Effekt der von Bor und Stickstoff induzierten isovalenten Störstellen auf den Leitungsbandtransport in III-V-Halbleitern

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Lars Robert Ostheim

-anno 2018-

Betreuer:
Prof. Dr. P. J. Klar

Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich 07:
I. Physikalisches Institut
AG Mikro- und Nanostrukturphysik

Abstract

The tunability of semiconductor properties by alloying is the basis for their technical application. Many systems exhibit almost linear changes of their properties e.g. band gap as a function of composition e.g. $Al_xGa_{1-x}As$. However, few alloys show very non-linear properties e.g. GaN_xAs_{1-x} or $B_xGa_{1-x}P$. In these cases, it is mandatory to systematically analyze the influence and effect of these impurities on the properties in order to be able to make proper use of those alloys.

In the first part of this work the influence of nitrogen and boron related isovalent impurities and their impact on the electrical transport in III-V-smiconductors are investigated. To investigate the effects and impacts of the isovalent impurities on the electrical transport, temperature dependent magnetotransport-measurements are used. In addition to this method, hydrostatic pressure was applied in the magnetotransport-measurements. Under hydrostatic pressure the density of states of the conduction band and those of the isovalent impurities shift apart. In the n-Ga(N,As)-material system the influence of the nitrogen related isovalent impurities in dependence of the nitrogen concentration is investigated. The main focuses are on the influence of the energetic position of the isovalent impurities relative to the Fermi-level as well as the trapping character of the isovalent impurities. In addition to that, a two-band model is discussed concerning the unusual behavior of the Hall-constant which depends on magnetic field. The behavior of boron containing III-V-semiconductors (B,Ga)P and (B,Ga)(As,P) are investigated with the same methods as mentioned above. The main topic in these boron containing material systems is the trapping character of the boron related isovalent impurities which are investigated by temperature and pressure-dependent free-carrier concentration statistics to deduce a density of states for the isovalent impurities. Further investigations concerning the dependence of the trapping character on the type of donor and the correlation of the resistivity at room temperature and the boron content are discussed. With the results of this work and literature research the energetic position of the boron related impurity states in $(B,Ga)(As_x,P_{1-x})$ are estimated.
The heterojunction of GaP and silicon is difficult to control due to the polar-nonpolar interface between those two semiconductors. The resulting problems are addressed and the electric transport properties along the interface are investigated. The transport properties at low temperatures in dependence of the crystal quality are analyzed. To investigate and correlate the crystal quality and electrical properties various measure and patterning methods are used. The structure quality is investigated by AFM-, TEM-, and SIMS-measurements. To locate the transport channel, argon-ion-etching is applied to remove the GaP layer nanometer by nanometer to obtain a depth profile of the conductivity. Furthermore, variation of the GaP layer thickness is studied to establish the correlation between electrical conductivity and layer thickness.

Zusammenfassung

Die Durchstimmbarkeit der Eigenschaften von Halbleitern durch entsprechendes Legieren mit Fremdatomen ist die Basis für ihre technische Anwendung. Viele Systeme zeigen fast lineare Änderungen der Eigenschaften z.B. der Bandlücke mit dem Gehalt der Fremdatome wie z.B. $Al_xGa_{1-x}As$. Einige Legierungen weisen jedoch deutliche nichtlineare Eigenschaften auf wie z.B. GaN_xAs_{1-x} oder $B_xGa_{1-x}P$. In diesen Fällen bedarf es eines systematischen Verständnisses der Einflüsse dieser Störstellen auf die Eigenschaften, um sich diese zu Nutze machen zu können.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Einflüsse von stickstoff- und borinduzierten isovalenten Störstellen auf den elektrischen Transport in III-V-Halbleitern untersucht. Um diese Einflüsse der Störstellen auf den elektrischen Transport zu untersuchen, werden temperaturabhängige Magnetotransport-Messungen verwendet. Als Erweiterung dieser Methode werden Magnetotransport-Messungen unter hydrostatischem Druck durchgeführt. Das Anlegen hydrostatischen Druckes erlaubt dabei eine relative Verschiebung der Zustandsdichte des Leitungsbandes zu den isovalenten Störstellen. Im n-Ga(N,As)-Materialsystem werden die Auswirkungen der stickstoffinduzierten isovalenten Störstellen in Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration untersucht. Dabei stehen die Auswirkung der energetischen Lage der Stickstoffzustände relativ zum Fermi-Niveau sowie der Fallencharakter der stickstoffinduzierten isovalenten Störstellen im Vordergrund. Des Weiteren wird ein Zweibandmodell zur Beschreibung des ungewöhnlichen Verhaltens der Hall-Konstanten diskutiert. Das Verhalten der borhaltigen III-V-Halbleiter (B,Ga)P und (B,Ga)(As,P) wird mittels der gleichen Methoden untersucht. An diesen borhaltigen Systemen wird insbesondere der Fallencharakter über eine temperatur- und druckabhängige Ladungsträgerstatistik ermittelt und daraus eine Zustandsdichte für die borinduzierten isovalenten Störstellen abgeleitet. Des Weiteren beschäftigt sich diese Arbeit mit dem Fallencharakter in Abhängigkeit des verwendeten Donators und dem Zusammenhang des Widerstandes bei Raumtemperatur mit dem Borgehalt. Zusammenfassend wird die Lage der Borzustände in $(B,Ga)(As_x,P_{1-x})$ mittels dieser und vorheriger Arbeiten abgeschätzt.
Der Heteroübergang von GaP zu Silizium ist aufgrund der polar - unpolar Grenzfläche zwischen diesen beiden Halbleitern schwer zu kontrollieren. Die resultierenden Problematiken werden in dieser Arbeit adressiert und die elektrischen Transporteigenschaften entlang der Grenzfläche werden analysiert. Die Transporteigenschaften bei tiefen Temperaturen werden in Abhängigkeit der Kristallqualität hinsichtlich der Leitfähigkeit untersucht. Um die Kristallqualität und die elektrischen Transporteigenschaften zu korrelieren, werden diverse Mess- und Strukturierungsverfahren genutzt. Zur Untersuchung der strukturellen Qualität der Proben werden AFM-, TEM- und SIMS-Messungen durchgeführt. Um den Transportkanal bzw. die Eigenschaften genauer zu lokalisieren, wird mittels Argon-Ionenstrahlätzens die GaP-Schicht stückweise entfernt, um das tiefenabhängige Verhalten der Leitfähigkeit zu untersuchen. Des Weiteren wird die Schichtdicke der GaP-Schicht variiert, um so die GaP-Schichtdicke mit den Leitfähigkeitseigenschaften zu korrelieren.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**

2 Physikalische Grundlagen **7**
2.1 Kristalle . . . 7
2.1.1 Halbleiter . . . 9
2.2 Transporttheorie . . . 12
2.2.1 Drude-Modell . . . 12
2.2.2 Boltzmann-Transport-Gleichung . . . 14
2.2.3 Hopping-Transport . . . 16
2.2.4 Isovalente Störstellen . . . 18
2.3 Grenzflächen . . . 21
2.3.1 Bandversatz bei Heterostrukturen . . . 22
2.3.2 Diskrepante Gitterkonstanten . . . 22
2.3.3 Polar - unpolare Heterostrukturen . . . 23
2.3.4 Elektrische Neutralität der Grenzfläche . . . 26
2.3.5 Interdiffusion . . . 28

3 Experimentelle Methoden **31**
3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie . . . 31
3.2 Röntgendiffraktometrie . . . 35
3.3 Transmissionselektronenmikroskopie . . . 38
3.4 Sekundärionen-Massenspektrometrie . . . 40
3.5 Argon-Ionenstrahlätzen und Profilometer . . . 42
3.6 Elektrischer Transport . . . 44

4 Ergebnisse **53**
4.1 Ga(N,As) . . . 55
4.2 (B,Ga)P . . . 81
4.3 (B,Ga)(As,P) . . . 96
4.3.1 Vergleich von (B,Ga)P, (B,Ga)(As,P) und (B,Ga,In)As . . . 106
4.4 GaP auf Silizium . . . 110

5 Zusammenfassung **135**

Literaturverzeichnis **139**

Anhang **152**

1 Einleitung

Computer sind aus dem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. Das Smartphone, Wettervorhersagen, Navigationssysteme und viele weitere Dinge sind Errungenschaften, die nur durch die exponentielle Steigerung an Prozessorleistung in den letzten fünf Jahrzehnten ermöglicht werden konnten. Die Gesetzmäßigkeit einer Verdopplung der Schaltkreiskomponentendichte auf einem integrierten Schaltkreis innerhalb von zwei Jahren schätzte Moore bereits 1965 ab und ist heute als *Moore's Law* bekannt [1]. Die Zweifel an dieser Gesetzmäßigkeit werden in den letzten Jahren jedoch immer größer, da die heutigen Technologien immer näher an die physikalischen Grenzen rücken und neue Konzepte gefunden werden müssen, um dieser Gesetzmäßigkeit gerecht zu werden.
Eine der zukunftsweisenden Technologien, die dabei helfen könnte, ist die auf der Siliziumtechnologie basierende Optoelektronik (*silicon photonics*). Diese Technologie basiert auf der Integration von optischen und elektronischen Komponenten auf einem einzigen Chip. Damit könnte eine kostengünstige, optische Verbindung für eine höhere Datenrate bei intra- und interchip Kommunikation ermöglicht werden. Eine weitere treibende Kraft hinter dieser Technologie ist die Möglichkeit der direkten Integration der Siliziumphotonik in die Produktion der CMOS[1]-Bauelemente. Dies würde eine hohe Stückzahl bei geringen Produktionskosten bedeuten und könnte herkömmliche optische Bauelemente insbesondere in Massenprodukten verdrängen [2]. Silizium und dessen Oxide haben stark unterschiedliche Brechungsindizes ($\Delta n \approx 2$) und können so ein entsprechendes Licht-Confinement erreichen. Zudem ist Silizium sehr transparent im infraroten Wellenlängenbereich (<1 dB/cm [3]), was es ideal für die entsprechende Leitung von optischen Signalen und damit ideal für die Integration von Optoelektronik macht. So bietet die SOI[2]-Technologie ein bereits fast komplettes Spektrum an optischen Bauelementen wie Filtern, (De-)Multiplexern, Splittern, Modulatoren sowie Photodetektoren [2]. Was jedoch noch fehlt sind effiziente, elektrisch gepumpte Lichtquellen. Aufgrund seiner indirekten Bandlücke eignet sich Silizium selbst jedoch nicht als optisch aktives Medium für die Lichterzeugung, weshalb eine Integration von optisch aktiven Materialien nötig ist. Als aktives Medium kommen sogenannte III-V-Halbleiter[3] aufgrund ihrer optischen Eigenschaften in Frage. Um diese auf dem Siliziumwirtskristall zu integrieren, gibt es mehrere Ansätze. Ein prominenter Ansatz ist das *Bonden*, bei dem der III-V-Halbleiter nach dem Wachstum in einem zusätzlichen Produktionsschritt mit dem Silizium verbunden wird [4]. Ein weiterer, vielversprechender Ansatz ist das *heteroepitaktische Wachstum* direkt auf dem Siliziumwirtskristall. Dabei ist der Übergang von einem unpolaren Halbleiter, wie dem Silizium (Si), zu einem polaren III-V-Halbleiter, wie dem Galliumphosphid (GaP), mit vielen Problemen behaftet [5]. In dieser Arbeit sollen diese und ihre Auswirkungen auf die elektrischen

[1] Engl.: *Complemetary metal oxide semicondutor.*
[2] Engl.: *Silicon on insulator.*
[3] Halbleiter bestehend aus Elementen der III. und V. Hauptgruppe.

