

Identifikation atomarer Fehlstellen in Halbleitern und Metallen

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von

Dr. rer. nat. Torsten E.M. Staab aus Bonn

Bonn im Mai 2005

Für
Simone,
Joar, Jonna und Freya

Vorwort

Ziel der vorliegenden Habilitationsschrift ist die Darstellung neuer Möglichkeiten der eindeutigen Identifikation atomarer Fehlstellen und ihrer Agglomerate: Leerstellen und Leerstellencluster, Zwischengitter- und Antistrukturatome, sowie Leerstellen-Fremdatom-Komplexe.

Diese Arbeit stellt eine Zusammenfassung von 19 Originalveröffentlichungen aus den Jahren 1999 bis 2005 dar. Da es sich bei den vorliegenden Publikationen meist um eine Kombination experimenteller und numerischer Methoden handelt, werden in Kapitel 3 kurz die verwendeten experimentellen Methoden sowie in Kapitel 4 die benutzten theoretischen Methoden dargestellt. Dies dient dazu, dem Leser das Verständnis der Resultate in Kapitel 5 zu erleichtern, das eine in sich geschlossene Zusammenfassung darstellt, während für alle Details auf die Originalpublikationen verwiesen wird.

Die Arbeiten sind zu einem großen Teil während meines Auslandsaufenthaltes in Finnland an der TU Helsinki (Helsinki University of Technology) entstanden. Dieser Forschungsaufenthalt wurde im Rahmen eines DFG-Forschungsstipendium STA 527/1-1 (September 1998 – August 1999) und eines Marie-Curie Research Grants der Europäischen Union – Proposal No. ERB-4001-GT-97-1429 – (September 1999 – Februar 2001) gefördert. Anschließend wurden die Arbeiten in der Forschungsgruppe von Professor K. Maier an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn fortgeführt.

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Originalveröffentlichungen werden in der folgenden Form zitiert: **A-I** [Sta99a], und sind beginnend mit Seite ix aufgelistet. Dies soll es dem Leser erleichtern, zu erkennen, ob die zitierte Literatur dieser Arbeit zugrunde liegt, oder von anderen Autoren stammt. Originalliteratur wird nur zitiert, wo ein direkter Bezug zur Arbeit besteht, da hervorragende Monographien und Übersichtsartikel existieren, in denen man alle weiteren Verweise finden kann.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach einer allgemeinen Einleitung in Kapitel 1 werden im folgenden Kapitel die in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme in ihren wesentlichen Eigenschaften dargestellt. Ebenfalls in Kapitel 2 werden die möglichen Fehlstellenarten erläutert. In diesem Kapitel wurde Wert darauf gelegt, einige Grundlagen der Halbleiterphysik zu erklären, die dem Nichtspezialisten weniger geläufig sind. Danach werden in Kapitel 3 die dieser Arbeit zugrunde liegenden experimentellen Methoden der Positronenvernichtung kurz beschrieben. Zusätzlich werden andere Methoden zum Nachweis von Fehlstellen skizziert, und am Ende des Kapitels mit der Positronenvernichtung verglichen. Die theoretischen Grundlagen der verwendeten numerischen Methoden sind in Kapitel 4 beschrieben. Für weitere Details zu experimentellen Methoden der Positronenvernichtung sowie zu numerischen Rechnungen sei auf Übersichtsartikel und Monographien verwiesen (Die Zitate finden sich in den entsprechenden Kapiteln). In Kapitel 5 werden schließlich die Ergebnisse der veröffentlichten Arbeiten im Zusammenhang dargestellt und diskutiert.

So werden in dieser Arbeit Defektidentifikationen im Elementhalbleiter Silizium, sowie in den Verbindungshalbleitern GaAs, GaP und SiC diskutiert. Zum Schluß wird gezeigt, daß solche Untersuchungen auch an metallischen Systemen möglich sind und erfolgreich durchgeführt werden können.

Inhalt

Originalpublikationsverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xiii
Symbolverzeichnis	xv
Abbildungsverzeichnis	xxii
Tabellenverzeichnis	xxiii
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Untersuchte Materialsysteme	5
2.1 Elementhalbleiter	5
2.2 Verbindungshalbleiter	7
2.2.1 III-V Halbleiter	7
2.2.2 II-VI Halbleiter	8
2.2.3 IV-IV Halbleiter — Siliziumkarbid (SiC)	8
2.3 Fehlstellen in Halbleitern	10
2.4 Fehlstellen-Dotieratom-Komplexe	12
2.5 Metalle	13
2.5.1 Leichtmetalllegierungen	13
2.5.2 Intermetallische Verbindungen	14
3 Experimentelle Methoden	15
3.1 Positronenannihilation – Historischer Überblick	15
3.2 Positronen im Festkörper	16
3.2.1 Thermalisation	17
3.2.2 Diffusion	17
3.3 Positronen als Fehlstellensonden	19
3.4 Messungen der Positronenlebensdauer	25
3.5 Impulsverteilung der Annihilationsstrahlung	26
3.5.1 Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie	27
3.5.2 Analyse der Spektren	29
3.5.3 Bestimmung der Fehlstellenart	30
3.6 Temperaturabhängige Positronenmessungen	31
3.7 Langsame Positronen	32
3.8 Andere experimentelle Methoden	33

3.8.1	Elektrische Methoden	33
3.8.2	Optische Methoden	36
3.8.3	Magnetische Resonanzmethoden	37
3.8.4	Nachweis ausgedehnter Fehlstellen	39
3.8.5	Röntgenabsorptionsmethoden	40
3.8.6	Rastertunnelmikroskopie	41
3.8.7	Vergleich zur Positronenannihilation	41
4	Theoretische Methoden	43
4.1	Berechnung von Festkörpereigenschaften	43
4.2	Elektronenstrukturechnungen	44
4.2.1	Dichte-Funktional-Theorie (DFT)	45
4.2.2	Lokale-Dichte-Approximation (LDA)	46
4.2.3	Quanten-Molekulardynamik — Relaxation der Kernpositionen	46
4.2.4	Implementierungen der DFT-LDA	47
4.2.5	Tight-Binding-Rechnungen	48
4.3	Bildungsenergie von Fehlstellen	53
4.4	Geladene Fehlstellen: Das Bandlückenproblem	54
4.5	Makov-Payne-Korrektur	54
4.6	Theorie Positronenannihilation	54
4.6.1	Zwei-Komponenten Dichte-Funktional-Theorie	56
4.6.2	Lösungsmethoden	58
4.6.3	Positronenlebensdauer	59
4.6.4	Impulsdichte des Elektron-Positron-Paares	59
5	Resultate	63
5.1	Leerstellenagglomerate in Halbleitern	64
5.1.1	Elementhalbleiter: Silizium	65
5.1.2	Verbindungshalbleiter: GaAs	71
5.2	Leerstellen-Dotieratom-Komplexe	75
5.2.1	Galliumarsenid (GaAs)	75
5.2.2	Galliumphosphid (GaP)	82
5.3	Eigenschaften von Fehlstellen in Siliziumkarbid	85
5.3.1	Intrinsische Fehlstellen in 4H-SiC	86
5.3.2	Positronenannihilationsparameter	93
5.3.3	Zwischengitteratome: mögliche Diffusionsvehikel?	97
5.4	Low-Temperature GaAs	99
5.4.1	Defektidentifikation in LT-GaAs	100
5.4.2	Existieren As-Zwischengitteratome in As-reichem GaAs?	102
5.4.3	Ausscheidungsvorgänge in übersättigten Mischkristallen	106
5.5	Mechanische Schädigung von GaAs-Wafern	111
5.6	Defektidentifikation in Metallen	115
5.6.1	Molybdändisilizid	115
5.6.2	Aluminium-Legierungen	117
6	Zusammenfassung	119
	Literaturverzeichnis	127

Originalpublikationen

Artikel zu Kapitel 5.1

A-I [Sta99a]

T.E.M. Staab, M. Haugk, Th. Frauenheim, und H.S. Leipner. Magic number vacancy clusters in GaAs — structure and positron lifetime studies. *Phys. Rev. Lett.* **83**(26): 5519–5522 (1999)

A-II [Lei99]

H.S. Leipner, C.G. Hübner, T.E.M. Staab, M. Haugk, und R. Krause-Rehberg. Positron annihilation at dislocations and related point defects in semiconductors. *phys. stat. sol. (a)* **171**: 377–382 (1999)

A-III [Lei00]

H.S. Leipner, C.G. Hübner, T.E.M. Staab, M. Haugk, A. Sieck, R. Krause-Rehberg, und T. Frauenheim. Vacancy clusters in plastically deformed semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**(49): 10071–10078 (2000)

A-IV [Sta01b]

T.E.M. Staab, M.J. Puska, M. Hakala, A. Sieck, M. Haugk, Th. Frauenheim, und H.S. Leipner. Irradiation experiments revisited — stability and positron lifetime of large vacancy clusters in silicon. *Mater. Sci. Forum* **363-365**: 135–137 (2001)

A-V [Sta02]

T.E.M. Staab, A. Sieck, M. Haugk, M.J. Puska, Th. Frauenheim, und H.S. Leipner. Stability of large vacancy clusters in Silicon. *Phys. Rev.* **B65**(11): 115210/1–11 (2002)

Artikel zu Kapitel 5.2

B-I [Geb99]

J. Gebauer, M. Lausmann, T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, M. Hakala, und M.J. Puska. Microscopic identification of native donor Ga-vacancy complexes in Te-doped GaAs. *Phys. Rev.* **B60**(3): 1464–1467 (1999).

B-II [Geb01]

J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, C. Domke, Ph. Ebert, K. Urban, und T.E.M. Staab. Direct identification of As vacancies in GaAs using positron annihilation calibrated by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev.* **B63**(4): 045203/1–9 (2001).

B-III [KR04]

R. Krause-Rehberg, V. Bondarenka, J. Pöpping, N.A. Stolwijk, T.E.M. Staab, und U. Sönderwall. Observation of vacancies during Zn diffusion in GaP. *Mater. Sci. Forum* **445-446**: 26–30 (2004).

Artikel zu Kapitel 5.3

C-I [Tor01]

L. Torpo, M. Marlo, T.E.M. Staab, und R.M. Nieminen. Comprehensive ab-initio study on properties of monovacancies and antisites in 4H-SiC. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **13**: 6203–6231 (2001)

C-II [Tor02]

L. Torpo, T.E.M. Staab, und R.M. Nieminen. Divacancy in 3C- and 4H-SiC: An extremely stable defect. *Phys. Rev.* **B65**(8): 085202/1–10 (2002)

C-III [Len04]

J. Lento, L. Torpo, T.E.M. Staab, und R.M. Nieminen. Self-interstitials in 3C-SiC. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**: 1053–1060 (2004)

C-IV [Sta01c]

T.E.M. Staab, L. Torpo, M.J. Puska, und R.M. Nieminen. Calculated positron annihilation parameters for defects in SiC. *Mater. Sci. Forum* **353-356**: 533–536 (2001)

Artikel zu Kapitel 5.4

D-I [Geb00a]

J. Gebauer, F. Börner, R. Krause-Rehberg, T.E.M. Staab, W. Bauer-Kugelmann, G. Kögel, W. Triftshäuser, P. Specht, R. Lutz, E.R. Weber, und M. Luysberg. Defect identification in GaAs grown at low temperatures by positron annihilation. *J. Appl. Phys.* **87**(12): 8368–8379 (2000).

D-II [Sta01a]

T.E.M. Staab, R.M. Nieminen, J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, M. Luysberg, M. Haugk, und Th. Frauenheim. Do arsenic interstitial really exist in As-rich GaAs? *Phys. Rev. Lett.* **87**(4): 045504/1–4 (2001)

D-III [Sta03]

T.E.M. Staab, R.M. Nieminen, M. Luysberg, J. Gebauer, und Th. Frauenheim. Strain relaxation in LT-GaAs by the agglomeration of As antisites. *Physica B* **340-342**: 293–298 (2003)

D-IV [Sta05b]

T.E.M. Staab, M. Luysberg, Th. Frauenheim, und R.M. Nieminen. Agglomeration of As antisites in As-rich LT-GaAs: Nucleation without a critical nucleus size. Angenommen zur Veröffentlichung in *Phys. Rev. Lett.* April 2005

Artikel zu Kapitel 5.5

E-I [Zam03]

C. Zamponi, U. Männig, T.E.M. Staab, M. Hammer, S. Eichler, und K. Maier. Point defects as result of surface deformation on a GaAs wafer. *Appl. Phys. Lett.* **83**(20): 4128–4130 (2003)

Artikel zu Kapitel 5.6

F-I [Zha04]

X.Y. Zhang, W. Sprengel, K. Blaurock, K.J. Reichle, H. Inui, T.E.M. Staab, und H.-E. Schaefer. Formation of thermal vacancies on the Si sublattice of the intermetallic compound MoSi₂. *Phys. Rev. Lett.* **92**(15): 155502 (2004)

F-II [Sta05a]

T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, U. Hornauer, und E. Zschech. Study of microstructural changes of AlMgSi (6061) and AlMgSiCu (6013) aluminum alloys by positron annihilation. *J. Mater. Sci.* im Druck, April 2005

Abkürzungen

ACAR	engl.: A ngular C orellation of the A nnihilation R adiation Winkelkorrelation der Annihilationsstrahlung
ATSUP	engl.: A tomic S uperposition Atomare Superposition
BPM	B onner P ositronen M ikrosonde
CONV	engl.: C ONVentional scheme konventionelles Schema
C-DBAR	engl.: C oincidence D BAR Nachweis beider Annihilationsquanten in Koinzidenz
DBAR	engl.: D oppler B roadening of the A nnihilation R adiation Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie
DFT	engl.: D ensity F unctional T heory Dichtefunktionaltheorie
DFTB	D ichte- F unktional-basiertes T ight- B inding
DLTS	engl.: D eep L evel T ransient S pectroscopy
EL2	engl.: E lectric L evel No. 2 Elektrisches Niveau Nr. 2 in DLTS-Untersuchungen an GaAs
EPR	engl.: E lectron P aramagnetic R esonance Elektronen paramagnetische Resonanz
ESR	engl.: E lectron S pin R esonance Elektronenspinresonanz
EXAFS	engl.: E xtended X -ray A bsorption F ine S tructure Röntgenabsorption zur Bestimmung der Nahkantenstruktur
GGA	engl.: G eneralised G radient A pproximation Verallgemeinerte Gradientenapproximation
HRTEM	engl.: H igh R esolution T EM Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IPM	engl.: I ndependent P article M odel Unabhängiges-Teilchen-Model
IR	engl.: I nfra R ed Absorption (Infrarotabsorption)

LCAO	engl.: L inear C ombination of A tomic O rbitals Linearkombination atomarer Orbitale
LDA	engl.: L ocal D ensity A pproximation Lokale Dichteapproximation
LEC	engl.: L iquid E ncapsulated C zochralski growth
LMTO-ASA	engl.: L inear- M uffin- T in- O rbital method within the A tomic- S pheres A pproximation
LT-GaAs	engl.: L ow T emperature GaAs bei niedriger Substrattemperatur gewachsenes GaAs
LVM	engl.: L ocal V ibrational M odes Ramanspektroskopie
MBE	engl.: M olecular B eam E pitaxy Molekularstrahlepitaxie
NIRA	engl.: N ear I nfra R ed A sorption
PALS	engl.: P ositron A nnihilation L ifetime S pectroscopy Positronenlebensdauerermessung
PAS	engl.: P ositron A nnihilation S pectroscopy Positronenvernichtung
PL	engl.: P hoto L uminescence Photolumineszenz
PWPP	engl.: P lane W ave P seudo P otential Ebene Wellen Pseudopotentialmethode
REM	R aster- E lektronen- M ikroskopie
RTM	R aster- T unnel- M ikroskopie
SCC-DFTB	engl.: S elf- C onsistent C harge- D FT B ladungsselbstkonsistente DFTB
SEM	engl.: S canning E lectron M icroscopy Rasterelektronenmikroskopie
SI	engl.: S emi I nsulating (semiisolierend)
STM	engl.: S canning T unneling M icroscopy Rastertunnelmikroskopie
TEM	engl.: T ransmission E lectron M icroscopy Transmissionselektronenmikroskopie
XANES	engl.: X -ray A bsorption N ear E dge S tructure Röntgenabsorption zur Bestimmung der Nahkantenstruktur
XC	engl.: e X change C orrelation E nergy Austausch-Korrelations-Energie
2K-DFT	2 - K omponenten D ichte- F unktional- T heorie

Symbole

a	Gitterkonstante
a_B	Bohr'scher Radius
a_i	Entwicklungskoeffizienten bei Tight-Binding-Rechnungen
$A_{S_{\text{Ga}}}$	Arsen-Antisite: Arsenatom auf dem Gallium-Untergitter in GaAs
A_{S_i}	Arsen-Zwischengitteratom in GaAs
a. u.	Atomare Einheiten (engl.: atomic units)
A_S	Fläche unter dem Zentrum des Photopeaks zur Ermittlung des S -Parameters (überwiegend Annihilationen mit Valenzelektronen)
A_{tot}	Gesamtfläche unter dem Photopeak
A_W	Fläche unter den Ausläufern des Photopeaks zur Ermittlung des W -Parameters (überwiegend Annihilationen mit Rumpfelektronen)
α	Feinstrukturkonstante $\alpha \approx 1/137$
α	Madelungkonstante
c	Gitterkonstante
c	Lichtgeschwindigkeit
$c_{\mu i}$	Entwicklungskoeffizienten in der DFTB-Methode
C	Konzentration
C_{defect}	Konzentration von Fehlstellen
d	Dimension der diffusiven Bewegung
D_+	Positronendiffusionskonstante
Δa	Änderung der Gitterkonstante
δn	Elektronendichtefluktuationen beim DFTB
ΔE	Makov-Payne-Korrektur der Ionisationsniveaus in der Bandlücke
ΔE	Energieverbreiterung der 511 keV-Annihilationslinie durch Dopplereffekt
ΔH	Bildungswärme des GaAs-Kristalls
$\Delta \mu$	Differenz des chemischen Potential in einer Verbindung
e	Elementarladung
E_{approx}	genäherte Gesamtenergie eines Festkörpersystems

E_c^{e-p}	Korrelationsenergie für die Vielteilchenwechselwirkung des Elektron-Positron-Paares
E_{cryst}^N	Gesamtenergie einer fehlerstellenfreien Superzelle aus N Atomen
E_{exact}	Gesamtenergie eines Festkörpersystems ohne Näherung
E_g	Größe der Bandlücke in Halbleitern
E_i	Ionisationsenergie von Niveaus in der Bandlücke
E_{kin}	kinetische Energie langsamer Positronen
E_{max}	maximale kinetische Energie beim β^+ -Zerfall
E_{nuc}	Coulombenergie der Kern-Kern-Wechselwirkung
E_{rep}	repulsives Potential in der DFTB-Methode
$E_{\text{tot}}^{\text{DFT}}$	Kohn-Sham-Ausdruck der Gesamtenergie (Dichte-Funktional-Theorie)
$E_{\text{tot}}^{\text{DFTB}}$	DFTB-Ausdruck der Gesamtenergie
$E_{\text{tot}}^{\text{ep}}$	Gesamtenergie des Elektron-Positron-Paares
E_{vac}^n	Gesamtenergie einer Superzelle aus $N - n$ Atomen und n Leerstellen
E_{xc}	Austausch-Korrelations-Energie (engl.: eXchange Correlation Energy)
E_{B}^n	Bindungsenergie einer Einfachleerstelle an einen Cluster aus n Leerstellen
E_{C}	Energie der Leitungsband Unterkante (engl.: C onduction band)
$E_{\text{D}}(q)$	Gesamtenergie einer Superzelle mit Fehlstelle D (engl.: D efect) im Ladungszustand q
E_{D}^n	Dissoziationsenergie eines Cluster aus n Leerstellen in einen Cluster aus $n - 1$ Leerstellen und eine Einfachleerstelle
E_{F}	Bildungsenergie von Fehlstellen (engl.: F ormation Energy)
E_{F}^n	Bildungsenergie eines Clusters bestehend aus n Leerstellen
E_{V}	Energie der Valenzbandoberkante
$E_0 = m_0c^2$	Ruheenergie eines Elektrons bzw. Positrons
ϵ	Stärke der Anziehung beim Lennard-Jones-Potential
ε	statische Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_{\text{F}} = \mu_{\text{e}}$	Fermi-Niveau (auch Chemisches Potential der Elektronen genannt)
ε_i	Eigenwerte der Einteilchenwellenfunktion
$\varepsilon_{\text{xc}}(n)$	Austausch-Korrelations-Energie eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas der Dichte (n)
ϵ_i^-	Eigenwert zu ψ_i^-
ϵ^+	Eigenwert zu ψ^+

F	Anzahl der Freiheitsgrade (Gibbs'sche Phasenregel)
f_i	Besetzungszahl eines elektronische Zustands i
f_{bulk}	Impulsverteilung des Elektron-Positron-Paares im ungestörten Kristall
f_{defect}	Impulsverteilung des Elektron-Positron-Paares gefangen in einer Fehlstelle
$f(p_z)$	Impulsverteilung des Elektron-Positron-Paares
\mathbf{F}_I	elektrische Kräfte auf die Kerne (Hellmann-Feynman-Kräfte)
$\phi(r)$	Potential
$\varphi(r)$	Coulombpotential
g	gyromagnetisches Verhältnis
G	Gibbs'sche freie Energie
$g[n_-]$	Kontaktwert der Elektron-Positron-Paar-Korrelationsfunktion für verschwindende Positronendichte
Ga_{As}	Gallium-Antisite: Galliumatom auf dem Arsen-Untergitter in GaAs
Ga_i	Gallium-Zwischengitteratom in GaAs
${}^{68}\text{Ge}$	Radiotives Germanium-Isotop: β^+ -Strahler
γ_j	konstanter 'Enhancementfaktor': beschreibt die Erhöhung der Elektronendichte am Ort des Positrons
H	freie Enthalpie
\mathbf{H}	Statisches Magnetfeld in der EPR
$\langle \psi_i \hat{H}^0 \psi_i \rangle$	Hamiltonmatrixelemente in der DFTB-Methode
\hat{H}^0	Hamiltonoperator
$H_{\mu\nu}^0$	Hamilton-Matrixelemente in der DFTB-Methode
$H_{\mu\nu}^1$	Netto-Ladungsfluktuationen in der SCC-DFTB
η_{bulk}	Anteil der im ungestörten Kristall annihilierten Positronen
η_{defect}	Anteil eingefangener Positronen in einer Fehlstellenart (engl.: defect)
η_i	Verschiedene Anteile eingefangener Positronen bei der Spektrenzerlegung
I_i	Verschiedene Intensitäten bei der Spektrenzerlegung
φ_μ	Basis optimierter Pseudo-Atomorbitale in der DFTB-Methode
K	Anzahl der Komponenten (Gibbs'sche Phasenregel)
\mathbf{k}	Impulsvektor eines Elektrons oder Positrons
k_B	Boltzmannkonstante
L	lineare Abmessung der Superzelle (Makov-Payne-Korrektur)
L_+	Positronendifusionsweglänge

λ_{bulk}	Positronenannihilationsrate im ungestörten Kristall
λ_{eff}	effektive Positronenannihilationsrate
m_0	Ruhemasse des Elektrons oder Positrons
μ_{B}	Bohr'sches Magneton
μ	Trappingkoeffizient der Positronen
$\mu_{\text{V}^-}, \mu_{\text{V}^0}, \mu_{\text{V}^+}$	Trappingkoeffizient in negativen, neutralen und positiv geladenen Leerstellen
$\mu_{\text{e}} = \epsilon_{\text{F}}$	Chemisches Potential der Elektronen (auch Fermi-Niveau genannt)
μ_s	chemisches Potential des Elementes s in der Superzelle
μ_{As}	chemisches Potential von Arsen
$\mu_{\text{As}}^{\text{bulk}}$	chemisches Potential von Arsen im As-Kristall (engl.: Bulk)
μ_{Ga}	chemisches Potential von Gallium
$\mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}}$	chemisches Potential von Gallium im Ga-Kristall (engl.: Bulk)
μ_{GaAs}	Energie für ein Ga-As-Paar im GaAs-Kristall
μ_n, μ_p	Beweglichkeit von Elektronen bzw. Löchern
n	Konzentration der n -Dotierung
$n(\mathbf{r})$	Elektronendichte
$n_{\alpha\beta}^0$	Elektronendichte neutraler Pseudoatome
$n_-(\mathbf{r})$	Elektronendichte
$n_+(\mathbf{r})$	Positronendichte ($= \psi^+(\mathbf{r}) ^2$)
n_0	Referenzelektronendichte beim DFTB
n_s	Atomanzahl des Elementes s in der Superzelle
n_{As}	Anzahl der Arsenatome in einer GaAs-Superzelle
n_{Ga}	Anzahl der Galliumatome in einer GaAs-Superzelle
N	Anzahl wechselwirkenden Elektronen
N_{T}	Störstellenkonzentration
N_{S}	Konzentration der Dotieratome
^{22}Na	Radiaktives Na-Isotop: β^+ -Strahler
$p_{\text{L}}, p_{\text{T}}$	longitudinaler und transversaler Anteil des Impulses
p^3	Hybridisierung
p	Konzentration der p -Dotierung
P	Anzahl der Phasen (Gibbs'sche Phasenregel)
q	Ladungszustand einer Fehlstelle
q_{α}^0	Anzahl der Elektronen der neutralen Atome α in DFTB

q/q'	Umladungsniveau in der Bandlücke von q nach q'
Q	Quadrupolmoment (Makov-Payne-Korrektur)
$\theta_z, \theta_0, \theta_1, \theta_2$	Winkel der ausgesandten Annihilationstrahlung
r_c	Cut-off-Radius
\mathbf{r}_i	Koordinaten und Spin des i -ten Elektrons in $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$
R	R -Parameter (Steigung im S - W -Plot)
\mathbf{R}_I	Koordinaten des I -ten Kerns
ρ	Elektrischer Widerstand
ρ_{disl}	Versetzungsdichte
$S_{\mu\nu}$	Überlappmatrixelemente in der DFTB-Methode
S	S -Parameter aus der Dopplerverbreiterung
S_{bulk}	S -Parameter des ungestörten Kristalls
S_{defect}	Spezifischer S -Parameter für Annihilationsignale aus Fehlstellen (engl.: defect)
Si_{As}	Si-Atom auf dem As-Untergitter in GaAs
Si_{Ga}	Si-Atom auf dem Ga-Untergitter in GaAs
sp^3	Hybridisierung bei Tetraederbindung
sp^2	graphitartige Hybridisierung
$\sigma = 1/\rho$	Elektrische Leitfähigkeit
σ	Radius des abstoßenden Kerns beim Lennard-Jones-Potential
T	Absolute Temperatur in Kelvin
$T_0 [n(\mathbf{r})]$	Operator der kinetischen Energie nicht wechselwirkender Elektronen der Dichte $n(\mathbf{r})$
\hat{T}	Operator der kinetischen Energie in der DFTB
τ_{av}	mittlere (engl.: average) Positronenlebensdauer
τ_{bulk}	Positronenlebensdauer im ungestörten Kristall (engl.: bulk)
τ_{defect}	Charakteristische Positronenlebensdauerkomponente beim Einfang in Defekte (engl.: defect)
τ_{eff}	effektive Positronenlebensdauer
τ_i	Verschiedene Positronenlebensdauern bei der Spektrenzerlegung
τ_0	reduzierte Bulklebensdauer
$U [\mathbf{R}_{\alpha\beta}]$	atom-spezifisches Zweikörperpotential in der DFTB-Methode
$V(r)$	Potential
V_{Coulomb}	Coulombpotential des Kerns ($\sim Z/r$)

V_{eff}	effektives Potential
$V_{\text{eff}}^{\text{at}}$	effektives pseudoatomares Potential in der DFTB-Methode
V_{nuc}	Coulombpotential der Kerne
V_{pseudo}	Pseudopotential
V^0, V^-, V^+	neutrale, negativ bzw. positiv geladene Leerstelle (engl.: vacancy)
V_{As}	Leerstelle auf dem Arsen-Untergitter in GaAs
V_{Ga}	Leerstelle auf dem Gallium-Untergitter in GaAs
W	W -Parameter der Dopplerverbreiterung
W_{bulk}	W -Parameter des ungestörten Kristalls
W_{defect}	Spezifischer W -Parameter für Annihilationssignale aus Fehlstellen (engl.: defect)
Y_{lm}	Kugelflächenfunktionen (l, m Drehimpuls- und magnetische Quantenzahlen)
$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$	Vielelektronenwellenfunktion
ψ_i	Einteilchenwellenfunktionen der Elektronen
ψ_i^-	Elektronenwellenfunktion
ψ_{pseudo}	Pseudowellenfunktion
ψ_+	Positronenwellenfunktion
$ \psi_+ ^2$	Positronendichte
Z	Kernladungszahl
Z_α, Z_β	Kernladungszahlen
$\langle 100 \rangle$	allgemeine kristallographische Richtung
$\{100\}$	allgemeine kristallographische Ebene
$[100]$	spezielle kristallographische Richtung
(100)	spezielle kristallographische Ebene

Abbildungen

2.1	Direkte und indirekte Bandlücke	6
2.2	Kristallstruktur von Silizium und GaAs	7
2.3	SiC Polytypen	8
2.4	SiC Polytypen – Schnitt in der $\{0010\}$ -Ebene	9
2.5	Fehlstellen in Verbindungshalbleitern: Beispiel GaAs	10
2.6	Umladungsniveaus in der Bandlücke für GaAs	11
2.7	Ausscheidungshärtung durch Behinderung der Versetzungsbewegung	14
2.8	Kristallstruktur von MoSi_2	14
3.1	Ausscheidungen in Al-Legierungen: Positroneneinfang	16
3.2	Thermalisation eines Positrons und Eindringtiefe	17
3.3	Positronendiffusion im Kristall	18
3.4	Potentialverlauf um eine Leerstelle	19
3.5	Kupfer: Atompositionen und Positronendichte in der $\{100\}$ -Ebene	20
3.6	Kupfer: Positronendichte in der $\{100\}$ -Ebene (Höhenliniendarstellung)	21
3.7	Kristalldefekte mit attraktivem Potential für Positronen	21
3.8	Meßmethoden der Positronenannihilation	22
3.9	Positronenzerstrahlung: Schwerpunkt- und Laborsystem	22
3.10	Thermalisation und Diffusion von Positronen	23
3.11	Zerfallsschema von ^{22}Na	24
3.12	Zerfallsschema von ^{68}Ge	24
3.13	Lebensdauerspektrum: GaAs- und Cu-Bulk	25
3.14	GaAs-Bulk: Linienform der Impulsverteilung	27
3.15	S- und W-Parameter	28
3.16	Anteil eingefangener Positronen und Intensität der Lebensdauerzerlegung	29
3.17	S-W-Plot und Lebensdauer-W-Plot	31
3.18	Temperaturabhängigkeit der Annihilationsparameter	32
3.19	Prinzip der DLTS-Messung	35
3.20	Prinzip der Photolumineszenz	36
3.21	Hyperfeinaufspaltung bei der ODMR-Messung	38
4.1	Pseudopotential	48
4.2	GaAs-Bulk: Delokalisiertes Positron in einer $\{100\}$ -Ebene	55
4.3	Galliumleerstelle in GaAs – Lokalisiertes Positron	56
4.4	GaAs bulk: Berechnete Impulsverteilung	60
5.1	Jog-Drugging und Leerstellenketten	64
5.2	Leerstellenanordnung in Si	65

5.3	Leerstellenagglomerate in Si: Bildungsenergie und PAS	66
5.4	Hexa-Ring von Leerstellen V_6 in Si	67
5.5	Käfigartiger Leerstellencluster V_{10} in Si	67
5.6	Kompakter Leerstellencluster V_{17} in Si	68
5.7	Ausheilexperimente an bestrahltem Si	69
5.8	Leerstellencluster in GaAs	72
5.9	Positronenlebensdauer in Leerstellenclustern in GaAs	73
5.10	Leerstellenclusterbildung durch kollabierende Leerstellenketten	74
5.11	Rumpfelektronenannihilation in GaAs:Te im Vergleich zu Rechnungen . . .	76
5.12	Relative Impulsverteilungen in GaAs:Si und GaAs:Te	77
5.13	Rumpfelektronenannihilation in GaAs:Si im Vergleich zu Rechnungen . . .	79
5.14	$W-\tau_{av}$ -Plot in GaAs:Si im Vergleich zu Rechnungen	80
5.15	Impulsverteilung für GaP: Vergleich zu Rechnungen	83
5.16	SiC: alle möglichen Fehlstellen	85
5.17	Relaxierte Atompositionen um die Si-Leerstelle in 4H-SiC	89
5.18	Relaxierte Atompositionen um die C-Leerstelle in 4H-SiC	90
5.19	Relaxierte Atompositionen um die SiC-Doppel-Leerstelle in 4H-SiC	91
5.20	Umladungsniveaus für 4H-SiC: Einfachleerstellen	92
5.21	Umladungsniveaus für 4H- und 3C-SiC: Doppelleerstellen	93
5.22	4H-SiC: Positronendichte in der $\{0010\}$ -Ebene (bulk und C-Leerstelle) . . .	94
5.23	4H-SiC: Positronendichte in der $\{0010\}$ -Ebene (Si- und Si-C-Leerstelle) . .	95
5.24	Vergleich SiC: Experimentelle und theoretische Daten	96
5.25	Normierte Impulsverteilung für Ga-Leerstellen in LT-GaAs und $V_{Ga-Si_{Ga}}$.	100
5.26	Superzellendarstellung von Fehlstellen in GaAs	102
5.27	As-Antisites und As-Zwischengitteratome	103
5.28	Gitterdehnung in GaAs	104
5.29	Gitterrelaxation in LT-GaAs durch kleine Agglomerate	105
5.30	Bildungsenergie von As-Ausscheidungen	106
5.31	As-Ausscheidungen in GaAs im Vergleich zu reinem As	107
5.32	17 As-Antisite-Cluster: Atomkonfiguration und Positronendichte	108
5.33	Ratio-Plots für As-Ausscheidungen und LT-GaAs	109
5.34	Kratzer auf GaAs-Wafern: Lichtmikroskopische Aufnahme	111
5.35	Kratzer auf GaAs-Wafern: SEM- und Positronenmikrostrahlbild	112
5.36	Einkornritzen auf GaAs-Wafern: Spröder und duktiler Materialabtrag . . .	113
5.37	Molybdän-Disilizid-Bulk: Hochimpulsteil aus Experiment und Rechnungen	115
5.38	Thermische Leerstellen in Molybdän-Disilizid: C-DBAR	116
5.39	Legierung AA-6013: Mittlere Positronenlebensdauer und Härte	118

Tabellen

5.1	Experimentelle PAS-Parameter für GaAs	75
5.2	Berechnete PAS-Parameter für GaAs:Te	78
5.3	Berechnete PAS-Parameter für GaAs – relaxierte Atompositionen	79
5.4	PAS-Parameter für GaAs	81
5.5	Berechnete Positronenlebensdauern in GaP	82
5.6	4H-SiC: Bildungsenergien für ladungsneutrale Leerstellen	86
5.7	4H-SiC: Bildungsenergien für ladungsneutrale Antisites	87
5.8	4H-SiC: Bildungsenergien für ladungsneutrale Zwischengitteratome	87
5.9	4H-SiC: Bildungsenergien für ladungsneutrale Doppelleerstellen	88
5.10	6H-SiC: Bestrahlungsdefekte	94
5.11	Superzelle mit 128 Atomen in 4H-SiC: Positronenannihilationsparameter	96
5.12	Positronenannihilationsparameter in as-grown LT-GaAs	101
5.13	Berechnete Positronenannihilationsparameter für GaAs	102
5.14	Positronlebensdauern im Bulk und Defekten in Mg, Si, und Mg ₂ Si	117

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Gitterbaufehler (Fehlstellen) bestimmen in Metallen wie auch in Halbleitern technologisch wichtige Eigenschaften. Ihr Nachweis ist daher essentiell zum Verständnis und damit auch zum Maßschneiden von Materialeigenschaften. Dies ist die Voraussetzung für eine möglichst exakte Dimensionierung von Bauteilen mit immer kleineren Sicherheitsmargen, was bei Konstruktionswerkstoffen im Leichtbau (z. B. Aluminiumlegierungen) die nötige Gewichtsersparnis erst ermöglicht. In der Halbleiterfertigung wird durch zunehmende Miniaturisierung die Kontrolle unerwünschter Fehlstellen immer wichtiger, da diese sowohl elektrische wie auch mechanische Eigenschaften beeinflussen.

In Element- und Verbindungshalbleitern wie Si oder GaAs können Leerstellen durch Fremd- oder Dotieratome in der Matrix oder durch die Bildung von Leerstellenagglomeraten stabilisiert werden, und so die Materialeigenschaften auf unerwartete Art beeinflussen. Der eindeutige Nachweis des Gitterplatzes von Leerstellen in Verbindungen bzw. von Leerstellen-Fremdatom-Komplexen kann allerdings oft nur durch eine Kombination verschiedener experimenteller wie numerischer Methoden erreicht werden. Als ein Beispiel für die Schwierigkeiten der eindeutigen Identifikation selbst einfacher Eigen-Fehlstellen mag der sogenannte ‘EL2-Defekt¹’ – wahrscheinlich ein isolierter As-Antisite – in GaAs dienen, dessen genaue mikroskopische Struktur auch nach mehr als 20 Jahren intensiver Forschung noch immer umstritten ist [Kos99].

Halbleiter liegen üblicherweise als Einkristalle vor, die für Silizium in außerordentlicher Größe (mehr als einen Meter lang und ca. 40 cm im Durchmesser) aus der Schmelze gezogen werden. Dies ermöglicht erst die heutzutage in der Halbleiterindustrie verwendeten 300 mm-Wafer. Hochreine Einkristalle von Verbindungshalbleitern sind nicht so einfach zu ziehen. So stellt das leicht flüchtige Arsen im GaAs große Anforderungen an die Kristallzucht, die eingekapselt unter einer Glasschmelze (Boroxid) stattfinden muß. Zudem muß in der Zuchtungsanlage ein Inertgasgegendruck herrschen, der größer als der Partialdampfdruck des Arsen ist. GaN-Kristalle wachsen nur unter enorm hohen Drücken und erreichen kaum Größen im mm-Bereich. SiC läßt sich nicht einmal unter Druck aus einer Schmelze ziehen und wird über einen Sublimationsprozeß gewachsen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme sind neben dem Elementhalbleiter Silizium – das wichtigste Grundmaterial der Halbleiterindustrie – vor allem die Verbindungshalbleiter GaAs, SiC und GaP. Bei GaAs reichen die Anwendungsgebiete von lichtemittierenden Dioden (LED) über optoelektronische Bauelemente – wie Empfänger und

¹EL2 = Electric Level No. 2 in den ersten DLTS-Untersuchungen

Transmitter für Glasfasernetze mit 10Gbit/s Übertragungsrate – bis zu hochfrequenzfähigen Transistoren für den Mobilfunk (GSM, UMTS – Sender und Empfänger im GHz-Bereich), das Positionierungssystem GPS, sowie Low Noise Block Convertern (LNB) für den Satellitenempfang. SiC wird zur Zeit zur Schaltung hoher Ströme eingesetzt, und hat daneben aufgrund seiner im Vergleich zu Si dreimal so großen Bandlücke potentielle Anwendungsgebiete bei Sensoren, die hohen Umgebungstemperaturen ausgesetzt sind. Durch seine gute Wärmeleitfähigkeit wird diese Anwendung erleichtert, während die Resistenz von SiC gegen Strahlenschäden dieses Material für den Einsatz im Weltall geeignet erscheinen läßt.

Trotz der kristallinen Perfektion des Siliziums bringt jeder Prozeßschritt bis hin zu einem fertigen Mikroschip bewußt oder unbewußt Fehlstellen bzw. Störstellen in das Material ein. So können durch die mechanische Bearbeitung zur Herstellung von Wafern (Sägen, Schleifen, Polieren und Ätzen) Fehlstellen an der Oberfläche oder in oberflächennahen Schichten entstehen. Das gleiche gilt für den Prozeßschritt der Ionenimplantation von Dotieratomen. Ihre elektrische Aktivierung – die Dotieratome kommen dadurch auf Gitterplätze und werden so erst elektrisch aktiv – geschieht durch eine nachfolgende Temperaturbehandlung, die auch zur Ausheilung der entstandenen Strahlenschäden dient. Falls die Fehlstellen bei der Prozeßtemperatur beweglich sind, diffundieren sie in das Material hinein. Dadurch bilden sich zum Teil sehr komplexe Anordnungen von Fehlstellen wie Leerstellen-Dotieratom-Komplexe oder auch Agglomerate von Leerstellen bzw. Zwischen-gitteratomen [Tan91, Coh97, Hur99].

Leerstellenagglomerate in Silizium und GaAs sind nicht nur thermisch viel stabiler als isolierte Leerstellen, sie wirken auch als Getterzentren, indem sie unerwünschte Fremdatome einfangen. Während Struktur und elektrische Eigenschaften von Einfach- und Doppelleerstellen in Silizium durch quantenmechanische ab-initio Rechnungen gut bekannt sind [Ögü97, Pus98, Ögü99], wußte man bis vor einigen Jahren wenig über die Atomanordnung um ausgedehnte Leerstellencluster. Jedoch macht die immer weiter schrumpfende Strukturgröße von Halbleitermikrochips eine Kontrolle der primär eingebrachten wie auch der sich sekundär bildenden Defekte unerläßlich.

Das Verständnis von Leerstellen-Dotieratom-Komplexen ist in Element- und Verbindungshalbleitern wichtig, da vorhandene Leerstellen – bei der technologisch oft gewünschten hohen Dotierung – mittels Komplexbildung zur Kompensation elektrisch aktiver Dotieratome auf Gitterplätzen führen können. Zur Vermeidung solcher Effekte müssen die Fehlstellen allerdings zuerst eindeutig identifiziert werden, um dann ihre Wirkung auf elektrische und optische Eigenschaften zu verstehen. Zudem ist ein grundlegendes Verständnis eingewachsener Defekte notwendig, um qualitativ hochwertige Wafer herzustellen, die als Substrate für epitaktisch gewachsene Schichten dienen. So dient SiC als Substrat für GaInN-Schichten (blaue Leuchtdioden), da man nicht in der Lage ist, großflächige GaN-Kristalle zu ziehen.

Zwar charakterisieren viele Methoden der Festkörperphysik Eigenschaften von Fehlstellen wie deren Konzentration oder ihre Lage in der Bandlücke von Halbleitern. Jedoch nur wenige geben direkt Auskunft über die atomare Struktur von Fehlstellen und deren Agglomeraten. So stellt eine Zuordnung von Niveaus in der Bandlücke zu bestimmten Fehlstellen oft eine große Herausforderung dar.

Falls Atomanordnungen um die Fehlstellen herum zu komplex sind, reichen in vielen Fällen selbst die empfindlichsten experimentellen Methoden zu ihrer Identifikation nicht aus. Hier setzen numerische Methoden der Festkörperphysik an, mit denen man Stabi-

lität, atomare Anordnung und elektrische Eigenschaften von Fehlstellen bestimmen kann. Im günstigsten Fall kann man sogar – ohne großen Aufwand – direkt meßbare Größen ausrechnen. So ist es möglich, durch einen direkten Vergleich zum Experiment Fehlstellen-Komplexe zu identifizieren.

Computersimulationen haben sich im letzten Jahrzehnt durch Fortschritte im Bereich der Hardware (Massiv Parallele Großrechner wie die Cray-T3E, Vektorrechner, oder Rechnercluster) wie auch Weiterentwicklungen der Algorithmen von Elektronen-Struktur-Rechnungen (Car-Parinello- [Pay92] bzw. Order-N-Methoden [Goe99]) zu einem dritten Standbein neben experimenteller und theoretischer Physik entwickelt. Nachdem in der 2. Hälfte der 90er Jahre die – von Hohenberg und Kohn 1964 gelegten – Grundlagen [Hoh64, Koh65] erfolgreich in vielen ab-initio Rechnungen in der Quantenchemie sowie zu Fehlstellen in Metallen und Halbleitern angewandt wurden, erhielt 1998 Walter Kohn zusammen mit J. Pople den Nobelpreis für Chemie. Es ist heutzutage möglich, Systeme verschiedener Größe² (Anzahl der Atome) in unterschiedlichen Approximationen auf Rechnern zu simulieren und so zusätzliche, wertvolle Informationen zu erhalten, wie man sie sonst weder aus experimentellen Untersuchungen noch aus klassischen theoretischen Rechnungen bekommen kann (siehe KURT BINDER [Bin04] im Rahmen des “Schwerpunktes Computational Physics” im *Physik Journal* **3**(5) (2004)).

Man mag sich fragen, warum Computersimulationen eigentlich so wichtig sind, und ob man Materialeigenschaften nicht mittels analytischer Methoden – mit Papier und Bleistift – berechnen kann: Während man den Hamilton-Operator auch für komplexe Systeme oft einfach hinschreiben kann, ist eine analytische Lösung der Schrödingergleichung nur bei den denkbar einfachsten Systemen (ein Teilchen in einem harmonischen oder einem Kastenpotential bzw. das isolierte Wasserstoffatom) oder für stark idealisierte Grenzfälle möglich. Auf der anderen Seite ist die Anwendung einfacher empirisch erhaltener phänomenologischer Modelle häufig leider eng begrenzt und läßt sich nur schwer veränderten Rahmenbedingungen anpassen. Reale Festkörper sind – mit ihren Atomkernen und Elektronen – wechselwirkende Vielteilchensysteme und deswegen im Zweifelsfall auch als solche quantenmechanisch zu behandeln. Sie lassen sich aber aufgrund ihrer Komplexität – der Anzahl der Atome bzw. Elektronen – nicht analytisch lösen.

Modellierungen auf dem Rechner ermöglichen es nun, einerseits theoretisch interessante Systeme zu testen, als auch realistische zu rechnen und sie so direkt mit experimentell zugänglichen Größen zu vergleichen. Für den direkten Vergleich zum Experiment ist es entscheidend, daß man sowohl die Grundlagen und potentiellen Fehlerquellen von Experimenten wie auch Einschränkungen der Gültigkeit von Simulationsrechnungen beurteilen kann.

Während es viele verschiedene Techniken gibt, um Fehlstellen in Halbleitern und Metallen nachzuweisen, ist die *Positronenvernichtung* eine Methode, die *selektiv* leerstellenartige Fehlstellen detektiert. Die speziellen Eigenschaften des Positrons als Antiteilchen des Elektrons spielen dabei die entscheidende Rolle: seine positive Ladung und seine Vernichtung mit einem Elektron des Materials. Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei etwa einer Leerstelle auf 1 Million Atome. Die Methode der Positronenvernichtung ist dabei nicht nur auf die Konzentration der Fehlstellen empfindlich, sondern kann – falls die Elektronendichten sich stark unterscheiden – auch zwischen einzelnen, isolierten Fehlstellen

²Mit *ab-initio*-Methoden sind 100-200 Atome möglich – mit einfachen Zwei-Körper-Potentialen, die allerdings keine quantenmechanische Beschreibung erlauben, sogar einige Millionen Atome.

sowie deren Agglomeraten differenzieren. Darüber hinaus kann man aus der Impulsverteilung des annihilierenden Elektron-Positron-Paares eine chemische Information über die nächsten Nachbaratome in direkter Nähe der Fehlstelle gewinnen.

Als Vorteile der Positronenvernichtung gelten: **(i)** Die Anwesenheit von *leerstellenartigen* Defekten ist – falls in ausreichender Konzentration vorhanden – offensichtlich. **(ii)** Es können Volumen-Proben wie auch dünne Schichten untersucht werden — seit 1997 sogar mit einer lateralen Auflösung im Mikrometerbereich. **(iii)** Die Methode stellt im Falle von Halbleitern, die in jedem Leitungstyp untersucht werden können, keine besonderen Ansprüche an die Probenpräparation. **(iv)** Die Methode wird stark durch theoretische Rechnungen unterstützt, da sich die Annihilationsparameter (Lebensdauer, Impulsverteilung, Bindungsenergie des Positrons an Fehlstellen) einfach berechnen lassen.

In der Vergangenheit konnten so nicht nur eingewachsene Leerstellen in vielen Element- und Verbindungshalbleitern in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden, sondern es konnte auch die Rolle von Leerstellen bei der Dotierung und Kompensation quantitativ verstanden werden. Ein weiteres wichtiges Feld ist die Charakterisierung von Strahlenschäden, wo u. a. Leerstellen entstehen, die – falls sie beweglich sind – Agglomerate oder Komplexe mit Fremdatomen bilden können. Besonders in Verbindungshalbleitern, wo Anion- und Kationleerstellen sowie Komplexe zwischen diesen Leerstellentypen untereinander und mit Dotieratomen existieren können, bleibt eine unzweideutige Identifikation der Leerstellen, die Positronen einfangen, oft ein schwieriges Problem.

Eine neuere methodische Entwicklung zur Identifikation der chemischen Umgebung – d. h. der nächsten Nachbaratome – einer Leerstelle, die in der vorliegenden Arbeit intensiv genutzt wird, stellt die Messungen der Impulsverteilung kernnaher Elektronen (Rumpfelektronen) durch Dopplerkoinzidenzmessung – charakterisiert durch gute Energieauflösung und intrinsisch untergrundarme Spektren – in Kombination mit numerisch ermittelten Annihilationsparametern dar. Während die experimentelle Technik schon seit fast 30 Jahren existiert [Lyn77], konnte ihr Potential erst durch den direkten Vergleich zu Rechnungen der Annihilationsparameter voll ausgeschöpft werden [Ala95]. Besteht eine Verbindung aus Atomen mit unterschiedlicher Anzahl von Elektronenschalen im Atomrumpf, gelingt meist die Bestimmung des Untergitters in Verbindungshalbleitern [Ala96] oder intermetallischen Verbindungen [Egg01]. In der vorliegenden Arbeit wurde dies auch auf den III-V Halbleiter GaAs ausgedehnt, der diese Eigenschaft nicht besitzt.

Da Ga- und As-Atome die gleiche Anzahl von Elektronenschalen besitzen, unterscheidet sich in GaAs die elektronische Struktur von Leerstellen auf verschiedenen Untergittern nur wenig. Dies sollte zu ähnlichen Positronenlebensdauern für Leerstellen auf den beiden Untergittern führen, was eine Unterscheidung erschwert. Obwohl die elektronische Struktur der Rumpfelektronen von As und Ga gleich ist, sind sie durch die verschiedenen Kernladungszahlen von As und Ga unterschiedlich stark gebunden, was zu messbar unterschiedlichen Impulsverteilungen führt. Wie sich zeigt, reicht dies aus, um das Untergitter zu identifizieren und auch die Bildung von Komplexen nachzuweisen.

In den folgenden Kapiteln soll gezeigt werden, wie die eindeutige Identifikation von Leerstellen-Agglomeraten, Leerstellen-Dotieratom-Komplexen sowie von Ausscheidungen durch eine geschickte Kombination verschiedener experimenteller und theoretischer Methoden gelingen kann.

Kapitel 2

Untersuchte Materialsysteme

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialsysteme mit ihren für diese Untersuchung wesentlichen Eigenschaften kurz vorgestellt:

Halbleiter – insbesondere Silizium – werden heutzutage in großer Reinheit und Perfektion hergestellt. So werden Silizium-Einkristalle in riesigen Dimensionen von ca. 1-2 m Höhe und ca. 40 cm im Durchmesser aus der Schmelze gezogen. Die Silizium-Kristalle enthalten nur noch geringe Spuren unerwünschter Fremdelemente (ca. 10^{-8} pro Atom) und äußerst wenige Versetzungen: So durchstößt weniger als eine Versetzungslinie pro Quadratzentimeter die Kristalloberfläche ($\rho_{\text{disl}} < 10^0 \text{ cm}^{-2}$).

Für Verbindungshalbleiter wie Galliumarsenid (GaAs), Galliumnitrid (GaN), oder Siliziumkarbid (SiC) stellt sich die Kristallzucht als unvergleichlich schwieriger heraus. So muß GaAs – bedingt durch den hohen Dampfdruck von Arsen eingekapselt unter einer Glaschmelze (Boroxid) und unter Inertgasgegendruck gezogen werden (**L**iquid **E**ncapsulated **C**zochralski (**LEC**) growth) [Coh97, Hur99]. Während GaAs am Schmelzpunkt (1510 K) einen As-Dampfdruck von 15 bar aufweist sind es für Stickstoff und GaN bei 2800 K jedoch 45 000 bar. Deswegen wachsen GaN-Kristalle nur unter diesen extrem hohen Drücken. Trotzdem erreichen sie maximal Größen von kaum einem cm^2 , und sind so in der Halbleiterindustrie als Substrat unbrauchbar. Da SiC gar nicht aus einer Schmelze gezogen werden kann, läßt man in diesem Fall Einkristalle in einem Sublimationsprozess wachsen.

2.1 Elementhalbleiter

Elementhalbleiter sind die Elemente der IV. Hauptgruppe des Periodensystems: Diamant (C), Silizium (Si) und Germanium (Ge). Hierbei hat allerdings nur Silizium – in geringen Mengen auch Germanium – technologische Bedeutung in der Mikroelektronik erlangt, was u. a. an der Möglichkeit liegt, ohne Gitterverzerrung eine atomar glatte isolierende Oxidschicht aufwachsen zu lassen. Germanium findet u. a. in Halbleiterdetektoren Verwendung. So werden Reinst-Ge-Detektoren zum energieaufgelösten Nachweis von γ -Strahlung benutzt. Si und Ge kristallisieren beide in Diamantstruktur. Die Orbitale sind sp^3 -hybridisiert und bilden, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, Bindungen zu ihren vier nächsten Nachbarn in Tetraederwinkeln aus.

Silizium ist das bei weitem wichtigste Material der Halbleiterindustrie. Alle gängigen Speicherbausteine und Mikroprozessoren werden auf Si-Wafern als Basismaterial hergestellt. Silizium besitzt eine indirekte Bandlücke (siehe Abbildung 2.1) von etwa 1.1 eV. Während seine halbleitenden Eigenschaften in einem weiten Bereich durch passende p-

oder n-Dotierungen (Bor-Akzeptoren bzw. Phosphor- oder Arsen-Donatoren) eingestellt werden können, bleiben optische Anwendungen wegen der indirekten Bandlücke und der damit verbundenen geringen Quantenausbeute ein bisher unerreichtes Ziel.

Die Größe der Bandlücke E_g ist die kleinste erforderliche Energie, um ein Elektron von der Valenzbandoberkante E_V ins Leitungsband anzuregen, d. h. mindestens auf die Energie E_C der Leitungsbandunterkante zu bringen. Wie in Abbildung 2.1 (links) zu sehen wird für eine Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Loch aus dem Valenzband ein zusätzliches Phonon mit einem Wellenzahlvektor \mathbf{k}_{ph} für einen optischen Übergang benötigt, da die Wellenzahlvektoren der Valenzbandoberkante \mathbf{k}_V und der Leitungsbandunterkante \mathbf{k}_C nicht übereinstimmen. Ein Material mit einer solchen Bandstruktur

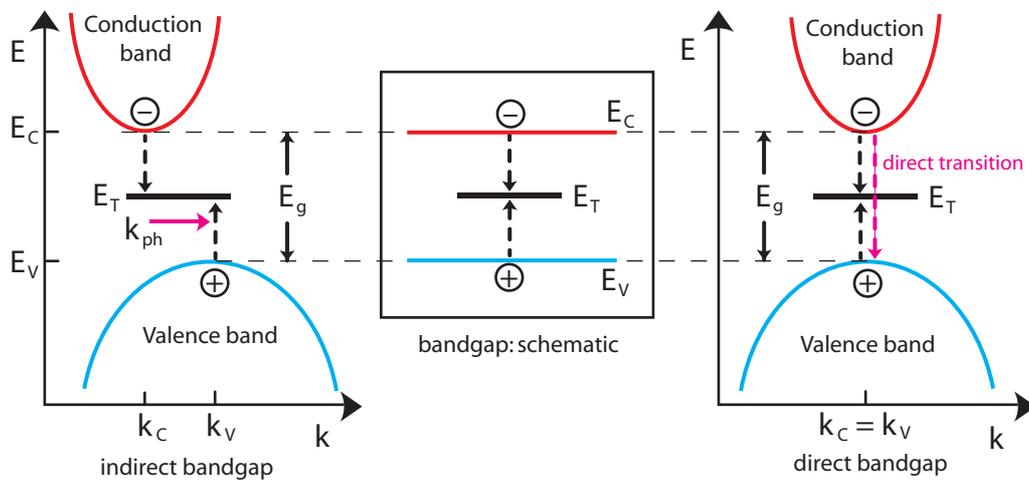


Abbildung 2.1: Direkte (rechts) und indirekte Bandlücke (links) der Größe E_g . In der Mitte ist die übliche, schematische Darstellung von Zuständen in der Bandlücke zu sehen. Mit $E_g = E_C(\mathbf{k}_C) - E_V(\mathbf{k}_V)$ ist für $\mathbf{k}_C \neq \mathbf{k}_V$ die Bandlücke *indirekt*, während man für $\mathbf{k}_C = \mathbf{k}_V$ von einer *direkten* Bandlücke spricht. Hier stimmen die Elektronenimpulse des Valenz- und Leitungsbandes (\mathbf{k}_C und \mathbf{k}_V) überein – es wird kein zusätzliches Phonon mit Impuls $\hbar\mathbf{k}_{ph}$ für einen optischen Übergang benötigt.

tur nennt man einen *indirekten Halbleiter*. Dagegen kann, wie in Abbildung 2.1 (rechts) zu sehen, eine Rekombination zwischen Elektronen im Leitungsband und Löchern im Valenzband direkt – ohne Hilfe eines Phonons – erfolgen, falls das Minimum des Leitungsbandes mit dem Maximum der Valenzbandes auf den gleichen \mathbf{k} -Vektor in der Brillouin-Zone fällt ($\mathbf{k}_C = \mathbf{k}_V$). Ein solches Material ist demnach ein *direkter Halbleiter*.

In der stabilen Kristallstruktur, der Diamantstruktur, ist jedes Siliziumatoms tetraedrisch gebunden und hat vier nächste Nachbarn im Abstand von $235 \text{ pm} = 2.35 \times 10^{-10} \text{ m}$. Wie Kohlenstoff hat auch Silizium vier Valenzelektronen. Durch seinen im Vergleich zum Kohlenstoff größeren kovalenten Radius bildet Silizium in der Regel keine starken π -Bindungen aus — es ist nicht sp^2 -hybridisiert. Deswegen existieren auch keine dem Graphit ähnlichen Modifikationen wie Fullerene (z. B. C_{60}) oder Kohlenstoff-Nano-Röhrchen aus Si-Atomen.

2.2 Verbindungshalbleiter

Bei *Verbindungshalbleitern* handelt es meist um Verbindungen von Elementen aus der II. oder III. mit solchen aus der VI. bzw. V. Hauptgruppe des Periodensystems (III-V bzw. II-VI Halbleiter). Sie kristallisieren häufig in der sogenannten *Zinkblende-Struktur*, die der Diamantstruktur ähnlich ist und sich von ihr durch eine abwechselnde Besetzung der Gitterplätze mit Atomen der verschiedenen Elemente unterscheidet.

2.2.1 III-V Halbleiter

Die technologisch wichtigsten Vertreter der Gruppe der III-V Halbleiter sind Galliumarsenid (GaAs) und Galliumnitrid (GaN), während anderen Verbindungen wie GaP oder InP ein großes Potential zugesprochen wird, die aber bislang technologisch keine so große Rolle spielen [KR99].

Galliumarsenid

GaAs ist aufgrund seiner Eigenschaften (hohe Mobilität der Elektronen und eine direkte Bandlücke) einer der am meisten verarbeiteten Verbindungshalbleiter sowohl für Hochfrequenzanwendungen, wie auch für optoelektronische Bauelemente. Für optische Anwendungen ist die direkte Bandlücke (siehe Abbildung 2.1) wesentlich, da kein zusätzliches Phonon für einen optischen Übergang benötigt wird.

Für Hochfrequenzanwendungen braucht man hochreine undotierte semi-isolierende (**SI** = engl.: **S**emi **I**nsulating) Wafer. Dagegen sind für optoelektronische Anwendungen n-leitende Substrate nötig, die üblicherweise mit Si dotiert werden.

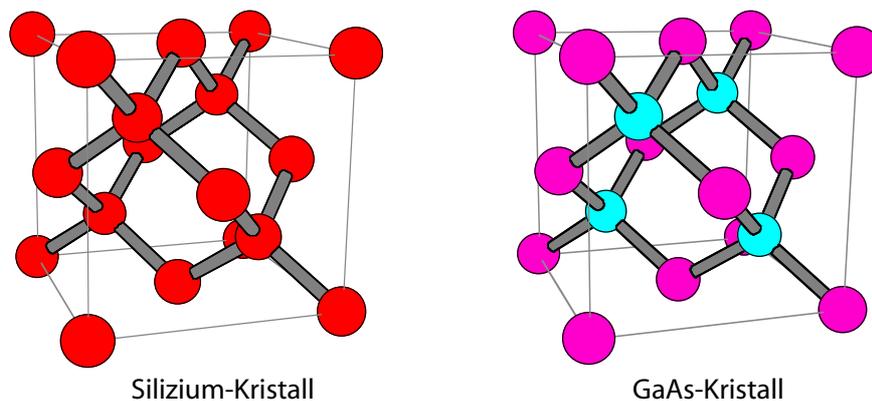


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Silizium und Galliumarsenid: Si kristallisiert in Diamantstruktur mit tetraedrischen Bindungen. Die Gitterkonstante beträgt 357 pm, der Si-Si-Abstand 235 pm. In GaAs bilden Ga- und As-Atome wie in Silizium Bindungen mit Tetraederwinkeln mit ihren vier nächsten Nachbarn. GaAs kristallisiert in der diamantartigen Zinkblende-Struktur mit einer Gitterkonstante von 357 pm bei 300 K und einem As-Ga-Abstand von 244 pm.

Probleme in der Waferherstellung sind durch die Komplexität des GaAs-Systems als Verbindungshalbleiter bedingt. Verglichen mit Elementhalbleitern wie Silizium führt dies zu einer viel größeren Vielfalt möglicher Punktdefekte, und damit zu höheren Kosten in

der Herstellung qualitativ hochwertiger Kristalle, deren Qualität trotz aller Anstrengungen längst nicht mit der des Siliziums verglichen werden kann.

Galliumphosphid

Während Diffusionsphänomene in GaAs inzwischen recht gut verstanden sind, ist die Diffusion von Dotieratomen in GaP kaum untersucht worden. Auch hier besteht die Möglichkeit der Bildung von Komplexen aus Leerstellen und Dotieratomen.

2.2.2 II-VI Halbleiter

Zur Gruppe der II-VI Verbindungshalbleitern, die in dieser Arbeit keinen Untersuchungsgegenstand darstellen, gehört u. a. Cadmiumtellurid (CdTe), das z. B. als CdHgTe für Infrarotsensoren eingesetzt wird.

2.2.3 IV-IV Halbleiter — Siliziumkarbid (SiC)

Schließlich gibt es auch die Möglichkeit der sogenannten IV-IV Halbleiter, deren bekanntester Vertreter das Siliziumkarbid (SiC) ist.

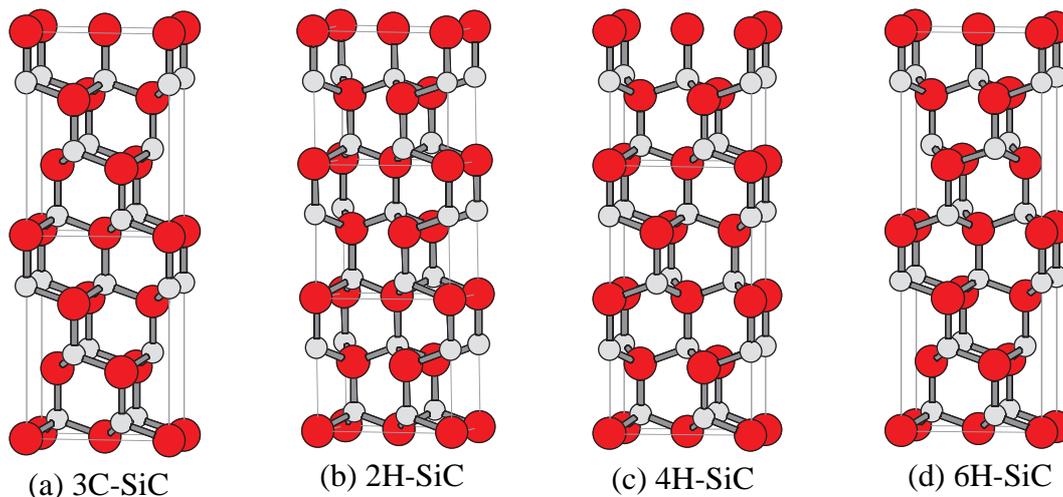


Abbildung 2.3: Siliziumkarbid-Polytypen: dargestellt sind Einheitszellen für (a) 3C-SiC, (b) 2H-SiC, (c) 4H-SiC, (d) 6H-SiC. Die Grundbausteine der Einheitszellen sind angedeutet. Es wurde für die Darstellung eine gleiche Anzahl von Atomlagen gewählt, so daß sich die Reihenfolge nach minimal 2 SiC-Doppellagen (2H-SiC) bzw. maximal nach 6 Doppellagen (6H-SiC) wiederholt.

SiC ist thermisch und mechanisch sehr stabil und chemisch resistent. Nicht nur in Eigenschaften wie der Härte ähnelt es sehr dem Diamant: SiC tritt – wie auch Kohlenstoff – in verschiedenen Modifikationen auf, die hier *Polytypen* genannt werden. Dies ist ein seltenes Phänomen in der Natur, bei dem sich hunderte von leicht unterschiedlichen Kristallstrukturen bilden, die geordnete Variationen zwischen kubisch und hexagonal dichtester Kugelpackung in der $\langle 0001 \rangle$ -Richtung des hexagonalen Gitters darstellen. Die Polytypen unterscheiden sich somit nur durch die Stapelfolge der SiC-Doppellagen. Die häufigsten von vielen bekannten Polytypen sind 2H-SiC (Stapelfolge: AB), 3C-SiC (ABC), 4H-SiC

(ABAC) bzw. 6H-SiC (ABCACB) (siehe Abbildung 2.3 und 2.4). Die Polytypen werden dabei nach ihrer Gitterstruktur bezeichnet: hierbei steht ‘H’ für hexagonal und ‘C’ für kubisch (engl.: cubic).

Die lokale atomare Umgebung in verschiedenen Polytypen ist in der Umgebung der nächsten Nachbarn eines Atoms, mit denen sich eine tetraedrische Bindung bildet, immer gleich (siehe Abbildung 2.3). Die Anordnung der übernächsten Nachbaratome ist jedoch je nach Polytyp verschieden. In Abbildung 2.4 sieht man die Unterschiede der Atomanordnungen in verschiedenen Polytypen: der rein kubische Polytyp 3C-SiC (Zinkblende-Struktur) ist durch diagonale Ketten von Si-C-Paaren gekennzeichnet, während der rein hexagonale Polytyp 2H-SiC (Wurzitstruktur wie GaN) durch Zick-Zack-Ketten von Si-C-Paaren charakterisiert ist. Andere Polytypen wie 4H- und 6H-SiC sind Mischungen aus kubischen und hexagonalen Anteilen. Die elektrischen Eigenschaften unterschiedlicher Polytypen können sich deutlich von einander unterscheiden (für Übersichtartikel siehe u.a. [Mor94] oder [Bec97, Ito97]).

Die Bindung zwischen Silizium und Kohlenstoff ist kovalent mit einem kleinen ionischen Anteil, der einen Ladungstransfer von ca. $0.18e$ von Silizium- auf Kohlenstoffatome widerspiegelt.

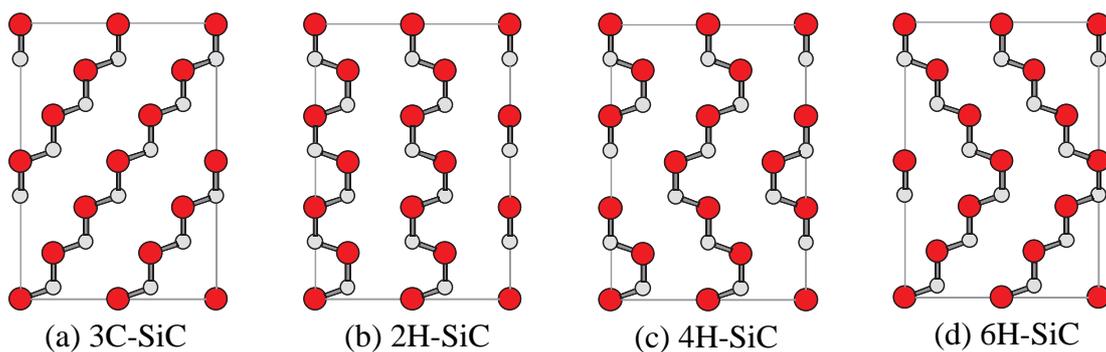


Abbildung 2.4: Die $\{0010\}$ -Ebene in Siliziumkarbid-Polytypen: (a) 3C-SiC, (b) 2H-SiC, (c) 4H-SiC, (d) 6H-SiC. Die Bilder zeigen die für SiC typischen Reihen von Atomen. Atompositionen auf ‘geraden’ Linien werden kubisch, solche auf Ecken der Reihen hexagonal genannt.

Bei SiC handelt es sich um einen indirekten Halbleiter mit einer relativ großen Bandlücke, die je nach Polytyp zwischen 2.39 eV für 3C-SiC und 3.33 eV in 2H-SiC variieren kann. Technologisch interessant ist das Material wegen seiner hohen Durchbruchsspannung, was es für Hochstromschalter geeignet macht. Gute Wärmeleitfähigkeit, Temperaturbeständigkeit, die große Bandlücke, sowie Resistenz gegenüber Stahlschäden zeichnen SiC aus. Sensoren direkt an heißen Teilen von Verbrennungsmotoren oder die Raumfahrt sind die wesentlichen Einsatzgebiete.

Daneben wird Siliziumkarbid als Substrat für die Heteroepitaxie von Galliumnitrid (GaN) (blaue Leuchtdioden) verwendet, da es anderen Materialien in Bezug auf Gitterfehlpassung, thermische Ausdehnung und Wärmeleitung deutlich überlegen ist.

Kristallwachstum ist nur über Sublimation möglich. Dabei treten Probleme auf, einen Polytyp beizubehalten. Dies und die unkontrollierte Bildung von Fehlstellen beim Wachstum der Kristalle haben bis vor wenigen Jahren eine breitere Anwendung behindert.

2.3 Fehlstellen in Halbleitern

Intrinsische punktförmige Fehlstellen sind solche, die auch in einem perfekt chemisch reinen Kristall existieren können. In Elementhalbleitern gibt es nur Leerstellen und Zwischengitteratome als intrinsische Punktdefekte. In einem Verbindungshalbleiter dagegen existieren – bedingt durch die zwei Untergitter – sechs grundlegende intrinsische Fehlstellentypen (Bsp.: GaAs siehe Abbildung 2.5): Leerstellen auf beiden Untergittern (V_{Ga} und V_{As}), Ga- und As-Zwischengitteratome (Ga_i und As_i) sowie zwei Sorten Antistrukturatome (engl.: Antisites): Ga_{As} und As_{Ga} .

