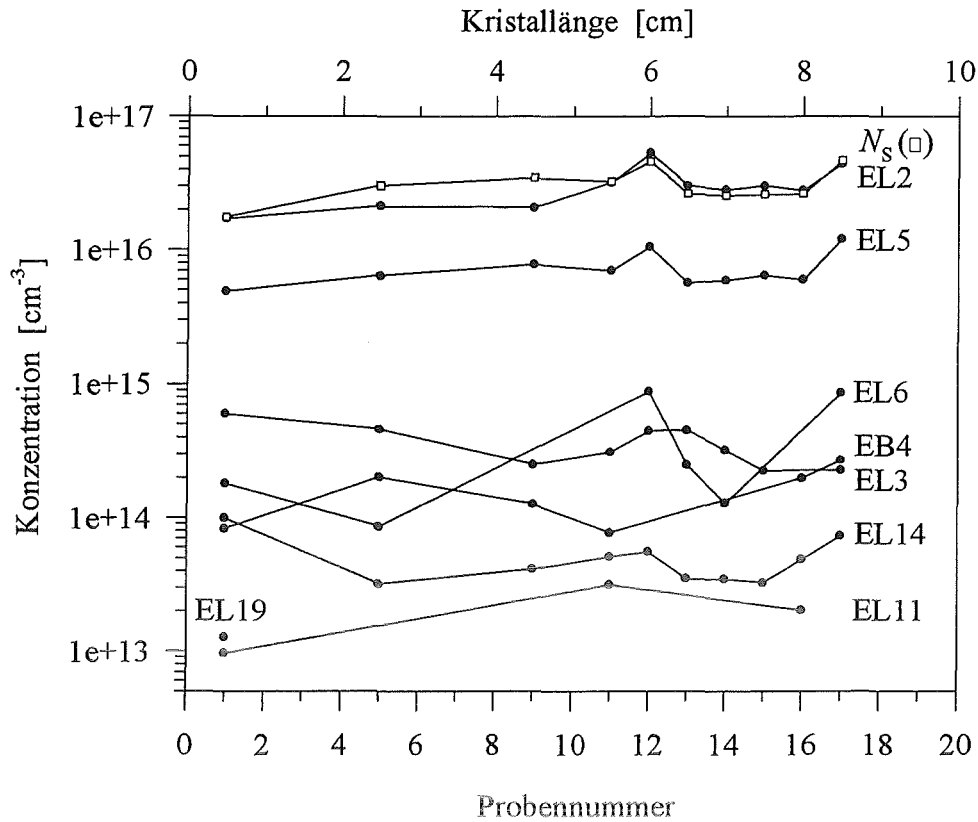


Abb.8.14: Axiales Profil der Defekte in dem HWC-Kristall V40

8.8.2 p-Typ HWC-Material

Für erste DLTFs-Messungen an p-Typ HWC-GaAs wurde eigens der Zn-dotierte Kristall V63 bei einer As-Quellentemperatur von 618°C in der kleinen HWC-Anlage des IFF gezogen. Einige Proben des Kristalls wurden mit verschiedenen Metallen zur Herstellung von Schottky-Kontakten bedampft. Dabei stellte sich Aluminium auf p-Typ GaAs als geeignetes Metall mit hohen Schottky-Barrieren heraus.

Für die Probe V63-M aus der Kristallmitte ergaben sich mit Al- und AuZn-Kontakten bei 300K folgende Kontaktkenngößen:

I/V:	Gütefaktor n :	1.21
	Diffusionsspannung V_D :	0.540 V
	Barrierenhöhe ϕ_B :	0.757 eV
	Sättigungsstrom I_S :	$8.32 \cdot 10^{-9}$ A
C/V:	effektive Dotierung N_S :	$4.02 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
	Diffusionsspannung V_D :	0.529 V
	Barrierenhöhe ϕ_B :	0.794 eV

Der Tempscan wurde wieder mit konstanter (10 ms) und variabler Periodenweite bei einer Sperrspannung von 5 V und einer Pulsspannung von 0 V durchgeführt.

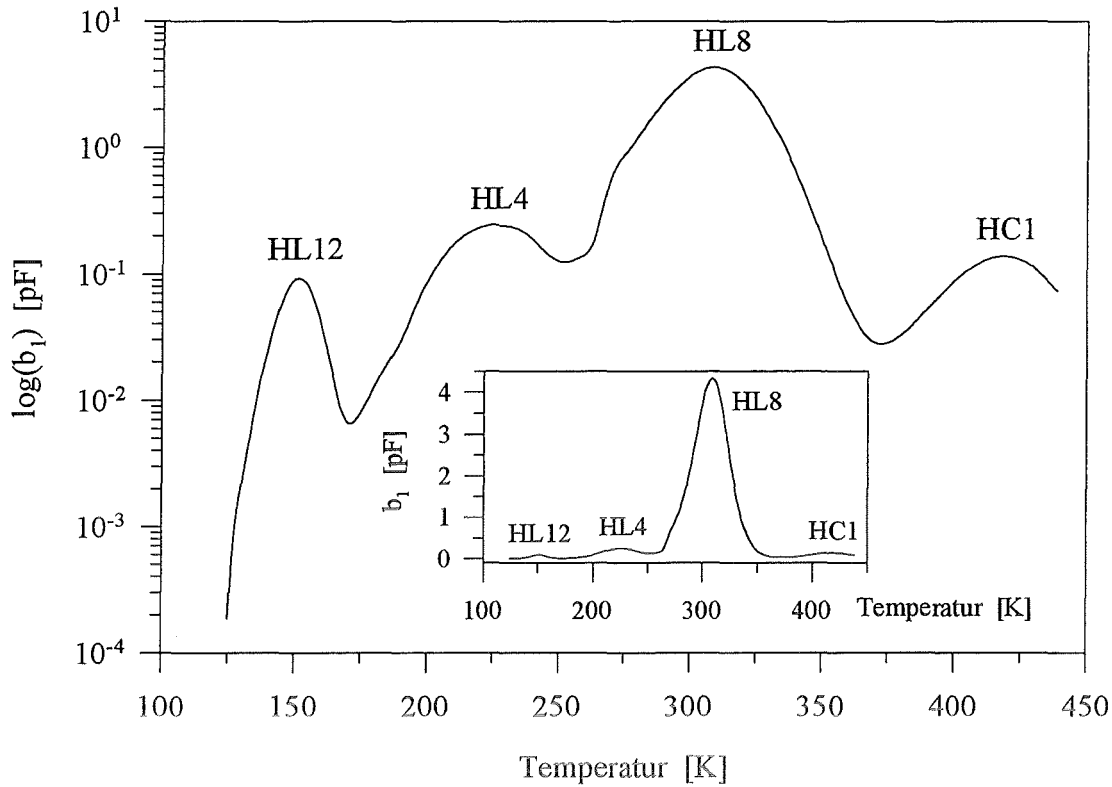


Abb.8.15: DLTFS-Tempscan der HWC-Probe V63 mit konstanter Periodenweite

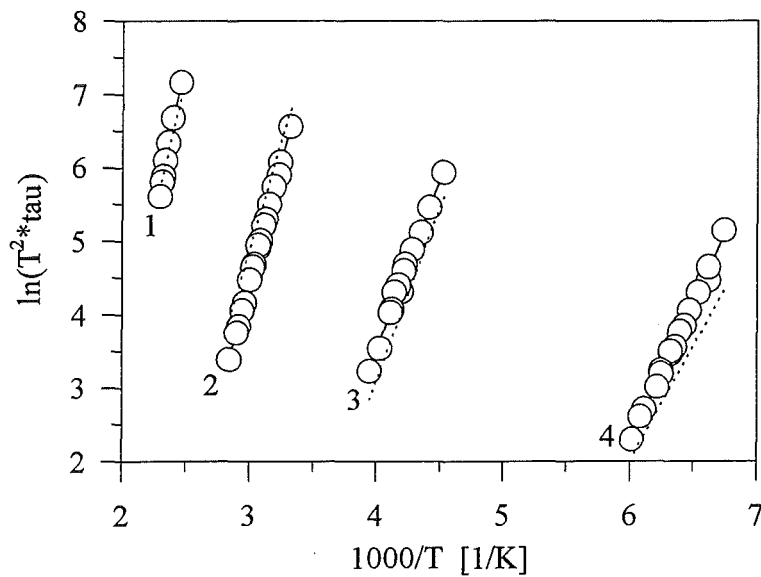


Abb.8.16: Arrhenius-Plot des Tempscans der HWC-Probe V63

Aus der Messung ergibt sich eine große Übereinstimmung mit vier bekannten Defektniveaus, deren Zuordnung in Abbildung 8.15 angegeben ist und im Arrhenius-Plot (Abbildung 8.16) wieder mit den gestrichelten Linien (Literaturdaten) angedeutet wird (siehe Anhang D).

Da die effektive flache Zn-Dotierung in diesem Material hoch genug ist, stimmen die Auswertungen der Daten im Arrhenius-Plot, im Rahmen der Meßgenauigkeit, für die feste und die variable Periodenweite (Werte in Klammern) hier gut überein.

Niveau [Nr.]	Name	E_T [eV]	σ [cm ²]	N_T [cm ⁻³]
1	HC1	0.824 (0.821)	7.18 (7.10) e-15	3.68 (3.61) e14
2	HL8	0.577 (0.568)	3.82 (2.93) e-15	1.71 (1.59) e16
3	HL4	0.407 (0.402)	3.03 (5.25) e-15	1.44 (1.57) e15
4	HL12	0.326 (0.315)	4.68 (1.83) e-13	1.05 (0.74) e15

Das Niveau HL4 wird dem Defekt Cu_{Ga} zugeordnet [Mit/76]. Kupfer gilt als das Element mit dem größten aller Diffusionskoeffizienten in GaAs [Lan/86, Tuc/88]. Es ist deshalb, selbst unter 'Reinst-Bedingungen' nur extrem schwer als Dotierung in GaAs-Kristallen zu vermeiden. Insbesondere in semi-isolierendem GaAs ist das Kupfer unerwünscht, da eine Verunreinigung bereits im Bereich von etwa 10¹⁵cm⁻³ zum Verlust der semi-isolierenden Eigenschaften von GaAs führt und das Material in die p-Leitung konvertiert. Quellen für Kupfer während der Kristallzucht sind die oft verwendeten Graphitheizer und das Quarzglas.

Das Niveau HL8 wird dem Defekt Fe_{Ga} zugeordnet [Lan*/75]. Nach Analysen des Ausgangsmaterials mittels SIMS und NAA [Dah/93] war Eisen die größte Verunreinigung im GaAs und ferner im Arsen [PPM/92]. Die Korrelation des Niveaus mit Eisen scheint jedoch nicht eindeutig. Im Rahmen der Temperexperimente konnte das gleiche Niveau in hohen Konzentrationen auch in Material nachgewiesen werden, das nachweislich kein Eisen enthielt (siehe Kapitel 9.7).

Auch die Zuordnung des Niveaus HL12 als Defekt, der durch die Dotierung mit Zink entsteht [Mit/77], scheint zweifelhaft, da das Niveau in Zn-dotiertem VGF-Material erst nach einer Temperung auftaucht.

Die Defekt HL8 und HL12 werden später verschiedenen Ladungszuständen der Gallium-Leerstelle zuordnet (siehe Kapitel 9.8).

9. Tempern von Galliumarsenid

9.1 Einleitung

Die Eigenschaften von GaAs-Kristallen bei tiefen Temperaturen ($<1100^{\circ}\text{C}$), speziell die elektrischen Transporteigenschaften, sind zunächst durch die experimentellen Bedingungen während der Kristallzucht, durch die Stöchiometrie der Schmelze und durch die gezielte oder unvermeidbare Dotierung mit Fremdatomen festgelegt. In vielen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß sich diese Eigenschaften jedoch durch eine nachträgliche Temperung (post-growth annealing) des Materials entscheidend verändern lassen.

Das Tempern ganzer Kristalle (Stabtempern bzw. ingot annealing) mit kleinen Aufheiz- und Abkühlraten dient in erster Linie dazu, thermisch verursachte Verspannungen während der Kristallzucht abzubauen, was ein sicheres Sägen der Kristalle in Scheiben (Wafer) zuläßt.

Für industrielle Produktion von Bauelementen werden heute immer höhere Anforderungen an die Qualität der Wafer gestellt. Neben der geometrischen Beschaffenheit steht insbesondere die mikroskopische Homogenisierung [Rum/83] der Wafer im Vordergrund. Dabei sind sowohl die Mikrostruktur (Ausscheidungen, Versetzungen, Zellstruktur), als auch die elektrischen Transporteigenschaften (spezifischer Widerstand, Beweglichkeit) von enormer Bedeutung. Dem Tempern von Wafern kommt deshalb seit langem große Aufmerksamkeit zu, da man dadurch ihre Mikrostruktur optimieren möchte.

Die Erforschung der Vorgänge, die während der Temperung ablaufen, befindet sich jedoch noch nicht in einem befriedigendem Zustand. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, durch die Messung der elektrischen Transporteigenschaften, die wesentlich von der Defektstruktur des Materials geprägt werden, diese Vorgänge zu durchleuchten.

Im Vordergrund stand dabei die Verifizierung und die Modellierung des umstrittenen Einflusses einer As-Atmosphäre während der Temperung auf elektrischen Volumeneigenschaften (Bulk) von GaAs.

9.2 Motivation und Problemstellung

Nach den Ergebnissen von Tracer-Experimenten [Gol/61, Pal/83] sind die Diffusionskoeffizienten sowohl von As als auch von Ga in GaAs extrem klein. Palfrey et al. folgerten aus den Diffusionsprofilen, die sich mehr oder weniger mit Fehlerfunktionen annähern ließen, und den sich daraus ergebenden Koeffizienten, daß die Diffusion von As über Leerstellen des eigenen Untergitters erfolgt.

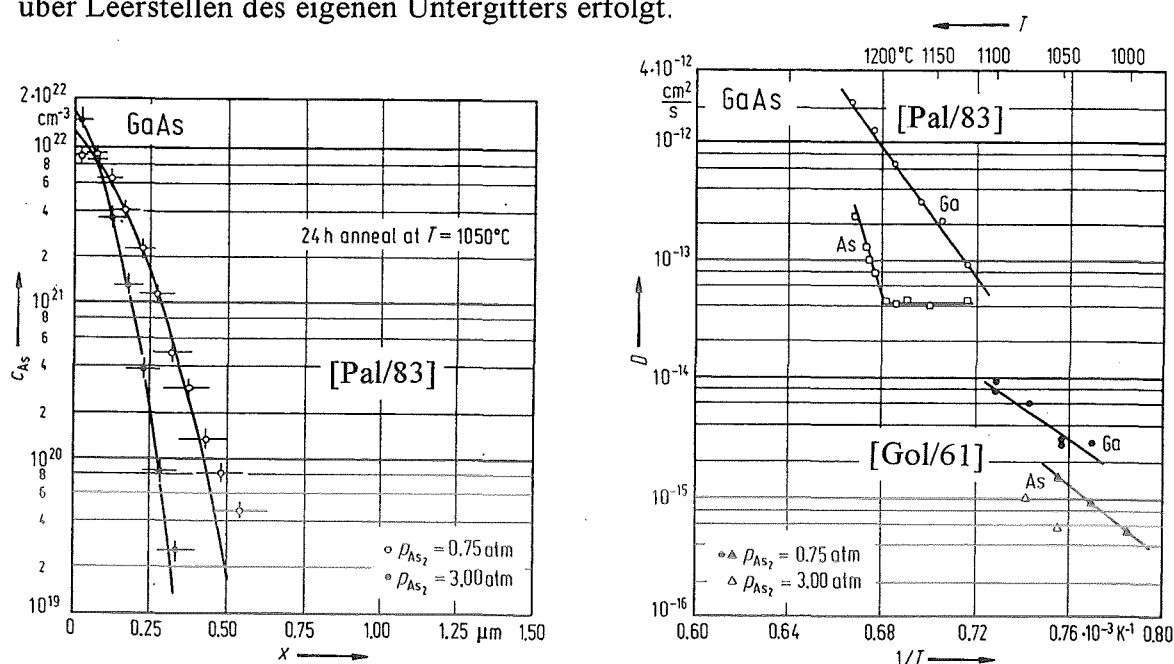


Abb.9.1: Diffusionsprofil von As und Selbst-Diffusionskoeffizienten in GaAs [Lan/89]

Aus der Arrhenius-Darstellung

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{k_B T}\right) \quad (9.1)$$

ergeben sich mit den Diffusionskonstanten D_0 und den Aktivierungsenergien Q die Diffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit von der Temperatur:

Element	D_0 [cm^2/s]	Q [eV]	Bemerkung	Referenz
Ga	$1 \cdot 10^7$	5.6	Tracer	[Gol/61]
Ga	$4 \cdot 10^{-5}$	2.6	Tracer	[Pal/83]
As	$4 \cdot 10^{21}$	10.2	Tracer	[Gol/61]
As	$5.5 \cdot 10^{-4}$	3.0	Tracer, abh. von As-Druck	[Pal/83]

Nach diesen Werten sollte eine As-Atmosphäre während der Temperung keinen Einfluß auf die elektrischen Volumeneigenschaften von GaAs haben, allenfalls auf kleine Bereiche unterhalb der Oberfläche des Materials.

In einer Reihe von Arbeiten [Mor/90, Kan/90, Oya/90, Ino/90] stellten Mitarbeiter der Japan Energy Corporation ihre Ergebnisse zum sogenannten Multiple Wafer Annealing (MWA) vor. Bei diesem Verfahren werden semi-isolierende LEC-Kristalle ohne vorherige Temperung in Wafer geschnitten, anschließend einem zweistufigem Temperprozeß unterzogen und zuletzt geätzt und poliert.

Die erste Stufe der Temperung wurde bei einer Temperatur von 1100°C für 5 h unter einem As-Druck (0-1 atm) durchgeführt, die zweite bei einer Temperatur von 950°C für 3 h unter einem N₂-Druck. Die Abkühlraten betrugen jeweils 20°C/min.

Während die erste Stufe der Temperung die Auflösung der As-Ausscheidungen und die Reduzierung der EL2-Konzentration [Lag/86] bewirkt (und damit auch die Konversion zu p-Typ-Material), wird in der zweiten Stufe die Homogenisierung der elektrischen Eigenschaften (Zurückbildung von EL2) erreicht, die Ausscheidungen teilweise aber auch wieder renukleiert.

An der Oberfläche wird wegen des As-Verlustes bei erster Temperstufe die Zahl der Ausscheidungen reduziert und eine wesentlich homogenere radiale Verteilung der elektrischen Eigenschaften im Vergleich zu Wafern erreicht, die vor dem Schneiden getempert wurden.

Bis zu diesem Punkt sind die Ergebnisse nicht außergewöhnlich und mit bekannten Modellvorstellungen erklärbar. Überraschender waren die Ergebnisse von Titrationsmessungen, die in Abbildung 9.2 dargestellt sind. Sie zeigten eine Reduzierung und Stabilisierung des As-Anteils der Wafer.

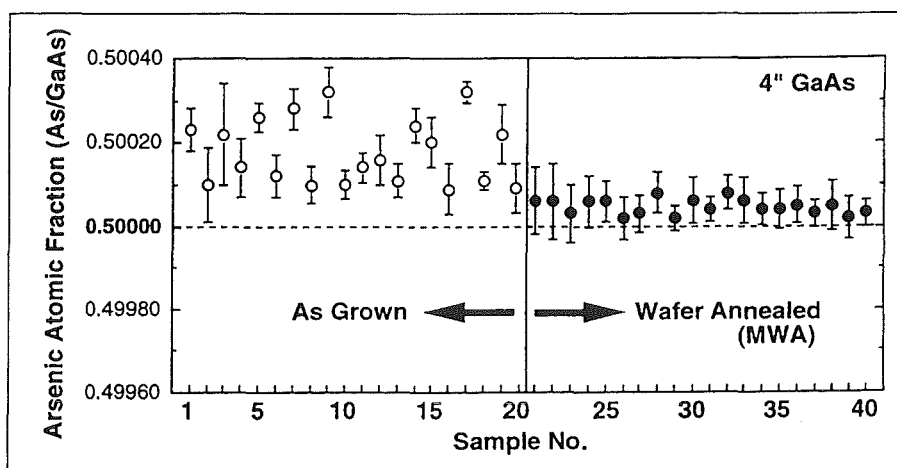


Abb.9.2: Vergleich der Stöchiometrie von as-grown und MWA GaAs (Titration)

9. Tempern von Galliumarsenid

Die Titration ist nicht ortssensitiv, sondern wird über das gesamte Volumen der Wafer gemittelt. Prinzipiell gibt es zwei Ansätze für eine Interpretation der Messungen:

1. Der gemessene As-Verlust stammt vollständig aus einer dünnen Schicht unterhalb der Oberflächen der Wafer. Offen bleibt dabei die Frage, warum dann eine Stabilisierung des relativ stark streuenden As-Gehalts des as-grown-Zustandes über das gesamte Volumen eintritt, wenn lediglich dünne Schichten unter der Oberfläche mit der As-Atmosphäre wechselwirken.
2. Der gemessene As-Verlust stammt aus dem ganzen Volumen der Wafer. Die Stabilisierung tritt durch die Wechselwirkung mit der As-Atmosphäre ein. Die Lage der Titrationsergebnisse für den As-Gehalt oberhalb von 0.5 implizieren, daß der kongruente Punkt auf der As-reichen Seite des Phasendiagramms lokalisiert ist. Hier ergibt sich jedoch sofort ein Widerspruch zu dem Diffusionskoeffizienten von As in GaAs, dessen Größenordnung (siehe Abbildung 9.1) eine Wechselwirkung des Volumens mit der As-Atmosphäre beim Tempern nicht zuläßt.

Oda et al. veröffentlichte 1992 dann eine weitere Arbeit [Oda/92] mit dem Ergebnis, daß sowohl die Stöchiometrie als auch die elektrischen Transporteigenschaften *im Volumen* der Wafer durch die As-Atmosphäre während der Temperung kontrolliert werden können (Abbildung 9.3):

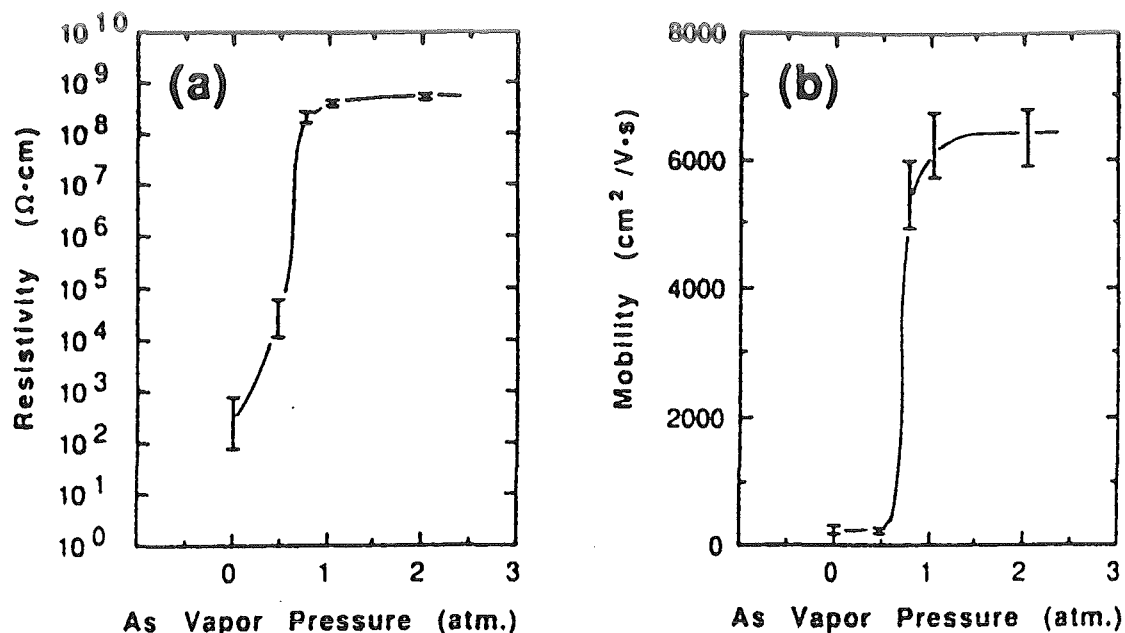


Abb.9.3: Spezifischer Widerstand (a) und Beweglichkeit (b) als Funktion des As-Druckes nach der Temperung bei 1100°C

Die Änderung der elektrischen Transporteigenschaften im Volumen der Wafer, abhängig vom As-Druck, führen zur Interpretation 2 (s.o.). Sie wurden in der Fachwelt mit großer Skepsis zur Kenntnis genommen, da Sie nach den herkömmlichen Modellvorstellungen nicht zu verstehen sind und von Oda et al. kein neues Modell zur Erklärung der Phänomene vorgestellt wurde.