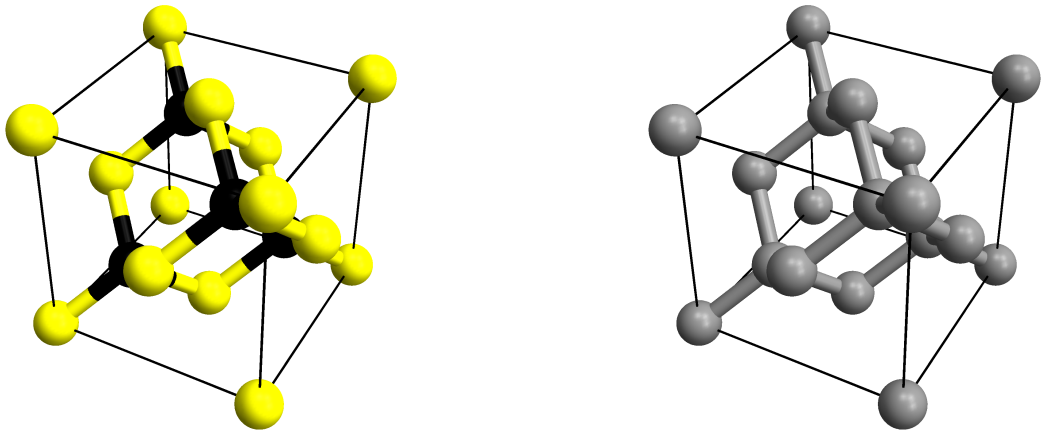
Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Silizium und GaP untersucht werden. Eine vielversprechende III-V-Halbleiterkomposition für siliziumbasierte Optoelektronik ist das Ga(N,As,P), welches pseudomorph verspannt auf Silizium gewachsen werden kann. Dieses besitzt mit ca. 7% Stickstoff und 80% Arsen eine direkte Bandlücke und eignet sich daher prinzipiell als Lasermedium [6]. Die Probleme bei pseudomorphen, heteroepitaktischen Strukturen sind die verschieden großen Gitterkonstanten sowie die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der III-V-Halbleiter und des Siliziums. Diese führen im Allgemeinen zu Defekten im III-V-Kristall und verhindern damit die nötige Qualität der Schichten für optische Anwendungen [7]. Um diese Defekte zu vermeiden, sind Schichten für die Verspannungskompensation nötig. Dabei wird die Gitterkonstante über mehrere Schichten oder graduell vom Substrat an die aktive Schicht angepasst. Dies reduziert Defekte in den Schichten und ermöglicht so eine optische Funktionalität der aktiven Schicht [8]. Für das Ga(N,As,P) eignet sich als verspannungskompensierende Schicht das (B,Ga)P, dessen Gitterkonstante über den Bor-Gehalt sowohl an das Ga(N,As,P) als auch an das Silizium angepasst werden kann. Für die Funktion eines Halbleiter-Lasers sind sog. *seperate confinement heterostructure* (SCH) Schichten notwendig beziehungsweise förderlich [9]. In Kombination mit Ga(N,As,P) können diese mit (B,Ga)(As,P) hergestellt werden [10]. Diese borhaltigen Materialien haben jedoch einen Nachteil hinsichtlich ihrer ungewöhnlichen elektrischen Leitungseigenschaften, die in dieser Arbeit untersucht werden sollen.
Eine weitere Anwendung der III-N-V-Halbleiter ist der Bereich der sogenannte Tandem-Solarzellen. Diese Tandem-Solarzellen können eine höhere Effizienz als einfache Solarzellen erreichen und haben damit großes Potential hinsichtlich der alternativen Energiequellen. Hier ist die Integration auf dem Siliziumsubstrat besonders aus wirtschaftlichen Gründen relevant, da Silizium relativ günstig und in großen Mengen verfügbar ist. Auch dabei spielt das GaP als Übergang von dem unpolaren Silizium auf polare III-V-Halbleiter eine entscheidende Rolle.

Die folgende Arbeit gliedert sich wie folgt. Zunächst wird in Kapitel 2 ein kurzer Überblick über die, zum grundlegenden Verständnis dieser Arbeit nötigen, physikalischen Grundlagen gegeben. Dort werden die allgemeinen Eigenschaften von Kristallen und im speziellen von Halbleitern diskutiert, sowie eine kurze Einführung in die verschiedenen Theorien und Aspekte des elektrischen Transports gegeben. Den Abschluss des zweiten Kapitels bildet die Einführung in die Eigenschaften von Grenzflächen und deren physikalischen Grundlagen. Das Kapitel 3, experimentelle Methoden, enthält eine kurze Abhandlung über die verschiedenen verwendeten experimentellen Untersuchungsmethoden sowie die dabei verwendeten Messgeräte, Apparaturen und eine Beschreibung der Umsetzungen der Messungen. Das Kapitel 4 enthält die Messungen, Analysen und Auswertungen zum Effekt der, von Bor und Stickstoff induzierten, isovalenten Störstellen auf den Leitungsbandtransport in III-V-Halbleitern am Beispiel der Materialsysteme Ga(N,As), (B,Ga)P und (B,Ga)(As,P). Das Ende des Kapitels bildet die Grenzflächenuntersuchung von GaP auf Silizium. Abschließend werden in Kapitel 5 die Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Kristalle

Kristalle sind Festkörper mit einer dreidimensionalen, periodischen Ausdehnung. Sie bestehen aus einer regelmäßigen Anordnung von Atomen bzw. Atomgruppen. Diese Anordnungen der Atome können in verschiedene Kristallstrukturen unterteilt werden. Die zwei in dieser Arbeit vorkommenden Kristallstrukturen sind die Diamant- und Zinkblende-Struktur. Erstere besteht aus zwei kubisch-flächenzentrierten Einheitszellen (engl. ***f****ace* ***c****entered* ***c****ubic*), die um ein Viertel der Raumdiagonalen der Einheitszelle ineinander verschoben sind (s. Abb. 2.1). Einer der in dieser Arbeit vorkommenden und bekanntester Vertreter dieser Struktur ist Silizium.
Die Zinkblende-Struktur sieht formell gleich aus und unterscheidet sich nur in der Besetzung der beiden fcc-Untergitter durch zwei verschiedene Atome (s. Abb. 2.1). Prominenteste Vertreter dieser Struktur sind die III-V-Halbleiter Galliumphosphid (GaP) und Galliumarsenid (GaAs).



(a) (b)

Abbildung 2.1: (a) Zinkblende-Struktur. (b) Diamantstruktur.

Wie bereits erwähnt ist ein Kristall eine periodische Anordnung von Atomgruppen. Mathematisch baut sich ein unendlicher Kristall aus seinen primitiven Gittervektoren $\vec{a}_i$ und der entsprechenden Basis auf („Raumgitter+Basis=Kristallstruktur“). Eine Gittertranslation $\vec{T}$ beschreibt eine Verschiebung der Kristallposition um einen Gittervektor, bei der alle Messgrößen invariant bleiben, was also einer Überführung der Kristallstruktur in sich selbst entspricht:

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3; n_i \in \mathbb{Z}. \tag{2.1}$$

Aufgrund der Periodizität des Kristalls ist es oft zweckmäßig, die Gittervektoren $\vec{a}_i$ des Realraums in den reziproken Raum mit seinen primitiven Vektoren $\vec{b}_i$ zu überführen:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad ; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad ; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \tag{2.2}$$

Für einen reziproken Gittervektor $\vec{G}$ gilt entsprechend:

$$\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3; v_i \in \mathbb{Z}. \tag{2.3}$$

Existiert nun eine periodische Eigenschaft des Kristalls $\rho(\vec{r})$, kann diese im reziproken Raum mit einer Fourierreihe dargestellt werden:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}), \tag{2.4}$$

mit ihren Fourierkoeffizienten

$$n_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{G}\vec{r}) dV. \tag{2.5}$$

Dem reziproken Raum kommt bei der Kristallstrukturanalyse sowie bei der Berechnung der Bandstruktur eine wichtige Rolle zu, da genau dort die angesprochene Periodizität des Kristalls die mathematische Behandlung vereinfacht. Dies soll im Folgenden für eine Bandstruktur gezeigt werden, welche mit Hilfe der Schrödingergleichung berechnet werden kann. Aufgrund der periodischen Anordnung der Atome besitzt ein Kristall ein gitterperiodisches Potential $V(\vec{r}) = V(\vec{r}+\vec{T})$. Dieses kann über eine Fourier-Reihe dargestellt werden:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}). \tag{2.6}$$

Zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung muss die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$ bestimmt werden. Eine mögliche Entwicklung der Wellenfunktion besteht aus ebenen Wellen:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}). \tag{2.7}$$

Mit $\vec{k} = 2\pi(n_x/L_x; n_y/L_y; n_z/L_z)$ als Wellenvektor und L_i, der Ausdehnung des Kristalls in die entsprechende Richtung. Durch Einsetzen in die zeitunabhängige SGL ergibt sich:

$$\sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \left(\left(\frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} \left(C_{\vec{k}-\vec{G}} V_{\vec{G}} \right) \right) = 0 \tag{2.8}$$

Hier wurde die Beziehung $\vec{k} = \vec{k'} - \vec{G}$ verwendet, wobei $\vec{k'}$ direkt wieder in $\vec{k}$ umbenannt wurde. Diese Beziehung muss an jedem Ort erfüllt sein, daher folgt:

$$\left(\frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} \left(C_{\vec{k}-\vec{G}} V_{\vec{G}} \right) = 0. \tag{2.9}$$

Wird nun $\vec{k}$ auf die erste Brillouin-Zone beschränkt ($\vec{k} = \vec{k'} - \vec{G'}$; $\vec{k'}$->$\vec{k}$) und etwas umgeformt ($\vec{G''} = \vec{G'} + \vec{G}$; $\vec{G''}$->$\vec{G}$) folgt daraus:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} - \vec{G'})^2 - E\right) C_{\vec{k}-\vec{G'}} + \sum_{\vec{G}} \left(C_{\vec{k}-\vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G'}}\right) = 0 \tag{2.10}$$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \underbrace{\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \exp\left(-i\vec{G}\vec{r}\right)}_{u_{\vec{k}}(\vec{r})} \exp\left(i\vec{k}\vec{r}\right). \tag{2.11}$$

Hier konnte durch die Verwendung der Fourierentwicklung das Bloch-Theorem hergeleitet werden, welches besagt, dass die Wellenfunktion $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ durch das Produkt einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ dargestellt werden kann. Dabei stellt $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ eine gitterperiodische Funktion dar. Eine Auftragung der entsprechenden Energie E gegen den Wellenvektor $\vec{k}$ wird Bandstruktur genannt. Eine solche Auftragung für Silizium und GaP sind in Abbildung 2.2 gezeigt.

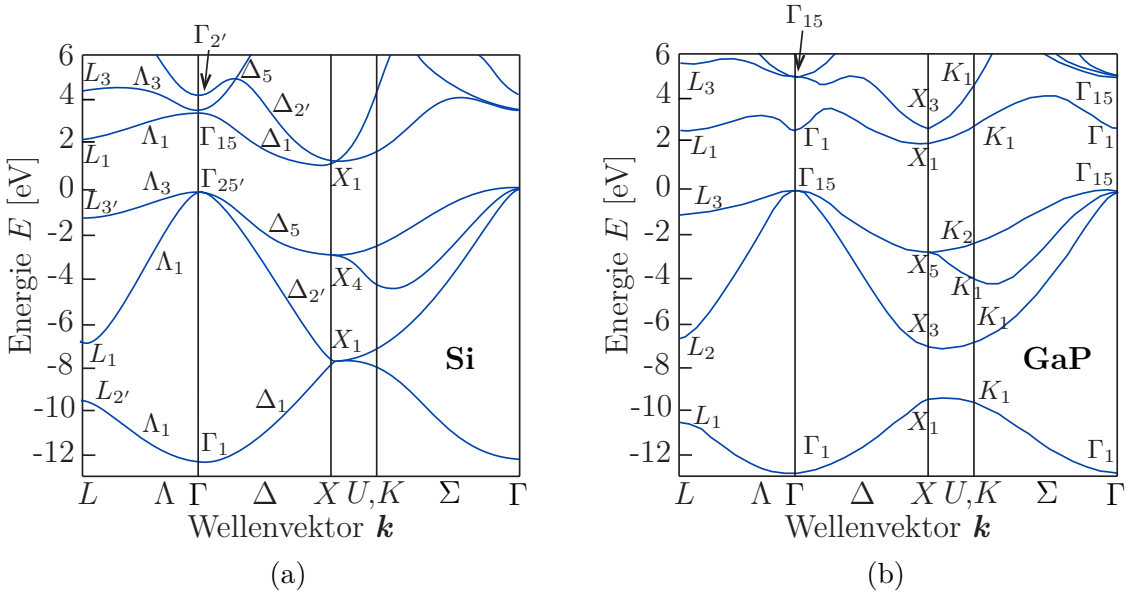


Abbildung 2.2: Berechnete, elektronische Bandstruktur von Silizium (a) und GaP (b) (nach: [11]).