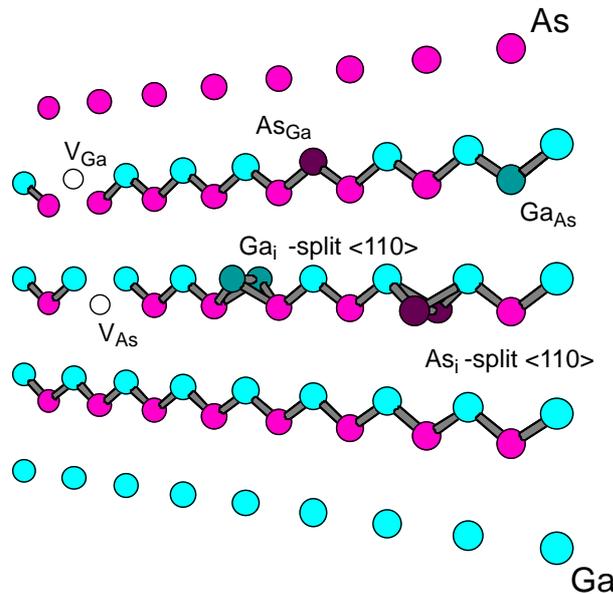


Abbildung 2.5: Fehlstellen in Verbindungshalbleitern am Beispiel einer $\langle 110 \rangle$ -Ebene in einem GaAs-Kristall (Darstellung zur Verdeutlichung gekippt): Leerstellen auf beiden Untergittern (V_{Ga} , V_{As}), As- und Ga-Antisites (As_{Ga} , Ga_{As}) sowie Zwischengitteratome (Ga_i , As_i) in Hantellage.

Bedingt durch die tetraedrischen Bindungen entstehen beim Entfernen eines Atoms vier gebrochene Bindungen. Da dies energetisch ungünstig ist, ist das System bestrebt, durch eine lokale Verzerrung des Gitters um die Leerstelle, die ursprünglichen Bindungslängen wieder herzustellen¹. Ein typisches Beispiel ist die neutrale Einfachleerstelle V_1^0 in Silizium, die eine energienkende *Jahn-Teller-Verzerrung* erfährt. Ursache für den Energiegewinn ist die Relaxation, die auf Kosten einer lokalen Gitterverzerrung aus vier gebrochenen Bindungen zwei neue bildet [Pus98, Ögü99].

Unter *nativen Defekten* versteht man Fehlstellen, die im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Kristall existieren, und nicht absichtlich durch Bestrahlung oder Deformation erzeugt wurden.

Im thermodynamischen Gleichgewicht existiert immer eine gewisse Konzentration an Fehlstellen im Kristall, welche die Gibbs'sche Freie Energie $G = H - TS$ minimieren. In Elementhalbleitern wie Si hängt die Gleichgewichtskonzentration einer Fehlstellenart nur

¹vom idealen Wert abweichende Bindungslängen sind energetisch viel ungünstiger als falsche Bindungswinkel [Lan93]

von der Temperatur ab – im Falle geladener Fehlstellen auch von der Position des chemischen Potentials der Elektronen² in der Bandlücke. Damit ist die Defektkonzentration bei gegebener Temperatur eindeutig festgelegt.

Dagegen ist für Verbindungshalbleiter die Situation einiges komplizierter. Betrachtet man die Gibbs'sche Phasenregel

$$F = K + 2 - P \quad , \quad (2.1)$$

wobei F die Anzahl der Freiheitsgrade, K die Anzahl der Komponenten und P die Anzahl der Phasen ist, so hat man für Elementhalbleiter nur einen Freiheitsgrad ($F = 1$). Er besteht nur aus einer Komponente $K = 1$ und man hat $P = 2$, da die zwei Phasen fest und gasförmig (d. h. Kristall + Dampf) existieren können. Damit reicht die Festlegung der Temperatur, um ein thermodynamisches Gleichgewicht – z. B. während einer Temperung der Proben – eindeutig zu bestimmen.

Dagegen besteht ein Verbindungshalbleiter wie GaAs aus 2 Komponenten (Ga und As), während 2 Phasen (fest + gasförmig) berücksichtigt werden müssen – d. h. es gibt zwei Freiheitsgrade. Um einen eindeutigen Gleichgewichtszustand zu erhalten, müssen somit zwei intensive thermodynamische Zustandsgrößen kontrolliert werden: üblicherweise die Temperatur und der Dampfdruck der leichter flüchtigen Komponente (As). Dies wurde in älteren Untersuchungen, die Ausheilexperimente durchführten, oft nicht ausreichend beachtet und führte so zu teils widersprüchlichen Ergebnissen, wie von GEBAUER diskutiert [Geb00c].

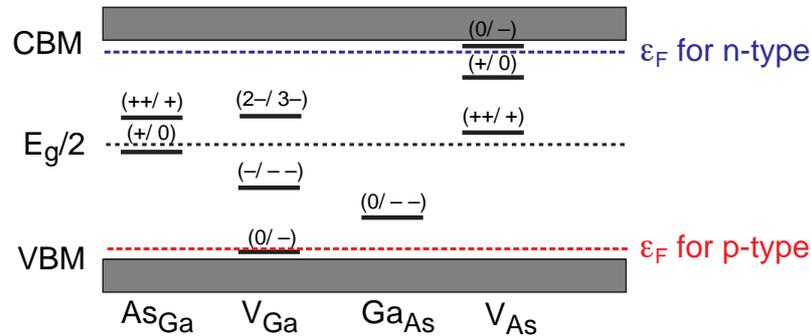


Abbildung 2.6: Umladungsniveaus in der Bandlücke für GaAs: schematisch nach HURLE [Hur99]. Dargestellt sind die Positionen für intrinsische Fehlstellen: Leerstellen und Antisites auf beiden Untergittern. Die Lage des Fermi-Niveaus ϵ_F für stark n- bzw. p-dotiertes Material ist angedeutet.

Die Lage des Fermi-Niveaus ϵ_F wird üblicherweise – wie in Abbildung 2.6 zu sehen – durch die Dotierung festgelegt. Eine Voraussetzung dafür ist, daß die Konzentration von Fehlstellen kleiner als die der Dotierung ist. Nur dann bestimmt die Lage des Fermi-Niveaus den Ladungszustand von Fehlstellen. Den Wert des chemischen Potentials der Elektronen (Fermi-Niveau), bei dem sich der Ladungszustand einer Fehlstelle ändert, nennt man *Umladungsniveau*. Zustände in der Bandlücke, die nahe der Valenz- bzw. Leitungsbandkante liegen ($\Delta E \leq 50 \dots 100$ meV) werden *flach* genannt. Zustände, die weiter von den Bandkanten entfernt liegen, werden als *tief* bezeichnet. Dabei nennt man positiv geladene *Donatorniveaus* und negative geladene *Akzeptorniveaus*.

²Auch *Fermi-Niveau* genannt

Liegt das Fermi-Niveau in Abbildung 2.6 beispielsweise in der Mitte der Bandlücke, ist die Galliumleerstelle V_{Ga} zweifach negativ geladen, während die Arsenleerstelle V_{As} zweifach positiv ist. Ist das Material stark n-dotiert rutscht das Fermi-Niveau in die Nähe der Leitungsbandkante und V_{Ga} wäre dreifach negativ geladen, während V_{As} neutral wäre. Ist die Konzentration von Fehlstellen viel größer als die Dotierung, kann sich das Fermi-Niveau verschieben. Dies kann z. B. bei Bestrahlung mit höheren Dosen aber auch während der Ausheilung geschehen.

Da Fehlstellen in Verbindungshalbleitern in der Regel Umladungsniveaus in der Bandlücke besitzen (Abbildung 2.6), kann ihr Vorhandensein in entsprechenden Konzentrationen die elektronischen und optischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen. So pinnt bei undotiertem GaAs das Umladungsniveau (+/0) von As_{Ga} (EL2^3) das Fermi-Niveau ϵ_{F} in der Bandmitte nahe $E_{\text{g}}/2$. Trotz intensiver Forschung über Jahrzehnte konnten entscheidende Fragen wie beispielsweise die mikroskopische Struktur des technisch wichtigen EL2-Zentrums in GaAs⁴ nicht abschließend geklärt werden [Kos99].

Bei der Kristallzucht treten Leerstellen nicht nur wegen unterschiedlicher Diffusion der Komponenten oder durch zu schnelle Abkühlung eingeschreckt auf, sondern Leerstellen kompensieren auch Abweichungen von der idealen Stöchiometrie, die technisch exakt nicht beherrschbar ist. Da Leerstellen häufig nicht isoliert, sondern in Komplexen mit Dotier- oder Fremdatomen auftreten [Pol95, Hau95], ist die Defektidentifizierung bis heute schwierig und kann keineswegs als abgeschlossen gelten.

Leerstellen können jedoch nicht nur durch die Komplexbildung mit Fremd- oder Dotieratomen stabilisiert werden. Zusätzlich können sie Leerstellenagglomeraten bilden. Diese sind technologisch bedeutsam, da sie u. a. in Silizium als Getterzentren für Verunreinigungen wie Sauerstoff und Wasserstoff oder andere Elemente (schnell diffundierende Übergangsmetalle wie Kupfer) wirken können. Einfach- und Doppelleerstellen in Silizium sind experimentell wie theoretisch gut charakterisiert, obwohl ihre exakte Geometrie immer noch diskutiert wird [Ögü97, Pus98, Ögü99]. Jedoch weiß man wenig über die genaue Struktur von Leerstellenagglomeraten in Silizium oder Verbindungshalbleitern (siehe Kapitel 5.1.1).

2.4 Fehlstellen-Dotieratom-Komplexe

Eine n-Dotierung kann in einem III-V-Halbleiter wie GaAs mit Elementen der VI-ten oder IV-ten Hauptgruppe des Periodensystems erreicht werden. Atome der VI-ten Hauptgruppe (S, Se, Te) werden auf Arsen-Plätzen als Donatoren eingebaut, während Elemente der IV-ten Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) amphoter eingebaut werden können. Dies bedeutet, daß sie auf einem Gallium-Platz als Donator wirken, auf einem Arsen-Platz dagegen als Akzeptor.

Für n-dotiertes GaAs wird immer eine Kompensation freier Ladungsträger beobachtet. Dies bedeutet, daß die Dichte freier Ladungsträger immer geringer ist als die eingebrachte Donatorkonzentration. In Te-dotiertem GaAs findet man einen Kompensationsgrad von ca. 1/4, der schon früh der Bildung von Komplexen zugeschrieben wurde [Hur79b]. Erste Positronenuntersuchungen wurden ebenfalls dahingehend interpretiert (siehe [Dlu87b] für

³EL2 = Electric Level No. 2 in den ersten DLTS-Untersuchungen

⁴Als mikroskopische Identifikation wird inzwischen weitgehend der isolierte As-Antisite akzeptiert, der metastabil ist und bei tiefen Temperaturen unter Beleuchtung ins Zwischengitter wandert und eine Ga-Leerstelle hinterlässt.

einen Überblick und weitere Literaturhinweise).

Silizium ist das am häufigsten eingesetzte n-Dotierelement in GaAs, weswegen dieses Material intensiv untersucht wurde. Die Kompensation freier Ladungsträger in GaAs:Si kann nicht alleine mit amphoterem Einbau erklärt werden, da zusätzlich oft ein Absinken der Ladungsträgerkonzentration bei einer Dotierung oberhalb von etwa $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet wird. Da Si immer bevorzugt auf Ga-Plätzen eingebaut wird [Nor93], müssen neben Si_{As} -Akzeptoren noch andere Defekte existieren. Dies sind u. a. Si-Ausscheidungen, die mit Elektronenmikroskopie identifiziert wurden [Mut92]. Die Existenz weitere Defekte zeigte die Analyse lokaler Schwingungsmodenen (**LVM** – engl.: **Local Vibrational Mode**) in der Infrarotabsorptionsspektroskopie. Dabei wurden $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{As}}$ Paare identifiziert, die als Nukleationkeime der Si-Ausscheidungen betrachtet werden können. Außerdem wurden sogenannte Si-X Defekte gefunden – bestehend aus Paaren von Si_{Ga} -Donatoren und nicht bekannten Akzeptor-Defekten X [Mag87, New94]. Da diese Defektkomplexe auch in hochreinen, epitaktisch gewachsenen Schichten gefunden wurden, konnten Komplexe mit Verunreinigungen ausgeschlossen werden, und der unbekannte Teil X des Komplexes wurde Gallium-Leerstellen zugeordnet [Mag87, New94].

Gerade in hoch n-dotiertem GaAs, wo die höchsten Defektdichten erwartet werden, versagen etablierte Untersuchungsmethoden wie Elektronen-Spin-Resonanz (**ESR**) oder **DLTS** (engl.: **Deep Level Transient Spectroscopy**), da sie bei hohen Ladungsträgerdichten nur eingeschränkt anwendbar sind (siehe Kapitel 3.8). Jedoch konnte gezeigt werden, daß die Positronenannihilationsspektroskopie zum Nachweis von Leerstellen auch in diesen Materialien gut geeignet ist [Geb00c].

Wesentlich zur eindeutigen mikroskopische Identifizierung von Leerstellen-Dotieratom-Komplexen ist aber eine Kombination experimenteller Messungen der Positronenlebensdauer und der Impulsverteilung mit theoretischen Rechnungen (siehe Kapitel 4.6), was am Beispiel von Te- und Si-dotiertem GaAs in Kapitel 5.2 gezeigt wird.

2.5 Metalle

In Metallen sind Fehlstellen auf der einen Seite meist nicht so komplex wie in Halbleitern, da sie aufgrund des freien Elektronengases keine Ladung binden können und so immer neutral sind. Auf der anderen Seite ist die Mikrostruktur von Metallen oft weit komplexer als die von Halbleitern, da Metalle außer in der Grundlagenforschung nie als Einkristalle auftreten. So spielen Klein- und Großwinkelkorngrenzen sowie Versetzungen, die durch Umformprozesse entstehen, eine entscheidende Rolle. Diese Mikrostruktur bestimmt bei Metallen maßgeblich die Materialeigenschaften [Haa84].

2.5.1 Leichtmetalllegierungen

Aluminiumwerkstoffe erhalten ihre Festigkeit durch Ausscheidungen einer Fremdphase. Diese erhält man durch die Bemischung anderer Elemente, die bei Raumtemperatur nur eine geringe Löslichkeit in der Matrix haben. Nach Lösungsglühen und Abschrecken sind die Fremdatome erst einmal in der Al-Matrix eingefroren. Sie scheiden sich dann z. T. schon bei Raumtemperatur aus. Diese Ausscheidungen sind für eine Behinderung der Versetzungsbewegung verantwortlich und sorgen so für die gewünschte Festigkeit (siehe Abbildung 2.7). Die maximale Festigkeit wird meist erreicht solange die Ausscheidungen voll-kohärent in

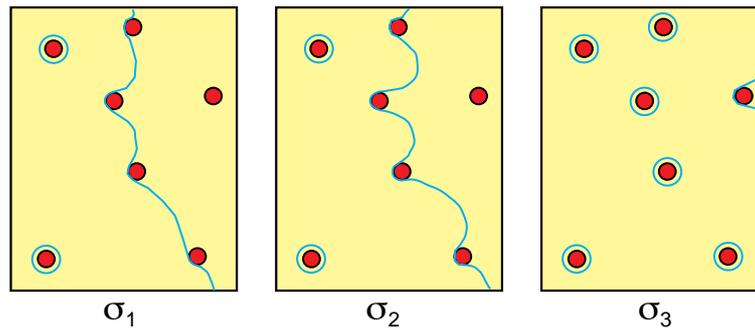


Abbildung 2.7: Ausscheidungshärtung durch Behinderung der Versetzungsbewegung: Die Versetzungslinie wird durch die ausgeschiedene zweite Phase an der Bewegung gehindert. Bei steigender Spannung ($\sigma_3 > \sigma_2 > \sigma_1$) beginnen die Versetzungen, die Ausscheidungen zu umlaufen (Orwan-Prozess) [Haa84].

der Matrix sind (vergl. [Haa84] und Kapitel 3.1). Die Ausscheidungen befinden sich normalerweise in einem metastabilen Zustand. Wird der Werkstoff bei einer hohen Temperatur getempert, so wachsen die Ausscheidungen und gehen in ihren Gleichgewichtszustand, der meist eine geordnete intermetallische Phase ist: z. B. Al_2Cu in AlCu-Legierungen. Interessante Fragestellungen sind eine Aufklärung der Ausscheidungsvorgänge auf atomarem Niveau sowie der Einfluß korrosiver Umgebungen auf das Ermüdungsverhalten von Al-Werkstoffen [Zam04].

2.5.2 Intermetallische Verbindungen

Molybdändisilizid

Ein Beispiel für intermetallische Phasen ist MoSi_2 , welches ein potentielles Material für Hochtemperaturwerkstoffe darstellt. Es kristallisiert in der $I4/mmm$ -Struktur, wie in Abbildung 2.8 zu sehen. Dabei sind Mo-Atome nur von Si-Atomen (10) umgeben, während

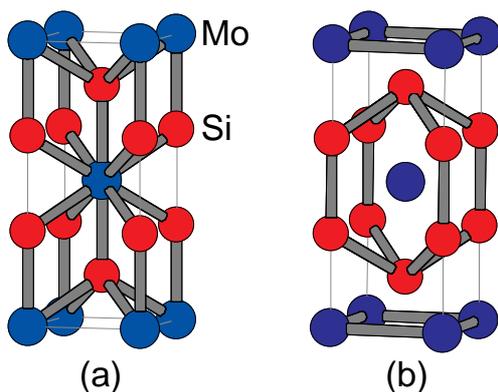


Abbildung 2.8: Kristallstruktur von MoSi_2 : In (a) sind die Mo-Si-Bindungen dargestellt, während in (b) die Si-Si- und Mo-Mo-Bindungen zu sehen sind. Man erkennt, daß Mo-Atome nur von Si-Atomen umgeben sind, während Si-Atome jeweils vier Mo- und vier Si-Atome als nächste Nachbarn haben. Der Mo-Si-Atomabstand beträgt 261 pm. Die Gitterkonstanten sind: $a = 320.6 \text{ pm}$ und $c = 784.5 \text{ pm}$.

Si-Atome sowohl Mo- (4) als auch Si-Atome (4) als nächste Nachbarn haben.

Da die Hochtemperatureigenschaften intermetallischer Phasen weitgehend durch thermische Defekte wie Leerstellen bestimmt werden, bieten sich hier Untersuchungen mit Positronenvernichtung an. Durch Messung der Impulsverteilung kann man im Prinzip auch das Untergitter bestimmen, auf dem Leerstellen bevorzugt entstehen, um so Rückschlüsse auf Diffusionsmechanismen zu ziehen.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Positronenannihilation – Historischer Überblick

Positronenvernichtung (**PAS** = engl.: **P**ositron **A**nnihilation **S**pectroscopy) wird zum Nachweis von Fehlstellen seit Mitte der 60er Jahre eingesetzt, als erkannt wurde, daß diese Methode empfindlich auf plastische Deformation bzw. Temperaturänderungen unterhalb des Schmelzpunktes in Metallen reagiert [Dek64, Mac64, Mac67]. Dies wurde als Einfang der Positronen in Versetzungen bzw. thermische Leerstellen gedeutet [Bra67, Con69, Ber69]. Zwei frühe Übersichtsartikel von WEST [Wes73] und von SEEGER [See73] befassen sich mit den Techniken der Positronenvernichtung und den Positronenzuständen in Festkörpern anhand von Beispielen aus dem Gebiet der Ionenkristalle und der Metalle.

Die grundlegenden Techniken der Positronenvernichtung gliedern sich in Lebensdauerermessung (**PALS** = engl.: **P**ositron **A**nnihilation **L**ifetime **S**pectroscopy), Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie (**DBAR** = engl.: **D**oppler **B**roadening of the **A**nnihilation **R**adiation) und Winkelkorrelation (**ACAR** = engl.: **A**ngular **C**orellation of the **A**nnihilation **R**adiation)). Diese experimentellen Techniken werden detailliert in einem Übersichtsartikel von SMEDSKJAER und FLUSS [Sme83] beschrieben, während hier nur auf die im Zusammenhang mit dieser Arbeit verwendeten Techniken (PALS und DBAR) in Abschnitt 3.4 und 3.5 kurz eingegangen wird.

In der Anfangszeit der Positronenvernichtung Ende der 60er/Anfang der 70er Jahre wurden hauptsächlich Metalle untersucht. So wurde festgestellt, daß die Positronenvernichtung empfindlich auf die mechanische Schädigung von Metallen reagiert. Die wichtigsten mit PAS erzielten Resultate an deformierten Metallen sind in einem Übersichtsartikel von BYRNE [Byr79] dargestellt.

Zum Verständnis der Strahlenschädigung in Metallen konnte die Positronenvernichtung in den 70er Jahren wichtige Beiträge liefern (siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN Band III/25 “Atomare Fehlstellen in Metallen” 1991 [Ull91]).

Weitere wichtige Arbeiten aus dieser Zeit betrafen die Bestimmung der Leerstellenbildungsenthalpie in hochschmelzenden Metallen wie Molybdän (Mo) und Wolfram (W) [Mai79]. Andere experimentelle Zugänge waren für die in-situ Messung extrem schwierig zu realisieren, während bei PAS die Annihilationsquanten das Signal problemlos auch zu entfernt stehenden Detektoren tragen (siehe auch Zitate in LANDOLT-BÖRNSTEIN Band III/25 “Atomare Fehlstellen in Metallen” [Ull91]). So konnte sich die PAS als eine wichtige Methode zum Nachweis von Leerstellen in Metallen im thermodynamischen Gleichgewicht etablieren (für Hochschmelzende Metalle siehe [Mai79], für Edelmetalle sie-

he [Heh94]).

Nachdem bis Anfang der 80er Jahre hauptsächlich Fehlstellen in Metallen und metallischen Legierungen untersucht worden waren, begannen Mitte der 80er-Jahre Untersuchungen zur Wechselwirkung von Positronen in ausscheidungsgehärteten Al-Legierungen [Dlu85, Dlu86], wobei eine Charakterisierung der Grenzflächen von Ausscheidungen zur Aluminiummatrix in kohärent, semi-kohärent und inkohärent möglich ist (vergl. Abbildung 3.1). Dies erlaubt wichtige Aussagen zur Festigkeit von Aluminiumwerkstoffen, da der

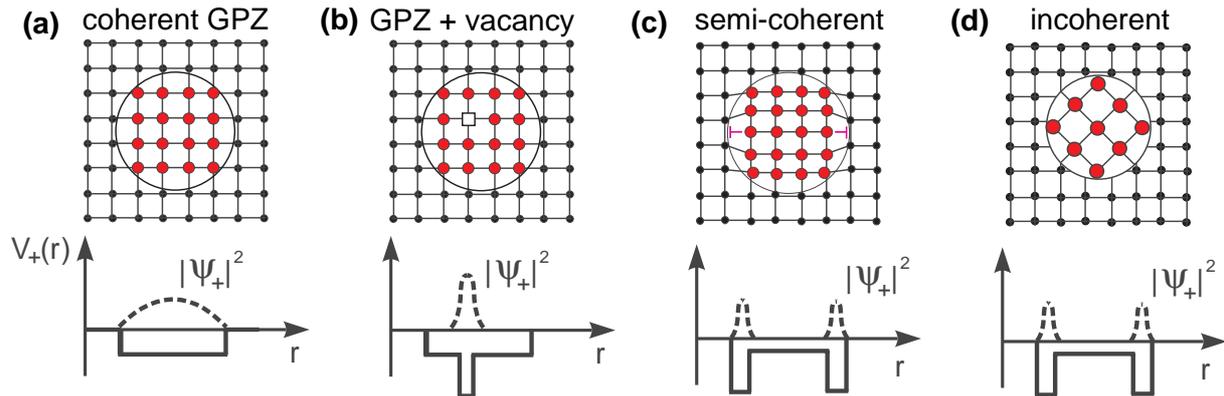


Abbildung 3.1: Verschiedene Ausscheidungstypen in Al-Legierungen: Dargestellt sind Atomanordnungen in vollkohärenten Guinier-Preston-Zonen (GPZ) (a), teilkohärenten (c) und inkohärenten Ausscheidungen (d), sowie eine vollkohärente Ausscheidung, die eine strukturelle Leerstelle enthält (b). Ebenfalls ist das attraktive Potential für Positronen sowie die Wellenfunktion des eingefangenen Positrons schematisch gezeigt (siehe auch Abschnitt 3.2).

Zustand maximaler Festigkeit erreicht wird, wenn fast alle Ausscheidungen voll-kohärent in der Al-Matrix sind. Wachsen die Ausscheidungen bedingt durch zu starken Wärmeeinfluß weiter, beginnt der Übergang von voll- zu teil-kohärenten Ausscheidungen und die Festigkeit sinkt. Neuere Übersichtsartikel zeigen die Aktualität dieses Gebietes [Dup98, Dup04].

Ab Mitte der 80er Jahre wurden vermehrt Halbleiter untersucht, da PAS selektiv auf Leerstellen empfindlich ist. So konnte mit PAS gezeigt werden, daß der bekannte EL2-Defekt in GaAs in seinem metastabilen Zustand eine Leerstelle enthalten muß [Kra90]. Mitte der 90er Jahre begannen Untersuchungen an GaN, wobei PAS die einzige Methode war, die Ga-Leerstellen direkt nachweisen konnte (siehe den Übersichtsartikel von SAARINEN [Saa00]). Inzwischen hat die Positronenvernichtung ihren etablierten Platz unter den Nachweismethoden für Gitterfehlstellen in Halbleitern und Metallen gefunden.

3.2 Positronen im Festkörper

In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung von Positronen im Festkörper beschrieben, während in Abschnitt 3.3 gezeigt wird, welche Informationen man aus den Annihilationssignalen erhalten kann (für Übersichtsartikel bzw. Monographien siehe: [Wes73, See73, Hau79, Bra83, Sme83, Sch88, AK94, Saa98, KR99]). Hierbei bezeichnet man einen idealen Festkörper, der keine Fehlstellen enthält, als 'Bulk'. Praktischerweise verwendet man den Begriff 'Bulk' auch für reale Festkörper, die keine mit PAS nachweisbaren Fehlstellen enthalten.

3.2.1 Thermalisation

Dringt ein Positron in kondensierte Materie ein, so verliert es innerhalb von Bruchteilen seiner Lebensdauer von $(100 - 400) \times 10^{-12}$ s seine ursprüngliche kinetische Energie von einigen keV bis zu einigen MeV: Erst durch Bremsstrahlung, dann durch inelastische Stöße — zuerst mit Elektronen und später mit Plasmonen. Durch Phononenanregung wird das Positron schließlich bis auf thermische Energien ($3/2 k_B T \approx 0.04$ eV bei Raumtemperatur) abgebremst. Nach einigen Picosekunden befindet es sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter. Diesen Vorgang nennt man *Thermalisation*. Danach entsprechen die Geschwindigkeiten bzw. Impulse einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung [Ada88].

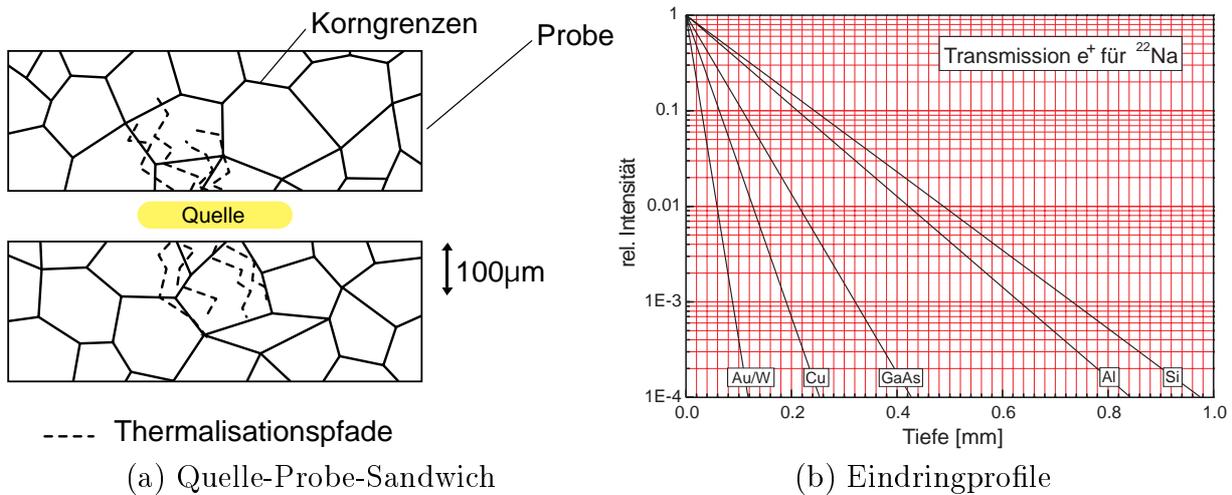


Abbildung 3.2: Thermalisation von Positronen aus radioaktiven Quellen im Kristall in Sandwichgeometrie: (a) Das Positron wird erst durch Bremsstrahlung, dann durch inelastische Stöße mit Elektronen abgebremst, bis es schließlich durch Plasmonen- und Phononenanregung ins thermische Gleichgewicht mit dem Gitter kommt: die Diffusion beginnt. Dargestellt sind einige Thermalisationspfade. Die in (b) dargestellte relative Intensität ist der Bruchteil der Positronen, der in der angegebenen Tiefe noch nicht thermalisiert ist und weiter in die Probe eindringt. Für ^{22}Na beträgt die mittlere Eindringtiefe – je nach Material – bis zu $150 \mu\text{m}$. Diffusion und Einfang von Positronen in Fehlstellen sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

Bei radioaktiven Quellen hängt die mittlere Eindringtiefe nach einer empirischen Formel exponentiell von der Maximalenergie E_{max} der Quelle ab [Hau79, Sch88, KR99]. Für ^{22}Na ($E_{\text{max}} = 544$ keV) beträgt die *mittlere Eindringtiefe*¹ je nach Dichte und Kernladungszahl Z des Materials zwischen $10 \mu\text{m}$ (typ. für hohes Z : Wolfram oder Gold) und $100 \mu\text{m}$ (typ. für niedriges Z : Magnesium oder Silizium) – siehe auch Abbildung 3.2. Bei langsamen Positronen mit Energien von $0.1 - 30$ keV reichen die mittleren Eindringtiefen von 1 nm bis zu einigen Mikrometern.

3.2.2 Diffusion

Mit dem Erreichen des thermischen Gleichgewichtszustands beginnt nach der Thermalisation die Phase der *Diffusion*. Das Positron lebt etwa $100 - 400$ ps im ungestörten

¹Relative Anzahl der tiefer eindringenden Positronen $\sim 1/e$

Kristallgitter, wobei die mittlere Lebensdauer von der Elektronendichte abhängt. Am Ende der Diffusion annihiliert das Positron entweder mit einem Elektron des ungestörten Gitters (Bulk) oder es wird auf dem Weg in eine Fehlstelle eingefangen (siehe auch Abbildung 3.4 und 3.5). Die Diffusion kann für Temperaturen größer als 20 K als dreidimensionaler (3D) ‘Random Walk’ mit einer isotropen Streuung an Phononen beschrieben werden [Pus94, Hüb95]. Auf diesem ‘Irrweg’ durch das Gitter, wie in Abbildung 3.3 zu sehen, ist das Positron empfindlich für leerstellenartige Fehlstellen, die ein attraktives Potential darstellen (siehe Abbildung 3.4).

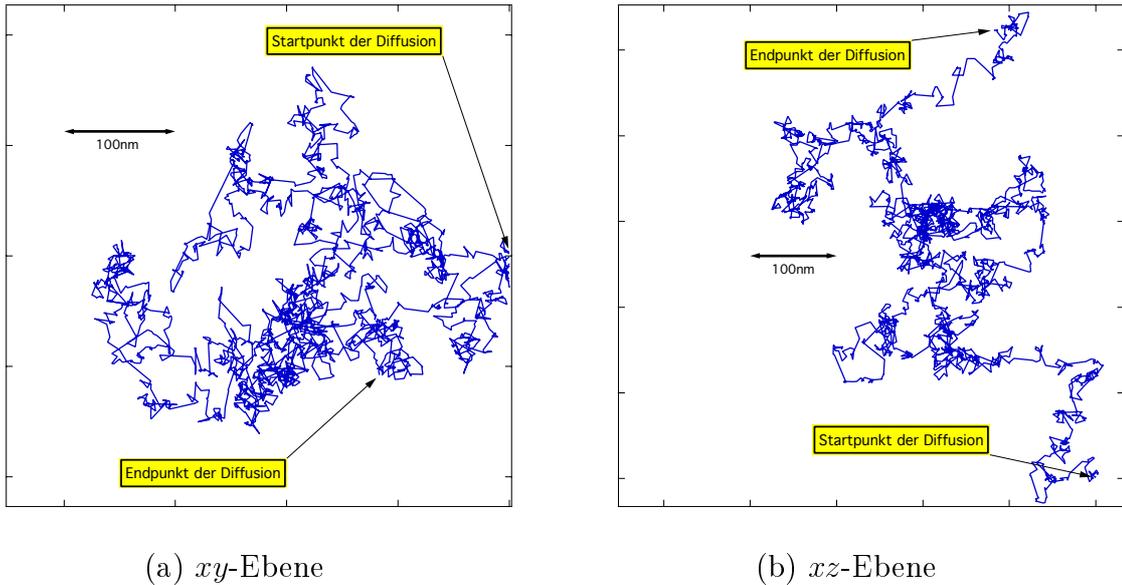


Abbildung 3.3: Dreidimensionale Diffusion (Random-Walk) eines Positrons durch das GaAs Kristallgitter ($\tau_{\text{bulk}} = 230 \text{ ps}$, $D_+ = 2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $T = 300 \text{ K}$) dargestellt als Projektion der gleichen Simulationsrechnung in zwei verschiedenen Ebenen: (a) xy -Ebene und (b) xz -Ebene. Nach der Thermalisation diffundiert das Positron bis es an einer Fehlstelle eingefangen wird oder im ungestörten Gitter zerstrahlt (siehe Abbildung 3.10). Die mittlere freie Weglänge beträgt bei Raumtemperatur 6.3 nm. Die Simulationsrechnung nach HÜBNER [Hüb95] lieferte ca. 2900 Streuereignisse bis zur Annihilation.

Die mittlere Eindringtiefe bei der Thermalisation ist abhängig von Dichte und Kernladungszahl des Materials sowie der kinetischen Energie der Positronen (siehe Abbildung 3.2). Während sie typischerweise zwischen einigen μm ($E_{\text{kin}} = 10 - 20 \text{ keV}$) bis zu fast einem Millimeter ($E_{\text{kin}} = 2 \text{ MeV}$) beträgt, erreicht die mittlere Diffusionsweglänge [Nie83]

$$L_+ = \sqrt{2d D_+ \tau_{\text{eff}}} \quad (3.1)$$

nur etwa 200 – 600 nm im ungestörten Kristall (Bulk). Bei hohen Fehlstellendichten sinkt L_+ sogar auf einige 10 nm. Dabei ist d die Dimension der diffusiven Bewegung², D_+ die materialspezifische Positronendiffusionskonstante und $1/\tau_{\text{eff}} = \lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{bulk}} + \sum \mu_i C_i$ die Annihilationsrate³ — das Reziproke der Lebensdauer. μ_i sind die Trappingkoeffizienten, die zu den Fehlstellen der Konzentrationen C_i gehören, während λ_{bulk} die Annihilationsrate im perfekten Kristall ist. Bei Raumtemperatur beträgt die mittlere freie Weglänge

²Für Festkörper gilt $d = 3$, für Diffusion entlang von Oberflächen $d = 2$.

³Ist nur eine Fehlstellenart vorhanden gilt: $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{bulk}} + \mu C_{\text{defect}}$

typischerweise etwa 5 nm und das Positron erfährt über 1000 Stöße in 100 ps Lebensdauer (vergl. Abbildung 3.3).

Die mittlere Diffusionsweglänge L_+ bedingt den Empfindlichkeitsbereich der Methode: Liegen Fehlstellen so weit auseinander, daß diese von so gut wie keinem Positron auf seinem Diffusionsweg erreicht werden können, so stellt dies die untere Nachweisschwelle dar, die etwa eine Leerstelle auf eine Million Atome beträgt. Erreichen dagegen fast alle Positronen Fehlstellen, so ist das die obere Nachweisschwelle⁴ [Sta99b, Sta99c, Wid98].

3.3 Positronen als Fehlstellensonden

Positroneneinfang

Durch seine positive Ladung erfährt das Positron eine abstoßende Kraft der Atomrümpfe. Jeder fehlende Atomrumpf (Leerstelle) führt daher zu einer Absenkung der potentiellen Energie des Positrons – es entsteht ein attraktives Potential, in dem das Positron lokalisiert werden kann (*Haftstelle*) (siehe Abbildung 3.4). Es geht quantenmechanisch einen

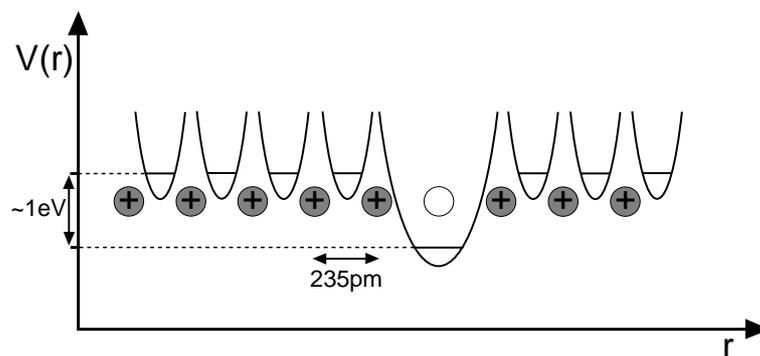


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs $V(r)$ in der Umgebung einer Leerstelle nach SEEGER [See73] (Der Atomabstand für Kupfer ist angegeben). Die Potentialtiefe beträgt ca. 1 eV. Ein einmal in der Leerstelle (offener Kreis) gefangenes Positron kann bis zu seiner Zerstrahlung thermisch aktiviert nicht mehr entkommen (*tiefe Falle*).

gebundenen Zustand ein. Die Ursache für das attraktive Potential kann man auch in einer Ausdehnung der Elektronenwolken der die Leerstelle umgebenden Atome sehen, da dies lokal zu einer negativen Ladung führt. Ist das Positron einmal in einer Leerstelle eingefangen, so kann es aus dieser Falle vor der Zerstrahlung nicht mehr entweichen, weswegen dieses Art des Potentials als *tiefe Falle* bezeichnet wird. Ursache ist die kinetische Energie der Positronen von 0.04 eV bei Raumtemperatur, die verglichen mit der Bindungsenergie an die tiefe Falle von typischerweise 0.5 . . . 1.0 eV viel zu klein zum Entweichen ist (siehe Abbildung 3.4). Im lokalisierten Zustand ‘sieht’ das Positron überwiegend seine nächsten, und zu einem geringen Teil auch sein übernächsten Nachbaratome. Dies bedeutet, daß die Zerstrahlungsparameter (Lebensdauer und Impulsverteilung) von der lokalen atomaren Umgebung der Positronenhaftstelle bestimmt werden (siehe auch Abbildung 3.5 und 3.6). In Abbildung 3.5 (links) und 3.6 (a) wird das Positron als über der Superzelle delokali-

⁴Eine Ausnahme stellt die Messung der Rückdiffusion bei Experimenten mit langsamen Positronen dar, womit man auch höhere Defektdichten bestimmen kann [Sch88].

siert angenommen. Die integrale Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Supercelle ist somit 1.

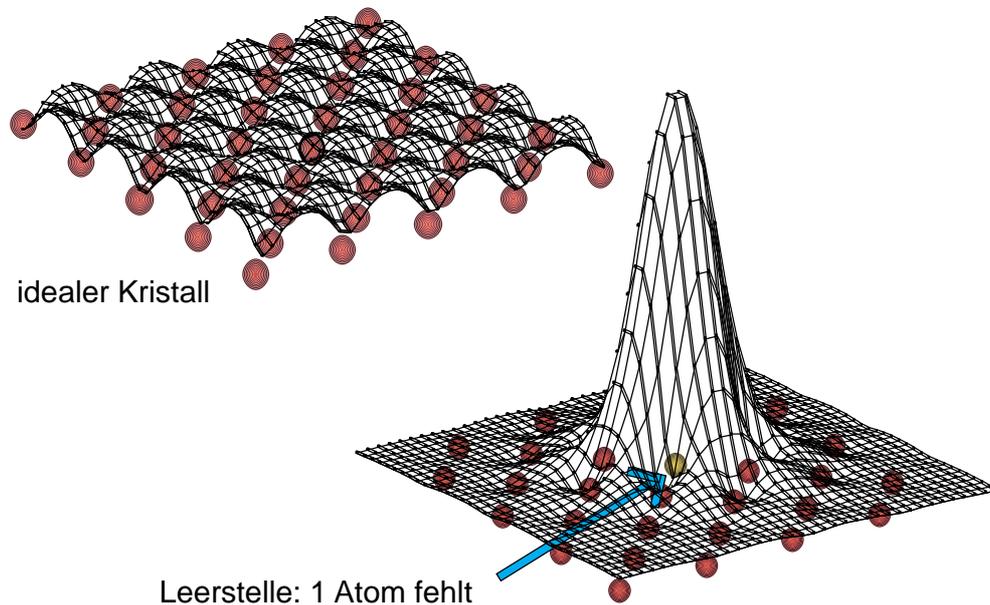


Abbildung 3.5: $\{100\}$ -Ebene in Kupfer (fcc): Atompositionen und Positronendichte. Links ist ein idealer Kristall ohne Fehlstellen (Bulk) dargestellt, während rechts eine Leerstelle in der Ebene zu sehen ist. Man sieht für den ungestörten Kristall (links oben), wie die Positronendichte $|\psi_+|^2$ im Zwischengitterbereich am größten und gleichmäßig verteilt ist: Das Positron ist delokalisiert. Dagegen ist die Wellenfunktion bei Vorhandensein einer Leerstelle am Ort der Leerstelle lokalisiert (rechts unten). Die Skala beider Darstellungen ist jeweils linear, unterscheidet sich aber um einen Faktor von etwa 100 (vergl. Abbildung 3.6). Es wurden numerische Methoden aus Abschnitt 4.6 benutzt.

Negativ geladene Fremdatome oder Antistrukturdefekte in Halbleitern können durch ihr flaches Coulomb-Potential nur bei tiefen Temperaturen bis etwa 100 K als Fallen wirken (vergl. Abbildung 3.7). Aus diesen *flachen Fallen* können Positronen bei höheren Temperaturen thermisch aktiviert entweichen (siehe Abbildung 3.7 und die Diskussion des entsprechenden Trappingmodells in Publikation **A-II** [Lei99]). In Halbleitern können auch geladene Leerstellen auftreten. Hierbei bleiben positiv geladene für Positronen unsichtbar (siehe Abbildung 3.7), während bei negativ geladenen Leerstellen der Trappingkoeffizient temperaturabhängig ist (siehe auch Abbildung 3.18). Positroneneinfang an Zwischengitteratomen, sowie an neutralen oder positiv geladenen Fremdatomen bzw. Antistrukturdefekten findet nicht statt [Pus94, KR99].

Positronenzerstrahlung

Das bislang über den Positroneneinfang Gesagte gilt nur für kristalline bzw. amorphe Festkörper in denen die Elektronendichte hoch ist. In isolierendem Material wie Siliziumdioxid oder Polymeren kann sich jedoch, wie in Gasen, Positronium bilden. Dies ist ein gebundener Zustand zwischen einem Elektron und einem Positron – ähnlich dem Wasserstoffatom. Den Singulett-Zustand bezeichnet man als Para-Positronium (p-Ps), den Triplett-Zustand als Ortho-Positronium (o-Ps). Aufgrund des geraden Gesamtspin kann

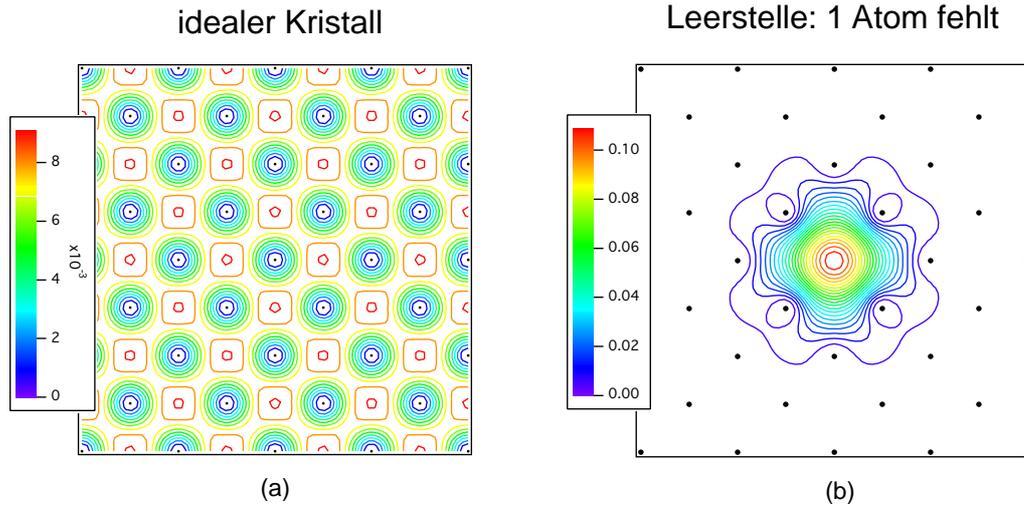


Abbildung 3.6: Kupfer: Positronendichte $|\psi_+|^2$ in der $\{100\}$ -Ebene in Höhenliniendarstellung (links: bulk, rechts: Leerstelle). Gezeigt ist hier die gleiche Atomanordnung (Atome als schwarze Kreise) wie in Abbildung 3.5. Die Skalen der Positronendichte von (a) und (b) unterscheiden sich um einen Faktor 100. Im weißen Bereich in (b) ist die Positronendichte zu gering, um in der gegebenen Skala dargestellt zu werden.

nur der Singulett-Zustand (p-Ps) mit einer Lebensdauer von 125 ps überwiegend spontan in zwei γ -Quanten zerfallen, während der Triplett-Zustand im Vakuum eine Lebensdauer von 140 ns hat und unter Spinerhaltung in drei γ -Quanten zerfällt [Mog95]. In Materie

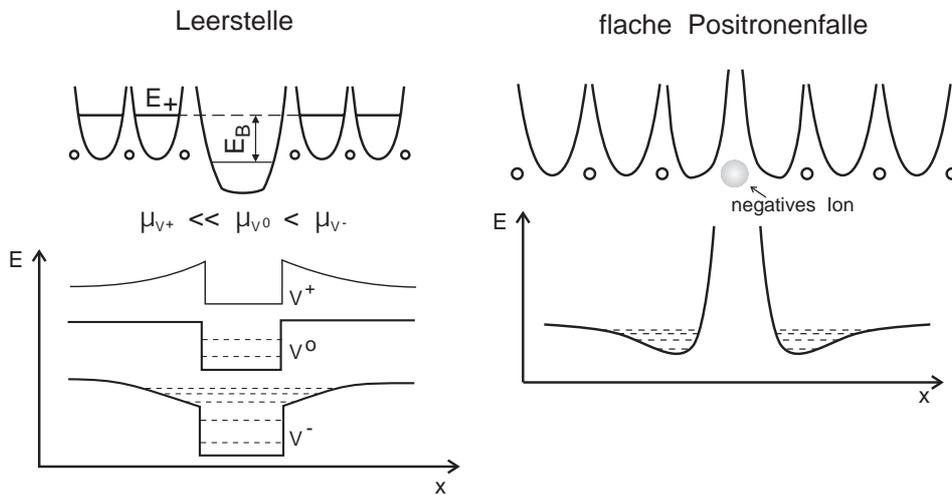


Abbildung 3.7: Kristalldefekte mit attraktivem Potential (schematisch) für Positronen (nach EICHLER [Eic98]): Während man in Metallen nur neutrale Leerstellen V^0 findet, können Leerstellen in Halbleitern auch geladen sein (V^- , V^+). Dann hat das Potential zusätzlich einen Coulombanteil ($\sim 1/x$). Flache Positronenfalle können negative geladene Ionen sein aber auch das Potential der Versetzungslinie.

hängt die Lebensdauer des o-Ps von der Elektronendichte ab. o-Ps zerfällt hier, indem das Positron mit einem anderen Elektron des Materials, das im Gegensatz zu dem gebundenen Elektron einen anti-parallelen Spin besitzt, nach etwa 1 – 5 ns annihiliert (*Pick-Off-Annihilation*) [Mog95]. Für diese Arbeit spielt die Bildung von Positronium jedoch keine

Rolle und wird nicht weiter behandelt.

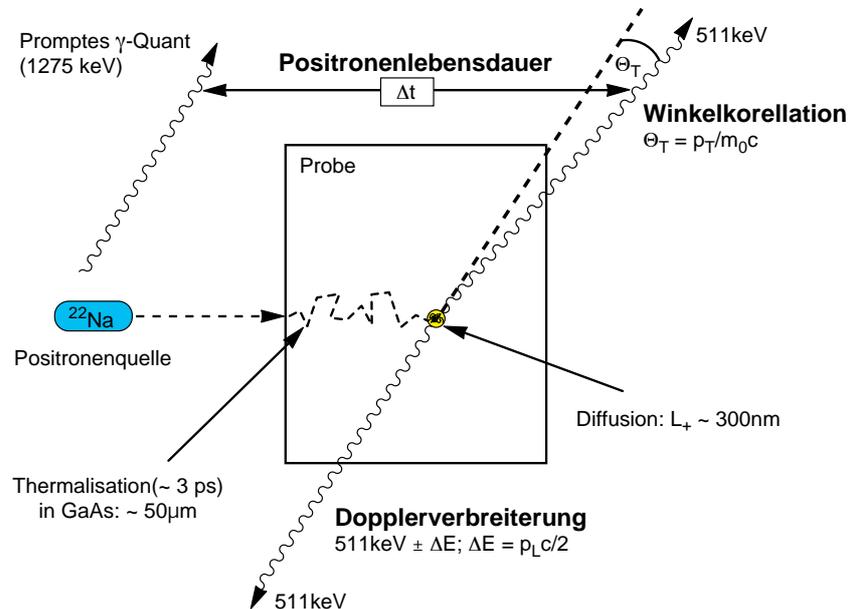


Abbildung 3.8: Verschiedene Messmethoden der Positronenvernichtung: PALS, 1D-ACAR, DBAR nach KRAUSE-REHBERG und LEIPNER [KR99].

Während die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positrons im ungestörten Kristall in den Zwischengitterbereichen am höchsten ist (Abbildung 3.5 oben), wird das Positron, falls es eine Fehlstelle aufstößt, in deren Potential in einen lokalisierten Zustand eingefangen (Abbildung 3.5 unten) und zerstrahlt mit charakteristisch anderen Parametern (Lebensdauer und Impulsverteilung). In einer Leerstelle ist sowohl die Elektronendichte geringer als auch der Überlapp der Positronenwellenfunktion mit Rumpfelektronen viel kleiner als im delokalisierten Fall. Dadurch ändert sich die Positronenlebensdauer ebenso wie die charakteristische Impulsverteilung.

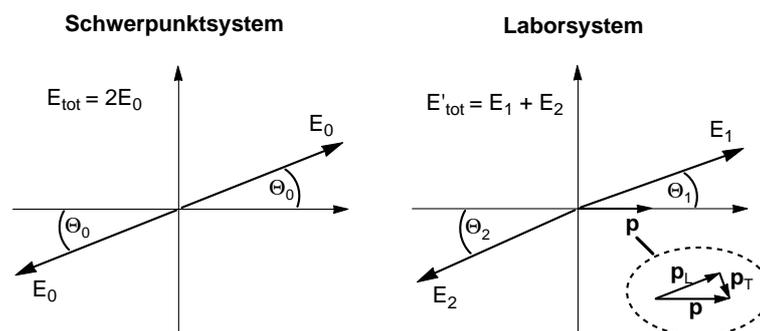


Abbildung 3.9: Impulsverteilung im Schwerpunkt- und Laborsystem: Im Schwerpunktsystem werden beide γ -Quanten antiparallel mit einer Energie von $E_0 = m_0c^2$ emittiert (links). Im Laborsystem kommt es dagegen aufgrund des von Null verschiedenen Impulses des Elektron-Positron-Paares zu einer Abweichung von der Antiparallelität und einer Änderung der Energie der emittierten γ -Quanten (Doppler-Effekt).

Bei der Annihilation eines Positrons mit einem Elektron werden die Ruhmassen beider Teilchen ($2m_0c^2$) sowie ihre gemeinsame kinetische Energie als γ -Strahlung frei. Aufgrund

der Energie- und Impulserhaltung erfolgt die Zerstrahlung in der Regel in zwei kolleare γ -Quanten⁵, die im Schwerpunktsystem eine Energie von jeweils 511 keV besitzen und in einem relativen Winkel von 180° abgestrahlt werden (siehe Abbildung 3.9 links) [Wes73].

Im Laborsystem ist der Gesamtimpuls des Systems aufgrund des Impulsbeitrages der Elektronen von Null verschieden (Abbildung 3.9 rechts). Bei der Zerstrahlung thermalisierter Positronen liefert der Elektronenimpuls den wesentlichen Anteil zum Gesamtimpuls des Systems, während der Impuls des Positrons vernachlässigt werden kann. Die Energieänderung der γ -Quanten

$$E_\gamma = (511 \pm \Delta E) \text{ keV} \quad \text{um} \quad \Delta E = \frac{1}{2} p_L c \quad , \quad (3.2)$$

wird in der Dopplerverbreiterung der 511 keV-Annihilationslinie sichtbar, wobei p_L der Longitudinalimpuls des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit ist [Wes73, See73].

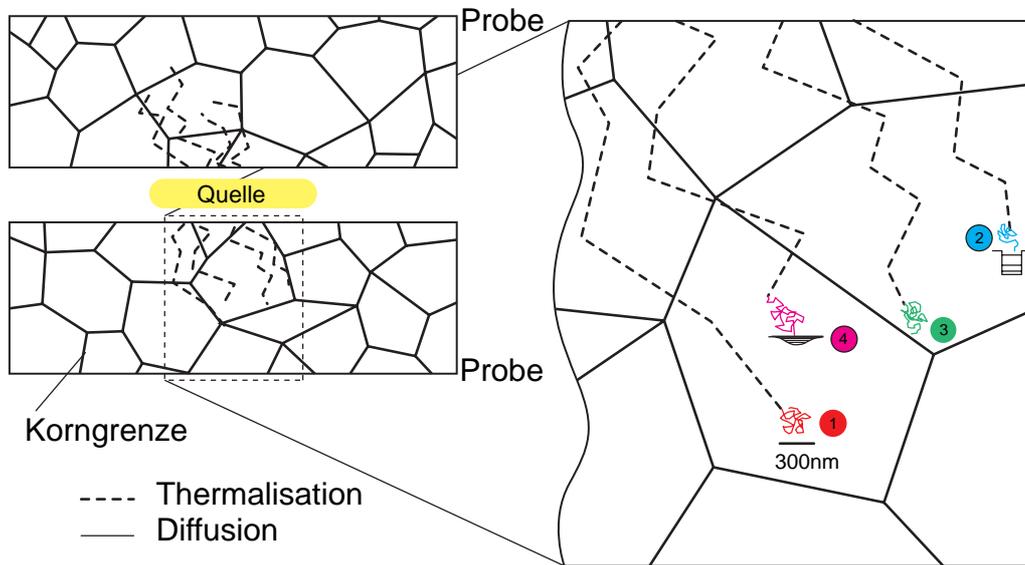


Abbildung 3.10: Thermalisation und Diffusion: Positronen aus radioaktiven Quellen werden im Kristall abgebremst (Thermalisierung): Sie kommen schließlich ins thermische Gleichgewicht mit dem Gitter. Die folgende Diffusion ist durch Streuung an Phononen bestimmt. Die Positronen bewegen sich in einem Random-Walk-Prozess bis sie in eine Fehlstelle eingefangen werden: (2) – tiefe Falle (siehe auch Abbildung 3.4) bzw. (4) – flache Falle (vergl. Abbildung 3.7). Sonst zerstrahlen sie im ungestörten Gitter (1). In polykristallinen Festkörpern können Positronen auch an Korngrenzen lokalisiert werden (3).

Ebenso weicht die relative Richtung der beiden ausgesandten γ -Quanten um einen kleinen Winkel $\theta = \theta_1 - \theta_2 \approx p_T/m_0c$ von 180° ab. p_T ist dabei die transversale Impulskomponente. Die Dopplerverbreiterung und die eindimensionale Winkelkorrelation (1D-ACAR) messen die gleiche Impulskomponente

$$p_L = 2 \Delta E/c = \sin(\theta_z m_0 c) \approx \theta_z m_0 c \quad , \quad (3.3)$$

wobei m_0 die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Nach Gleichung (3.3) entspricht $\Delta E = 1 \text{ keV}$ in der Dopplerverbreiterung $p_L = 0.54 \text{ a. u.} = 3.91 \times 10^{-3} m_0 c$ oder $\theta_z = 3.91 \text{ mrad}$ in 1D-ACAR Experimenten (a. u.: atomic units) [Ala95].

⁵Der 1- γ - bzw. 3- γ -Zerfall ist mit einem Faktor $1/\alpha$, bzw. $1/\alpha^3$ unterdrückt (α : Feinstrukturkonstante).

So erhält man durch Messung der Zerstrahlungsquanten Informationen über Dichte und Impulsverteilung der Elektronen am Lokalisationsort des Positrons. Im Falle des Einfangs in eine Fehlstelle erhält man somit Signale aus ihrer chemischen Umgebung – d.h. der benachbarten Atome (siehe Abbildung 3.5 und 3.6).

In Abbildung 3.10 ist dargestellt, wie Positronen nach der Thermalisation diffundieren und in verschiedene Arten von Fehlstellen eingefangen werden können: Es wurde versucht, die Größenverhältnisse zwischen Thermalisation- und Diffusionswegen anzudeuten. Jedoch ist der Diffusionsweg im Vergleich immer noch viel größer als in der Wirklichkeit.

Positronenquellen

Positronen stammen entweder aus einer radioaktiven Quelle oder aus einem Positronenstrahl. Als Positronenquelle nutzen die meisten Arbeitsgruppen in der Festkörperphysik den β^+ -Strahler ^{22}Na , der unter Aussendung eines Positrons in einen angeregten Zustand von ^{22}Ne übergeht (vergl. Abbildung 3.11). Innerhalb von 3.7 ps fällt der angeregte Neon-

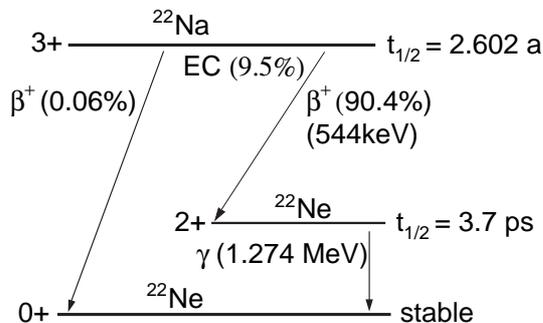


Abbildung 3.11: Zerfallsschema von ^{22}Na : Das radioaktive Na-Isotop zerfällt zu 90.4% unter Aussendung eines β^+ -Teilchens und eines Elektronenneutrinos in einen angeregten Zustand von ^{22}Ne . Dieser angeregte Zustand geht im Mittel nach 3.7 ps unter Aussendung eines 1.275 MeV γ -Quants in den Grundzustand über.

kern unter Aussendung eines γ -Quants (1.275 MeV) in den Grundzustand. In der Lebensdauerspektroskopie nutzt man dies, indem man dieses γ -Quant als Startsignal nachweist (siehe Abbildung 3.8). Bei Messungen der Impulsverteilung stört das hochenergetische γ -Quant jedoch, da es durch Comptonstreuung zu einem unerwünschten Untergrund unter dem 511 keV-Photopeak führt.

Um dies bei Messungen der Elektronenimpulsverteilung zu vermeiden, bietet es sich an, das Isotop ^{68}Ge zu nutzen, wo beim β^+ -Zerfall die Wahrscheinlichkeit eines störenden γ -Quants nur 3.1% beträgt. Dieses Isotop hat eine Halbwertszeit von 270 Tagen, und ist deswegen als wartungsarme Laborquelle prinzipiell geeignet. Ein Problem stellt jedoch die

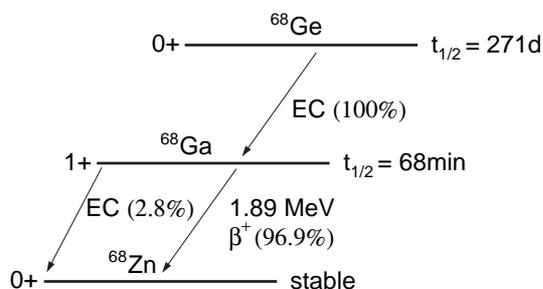


Abbildung 3.12: Zerfallsschema von ^{68}Ge (Ga-Isotopengenerator): Das radioaktive Ge-Isotop zerfällt durch Elektroneneinfang zu 100% in ^{68}Ga , welches zu 96.9% im Mittel nach 68 min unter Aussendung eines β^+ -Teilchens in das stabile ^{68}Zn zerfällt.

Form des kommerziell verfügbaren Isotops dar, das bei Raumtemperatur als gasförmiges GeCl_4 vorliegt. Dieses Problem wurde in Bonn durch die Bestrahlung eines GaP-Wafer im Zyklotron umgangen. Dort wird über eine (d-3n)-Reaktion der β -Strahler ^{68}Ge aktiviert

[Haa05]. Dadurch bleibt das ^{68}Ge im Kristall eingeschlossen und ist leicht als Positronenquelle zur Messung der Dopplerverbreiterung zu verwenden (für Details siehe HAAKS *et al.* [Haa05]).

3.4 Messungen der Positronenlebensdauer

Bei Nutzung einer ^{22}Na -Quelle erfolgt die Messung der Positronenlebensdauer durch den Nachweis des prompten 1.275 MeV γ -Quantes als START und eines der beiden 511 keV γ -Quanten, die bei der Vernichtung als Annihilationsstrahlung ausgesandt werden, als STOP (vergl. Abbildung 3.8).

Nach wenigen Picosekunden ist ein Positron thermalisiert, und seine mittlere Lebensdauer $\tau = 1/\lambda$ (das reziproke der Annihilationsrate λ) wird proportional zur Elektrodendichte am Aufenthaltsort des Positrons. Befindet sich das Positron im ungestörten Kristallvolumen (bulk) hält es sich, wie in Abbildung 3.5 und 3.6 (jeweils links) zu sehen, hauptsächlich im Zwischengitter auf. Es annihiliert dort nach einer materialspezifischen mittleren Lebensdauer bevorzugt mit einem Valenzelektron. Ist dagegen, wie in Abbildung 3.5 bzw. 3.6 (jeweils rechts) eine Leerstelle vorhanden, und wird das Positron dort eingefangen, so annihiliert es nach einer messbar längeren Lebensdauer, da die Valenzelektronendichte in der Umgebung der Leerstelle geringer als im Bulk ist.

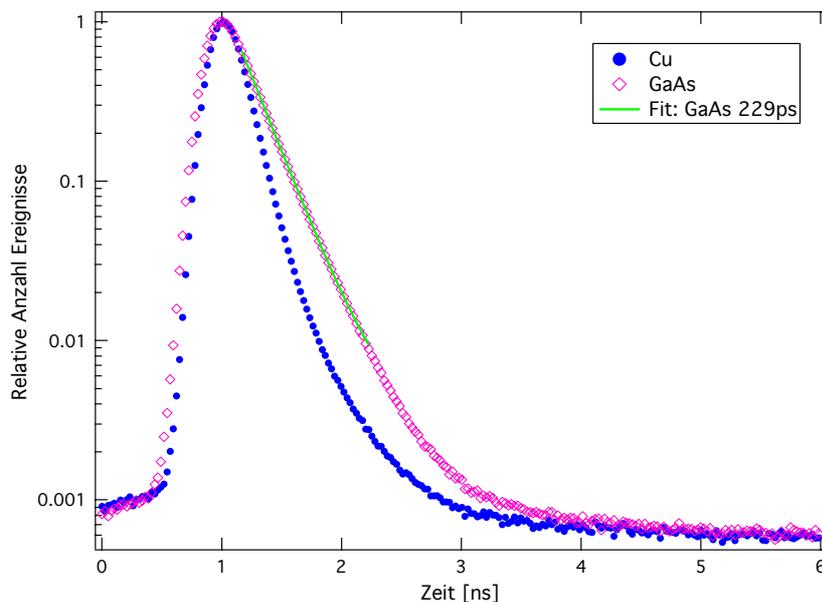


Abbildung 3.13: Beispiel für ein Lebensdauerspektrum in für PAS fehlstellenfreien GaAs- und Cu-Kristallen. Dargestellt sind die relativen Ereigniszahlen über 400 Kanäle mit einer Auflösung von 25.9 ps/Kanal. Die Spektren sind Rohdaten, ohne Quell- und Untergrundkorrektur mit unterschiedlicher Zeitauflösung und Zeitnullpunkt. An das GaAs-Spektrum wurde eine exponentielle Komponente mit einer Lebensdauer von 229 ps angepasst (durchgezogene Linie).

Das gemessene Positronenlebensdauerspektrum setzt sich aus den Beiträgen der Positronenlebensdauern des ungestörten Gitters $\tau_{\text{bulk}} = 1/\lambda_{\text{bulk}}$ und der charakteristischen Positronenlebensdauern τ_i der N verschiedenen Fehlstellen zusammen. Für die mittlere

Lebensdauer τ_{av} erhält man dann

$$\tau_{\text{av}} = \eta_0 \tau_{\text{bulk}} + \sum_{i=1}^N \eta_i \tau_i \quad \text{mit} \quad \eta_0 = 1 - \sum_{i=1}^N \eta_i, \quad (3.4)$$

oder

$$\tau_{\text{av}} = I_0 \tau_0 + \sum_{i=1}^N I_i \tau_i \quad \text{mit} \quad I_0 = 1 - \sum_{i=1}^N I_i, \quad (3.5)$$

und

$$I_i = \frac{\kappa_i}{\lambda_0 - \lambda_i} \quad \text{mit} \quad \lambda_0 = \lambda_b + \sum_{i=1}^N \kappa_i, \quad (3.6)$$

wobei η_i den relativen Anteil der in die Fehlstellenart i eingefangenen Positronen darstellt, die mit der charakteristischen Lebensdauer (Annihilationsraten) τ_i (λ_i) zerstrahlen. I_i sind die Intensitäten, die man direkt aus der Lebensdauerzerlegung erhält, τ_0 die sogenannte *reduzierte Bulklebensdauer* ($\lambda_0 = 1/\tau_0$). Somit ist η_0 der Anteil der Positronen, die nicht in eine Fehlstelle eingefangen wurden und im ungestörten Gitter zerstrahlen.

Mit den Einfangraten κ_i , die man durch Umstellung von Gleichung (3.6) erhält, läßt sich die Fehlstellendichte C_i nach

$$C_i = \kappa_i \frac{1}{\mu_i} \quad (3.7)$$

bestimmen [Hau79, KR99]. Dabei ist μ_i der Trappingkoeffizient der Fehlstellenart i .

Ein grundlegendes Problem bei PALS ist die Zerlegung der Spektren in Anteile verschiedener Defektarten⁶. Es zeigt sich, daß man selbst bei hoher Statistik und guter Zeitaufösung der Apparatur nur Lebensdauerkomponenten trennen kann, deren Lebensdauerdifferenz mindestens zweimal die Auflösung in ps/Kanal (Kanaltbreite in Picosekunden) beträgt [Som96]. Üblicherweise lassen sich Lebensdauerspektren in 2-3 Komponenten zerlegen.

Ein Vorteil der Positronenlebensdauermessungen gegenüber einer Messung der Impulsverteilung (DBAR) ist die Möglichkeit, mehrere Defektarten in einem Spektrum zu identifizieren, sowie deren Konzentration zu bestimmen [Hau79, KR99]. So kann z. B. zwischen Einfachleerstellen und Leerstellenagglomeraten verschiedener Größe unterschieden werden.

3.5 Impulsverteilung der Annihilationsstrahlung

Da die Positronenlebensdauer nur auf die Elektronendichte empfindlich ist, liefert sie häufig keine aussagekräftige Information über die chemische Umgebung des Annihilationsereignisses. Das bedeutet, daß mit PALS alleine oft keine Identifikation des Untergitters möglich ist, oder erkennbar wäre, ob Leerstellen isoliert oder in Komplexen mit Verunreinigungs- oder Dotieratomen auftreten. Wichtig ist deswegen die Kombination mit einer Methode, die zusätzliche Informationen über die nächsten Nachbaratome liefert. Dies kann für die eindeutige Identifikation von Punktdefekten entscheidend sein.

⁶Hier konnten inzwischen einige methodische Verbesserungen erzielt werden, die es ermöglichen, Artefakte einer falschen Zerlegung zu erkennen [Som96, Sta96]

Eine Möglichkeit ist die Messung der Impulsverteilung der Annihilationsstrahlung, was zum einen mit Hilfe einer Messung der Winkelkorrelation oder zum anderen der Dopplerverbreiterung erfolgen kann. Da Winkelkorrelationsmessungen sehr starke radioaktive Quellen und eine aufwendige Meßtechnik erfordern, wird meist einer Messung der Dopplerverbreiterung, wie unten beschrieben, der Vorzug gegeben.

3.5.1 Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie

Die Dopplerverbreiterung $\Delta E = \frac{1}{2} p_L c$ liefert eine Aussage über die Impulsverteilung der Elektronen am Annihilationsort [Sme83]. Sie beträgt typischerweise einige keV und kann leicht mit einem Reinst-Germaniumdetektor nachgewiesen werden, der heutzutage eine typische Energieauflösung von 1.1 – 1.4 keV (FWHM) bei 477.6 keV der ${}^7\text{Be}$ -Linie hat.

Elektronen der äußersten Schale (*Valenzelektronen*) sind in einem Atom viel schwächer durch das – teilweise abgeschirmte – Coulombpotential des Kerns gebunden als Elektronen der inneren Schalen (*Rumpfelektronen*). Dadurch erhält man von Valenz- bzw. Rumpfelektronen stark unterschiedliche Beiträge zum Impuls des Elektron-Positron-Paares bei der Zerstrahlung. Somit trägt die Form der Annihilationslinie Informationen über die an der Zerstrahlung beteiligten Elektronen. Insbesondere bestimmen Valenz- und Rumpfelektronen die Form der Annihilationslinie in unterschiedlichen Impulsbereichen. So ist der Hochimpulsteil der Annihilationslinie überwiegend durch Zerstrahlung mit Rumpfelektronen geprägt (vergl. Abschnitt 4.6).