Wie Abbildung 9.4 schematisch illustriert, gestattet der (mit Tracer-Methoden bestimmte) Diffusionskoeffizient von As in GaAs lediglich eine Wechselwirkung zwischen As-Atmosphäre und einer dünnen Schicht unter der Oberfläche. Die Beeinflussung des Volumens aber impliziert einen Diffusionskoeffizienten, der um Größenordnungen höher liegen muß.

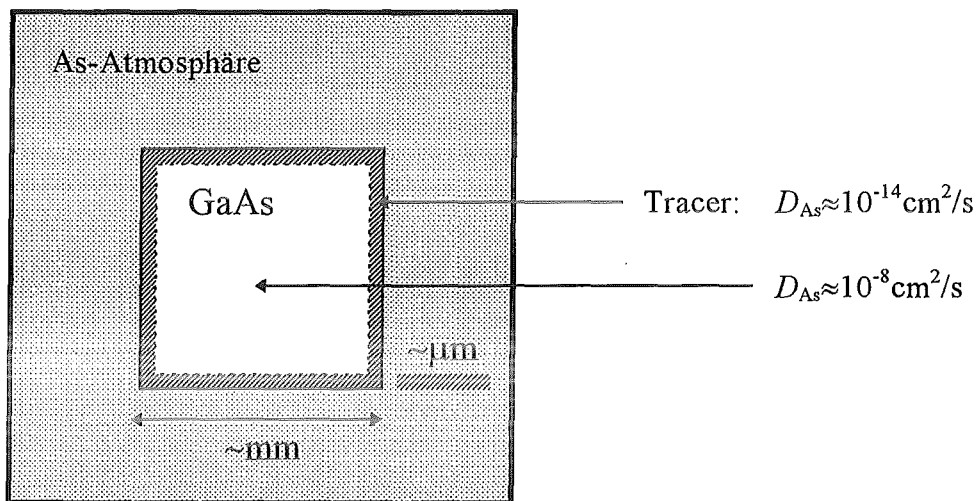


Abb.9.4: Diffusionswege von As in GaAs für unterschiedliche Diffusionskoeffizienten

Es ergeben sich damit die folgenden Fragen:

- Sind die Ergebnisse von Oda et al. für die elektrischen Transporteigenschaften reproduzierbar?

Falls ja:

- Für welchen Temperaturbereich?
- Aufgrund welcher Änderungen der Defektstruktur ist der Verlauf des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit vom As-Druck zu erklären (Defektmodell)?
- Wie sind die Widersprüche zu den Diffusionskoeffizienten zu erklären, die mit Tracer-Methoden gemessen wurden (Diffusionsmodell)?
- Gibt es neben der Änderung der elektrischen Transporteigenschaften weitere experimentelle Hinweise für die Beeinflussung des Volumens von GaAs durch einen As-Druck beim Tempern (Mikrostrukturmodell)?

9.3 Vorbereitung der Experimente

9.3.1 Material- und Probenauswahl

Die Auswahl und die Beschaffung geeigneter Materialien für die durchzuführenden Temperungen gestaltete sich schwierig. Dabei waren die folgenden Aspekte relevant:

- Vergleichbarkeit mit dem Material von Oda et al.,
- Eignung für Hall- und DLTFs-Messungen,
- finanzielle Rahmenbedingungen.

Zunächst wurde festgelegt, daß nicht ganze Wafer, sondern kleinere Proben getempert werden sollten. Einerseits, weil Proben sehr viel steileren Temperaturgradienten nach der Temperung ausgesetzt werden können, andererseits wären die Kosten (ca. 300,-DM pro Wafer) bei weit über einhundert Temperungen ziemlich hoch gewesen.

Die in Proben zu schneidenden Wafer sollten relativ dick sein, damit nach der Temperung genügend Material von der Oberfläche entfernt werden konnte.

Als nominell undotiertes Material wurden semi-isolierende Wafer (3'', 2000 µm) der Firma Freiberger Compound Materials gekauft, die aus dem LEC-Kristall 40968 in aufeinanderfolgender Reihe geschnitten wurden. Der spezifische Widerstand wurde mit ca. 10^7 ohm cm angegeben.

Die Vorbedingung, daß das Material auch für DLTFs-Messungen geeignet sein sollte, kann mit undotiertem GaAs jedoch prinzipiell nicht erfüllt werden. Die Kapazität der Raumladungsschicht unterhalb des Schottky-Kontaktes ist hierbei viel zu klein. Deshalb wurden auch n-Typ und p-Typ Proben verwendet, deren Dotierung im Bereich ca. 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} lag. Die obere Grenze der Dotierung ergibt sich aus den Eigenschaften von Schottky-Kontakten, daß bei zu geringer Dicke der Raumladungsschicht der Leckstrom zu groß wird und der Kontakt dann ohmsches Verhalten zeigt.

Die Dotierung mit Fremdatomen führt zu einer Reduzierung der Versetzungsdichte von GaAs. Es wird bei der industriellen Herstellung zu diesem Zweck immer möglichst hoch dotiert. GaAs im Dotierbereich 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} ist deshalb kaum auf dem Markt verfügbar. Daß dennoch Materialien gefunden wurden, ist 'mißlungenen' Züchtungen zu verdanken, die Kristalle mit Dotierungen im o.a. Bereich hervorbrachten.

Als n-Typ GaAs wurden aufeinanderfolgende Wafer (2'', 2000 µm) des VGF-Kristalls IV-40 der Firma MCP gekauft, die mit Si ($4\text{-}6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) dotiert waren.

Als p-Typ GaAs wurden aufeinanderfolgende Wafer (2'', 2000 µm) des LEC-Kristalls 17391 der Firma Wacker Chemitronic gekauft, die mit Zn ($1\text{-}3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) dotiert waren.

Zur Probenentnahme wurden einige der Wafer, wie in Abbildung 9.5 für 3''- und 2''-Wafer maßstabgetreu dargestellt, gesägt.

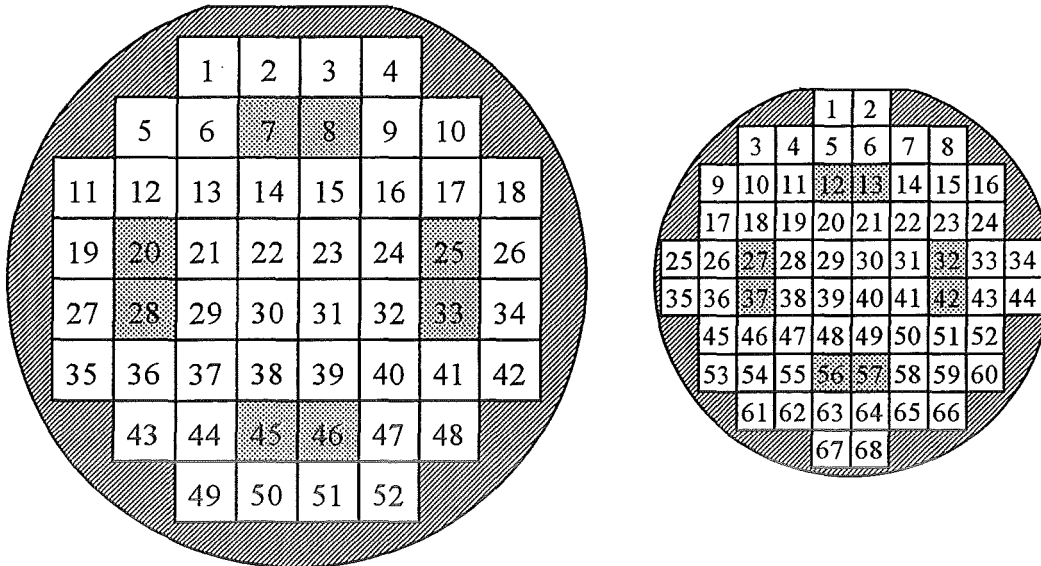


Abb.9.5: Sägen der Proben bei 3''- und 2''-Wafern (Maßstab 1:1)

Alle Wafer zeigten ein radiales Profil des spezifischen Widerstandes bzw. der Dotierung vor dem Tempern.

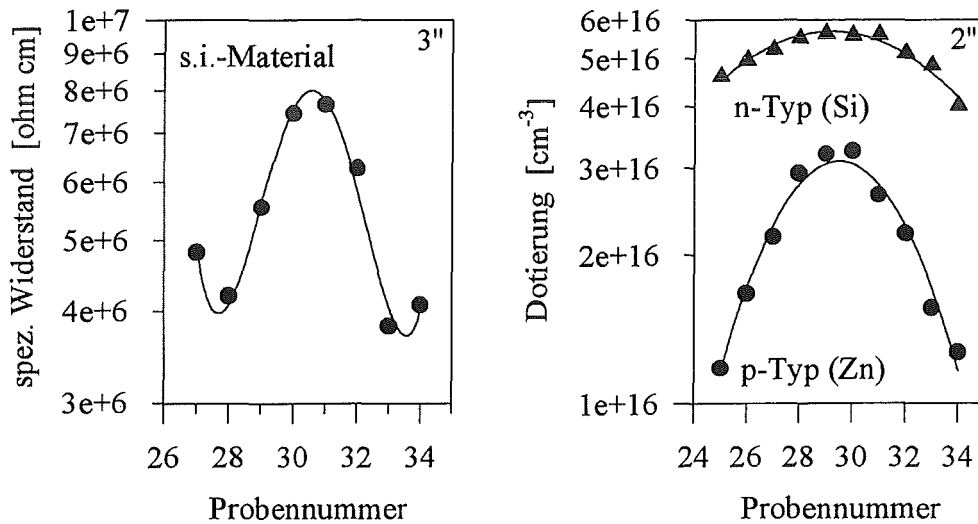


Abb.9.6: Radiales Profil des spezifischen Widerstandes (3'': s.i.) bei 300K und der flachen Dotierung (2'': n-Typ, p-Typ) vor dem Tempern

Wegen der radialen Profile der Wafer (s. Abb.9.6) wurden für die einzelnen Temperungen immer solche Proben ausgewählt, deren Abstand zur Mitte des Wafer übereinstimmte (s. Abb.9.5, grau gekennzeichnete Proben).

Die bereits vorpolierten Proben wurden kurz vor der Temperung in Äthanol, verdünnter Salzsäure und destilliertem Wasser gereinigt.

9.3.2 Elektrische Transporteigenschaften vor dem Tempern

9.3.2.1 Semi-isolierendes LEC-Material

Die elektrischen Transporteigenschaften vor dem Tempern wurden mit den Proben 1/27 bis 1/34 durch temperaturabhängige Van-der-Pauw- und Halleffektmessungen bestimmt. Der spezifische Widerstand der Proben bei 300K ist bereits in Abbildung 9.6 dargestellt. In der folgenden Tabelle sind die Kenngrößen vollständig aufgeführt, die direkt aus der Messung bzw. aus der anschließenden Auswertung gewonnen wurden.

Probe	ρ (300K) [ohm cm]	n (300K) [cm ⁻³]	μ (300K) [cm ² /Vs]	ΔE [eV]	k [1]	$\tilde{p}$ [1]
1/27	4.81e6	2.13e8	5706	0.730	105	-1.13
1/28	4.19e6	2.21e8	6092	0.733	117	-1.17
1/29	5.54e6	1.64e8	6058	0.748	150	-1.14
1/30	7.44e6	1.18e8	6682	0.759	173	-1.29
1/31	7.66e6	1.14e8	6489	0.747	101	-1.25
1/32	6.27e6	1.48e8	6159	0.740	104	-1.18
1/33	3.81e6	2.21e8	6176	0.727	89	-1.18
1/34	4.08e6	2.29e8	5961	0.726	93	-1.25

Die gemessenen Werte bei 300K sind insgesamt typisch für semi-isolierendes GaAs und lassen eine einfache Auswertung nach dem 3-Niveau-Modell zu (s. Kap.5). Die gemessene Aktivierungsenergie entspricht der des EL2-Defektes (0.748 eV [Pon/76]). Dieser Wert wird in der Mitte der Wafer besser reproduziert als in den Randbereichen. Die hohen Kompensationsgrade und die große Beweglichkeit der Ladungsträger sprechen für ein sehr sauberes Material. Ein Kompensationsgrad k von 100 würde einer EL2-Konzentration von 10^{16}cm^{-3} und einer effektiven flachen Akzeptorkonzentration von 10^{14}cm^{-3} entsprechen. Die Werte des Streuparameters $\tilde{p}$ stimmen allerdings nicht exakt mit der Theorie überein. Eine Überlagerung verschiedener Streumechanismen könnte die Ursache dafür sein. Offenbar ist jedoch die Streuung an akustischen Phononen ($\tilde{p} \approx -1.5$) der dominierende Mechanismus.

9.3.2.2 n-Typ VGF-Material

Mit den Proben 1/25 bis 1/34 diesen Materials wurden DLTFs-Messungen durchgeführt, bei denen insgesamt vier Donatorniveaus nachgewiesen werden konnten. Im Gegensatz zur Si-Dotierung dieser Wafer (Abb.9.6) zeigten diese Niveaus kein ausgeprägtes radiales Profil, sondern eher eine unsystematische Verteilung. Die Daten der Niveaus sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die Werte für die Aktivierungsenergien und die Emissionsquerschnitte sind Mittelwerte über alle Messungen. Für die Konzentrationen sind die Unter- und Obergrenzen der Verteilung angegeben.

Defekt	E_T [eV]	σ [cm ²]	N_T [cm ⁻³]
EL2	0.816	9.96e-14	(0.9-1.3)e16
EL3	0.561	2.98e-13	(0.5-2)e14
EL16	0.428	1.10e-17	(0.5-2)e15
EL8	0.277	2.19e-14	(3-6)e14

Die Daten der Niveaus EL2, EL3 und EL8 stimmen gut mit den Literaturwerten überein (s. Anhang). Die Werte für das Defektniveau EL16 weichen dagegen leicht ab. Der Grund dafür könnte die Überlappung des Niveaus mit dem EL2-Defekt sein, die eine Auswertung schwierig machte.

9.3.2.3 p-Typ LEC-Material

Ganz analog wurden auch hier die Proben 1/25 bis 1/34 mittels DLTFs-Messungen untersucht. Dabei konnten in allen Proben zwei Akzeptorniveaus nachgewiesen werden, die im Gegensatz zur Zn-Dotierung (s. Abb.9.6), ebenfalls eine eher unsystematische radiale Verteilung zeigten.

Defekt	E_T [eV]	σ [cm ²]	N_T [cm ⁻³]
HL8	0.593	9.83e-15	(0.9-1.6)e16
HL10	0.705	2.78e-15	(3-6)e15

Für beide Niveaus differieren die Aktivierungsenergien leicht von den Literaturwerten. Das Niveau HL8 wurde jedoch ebenfalls in HWC-Material mit vergleichbaren Niveaudaten gefunden (s. Kap.8).

Die Auswertung für das zweite Niveau korrespondiert auch mit dem Niveau HS2. Die Übereinstimmung mit der Messung ist jedoch für die Daten des Niveaus HL10 größer. Es ist anzunehmen, daß beide Niveaus identischen Ursprungs sind.

9.3.3 Einstellung eines As-Partialdruckes

Für die Einstellung eines zusätzlichen As-Partialdruckes während der Temperung sind prinzipiell zwei verschiedene Methoden möglich. Einerseits kann man, analog zur HWC-Kristallzucht, das Probengefäß über eine dünne Kapillare mit einer externen As-Quelle verbinden [Nis/90]. Der As-Druck wird dann durch die Temperatur der Quelle geregelt [Dah/93]. Andererseits kann man eine As-Zuwaage direkt im Probengefäß deponieren, die während der Temperung vollständig verdampft und über das Phasengleichgewicht von As_2 und As_4 den As-Druck einstellt.

Obzwar sich mit der ersten Methode die As-Drucke genauer einstellen lassen, ist eine schnelle Abkühlung dieser Anordnung (Abschrecken in Wasser) praktisch nicht durchführbar. Die Gasatmosphäre beim Tempern wurde deshalb über die Zuwaage von As eingestellt. Der As-Gesamtdruck $p(T)$ (Ga-Druck vernachlässigbar)

$$p(T) = p_{\text{As}_2} + p_{\text{As}_4} \quad (9.2)$$

errechnet sich aus den Partialdrucken der dominanten Spezies p_{As_2} und p_{As_4} wie folgt: die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für die Reaktion



wird über das Massenwirkungsgesetz mittels der Standardwerte der chemischen Potentiale formuliert [Wen*/91]:

$$0 = \Delta\mu_{\frac{1}{4}\text{As}_4}^0 - \Delta\mu_{\frac{1}{2}\text{As}_2}^0 + \frac{1}{4} RT \ln \left(\frac{p_{\text{As}_4}}{p_{\text{As}_2}^2} \right) . \quad (9.4)$$

Umformen ergibt:

$$\frac{p_{\text{As}_4}}{p_{\text{As}_2}^2} = \exp \left[\frac{4}{RT} \left(\Delta\mu_{\frac{1}{4}\text{As}_4}^0 - \Delta\mu_{\frac{1}{2}\text{As}_2}^0 \right) \right] \equiv z . \quad (9.5)$$

Andererseits gilt nach dem idealen Gasgesetz:

$$p = \frac{R(n_{\text{As}_2} + n_{\text{As}_4})T}{V} = p_{\text{As}_2} + p_{\text{As}_4} . \quad (9.6)$$

Dabei sind n_{As_2} und n_{As_4} die molaren Anteile der Spezies. Die Separation der verschiedenen Spezies

$$p_{\text{As}_2} = \frac{Rn_{\text{As}_2}T}{V} , \quad p_{\text{As}_4} = \frac{Rn_{\text{As}_4}T}{V} \quad (9.7, 9.8)$$

liefert dann:

$$\frac{p_{As_4}}{p_{As_2}^2} = \frac{n_{As_4}}{n_{As_2}^2} \cdot \frac{V}{RT} = z \quad (9.9)$$

Ist n die As-Einwaage in Mol, so gilt:

$$n = 2n_{As_2} + 4n_{As_4} \quad \text{bzw.} \quad n_{As_4} = \frac{1}{4}(n - 2n_{As_2}) \quad (9.10)$$

Setzt man dies in Gl.(9.9) ein, so erhält man mit $a \equiv zRT/V$ die quadratische Gleichung

$$n_{As_2}^2 + \frac{n_{As_2}}{2a} - \frac{n}{4a} = 0 \quad (9.11)$$

mit der (physikalisch sinnvollen) Lösung:

$$n_{As_2} = \frac{1}{4a}(\sqrt{1+4na} - 1), \quad p_{As_2} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{4a}(\sqrt{1+4na} - 1) \quad (9.12, 9.13)$$

Analog ergibt sich:

$$n_{As_4} = \frac{1}{4} \left[n - \frac{1}{2a}(\sqrt{1+4na} - 1) \right], \quad p_{As_4} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{4} \left[n - \frac{1}{2a}(\sqrt{1+4na} - 1) \right] \quad (9.14, 9.15)$$

Das Verhältnis von As_2 und As_4 ist sowohl von der Temperatur, als auch vom Gesamtdruck abhängig. Während As_4 bei niedriger Temperatur und bei hohem Gesamtdruck dominiert, herrscht As_2 bei hoher Temperatur und bei niedrigem Gesamtdruck vor.

Die linearisierten Standardwerte für die chemischen Potentiale [Wen^{*}/91]

$$\Delta\mu_{\frac{1}{2}As_2}^0 = 92820 - 78.42 \cdot T \text{ J/mol} \quad (9.16)$$

$$\Delta\mu_{\frac{1}{4}As_4}^0 = 35980 - 40.54 \cdot T \text{ J/mol} \quad (9.17)$$

sind wegen experimenteller Schwierigkeiten bei deren Bestimmung nicht so genau bekannt, wie es hier scheint. Dennoch ist eine ausreichend zuverlässige Abschätzung des As-Gesamtdruckes möglich.

Das verwendete As wurde jeweils vor der Einwaage in Königswasser geätzt, um Verunreinigungen und Oxide zu beseitigen. Nach dem Mörsern wurden die benötigten Mengen eingewogen und sofort evakuiert.

Das As war von der Reinheit 6N. Nach einer Analyse mittels der Massenspektroskopie ergaben sich folgende Verunreinigungen [PPM/92]:

Element	Konzentration [ppb/w]	Nachweisgrenze [ppb/w]
Na	10	1
Mg	8	1
Si	nn	5
P	nn	1
S	nn	5
Ca	nn	5
Cr	nn	2
Mn	nn	1
Fe	25	1
Ni	nn	1
Cu	nn	1
Zn	nn	2
Cd	nn	5

9.3.4 Deponierung der Proben

Als Probengefäße für die Temperung wurden Quarzglasampullen benutzt, die in der Glasbläserei der KFA-Jülich angefertigt wurden (s. Abb.9.9). Wegen des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann Quarzglas extremen Temperaturschwankungen ausgesetzt werden, was für die Temperung der GaAs-Proben mit einer abschließenden, möglichst schnellen Abkühlung sehr vorteilhaft ist.

Um saubere Bedingungen während der Temperung zu gewährleisten, wurde für die Ampullen Quarzglas vom Typ HSQ300 der Firma Heraeus gewählt, das auch in der GaAs-Kristallzucht verwendet wird.

Die Tabelle zeigt die wesentlichen Verunreinigungen des Quarzglases und deren Konzentration [Her/91].

Insbesondere ist eine geringe Kontamination des Glases mit Kupfer wichtig, da Kupfer, wie bereits erwähnt, extrem schnell in GaAs diffundiert.

Die Ampullen werden zunächst in

Element	Konzentration [ppm/w]	Element	Konzentration [ppm/w]
Al	10...22	Fe	0.1...0.3
As	<0.002	K	0.1...0.5
Au	<0.0001	Li	0.5...1
Ca	0.2...1	Mg	0.1...0.2
Cr	<0.06	Na	0.1...0.2
Cu	<0.02	Sb	<0.0002

Flußsäure und destilliertem Wasser gesäubert. Nach der Deponierung der Proben und der As-Einwaage (1 Probe pro Ampulle) werden die Ampullen evakuiert und mit 0.2 bar Helium gefüllt. In diesem Zustand werden die Ampullen verschlossen. Dazu wird der an den Ampullen angebrachte Vakuumflansch abgeschmolzen. Der Glasbläser war angewiesen, beim Abschmelzen ausschließlich Brenner mit einer Cu-freien Spitze zu verwenden.