Ist ein Kristall unendlich ausgedehnt ($L_i \to \infty$) sind die Werte für die reziproken Vektoren $\vec{k}$ nicht mehr diskret sondern bilden ein Kontinuum. Die $E(\vec{k})$ Zuordnungen werden als Bänder bzw. Bandstruktur bezeichnet.

2.1.1 Halbleiter

Prinzipiell werden in der Physik verschiedene Arten von elektrischen Leitern unterschieden. Je nach Lehrbuch wird eine Unterteilung in Klassen wie der Metalle, Halbleiter und Isolatoren vorgenommen [12–14]. Das Hauptkriterium zur Unterscheidung der Klassen, ist ihre jeweilige Bandstruktur und deren Besetzung. Bei Isolatoren und Halbleitern gibt es einen Energiebereich in der Bandstruktur, in dem es keine

Zustände zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen für Elektronen gibt. Metalle besitzen diese Lücke nicht, d.h. es gibt keine Energielücke (Bandlücke) zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen. Der Unterschied zwischen Isolatoren und Halbleitern ist nicht eindeutig definiert. Je nach Lehrbuch werden Materialien mit einer Bandlücke von über 3 eV als Isolatoren klassifiziert, mit kleinerer Bandlücke entsprechend als Halbleiter [14]. Bei Halbleitern und Isolatoren wird das, bei Temperaturen am absoluten Nullpunkt, noch besetzte Band als Valenzband und das erste unbesetzte, energetisch am niedrigsten liegende Band, als Leitungsband bezeichnet. Des Weiteren werden zwei Arten von Halbleitern unterschieden. Liegt das Minimum des Leitungsbandes (LBM) und das Maximum des Valenzbandes (VBM) im $\vec{k}$-Raum direkt übereinander, also bei gleichem Wellenvektor $\vec{k}$, wird der Halbleiter als direkt bezeichnet. Durch diese Tatsache ist ein optischer Übergang von VBM zum LBM allein durch ein Photon möglich. Ist es ein indirekter Halbleiter, also VBM und LBM bei unterschiedlichen $\vec{k}$-Vektoren, benötigt der optische Übergang vom VBM zum LBM zusätzlich ein Phonon. Dieser Prozess wird i.d.R. unwahrscheinlicher, weshalb sich für optische Anwendungen die direkten Halbleiter besser eignen.

Dotierung

Ein großer Vorteil von Halbleitern ist ihre Variabilität hinsichtlich optischer und elektrischer Eigenschaften. Diese können durch gezielte Einbringung von Fremdatomen (sog. Dotierung) oder durch alternierende Schichtsysteme (Heterostrukturen) manipuliert werden.
Fremdatome werden als Donatoren bezeichnet, wenn diese zusätzliche Elektronen ins Leitungsband abgeben können, und als Akzeptoren, wenn diese Elektronen aufnehmen bzw. lokal binden können und damit Löcher (fehlende Elektronen) im Valenzband hinterlassen. Ob es sich um einen Donator oder Akzeptor handeln kann, kann zunächst über die Wertigkeit der Fremdatome und des Wirtskristalles abgeschätzt werden. Ein Beispiel wären Bor und Phosphor in Silizium. Da Bor aus der III. Hauptgruppe des Periodensystems stammt und damit im Vergleich zu Silizium ein Bindungselektron zu wenig für die vier Tetraederbindungen besitzt, fungiert es als Akzeptor in Silizium. Phosphor (V. Hauptgruppe) hat ein Elektron zu viel und wirkt daher als Donator in Silizium. Da die Zustände der Donatoren bzw. Akzeptoren energetisch in der Nähe des Leitungsbandes bzw. Valenzbandes liegen, sind diese leicht zu aktivieren und können somit die freie Ladungsträgerkonzentration eines Halbleiters entscheidend beeinflussen. Damit ist ein Verständnis der Donatoren und Akzeptoren essentiell für das Verständnis der elektrischen Transporteigenschaften. Allgemein gilt in Halbleitern die Ladungsneutralität:

$$N_{\mathrm{d}}^{+} + p_v = n_c + N_{\mathrm{a}}^{-} \tag{2.12}$$

wobei N_{d}^{+} die ionisierten Donatoren, N_{a}^{-} die mit Elektronen besetzen Akzeptoren, p_v die Löcher im Valenzband und n_c die Elektronen im Leitungsband bzw. freien Ladungsträgerdichten sind, welche zum Transport beitragen. Die Besetzungswahrscheinlichkeit in jedem Halbleiter folgt im thermischen Gleichgewicht der Fermi-Dirac-Statistik $f(E,T)$, sodass für die Ladungsträgerdichte im Leitungsband gilt:

$$n_c = \frac{1}{V}\int_{E_c}^{\infty} D_c(E) f(E,T) dE \quad \text{mit} \quad f(E,T) = \frac{1}{1+\exp\left(\mu_F - E\right)/(k_{\mathrm{B}}T)}. \tag{2.13}$$

Hierbei ist $D_c(E)$ die Zustandsdichte im Leitungsband und μ_F das elektrochemische Potential. Um also die Anzahl der Ladungsträger im Leistungsband oder Valenzband zu bestimmen, muss zunächst das elektrochemische Potential aus der Ladungsneutralität ermittelt werden. Eine grafische Darstellung der Zustandsdichten und Elektronenverteilungen ist in Abbildung 2.3 abgebildet.

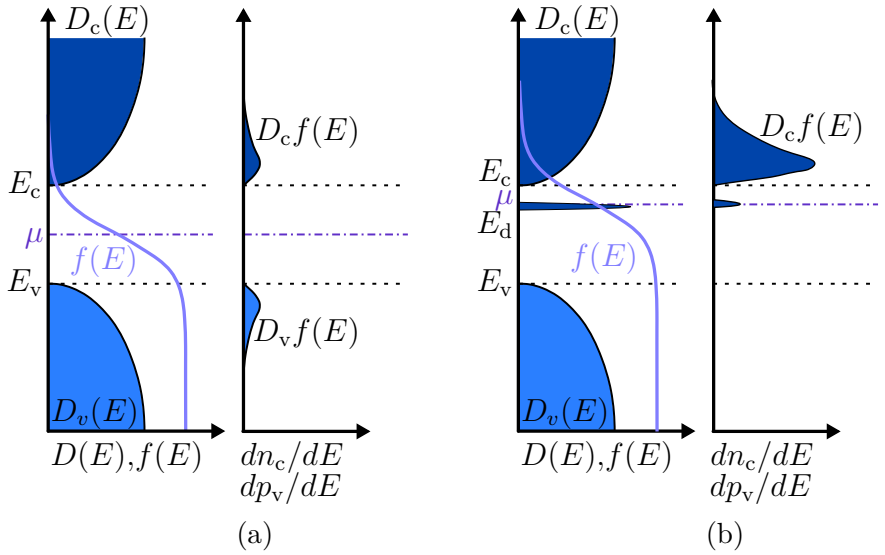


Abbildung 2.3: (a) stellt den Fall eines undotierten, intrinsischen Halbleiters dar. (b) stellt den Fall eines n-dotierten Halbleiters dar.

Aus dem Vergleich der beiden in Abbildung 2.3 dargestellten Beispiele wird klar, dass sich durch das Einbringen von Donatoren bzw. Akzeptoren das elektrochemische Potential stark verschieben lässt und damit auch die Ladungsträgerstatistik entscheidend beeinflusst wird. Ist ein Halbleiter nur mit Donatoren bzw. Akzeptoren dotiert, wird er als n-Typ bzw. p-Typ bezeichnet. Betrachtet man typische Aktivierungsenergien ($E_A = E_{c/v} - E_d$) von kommerziellen Halbleitern, wie beispielsweise n-/p-Silizium, so liegen diese im Bereich von $\approx 50\,\text{meV}$. Vergleicht man diese mit der Bandlücke von über einem Elektronenvolt und der thermischen Energie bei Raumtemperatur von $\approx 25\,\text{meV}$, so wird klar, dass die Ladungsträgerstatistik bei Raumtemperatur von dem Donator bzw. Akzeptor und der Leitungs- bzw. Valenzbandzustandsdichte dominiert wird.
Die bisher besprochenen Eigenschaften der Donatoren und Akzeptoren bezogen sich auf flache Störstellen, d.h. Störstellen die energetisch nahe am LBM oder VBM liegen. Mit Hilfe der Quantenmechanik lassen sich die Energiezustände in der sog. *effektiven Massen Approximation* beschreiben [14]:

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right)\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} + U(\mathbf{R})\right] C(\mathbf{R}) \approx [E - E_c(\mathbf{0})]\, C(\mathbf{R}) \tag{2.14}$$

Dieser Ausdruck ist analog zum Wasserstoffmodell, weshalb flache Donatoren und Akzeptoren auch als wasserstoffartig bezeichnet werden. Die Energieeigenwerte sind damit die gleichen wie beim Wasserstoff, nur dass diese durch die effektiven Massen

m^* und die relative Permittivität ϵ_r korrigiert werden müssen:

$$E_n \approx -13{,}6\,\mathrm{eV}\frac{m^*}{m_0}\frac{1}{\epsilon_r^2}\frac{1}{n^2} \tag{2.15}$$

Wichtig ist ebenfalls, dass eine Verschiebung des Leitungsbandes keine Änderung hinsichtlich des relativen Abstandes der Störstelle zum Leitungsband bedeutet und somit die Aktivierungsenergien E_A bei einer absoluten Verschiebung des Leitungsbandes konstant bleiben ($E_c - E_d = const$).

2.2 Transporttheorie

Eine exakte, quantenmechanische Beschreibung des elektrischen Transports von Ladungsträgern ist praktisch unmöglich, da zu viele Teilchen (ca. $10^{23}\,\mathrm{cm}^{-3}$) daran beteiligt sind. Aus diesem Grund gibt es Modelle, die sowohl Aspekte der Quantenmechanik als auch der klassischen Mechanik berücksichtigen. Diese werden als quasi-klassische Ansätze bezeichnet und werden im Folgenden kurz beschrieben.