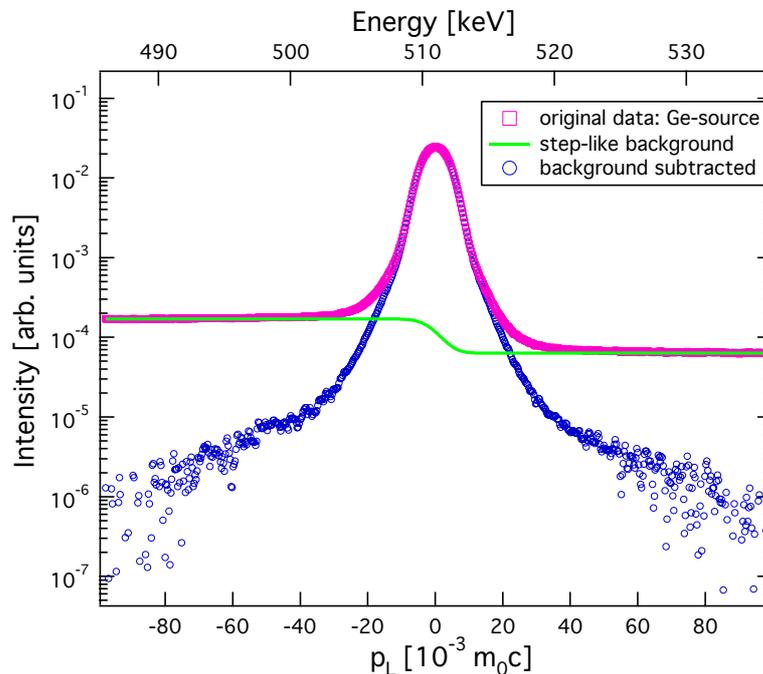


Abbildung 3.14: GaAs-Bulk: Linienform der dopplerverbreiterten Annihilationslinie mit einem Ge-Detektor gemessen (Daten von M. Haaks). Die Abbildung zeigt, wie der durch Kleinwinkel-Comptonstreuung verursachte Untergrund korrigiert wird. Dabei wird eine Stufe gefaltet mit der genäherten Detektorauflösungsfunktion abgezogen. Dennoch bleiben im Hoch- wie im Niedrigimpulsbereich exponentiell abfallende Artefakte zurück. Diese beeinträchtigen jedoch nicht die Bestimmung des S -Parameters. Auch der W -Parameter kann bis etwa $20 \times 10^{-3} m_0 c$ bestimmt werden.

Deswegen eignet sich besonders der Hochimpulsteil ($p_L \geq 15 \times 10^{-3} m_0c$) zur Identifikation der chemischen Umgebung von Positronenhaftestellen, da die Positronenwellenfunktion in leerstellenartigen Defekten lokalisiert ist und viel stärker mit Rumpfelektronen der *nächsten* Nachbaratome als mit weiter entfernten überlappt. Elektronen der inneren Schalen sind aber für die Art der die Leerstelle umgebenden Atome charakteristisch, so daß z. B. in Verbindungshalbleitern oder intermetallischen Phasen eine Identifikation des Untergitters im Prinzip möglich wird [Ala95, Egg01]. Ebenso beeinflußt eine Dekoration von Leerstellen mit Fremd- oder Dotieratomen die Impulsverteilung bei höheren Impulsen [Ala95], wobei z. T. schon ein Fremd- bzw. Dotieratom, das auf einem direkten Nachbarplatz zur Leerstelle sitzt, ausreicht, um die Impulsverteilung charakteristisch zu ändern.

Wie in Abbildung 3.14 zu sehen, verursacht Kleinwinkel-Comptonstreuung der 511 keV-Annihilationsquanten einen erheblichen Untergrund. Dieser entsteht durch Streuung (mit geringem Energieübertrag) der γ -Quanten in allem Material, das sich zwischen dem Annihilationsort der Positronen und dem aktiven Detektorvolumen befindet.

Verwendet man, wie die meisten Forschungsgruppen, ^{22}Na als Positronenquelle, erhält man durch Compton-Streuung der hochenergetischen 1.275 MeV γ -Quanten einen zusätzlichen Untergrund, der sich numerisch nur schwer abziehen läßt.

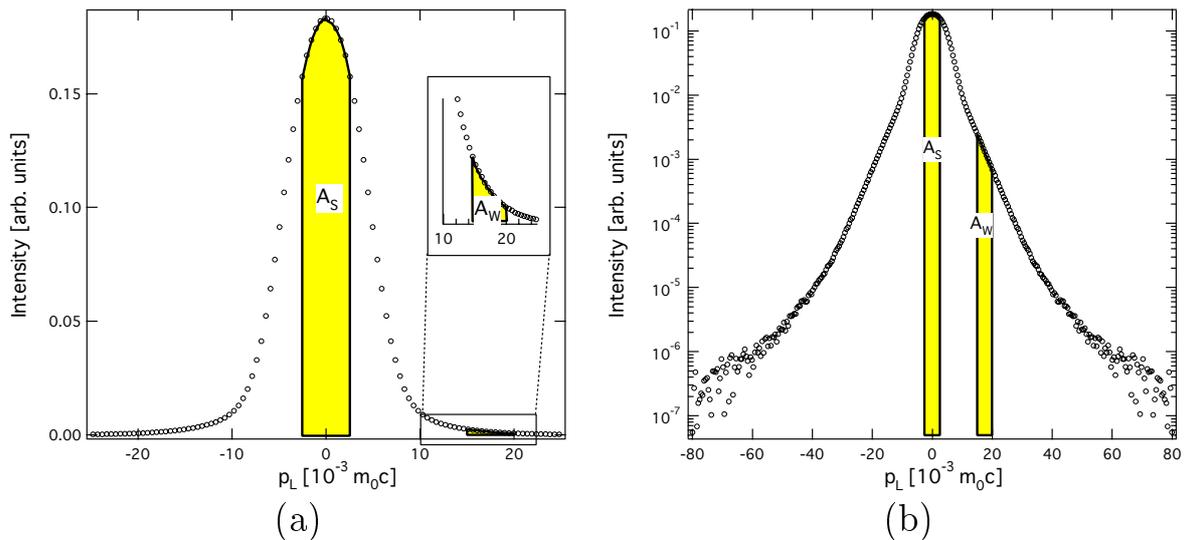


Abbildung 3.15: Impulsverteilung: Bestimmung des S - und W -Parameters. Darstellung der Impulsverteilung von GaAs, die mit einem Ge-Ge-Detektor-Setup in Koinzidenz gemessen wurde (Daten von K. Saarinen). (a) in linearer und (b) in halb-logarithmischer Darstellung. Der W -Parameter $W = A_W/A_{\text{tot}}$ wurde im Impulsfenster $15 \dots 20 \times 10^{-3} m_0c$ bestimmt. Die Grenzen des S -Parameters $S = A_S/A_{\text{tot}}$ werden so gewählt, daß die Fläche A_S etwa die Hälfte der Gesamtfläche A_{tot} ausmacht (siehe auch Abschnitt 4.6.4).

Da die Energieauflösung des Detektors in der gleichen Größenordnung wie die Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie ist, wurden die Resultate früher nur integral durch sogenannte *Linienformparameter* wiedergegeben, die die relativen Anteile der Annihilation mit Valenzelektronen (S -Parameter – von engl.: *shape*) und Rumpfelektronen (W -Parameter – von engl.: *wing*) beschreiben. In Abbildung 3.15 ist die Bestimmung von S - und W -Parametern an stark untergrundreduzierten Spektren (Ge-Ge-Koinzidenz) dargestellt. Für in Leerstellen lokalisierte Positronen besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, mit Elektronen des Valenzbandes (niedriger Impuls) als mit kernnahen Rumpfelektronen

(hoher Impuls) zu zerstrahlen, so daß bei einer erhöhten Fehlstellendichte im Empfindlichkeitsbereich der Positronen ein gegenüber dem defektfreien Material größerer S -Parameter gemessen wird. Vorausgesetzt es liegt nur eine Art von Fehlstellen vor, stellt die Messung des S -Parameters eine geeignete Methode zur Bestimmung der Fehlstellendichte in Metallen und Halbleitern dar [Wid98, Ben02, Haa03].

Bei der Messung der Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie ist es möglich, durch den gleichzeitigen Nachweis beider Annihilationsquanten in Koinzidenz (**C-DBAR** = engl.: **C**oincidence **DBAR**) das Peak/Untergrundverhältnis um zwei Größenordnungen zu verbessern, was erstmals durch LYNN *et al.* [Lyn77] realisiert wurde (vergl. Abbildung 3.14 und 3.15). Diese Technik ermöglicht jedoch erst im Vergleich zu theoretischen Berechnungen der Impulsverteilung [Ala95, Ala96] eine eindeutige Identifikation von Leerstellen auf verschiedenen Untergittern sowie Komplexen von Leerstellen mit Fremd- oder Dotieratomen (vergl. Kapitel 4.6 und für eine neue mathematische Untergrundkorrektur [Haa05]).

3.5.2 Analyse der Spektren

Da im allgemeinen kein vollständiger Positroneneinfang in Fehlstellen einer Art (z. B. Leerstellen) vorliegt, muß man die Dopplerspektren zerlegen, um die charakteristische Impulsverteilung für in Leerstellen eingefangene Positronen zu erhalten. Dazu ist es notwendig,

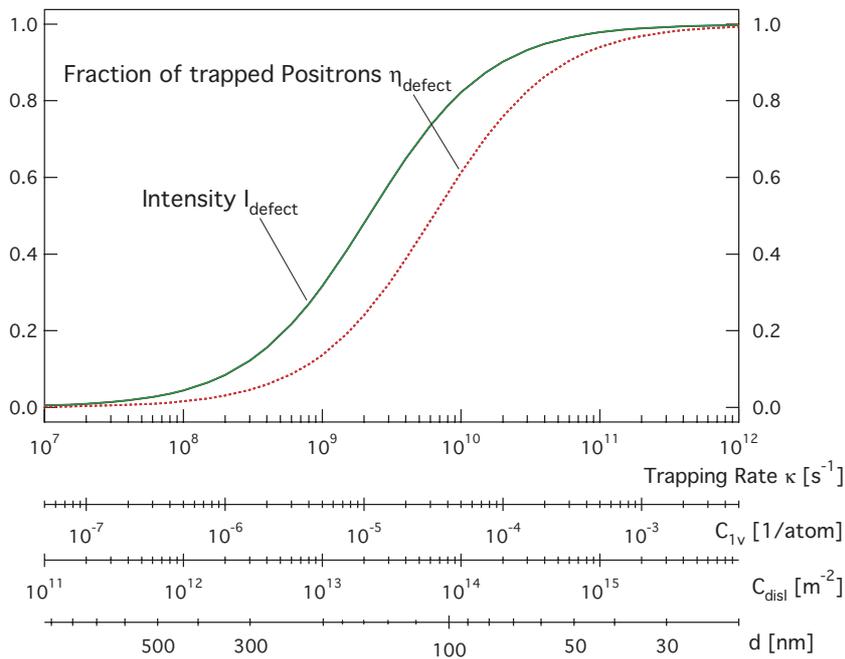


Abbildung 3.16: Anteil eingefangener Positronen und Intensität der Lebensdauerzerlegung gegen die Einfangrate κ am Beispiel Aluminium: $D_+ = (1.7 \pm 0.2) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $\mu_{\text{disl}} = 1.0 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $\mu_{1V} = 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Sind – wie in AlCu – Ausscheidungen vorhanden, wird für ihre Größe ein Durchmesser von 2 nm angenommen. Man erkennt deutlich den Unterschied, besonders im Bereich von $\eta_{\text{defect}} \approx 0.5$ (50% Einfang). Die weiteren Skalen betreffen die Dichte von Leerstellen pro Atom C_{1V} , die Versetzungsdichte C_{disl} und den mittleren Abstand d von Ausscheidungen.

Doppler- mit Lebensdauermessungen zu kombinieren, da sowohl die mittlere Lebensdauer

τ_{av} als auch die Impulsverteilung des Elektron-Positron-Paares $f(p_z)$ Linearkombinationen der Annihilation im ungestörten Kristall (bulk – Index ‘bulk’) und in Fehlstellen (defects – index ‘defect’) sind (siehe Gleichung (3.4) für $N = 1$: $\eta_1 = \eta_{\text{defect}}$). Im Falle nur einer Defektart erhält man:

$$\tau_{av} = (1 - \eta_{\text{defect}})\tau_{\text{bulk}} + \eta_{\text{defect}}\tau_{\text{defect}} \quad (3.8)$$

$$f(p_z) = (1 - \eta_{\text{defect}})f_{\text{bulk}}(p_z) + \eta_{\text{defect}}f_{\text{defect}}(p_z) \quad , \quad (3.9)$$

wobei η_{defect} der Anteil der in Fehlstellen annihilierten Positronen ist. Unter der Voraussetzung, daß gleichzeitige PALS-Messungen alle Unbekannten in (3.8) bestimmen, liefern Gleichung (3.8) und (3.9) f_{defect} , falls f_{bulk} bekannt ist.

Abbildung 3.16 zeigt – am Beispiel Aluminium – den Unterschied zwischen dem Anteil der in eine Fehlstellenart eingefangener Positronen η_{defect} (η_1 in Gleichung (3.4) für $N = 1$) und der zu einer defektspezifischen Lebensdauer gehörenden Intensität I_{defect} (I_1 in Gleichung (3.5) für $N = 1$), die man direkt aus der Zerlegung eines Lebensdauerspektrums erhält.

Für ausgedehnte Fehlstellenagglomerate wie Ausscheidungen ist der Positroneneinfang nicht – wie durch Gleichung (3.7) beschrieben – ratenlimitiert, sondern diffusionslimitiert:

$$\kappa_i = \frac{4\pi D_+ r_{\text{eff}}}{\Omega} C_i \quad , \quad (3.10)$$

wobei r_{eff} der effektive Einfangradius der Ausscheidung, Ω das Atomvolumen und C_i die Konzentration ist. Für die Anzahl von Ausscheidungen gilt: $N_i = C_i/\Omega$ und $N = 6(\pi d^3)$ [Dlu87a].

3.5.3 Bestimmung der Fehlstellenart

Während man in der Lebensdauerspektroskopie die charakteristische Positronenlebensdauer einer Fehlstellenart im Prinzip durch die korrekte Zerlegung eines Lebensdauerspektrums erhält, ist diese Zerlegung bei Dopplermessungen, wie oben gezeigt, nur möglich, falls gleichzeitig Lebensdauermessungen vorgenommen werden.

S-W-Plot und R-Parameter

Man kann jedoch durch DBAR die Fehlstellenart auch anderes charakterisieren, indem man entweder den von MANTL [Man78] eingeführten defektspezifischen *R-Parameter* bestimmt oder – besser noch – die Messdaten in einem sogenannten *S-W-Plot* aufträgt. Hat man parallel PALS-Messungen durchgeführt, kann der *W-Parameter* auch gegen die mittlere Positronenlebensdauer aufgetragen werden. Dazu schreibt man Gleichung (3.9) für den *S*- und *W*-Parameter sowie für die mittlere Lebensdauer τ_{av} hin:

$$S = (1 - \eta_{\text{defect}})S_{\text{bulk}} + \eta_{\text{defect}}S_{\text{defect}} \quad (3.11)$$

$$W = (1 - \eta_{\text{defect}})W_{\text{bulk}} + \eta_{\text{defect}}W_{\text{defect}} \quad , \quad (3.12)$$

$$\tau_{av} = (1 - \eta_{\text{defect}})\tau_{\text{bulk}} + \eta_{\text{defect}}\tau_{\text{defect}} \quad , \quad (3.13)$$

Löst man Gleichung (3.11) und (3.12) bzw. Gleichung (3.12) und (3.13) nach η_{defect} auf und setzt gleich, so erhält man:

$$\begin{aligned} S &= R W + b \\ \tau_{av} &= R' W + b' \end{aligned} \quad (3.14)$$

mit

$$R = \frac{S_{\text{defect}} - S_{\text{bulk}}}{W_{\text{defect}} - W_{\text{bulk}}} \quad \text{und} \quad b = S_{\text{bulk}} - R W_{\text{bulk}} \quad (3.15)$$

$$R' = \frac{\tau_{\text{defect}} - \tau_{\text{bulk}}}{W_{\text{defect}} - W_{\text{bulk}}} \quad \text{und} \quad b' = \tau_{\text{bulk}} - R' W_{\text{bulk}} . \quad (3.16)$$

Die Steigung R in einem S-W-Plot (auch als R -Parameter bezeichnet) ist charakteristisch für die Art der vorhandenen Fehlstellen, aber unabhängig von ihrer Konzentration. Das

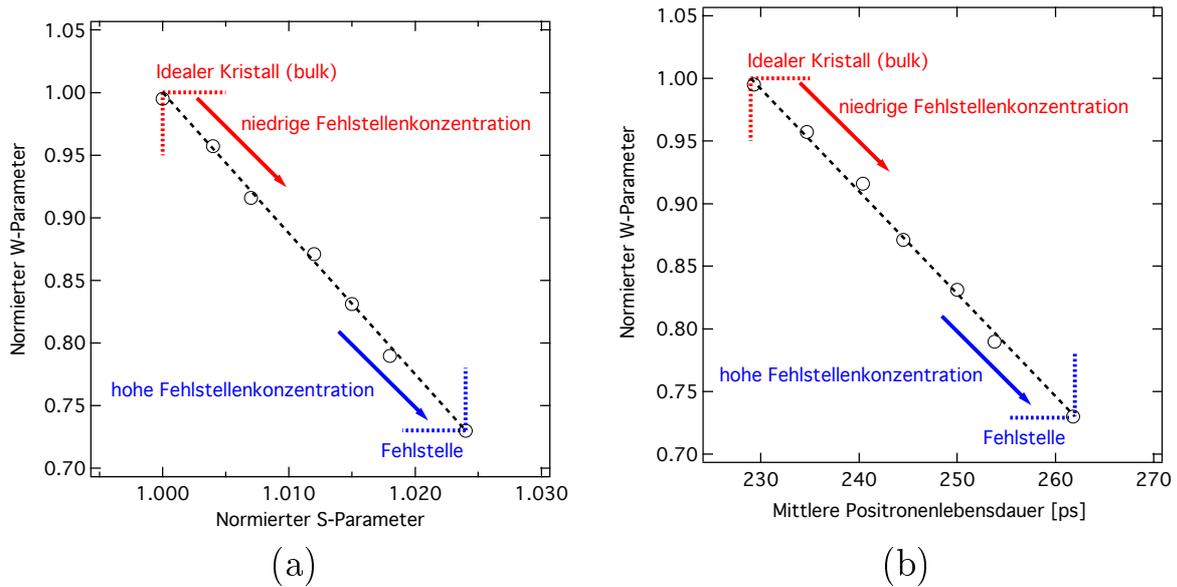


Abbildung 3.17: Darstellung der Annihilationsparameter der Dopplerverbreiterung: S-W-Plot (a) und τ_{av} -W-Plot (b) (schematisch (keine echten Messwerte) – Zahlenwerte der Achsen für GaAs). Die Pfeile deuten die Richtung steigender Fehlstellenkonzentration an. Ist nur eine Fehlstellenart vorhanden, deren Konzentration sich aber ändert, so liegen alle Messpunkte näherungsweise auf einer Geraden in der S-W- bzw. τ_{av} -W-Ebene. Die Gerade geht im S-W-Plot von den charakteristischen Werten für den ungestörten Kristall ($W_{\text{bulk}}|S_{\text{bulk}}$) zu den charakteristischen Werten der Fehlstellenart ($W_{\text{defect}}|S_{\text{defect}}$). Dies gilt analog für einen τ_{av} -W-Plot.

Gleiche gilt analog für R' im τ_{av} -W-Plot. Allerdings ist der y -Achsenabschnitt b bzw. b' ebenso charakteristisch für eine Fehlstellenart. Dies führt in einem S-W-Plot dazu, daß – falls sich nur die Konzentration nicht aber die Art der Fehlstellen ändert – alle Punkte auf einer Geraden liegen, die von den S - und W -Parametern des ungestörten Kristalls – dem Punkt ($W_{\text{bulk}}|S_{\text{bulk}}$) – zu den charakteristischen S - und W -Werten der Fehlstellenart – dem Punkt ($W_{\text{defect}}|S_{\text{defect}}$) – geht (siehe Abbildung 3.17 für eine schematische Darstellung).

3.6 Temperaturabhängige Positronenmessungen

Durch Messung der mittleren Lebensdauer oder des S -Parameters als Funktion der Temperatur kann man feststellen, ob Leerstellen neutral oder negativ geladen sind, und ob flache Positronenhaftstellen (Akzeptoren) vorhanden sind (vergl. Abbildung 3.7). Für die verschiedenen Kombinationen von Fehlstellen erhält man in etwa den in Abbildung 3.18

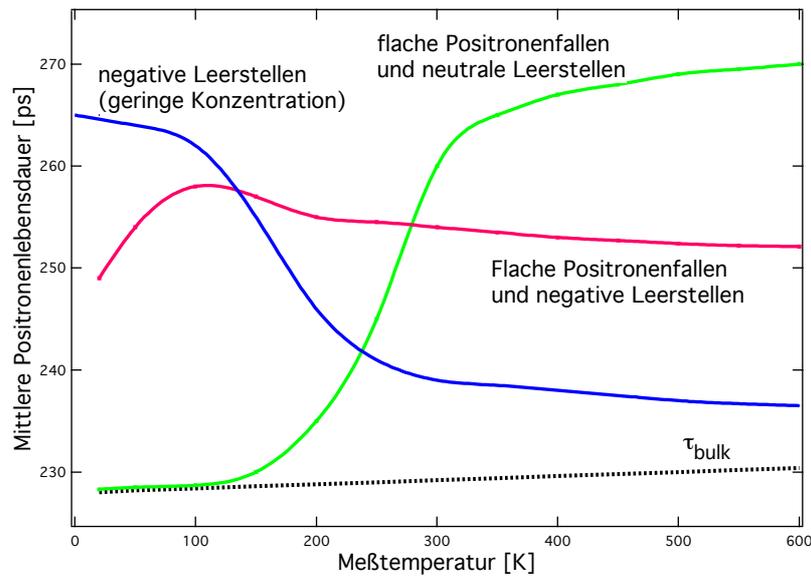


Abbildung 3.18: Temperaturabhängigkeit der Annihilationsparameter von Positronen (schematisch – Zahlenwerte für GaAs): dargestellt ist der Verlauf der mittleren Lebensdauer über der Temperatur für verschiedene Kombinationen von Fehlstellen in Halbleitern. Die Temperaturabhängigkeit der Bulklebensdauer τ_{bulk} ist durch die Gitterausdehnung bedingt.

angegebenen Verlauf der mittleren Lebensdauer. Falls kein chemischer Einfluß vorliegt, würde der S-Parameter einen ähnlichen Verlauf zeigen. Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer bzw. des S-Parameters für eine Bulk-Probe ohne nachweisbare Fehlstellen wird allein durch die thermische Ausdehnung des Gitters bestimmt [Geb00b].

3.7 Langsame Positronen

Mit der Methode der langsamen Positronen ist man in der Lage, oberflächennahe Defekte und vergrabene Grenzflächen zu untersuchen (für einen Überblick siehe SCHULTZ und LYNN [Sch88] oder KRAUSE-REHBERG und LEIPNER [KR99]).

Die Bonner Positronen Mikrosonde (BPM)

Fokussiert man einen langsamen Positronenstrahl auf einen Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$, so ist man in der Lage, mit lateraler Auflösung im Mikrometerbereich zu messen. Dies wurde an der **Bonner Positronen Mikrosonde (BPM)** durch die geschickte Verbindung eines **Raster-Elektronen-Mikroskops (REM)** mit einer speziell konstruierten Positronenquelle-Moderator-Kombination für einen Feinfokus-Positronenstrahl realisiert [Gre97, Haa03].

Die BPM besteht aus einem konventionellen REM, bei dem sich Haarnadelkathode und Feinfokus-Positronenstrahl auf den gegenüberliegenden Seiten eines magnetischen Prismas befinden. So werden beide Strahlen in die Eingangsebene der REM-Säule fokussiert. Für die Fokussierung der Strahlen auf die Probe sorgen Kondensorzoom und Objektiv. Die Probe ist auf einem 2-Achsen-Motortisch mit einer Positioniergenauigkeit von $1 \mu\text{m}$ befestigt, da – anders als für REM-Aufnahmen – der Positronenstrahl *nicht* gerastert wird, sondern die Probe unter dem Strahl mit Hilfe des Motortischs positioniert wird. Dabei befindet sich

die Probe im Hochvakuum außerhalb der Linsfelder, was auch die Untersuchung magnetischer Materialien erlaubt. Das Energiespektrum der Annihilationsstrahlung wird mit einem Reinst-Germanium-Detektor, der sich in 10 mm Abstand von der Probe befindet, aufgenommen.

Während sich die Energie des Positronenstrahls von 4.5 bis 30 keV variieren läßt, kann man seinen Durchmesser im Bereich von 5 bis 200 μm einstellen. Eine zuverlässige Probencharakterisierung ist über das REM möglich, welches eine Ortsauflösung von etwa 10 nm erreicht.

3.8 Andere experimentelle Methoden

Oft werden zum Vergleich oder zur Kalibrierung experimenteller PAS-Daten an Halbleitern andere Meßmethoden herangezogen. Hier soll versucht werden, solche Meßmethoden kurz zu skizzieren, um sie am Ende dieses Abschnitts im Vergleich zur Positronenvernichtung zu diskutieren. Ein Teil der beschriebenen Methoden kann – wie im Text erläutert – auch zur Untersuchung von Fehlstellen in Metallen eingesetzt werden. Andere sind im Zusammenhang mit den in Kapitel 4 vorgestellten numerischen Methoden wichtig.

Die folgende skizzenhafte Darstellung experimenteller Methoden zum Nachweis von Störstellen und Defekten in Halbleitern folgt im wesentlichen der Einführung aus LANDOLT-BÖRNSTEIN [Mad89] Band III/22b (“Störstellen und Defekte in Elementen der IV. Gruppe und III-V-Verbindungen”). Für den Teil über magnetische Resonanzmethoden siehe auch HAKEN und WOLF [Hak94], für Abschnitt 3.8.4 über ausgedehnte Fehlstellen siehe HAASEN [Haa84]. Die folgende Darstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit – für Details der unten beschriebenen Methoden sei auf die oben genannten Bücher verwiesen.

3.8.1 Elektrische Methoden

Elektrisch aktive Störstellen bestimmen die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern, ihre Konzentration die Anzahl freier Ladungsträger. Die Störstellen schränken durch Streuung die Beweglichkeit der freien Ladungsträger in den Transportbändern⁷ ein oder vermindern deren Lebensdauer, indem sie – durch ihre Ladungszustände in der Bandlücke – als Rekombinationszentren für Elektron-Loch-Paare wirken (siehe auch Abbildung 2.1). Die *Ionisationsenergie* von Störstellen ist der Betrag, der aufgebracht werden muß, um ein Elektron ins Leitungsband zu bringen, oder ein Loch im Valenzband zu erzeugen. Dieser Energiebetrag ist somit die *Bindungsenergie* für ein Elektron oder ein Loch an die Störstelle, und kann durch optische Methoden bestimmt werden. Man erhält jedoch mit keiner der unten besprochenen elektrischen Methoden Auskunft über mikroskopische Defektstrukturen.

Restwiderstandsmessungen

Über die Messung des Restwiderstandes ρ bzw. der Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ kann in Halbleitern die Konzentration der vorherrschenden Dotierung bestimmt werden, wobei eine

⁷Elektronen im Leitungsband bzw. Löcher im Valenzband

komplette Ionisation vorausgesetzt wird:

$$\rho = [q(n\mu_n + p\mu_p)]^{-1} . \quad (3.17)$$

Dabei sind n bzw. p die jeweilige Konzentration der n- bzw. p-Dotierung, und μ_n bzw. μ_p sind die Beweglichkeiten der jeweiligen Ladungsträger. Um Konzentrationen mit dieser Methode zu bestimmen, müssen die Mobilitäten μ bekannt sein.

Restwiderstandsmessungen werden auch zur Untersuchung von Metallen verwendet, um die Konzentration von Fehlstellen, wie Leerstellen oder Versetzungen zu bestimmen, da diese bei tiefen Temperaturen die Streuung der Elektronen dominieren. Somit ist der Restwiderstand proportional zur Fehlstellendichte.

Photoleitfähigkeit

Die Photoleitfähigkeit wird durch Bestrahlung mit Photonen niedriger Energie unterhalb der Bandlücke ($\hbar\omega < E_g$) beeinflusst. Über die Änderung der Leitfähigkeit mit der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts kann die Ionisationsenergie von Störstellen bestimmt werden, und somit auch ihre Lage in der Bandlücke.

Halleffekt

Halleffekt Messungen an gleichmäßig dotierten Halbleitern werden in Kombination mit Messungen zur Leitfähigkeit benutzt, um Ionisationenergien und die Konzentration von Majoritätsladungsträgern – und damit der Dotieratome – zu bestimmen. Dabei bestimmt der Ladungsträgertyp (negativ oder positiv) das Vorzeichen der Hall-Spannung. Somit stellen Hall-Effekt-Messungen eine wichtige Referenzmethode dar, um die Konzentration von Fehlstellen zu bestimmen.

Grenzschicht-Raumladungsmethoden

Grenzschicht-Raumladungsmethoden sollen am Beispiel der häufig verwendeten “**Deep Level Transient Spectroscopy**” (**DLTS**) erläutert werden. Die DLTS ist eine sehr empfindliche Meßmethode zur Bestimmung der Lage tiefer Störstellen in der Bandlücke von Halbleitern.

Voraussetzung ist ein extrinsischer Halbleiter mit einer vollständig ionisierten flachen Dotierung der Konzentration N_S . Zur Messung ist eine Verarmungszone einer in Sperrichtung geschalteten Schottky- oder pn-Diode nötig. Wie in Abbildung 3.19 (links) zu sehen, sind zu Beginn der Messung alle Niveaus oberhalb von ϵ_F unbesetzt, während die unterhalb liegenden Zustände besetzt sind. Die räumliche Ausdehnung zwischen x_{fr} und 0 stellt die Verarmungszone dar. Man erzeugt eine sinusförmige oder abrupte Änderungen der Sperrspannung (“Füllpuls” in der DLTS), um das statistische Gleichgewicht der besetzten Zustände zu stören (Abbildung 3.19 – mitte). Die besetzten Zustände der tiefen Störstellen in der Grenzschicht liegen nach dem Füllpuls oberhalb des chemischen Potentials der Elektronen (des Fermi-Niveaus) (Abbildung 3.19 – rechts). Dann beobachtet man bei konstanter Temperatur, wie das System durch thermische Emission und dem Einfangprozess von Elektronen und Löchern reagiert. Durch die Änderung der räumlichen Ausdehnung der Raumladungszone ändert sich auch die Kapazität der Diode. Über die Änderung der Kapazität wird dann die Zeitkonstante für die Rückkehr ins Gleichgewicht

bestimmt. Die Zeitkonstante (das Reziproke der Emissionsrate der Elektronen oder Löcher) folgt einem Arrheniusgesetz:

$$\frac{1}{\tau} \sim \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (3.18)$$

wobei E_i die Ionisationsenergie der tiefen Störstelle ist. So können Positionen tiefer Umladungsniveaus in der Bandlücke bis auf einige hundertstel eV genau bestimmt werden.

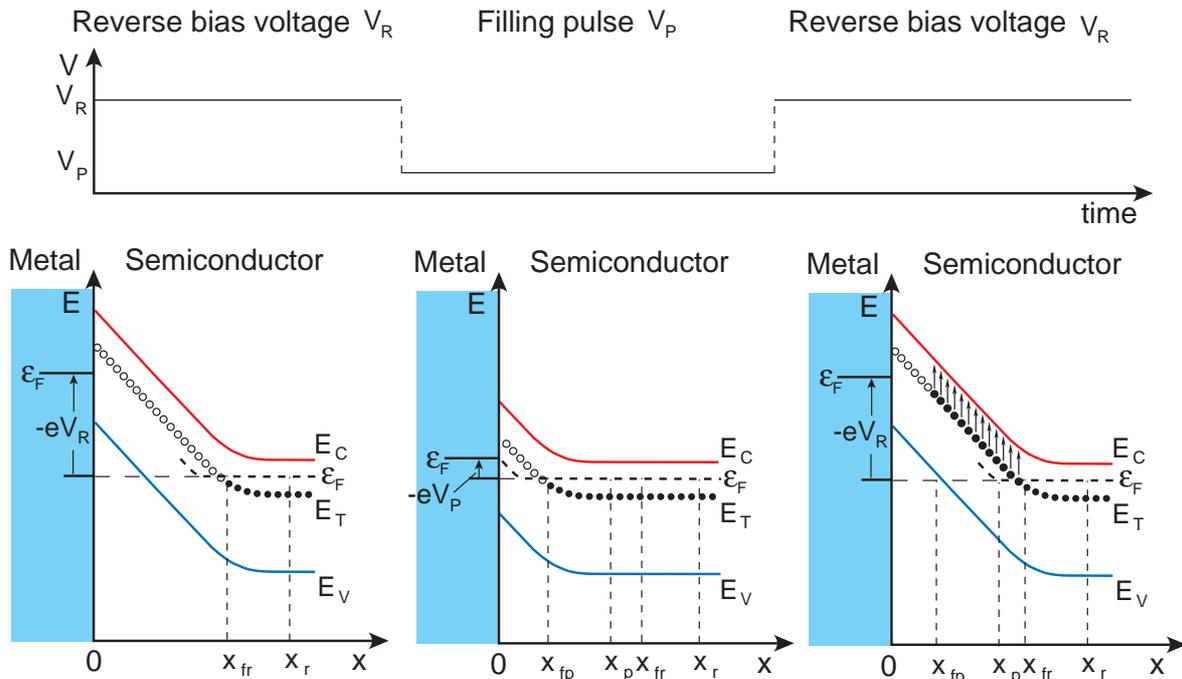


Abbildung 3.19: Prinzip der DLTS-Messung an einer Schottky-Diode: zeitliche Abfolge des Experiments. Die Zeitabhängigkeit der Sperrspannung und der Besetzung tiefer Störstellen im oberen Teil der Bandlücke sind dargestellt. Offene und volle Kreise entsprechen unbesetzten und besetzten Zuständen. x_{fr} (x_{fp}) ist der Schnittpunkt zwischen dem chemischen Potential der Elektronen (dem Fermi-Niveau) ϵ_F mit dem Energieniveau E_T der tiefen Störstellen bei Anlegen der Sperrspannung V_R (V_P). x_r (x_p) ist die Breite der Verarmungszone bei Anlegen der Sperrspannung V_R (V_P).

Einschränkungen des Nachweises tiefer Störstellen in der Bandlücke mit DLTS ergeben sich daraus, daß das chemische Potential der Elektronen – das Fermi-Niveau – durch flache Donatoren oder Akzeptoren bestimmt sein muß. So können typischerweise Konzentrationen N_T der Störstellen bis zu minimal 10^{-4} der Dotierung N_S bestimmt werden, während die Obergrenze durch die Bedingung $N_T \ll N_S$ gegeben ist [Ach99]. Weiterhin können tiefe Störstellen für (n-) p-Dotierung nur in der (oberen) unteren Hälfte der Bandlücke in einem Bereich von ca. 0.15 . . . 0.8 eV von einer der Bandkanten entfernt beobachtet werden.

Man erhält mit Standard-DLTS keine Auskunft über die mikroskopische Struktur von Fehlstellen. Korreliert man DLTS mit anderen Methoden wie der Elektronenspinresonanz, kann man über die Zuordnung von Ausheilstufen Fehlstellen identifizieren. Eine elegante Methode zur Bestimmung der chemischen Identität stellt die Verwendung radioaktiver Tracer zum Einbau in die Halbleiterkristalle dar. So können einzelne Umladungsniveaus bestimmten Elementen zugeordnet werden, falls eine Änderung des DLTS-Signals mit der Halbwertszeit des Isotops korreliert ist [Ach99]. Dabei schränken verfügbare Isotope mit passender Halbwertszeit die allgemeine Anwendbarkeit ein.

3.8.2 Optische Methoden

Bei den hier beschriebenen optischen Methoden erhält man keine direkte Auskunft über die mikroskopische Struktur der Fehlstellen. Diese ist nur in Kombination mit anderen Methoden wie der Elektronenspinresonanz möglich.

Absorption

Eine Änderung der Absorption von Halbleitern im mittleren und fernen Infrarot wird durch Fremdatome in Silizium und III-V-Verbindungen verursacht. Durch Bindungen zwischen Gitter- und Verunreinigungsatomen ändern sich die Normalmoden der Gitterschwingung. So können Störstellen zu neuen Schwingungsmoden führen, die größer als die maximale Gitterfrequenz sind: **Localized Vibrational Modes (LVM)** oder zwischen den Bändern erlaubter Frequenzen liegen (*gap modes*). Für eine Übersicht siehe NEWMAN [New73].

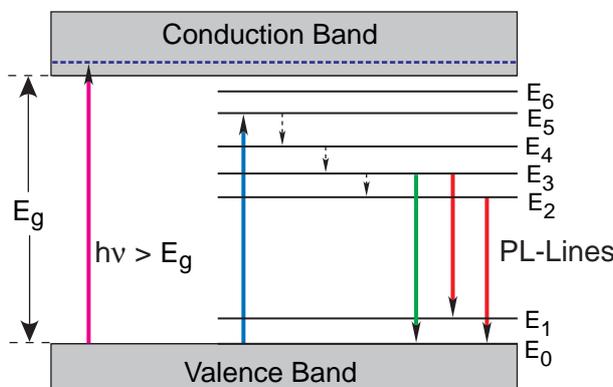


Abbildung 3.20: Prinzip der Photolumineszenz: Anregungen und Emissionen eines hypothetischen Systems in einem Halbleiter mit großer Bandlücke (ca. 3 eV). Dargestellt ist die Anregung von Elektronen mit Photonen $\hbar\omega > E_g$ in das Leitungsband. Die Elektronen im Leitungsband relaxieren schnell bis an die Leitungsbandunterkante. Man erkennt auch eine selektive Anregung von E_0 nach E_5 , wobei dieser Zustand schnell nicht strahlend – über phononische Prozesse – (gestrichelte Pfeile) zu E_2 relaxiert. Dann erfolgen optische Übergänge, die als Photolumineszenzlinien nachgewiesen werden. Die Farben deuten die Energie des Lichts an: 413 nm (3.00 eV) violett/nahes UV; 530 nm (2.34 eV) grün; 780 nm (1.65 eV) rot.

InfraRotabsorptionsspektroskopie (IR) und verwandte Methoden wie **NIRA** (= **Near Infra Red Absorption**) messen in Transmission die IR-Absorption durch Fehlstellen (Störstellen-bezogene Banden), die der Absorption des ungestörten Kristalls überlagert ist. Da eine Kalibrierung des Meßsignals mit der Konzentration nicht einfach ist, existieren nur wenige akzeptierte Referenzen [Mad89].

Photo Luminescence (PL)

Lumineszenz in Halbleitern resultiert aus strahlenden Rekombinationen von Elektron-Loch-Paaren, die oberhalb ihrer thermischen Gleichgewichtskonzentration erzeugt wurden und sich in freien oder gebundenen Zuständen befinden. Die überwältigende Mehrzahl der Lumineszenzzentren ist punktförmig. Ausgedehnte Fehlstellen (Versetzungen oder Korngrenzen) verursachen Lumineszenz nur in Gruppe-IV-Halbleitern (Si, Ge, Diamant und SiC).

Bei der Photo-Lumineszenz (**PL** = engl.: **P**hoto **L**uminescence) arbeitet man meistens mit Absorption von eingestrahlem Licht mit Wellenlängen (Energie) oberhalb der Bandlücke ($\hbar\omega > E_g$). Durch selektive Anregungen mit bestimmten Laserlinien können auch gezielt Zustände besetzt werden (siehe Abbildung 3.20). Die PL ist keine quantitative Methode zur Bestimmung von Fehlstellenkonzentrationen, da die Überschußladungsträger in strahlende und nicht strahlende Kanäle verzweigen.

3.8.3 Magnetische Resonanzmethoden

Die meisten elektrisch aktiven Fehlstellen in Halbleitern sind paramagnetisch: sie enthalten ein ungepaartes Elektron und sind somit Elektronenspinresonanzmethoden (**ESR**)⁸ zugänglich. ESR ist die effizienteste experimentelle Methode, um die mikroskopische Struktur von Fehlstellen mit einem ungepaarten Elektron zu analysieren. So kann die chemische Identität von Nachbaratomen (über die Hyperfeinaufspaltung⁹), der Einbau in das Gitter (über die Anisotropie in ESR-Spektren) sowie die Symmetrie und räumliche Verteilung der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons bestimmt werden¹⁰ (für eine Übersicht siehe [Poo83] und [Spa92]).

Klassifikation von Fehlstellen

Bei genügend tiefen Temperaturen zeigt Silizium eine sehr geringe Linienbreite des ESR-Signals. Ursache ist, daß Si nur ein ungerades Isotop (²⁹Si) mit 4.7% natürlichem Anteil enthält, welches einen Kernspin aufweist. Neben den in den 60er Jahren historisch zuerst nachgewiesenen flachen Donatoren der V-ten Hauptgruppe, erzeugt schnelle Teilchenstrahlung (meist 1...2 MeV Elektronen) eine große Familie paramagnetischer Fehlstellen, die in der Folgezeit charakterisiert wurden.

In III-V-Halbleitern trägt dagegen jedes Element einen Kernspin, was zu einer inhomogenen Linienverbreiterung führt, die hundertmal größer als in Si ist. Dies vermindert die ESR-Sensitivität erheblich. So betragen nachweisbare Fehlstellenkonzentrationen in Silizium bis hinunter zu 10^{10} cm^{-3} während in III-V-Halbleitern (GaAs, GaP, InP) durch die viel stärkere Linienverbreiterung erst fünf Größenordnungen höhere Konzentrationen von 10^{15} cm^{-3} nachweisbar sind [Mad89]. Eine noch stärkere Linienverbreiterung findet man für GaN.

Experimentelle Techniken

Das paramagnetische System wird in ein statisches Magnetfeld **H** gebracht, das die Spin-Entartung energetisch aufhebt (Zeeman-Effekt). Mit

$$\Delta E = g \mu_B H \quad (3.19)$$

führt das für $H = 0.3 \text{ T}$ und $g = 2$ zu resonanter Strahlung im Mikrowellenbereich ($\Delta E = h\nu$) von etwa 9 GHz. Dabei ist μ_B das Bohr'sche Magneton. Da das Mikrowellenfeld durch den Skineffekt am Eindringen in die Probe gehindert wird, sollte die Dichte der freien

⁸synonym dazu verwendet: **EPR** = engl.: **E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance

⁹Hyperfeinaufspaltung meint die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin bzw. dem magnetischen Kernmoment des zentralen Atoms oder der nächsten Nachbaratome

¹⁰Über die Abhängigkeit des ESR-Signals von der relativen Orientierung des Kristalls zum Magnetfeld

Ladungsträger 10^{18} cm^{-3} nicht übersteigen, da sonst nur oberflächennahe Schichten der Messung zugänglich sind.

Bei Konventioneller ESR wird resonante Mikrowellenfrequenz eingestrahlt und analysiert, während das externe Magnetfeld geändert wird. Bei genügend niedriger Temperatur wird die verbleibende inhomogene Linienverbreiterung des ESR-Signals oft durch nicht aufgelöste Hyperfeinaufspaltungen der Kernspins bestimmt: Der Spin des ungepaarten Elektrons wechselwirkt mit den Kernspins der benachbarten Gitteratome.

Über die Hyperfeinwechselwirkung ist es möglich, die Verteilung der Elektronen- bzw. Spindichte zu bestimmen, und so wichtige Informationen über die elektronische Struktur paramagnetischer Fehlstellen zu erhalten. Messungen der Hyperfeinwechselwirkung können jedoch oft nicht genau genug durchgeführt werden, während eine direkte Messung der Kernresonanzübergänge oft schwer oder unmöglich ist [Hak94]. Einen Ausweg bieten – wie unten beschrieben – ENDOR oder ODMR.

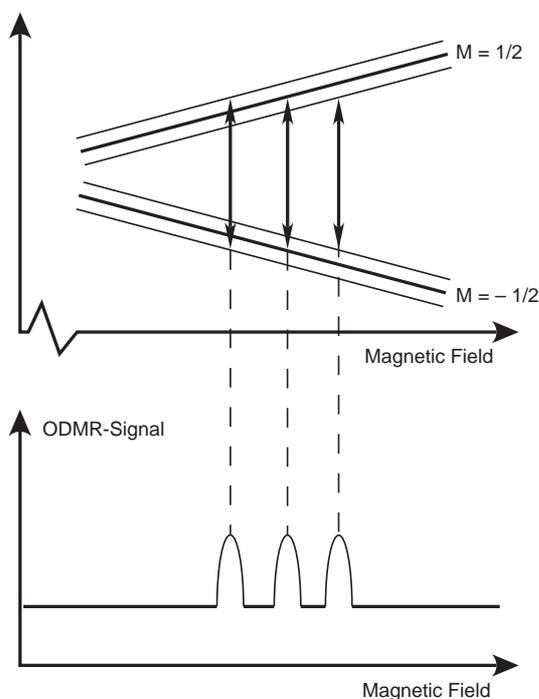


Abbildung 3.21: Hyperfeinaufspaltung bei der ODMR-Messung: Die Energieniveaus einer Fehlstelle mit einem ungepaarten Elektron ($S = 1/2$) wechselwirken mit einem Kernspin ($I = 1$). Die erlaubten Übergänge führen zu $(2I+1) = 3$ Hyperfeinsatelliten.

Electron Nuclear Double Resonance Durch Einstrahlung von Elektron- und Kernspinübergängen kann in der Elektron-Kern-Doppelresonanz (**ENDOR** = engl.: **E**lectron **N**uclear **D**ouble **R**esonance) die Linienverbreiterung spektroskopisch aufgelöst werden.

Man beobachtet die Kernresonanz, indem man die Intensität des ESR-Signals als Nachweis verwendet. Damit wird die Nachweisempfindlichkeit für die Kernresonanz um viele Zehnerpotenzen erhöht. So kann man die Hyperfeinwechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit verschiedenen Kernen *einzel*n durch Einstrahlen ihrer jeweiligen Resonanzfrequenz messen (für Details siehe [Hak94]). Die Hyperfeinaufspaltung ist sonst im ESR-Spektrum in einer inhomogen verbreiterten Resonanzlinie verborgen.

Optically Detected Magnetic Resonance Bei der **Optically Detected Magnetic Resonance (ODMR)** benutzt man die Intensität eines im optischen Spektralbereich liegen-

den Elektronenübergang, um Elektronen- oder auch Kernresonanz nachzuweisen. Diese wird durch das gleichzeitige Einstrahlen von Strahlung der passenden Mikrowellenfrequenz bewirkt. Die Elektronen-Resonanz kann durch Änderung der Intensität einer im sichtbaren oder UV gelegenen Emission optisch nachgewiesen werden. Besitzt eine Fehlstelle eine starke Wechselwirkung mit einem oder mehreren Kernen mit magnetischem Moment (Spin), der entweder an der Fehlstelle selbst sitzt (z. B. ein Antisite) oder sich auf Nachbarplätzen befindet (z. B. Atome um eine Leerstelle), so findet man eine Hyperfeinaufspaltung der Resonanzlinien (siehe auch Abbildung 3.21).

3.8.4 Nachweis ausgedehnter Fehlstellen

Während die Elektronenmikroskopie und Röntgenmethoden die detailliertesten Informationen (Dichte, Geometrie, atomare Struktur) über ausgedehnte Defekte liefern, so wurden bis Anfang der 90er Jahre als Standardmethoden Ätztechniken in Verbindung mit der Lichtmikroskopie und verschiedenen Dekorationstechniken benutzt.

Zu einer umfassenden Charakterisierung ausgedehnter Fehlstellen ist allerdings die Kombination mehrerer Methoden notwendig. So wird man mit TEM keine Fehlstellen niedriger Dichte in Si finden, falls man nicht durch andere Methoden eine Vorauswahl des zu untersuchenden Bereichs treffen kann.

Röntgentechniken

Röntgenbeugung erlaubt eine genaue Messungen von Änderungen Δa der Gitterkonstanten a und somit eine Bestimmung von Verunreinigungskonzentrationen C , falls die Fremdatome zu einer meßbaren Gitterverzerrung führen:

$$C = \text{const.} \frac{\Delta a}{a} . \quad (3.20)$$

Diese Methode wird häufig zur Kontrolle der Stöchiometrie beim Wachstum von Verbindungshalbleitern eingesetzt. Voraussetzung ist dabei allerdings ein gut verstandenes mikroskopisches Modell der Fehlstellen, die für die Gitterverzerrung verantwortlich sind.

Röntgentopographie mit einer lateralen Auflösung von $1 \dots 20 \mu\text{m}$ kann ohne Präparation eines Wafers eingesetzt werden und erlaubt so auch Untersuchungen eines kompletten Wafers in-situ. So können eingewachsene ausgedehnte Fehlstellen wie *Swirldefekte* [Tan97] oder die inhomogene Verteilung von Dotierungen $\geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ über eine Änderung der Gitterkonstanten $\Delta a/a > 10^{-6}$ nachgewiesen werden. Auch im Herstellungsprozeß der Wafer durch Sägen und Schleifen/Polieren eingebrachte Fehlstellen werden so nachgewiesen.

Lichtmikroskopie

Führt man eine Ätzung der zu untersuchenden Probe durch, werden ausgedehnte Fehlstellen wie Versetzungen, Korngrenzen, und Ausscheidungen stärker angegriffen und so für die Lichtmikroskopie sichtbar gemacht. Die Wellenlänge des sichtbaren Lichts beschränkt die Auflösung auf Strukturgrößen, die etwa $0.3 \mu\text{m}$ betragen [Haa84].

In Metallen dient die Lichtmikroskopie in Kombination mit Ätzmethoden der Untersuchung der Mikrostruktur (Korngrößen, Ausscheidungen, Poren, *etc.*) [Haa84].

Rasterelektronenmikroskopie (REM/SEM)

Bei einem Rasterelektronenmikroskop (**SEM** = engl.: **Scanning Electron Microscope**) wird der interessierende Bereich der Probe mit einem feinen Elektronenstrahl von 1 – 5 nm Durchmesser abgetastet (gescannt). Ein Bild der Oberfläche wird durch den Nachweis der rückgestreuten primären Elektronen oder der Sekundärelektronen erzeugt. Die Helligkeit (Intensität) der von einer Stelle ausgehenden Sekundärelektronen hängt vom Oberflächenrelief der Probe ab [Haa84]. Die Auflösung der besten Geräte beträgt bis zu einigen Nanometern. Die – im Vergleich zum Lichtmikroskop – geringere Strahldivergenz des Elektronenstrahls führt zu einer deutlich besseren Tiefenschärfe. Mit einem SEM kann man mit Methoden der Mikroanalyse an Halbleitern wie auch Metallen elementsensitiv arbeiten, da der primäre Elektronenstrahl die charakteristische Röntgenstrahlung der getroffenen Atome anregen kann [Haa84].

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (**TEM** = engl.: **Transmission Electron Microscopy**) nutzt die kleine Wellenlänge von Elektronen im Energiebereich $10 \dots 10^3$ keV. Sie ist nicht nur in der Lage, Versetzungen über den Beugungscontrast abzubilden, sondern kann auch im Interferenzcontrast – Hochauflösungsmodus (**HRTEM** = engl.: **High Resolution TEM**) – atomar aufgelöst Phasengrenzflächen sichtbar machen. Mit modernen Geräten ist es sogar möglich, Elementsensitivität in Nanometerbereich zu erzielen (für eine Übersicht siehe BETHGE und HEYDENREICH [Bet87] oder WILLIAMS und CARTER [Wil96] I-IV). TEM ist eine wichtige Methode zum Nachweis ausgedehnter Fehlstellen (Versetzungen, Versetzungsringe, und Ausscheidungen im Nanometerbereich ab ca. 2.0 nm) [Haa84]. Nicht geeignet ist TEM allerdings zur Abbildung atomarer Fehlstellen.

Der gravierendste Nachteil der TEM ist das zeitaufwendige Dünnen der Proben und das kleine untersuchte Volumen von ca. 10^{-8} cm³. Die Probenpräparation beschränkt somit die Anwendbarkeit dieser Methode, da die maximale Probendicke für 100 keV-Geräte nur etwa 150 nm betragen darf – für Hochauflösung noch deutlich weniger (ca. 10 nm).

Nach dem mechanischen Dünnen (Dimpeln) bis auf etwa 10 – 100 μ m werden die Proben weiter chemisch gedünnt oder mit einem Ar-Ionenstrahl abgesputtert. Bei letzterem nimmt man für relativ große artefaktfreie durchstrahlbare Gebiete eine amorphe Oberflächenschicht und eine mögliche Schädigung durch den Ionenstrahl in Kauf. Bei Metallen ist dies allerdings ein Problem, da oberflächennah entstehende Leerstellen und Zwischengitteratome bei Raumtemperatur sehr beweglich sind und durch Diffusion ins Innere den Probenzustand merklich beeinflussen können. Ein weiteres Problem bei Metallen stellen Versetzungen dar, die in dünnen Bereichen zur Oberfläche wandern können, wodurch Bestimmungen der Versetzungsdichte verfälscht werden¹¹.

3.8.5 Röntgenabsorptionsmethoden

Bei der Röntgenabsorption zur Bestimmung der Nahkantenstruktur (L- bzw. K-Kante) wird ein monochromatischer Röntgenstrahl auf die Probe gelenkt. Die Energie der Photonen wird langsam erhöht, bis sie der Energie entspricht, die benötigt wird, Rumpfelektronen eines in der Probe enthaltenen Elementes anzuregen. Hierdurch nimmt bei dieser

¹¹ Abhilfe kann das Pinnen der Versetzungen durch α -Strahlung bringen.

Energie die Absorption stark zu. Die Form dieser *Absorptionskante* wird durch den Valenzzustand des streuenden Atoms beeinflusst. Oberhalb der Absorptionskante haben die resultierenden Photoelektronen eine kleine kinetische Energie und können durch Nachbaratome, die das emittierende Atom umgeben, rückgestreut werden. Aus dieser Wechselwirkung können im Vergleich zu Referenzproben oder numerischen Rechnungen Art und Anzahl der Atome aus der Umgebung des angeregten Atoms sowie ihr gegenseitiger Abstand bestimmt werden (siehe [Pra02, Mod04] oder [Stö92]).

Man unterscheidet dabei, bis zu welcher Energie nach der Absorptionskante das Spektrum untersucht wird: bei **XANES** (= engl.: **X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) bis zu 50 – 100 eV, und bei **EXAFS** (= engl.: **E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure), bis zu 1000 eV jenseits der Absorptionskante.

Die Absorption kann in Transmission oder in Reflexion bestimmt werden. Messung in Transmission setzen allerdings – je nach Energie der Absorptionskante und damit der Wellenlänge des Röntgenlichts – sehr dünne Proben ($\leq 10 \mu\text{m}$) voraus.

3.8.6 Rastertunnelmikroskopie

Rastertunnelmikroskopie (**RTM/STM** = engl.: **S**canning **T**unneling **M**icroscopy) ist eigentlich eine reine Oberflächenmethode, die in der Lage ist, die Elektronendichte an der Oberfläche in atomarer Auflösung abzubilden [Che93, Wie96].

Diese Methode kann jedoch auch zum Nachweis von Fehlstellen im Volumen durch Spalten von Halbleiterkristallen im Ultrahochvakuum verwendet werden (Querschnitts-STM) [Fee93]. Dann dient sie u. a. zur eindeutigen Identifikation von Leerstellen-Dotieratom-Komplexen, wie in Publikation **B-II** [Geb01] beschrieben. So erlaubt eine Umkehrung der Tunnelspannung die Beobachtung von besetzten und unbesetzten elektronischen Zuständen und damit die Identifikation des Untergitters. Analog kann zwischen isolierten Leerstellen und Leerstellen-Fremdatom-Komplexen unterschieden werden. Die Probe sollte bei möglichst tiefen Temperaturen untersucht werden, um die Wanderung der beobachteten Fehlstellen zu unterbinden.

Ein Nachteil dieser Methode ist der zeitliche Aufwand, um eine vernünftige Statistik von Fehlstellen zu erhalten, so daß ihre Dichte bestimmt werden kann. Dies limitiert die Methode auf einige wenige Referenzproben, die zudem mindestens 10^{17} Fehlstellen pro cm^3 enthalten müssen. Weiter bleibt die Querschnitts-STM auf gut spaltbare Kristalle beschränkt, deren Spaltflächen keine Oberflächenrekonstruktion aufweisen dürfen — wie z. B. die $\{110\}$ -Flächen der III-V-Halbleiter GaAs oder GaP.

3.8.7 Vergleich zur Positronenannihilation

Die Positronenvernichtung hat im Vergleich zu anderen experimentellen Methoden einige Vor- wie auch einige Nachteile. Einer der Vorteile der PAS ist, daß sie im allgemeinen bei Halbleitern keine spezielle Probenpräparation erforderlich macht. Deswegen ist die PAS meist zerstörungsfrei einzusetzen.

Eines der Hauptmerkmale der PAS ist ihre fast exklusive Empfindlichkeit auf Leerstellen und leerstellenartige Fehlstellen. Diese fangen Positronen ein, was die Annihilationsparameter charakteristisch ändert. Dagegen können Zwischengitteratome und Antistrukturdefekte die PAS-Messungen nur beeinflussen, falls sie negativ geladen sind (flache

Haftstellen). Während eingefangene Positronen bei Raumtemperatur dort thermisch aktiviert wieder entweichen können, wirken diese Fallen bei tiefen Temperaturen trotz ihres flachen Potentials als Positronenhaftstellen, aus denen dann kein Entweichen mehr möglich ist. Unempfindlich ist die PAS auf positiv geladene Leerstellen.

Der Positroneneinfang hängt vom Ladungszustand der Leerstellen ab, der wiederum durch die Lage des chemischen Potentials der Elektronen – des Fermi-Niveaus – bestimmt wird. Da das Fermi-Niveau sich während eines Experimentes durch Bestrahlung, Deformation oder auch während der Ausheilung ändern kann, sollte es mit parallel durchgeführten Halleffektmessungen bestimmt werden.

In der Empfindlichkeit liegt die PAS im Mittelfeld verschiedener Methoden. Während die Dichte neutraler Leerstellen in Halbleitern wie Si oder GaAs üblicherweise zwischen 2×10^{16} und $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden kann, ist für negativ geladene Leerstellen der Empfindlichkeitsbereich zu kleineren Dichten verschoben (5×10^{15} bis $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [KR99]. Wie mit fast allen Methoden kann auch mit PAS keine absolute Fehlstellendichte bestimmt werden. Um den Trappingkoeffizienten zu erhalten, sind gut charakterisierte Referenzproben nötig. Ist die PAS erst einmal für eine Fehlstellenart in einem Material kalibriert, erlaubt PALS sogar die Bestimmung der Dichte von zwei verschiedenen Fehlstellenarten in einer Probe.

Der Positronentrappingkoeffizient von Leerstellen ändert sich mit deren Ladung. So kann man durch Einstrahlung von monochromatischem Licht, das die Ladung von Leerstellen ändert, eine Änderung von Annihilationssignalen bewirken, und diese bestimmten Umladungsniveaus in der Bandlücke zuordnen. Diese Messungen können mit durch PL oder DLTS bestimmten Ionisationsniveaus verglichen werden. Dabei bleibt bei Halbleitern mit großer Bandlücke – wie GaN oder SiC – ihr mittlerer Bereich unzugänglich für die DLTS. Da DLTS immer eine höhere Konzentration von Dotieratomen als die der nachgewiesenen Fehlstellen voraussetzt, kann eine Bildung von Fehlstellen-Dotieratom-Komplexen oft nicht ausgeschlossen werden.

Konkrete Aussagen über die mikroskopische Struktur von Fehlstellen, die natürlich Positronen einfangen müssen, kann man nicht wie mit EPR direkt, sondern meist nur im Vergleich zu numerischen Rechnungen (siehe Kapitel 4) erhalten.

EPR-Methoden sind bei heute oft üblichen hohen Dotieratomkonzentrationen im Bereich von 10^{20} cm^{-3} aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte nicht anwendbar (vergl. Abschnitt 3.8.3). Während EPR in der Vergangenheit durch die Möglichkeit einer mikroskopischen Identifikation von Fehlstellen die wichtigste Referenzmethode war, ist es heute für III-V-Halbleiter auch mit Querschnitts-STM als Referenzmethode möglich, Leerstellen und Leerstellen-Fremdatom-Komplexe zu identifizieren. Hier ist eine möglichst hohe Fehlstellenkonzentration von Vorteil.

TEM ist weiterhin die wichtigste Vergleichsmethode bei der Charakterisierung von Ausscheidungen in voll- oder teilkohärent, die aber größer als ca. 2 nm sein müssen.

Eine hilfreiche Ergänzung stellen EXAFS/XANES-Messungen dar, da man hier die atomare Umgebung substitutioneller Atome nachweisen kann. Diese Messungen bieten sich z. B. dort an, wo EPR-Untersuchungen nicht möglich sind, da die Fehlstellen kein ungepaartes Elektron besitzen.

Kapitel 4

Theoretische Methoden

Eigenschaften atomarer Fehlstellen – wie deren Bildungsenergie, Umladungsniveaus in der Bandlücke und Gitterrelaxationen – können mittels Dichtefunktionaltheorie (**DFT** = engl.: **D**ensity **F**unctional **T**heory) [Hoh64, Koh65] in der lokalen Dichteapproximation (**LDA** = engl.: **L**ocal **D**ensity **A**pproximation) berechnet werden. Dies ist jedoch erst durch den Einsatz leistungsfähiger Computer ab etwa Mitte der 90er Jahre sinnvoll möglich geworden. Die mittels DFT-LDA ermittelten Atompositionen – insbesondere in nächster Nachbarschaft der Fehlstellen – können genutzt werden, um experimentelle Messgrößen der Positronenvernichtung zu berechnen. Im Rahmen der sogenannten **2-Komponenten Dichte-Funktional-Theorie (2K-DFT)** ist es sogar möglich, den Einfluß des eingefangenen Positrons auf die Gitterrelaxation im Rahmen einer selbstkonsistenten Theorie zu berücksichtigen [Pus95]. Jedoch sind diese Rechnungen extrem zeitaufwendig. Deshalb wurde ein einfacheres Schema von Puska vorgeschlagen und an der Einfachleerstelle in Silizium getestet [Sta01b]. Mit diesen – allerdings nicht selbstkonsistenten Rechnungen – ist es möglich, den Einfluß des an den Fehlstellen eingefangenen Positrons zu ermitteln, und somit die “wirkliche” Positronenlebensdauer bzw. die Dopplerverbreiterung (abhängig von der Relaxation) unter vergleichsweise geringem Rechenaufwand zu bestimmen.

In den folgenden Abschnitten werde ich die in dieser Arbeit benutzen Rechenmethoden in ihren Grundzügen darstellen und verweise ansonsten auf Übersichtsartikel und Bücher (Zitate im Text).

4.1 Berechnung von Festkörpereigenschaften

Grundlagen

Die zentrale Schwierigkeit bei der Berechnung von Festkörpereigenschaften liegt darin, eine Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung für ein System wechselwirkender Elektronen und Ionen zu finden. Da die Elektronenmasse nur etwa $1/1836$ der Protonenmasse beträgt, kann man annehmen, daß sich die Elektronendichte instantan einem durch die Ionen- bzw. Kernpositionen bestimmten externen Potential anpaßt. Diese Entkopplung des elektronischen und ionischen Systems ist als *Born-Oppenheimer-Näherung* bekannt.

Die Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung wechselwirkender Elektronen führt zu einer Vielelektronenwellenfunktion $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ in der die r_i die Koordinaten und den Spin des i -ten Elektrons eines Systems von N wechselwirkenden Elektronen angeben. Die Lösung führt zu einem $3N$ -dimensionalen System gekoppelter Differentialgleichun-

gen 2. Ordnung und ist damit extrem komplex und nur für kleine Systeme mit einer geringen Anzahl von Elektronen u. a. durch *Quanten-Monte-Carlo Methoden* möglich. Für jedes ausgedehnte System mit vielen Atomen (einigen 10-100) sind diese Gleichungen nur näherungsweise lösbar. Das Niveau der Näherung in der numerischen Behandlung hängt von der gewünschten Genauigkeit, der Systemgröße und der zur Verfügung stehenden Hardware ab, um das Problem innerhalb eines vernünftigen Zeitrahmens zu behandeln.

Deswegen wurde in der Anfangszeit numerischer Rechnungen (den 70er und 80er Jahren) versucht, alle quantenmechanische Effekte der Bindung in sogenannten *Zwei-Körper-Potentialen* zu erfassen. Diese Potentiale beschreiben dann die paarweise Wechselwirkung der (nächsten Nachbar-) Atome untereinander und können auch zur Berechnung der Gesamtenergie dienen. Dies führt zu folgender Näherung für die Gesamtenergie des Systems

$$E_{\text{exakt}} [\{\mathbf{R}_I\}; \{\mathbf{r}_i\}] \rightarrow E_{\text{approx}} [\{\mathbf{R}_I\}] \quad , \quad (4.1)$$

wobei $\{\mathbf{R}_I\}$ die Positionen der Kerne (Ionen) und $\{\mathbf{r}_i\}$ die Positionen der Elektronen sind. Bekanntestes Beispiel hierfür ist das *Lennard-Jones-Potential* $\phi(r)$ (siehe [Jon24] und folgende Publikationen in *Proc. Roy. Soc. London* der Jahre 1925-1927).

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.2)$$

ist als Lennard-Jones 6-12-Potential bekannt. Die Parameter ϵ und σ drücken die Stärke der Anziehung und den Radius des abstoßenden Kerns aus.

Zu dieser Klasse von Näherungsmethoden gehören neben Paarpotentialen auch Paarfunktionale. Diese Techniken sind sehr schnell und überraschend erfolgreich, falls die physikalischen Eigenschaften des untersuchten Systems – wie in Metallen – gut verstanden sind. Jedoch versagen sie oft bei der Beschreibung von Bindungszuständen, die bei der Konstruktion ihrer Datenbasis nicht berücksichtigt wurden. Insbesondere in kovalent gebundenen Systemen wie Silizium und anderen Halbleitern führten diese Ansätze zu keiner befriedigenden Beschreibung der komplexen Bindungszustände um Kristalldefekte. Selbst wenn wie beim *Stillinger-Weber-* [Sti85] oder dem *Tersoff-Potential* [Ter88] winkelabhängige Terme eingeführt werden, um Tetraeder-Bindungswinkel von 109° zu bevorzugen, versagt diese Beschreibung oft bei realen Systemen. Obwohl beim Tersoff-Potential die Energie pro Bindung mit der Anzahl der Bindungen abnimmt und das Vorhandensein von Bindungen andere Bindungen schwächt, bleiben Schwierigkeiten wie z. B. bei der Beschreibung von π -Bindungen in Kohlenstoffsystemen.

4.2 Elektronenstrukturechnungen

Eine zweite Klasse von Modellen orientiert sich näher am vollständigen Hamiltonoperator, indem eine explizite Abhängigkeit von der elektronischen Struktur des Materials bestehen bleibt. Dies führt zu folgender Näherung für die Gesamtenergie

$$E_{\text{exakt}} [\{\mathbf{R}_I\}; \{\mathbf{r}_i\}] \rightarrow E_{\text{approx}} [\{\mathbf{R}_I\}; \{\mathbf{r}_i\}] \quad . \quad (4.3)$$

Zu dieser Klasse von Methoden gehören neben den in Kapitel 4.2.5 beschriebenen *Tight-Binding-Methoden* auch *Dichte-Funktional-basierte Methoden*, bei denen die explizite Referenz zu den Koordinaten der Elektronen durch deren Dichte ersetzt wird.

4.2.1 Dichte-Funktional-Theorie (DFT)

Ein Ausweg aus dem Dilemma der Beschreibung kovalent gebundener Systeme wurde erst 1964 aufgezeigt, als HOHENBERG und KOHN [Hoh64] in einer Arbeit die Grundzustandsenergie eines inhomogenen Elektronengases behandelten. Sie konnten zeigen, daß die Grundzustandsenergie des Elektronengases ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ ist:

$$E_{\text{exakt}} [\{\mathbf{R}_I\}; \{\mathbf{r}_i\}] \rightarrow E_{\text{approx}} [\{\mathbf{R}_I\}; \{n(\mathbf{r})\}] . \quad (4.4)$$

Im folgenden werden atomare Einheiten für die Länge (Bohr'scher Radius a_B) und die Energie (Hartree H) verwendet:

$$1 a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.52918 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (4.5)$$

$$1H = m_e \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right]^2 = 4.3598 \times 10^{-18} \text{ J} . \quad (4.6)$$

Danach ist die Gesamtenergie¹ als ein Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ als

$$\begin{aligned} E [n(\mathbf{r})] &= T_0 [n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad - \int d\mathbf{r} V_{\text{nuc}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_I\}) + E_{\text{xc}} [n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (4.7)$$

gegeben. $T_0 [n(\mathbf{r})]$ ist der Term der kinetischen Energie nicht wechselwirkender Elektronen beschrieben durch ihre Dichte $n(\mathbf{r})$. Der zweite Term ist die Hartree-Energie der Coulombwechselwirkung der Elektronen, während der dritte Term von der Coulombwechselwirkung der Elektronen mit dem durch die Kerne erzeugten Potentials V_{nuc} stammt. Der vierte Term E_{nuc} beschreibt die Coulombenergie der Kern-Kern-Wechselwirkung. Der letzte Term E_{xc} schließlich beschreibt die *Austausch-Korrelations-Energie* (**XC** engl.: **eXchange Correlation Energy**). Bis hierhin sind die Gleichungen exakt, und wäre E_{xc} bekannt, so wäre die DFT eine exakte Theorie. In dem Term E_{xc} stecken nun allerdings alle quantenmechanischen Vielteilchenbeiträge, die man nicht exakt kennt. Zur Bestimmung der Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} werden, wie unten beschrieben, verschiedene Näherungsmethoden verwendet, da eine exakte Bestimmung unmöglich ist.

Ein Jahr nach der Arbeit von HOHENBERG und KOHN formulierten KOHN und SHAM [Koh65] eine exakte Abbildung der Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung wechselwirkender Elektronen auf die Lösung von N Einteilchen-Schrödingergleichungen, die viel leichter zu lösen sind als das ursprüngliche Problem. Durch Anwendung des Variationsprinzips erhält man N effektive Einteilchengleichungen – die *Kohn-Sham-Gleichungen* – wobei das externe Potential durch ein effektives Potential ersetzt ist. So erhält man

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.8)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta [n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))]}{\delta n(\mathbf{r})} , \quad (4.9)$$

¹ Ohne die Coulombenergie der Kerne E_{nuc} ist die elektronische Gesamtenergie einfach die Summe aller besetzten Einteilchenzustände.

mit der Gesamtelektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4.10)$$

wobei die Summe über alle besetzten Zustände läuft und f_i die Besetzungszahl des Zustandes i ist. Die Wellenfunktionen müssen ein Orthonormalsystem bilden. V_{eff} hängt von der Elektronendichte ab, die wiederum von den Orbitalen $\psi(\mathbf{r})$ abhängt. Deswegen müssen die Kohn-Sham-Gleichungen iterativ (*selbstkonsistent*) gelöst werden. Die Berechnung der Gesamtenergie beginnt mit einer geschätzten – möglichst realistischen – Elektronendichte $n(\mathbf{r})$. Ist damit das Potential, das im Hamiltonoperator auftritt, bestimmt, so erhält man neue Wellenfunktionen, die wiederum eine neue Elektronendichte bestimmen, die für ein neues effektives Potential sorgt. Schließlich beginnt der Zyklus von vorne bis man die gesuchte selbstkonsistente Elektronendichte und damit auch die Gesamtenergie erhält. Die Abbruchbedingung fordert, daß sich zwei aufeinanderfolgende Dichten um weniger als einen vorgegebenen Wert unterscheiden. Es muß betont werden, daß die physikalisch aussagekräftigen Größen nur die Elektronendichte und die Gesamtenergie sind. Die Einteilchen Wellenfunktionen ψ_i mit ihren zugehörigen Eigenwerten ε_i sind nur als Hilfsgrößen ohne direkte physikalische Bedeutung zu sehen.