9.4 Versuchsaufbau und Ablauf der Temperung

Um den Zustand bei hoher Temperatur einzufrieren sollten die Proben innerhalb möglichst kurzer Zeit von hoher Temperatur in einen Bereich abgekühlt werden, in dem die elektrischen Transporteigenschaften und die elektronische Defektstruktur nicht weiter beeinflusst wird. Dieser Bereich beginnt unterhalb von etwa 500°C [Noa/90]. Wegen der großen Zahl der durchzuführenden Temperungen sollte der Versuchsaufbau einerseits so weit wie möglich vereinfacht und schnell reproduzierbar sein, andererseits Sicherheitsaspekte nicht vernachlässigen.

Ein vernünftiger Kompromiß zum Versuchsaufbau, mit dem die Experimente durchgeführt wurden, ist in Abbildung 9.7 schematisch dargestellt.

Zunächst wurde der Ofen (Firma Gero) vertikal aufgestellt. Die Ösen an den Ampullen wurden mit Kantal-Drähten verbunden, die oberhalb des Ofens zu befestigen waren. Um möglichst isotherme Verhältnisse einzustellen, wurde der Bereich in der Mitte des Ofens, in dem die Ampullen arretiert waren, durch ein vertikales Quarzglasrohr und Aluminiumoxid-Abdeckungen zur Wärmedämmung weiter eingeengt.

Nach dem Ende der vorgesehenen Temperzeit, die üblicherweise 1000 min betrug, wurden die Kantal-Drähte einzelnen durchgetrennt. Die Ampullen fielen in einen Behälter mit Wasser, der unterhalb des Ofens platziert war.

Insbesondere beim Tempern oberhalb von ca. 1000°C kam es öfter vor, daß die Ampullen durch das Abschrecken im Wasser platzten. Die Ursache dafür waren noch vorhandene Verspannungen des Glases durch die Bearbeitung des Glasbläfers. Das freie As kondensierte jedoch sofort im Wasser und blieb als metallischer Film an der Wasseroberfläche zurück.

In einem separaten Versuch wurde die Abkühlgeschwindigkeit einer Ampulle gemessen. Dazu wurde ein Thermoelement in einer Ampulle fixiert, das mit einem Schreiber verbunden war. Die Anordnung und der Verlauf der Temperatur mit der Zeit ist in Abbildung 9.8 dargestellt.

Man erkennt, daß die Ampulle in weniger als 3s von etwa 1000°C auf unter 500°C abgekühlt war. Die höchste Abkühlgeschwindigkeit wurde im Bereich des Blasen-siedens erreicht [Leo/93]. Es war deshalb für diesen Temperaturbereich nicht sinnvoll, flüssigen Stickstoff anstatt des Wassers zu benutzen, da das Filmsieden mit geringeren Abkühlraten dann ungleich länger angehalten hätte.

Das He-Gas in den Ampullen diente als Wärmeleiter zwischen den GaAs-Proben und den Ampullen, da die Proben sonst ihre Wärme nur über den Kontakt mit dem Glas und über die Wärmestrahlung abgeführt hätten.

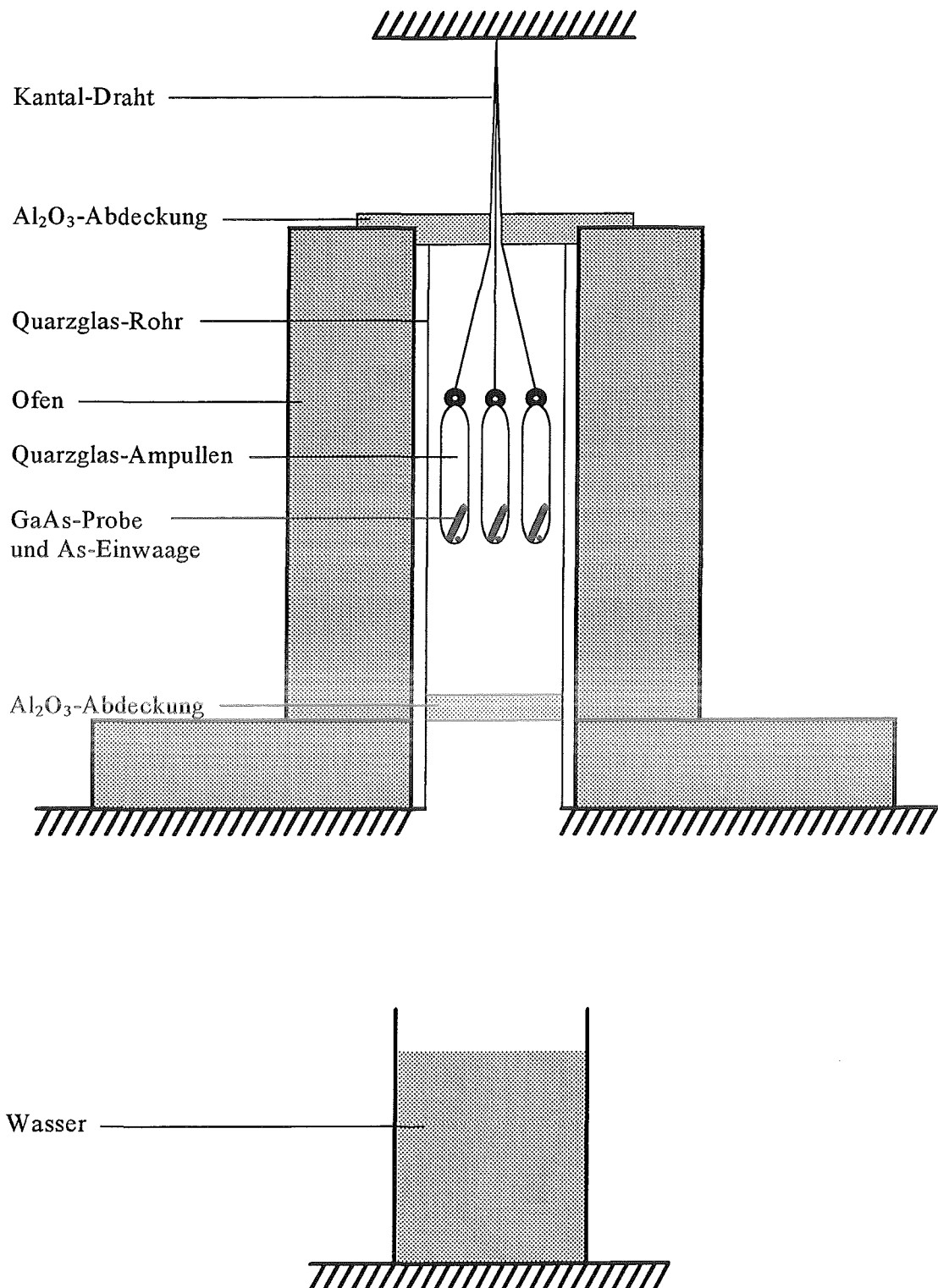


Abb.9.7: Versuchsaufbau zum Tempern von Ampullen mit schneller Abkühlung

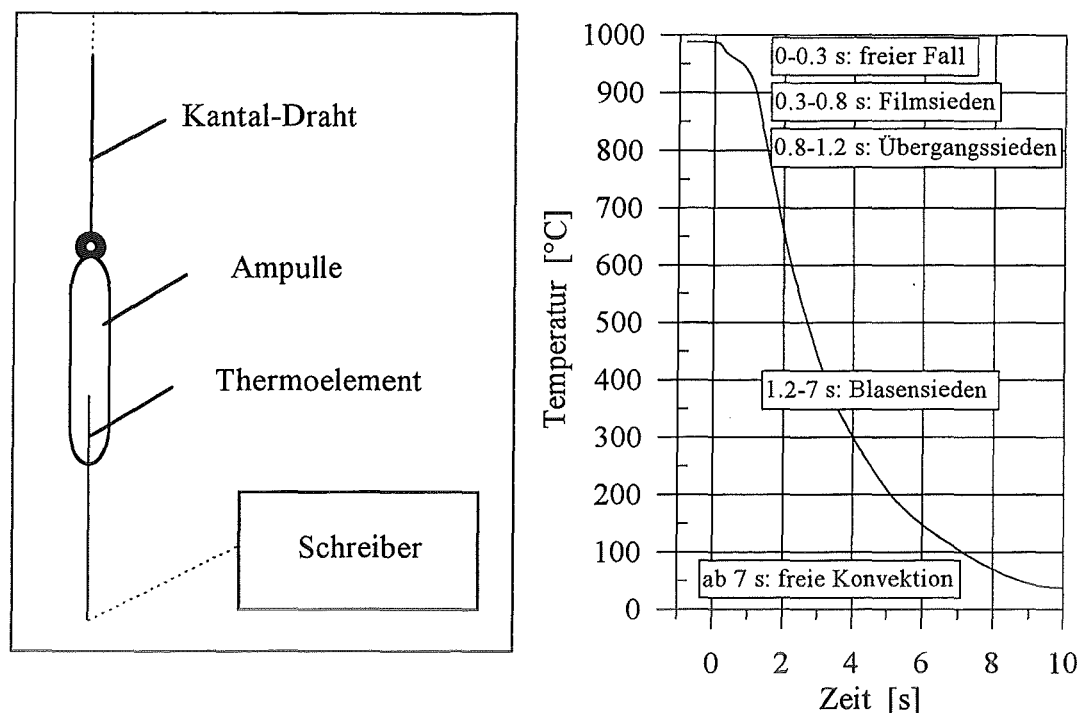


Abb.9.8: Versuchsanordnung und Messung der Abkühlgeschwindigkeit

Abbildung 9.9 zeigt drei Ampullen, die mit unterschiedlichem As-Druck getempert wurden. Während des Abschreckens kondensierte das gasförmige As an den Innenwänden der Ampullen und war anschließend als As-Spiegel sichtbar. Die Kondensation fand überwiegend an den kältesten Stellen statt. Beim Abschrecken waren dies das untere und das obere Ende der Ampullen.

Während der Temperung war der untere Teil der vertikal arretierten Ampullen kälter als der obere ($\Delta T \approx 10^\circ\text{C}$). Aus Abbildung 9.9 erkennt man, daß ein Materialtransport innerhalb der Ampullen zum kälteren Ende hin stattgefunden hat. Dort befanden sich nach der Temperung kleine Mengen rekristallisiertes GaAs. Prinzipiell kann jedoch der Materialtransport auch von der kälteren zur heißeren Stelle erfolgen [Wen/96], da unter bestimmten Bedingungen der As-Druck über As-reichem GaAs mit steigender Temperatur sinkt. Im Phasendiagramm von GaAs (s. Abb.3.4) ist dies der Bereich innerhalb der festen Phase, in dem die Isobaren nach rechts geneigt sind.

Nach dem Tempern wurden die Ampullen geöffnet und zunächst deren Volumen, das vor dem Tempern nur abgeschätzt werden kann ($\varnothing 7 \text{ cm}^3$), exakt bestimmt. Mit den genauen Werten für die Temperatur, das Gewicht der As-Einwaage und dem Volumen der Ampullen wurde der As-Druck dann schließlich nach den Gl.(9.13, 9.15, 9.2) bestimmt.

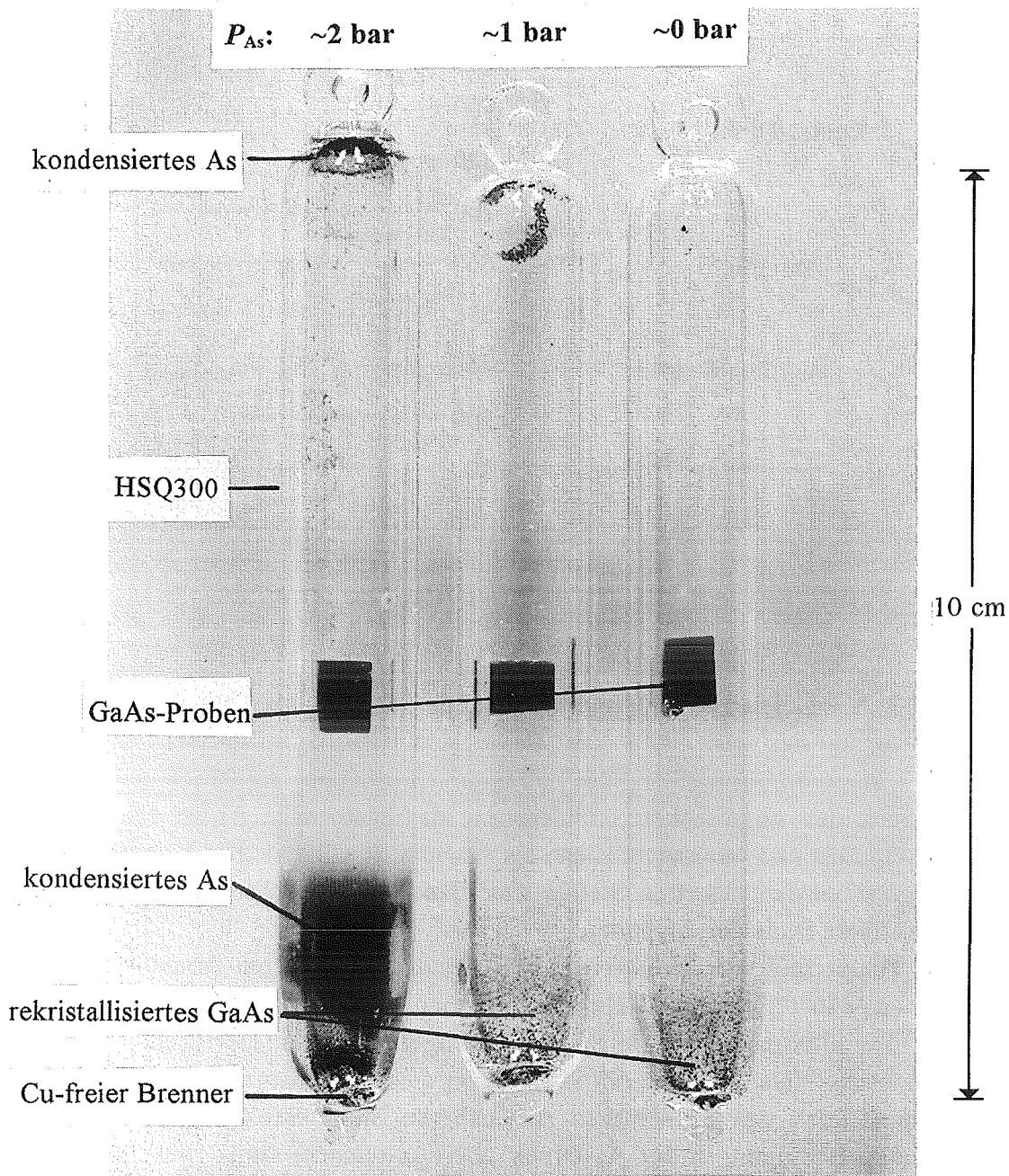


Abb.9.9: Getemperte Ampullen mit GaAs-Proben, rekristallisiertem GaAs und kondensierter As-Einwaage

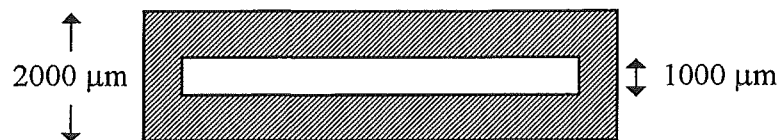


Abb.9.10: Abtragen aller Oberflächen der GaAs-Proben

Da die Eigenschaften im Volumen der Proben untersucht werden sollten, wurden jeweils 500 µm von jeder Oberfläche der Proben abgetragen (Abb.9.10) und anschließend mechanisch poliert. Das nachfolgende chemische Ätzen der Proben wurde mit einer Lösung aus H_2SO_4 / H_2O_2 / H_2O im Verhältnis 3:1:1 (70°C, 1 min) durchgeführt. Abschließend wurden die Proben in destilliertem Wasser gesäubert und mit N_2 getrocknet.

Die so vorbereiteten Proben wurden dann zur Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften mit ohmschen bzw. Schottky-Kontakten bedampft (s. Anhang B).

9.5 Ergebnisse für s.i. LEC-Material

Zunächst galt es die Frage zu klären, ob und für welchen Temperaturbereich die Resultate von Oda et al. reproduzierbar sind. Dazu wurden Temperungen mit einer Dauer von 1000 min bei den Temperaturen 800, 900, 1000 und 1100°C mit einer anschließenden schnellen Abkühlung in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Einige experimentelle Details der Versuche sind in den Tabellen im Anhang C aufgeführt.

In Abbildung 9.11 sind die Ergebnisse für den spezifischen Widerstand der Proben bei 300K gegen den As-Gesamtdruck der verschiedenen Temperungen dargestellt. Ferner sind die Resultate von Oda et al. nochmals zum Vergleich im Diagramm eingetragen. Die gestrichelten Linien deuten die Werte für den spezifischen Widerstand vor der Temperung an.

Man erkennt im Überblick, daß es tatsächlich eine Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom As-Druck der Temperung gibt.

Für 1100°C konnten die Resultate von Oda et al. im wesentlichen reproduziert werden. Unterschiedlich ist die Art der Majoritätsladungsträger, die hier p-Typ ist. Dies kann jedoch auf die schnelle Abkühlung zurückgeführt werden, die die Rückbildung des EL2-Defektes, der bei hohen Temperaturen zerstört wird [Lag/86] ('Ausdiffusion'), bei niedrigeren Temperaturen verhindert. Die Konvertierung des Materials in die p-Leitung ist ein Effekt, der der Neubildung von Akzeptoren bei hohen Temperaturen zugeschrieben wird [Ohk/92].

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom As-Druck zeigt sich aber nicht nur bei 1100°C, sondern auch bei tieferen Temperaturen. Bereits ab 800°C erkennt man, daß der spezifische Widerstand um so größer ist, je höher der As-Druck während der Temperung war. Das Maximum des spezifischen Widerstandes (528 MΩcm) liegt bei 1000°C und einem As-Druck von 2.77 bar.

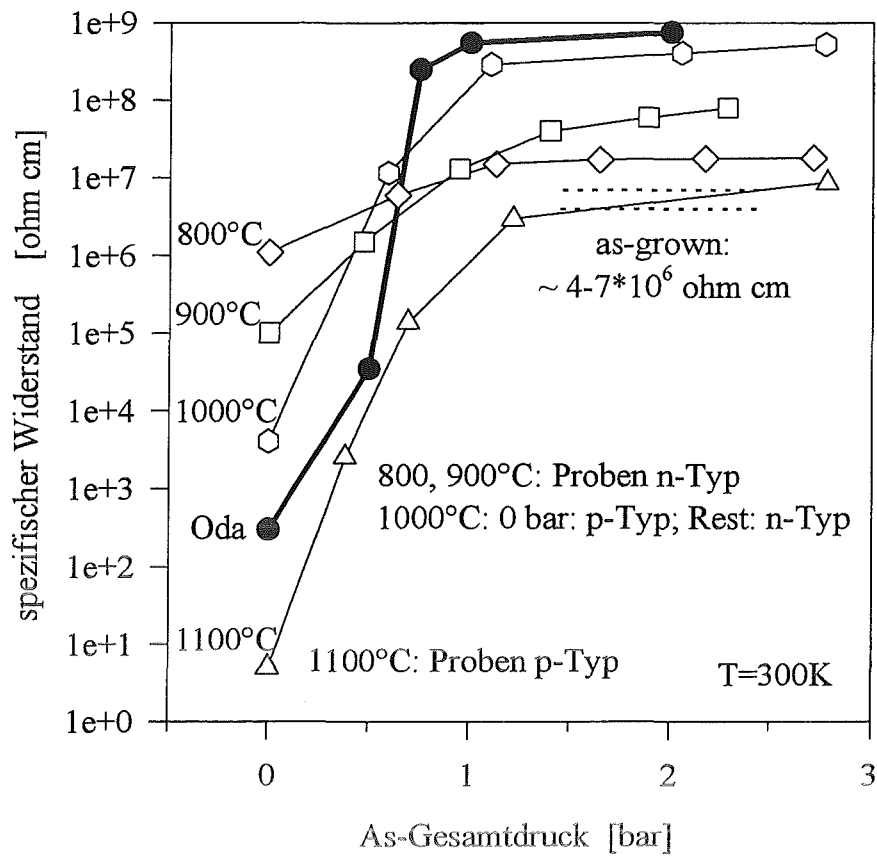


Abb.9.11: Spezifischer Widerstand bei 300K als Funktion des As-Gesamtdruckes

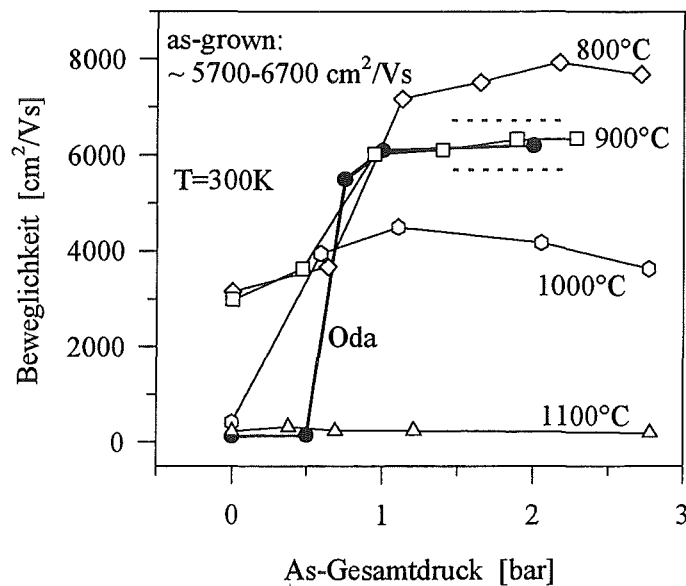


Abb.9.12: Beweglichkeit bei 300K als Funktion des As-Gesamtdruckes

In Abbildung 9.12 ist die Beweglichkeit der Ladungsträger gegen den As-Gesamtdruck aufgetragen. Auch hier zeigt sich der generelle Trend, daß die Beweglichkeit mit steigendem As-Druck größer wird. Weiter erkennt man, daß die Beweglichkeiten oberhalb von etwa 1 bar As-Druck offenbar auch eine Funktion der Temperatur sind. Für 800°C wird die Beweglichkeit des as-grown Zustandes überschritten, für 900°C etwa reproduziert. Oberhalb dieser Temperaturen sinkt die Beweglichkeit stark ab.