2.2.1 Drude-Modell

Das Drude-Modell beschreibt den diffusiven Transport, d.h. das Wechselspiel von beschleunigendem elektrischen Feld und abbremsenden Stößen und damit den Strom der Ladungsträger. Wie zuvor beschrieben liefert die Ladungsträgerstatistik die Anzahl der Elektronen im Leitungs- bzw. Löcher im Valenzband, welche frei beweglich sind. Im Folgenden wird sich nur noch auf Elektronen im Leitungsband bezogen, da Löcher analog beschrieben werden können. Unter einem elektrisch angelegten Feld werden diese Elektronen beschleunigt und es ergibt sich eine Stromdichte:

$$\vec{j} = ne\vec{v}. \tag{2.16}$$

Dabei ist n die freie Ladungsträgerdichte, e die elektrische Ladung eines Elektrons und $\vec{v}$ der Geschwindigkeitsvektor der Ladungsträger. Dies ist nichts anderes als das Ohm'sche Gesetz, bei dem der Strom linear proportional zur angelegten Spannung ist. Der Zusammenhang zwischen dem angelegten elektrischen Feld $\vec{E}$ und der Stromdichte $\vec{j}$ wird als Leitfähigkeitstensor $\boldsymbol{\sigma}$ bezeichnet:

$$\vec{j} = \boldsymbol{\sigma}\vec{E} \tag{2.17}$$

Bei kubischen Kristallsystemen, wie der Diamantstruktur und Zinkblende-Struktur, besitzt der Leitfähigkeitstensor (ohne angelegtes Magnetfeld) nur eine unabhängige Komponente auf der Diagonalen:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix} \tag{2.18}$$

Die Halbleiter Silizium und GaP haben in ihrem Leitungsbandminimum zwar eine Anisotropie hinsichtlich der effektiven Massen, sodass die Oberflächen konstanter

Energie Ellipsoide sind, beim elektrischen Transport tragen aber alle sechs Minima gleichermaßen zum Transport bei, sodass eine gemittelte effektive Leitfähigkeitsmasse m_{leit} angegeben werden kann. Somit ist die Leitfähigkeit in kubischen Systemen isotrop und es genügt die Angabe eines Skalars [15]. Diese Leitfähigkeit σ kann in die Ladungsträgerkonzentration n und deren sog. Beweglichkeit μ zerlegt werden, da $\sigma = ne\mu$ gilt. Die Beweglichkeit ist ein Maß dafür wie gut bzw. ungehindert sich Elektronen in einem Material bewegen können. Es gibt mehrere Prozesse, welche die Beweglichkeit limitieren. Dies sind zum einen Streuungen an Defekten bzw. ionisierten Störstellen als auch Streuungen an Phononen. Nach der Matthies'schen Regel, bei der diese Streuprozesse als unabhängig voneinander betrachtet werden, ist die Beweglichkeit durch den Prozess mit der größten Streurate limitiert:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \frac{1}{\mu_3} + \ldots \tag{2.19}$$

Die verschiedenen Streuprozesse haben i.d.R. verschiedene Temperaturabhängigkeiten, sodass man oft den limitierenden Streuprozess an der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit erkennen kann. Dies ist in Abbildung 2.4 nochmal verdeutlicht.

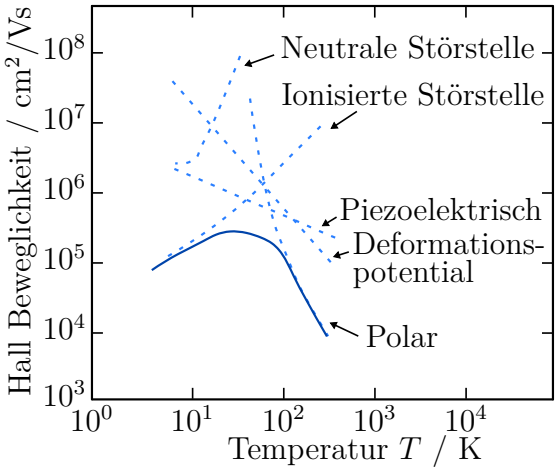


Abbildung 2.4: Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen Streuprozesse (nach: [16]).

Durch das Anlegen eines Magnetfeldes B_z an ein kubisches System mit einer Sorte von Ladungsträgern ändert sich der Leitfähigkeitstensor wie folgt:

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c\tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c\tau & 0 \\ \omega_c\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_c\tau)^2 \end{pmatrix}. \tag{2.20}$$

Mit $\omega_c = eB_z/m$ als Zyklotronresonanz. Wird dieser Leitfähigkeitstensor in der Gleichung für die Stromdichte verwendet und die Randbedingung $j_y = 0$, aufgrund der endlichen Probengeometrie, verwendet, kann der sogenannte Hallkoeffizient R_{H} ermittelt werden:

$$R_{\text{H}} = -\frac{\omega_c\tau}{\sigma_0 B_z} = -\frac{1}{ne} \tag{2.21}$$

Die Ladungsträgerkonzentration bzw. die Beweglichkeit, die über die Leitfähigkeit miteinander gekoppelt sind, können über sog. Hall-Messungen ermittelt werden[1] [14]. Für diese gilt:

$$n = -\frac{1}{R_\mathrm{H} e} \qquad , \qquad R_\mathrm{H} = \frac{U_\mathrm{H} d}{I B_z}. \tag{2.22}$$

Dabei ist U_H die gemessene Hall-Spannung, d die Schichtdicke, I der angelegte Strom und B_z das Magnetfeld orthogonal zur Probe. Mit dieser Methode ist es nun möglich, die Anzahl der am Transport teilhabenden Elektronen sowie deren Beweglichkeit zu bestimmen. Hinsichtlich der longitudinalen Leitfähigkeit (σ_{xx} und σ_{yy}) ergibt sich mit der Randbedingung $j_y = 0$, welche bereits oben erwähnt aus der endlichen Probengeometrie motiviert ist, keine Abhängigkeit hinsichtlich des Magnetfeldes. D.h. der longitudinale Widerstand ist magnetfeldunabhängig im Drude-Modell.

2.2.2 Boltzmann-Transport-Gleichung

Im vorherigen Abschnitt wurden für jedes Elektron die gleichen Eigenschaften wie Geschwindigkeit und Beweglichkeit angenommen. Eine etwas umfangreichere Behandlung der Transportphänomene lieferte Ludwig Boltzmann, der in seiner Transporttheorie die Verteilungsfunktion der Elektronen berücksichtigte.
In Abwesenheit externer Felder ist die Verteilungsfunktion $f_{\vec{k}}$ der Elektronen durch die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion gegeben.

$$f^0_{\vec{k}} = \frac{1}{\exp\left[(E_{\vec{k}} - \mu_\mathrm{F})/(k_\mathrm{B} T)\right] + 1}. \tag{2.23}$$

Hierbei ist μ_F das chemische Potential. Eine Veränderung dieser Verteilung durch externe Felder wird mit Hilfe der *Boltzmann-Transport-Gleichung* (BTG) beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{df_{\vec{k}}}{dt} &= \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \frac{d\vec{k}}{dt} &&+ \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{r}} \vec{v}_{\vec{k}} &&+ \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \\ &= \left(\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right)_\mathrm{Feld} &&+ \left(\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right)_\mathrm{Diffusion} &&+ \left(\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right)_\mathrm{Streuung} \end{aligned} \tag{2.24}$$

Um die Streuung einfacher handhaben zu können, wird die Relaxationszeitnäherung (engl. *relaxation time approximation*, RTA) und der Streuterm wie folgt genähert:

$$\left(\frac{df_{\vec{k}}}{dt}\right)_\mathrm{Streuung} = \frac{f^0_{\vec{k}} - f_{\vec{k}}}{\tau_s}, \tag{2.25}$$

wobei τ_s als Relaxationszeit bezeichnet wird. Sie bezeichnet die Zeit, die ein System benötigt, um wieder in den Gleichgewichtszustand zu gelangen, wenn keine äußeren Felder mehr vorhanden sind.
Für kleine Felder lässt sich die Verteilungsfunktion $f_{\vec{k}}$ als Summe der Gleichgewichtsverteilung $f^0_{\vec{k}}$ und einer Störung $g_{\vec{k}}(\vec{F})$ schreiben: $f_{\vec{k}} = f^0_{\vec{k}} + g_{\vec{k}}(\vec{F})$. Damit folgte für den Feldterm:

$$\left(\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right)_\mathrm{Feld} \approx \left(\frac{\partial f^0_{\vec{k}}}{\partial E_{\vec{k}}}\right)\left(\frac{dE_{\vec{k}}}{dt}\right) = \left(\frac{\partial f^0_{\vec{k}}}{\partial E_{\vec{k}}}\right) q \vec{v}_{\vec{k}} \vec{F}. \tag{2.26}$$

[1] Mehr dazu im Kapitel 3.6.

Somit kann die BTG in der RTA dargestellt werden als:

$$\left(\frac{\partial f^0_{\vec{k}}}{\partial E_{\vec{k}}}\right) q\vec{v}_{\vec{k}}\vec{F} = \frac{g_{\vec{k}}}{\tau_\mathrm{s}}. \tag{2.27}$$

Unter der Annahme eines nicht-degenerierten Bandes, kleiner Felder und ohne Temperaturgradient ist die Stromdichte gegeben durch:

$$\vec{j} = \frac{q^2}{4\pi^3}\int\left(-\frac{\partial f^0_{\vec{k}}}{\partial E_{\vec{k}}}\right)(\vec{v}_{\vec{k}}\vec{F})\tau_\mathrm{s}\vec{v}_{\vec{k}}d\vec{k} \tag{2.28}$$

Führt man diese Rechnung für ein nicht-entartetes Elektronengas in einem parabolischen Band durch, führt dies zu [14]:

$$\langle\tau\rangle = \left(\frac{2}{3k_\mathrm{B}T}\right)\frac{\int\tau(E)E^{3/2}\exp\left(-E/(k_\mathrm{B}T)\right)dE}{\int E^{1/2}\exp\left(-E/(k_\mathrm{B}T)\right)dE} = \langle\tau(T)\rangle \tag{2.29}$$

$$\mu = q\langle\tau\rangle/m^*. \tag{2.30}$$

Hier ist zu erkennen, dass der Streuterm nun energieabhängig ist. Im Folgenden werden den Elektronen mittlere Eigenschaften zugewiesen und es wird beachtet, dass es sich dabei um einen über die Verteilungsfunktion gemittelten Wert handelt und nicht um eine Eigenschaft, die für jedes Elektron gilt (wie im Abschnitt zuvor angenommen). Die mittleren Eigenschaften (hier repräsentativ für alle a genannt) lassen sich dann berechnen durch:

$$\langle a\rangle = \frac{\int a(E)f(E)dE}{\int f(E)dE} \tag{2.31}$$

Im Folgenden sollen nun die Konsequenzen, welche die Betrachtung der Elektroneneigenschaften als eine Verteilung nach sich zieht, auf den elektrischen Transport kurz gezeigt werden. Dazu werden, wie im vorherigen Abschnitt, ein elektrisches Feld in x-Richtung und ein Magnetfeld in z-Richtung angelegt. Dies führt zu der folgenden Stromdichte:

$$\begin{aligned}
\langle j_x\rangle &= \frac{ne^2}{m^*}\left\langle\frac{\tau}{1+(\omega_c\tau)^2}\right\rangle F_x - \frac{ne^2}{m^*}\omega_c\left\langle\frac{\tau^2}{1+(\omega_c\tau)^2}\right\rangle F_y \\
\langle j_y\rangle &= \frac{ne^2}{m^*}\left\langle\frac{\tau}{1+(\omega_c\tau)^2}\right\rangle F_y + \frac{ne^2}{m^*}\omega_c\left\langle\frac{\tau^2}{1+(\omega_c\tau)^2}\right\rangle F_x \\
\langle j_z\rangle &= \langle\sigma_0\rangle F_z
\end{aligned} \tag{2.32}$$

Ausgehend vom diesem Gleichungssystem und der Näherung $\omega_c\tau \ll 1$:

$$\langle j_x\rangle \approx \frac{ne^2}{m^*}(\langle\tau\rangle - \langle\omega_c^2\tau^3\rangle)F_x - \frac{ne^2}{m^*}(\langle\omega_c\tau^2\rangle - \langle\omega_c^3\tau^4\rangle)F_y \tag{2.33}$$

$$\langle j_y\rangle \approx \frac{ne^2}{m^*}(\langle\tau\rangle - \langle\omega_c^2\tau^3\rangle)F_y + \frac{ne^2}{m^*}(\langle\omega_c\tau^2\rangle - \langle\omega_c^3\tau^4\rangle)F_x \tag{2.34}$$

Mit der Randbedingung: $\langle j_y\rangle = 0$ folgt daraus:

$$\langle j_x\rangle = \frac{ne^2}{m^*}(\langle\tau\rangle - \langle\omega_c^2\tau^3\rangle)F_x + \frac{ne^2}{m^*}\frac{\langle\omega_c\tau^2\rangle^2 - 2\langle\omega_c^3\tau^4\rangle\langle\omega_c\tau^2\rangle + \langle\omega_c^3\tau^4\rangle^2}{\langle\tau\rangle - \langle\omega_c^2\tau^3\rangle}F_x \tag{2.35}$$

Unter Anwendung einer Reihenentwicklung ist der Magnetowiderstand MR gegeben durch:

$$MR = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \approx T_{\mathrm{S}} \frac{e^2 B^2}{m^{*2}} + O(B^4) \qquad ; \qquad T_{\mathrm{S}} = \frac{\langle\tau\rangle\langle\tau^3\rangle - \langle\tau^2\rangle^2}{\langle\tau\rangle^2} \tag{2.36}$$

An diesem Ergebnis ist erkennbar, dass der Magnetowiderstand unter den obigen Annahmen nur proportional zu geraden Exponenten von B ist. Würde man nun jedem Elektron wieder die gleichen Eigenschaften zuweisen, d.h. $\langle\tau\rangle\langle\tau^3\rangle = \langle\tau^2\rangle^2$, würde dies keine Abhängigkeit vom Magnetfeld bedeuten und man erhielte wieder das klassische Ergebnis des Drude-Modells.