4.2.2 Lokale-Dichte-Approximation (LDA)

Die einfachste Näherung, um die Austausch-Korrelationsenergie in einem Elektronensystem zu beschreiben, stellt die **Lokale-Dichte-Approximation (LDA)** dar (für zusammenfassende Übersichtsartikel siehe JONES und GUNNARSSON [Jon89] sowie PAYNE *et al.* [Pay92]). Hierbei nähert man die Austausch-Korrelations-Energie für ein Elektron in einem wechselwirkenden, inhomogenen Elektronengas der Dichte $n(\mathbf{r})$ durch die Austausch-Korrelations-Energie $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas² derselben Dichte

$$E_{\text{xc}}[n] = \int \varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (4.11)$$

Trotz dieser recht drastischen Näherungen liefert die LDA in vielen Fällen erstaunlich gute Resultate. Ein generelles Problem ist jedoch das sogenannte ‘LDA-overbinding’. Dies bedeutet, daß die numerisch ermittelten Gitterkonstanten im Vergleich zu experimentellen Werten typischerweise um etwa 1 bis 2% zu klein sind.

Eine mögliche Weiterentwicklung der LDA ist die **GGA** (engl.: **Generalised Gradient Approximation**), die im Gegensatz zur LDA nicht nur die Dichte selber, sondern auch den Gradienten der Dichteverteilung, und damit die räumliche Änderung, berücksichtigt [Per91, Per92]. In manchen Systemen ist diese Verbesserung notwendig, bringt aber in vielen anderen Fällen keine entscheidenden Vorteile.

4.2.3 Quanten-Molekulardynamik — Relaxation der Kernpositionen

Nachdem die Elektronendichte des Minimums der Gesamtenergie für die gegebenen Kernpositionen bestimmt worden ist, werden nach dem HELLMANN-FEYNMAN-Theorem [Hel37,

²Dieser Wert ist aus Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen bekannt.

Fey39] die Kräfte auf die Kerne durch Ableitung der Gesamtenergie E_{tot} nach den Positionen der Kerne berechnet

$$\mathbf{F}_I = - \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{R}_I} . \quad (4.12)$$

Sind die Kerne entsprechend der berechneten Kräfte verrückt worden, so folgt in einer Molekuldynamikrechnung der nächste Schritt bzw. bei der Strukturberechnung die Gitterrelaxation. Dies bedeutet, daß für die neuen Kernpositionen wieder die selbstkonsistente Elektronendichte berechnet wird, welche die Gesamtenergie minimiert. Daraufhin werden die Kerne erneut entsprechend der berechneten Kräfte verrückt. Das wird im Falle der Gitterrelaxation so lange wiederholt, bis die Kräfte auf die Kerne kleiner als ein vorgegebener Wert werden.

4.2.4 Implementierungen der DFT-LDA

Es existieren verschiedene Implementierungen der DFT-LDA, die im folgenden vorgestellt werden.

All-Electron Methoden

Die explizite Berücksichtigung aller Elektronen der Atome eines Festkörpers in den Rechnungen (*“all-electron”-Methoden*) bedeutet einen enormen Rechenaufwand. Da jedoch die chemischen Bindungen und somit auch die Festkörpereigenschaften im wesentlichen durch die Valenzelektronen bestimmt sind, kann man häufig den Einfluß der Rumpfelektronen vernachlässigen. Deshalb werden die Elektronen in zwei Klassen eingeteilt: in fest gebundene Rumpfelektronen und schwach gebundene Valenzelektronen.

Pseudo-Potential Methoden

Beim *Pseudo-Potential-Ansatz* bilden die Atomkerne samt ihrer Rumpfelektronen ein effektives Potential³ für die Valenzelektronen. Das Pseudopotential streut die Valenzelektronen in der gleichen Art und Weise wie der richtige Kern, ist aber derart konstruiert, daß die Pseudowellenfunktionen der Valenzelektronen im Bereich des Kerns keine radialen Knoten aufweisen. Dies reduziert die Rechenzeit gleich zweifach: erstens erniedrigt sich die Anzahl der explizit behandelten Elektronen, und zweitens bewirkt das Ersetzen des Kernpotentials durch das weichere Pseudopotential eine starke Verringerung der zur Entwicklung der Valenzelektronenwellenfunktionen benötigten Basisfunktionen (z.B. ebene Wellen).

Die Valenzelektronen können im Rahmen des Superzellenansatzes (periodische Randbedingungen) durch eine Überlagerung ebener Wellen (Basisfunktionen) beschrieben werden (**P**lane **W**ave **P**seudo **P**otential (**PWPP**)) [Pay92]. Da die Basisfunktionen ein vollständiges System darstellen, können diese Rechnungen durch Erhöhung der Anzahl der ebenen Wellen in beliebiger Genauigkeit durchgeführt werden. Mögliche Implementierungen dieser *ab-initio* Rechnungen stellen die Codes FINGER der TU Helsinki [Pöy98a, Pöy98b], und FHI-MD-96/98 des Fritz-Haber-Instituts Berlin [Boc97, Fuc99] sowie das sehr populäre VASP [Kre94, Kre96] der TU Wien dar.

³entspricht dem externen Potential V_{nuc} in Gleichung (4.7)

Diese Art von Algorithmen verwendet man häufig zur Berechnung von Fehlstellen in Festkörpern oder von Oberflächen. Isolierte Punktdefekte können in Superzellen mit bis zu etwa 150 Atomen beschrieben werden. Für ausgedehntere Defekte muß man zu approximativere Methoden greifen. Dabei sind allerdings Methoden der klassischen Molekulardynamik, die einfache Zweikörper-Potentiale nutzen, zur korrekten Beschreibung der gerichteten Bindungen in Halbleitern, wie am Anfang von Kapitel 4 erläutert, ungeeignet.

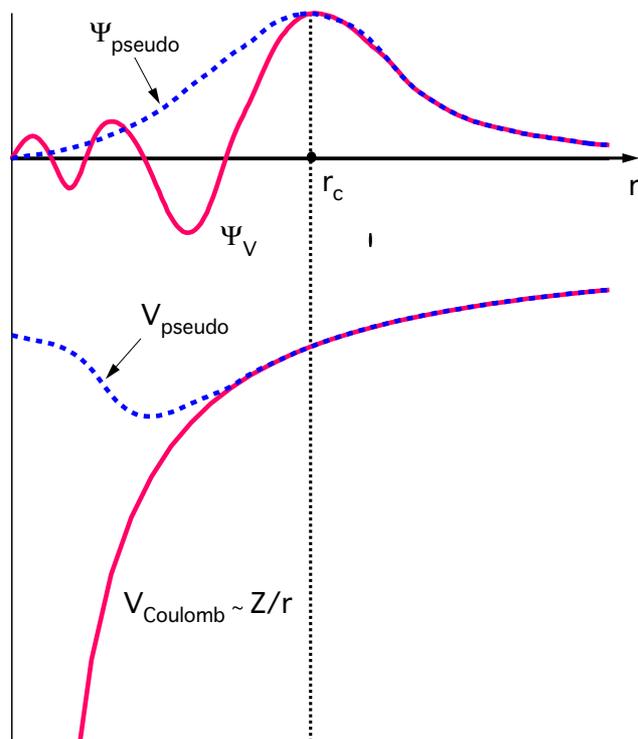


Abbildung 4.1: Darstellung des tatsächlichen Potentials $V_{\text{Coulomb}} \sim Z/r$ und des Pseudopotentials V_{pseudo} sowie der dazugehörigen Wellenfunktionen ψ_V und ψ_{pseudo} . Für $r > r_c$ stimmt das Pseudopotential bzw. die Pseudowellenfunktion mit dem realen Kernpotential bzw. der realen Wellenfunktion überein.

4.2.5 Tight-Binding-Rechnungen

Eine andere Herangehensweise stellen Tight-Binding Methoden dar, die eine näherungsweise Behandlung der Elektronenstruktur ermöglichen:

$$E_{\text{exakt}} [\{\mathbf{R}_I\}; \{\mathbf{r}_i\}] \rightarrow E_{\text{approx}} [\{\mathbf{R}_I\}; \{a_i\}] \quad . \quad (4.13)$$

Die a_i sind dabei die Entwicklungskoeffizienten, welche die Wellenfunktionen der Elektronen charakterisieren. Die Vorgehensweise sieht — kurz skizziert — folgendermaßen aus:

- Die Gesamtwellenfunktion wird als Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen an den Orten der Kerne dargestellt.
- Koeffizienten dieser Linearkombination von Basisfunktionen treten als Variationsparameter auf und werden so gewählt, daß sich bei vorgegebenen Kernpositionen die niedrigst mögliche Gesamtenergie einstellt.
- Die resultierende Hamiltonmatrix wird diagonalisiert und die so erhaltenen Eigenwerte dienen als Basis für die Berechnungen des elektronischen Beitrags der Gesamtenergie als Summe der besetzten Einteilchenzustände.

Wie in den oben beschriebenen Pseudopotentialrechnungen werden hier Atomkerne mit den zugehörigen Rumpfelektronen durch effektive – oder auch “repulsiv” genannte – Potentiale beschrieben, während die Valenzelektronen durch eine Linearkombination atomarer Wellenfunktionen in der Nähe der Kerne beschrieben werden (**LCAO** = engl.: **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals). Eine Voraussetzung dabei ist, daß die Wellenfunktionen, die ein einzelnes Atom charakterisieren, passende Bausteine darstellen, um die komplexe Wellenfunktion eines Festkörpers zu beschreiben. Da die Atome in Festkörpern nahe beieinander sitzen, sind die atomaren Energieniveaus der äußeren Valenzelektronen gestört. Die Wellenfunktionen benachbarter Atome überlappen, welches das Kennzeichen einer chemischen Bindung ist. Aufsummieren über die besetzten Eielektronenzustände liefert den elektronischen Teil der Gesamtenergie.

Dichte-Funktional basiertes Tight-Binding

Im folgenden wird die Implementierung der in dieser Arbeit benutzten **Dichte-Funktional-basierten Tight-Binding-Methode (DFTB)** aus der Gruppe von Prof. Frauenheim (Uni GH Paderborn) in der ladungs-selbstkonsistenten Form (**SCC-DFTB** = engl.: **S**elf-**C**onsistent **C**harge-**DFTB**) beschrieben. Dies ist besonders bei kovalent gebundenen Systemen mit einem starken Ladungstransfer zum elektronegativeren Partner (z.B. GaAs, GaN, SiC) wichtig, um Materialeigenschaften korrekt zu beschreiben. Die folgende Darstellung orientiert sich an den Übersichtsartikeln von FRAUENHEIM *et al.* [Fra00, Fra02].

Der Kohn-Sham Ausdruck für die Gesamtenergie (Gleichung (4.7) aus Abschnitt 4.2.1) schreibt sich hier als Summe über alle besetzten (occupied) Einteilchenzustände

$$E_{\text{tot}}^{\text{DFT}} = \sum_i^{\text{occ}} f_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \psi_i \right\rangle + E_{\text{xc}}[n] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} , \quad (4.14)$$

wobei die f_i die Besetzungszahlen darstellen, N die Anzahl der Atome ist und

$$E_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (4.15)$$

der Term ist, welcher die Kern-Kern-Wechselwirkung beschreibt. Der Ausdruck (4.14) wird durch eine Zerlegung der Elektronendichte in eine Summe aus einer Referenzdichte n_0 und der Dichtefluktuation δn transformiert: $n = n_0 + \delta n$.

Wird die Austausch-Korrelations-Energie $E_{\text{xc}}[n]$ nun um die Referenzdichte bis zur 2. Ordnung der Dichtefluktuationen entwickelt, so erhält man für die Gesamtenergie:

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}}[n] &= E_{\text{tot}}[n_0] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{\text{tot}}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \Big|_{n_0} \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') + O(3) \quad (4.16) \\ &= \sum_i^{\text{occ}} f_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xc}}[n_0] \right| \psi_i \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_0(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n_0] - \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) V_{\text{xc}}[n_0(\mathbf{r})] + E_{\alpha\beta} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 V_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \Big|_{n_0} \right) \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') + O(3) , \quad (4.17) \end{aligned}$$

wobei

$$\hat{H}^0 [n_0] = \left\langle \psi_i \left| \frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xc}}[n_0] \right| \psi_i \right\rangle . \quad (4.18)$$

Die Energiebeiträge werden folgendermaßen weiter genähert:

(i) Die Hamiltonmatrixelemente $\langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle$ werden in einer minimalen Basis von optimierten Pseudo-Atomorbitalen φ_μ dargestellt:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^N c_{\mu i} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) . \quad (4.19)$$

Hamiltonmatrixelemente $H_{\mu\nu}^0$ in dieser Basis werden auf der Diagonalen durch die atomaren Eigenwerte der freien, nicht spin-polarisierten Atome $H_{\mu\mu}^0$ bestimmt, während die Berechnung der Nicht-Diagonalelemente in 2-Zentren-Näherung⁴ erfolgt.

$$H_{\mu\nu}^0 = \left\langle \varphi_{\mu} \left| \hat{T} + V_{\text{eff}} [n_{\alpha}^0 + n_{\beta}^0] \right| \varphi_{\nu} \right\rangle ; \mu \in \alpha, \nu \in \beta . \quad (4.20)$$

Die Hamiltonmatrixelemente $H_{\mu\nu}^0$ werden zusammen mit den Überlappmatrixelementen $S_{\mu\nu}$ in Bezug auf den interatomaren Abstand $\mathbf{R}_{\alpha\beta}$ tabelliert und somit während des Programmablaufs nur gelesen und falls nötig interpoliert. Das effektive Kohn-Sham-Potential V_{eff} ist eine Superposition der ionischen, Hartree- und Austausch-Wechselwirkungsbeiträge, während $n_{\alpha\beta}^0$ die Dichte der neutralen Pseudoatome α und β , und \hat{T} der Operator der kinetischen Energie ist.

(ii) Die Ladungsdichtefluktuationen im 2. Term von Gleichung (4.16) für die Gesamtenergie E_{tot} werden als Superposition der atomaren Beiträge δn_{α} geschrieben

$$\delta n = \sum_{\alpha} \delta n_{\alpha} , \quad (4.21)$$

die als unipolare Ladungsfuktuationen an den Atomen α , $\Delta q_{\alpha} = q_{\alpha} - q_{\alpha}^0$, angenommen werden.

Dabei ist q_{α}^0 die Anzahl der Elektronen der neutralen Atome α und die q_{α} werden durch eine Mulliken-Besetzungsanalyse bestimmt [Hau99]. Der Term 2. Ordnung in δn der Energie in Gleichung (4.17) kann durch folgenden Ausdruck genähert werden:

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 V_{\text{xc}}}{\delta n \delta n'} \Big|_{n_0, 0} \right\} \delta n \delta n' \approx \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha\beta} (|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|) \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} . \quad (4.22)$$

Für $\alpha \neq \beta$ wird $\gamma_{\alpha\beta}$ analytisch durch die Coulombwechselwirkung zweier atomzentrierter sphärischer Ladungsverteilungen in \mathbf{R}_{α} und \mathbf{R}_{β} bestimmt. Beiträge zum gleichen Platz $\gamma_{\beta\beta}$ werden mit spin-unpolarisierten atomaren DFT-Rechnungen als 2. Ableitung der gesamten Atomenergie bezüglich der Ladung und Besetzungszahl bestimmt.

Alle Terme, die bisher diskutiert wurden, beinhalten zusammen mit der Doppelzählung der ionischen Abstoßung $E_{\alpha\beta}$ ⁵ alle elektronischen Beiträge, die von der Referenzdichte n_0 und den Dichtefluktuationen δn abhängen. In dieser Form der Näherung ist DFTB

⁴Dies meint die paarweise Wechselwirkung *aller* Atome untereinander – nicht nur der nächsten Nachbarn.

⁵in der vorletzten Zeile von Gleichung (4.17) für E_{tot}

erfolgreich zur Beschreibung vieler ausgedehnter Systeme im Kristall und an Oberflächen eingesetzt worden (siehe u. a. [Hau00]). Eine weitere Verbesserung der Methode, die hier nicht behandelt wird, beinhaltet auch Spin-Dichte-Rechnungen [Fra02].

(iii) Schließlich werden Doppelzählterme von E_{tot} (4.16) sowie die Ion-Ion-Abstoßung $E_{\alpha\beta}$ (4.15) in einem kurzreichweitigen, repulsiven Potential E_{rep} , das sich aus für die Atomart spezifischen Zweikörperpotentialen $U[\mathbf{R}_{\alpha\beta}]$ zusammensetzt, zusammengefasst. Dieses kurzreichweitige, repulsive Potential wird als Differenz zwischen der mittels DFT berechneten Gesamtenergie und der entsprechenden elektronischen Energie der DFTB-Methode, die sich für ein ausgewähltes Referenzsystem ergibt, in Abhängigkeit vom Abstand konstruiert. Für eine ausführliche Diskussion siehe Frauenheim *et al.* [Fra00]. Der Ausdruck für die Gesamtenergie nimmt dann die folgende Form an:

$$E_{tot}^{DFTB} = \sum_i^{\text{occ}} \langle \psi_i | \hat{H}^0 [n_0] | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} + E_{rep}, \quad E_{rep} = \sum_{\alpha \neq \beta} U[\mathbf{R}_{\alpha\beta}] \quad . \quad (4.23)$$

Durch einen Variationsansatz dieser genäherten Kohn-Sham-Gleichung bezüglich der minimalen Basis erhält man Kohn-Sham-artige Einteilchen-Gleichungen

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \forall \mu, i \quad (4.24)$$

und für die Hamiltonmatrixelemente

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\zeta}^N (\gamma_{\alpha\zeta} + \gamma_{\beta\zeta}) \Delta q_{\zeta} \quad , \quad \text{mit} \\ H_{\mu\nu}^1 &= \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\zeta}^N (\gamma_{\alpha\zeta} + \gamma_{\beta\zeta}) \Delta q_{\zeta} \quad . \end{aligned} \quad (4.25)$$

Während der selbstkonsistenten Ladungsrechnungen korrigieren Nettoladungsfluktuationen in $H_{\mu\nu}^1$ sowohl ‘on-site’ wie auch ‘off-site’ Matrixelemente.

Im Gegensatz zu anderen Tight-Binding Methoden gehen hier nicht nur nächste Nachbarn in die Berechnungen der Hamiltonmatrixelemente ein, sondern es werden alle 2-Zentren-Integrale bis zum Abklingen der Wechselwirkung berücksichtigt.

Zwischenatomare Kräfte werden entsprechend Gleichung (4.12) durch Differenzieren der Gesamtenergie nach den Atompositionen ermittelt:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\alpha} &= - \frac{\partial E_{tot}^{DFTB}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \\ &= - \sum_i f_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \left\{ \frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} - \left[\varepsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right] \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \right\} \\ &\quad - \Delta q_{\alpha} \sum_{\zeta} \frac{\partial \gamma_{\alpha\zeta}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \Delta q_{\zeta} - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \quad . \end{aligned} \quad (4.26)$$

Zur praktischen Umsetzung wählt man eine LCAO-Basis und eine atomare Referenzdichte. Die pseudoatomaren Basisfunktionen φ_{μ} sind Slater-artige Atomorbitale der Form

$$\varphi_{\mu} = \sum_{\zeta} \sum_i [a_{\zeta i} r^{e+i}] \exp[-\zeta r] Y_{lm} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) \quad , \quad (4.27)$$

wobei Y_{lm} Kugelflächenfunktionen, l und m Drehimpuls- und magnetische Quantenzahlen sind, die zu dem Orbital μ gehören. Umfangreiche Testrechnungen haben gezeigt, wie groß eine ausreichend genaue Basis sein muß [Esc88]. Mit dieser Basis werden die Kohn-Sham-Gleichungen für sphärisch symmetrische spin-unpolarisierte neutrale Atome selbstkonsistent gelöst:

$$\left[\hat{T} + V_{\text{eff}}^{\text{at}}(\mathbf{r}) + \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \varphi_\nu(r) = \varepsilon_\mu \varphi_\nu(\mathbf{r}) . \quad (4.28)$$

Hier wurde ein harmonisches Kontraktionspotential, wie von Eschrig vorgeschlagen [Esc88], eingeführt, um eine effiziente Basis für die Berechnung von Molekülen und Festkörpern zu erhalten. Man bekommt so künstlich kontrahierte Pseudoatome (kurzreichweitige Wellenfunktionen), was notwendig ist, um gute Anfangselektronendichten zu erhalten. Dieses Vorgehen basiert auf der Tatsache, daß die Ladungsdichte in Molekülen und Festkörpern gegenüber der Überlagerung freier Atomdichten komprimiert ist. $V_{\text{eff}}^{\text{at}}$ ist somit ein effektives pseudoatomares Potential.

Durch die Vorgehensweise erhält man für jeden Atomtyp einen Satz optimierter atomarer Basisfunktionen φ_μ und atomarer Dichten n_α^0 , die – wie oben diskutiert – zur Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators in nullter-Ordnung und 2-Zentren-Näherung benutzt werden. Die Bestimmung der $\gamma_{\alpha\beta}$ erfolgt schließlich wie von FRAUENHEIM *et al.* beschrieben [Fra02].

Das repulsive Potential erhält man nicht wie in empirischen TB-Methoden durch Anpassung an experimentelle Parameter wie Gitterkonstante, elastische Konstanten und Kohäsionsenergie (*empirisches Tight-Binding*), sondern durch einen Vergleich mit Dichtefunktionalrechnungen — daher kommt der Name *Dichtefunktional basiertes Tight-Binding (DFTB)* [Els98, Fra00, Fra02].

$$E_{\text{rep}} = \left\{ E_{\text{tot}}^{\text{ab-initio}} - \sum_i^{\text{occ}} f_i \varepsilon_i \right\} \Bigg|_{\text{Referenzstruktur}} \quad (4.29)$$

Obwohl die DFTB-Methode 2-3 Größenordnungen schneller als DFT-PWPP-Rechnungen ist, stößt man bei Systemen mit 200 und mehr Atomen an das Limit einer modernen Workstation. Das gleiche gilt für Molekulardynamiksimulationen, die länger als einige 100 ps dauern.

Aus diesem Dilemma gibt es verschiedene Auswege: Parallelisierung des Programmcodes, oder die Anwendung von Algorithmen mit linearem Skalenverhalten – bzgl. der Anzahl der Atome oder der Basiswellenfunktionen – sowie eine Kombination von beidem.

Die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix skaliert mit N^3 , wobei N die Anzahl der Basisfunktionen ist. Dies bedeutet, daß die Berechnung großer Systeme viel Rechenleistung erfordert, die nur auf parallelen Maschinen zur Verfügung steht. Hierbei bietet es sich an, vorhandene Lineare-Algebra-Pakete zu nutzen, die z. T. speziell darauf optimiert sind, den Datentransport zwischen den Prozessoren zu optimieren. Damit ließen sich auf einem Cray T3E-System mit 64 Prozessoren Superzellen mit bis zu 1000 Atomen berechnen.

Den zweiten Ausweg stellen sogenannte $O(N)$ -Methoden dar, in denen versucht wird, die Matrix-Diagonalisierung, die mit N^3 skaliert, zu umgehen (siehe Übersichtartikel von GÖDECKER [Goe99]). Vor zwei Jahren ist begonnen worden, ein solches Verfahren in die DFTB-Methode zu implementieren [Fra02]. Einen weiteren Ansatz in dieser Richtung stellt die SIESTA-Methode, die auf der Dichte-Funktional-Theorie basiert, dar (siehe SOLER *et al.* [Sol02] für eine Übersicht und Referenzen).

4.3 Bildungsenergie von Fehlstellen

Die Bildungsenergie E_F einer Fehlstelle in einem Metall oder einem Halbleiter kann direkt aus Elektronenstrukturrechnungen bestimmt werden, und ist nach NORTHROP und ZHANG [Zha91, Nor93] definiert als:

$$E_F(q) = E_D(q) + q(E_V + \mu_e) - \sum_s n_s \mu_s \quad , \quad (4.30)$$

wobei $E_D(q)$ die Gesamtenergie der Superzelle ist, welche die Fehlstelle D im Ladungszustand q enthält⁶. Der zweite Term berücksichtigt den Ladungstransfer aus einem Elektronenreservoir mit dem chemischen Potential (Fermi-Niveau) $E_V + \mu_e$ auf die Fehlstelle. E_V ist dabei das Maximum des Valenzbandes und μ_e die Position des chemischen Potentials der Elektronen (des Fermi-Niveaus) in der Bandlücke relativ zu E_V . n_s ist die Atomzahl des Elementes s in der Superzelle, μ_s das dazugehörige chemische Potential (für weitere Detail siehe [Zha91, Nor93]).

Für GaAs läuft die Summe über die zwei Atomsorten (n_{Ga} und n_{As}). Leider kann der exakte Wert des chemischen Potentials der Konstituenten (μ_{Ga} , μ_{As}) nicht eindeutig bestimmt werden. Man kann nur feststellen, daß

$$\mu_{\text{GaAs}} = \mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{As}} \quad (4.31)$$

ist, wobei μ_{GaAs} die Energie für ein Ga-As-Paar im GaAs-Kristall ist. Zudem können die chemischen Potentiale der Konstituenten nicht größer werden als die Bulk-Werte der entsprechenden Elemente ($\mu_{\text{Ga}} \leq \mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}}$, $\mu_{\text{As}} \leq \mu_{\text{As}}^{\text{bulk}}$).

Definiert man die chemische Potentialdifferenz [Zha91] als

$$\Delta\mu = (\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{As}}) - (\mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{As}}^{\text{bulk}}) \quad , \quad (4.32)$$

und stellt fest, daß unter extrem Ga- oder As-reichen experimentellen Bedingungen die chemischen Potentiale der Konstituenten sich ihren entsprechenden Bulk-Werten annähern, so kann man sehen, daß $\Delta\mu$ durch die Bildungswärme ΔH des GaAs-Kristall begrenzt ist.

$$\Delta H = \mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} + \mu_{\text{As}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{GaAs}}^{\text{bulk}} \quad . \quad (4.33)$$

In der Tat kann $\Delta\mu$ mit Abweichungen von der idealen Stöchiometrie in Beziehung gesetzt werden. So kann es zwischen $-\Delta H$ (Ga-reich) und $+\Delta H$ (As-reich) variieren. Damit schreibt sich die Bildungsenergie (Gleichung 4.30) unter Benutzung von $\Delta\mu$ als:

$$\begin{aligned} E_F(q) &= E_D(q) + q(E_V + \mu_e) - \frac{1}{2}(n_{\text{Ga}} + n_{\text{As}})\mu_{\text{GaAs}}^{\text{bulk}} \\ &\quad - \frac{1}{2}(n_{\text{Ga}} - n_{\text{As}})(\mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{As}}^{\text{bulk}}) - \frac{1}{2}(n_{\text{Ga}} - n_{\text{As}})\Delta\mu \end{aligned} \quad (4.34)$$

Das Umladungsniveau⁷ (q/q') für einen gegebenen Defekt ist die Position des chemischen Potential der Elektronen μ_e in der Bandlücke, wo sich der stabilste Ladungszustand der Fehlstelle von q nach q' ändert. Die Position der Umladungsniveaus in der Bandlücke erhält man also, indem man die folgende Gleichung nach dem Wert des chemischen Potentials der Elektronen μ_e löst:

$$E_D(q) + q(E_V + \mu_e) = E_D(q') + q'(E_V + \mu_e) \quad . \quad (4.35)$$

⁶In Metallen treten natürlich keine geladenen Fehlstellen auf. Folglich ist dort immer $q = 0$.

⁷siehe auch Abbildung 2.6

4.4 Geladene Fehlstellen: Das Bandlückenproblem

Die DFT-LDA enthält einige ungelöste Probleme, die die Position der Umladungsniveaus in der Bandlücke beeinflussen können. Das wichtigste ist das sogenannte “Band-Gap-Problem” – die Bandlücke eines Halbleiter kommt in den Rechnungen systematisch deutlich kleiner heraus als die experimentellen Werte. In Elektronenstrukturechnungen wird die Bandlücke aus den Kohn-Sham-Einteilchenenergieniveaus bestimmt [Hoh64, Koh65]. Formal beschreiben diese Niveaus keine physikalische Größe, da nur die Gesamtenergie wohl definiert ist. Obwohl die Kohn-Sham-Eigenwerte manchmal mit der wahren Quasiteilchenbandstruktur gut übereinstimmen, ist die Größe der Bandlücke immer zu klein. Da die Umladungsniveaus in der Bandlücke gemäß Gleichung (4.35) berechnet werden, stellt sich die Frage, wie ihre Position zu interpretieren ist. In den Arbeiten, die DFT-LDA in der PWPP-Implementation nutzen, sind wir wie folgt vorgegangen: Alle Umladungsniveaus werden konsistent von der Valenzbandkante aus angegeben. In den Darstellungen wird sowohl die LDA-Bandlücke (Kohn-Sham-Leitungsbandkante), wie die experimentelle Bandlücke (‘wahre’ Leitungsbandkante) angegeben.

In der Literatur sind verschiedene Methoden üblich, um das Bandlückenproblem zu ‘korrigieren’: So bedeutet die Anwendung des ‘Scissors-operators’, daß positive Umladungsniveaus von der Valenzbandkante aus gemessen werden, während man für die negativen die Kohn-Sham-Leitungsbandkante mit der experimentellen Leitungsbandkante identifiziert. Andere Autoren skalieren die zu kleine Bandlücke einfach linear auf den experimentellen Wert, während wieder andere die berechneten Umladungsniveaus in die experimentelle Bandlücke eintragen ohne darüber zu reden, daß im oberen Teil keine der berechneten Niveaus liegen können.

4.5 Makov-Payne-Korrektur

Berechnet man die Bildungsenergie für geladene Fehlstellen, so ist man gezwungen, eine neutralisierende konstante Hintergrundladung einzuführen, um Divergenzen zu vermeiden [Pay92]. Für kleine Superszellen führt dies zu unphysikalischen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Superszellen und ihren periodischen Bildern. MAKOV und PAYNE [Mak95] haben folgende Korrektur für die elektrostatische Energie vorgeschlagen:

$$\Delta E = \frac{q^2\alpha}{2L\varepsilon} + \frac{2\pi qQ}{3L^3\varepsilon} + O(L^{-5}) , \quad (4.36)$$

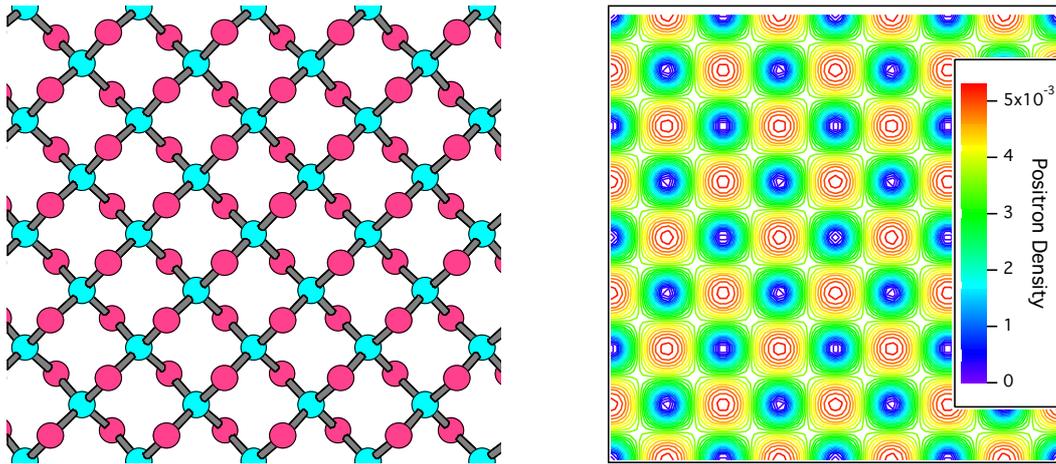
wobei q die Ladung der Fehlstelle, α die Madelungkonstante, ε die statische Dielektrizitätskonstante, L die lineare Abmessung der Superszelle und Q das Quadrupolmoment der Ladungsverteilung der Fehlstelle ist. Der erste Term dieser Korrektur wurde zur Bestimmung der Ionisationsniveaus in SiC benutzt.

4.6 Positronenannihilationsparameter

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten verschiedene Methoden zur Berechnung der Gesamtenergie und der Strukturrelaxation vorgestellt wurden, beschäftigt sich der folgende Abschnitt mit numerischen Methoden der Positronenvernichtung, die mit dem Experiment

direkt vergleichbare Daten liefern. Eine umfassende Darstellung der “Positronentheorie” findet sich in dem Übersichtsartikel von PUSKA und NIEMINEN [Pus94].

Unter üblichen experimentellen Bedingungen befindet sich immer nur ein Positron in der Probe. Deshalb kann dieses Positron im einem periodischen Kristall als Blochteilchen mit $\mathbf{k} = 0$ beschrieben werden. Wegen der Coulombabstoßung ist die Positronenwellenfunktion hauptsächlich in den Zwischengitterbereichen konzentriert (siehe Abbildung 4.2 für GaAs). Lokalisierte Positronenzustände findet man in Gitterfehlstellen – Defekte mit



(a) ideales GaAs Gitter

(b) Positronendichte

Abbildung 4.2: GaAs-Bulk (Zinkblende): Delokalisiertes Positron in der $\{100\}$ -Ebene: Atompositionen (a) und Positronendichte (b). Ga-Atome sind hell (cyan), As-Atome dunkel (violett) dargestellt. Die As-Atome befinden sich ober- und unterhalb der Ebene der Ga-Atome. In (b) ist ein Schnitt durch die Ebene der Ga-Atome dargestellt. Man sieht, wie die Positronendichte $|\psi_+|^2$ im Zwischengitterbereich am größten ist (rot): Das Positron ist delokalisiert. Die numerischen Rechnungen wurden mit weiter unten beschriebenen Methoden durchgeführt.

“offenem Volumen” – (Leerstellen, Leerstellencluster oder Versetzungen). Abbildung 4.3 zeigt ein Beispiel für einen lokalisierten Positronenzustand in einer Gallium Leerstelle im GaAs-Kristallgitter. Im Falle von Halbleitern kann das Positron auch schwach an negativ geladenen Fremd- oder Antistrukturatomen gebunden werden, wie in Abbildung 3.7 in Kapitel 3.3 gezeigt. Der Energieeigenwert des lokalisierten Positrons ist kleiner als der des delokalisierten (vergl. Abbildung 3.4 in Kapitel 3.3). In Fehlstellen mit offenem Volumen (tiefes Potential für Positronen) verringert sich die Coulombabstoßung aufgrund des fehlenden Kerns und das Positron wird in Leerstellen mit einer Energie von etwa 0.5 eV in Halbleitern bzw. etwas mehr als 1 eV in Metallen gebunden (siehe Abbildung 3.4 in Kapitel 3). Im Falle sogenannter “flacher Defekte” (negativ geladene Ionen in Halbleitern – siehe Abbildung 3.7) liegt die Bindungsenergie des Positrons nur bei etwa 10-100 meV, so daß das Positron bei Raumtemperatur thermisch aktiviert wieder entweichen kann [Hau79, Pus94, KR99].

Ein Positron in einem Festkörper kann mit der **Zwei-Komponenten Dichte-Funktional-Theorie (2K-DFT)** beschrieben werden [Bor86, Pus95] (Abschnitt 4.6.1). Für lokalisierte Positronenzustände (Einfang in Defekte) sind die Rechnungen jedoch sehr rechenintensiv, weswegen die Lösung für verschwindende Positronendichte (delokalisierte Positronenzu-

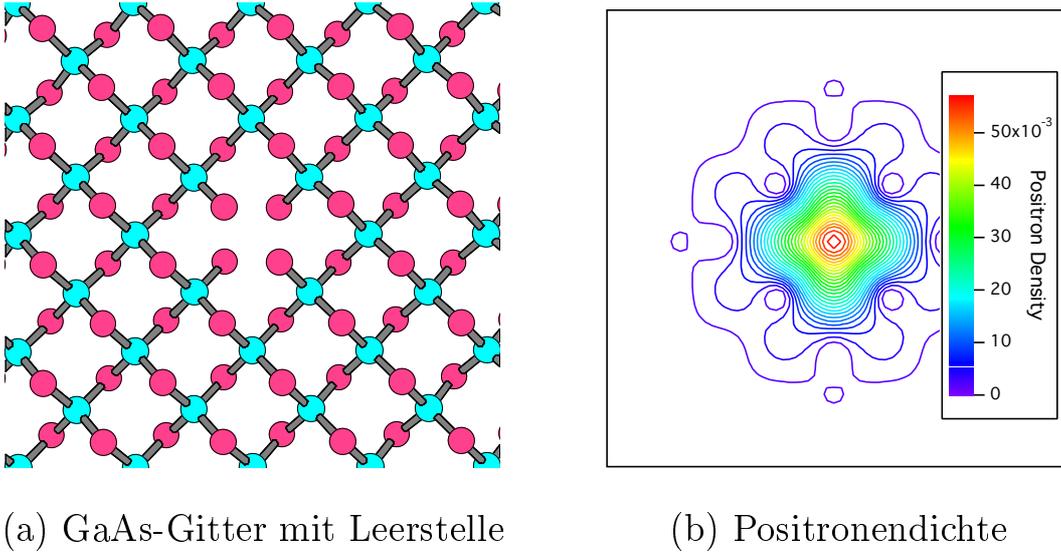


Abbildung 4.3: Gallium Leerstelle in GaAs – Lokalisiertes Positron: Atompositionen (a) und Positronendichte in einer $\{100\}$ -Ebene, die eine Gallium-Leerstelle enthält (b) (gleiche Darstellung wie in Abbildung 4.2). Man sieht den Überlapp der Positronenwellenfunktion mit NN-As- sowie NNN-Ga-Atomen (b). Die numerischen Rechnungen wurden mit weiter unten beschriebenen Methoden durchgeführt.

stand wie in Abbildung 4.2) auch für lokalisierte Zustände benutzt wird (oft als *konventionelles Schema* (**CONV**) bezeichnet). Die Unterschiede zum vollen 2K-DFT Schema sind aufgrund von teilweiser Eliminierung von Fehlern eher gering.

Positronenzustände und damit auch Positronenannihilationsparameter (Positronenlebensdauern und -impulsverteilungen) können, anstatt die nötige Elektronendichte selbstkonsistent zu berechnen, häufig mit einer nicht selbst-konsistenten *atomaren Superpositionsmethode* (**ATSUP** = engl.: **A**tomic **S**uperposition), wie weiter unten erläutert, berechnet werden [Pus83, Ala95, Ala96]. Hierbei müssen die Atompositionen bekannt sein, und man erhält die Elektronendichte durch Überlagerung atomarer Orbitale. Die mit dieser Methode erhaltenen Positronenannihilationsraten unterscheiden sich kaum von solchen, die man mit selbstkonsistenten Elektronendichten erhält. Der geringe Unterschied liegt darin begründet, daß, obwohl die Struktur der Valenzelektronen in den beiden Methoden verschieden ist, die Positronendichte dem Transfer der Elektronendichte folgend relaxiert.

4.6.1 Zwei-Komponenten Dichte-Funktional-Theorie

In der zwei-Komponenten Dichtefunktionaltheorie (2K-DFT) schreibt sich die Grundzustandsenergie eines Systems von Elektronen und Positronen in einem äußeren Potential V_{nuc} der Kerne als Funktional der Elektronen- (n_-) und Positronendichte (n_+),

$$\begin{aligned}
 E[n_-, n_+] = & F[n_-] + F[n_+] - \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})[n_-(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})] \\
 & - \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n_-(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_c^{\text{e-p}}[n_-, n_+] + E_{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_I\}) \quad , \quad (4.37)
 \end{aligned}$$

wobei $F[n]$ das folgende einkomponentige Dichtefunktional für Elektronen und Positronen darstellt:

$$F[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n] . \quad (4.38)$$

$T_0[n]$ bezeichnet dabei die kinetische Energie nicht wechselwirkenden Positronen oder Elektronen analog zu Gleichung (4.7), der 2. Term ist die Hartree-Energie, während $E_{\text{xc}}[n]$ die Austausch-Wechselwirkungsenergie zwischen ununterscheidbaren Teilchen ist. In Gleichung (4.37) ist der 3. Term die Coulombenergie der Elektronen und der Positronen im Potential V_{nuc} der Kerne. Der 4. Term ist die Hartree-Energie der wechselwirkenden Elektron- und Positronendichten. $E_c^{\text{e-p}}[n_+, n_-]$ in Gleichung (4.37) ist die Korrelationsenergie, die die Vielteilchen-Wechselwirkung des Elektron-Positron-Paares beschreibt. Schließlich ist E_{nuc} die Kern-Kern-Wechselwirkung wie in Gleichung (4.15).

Den Grundzustand der Elektron- und Positronendichten, der $E[n_-, n_+]$ minimiert, berechnet man mit einer verallgemeinerten *Kohn-Sham-Methode*. Dies macht es nötig, das folgende System von Einteilchen-Schrödingergleichungen für Elektronen und Positronen zu lösen,

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^-(\mathbf{r}) + \left[\frac{\delta E_{\text{xc}}[n_-]}{\delta n_-(\mathbf{r})} - \phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_c^{\text{e-p}}[n_+, n_-]}{\delta n_-(\mathbf{r})} \right] \psi_i^-(\mathbf{r}) = \epsilon_i^- \psi_i^-(\mathbf{r}) \quad (4.39)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^+(\mathbf{r}) + \left[\frac{\delta E_{\text{xc}}[n_+]}{\delta n_+(\mathbf{r})} + \phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_c^{\text{e-p}}[n_+, n_-]}{\delta n_+(\mathbf{r})} \right] \psi_i^+(\mathbf{r}) = \epsilon_i^+ \psi_i^+(\mathbf{r}) , \quad (4.40)$$

wobei

$$\phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{-n_-(\mathbf{r}') + n_+(\mathbf{r}') + n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.41)$$

das totale Coulombpotential und $n_0(\mathbf{r})$ die (positive) Ladungsdichte bezeichnet, die von dem externen Potential der Kerne V_{nuc} herrührt. Die Elektron- und Positronendichten erhält man, indem man über alle besetzten Zustände summiert (ϵ_F ist die Fermi-Energie der Elektronen und N_+ ist die Anzahl der Positronen⁸)

$$n_-(\mathbf{r}) = \sum_{\epsilon_i \leq \epsilon_F} |\psi_i^-(\mathbf{r})|^2, \quad n_+(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_+} |\psi_i^+(\mathbf{r})|^2 , \quad (4.42)$$

wobei ϵ_F die Fermi-Kante ist. Die Gleichungen (4.39)–(4.42) müssen selbstkonsistent und simultan für die Elektronen- und Positronenzustände gelöst werden, d. h. es wird wie bei den DFT-Rechnungen eine iterative Methode benutzt (vergl. Abschnitt 4.2.1). Da sich unter üblichen experimentellen Bedingungen maximal ein Positron im Kristall befindet, vereinfacht sich Gleichung (4.40) derart, daß der Index i überflüssig wird, und die rechte Gleichung von (4.42) für die Positronendichte schreibt sich als $n_+(\mathbf{r}) = |\psi_+(\mathbf{r})|^2$, wobei ψ_+ die Wellenfunktion des Positronengrundzustands ist.

Die oben genannte Methode, die Gleichungen (4.39)–(4.42) zu lösen, wäre wie in der DFT exakt, falls das Energiefunktional der Austauschwechselwirkung $E_{\text{xc}}[n]$ und das Funktional der Korrelationsenergie für Elektronen und Positronen $E_c^{\text{e-p}}$ bekannt wäre. Da das nicht der Fall ist, wird wie in Elektronenstrukturrechnungen häufig die lokale Dichteanproximation (LDA) verwendet (vergl. Abschnitt 4.2.2).

⁸Für übliche experimentellen Bedingungen befindet sich immer nur ein Positron im Festkörper: $N_+ = 1$

4.6.2 Lösungsmethoden

Im Falle delokalisierte Positronen ist die Positronendichte überall im Kristall verschwindend klein. Dadurch kann die elektronische Struktur mittels Gleichungen (4.39) und (4.40) ohne den Einfluß des Positrons bestimmt werden. Dies bedeutet $\frac{\delta E_c^{e-p}[n_+, n_-]}{\delta n_-(\mathbf{r})} \rightarrow 0$ und $n_+ \rightarrow 0$, und man erhält für das effektive Potential, das das Positron fühlt,

$$V_{\text{eff}}^+(\mathbf{r}) = -V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) - \int \frac{n_-(\mathbf{r}') - n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{corr}}[n_-] , \quad (4.43)$$

wobei $V_{\text{corr}}[n_-]$ den Grenzfall verschwindender Positronendichte von $\frac{\delta E_c^{e-p}[n_+, n_-]}{\delta n_+}$ bezeichnet.

Für lokalisierte Positronen liegt die praktische Schwierigkeit in der Nutzung des 2K-DFT-Schemas in den enormen Anforderung an die CPU-Zeit. Deswegen ist die oben erwähnte Lösung verschwindender Positronendichte auch für lokalisierte Zustände benutzt worden. Diese Art von Rechnungen werden in der Literatur oft als ‘Conventional Scheme’ (CONV) bezeichnet. Die Abweichungen von der kompletten 2K-DFT-Rechnung sind eher klein [Bor86, Pus95].

Lösung der Schrödingergleichung für ein Positron

Um die Positronenwellenfunktion zu erhalten, wird die Schrödingergleichung diskretisiert und im Realraum auf einem Gitter gelöst [Pus83, Sei95]. So erhält man die Energieeigenwerte ϵ^+ und die Wellenfunktion $\psi^+(\mathbf{r})$ für das Positron. Die Energieeigenwerte liefern Aussagen über die Bindungsenergien von Positronen an Fallen (Defekte), während die Wellenfunktion für die Berechnung der Annihilationsrate wichtig ist, und ihr Absolutbetragsquadrat $|\psi^+(\mathbf{r})|^2$ – die Positronendichte – einen qualitativen Eindruck der Lokalisierung liefert (siehe Abbildung 4.2 und 4.3).

Um im Rahmen der Positronenrechnungen die Elektronenstruktur zu erhalten, sind bisher drei verschiedene Methoden benutzt worden: die Ebene-Wellen-Pseudo-Potential-Methode (PWPP) [Hak98], **LMTO-ASA**-Methode (engl.: **L**inear-**M**uffin-**T**in-**O**rbital method⁹ within the **A**tomic-**S**pheres **A**pproximation) [Kor96] und die nicht-selbstkonsistente Methode der Überlagerung atomarer Elektronendichten (**ATSUP**) [Pus83, Sei95].

Atomare Superposition

Mit der Methode der Überlagerung atomarer Elektronendichten (ATSUP) erhält man Positronenannihilationsraten, die nahe an denen liegen, die mit selbst-konsistenten Elektronendichten erhalten werden. Die geringe Abweichung der Annihilationsraten kommt daher, daß die Positronendichte, obwohl die Valenzelektronenstruktur in den verschiedenen Methoden unterschiedlich ist, immer dem Transfer der Elektronendichte folgend relaxiert.

Defekte können bei dieser Methode einfach in die vorgegebene Gitterstruktur integriert werden. Relaxationen werden jedoch vernachlässigt oder ‘von Hand’ berücksichtigt.

⁹Man stelle sich dazu ein Backblech vor, in das in regelmäßigen Abständen kleine Näpfe für die Muffins eingelassen sind.

4.6.3 Positronenlebensdauer

Die Annihilationsrate λ (das Inverse der Positronenlebensdauer τ) ist eine wichtige experimentelle Größe. Falls die Elektronendichten aus 2K-DFT Rechnungen bekannt sind, oder aus atomaren Dichten erzeugt werden (ATSUP), kann die Annihilationsrate als Überlapp der Positron- (ψ^+) und Elektronenwellenfunktionen (ψ^-) berechnet werden und man erhält [Pus94] (vergl. Gleichung (4.42))

$$1/\tau = \lambda = \pi r_0^2 c \int n_+(\mathbf{r})n_-(\mathbf{r})g[n_-] d\mathbf{r} , \quad (4.44)$$

wobei $r_0 = e^2/m_0c^2$ der klassische Elektronenradius und c die Lichtgeschwindigkeit ist. $g[n_-]$ ist der Kontaktwert der Elektron-Positron-Paar-Korrelationsfunktion für verschwindende Positronendichte¹⁰ $n_+ \rightarrow 0$. Für $g[n_-]$ wird die LDA-Interpolationsformel von BORÓNSKI und NIEMINEN [Bor86] benutzt, die die Erhöhung der Elektronendichte am Ort des Positrons berücksichtigt (auch *Enhancementfaktor* genannt). Dadurch erhöht sich die Annihilationsrate gegenüber dem Unabhängigen-Teilchen-Modell (**IPM** = engl.: **I**ndependent **P**article **M**odel), für das $g[n_-] = 1$ gilt.

4.6.4 Impulsdichte des Elektron-Positron-Paares

Die Impulsdichte des zerstrahlenden Elektron-Positron-Paares (Gesamtimpuls: \mathbf{p}) kann wie folgt geschrieben werden [Pus94]:

$$\rho(\mathbf{p}) = \sum_j \left| \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \psi_j^{\text{ep}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \right|^2 , \quad (4.45)$$

wobei $\psi_j^{\text{ep}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ die Zwei-Teilchen-Wellenfunktion ist, wenn sich das Positron und das Elektron des Zustandes j am selben Ort befinden ($\mathbf{r} = \mathbf{r}'$).

Die Zwei-Teilchen-Wellenfunktion liest sich in der üblichen Produktschreibweise:

$$\psi_j^{\text{ep}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \psi^+(\mathbf{r})\psi_j^-(\mathbf{r}')\sqrt{g[n_-(\mathbf{r})]} , \quad (4.46)$$

wobei $\psi_+(\mathbf{r})$ und $\psi_j^-(\mathbf{r})$ die Positron- und Elektronwellenfunktionen ohne kurzreichweitige Elektron-Positron-Korrelationseffekte sind. Korrelationseffekte stecken in $g[n_-(\mathbf{r})]$, das die Störung der Positronwellenfunktion $\psi^+(\mathbf{r})$ wie auch die Erhöhung der Elektronendichte am Ort des Positrons beschreibt.

Die Summe in Gleichung (4.45) läuft über alle besetzten Rumpf- und Valenzzustände. Integrieren der Impulsdichte liefert die Gesamtannihilationsrate:

$$\lambda = \frac{\pi r_0^2 c}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{p} \rho(\mathbf{p}) = \pi r_0^2 c \int d\mathbf{r} \sum_j \left| \int d\mathbf{r} \psi_j^{\text{ep}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \right|^2 . \quad (4.47)$$

Neben dem Unabhängigen-Teilchen-Modell ($g[n_-] \equiv 1$) gibt es verschiedene Methoden, das ‘Enhancement’ zu beschreiben: die LDA-Enhancementfunktion nach BORÓNSKI und NIEMINEN [Bor86], die nur die Abhängigkeit von der lokalen Elektronendichte enthält, sowie das GGA-Schema von BARBIELLINI *et al.* [Bar95, Bar96], wo die Enhancementfunktion auch den Gradienten der Elektronendichte berücksichtigt. Diese Modelle werden als *zustandsunabhängig* bezeichnet.

¹⁰Dies bedeutet, das Positron liegt delokalisiert in einem perfekten Gitter vor

In dieser Arbeit wird für die Berechnung der Impulsverteilung das *zustandsabhängige* Modell benutzt (für Details siehe [Ala96]). Es unterscheidet sich von dem oben beschriebenen durch einen konstanten, vom Elektronenzustand abhängigen Enhancementfaktor der aus den Annihilationsraten berechnet wird. Damit schreibt sich die Impulsdichte als

$$\rho(\mathbf{p}) = \sum_j \gamma_j \left| \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}) \psi_j^-(\mathbf{r}) \right|^2, \quad (4.48)$$

wobei γ_j ein konstanter Enhancementfaktor

$$\gamma_j = \lambda_j / \lambda_j^{\text{IPM}} \quad (4.49)$$

für jeden Elektronenzustand j ist. λ_j ist die Annihilationsrate mit dem Zustand j in der LDA- bzw. GGA-Näherung (Gleichung (4.44)).

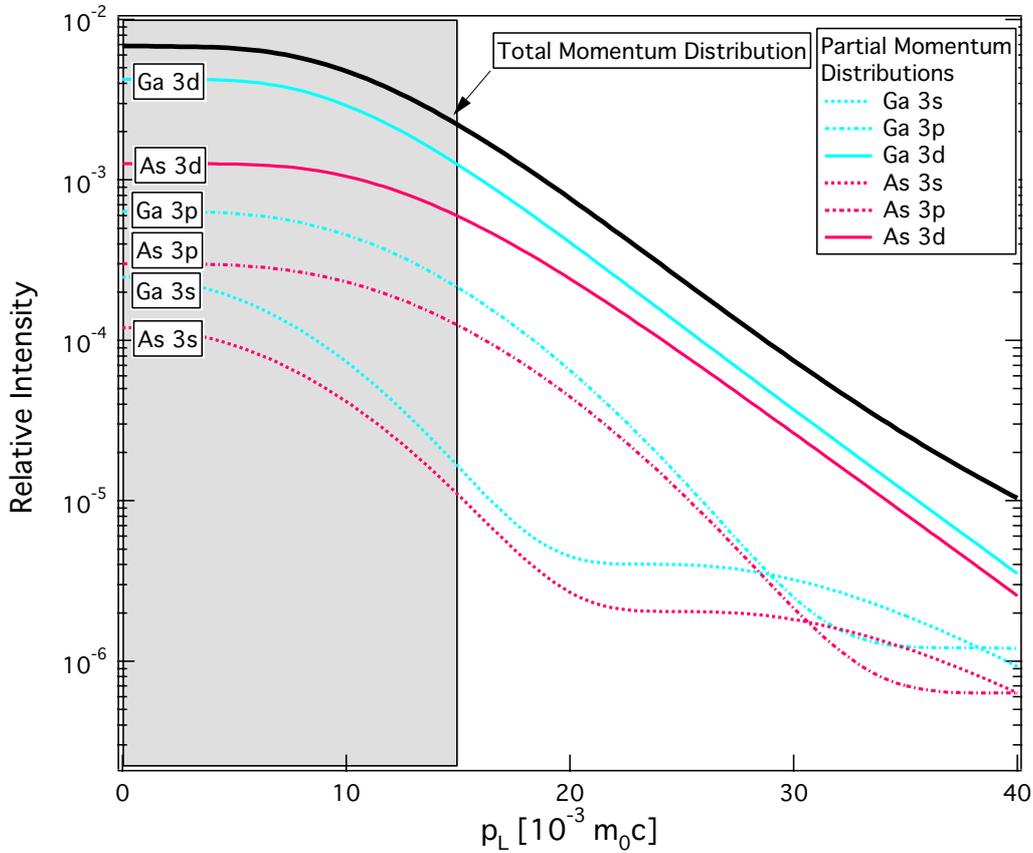


Abbildung 4.4: GaAs bulk: Berechnete Impulsverteilung. Dargestellt sind auch die Impulsverteilungen der einzelnen Orbitale. Im schraffierten Bereich stimmen die Näherungen der Rechnungen nicht – dort darf man die Valenzelektronen nicht vernachlässigen.

Die zu experimentellen Spektren vergleichbare Impulsverteilung¹¹ ergibt sich, indem man die Gesamtimpulsdichte entlang der passenden kristallographischen Richtungen integriert [Ala96]. Das 2D-ACAR-Spektrum ist dann durch

$$\rho(p_x, p_y) = \int \rho(\mathbf{p}) dp_z, \quad (4.50)$$

¹¹Erste experimentelle Realisierungen von Koinzidenzmessung an Metallen liegen mehr als 25 Jahre zurück [Lyn77, Lyn79]. Doch konnten damals mangels Unterstützung durch numerische Rechnungen keine physikalischen interessanten Probleme analysiert werden.

gegeben, während das 1D-ACAR- bzw. das Doppler-Spektrum die eindimensionale Impulsverteilung

$$\rho(p_z) = \int \int \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (4.51)$$

ist.

Für den praktischen Vergleich zwischen Experiment und Theorie eignen sich am besten ACAR bzw. Dopplerspektren, die auf Fläche 1 normiert wurden (vergl. Kapitel 3.5). Dazu müssen die berechneten Impulsverteilungen mit der experimentellen Auflösung des entsprechenden Detektors gefaltet werden. Dies ist für einen Vergleich im Hochimpulsbereich $\geq 15 \times 10^{-3} m_0 c$ allerdings meist nicht nötig. Abbildung 4.4 zeigt die berechnete Impulsverteilung der Annihilation mit Rumpfelektronen in GaAs-Bulk. Dargestellt sind auch die Beiträge der einzelnen Orbitale.

Die sogenannten *Linienformparameter* S (engl.: **Shape**) und W (engl.: **Wing**) einer Doppler-verbreiterten Annihilationslinie (vergl. Kapitel 3.5) sind folgendermaßen definiert:

$$S = \frac{A_S}{A_{\text{tot}}}, \quad W = \frac{A_W}{A_{\text{tot}}} \quad (4.52)$$

wobei A_S bzw. A_W die Flächen unter der Kurve – wie in Abbildung 3.15 gezeigt – sind. A_{tot} ist die Gesamtfläche unter der Kurve:

$$\begin{aligned} A_S &= \int_{-p_s}^{+p_s} f(p_z) dp_z \\ A_W &= \int_{p_{w1}}^{p_{w2}} f(p_z) dp_z + \int_{-p_{w2}}^{-p_{w1}} f(p_z) dp_z \\ A_{\text{tot}} &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(p_z) dp_z \end{aligned} \quad (4.53)$$

Dabei sind die Impulsfenster $[p_{w1}, p_{w2}]$ für die experimentelle und theoretische Bestimmung gleich, und werden so gewählt, daß der W -Parameter hauptsächlich die charakteristische Rumpfelektronenannihilation des untersuchten Systems widerspiegelt.

Zur Darstellung verwendet man am besten relative Werte des S - und W -Parameters [Ala96]:

$$S_{\text{rel}} = S_{\text{defect}}/S_{\text{bulk}}, \quad W_{\text{rel}} = W_{\text{defect}}/W_{\text{bulk}} \quad (4.54)$$

Insbesondere bei der Ermittlung eines theoretischen S -Parameters muß die Auflösungsfunktion des Detektors berücksichtigt werden. In der Tat beeinflusst die Auflösungsfunktion merklich die – bei sonst gleicher Auswertung – ermittelten Werte des S -Parameters [Eic99].

Zusammenfassung: Numerische Rechnungen

Ab-initio Rechnungen zur Elektronenstruktur liefern wichtige Eigenschaften atomaren Fehlstellen: Bildungsenthalpie, Störungen der Gittersymmetrie, Umladungsniveaus in der Bandlücke, und relaxierte Atompositionen.

Kann man zusätzlich direkt messbare Größen wie die Positronenlebensdauer oder die Impulsverteilung berechnen, so erlaubt dies häufig eine bessere Zuordnung experimenteller Daten zu bestimmten mikroskopischen Modellen. Dabei kann man die u. a. mit ab-initio Rechnungen ermittelten relaxierten Atompositionen als Ausgangspunkt benutzen.

Kapitel 5

Resultate

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Resultate aus den zu Beginn dieser Arbeit aufgeführten Originalpublikationen beschrieben. Für Details ebenso wie für eine ausführliche Sammlung der zitierten Literatur sei auf die Originalpublikationen verwiesen.

Um Fehlstellen bzw. ihre Agglomerate auch in komplexen Systemen eindeutig identifizieren zu können wird in dieser Arbeit folgendermaßen vorgegangen:

- Eine Unterscheidung zwischen isolierten Leerstellen sowie ihren Agglomeraten wird durch Messung der Positronenlebensdauer im Vergleich zu Simulationsrechnungen erreicht.
- Eine Unterscheidung zwischen isolierten Leerstellen und Komplexen aus Leerstellen und Dotier- oder Fremdatomen kann durch ihre chemische Information (unterschiedliche Rumpfelektronenkonfigurationen) mittels zusätzlicher Messung der Impulsverteilung des annihilierenden Elektron-Positron-Paares getroffen werden – wieder im Vergleich zu Simulationsrechnungen.
- Wenn möglich, können Fehlstellen und Fehlstellen-Dotieratom-Komplexe durch die Messungen identischer Proben mit Referenzmethoden wie EPR oder Querschnitts-STM, die Aussagen über die atomare Struktur von Fehlstellen erlauben, identifiziert werden.

Der Identifikation von Fehlstellen und ihrer Agglomerate wurde in den letzten Jahren vermehrt Aufmerksamkeit gewidmet, da die Strukturgrößen in der Halbleiterfertigung immer weiter sinken, und somit der Einfluß von Fehlstellen – u. a. erzeugt durch Strahlenschäden – zunimmt. Ein weiteres Problem betrifft die elektrische Deaktivierung von Dotieratomen durch Komplexbildung mit Leerstellen bei den heute üblichen hohen Konzentrationen im Bereich von bis zu einigen 10^{20} cm^{-3} .

5.1 Leerstellenagglomerate in Halbleitern

Agglomerate von Fehlstellen in Halbleitern sind ein häufig anzutreffendes Phänomen, da Fehlstellen (Leerstellen und Zwischengitteratome) häufig bei der zur Dotierung nötigen Ionenimplantation entstehen. Die durch Bestrahlung oder Ionenimplantation erzeugten Fehlstellen sind in Silizium und Galliumarsenid häufig schon bei Raumtemperatur beweglich – spätestens aber bei den zur Aktivierung der Dotieratome nötigen Temperaturen. Je nach Größe ihrer jeweiligen Ausgangskonzentration, ihrer Kinetik und der Dichte der Senken¹, die in Halbleitern sehr gering sein kann, können sie Agglomerate bilden. Dies tritt insbesondere dann auf, wenn der Weg zur Kristalloberfläche, die immer eine Senke für Punktdefekte darstellt, zu weit ist. Fehlstellenagglomerate finden sich – bedingt durch die geringe Senkendichte – auch in gewachsenem (engl.: as-grown) Silizium [Tan97]. Agglomerate sind häufig thermisch viel stabiler als einzelne Fehlstellen. Da auch Fehlstellenagglomerate elektrisch aktiv sein können², stellt ihr Vorhandensein oft eine unerwünschte Änderung der Halbleitereigenschaften dar.

Man unterscheidet zwischen *Leerstellenclustern*, die aus mehr als 3 und bis zu etwa 30 Leerstellen bestehen, sowie sogenannten ‘*Nano-Voids*’, deren Größe darüberliegt. Nano-Voids sind auch im TEM sichtbar, während Leerstellencluster dazu zu klein sind.

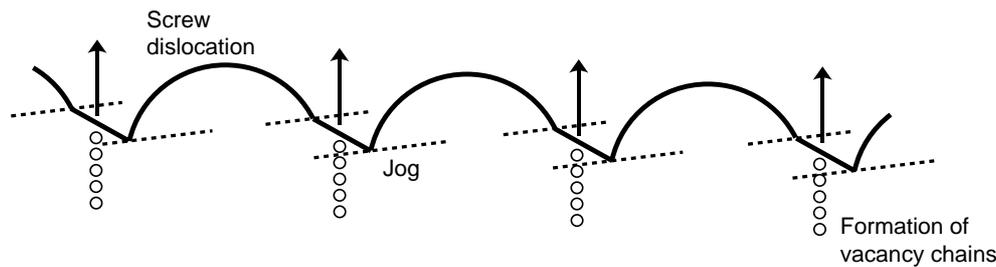


Abbildung 5.1: Leerstellenbildung durch Sprünge an Schraubenversetzungen nach LEIPNER [Lei99]: An den nicht gleitfähigen Segmenten der Versetzungslinie entstehen primär Ketten von Leerstellen, die sich – wie später gezeigt – zu Clustern umordnen können.

Ein weiterer möglicher Mechanismus für die Bildung von Leerstellenagglomeraten stellt das Schneiden von Versetzungen dar, wodurch nicht gleitfähige Segmente auf den Versetzungslinien entstehen. Diese ‘*Jogs*’ stellen Sprünge aus der Gleitebene dar. Gleitet eine solche jog-behaftete Versetzungslinie, wie in Abbildung 5.1 gezeigt, so können sich die Jogs nur durch Klettern bewegen, da der Sprung an dieser Stelle aus der Gleitebene herausführt (siehe Publikation **A-II** [Lei99] und **A-III** [Lei00] für Details). Bei der Deformation entstehen – durch die erzwungene Bewegung von Versetzungen – an den Jogs Ketten von Punktdefekten (Leerstellen bzw. Zwischengitteratome), die zu Clustern kollabieren (siehe Abbildung 5.10).

In Metallen erwartet man durch die nicht gerichteten metallischen Bindungen keine speziell ausgezeichneten Größen und Geometrien von Leerstellenclustern. Die energetisch günstigste Anordnung von Leerstellen, die ein Agglomerat bilden, sollte derart sein, daß die Oberfläche minimiert wird. Dies erfüllen sphärische Agglomerate am ehesten. Jedoch

¹Die Dichte möglicher Senken (Versetzungen oder Korngrenzen) ist in einkristallinen Halbleitern wie Si oder GaAs sehr niedrig, besonders dann, wenn – wie beim Silizium – die Versetzungsdichte extrem niedrig ist ($\rho_{\text{disl}} \approx 1 \times 10^0 \text{ cm}^{-2}$)

²Dies bedeutet, sie haben Umladungsniveaus in der Bandlücke (siehe Kapitel 2.3).

setzt die atomare Struktur hier bei wenigen Leerstellen Grenzen. Betrachtet man nur die Minimierung der Oberfläche, so sollte die Bildungsenergie eines Leerstellenagglomerates kontinuierlich, aber immer langsamer, mit der Anzahl der Leerstellen zunehmen.

Dies ist in kovalent gebundenen Halbleitern anders. Hier erwartet man im Falle von Leerstellenclustern, daß Anordnungen mit einer minimalen Anzahl gebrochener Bindungen die stabilsten Geometrien (‘‘Magische Zahlen’’) darstellen [Cha88a]. In Halbleitern sind Rechnungen zu Bildungsenergien von Leerstellen wichtiger als in Metallen, da es für Halbleiter experimentell bislang nicht gelungen ist, die Bildungsenergie von Leerstellen – wie in Metallen – direkt zu messen. Selbst für einen Nachweis mit PAS ist ihre Konzentration offensichtlich auch knapp unterhalb des Schmelzpunktes in Silizium und GaAs zu gering.

5.1.1 Elementhalbleiter: Silizium

Stabilität von Leerstellenagglomeraten

Am Beispiel des Elementhalbleiters Silizium werden mit der SCC-DFTB-Methode (siehe Abschnitt 4.2.5) die Bildungsenergien von Leerstellenketten und dreidimensionalen Leerstellenagglomeraten unterschiedlicher Größe bis zu V_{18} berechnet und ihre Stabilität gegen Dissoziation (Abspaltung einer Leerstelle) untersucht (Publikation **A-V** [Sta02]). Um solch große Strukturen beschreiben zu können, sind entsprechend große Supercellen von mindestens 512 Atomen nötig. Zusätzlich wurden einige Rechnungen an Supercellen mit 1000 Atomen überprüft, um sogenannte ‘finite-size’ Effekte auszuschließen. Dabei wurden für die Bildungsenergie maximale Abweichungen im Bereich von 0.1 eV festgestellt (Publikation **A-V**).

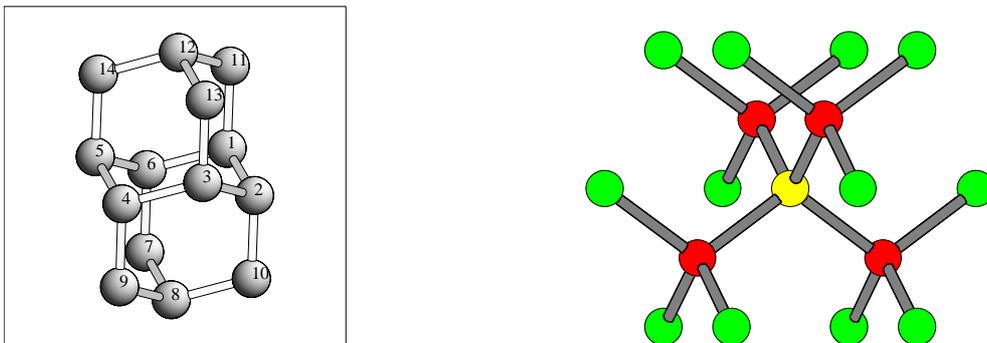


Abbildung 5.2: Links: Zur Bildung von Leerstellenclustern in Silizium wurden die Atome in der angegebenen Reihenfolge aus dem Netzwerk der Hexa-Ringe beginnend mit Atom 1 entfernt. Die entfernten Atome 1-6 bilden einen Hexaring von Leerstellen V_6 . Zusätzliches Entfernen der Atome 7-10 führt zu der käfigartigen Struktur V_{10} . Rechts: Für einen kompakten Leerstellencluster wurden die gezeigten Atome um das zentrale Atom (gelb) entfernt.

Man erhält die Bildungsenergie E_F^n von Clustern aus n Leerstellen, indem man sowohl die Gesamtenergie E_{cryst}^N einer defektfreien Supercelle (ungestörter Kristall) mit N Atomen berechnet als auch die Gesamtenergie E_{vac}^n einer Supercelle mit $N - n$ Atomen bestimmt, die einen Cluster von n Leerstellen enthält:

$$E_F^n = E_{\text{vac}}^n - \frac{N - n}{N} E_{\text{cryst}}^N \quad . \quad (5.1)$$

Um die Stabilität von Leerstellenclustern unterschiedlicher Größe und Geometrie abzuschätzen, ist die Dissoziationsenergie E_D^n eines Clusters aus n Leerstellen V_n in einen Cluster aus $n - 1$ Leerstellen und einer Einfachleerstelle ein wichtiger Wert ($V_n \rightarrow V_{n-1} + V_1$):

$$E_D^n = (E_F^{n-1} + E_F^1) - E_F^n . \quad (5.2)$$

Hierbei sind die E_F^m die Bildungsenergien von Clustern aus m Leerstellen. Die so erhaltenen Bildungs- und Dissoziationsenergien wurden – in Zusammenarbeit mit Alexander Sieck – in Publikation **A-V** mit Daten aus Hartree-Fock- und empirischen Tight-Binding-Rechnungen verglichen (siehe Tabelle I aus Publikation **A-V**).