Die Ergebnisse für die elektrischen Transporteigenschaften bei 300K und die Auswertung der temperaturabhängigen Halleffektmessungen sind der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Probe	T [K]	p_{As} [bar]	ρ [ohm cm]	n bzw. p [cm ⁻³]	μ [cm ² /Vs]	ΔE [eV]	k [1]	$\tilde{p}$ [1]
2/7	800	0	1.10e6	1.79e9	3152	0.422	-	-1.16
2/8	800	0.64	6.04e6	2.83e8	3676	0.745	58	-1.22
2/20	800	1.13	1.49e7	5.81e7	7172	0.755	50	-1.23
2/25	800	1.64	1.71e7	4.75e7	7519	0.763	78	-1.35
2/28	800	2.17	1.78e7	4.34e7	7930	0.754	50	-1.31
2/33	800	2.71	1.81e7	4.88e7	7685	0.756	61	-1.32
2/6	900	0	1.04e5	2.03e10	2986	0.440	-	-1.32
2/9	900	0.47	1.46e6	1.18e9	3632	0.738	26	-1.19
2/12	900	0.94	1.33e7	7.98e7	6021	0.740	33	-1.21
2/17	900	1.40	3.98e7	2.55e7	6104	0.732	11	-1.41
2/36	900	1.89	6.11e7	1.28e7	6322	0.737	5	-1.35
2/41	900	2.28	8.23e7	1.19e7	6344	0.742	4	-1.27
2/1	1000	0	4.10e3	3.88e12 (p)	414	$E_V+0.422$	-	-1.88
2/4	1000	0.59	1.15e7	9.06e7	3948	0.664	-	-1.50
2/11	1000	1.10	2.90e8	4.38e6	4496	0.745	4	-0.76
2/35	1000	2.05	4.10e8	3.35e6	4172	0.736	3	-0.78
2/42	1000	2.77	5.27e8	2.42e6	3630	0.740	3	-0.88
2/2	1100	0	3.40e0	8.09e15 (p)	227	$E_V+0.096$	-	-1.54
2/3	1100	0.38	2.57e3	7.61e12 (p)	323	$E_V+0.397$	-	-1.68
2/19	1100	0.69	1.39e5	1.37e11 (p)	240	$E_V+0.485$	-	-1.60
2/26	1100	1.21	2.93e6	7.46e9 (p)	244	$E_V+0.558$	-	-1.37
2/34	1100	2.78	8.62e6	6.69e9 (p)	197	$E_V+0.488$	-	-1.18

Für Aktivierungsenergien, die nicht der des EL2-Defektes entsprechen, ist kein Kompensationsgrad k angegeben, da hier das 3-Niveau-Modell nicht angewendet werden kann.

Der Verlauf der Widerstandskurven kann nun anhand der Werte aus der Tabelle qualitativ interpretiert werden:

- $T=800-1000^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{As}}>0$:
Für den Temperaturbereich von 800 bis 1000°C bleibt der EL2-Defekt das dominierende Defektniveau ($\Delta E=0.748$). Alle Kompensationsgrade k sind im Vergleich zum as-grown Material erniedrigt und zeigen eine leichte Abhängigkeit vom As-Druck. Das Absinken des Kompensationsgrades erklärt somit den Anstieg des spezifischen Widerstandes (bzw. die Abnahme der Elektronenkonzentration). Aufgrund der ohnehin sehr kleinen Donatorkonzentration (neben EL2) des s.i. Materials ist eine Verkleinerung des Kompensationsgrades (Gl.5.9) nur dadurch zu erklären, daß entweder neue Akzeptoren in diesem Bereich erzeugt worden sind, oder aber die EL2-Konzentration abgenommen hat.
- $T=800-900^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{As}}=0$:
Für 800 und 900°C findet man eine Aktivierungsenergie, die weit unterhalb der des EL2-Defektes liegt. In diesem Bereich fixieren offenbar neue Donatorniveaus mit etwa 0.4 eV unter der Leitungsbandkante die Fermi-Energie.
- $T=1000^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{As}}=0$:
Für 1000°C wird die Probe p-leitend mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0.4 eV oberhalb der Valenzbandkante. Neben den neuen Donatoren müssen gleichzeitig also auch Akzeptoren bei der Temperung ohne As-Druck erzeugt werden, die bei 1000°C dann die Fermi-Energie dominieren. Insgesamt erklärt der Anstieg der Gesamtkonzentration aller Defekte die niedrige Beweglichkeit der Ladungsträger, wie sie bei der Temperung ohne As-Druck festgestellt wurde.
- $T=1100^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{As}}=0$:
Das Material erreicht unter diesen Bedingungen das Minimum des spezifischen Widerstandes. Es werden hier flache Akzeptoren mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0.1 eV in großer Zahl erzeugt. Die Fermi-Energie liegt somit nur wenig oberhalb der Valenzbandkante.
- $T=1100^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{As}}>0$:
Der Anstieg des spezifischen Widerstandes zeigt, daß mit wachsendem As-Druck vornehmlich Akzeptorniveaus erzeugt werden, deren Aktivierungsenergie mit etwa 0.4 bis 0.5 eV wesentlich tiefer in der Bandlücke liegt.

Zusammenfassend zeigen die Resultate insgesamt eindeutig, daß eine As-Atmosphäre die elektrischen Transporteigenschaften im Volumen von GaAs während der Temperung beeinflusst. Die Ergebnisse von Oda et al. sind somit reproduzierbar. Darüber hinaus sind die Effekte bereits ab 800°C zu beobachten.

Es ergibt sich somit die Frage, wie die Tracer-Messungen des Diffusionskoeffizienten von As in GaAs zu interpretieren sind.

9.6 Ergebnisse für n-Typ VGF-Material

Nach den Ergebnissen der Temperungen von s.i. LEC-Material interessiert vor allem die Frage, ob und welche Änderungen der Defektstruktur sich beim Tempern unter As-Druck ergeben. Der Nachweis und die Bestimmung der Konzentration tiefer Donatorniveaus wurde mittels DLTFs-Messungen mit dem n-Typ Material durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen (s. auch Anhang C) waren analog zur Temperung des s.i. Materials angelegt.

Bei der Interpretation des Widerstandsverlaufes für das s.i. Material wurde angeführt, daß zumindest im Bereich kleiner As-Drucke neue Donatoren entstehen, deren Aktivierungsenergie im Bereich von 0.4 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegen. Diese Niveaus, nämlich die Defekte EL4 und EL5, konnten mit der DLTFs nachgewiesen werden. Beide Niveaus, die im Ausgangsmaterial nicht vorhanden waren, wurden in allen getemperten Proben in einer Konzentration im Bereich von etwa 10^{14}cm^{-3} gefunden, allerdings nicht erkennbar abhängig vom As-Druck. Das Niveau EL4 wird der As-Leerstelle, das Niveau EL5 der Doppelleerstelle zugeschrieben (s. Anhang D). Daneben traten eine Reihe weiterer Niveaus auf, teilweise erst bei hohen Temperaturen. In Abbildung 9.13 ist ein typisches Spektrum einer bei 1000°C unter 2.98 bar As-Druck getemperten Probe im Vergleich zum Ausgangsmaterial dargestellt. Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung aller gefundenen Donatorniveaus:

Defekt E_T [eV]	EL2 0.815	EL3 0.57	EL4 ~0.4	EL5 0.42	EL6 0.36	EL8 0.27	EL11 0.16	EL16 0.41	EL19 0.14	E11 0.42	E13 0.17
as-grown	x	x	-	-	-	x	-	x	-	-	-
800°C	x	(x)	x	x	-	-	-	-	-	-	-
900°C	x	(x)	x	x	-	-	-	-	-	-	x
1000°C	x	(x)	x	x	x	x	x	-	-	x	x
1100°C	x	(x)	x	x	x	x	x	-	x	x	x
[cm^{-3}]	10^{15} - 10^{16}	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{13}	10^{14}	10^{13}	10^{15}	10^{13}	10^{14}	10^{14}

Auffällig ist, daß das Defektniveau EL16 durch die Temperung offenbar ausheilt. Das Niveau EL8, das im Ausgangsmaterial vorhanden ist, zeigt ein eigenartiges Verhalten: es verschwindet bei 800 und 900°C, taucht ab 1000°C jedoch wieder auf. Das Niveau EL3 (O_{As}) taucht nur noch sehr unregelmäßig in den Proben auf. Möglicherweise heilt es ebenfalls aus und findet sich nur noch in schlecht evakuierten Ampullen.

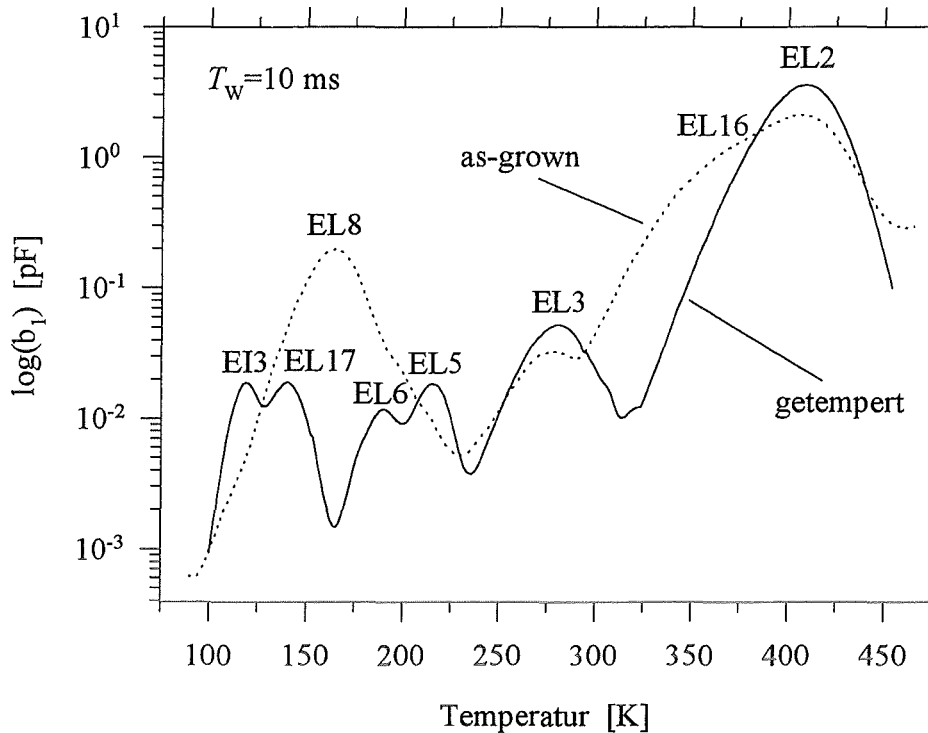


Abb.9.13: DLTFS-Messungen von as-grown und getempertem n-Typ VGF-Material

Das Antistrukturatom EL2 bleibt auch nach den Temperungen dominierend in allen n-Typ Proben. Bei der Diskussion des Widerstandsverlaufes des s.i. Materials nach der Temperung (800-1000°C, $p_{As} > 0$) wurde argumentiert, daß die festgestellte Abnahme des Kompensationsgrades nur durch neue Akzeptorniveaus oder durch eine Verringerung der EL2-Konzentration, und zwar abhängig vom As-Druck, zu erklären ist. Es wurde deshalb die Konzentration des EL2-Defektes mittels DLTFS-Messungen in Abhängigkeit vom As-Druck genauer untersucht. In Abbildung 9.14 sind die Resultate dargestellt.

Beim Tempern ohne As-Druck reproduziert sich das bekannte Resultat einer Abnahme der EL2-Konzentration mit steigender Temperatur [Lag/86]. Mit wachsendem As-Druck zeigt sich, daß die EL2-Konzentration im Bereich von 900 bis 1100°C explizit vom As-Druck abhängt. Dieser Befund stellt ein neues Ergebnis dar, das bislang nicht in der Literatur dokumentiert wurde. Ferner ist dies eine weitere Bestätigung dafür, daß die As-Atmosphäre die elektrischen Transporteigenschaften im Volumen von GaAs, auch auf der Defektebene, direkt beeinflußt.

Allerdings erklärt dieses Verhalten von EL2 nicht den Widerstandsverlauf des s.i. Materials. Im Gegenteil, die Zunahme der EL2-Konzentration mit dem As-Druck ist sogar ein gegenläufiger Effekt. Dies zeigt die Simulation (Komp-Sim) in Abbildung 9.15, in der der spezifische Widerstand von s.i. GaAs bei 300K mit typischen Werten

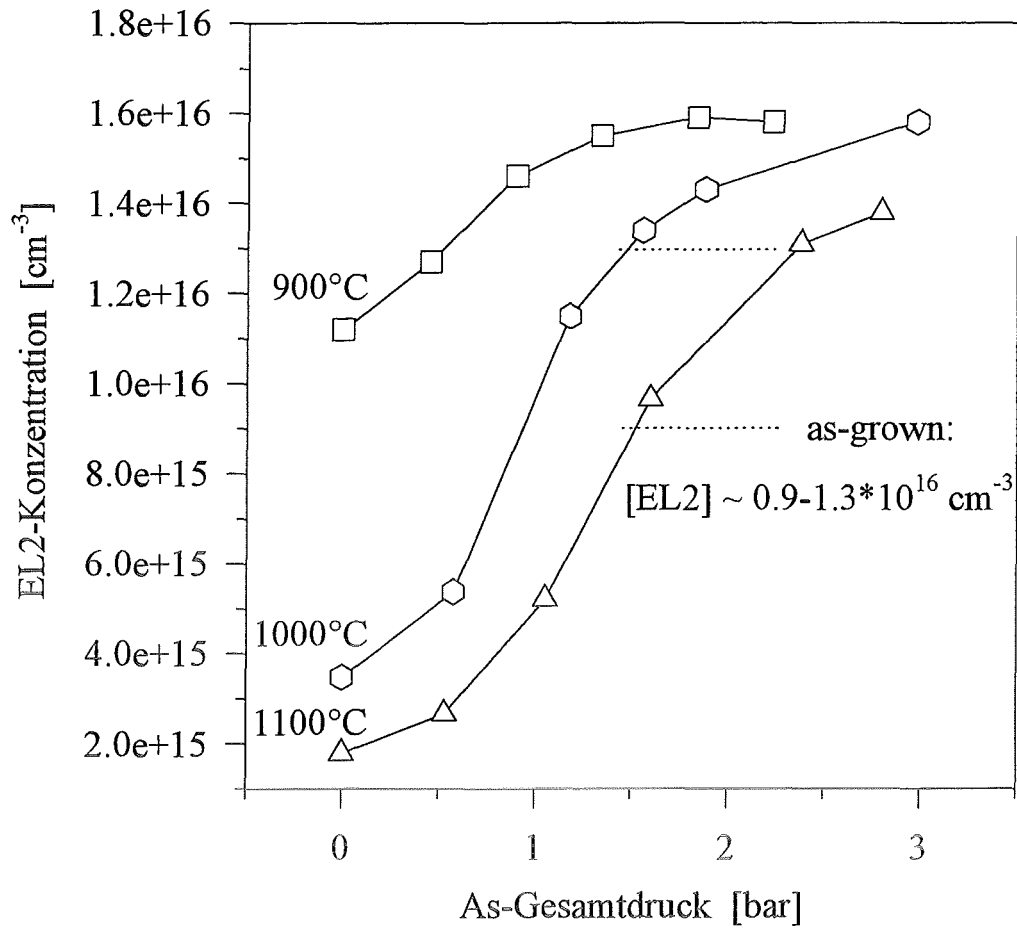


Abb.9.14: EL2-Konzentration als Funktion des As-Gesamtdruckes

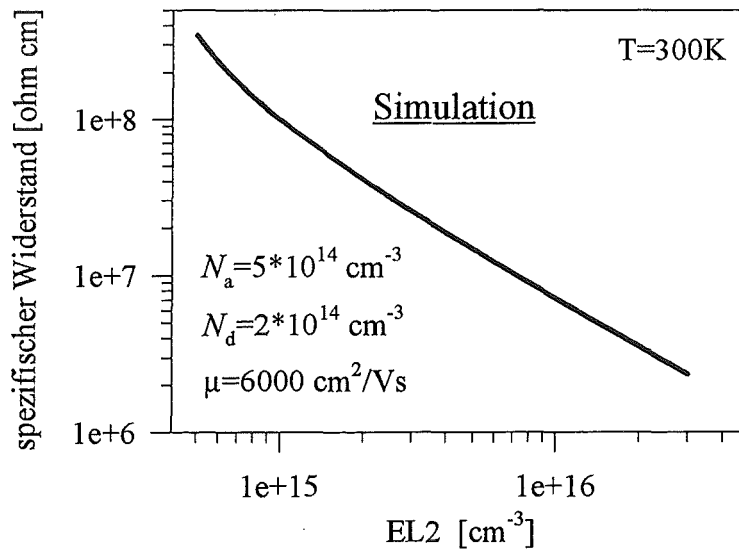


Abb.9.15: Änderung des spezifischen Widerstandes mit der EL2-Konzentration

für die flache Dotierung und die Beweglichkeit als Funktion der EL2-Konzentration dargestellt ist. Eine Zunahme der EL2-Konzentration, wie Sie experimentell mit wachsendem As-Druck gefunden wurde, führt zu einem niedrigerem spezifischen Widerstand. Beim s.i. Material wurde jedoch eine Zunahme des spezifischen Widerstandes mit wachsendem As-Druck festgestellt.

Somit ist eine Abnahme des Kompensationsgrades des s.i. Materials nur durch die Entstehung neuer Akzeptoren zu verstehen.

9.7 Ergebnisse für p-Typ LEC-Material

Die Temperungen des p-Typ LEC-Materials wurden wiederum analog zum s.i. und n-Typ Material durchgeführt (experimentelle Details Anhang C).

Nach den bisherigen Ergebnissen und Schlußfolgerungen sollten nach der Temperung dieses Materials im Spektrum der DLTFs-Messungen neue Akzeptoren auftauchen. Diese Akzeptoren konnten in der Tat mit den Niveaus HL2, HL4 und HL12 nachgewiesen werden. Das Niveau HL10, daß vor der Temperung im Material vorhanden war, wurde nach dem Tempern nicht mehr gefunden.

In Abbildung 9.16 ist ein für alle getemperten Proben typisches Spektrum ($T=1100^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{As}}=1.93 \text{ bar}$) im Vergleich zum as-grown Material dargestellt.

Die folgende Tabelle listet die im getemperten Material gefundenen Niveaus mit den zugehörigen Daten auf:

Defekt	E_T [eV]	σ [cm ²]	N_T [cm ⁻³]
HL12	0.278	1.00e-13	(0.5-3)e15
HL4	0.405	6.45e-15	(0.2-2)e16
HL8	0.611	1.38e-14	(1.5-3)e16
HL2	0.661	3.64e-15	~(1-5)e16

Eine schwache Abhängigkeit der Konzentration vom As-Druck konnte für die flache Dotierung und das Niveau HL4 nachgewiesen werden. Die flache Dotierung (C/V-Messungen) war ohne As-Druck am größten, was zu der geringen Aktivierungsenergie des bei 1100°C und 0 bar As-Druck getemperten s.i. Materials (s.Kap. 9.5) korrespondiert. Die Konzentration des Niveaus HL4, daß dem Defekt Cu_{Ga} zugeordnet wird [Mit/76], nahm ebenfalls mit wachsendem As-Druck ab (s. Abbildung 9.17).

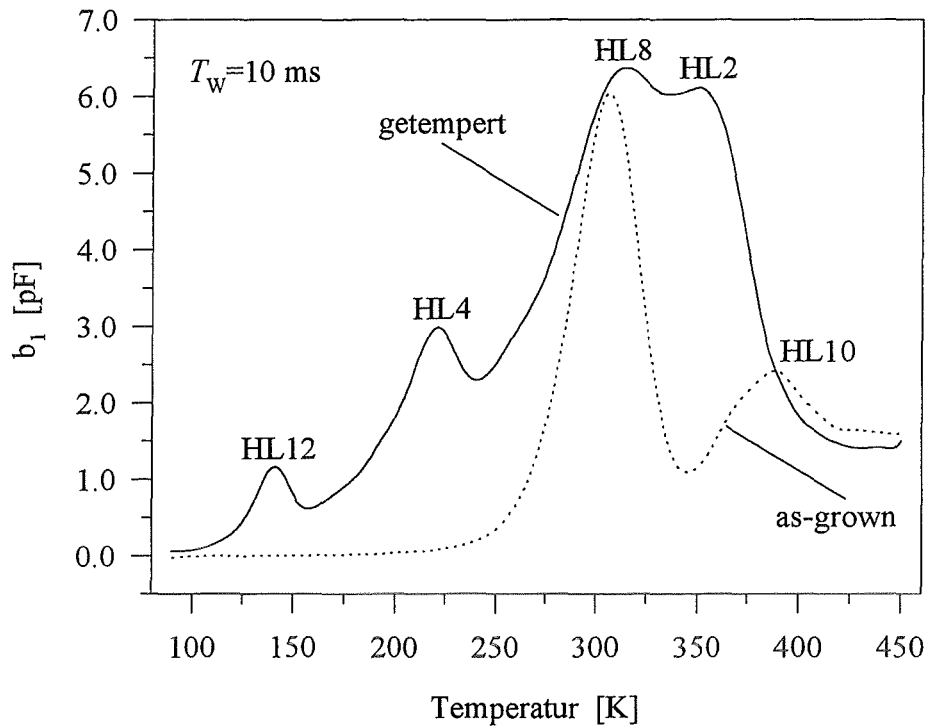


Abb.9.16: DLTFS-Messungen von as-grown und getempertem p-Typ LEC-Material

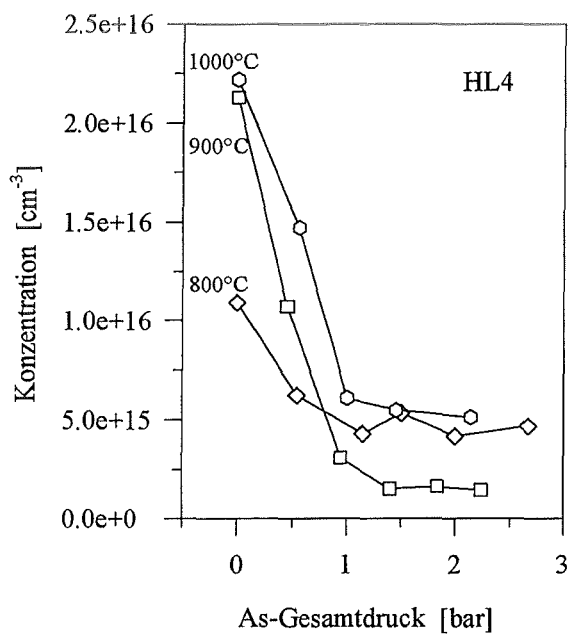


Abb.9.17: Konzentration des Defektes HL4 (Cu_{Ga}) als Funktion des As-Druckes

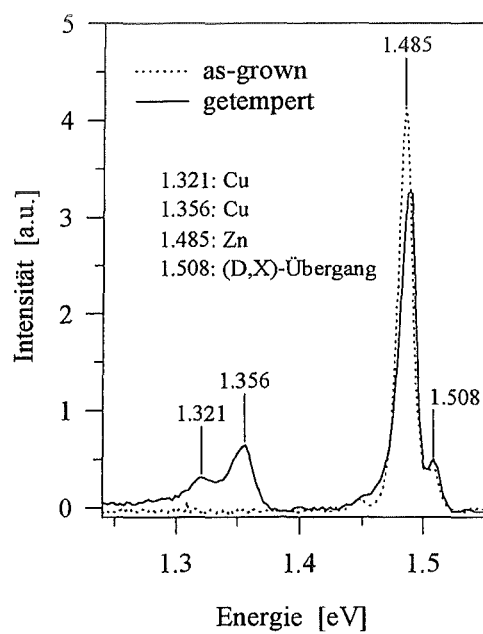


Abb.9.18: PL-Spektren von as-grown und getempertem p-Typ LEC-Material

Die As-Atmosphäre könnte demnach durch die Bildung von Kupfer-Arsen-Verbindungen eine Getterwirkung für Spuren von Kupfer haben, die aus dem Quarzglas stammen. Die Anwesenheit von Kupfer im getemperten Material (s. Abbildung 9.18) und die Abnahme der Konzentration mit wachsendem As-Druck konnte mittels Photolumineszenzmessungen [Set/95] bestätigt werden.