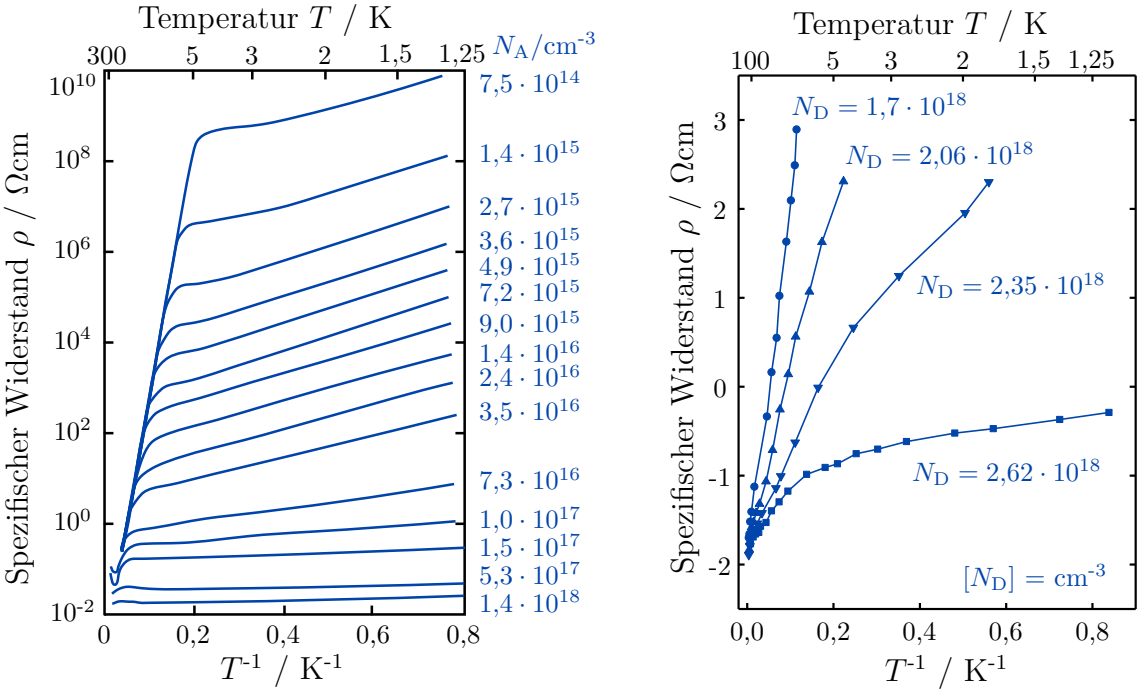
2.2.3 Hopping-Transport

Mit sinkender Temperatur kommt es zum sog. Ausfrieren der Ladungsträger. Diese besitzen dann nicht mehr genug Energie, um in frei bewegliche Zustände im Leistungs- oder Valenzband zu gelangen. Stattdessen kommt es bei diesen Temperaturen zu einem Tunneln der Ladungsträger zwischen den energetischen Niveaus der Störstellen. Dabei 'springt' ein Elektron von einem lokalisierten Zustand in einen in der Nähe befindlichen lokalisierten Zustand, ohne Beteiligung der ausgedehnten Leistungsbandzustände. Dieses 'Springen' bzw. Tunneln bezeichnet man im englischen als *hopping*. Die erste theoretische Voraussage dieses Effekts machten Gudden und Schottky im Jahr 1935 [17]. Die Frequenz Γ^0_{ij}, mit der solche Sprünge von Zustand i nach Zustand j möglich sind, ist gegeben durch:

$$\Gamma^0_{ij} = \gamma^0_{ij} \exp\left(\frac{-2r_{ij}}{a_{\mathrm{B}}}\right) \exp\left(\frac{-\epsilon_{ij}}{k_{\mathrm{b}}T}\right) \quad \text{mit} \quad \epsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(|\epsilon_i - \epsilon_j| + |\epsilon_i - \mu| + |\epsilon_j - \mu|\right). \tag{2.37}$$

Dabei ist γ^0_{ij} einer von der Phonenverteilung abhängiger Parameter, r_{ij} ist der räumliche Abstand der beiden beteiligten Zustände, a_{B} der effektive Bohrsche Radius und ϵ_{ij} ein energetisches Maß, welches die Zustandsverteilung im Energieschema einhält und berücksichtigt, dass nur unbesetzte Zustände besetzt werden können [18]. Damit unbesetzte Zustände bei diesen Temperaturen existieren können, benötigt es einer Kompensation. Um die Energiedifferenzen zwischen zwei Zuständen zu überwinden, muss das Elektron ein Phonon absorbieren oder emittieren, was zu einer exponentiellen Abhängigkeit der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen führt: $\rho_3^{-1} \exp\left(-\epsilon_3/k_{\mathrm{b}}T\right)$. Der Index 3 wird in der Literatur meist dem sog. *nearest-neighbor hopping* (NNH) zugeordnet[2]. Dabei ist die Aktivierungsenergie ϵ_3 wesentlich kleiner, als die Aktivierungsenergie ϵ_1, wobei ϵ_1 für die Aktivierungsenergie der Ladungsträger vom Störstellenband ins Leitungsband steht. Beim Modell des NNH entspricht die durchschnittliche 'Sprungweite' der Entfernung der Störstellen. Die Aktivierungsenergie ϵ_3 ist abhängig von der Störstellenkonzentration N und ist bei niedrigen Konzentrationen proportional zu $N^{1/3}$ [18]. D.h. mit zunehmender Konzentration und somit geringerem mittlerem Abstand der Störstellen, überlappen deren Wellenfunktionen stärker, was zu einer Erniedrigung die Aktivierungsenergie führt, wie in Abbildung 2.5 zu erkennen ist.

[2] Der Index 1 ist i.d.R. der Bandtransport und 2 der Transport via D^--Zuständen.



(a) Hopping in p-Germanium (b) Hopping in n-Silizium

Abbildung 2.5: (a) Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von kompensiertem p-Germanium mit Kompensationsgrad von $K = 0{,}4$ (nach: [19]) und (b) von n-Silizium (Daten aus: [20]).

Hopping trägt jedoch erst signifikant zum Transport bei, wenn die Ladungsträger der Donatoren größtenteils ausgefroren sind, da die Leitfähigkeit des Hopping-Transports sehr gering im Vergleich zum Leitungsbandtransport ist. Der Grund dafür liegt in dem geringen Überlapp der Wellenfunktionen und der damit verbundenen geringen Übergangswahrscheinlichkeit. Nicht nur die Aktivierungsenergie ϵ_3 hängt von der Ladungsträgerkonzentration ab, sondern auch der Koeffizient ρ_3 wie in Abbildung 2.5 gut zu erkennen ist. Der Grund für dieses Verhalten liegt ebenfalls in dem gesteigerten Überlapp der Wellenfunktionen bei einer höheren Dichte an Störstellen. Es gibt noch einen weiteren Transportmechanismus über die sogenannten D^--Zustände mit einer Aktivierungsenergie ϵ_2, der jedoch nicht Teil dieser Arbeit ist.
Damit lässt sich der Transport in den meisten Halbleitern über einen weiten Temperaturbereich durch folgende Formel parametrisieren:

$$\rho^{-1} = \rho_1^{-1} \exp(-\epsilon_1/k_\mathrm{b}T) + \rho_2^{-1} \exp(-\epsilon_2/k_\mathrm{b}T) + \rho_3^{-1} \exp(-\epsilon_3/k_\mathrm{b}T), \tag{2.38}$$

wobei die folgenden Randbedingungen gelten: $\rho_1 \ll \rho_2 \ll \rho_3$ und $\epsilon_1 > \epsilon_2 > \epsilon_3$ [18]. Bei höheren Temperaturen spielt die temperaturabhängige Beweglichkeit der Ladungsträger meist eine zusätzliche Rolle hinsichtlich des Transportes, welche in Formel 2.38 allerdings nicht berücksichtigt wurde. Dies ist in Abbildung 2.5 bei den höher dotierten Proben durch den kleinen „Haken“ bei ca. 300 K erkennbar und sollte bei der Interpretation der Messung entsprechend berücksichtigt werden.

Variable Range Hopping

Wie oben bereits beschrieben, hängt die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung von einem lokalisierten Zustand zum nächsten exponentiell von der Energiedifferenz der beiden Zustände ab. Daher ist es wahrscheinlich, dass nur Zustände in einem Energieintervall nahe der Fermienergie zum Transport beitragen. Dieses Energiefenster wird jedoch mit abnehmender Temperatur immer kleiner. Damit kann es sein, dass räumlich weiter entfernte, aber energetisch im Energieintervall liegende Zustände nun eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen Sprung haben, als räumlich nahe, aber energetisch weiter entfernte Zustände. Im sog. *variable range hopping* (VRH) können daher nun nicht mehr nur die nächsten Nachbarn, sondern auch örtlich weiter entfernte Zustände zum Transport beitragen. Mott berechnete in 1968 die folgende Temperaturabhängigkeit für das VRH [21]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left[(T_0/T)^{1/4}\right] \qquad ; \qquad T_0 = \frac{\beta}{k_\mathrm{b} g(\mu_F) a^3} \tag{2.39}$$

mit β als numerischer Koeffizient, $g(\mu_F)$ als Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie und a als Lokalisationsradius der Zustände. Der $1/4$-Exponent ergab für amorphe Proben sehr gute Übereinstimmung. Bei kristallinen Proben muss dieser durch $1/2$ ersetzt werden, da es dort eine sog. Coulomb-Lücke gibt. Im Allgemeinen ist der Exponent sehr stark durch die Variation der Zustandsdichten in der Nähe der Fermienergie bestimmt und nicht immer eindeutig [18]. Kamimura berechnete in 1983 den Magnetowiderstand für Anderson-lokalisierte Zustände. Er fand einen negativen Beitrag zum MR durch die Vergrößerung der Lokalisationsradien der am Transport beteiligten Zustände. Für das VRH Regime gilt dann:

$$T_0 = \frac{13{,}6}{k_\mathrm{B} g(\mu_F)} \frac{\xi_s^3 + 3\xi_d^3}{(\xi_s^3 + \xi_d^3)^2 + 4\xi_d^6} \tag{2.40}$$

mit den Lokalisationslängen ξ_i. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes wird die einhüllende Funktion der Zustände mit einem Spin parallel zum Feld größer, während die mit anti-parallelem Spin kleiner wird. Da die Mehrzahl der Elektronen parallel zum Feld ausgerichtet sein sollten und unter der Annahme $2\xi_1 = \xi_2$, führt dies zu einem negativen MR-Beitrag [22]. Damit ist der negative MR bei tiefen Temperaturen ein Indiz für Transport im Hopping-Regime.