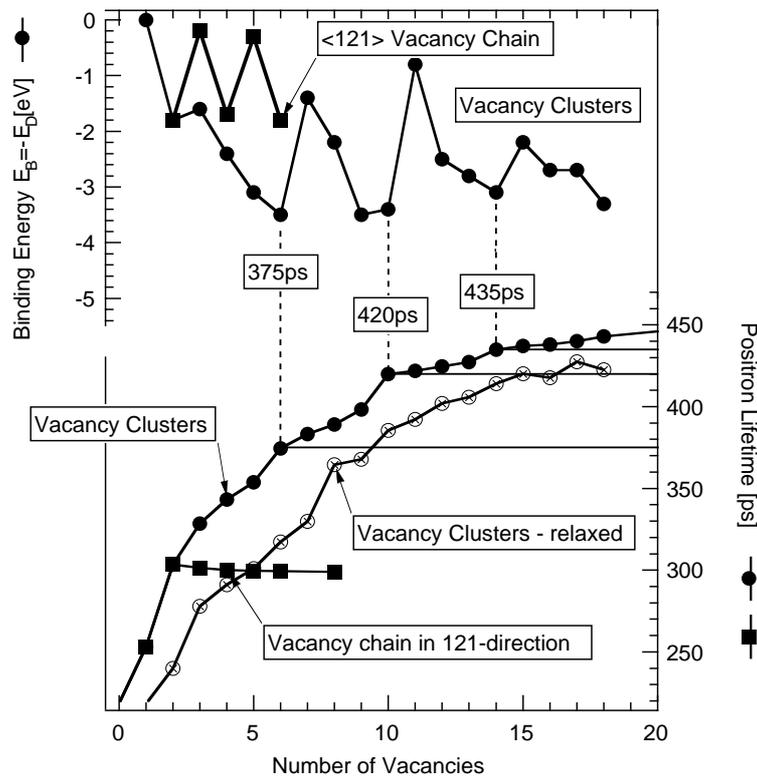


Abbildung 5.3: Leerstellenagglomerate in Si: Bindungsenergie E_B^n einer Einfachleerstelle an einen Leerstellencluster bestehend aus n Leerstellen (oberer Teil). Die Bindungsenergie ist die negative Dissoziationsenergie: $E_B^n = -E_D^n$. Die entsprechenden Positronenlebensdauern sind für relaxierte und unrelaxierte Leerstellencluster im unteren Teil dargestellt. Je negativer die Bindungsenergie ist, um so unwahrscheinlicher wird eine Dissoziation der entsprechenden Struktur. Berechnete Positronenlebensdauern der stabilsten Strukturen V_6 , V_9 , V_{10} und V_{14} sind angegeben (Werte für unrelaxierte Atomkoordinaten). Die Berechnung der Positronenlebensdauer berücksichtigt nicht die durch das eingefangene Positron induzierten Kräfte. Die berechnete Bulk-Lebensdauer betrug $\tau_{\text{bulk}} = 217$ ps.

Bemerkenswert ist beim Hexaring V_6 , daß er die geringste Zahl von gebrochenen Bindungen aufweist – nämlich 12, wenn man einfach die entsprechenden Atome (1-6 in Abbildung 5.2) entfernt, (siehe auch Abbildung 5.4 (a)). Jede gebrochene Bindung ist mit nur einem Elektron besetzt. Sieht man sich die relaxierten Atompositionen in Abbildung 5.4 (b) an, so stellt sich heraus, daß sich aus den 12 gebrochenen Bindungen durch Relaxation der Atome 6 neue Bindungen gebildet haben – vorausgesetzt man definiert eine neue Bin-

dung durch einen Atomabstand ≤ 270 pm. Dies bedeutet, daß die Siliziumatome, die vor

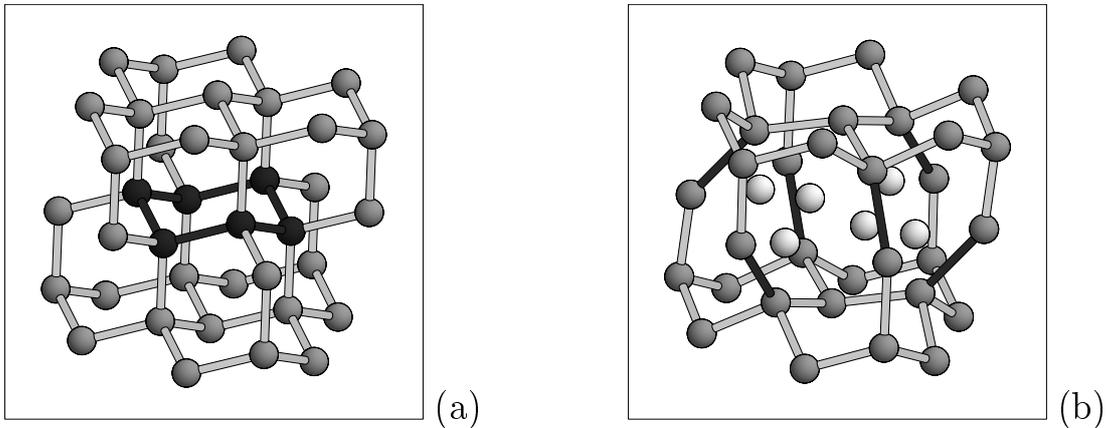


Abbildung 5.4: Hexa-Ring von Leerstellen V_6 in Si: Schwarze Atome repräsentieren solche, die entfernt wurden, um V_6 zu bilden (a). In (b) sind die Positionen der mittels SCC-DFTB relaxierten Atome um V_6 gezeigt. Die sechs neu gebildeten Bindungen sind schwarz. In dieser Struktur gibt es keine dreifach-koordinierten Atome und damit keine gebrochenen Bindungen mehr. Weitere Atome der Umgebung (insgesamt 512) sind nicht dargestellt.

der Relaxation einen Abstand von etwa 380 pm hatten, diesen auf einen Wert nahe dem Atomabstand im idealen Gitter von 235 pm verkürzen konnten. Da die neuen Bindungen nun wieder mit zwei Elektronen besetzt sind, stellt das auch den Grund für die besondere Stabilität von V_6 dar (vergl. Abbildung 5.3).

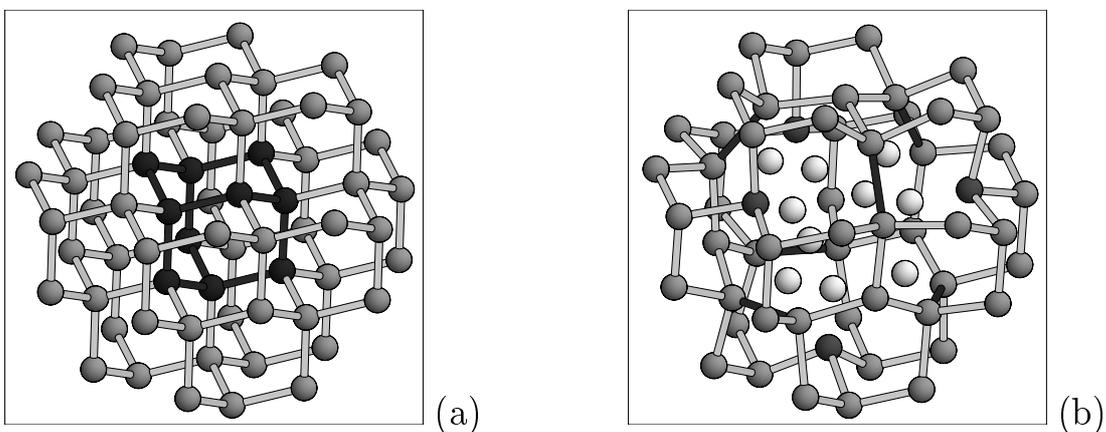


Abbildung 5.5: Käfigartiger Leerstellencluster V_{10} in Si: Schwarze Atome repräsentieren solche, die entfernt wurden, um V_{10} zu bilden (a). In (b) sind die Positionen der mittels SCC-DFTB relaxierten Atome um V_{10} gezeigt. Die sechs neu gebildeten Bindungen sind schwarz. In dieser Struktur gibt es vier dreifach-koordinierten Atome (schwarz) es haben sich nur vier neue Bindungen gebildet. Weitere Atome der Umgebung (insgesamt 512) sind nicht dargestellt.

Weitere Strukturen mit einer minimalen Anzahl gebrochener Bindungen – sogenannte *magische Zahlen* – sind V_{10} und V_{14} . Hier bilden sich jedoch – wie im Falle von V_6 – immer nur sechs neue Bindungen, so daß für V_{10} vier und für V_{14} schon acht dreifach-koordinierte Atome – d. h. mit je einer gebrochenen Bindung – übrigbleiben (siehe Abbildung 5.5 bzw.

Publikation **A-V**). Für V_{10} haben die neuen Bindungen allerdings einen Abstand, der mit 265 pm näher an der idealen Bindungslänge in Silizium (235 pm) liegt, weswegen V_{10} annähernd so stabil wie V_6 ist (siehe Abbildung 5.3 und 5.5).

Falls noch bewegliche Einfachleerstellen vorhanden sind, ist ein Wachstum des stabilen Leerstellenclusters V_9 zu V_{10} sehr wahrscheinlich, da der nächst größere Cluster V_{11} instabil ist (siehe Abbildung 5.3). V_{18} ist auch wieder stabil, was sich an der Dissoziationsenergie von $E_D = 3.2$ eV zeigt. Ob die nächst größeren Leerstellencluster – wie im Falle von V_{11} – wieder instabil sind, konnte durch die beschränkte Superzellengröße nicht überprüft werden, da man hierfür auch V_{19} und V_{20} hätte berechnen müssen.

Da aber der sphärisch angeordnete Leerstellencluster V_{17} (Abbildung 5.2 und 5.6) – trotz insgesamt 36 gebrochener Bindungen – ähnlich stabil wie V_{18} ist, scheint sich hier der Übergang von “magischen Zahlen” (einer minimalen Zahl gebrochener Bindungen) zu einer Minimierung der Oberflächenenergie anzudeuten. Allerdings verbleiben nach der

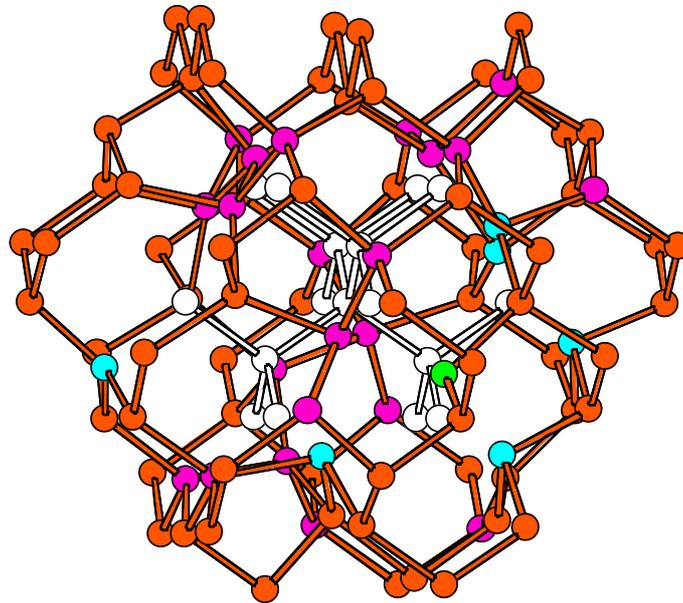


Abbildung 5.6: Kompakter Leerstellencluster V_{17} in Si: die Struktur besteht aus 17 Leerstellen, die sphärisch symmetrisch um die Leerstelle in der Mitte angeordnet sind. Orange Kugeln bezeichnen Si-Atome, die nicht in nächster Nachbarschaft zum Leerstellenagglomerat sitzen. Die weißen Kreise stellen die entfernten Atome (Leerstellen) dar. Von den nächsten Nachbaratomen des Leerstellenclusters sind die magenta-farbigen 4-fach koordiniert und haben somit keine gebrochene Bindung mehr. Die cyan-farbigen Atome sind 3-fach, die grünen 2-fach koordiniert und haben somit eine bzw. zwei gebrochene Bindungen.

Relaxation für den kompakten V_{17} , wie in Abbildung 5.6 zu sehen, nur sechs 3-fach koordinierte Atome und ein 2-fach koordiniertes Atom. Die anderen gebrochenen Bindungen – 28 von 36 – werden durch Relaxation der Gitteratome abgesättigt: Es bilden sich neue Bindungen, bei denen die Atomabstände (245-265 pm) in die Nähe der idealen Bindungslänge von 235 pm in Silizium kommen. Tatsächlich ist die Bildungsenergie eines sphärischen V_{17} mit 24.8 eV um 0.3 eV kleiner als die des entsprechenden V_{17} in Abbildung 5.3 links.

Die Ergebnisse zur Stabilität der Leerstellencluster werden im folgenden Abschnitt mit experimentellen Daten zur Positronenvernichtung verglichen, indem charakteristische Positronenlebensdauern (vergl. Kapitel 4.6) berechnet werden.

Leerstellenagglomerate nach Bestrahlung

Aufgrund eines Mangels an verlässlichen Daten zur Berechnung der charakteristischen Positronenlebensdauer für Leerstellencluster in Silizium ist in der Literatur die Zuordnung von gemessenen Positronenlebensdauern zur Anzahl der Leerstellen, die einen Cluster bilden, höchst umstritten.

Betrachtet man neben den experimentellen PAS-Resultaten EPR-Daten und kombiniert dies mit Rechnungen zur Stabilität von Leerstellenclustern verschiedener Größe und einer numerischen Bestimmung ihrer charakteristischen Positronenlebensdauer, so ergibt sich ein recht konsistentes Bild (vergl. Abbildung 5.3 und 5.7).

Nach Elektronenbestrahlung bei tiefen Temperaturen (4 oder 77 K) finden die meisten experimentellen Arbeiten eine defektspezifische Positronenlebensdauer von $\tau_{\text{defect}} = (275 \pm 5)$ ps. Dies entspricht sehr gut dem berechneten Wert von 273 ps, der Kräfte auf die nächsten Nachbaratome durch das eingefangene Positron berücksichtigt (siehe Publikation **A-IV** [Sta01b]).

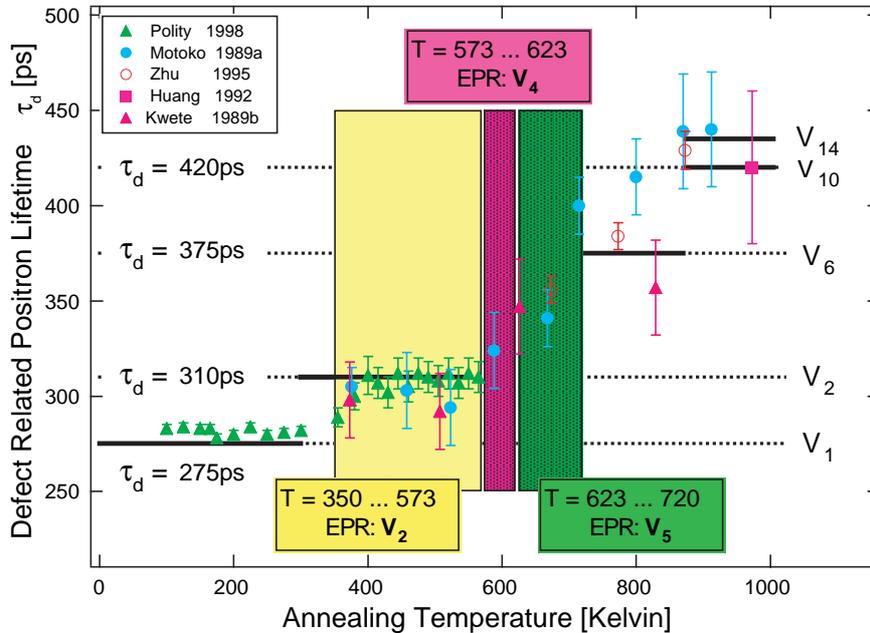


Abbildung 5.7: Ausheilexperimente an bestrahltem Si (schematische Darstellung entsprechend der zitierten Literatur): Änderung der Positronenlebensdauer mit der Ausheiltemperatur nach Elektronen- oder Protonenbestrahlung [MK89a, MK89b, Hua92, Zhu95, Pol98]. Angegeben sind auch die Temperaturbereiche, in denen Leerstellencluster (V_2 , V_4 und V_5) mit EPR nachgewiesen wurden [Che66, Lee73, Lee74]. Die Fehler der PAS-Messungen wurden aufgrund der Unsicherheit der Zerlegung der Lebensdauerspektren abgeschätzt und sind deutlich größer als der in den Publikationen meist angegebene rein statistische Fehler. Die waagerechten Linien beziehen sich auf berechnete Positronenlebensdauern.

Werden diese Proben zu immer höheren Temperaturen isochron ausgeheilt, findet man folgendes Verhalten: **(i)** bei $T \geq 250$ K werden Einfachleerstellen beweglich und es bilden sich Doppelleerstellen, die thermisch stabiler sind – τ_{defect} steigt auf ≈ 310 ps. **(ii)** Erwärmt man die Proben über $T = 550$ K, dissoziieren die Doppelleerstellen. War ihre Konzentration zu gering oder die der Leerstellensenken deutlich größer als die Leerstellendichte, heilen alle Leerstellen aus [Pol98]. **(iii)** Wurde jedoch mit einer hohen Dosis

($\leq 1 \times 10^{19} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2}$) bestrahlt, war die Konzentration der Doppelleerstellen ebenfalls hoch, und es bildeten sich größere Cluster. Dies führt nicht nur zu einem Ansteigen der defektspezifischen Lebensdauer $\tau_{\text{defect}} > 315 \text{ ps}$, sondern wird auch von EPR-Messungen bestätigt. Diese Messungen zeigen die Bildung von Agglomeraten aus 4 Leerstellen V_4 im Temperaturbereich $T = 573 \dots 623 \text{ K}$ und solchen aus 5 Leerstellen V_5 für $T = 620 \dots 720 \text{ K}$ [Che66, Lee73, Lee74] (vergl. auch Zitate in Publikation **A-V**). In diesem Temperaturbereich steigt τ_{defect} auf etwa 350 ps an. Setzt man die Proben noch höheren Temperaturen aus, bei denen das EPR-Signal verschwindet, steigt τ_{defect} auf etwa 360...380 ps – nahe der charakteristischen Lebensdauer des Hexarings V_6 , der weder als EPR- noch elektrisch aktiv charakterisiert wurde [Has97]. **(iv)** Oberhalb $T = 870 \text{ K}$ steigt τ_{defect} auf Werte von 420...440 ps an, um bei Temperaturen über 1000 K ganz zu verschwinden.

Wie man aus Abbildung 5.3 sehen kann, entspräche das stabilen Leerstellenclustern bestehend aus 9, 10 oder 14 Leerstellen: V_9 , V_{10} oder V_{14} . Eine interessante Frage ist nun, ob die berechneten Dissoziationsenergien der Leerstellencluster zu den experimentell bestimmten Ausheiltemperaturen passen.

Es ist allerdings numerisch sehr aufwendig, Diffusionsbarrieren direkt zu berechnen. Für eine einfache Abschätzung kann man jedoch die experimentell sehr gut bekannte Dissoziationstemperatur der Doppelleerstelle in Silizium (550 K) als Referenzwert nehmen und der mittels DFTB berechneten Dissoziationsenergie von V_2 ($E_{\text{D}}^2 = 1.8 \text{ eV}$) gleichsetzen. Angenommen, man setzt die folgenden drei Bedingungen voraus: (i) gleiche Barrierenhöhe für die Dissoziation einer Leerstelle von Leerstellenclustern aller Größen, (ii) gleiche Entropie-Vorfaktoren im Arrheniusterm und (iii) eine ähnliche Zahl von Sprüngen zur nächsten Senke. Dann erhält man einen Temperaturwert für die Dissoziation von V_{10} ($E_{\text{D}}^{10} = 3.4 \text{ eV}$) von etwa 1039 K – entsprechend

$$T_{\text{D}}^{10} = T_{\text{D}}^2 \frac{E_{\text{D}}^{10}}{E_{\text{D}}^2} = 550 \text{ K} \frac{E_{\text{D}}^{10}}{E_{\text{D}}^2} . \quad (5.3)$$

Hierbei sind einfach die Arrheniusterme der beiden Dissoziationsreaktionen gleichgesetzt worden. Nimmt man einen Fehler von 0.2 eV in der Berechnung der Dissoziationsenergie an und schätzt den Fehler der experimentellen Temperaturmessung auf 20 K, so erhält man für die Dissoziationstemperatur von V_{10}

$$T_{\text{D}}^{10} = (1039 \pm 51) \text{ K} , \quad (5.4)$$

einer Wert, der im Rahmen des Fehlers der experimentell bestimmten Ausheiltemperatur von 1000 K entspricht. Deswegen sind V_6 ($E_{\text{D}}^6 = 3.5 \text{ eV}$), V_9 ($E_{\text{D}}^9 = 3.5 \text{ eV}$) und V_{10} ($E_{\text{D}}^{10} = 3.4 \text{ eV}$) die plausibelsten Kandidaten für stabile Leerstellencluster, zumal ihre berechneten Positronenlebensdauern hervorragend zu den experimentellen Werten passen. Dazu kommt die geringe Dissoziationsenergie $E_{\text{D}}^{11} = 0.8 \text{ eV}$ von $V_{11} \rightarrow V_{10} + V_1$, die ein Wachstum von V_{10} durch Anlagerung von Leerstellen in Richtung von V_{14} unwahrscheinlich macht, auch wenn die berechnete Positronenlebensdauer von V_{14} ebenfalls zu den Experimenten passen würde (siehe Abbildung 5.7).

Leerstellenagglomerate nach Deformation

In deformiertem Si erhält man mit den Deformationsparametern (Temperatur $T = 1073 \text{ K}$ und Dehnungsrate $\varepsilon = 1.2 \times 10^{-5} \text{ s}$) folgende typische Zerlegung der Lebensdauerspektren

(siehe Publikation **A-II** [Lei99] und **A-III** [Lei00])

$$\tau_{d1} = (285 \pm 20) \text{ ps Leerstelle oder Jog} \quad (5.5)$$

$$\tau_{d2} = (485 \pm 30) \text{ ps Leerstellencluster} \quad (5.6)$$

Da man hier annehmen kann, daß die Leerstellencluster aus kollabierenden Leerstellenketten entstehen, gelten obige Überlegungen bezüglich der Bildung stabiler Cluster nur eingeschränkt. So bilden sich sicherlich stabile Leerstellencluster derart, daß Leerstellen, die nur schwach an den Cluster gebunden sind, wegdiffundieren. Die oben erwähnte Beschränkung einer kleinen Dissoziationsenergie von $V_{11} \rightarrow V_{10} + V_1$ gilt hier jedoch nicht, da sich direkt beim Kollaps der Leerstellenketten größere stabile Agglomerate bilden können. Dennoch entspricht der größte berechnete stabile Cluster, die kompakte V_{17} -Struktur, einer Positronenlebensdauer von etwa 450 ps, was zu den experimentellen Daten passen würde (vergl. auch Abbildung 5.10).

Bei höheren Dehnungsraten findet man jedoch auch größere Agglomerate ($\tau_{d2} = (600 \pm 50) \text{ ps}$) in Silizium [Lei00]. Da höhere Dehnungsraten möglicherweise längere Ketten erzeugen bis diese kollabieren, sollten auch die entstehenden Cluster größer sein.

5.1.2 Verbindungshalbleiter: GaAs

In Publikation **A-II** [Lei99] wird ein Trappingmodell zum Positroneneinfang in die Versetzungslinie (flaches Potential) und in assoziierte Punktdefekte wie Leerstellen oder Jogs (tiefes Potential) vorgestellt (vergl. Abbildung 3.7). Dies dient zur Auswertung gemessener Positronenlebensdauer-Spektren.

Als Resultat der Messung an deformiertem GaAs ($T = 673 \text{ K}$ und Dehnungsrate $\varepsilon = 1.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) erhält man bei Raumtemperaturmessungen Spektren, die sich aus zwei defektspezifischen Positronenlebensdauern zusammensetzen (Publikation **A-III** [Lei00]):

$$\tau_{d1} = (260 \pm 5) \text{ ps Leerstelle oder Jog} \quad (5.7)$$

$$\tau_{d2} = (477 \pm 20) \text{ ps Leerstellencluster} \quad (5.8)$$

Wären in den Proben Leerstellenketten vorhanden, würden diese entsprechend der Rechnungen zu einem Wert $\tau_{\text{defect}} \approx 340 \text{ ps}$ führen (vergl. Abbildung 5.9). Dies kann aber aufgrund der vorliegenden Messungen im Rahmen der experimentellen Fehler ausgeschlossen werden.

Bei höheren Dehnungsraten im Bereich von 10^{-4} s^{-1} findet man noch größere Agglomerate ($\tau_{\text{defect}} = (505 \pm 10) \text{ ps}$) [Lei99]. Dies deutet an, daß hier längere Kettenstücke kollabiert sind, und sich so größere Cluster bilden konnten.

Die Frage, die sich hier – wie im Fall von Silizium – stellt ist, ob es auch für einen Verbindungshalbleiter wie GaAs eine ausgezeichnete Anzahl von Leerstellen in bestimmten Geometrien (sogenannte ‘Magic Numbers’ — siehe Kapitel 5.1.1) gibt.

Die Vorgehensweise – hier in Zusammenarbeit mit Michael Haugk – ähnelt der in Silizium, wobei hier die Existenz gebrochener Bindungen noch ungünstiger ist, und damit das Bestreben zur Relaxation und Rekonstruktion wichtiger wird. Berücksichtigt wurden in den Rechnungen nur Leerstellencluster mit der gleichen Anzahl von As- und Ga-Leerstellen, da immer Leerstellen-Paare beim Jog-Dragging entstehen [Lei01]. Zudem kann man dann annehmen, daß diese Cluster über einen weiten Bereich des chemischen Potentials der Elektronen neutral sind und somit die Bildungsenergie unabhängig von $\Delta\mu$ wird (vergl. Kapitel 4.3 und Publikation **A-I** [Sta99a]).

Analog zu den Ergebnissen in Si sind Leerstellenketten immer energetisch viel ungünstiger als dreidimensionale Cluster – bestehend aus der gleichen Anzahl von Leerstellen (vergl. Abbildung 5.9). Ebenfalls stellt sich – wie in Silizium – heraus, daß nur möglichst kompakte Strukturen energetisch günstig sind (siehe Publikation **A-I**). Die Bildungsenergie E_F^n für neutrale Defekte mit einer gleichen Anzahl von Ga- und As-Leerstellen erhält man nach [Zha91] entsprechend (siehe auch Kapitel 4.3)

$$E_F^n = E_{\text{vac}}^n - \mu_{\text{GaAs}}^{\text{bulk}}(n_{\text{Ga}} + n_{\text{As}}) , \quad (5.9)$$

wobei E_{vac}^n die Gesamtenergie der Superzelle ist, die den Cluster von n Leerstellen enthält. n_{Ga} und n_{As} bezeichnet die Anzahl der Ga- (As-) Atome in der Superzelle, während $\mu_{\text{GaAs}}^{\text{bulk}}$ das chemische Potential des Ga-As-Paares in GaAs ist (siehe Kapitel 4.3 oder Publikation **A-I** für Details).

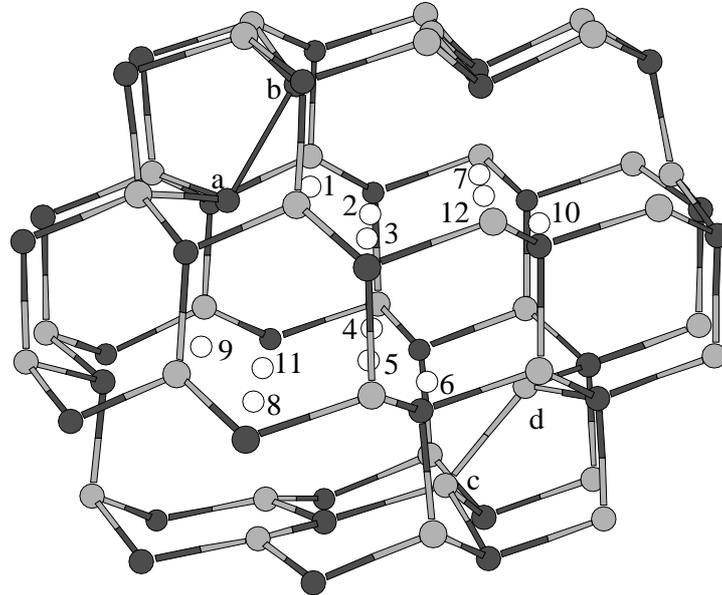


Abbildung 5.8: Stabilster Leerstellencluster in GaAs: die Struktur besteht aus 12 Leerstellen. Dunkle Kugeln bezeichnen As-, helle Kugeln Ga-Atome. Die weißen Kreise stellen die Leerstellen dar. Die Zahlen geben an, in welcher Reihenfolge die Atome beginnend mit V_2 entfernt wurden (wesentlich für Abbildung 5.9). Atome, die mit a und d bezeichnet sind wurden entfernt, um aus V_{12} V_{14} zu erhalten. As-As-Dimerbildung findet zwischen Atomen a und b , Ga-Ga-Dimerbindung zwischen c und d statt (siehe Text).

Analog zu Gleichung (5.2) ist E_D^n die negative Dissoziationsenergie für die Reaktion $V_n \rightarrow V_{n-2} + V_2$:

$$E_D^n = (E_F^{n-2} + E_F^2) - E_F^n , \quad (5.10)$$

nur daß hier nicht eine Einfachleerstelle wegdiffundiert, sondern eine Doppelleerstelle. Damit liegt der Energienullpunkt bei ΔE_2 .

Interessanterweise findet man in GaAs als kleinste stabile Struktur einen Cluster aus 12 Leerstellen, der aus zwei übereinanderliegenden Hexa-Ringen besteht (V_{12}), wie in Abbildung 5.8 und 5.9 dargestellt.

Im Allgemeinen tendieren 3-fach koordinierte Ga-Atome zu einer sp^2 -Hybridisierung und leeren alle gebrochenen Bindungen, während As-Atome eher eine p^3 -Bindungskonfi-

guration annehmen, bei der alle gebrochenen Bindungen gefüllt sind. Dies ist typisch für GaAs und wird durch die *Elektronenabzählregel* erklärt [Lan93, Hau99].

Zusätzlich zu einer Minimierung der Anzahl gebrochener Bindungen ist die Bildung von As-As und Ga-Ga-Dimeren ursächlich für die besondere Stabilität von V_{12} , da dies genau bei dieser Clustergröße zum ersten Mal möglich ist (siehe Abbildung 5.8).

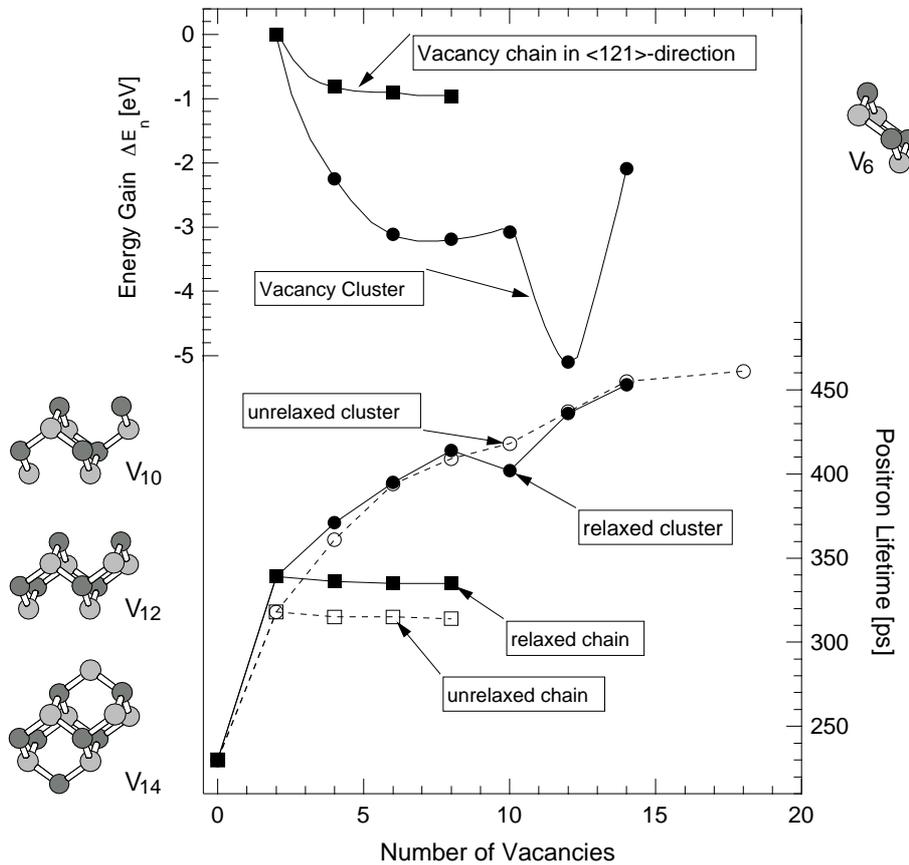


Abbildung 5.9: Energiegewinn durch Hinzufügen einer Doppelleerstelle zu einem Agglomerat von $(n - 2)$ Leerstellen (oberer Teil) und die entsprechenden Positronenlebensdauern (unterer Teil). Unrelaxierte Strukturen einiger V_n sind als entfernte Atome an der Seite gezeigt: As-Atome in dunkelgrau und Ga-Atome in hellgrau.

Wie in Abbildung 5.9 zu sehen, sind Leerstellenketten nicht nur in Silizium (siehe Abbildung 5.3), sondern auch in GaAs energetisch viel ungünstiger. Weiter weist ihre berechnete Positronenlebensdauer von etwa 340 ps darauf hin, daß sie instabil sind, da ein solcher Wert in Deformationsexperimenten niemals auch nur näherungsweise beobachtet wurde (vergl. Gleichung (5.7) und (5.8)). Die berechnete Positronenlebensdauer von knapp 440 ps für V_{12} paßt relativ gut zu experimentellen Werten von 477 ps, die nach Deformation gefunden wurden. Dabei muß man beachten, daß V_{12} nur der erste stabile Cluster ist – größere können sicher noch existieren. Diese Rechnungen konnten jedoch durch die beschränkte Anzahl von 512 Atomen in der Superzelle nicht durchgeführt werden.

Zusammenfassung: Leerstellenagglomerate

Verlässliche Daten liegen für Bestrahlungsdefekte nur im Falle des Elementhalbleiters Silizium vor. Für Verbindungshalbleiter ist durch die vorhandenen zwei Untergitter nicht nur

die Identifikation von Fehlstellen schwieriger, es kommt im Falle von GaAs hinzu, daß sich durch die annähernd gleichen Massen von Ga und As bei Bestrahlung Ketten von Antisites bilden können [Mat95]. Negativ geladene Antisites wie Ga_{As}^- sind einerseits flache Fallen für Positronen und können andererseits Komplexe mit Leerstellen bilden.

Sowohl für den Elementhalbleiter Si wie für den Verbindungshalbleiter GaAs findet man, daß die nach Deformation auftretenden PAS-Signale von Einfach Leerstellen (an Versetzungslinien assoziierte Leerstellen oder Jogs) thermisch viel stabiler sind als vergleichbare Defekt-Signale (Lebensdauern τ_{defect}) nach Elektronen- oder Protonenbestrahlung. Da ihre Ausheilung zudem mit einer Änderung der Versetzungsdichte korreliert ist [Lei00], kann man schließen, daß es sich um an Versetzungen gebundene Leerstellen handelt.

Hervorzuheben ist ebenfalls, daß – bei einer gleichen Anzahl von Leerstellen – in beiden untersuchten Fällen (Si und GaAs) die Bildungsenergie von Leerstellenketten immer deutlich oberhalb der von drei-dimensionalen Leerstellenagglomeraten lag. So ist in GaAs die Bildungsenergie von Ketten der Länge $2n$ kaum niedriger als die Bildungsenergie von n Doppelleerstellen, während sie bei dreidimensionalen Agglomeraten deutlich vermindert ist. Da auch experimentell keine zu Leerstellenketten passenden Signale beobachtet wur-

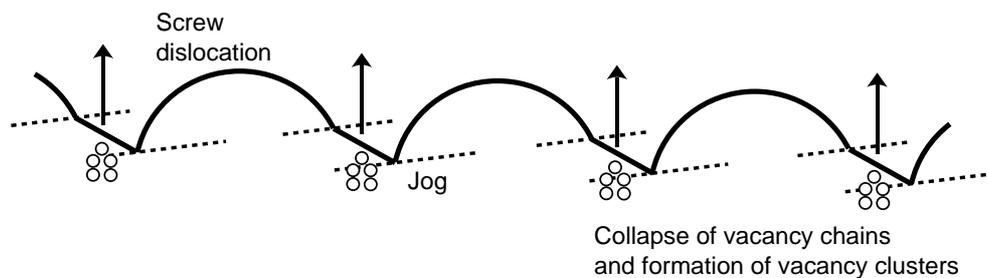


Abbildung 5.10: Leerstellenclusterbildung durch kollabierende Leerstellenketten nach LEIPNER [Lei99]: Die an Sprüngen von Schraubenversetzungen erzeugten Leerstellenketten ordnen sich unmittelbar am Sprung (Jog) zu stabilen Leerstellenclustern um.

den, muß man annehmen, daß – wie in Abbildung 5.10 dargestellt – die Leerstellenketten instantan nach ihrer Entstehung zu dreidimensionalen Clustern kollabieren. Dies ist dadurch möglich, daß Leerstellen bzw. Atome entlang der Ketten viel beweglicher sind als im Kristall.

In Si sind alle Leerstellencluster bis V_{14} energetisch günstiger, falls Leerstellen nach dem angegebenen Schema aus dem Netzwerk von Hexa-Ringen entfernt werden. Der kompakte Cluster V_{17} ist dagegen erstmals energetisch günstiger als sein Pendant aus Hexa-Ringen. Dies deutet an, daß hier die Grenze für den Einfluß gebrochener Bindungen liegt, und für größere Agglomerate der Einfluß einer minimalen Oberfläche die entscheidende Rolle spielt. Jedoch zeigt der Leerstellencluster V_{17} nach Relaxation zudem eine sehr kleine Anzahl 3-fach koordinierter Atome in der Grenzfläche zum Leerstellencluster. So konnten von ursprünglich 36 gebrochenen Bindungen 28 rekonstruiert werden, und es bleiben nach der Relaxation nur 8 gebrochene Bindungen zurück. Dies sind genau so viele gebrochene Bindungen wie in der kleineren käfigartigen Struktur V_{14} .

5.2 Leerstellen-Dotieratom-Komplexe

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben hat die Kompensation von Ladungsträgern durch Komplexbildung mit Leerstellen in Verbindungshalbleitern wie GaAs einen entscheidenden Einfluß auf die halbleitenden Eigenschaften. Deswegen ist es wichtig, nicht nur Leerstellen nachzuweisen, sondern auch zu zeigen, ob diese Teil eines Komplexes mit Dotieratomen sind. In Elementhalbleitern wurde das am Beispiel von hoch mit Arsen dotiertem Silizium gezeigt [Saa99]. Dazu wurden Koinzidenz-Doppler-Messungen mit theoretischen Rechnungen verglichen.

Hier soll nun gezeigt werden, wie eine eindeutige Identifikation des Untergitters und von Leerstellen-Dotieratom-Komplexen in dem Verbindungshalbleiter GaAs möglich ist. Am Ende wird noch kurz auf eine Untersuchung zur Zn-Diffusion in GaP eingegangen.

Der W -Parameter wird für den Vergleich sowohl aus den numerischen wie experimentellen C-DBAR Daten im gleichen Impulsintervall berechnet: $(15 \dots 20) \times 10^{-3} m_0 c$. Erfolgt die Darstellung der experimentellen Daten als W -Parameter in Abhängigkeit der Positronenlebensdauer, so erwartet man, falls nur eine Defektart unterschiedlicher Konzentration vorhanden ist, eine lineare Abhängigkeit (vergl. Kapitel 3.5).

5.2.1 Galliumarsenid (GaAs)

Wünschenswert wäre eine direkte Identifikation von Leerstellen auf beiden Untergittern in GaAs ebenso wie der eindeutige Nachweis von Leerstellen-Dotieratom-Komplexen. Hierzu können – neben der oben beschriebenen Methode des Vergleichs zu numerischen Rechnungen der Annihilationsparameter – Referenzproben verwendet werden, die das PAS-Signal mit einem Referenzstandard kalibrieren. Dazu bietet sich für GaAs insbesondere

Tabelle 5.1: Experimentelle PAS-Parameter für GaAs: Positronenlebensdauer und W -Parameter (relativ zum Bulk) für $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ in as-grown As-reichem GaAs:Si [Geb97a], $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ in GaAs:Te [Geb99, Geb03] und $V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ in ausgeheiltem GaAs:Si [Geb01]. Die Defektkomplexe wurden jeweils unabhängig mit Querschnitts-STM Messungen verifiziert. Als Referenz für defektfreies Material wird p -dotiertes GaAs:Zn genommen, da Leerstellen – falls vorhanden – positiv geladen und damit für PAS nicht nachweisbar sein sollten.

Leerstelle/Komplex	τ_{defect} [ps]	W_{rel}	PAS	STM
GaAs Bulk	229 ± 1	1.00		
$V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$	262 ± 3	0.73 ± 0.01	[Geb97a]	[Dom96]
$V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$	254 ± 3	0.76 ± 0.01	[Geb99]	[Geb03]
$V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$	283 ± 8	0.71 ± 0.03	[Geb01]	[Geb01]

Querschnitts-STM³ an. Leider sind diese Untersuchungen sehr zeitaufwendig und können deswegen nur an wenigen, ausgewählten Referenzproben, wie in Publikation **B-II** [Geb01] beschrieben, durchgeführt werden.

Tellur dotiertes GaAs

In Publikation **B-I** [Geb99] wurde in Zusammenarbeit mit Jörg Gebauer dargestellt, wie man durch kombinierte Messungen der Positronenlebensdauer und der Impulsverteilung

³siehe Abschnitt 3.8.6 bzw. [Ebe94] und Literaturverweise darin

der Elektronen in Kombination mit numerischen Rechnungen zeigen kann, daß es sich bei der Kompensation um die vermutete Komplexbildung [Hur79a, Hur79b, Dlu87b] $V_{\text{Ga}}\text{-X}$ handelt. Da das Material n-dotiert ist und unter As-reicher Stöchiometrie⁴ getempert wur-

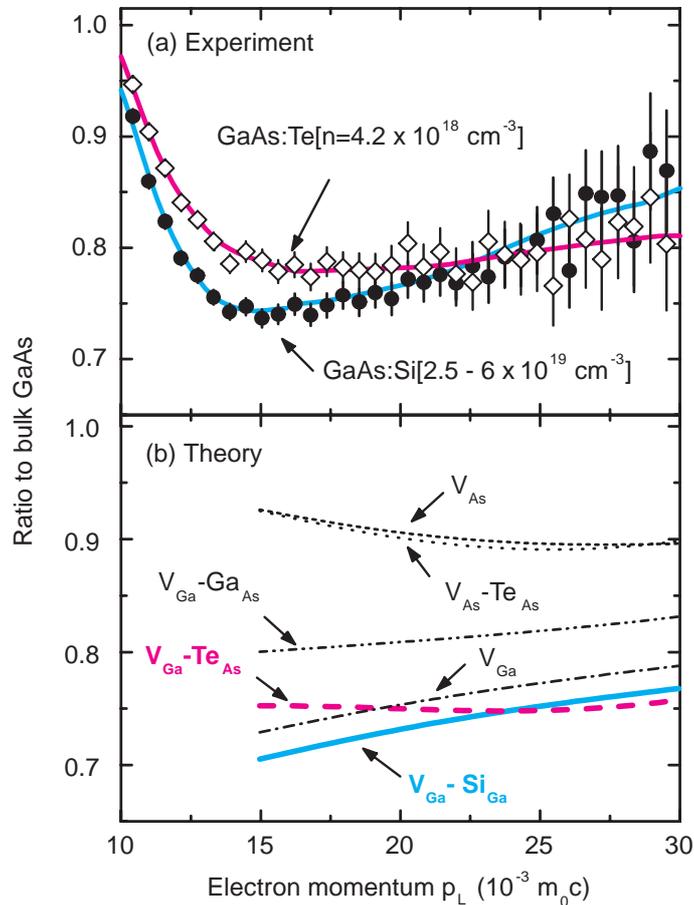


Abbildung 5.11: (a) Annihilation mit Rumpfelektronen für Leerstellen in GaAs:Te und $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ in GaAs:Si; normierte Impulsverteilung. Die Spektren wurden durch Quotientenbildung mit GaAs:Zn (ratio plot) normiert. Dazu wurden die Spektren – mit einer Fläche von 3.5×10^7 Ereignissen im Photopeak – auf 1 normiert und auf kompletten Einfang skaliert (Gleichung (3.9)). Die Linien stammen aus der Glättung und dienen als ‘Eye-guide’. (b) Ergebnisse numerischer Rechnungen: normierte Impulsverteilung für Leerstellen und Leerstellenkomplexe in GaAs. In allen Fällen wurde die Impulsverteilung auf das Ergebnis in defektfreiem GaAs normiert. Die berechneten Impulsverteilungen sind für $p_L < 15 \times 10^{-3} m_0 c$ nicht korrekt [Ala96] und werden deswegen weggelassen. Die Kurven für $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ - und $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ -Komplexe sind hervorgehoben, um die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen unter (a) zu verdeutlichen. (nach Publikation **B-I** [Geb99])

de, ist im Vergleich zu *ab-initio* Rechnungen [Zha91] anzunehmen, daß die Galliumleerstelle negativ geladen ist (V_{Ga}^-) und so für die Kompensation der Te-Donatoren verantwortlich zeichnet. Als Donator sollte Tellur auf einem Arsengitterplatz, und damit als nächstes Nachbaratom der Leerstelle, eingebaut werden (Te_{As}^+). Dies sollte aufgrund der von Arsen verschiedenen Rumpfelektronen zu einer meßbaren Änderung des Impulsbeitrages führen.

⁴Experimentell wurde bei den Temperungen eine As-reiche Stöchiometrie gewählt [Geb99], um eine möglichst hohe Ga-Leerstellendichte zu erhalten.

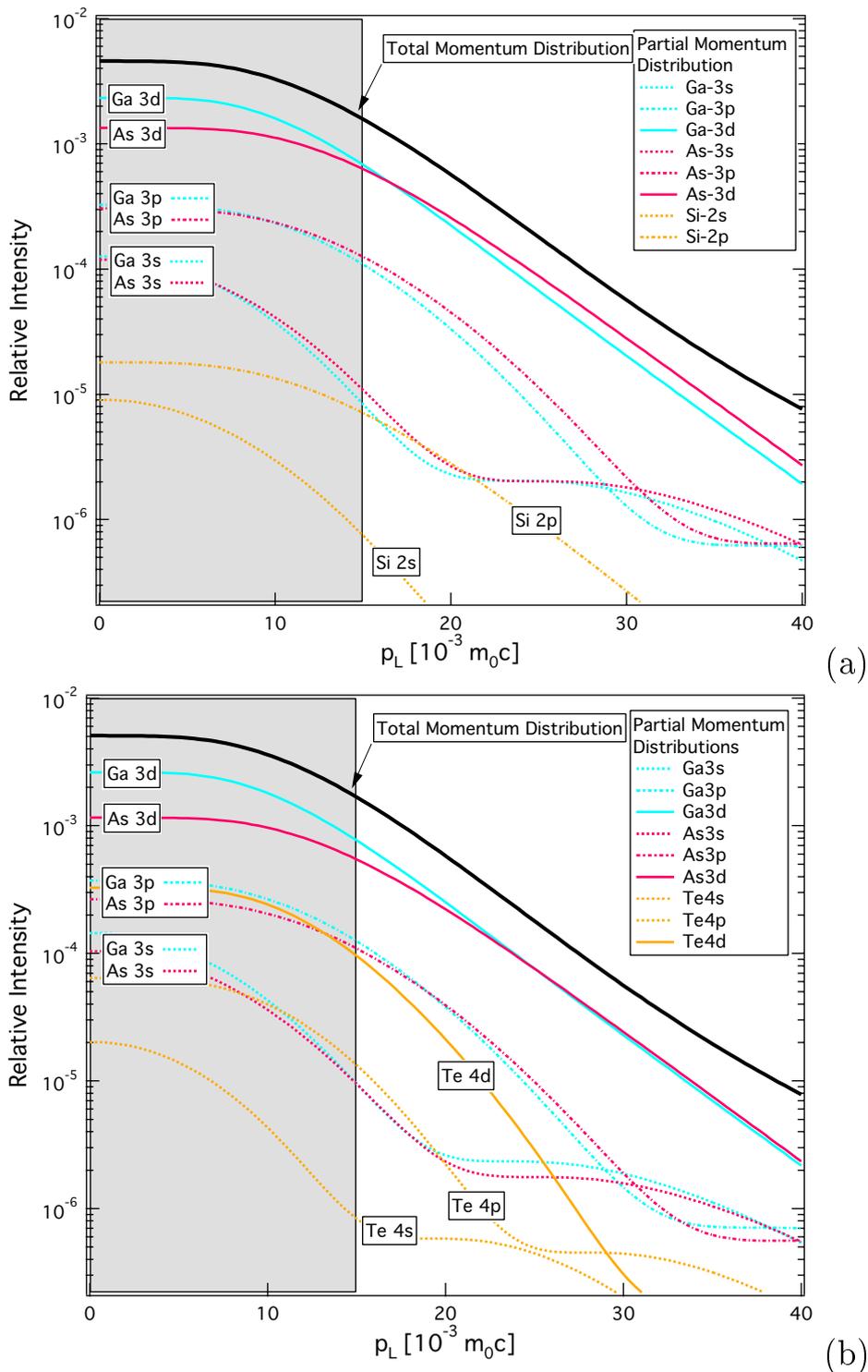


Abbildung 5.12: Relative Impulsverteilungen in GaAs:Si und GaAs:Te: Dargestellt sind die Ergebnisse numerischer Rechnungen für $V_{Ga-Si_{Ga}}$ (a) und $V_{Ga-Te_{As}}$ (b). Man sieht deutlich den stärkeren Einfluß des Te-Atoms auf einem As-Platz (Te-4d Elektronen) als direkter Nachbar zur Leerstelle im Vergleich zu Silizium auf einem Ga-Platz als übernächstem Nachbarn (Si-2p Elektronen). Der Unterschied zeigt sich auch in den relativen Annihilationsraten von As und Ga, da in (a) ein Ga mehr fehlt und in (b) ein As-Atom. Die Valenzorbitale Si-3s, Si-3p und Te-5s sind in den Rechnungen nicht berücksichtigt. Für Rechnungen zu GaAs Bulk siehe Abbildung 4.4 in Kapitel 4.6.4.

Dies konnte ebenfalls durch einen Vergleich von Messungen und numerischen Resultaten gezeigt werden, indem alle anderen im Prinzip in Frage kommenden Möglichkeiten ausgeschlossen wurden (siehe Tabelle 5.2 sowie Abbildung 5.11 (FIG. 3 in Publikation **B-I**)).

Leerstelle/Komplex	τ [ps]	W_{rel}
GaAs Bulk	229	1.00
V_{As}	263	0.92
V_{Ga}	264	0.74
$V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$	264	0.72
$V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$	258	0.75
$V_{\text{Ga}}\text{-Ga}_{\text{As}}$	264	0.80
$V_{\text{As}}\text{-Te}_{\text{As}}$	262	0.92
$V_{\text{As}}\text{-V}_{\text{Ga}}$	328	0.62
$V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}\text{-V}_{\text{Ga}}$	268	0.67
$V_{\text{As}}\text{-V}_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$	324	0.62

Tabelle 5.2: Berechnete PAS-Parameter für GaAs:Te: Positronenlebensdauer (skaliert auf den experimentellen Bulkwert) und W -Parameter (relativ zu Bulk-GaAs) für verschiedene Fehlstellen und Komplexe in GaAs – alle Atompositionen nicht relaxiert (Publikation **B-I** [Geb99]).

In Abbildung 5.12 erkennt man die Beiträge verschiedener Elektronenschalen in unterschiedlichen Impulsbereichen. Signifikant ist einerseits der Unterschied von V_{Ga} zu V_{As} , der sich nicht nur in einem deutlich verschiedenen W -Parameter (vergl. Tabelle 5.2) zeigt, sondern auch im Verlauf der Verhältniskurve (Ratio-Plot) (vergl. Abbildung 5.11). So nimmt die Intensität der Rumpfelektronenannihilation mit steigendem Impuls bei einer Leerstelle auf dem Ga-Untergitter V_{Ga} zu (Abbildung 5.11), während sie bei einer Leerstelle auf dem As-Untergitter V_{As} abnimmt (Abbildung 5.13). Sitzt ein Si-Atom auf einem *übernächsten Nachbarplatz* zur Leerstelle kann – im Gegensatz zu einem Te-Atom auf *nächstem Nachbarplatz* – der Überlapp der Positronenwellenfunktion vernachlässigt werden (siehe auch Abbildung 5.12). Dies führt dazu, daß der $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplex eine Impulsverteilung hat, die sich kaum von der einer isolierten Ga-Leerstelle unterscheidet.

Silizium dotiertes, ausgeheiltes GaAs

In ausgeheiltem GaAs:Si findet man mit PAS experimentell neutrale Leerstellen V^0 mit einer charakteristischen Positronenlebensdauer von $\tau_{\text{defect}} = 280 \dots 285$ ps und einer ähnlichen Intensität von Annihilationsereignissen mit Rumpfelektronen wie für die Ga-Leerstelle, d. h. einen relativen W -Parameter von etwa $W \approx 0.71$. Die Positronenlebensdauer paßt allerdings sehr schlecht zu dem charakteristischen Wert von $\tau_{\text{defect}} \approx 262$ ps, der eindeutig Ga-Leerstellen (V_{Ga}) zugeordnet werden konnte [Geb97a].

Bis vor kurzem war es nicht gelungen, As-Leerstellen in GaAs direkt zu identifizieren – indirekte Identifikationen gründeten sich auf die Zuordnung von Ionisationsniveaus im oberen Teil der Bandlücke [Dlu87b, Cor88, Saa91]. Inzwischen konnten jedoch durch gleichzeitige Querschnitts-STM-Messungen $V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplexe identifiziert werden (siehe Publikation **B-II** [Geb01] für eine Begründung der Identifikation).

Vergleicht man nun die experimentellen Werte aus Tabelle 5.1 mit berechneten aus Tabelle 5.2 und 5.3, so findet man eine gleichzeitige Übereinstimmung weder für die isolierten

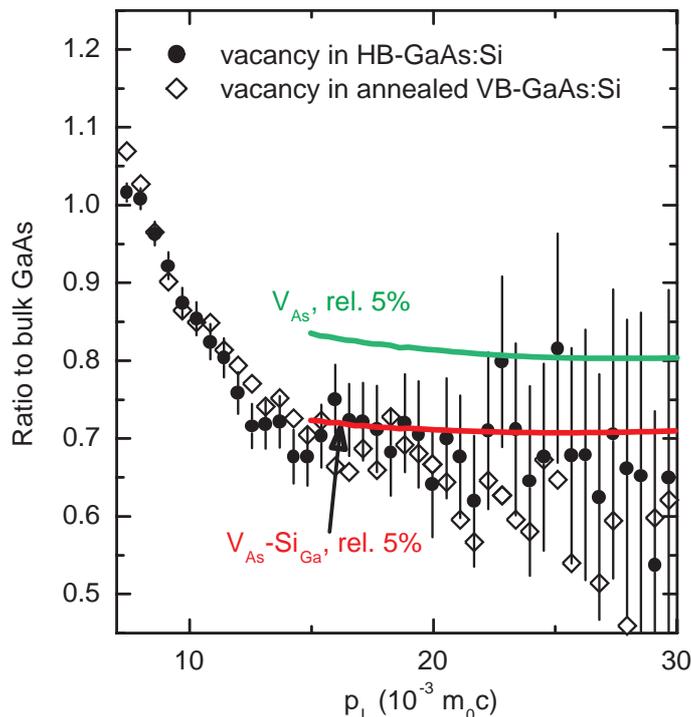


Abbildung 5.13: Annihilation mit Rumpfelektronen von $V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplexen in hoch Si-dotiertem, getempertem GaAs und in schwach n-leitendem HB-GaAs (Publikation **B-II** [Geb01]). Die Spektren werden durch Quotientenbildung mit GaAs:Zn als ratio plot dargestellt. Dazu wurden die Spektren zuerst auf 1 normiert und auf kompletten Einfang skaliert (Gleichung (3.9)): $\eta_{\text{defect}} = 0.15$ bzw. $\eta_{\text{defect}} = 0.35$. Der geringe Anteil eingefangener Positronen ist ursächlich für die großen statistischen Unsicherheiten. Die Linien zeigen Ergebnisse numerischer Rechnungen: normierte Impulsverteilung für Leerstellen und Leerstellenkomplexe in GaAs: die isolierte As-Leerstelle V_{As} und den $V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplex – beide mit NN-Atomen der Leerstelle um 5% auswärts relaxiert. Die berechneten Impulsverteilungen sind bei $p_L < 15 \times 10^{-3} m_0 c$ nicht korrekt [Ala96] und werden deswegen weggelassen. In allen Fällen wurde die Impulsverteilung auf das Ergebnis in defektfreiem GaAs normiert. (nach Publikation **B-I** [Geb99])

Tabelle 5.3: Berechnete PAS-Parameter für GaAs mit teilweise auswärts relaxierten Atompositionen: (skaliert auf den experimentellen Bulkwert von GaAs) und W -Parameter (relativ zu Bulk-GaAs) für verschiedene Fehlstellen und Komplexe in GaAs:Si. ‘Breathing mode’ bezeichnet eine Relaxation unter Erhaltung der Tetraedersymmetrie.

Leerstelle/Komplex	τ_{defect} [ps]	W_{rel}	Relaxation
GaAs Bulk	229	1.00	
$V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$	264	0.72	keine
V_{As}	283	0.83	5% breathing mode
$V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$	283	0.72	5% breathing mode

Leerstellen auf beiden Untergittern (V_{As} und V_{Ga}) noch für die Doppelleerstelle $V_{As}-V_{Ga}$. *Ab-initio* Rechnungen deuten jedoch auf eine Auswärtsrelaxation der die As-Leerstelle umgebenden Atome hin, die die Elektronendichte in der Positronenfalle vermindern und somit die Lebensdauer erhöhen würde.

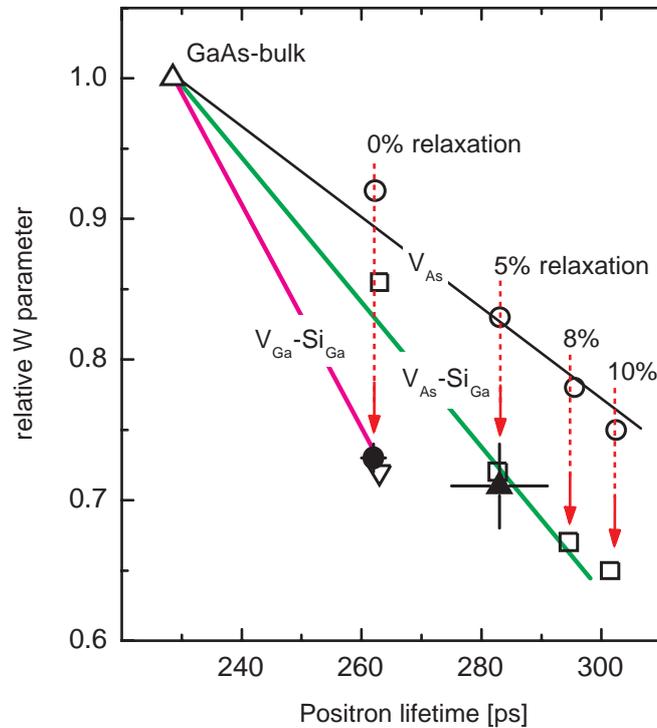


Abbildung 5.14: *W-Parameter als Funktion der mittleren Lebensdauer für Defektkomplexe in GaAs (Bezeichnungen in der Abbildung). Die Gitterrelaxation um die Leerstellen ist in Prozent der Auswärtsbewegung der NN-Atome um die Leerstellen angegeben (0% bedeutet, daß sich alle Atome auf ihren idealen Gitterpositionen befinden). Gefüllte Symbole sind experimentelle Annihilationsparameter für $V_{Ga}-Si_{Ga}$ - und $V_{As}-Si_{Ga}$ -Komplexe. Die berechneten Positronenlebensdauern wurden mit einem Faktor 0.987 multipliziert, um die korrekte Lebensdauer in defektfreiem GaAs-Bulk zu erhalten. Die Linien dienen der Verdeutlichung. (nach Publikation **B-II** [Geb01])*

Berücksichtigt man eine Auswärtsrelaxation der Atome um die As-Leerstelle wie in Tabelle 5.3 und Abbildung 5.14, so daß die berechnete defektspezifische Positronenlebensdauer der gemessenen gleicht, so findet man eine exzellente Übereinstimmung des W -Parameters wie auch des Verlaufs der Impulsverteilung im Ratio-Plot mit experimentellen Daten (siehe Abbildung 5.13 und 5.14 (Publikation **B-II**)). Die gleiche Schlußfolgerung wurde schon in früheren Arbeiten indirekt gezogen, um die relativ lange Positronenlebensdauer zu erklären [Cor88, Saa91]. Zu den experimentellen Daten paßt von den in Tabelle 5.3 angegebenen Werten bzw. zu der Geraden im $W-\tau_{av}$ -Plot (Abbildung 5.14) nur der W -Parameter des Komplexes bzw. dessen Position in der $W-\tau_{av}$ -Ebene. Jedoch paßt weder der W -Parameter der isolierten As-Leerstelle noch deren Position in der $W-\tau_{av}$ -Ebene⁵.

⁵Zusätzlich zum integralen W -Parameter stimmen auch Form und Intensität der Impulsverteilung mit den experimentellen Daten überein (siehe Abbildung 5.14)

Schlussfolgerungen – GaAs

Die in den Publikationen **B-I** und **B-II** in Zusammenarbeit mit J. Gebauer entwickelten Methoden ermöglichen die direkte Identifikation von Leerstellen auf beiden Untergittern in GaAs samt ihrer möglichen Komplexe mit Dotieratomen – insbesondere falls die Dotieratome sich auf nächsten Nachbarplätzen der Leerstellen befinden.

Tabelle 5.4: Experimentelle und numerisch bestimmte PAS-Parameter für GaAs im Vergleich: Positronenlebensdauer und W -Parameter (relativ zum Bulk) für $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ in as-grown As-reichem GaAs:Si, $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ in As-reichem GaAs:Te und $V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ in ausgeheiltem GaAs:Si.

Leerstelle/Komplex	τ_{defect} [ps]	W_{rel}	Relaxation
GaAs Bulk	229	1.00	
$V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ – exp.	262 ± 3	0.73 ± 0.01	—
$V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ – theor.	264	0.72	keine
$V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ – exp.	254 ± 3	0.76 ± 0.01	—
$V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ – theor.	258	0.75	keine
$V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ – exp.	283 ± 8	0.71 ± 0.03	—
$V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ – theor.	283	0.72	5% breathing mode

Tabelle 5.4 zeigt die experimentell ermittelten PAS-Parameter und die numerischen Resultate der zuvor oder danach mit Querschnitts-STM identifizierten Leerstellen-Dotieratom-Komplexe. Man erkennt eine gute Übereinstimmung. Insbesondere konnte in Publikation **B-I** gezeigt werden, daß alle anderen möglichen Alternativen, wie in Tabelle 5.2 gezeigt, ausgeschlossen werden können.

So konnte gezeigt werden, daß frühere Vermutungen bezüglich der Bildung von Leerstellen-Dotieratom-Komplexen in GaAs tatsächlich zutreffen:

- (i) in n-leitendem As-reichem GaAs:Te wurde der Komplex $V_{\text{Ga}}\text{-Te}_{\text{As}}$ identifiziert, was durch eine Querschnitts-STM-Untersuchung kürzlich glänzend bestätigt wurde [Geb03].
- (ii) in n-leitendem As-reichem GaAs:Si konnte gezeigt werden, daß die berechneten Lebensdauern und Impulsverteilungen hervorragend zu den mit Querschnitts-STM-Untersuchung von DOMKE *et al.* [Dom96] identifizierten $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ Komplexen passen (Publikation **B-I**), die in gleicher Dichte auch mit PAS von GEBAUER *et al.* [Geb97a] nachgewiesen wurden.
- (iii) Schließlich konnte in Ga-reichem GaAs:Si gezeigt werden, daß die PAS Signale nicht von einer isolierten Arsenleerstelle stammen, sondern mit – durch Querschnitts-STM-Untersuchungen gefundenden – $V_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ Komplexen vereinbar sind, falls eine mit ab-initio Methoden bestimmte Gitterrelaxation berücksichtigt wird (Publikation **B-II**).

Die aufgezeigten Methoden der Kombination von Experiment und Theorie eröffnen in Zukunft die Möglichkeit, Defektkomplexe evtl. auch in noch komplexeren Materialien eindeutig zu identifizieren – wobei weitergehende Informationen aus ab-initio Rechnungen sehr hilfreich sind.

5.2.2 Galliumphosphid (GaP)

Positronenlebensdauer

Die Fragestellung dieses Abschnitt ist, ob die bei der Zinkdiffusion in Galliumphosphid (GaP) entstehenden Leerstellen eindeutig identifiziert werden können.

Für die Diffusionsuntersuchungen wird unter definiertem Phosphordampfdruck Zink, das als Element in eine Ampulle zugefügt wurde, die einen GaP-Wafer enthielt, in das GaP eindiffundiert (für Details siehe Publikation **B-III** [KR04]).

Für die Probe mit höherem Zinkgehalt erhielt man eine mittlere Positronenlebensdauer $\tau_{\text{av}} = 278$ ps nahe der defektspezifischen Positronenlebensdauer $\tau_{\text{defect}} = (282 \pm 2)$ ps (Probe D in Publikation **B-III**). Werden die Positronenimplantationsprofile mit dem Zn-Diffusionsprofil verglichen, kann man schließen, daß 95% der Positronen in der Zn-diffundierten Schicht stoppen (vergl. Publikation **B-III**).

Tabelle 5.5: Berechnete Positronenlebensdauern τ in GaP: Verschiedene Leerstellen und Komplexe berechnet mit ATSUP ($\tau_{\text{bulk}} = 216$ – alle weiteren Werte werden auf den experimentellen Bulkwert von 220 ps skaliert, d. h. mit einem Faktor 1.0185 multipliziert). Die angegebenen Auswärtsrelaxationen beziehen sich auf *ab-initio* Rechnungen von SCHWARZ *et al.* [Sch98].

Defekttyp	τ [ps]	Bemerkung
GaP bulk	220	
V_{Ga}	258	nicht relaxiert
	270	3.8% auswärts relaxiert
V_{P}	244	nicht relaxiert
	271	6.1% auswärts relaxiert
$V_{\text{P-ZnGa}}$	274	6.1% auswärts relaxiert
$V_{\text{P-VGa}}$	307	nicht relaxiert

Die in Tabelle 5.5 mit ‘relaxiert’ bezeichneten Lebensdauern beziehen eine mit *ab-initio* Rechnungen von SCHWARZ *et al.* [Sch98] gefundene, von der Leerstelle auswärtsgerichtete, Gitterrelaxation im sogenannten *breathing mode* mit ein. Der gemessene Wert von $\tau_{\text{defect}} = (282 \pm 2)$ ps liegt nahe bei den berechneten Werten für die auswärts relaxierten Einfach Leerstellen, ist aber für eine Dopplerleerstelle $V_{\text{P-VGa}}$ deutlich zu klein. Die defektspezifische Lebensdauer tritt nur in den Proben bei Zink-Diffusion auf – die einer analogen Temperaturbehandlung unterzogene Probe ohne Zink zeigte diesen Effekt nicht (vergl. Publikation **B-III**).

Impulsverteilung – C-DBAR

Neben theoretischen Rechnungen des Hochimpulsteils der Dopplerverbreiterung – wie in Kapitel 4.6.4 beschrieben – wurden in Publikation **B-III** die Impulsverteilung in Bulk GaP, elementarem rotem Phosphor und Gallium gemessen und berechnet (siehe Abbildung 5.15).

Obwohl fast alle Positronen in Leerstellen eingefangen werden, ähnelt der Verlauf der Kurve der Zn-diffundierten Probe überraschend stark der GaP-Referenzprobe, d.h. im Ratio-Plot streuen die Werte um 1). Der Vergleich mit den charakteristischen Impulsverteilungen der Leerstellen auf den zwei Untergittern zeigt, daß die Phosphorleerstelle V_P – unter Einbeziehung der *ab-initio* Relaxationen – zu einer fast perfekten Übereinstimmung führt. Dagegen paßt die Kurve der Galliumleerstelle V_{Ga} überhaupt nicht zu den Datenpunkten in Zn-diffundiertem GaP. Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß die Positronenwellenfunktion hauptsächlich mit Ga-Atomen überlappt – es wird also experimentell eine Leerstelle auf dem Phosphoruntergitter beobachtet. Auch ein Zn-Atom auf nächstem

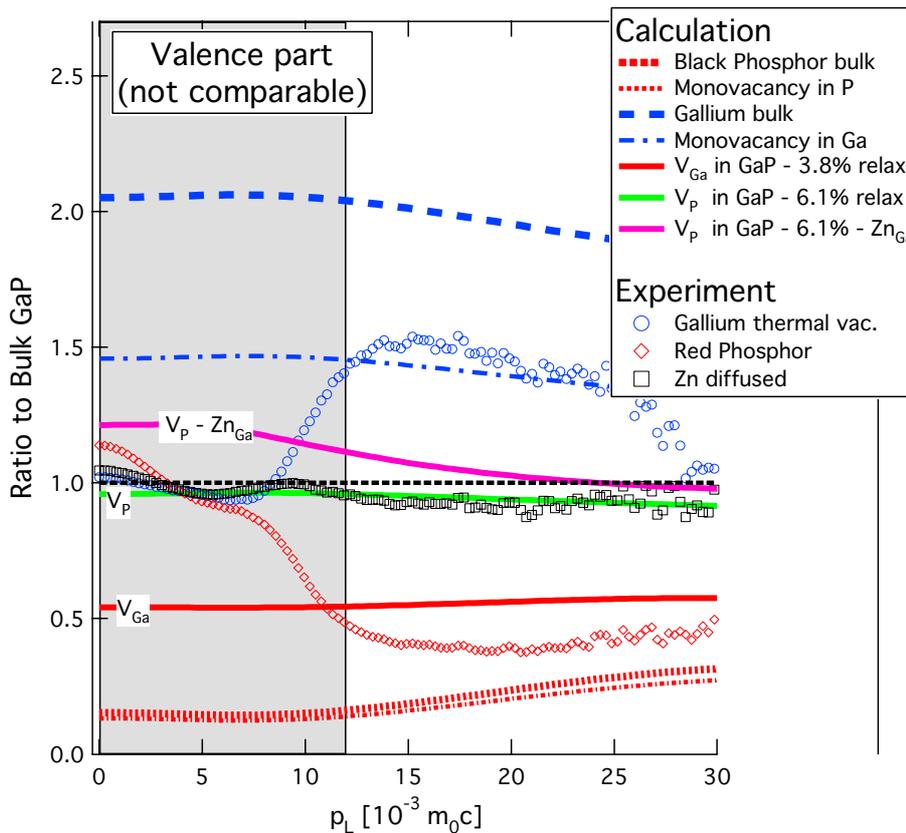


Abbildung 5.15: Elektronenimpulsverteilung als Ratioplots: Resultate der Impulsverteilung in der defektreichen Probe sowie mit Messungen an elementarem rotem Phosphor und Gallium zusammen mit entsprechenden Rechnungen der Impulsverteilung. Der Gültigkeitsbereich der Rechnungen liegt nur außerhalb des schraffierten Gebietes ($p_L > 12 \times 10^{-3} m_0c$).

Nachbarplatz zu V_P ändert die Impulsverteilung nur wenig (vergl. Abbildung 5.15). Aufgrund der experimentellen wie numerischen Unsicherheiten, kann ein Komplex V_P-Zn_{Ga} nicht ausgeschlossen werden.