Das Niveau HL8 wird in der Literatur [Lan^{*}/75] dem Defekt Fe_{Ga} zugeordnet. Da dieses Niveau in relativ hohen Konzentrationen (einige 10^{16}cm^{-3}) im Material vorhanden war, wurden zur Verifizierung Messungen mittels der Neutronenaktivierungsanalyse durchgeführt [Pet/95]. Diese ergaben, daß die maximale Konzentration von Eisen im Material unterhalb von 10^{15}cm^{-3} liegt, was etwa ein bis zwei Größenordnungen weniger als die Konzentration des Niveaus HL8 ist. Damit scheidet Eisen als Ursprung dieses Niveaus aus.

Das Niveau HL12, daß laut Literatur [Mit/77] in Zn-dotiertem GaAs gefunden wurde, kann aufgrund der Ergebnisse der DLTFs-Messungen, die vor dem Tempern des Materials durchgeführt wurden, nicht dem Zink zugeordnet werden. Bei einer Korrelation des Niveaus mit Zink ist es nicht plausibel, daß dieses Niveau erst nach dem Tempern auftaucht, vor der Temperung im bereits Zn-dotiertem Material jedoch nicht nachweisbar ist.

Das Niveau HL2, daß nach dem Tempern in hoher Konzentration im Material vorhanden ist, konnte nur qualitativ nachgewiesen werden. Eine exakte Bestimmung der Konzentration war wegen der starken Überlappung mit dem Niveau HL8 und wegen der nachlassenden Qualität der Kontakte bei hohen Temperaturen nicht möglich.

Die Überlappung der Niveaus HL8 und HL2 in etwa gleicher Konzentration nach dem Tempern führt zu einer kleinen Verschiebung des Peaks für HL8 auf der Temperaturachse (siehe Abbildung 9.16). Die Identifikation als HL8 ist aber eindeutig.

9.8 Defekt- und Mikrostrukturmodell

Die Ergebnisse der Experimente haben gezeigt, daß bei der Temperung von GaAs eine As-Atmosphäre die elektrischen Transporteigenschaften im Volumen beeinflußt. Der Verlauf des spezifischen Widerstandes des s.i. Materials als Funktion des As-Druckes ist mit der Einführung verschiedener Donatoren und Akzeptoren, die mittels DLTFs-Messungen nachgewiesen werden konnten, zu verstehen.

Der Einfluß der As-Atmosphäre erfolgt über die schnelle Diffusion von As auf dem Zwischengitter, was später in Kapitel 9.9 begründet werden soll. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem As-Druck der Gasphase und dem effektiven As-Druck im

Kristall ein, der ursprünglich, vor der Temperung, durch die Kristallzucht festgelegt worden war. Die Richtung der Diffusion hängt von der Größe dieser Drucke ab, wie in Abbildung 9.19 schematisch illustriert wird.

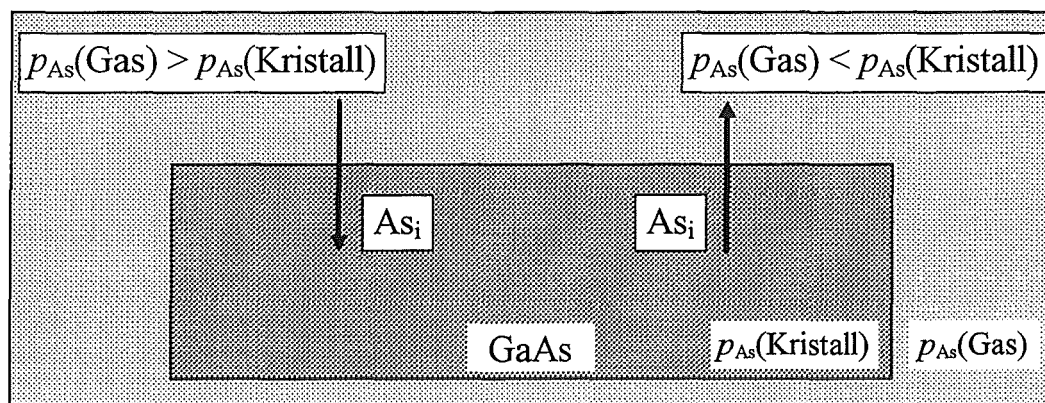


Abb.9.19: Diffusionsrichtung für unterschiedliche As-Drucke

Ist der As-Druck der Gasatmosphäre größer als der As-Gleichgewichtsdruck während der Kristallzucht, so ist die Diffusion vornehmlich in den Kristall hinein gerichtet, der somit As-reicher wird. Ist der As-Druck kleiner, diffundiert As aus dem Kristall aus, der dann As-ärmer wird.

Betrachtet man an dieser Stelle noch einmal Abbildung 9.2, so korrelieren diese Annahmen mit den Titrationsergebnissen von MWA GaAs, die eine geringer As-Konzentration nach der Temperung bei As-Drucken zwischen 0-1 bar ergeben. Bei diesen Temperungen galt offenbar:

$$p_{As}(Gas) < p_{As}(Kristall) .$$

Die Diffusion von As hat demnach aus den Wafern heraus stattgefunden.

Offen blieb bislang die Identifikation der Defekte und die Vorgänge auf der Ebene der Defekte, die die Änderungen der elektrischen Transporteigenschaften verursachen.

Zunächst scheint deutlich zu sein, daß die ablaufenden Prozesse intrinsischer Natur sind, da bis auf Cu keine weiteren neuen Elemente im Material nach der Temperung gefunden wurden. Das Cu allein kann aber den Verlauf des spezifischen Widerstandes des s.i. Materials (insbesondere bei 1100°C) nicht erklären. Das zugehörige Energieniveau liegt einerseits zu tief im Band, um den kleinen spezifischen Widerstand bei 0 bar As-Druck zu verursachen, andererseits ist es nicht tief genug, um den hohen spezifischen Widerstand bei großen As-Druck zu verstehen.

Plausibel wäre dagegen ein intrinsischer Akzeptor, der in verschiedenen Ladungszuständen mit unterschiedlich tiefen Energieniveaus die elektrischen Transporteigen-

schaften beeinflusst. Die Lage der Fermi-Energie bestimmt dann, welcher Ladungszustand der dominierende ist.

Die Konversion von s.i. GaAs in die p-Leitung nach der Temperung bei hoher Temperatur ist ein bekannter Effekt, der bereits verschiedenen intrinsischen Akzeptoren zugeschrieben wurde [Lag/86, Kan/87, Chi/88, Wit/90, Jor/92]. Dies sind im wesentlichen das Antistrukturatom Ga_{As} , die Ga-Leerstelle V_{Ga} und das isolierte Antistrukturatom As_{Ga} , dem Akzeptoreigenschaften zugewiesen wurden.

Der Aufbau des EL2-Defektes steht seit langer Zeit in der Diskussion. Es setzt sich jedoch immer mehr die Meinung durch, daß EL2 lediglich ein isoliertes Antistrukturatom ist [Bar/92], der ausschließlich Donatorniveaus besitzt. Der Defekt scheidet damit als Akzeptor aus.

Der Defekt Ga_{As} ist dagegen ein Akzeptor, dessen Anregungsenergien für die Zustände (0/-) und (-/2-) mit 0.1 und 0.2 eV über der Valenzbandkante [EMI/90] aber zu flach sind. Ferner sollte während einer Temperung im Bereich von 1000°C unter einem hohem As-Druck die Konzentration dieses Defektes in einem Material, das aus einer Ga-reichen Schmelz gezogen ist (und damit eine hohe Konzentration von Ga_{As} enthält), aus defektthermodynamischen Gründen eher sinken als steigen. Dies würde zu einem Anstieg des spezifischen Widerstandes, möglicherweise sogar zu einer Konversion in die n-Leitung des p-leitenden Ausgangsmaterials führen. Zur Überprüfung dieser Argumentation wurde eine solche Temperung (1000°C, 2.05 bar) mit einem HWC-Material (V52 [Dah/93]) durchgeführt, das bei einer As-Quellentemperatur von 618°C gezogen wurde. Es zeigte sich, daß die Löcherkonzentration nach der Temperung angestiegen, der spezifische Widerstand (bzgl. 300K) also weiter gesunken war.

	ρ [ohm cm]	p [cm ⁻³]	μ [cm ² /Vs]
vor Temperung	485	4.84e14	31
nach Temperung	1.77	1.73e16	204

Nimmt man an, daß die Konzentration des Defektes Ga_{As} während der Temperung zumindest nicht angestiegen ist, so müssen die erzeugten Akzeptoren, die für den Anstieg der Löcherkonzentration verantwortlich sind, anderen Ursprungs sein.

Aus diesem Grund und wegen der zu flachen Anregungsenergien kann der Akzeptor Ga_{As} nicht die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom As-Druck des s.i. Materials erklären.

Nach dieser Ausschließung bleibt lediglich die Ga-Leerstelle als intrinsischer Akzeptor, dessen Energieniveaus nach theoretischen Berechnungen [Xu/90] eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den in DLTFs-Messungen gefundenen Akzeptorniveaus

HL8 und HL12 zeigen:

	V_{Ga}^-	V_{Ga}^{2-}	V_{Ga}^{3-}
Theorie: $E_V + E_A$ [eV]	0.283	0.436	0.605
Experiment: $E_V + E_A$ [eV]	0.278 HL12		0.611 HL8

In unserer Modellvorstellung gehen wir deshalb davon aus, daß es sich bei Erzeugung von Akzeptoren während der Temperung um die Ga-Leerstelle handelt, die zur Änderung der elektrischen Transporteigenschaften des s.i. Materials führt.

Der zweifach geladener Zustand der Leerstelle wurde allerdings nicht beobachtet. Dies könnte zwei Gründe haben: das Niveau HL4 (Cu) stimmt bezüglich der Anregungsenergie bei 0.405 eV über der Valenzbandkante relativ gut mit dem theoretischen Wert des zweifach geladenen Zustandes der Ga-Leerstelle überein, und könnte deshalb diese im DLTFs-Spektrum möglicherweise überlagern.

Ein weiterer Grund könnte sein, daß die Besetzung des doppelt geladenen Zustandes mit Elektronen im Vergleich zum einfach und dreifach geladenen Zustand sehr instabil ist. Falls dieser Zustand aufgrund der Wechselwirkung mit den anderen geladenen Zuständen innerhalb einer sehr kurzen Zeit, die kleiner als die Totzeit des DLTFs-Systems ist, entleert wird, ist er mittels der DLTFs nicht nachzuweisen. Ein Analogon dazu ist das Donatorniveau EL3 (O_{As}). Es ist ein sogenanntes negatives U-Zentrum, daß aus zwei wechselwirkenden Energieniveaus besteht [Alt/94]. Das flachere liegt 0.14 eV, das tiefere 0.58 eV unter der Leitungsbandkante. In DLTFs-Messungen ist durch die Kopplung beider Niveaus aber nur der Zustand bei 0.58 eV zu sehen, da der flache Zustand innerhalb einer extrem kurzen Zeit nach der Besetzung mit Elektronen, die innerhalb der Totzeit der DLTFs liegt, diese durch eine Umlagerung, und nicht über die thermische Emission, wieder abgibt.

Als Mechanismen zur Erzeugung der Ga-Leerstellen kommen die Auflösung von EL2, die Auflösung von As-Ausscheidungen und das Klettern von Versetzungen nach Petroff und Kimerling in Betracht. Alle Prozesse sind sowohl von der Temperatur als auch vom As-Druck abhängig. Ferner sind sie teilweise gegenläufig und gekoppelt. Sie werden deshalb zunächst als Funktion der Temperatur bei 900 und 1100°C, dann zusätzlich als Funktion des As-Druckes für $0 \leq p_{\text{As}} \leq 1$ und $p_{\text{As}} > 1$ bar diskutiert.

T=900°C

Versetzungen:

Das Klettern von Versetzungen nach dem Modell von Petroff und Kimerling [Pet/76] stellt einen schlüssigen Mechanismus zur Bildung von Leerstellen dar. Das Modell setzt die Anwesenheit von Zwischengitteratomen und Versetzungen voraus. Wegen der hohen Versetzungsdichte von GaAs (10^3 - 10^5 cm⁻²) und der Diffusion von As über das Zwischengitter (siehe Kapitel 9.9) sind beide Voraussetzungen erfüllt.

Vereinfacht dargestellt, lagert sich nach dem Modell ein Zwischengitteratom der Sorte A oder B und ein Atom B oder A der regulären Matrix an eine Versetzungsstufe an.

Die Versetzung führt einen positiven Kletterschritt aus, und auf dem Untergitter der Sorte B oder A bleibt eine Leerstelle zurück. Die Reaktionsgleichung zur Erzeugung von Ga-Leerstellen sieht damit so aus:



Der Anfangs- und Endzustand dieser Defektreaktion ist in Abbildung 9.20 anschaulich dargestellt.

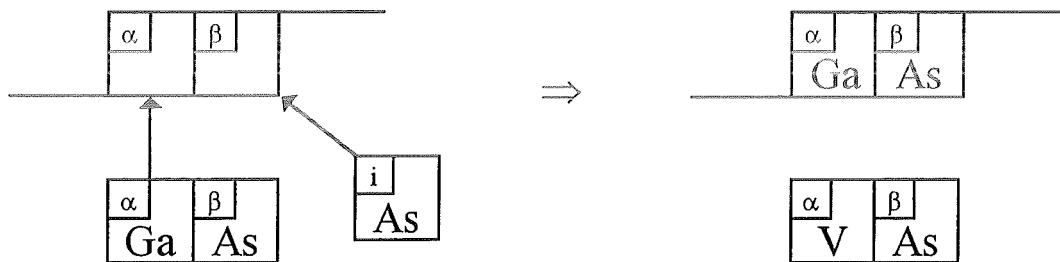


Abb.9.20: Versetzungsklettern und Leerstellenerzeugung nach Petroff-Kimerling

EL2 und As-Ausscheidungen:

Das Antistrukturatom EL2 bildet sich in diesem Temperaturbereich bis zu einer Gleichgewichtskonzentration, die u.a. von der Zahl der Leerstellen und der Zahl der As-Atome auf der Zwischengitter abhängt. Die Reaktionsgleichung dafür lautet:



Im Endzustand ist der Defekt As_{Ga} von vier weiteren As-Atomen umgeben. Diese Agglomeration von insgesamt fünf As-Atomen stellt den Beginn bzw. Keim einer As-Ausscheidung dar, die sich ebenfalls in diesem Temperaturbereich bilden.

Insgesamt ist die Defektreaktion eine Senke für Ga-Leerstellen.

Den Anfangs- und Endzustand der Defektreaktion zeigt Abbildung 9.21.

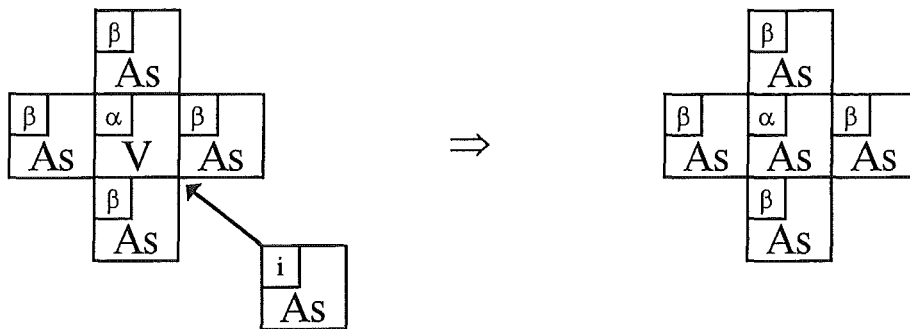


Abb.9.21: Bildung von EL2, Beginn einer As-Ausscheidung

T=1100°C

Versetzungen:

In diesem Temperaturbereich stellt das Klettern von Versetzungen nach Petroff und Kimerling eine Senke für Ga-Leerstellen dar, da die Reaktion nun in entgegengesetzter Richtung abläuft und zu einem negativen Kletterschritt der Versetzungen führt:

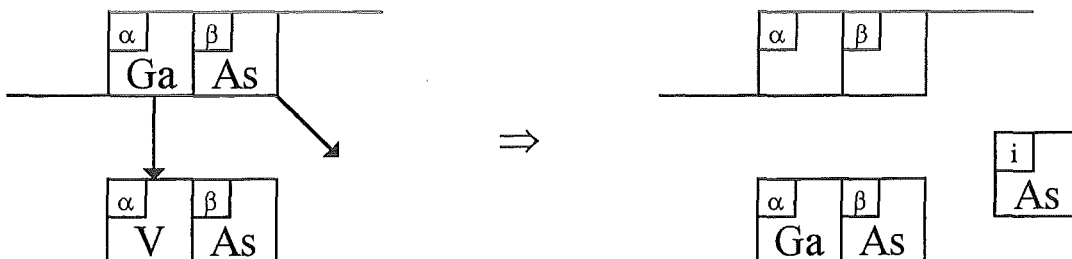
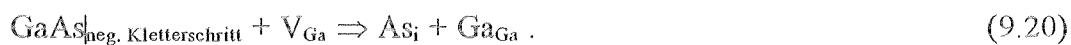


Abb.9.22: Versetzungsklettern und Leerstellenvernichtung nach Petroff-Kimerling

EL2 und As-Ausscheidungen:

In diesem Temperaturbereich dissoziiert der EL2-Defekt nach der Reaktionsgleichung



Die As-Ausscheidungen verhalten sich ebenso [Cla/88]. Beide, EL2 und As-Ausscheidungen, sind somit eine Quelle für Ga-Leerstellen bei hoher Temperatur.

Der Vorgang ist in Abbildung 9.23 wieder schematisch skizziert.

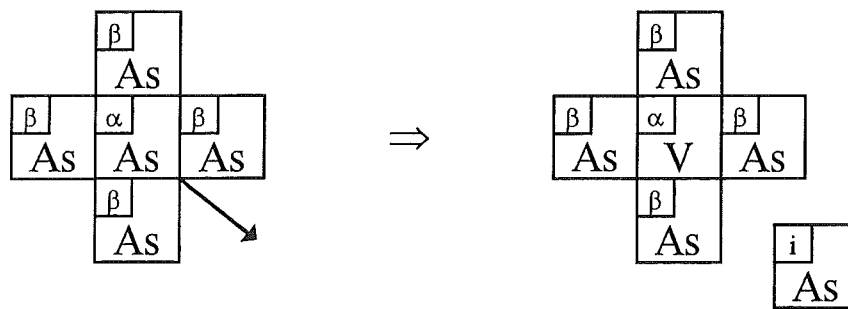


Abb.9.23: Zerstörung von EL2, Auflösung der As-Ausscheidungen

Nun soll qualitativ der zusätzlicher Einfluß eines As-Druckes auf diese Prozesse betrachtet werden. Dabei wird angenommen, daß $p_{\text{As}}(\text{Kristall}) > p_{\text{As}}(\text{Gas})$ im Bereich $0 \leq p_{\text{As}} \leq 1$ bar gilt, also As_i ausdiffundiert. Für $p_{\text{As}}(\text{Kristall}) < p_{\text{As}}(\text{Gas})$ soll der Bereich $p_{\text{As}} > 1$ bar gelten, also As_i eindiffundieren. Die Annahme stimmt gut mit gängigen Literaturdaten überein, die einen As-Gleichgewichtsdruck im Bereich von 0.7 bis 1.5 bar über einer stöchiometrischen Schmelze am Schmelzpunkt angeben [Tma/84, Dah/93].

$0 \leq p_{\text{As}} \leq 1$ bar

900°C:

- Versetzungen:
Entstehung relativ weniger V_{Ga} über den Petroff-Kimerling-Mechanismus, da sich wegen des niedrigen As-Drucks relativ wenig As auf dem Zwischengitter befindet.
- EL2:
Die EL2-Konzentration bleibt aus dem gleichen Grund fast konstant bei der Konzentration vor dem Tempern.
- Ausscheidungen:
Aufgrund der Ausdiffusion von As_i ist die Dichte und die Größe der As-Ausscheidungen relativ klein (s. Abbildung 9.24a).

1100°C:

- Versetzungen:
Defektreaktion der V_{Ga} mit Versetzungen, die negative Kletterschritte ausführen und damit die Leerstellenkonzentration V_{Ga} erniedrigen.
- EL2:
Die EL2-Konzentration ist kleiner, als vor dem Tempern. Es entstehen V_{Ga} .

- Ausscheidungen:

Die As-Ausscheidungen lösen sich auf. Die Konzentration der V_{Ga} , aber auch der V_{As} wird erhöht.

$p_{As} > 1 \text{ bar}$

900°C:

- Versetzungen:

Wegen der erhöhten Konzentration von As auf dem Zwischengitter entstehen, im Vergleich zum niedrigen As-Druck, relativ viele V_{Ga} über den Petroff-Kimerling-Mechanismus.

- EL2:

Die erhöhten Konzentrationen von As_i und V_{Ga} führen zu einer ansteigenden Konzentration des Antistrukturatoms As_{Ga} .

- Ausscheidungen:

Wegen der Eindiffusion von As_i ist die Dichte und die Größe der As-Ausscheidungen, im Vergleich zum niedrigen As-Druck, erhöht (s. Abbildung 9.24b).

1100°C:

- Versetzungen:

Defektreaktion der V_{Ga} mit Versetzungen, die negative Kletterschritte ausführen und damit die Leerstellenkonzentration V_{Ga} erniedrigen.

- EL2:

Die EL2-Konzentration bleibt, im Vergleich zum as-grown Zustand, auch bei hoher Temperatur nahezu konstant. Offenbar stellt sich hier ein Gleichgewicht zwischen der temperaturbedingten Vernichtung und der durch den As-Druck bedingten Entstehung von EL2 ein.

- Ausscheidungen:

Die As-Ausscheidungen lösen sich auf. Die Konzentration der V_{Ga} und der V_{As} erhöht sich.

Die phänomenologische Beschreibung zeigt nun im Detail, daß die Prozesse teils gegenläufig und teils gekoppelt sind. An der quantitativen Analyse dieser Abläufe wird z.Z. gearbeitet.

Für die elektrischen Transporteigenschaften läßt sich aber feststellen, daß die Erzeugung des Akzeptors, genauer der V_{Ga} , der zur Erklärung des Verlaufes des spezifischen Widerstandes des s.i. Materials nötig ist, bei niedrigen Temperaturen durch den

9. Tempern von Galliumarsenid

Petroff-Kimerling-Mechanismus, bei hohen Temperaturen durch die Auflösung von EL2 bzw. der As-Ausscheidungen verursacht wird.

Die Donatoren EL4 (=M4) und EL5, die mittels DLTFs-Messungen in allen getemperten Proben nachgewiesen wurden, korrelieren ebenfalls gut mit der obigen Modellierung, da sie den Defekten V_{As} und $V_{Ga}V_{As}$ zugeschrieben wurden [Eis/92, Nei/91]. Beide Defekte können als Folge der Auflösung der As-Ausscheidungen entstehen.

In Abbildung 9.24a, b ist ein Interferenzkontrast-Bild [San/96] der Probenoberfläche nach einer DSL-Ätzung (Dilute-Sirtle-Light) [Wey/83] der As-Ausscheidungen im Volumen der n-Typ Proben abgebildet, die bei 900°C unter 0 bar (a) und 2.23 bar (b) As-Druck getempert wurden. Man kann die unterschiedliche Dichte der As-Ausscheidungen innerhalb einer Zellstruktur erkennen. Während die Dichte der As-Ausscheidungen in der Probe, die unter hohem As-Druck getempert wurde, sehr groß ist, finden sich in der Probe, die ohne zusätzliche As-Einwaage getempert wurde, insbesondere bei stärkerer Vergrößerung, Bereiche innerhalb der Zellstruktur, in der keine As-Ausscheidungen zu sehen sind.