2.2.4 Isovalente Störstellen

Isovalente Störstellen sind Substitutionsstörstellen, welche die gleiche Anzahl an Valenzelektronen besitzen, wie das substituierte Atom. In der Literatur wird an dieser Stelle oft der Begriff der isoelektronischen Störstelle (engl. *isoelectronic impurity*) verwendet, wobei dies zu Missverständnissen führen kann. Die Atome besitzen zwar die gleiche Anzahl an Valenzelektronen, unterscheiden sich aber in der Gesamtzahl der Elektronen, was im Folgenden beachtet werden sollte. Da die Störstellen die gleiche Anzahl an Valenzelektronen besitzen, ist eine klassische Dotierung, wie im Vorherigen durch das Wasserstoffmodell beschrieben, nicht vorhanden.

Bei den isovalenten Störstellen unterscheidet man nach Thomas [23] zwei verschiedene Arten:

- *Isovalente Störstellen erster Art*, welche diskrete, lokalisierte Zustände in der verbotenen Bandlücke erzeugen;
- *Isovalente Störstellen zweiter Art*, welche Bandzustände bilden bzw. mit den Blochzuständen des Wirtskristalls hybridisieren.

Das Materialsystem (Al,Ga,In)(P,As) besteht aus isovalenten Störstellen zweiter Art. Diese können sehr gut mit der sog. *Virtual Crystal Approximation* (VCA) beschrieben werden. Bei dieser Näherung wird der Kristall, bestehend aus drei Atomsorten $(A_{1-x}B_x)C$, als perfekt angenommen und den Atomen wird ein effektives virtuelles Kristallpotential V_{VCA} zugewiesen [24]:

$$V_{\mathrm{VCA}}(\mathbf{r}) = V_{\mathrm{AC}}(\mathbf{r})(1-x) + V_{\mathrm{BC}}(\mathbf{r})(x) \tag{2.41}$$

Als Beispiel für ein damit parametrisierbares Material ist hier $Al_{1-x}Ga_xAs$ zu nennen. Bei einem Aluminiumgehalt von $x < 0.45$ ist die Bandlücke E_{g} direkt und gegeben durch: $E_{\mathrm{g,dir}} = 1{,}422\,\mathrm{eV} + x\ 1{,}2475\,\mathrm{eV}$. Bei höherem Aluminiumgehalt wird die Bandlücke indirekt, lässt sich aber nach wie vor ausreichend gut mit der VCA beschreiben. Im Folgenden sollen die isovalenten Störstellen erster Art betrachtet werden. Diese werden auch als isovalente bzw. isoelektronische Fallen (engl. *isoeletronic traps*) bezeichnet. Erste experimentelle Befunde zu dieser Art von Störstellen wurden in 1965 von Aten et al. [25] in CdS:Te sowie von Thomas et al. [26] in GaP:N gefunden. Bei diesen und weiteren experimentellen Befunden ([27–29] und darin) fällt auf, dass solche Störstellen entstehen, wenn die Elektronegativität sich stark von der des substituierten Atoms unterscheidet. Eine isoelektronische Störstelle kann attraktiv für Elektronen bzw. Löcher sein, wenn die Elektronegativität des Atoms wesentlich größer bzw. kleiner als die des Atoms des Wirtskristalls ist. Diese 'Regel' wird auch als *Elektronegativitätsregel* bezeichnet. Ein Nachteil dieser 'Regel' ist, dass sie keine Voraussagekraft hat, welches System lokalisierte Zustände erzeugt. Daher war und ist es immer noch von großem Interesse, dieses Problem aus theoretischer Sicht zu untersuchen. Ein Ansatz dieses Problem zu beschreiben, ist die Pseudopotentialmethode. Faulkner [30] nutzte diese Methode für GaP:N, indem er die Differenz der Pseudopotentiale von Stickstoff und Phosphor als Störstellenpotential nutzte. Dies ergab ein attraktives Potential für Elektronen und die berechneten Zustände lagen in der Bandlücke, was den experimentellen Daten entspricht. Allerdings überschätzt diese Methode die Bindungsenergie um einen Faktor 100. Erst eine Reduktion des Potentials um einen Faktor von 0,5 ergab eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Eine Erklärung für die große Abweichung lieferte Phillips [31]. Durch die starke Bindung der Elektronen bzw. Löcher kommt es zu einer sehr starken Lokalisierung der elektrischen Ladung, welche wiederum auf die umgebenden Atome wirkt und damit eine Gitterrelaxation hervorruft. Diese Gitterdeformation, so Phillips, führt dann zu einer Kompensation der starken Bindungen der Elektronen bzw. Löcher an den Defekten und führt somit zu realistischeren Ergebnissen. Ein anderer Ansatz stammt von Lindsay und O'Reilly [32]. Diese berechneten den Einfluss von Bor auf die Leitungsbandeigenschaften von $B_xGa_{1-x}As$ mittels eines sp^3s^* *nearest-neighbor*

tight binding Hamiltonians. Dabei wird die Relaxation des Kristalls bzw. Gitters berücksichtigt, da das Bor entsprechend kleiner ist, als das ersetzte Gallium. Es ist dabei festzustellen, dass isolierte Boratome, die keine weiteren Boratome als Nachbar haben, mit denen sie interagieren können, lokalisierte Zustände oberhalb ($\approx 300\,\mathrm{meV}$) der Bandkante hervorrufen. Wechselwirkende Bor-Paare und höhere Cluster hingegen führen zu lokalisierten Zuständen in der Nähe der Bandkante und haben damit stärkeren Einfluss auf die Bandkante und somit auch potentiell auf die Ladungsträgerverteilung im Halbleiter. Mit zunehmendem Borgehalt steigt entsprechend die Wahrscheinlichkeit für die Paar- bzw. Clusterbildung und somit auch der Einfluss des Bors auf die Leitungsbandkante. Ein weiteres Ergebnis liegt in der Feststellung, dass das Bor auch die effektive Masse des Leitungsbandes, wenn auch relativ wenig, beeinflusst. Dies wurde insbesondere für stickstoffhaltige III-V-Halbleiter bereits beobachtet und mit einem *Band-Anti-Crossing Modell* (BAC) beschrieben. Dieses von Shan et al. [33] erstmals 1999 benutzte Modell beschreibt dabei die Interaktion der lokalisierten Zustände, in diesem Fall der Stickstoffzustände, mit den ausgedehnten Wirtskristallzuständen, hier (Ga,In)As. Durch eine Störungsrechnung gelangt man zu dem Eigenwertproblem:

$$\begin{vmatrix} E - E_\mathrm{M} & V_\mathrm{MN} \\ V_\mathrm{MN} & E - E_\mathrm{N} \end{vmatrix} = 0, \tag{2.42}$$

wobei E_M die Leitungsbandzustände und E_N die lokalisierten Stickstoffzustände darstellen. V_MN repräsentiert die Interaktion bzw. das Abstoßen der Zustände. Dieses nimmt mit dem Stickstoffgehalt entsprechend zu: $V_\mathrm{MN} = V\sqrt{x}$ [27]. Die Lösung des Eigenwertproblems führt dann zu zwei Lösungen:

$$E_\pm(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}\left[E_\mathrm{M} + E_\mathrm{N} \pm \sqrt{E_\mathrm{M} - E_\mathrm{N} + 4V^2 x}\right]. \tag{2.43}$$

Diese sind schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt.

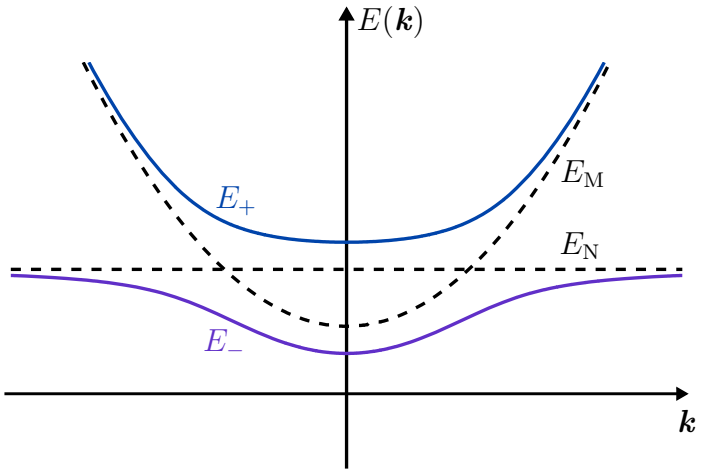


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Bandabstoßung am Beispiel von Stickstoff in (Ga,In)As. E_M stellt die Leitungsbandzustände und E_N die lokalisierten Stickstoffzustände dar.

In dieser Abbildung ist die Abstoßung bzw. Interaktion von Leitungsband und lokalisierten Stickstoffzuständen zu erkennen. Was ebenfalls zu erkennen und von technischer

Relevanz ist, ist die starke Reduzierung der Bandlücke durch diese Abstoßung. Dieses wird durch das empirische BAC-Modell sehr gut wiedergegeben, wo hingegen die VCA nicht mehr greift. Was jenes Modell jedoch nicht wiedergibt sind die lokalisierten Zustände unterhalb der Bandkante, welche bei entsprechend hohen Konzentrationen von Stickstoff entstehen. Diese müssen separat betrachtet werden.

2.3 Grenzflächen

Eine Grenzfläche bedeutet aus physikalischer Sicht in erster Linie eine Änderung des räumlichen Potentials sowie eine damit verbundene Änderung in der Bandstruktur an dieser Grenzfläche. Dies wird in vielen Bauelementen genutzt, wie zum Beispiel bei Feldeffekttransistoren oder *quantum well* Lasern. Es gibt aber auch unerwünschte Effekte wie nicht-Ohm'sche Kontakte, welche zu ungewollt hohen Widerständen an den Grenzflächen führen können [34]. Verschiedene Eigenschaften solcher Grenzflächen und deren Grundlagen sollen im Folgenden kurz behandelt werden.
Werden zwei Halbleiter mit unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen in Kontakt gebracht oder der eine auf den anderen abgeschieden, gleichen sich deren elektrochemischen Potentiale an. Dies geschieht durch eine Verschiebung von Elektronen bzw. Löchern von einem Halbleiter in den anderen, bis deren elektrochemischen Potentiale angeglichen sind. Durch eine solche Ladungsverschiebung entsteht ein internes elektrisches Feld und damit einhergehend ein Driftstrom. Diesem Driftstrom wirkt aufgrund des Konzentrationsunterschiedes an Elektronen bzw. Löchern ein Diffusionsstrom entgegen, sodass sich diese im thermodynamischen Gleichgewicht ausgleichen. Die Veränderung des elektrischen Potentials $\Phi(x)$ aufgrund der Ladungsverschiebung kann dann durch die Poisson-Gleichung beschreiben werden:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon_\mathrm{S}}, \tag{2.44}$$

mit $\rho(x)$ als Ladungsdichte und ϵ_S als Permittivität des Halbleiters.

2.3.1 Bandversatz bei Heterostrukturen

Verschiedene Halbleiter besitzen i.d.R. verschieden große Elektronenaffinitäten sowie verschieden große Bandlücken. Bringt man nun zwei Halbleiter mit verschiedenen Bandlücken bzw. Elektronenaffinitäten in Kontakt gibt es drei Möglichkeiten diese anzuordnen (s. Abb. 2.7).

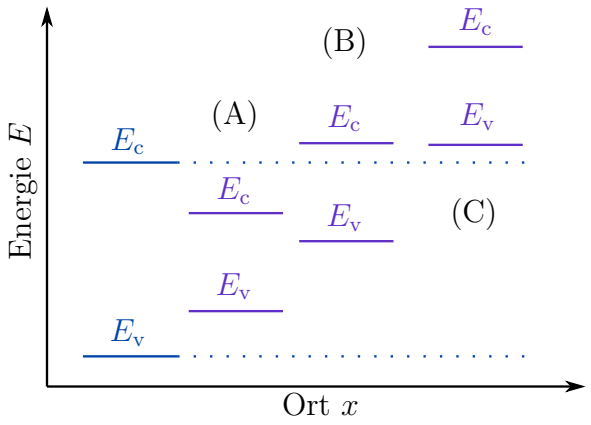


Abbildung 2.7: Mögliche Anordnungen der Leitungs- und Valenzbänder im Vergleich zum linken Halbleiter: (A) Typ I: *Straddling*, (B) Typ II: *Staggered* und (C) Typ III: *Broken*. Als Referenz der Energien wurde das Vakuumniveau gewählt.