Schlussfolgerungen – GaP

Da die isolierte P-Leerstelle in p-leitendem GaP aufgrund von theoretischen Rechnungen [Pus89] positiv geladen sein sollte, wäre sie mit PAS nicht zu beobachten. Obwohl die Rechnung von PUSKA *et al.* Gitterrelaxationen nicht berücksichtigte, muß man dennoch

annehmen, daß die Phosphorleerstelle als V_P^+ vorliegt, da sich die GaP-Proben nach Dotierung mit etwa 10^{19} cm^{-3} Zn-Akzeptoren im stark p-leitenden Zustand befinden. Somit kommt von den zwei möglichen Kandidaten nur der $V_P\text{-Zn}_{\text{Ga}}$ -Komplex in Frage, dessen Ladungszustand neutral oder negativ sein sollte.

Zusammenfassung: Leerstellen-Dotieratom-Komplexe

In den vorausgegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, daß man durch den Vergleich experimenteller wie numerisch ermittelter Positronenlebensdauern und relativer Impulsverteilungen der Annihilationsstrahlung in der Lage ist, Leerstellen-Dotieratom-Komplexe auch in Verbindungshalbleiter eindeutig zu identifizieren. Erleichtert wird das Vorgehen, falls unabhängige Referenzmethoden zur Probencharakterisierung zur Verfügung stehen.

Findet man mit *ab-initio* Rechnungen eine stark auswärts gerichtete Relaxation der nächsten Nachbaratome um Leerstellen, so sollte diese Gitterrelaxation berücksichtigt werden, um mit dem Experiment in Einklang stehende Positronenannihilationsparameter zu berechnen. Stehen mit Referenzmethoden gut charakterisierte Proben zur Verfügung, kann die gemessene defekt-spezifische Positronenlebensdauer – im Vergleich zu berechneten – als Indikation für eine Gitterrelaxation genommen werden, da die Lebensdauer nur auf die Elektronendichte empfindlich reagiert.

5.3 Eigenschaften von Fehlstellen in Siliziumkarbid

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, handelt es sich bei SiC um einen Verbindungshalbleiter, bei dem – wie in GaAs – Fehlstellen auf verschiedenen Untergittern auftreten können. Neben den verschiedenen Polytypen (siehe Kapitel 2.2.3) kommt bei SiC zusätzlich die Unterscheidung zwischen kubischen und hexagonalen Gitterplätzen hinzu, die sich durch die Anordnung der übernächsten Nachbaratome unterscheiden (vergl. Abbildung 2.3 und 2.4).

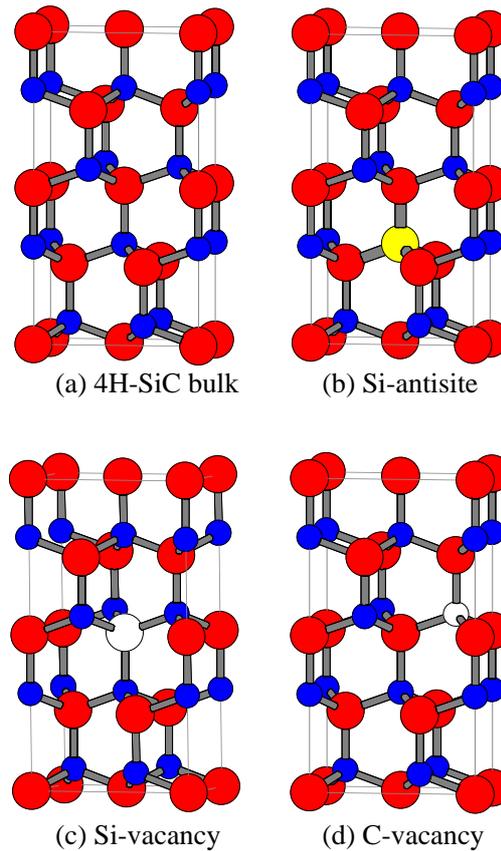


Abbildung 5.16: Alle möglichen Fehlstellen in 4H-SiC: ohne Zwischengitteratome und C-Antisites. Dargestellt sind unrelaxierte Positionen.

Da bis 2001 nur die Silizium-Einfachleerstelle eindeutig identifiziert worden war, bestand ein großer Bedarf an *ab-initio* Rechnungen, um die Eigenschaften von Fehlstellen zu ermitteln und so experimentelle Resultate bestimmten Fehlstellen zuordnen zu können. In den Jahren vorher wurden zwar viele Rechnungen zu Fehlstellen in SiC durchgeführt, die aber bis auf *ab-initio* Rechnungen der Jahre 1999 und 2000 keine ausschließlich auf der Quantenmechanik basierenden Methoden verwendeten, oder aufgrund mangelnder Rechenpower entweder zu kleine Supercellen benutzten oder die Relaxation einzelner Atome einschränkten. Zudem war es in der Vergangenheit schwierig, die Daten verschiedener Forschungsgruppen mit hoher Genauigkeit untereinander zu vergleichen, da alle leicht verschiedene Näherungen benutzen. In Publikation **C-I** [Tor01], **C-II** [Tor02] und **C-III** [Len04] werden dagegen alle Fehlstellen mit exakt den gleichen Methoden und Näherungen in Zusammenarbeit mit Leena Torpo und Juha Lento berechnet, was die Vergleichbarkeit der Resultate untereinander erhöht und Möglichkeit eröffnet, auch kleine

Unterschiede zu deuten⁶.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie eine Fehlstellenidentifikation für SiC durch *ab-initio* Rechnungen für alle einfachen Fehlstellen möglich ist. Einen direkten Vergleich zu experimentellen Resultaten erhält man durch die Berechnung von Positronenannihilationsparametern (siehe Kapitel 4.6). In Publikation **C-I**, **C-II** und **C-III** werden die Ergebnisse so dargestellt, daß sie mit anderen Rechnungen sowie mit experimentellen Daten einfach verglichen werden können (vergl. die Diskussion in Publikation **C-I** sowie in Kapitel 4.4 und 4.5).

5.3.1 Intrinsische Fehlstellen in 4H-SiC

Wie in Kapitel 2.3 erklärt, versteht man unter intrinsischen Fehlstellen solche, die in einem perfekt chemisch reinen Kristall existieren können.

Einfachleerstellen sind in verschiedenen SiC-Polytypen mit unterschiedlichen experimentellen Methoden (siehe Kapitel 3.8) nachgewiesen worden (PL, ODMR, ENDOR, EPR, DLTS und PAS: Zitate in Publikation **C-I** [Tor01]). Die Grundlagen der verwendeten *ab-initio* Methode sind in Kapitel 4.2.4 dargestellt während in Publikation **C-I** die Implementierung und die benutzten Pseudopotentiale ausführlich beschrieben werden.

Ladungsneutrale Fehlstellen

Sieht man sich die Bildungsenergien der verschiedenen ladungsneutralen intrinsischen Fehlstellen in 4H-SiC (vergl. Table 2 in Publikation **C-I** bzw. Tabelle 5.6 und 5.7) an, so fällt auf, daß Kohlenstoffantisites C_{Si} eine um ca. 0.75 eV geringere Bildungenthalpie haben als

Tabelle 5.6: *Ladungsneutrale Leerstellen in 4H-SiC: Bildungsenergie (in eV). Die Werte sind für stöchiometrisches ($\Delta\mu=0$) und Si- bzw. C-reiches Material. Kubische und hexagonale Gitterplätze werden mit ^{cub} bzw. ^{hex} bezeichnet. $S = 1$ ist der Hochspinzustand der Si-Leerstelle (zwei Valenzelektronen haben den gleichen Spin). Die Bezeichnungen sind wie in Kapitel 4.3.*

Defekt	Si-reich: $\Delta\mu = \Delta H$	stöchiometrisch: $\Delta\mu = 0$	C-reich: $\Delta\mu = -\Delta H$
Silizium-Leerstellen			
V_{Si}^{cub}	8.70	8.37	8.03
S=1	8.37	8.03	7.70
V_{Si}^{hex}	8.60	8.26	7.93
S=1	8.40	8.06	7.73
Kohlenstoff-Leerstellen			
V_C^{cub}	3.74	4.07	4.41
V_C^{hex}	3.82	4.21	4.49

⁶In der Zwischenzeit sind zwei umfassende Artikel von BOCKSTEDTE *et al.* [Boc03, Boc04] erschienen, die ähnlich vorgegangen sind.

die Siliziumantisites Si_C . Dabei stellt man kleine Unterschiede von weniger als ein zehntel eV zwischen hexagonalen und kubischen Gitterplätzen fest. Dagegen unterscheidet sich die Bildungsenergie der Leerstellen auf den beiden Untergittern sehr deutlich. Um eine Siliziumleerstelle V_{Si} zu bilden, wird doppelt so viel Energie benötigt, wie für eine Kohlenstoffleerstelle V_C .

Tabelle 5.7: Ladungsneutrale Antisites in 4H-SiC: Bildungsenergie (in eV). Die Werte sind für stöchiometrisches ($\Delta\mu=0$) und Si- bzw. C-reiches Material. Kubische und hexagonale Gitterplätze werden mit ^{cub} bzw. ^{hex} bezeichnet.

Defect	Si-reich: $\Delta\mu = \Delta H$	stöchiometrisch: $\Delta\mu = 0$	C-reich: $\Delta\mu = -\Delta H$
Silizium-Antisites			
Si_C^{cub}	3.62	4.29	4.95
Si_C^{hex}	3.58	4.25	4.92
Kohlenstoff-Antisites			
$\text{C}_{\text{Si}}^{\text{cub}}$	4.19	3.52	2.85
$\text{C}_{\text{Si}}^{\text{hex}}$	4.24	3.57	2.90

Tabelle 5.8: Ladungsneutrale Zwischengitteratome in 3C-SiC: Bildungsenergie (in eV). Die Werte der Bildungsenergie sind für stöchiometrisches ($\Delta\mu=0$) und Si- bzw. C-reiches Material. Man findet die niedrigste Bildungsenergie für Kohlenstoffzwischengitteratome in einer Mischung aus den beiden Hantellagen $X_{\text{C}(\text{Si})}$ und $S_{\text{C}(\text{C})}$ (W_C in Publikation **C-III** [Len04]). Si-Zwischengitteratome haben ihre stabilste Konfiguration in einer tetragonalen Position mit Kohlenstoff als nächstem Nachbarn $T_{\text{Si}(\text{C})}$. Die exakte Gitterposition der Zwischengitteratome wie auch die Bezeichnungen W_C , X_C und T_{Si} sind in Publikation **C-III** erklärt. Alle anderen Konfigurationen sind metastabil oder haben eine Bildungsenergie von mehr als 7.0 eV.

Defect	Si-reich: $\Delta\mu = \Delta H$	stöchiometrisch: $\Delta\mu = 0$	C-reich: $\Delta\mu = -\Delta H$
Kohlenstoff-Zwischengitteratome			
W_C	6.0	6.3	6.6
$S_{\text{C}(\text{Si})}$	6.2	6.5	6.8
$X_{\text{C}(\text{C})}$	6.4	6.7	7.0
Silizium-Zwischengitteratome			
$T_{\text{Si}(\text{C})}$	6.3	6.0	5.7

Alle neutralen Zwischengitteratome haben eine relativ hohe Bildungsenergie von 6 bis 8.4 eV in stöchiometrischen 3C-SiC (siehe Table 2 in Publikation **C-III** bzw. Tabelle 5.8). Deswegen sollten sie in entsprechend geringerer Konzentration im thermodynamischen

Gleichgewicht vorliegen. Jedoch liegen die Bildungsenergien z. T. unter denen der neutralen Si-Leerstelle (vergl. Tabelle 5.6).

Aus den berechneten Bildungsenergien von Tabelle 5.6 und 5.7 ergibt sich, daß unter Si-reichen Bedingungen die Bildung von Silizium-Antisites und Kohlenstoff-Leerstellen etwa gleich wahrscheinlich sein sollte. Dagegen sollte bei kohlenstoffreicher Stöchiometrie die Bildung von Kohlenstoff-Antisites ($E_F \approx 2.9$ eV) deutlich über die von Silizium-Leerstellen ($E_F = 7.7 \dots 8.0$ eV) dominieren. Die Bildungsenergien der Zwischengitteratome liegen dagegen generell recht hoch, so daß sie kaum im thermodynamischen Gleichgewicht gebildet werden sollten.

Tabelle 5.9: Einfach- und Doppelleerstellen in 4H- und 3C-SiC: Berechnete Bildungsenergien E_F in Elektronenvolt [eV]. In 4H-SiC wird E_F für alle möglichen Gitterplätze, kubisch (cub) oder hexagonal (hex), berechnet. Die Werte für die Bildungsenergie E_F sind für stöchiometrisches ($\Delta\mu=0$) SiC angegeben. Man findet eine bemerkenswert hohe Bindungsenergie E_b für alle Doppelleerstellen.

Einfachleerstellen				Doppelleerstellen			
V_{Si}		V_C		$V_{Si}V_C$			
E_F [eV]		E_F [eV]		Typ	E_F [eV]	E_b [eV]	
4H-SiC							
site	cub	hex	cub	hex			
	8.37	—	4.07	—	$V_{Si}^{cub}V_C^{cub}$	7.74	4.36
	8.37	—	—	4.21	$V_{Si}^{cub}V_C^{hex}$	8.34	3.90
	—	8.26	4.07	—	$V_{Si}^{hex}V_C^{cub}$	8.36	3.77
	—	8.26	—	4.21	$V_{Si}^{hex}V_C^{hex}$	8.00	4.27
3C-SiC							
	7.79	—	2.77	—	$V_{Si}V_C$	7.22	3.34

Doppelleerstellen in 4H-SiC können, bedingt durch unterschiedliche hexagonale und kubische Gitterplätze, in vier verschiedenen Kombinationen existieren: $V_{Si}^{cub}V_C^{cub}$, $V_{Si}^{cub}V_C^{hex}$, $V_{Si}^{hex}V_C^{cub}$ und $V_{Si}^{hex}V_C^{hex}$. In Tabelle 5.9 wird die Bildungsenergie von Doppelleerstellen für alle Varianten im Vergleich zu Einfachleerstellen angegeben.

Die niedrigste Bildungsenergie findet man für Doppelleerstellen entlang der c -Achse (beide sind entweder ausschließlich auf kubischen oder ausschließlich auf hexagonalen Gitterplätzen) — siehe Abbildung 2.3 und 2.4. Dabei ist die Bildungsenergie für rein kubische Doppelleerstellen um 0.25 eV günstiger als die für rein hexagonale (vergl. Tabelle 5.9).

Es muß betont werden, daß die Bildungsenergie für rein kubische und rein hexagonale Doppelleerstellen in der Tat kleiner ist als die der isolierten Si-Leerstelle auf dem entsprechenden Gitterplatz (siehe Tabelle 5.9). Für die rein kubische Doppelleerstelle liegt die Differenz bei 0.6 eV, während sie für die rein hexagonale 0.3 eV beträgt. Man würde deshalb eine höhere Konzentration von ladungsneutralen Doppel- denn von Einfachleerstellen im Gleichgewicht erwarten.

Gleichzeitig sieht man auch die außerordentlich hohe Bindungsenergie E_b von 3.8 bis

4.4 eV zwischen Leerstellen der verschiedenen Untergitter, aber mit starker Abhängigkeit vom Gitterplatz: kubisch oder hexagonal (siehe Tabelle 5.9).

Wie in Publikation **C-II** erläutert, passen zur Doppelleerstelle $V_{Si}V_C$ keine experimentellen Daten von Umladungsniveaus, die nach Teilchenbestrahlung und teilweiser Ausheilung der erzeugten Fehlstellen in 3C- und 4H-SiC gefunden wurden. Da sowohl die isolierte V_{Si} [Sör00] und die isolierte V_C [Son01, Ito97] mit PL und ODMR identifiziert wurden, und gut zu den hier gezeigten Rechnungen passen [Tor01], liegt die Vermutung nahe, daß sich kompliziertere Fehlstellenkomplexe als die einfache Doppelleerstelle bilden.

Geladene Fehlstellen – Relaxation

In Publikation **C-I** sind Leerstellen und Antisites, in Publikation **C-II** Doppelleerstellen und in Publikation **C-III** Zwischengitteratome in allen relevanten Ladungszuständen berechnet worden. Daraus erhält man Informationen über die Symmetrie der Fehlstellen in den einzelnen Ladungszuständen sowie über die Lage der Ionisationsniveaus in der Bandlücke.

Silizium-Leerstelle Die Kohlenstoffatome um Siliziumleerstellen relaxieren unabhängig von Ladungszustand und Gitterplatz (hexagonal oder kubisch) sehr stark auswärts (um etwa 10% der ursprünglichen Bindungslänge von 188 pm), was das Volumen der Leerstelle um ca. 30% gegenüber dem unrelaxierten Fall vergrößert (vergl. Table 6 in Publikation **C-**

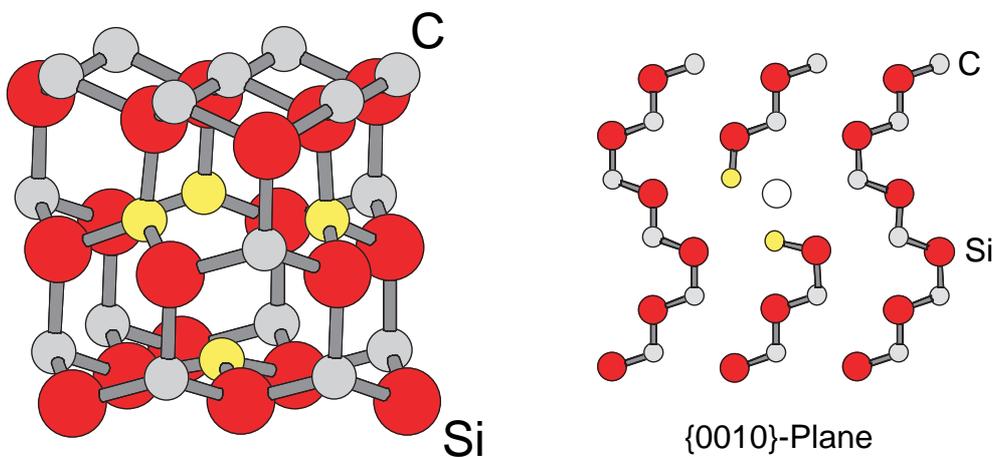


Abbildung 5.17: Silizium-Leerstelle auf kubischem Gitterplatz in 4H-SiC im einfach negativen Ladungszustand V_{Si}^{-1} : Relaxierte Atompositionen. Die Si-Atome sind die größeren, roten die C-Atome die kleinen, grauen. Dargestellt ist auch ein Schnitt in der $\{0010\}$ -Ebene. Die nächsten Nachbaratome der Leerstelle auf dem Kohlenstoffuntergitter sind gelb dargestellt. Man sieht deutlich die starke Auswärtsrelaxation um V_{Si} (offener Kreis – rechts).

I). Dabei wird bis auf den einfach negativ geladenen Fall der Silizium-Leerstelle V_{Si}^{-1} im Hochspinzustand ($S = 3/2$) die ursprüngliche T_d -Symmetrie des Gitters leicht gebrochen. Man erkennt aber keine starke Jahn-Teller Verzerrung. In der Tat ändern die 4 nächsten Nachbar-C-Atome der Si-Leerstelle ihre Bindungswinkel mit den jeweils drei benachbarten Si-Atomen in eine sp^2 -artige Konfiguration – ähnlich zu Graphit. Die Ursache ist, daß aufgrund der kurzen C-C-Bindungslänge (143 pm in Graphit bzw. 154 pm in Diamant) aus den gebrochenen Si-C-Bindungen keine neuen C-C-Bindungen gebildet werden können.

So relaxieren die C-Atome auswärts zu der sp^2 -artigen Konfiguration und hinterlassen eine gebrochene π -Bindung, die energetisch günstiger ist als eine gebrochene σ -Bindung. Die Unmöglichkeit, neue Bindungen zu bilden, um die Gesamtenergie zu erniedrigen, ist anscheinend auch der Grund für die hohe Bildungsenergie der Si-Leerstelle (vergl. [Lan93]).

Dies steht im Gegensatz zu Jahn-Teller verzerrten neutralen oder negativ geladenen Si-Leerstellen in reinem Silizium, wo die umgebenden Si-Atome stark einwärts in eine Geometrie relaxieren, wo jeweils zwei gebrochene Bindungen eine neue bilden [Ögü97, Pus98, Sta02].

Kohlenstoff-Leerstelle Die beobachtete Relaxation um die Kohlenstoffleerstelle in SiC ist dem sehr ähnlich, was man – wie oben beschrieben – um die Leerstelle in reinem Si beobachtet. Die starke Einwärtsrelaxation neutraler und negativ geladener Leerstellen kann

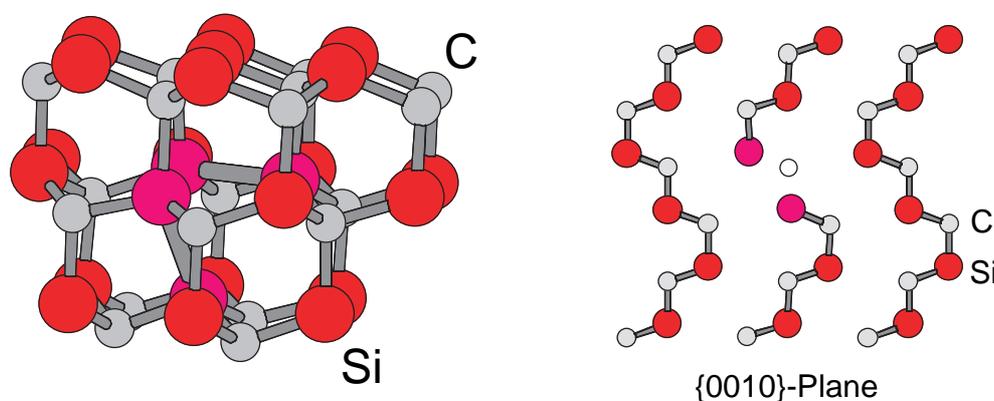


Abbildung 5.18: Kohlenstoff-Leerstelle auf kubischem Gitterplatz in 4H-SiC im neutralen Ladungszustand V_C^0 : Relaxierte Atompositionen. Die Si-Atome sind die größeren, roten die C-Atome die kleineren, grauen. Dargestellt ist auch ein Schnitt in der $\{0010\}$ -Ebene. Die nächsten Nachbaratome der Leerstelle auf dem Si-Untergitter sind violett dargestellt. Man erkennt die Bildung zweier neuer Si-Si-Bindungen (links) und die Einwärtsrelaxation der Si-Atome um V_C (offener Kreis – rechts).

man wie folgt erklären: die halb gefüllten sp^3 -Orbitale werden energetisch ungünstig und Atome, die die Leerstelle umgeben, relaxieren nach innen, so daß je zwei gebrochene Bindungen überlappen. Dadurch wird die ursprüngliche T_d -Symmetrie gebrochen, während die Si-Si-Bindungslänge der Nachbaratome um die Leerstelle mit etwa 270 pm fast ihren Wert in Bulk-Silizium (235 pm) erreicht (vergl. Abbildung 5.18). Dieser Wert wurde ebenfalls für die Bindungslängen der Si-Atome um die Einfachleerstelle in Silizium gefunden (siehe Kapitel 5.1). Eine starke Jahn-Teller-Einwärtsrelaxation mit D_2 oder D_3 Punktsymmetrie findet man für negative (V_C^{1-} , V_C^{2-}) und neutrale (V_C^0) Ladungszustände. Im Gegensatz dazu zeigen die positiven Ladungszustände (V_C^{1+} und V_C^{2+}) eine Auswärtsrelaxation begleitet von einer höheren Symmetrie ($\sim C_{3v}$) – siehe Publikation C-I.

Antisites Die atomaren Relaxationen um Kohlenstoffantisites C_{Si}^0 sind einwärts gerichtet: die C-C-Bindungen verkürzen sich – verglichen mit der idealen Si-C-Bindungslänge – um 10 bis 12% auf 169...165 pm, und liegen damit näher an der Bindungslänge in Graphit von 153 pm. Bei den Si-Antisites ist die Relaxation auswärts gerichtet, und die Bindungslängen vergrößern sich – je nach Ladungszustand – um 13 bis 20% auf 212...225 pm,

und nähern sich damit dem Wert für Si-bulk von 235 pm. Kohlenstoffantisites treten nur im ladungsneutralen Zustand (C_{Si}^0) auf, wobei die T_d -Symmetrie erhalten ist. Das gleiche gilt für neutrale Siliziumantisites Si_C^0 . Positive Ladungszustände sind hier im Prinzip möglich aber – wie in Publikation **C-I** gezeigt – nur für starke p-Dotierung wahrscheinlich.

Da C_{Si}^0 Antisites die niedrigste Bildungsenergie von allen Fehlstellen haben, sollten sie in gewachsenem SiC im Vergleich zu anderen Fehlstellen in hohen Konzentrationen vorkommen. Da jedoch nur ein Ladungszustand existiert, ist es mit beinahe allen experimentellen Methoden schwierig, ihre Existenz nachzuweisen (siehe Kapitel 3.8): C_{Si}^0 besitzt kein ungepaartes Elektron und ist somit nicht EPR-aktiv. DLTS und PL setzen Umladungsniveaus in der Bandlücke voraus, und auch als flache Falle für Positronen kann C_{Si}^0 aufgrund der Ladungsneutralität nicht nachgewiesen werden. Eine Nachweismöglichkeit wäre, die induzierten Gitterverzerrungen mit Channelingmethoden aufzuspüren.

Der Si_C Antisite kann dagegen aufgrund seines Umladungsniveaus in der Nähe des Valenzbandes mit “Capacitance Transient” Methoden (DLTS) nachgewiesen werden. Tatsächlich wurde kürzlich das EPR-Zentrum EI6 in elektronenbestrahltem p-Typ 4H-SiC als Si_C^+ identifiziert [Son01]. Seine Eigenschaften stimmen, wie in Publikation **C-I** erläutert, mit den *ab-initio* Rechnungen überein.

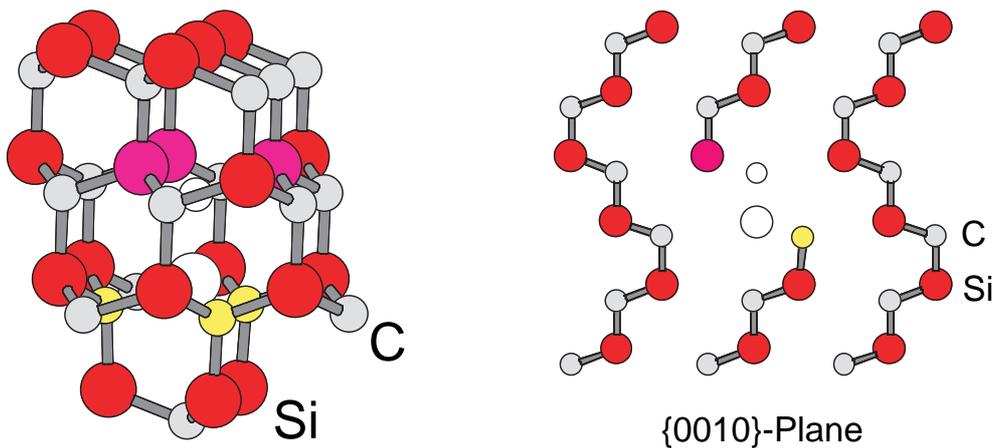


Abbildung 5.19: Doppel-Leerstelle in 4H-SiC im neutralen Ladungszustand $V_{Si}^{cub}V_C^{cub}$: Relaxierte Atompositionen. Die Si-Atome sind die größeren, roten, die C-Atome die kleiner, grauen. Dargestellt ist auch ein Schnitt in der $\{0010\}$ -Ebene. Die nächsten Nachbaratome der Leerstelle sind violett (C-Ende) bzw. gelb (Si-Ende) dargestellt. Die entfernten Atome sind durch offene Kreise gekennzeichnet. Man erkennt deutlich die Auswärtrelaxation der C-Atome mit gebrochenen Bindungen zu dem entfernten Si-Atom.

Zwischengitteratome Die niedrigste Bildungsenergie findet man für Kohlenstoff-Zwischengitteratome in einer Mischung aus den beiden Hantellagen $X_{C(Si)}$ und $S_{C(C)}$ (in Publikation **C-III** als W_C bezeichnet). Die stabilste Konfiguration des Silizium-Zwischengitteratoms ist die tetragonale Position mit Kohlenstoff als nächstem Nachbarn $T_{Si(C)}$.

Doppel-Leerstellen Die Relaxation der Doppelleerstellen hängt vom Ladungszustand und den Gitterplätzen ab. Generell lässt sich jedoch Folgendes sagen: Während sich die Nachbaratome auf der Seite des fehlenden Kohlenstoffatoms nur wenig von ihren idealen Gitterpositionen entfernen, relaxieren die C-Nachbaratome auf der Seite des fehlenden

Siliziumatoms deutlich um +6 bis +10% des idealen Atomabstandes nach außen (vergl. Abbildung 5.19 bzw. Table IV in Publikation **C-II**).

Umladungsniveaus in der Bandlücke

Umladungsniveaus in der Bandlücke werden direkt mit DLTS oder PL nachgewiesen, können aber auch mit EPR, oder PAS (nur neutrale oder negative Ladungszustände) indirekt durch eine Änderung des Signals bei Photonenabsorption beobachtet werden. Deswegen stellt ihre Berechnung einen wichtigen Fingerzeig zur Identifikation atomarer Fehlstellen dar.

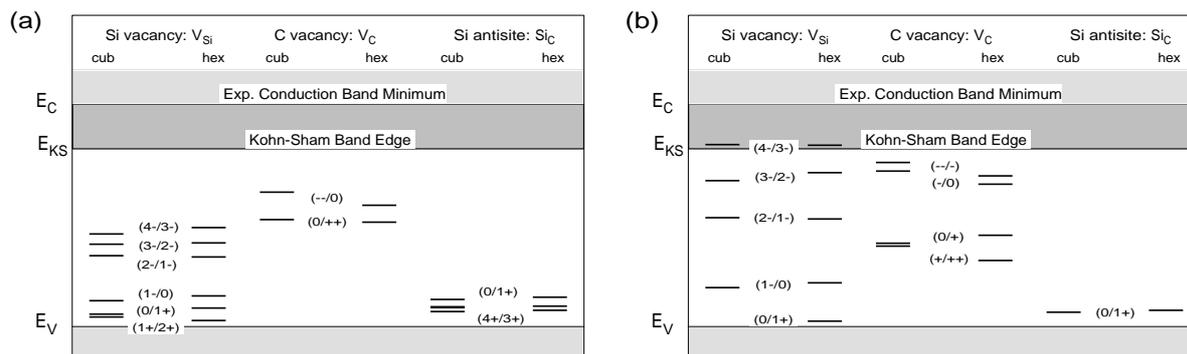


Abbildung 5.20: Umladungsniveaus in der Bandlücke für 4H-SiC: Leerstellen und Antisites: (a) ohne und (b) mit Makov-Payne-Korrektur (siehe Kapitel 4.5). Man sieht in (b), daß die Korrektur stark positiv geladene Zustände ins Valenzband schiebt, während stark negativ geladene Zustände Richtung Leitungsband verschoben werden.

In Publikation **C-I** [Tor01] und **C-II** [Tor02] wurden Umladungsniveaus für Einfach- und Doppelleerstellen sowie für Antisites berechnet (siehe auch Abbildung 5.20 und 5.21), in Publikation **C-III** [Len04] für Zwischengitteratome. In Publikation **C-I** und **C-II** wurde die Zuordnung der Ionisationsniveaus zu experimentell beobachteten Fehlstellen nach Bestrahlung ausführlich diskutiert.

Doppelleerstellen in 4H-SiC treten nur für p-dotiertes Material (das Fermi-Niveau befindet sich in der Nähe der Valenzbandoberkante) in positiven Ladungszuständen auf, während sie in intrinsischem (Fermi-Niveau in der Bandmitte) und n-dotierten Material (Fermi-Niveau knapp unterhalb der Leitungsbandunterkante) negativ geladen sind (siehe Abbildung 5.21 (b) und Publikation **C-II**).

Die stabilsten Konfigurationen von Zwischengitteratomen haben Umladungsniveaus in der Bandlücke. In der Bandmitte ist der ladungsneutrale Zustand jeweils für einen Bereich des chemischen Potentials der Elektronen stabil (vergl. Publikation **C-III**).

Zusammenfassung: Intrinsische Fehlstellen in SiC

Im Gegensatz zu Einfachleerstellen, wo die Abhängigkeit vom Gitterplatz in 4H-SiC (hexagonal oder kubisch) weniger als 0.1 eV beträgt, sieht das Bild für Doppelleerstellen ganz anders aus: Dort findet man eine starke Abhängigkeit, ob die Atome von einem kubischen oder hexagonalen Gitterplatz entfernt wurden. Hier sind nicht gemischte Leerstellen gegenüber gemischten (hex-cub) bevorzugt (hex-hex mit 0.35 eV und cub-cub mit 0.6 eV).

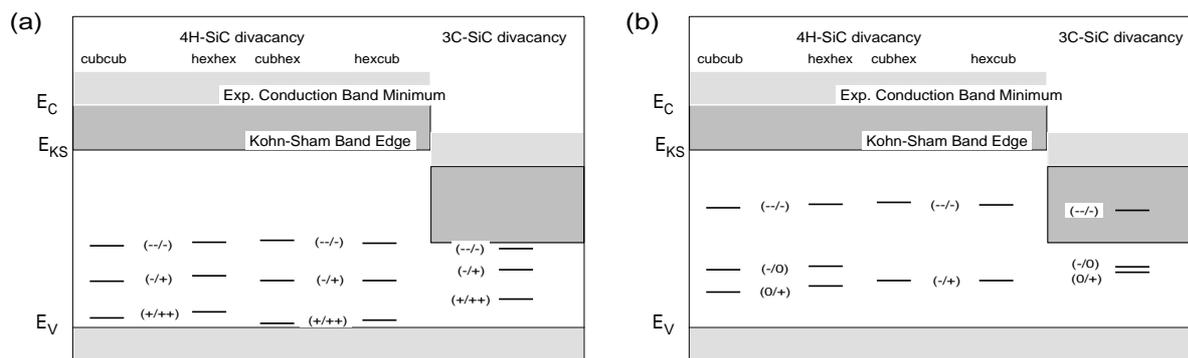


Abbildung 5.21: Umladungsniveaus der Doppelleerstelle in der Bandlücke für 4H- und 3C-SiC: (a) ohne und (b) mit Makov-Payne-Korrektur (siehe Kapitel 4.5). Die Resultate sind für alle möglichen Kombinationen kubischer und hexagonaler Gitterplätze angegeben. In (b) sieht man, daß die Korrektur stark positiv geladene Zustände ins Valenzband schiebt, während stark negativ geladene Zustände Richtung Leitungsband verschoben werden.

Die Ursache liegt in einer stärkeren Jahn-Teller Verzerrung, die eine Erniedrigung der Bildungsenergie ermöglicht.

Merklich ist weiterhin, daß die Bildungsenergien von Si-C-Doppelleerstellen deutlich – 0.6 eV für $V_{Si}^{cub}V_C^{cub}$ bzw. 0.3 eV für $V_{Si}^{hex}V_C^{hex}$ – unter der Bildungsenergie der entsprechenden Si-Einfachleerstelle liegen.

Die Relaxationen um Doppelleerstellen sind denen von positiv geladenen C- und Si-Einfachleerstellen vergleichbar: In beiden Fällen fehlt eine gebrochene Bindung (ein Elektron). Dies bedeutet, daß die Si-Atome um das fehlende C-Atom keine zwei neuen Bindungen, wie im Fall der isolierten C-Leerstelle, bilden können, da die vierte gebrochene Bindung fehlt. Deswegen wird nur eine kleine Einwärtsrelaxation beobachtet. Exakt wie bei der Si-Einfachleerstelle können die das fehlende Si-Atome umgebenden C-Atome aufgrund des großen Abstands voneinander keine neuen Bindungen bilden. Deshalb relaxieren die C-Atome, die das fehlende Si-Atom umgeben, auswärts in eine sp^2 -Konfiguration und behalten so nur eine energetisch günstigere gebrochene π -Bindung.

Leerstellen und leerstellenartige Fehlstellen können hervorragend mit Positronenvernichtung (siehe Kapitel 3.3) nachgewiesen werden. Dazu werden im folgenden Abschnitt Rechnungen zu Annihilationsparametern vorgestellt und mit experimentellen Daten verglichen.

5.3.2 Positronenannihilationsparameter

In Publikation **C-IV** [Sta01c] sind Positronenannihilationsparameter für Leerstellen auf beiden Untergittern – V_{Si} und V_C – berechnet worden. Dabei wurden, im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen [Bra96], erstmals relaxierte Atomkoordinaten aus *ab-initio* Rechnungen (Publikation **C-I** und **C-II**) verwendet und damit auch Impulsverteilungen berechnet.

Tabelle 5.10 zeigt experimentelle Ergebnisse von zwei verschiedenen Arbeitsgruppen [Arp02, Rem02]. Bestrahlung mit kleiner Elektronenenergie im Bereich 0.3...0.4 MeV sollte bei etwa gleicher Schwellenergie zur Auslösung der Si- und C-Atome – bedingt durch den unterschiedlichen Energieübertrag (verschiedene Massen) – nur zu Leerstellen auf dem

Tabelle 5.10: 6H-SiC: Bestrahlt mit verschiedenen Elektron- $E_{\text{kin}}(e^-)$ bzw. Protonenenergien $E_{\text{kin}}(p)$. Dies führt für niedrige Elektronenenergien (0.3 ... 0.4 MeV) dazu, daß Atome ausschließlich auf dem Kohlenstoffuntergitter entfernt werden. Bestrahlung mit höherer Elektronenenergie (≈ 2.5 MeV) bzw. Protonen führt zu Leerstellenbildung überwiegend auf dem Siliziumuntergitter. Daten aus REMPEL *et al.* [Rem02] und ARPIAINEN *et al.* [Arp02], die für τ_{defect} keine Fehler angeben.

Probe	E_{kin} der Teilchen	Dosis [m^{-2}]	τ_{av} [ps]	τ_{defect} [ps]	I	identifiz. Defekt
6H-SiC:N [Rem02]	n-type	—	146 ± 1	—	1.0	—
6H-SiC:N [Rem02]	0.35 MeV e^-	2.4×10^{23}	—	153 ± 2	—	V_{C}
6H-SiC:N [Rem02]	2.50 MeV e^-	3×10^{23}	—	210 ± 2	—	V_{Si}
6H-SiC:Al [Arp02]	p-type	—	145 ± 1	—	1.0	—
6H-SiC:Al [Arp02]	0.35 MeV e^-	3×10^{22}	158 ± 1	160	1.0	V_{C}
6H-SiC:Al [Arp02]	0.8 MeV e^-	3×10^{22}	161 ± 1	160	1.0	V_{C}
6H-SiC:Al [Arp02]	2.0 MeV e^-	3×10^{22}	178 ± 1	220	0.5	V_{Si}
6H-SiC:Al [Arp02]	12 MeV p	8×10^{20}	209 ± 1	210	1.0	V_{Si}

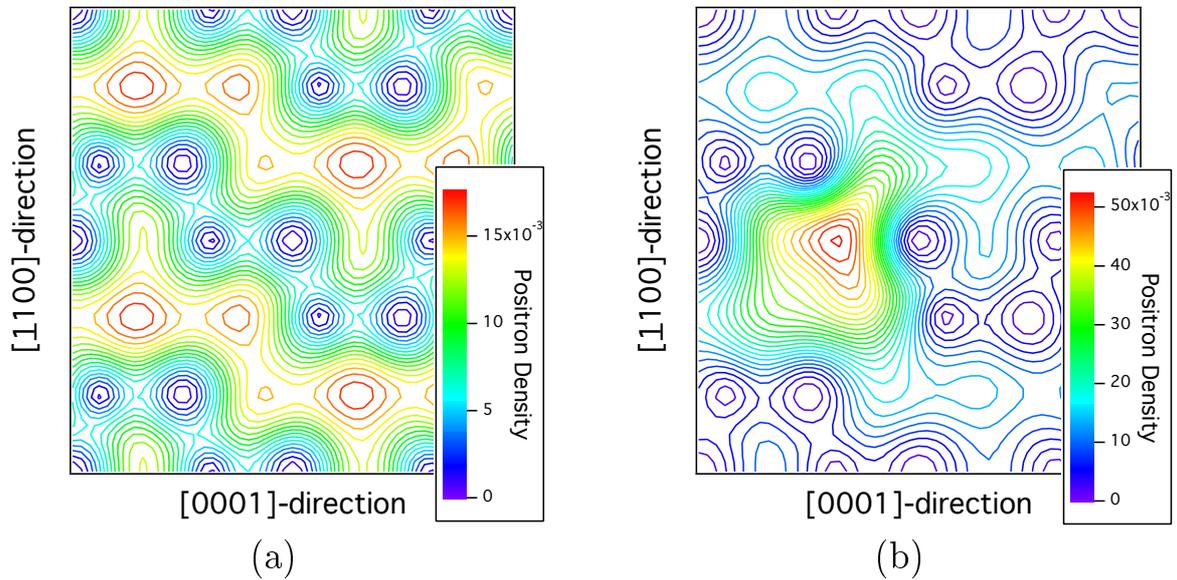


Abbildung 5.22: Unrelaxierte Atompositionen in der $\{0010\}$ -Ebene von 4H-SiC: Dichte der Positronenwellenfunktion (links: bulk (a), rechts: $V_{\text{C}}^{\text{cub}}$ (b)): Man sieht deutlich die verschiedenen kubischen und hexagonalen Gitterplätze (vergl. Abbildung 2.4), da das Positron von den positiven Kernen abgestoßen wird und sich im Zwischengitter aufhält (a). Das Positron wird in einer Kohlenstoffleerstelle nur schwach lokalisiert (b). Die Skalen unterscheiden sich nur um einen Faktor von etwa 3.

Kohlenstoffuntergitter führen [Rem02, Arp02]. Wird die Elektronenenergie erhöht, so daß der Energieübertrag auch für Si-Atome die Schwellenergie für die Auslösung überschreitet, so können Leerstellen auf beiden Untergittern entstehen.

Abbildung 5.22 zeigt die delokalisierte Positronenwellenfunktion im ungestörten Gitter (a) und die Lokalisation in einer Kohlenstoffleerstelle (b). In (a) erkennt man die für 4H-SiC typischen Atomketten in der $\{0010\}$ -Ebene (vergl. Abbildung 2.4 (c)). Im ungestörten Kristall hält sich das Positron hauptsächlich im Zwischengitter auf. In der Kohlenstoffleerstelle V_C^{cub} ist die Wellenfunktion nur schwach lokalisiert.

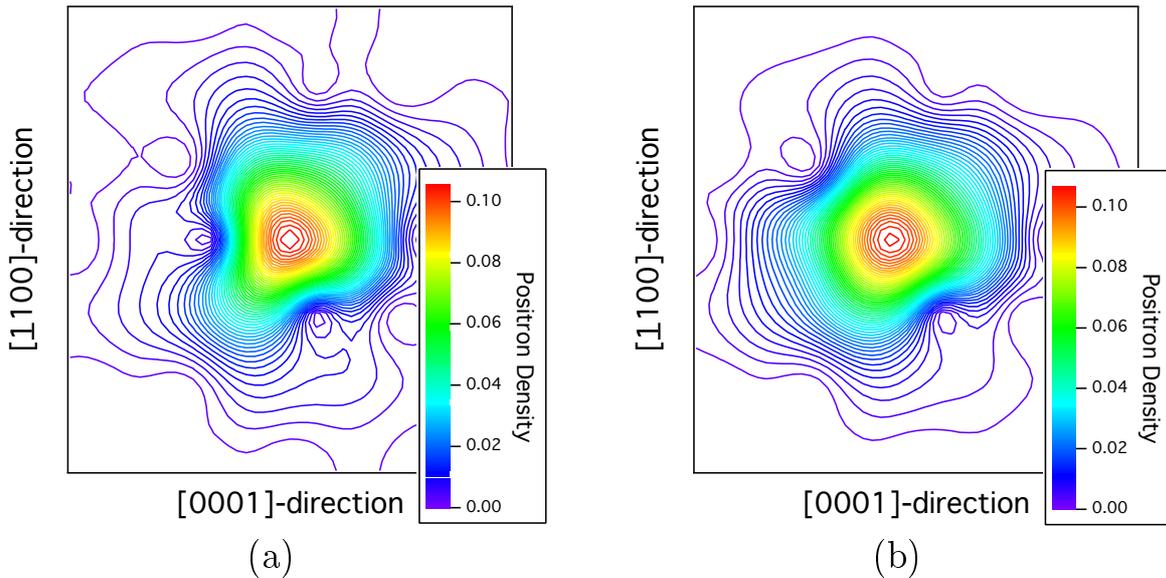


Abbildung 5.23: Unrelaxierte Atompositionen in der $\{0010\}$ -Ebene von 4H-SiC: Dichte der Positronenwellenfunktion (links: $V_{\text{Si}}^{\text{cub}}$ (a), rechts: $V_{\text{Si}}^{\text{cub}}V_{\text{C}}^{\text{cub}}$ (b)): Während der Unterschied zwischen $V_{\text{Si}}^{\text{cub}}$ und $V_{\text{Si}}^{\text{cub}}V_{\text{C}}^{\text{cub}}$ gering ist, sieht man, wie das Positron hier viel stärker als in der Kohlenstoffleerstelle lokalisiert ist. (Unterschied in der Skala zu SiC-bulk um einen Faktor von etwa 7).

Betrachtet man dagegen eine Leerstelle auf dem Siliziumuntergitter $V_{\text{Si}}^{\text{cub}}$, wie in Abbildung 5.23 (a) dargestellt, so sieht man, daß das Positron nun viel deutlicher lokalisiert wird. Wie in Abbildung 5.23 (b) zu sehen, ist der Unterschied zu einer Doppelleerstelle $V_{\text{Si}}^{\text{cub}}V_{\text{C}}^{\text{cub}}$ schon im unrelaxierten Fall recht gering.

Durch die in Abschnitt 5.3.1 beschriebene starke Auswärtsrelaxation der die Siliziumleerstelle umgebenden Kohlenstoffatome wird der Unterschied in den Positronenlebensdauern noch geringer, wenn man relaxierte Atomkoordinaten betrachtet. Diese müssen aber auf den experimentellen Bulkwert für die Positronenlebensdauer skaliert werden, da durch das LDA-Overbinding (siehe Kapitel 4.2.2) die Gitterkonstante kleiner ist als ihr experimenteller Wert. Dadurch sind auch die unskalierten Werte für die Lebensdauer in Tabelle 5.11 deutlich zu niedrig.

Sieht man sich jedoch die auf die experimentelle Bulklebensdauer skalierten Werte in Tabelle 5.11 an und vergleicht sie mit den experimentellen Werten aus Tabelle 5.10 [Rem02, Arp02], so erkennt man eine gute Übereinstimmung für Leerstellen auf dem Kohlenstoffuntergitter, wobei PAS nicht in der Lage ist, zwischen hexagonalen und kubischen Gitterplätzen zu unterscheiden. Die Identifikation von isolierten Siliziumleerstellen mit einer experimentell gemessenen defektspezifischen Positronenlebensdauer von

Tabelle 5.11: Superzelle mit 128 Atomen in 4H-SiC: Berechnung der Positronenannihilationsparameter mit GGA für unrelaxierte Koordinaten (unrel.) und solche aus den PWPP-Rechnungen aus Abschnitt 5.3.1 unter Verwendung der LDA-Gitterkonstanten. Die Lebensdauerwerte werden auf den experimentellen Bulkwert von $\tau_{\text{bulk}} \approx 145$ ps skaliert.

Konfigs.	Lebensdauer τ [ps]		skaliert auf τ_{bulk}		relativ. W-Param.	
	unrel.	PWPP	unrel.	PWPP	unrel.	PWPP
bulk	134.4	130.7	145	145	1.00	1.00
V_C^{cub}	144.2	136.7	155.4	151.7	0.98	0.99
V_C^{hex}	144.8	137.6	156.3	152.5	0.98	0.99
$V_{\text{Si}}^{\text{cub}}$	180.3	195.1	194.6	216.3	0.43	0.38
$V_{\text{Si}}^{\text{hex}}$	181.3	193.4	195.8	214.5	0.43	0.38
$V_{\text{Si}}^{\text{cub}} V_C^{\text{cub}}$	208.6	—	225.2	—	0.44	—
$V_{\text{Si}}^{\text{cub}} V_C^{\text{hex}}$	208.5	215.7	225.0	239.1	0.44	0.40
$V_{\text{Si}}^{\text{hex}} V_C^{\text{cub}}$	208.9	—	225.5	—	0.44	—
$V_{\text{Si}}^{\text{hex}} V_C^{\text{hex}}$	209.7	213.5	226.3	236.8	0.44	0.40

$\tau_{\text{defect}} = 176 \pm 5$ ps durch REMPEL *et al.* in [Rem02] erscheint jedoch sehr fraglich. Wahrscheinlicher ist eine Mischung der defektspezifischen Lebensdauern von V_{Si} (≈ 210 ps) und V_C (≈ 155 ps), die numerisch nicht zu trennen waren (vergl. Kapitel 3.5.2). So liefern Rechnungen für die relaxierte Si-Leerstelle ≈ 215 ps, während die Doppelleerstelle $V_{\text{Si}}V_C$ zu einer Positronenlebensdauer von fast 240 ps führen sollte (siehe Tabelle 5.11).

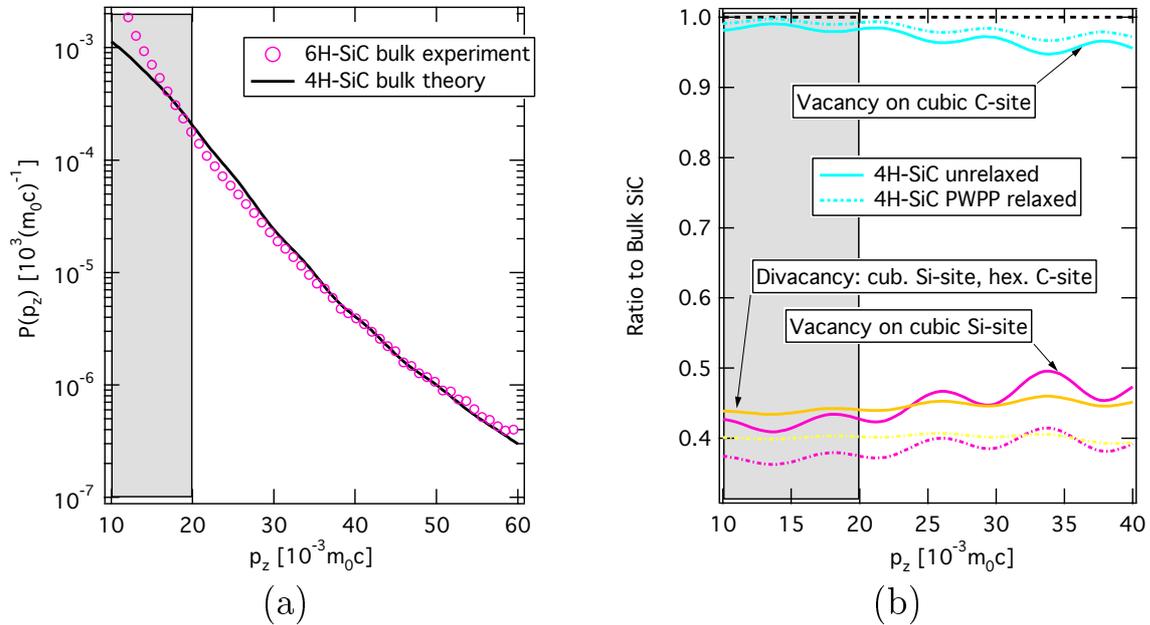


Abbildung 5.24: Vergleich zwischen experimentellen Daten für 6H-SiC [Arp02] und numerischen Daten für 4H-SiC [Sta01c] (a). Die rechte Seite (b) zeigt die berechneten Ratio-to-bulk-Werte für unrelaxierte und PWPP-relaxierte Atomkoordinaten. In der schraffierten Region stimmen die Annahmen der numerischen Rechnungen nicht.

Auch der Vergleich von experimentell bestimmten Impulsverteilungen in [Rem02] mit den berechneten aus Abbildung 5.24 zeigt, daß die Erzeugung von Si-Einfachleerstellen

nach Bestrahlung mit 2.5 MeV-Elektronen wahrscheinlicher ist, als die Bildung von Si-Si-Doppelleerstellen. Zudem unterscheidet sich die charakteristische Positronenlebensdauer von Si-Si-Doppelleerstellen kaum von der für Si-Einfachleerstellen [Bra96].

Experimentelle Untersuchungen [Arp02, Rem02] zeigen jedoch im Vergleich zu numerischen Resultaten (siehe Abbildung 5.24), daß man durch die Steigung im Ratio-Plot zwischen Leerstellen auf dem Kohlenstoffuntergitter (negative Steigung bei Si-reicher Umgebung) und dem Siliziumuntergitter (positive Steigung bei C-reicher Umgebung) unterscheiden kann. Ein ähnliches Verhalten wurde von REMPEL *et al.* [Rem02] auch in elementarem Silizium und Diamant gefunden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es durch den Vergleich mit numerischen Rechnungen möglich ist, Fehlstellen auf den verschiedenen Untergittern in SiC zu identifizieren. Die direkt nach Elektronenbestrahlung gefundenen Fehlstellen sind wahrscheinlich C-Leerstellen (niedrige Elektronenergie) und überwiegend Si-Leerstellen bei Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen oder Protonen. Die nach Bestrahlung und Ausheilung bei 900°C von LING *et al.* [Lin00] gefundene lange Lebensdauerkomponente von etwa 230 ps ist möglicherweise auf die Bildung von Doppelleerstellen zurückzuführen. Nach BOCKSTEDTE *et al.* [Boc03] könnten nämlich die berechneten Wanderungsenergien der Si- und C-Leerstellen von etwa 3.3 eV zur Ausheilstufe der Si-Leerstelle bei 750°C passen. Dadurch sollten sich bei höheren Ausheiltemperaturen Leerstellenkomplexe bilden können.

5.3.3 Zwischengitteratome: mögliche Diffusionsvehikel?

Die Ausheilmechanismen für Kohlenstoffleerstellen in SiC sind bis heute nicht richtig verstanden. Experimentell findet man mit EPR-Methoden, daß das Signal von V_C in 3C-SiC bei etwa 150°C verschwindet. Dazu im Widerspruch stehen allerdings theoretische Rechnungen der Wanderungsenthalpie für neutrale C-Leerstellen von etwa 3.3 eV [Boc03].

Nach Publikation **C-III** sind die energetisch günstigsten Si- und C-Zwischengitteratome für intrinsisches SiC ladungsneutral. So ist die Annahme in RAULS *et al.* [Rau01] gerechtfertigt, daß die Diffusion durch neutrale Zwischengitteratome vermittelt wird. Jedoch sind die mit SCC-DFTB berechneten Wanderungsenergien mit einigen eV zu hoch, um die Ausheilstufe bei 150°C erklären zu können.

Nach BOCKSTEDTE *et al.* [Boc03] findet man dagegen mit *ab-initio* Rechnungen für die Wanderungsenthalpie von Kohlenstoffzwischengitteratomen je nach Ladungszustand zwischen 0.6 und 1.4 eV. Man erkennt, daß der Ansatz von RAULS *et al.* [Rau01] korrekt, die Methode SCC-DFTB für die Beschreibung der auftretenden hochkoordinierten Bindungen von Zwischengitteratomen jedoch anscheinend weniger geeignet war.

Zusammenfassung: Siliziumkarbid

In Siliziumkarbid wurden in Zusammenarbeit mit Leena Torpo und Juha Lento die Eigenschaften (Relaxation, Umladungsniveaus, Symmetrie) aller einfachen intrinsischen Fehlstellen in 4H-SiC mit *ab-initio* Methoden (PWPP) berechnet, und mit Ergebnissen verschiedener experimenteller Methoden verglichen. Es stellt sich heraus, daß Si-Leerstellen im Vergleich zu C-Leerstellen eine doppelt so hohe Bildungsenergie haben, während die Bildungsenergien der Antisites kleiner oder gleich der der C-Leerstelle sind. Bemerkenswert ist, daß die Si-C-Doppelleerstellen, die bedingt durch die Kristallstruktur von 4H-SiC

in verschiedenen Konfigurationen existieren können, eine z. T. niedrigere Bildungsenergie als die entsprechenden Si-Leerstellen haben.

Durch Berechnung der Positronenannihilationsparameter für Fehlstellen in 4H-SiC konnte gezeigt werden, daß experimentelle Ergebnisse so interpretiert werden können, daß Elektronen- oder Protonenbestrahlung – je nach Energie der Teilchen – Fehlstellen auf den verschiedenen Untergittern erzeugt. Es zeigt sich, daß es wichtig ist, die Auswärtsrelaxation um die Si-Einfach- und die Si-C-Doppelleerstellen zu berücksichtigen, um eine korrekte Identifikation der Fehlstellen zu ermöglichen.

5.4 Low-Temperature GaAs

Epitaktische Galliumarsenid-Schichten werden standardmäßig bei 580 - 600°C aufgewachsen. Bei diesen Temperaturen wächst das Material stöchiometrisch auf, falls ein Überschuß von Arsen angeboten wird. In $\langle 100 \rangle$ -Wachstumsrichtung findet sogenanntes *Lagenwachstum* statt, bei dem erst eine komplette Ga-Schicht aufwächst und auf dieser dann die folgende As-Schicht, da Arsen-Atome nur auf einer Gallium-Lage haften [Tu92].

GaAs, das bei niedrigeren Substrattemperaturen von 200 – 400°C statt der üblichen 600°C (**LT-GaAs** engl.: **Low Temperature-GaAs**) aufgewachsen wurde, stellt aufgrund einer sehr hohen Zahl eingewachsener Fehlstellen ein System im extremen Nichtgleichgewicht dar (für Übersichtsartikel siehe WITT [Wit93] oder LOOK [Loo95]). So findet man in unter sehr As-reichen Bedingungen gewachsenem Material einen hohen Überschuß an Arsen von bis zu 1% im Volumen [Kam89, Yu92]. Dieser Arsen-Überschuß wird in Form von Fehlstellen in das Gitter eingebaut: bis zu 10^{20} cm^{-3} neutrale As Antisites⁷ As_{Ga}^0 , ungefähr 10^{18} cm^{-3} negativ geladene Ga-Leerstellen⁸ $\text{V}_{\text{Ga}}^{3-}$, und etwa $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ positiv geladene As-Antisites⁹ As_{Ga}^+ . As_{Ga} ist ein tiefer Doppeldonor mit Umladungsniveaus bei 0.75 eV und 0.98 eV unterhalb der Leitungsbandkante (siehe Abbildung 2.6).

Im Prinzip könnte eine arsenreiche Abweichung von der Stöchiometrie auch durch Arsen-Zwischengitteratome As_i realisiert werden. Entgegen den Aussagen von LANDMAN *et al.* [Lan97], daß As_i in der sogenannten Hantellage ('split-interstitial'-Konfiguration) eine niedrige Bildungsenergie hätten, haben neue, exakte *ab-initio* Rechnungen gezeigt, daß dies nicht der Fall ist [Sch02]. Ebenfalls wurde gezeigt, daß Arsen-Zwischengitteratome nicht nötig sind, um die Gitterverzerrung und Stöchiometrieabweichung in LT-GaAs zu erklären (siehe Publikation **D-II** [Sta01a]).

Die große Dichte von Gitterfehlstellen in LT-GaAs verursacht eine tetragonale Verzerrung des Gitters in Wachstumsrichtung von bis zu 0.16%, die mit Röntgenbeugung nachgewiesen wurde [LW91]. Solche LT-GaAs-Schichten können nur bis zu einer kritischen Schichtdicke von etwas $1 \mu\text{m}$ (bei 200°C) aufgewachsen werden [LW91].

Bei Ausheiltemperaturen oberhalb von 400°C nimmt die ursprünglich extrem hohe Fehlstellenkonzentration um bis zu zwei Größenordnungen ab, während gleichzeitig die Gitterverzerrung verschwindet [LW93, Liu95a].

Zu längeren Zeiten bzw. höheren Ausheiltemperaturen (600°C) beobachtet man bei TEM-Untersuchungen¹⁰ die Bildung von rhomboedrischen oder amorphen As-Ausscheidungen, die im Mittel eine Größe von etwa 3 Nanometern haben [Cla92, LW95, Luy98]. Es wurden auch kleinere pseudomorphe Ausscheidungen beobachtet. Die Ausscheidungen haben häufig die Form von abgerundeten Tetraedern, wobei die Atomlagen auf den kristallographischen $\{111\}$ -Ebenen des GaAs liegen.

Größe und Verteilung der Ausscheidungen hängen von den Ausheiltemperaturen und Zeiten ab, wobei gezeigt werden konnte, daß sich die vor der Ausheilung nachgewiesene Menge an Überschußarsen (in Form von Antisites) komplett ausscheidet [Luy98].

⁷Nachgewiesen mit **NIRA** (engl.: **Near Infra Red Absorption**) [Kam89, Man90, Liu95b].

⁸Nachgewiesen mit PAS [Geb00a]. Zuvor wurden schon 'leerstellenartige Defekte' charakterisiert [Hoz92, Bli93, Hau93, Kee93], wobei die genaue Art der Fehlstelle nicht spezifiziert wurde.

⁹Nachgewiesen mit Spinresonanzmethoden [Bar92] und **MCDA** (engl.: **Magnetic Circular Dicroism of Absorption**) [Liu95a, Liu95b].

¹⁰Die untere Nachweisschwelle der Ausscheidungsgröße liegt bei TEM-Untersuchungen bei einem Durchmesser der Ausscheidungen von etwa 1-2 nm.

5.4.1 Defektidentifikation in LT-GaAs

Gewachsenes (as-grown) LT-GaAs

In gewachsenem (engl.: as-grown) LT-GaAs Material findet man mit PAS experimentell (Untersuchungen von Jörg Gebauer durchgeführt) eine Impulsverteilung, die der von isolierten Ga-Leerstellen sehr ähnlich ist (siehe Abbildung 5.25 oben (Fig. 6 in Publikation **D-I** [Geb00a])). Hier wurde die Impulsverteilung tatsächlich mit $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ Komplexen

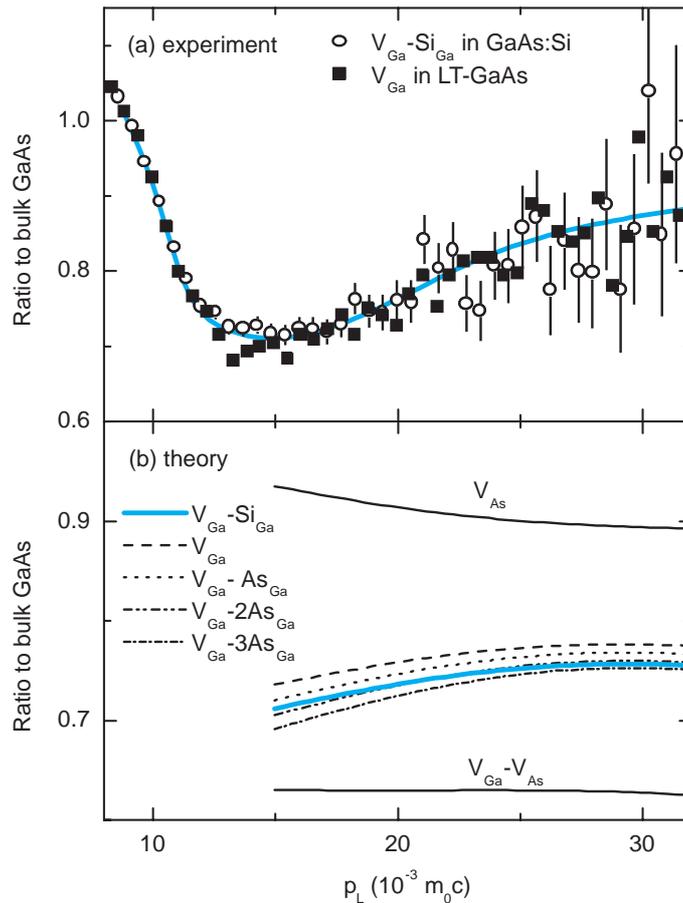


Abbildung 5.25: Normierte Impulsverteilung für Ga-Leerstellen in LT-GaAs und $V_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ -Komplexen in hoch Si-dotiertem GaAs: Die gemessenen Spektren (1×10^7 Ereignisse im Photopeak) wurden auf 1 normiert und dann auf vollständigen Einfang skaliert (Gleichung (3.9)). Schließlich wurde der Quotient zu einer GaAs:Zn-Referenz gebildet (Ratio-to-Bulk). Der Bruchteil eingefangener Positronen war $\eta_{\text{defect}} = 0.95$ für LT-GaAs und 0.90 für GaAs:Si. Die durchgezogenen Linien in (a) stammen von der Glättung. (b) Berechneter Hochimpulsteil der Impulsverteilung für verschiedene Leerstellen und Komplexe in GaAs: Die in den Rechnungen verwendeten Näherungen gelten für $p_L < 15 \times 10^{-3} m_0 c$ nicht, weswegen dort keine Daten dargestellt sind. (nach Publikation **D-I** [Geb00a])

verglichen, die aber nach theoretischen Rechnungen – bedingt durch das Si-Atom auf übernächstem Nachbarplatz – der Impulsverteilung von Ga-Leerstellen sehr ähnlich ist (siehe Abbildung 5.25 unten). Zusätzlich wurde in Publikation **D-I** die Positronenlebensdauer in der LT-GaAs-Schicht gemessen, deren Wert ebenfalls zu Ga-Leerstellen paßt. Auftragen der Messwerte der Impulsverteilung in einem S-W-Plot (siehe Abschnitt 3.5), wie in Abbildung 2 in Publikation **D-I**, zeigt im Vergleich zu GaAs:Si, daß in den Schichten

als Positronenhaftstellen nur Ga-Leerstellen vorhanden sein können. Zusätzliche temperaturabhängige Messungen (siehe Kapitel 3.6), zeigen eine Änderung des S -Parameters ausschließlich mit der thermischen Längenänderung des Kristalls. Daraus folgt, daß in den Proben keine negativ geladenen Antistrukturatome vorhanden sein sollten¹¹. Ebenso folgt aus der fehlenden Temperaturabhängigkeit, daß die Ga-Leerstellen neutral sein müssen, obwohl ab-initio Rechnungen für semi-isolierendes Material negativ geladene Ga-Leerstellen V_{Ga}^{-3} vorhersagen [Zha91].

Tabelle 5.12: Positronenannihilationsparameter in gewachsenem LT-GaAs: Lebensdauern und relative S - bzw. W -Parameter nach Publikation **D-I**. Für den W -Parameter wurden die C-DBAR-Daten in dem Intervall $(15 \dots 20) \times 10^{-3} m_0 c$ ausgewertet. Die gemessenen Lebensdauern wurden, wie in Kapitel 5.2.1 erklärt, auf den Bulkwert von p-GaAs:Zn (228 ± 1) ps skaliert (siehe Text), während die Originaldaten in Klammern angegeben sind.

PAS-Param.	as-grown	ausgeheilt	V_{Ga} in GaAs:Si	GaAs:Zn Bulk
τ_{av} [ps]	256 (272)	306 (325)	267 (283)	228 (242)
S_{rel}	1.22 ± 0.01	1.42 ± 0.01	1.23 ± 0.01	1.00
W_{rel}	0.72 ± 0.02	0.58 ± 0.01	0.73 ± 0.01	1.00

Als Ergebnis der obigen Überlegungen folgt, daß Ga-Leerstellen die positiv geladenen As-Antisite As_{Ga}^+ kompensieren sollten, und so ladungsneutrale Komplexe bilden [Bar92, Liu95b] (siehe auch LAINE *et al.* [Lai99]). Diese Schlußfolgerung legt nahe, daß die Dichte der As_{Ga}^+ dreimal so hoch sein sollte wie der der Ga-Leerstellen V_{Ga}^{-3} , was in der Tat experimentell gefunden wurde [Geb97b, Luy98].

Ausgeheiltes LT-GaAs

Wird das Material bei 600°C ausgeheilt, so sinkt die Konzentration der As-Antisites um zwei Größenordnungen, während gleichzeitig die Gitterverzerrung relaxiert und im Verlauf der weiteren Ausheilung die Bildung von Arsen-Ausscheidungen beobachtet wird [Mel90, LW93]. Auch die Art der Positronenhaftstellen ändert sich, wie man deutlich im S-W-Plot sowie durch Lebensdauermessungen mit langsamen Positronen sieht (siehe Publikation **D-I** [Geb00a]): der S -Parameter steigt signifikant an und der W -Parameter erniedrigt sich, während die mittlere Positronenlebensdauer auf einen Wert von $306 (325)$ ps¹² steigt, der klar oberhalb der bekannten Werte für Einfachleerstellen auf beiden Untergittern in GaAs liegt (vergl. Abschnitt 5.2.1). Zum Vergleich mag der mit PLEBS gemessene Lebensdauerwert in hochdotiertem GaAs:Si von $\tau_{\text{av}} = 267 (283)$ ps dienen, der – selbst auf den Bulkwert skaliert – immer noch etwa 6 ps über dem mit konventioneller PAS gefundenen Wert von $\tau_{\text{av}} = 261$ ps [Geb97a, Geb01] liegt (vergl. auch Tabelle 5.12).

Da von einem Anteil der eingefangenen Positronen von ca. 90 - 95% ($\eta = 0.90 \dots 0.95$) ausgegangen werden kann [Geb00a], deuten die Lebensdauermessungen für bei 600°C

¹¹Dies steht im Einklang mit der As-reichen Stöchiometrie und ab-initio Rechnungen, die negative Ladungszustände nur für Ga-Antisites vorhersagen, die aber aufgrund der Stöchiometrie auszuschließen sind.

¹²Während der Wert in der Klammer den original Meßwert wiedergibt, wurde der Wert vor der Klammer auf den an PLEBS in München gemessenen Bulk-Wert von 242 ps in GaAs:Zn skaliert, da mit konventioneller PAS üblicherweise eine Bulklebensdauer von ca. 228 ± 1 ps gefunden wird.

Tabelle 5.13: Berechnete Positronenannihilationsparameter in GaAs: Lebensdauern und relative W -Parameter für verschiedene Fehlstellen. Die Lebensdauerwerte wurden auf den experimentellen Bulkwert von von GaAs:Zn (228 ps) skaliert – die W -Parameter entsprechend: $W_{\text{rel}} = W/W_{\text{GaAs:Zn}}$.

	V_{Ga}	$V_{\text{Ga-Si}_{\text{Ga}}}$	$V_{\text{As relax.}}$	$V_{\text{Ga-V}_{\text{As}}}$	$V_{\text{Ga-V}_{\text{As relax.}}}$
$\tau_{\text{defect}} [\text{ps}]$	262	262	285	315	340
W_{rel}	0.74	0.72	0.83	0.62	—

ausgeheiltem GaAs mit einem Wert der mittleren Lebensdauer von 306 ps (siehe Tabelle 5.12) eine Größe der Positronenhaftstelle an, die zwischen der von Einfachleerstellen ($\tau_{\text{defect}} = 262 \dots 285$ ps) und der für eine Doppelleerstelle ($\tau_{\text{defect}} = 340$ ps) liegt.