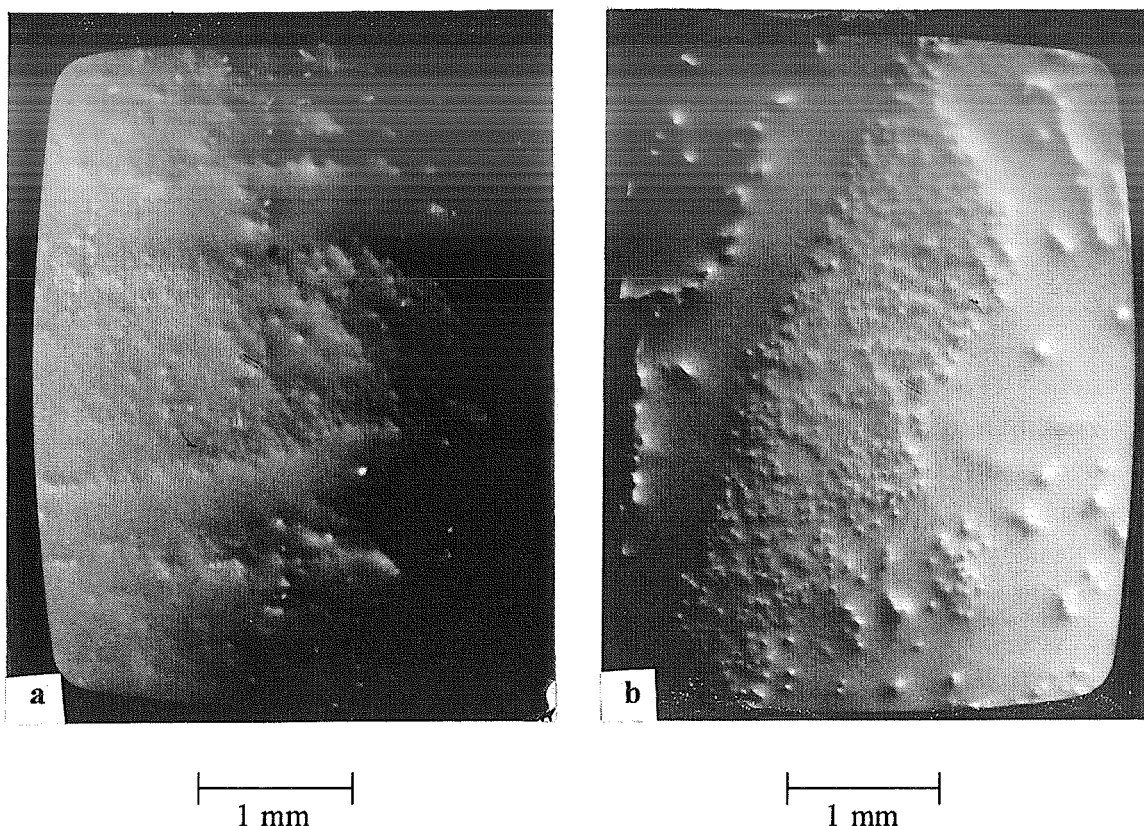


Abb.9.24a, b: Interferenzkontrast-Bilder (20x) einer DSL-Ätzung der n-Typ Proben, die bei 900°C unter 0 bar (a) und 2.23 bar (b) getempert wurden

Nicht zuletzt aufgrund der Resultate von Oda et al. und der vorliegenden Arbeit sind in jüngster Zeit weitere Experimente durchgeführt worden, die sich mit dem Verhalten der As-Ausscheidungen beim Tempern unter As-Druck beschäftigten. In der Tat konnte hier mittels Infrarot-Mikroskopie bestätigt werden [Son/96, Hof/96], daß die Größe und die Dichte der As-Ausscheidungen im Volumen von GaAs eine Funktion des As-Druckes während der Temperung ist.

Die Entstehung der Ga-Leerstellen beim Tempern unter hohem As-Druck, wie sie in der obigen Modellvorstellung angenommen wurde, kann experimentell mittels der DLTFs natürlich nur indirekt untermauert werden, da die Zuordnung der Defekte HL8 und HL12 zu verschiedenen Ladungszuständen der Ga-Leerstelle keine direkte Meßgröße ist. Ein direkter, experimenteller Nachweis der Leerstellen ist ein schwieriges Problem. Ansätze für Möglichkeiten bestehen jedoch z.B. über Dichtemessungen, Rastertunnelmikroskopie und der Positronenannihilation. Gerade bei der letzten Methode, bei der die Lebensdauer von Positronen in GaAs bestimmt wird, die von der Konzentration negativ geladener Defekte (z.B. Ga-Leerstellen) abhängt, werden die Schwierigkeiten bei der Interpretation derartiger Experimente offenbar. Da nach theoretischen Erwägungen [Hur/95] die As-Leerstelle ein Akzeptorniveau unterhalb der Leitungsbandkante besitzt, ist nicht eindeutig, ob die Lebensdauer der Positronen durch negativ geladenen Ga-Leerstellen oder negativ geladene As-Leerstellen bestimmt wird.

Ein direkter Nachweis der Leerstellen steht noch aus.

9.9 Diffusionsmodell

Wie in Kapitel 9.2 bereits erläutert wurde, sind die Ergebnisse von Oda et al. und der vorliegenden Arbeit mit den herkömmlichen Modellvorstellungen der Diffusion von As in GaAs und den mit Tracer-Experimenten bestimmten Diffusionskoeffizienten nicht zu verstehen. Es besteht eine große Diskrepanz (mindestens Faktor $\sim 10^6$) zwischen dem Tracer-Diffusionskoeffizienten und dem Diffusionskoeffizienten der nötig ist, um die experimentellen Beobachtungen zu erklären.

In Zusammenarbeit mit Institut Theorie II des IFF [Keh/96] wurde deshalb ein einfaches Modell entwickelt, welches die Unterschiede der Diffusion markierter und unmarkierter Atome erklärt.

Vorgeschlagenes Modell

Im Vorgriff wurde bereits in Kapitel 9.8 angenommen, daß die Diffusion von As in GaAs auf dem Zwischengitter, und nicht über Leerstellen stattfindet. Ein markiertes As-Traceratom, daß auf dem Zwischengitter in das GaAs-Gitter eindiffundiert, kann durch einen Austauschprozeß auf dem As-Untergitter eingefangen werden, wodurch ein unmarkiertes As-Atom freigesetzt wird. Das unmarkierte As-Atom diffundiert auf dem Zwischengitter weiter, tauscht mit anderen unmarkierten As-Atomen aus, die ihrerseits nun den Diffusionsprozeß weitertragen. Das Traceratom, daß sich nun auf dem As-Untergitter befindet, wird dagegen nur noch relativ selten gegen ein unmarkiertes Atom ausgetauscht und dadurch auf das Zwischengitter zurückgehen. Dieser Austausch würde voraussetzen, daß erstens ein unmarkiertes Atom in der unmittelbaren Nähe ist, und zweitens, daß der Austausch tatsächlich stattfindet. Die unterschiedlichen Austauschraten führen zu extrem unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für markierte und unmarkierte Atome.

Die Tracer-Messungen werden demnach durch eine Art 'Verdünnung' der markierten As-Atome im Material beeinflußt und verlieren dadurch ihre Aussagekraft für die tatsächliche atomare Beweglichkeit.

Theorie

1. Diffusionskoeffizient unmarkierter Atome:

Γ sei die Sprungrate von Atomen auf dem Zwischengitter zweier benachbarter Plätze. Der Diffusionskoeffizienten ist gegeben durch

$$D_{\text{un}} = \Gamma a^2, \quad (9.22)$$

wobei a die Sprungweite ist.

2. Diffusionskoeffizient markierter Atome (Tracer):

Nach einem Standardergebnis des two-state-model [Hau/87] ist der Diffusionskoeffizient markierter Atome durch

$$D_t = \Gamma a^2 \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_t} \quad (9.23)$$

gegeben. Dabei sind γ_t die Einfangrate einer Haftstelle und γ_r die Freigaberate einer Haftstelle. Die Freigaberate γ_r soll nun näher betrachtet werden. Die Freigabe eines einmal eingefangenen, markierten As-Atoms erfordert zwei Schritte:

- i) ein weiteres As-Atom (markiert oder unmarkiert) muß in die Nähe des eingefangenen, markierten As-Atoms gelangen;

ii) der Austauschprozeß muß tatsächlich stattfinden.

Zu i): Nach dem 'target annihilation problem' [Sch/84] sei das Ziel als der Gitterplatz identifiziert, auf dem sich das markierte As-Atom befindet. Auf dem Zwischengitter stehen N Plätze zur Verfügung, auf denen N_p As-Atome diffundieren.

Die 'Überlebenswahrscheinlichkeit' des Zieles, also die Wahrscheinlichkeit, *nicht* von einem der N_p As-Atome angetroffen zu werden, ist gegeben durch:

$$\varphi(t) = \exp[-c \langle s(t) \rangle] \quad \text{mit} \quad c = \frac{N_p}{N} . \quad (9.24)$$

Dabei ist $\langle s(t) \rangle$ die mittlere Zahl unterschiedlicher Plätze, mit denen c As-Atome in der Zeit t zusammentreffen. Im dreidimensionalen ergibt sich für die Zahl dieser Plätze:

$$\langle s(t) \rangle \xrightarrow{\Gamma t \gg 1} (1 - p_r) \Gamma t . \quad (9.25)$$

Der Wert für p_r hängt von der Art des Gitters ab. Für ein kubisch flächenzentriertes Gitter ist $p_r \approx 0.3405$ [Koi/83].

Aus $\varphi(t)$ ergibt sich die mittlere Zeit, innerhalb der eines der c As-Atome des Zwischengitters auf ein markiertes As-Atom des As-Untergitters trifft:

$$\bar{t} = \frac{t}{c \langle s(t) \rangle} . \quad (9.26)$$

Für die Besuchsrates Γ_{visit} folgt damit:

$$\Gamma_{\text{visit}} = c(1 - p_r) \Gamma . \quad (9.27)$$

Zu ii): Findet der Austausch statt, dann so ist die zugehörige Rate einfach wieder die Einfangrate γ_t .

Die Kombination beider Raten ergibt dann schließlich durch die Addition der Zeitkonstanten für die Freigaberate γ_r :

$$\gamma_r = \frac{1}{[c(1 - p_r) \Gamma]^{-1} + \gamma_t^{-1}} = \frac{\gamma_t c(1 - p_r) \Gamma}{\gamma_t + c(1 - p_r) \Gamma} . \quad (9.28)$$

Für den Diffusionskoeffizienten markierter As-Atome folgt mit Gl.(9.23):

$$D_t = \Gamma a^2 \frac{1}{1 + \frac{\gamma_t}{\gamma_r}} = \Gamma a^2 \frac{c(1 - p_r) \Gamma}{2 c(1 - p_r) \Gamma + \gamma_t} . \quad (9.29)$$

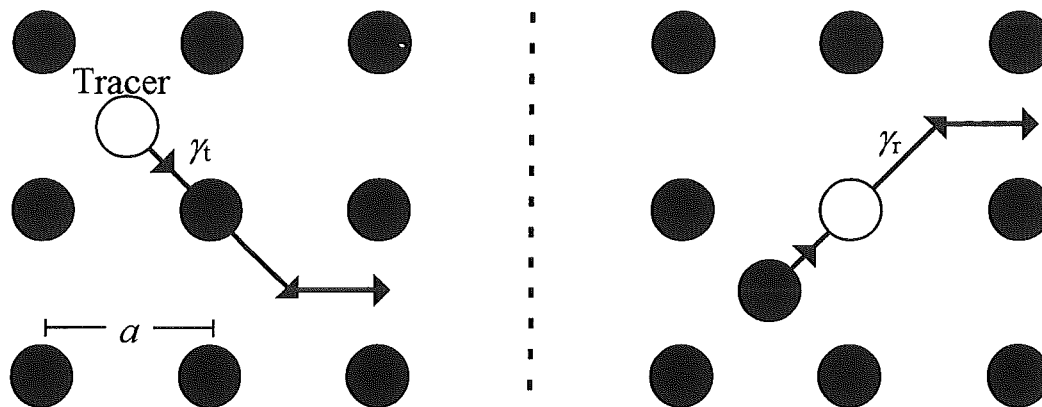


Abb.9.25: Einfang und Freigabe eines As-Traceratoms auf dem As-Untergitter

In Abbildung 9.25 ist der Mechanismus veranschaulicht. Der Tracer, der zunächst auf dem Zwischengitter diffundiert, wird durch einen Austauschprozeß auf dem As-Untergitter mit einer Rate γ_t eingefangen. Das freigesetzte, unmarkierte As-Atom gelangt so seinerseits auf das Zwischengitter und setzt dort die Diffusion von As in GaAs fort. Allerdings ist das unmarkierte As-Atom nicht mehr mit der Tracer-Methode nachzuweisen, da es sich nun nicht mehr von den As-Atomen des As-Untergitters unterscheidet.

Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die durch die Freigaberate γ_r festgelegt ist, wird ein einmal auf dem As-Untergitter eingefangener Tracer erneut durch einen Austauschprozeß auf das Zwischengitter befördert. Im Vergleich zum Einfang des Tracers ist dieser Vorgang jedoch sehr unwahrscheinlich.

Der Unterschied der Diffusionskoeffizienten zwischen markierten und unmarkierten As-Atomen manifestiert sich also mit den extrem unterschiedlichen Einfang- und Freigaberaten in dem Faktor

$$\frac{1}{1 + \frac{\gamma_t}{\gamma_r}}$$

Für ein Verhältnis von z.B.

$$\gamma_t/\gamma_r \approx 10^6 \quad \text{und} \quad \Gamma a^2 \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

ergibt sich somit nach Gl.(9.29) bei ca. 1100°C ein Diffusionskoeffizient für die markierten As-Atome von etwa

$$D_t \approx 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s},$$

wie er von Tracer-Experimenten bestimmt wurde (s. Abb.9.1). Der tatsächliche Diffusionskoeffizient der As-Atome - auch der der markierten, falls sie auf dem Zwischengitter bleiben - ist aber:

$$D_{\text{un}} = \Gamma \alpha^2 \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Es ergibt sich ein Unterschied von sechs Größenordnungen (!), der ausreicht, die Diskrepanz zwischen unseren Temperergebnissen und den Vorhersagen zu erklären.

Der Austauschprozeß selbst kann durch einen sogenannten 'kick-out' [Eag/95] oder durch eine kurzzeitige, hantelförmige Bindung von markiertem und unmarkiertem As-Atom vonstatten gehen. Innerhalb dieser Bindung rotieren beide Atome um einen gemeinsamen Schwerpunkt. Löst sich die Bindung wieder auf, bleibt das markierte As-Atom mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% auf dem As-Gitterplatz zurück.

Die Resultate der Experimente dieser Arbeit zeigen, daß As auf dem Zwischengitter offenbar extrem beweglich ist. Der Wert des Diffusionskoeffizienten von As in GaAs, wie er mit Tracer-Messungen bestimmt wurde, ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit falsch, da der Tracer das Untergitter wechseln kann, auf dem er sich bewegt.

Auch aus dem Bereich anderer Halbleiter wie Si [Eag/95] und InP [Hir/94] sind Effekte bekannt, die nicht mit den jeweiligen Tracer-Messungen zu vereinbaren sind. Während bei der Diffusion von Fremdatomen der Einfang der Tracer für den Diffusionskoeffizienten des Fremdatoms praktisch keine Rolle spielt, da hauptsächlich mit Atomen des Wirtsgitters ausgetauscht wird und vor allem die Fremdatome auch nach einem Austausch weiterhin unterscheidbar bleiben, kann der Diffusionskoeffizient für die Eigendiffusion stark verfälscht werden, da die Diffusion mit unmarkierten Atomen der gleichen Art unbeobachtet weiterläuft.

Das obige Modell zeigt, wie im Falle der Eigendiffusion für stark unterschiedliche Einfang- und Freigaberaten der Austausch der Tracer explizit berücksichtigt werden kann.

A Fourier-Formalismus

A1 Fourier-Transformation

Als kontinuierliche Fourier-Transformation bezeichnet man [Bro/79, Hel/83] die Überführung einer Funktion $f(t)$ aus dem Zeitbereich in eine komplexe Funktion $F(i\omega)$ des Frequenzbereichs:

$$F(i\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt . \quad (\text{A1})$$

Ist die Fouriertransformierte $F(i\omega)$ gegeben, so gewinnt man durch die inverse kontinuierliche Fourier-Transformation wieder die Funktion $f(t)$:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(i\omega) \exp(i\omega t) d\omega . \quad (\text{A2})$$

Man bezeichnet den Betrag von $F(i\omega)$ als Amplitudenspektrum.

Für die kontinuierliche Fourier-Transformation in Gl.(A1) ist es erforderlich, daß der Verlauf der Funktion $f(t)$ zu jeder Zeit t bekannt ist. Mit einem digitalen System werden jedoch nur zu diskreten Zeiten $t_k = k \cdot \Delta t$ die Funktionswerte $f_k = f(k \cdot \Delta t)$ aufgenommen. Dabei bezeichnet man den zeitlichen Abstand zwischen den Messungen als das Abtastintervall Δt . Der Übergang $t \rightarrow k \cdot \Delta t$ und $f(t) \rightarrow f_k$ führt zur diskreten Fourier-Transformation. Für $k \rightarrow \pm\infty$ geht die diskrete wieder in die kontinuierliche Fourier-Transformation über:

$$\tilde{F}(i\omega) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} f(k\Delta t) \exp(-i\omega k\Delta t) . \quad (\text{A3})$$

Für N Messungen mit den Abtastwerten $f_0, \dots, f_{N-1}$ erhält man N Werte für die diskreten Frequenzen ω_n :

$$\omega_n = \frac{2\pi n}{N\Delta t} , \quad n=0, 1, \dots, N-1 . \quad (\text{A4})$$

Damit kommt man für die diskrete und die inverse diskrete Fourier-Transformation zu den Formeln:

$$F_n = \sum_{k=0}^{N-1} f_k \exp(-2\pi i n k / N) , \quad n=0, 1, \dots, N-1 . \quad (\text{A5})$$

$$f_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} F_n \exp(2\pi i n k / N) , \quad k=0,1,\dots,N-1 . \quad (\text{A6})$$

Die diskrete und die inverse diskrete Fourier-Transformation können sehr effizient mittels des Fast-Fourier-Transform-Algorithmus durchgeführt werden [Coo/65].

A2 Fourier-Reihe

Nach dem Satz von Dirichlet kann man eine komplexe, periodische Funktion $f(t)$, die stetig und monoton ist und keine Polstellen hat, als eine unendliche Summe von harmonischen Funktionen darstellen. Diese Entwicklung nennt man Fourier-Reihe:

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp(in\omega_0 t) , \quad \text{mit} \quad \omega_0 = \frac{2\pi}{T_W} . \quad (\text{A7})$$

Dabei ist T_W die Periode von $f(t)$ und ω_0 die Grundfrequenz. Die sogenannten kontinuierlichen Fourier-Koeffizienten c_n sind durch das folgende Integral bestimmt:

$$c_n = \frac{1}{T_W} \int_0^{T_W} f(t) \exp(-in\omega_0 t) dt . \quad (\text{A8})$$

Für die Gleichungen (A7) und (A8) können die Exponentialfunktionen durch trigonometrische Funktionen ersetzt werden:

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\omega_0 t) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin(n\omega_0 t) , \quad (\text{A9})$$

$$a_n = \frac{2}{T_W} \int_0^{T_W} f(t) \cos(n\omega_0 t) dt , \quad n \geq 0 \quad (\text{A10})$$

$$b_n = \frac{2}{T_W} \int_0^{T_W} f(t) \sin(n\omega_0 t) dt , \quad n \geq 1 . \quad (\text{A11})$$

Zwischen den Fourier-Koeffizienten c_n und a_n bzw. b_n bestehen die Beziehungen:

$$a_0 = 2c_0 , \quad a_n = c_n + c_{-n} , \quad b_n = i(c_n - c_{-n}) . \quad (\text{A12, A13, A14})$$

Ferner gilt: falls $f(t)$ reell ist, dann sind auch a_n und b_n reell. Für diesen Fall folgt:

$$c_n = \frac{1}{2}(a_n - ib_n) . \quad (\text{A15})$$

Geht man wieder von einer kontinuierlichen Funktion zu N diskreten Meßwerten über,

so erhält man mit Gl.(A8) die diskreten Fourier-Koeffizienten c_n^D :

$$c_n^D = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} f_k \exp(-2\pi i n k / N) , \quad n=0,1,\dots,N-1 . \quad (\text{A16})$$

Somit unterscheiden sich die diskrete Fourier-Transformierte und die diskreten Fourier-Koeffizienten nur um einen Faktor:

$$F_n = N c_n^D . \quad (\text{A17})$$

B Herstellung von Schottky- und ohmschen Kontakten

B1 Schottky-Kontakte

Die Produktion von qualitativ hochwertigen Schottky-Kontakten (s. Kap.8.1) bereitete zu Beginn der Arbeiten große Probleme, da die Gruppe Materialentwicklung des IFF auf diesem Gebiet bislang keine praktischen Erfahrungen gesammelt hatte. Insbesondere wurden die hohen Anforderungen an die Sauberkeit der Proben, der verwendeten Metalle und der Aufdampfanlage zunächst unterschätzt.

Neben der Barrierenhöhe, dem Gütefaktor und natürlich dem prinzipiellen Verhalten des Metall-Halbleiter-Übergangs als Diode spielt vor allem der Leckstrom eine wichtige Rolle bei der Charakterisierung der Schottky-Kontakte. Dies ist der Strom, der trotz angelegter Sperrspannung durch die Diode fließt. Er sollte so klein wie möglich sein, da er, insbesondere mit steigender Temperatur, die Eigenschaften der Raumladungsschicht stark beeinflusst.

Die Schritte der Reinigung der Probenoberfläche und des Aufdampfens der Metalle sollen nun kurz mit einigen zusätzlichen Anmerkungen beschrieben werden.

Reinigung der Proben

Nach dem abgestuften, mechanischen Schleifen der Proben, wie es nach dem Tempern erforderlich ist, wurden die Proben in einer Lösung aus H_2SO_4 / H_2O_2 / H_2O im Verhältnis 3:1:1 bei 70°C ca. 1 min chemisch geätzt [San/87]. Bereits das Ätzen sollte mit extrem sauberen Substanzen durchgeführt werden. Die Proben wurden anschließend in destilliertem Wasser ($\sim 20 \text{ M}\Omega\text{cm}$) mehrfach gereinigt. Das Trocknen erfolgte durch das Abblasen mit sauberem N_2 . Nachteilig ist das Trocknen der Proben durch Äthanol oder Aceton, da diese Substanzen normalerweise nicht sauber genug sind und Rückstände auf der Oberfläche hinterlassen.

Aufdampfen der Metalle

Nach der oben beschriebenen Vorbereitung der Proben sollten diese sofort im Kessel der Aufdampfanlage deponiert werden. Dies mag trivial erscheinen, ist aber organisatorisch oft nicht möglich. So reichen einige Minuten bereits aus, um eine Oxidschicht auf den Oberflächen aufzubauen, die dann unbedingt wieder entfernt werden muß. Dazu werden die Proben für einige Sekunden in heißer HCl angeätzt, was wiederum ein Spülen in destilliertem Wasser und das Trocknen mit N_2 nach sich zieht.