Ein sehr einfaches Modell[3] zur Beschreibung solcher Heterostrukturen hinsichtlich des Bandoffsets ist die sog. *electron affinity rule* (auch *Anderson's rule* genannt) [36]. Bei diesem Modell werden die Bänder entsprechend ihrem energetischen Abstand zum Vakuumniveau, d.h. der Elektronenaffinität χ, angeordnet und für den Leitungsbandversatz ΔE_c gilt:

$$\Delta E_c = e(\chi_A - \chi_B) \tag{2.45}$$

Eine Anpassung der Bänder nach der *electron affinity rule* ist in Abbildung 2.8 dargestellt.
Wie in Abbildung 2.8b zu erkennen, stellt eine solche Heterostruktur eine Barriere für den Transport von Elektronen in x-Richtung dar und ist damit für Ohm'sche Kontakte unerwünscht. An der Grenzfläche befindet sich in diesem Beispiel noch ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG). Dieses erlaubt Elektronen, sich ohne Aktivierungsenergie entlang der Grenzfläche zu bewegen. Da keine Aktivierungsenergie benötigt wird, um die Elektronen in frei bewegliche Zustände anzuregen, ist ein solcher Transportkanal auch noch bei sehr tiefen Temperaturen vorhanden.

2.3.2 Diskrepante Gitterkonstanten

Werden zwei Halbleiter gleicher Kristallstruktur aber etwas unterschiedlichen Gitterkonstanten ($< 1\%$) aufeinander gewachsen, führt dies zu einer Verspannung der

[3] Hinsichtlich der Nachteile wird auf andere Literatur verwiesen: [35].

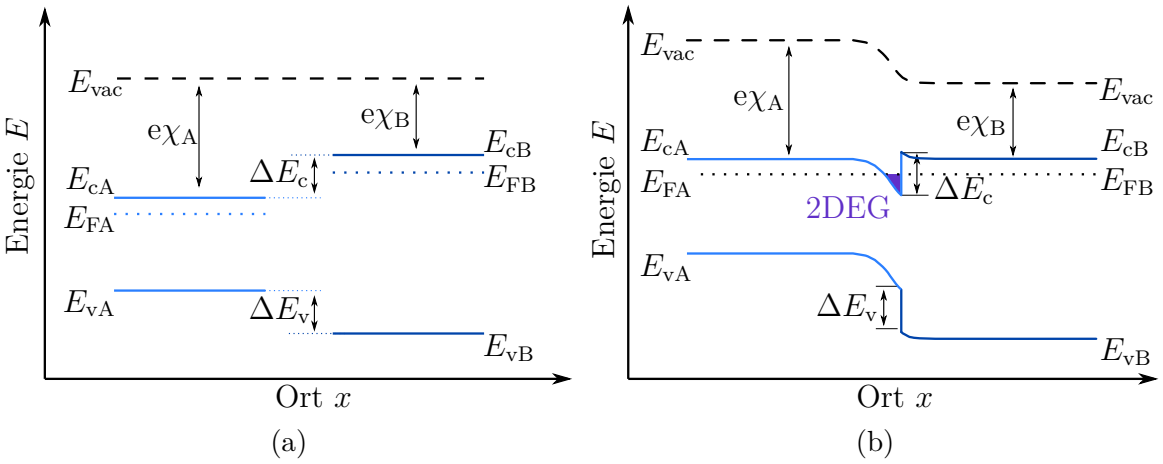


Abbildung 2.8: (a) Ideales Energie-Diagramm zweier n-Typ Halbleiter. (b) Beide Halbleiter im thermodynamischen Gleichgewicht.

jeweiligen aufgewachsenen Schicht an der Grenzfläche, sodass sich deren Gitterkonstante dem Substrat anpasst. Dabei wird die aufgewachsene Schicht unterhalb einer kritischen Schichtdicke mit einer größeren Gitterkonstanten als dem Substrat an der Grenzfläche kompressiv und mit der kleineren entsprechend tensil verspannt. Eine solche Heterostruktur wird als pseudomorph bezeichnet [8]. Verspannte Schichten enthalten eine Verzerrungsenergie, die aufgebracht wurde, um den Kristall aus seinem energetisch niedrigsten, d.h. relaxierten Zustand, in den verzerrten Zustand zu bringen. Mit steigender Schichtdicke akkumuliert sich diese Energie, bis eine Versetzung oder entsprechender Defekt diese Energie wieder in der Summe $E_{\mathrm{Verzerrung}}(d) + E_{\mathrm{Versetzung}}$ erniedrigt. Prinzipiell gibt es mehrere Modelle und Methoden eine entsprechend kritische Schichtdicke zu berechnen, bei der diese Defekte auftreten. Zwei der bekanntesten Modelle stammen von van der Merve und Mitarbeitern [37, 38] sowie Matthews und Blankeslee [39]. Beide Modelle zeigen, dass die kritische Schichtdicke t_c antiproportional zur prozentualen Abweichung der Gitterkonstanten ist. Es zeigt sich aber auch, dass die experimentellen Werte gerade bei Halbleitern von den theoretischen abweichen. Dort hängen die kritischen Schichtdicken mit den Wachstumsmethoden und der dabei vorhandenen Kinetik zusammen. Damit zeigen die Modelle den entscheidenden Zusammenhang zwischen der Diskrepanz in der Gitterkonstanten und der kritischen Schichtdicke, können bei Halbleitern i.d.R. jedoch nur eine minimale kritische Schichtdicke angeben [8].

2.3.3 Polar - unpolare Heterostrukturen

Die Bindungen der meisten III-V-Halbleiter bestehen aus sp^3-Hybridbindungen, die primär kovalent sind. Diese Bindungen sind jedoch nicht ausschließlich kovalent, da sich die Elektronegativitäten (EN) der drei- und fünfwertigen Atome unterscheiden ($\mathrm{EN_{Ga}} = 1{,}81$; $\mathrm{EN_P} = 2{,}19$)[4]. Dies führt entlang der Verbindung zu einer Asymmetrie der Elektronenverteilung, wobei das Atom mit der höheren EN die höhere Elektronendichte besitzt. Daraus resultiert eine effektive Ladung an einem Gruppe-

[4]EN-Werte nach L. Pauling [40].

V-Atom und somit ein Dipol, weshalb eine solche Verbindung als polar bezeichnet wird [41]. Es gibt zwei verschiedene Polaritäten in GaP. Diese sind am einfachsten in der {110}-Projektion zu unterscheiden (s. Abb. 2.9). In dieser Projektion sind hantelförmig, übereinander angeordnete Ga-P-Paare zu erkennen (engl. *dumbbell*). Ist das obere Atom in der {110}-Projektion durch Gallium besetzt, wird dies als Ga-polar bezeichnet. Entsprechend Umgekehrtes gilt für P-polar.
Silizium besteht nur aus einer Sorte Atome und besitzt daher keine Polarität. Dies kann neben den unterschiedlichen Gitterkonstanten und den damit verbundenen Problemen zu weiteren Herausforderungen bei der Heteroepitaxie führen wie Anti-Phasen auf der III-V-Seite, eine fehlende elektrischen Neutralität an der Grenzfläche und eine gegenseitige Dotierung (engl. *crossdoping*) [5].

Anti-Phasen

Wie bereits erwähnt, besitzt GaP eine Zinkblende-Struktur mit einer Polarität. Wird diese Polarität im Kristall gewechselt bzw. umgekehrt, entstehen an der Grenze zwischen den verschiedenen Polaritäten statt der Ga-P-Bindungen Ga-Ga- und/oder P-P-Bindungen (s. Abb. 2.9). Diese „falschen“ Bindungen werden als Anti-Phasen-Bindungen bezeichnet (APBs). Bereiche mit gleicher Polarität werden als Anti-Phasen-Domänen (APDs) bezeichnet.

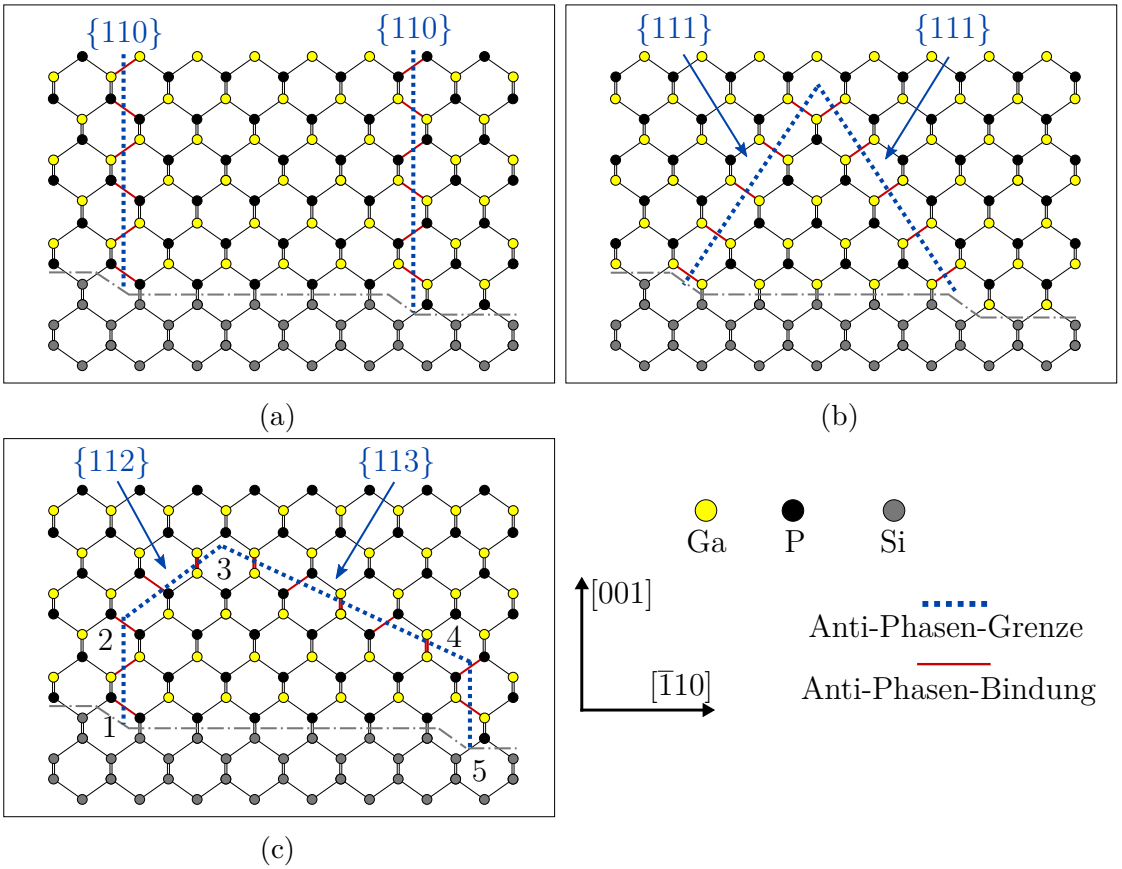


Abbildung 2.9: Anti-Phasen Bindungen in der Zinkblende-Struktur (a) an der {110}-Ebene, (b) {111}-Ebene und (c) in den Richtungen 1→2: {110}, 2→3: {112}, 3→4: {113} und 4→5:{110}. In Anlehnung an: [5, 42].

Diese Anti-Phasen können sich dann in verschiedenen Ebenen ausbilden (s. Abb. 2.9). Da eine Anti-Phasen-Domäne ein dreidimensionales Gebilde ist, kann diese verschiedene Oberflächen besitzen (s. Abb. 2.10).