Die charakteristische Impulsverteilung zeigt im Vergleich zu gerechneten Werten und gesintertem reinen As eindeutig eine Arsen-reiche Umgebung der Positronenhaftstelle (vergl. Fig. 7 in Publikation **D-I** [Geb00a]). Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß die Positronen in den As-Ausscheidungen annihilieren und dabei ein offenes Volumen “sehen”, das zwischen dem einer Einfach- und einer Doppelleerstelle in GaAs liegt.

5.4.2 Existieren As-Zwischengitteratome in As-reichem GaAs?

Neben der elektronischen Struktur beeinflussen Gitterfehlstellen in hoher Dichte auch die Gitterverspannung und somit strukturelle Eigenschaften des Festkörpers. Falls ein verlässliches Modell existiert, kann man durch einfache Röntgenbeugungsmessung der Gitterkonstanten die Fehlstellenkonzentration und somit auch die Stöchiometrieabweichung bestimmen (vergl. Kapitel 3.8.4).

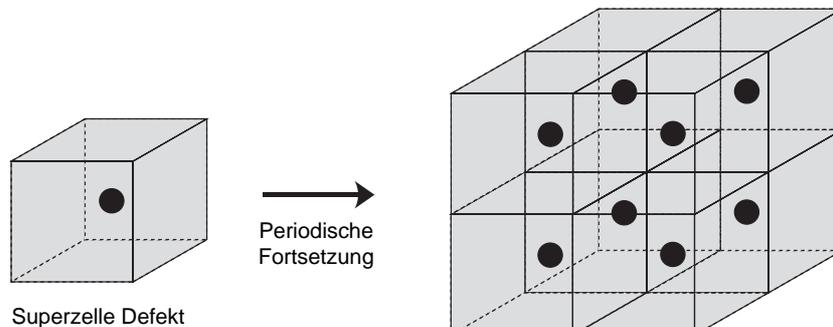


Abbildung 5.26: Superzellendarstellung einer Fehlstelle in GaAs: Durch die periodische Fortsetzung erhält man einen unendlich ausgedehnten Kristall mit einer Fehlstellendichte die der Anzahl der Defekt-Atome pro Gesamtatomzahl entspricht. Für 512 Atome und einem As-Antisite in der Superzelle bedeutet das eine Dichte von 0.39% As_{Ga} . Ist die Superzelle zu klein, treten z. T. ungewollte Wechselwirkungen zwischen den Defekten auf.

Als ein Beispiel für arsen-reiches GaAs wird hier LT-GaAs diskutiert, welches unter starkem As-Überschuß gewachsen wurde. Stöchiometrieabweichungen zur As-reichen Seite können durch As-Antisites As_{Ga} , Ga-Leerstellen V_{Ga} sowie mittels As-Zwischengitteratomen As_i realisiert werden. Während eine experimentelle Identifikation von As-Zwischengitteratomen noch aussteht, wurden Ga-Leerstellen und As-Antisites, wie in Abschnitt 5.4.1 diskutiert, in verschiedenen Ladungszuständen eindeutig identifiziert.

Linear elastische Theorie, die einfach die kovalenten Radien der Atome benutzt, sagt für As_i eine Gitterausdehnung voraus, während As_{Ga} zu einer Gitterkontraktion führen sollte [Che96]. Dies steht jedoch im Widerspruch zu verschiedenen *ab-initio* Rechnungen [Dab89, Cha88b, Lan97], die alle eine längere As-As-Bindung als den idealen Ga-As-Abstand vorhersagen. Deswegen sollten As-Antisites, falls sie in entsprechend hoher Dichte vorhanden sind, ebenso wie As-Zwischengitteratome zu einer Gitterausdehnung führen (Ga-Leerstellen haben im Vergleich dazu eine zu niedrige Konzentration).

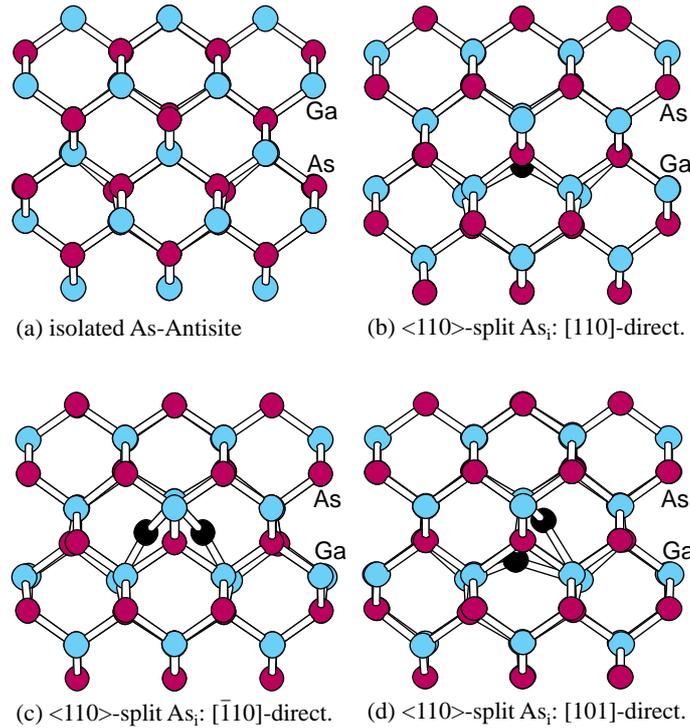


Abbildung 5.27: As-Antisites und As-Zwischengitteratome in $\langle 110 \rangle$ -Projektion: Ga-Atome sind cyan (hellgrau), As-Atome violett (dunkelgrau) dargestellt. (a) Ein As-Antisite in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Das Antisite befindet sich exakt hinter dem Ga-Atom in der Mitte, da man hier entlang der Zickzackketten der As- und Ga-Atome in Abbildung 2.5 blickt. (b) - (d): $\langle 110 \rangle$ -split As-Interstitial (zwei As-Atome in Hantellage teilen sich einen As-Gitterplatz) aus verschiedenen Blickrichtungen. Die As_{Ga} und As_i sind schwarz dargestellt.

Da neben den nachgewiesenen positiv geladenen As-Antisites experimentell keine weiteren geladenen Fehlstellen in LT-GaAs gefunden wurden, muß eine Stöchiometrieabweichung – und damit auch die Gitterausdehnung – durch *neutrale* As-Antisite As_{Ga}^0 oder *neutrale* As-Zwischengitteratome As_i^0 realisiert werden.

Die Fragestellung von Publikation **D-II** [Sta01a] ist, welche der möglichen Kandidaten für die gemessene Gitterausdehnung in LT-GaAs verantwortlich ist. Dazu ist in Publikation **D-II** einerseits die lokale Atomanordnung um As_{Ga} und As_i mit SCC-DFTB berechnet worden, um sie mit Ion-Channeling-Experimenten zu vergleichen. Andererseits wurde ein direkter Vergleich zum Experiment durch Ausnutzung der sonst störenden Defekt-Defekt-Wechselwirkungen des Superzellenansatzes ermöglicht (siehe Abbildung 5.26). Dieser völlig neue Ansatz führt zu einer exzellenten Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Abbildung 5.28 oder Publikation **D-II**).

Die Idee ist, die im Superzellenansatz notwendige periodische Fortsetzung der Simula-

tionszelle zu nutzen, um – bei hinreichend großen Zellen – experimentell realisierbare Dichten von Fehlstellen zu simulieren. Die periodische Fortsetzung ist dann kein Artefakt der Simulation mehr, sondern beschreibt exakt die physikalische Situation hoher Fehlstellendichten¹³. Dieser Ausnahmefall wurde durch die hohen eingewachsenen Fehlstellendichten in LT-GaAs möglich. Die genaue Vorgehensweise ist in Publikation **D-II** beschrieben.

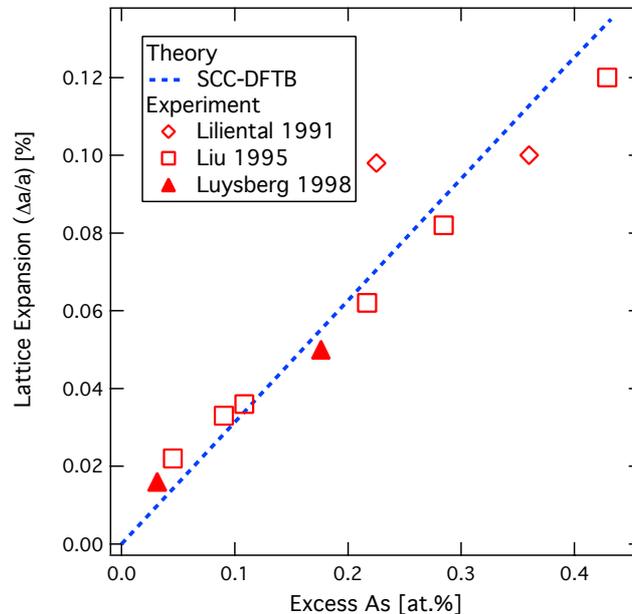


Abbildung 5.28: Gitterdehnung in [001]-Richtung in GaAs: Dargestellt ist die Abhängigkeit von der Überschuss-Arsen-Konzentration (nur die As-Antisite-Dichte) in LT-GaAs aus verschiedenen Publikationen [LW91, Liu95b, Luy98]. Die gestrichelte Linie ist die mittels SCC-DFTB berechnete Gitterausdehnung (siehe Abbildung 5.29) und kein Fit an die Daten.

In Abbildung 5.27 sieht man, wie durch die von den Fehlstellen hervorgerufene Verzerrung des Gitters Atome in die $\langle 110 \rangle$ -Kanäle verschoben werden. Die Rechnungen liefern das Ergebnis, daß As-Atome in nächster Nachbarschaft zu As-Antisites um 29.3 pm bzw. 18.3 pm (zu je 50%) in die $\langle 110 \rangle$ -Kanäle verschoben werden¹⁴. Dagegen werden im Falle von As-Zwischengitteratomen nicht nur As-Atome wesentlich stärker in die Kanäle geschoben, sondern auch Ga-Atome sind in die Kanäle verschoben (siehe Publikation **D-II** für Details). Experimentell wurde mit Ionenkanalmessungen eine Verschiebung von As-Atomen in die Kanäle um etwa 30 pm, aber keine von Ga-Atomen gefunden [Yu92]. Dies stimmt im Rahmen des recht großen experimentellen Fehlers sehr gut mit den Rechnungen zu As_{Ga} überein, während es nicht zu As_i paßt.

As-Zwischengitteratome und As-Antisites sollten wegen des permanenten As-Überschusses während des Schichtwachstums eingebaut werden. Da die As_{Ga} bzw. die As_i jedoch lokal zu einer Gitterverspannung führen, versucht der Kristall diese Verspannung durch eine tetragonale Gitterausdehnung in die $\langle 001 \rangle$ -Wachstumsrichtung abzubauen, denn die Gitterkonstante senkrecht dazu ist durch das GaAs-Substrat fixiert. Deswegen ist in den Rechnungen die Gitterkonstante der Superzellen, die ein bis fünf As-Antisites enthielten,

¹³So entspricht 1 As_{Ga} in einer Superzelle aus 512 Atomen (255 Ga und 257 As) einer As_{Ga} Fehlstellendichte von etwa $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

¹⁴Es gibt aufgrund der Symmetrie im Zink-Blende-Gitter vier identische [110]-Richtungen.

nur in $\langle 001 \rangle$ -Richtung variiert worden. Für ein As_{Ga} wurde das Minimum der Energie für eine Gitterausdehnung von 0.122% gefunden (vergl. Abbildung 5.29 (Fig. 2 in Publikation **D-II**)). Die Gitterverspannung nimmt linear¹⁵ mit der Antisite-Konzentration zu. Für As-Zwischengitteratome ($\langle 110 \rangle$ -split) findet man dagegen eine fast doppelt so große Gitterausdehnung von 0.217%.

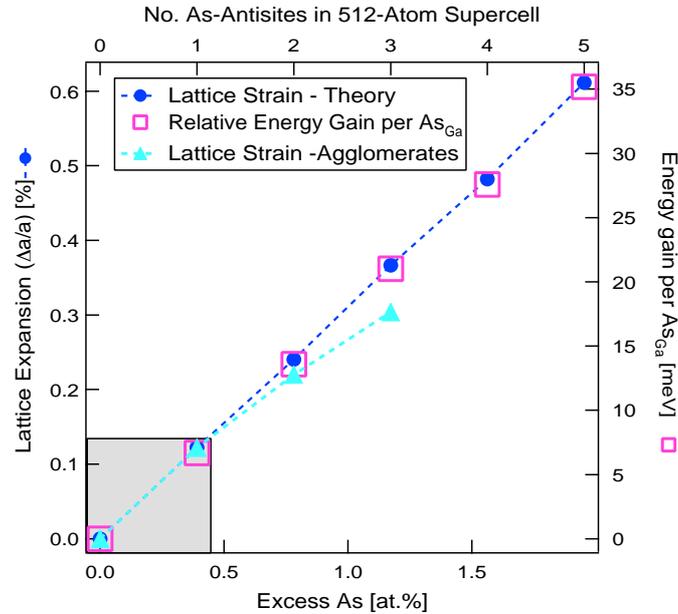


Abbildung 5.29: Gitterverspannung in LT-GaAs durch As-Antisites (Kreise) und kleine Agglomerate (Dreiecke): Berechnete Werte in $[001]$ -Richtung als Funktion des As-Überschusses. Die Differenz zwischen Dreiecken und Kreisen zeigt die Relaxation der Gitterausdehnung, die durch die Agglomeration von As-Antisite verursacht wurde. Der schraffierte Bereich deutet die experimentelle zugängliche Dichte des As-Überschusses, wie in Abbildung 5.28 dargestellt, an.

Abbildung 5.28 zeigt experimentelle Werte der Gitterverspannung abhängig von der As-Antisite-Konzentration¹⁶ und einen Vergleich zu der mit SCC-DFTB berechneten Gitterausdehnung. Man findet eine fast perfekte Übereinstimmung zwischen Rechnungen und Experiment unter der Annahme, daß die Gitterverspannung ausschließlich von As-Antisites verursacht wird.

Wären As-Zwischengitteratome in vergleichbarer Dichte vorhanden, so würde die Gitterausdehnung etwa einen Faktor drei größer sein, was aber weit außerhalb des experimentellen Fehlers von etwa 20% liegt.

Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß sich kein Hinweis auf As-Zwischengitteratome findet, die auch nie experimentell nachgewiesen wurden. Ein zusätzliches Argument für die As-Antisites ist, daß man in den Ausscheidungen genau die As-Konzentration wiederfindet, die im gewachsenen Zustand in Form von As-Antisite vorhanden war [Luy98].

¹⁵Die Linearität ist wichtig, um zu zeigen, daß die Gitterverspannung auch in dem numerisch nicht zugänglichen Bereich zwischen 0 bis 0.4% As-Überschuß linear ist.

¹⁶Ab einem As-Überschuß von etwa 0.5% bricht das einkristalline Wachstum der Schicht zusammen.

5.4.3 Ausscheidungsvorgänge in übersättigten Mischkristallen

Wird das gewachsene Material, wie in Abschnitt 5.4.1 diskutiert, auf Temperaturen über 400°C erwärmt, so werden die As-Antisites beweglich, und es bilden sich Ausscheidungen, während gleichzeitig die Gitterverspannung verschwindet. In Publikation **D-III** [Sta03] ist gezeigt worden, daß schon kleine Agglomerate von nur zwei bzw. drei As-Antisites zu einer Gitterrelaxation führen (siehe Abbildung 5.29).

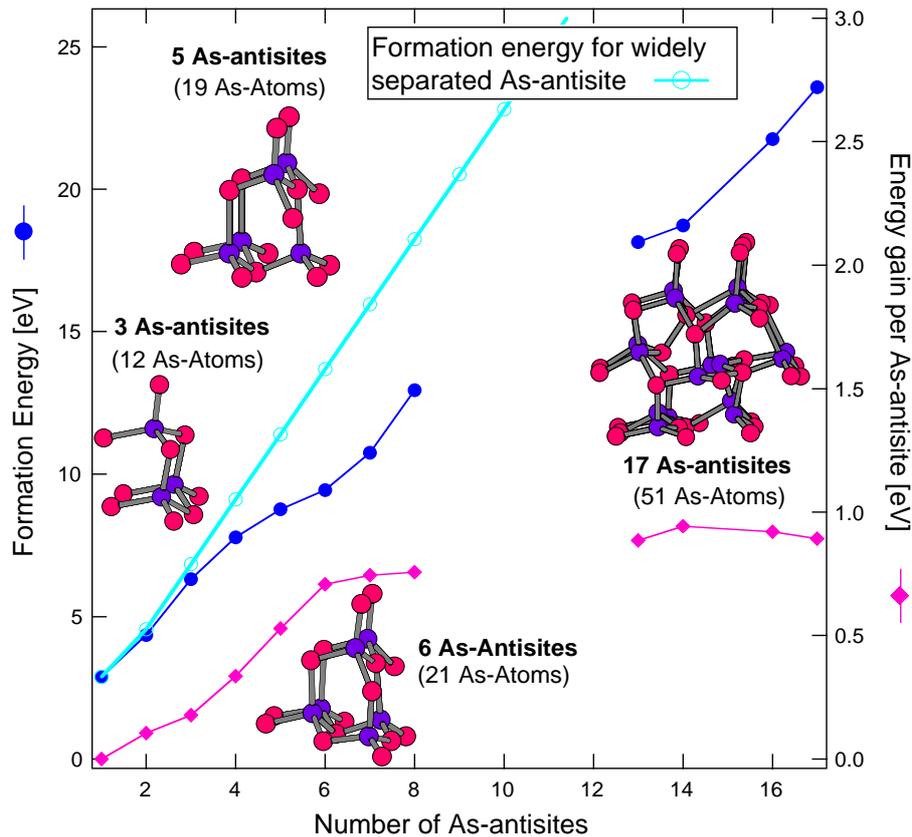


Abbildung 5.30: Bildungsenergie E_F von As-Ausscheidungen verschiedener Größen, und als Vergleich die Summe der Bildungsenergien von isolierten As_{Ga} . Ebenfalls dargestellt ist der Energiegewinn E_{gain} pro As-Antisite durch die Zusammenlagerung. Die Atomanordnungen der As-Agglomerate sind entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung projiziert. As-Gitteratome in direkter Nachbarschaft der Antisites sind ebenfalls dargestellt, wobei die Bindungen für Atomabstände kleiner als 330 pm eingezeichnet sind.

Aufgrund der T_d -Symmetrie des Zinkblende-Gitters wird nur eine Art von As_{Ga} -Paaren auf einer Zickzackkette in $[001]$ -Richtung betrachtet. Dieses Paar weist eine Bindungsenergie von 0.2 eV auf. Das energetisch günstigste Agglomerat von drei As-Antisites findet man für eine Anordnung von zwei As_{Ga} in einer Zickzackkette in $[001]$ -Richtung und ein drittes As_{Ga} auf einer benachbarten Kette, so daß diese drei As_{Ga} zusammen mit drei As-Gitteratomen ein geschlossenes Hexagon bilden. Der Energiegewinn beträgt hier 0.62 eV. Die energetisch günstigste Anordnung führt auch zu der stärksten Gitterentspannung und könnte somit den Beginn der Bildung von Ausscheidungen anzeigen.

Erwärmt man eine LT-GaAs Probe, die einen großen Überschuß von As enthält auf 600°C, so scheidet ist der As-Überschuß komplett in Form von Agglomeraten aus [Luy98]. Dies stellt das allgemeine Verhalten einer übersättigten Lösung dar. So wird jedes System

am Ende seinen Gleichgewichtszustand – getrennt in zwei Phasen – erreichen. Dennoch sind der Beginn der Keimbildung und die ersten Wachstumsstadien von Ausscheidungen nur schlecht verstanden, da sie experimentell schwer zugänglich sind.

Während Punktdefekte mit verschiedenen Methoden in GaAs gut nachgewiesen werden können, ist das bei ausgedehnten Fehlstellenagglomeraten deutlich schwieriger. Mit TEM ist ein Nachweis der Ausscheidungen erst ab einer Größe von ca. 1–2 nm möglich. Dagegen ist man bei kleineren Ausscheidungen möglicherweise indirekt durch den Positroneneinfang und einer Änderung der Annihilationsparameter in der Lage den Ausscheidungsprozess zu verfolgen.

LT-GaAs (siehe Kapitel 5.4) ist ein ideales Modellsystem zum Studium von Ausscheidungsvorgängen, da die Schichten mit Molekularstrahlepitaxie (**MBE** = engl.: **M**olecular **B**eam **E**pitaxy) ohne störende Einflüsse von Verunreinigungen anderer Elemente aufgewachsen werden. Folglich können nur intrinsische Fehlstellen existieren.

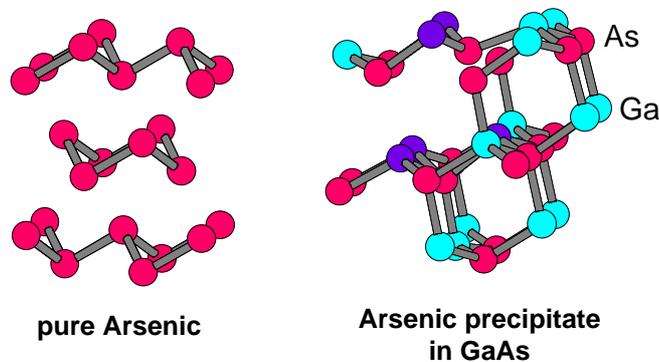


Abbildung 5.31: *As-Ausscheidungen in GaAs: As-Antisites scheiden sich bevorzugt auf $\{111\}$ -Ebenen des GaAs-Kristalls aus. Hier ist eine Ausscheidung bestehend aus fünf As-Antisites im Vergleich zu As-Bulk gezeigt. Bindungen sind bis zu einem Atomabstand von 300 pm dargestellt.*

In Publikation **D-III** [Sta03] und **D-IV** [Sta05b] ist gezeigt worden, daß schon zwei As-Antisites eine Bindungsenergie haben, und so einen Keim für wachsende Ausscheidungen darstellen. In Abbildung 5.30 sieht man, wie die Anlagerung weiterer As-Antisite zu einem wachsenden Energiegewinn führt, bis eine Größe der Ausscheidungen von sechs As-Antisites (d. h. insgesamt 21 As-Atome) erreicht ist. Für die Gesamtzahl der As-Atome in einer Ausscheidung muß die Zahl der Arsenatome in nächster Nachbarschaft der As-Antisites mitgezählt werden. In Publikation **D-IV** wurden Ausscheidungen bis zu einer Größe von 17 As-Antisites ($17 + 34 = 51$ As-Atome insgesamt) untersucht, wobei die größten einen Durchmesser von etwa 1.5 nm haben.

Fängt man mit dem stabilen Keim von zwei As-Antisites, die eine Bindungsenergie von etwa 200 meV haben, an und betrachtet alle möglichen Agglomerate aus drei As-Antisites, so findet man, daß das stabilste Agglomerat eine Geometrie aufweist, bei der alle As-Antisite auf einer $\{111\}$ -Ebene des GaAs-Kristalls liegen und mit drei As-Gitteratomen einen geschlossenen 6er-Rings bilden (siehe Abbildung 5.30).

Für das weitere Wachstum stabiler Ausscheidungen scheint es am günstigsten zu sein, wenn die Anlagerung weiterer As-Antisites auf der gleichen bzw. einer parallelen $\{111\}$ -Ebene erfolgt. Der kleinste kompakte Cluster aus vier As-Antisite, die je eine Bindung zu

ein und dem selben As-Gitteratom haben, ist zwar sphärisch symmetrisch und hat eine minimale Oberfläche. Dennoch beträgt hier der Energiegewinn durch Zusammenlagerung nur 0.29 eV verglichen zu 1.34 eV für die stabilste Konfiguration von vier As-Antisite auf zwei aufeinanderfolgenden $\{111\}$ -Ebenen (siehe Publikation **D-IV**).

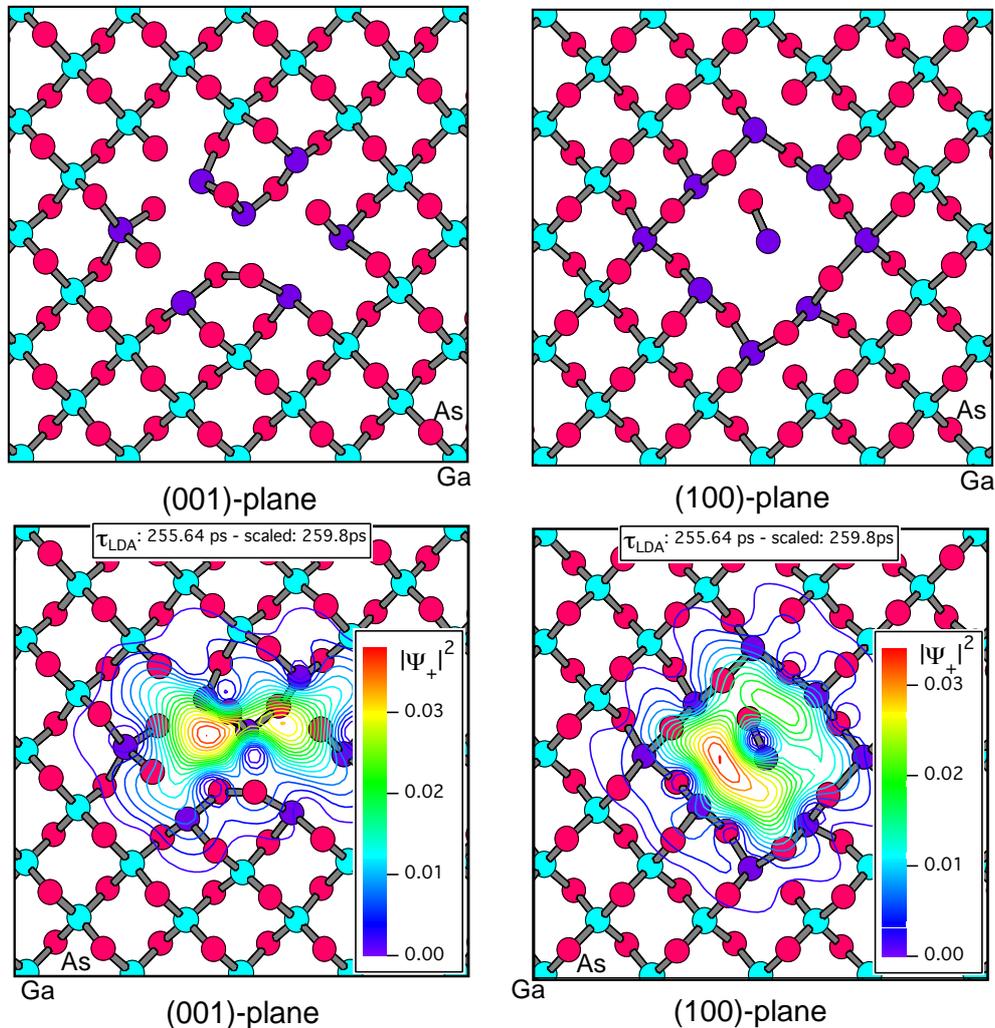


Abbildung 5.32: Atomkonfiguration (oben), mit Positronendichte $|\psi_+|^2$ (unten) in einem 17 As-Antisite-Cluster (As_{Ga} : violett): Die Atome wurden mit SCC-DFTB relaxiert und dann die Positronendichte in der Ebene der Ga-Atome (cyan) berechnet. Die As-Atome (magenta) befinden sich im idealen Kristall oberhalb bzw. unterhalb der Ebene der Ga-Atome.

Die energetisch stabilsten Anordnungen zeichnen sich durch eine Bindungskonfiguration aus, die der im hexagonalen Arsen ähnelt: drei kurze Bindungen (≈ 252 pm) und eine lange Bindung (≈ 312 pm) – wie in Abbildung 5.31 zu sehen.

Die meisten der mit TEM beobachteten Ausscheidungen haben in der Tat eine bestimmte Orientierungsbeziehung zur GaAs-Matrix, so daß eine maximale Symmetrie zwischen hexagonalem As und dem GaAs-Kristall erhalten wird [Cla92]. Die beste Übereinstimmung der Gitter erhält man wie in Abbildung 5.31 zu sehen, falls die dreizählige $[0001]$ -Richtung in hexagonalem Arsen parallel zur vierzähligen $\langle 111 \rangle$ -Richtung in GaAs ist. Größe und Verteilung der Ausscheidung hängen vom eingewachsenen Überschuß Arsen und den Ausheilbedingungen ab.

Berechnet man Positronenannihilationsparameter für As-Ausscheidungen, so findet man, daß sich auch *ohne Leerstellen* durch die Relaxation ein offenes Volumen in den Ausscheidungen bildet, welches für 17 As-Antisites zu eine Positronenlebensdauer von 265 ps führt, die nahe an dem charakteristischen Wert für eine Ga-Leerstelle liegt.

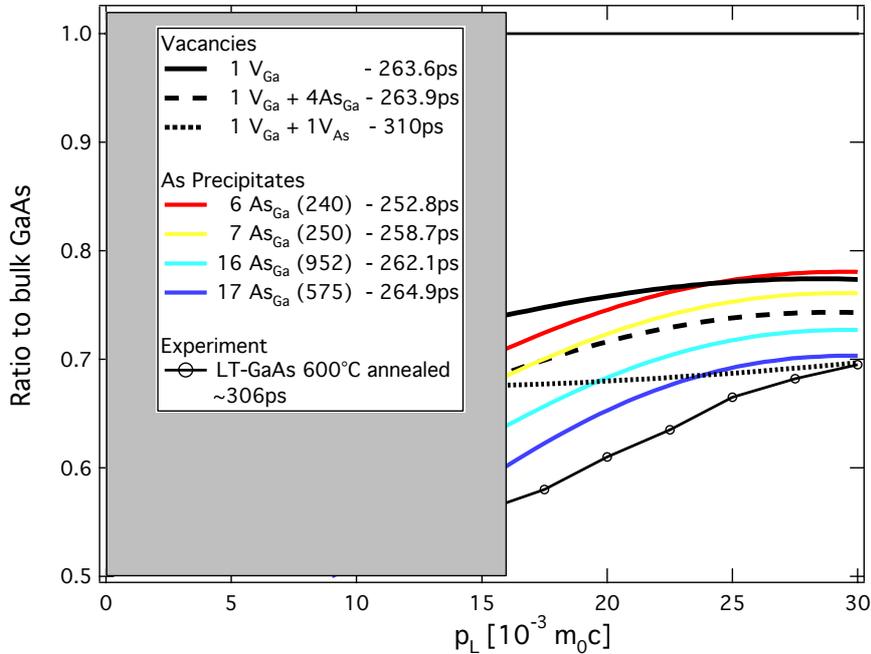


Abbildung 5.33: Ratio-Plots für As-Ausscheidungen und ausgeheiltes LT-GaAs: Die Kurven wurden mit den Methoden aus Kapitel 4.6 berechnet, die experimentellen Daten sind mit einer Ge-Ge-Koinzidenzanordnung aufgenommen worden, während der Lebensdauerwert von 306 ps aus einer Messung mit dem langsamen Positronenstrahl PLEBS (München) stammt [Geb00a].

Man erkennt in Abbildung 5.32 deutlich, daß die Positronenwellenfunktion stark im Bereich des As-Antisite-Clusters konzentriert ist. Dies erklärt auch den experimentell gefundenen ähnlichen Verlauf der Hochimpulsverteilung zwischen ausgeheiltem LT-GaAs, wo die Clusterbildung und deren Wachstum schon stattgefunden hat, und metallischem Arsen (siehe Publikation **D-I** [Geb00a]). Zwar würde eine unrelaxierte Ga-As-Doppelleerstelle in etwa zur mit PLEBS gemessenen Positronenlebensdauer passen, der Verlauf des Hochimpulsteils wird aber, wie man in Abbildung 5.33 sehen kann, besser durch einen As-Cluster wiedergegeben. Gegen eine Doppelleerstelle spricht ebenfalls der berechnete Positronenlebensdauerwert von ungefähr 340 ps einer relaxierten $V_{As}V_{Ga}$, der realistischer sein sollte (siehe Tabelle 5.13).

Die in Abbildung 5.33 zu sehenden Kurven zeigen, daß die experimentellen Positronendaten wahrscheinlich zu größeren As-Ausscheidungen gehören müssen, da die Impulsverteilung sich mit steigender Ausscheidungsgröße zwar der experimentellen annähert, sie jedoch nicht erreicht. Ebenso sind die berechneten Lebensdauern im Vergleich zum Experiment mit ca. 265 ps deutlich kleiner, als die in der LT-GaAs-Schicht gemessene von ca. 300 ps. Dies deutet darauf hin, daß möglicherweise nach dem Wachstum vorhandene Ga-Leerstellen in die As-Ausscheidungen eingebaut werden. In diesem Fall fehlt einfach ein As-Atom auf einem Ga-Platz.

Diskussion

Simulationsrechnungen können auch bei der Planung von Experimenten Hilfestellung geben, um Messungen in Bereichen ohne Aussage zu vermeiden. Ein Beispiel sind Agglomerate von As-Antisites in LT-GaAs, wo eine As-reiche Umgebung über den Hochimpulsteil der Impulsverteilung der Positronenannihilation identifiziert wurde [Geb00a]. Eine Kombination mit Elektronenstrukturrechnungen [Sta05b] zeigt Ähnlichkeiten zwischen dem berechneten Hochimpulsteil der relaxierten Strukturen von As-Clustern und experimentellen Daten an ausgeheiltem LT-GaAs.

Die Rolle der Ga-Leerstellen als potentielle Kondensationskeime für As-Ausscheidungen und zur Stabilisierung größerer Agglomerate muß noch näher untersucht werden. Die Rechnungen zeigen jedoch, daß ein Nukleationskeim nur aus zwei Atomen bestehen muß, da diese schon binden.

Ausscheidungen spielen jedoch nicht nur für Halbleiter ein Rolle. Gerade im Bereich der Leichtmetalllegierungen (Al-Legierungen), wo die Materialeigenschaften über Größe, Verteilung und Art der Ausscheidungen eingestellt werden, findet wie in LT-GaAs eine Ostwald-Reifung der Ausscheidungen statt: zumindest für As-Ausscheidungen, die größer als 3 nm sind, gilt: Große wachsen auf Kosten der Kleinen [LW95].

Zusammenfassung: LT-GaAs

In LT-GaAs findet man eingewachsene Fehlstellen mit offenem Volumen. Diese konnten durch einen Vergleich gemessener PAS-Parameter der LT-GaAs-Schichten mit solchen von Referenzproben (GaAs:Si) und mit Rechnungen als Leerstellen auf dem Ga-Untergitter identifiziert werden.

Durch DFTB-Rechnungen von As-Antisites und As-Zwischengitteratomen in großen Superzellen mit 512 Atomen konnte gezeigt werden, daß die gemessene Gitterverspannung in Wachstumsrichtung nur zu As-Antisites As_{Ga} passt. As-Zwischengitteratome As_i würden zu einer dreimal zu großen Verspannung führen. Zudem konnte gezeigt werden, daß die relaxierten Gitterpositionen nur für As_{Ga} aber nicht für As_i zu Ionenkanal-Messungen an gewachsenen LT-GaAs-Schichten passen.

Setzt man LT-GaAs-Schichten Temperaturen von mehr als 400°C aus, so werden eingewachsene Ga-Leerstellen bzw. As-Antisites beweglich und bilden As-Ausscheidungen, die für Durchmesser von mehr als 2 nm mit TEM nachgewiesen wurden. Durch DFTB-Rechnungen konnte gezeigt werden, daß schon zwei As-Antisites auf benachbarten Plätzen eine Bindungsenergie von etwa 200 meV aufweisen. Durch die Anlagerung weiterer As-Antisite auf dem Ga-Untergitter steigt die Bindungsenergie pro Antisite wie auch die Dissoziationsenergie – zumindest bis zu einer Größe von 6 As-Antisites. Somit stellen schon zwei As-Antisites einen wachstumsfähigen Keim für die Bildung von Ausscheidungen dar. Erste Rechnungen haben gezeigt, daß der Einbau von Ga-Leerstellen diese kleinen Keime noch deutlich stabilisieren kann [Sta05c]. Im Vergleich zu experimentellen Messungen der Impulsverteilung in ausgeheilten LT-GaAs-Schichten zeigen Rechnungen der Impulsverteilung in As-Ausscheidungen (noch ohne zusätzliche Ga-Leerstellen), daß die Form der relativen Impulsverteilung gut zu den experimentellen Werten passt, während die berechneten Positronenlebensdauern noch zu klein sind. Auch dies deutet auf den Einbau von Ga-Leerstellen hin.

5.5 Mechanische Schädigung von GaAs-Wafern

In der Vergangenheit wurde die plastische Deformation von GaAs Bulk-Kristallen schon mehrfach mit Methoden der Positronenvernichtung untersucht (siehe u. a. [KR93, KR94, Lei99, Lei00]). Dabei wurde Positroneneinfang an Versetzungen und in Leerstellenclustern, die – wie in Kapitel 5.1 beschrieben – durch Jog-Drugging entstehen, beobachtet.

GaAs ist bei Raumtemperatur und Normaldruck ein extrem sprödes Material — eine gemeinsame Eigenschaft vieler Element- und Verbindungshalbleiter. Deswegen wurden die oben genannten Untersuchungen bei Deformationstemperaturen von 400 – 800°C – oberhalb des Spröd-Duktil-Übergangs bei etwa 400°C [Pau93] – durchgeführt.

Vor kurzem wurde festgestellt, daß GaAs unter hohem Druck für Temperaturen bei und unterhalb von Raumtemperatur duktil ist [Suz99]. Dieses duktile Verhalten findet man schon bei Drücken unterhalb von 1 GPa, während der erste strukturelle Phasenübergang von der Zink-Blende-Struktur zur SC16-Struktur bei Drücken oberhalb von 13 GPa stattfindet [Ack01].

Fehlstellen in GaAs nach lokaler plastischer Deformation durch Ritzen

Aufgrund seiner Sprödigkeit ist GaAs schwieriger zu verarbeiten als Silizium. Deswegen kommt der Bearbeitung von Halbleiterkristallen nach der Zucht weitreichende technologische Bedeutung für die Optimierung des Herstellungsprozesses zu. Die abtragende Wechselwirkung des Werkzeuges mit dem Material ist beim Schleifen sehr komplex. Es bewirkt einer Verformung der Oberfläche und eine plastische Deformation unter der Oberfläche.

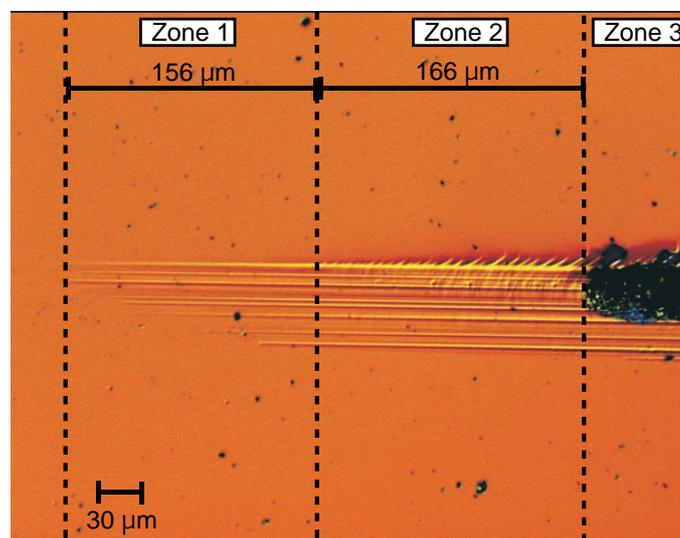


Abbildung 5.34: Kratzer auf einem GaAs-Wafer: Aufnahme mit einem Interferenzmikroskop. Das Diamantkorn bewegte sich von links nach rechts in der $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung. Die Breite des Diamantkorns war etwa 50 µm. Man erkennt drei verschiedenen Schädigungszonen. Zone 1: rein plastische Verformung; Zone 2: überwiegend plastische Verformung; Zone 3: überwiegend spröder Materialabtrag.

Beim Zerschneiden der gezogenen Kristalle in Wafer findet eine Schädigung in der Nähe der Oberfläche durch das Diamantsägeblatt statt. PAS-Untersuchung von BÖRNER *et al.* [Bör99] zeigen, daß die Schädigungstiefe einige 10 µm beträgt. Diese Schädigung muß in

den folgenden Prozeßschritten durch Schleifen und Polieren sowie Ätzen entfernt werden. Es stellt sich die Frage, welche Schädigung durch das Schleifen erzeugt wird und wieviel Material zuerst durch Schleifen und dann durch Ätzen abgetragen werden muß, um die geschädigte oberflächennahe Schicht vollständig zu entfernen

Dazu wurden Kratzer mit Diamanteinkristallen auf GaAs-Waferoberflächen an der TU-Berlin von UHLMANN *et al.* erzeugt [Uhl99, Uhl01] und von ZAMPONI mit der BPM untersucht (siehe auch Publikation **E-I** [Zam03]). Wenn das Diamantkorn den Wafer berührt und beginnt einzudringen (Abbildung 5.34), erkennt man mit dem Lichtmikroskop drei Schädigungsbereiche: In Zone 1 findet reine plastische Deformation statt, während sich in Zone 2 schon am Rand der Schleifspuren kleine Mikrorisse zeigen. Bei weiterem Eindringen des Diamantkorns beginnt schließlich ein überwiegend spröder Abtrag des Materials (Zone 3).

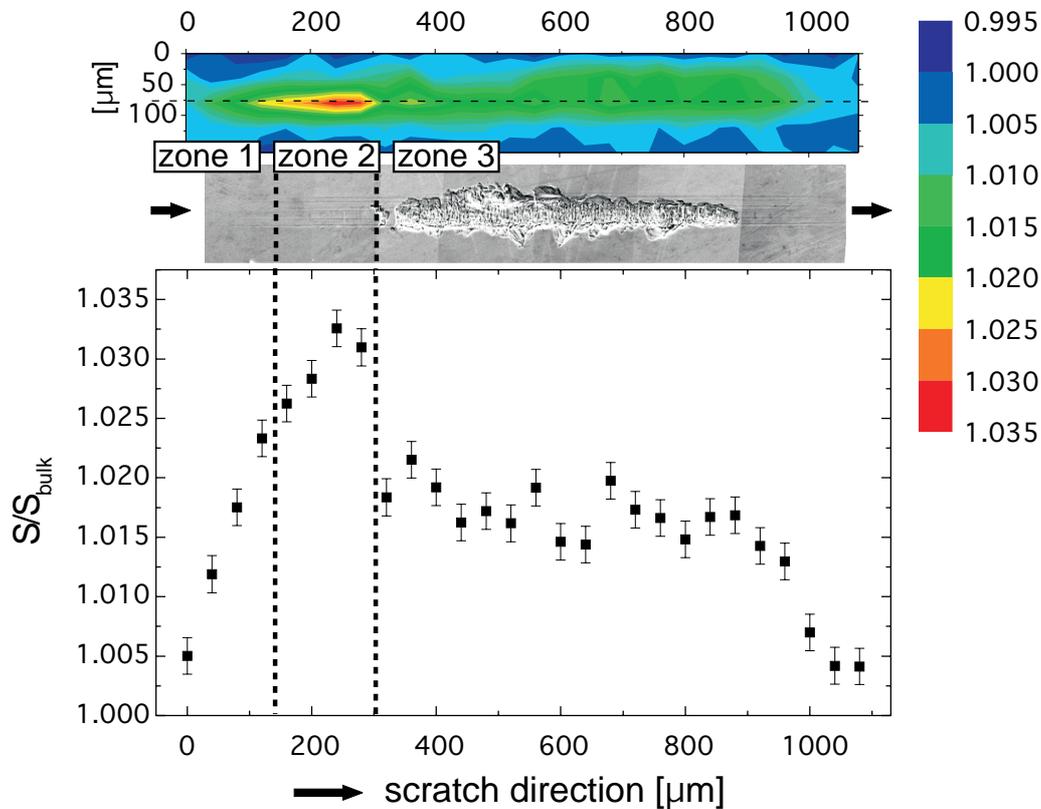


Abbildung 5.35: Kratzer in GaAs (wie Abbildung 5.34): SEM- und ortsaufgelöstes Positronenmikrostrahlbild (S -Parameter) im oberen Teil. Der untere Teil zeigt einen Linienscan entlang der Kratzermitte, wie durch die Pfeile auf dem SEM-Bild angedeutet. Der Bereich stärkster Schädigung (rot) entspricht einem S -Parameter von etwa 1.035.

Untersuchungen zur lokalen Schädigung wurden mit dem Fein-Fokus-Positronenstrahl der Bonner Positronenmikrosonde (BPM) [Gre97] vorgenommen (siehe auch Kapitel 3.7). Dabei findet man, wie in Abbildung 5.35 zu sehen, entlang des Kratzers einen sehr starken Anstieg des S -Parameters mit dem erhöhten Druck des Diamantkorns auf den Wafer (Zone 1 und 2) auf bis zu $S = 1.035$. Dagegen sinkt der S -Parameter wieder etwas ab, sobald der spröde Materialabtrag einsetzt (Zone 3). Die hohen Werte des S -Parameters von bis zu 1.035 deuten darauf hin, daß Versetzungen und Leerstellencluster entstanden sind, da

man für Einfachleerstellen bzw. Versetzungen einen S -Parameter von etwa 1.024 erwartet (vergl. Kapitel 5.2 bzw. [Geb97a]).

Da es sich bei den GaAs-Wafern um semi-isolierendes Material mit dem Fermi-Niveau in der Bandmitte handelte, befinden sich As-Leerstellen in einem positiven Ladungszustand. Deswegen sollten nur Fehlstellen auf dem Ga-Untergitter, oder ladungsneutrale Leerstellenagglomerate wie Doppelleerstellen nachweisbar sein (vergl. Abbildung 2.6).

Abbildung 5.36 zeigt SEM-Bilder und einen S -Parameter-Linienscan mit der BPM entlang der Kratzermitte. Man erkennt, daß der S -Parameter im Bereich des mehr duktilen Materialabtrags (links) deutlich höher ist, als im Bereich des mehr spröden Materialabtrags (rechts), wo man stark ausgebrochene Bereiche erkennt.

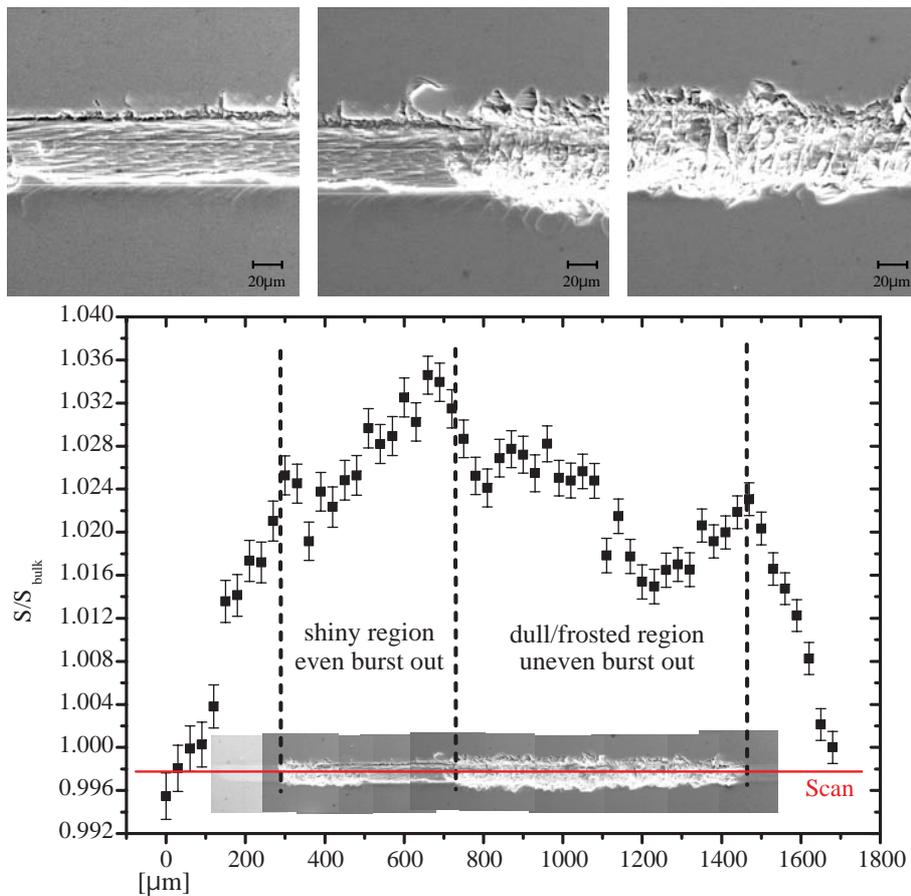


Abbildung 5.36: Spröder und duktiler Materialabtrag beim Einkornritzen auf einem GaAs-Wafer: Im oberen Teil sind drei vergrößerte Bereiche entlang eines Kratzers als SEM-Bilder zu sehen, die – von links nach rechts – mehr duktilen Materialabtrag, den Übergangsbereich und schließlich mehr spröden Materialabtrag zeigen. Im unteren Teil ist der gesamte Kratzer als SEM-Bild sowie ein Linienscan mit der BPM entlang der Kratzermitte zu sehen.

Diskussion der Ergebnisse

Da die Deformationstemperatur (Raumtemperatur) viel niedriger als die Temperatur des Spröd-Duktil-Übergangs ist, würde man im Prinzip ein sprödes Verhalten des Materials erwarten. Man findet jedoch schon in den Bereichen des Kratzers, in denen kein Materialabtrag stattgefunden hat (Zone 1 und 2), einen S -Parameter, der auf starke plastische

Deformation hindeutet.

Frühere Untersuchungen an Kratzern auf GaAs-Wafern mit TEM und Si-Wafern mit Röntgenbeugung von UHLAMANN *et al.* zeigten ebenfalls, daß eine mechanische Schädigung bis zu etwa $5 - 10 \mu\text{m}$ unter der Oberfläche stattfindet [Uhl00, Uhl01].

Die unterschiedlichen Schädigungsbereiche entlang der Kratzer sind folgendermaßen charakterisiert worden: vor dem Eindringen der Diamanten findet plastische Deformation des Wafers statt: **(i)** (ZONE 1 und ZONE 2) Oberflächlich im REM zu erkennende Schleifspuren: Die mit der BPM nachgewiesenen Fehlstellendichten sind hoch. Plastische Deformation bei RT wird durch den vom Diamantkorn ausgeübten Druck möglich. **(ii)** (ZONE 3) Abtragender Bereich: ab einer Eindringtiefe des Diamanten von ca. $0.5 \dots 1.0 \mu\text{m}$ findet teilweise duktiler Abtrag, teilweise mehr spröder Abtrag statt. **(iii)** Beim Austritt des Diamanten sieht man wieder Schleifspuren und somit einen plastischer Anteil der Deformation, der sich in einem immer noch hohen S -Parameter widerspiegelt.

In Publikation **E-I** [Zam03] wurde zusätzlich die Schädigungstiefe durch Absputtern der geschädigten Schicht bestimmt. Dazu wurde etwa $10 \mu\text{m}$ tief Material im Bereich des Kratzers abgesputtert. Da eine folgende Messung mit der BPM zeigte, daß so ungeschädigtes Material sichtbar wurde [Zam03], muß die Schädigungstiefe weniger als $10 \mu\text{m}$ betragen.

5.6 Defektidentifikation in Metallen

5.6.1 Molybdändisilizid

Mit Positronenvernichtung kann man Leerstellen auch in intermetallischen Phasen wie MoSi_2 nachweisen. Meist ist jedoch eine Bestimmung des Untergitters alleine mit Positronenlebensdauerermessungen nicht möglich. Kombiniert man PALS jedoch mit C-DBAR-Messungen der Impulsverteilung und Rechnungen zu den Annihilationsparametern, wurde gezeigt, daß eine Identifikation des Untergitters in FeAl möglich ist [Egg01].

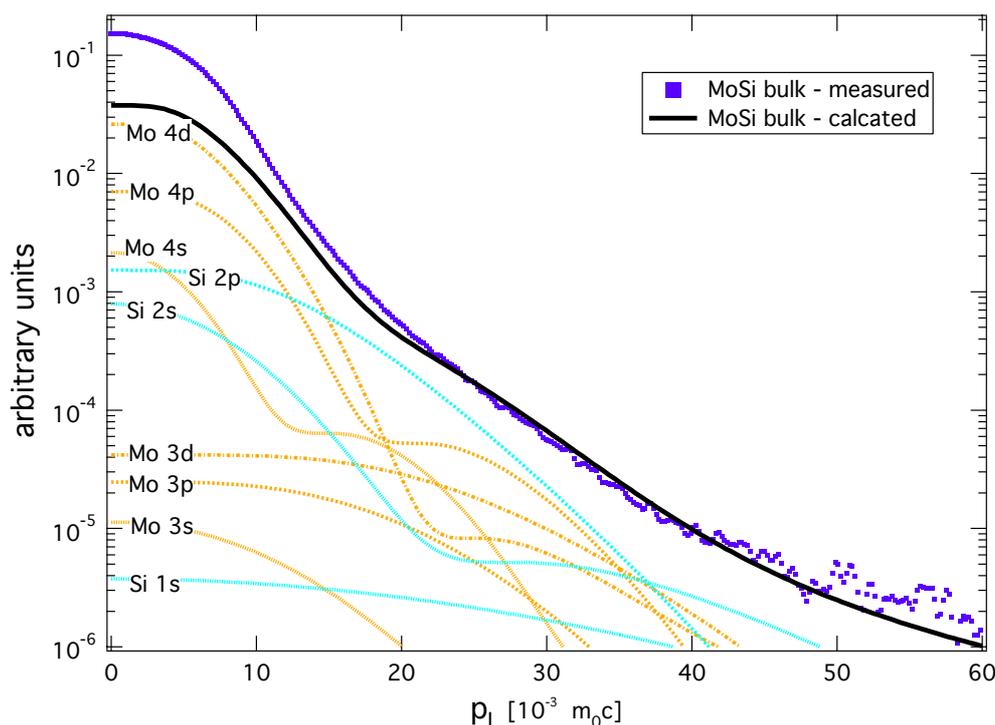


Abbildung 5.37: Impulsverteilung in MoSi_2 : Die durchgezogene Kurve stellt die numerische Rechnung der Rumpfelektronenannihilation von MoSi_2 dar: Die $5s$ -Orbitale von Mo wurden ebenso wie die $3s$ - und $3p$ -Orbitale von Si als Valenzelektronen nicht in der Rechnung berücksichtigt. Experimentelle Daten wurden auf eins normiert, während theoretische Daten auf den relativen Anteil der Rumpfelektronenannihilation normiert wurden. Ebenfalls angegeben sind die berechneten Impulsverteilungen der einzelnen Orbitale von Molybdän und Silizium. Die nicht angegebenen Orbitale der Rumpfelektronen zeigen einen vernachlässigbaren Beitrag. Die Näherungen der Rechnungen gelten nur für Impulse $p_L > 15 \times 10^{-3} m_0 c$.

Als Positronenlebensdauer für MoSi_2 erhält man bei Raumtemperatur $\tau_{\text{bulk}} = (117 \pm 1) \text{ ps}$ [Zha04], was mit dem Wert von 117.6 ps der GGA-Rechnungen gut übereinstimmt. Unterhalb von 1050 K zeigt die Positronenlebensdauer entsprechend der thermischen Gitterausdehnung eine schwache Temperaturabhängigkeit (siehe Publikation **F-I** [Zha04]). Wie in Abbildung 5.37 zu sehen, stimmt die berechnete Impulsverteilung für $p_L > 15 \times 10^{-3} m_0 c$ gut mit den experimentellen Werten überein.

Sind thermische Leerstellen vorhanden, so findet man eine charakteristische Positronenlebensdauer $\tau_{\text{vac}} = (165 \pm 5) \text{ ps}$ mit $I = 0.8$ bzw. $\eta = 0.54$ bei 1343 K [Zha04]. Um jedoch das Untergitter, auf dem sich bevorzugt Leerstellen bilden, zu identifizieren, muß

man die Impulsverteilung messen und mit numerischen Rechnungen vergleichen.

Bei den numerischen Rechnungen wurde keine Relaxation um die Leerstellen berücksichtigt, was bei metallischen Systemen durch den kleinen Beitrag der Gitterrelaxation meist nicht nötig ist. Die mit GGA berechnete Lebensdauer für Leerstellen auf dem Si-Untergitter beträgt 187.7 ps und ist damit deutlich größer als der experimentelle Wert, der allerdings mit Unsicherheiten der Spektrenzerlegung behaftet ist [Som96]. Die Rechnung

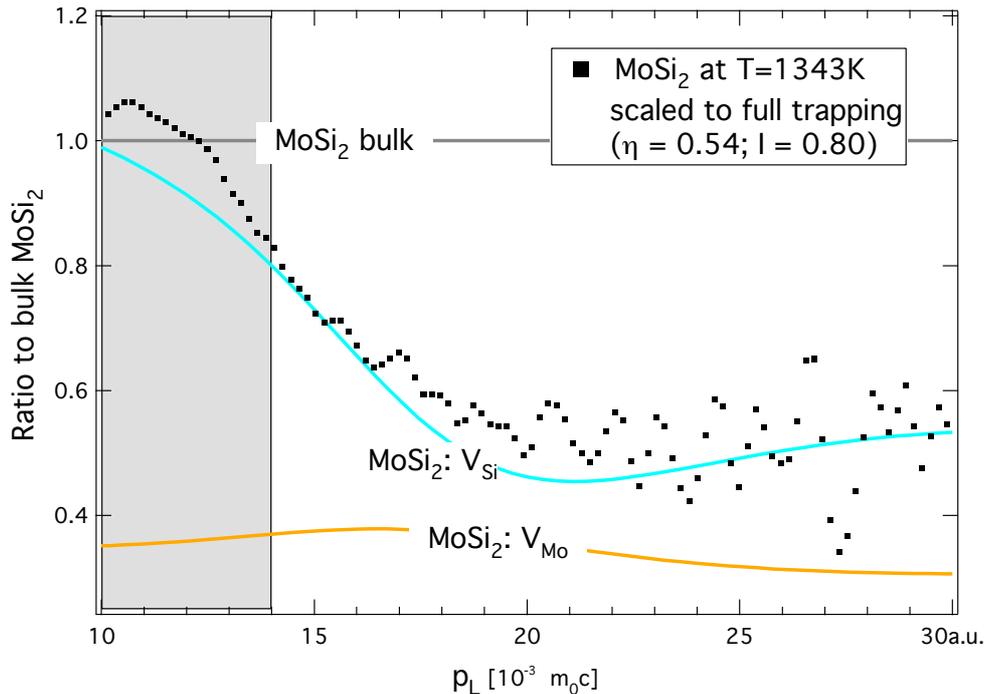


Abbildung 5.38: Ratio-Plot des Hochimpulsteils in MoSi_2 : Thermische Leerstellen bei 1343 K. Die durchgezogenen Kurven sind numerische Rechnungen. Experimentelle wie auch theoretische Daten wurden auf eins bzw. auf den Anteil der Rumpfelektronenannihilation normiert. Die experimentellen Daten wurden auch auf kompletten Einfang skaliert. Beide wurden schließlich durch die entsprechenden Daten für defektfreies Material bei RT dividiert. Die Näherungen der Rechnungen gelten nur für hohe Impulse außerhalb des schraffierten Gebietes.

berücksichtigt jedoch keine Temperatureffekte. So ist aus experimentellen Untersuchungen zu Kupfer bekannt, daß die Positronenlebensdauer in thermischen Leerstellen um ca. 15 ps geringer sein kann als in Nichtgleichgewichtsleerstellen nach Bestrahlung (155 statt 170 ps [Heh86, Sta99b]). Die Übereinstimmung der Impulsverteilung für die Leerstelle auf dem Si-Untergitter V_{Si} paßt am besten zu den experimentellen Daten (siehe Abbildung 5.38). Zudem wäre die berechnete Positronenlebensdauer für Leerstellen auf dem Mo-Untergitter mit 194.4 ps noch höher.

Daraus folgt, daß sich thermische Leerstellen in MoSi_2 offensichtlich bevorzugt auf dem Silizium-Untergitter bilden, während die Leerstellenbildung auf dem Molybdän-Untergitter V_{Mo} im Rahmen der experimentellen Fehler vernachlässigt werden kann. Diese Interpretation paßt gut zu Si- und Mo-Selbstdiffusionsdaten in MoSi_2 [Zha04].

5.6.2 Aluminium-Legierungen

Materialeigenschaften in Aluminiumlegierungen stellt man üblicherweise durch Zulegieren von Elementen ein, die bei Raumtemperatur (RT) in der zugesetzten Menge nicht löslich sind. Dadurch scheiden sie sich nach Lösungsglühen und Abschrecken entweder direkt (bei RT) aus, oder erst nach einer Wärmebehandlung [Haa84]. Das erstere nennt man *Kaltauslagerung*, das letztere *Warmauslagerung*. Ausscheidungen behindern die Bewegung von Versetzungen (siehe Abbildung 2.7) und sorgen somit für die nötige Zugfestigkeit des Werkstoffs (vergl. Kapitel 2.5.1). Für vollkohärente Ausscheidungen ist diese Behinderung am effektivsten [Haa84, Vol89].

Die allgemein akzeptierte Ausscheidungssequenz von AlMgSi-Legierungen (AA-6XXX) stellt sich wie folgt dar [Tha94, Sag94]: Homogenisierung \rightarrow GPZ \rightarrow nadelartige β'' \rightarrow stangenartige β' \rightarrow β -Mg₂Si + Si. Die metastabilen Phasen β'' und β' gehen nach genügend langer Wärmebehandlung in die stabile β -Mg₂Si-Phase über [Sag94, Mia00, Cha02].

Positronenvernichtung ist eine Methode, um die Ausscheidungsbildung und das Ausscheidungswachstum zu verfolgen, da PAS sehr empfindlich auf Änderungen der Grenzschicht zwischen Ausscheidung und Matrix reagiert. So kann der Übergang von vollkohärenten zu teil-kohärenten Ausscheidungen gut verfolgt werden [Kra85, Dlu86].

Eine Voraussetzung ist, daß die kohärenten Ausscheidungen keine strukturellen Leerstellen enthalten (Abbildung 3.1 (a)). Um dies für die Legierung Al-Mg-Si herauszufinden, wurde die Positronenlebensdauer in Al-, Mg- und Si-Bulk sowie für die intermetallische Gleichgewichtsphase Mg₂Si berechnet (siehe Tabelle 5.14 (Publikation **F-II** [Sta05a])).

Tabelle 5.14: Berechnete und experimentelle Positronenlebensdauern im Bulk und Defekten in Mg, Si, und Mg₂Si: Die oberen Zeilen zeigen Ergebnisse der Rechnungen, während in den unteren Zeilen Ergebnisse experimenteller Arbeiten angegeben sind (für Al siehe [Dlu87a, Sta00], für Si siehe [Pol98], und für Mg siehe [Hau82]).

	τ_b [ps]	τ_v [ps]	τ_v [ps]	τ_{divac} [ps]
Theorie				
Al	166	240	—	—
Mg	235	299	—	—
Si	221	270	—	310
Mg ₂ Si	238	Si: 262	Mg: 280	307
Experiment				
Al	158 ± 3	240 ± 5	—	—
Mg	225 ± 5	—	—	—
Si	218 ± 2	275 ± 5	—	310 ± 6

So konnte gezeigt werden, daß die in der Legierung nach dem Abschrecken gemessene Positronenlebensdauer von $\tau_{av} = 206$ ps unterhalb der Bulklebensdauern von Mg-Bulk und Si-Bulk sowie der von Mg₂Si liegt. Deswegen ist anzunehmen, daß die Ausscheidungen vor und zu Beginn der Warmauslagerung voll-kohärent in der Aluminiummatrix sind. Da die Lebensdauerspektren einkomponentig sind, kann man davon ausgehen, daß alle Positronen in Ausscheidungen eingefangen werden. Nach Abbildung 3.16 sollten die Ausscheidungen dazu einen Abstand von weniger als 50 nm haben.

Interessant ist, daß sich in der Zerlegung der Lebensdauerspektren gerade dann eine zweite Komponente mit einer deutlich längeren Positronenlebensdauer zeigt, nachdem

während der Warmauslagerung das Härtemaximum erreicht wurde (siehe Abbildung 5.39 (Publikation **F-II**)). Da hier auch die mittlere Positronenlebensdauer ansteigt, deutet das an, daß immer mehr Ausscheidungen den Übergang von voll-kohärent zu teil-kohärent vollziehen, was sich negativ auf die Härte H_V auswirkt, die für längere Auslagerungszeiten als 300 min sinkt (siehe Abbildung 5.39).

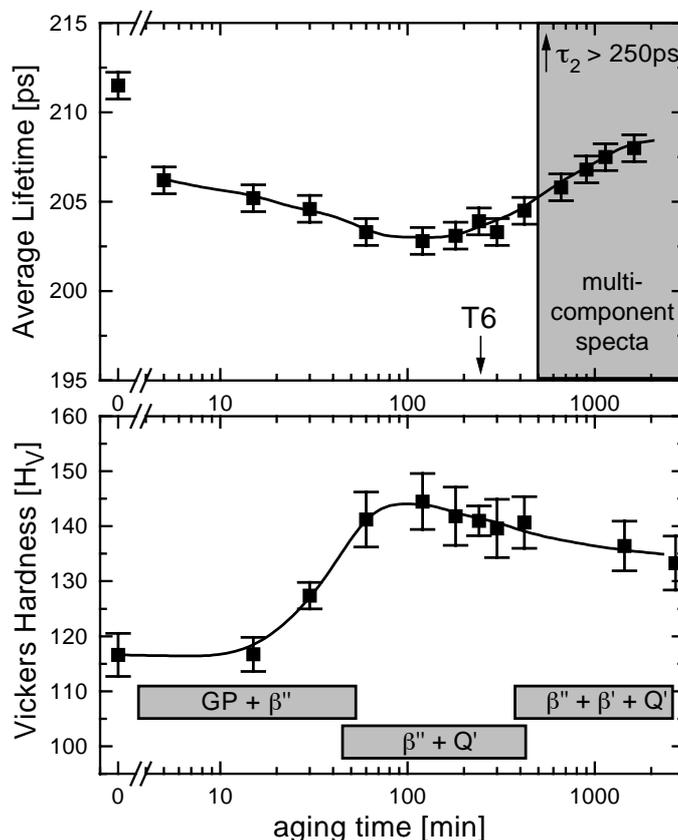


Abbildung 5.39: Legierung AA-6013: Mittlere Positronenlebensdauer und Härte während der Warmauslagerung bei 190°C. Die aus der Literatur bekannte Ausscheidungssequenz ist angedeutet (Q' : zusätzliche Cu-reiche Phase). Die mittlere Positronenlebensdauer τ_{av} nimmt bis 120 min Auslagerungszeit ab, während die Härte H_V wächst. Danach steigt τ_{av} wieder an und die Spektren werden bei etwa 500 min Auslagerungszeit zweikomponentig.

Zusammenfassung: Metallische Systeme

Wie im Falle von Verbindungshalbleitern konnte gezeigt werden, daß durch eine Kombination experimenteller Messungen mit numerischen Berechnungen der Positronenannihilationsparameter eine Identifikation von Fehlstellen auf verschiedenen Untergittern in intermetallischen Phasen möglich ist.

Im Falle der Aluminiumlegierung AA-6013 konnte plausibel gemacht werden, daß das Auftreten einer zweiten Komponente im Lebensdauerspektrum während der Warmauslagerung wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß ein Teil der vorher vollkohärenten Ausscheidungen bei längeren Auslagerungszeiten teilkohärent wird.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt, können numerische Berechnungen experimentell meßbarer Größen wertvolle Beiträge zur eindeutigen Identifikation atomarer Fehlstellen leisten. So weisen viele experimentelle Methoden zwar atomare Fehlstellen und deren Konzentrationsänderungen nach, es besteht jedoch oft die Schwierigkeit, Meßsignale – wie bei der DLTS oder elektrischen Widerstandsmessungen – eindeutig einem Fehlstellentyp zuzuordnen. Besonders bei Fehlstellenagglomeraten kann durch Berechnungen der Gesamtenergie zusätzlich die Frage geklärt werden, ob eine spezielle geometrische Anordnung von Fehlstellen überhaupt energetisch günstig sein kann und damit stabil ist.

Stabilität von Leerstellenagglomeraten. In dieser Arbeit wurde die Stabilität von Leerstellenagglomeraten in Element- und Verbindungshalbleitern durch Elektronenstrukturechnungen an sehr großen Superzellen¹ in Silizium und GaAs untersucht. Durch die Bildung einer Leerstelle im Diamant- (Si) oder Zinkblende-Gitter (GaAs) bleiben vier gebrochene Bindungen zurück. Betrachtet man Leerstellenagglomerate unterschiedlicher Größe, so findet man sogenannte ‘Magische Zahlen’. Das sind besonders stabile dreidimensionale Anordnungen von Leerstellen, die sich prinzipiell durch eine möglichst geringe Anzahl gebrochener Bindungen auszeichnen sollten. Es stellt sich jedoch heraus, daß die Relaxation der Atome, und die Bildung neuer Bindungen zur Absättigung der gebrochenen, eine zentrale Rolle spielen. So stellen sich geometrische Anordnungen von Leerstellen als besonders stabil heraus, bei welchen die umgebenden Atome des Kristalls energetisch günstige Konfigurationen annehmen können. Hier konnte für Silizium bestätigt werden, daß magische Zahlen von 6, 10 und 14 Leerstellen tatsächlich existieren², was schon länger vermutet wurde. Die minimale Zahl gebrochener Bindungen würde sich auch weiter fortsetzen (18, 22, ... oder allgemein: $4n + 2$ Leerstellen). Jedoch zeigen die Rechnungen, daß sich für alle Konfigurationen immer nur sechs neue Bindungen bilden können, die die Energie erniedrigen. Für den Hexaring V_6 werden so *alle* gebrochenen Bindungen abgesättigt, während mit steigender Zahl der Leerstellen in einem Cluster mehr und mehr gebrochene Bindungen zurückbleiben: 4 für V_{10} , 8 für V_{14} und 12 für V_{18} . Dadurch werden schließlich – ab einer Anzahl von 17 Leerstellen – annähernd sphärische Cluster energetisch günstiger.

Im Falle des Verbindungshalbleiters GaAs war das Kriterium der kleinst möglichen Anzahl gebrochener Bindungen nicht ausreichend, um stabile Strukturen vorherzusagen. Die erste stabile Konfiguration im Diamantgitter von Si – der Hexaring von Leerstellen

¹Mit 512 Atomen für GaAs und Si, sowie 1000 Atomen zum Test von ‘Finite-Size’-Effekten in Si.

²Daneben ist auch V_9 – ein Agglomerat aus neun Leerstellen – sehr stabil

V_6 – existiert auch im Zinkblende-Gitter und weist eine minimale Anzahl gebrochener Bindungen auf. Besonders stabil ist jedoch erst der doppelte Hexaring: zwei übereinander gestapelte Hexaringe von je drei As- und drei Ga-Leerstellen. Dieser Cluster aus 12 Leerstellen erhält seine besondere Stabilität durch die in dieser Konfiguration erstmals mögliche Bildung von As-As- und Ga-Ga-Dimeren zur Absättigung gebrochener Bindungen. Somit ist die erste ‘magische Zahl’ im III-V-Halbleiter GaAs nicht 6 wie in Silizium sondern 12.