Nachdem die Proben im Kessel der Aufdampfanlage deponiert sind, wird diese mittels einer Turbopumpe bis auf einen Druck von etwa 10^{-3} mbar evakuiert, was wegen des großen Volumen des Kessels einige Stunden in Anspruch nimmt.

Danach beginnt das Aufdampfen des Metalls, daß mittels eines angelegten Feldes die Oberfläche der Proben durch eine Maske (1 mm Bohrungen) mit einer ca. 2000 Å dicken Schicht belegt. Da es durch das Aufdampfen lokal zu einer starken Erwärmung der Probe kommt, sollte der Vorgang mit möglichst kleinen Raten durchgeführt werden (hier: ~ 10 Å/s). Eine erhöhte Temperatur fördert die Diffusion des Metalls in die GaAs-Probe, was bei einem Schottky-Kontakt als Metall-Halbleiter-Übergang gerade vermieden werden soll. Günstig ist deshalb auch eine Kühlung des Probenhalters, die jedoch aus technischen Gründen nicht realisiert werden konnte.

Zu Beginn der Arbeiten wurde die Eignung einiger Metalle als Schottky-Kontakt auf GaAs getestet. Darunter waren Metalle wie Ag, Pt, Au und Al. Ferner wurde die Anlage auch zu anderen Zwecken benötigt, bei denen weitere Metalle die Anlage kontaminierten. Dies stellte sich später als einer der Hauptfehler heraus [Hab/93], warum die Herstellung qualitativ hochwertiger Schottky-Kontakte zunächst nicht reproduzierbar gelang. Es wurden nach der Säuberung dann nur noch zwei Metalle in der Anlage verwendet, nämlich Au und Al. Nach einigen Aufdampfvorgängen waren die Innenwände und die weiteren Komponenten im Inneren des Kessels mit einer Au-Schicht belegt, was schließlich zu einer starken Abnahme der Leckströme der Kontakte führte. Die verwendeten Metalle Au und Al waren jeweils von der Reinheit 6N.

Das System n-GaAs/Au wird seit langem [Sin/73], auch industriell, als Schottky-Barriere bevorzugt und ist umfangreich in der Literatur dokumentiert worden (z.B. [Bri/93], [Sch/92]). Weitere Metalle auf n-Typ GaAs wurden, wie oben angeführt, zu Beginn getestet, später jedoch wegen der guten Resultate mit Au und der notwendigen Sauberkeit der Aufdampfanlage nicht mehr.

Obwohl in der Literatur oft beschrieben, gelangen auf p-Typ GaAs mit Au keine reproduzierbar guten Schottky-Kontakte mit geringen Leckströmen. Es wurde deshalb auf das relativ selten dokumentierte Al zurückgegriffen [Oku/86]. Die Qualität der Kontakte (Leckstrom) war insgesamt sogar höher als die von Au auf n-Typ GaAs. Aus diesem Grund wurde auch die Richardson-Konstante mit dem System p-GaAs/Al bestimmt (s.Kap.8.2).

B2 Ohmsche Kontakte

In der Theorie kann man einen ohmschen Kontakt definieren als

- eine perfekte Quelle und Senke für Elektronen und Löcher, die keine Tendenz zeigt, Elektronen oder Löcher zu sammeln oder zu injizieren [Loo/89].

Sieht man sich Abbildung 8.4 (Kap.8.2) an, so kann man dies etwas anschaulicher darstellen:

- für einen perfekten ohmschen Kontakt ist die Höhe und die Breite der Schottky-Barriere gleich null.

Kein praktischer ohmscher Kontakt kann jemals diese Bedingungen erfüllen. In der Praxis spricht man deshalb von einem ohmschen Kontakt als

- eine hochdotierte Randschicht im Halbleiter, deren elektrischer Widerstand sowohl vom Betrag als auch im Vergleich zum spezifischen Widerstand des Halbleiters sehr klein ist. Die Strom-Spannungs-Kennlinie eines ohmschen Kontaktes verläuft linear.

Somit ist strenggenommen ein praktischer ohmscher Kontakt kein definierter Metall-Halbleiter-Übergang, sondern ein System bestehend aus einem Metall, einer Schicht, die durch ihre Dotierung die Höhe und die Breite der Schottky-Barriere an der Oberfläche des Halbleiters reduziert, und dem Halbleiter selbst.

Bis zu Beginn dieser Arbeit war es in der Gruppe Materialentwicklung des IFF üblich, ohmsche Kontakte auf GaAs mittels Leitsilber (n, p), InSn (n) oder InZn (p) durch Aufbringen und Einlegieren dieser Metalle bzw. Legierungen anzufertigen. Der Vorteil dieser Methode war, daß die Kontakte sehr schnell (einige Minuten) zur Verfügung standen. Es zeigte sich jedoch bald, daß auf diese Weise ohmsche Kontakte, insbesondere auf s.i. GaAs, nicht reproduzierbar herzustellen sind.

Ferner traten bei Widerstands- und Halleffektmessungen mit so kontaktierten Proben 'seltsame' Phänomene auf, die nur auf die mangelhafte Qualität der Kontakte zurückzuführen waren. In Abbildung B.1a ist ein Beispiel dargestellt, daß den spezifischen Widerstand einer p-Typ Probe, die mit Leitsilber kontaktiert war, in Abhängigkeit von der Zeit zeigt. Man erkennt, daß der Widerstand mit der Zeit um etwa 10% abnimmt. Dies ist, läßt man die Kontakte außer acht, nicht zu verstehen. Lediglich eine leichte Zunahme des spezifischen Widerstandes, die durch die zeitabhängige Rekombination von optisch angeregten Elektron-Loch-Paaren, die zu Beginn einer Messung eventuell im Material vorhanden sind, ist erklärbar.

Der Effekt wurde mehrfach, aber nicht immer, bei verschiedenen Proben beobachtet, die mit Leitsilber, InSn oder InZn kontaktiert waren. Auch die absoluten Beträge der spezifischen Widerstände so kontaktierter Proben unterschieden sich, aber nicht immer, mit Proben, die mit gesputterten Kontakten (s.u.) versehen waren.

Aus diesen Gründen wurde bereits frühzeitig dazu übergegangen, die ohmschen Kontakte durch das Sputtern von AuGe (n) und AuZn (p) auf die Proben aufzubringen.

Die Legierungen AuGe (88:12) und AuZn (98:2) wurden im IFF-Materialentwicklung hergestellt [Bey/93] und auf ihre Zusammensetzung überprüft [Wür/93].

Nach dem Schleifen, Ätzen und der Säuberung (s.o.) werden die Proben in Al-Folie verpackt. Bei DLTFs-Proben wird danach die Al-Folie auf der Rückseite (s. Abb.8.1), bei Proben für Widerstands- und Halleffektmessungen jeweils die Al-Folie an den Ecken der Probe (s. Abb.7.6) wieder entfernt. Im allgemeinen sind dabei die Anforderungen an die Qualität der Oberfläche nicht so groß, wie bei den Schottky-Kontakten.

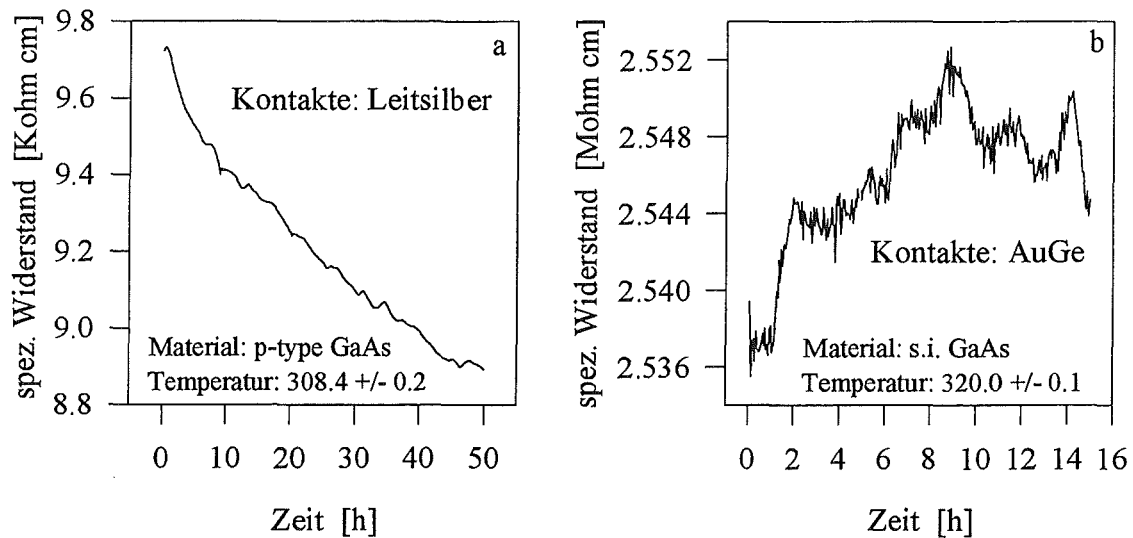


Abb.B.1a, b: Zeitabhängiger spezifischer Widerstand für GaAs-Proben mit Leitsilber-Kontakten (a) und AuGe-Kontakten (b)

Anschließend wird eine ca. 2000 Å dicke Schicht AuGe bzw. AuZn mittels eines Elektronenstrahls in einem evakuiertem System in relativ kurzer Zeit auf die Oberfläche gesputtert.

Für n-Typ GaAs wurde AuGe benutzt [Oha/74]. Die Proben werden nach dem Sputtern bei 450°C für etwa 10 min unter Schutzgas getempert. Dabei schmilzt der Kontaktbereich lokal auf (Au-Ge-Eutektikum bei 361°C) und erzeugt einen 'metallurgischen Kontakt' höchster Dotierung. Ge diffundiert auch in tiefere Bereiche des Halbleiters und bildet dort sehr viele flache Donatoren Ge_{Ga} , was insgesamt zu einem geringen spezifischen Widerstand des Kontaktes und der darunter liegenden Schicht führt.

Für p-Typ GaAs wurde AuZn benutzt [Rid/75]. Die Proben werden ebenfalls bei 450°C für 10 min unter Schutzgas getempert, obwohl das Au-Zn-Eutektikum erst bei 683°C liegt. Der Grund dafür ist, daß Zn bei diesen Temperaturen einen wesentlich höheren Dampfdruck als Au hat. Eine Temperatur oberhalb des Eutektikums würde deshalb zu einem hohen Verlust von Zn aus der Legierung führen. Die ohmschen Eigenschaften von Au-Zn-Kontakten resultieren allein aus der Diffusion von Zn (hoher Diffusionskoeffizient) in Bereiche unterhalb der Oberfläche von GaAs und der Bildung des flachen Akzeptor Zn_{Ga} .

Den Abschluß (auch für AuGe-Kontakte) bildet jeweils eine Schicht Leitsilber, die nun lediglich zum Schutz der aufgedampften Kontakte vor den Meßspitzen des Halleffektmeßplatzes aufgebracht wird.

Zeitabhängige Widerstände wurden mit derart kontaktierten Proben nicht mehr beobachtet (s. Abbildung B.1b).

C Daten der Temperung von s.i. , n-Typ und p-Typ GaAs

Probe	Temperatur [K]	As-Einwaage [mg]	Ampullenvolumen [cm ³]	As-Druck [bar]
2/7 (s.i.)	800	0	6.09	0
1/12 (n)		0	6.31	0
1/12 (p)		0	6.34	0
2/8 (s.i.)	800	12.3	5.83	0.64
1/13 (n)		11.7	6.40	0.55
1/13 (p)		11.4	6.41	0.54
2/20 (s.i.)	800	24.2	6.48	1.13
1/37 (n)		23.2	6.39	1.09
1/37 (p)		23.4	6.16	1.15
2/25 (s.i.)	800	35.9	6.57	1.64
1/42 (n)		34.5	6.44	1.61
1/42 (p)		34.9	6.97	1.51
2/28 (s.i.)	800	46.4	6.43	2.17
1/56 (n)		46.8	6.52	2.16
1/56 (p)		46.1	6.94	2.00
2/33 (s.i.)	800	58.5	6.48	2.71
1/57 (n)		57.3	6.20	2.78
1/57 (p)		58.1	6.53	2.67
2/6 (s.i.)	900	0	6.42	0
1/11 (n)		0	6.42	0
1/11 (p)		0	6.97	0
2/9 (s.i.)	900	17.8	6.44	0.47
1/14 (n)		17.7	6.64	0.45
1/14 (p)		17.5	6.58	0.45
2/12 (s.i.)	900	35.5	6.30	0.94
1/18 (n)		35.1	6.55	0.90
1/18 (p)		35.6	6.33	0.94
2/17 (s.i.)	900	53.7	6.41	1.40
1/23 (n)		54.0	6.71	1.34
1/23 (p)		53.3	6.33	1.40
2/36 (s.i.)	900	72.2	6.36	1.89
1/46 (n)		71.5	6.45	1.84
1/46 (p)		71.8	6.49	1.84
2/41 (s.i.)	900	90.0	6.54	2.28
1/51 (n)		89.5	6.66	2.23
1/51 (p)		90.5	6.71	2.24

Probe	Temperatur [K]	As-Einwaage [mg]	Ampullenvolumen [cm ⁻³]	As-Druck [bar]
2/1 (s.i.)	1000	0	5.90	0
1/4 (n)		0	7.03	0
1/4 (p)		0	6.91	0
2/4 (s.i.)	1000	8.7	5.82	0.59
1/7 (n)		9.0	6.23	0.58
1/7 (p)		8.7	6.20	0.56
2/11 (s.i.)	1000	17.9	6.27	1.10
1/17 (n)		18.3	5.97	1.18
1/17 (p)		18.1	6.90	1.01
2/18 (s.i.)	1000	27.6	6.50	1.62
1/24 (n)		27.8	6.79	1.56
1/24 (p)		27.6	7.23	1.46
2/35 (s.i.)	1000	37.0	6.81	2.05
1/45 (n)		37.2	7.47	1.88
1/45 (p)		36.9	6.49	2.14
2/42 (s.i.)	1000	46.3	6.24	2.77
1/52 (n)		46.6	5.73	2.98
1/52 (p)		46.8	6.20	2.82
2/2 (s.i.)	1100	0	6.43	0
1/ (n)		0	6.23	0
1/ (p)		0	6.25	0
2/3 (s.i.)	1100	7.1	9.51	0.38
1/5 (n)		6.8	6.24	0.53
1/5 (p)		7.2	6.25	0.56
2/19 (s.i.)	1100	15.0	6.15	0.69
1/6 (n)		14.9	6.49	1.05
1/6 (p)		15.2	6.23	1.11
2/26 (s.i.)	1100	24.0	9.04	1.21
1/(n)		23.9	6.64	1.60
1/(p)		23.9	5.99	1.76
2/27 (s.i.)	1100	32.1	6.25	2.24
1/(n)		31.9	5.81	2.38
1/(p)		32.1	6.23	2.24
2/34 (s.i.)	1100	40.5	6.26	2.78
1/(n)		40.7	6.24	2.80
1/(p)		40.8	9.27	1.93

D Sammlung von DLTS-Literaturdaten bekannter Defekte

D1 Donatorniveaus

Name	Ursprung	E_T [eV]	σ [cm ²]	Literatur
M00		0.03	2.5e-19	DeJule, J. Appl. Phys. 57, 5287 (1985)
E1	As,vc	0.05	2.0e-15	Nel, J. Appl. Phys. 64, 2422 (1988)
EB10		0.12		Lang, Inst. of Phys. London 581 (1974)
E2(P)		0.14	1.1e-13	Pons, J. Appl. Phys. 51, 2038 (1980)
EB2	As,vc	0.14	1.3e-13	Nel, J. Appl. Phys. 64, 2422 (1988)
EL19	V	0.14	4.0e-15	Clerjaud, J. Appl. Phys. 58, 4207 (1985)
damage		0.14	7.0e-17	Cola, J. Appl. Phys. 71, 4966 (1992)
EL11		0.14	3.0e-17	Masse, J. Appl. Phys. 65, 1126 (1989)
RTA		0.14	3.0e-18	Henini, Solid State Electron., 29, 483 (1986)
EL15		0.15	5.7e-13	Schulz, LB New Ser.III/22b, p.231 (1989)
M1	As,vc	0.16	6.5e-16	Solongo, Kassel (1995)
EL10		0.17	1.8e-15	Schulz, LB New Ser.III/22b, p.231 (1989)
EC3		0.17		Partin, J. Appl. Phys. 50, 6845 (1979)
EL11		0.17	3.0e-16	Mircea, J. Appl. Phys. 8, 15 (1975)
EB9		0.18		Lang, Inst. of Phys. London 581 (1974)
EI3		0.18	2.2e-14	Lefevre, J. Appl. Phys. 12, 45 (1977)
M1	As,vc	0.18	3.2e-15	Kitagawa, J. Appl. Phys. 65, 606 (1989)
EB8		0.19	1.5e-14	Lang, J. Appl. Phys. 47, 2558 (1976)
EI2		0.19	1.1e-14	Lefevre, J. Appl. Phys. 12, 45 (1977)
M1	As,vc	0.19	2.5e-15	DeJule, J. Appl. Phys. 57, 5287 (1985)
EL10	Ti	0.20	3.0e-16	Scheffler, Appl. Phys. Lett. 57, 1318 (1990)
EL14		0.22	5.2e-16	Schulz, LB New Series III/22b, p.231 (1989)
EL17		0.22	1.9e-14	Schulz, LB New Series III/22b, p.231 (1989)
Ti-a	Ti	0.23	5.0e-15	Brandt, J. Appl. Phys. 65, 3459 (1989)
EL9		0.23	6.8e-15	Neild, Appl. Phys. Lett. 58, 859 (1991)
Vac-Vac	vc,vc	0.23		Morrow, J. Appl. Phys. 69, 3396 (1991)
M2	As,vc	0.24		Blood, J. Appl. Phys. 56, 993 (1984)
EL9		0.24	1.7e-14	Solongo, Kassel (1995)
EL7		0.27	1.8e-14	Weiss, Kassel (1993)
EL8		0.28	7.7e-15	Mircea, J. Appl. Phys. 8, 15 (1975)

Name	Ursprung	E_T [eV]	σ [cm ²]	Literatur
EL7		0.28	2.3e-15	Jalil, J. Appl. Phys. 66, 5854 (1989)
EL8		0.29	2.0e-14	Masse, J. Appl. Phys. 65, 1126 (1989)
ET2		0.30	2.5e-15	Sakai, J. Appl. Phys. 5, 165 (1974)
EL7		0.30	7.2e-15	Schulz, LB New Series III/22b, p.231 (1989)
EB7		0.30	1.7e-14	Lang, J. Appl. Phys. 47, 2558 (1976)
M3	As,vc	0.30	8.7e-15	Solongo, Kassel (1995)
EB3	As,vc	0.32	3.0e-14	Nel, J. Appl. Phys. 64, 2422 (1988)
M3	As,vc	0.32	3.2e-14	DeJule, J. Appl. Phys. 57, 5287 (1985)
E3	As,vc	0.33	3.4e-11	Eisen, J. Appl. Phys. 72, 5593 (1992)
M3	As,vc	0.33	7.6e-14	Kitagawa, J. Appl. Phys. 65, 606 (1989)
E1(M3)	As	0.33	4.5e-14	Tabata, J. Appl. Phys. 65, 4076 (1989)
DX		0.33		Mooney, Appl. Phys. Lett. 53, 2546 (1988)
PR4'		0.33	5.7e-11	Eisen, J. Appl. Phys. 72, 5593 (1992)
PR4''		0.34	4.3e-12	Eisen, J. Appl. Phys. 72, 5593 (1992)
E3(P)		0.35	6.2e-15	Pons, J. Appl. Phys. 51, 2038 (1980)
RTA		0.35	1.5e-14	Henini, Solid State Electron., 29, 483 (1986)
EL6	As,Ga	0.35	2.6e-13	Weiss, Kassel (1993)
EL6		0.35	1.5e-13	Schulz, LB New Series III/22b, p.231 (1989)
EG6		0.36	1.7e-13	Cho, Appl. Phys. Lett. 56, 761 (1990)
N2		0.36	3.0e-15	Kitagawa, J. Appl. Phys. 65, 606 (1989)
P1		0.36	6.9e-15	Pons, J. Appl. Phys. 51, 4150 (1980)
EL6	As,Ga	0.36	1.0e-14	Cola, J. Appl. Phys. 71, 4966 (1992)
EL16		0.37	4.0e-18	Schulz, LB New Series III/22b, p.231 (1989)
P1		0.37	1.4e-12	Eisen, J. Appl. Phys. 72, 5593 (1992)
EB4	As,vc	0.38	1.0e-14	Nel, J. Appl. Phys. 64, 2422 (1988)
EB6		0.38	2.0e-13	Henini, Solid State Electron., 29, 483 (1986)
EB6		0.41	2.6e-13	Lang, Inst. of Phys. London 581 (1974)
C	H	0.41	4.6e-14	Jalil, J. Appl. Phys. 66, 5854 (1989)
EL5	vc,vc	0.41	3.0e-13	Masse, J. Appl. Phys. 65, 1126 (1989)
EL5	vc,vc	0.41	5.0e-13	Weiss, Kassel (1993)
EL5		0.42	1.2e-13	Ashby, Solid State Commun. 20, 61 (1976)
EL5	vc,vc	0.42	2.0e-12	Neild, Appl. Phys. Lett. 58, 859 (1991)
EI1		0.43	7.3e-16	Lefevre, J. Appl. Phys. 12, 45 (1977)
RTA		0.44	2.0e-15	Henini, Solid State Electron., 29, 483 (1986)
EB5		0.48	2.6e-13	Lang, J. Appl. Phys. 47, 2558 (1976)

Name	Ursprung	E_T [eV]	σ [cm ²]	Literatur
EC2	Ni	0.48	3.8e-16	Partin, J. Appl. Phys. 50, 6845 (1979)
N3		0.49	1.1e-14	Kitagawa, J. Appl. Phys. 65, 606 (1989)
M4	As,vc	0.49	1.2e-12	Eisen, J. Appl. Phys. 72, 5593 (1992)
M4	As,vc	0.50	2.7e-13	Solongo, Kassel (1995)
N1		0.50	2.0e-15	Kitagawa, J. Appl. Phys. 65, 606 (1989)
P2		0.50	1.4e-15	Pons, J. Appl. Phys. 51, 4150 (1980)
EL4		0.51	1.0e-12	Schulz, LB New Ser.III/22b, p.231 (1989)
M4	As,vc	0.51	5.8e-13	Kitagawa, J. Appl. Phys. 65, 606 (1989)
M4	As,vc	0.53	1.1e-12	DeJule, J. Appl. Phys. 57, 5288 (1985)
A	H	0.55	5.0e-15	Jalil, J. Appl. Phys. 66, 5854 (1989)
EL3	O,vc	0.55	1.3e-13	Neild, Appl. Phys. Lett. 58, 859 (1991)
EB5	As,vc	0.56	1.4e-13	Nel, J. Appl. Phys. 64, 2422 (1988)
EL3	O,vc	0.58	1.2e-13	Ashby, Solid State Commun. 20, 61 (1976)
EL3	O,vc	0.58	2.0e-12	Masse, J. Appl. Phys. 65, 1126 (1989)
PR2		0.59	8.2e-11	Eisen, J. Appl. Phys. 72, 5593 (1992)
EL3	O,vc	0.59	5.9e-13	Weiss, Kassel (1993)
damage		0.62		Cho, J. Appl. Phys. 70, 661 (1991)
E4		0.62	3.1e-14	Pons, J. Appl. Phys. 51, 2038 (1980)
ED1		0.68	2.0e-14	Wosinski, J. Appl. Phys. 65, 1566 (1989)
EB4		0.71	8.3e-13	Lang, Inst. of Phys. London 581 (1974)
EF1		0.72	7.7e-15	Chern, Solid State Electron., 16, 1481 (1973)
P3	As,vc	0.72	1.4e-13	Pons, J. Appl. Phys. 51, 4150 (1980)
EX2		0.73	1.3e-14	Hardalov, J. Appl. Phys. 71, 2270 (1992)
P3		0.76	5.0e-13	Eisen, J. Appl. Phys. 72, 5593 (1992)
EL2	As,Ga	0.77	2.5e-14	Cola, J. Appl. Phys. 71, 4966 (1992)
EL1		0.78	1.0e-14	Schulz, LB New Ser.III/22b, p.231 (1989)
EL12		0.78	4.9e-12	Mircea, J. Appl. Phys. 8, 15 (1975)
EL12	Ga,vc	0.78	1.0e-12	Masse, J. Appl. Phys. 65, 1126 (1989)
EL2	As,Ga	0.78	8.6e-14	Samara, J. Appl. Phys. 71, 1807 (1992)
PR1		0.79	2.4e-14	Eisen, J. Appl. Phys. 72, 5593 (1992)
E5		0.81	1.1e-14	Eisen, J. Appl. Phys. 72, 5593 (1992)
E5		0.83	1.9e-12	Pons, J. Appl. Phys. 51, 2038 (1980)
EL2	As,Ga	0.83	1.2e-13	Ashby, Solid State Commun. 20, 61 (1976)
EL2	As,Ga	0.83	8.0e-14	Masse, J. Appl. Phys. 65, 1126 (1989)
EL2	As,Ga	0.83	3.0e-13	Henini, Solid-State Electron. 29, 483 (1986)