Eine wichtige experimentelle Methode speziell zum direkten Nachweis von Leerstellen und leerstellenartigen Fehlstellen ist die Positronenvernichtung. Hier sind jedoch häufig numerische Berechnungen der Annihilationsparameter wichtig, um die experimentellen Resultate korrekt interpretieren zu können: ein Beispiel ist die Zuordnung von Positronenlebensdauerdaten zu bestimmten Leerstellenclustergrößen in Silizium. Wie auch in GaAs für Leerstellenagglomerate nach Deformation, konnte in Si gezeigt werden, daß die mittels Elektronenstrukturechnungen als besonders stabil charakterisierten Leerstellencluster gut zu experimentellen Meßdaten nach Elektronenbestrahlung und anschließender Ausheilung passen.

Leerstellen-Dotieratom-Komplexe wurden in GaAs und GaP untersucht. Eine wichtige Frage bei der Halbleiterfertigung betrifft die Aktivierung bzw. Deaktivierung von Dotieratomen, was später die elektrischen Eigenschaften beeinflußt. Dotiert wird heute mittels Ionenimplantation. Um die unvermeidlichen Strahlenschäden auszuheilen und die Dotieratome elektrisch zu aktivieren, ist eine Temperung nötig. Dadurch können sich Leerstellen-Dotieratom-Komplexe bilden, die thermisch viel stabiler als isolierte Leerstellen sind: entgegengesetzt geladene Leerstellen binden Dotieratome an sich und deaktivieren sie durch Neutralisierung der Ladung. Durch die gleichzeitige Messung der Positronenlebensdauer und der Impulsverteilung im Vergleich zu numerischen Rechnungen konnten Leerstellen-Komplexe in gewachsenem GaAs:Te als $V_{Ga}Te_{As}$ und in ausgeheiltem GaAs:Si als $V_{As}Si_{Ga}$ eindeutig identifiziert werden. Für Zn-diffundiertes GaP konnte durch den Vergleich zu berechneten Annihilationsparametern gezeigt werden, daß trotz relativ großer defektspezifischer Positronenlebensdauer anscheinend keine Doppelleerstellen gebildet werden, sondern auswärts relaxierte Phosphor-Einfachleerstellen-Komplexe V_PZn_{Ga} gut zu den experimentellen Daten passen.

Fehlstellen in SiC. Die Positronenannihilationsparameter werden durch die Relaxation der Atome um eine Leerstelle oder einen Leerstellencluster beeinflusst, insbesondere wenn die Atome stark auswärts relaxieren. In dieser Arbeit wurde am Beispiel von SiC gezeigt, daß eine Si-Leerstelle, bei der die Atome auswärts relaxieren, ähnliche Annihilationsparameter aufweist, wie eine unrelaxierte Si-C-Doppelleerstelle. Ab-initio Rechnungen in SiC wurden u. a. verwendet, um die Position von Umladungsniveaus in der Bandlücke zu bestimmen. Dazu wurde, wie bislang selten in der Literatur zu finden, eine Korrektur für die Selbstwechselwirkung geladener Superzellen nach MAKOV und PAYNE verwendet. Zusätzlich wurden die Umladungsniveaus ohne weitere Korrektur innerhalb der experimentellen Bandlücke dargestellt und darauf hingewiesen, daß Niveaus oberhalb der numerisch bestimmten Kohn-Sham-Leitungsbandkante aber unterhalb der experimentellen Leitungsbandkante nur mit Vorsicht zu interpretieren sind. Durch diese Vorgehensweise konnte eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten an mit Elektronen bestrahltem SiC erreicht werden.

LT-GaAs. In GaAs-Schichten, die bei niedriger Substrattemperatur aufgewachsen werden (LT-GaAs), wurde die Identifikation eingewachsener Fehlstellen als Ga-Leerstellen durch einen Vergleich mit berechneten Annihilationsparametern verifiziert. Dagegen findet man nach Temperung dieses Materials gänzlich andere Fehlstellentypen, die experimentell durch ein größeres offenes Volumen als As- oder Ga-Leerstellen charakterisiert sind. Jedoch passen Messungen der Positronenlebensdauer nicht zu Ga-As-Doppelleerstellen. Zudem zeigen Messungen der Impulsverteilung, daß diese Fehlstellen durch eine Arsenreiche Umgebung charakterisiert sind. Mit Elektronenstrukturechnungen konnte gezeigt werden, daß Agglomerate von As-Antisites (Arsenausscheidungen) stabil sind, und daß die berechneten Positronenannihilationsparameter im Prinzip zu der – auch mit TEM beobachteten – Ausscheidungsbildung passen.

As-reiches GaAs. Für As-reiches GaAs konnte gezeigt werden, daß der Überschuß an Arsen beim Wachstum der Schichten – im Gegensatz zu Vermutungen in der Literatur – ausschließlich in Form von As-Antisites in das Gitter eingebaut wird. Im Prinzip wäre der Einbau in Form von As-Zwischengitteratomen, wie von anderen Autoren favorisiert, auch möglich. Die berechneten Eigenschaften dieser Fehlstellenart passen jedoch nicht zu den experimentellen Beobachtungen: So sind im Falle von As-Zwischengitteratomen sowohl As- als auch Ga-Atome in die $\langle 110 \rangle$ -Kanäle verschoben, während man experimentell nur die Verschiebung von As-Atomen findet. Dies und der Betrag der Verschiebung passen gut zu den berechneten Eigenschaften der As-Antisites. Eine weitere experimentelle Beobachtung betrifft die tetragonale Gitterausdehnung in Wachstumsrichtung der GaAs-Schicht, die mit steigendem Arsengehalt linear zunimmt. Durch die Verwendung sehr großer Superszellen konnte die sonst störende aber nötige periodische Fortsetzung des Gitters in einen Vorteil verwandelt werden, indem so extrem hohe Arsen-Überschußkonzentrationen von bis zu zwei Prozent simuliert wurden. Die Rechnungen zeigen, daß die Gitterausdehnung in Wachstumsrichtung linear mit der As-Überschußkonzentration ansteigt. Bis zu 0.4% As-Überschuß findet man, daß die Gitterausdehnung durch As-Antisites perfekt zu der experimentell gemessenen passt, während die der As-Zwischengitteratome zu einem etwa dreimal zu hohen Wert führen würde.

As-Agglomerate in GaAs. Wird As-reiches GaAs (z. B. LT-GaAs) getempert, so werden As-Antisites beweglich und bilden As-Ausscheidungen, die zu langen Zeiten bzw. hohen Temperaturen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachgewiesen wurden. Die Rechnungen zeigen, daß schon zwei benachbarte As-Antisites eine Bindungsenergie haben, die mit steigender Anzahl (bis zu sechs) größer wird. Somit stellen schon zwei As-Antisites einen wachstumsfähigen Keim dar. Berechnete Impulsverteilungen zeigen, daß eine solche As-reiche Umgebung im Prinzip zu den experimentellen Daten an bei 600°C getemperten LT-GaAs-Schichten passt, in denen mit TEM As-Ausscheidungen nachgewiesen wurden.

Einkornritzen auf GaAs-Wafern. Ein durch Diamandeinkornritzen oberflächlich mechanisch geschädigter GaAs-Wafer wurde mit ortsaufgelöster Positronenvernichtung untersucht. Die überraschende Beobachtung, daß starke plastische Deformation bei Temperaturen weit unterhalb des Spröd-Duktil-Übergangs auftritt, konnte durch lokal erhöhten Druck erklärt werden. Unter einem erhöhten Druck wird das sonst sehr spröde Material

duktile. Dieser Druck ist allerdings viel kleiner als der, der für die erste strukturelle Phasenumwandlung nötig wäre. Entlang des Kratzers konnten mit dem Feinfokus-Positronenstrahl der Bonner Positronen Mikrosonde verschiedene Zonen der Schädigung identifiziert werden: So findet die stärkste plastische Deformation kurz vor dem Eindringen des Diamantkorns statt. Im abtragenden Bereich finden sich Gebiete mit teilweise mehr sprödem und teilweise mehr duktilem Abtrag.

Intermetallische Phasen: Molybdändisilizid. Schließlich wurde an metallischen Systemen gezeigt, daß die dieser Arbeit zugrunde liegenden Methoden der eindeutigen Identifikation von Fehlstellen nicht nur auf Halbleiter anwendbar sind. So konnte in MoSi_2 das Untergitter der thermischen Leerstellen durch einen Vergleich gemessener mit berechneten Positronenlebensdauern und Impulsverteilungen identifiziert werden.

Aluminiumlegierungen. Für die AlMgSi -Legierung 6013 konnte im Vergleich zu Rechnungen gezeigt werden, daß die beobachteten Positronenlebensdauerwerte zu in der Al-Matrix voll-kohärenten Ausscheidungen gehören müssen. Nur falls die Legierung über längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wird (Überalterung) zeigt sich, daß gleichzeitig mit einem Abfall der Festigkeit die mittlere Positronenlebensdauer ansteigt. Ursache ist das Auftreten einer neuen Positronenfalle. Diese konnte mit den sich bildenden teil-kohärenten Ausscheidungen in Beziehung gesetzt werden. Somit läßt sich mit Hilfe der Positronenvernichtung der technologisch wichtige Übergang von voll- zu teil-kohärenten Ausscheidungen in AlMgSi -Legierungen verfolgen.

Fazit. In der vorliegenden Arbeit wurde an verschiedenen Beispielen aus dem Bereich der Metalle und Halbleiter gezeigt, wie durch eine Kombination experimenteller und numerischer Methoden die eindeutige Identifikation auch komplexer Fehlstellen gelingen kann. Einen eindeutigen Nachweis des Gitterplatzes in Verbindungshalbleitern und intermetallischen Verbindungen erreicht man meist durch geschickte Verbindung experimenteller und numerischer Methoden. Selbst die Identifikation komplexer Agglomerate von Fehlstellen wie Leerstellen-Dotieratom-Komplexe, Leerstellenagglomerate oder Ausscheidungen ist mit der Positronenvernichtung durch den direkten Vergleich experimenteller und numerischer Daten möglich. Dabei muß man allerdings zum Teil Gesamtenergierechnungen mit einbeziehen, um Aussagen über die energetisch günstigsten – und damit stabilsten – Atomanordnungen um Fehlstellen treffen zu können.

Ausblick. In Zukunft können mit steigender Rechenleistung numerische Methoden zur Berechnung der Elektronenstruktur – und damit auch zur Bestimmung der Atompositionen – mit Rechnungen zu Positronenannihilationsparameter direkt verknüpft werden. So kann der Einfluß des in Leerstellen eingefangenen Positrons direkt ermittelt werden. Damit sollten berechnete Positronenlebensdauern und Impulsverteilungen noch besser mit experimentellen Daten vergleichbar werden. Hierdurch eröffnen sich neue Möglichkeiten, auch Fehlstellen, die eine starke Gitterrelaxation aufweisen, korrekt zu identifizieren, und so mehr über ihren Einfluß auf Materialeigenschaften zu lernen.

Danksagung

Prof. Karl Maier möchte ich für die Einladung, nach Bonn zu kommen und in seiner Arbeitsgruppe zu habilitieren, danken. Er förderte und unterstützte meine Arbeit und fand, falls man ihn in seinem Zimmer antraf, immer Zeit für Diskussionen, die – besonders wenn es um knifflige experimentelle Probleme ging – immer sehr aufschlußreich waren. Auch läßt er seinen Assistenten die nötigen Freiräume für ihre wissenschaftliche Arbeit, so daß sie ihr eigenes Forschungsprofil entwickeln können.

Acad. Prof. Risto Nieminen (Helsinki) danke ich für die Möglichkeit, in seiner aktiven Arbeitsgruppe COMP des Fysiikan Laboratorio an der Teknillinen Korkeakoulu Helsinki (TU Helsinki) im Rahmen eines DFG-Forschungsstipendiums und eines Marie-Curie-Forschungsgrants der Europäischen Union zu arbeiten. Er zeigte stets ein starkes Interesse am Fortgang der Arbeiten und fand trotz seiner großen Arbeitsgruppe immer Zeit für ausgiebige Diskussionen. Sein tiefes physikalisches Verständnis zu Problemen von Fehlstellen in Festkörpern hat wesentlich zur Qualität der Publikationen beigetragen.

Prof. Thomas Frauenheim (Paderborn) möchte ich dafür danken, daß er die Kontakte zu Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe herstellte, mit denen sich dann eine intensive Zusammenarbeit auf verschiedenen Gebieten entwickelte. Darüberhinaus zeigte er sich immer sehr an den gemeinsamen Arbeiten interessiert.

Prof. Martti Puska (Helsinki) hatte immer eine offene Tür und ein offenes Ohr für meine Probleme, die Details zum Verständnis der numerischen Resultate betrafen. Für seine kontinuierliche Unterstützung und Förderung möchte ich ihm danken.

Prof. Pekka Hautojärvi (Helsinki) stand – trotz seiner Funktion als “Head of the Laboratory of Physics” – mit seiner jahrzehntelangen Erfahrung auf dem Gebiet der experimentellen Positronenvernichtung immer für Fragen zur Verfügung. Auch konnte man in seinem Büro alle alten Proceedings der ‘International Conference on Positron Annihilation’ finden.

Prof. Kimmo Saarinen (Helsinki) danke ich für viele interessante und aufschlußreiche Diskussionen zur Interpretation experimenteller und numerischer Ergebnisse zur Positronenvernichtung in Halbleitern.

Dr. Mikko Hakala (Helsinki) möchte ich für die Einführung in den Code zur Berechnung der Elektronenimpulsverteilung danken. Er war auch bei Fragen zu numerischen Problemen immer sehr hilfreich.

PD Dr. Hartmut Leipner (Halle/Saale) möchte ich dafür danken, daß er die Untersuchungen zu Leerstellenagglomeraten in GaAs angeregt und die Kontakte zur Arbeitsgruppe von Prof. Thomas Frauenheim in Chemnitz (später Paderborn) hergestellt hat. Hartmut war immer ein bereitwilliger und hilfreicher Diskussionspartner, der viel zur Qualität der gemeinsamen Veröffentlichungen beitrug.

Prof. Reinhard Krause-Rehberg (Halle/Saale) führte mich nicht nur in die Grundlagen

der Positronenvernichtung ein, nachdem ich in seiner Arbeitsgruppe 1992 als Doktorand gegonnen hatte, sondern er stellte auch die Kontakte zur Forschungsgruppe in Helsinki her, die er von seinem eigenen Aufenthalt dort kannte. Zudem sei ihm für die Zusammenarbeit bezüglich GaP und Teilen der GaAs-Arbeiten gedankt.

Dr. Martina Luysberg (FZ Jülich) danke ich für viele interessante Diskussionen zum Thema LT-GaAs und anderen Halbleitern sowie für die fruchtbare Zusammenarbeit, die zu vielen guten gemeinsamen Publikationen führte.

Viele Diplomanden und Doktoranden haben im Rahmen ihrer Arbeiten zu den gemeinsamen Forschungsergebnissen beigetragen. Hier ist besonders die Zusammenarbeit mit Jörg Gebauer, Michael Haugk, Leena Torpo, Chistiane Zamponi, Alexander Sieck, Juha Lento und Eva Rauls hervorzuheben.

Dr. Jörg Gebauer (Halle/Berkeley) sei für die interessante und fruchtbare Zusammenarbeit zur Identifikation von Fehlstellen-Dotieratom-Komplexen in GaAs gedankt, die sich in vielen gemeinsamen Publikationen niedergeschlagen hat.

Dr. Michael Haugk (Paderborn) möchte ich nicht nur für die fruchtbare Zusammenarbeit zu Leerstellenclustern in GaAs danken, sondern auch für die Einführung in die Parallelversion des SCC-DFTB-Codes mit dem viele der numerischen Rechnungen durchgeführt wurden.

Dr. Leena Torpo (Helsinki) danke ich für die intensive Zusammenarbeit zu Fehlstellen in SiC. Ihr Temperament ließ die Arbeit nie langweilig werden. Sie führte die Elektronenstrukturechnungen auf Parallelrechnern in Linköping und Helsinki mit großem Engagement durch und ließ so den Prozessoren selten Ruhe.

Dr. Christiane Zamponi (Bonn) danke ich für die gute Zusammenarbeit zu dem Projekt der Kratzer auf GaAs-Wafern, die sie mit der BPM untersuchte.

Dr. Alexander Sieck (Paderborn) danke ich für die gute Zusammenarbeit zu dem Thema der Leerstellencluster in Silizium – etwas außerhalb seines eigentlichen Dissertationsthemas, bei dem es um Stabilität und Form von Silizium-Clustern ging.

Dr. Juha Lento (Helsinki) danke ich für die Zusammenarbeit zu Zwischengitteratomen in SiC.

Dr. Eva Rauls danke ich für die gute Zusammenarbeit zur Diffusion von Zwischengitteratomen in SiC.

PD Dr. Ehrenfried Zschech (AMD früher Airbus) und Dr. Ulrich Hornauer (FZ Rosendorf) danke ich für die Zusammenarbeit während der Untersuchungen an den Flugzeugaluminiumlegierungen.

PD Dr. Nico Stolwijk (Münster) danke ich für interessante Diskussionen zum Thema der Diffusion in GaP.

Prof. Hans-Eckard Schaefer und Dr. Wolfgang Sprengel (beide Stuttgart) sowie Prof. Xiang Yi Zhang (Beijing) sei für die reibungslose Zusammenarbeit zu Molybdändisilizid gedankt.

Dr. Matz Haaks danke ich für die gründliche und kritische Durchsicht des Manuskripts – er fühlte sich offensichtlich in der Rolle des ‘Advocatus Diaboli’ sehr wohl.

Die dieser Habilitation zugrunde liegenden Forschungsarbeiten wären ohne großzügige Zuteilung von CPU-Zeit auf Parallelrechnern nicht möglich gewesen: Dem Center of Scientific Computing (CSC) Helsinki sei Dank für umfangreiche Rechenzeit auf der Cray T3E bis Ende 2002. Dem John von Neumann Institut for Computing (NIC) am FZ Jülich sei

für die Zuteilung von Ressourcen während der Rechenzeitperioden 2003/04 und 2004/05 gedankt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Forschungsstipendium gefördert unter STA 527/1-1 (September 1998 – August 1999), der Europäischen Union für einen Marie-Curie Research Grant – Proposal No. ERB-4001-GT-97-1429 – (September 1999 – Februar 2001).

In Helsinki war der wichtigste Mitarbeiter der, dessen Anwesenheit man selten bemerkte, da die Rechner fast immer reibungslos funktionierten. So sei Oskari Jääskeläinen dafür gedankt, daß er es den Wissenschaftlern ermöglichte, sich auf ihre Forschung zu konzentrieren. Ebenfalls sehr erfreulich waren Oskaris musikalische Einlagen zusammen mit dem HUT-Männerchor zu diversen ‘Karonkas’.

In Bonn sorgten Torge Szczepanek im HISKP und Ingo Müller in der Maier-Gruppe für ein weitgehend reibungsloses Funktionieren der Rechner.

In Helsinki waren die mit wissenschaftlichen Aktivitäten einhergehenden Saunagänge zu jeder Jahreszeit besonders reizvoll – auch wenn es nie zum Eislochten tauchen reichte.

Die Skitouren mit dem Fysiikan Laboratorio waren – schon bei meinem ersten Besuch 1995, wo ich noch nicht ahnte, daß ich drei Jahre später als PostDoc in Otaniemi anfangen würde – ein unvergeßliches Erlebnis. Hier sei insbesondere Leena Torpo für die Organisation sowie Bernardo Barbiellini und Fabio Bernardini für die nette Gesellschaft gedankt, die uns in den folgenden Tagen in ein finnisches Kino führte. Der Film ‘Die Farbe weiß’ war zwar sehr interessant, die Schauspieler benutzten aber die Sprache der Originalschauplätze (Paris und Polen). So änderte sich nach etwa 10 Minuten die Sprache von Französisch auf Polnisch – leider nur mit finnischen Untertiteln.

Allen Teilnehmer der Kaffeerunde im Fyslab sei für die oft interessanten Diskussionen gedankt. Regelmäßig traf man dort Andres, Eira, Kimmo, Klaus, Martti, Risto und andere.

Vielen Dank an Kimmo, Jaani und Jonathan für ein paar schöne Tennisdoppel in der Halle. Andres Ayuela sei für die angenehme Gesellschaft bei der Kaffeerunde wie auch privat gedankt – sowie für gelegentliches Joar-Sitting.

Leena Torpo danke ich für ihre nette Gesellschaft auch außerhalb der Wissenschaft – u. a. eine Einladung zu gutem italienischem Essen und die Probefahrt auf ihrem Tandem, sowie für ihre unvergessliche Karonka.

Nicht vergessen sollte ich auch Eira Seppälä, die mit mir das Büro teilte, und immer für eine angenehme Atmosphäre sorgte. Sie wußte immer den richtigen Link zu verschiedenen Internetseiten. Auch gab sie mir, während sie programmierte bzw. ihren Code entwanzte (engl.: debugging), oft die Gelegenheit, einige finnische Kraftausdrücke zu lernen.

Allen anderen Mitarbeitern der TU Helsinki, die immer hilfsbereit und höflich waren, sei für ihre Unterstützung in administrativen Angelegenheiten gedankt.

In Bonn möchte ich mich bei allen zu meiner Zeit aktiven ‘Positronis’ (Carsten Bennewitz, Matz Haaks, Martin Hövel, Ingo Müller, Thorsten Müller, Christine Negrini, Pekka Pursula, Andreas Puls, Michael Roebel, Stefan Sonneberger und Christiane Zamponi) aber auch den ‘Magnetikern’ (Moritz Beckmann, Lucian Isfan und Andreas Goris) sowie den NMR-lern (Poornima Anbalagan, Christoph Bommas, Andre Engelbertz, Tyler Hartman, Abdelilah Sameh und Joachim Schüth) für die gute Atmosphäre in der ‘Maier-Gruppe’ bedanken. Die Gruppenausflüge (Segeln, Kanu- und Radfahren) waren immer sehr ereignisreich. Nicht zu vergessen seien hier zu guter letzt die Jung-Diplomanden Christian

Lenk, Patrick Eich und Ole Oehms.

Zur guten Atmosphäre in der Arbeitsgruppe trugen auch die regelmäßigen Einladungen ins Maier'sche Haus bei. Hier sei insbesondere der 'Chefin' Gerlinde Maier für ihre Freundlichkeit und Geduld sowie das immer sehr leckere Essen gedankt.

Meinen Eltern Ute und Wolfgang Staab möchte ich für ihre kontinuierliche Unterstützung auf dem langen Weg vom Abitur über das Studium mit einem Auslandsjahr in Stockholm, die Promotion im 'wilden Osten', den Auslandsaufenthalt als PostDoc im fernen Norden bis zur Habilitation danken.

Meiner Frau Simone möchte ich dafür danken, daß sie – wahrscheinlich aus eigener Erfahrung – besonders in den letzten beiden Jahren in der Lage war, viel Geduld und Verständnis für meine Arbeit als Wissenschaftler aufzubringen.

Meinen Kindern Joar (9), Jonna (5) und Freya (1) möchte ich dafür danken, daß sie es immer wieder schafften mich vor und nach (manchmal aber auch während) der Arbeit zu zerstreuen. Sicherlich konnte ich nur so die nötige Kreativität für interessante Fragestellungen entwickeln. Geduld und Verständnis für die Arbeit eines Wissenschaftlers aufzubringen läßt mit sinkendem Alter doch sehr stark nach. So blieb – außer wenn ich auf Dienstreise war – am Abend fast immer Zeit für ein 'Mensch-ärgere-Dich-nicht!' mit den beiden 'Großen' oder eine Partie Schach mit Jonna – sowie zum Abschluß des Tages eine längere Gute-Nacht-Geschichte und die 'Trollmor'.

Literatur

- [Ach99] Norbert Achtziger. *Elektronische Eigenschaften von Fremdatomen in Halbleitern: Identifikation durch Markierung mit radioaktiven Isotopen*. Habilitation, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany, 1999.
- [Ack01] G.J. Ackland. High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors. *Rep. Prog. Phys.* **64**: 483–516 (2001).
- [Ada88] Gerhard Adam und Otto Hittmair. *Wärmetheorie*. dritte Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig 1988.
- [AK94] P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn, und D.O. Welch. Characterization of defects in Si and in SiO₂-Si using positrons. *J. Appl. Phys.* **76**(9): 4935–4982 (1994).
- [Ala95] M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M.J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi, und R.M. Nieminen. Identification of vacancy defects in compound semiconductors by core-electron annihilation: Application to InP. *Phys. Rev.* **B51**(7): 4176–4185 (1995).
- [Ala96] M. Alatalo, B. Barbiellini, M. Hakala, H. Kauppinen, T. Korhonen, M.J. Puska, K. Saarinen, P. Hautojärvi, und R.M. Nieminen. Theoretical and experimental study of positron annihilation with core electrons in solids. *Phys. Rev.* **B54**(4): 2397–2409 (1996).
- [Arp02] S. Arpiainen, K. Saarinen, P. Hautojärvi, L. Henry, M.-F. Barthe, und C. Corbel. Optical transitions of the silicon vacancy in 6H-SiC studied by positron annihilation spectroscopy. *Phys. Rev.* **B66**: 075206 (2002).
- [Bar92] H.J. von Bardeleben, M.O. Manasreh, D.C. Look, K.R. Evans, und C.E. Stutz. Electron-paramagnetic-resonance study of GaAs grown by low-temperature molecular beam epitaxy. *Phys. Rev.* **B45**(7): 3372–3375 (1992).
- [Bar95] B. Barbiellini, M.J. Puska, T. Torsti, und R.M. Nieminen. Gradient correction for positrons in solids. *Phys. Rev.* **B51**(11): 7341–7344 (1995).
- [Bar96] B. Barbiellini, M.J. Puska, T. Korhonen, A. Harju, T. Torsti, und R.M. Nieminen. Calculation of positron states and annihilation in solids: A density-gradient-correction scheme. *Phys. Rev.* **B53**(24): 16201–16213 (1996).
- [Bec97] F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, und J. Furthmüller. Polytypism and properties of silicon carbide. *phys. stat. sol. (b)* **162**: 35–62 (1997).

- [Ben02] K. Bennewitz, M. Haaks, T.E.M. Staab, S. Eisenberg, T. Lampe, und K. Mairer. Positron annihilation spectroscopy — a non-destructive method for lifetime predictions in the field of dynamical testing. *Z. Metallkd.* **93**(8): 778–783 (2002).
- [Ber69] B. Bergensen und M.J. Stott. The effect of vacancy formation on the temperature dependence of the positron lifetime. *Solid State Commun.* **7**: 1203–1205 (1969).
- [Bet87] H. Bethge und J. Heydenreich (Hrsg.). *Electron Microscopy in Solid State Physics*, Elsevier, Amsterdam 1987.
- [Bin04] Kurt Binder. Computersimulationen. *Physik Journal* **3**(5): 25–30 (2004).
- [Bli93] D.E. Bliss, W. Walukiewicz, und E.E. Haller. Annealing of As_{Ga}-related defects in LT-GaAs: The role of gallium vacancies. *J. Electronic Materials* **22**(12): 1401–1404 (1993).
- [Boc97] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, und M. Scheffler. Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: Electronic structure, static and elastic properties and ab-initio molecular dynamics. *Comp. Phys. Comm.* **107**(1-3): 187–222 (1997).
- [Boc03] M. Bockstedte, A. Mattausch, und O. Pankratov. Ab initio study of the migration of intrinsic defects in 3C-SiC. *Phys. Rev.* **B68**(20): 205201/1–17 (2003).
- [Boc04] M. Bockstedte, A. Mattausch, und O. Pankratov. Ab initio study of the annealing of vacancies and interstitials in cubic SiC: Vacancy-interstitial recombination and aggregation of carbon interstitials. *Phys. Rev.* **B69**(23): 235202/1–13 (2004).
- [Bor86] E. Borónski und R.M. Nieminen. Electron-positron density functional theory. *Phys. Rev.* **B34**(6): 3820–3831 (1986).
- [Bör99] F. Börner, S. Eichler, A. Polity, R. Krause-Rehberg, R. Hammer, und M. Jurisch. Large-depth defect profiling in GaAs wafers after saw cutting. *Appl. Surf. Sci.* **149**: 151–158 (1999).
- [Bra67] W. Brandt. In A.T. Stewart und L.O. Roellig (Hrsg.), *Positron Annihilation*, Seite 178, Academic Press, New York · London 1967.
- [Bra83] W. Brandt und A. Dupasquier (Hrsg.). *Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” – Positron Solid State Physics*, North Holland, Amsterdam 1983.
- [Bra96] G. Brauer, W. Anwand, E.-M. Nicht, J. Kuriplach, M. Šob, N. Wagner, P.G. Coleman, M.J. Puska, und T. Korkonen. Evaluation of some basic positron-related characteristics of SiC. *Phys. Rev.* **B54**(4): 2512–2517 (1996).
- [Byr79] J.G. Byrne. A review of positron studies of the annealing of the cold worked state. *Metal. Trans. A.* **10A**(7): 791–807 (1979).

- [Cha88a] D.J. Chadi und K.J. Chang. Magic numbers for vacancy aggregation in crystalline Si. *Phys. Rev.* **B46**(15): 9400–9407 (1988).
- [Cha88b] D.J. Chadi und K.J. Chang. Metastability of the isolated arsenic-antisite defect in GaAs. *Phys. Rev. Lett.* **60**(21): 2187–2190 (1988).
- [Cha02] D.J. Chakrabarti, Yingguo Peng, und David E. Laughlin. Precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions and the role of the Q' and related phases. *Mater. Sci. Forum.* **396-402**: 857–862 (2002).
- [Che66] L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbett, und G.D. Watkins. 1.8-, 3.3-, and 3.9- μ bands in irradiated silicon: Correlations with the divacancy. *Phys. Rev.* **152**(2): 761–774 (1966).
- [Che93] C.J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, New York 1993.
- [Che96] N. Chen, Y. Wang, H. He, und L. Lin. Effects of point defects on lattice parameters of semiconductors. *Phys. Rev.* **B54**(12): 8516–8521 (1996).
- [Cla92] A. Claverie und Z. Liliental-Weber. Structure and orientation of As precipitates in GaAs grown at low temperature by molecular beam epitaxy. *Phil. Mag.* **A65**(4): 981–1002 (1992).
- [Coh97] R.M. Cohen. Point defects and diffusion in thin films of GaAs. *Mater. Sci. Eng.* **R20**(5): 167–280 (1997).
- [Con69] D.C. Connors und R.N. West. Positron annihilation and defects in metals. *Phys. Lett.* **30A**(1): 24–25 (1969).
- [Cor88] C. Corbel, M. Stucky, P. Hautojärvi, und K. Saarinen. Positron-annihilation spectroscopy of native vacancies in as-grown GaAs. *Phys. Rev.* **B38**(12): 8192–8208 (1988).
- [Dab89] J. Dabrowski und M. Scheffler. Isolated arsenic-antisite in GaAs and the properties of EL2. *Phys. Rev.* **B40**(15): 10391–10401 (1989).
- [Dek64] I.Ya. Dekhtyar, D.A. Levina, und V.S. Mikhalenkov. Electron-positron annihilation in plastically deformed metals. *Soviet. Phys. Dokl.* **9**(6): 492–494 (1964).
- [Dlu85] G. Dlubek, O. Brümmer, und R. Krause. Classification of positron traps in age-hardenable Al-alloys. In P.C. Jain, R.M. Singru, und K.P. Gopinathan (Hrsg.), *Proceedings of the 7th Int. Conf. on Positron Annihilation, New Dehli, India*, Seiten 883–885, World Scientific, Singapore 1985.
- [Dlu86] G. Dlubek, R. Krause, O. Brümmer, und F. Plazaola. Study of formation and reversion of Guinier-Preston zones in Al-4.5 at% Zn-x at% Mg alloys by positrons. *J. Mater. Sci.* **21**: 853–858 (1986).
- [Dlu87a] G. Dlubek. Positron studies of decomposition phenomena in Al alloys. *Mater. Sci. Forum* **13-14**: 15 (1987).

- [Dlu87b] G. Dlubek und R. Krause. Positron studies of defects in III-V semiconductor compounds. *phys. stat. sol. (a)* **102**: 443–479 (1987).
- [Dom96] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, und K. Urban. Microscopic identification of the compensation mechanism in Si-doped GaAs. *Phys. Rev.* **B54**(15): 10288–10291 (1996).
- [Dup98] A. Dupasquier, P. Folegati, N. de Diego, und A. Somoza. Current positron studies of structural modifications in age-hardenable metallic systems. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**: 10409–10422 (1998).
- [Dup04] A. Dupasquier, G. Kögel, und A. Somoza. Studies of light alloys by positron annihilation techniques. *Acta Materialia* **52**: 4707–4726 (2004).
- [Ebe94] Ph. Ebert, K. Urban, und M.G. Lagally. Charge state dependent structural relaxation around anion vacancies on InP (110) and GaAs (110) surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **72**(6): 840–843 (1994).
- [Egg01] W. Egger, G. Bischof, V. Gröger, und G. Krexner. Identification of defect sites in FeAl by Doppler spectroscopy of core electrons. *Mater. Sci. Forum* **363-365**: 82–84 (2001).
- [Eic98] Stefan Eichler. *Untersuchungen zu leerstellenartigen Kristalldefekten nach Ionenimplantation in Halbleitern*. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, FB Physik, Fr.-Bach-Platz 6, 06108 Halle/Saale, Germany, 1998.
- [Eic99] S. Eichler und R. Krause-Rehberg. Comparison of experimental and theoretical doppler broadening line-shape parameters. *Appl. Surf. Sci.* **149**: 227–233 (1999).
- [Els98] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Shuhai, und G. Seifert. A self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex material properties. *Phys. Rev.* **B58**(11): 7260–7268 (1998).
- [Esc88] H. Eschrig. *Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems*. Springer-Verlag, Berlin 1988.
- [Fee93] R.M. Feenstra, J. M. Woodall, und G.D. Pettit. Observation of bulk defects by scanning tunneling microscopy and spectroscopy: Arsenic antisite defects in GaAs. *Phys. Rev. Lett.* **71**(8): 1176–1179 (1993).
- [Fey39] R.P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.* **56**(4): 340–343 (1939).
- [Fra00] Th. Frauenheim, G. Seifert, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, und R. Scholz. A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology. *phys. stat. sol. (b)* **217**(1): 41–62 (2000).

- [Fra02] Th. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Köhler, M. Armkretz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, und S. Suhai. Atomistic simulations of complex materials: Ground-state and excited-state properties. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**: 3015–3047 (2002).
- [Fuc99] M. Fuchs und M. Scheffler. Ab-initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Comp. Phys. Comm.* **119**: 67–98 (1999).
- [Geb97a] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, C. Domke, Ph. Ebert, und K. Urban. Identification and quantification of defects in highly Si-doped GaAs by positron annihilation and scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **78**(17): 3334–3337 (1997).
- [Geb97b] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, S. Eichler, M. Luysberg, H. Sohn, und E.R. Weber. Ga vacancies in low-temperature-grown GaAs identified by slow positrons. *Appl. Phys. Lett.* **71**(5): 638–640 (1997).
- [Geb99] J. Gebauer, M. Lausmann, T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, M. Hakala, und M.J. Puska. Microscopic identification of native donor Ga-vacancy complexes in Te-doped GaAs. *Phys. Rev.* **B60**(3): 1464–1467 (1999).
- [Geb00a] J. Gebauer, F. Börner, R. Krause-Rehberg, T.E.M. Staab, W. Bauer-Kugelman, G. Kögel, W. Triftshäuser, P. Specht, R. Lutz, E.R. Weber, und M. Luysberg. Defect identification in GaAs grown at low temperatures by positron annihilation. *J. Appl. Phys.* **87**(12): 8368–8379 (2000).
- [Geb00b] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, und T.E.M. Staab. Lifetime of positrons in the GaAs lattice. *phys. stat. sol. (a)* **220**: R1–R3 (2000).
- [Geb00c] Jörg Gebauer. *Native Leerstellen in GaAs — Der Einfluß von Stöchiometrie und Dotierung*. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, FB Physik, Fr.-Bach-Platz 6, 06108 Halle/Saale, Germany, 2000.
- [Geb01] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, C. Domke, Ph. Ebert, K. Urban, und T.E.M. Staab. Direct identification of As vacancies in GaAs using positron annihilation calibrated by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev.* **B63**(4): 045203/1–9 (2001).
- [Geb03] J. Gebauer, E.R. Weber, N.D. Jäger, K. Urban, und Ph. Ebert. Determination of the charge carrier compensation mechanism in Te-doped GaAs by scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **82**(13): 2059–2061 (2003).
- [Goe99] Stefan Goedecker. Linear scaling electronic structure methods. *Rev. Mod. Phys.* **71**(4): 1085–1123 (1999).
- [Gre97] H. Greif, M. Haaks, U. Holzwarth, U. Männig, M. Tongbhoyai, T. Wider, K. Mair, J. Bühr, und B. Huber. High resolution positron-annihilation spectroscopy with a new positron microprobe. *Appl. Phys. Lett.* **71**(15): 2115–2117 (1997).

- [Haa84] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*. zweite Auflage, Springer Verlag, Berlin 1984.
- [Haa03] Mathias Haaks. *Positronenspektroskopie an Ermüdungsrissen und Spanwurzeln*. Dissertation, HISKP, Universität Bonn, Nußallee 14-16, D-53115 Bonn, Germany, 2003.
- [Haa05] M. Haaks, T.E.M. Staab, K. Saarinen, und K. Maier. Chemical sensitivity in positron annihilation with just one single detector. *phys. stat. sol. (a)* **202**(4): R38–R40 (2005).
- [Hak94] Hermann Haken und Hans Christian Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. zweite Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1994.
- [Hak98] M. Hakala, M.J. Puska, und R.M. Nieminen. Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si. *Phys. Rev.* **B57**(13): 7621–7627 (1998).
- [Has97] J.L. Hastings, S.K. Estreicher, und P.A. Fedders. Vacancy aggregates in silicon. *Phys. Rev.* **B56**(16): 10215 (1997).
- [Hau79] P. Hautojärvi. *Positrons in Solids, Topics in Current Physics*, Vol. **12**. erste Auflage, Springer Verlag, Berlin · Heidelberg 1979.
- [Hau82] P. Hautojärvi, J. Johansson, A. Vehanen, J. Yli-Kaupilla, J. Hillairet, und P. Tsai. Trapping of positrons at vacancies in magnesium. *Appl. Phys.* **A27**(1): 49–56 (1982).
- [Hau93] P. Hautojärvi, J. Mäkinen, S. Palko, K. Saarinen, C. Corbel, und L. Liskay. Point defects in III-V materials grown by molecular beam epitaxy at low temperature. *Mater. Sci. Eng.* **B22**: 16–22 (1993).
- [Hau95] H. Hausmann und P. Ehrhart. Ga-vacancies and As_{Ga}-antisites in electron irradiated GaAs. *Mater. Sci. Forum* **196-201**: 1255–60 (1995).
- [Hau99] Michael Haugk. *Theoretische Untersuchungen von komplexen GaAs Strukturen*. Dissertation, Fachbereich Physik der Universität GH Paderborn, Pohlweg 55, D-33098 Paderborn, Germany, 1999.
- [Hau00] M. Haugk, J. Elsner, Th. Frauenheim, T.E.M. Staab, C.D. Latham, R. Jones, H.S. Leipner, T. Heine, G. Seifert, und M. Sternberg. Structure, energetics, and electronic properties of complex III-V semiconductor systems. *phys. stat. sol. (b)* **217**: 473–511 (2000).
- [Heh86] Th. Hehenkamp, Th. Kurschat, und W. Lühr-Tanck. Positron lifetime spectroscopy in copper. *J. Phys. F: Metal Phys.* **16**: 981–987 (1986).
- [Heh94] Th. Hehenkamp. Absolute vacancy concentration in noble metals and some of their alloys. *J. Phys. Chem. Solids* **55**: 907–915 (1994).
- [Hel37] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig 1937.

- [Hoh64] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**(3B): B864–B871 (1964).
- [Hoz92] N. Hozhabri, R.C. Hyer, S.C. Sharma, J.Y. Ma, R.N. Pathak, und K. Alavi. Monoenergetic positron beam, positron lifetime, and Hall-effect measurements in III-V epilayers grown at low temperatures by molecular beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol.* **10**(2): 788–92 (1992).
- [Hua92] M. Huang, Y. Wang, J. Yang, Y. He, Y. Guo, und C. Liu. The study of neutron-irradiated Si by positron annihilation. *Mater. Sci. Forum* **105-110**: 1071–1076 (1992).
- [Hüb95] Ch. Hübner, T. Staab, und R. Krause-Rehberg. Positron diffusion in fine-grained materials – A Monte-Carlo simulation. *Appl. Phys.* **A61**: 203–206 (1995).
- [Hur79a] D.T.J. Hurle. Revised calculation of point defect equilibria and non-stoichiometry in gallium arsenide. *J. Phys. Chem. Solids* **40**(8): 613–26 (1979).
- [Hur79b] D.T.J. Hurle. Solubility and point defect-dopant interactions in GaAs. I. Tellurium doping. *J. Phys. Chem. Solids* **40**(8): 627–37 (1979).
- [Hur99] D.T.J. Hurle. A comprehensive thermodynamic analysis of native point defects and dopant solubilities in gallium arsenide. *J. Appl. Phys.* **85**(10): 6957–7022 (1999).
- [Ito97] H. Itoh, A. Kawasuso, T. Ohshima, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Tanigawa, S. Misawa, H. Okumura, und S. Yoshida. Intrinsic defects in cubic silicon carbide. *phys. stat. sol. (b)* **162**: 173–198 (1997).
- [Jon24] J.E. Jones. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A106**: 463–477 (1924).
- [Jon89] R.O. Jones und O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* **61**(3): 689–746 (1989).
- [Kam89] M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B.-Y. Tsaur, und A.R. Calawa. Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperature. *Appl. Phys. Lett.* **54**(19): 1881–1883 (1989).
- [Kee93] D.J. Keeble, M.T. Umlor, P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn, und P.W. Cooke. Annealing of low-temperature GaAs studied using a variable energy positron beam. *Appl. Phys. Lett.* **63**(1): 87–89 (1993).
- [Koh65] W. Kohn und L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**: A1133–A1138 (1965).
- [Kor96] T. Korhonen, M.J. Puska, und R.M. Nieminen. First-principles calculation of positron annihilation characteristics in metal vacancies. *Phys. Rev.* **B54**(21): 15016–15024 (1996).

- [Kos99] F.K. Koschnik und J.-M. Spaeth. Structural analysis of intrinsic defects in GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ by magnetooptically detected magnetic resonance spectroscopy. *phys. stat. sol. (a)* **216**: 817–907 (1999).
- [KR93] R. Krause-Rehberg, M. Brohl, H.S. Leipner, Th. Drost, A. Polity, U. Beyer, und H. Alexander. Defects in plastically deformed semiconductors studied by positron annihilation: Silicon and germanium. *Phys. Rev.* **B47**(20): 13266–13275 (1993).
- [KR94] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, A. Kupsch, A. Polity, und T. Drost. Positron study of defects in as-grown and plastically deformed GaAs:Te. *Phys. Rev.* **B49**(4): 2385–2395 (1994).
- [KR99] R. Krause-Rehberg und H.S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors*. erste Auflage, Springer Verlag, Berlin 1999.
- [KR04] R. Krause-Rehberg, V. Bondarenka, J. Pöpping, N.A. Stolwijk, T.E.M. Staab, und U. Södervall. Observation of vacancies during Zn diffusion in GaP. *Mater. Sci. Forum* **445-446**: 26–30 (2004).
- [Kra85] R. Krause, G. Dlubek, und G. Wendrock. Structural changes during post-ageing of an Al-Zn (15 at.%) alloy at 100°C studied by positron annihilation, small angle X-ray scattering and microhardness measurements. *Cryst. Res. Technol.* **20**(11): 1495–1501 (1985).
- [Kra90] R. Krause, K. Saarinen, P. Hautojärvi, A. Polity, und G. Gärtner C. Corbel. Observation of a monovacancy in the metastable state of the EL2 defect in GaAs by positron annihilation. *Phys. Rev. Lett.* **65**(26): 3329–3332 (1990).
- [Kre94] G. Kresse und J. Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**: 8245–8258 (1994).
- [Kre96] G. Kresse und J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab-initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev.* **B54**(16): 11169–11186 (1996).
- [Lai99] T. Laine, K. Saarinen, P. Hautojärvi, C. Corbel, und M. Missous. Defects in GaAs grown by molecular-beam epitaxy at low-temperatures: Stoichiometry, doping, and deactivation of *n*-type conductivity. *J. Appl. Phys.* **86**(4): 1888–1897 (1999).
- [Lan93] M. Lannoo. Basic principles governing the surface atomic structure of zinc blende semiconductors. *Mater. Sci. Eng.* **B22**: 1–8 (1993).
- [Lan97] J.I. Landman, C.G. Morgan, J.T. Schick, P. Papoulias, und A. Kumar. Arsenic interstitials and interstitial complexes in low-temperature grown GaAs. *Phys. Rev.* **55**(23): 15581–15586 (1997).
- [Lee73] Young-Hoon Lee und James W. Corbett. EPR studies in neutron-irradiated silicon: A negative charge state of a nonplanar five-vacancy cluster (V_5^-). *Phys. Rev.* **B8**(6): 2810–2826 (1973).

- [Lee74] Young-Hoon Lee und James W. Corbett. EPR study of defects in neutron-irradiated silicon: Quenched-in alignment under $\langle 110 \rangle$ -uniaxial stress. *Phys. Rev.* **B9**(10): 4351–4361 (1974).
- [Lei99] H.S. Leipner, C.G. Hübner, T.E.M. Staab, M. Haugk, und R. Krause-Rehberg. Positron annihilation at dislocations and related point defects in semiconductors. *phys. stat. sol. (a)* **171**: 377–382 (1999).
- [Lei00] H.S. Leipner, C.G. Hübner, T.E.M. Staab, M. Haugk, A. Sieck, R. Krause-Rehberg, und T. Frauenheim. Vacancy clusters in plastically deformed semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**(49): 10071–10078 (2000).
- [Lei01] Hartmut S. Leipner. *Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Punktdefekten in Halbleitern*. Habilitation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, FB Physik, Fr.-Bach-Platz 6, D-06108 Halle/Saale, Germany, 2001.
- [Len04] J. Lento, L. Torpo, T.E.M. Staab, und R.M. Nieminen. Self-interstitials in 3C-SiC. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**: 1053–1060 (2004).
- [Lin00] C.C. Ling, A.H. Deng, S. Fung, und C.D. Beling. Positron lifetime spectroscopy studies of as-grown 6H-silicon carbide. *Appl. Phys.* **A70**: 33–38 (2000).
- [Liu95a] X. Liu, A. Prasad, W.M. Chen, A. Kurpiewski, A. Stoschek, Z. Liliental-Weber, und E.R. Weber. Native point defects in low-temperature-grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **65**(23): 3002–3004 (1995).
- [Liu95b] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, und W. Walukiewicz. Native point defects in low-temperature-grown GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **67**(2): 279–281 (1995).
- [Loo95] D.C. Look, Z.Q. Fang, und J.R. Sizelove. Accurate measurement of capture cross sections in deep level transient spectroscopy: application to EL2 in GaAs. *J. Electronic Materials* **24**(10): 1461–4 (1995).
- [Luy98] M. Luysberg, H. Sohn, A. Prasad, P. Specht, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, J. Gebauer, und R. Krause-Rehberg. Effects of the growth temperature and As/Ga flux ratio on the incorporation of excess As into low temperature GaAs. *J. Appl. Phys.* **83**(1): 561–566 (1998).
- [LW91] Z. Liliental-Weber, W. Swider, K.M. Yu, J. Kortright, F.W. Smith, und A.R. Calawa. Breakdown of crystallinity in low-temperature-grown GaAs layers. *Appl. Phys. Lett.* **58**(19): 2153–2155 (1991).
- [LW93] Z. Liliental-Weber, K.M. Yu, und J. Washburn. Anomalies in annealed LT-GaAs samples. *J. Electronic Materials* **22**(12): 1395–1399 (1993).
- [LW95] Z. Liliental-Weber, X.W. Lin, und J. Washburn. Rapid thermal annealing of low-temperature GaAs layers. *Appl. Phys. Lett.* **66**(16): 2086–2088 (1995).

- [Lyn77] K.G. Lynn, J.R. MacDonald, R.A. Boie, L.C. Feldman, J.D. Gabbe, M.F. Robbins, E. Bonderup, and J. Golovchenko. Positron-annihilation momentum profiles in aluminum: Core contribution and the independent particle model. *Phys. Rev. Lett.* **38**(5): 241–244 (1977).
- [Lyn79] K.G. Lynn, J.E. Dickman, W.L. Brown, M.F. Robbins, and E. Bonderup. Vacancies studied by positron annihilation with high-momentum core electrons. *Phys. Rev.* **B20**(9): 3566–3572 (1979).
- [Mac64] J.K. MacKenzie, G.F.O. Langstroth, B.T.A. McKee, and C.G. White. Some temperature effects on positron annihilation in metals. *Can. J. of Physics* **42**(10): 1837–1846 (1964).
- [Mac67] J.K. MacKenzie, T.L. Khoo, A.B. McDonald, and B.T.A. McKee. Temperature dependence of positron mean lives in metals. *Phys. Rev. Lett.* **19**(17): 946–948 (1967).
- [Mad89] O. Madelung und M. Schulz (Hrsg.). *Landolt-Börnstein — Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik — Neue Serie — Gruppe III: Kristall und Festkörperphysik Band 22: Halbleiter Teilband b: Störstellen und Defekte in Elementen der IV. Hauptgruppe und III-V-Verbindungen*, Springer-Verlag, Berlin 1989.
- [Mag87] J. Maguire, R. Murray, R.C. Newman, R.B. Deall, and J.J. Harris. Mechanism of compensation in heavily silicon-doped gallium arsenide grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **50**(9): 516–518 (1987).
- [Mai79] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H.-E. Schaefer, and A. Seeger. High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals. *Phil. Mag.* **A40**(5): 701–728 (1979).
- [Mak95] G. Makov und M.C. Payne. Periodic boundary condition in *ab initio* calculations. *Phys. Rev.* **B51**(7): 4014–4022 (1995).
- [Man78] S. Mantl und W. Triftshäuser. Defect annealing studies on metals by positron annihilation and electrical resistivity measurements. *Phys. Rev.* **B17**(4): 1645–1652 (1978).
- [Man90] M.O. Manasreh, D.C. Look, K.R. Evans, and C.E. Stutz. Infrared absorption of deep defects in molecular-beam-epitaxial GaAs layers grown at 200°C: Observation of an EL2-like defect. *Phys. Rev.* **B41**(14): 10272–10275 (1990).
- [Mat95] T. Mattila und R.M. Nieminen. Direct antisite formation in electron irradiation of GaAs. *Phys. Rev. Lett.* **74**(14): 2721–2724 (1995).
- [Mel90] M.R. Melloch, N. Otsuka, J.M. Woodall, A.C. Warren, and J.L. Freeouf. Formation of arsenic precipitates in GaAs buffer layers grown by molecular beam epitaxy at low substrate temperature. *Appl. Phys. Lett.* **57**(15): 1531–1533 (1990).

- [Mia00] W.F. Miao und D.E. Laughlin. Effects of Cu content and preaging on precipitation characteristics in aluminum alloy 6022. *Metallurgical and Materials Transactions A* **31A**: 361–371 (2000).
- [MK89a] Motoko-Kwete, D. Segers, M. Dorikens, L. Dorikens-Vanpraet, P. Clauws, und I. Lemanhieu. Positron annihilation study of defects in electron irradiated silicon. In L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, und D. Segers (Hrsg.), *Positron Annihilation: Proceedings of the ICPA-8 Gent 1988*, Seiten 687–689, World Scientific, Singapore 1989.
- [MK89b] Motoko-Kwete, D. Segers, M. Dorikens, L. Dorikens-Vanpraet, P. Clauws, und I. Lemanhieu. Temperature characteristics of positron trapping at defects in electron-irradiated silicon. *Appl. Phys.* **A49**(6): 659–664 (1989).
- [Mod04] Hartwig Modrow. Tuning nanoparticle properties — the X-ray absorption spectroscopic point of view. *Appl. Spec. Rev.* **39**(2): 183–290 (2004).
- [Mog95] O.E. Mogensen. *Positron Annihilation in Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin 1995.
- [Mor94] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, und M. Burns. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technology. *J. Appl. Phys.* **76**(3) (1994).
- [Mut92] S. Muto, S. Tekeda, M. Hirata, K. Fujii, und K. Ibe. Structure of planar aggregates of Si in heavily Si-doped GaAs. *Phil. Mag.* **A66**(2): 257–68 (1992).
- [New73] R.C. Newman. *Infra-red Studies of Crystal Defects*. Taylor & Francis, London 1973.
- [New94] R.C. Newman. The lattice locations of silicon impurities in GaAs: Effects due to stoichiometry, the Fermi energy, the solubility limit and DX behaviour. *Semicond. Sci. Technol.* **9**(10): 1749–62 (1994).
- [Nie83] R.M. Nieminen. Defect and surface studies with positrons. In W. Brandt und A. Dupasquier (Hrsg.), *Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” – Positron Solid State Physics*, Seiten 359–407, North Holland, Amsterdam 1983.
- [Nor93] J.E. Northrup und S.B. Zhang. Dopant and defect energetics: Si in GaAs. *Phys. Rev.* **B47**(11): 6791–6794 (1993).
- [Ögü97] S. Ögüt, H. Kim, und J. R. Chelikowsky. *Ab initio* cluster calculations for vacancies in bulk Si. *Phys. Rev.* **B56**(18): R11353–R11356 (1997).
- [Ögü99] S. Ögüt und J.R. Chelikowsky. Large pairing Jahn-Teller distortions around divacancies in crystalline silicon. *Phys. Rev. Lett.* **83**(19): 3852–3855 (1999).
- [Pau93] P. Paufler, G. Wagner, und K. Grosse. Defect structure in Te-doped GaAs single crystals after plastic deformation. *Cryst. Res. Technol.* **28**(1): 3–10 (1993).

- [Pay92] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Alan, T.A. Arias, und J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab-initio* total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**(4): 1045–1097 (1992).
- [Per91] J.P. Perdew. Generalized gradient approximations for exchange and correlation: a look backward and forward. *Physica B* **172**(1-2): 1–6 (1991).
- [Per92] J.P. Perdew. Generalized gradient approximation for the fermion kinetic energy as a functional of the density. *Phys. Lett. A* **165**(1): 79–82 (1992).
- [Pol95] A. Polity, C. Nagel, und R. Krause-Rehberg. Vacancy type defects in GaAs after electron irradiation studied by positron lifetime spectroscopy. *Mater. Sci. Forum* **196-201**: 1249–54 (1995).
- [Pol98] A. Polity, F. Börner, S. Huth, S. Eichler, und R. Krause-Rehberg. Defects in electron-irradiated Si studied by positron-lifetime spectroscopy. *Phys. Rev.* **B58**(16): 10363–10377 (1998).
- [Poo83] C.P. Poole. *Electron Spin Resonance*. zweite Auflage, John Wiley & Sons, New York 1983.
- [Pöy98a] S. Pöykkö. *First Principles Calculations for Doping and Metastability in Semiconductors – Dissertation 105*. Dissertation, Laboratory of Physics, Helsinki University of Technology, FIN-02150 Espoo, Finland, 1998.
- [Pöy98b] S. Pöykkö, M.J. Puska, und R.M. Nieminen. Nitrogen-impurity–native-defect complexes in ZnSe. *Phys. Rev.* **B57**(19): 12174–12180 (1998).
- [Pra02] Alexander Prange und Hartwig Modrow. X-ray absorption spectroscopy and its application in biological, agricultural and environmental research. *Re/Views in Environmental Science and Bio/Technology* **1**: 259–276 (2002).
- [Pus83] M.J. Puska und R.M. Nieminen. Defect spectroscopy with positrons: A general calculational method. *J. Phys. F: Metal Phys.* **13**: 333–346 (1983).
- [Pus89] M.J. Puska. Electronic structure of point defects in III-V compound semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**: 7347–7366 (1989).
- [Pus94] M.J. Puska und R.M. Nieminen. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Rev. Mod. Phys.* **66**(3): 841–897 (1994).
- [Pus95] M.J. Puska, A.P. Seitsonen, und R.M. Nieminen. Electron-positron Car-Parinello methods: Self-consistent treatment of charge densities and ionic relaxations. *Phys. Rev.* **B52**(15): 10947–10961 (1995).
- [Pus98] M.J. Puska, S. Pöykkö, M. Pesola, und R.M. Nieminen. Convergence of supercell calculations for point defects in semiconductors: Vacancy in silicon. *Phys. Rev.* **B58**(3): 1318–1325 (1998).
- [Rau01] E. Rauls, T.E.M. Staab, Z. Hajnal, und Th. Frauenheim. Interstitial-based vacancy annealing in 4H-SiC. *Physica B* **308-310**: 645–648 (2001).

- [Rem02] A.A. Rempel, W. Sprengel, K. Blaurock, K.J. Reichle, J. Major, und H.-E. Schaefer. Identification of lattice vacancies on the two sublattices of SiC. *Phys. Rev. Lett.* **89**(18): 185501 (2002).
- [Saa91] K. Saarinen, P. Hautojärvi, P. Lanki, und C. Corbel. Ionization levels of As vacancies in as-grown GaAs studied by positron-lifetime spectroscopy. *Phys. Rev.* **B44**(19): 10585–10600 (1991).
- [Saa98] K. Saarinen, P. Hautojärvi, und C. Corbel. Positron annihilation spectroscopy of defects in semiconductors. In M. Stavola (Hrsg.), *Identification of Defects in Semiconductors*, Seiten 209–279, Academic Press, New York 1998.
- [Saa99] K. Saarinen, J. Nissilä, H. Kauppinen, M. Hakala, M.J. Puska, P. Hautojärvi, und C. Corbel. Identifikation of vacancy-impurity complexes in highly *n*-type Si. *Phys. Rev.* **B82**(9): 1883–1886 (1999).
- [Saa00] K. Saarinen. Characterization of native point defects in GaN by positron annihilation spectroscopy. In M.O. Manasreh (Hrsg.), *III-V Nitride Semiconductors: Electrical, Structural and Defect Properties*, Seiten 109–164, Elsevier, Amsterdam 2000.
- [Sag94] L. Sagalowicz, G. Hug, B. Bechet, P. Sainfort, und G. Lapasset. A study of the structural precipitation in the Al-Mg-Si-Cu system. In T.H. Sanders und E.A. Starke (Hrsg.), *The 4th International Conference on Aluminum Alloys*, Seiten 636–643, Atlanta 1994.
- [Sch88] P.J. Schultz und K.G. Lynn. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces. *Rev. Mod. Phys.* **60**(3): 701–79 (1988).
- [Sch98] G. Schwarz, A. Kley, J. Neugebauer, und M. Scheffler. Electronic and structural properties of vacancies on and below the GaP-(110) surface. *Phys. Rev.* **B58**(3): 1392–1400 (1998).
- [Sch02] J.T. Schick, C.G. Morgan, und P. Papoulias. First-principles study of As interstitials in GaAs: Convergence, relaxation, and formation energy. *Phys. Rev.* **66**: 195302 (2002).
- [See73] A. Seeger. Investigation of point defects in equilibrium concentrations with particular reference to positron annihilation techniques. *J. Phys. F: Metal. Phys.* **3**: 248–294 (1973).
- [Sei95] A.P. Seitsonen, M.J. Puska, und R.M. Nieminen. Real space electronic structure calculations: Combination of finite-difference and conjugate-gradient methods. *Phys. Rev.* **B51**(20): 14057–14061 (1995).
- [Sme83] L.C. Smedskjaer und M.J. Fluss. Experimental methods of positron annihilation for the study of defects in metals. In J.N. Mundy, S.J. Rothman, M.J. Fluss, und L.C. Smedskjaer (Hrsg.), *Methods of Experimental Physics Vol. 21 – Solid State: Nuclear Methods*, Seiten 77–145, Academic Press, Orlando 1983.

- [Sol02] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquere, P. Ordejón, und D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab-initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**: 2745–2779 (2002).
- [Som96] B. Somieski, T.E.M. Staab, und R. Krause-Rehberg. The data treatment influence on the spectra decomposition in positron lifetime spectroscopy; Part 1: On the interpretation of multi-component analysis studied by Monte-Carlo simulated model spectra. *Nucl. Instr. and Meth.* **A381**: 128–140 (1996).
- [Son01] N.T. Son, P.N. Hai, und E. Janzén. Intrinsic defects in silicon carbide polytypes. *Mater. Sci. Forum* **353-356**: 499–504 (2001).
- [Sör00] E. Sörman, N.T. Son, W.M. Chen, O. Kordina, C. Hallin, und Janzén. Silicon vacancy related defect in 4H and 6H SiC. *Phys. Rev.* **B61**(4): 2613–2620 (2000).
- [Spa92] J.-M. Spaeth und J. R. Niklas. *Structural Analysis of Point Defects in Solids: An Introduction to Multiple Magnetic Resonance*. Springer Series of Solid State Sciences 47, Berlin 1992.
- [Sta96] T.E.M. Staab, B. Somieski, und R. Krause-Rehberg. The data treatment influence on the spectra decomposition in positron lifetime spectroscopy; Part 2: The effect of source corrections. *Nucl. Instr. and Meth.* **A381**: 141–151 (1996).
- [Sta99a] T.E.M. Staab, M. Haugk, Th. Frauenheim, und H.S. Leipner. Magic number vacancy clusters in GaAs — structure and positron lifetime studies. *Phys. Rev. Lett.* **83**(26): 5519–5522 (1999).
- [Sta99b] T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, und B. Kieback. Positron annihilation in fine-grained materials and fine powders — an application to sintering of technically used metal powders. *J. Mater. Sci.* **34**: 3833–3851 (1999).
- [Sta99c] T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, B. Vetter, und B. Kieback. The influence of microstructure on the sintering process in crystalline metal powders investigated by positron lifetime spectroscopy: Part I: Electrolytic and spherical copper powder. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**(7): 1757–1786 (1999).
- [Sta00] T.E.M. Staab, E. Zschech, und R. Krause-Rehberg. Positron lifetime measurements for the characterization of nano-structural changes in the age hardenable AlCuMg 2024 alloy. *J. Mater. Sci.* **35**: 4667–4672 (2000).
- [Sta01a] T.E.M. Staab, R.M. Nieminen, J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, M. Luysberg, M. Haugk, und Th. Frauenheim. Do arsenic interstitial really exist in As-rich GaAs? *Phys. Rev. Lett.* **87**(4): 045504/1–4 (2001).
- [Sta01b] T.E.M. Staab, M.J. Puska, M. Hakala, A. Sieck, M. Haugk, Th. Frauenheim, und H.S. Leipner. Irradiation experiments revisited — stability and positron lifetime of large vacancy clusters in silicon. *Mater. Sci. Forum* **363-365**: 135–137 (2001).
- [Sta01c] T.E.M. Staab, L. Torpo, M.J. Puska, und R.M. Nieminen. Calculated positron annihilation parameters for defects in SiC. *Mater. Sci. Forum* **353-356**: 533–536 (2001).

- [Sta02] T.E.M. Staab, A. Sieck, M. Haugk, M.J. Puska, Th. Frauenheim, und H.S. Leipner. Stability of large vacancy clusters in Silicon. *Phys. Rev.* **B65**(11): 115210/1–11 (2002).
- [Sta03] T.E.M. Staab, R.M. Nieminen, M. Luysberg, J. Gebauer, und Th. Frauenheim. Strain relaxation in LT-GaAs by the agglomeration of As antisites. *Physica B* **340-342**: 293–298 (2003).
- [Sta05a] T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, U. Hornauer, und E. Zschech. Study of the precipitation process in AlMgSi (6061) and AlMgSiCu (6013) aluminum alloys by positron annihilation. *J. Mater. Sci.* in print, April 2005.
- [Sta05b] T.E.M. Staab, M. Luysberg, Th. Frauenheim, und R.M. Nieminen. Agglomeration of As antisites in As-rich LT-GaAs: Nucleation without a critical nucleus size. Accepted for publication in *Phys. Rev. Lett.*, April 2005.
- [Sta05c] T.E.M. Staab, M. Luysberg, Th. Frauenheim, und R.M. Nieminen. Arsenic precipitates in As-rich GaAs: Stabilization by gallium-vacancies? in preparation for *Appl. Phys. Lett.*, April 2005.
- [Sti85] F.H. Stillinger und T.A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev.* **B31**(8): 5262–5271 (1985).
- [Stö92] Joachim Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. erste Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1992.
- [Suz99] T. Suzuki, T. Yasutomi, und T. Tokunaka. Plastic deformation of GaAs at low temperature. *Phil. Mag.* **A79**(11): 2637–2654 (1999).
- [Tan91] T.Y. Tan, U. Gösele, und S. Yu. Point defects, diffusion mechanisms, and superlattice disordering in Gallium Arsenide based materials. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* **17**(1): 47–106 (1991).
- [Tan97] T.Y. Tan, P. Plekhanov, und U.M. Gösele. Nucleation barrier of voids and dislocation loops in silicon. *Appl. Phys. Lett.* **70**(13): 1715–1717 (1997).
- [Ter88] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev.* **B38**(14): 9902–9905 (1988).
- [Tha94] B. Thanaboonsombut und T.H. Sanders. A review of the physical metallurgy of 6013. In T.H. Sanders und E.A. Starke (Hrsg.), *The 4th International Conference on Aluminum Alloys*, Seiten 197–201, Atlanta 1994.
- [Tor01] L. Torpo, M. Marlo, T.E.M. Staab, und R.M. Nieminen. Comprehensive ab-initio study on properties of monovacancies and antisites in 4H-SiC. *J. Phys.: Condens. Mater* **13**: 6203–6231 (2001).
- [Tor02] L. Torpo, T.E.M. Staab, und R.M. Nieminen. Divacancy in 3C- and 4H-SiC: An extremely stable defect. *Phys. Rev.* **B65**(8): 085202/1–10 (2002).
- [Tu92] King-Ning Tu, James W. Mayer, und Leonard C. Feldman. *Electronic Thin Film Science*. Macmillan Publishing Company, New York 1992.

- [Uhl99] E. Uhlmann, H. Engel, R. Hammer, und C. Paesler. Single grain scratch tests on GaAs for the deformation of relevant engaging parameters for a ductile material removal. In P. McKweon et al. (Hrsg.), *Proc. 1st Euspen Internat. Conf. Bremen (Germany)*, Seiten 424–425, Shaker, Aachen 1999.
- [Uhl00] E. Uhlmann, G. Spur, H. Engel, und C. Paesler. Investigations on the ductile mode surface formation in surface grinding of monocrystalline silicon. In *Fertigungstechniken zur hochgenauen Endbearbeitung: Polnisch-Deutsches Seminar*, Seiten 48–58, TU Berlin, Germany, Berlin 2000.
- [Uhl01] E. Uhlmann, H. Engel, R. Hammer, und C. Paesler. Impact of diamond geometry on removal mechanisms during machining of GaAs. In A. Balsamo et al. (Hrsg.), *Proc. 2nd Euspen Internat. Conf. Turin (Italy)*, Seiten 706–707, Cranfield Univ., Bedford (UK) 2001.
- [Ull91] H. Ullmaier (Hrsg.). *Landolt-Börnstein — Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik — Neue Serie — Gruppe III: Kristall und Festkörperphysik Band 25: Atomare Fehlstellen in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin 1991.
- [Vol89] F. Vollertsen und S. Vogler. *Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur*. erste Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1989.
- [Wes73] Roy N. West. Positron studies of condensed matter. *Adv. Phys.* **22**(3): 263–383 (1973).
- [Wid98] T. Wider, S. Hansen, U. Holzwarth, und K. Maier. Sensitivity of positron annihilation to plastic deformation. *Phys. Rev.* **57**(9): 5126–5139 (1998).
- [Wie96] R. Wiesendanger und H.-J. Güntherodt (Hrsg.). *Scanning Tunneling Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin 1996.
- [Wil96] David B. Williams und C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press, New York 1996.
- [Wit93] G.L. Witt. LTMBE GaAs: Present status and perspectives. *Mater. Sci. Eng.* **B22**: 9–15 (1993).
- [Yu92] K.M. Yu, M. Kaminska, und Z. Liliental-Weber. Characterization of GaAs layers grown by low temperature molecular beam epitaxy using ion beam techniques. *J. Appl. Phys.* **72**(7): 2850–2856 (1992).
- [Zam03] C. Zamponi, U. Männig, T.E.M. Staab, M. Hammer, S. Eichler, und K. Maier. Point defects as result of surface deformation on a GaAs wafer. *Appl. Phys. Lett.* **83**(20): 4128–4130 (2003).
- [Zam04] C. Zamponi, St. Sonneberger, M. Haaks, I. Müller, T. Staab, K. Maier, und G. Tempus. Investigation of fatigue cracks in aluminum alloys 2024 and 6013 in laboratory air and corrosive environment. *J. Mater. Sci.* **39**(23): 6951–6956 (2004).

-
- [Zha91] S.B. Zhang und J.E. Northrup. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion. *Phys. Rev. Lett.* **67**(17): 2339–2342 (1991).
- [Zha04] X.Y. Zhang, W. Sprengel K. Blaurock, K.J. Reichle, H. Inui, T.E.M. Staab, und H.-E. Schaefer. Formation of thermal vacancies on the Si sublattice of the intermetallic compound MoSi₂. *Phys. Rev. Lett.* **92**(15): 155502/1–4 (2004).
- [Zhu95] Shenyun Zhu, Anli Li, Donghong Li, Hanchen Huang, Shengnan Zheng, Hongshan Du, Honglin Ding, Zhenhui Gou, und T. Iwata. Positron annihilation and perturbed angular correlation studies of defects in neutron and heavy ion irradiated Si. *Mater. Sci. Forum* **175-178**: 609–612 (1995).

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ergebnisse anderer wissenschaftlicher Arbeiten wurden als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Prüfungsverfahren vorgelegt.

Bonn, im Mai 2005

Torsten Staab

Lebenslauf

Dr. Torsten Eike Manfred Staab
Kessenicher Straße 146
53129 Bonn-Dottendorf

geboren am 12. Mai 1964 in Bonn
verheiratet mit Dr. Simone Artz

Kinder	Joar Henrik Sebastian Staab	geboren am 11. Juni 1995
	Jonna Ylva Louisa Staab	geboren am 08. Oktober 1999
	Freya Lotta Camilla Staab	geboren am 27. März 2004

1970 – 1974	Finkenhof-Grundschule in Bonn-Duisdorf
1974 – 1975	Helmholtz-Gymnasium in Bonn-Duisdorf
1975 – 1983	Konrad-Adenauer-Gymnasium Meckenheim
Juni 1983	Abitur
1983 – 1985	Zivildienst beim DRK
1985 – 1989	Studium der Physik: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
1989 – 1991	Diplomarbeit am Fachbereich Physik (Fysikum) der Universität Stockholm
1992	Diplom in Physik (Universität Bonn)
1992 – 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
1997	Promotion zum Dr. rer. nat. (Universität Halle-Wittenberg)
1997 – 1998	Forschungstipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft
1998 – 2001	Forschungsaufenthalt am Fysiikan Laboratorio, Teknillinen Korkeakoulu Helsinki (Laboratory of Physics, Helsinki University of Technology) u. a. als Marie-Curie Research Fellow der Europäischen Union
seit 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (PosDoc) am Helmholtz-Institut für Strah- len- und Kernphysik der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