Name	Ursprung	E_T [eV]	σ [cm ²]	Literatur
EL2	As,Ga	0.83	2.5e-13	Weiss, Kassel (1993)
ES1	As,Ga	0.83	1.0e-13	Hasegawa, J. Electron. Lett. 11, 286 (1975)
EB2	As,Ga	0.83	2.2e-13	Lang, J. Electron. Mat. 4, 1053 (1975)
ET1	As,Ga	0.85	6.5e-13	Sakai, J. Appl. Phys. 5, 165 (1974)
Ti	Ti	0.85	7.0e-15	Scheffler, Appl. Phys. Lett. 57, 1318 (1990)
EB1		0.86	3.5e-14	Lang, J. Electron. Mat. 4, 1053 (1975)
EB3		0.90	3.0e-11	Lang, Inst. of Phys. London 581 (1974)
Ti-d	Ti	1.00	4.0e-16	Brandt, J. Appl. Phys. 65, 3459 (1989)

2. Akzeptorniveaus

Name	Ursprung	E_T [eV]	σ [cm ²]	Literatur
HL12		0.27	1.3e-14	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)
HB6		0.29	2.0e-14	Lang, Inst. of Phys. London 581 (1974)
HCX		0.29	2.0e-16	Wong, J. Appl. Phys. 66, 2002 (1989)
HL6		0.32	5.6e-14	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)
HL7		0.35	6.4e-15	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)
HL11		0.35	1.4e-15	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)
HC2	Ni	0.39	1.9e-16	Partin, J. Appl. Phys. 50, 6845 (1979)
HB5		0.40	2.2e-13	Lang, J. Electron. Mat. 4, 1053 (1975)
Au	Au	0.40	4.0e-14	Pandian, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 2815 (1991)
A		0.40	4.2e-15	Partin, J. Appl. Phys. 50, 6845 (1979)
HL5		0.41	9.0e-14	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)
Cu	Cu	0.41	6.4e-15	Pandian, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 2815 (1991)
HL4	Cu	0.42	3.0e-15	Dobrilla, J. Appl. Phys. 64, 6767 (1988)
Ag	Ag	0.43	4.5e-16	Pandian, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 2815 (1991)
HB4	Cu	0.44	3.4e-14	Lang, J. Electron. Mat. 4, 1053 (1975)
HS3		0.44	4.8e-18	Hasegawa, Electron. Lett. 11, 286 (1975)
HT1	Cu	0.44	1.2e-14	Sakai, J. Appl. Phys. 5, 165 (1974)
Ti-d	Ti	0.48	1.0e-15	Brandt, J. Appl. Phys. 65, 3459 (1989)
HL8	Fe	0.52	3.5e-16	Dobrilla, J. Appl. Phys. 64, 6767 (1988)
HB3	Fe	0.52	3.4e-16	Lang, J. Electron. Mat. 4, 1053 (1975)
Fe	Fe	0.54	1.0e-19	Kleverman, J. Appl. Phys. 54, 814 (1983)

Name	Ursprung	E_T [eV]	σ [cm ²]	Literatur
HM1		0.55	5.0e-15	Scheffler, Appl. Phys. Lett. 57, 1318 (1990)
HS1	Cr	0.58	2.0e-19	Hasegawa, Electron. Lett. 11, 286 (1975)
HL3	Fe	0.59	3.0e-15	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)
HC1		0.63	4.0e-17	Partin, J. Appl. Phys. 50, 6845 (1979)
HS2		0.64	4.1e-16	Hasegawa, Electron. Lett. 11, 286 (1975)
HL9		0.69	1.1e-13	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)
B(HB2)		0.71	1.2e-14	Partin, J. Appl. Phys. 50, 6845 (1979)
HL2		0.73	1.9e-14	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)
HB1	Cr	0.78	5.2e-16	Lang, J. Electron. Mat. 4, 1053 (1975)
HL10		0.83	1.7e-13	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)
HL1	Cr	0.94	3.7e-14	Mitonneau, Electronics Lett. 13, 666 (1977)

Literaturverzeichnis

- [Aba/65] I.V. Abarenkov, V. Heine; Philos. Mag. **12** (1965) 529
- [Alt/89] H.C. Alt; Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 1445
- [Alt/94] H.C. Alt; DGKK III-V-Fachtagung (1994) Erlangen
- [Art/67] J.R. Arthur; J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) 2257
- [Bar/49] J. Bardeen, W.H. Brattain; Phys. Rev. **75** (1948) 1208
- [Bar/84] G. Baraff, M. Schlüter; Phys. Rev. **B30** (1984)
- [Bar/92] G.A. Baraff; Semi-Insulating III-V Materials, Ixtapa (1992) 11
- [Bet/42] H.A. Bethe; MIT Radiat. Lab. Rep. **43-12** (1942)
- [Bey/93] M. Beyss; Herstellung von AuGe- und AuZn-Legierungen, IFF (1993)
- [BIO/93] BIO RAD Microscience Division;
HL5500 Hall Effect Measurement System, Prospekt (1993) Düsseldorf
- [BIO/95] BIO RAD Microscience Division; DL8000 User Manual (1995)
- [BIO/96] BIO RAD Semiconductor Division;
Deep Level Transient Spectrometer System - Software Manual (1996)
- [Bla/82] J.S. Blakemore; J. Appl. Phys. **53**(10) (1982) R123-R181
- [Bri/93] L.J. Brillson; Contacts to Semiconductors,
Noyes Publications, New Jersey (1993)
- [Bro/79] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew; Taschenbuch der Mathematik,
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M. (1979)
- [Che/76] J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen; Phys. Rev. **B14** (1976) 556
- [Chi/88] S. Chichibu, N. Ohkubo, S. Matsumoto; J. Appl. Phys. **64** (1988) 3987
- [Chw/74] R. Chwang; Solid State Electron. **19** (1974) 1224
- [Cla/88] S. Clark, D.J. Stirland, M.R. Brozel, M. Smith, C.A. Warwick;
Semi-Insulating III-V Materials, Malmö (1988)
- [Coh/87] L. Cohausz; Doktorarbeit, Gesamthochschule Kassel (1987)
- [Coo/65] J.W. Cooley, J.W. Tukey; Math. Comput. **19** (1965) 297
- [Cos/71] M. Costato, F. Manchinelli, L. Reggiani;
Solid State Commun. **9** (1971) 1335
- [Dah/93] A. Dahlen; Doktorarbeit, Institut für Festkörperforschung,
Forschungszentrum Jülich GmbH (1993)
- [Eag/95] D. Eaglesham; Phys. World **11** (1995) 41
- [Eis/92] A. Eisen, J. Appl. Phys. **72** (1992) 5593
- [EMI/90] EMIS Datareviews; Properties of Gallium Arsenide,
INSPEC (1990) London and New York

- [Fon/83] C. Fontaine, T. Okumura, K.N. Tu; J. Appl. Phys. **54** (1983) 1404
- [Gol/61] B. Goldstein; Phys. Rev. **121** (1961) 1305
- [GTT/94] GTT-Technologies; SGTE Pure Substance Database, Ausgabe 1994
- [Hab/93] Habermaier; priv. Diskussion, MPI für Festkörperforschung Stuttgart
- [Hal/52] R.N.Hall; Phys. Rev. **87** (1952) 387
- [Hau/87] J. W. Haus, K.W. Kehr; Phys. Rep. **150** (1987) 263
- [Hel/83] H. Helwig; Vorlesungsskript der RWTH Aachen (1983)
- [Her/91] Heraeus Labor-Quarzglas; Prospekt (1991)
- [Hir/94] G. Hirt, G. Müller; DGKK III-V-Fachtagung (1994) Erlangen
- [Hof/79] H.J. Hoffmann; J. Appl. Phys. **19** (1979) 307
- [Hof/96] B. Hoffmann, T. Flade, M. Jurisch, A. Köhler, G. Kissinger, U. Kretzer, B. Weinert, C. Wolf; DGKK Jahrestagung (1996) Köln
- [Hoh/64] P. Hohenberg, W. Kohn; Phys. Rev. **136** (1964) 864
- [How/53] D.J. Howarth, E.H.Sondheimer; Proceedings of the Royal Society, Series A, Mathematical and Physical Sciences **1136** (1953) Vol. 219
- [Hur/95] D.T.J. Hurle; priv. Diskussion (1995)
- [Iba/95] H. Ibach, H. Lüth; Festkörperphysik, Springer-Verlag Berlin (1995)
- [Ino/90] T. Inoue, M. Mori, G. Kano, H. Yamamoto, O. Oda; Inst. Phys. Conf. Ser. **112** (1990) 219
- [Jor/92] M. Jordan, T. Hangleiter, J.M. Spaeth; Semicond. Sci. Technol. **7** (1992) 725-730
- [Jur/94] M. Jurisch, B. Hoffmann; priv. Diskussion
- [Kan/87] C.H. Kang, J. Lagowski, H.C. Gatos; Appl. Phys. Lett. **62** (1987) 3482
- [Kan/90] G. Kano, M. Takakusaki, M. Oyake, H. Yamamoto, O. Oda; Semi-Insulating III-V Materials, Toronto 1990, A.G. Milnes and C.J. Miner, eds., Adam Hilger, Bristol (1990) 59
- [Keh/96] K.W. Kehr, M. Noack, H. Wenzl; Difference between coefficient of tracer diffusion and diffusion coefficient of unmarked particles, to be published
- [Kei/87] Keithley; User Manual Current Source CS220 (1987)
- [Koi/83] M. Koiwa, S. Ishioka; J. Stat. Phys. **30** (1983) 477
- [Küp/88] B. Küppers; Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH (1988)
- [Lag/86] J. Lagowski, H.C. Gatos, C.H. Kang, M. Skowronski, K.Y. Ko, D.G. Lin Appl. Phys. Lett. **49** (1986) 892
- [Lan/74] D.V. Lang; J. Appl. Phys. **45** (1974) 3023
- [Lan/75] D.V. Lang, C.H. Henry; Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1525
- [Lan*/75] D.V. Lang, R.A. Logan; J. Electron. Mat. **4** (1975) 1053-1066
- [Lan/79] D.V. Lang; Topics in Appl. Phys. **37** (1979) Springer-Verlag Berlin

- [Lan/89] Landolt-Börnstein; New Series **III/22b** (1989) 568-571
- [Lef/77] H. Lefevre, M. Schulz; J. Appl. Phys. **12** (1977) 45
- [Leo/93] H.H. Leonhardt; Doktorarbeit, TU München (1993)
- [Lin/93] S.M. Lindsay, J.W. Hemsky, D.C. Look; J. Appl. Phys. **74** (1993) 1890
- [Lüt/90] H. Lüth; 21. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (1990)
- [Loo/82] D.C. Look; Phys. Rev. **B25** (1982) 2922
- [Loo/89] D.C. Look; Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices, John Wiley & Sons Inc., New York (1989)
- [Loo/93] D.C. Look; Imperfections in III/V Materials, Semiconductors and Semimetals Vol. **38** (1993), R.K. Willardson, A.C. Beer, E.R. Weber, eds., Academic Press Inc., San Diego
- [Mar/79] G.M. Martin, J.P. Farges, G. Jacob, J.P. Hallais, G. Poiblaud; J. Appl. Phys. **51** (1980) 2840
- [Mis/91] M. Missous, E.H. Rhoderick; J. Appl. Phys. **69** (1991) 7142
- [Mit/76] A. Mitonneau, G.M. Martin, A. Mircea; Proc. of 6th intern. symposium on GaAs and related compounds (1976)
- [Mit/77] A. Mitonneau, G.M. Martin, A. Mircea; Electron. Lett. **13** (1977) 666
- [Mor/90] M. Mori, G. Kano, T. Inoue, H. Shimakura, H. Yamamoto, O. Oda; Semi-Insulating III-V Materials, Toronto 1990, A.G. Milnes and C.J. Miner, eds., Adam Hilger, Bristol (1990) 155
- [Nei/91] J. Neild, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 859
- [Nis/90] J. Nishizawa; J. Cryst. Growth **19** (1990) 1-8
- [Noa/90] M. Noack; Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH (1990)
- [Oda/92] O. Oda, H. Yamamoto, M. Seiwa, G. Kano, T. Inoue, M. Mori, H. Shimakura, M. Oyake; Semicond. Sci. Technol., **7** (1992) A215-A223
- [Oha/74] K. Ohata, M. Ogawa; Annu. Proc. Reliab. Phys. Symp. **12** (1974) 278
- [Ohk/92] N. Ohkubo, M. Shishikura, S. Matsumoto; J. Appl. Phys. **73** (1992) 615
- [Oku/87] T. Okumura, K.N. Tu; J. Appl. Phys. **61** (1987) 2955
- [Oya/90] M. Oyake, H. Yamamoto, G. Kano, T. Inoue, O. Oda; Inst. Phys. Conf. Ser. **112** (1990) 311
- [Pal/83] H.D. Palfrey, M. Brown, M. Willoughby; J. Electron. Mat. **12** (1983) 863
- [Pau/58] L.J. van der Pauw; Philips Res. Repts. **13** (1958) 1 ff
- [Pau/75] R. Paul; Halbleiterphysik, Hüthig Verlag (1975) Heidelberg
- [Pet/76] P.M. Petroff, L.C. Kimerling; Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 461
- [Pet/95] S. Petersen; Doktorarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH (1995)

- [Pet*/95] H. Petri; Neutronenaktivierungsanalyse im ZCH der KFA-Jülich (1995)
- [Phi/59] J.C. Phillips, L. Kleinmann; *Phys. Rev.* **116** (1959) 287
- [Pon/76] D. Pons; Doktorarbeit, Université de Paris (1979)
- [PPM/92] PPM Pure Metals GmbH; Analysenzertifikat (1992)
- [Put/60] E.H. Putley; *The Hall-Effect and Related Phenomena*, Butterworth & Co. (1960) London
- [Rho/88] E.H. Rhoderick, R.H. Williams; *Metal-Semiconductor Contacts* Clarendon Press (1988) Oxford
- [Rid/75] V.L. Rideout; *Sol. State Electron.* **18** (1975) 541
- [Rum/83] D. Rumsby, R.M. Ware, B. Smith, M. Tyjberg, M.R. Brozel, E.J. Foulkes *Tech. Dig. GaAs IC Symp.* (1983), IEEE New York
- [San/87] K. Sangwal; *Etching of Crystals*, North Holland (1987)
- [San/96] A. Sani; *DSL-Ätzen und Interferenzkontrast-Mikroskopie an getemperten GaAs-Proben* (1996)
- [Sar/80] Sargent-Welch Scientific Company; *Periodic Table of the Elements*, Illinois (1980)
- [Sch/84] M.F. Schlesinger, E.W. Montroll; *Proc. Natl. Acad. Sci.* **81** (1984) 1280
- [Sch/85] M. Schlüter, *MRS Symp. Proc.* **46** (1985) 61
- [Sch/90] D.K. Schroder; *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons Inc., Arizona (1990)
- [Sch/92] R. Schmid-Fetzer; *As-Au-Ga Systems*; in: Effenberg (Editor), *Ternary Alloys* **9** (1992) 162
- [Sch/95] G. Schleinkäfer; *Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH* (1995)
- [SEQ/90] SEQS (*The Simultaneous Equation Solver*); Version 3.1 (1990), CET Research Group Ltd, Norman Oklahoma
- [Set/95] R. Setzer; *Photolumineszenzmessungen im ISI der KFA-Jülich* (1995)
- [Sho/49] W. Shockley; *Bell Syst. Tech. J.* **28** (1949) 435
- [Sho/50] W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, D. Van Nostrand, Princeton, New York (1950)
- [Sho/52] W. Shockley, W.T. Read; *Phys. Rev.* **87** (1952) 835
- [Sin/73] A.K. Sinha, J.M. Poate; *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 666
- [Son/94] K. Sonnenberg, H. Wenzl; *Jahresbericht 1994* Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH
- [Son/96] K. Sonnenberg, A. Sani; *DGKK III-V-Fachtagung* (1996) Berlin
- [Sto/75] A.M. Stoneham; *Theory of Defects in Solids*, Clarendon Press Oxford (1975)
- [Sze/81] S.M. Sze; *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons Inc., New York (1981)

- [Ter/86] K. Terashima, J. Nishio, A. Okada, S. Washizuka, M. Watanabe;
J. Cryst. Growth **79** (1986) 463-468
- [Tho/84] R.N. Thomas, H.M. Hobgood, G.W. Eldridge, D.L. Barrett,
T.T. Braggins, L.B. Ta, S.K. Wang; Semiconductors and Semimetals,
Vol. **20** (1984) Academic Press
- [Thu/75] C.D. Thurmond; J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 1133
- [Tma/84] M. Tmar, A. Gabriel, C. Chatillon, I. Ansara;
J. Cryst. Growth **69** (1984) 421
- [Tuc/88] B. Tuck; Atomic Diffusion in III-V Semiconductors,
Adam Hilger, Bristol (1988)
- [Wal/79] W. Walukiewicz, L. Lagowski, L. Jastrzebski, M. Lichtensteiger,
H.C. Gatos; J. Appl. Phys. **50**(2)(1979) 899
- [Wan/81] C.S. Wang, B.M. Klein; Phys. Rev. **B24** (1981) 3393
- [Wei/88] S. Weiss, R. Kassing; Solid State Electron. **31** (1988) 1171
- [Wei/91] S. Weiss; Doktorarbeit, Gesamthochschule Kassel (1991)
- [Wel/52] H. Welker; Z. Naturforschung, **7a** (1952) 744
- [Wel/53] H. Welker; Z. Naturforschung, **8a** (1953) 248
- [Wen/90] H. Wenzl, A. Dahlen, A. Fattah, K. Mika, D. Henkel;
Semi-Insulating III-V Materials, Toronto 1990,
A.G. Milnes and C.J. Miner, eds., Adam Hilger, Bristol (1990) 237
- [Wen/91] H. Wenzl, A. Dahlen, A. Fattah, S. Petersen, K. Mika, D. Henkel;
J. Cryst. Growth **109** (1991) 191-204
- [Wen*/91] H. Wenzl, W.A. Oates, K. Mika; Defect Thermodynamics and Phase
Diagrams in Compound Crystal Growth Processes,
in: D.T.J. Hurle (Editor), Handbook of Crystal Growth (1991)
- [Wen/95] H. Wenzl, A. Fattah, A. Dahlen, J. Weyher, M. Noack;
11. International Conference on Crystal Growth, Den Haag 1995,
zur Veröffentlichung in Crystal Research and Technology eingereicht
- [Wen/96] H. Wenzl, A. Fattah, K. Smeets; unveröffentlichtes Experiment (1996)
- [Wey/83] J. Weyher, J. van de Ven; J. Cryst. Growth **63** (1983) 285
- [Wie/87] U. Wiese; DGKK-Mitteilungsblatt **45** (1987)
- [Wit/90] H. Witte, W. Siegel, G. Kühnel, T. Flade, H.A. Schneider;
Phys. Stat. Sol. **117** (1990) 527
- [Wür/93] E. Würtz; chemische Analyse mittels REM
- [Xu/90] H. Xu, U. Lindefelt; Phys. Rev. **B41**-9 (1990) 5979

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Helmut Wenzl für die interessante Aufgabenstellung und die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit. Seine ständige Diskussionsbereitschaft, seine 'stets offene Tür' und der Freiraum bei der Entwicklung eigener Ideen waren eine große Hilfe.

Weiter danke ich Dipl.-Ing. Abdul Fattah und Prof. Dr. Costas Papathanassopoulos für die umfangreiche Unterstützung bei der Durchführung der Temperexperimente.

Bei Dipl.-Ing. Hermann Bierfeld und Dr. Paul Meuffels bedanke ich mich für die viele Mühe, die mit der Kontaktierung ungezählter Proben verbunden war.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Giovanni D'Orsaneo und seinen Mitarbeitern der Werkstatt für Glastechnik, ohne deren schnelles und präzises Handwerk diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Dr. Klaus Sonnenberg und Dipl.-Phys. Martin Althaus danke ich herzlich für die vielen interessanten und hilfreichen Anregungen bei der Interpretation der Experimente.

Zu besonderem Dank bin ich auch Prof. Dr. Kehr für seine theoretischen Betrachtungen zum Diffusionsmodell verpflichtet.

Weiter danke ich den Mitarbeitern Dr. Jurisch, Dr. Weinert und Dipl.-Ing. Bernd Hoffmann der Firma Freiburger Compound Materials für die günstig zur Verfügung gestellten GaAs-Wafer und die anregenden Diskussionen, sowie Dr. Cohausz und Dr. Jährling von der Firma BIO RAD für Ihre ausdauernde Hilfe bei der Behebung diverser 'Kinderkrankheiten' des DLTFs-Systems.

Evi Würtz danke ich für die Untersuchungen am REM, Dipl.-Ing. Manfred Beyss für die Herstellung der Legierungen, Herrn Dipl.-Phys. Petri vom ZCH für die NAA und Frau Setzer für die PL-Messungen.

Meinen Bürokollegen Dipl.-Ing. Anke Altmann, Dipl.-Phys. Toni Forstreuter, Dipl.-Ing. Tobias Mono und Dipl.-Phys. Alessandra Sani sei herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und manche Aufmunterung gedankt, die an Tagen, an denen einfach 'garnix' funktioniert, sehr wohltuend war.

Allen weiteren Mitarbeitern des Institutes, die meine Arbeit in irgendeiner Art und Weise - nicht nur wissenschaftlich - unterstützt haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Vor allem gilt mein Dank jedoch meiner Frau Marcela, meiner Tochter Hannah, meinem Bruder Frank und meinen Eltern Brigitte und Jürgen, ohne deren familiären Rückhalt diese Arbeit nie angefertigt worden wäre. Sie erst gaben mir die Chance, meine Ziele auch in die Tat umsetzen zu können.

Jül-3308
November 1996
ISSN 0944-2952