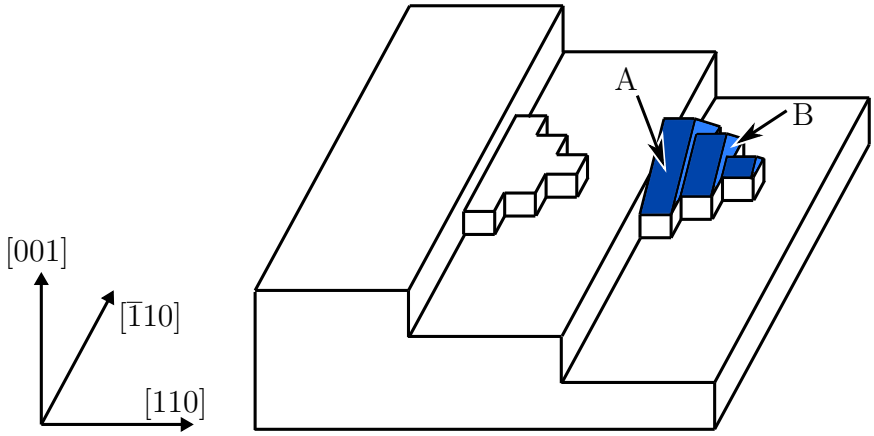


Abbildung 2.10: Siliziumoberfläche mit monoatomaren Stufen an denen sich Anti-Phasen bilden. APBs auf {110}-Ebene sind mit A und APBs auf {112}-Ebene sind mit B markiert (nach: [43]).

Die Anti-Phasen haben ihren Ursprung an monoatomaren Stufen an der Substratoberfläche. Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, wechselt die Polarität der III-V-Halbleiter durch die monoatomare Stufe am Siliziumsubstrat und es kommt zur Bildung von APBs [5, 44]. Es gibt verschiedene Ansätze diese Anti-Phasen zu vermeiden. Ein Ansatz wäre das Wachstum auf (211)-Substraten. Dieser Ansatz widerspräche jedoch der Motivation der CMOS-Integration, welche auf exakten (100)-Wafern[5] basiert, und wird daher hier nicht weiter diskutiert[6]. Ein zweiter Ansatz ist die Stufenverdopplung. Dabei ist es das Ziel, die monoatomaren Stufen mit Doppelstufen zu ersetzen, sodass die Polarität der III-V-Halbleiter an der Stufe unverändert bleibt. Polierte, exakte (100)-Wafer besitzen normalerweise eine mit überwiegend monoatomaren Stufen belegte Oberfläche [44]. Daher ist ein zusätzlicher Schritt notwendig, um eine Doppelstufenbildung zu erreichen. Eine Temperaturbehandlung unter Wasserstoffatmosphäre kann zu einer überwiegenden Doppelstufenbildung führen. Dieser Schritt kann vor dem Wachstum des III-V-Halbleiters in der MOVPE-Anlage durchgeführt werden. Nach aktuellem Stand der Forschung ist es jedoch bis heute nicht gelungen, eine mit ausschließlich Doppelstufen belegte Oberfläche an exakt orientierten (100)-Wafern zu erzeugen [46]. D.h. eine vollständige Vermeidung dieser Antiphasen auf exakten (100)-Wafern ist zumindest bis heute nicht möglich. Trotzdem ist es bereits gelungen, defektfreie GaP-Schichten auf Silizium herzustellen. Dies ist durch eine sog. Selbstauslöschung (engl. *self-annihilation*) möglich. APBs an den {110}-Ebenen können, wenn sie ihre Richtung nicht ändern, den ganzen Kristall bis zur Oberfläche hin durchsetzen und somit die darüber liegenden Schichten ebenfalls negativ beeinflussen. Liegen die Anti-Phasen-Bindungen jedoch auf den {111}-Ebenen oder Ebenen mit höheren Indizes,

[5] Ein Grund für (100)-Wafer sind die besseren Oxideigenschaften im Vergleich zu anderen Orientierungen [45].
[6] Eine Darstellung des Ansatzes ist in [5] zu finden.

können sich diese selbst auslöschen, wenn sie andere APBs treffen (s. Abb. 2.9). Damit kann über den APDs eine Anti-Phasen freie Schicht entstehen.

2.3.4 Elektrische Neutralität der Grenzfläche

Das klassische Bild der sp^3-Hybridisierung wie bei Silizium oder Diamant weicht bei den III-V-Halbleiter etwas ab, da letztere Verbindung aus unterschiedlichen Atomen aufgebaut ist. Im Hinblick auf die Oktettregel benötigt jedes Atom acht Valenzelektronen. Phosphor hat die Elektronenkonfiguration: [Ne] $3s^2 3p^3$, während Gallium folgende besitzt: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$. Betrachtet man nun ein P-Atom in der Mitte dieser Tetraeder-Bindung, so liefert dieses Atom $5/4$ Elektronen pro Bindung[7]. Bei Gallium ist dies entsprechend ein $3/4$ Elektron pro Bindung, womit die Oktettregel in der Tetraederbindung erfüllt ist.
Dies bedeutet aber auch, dass eine Ga-Ga Bindungen, wie sie bei Anti-Phasen vorkommt, eine halbe Elektronenladung zu wenig besitzen und somit ein Akzeptorzustand zu erwarten ist. Umgekehrt gilt für P-P Bindungen, dass bei diesen ein Donatorzustand zu erwarten ist. Damit führen diese Zustände zu einem unkompensierten System mit gebrochen zahlig besetzten, lokalisierten Zuständen. Ein Ladungstransfer von den V-V Donatoren hin zu den III-III Akzeptoren erniedrigt die Bildungsenergie der APBs, welche proportional zur Anzahl der an der Kompensation beteiligten APBs ist. Dem entgegen steht wiederum die durch die Ladungsverschiebung entstehende elektrostatische (Madelung-) Bildungsenergie. Unter der Annahme zweier idealer Ebenen im Abstand L mit (001)-APBs, bestehend jeweils aus nur Ga-Ga- und P-P-Bindungen, die sich aufgrund ihrer Akzeptor- und Donatoreigenschaften gegenseitig kompensieren, voll ionisiert sind und eine Flächenladungsdichte σ besitzen, können diese als eine Art Plattenkondensator mit Dielektrikum betrachtet werden. Die Madelung-Energie E_{Mad} pro Fläche ist proportional zu $\sigma^2 L / 2\epsilon_0\epsilon_{\mathrm{r}}$. Dies bedeutet, dass mit zunehmendem Abstand der APBs auch die Bildungsenergie dieser Anti-Phasen, unter der Annahme dass sie vollständig ionisiert sind, steigt. Ist diese Energie so groß wie die Bandlücke, ist die volle Ionisation aus energetischer Betrachtung nicht mehr anzunehmen (s. Abb. 2.11a). Demnach wird eine Kompensation der APBs in diesem einfachen Beispiel bei einem gewissen Abstand der APBs unwahrscheinlich und es bilden sich elektrisch neutrale APBs, welche keine Ladungen austauschen (s. Abb. 2.11b).
Damit hängt die Anzahl der an der Kompensation beteiligten APBs von der elektrostatischen Energie und damit von der Anordnung der an der Kompensation beteiligten APBs ab [42]. Bei APBs entlang der {110}-Ebene gibt es gleich viele III-III- und V-V-Bindungen, die direkt nebeneinander liegen. In diesem Fall ist eine vollständige Kompensation aufgrund des *intra*-Ebenen Ladungstransfers zu erwarten. Gleiches gilt für {112}-Ebenen. Dort gibt es gleich viele P-P- wie Ga-Ga Bindungen, wobei diese ebenfalls benachbart sind (vgl. Abb. 2.9). APBs auf der {111}-Ebene haben ein nicht stöchiometrisches Verhältnis der Bindungen, was zu einem *inter*-Ebenen Ladungstransfer führen kann aber aus den obigen Betrachtungen folgend nicht muss. Dabei kommt es auf die geometrische Anordnung der verschiedenen APBs an, ob sich diese gegenseitig kompensieren oder neutral bleiben. APBs entlang der {113}-Ebene sind teilweise stöchiometrisch, d.h. sie können sich teilweise kompensieren und anderenteils

[7] Fünf Valenz-Elektronen vom Phosphor verteilt auf die vier Tetraeder-Bindungen.

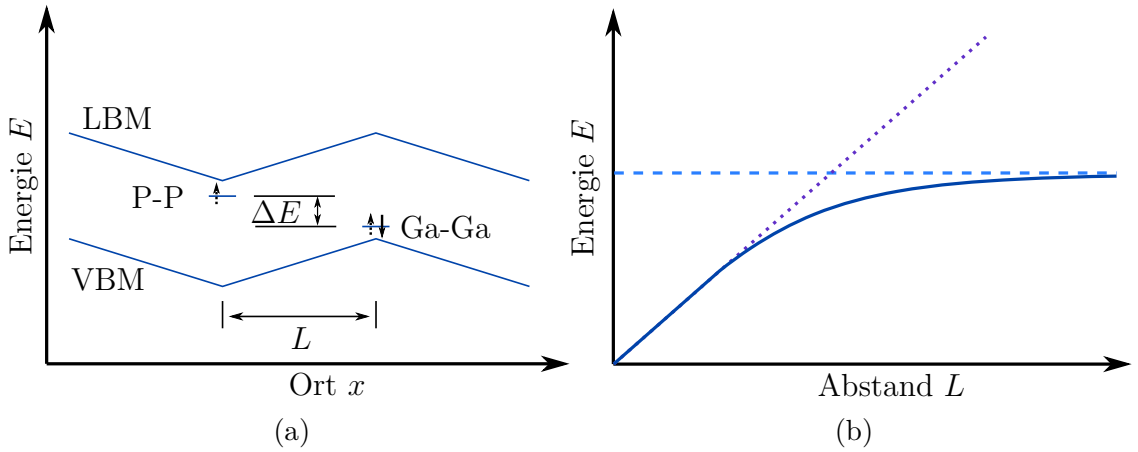


Abbildung 2.11: (a) Schematische Zeichnung der Valenzbandmaxima (VBM) und Leitungsbandminima (LBM) als Funktion der nicht stöchiometrischen (100)-APBs. Die Donatorzustände der P-P- und Ga-Ga-Bindungen sind teilweise ionisiert. ΔE stellt die Energiedifferenz der Akzeptor- und Donatorzustände dar. (b) Die durchgehende Linie stellt die Bildungsenergie von periodisch abwechselnd angeordneten (100)-APBs mit dem Abstand L dar. Die horizontale Linie stellt die Bildungsenergie der neutralen APBs dar und die monoton steigende Linie die Bildungsenergie von geladenen APBs (nach: [47]).

als Donator- oder Akzeptor-Schicht agieren.
Nicht nur die APBs können eine Ladung tragen. Auch die Grenzfläche zwischen dem III-V-Halbleiter und dem Silizium besteht aus 'falschen' Bindungen im Sinne der Oktettregel. Im Beispiel von GaP auf Silizium gibt es die Variante der aus nur Ga-Si terminierten Oberfläche und der mit nur Phosphor belegten Oberfläche. Ga-Si würde hinsichtlich der Oktettregel einen Akzeptor und P-Si einen Donatorzustand bilden. Sind diese jeweils ionisiert, bedeutet dies eine Ladung von +e/4 bei P-Si-Bindungen und -e/4 bei Ga-Si Bindungen. Dies würde einer Flächenladungsdichte von ca. $3 \cdot 10^{14}$ Elektronen bzw. Löchern/cm^2 bedeuten [5]. Eine solche Flächenladungsdichte an der Grenzfläche ist aufgrund der starken elektrischen Felder energetisch sehr ungünstig und daher unwahrscheinlich. Realistischer ist eine neutrale Grenzfläche, für die es mehrere Möglichkeiten gibt. Harrison et al. schlugen eine Formation vor, die sowohl frei von effektiven Ladungen als auch frei von effektiven Dipolmomenten ist[8] [48]. Bei dieser Grenzfläche tauschen ein Si-Atom und ein Ga-Atom aus der darüber liegenden Schicht den Gitterplatz, wie dies in Abbildung 2.12 durch die blaue Umkreisung hervorgehoben ist.

[8] Er bezieht seine Untersuchungen auf GaAs auf Germanium, was in diesem Fall aber vergleichbar zu GaP auf Silizium ist.

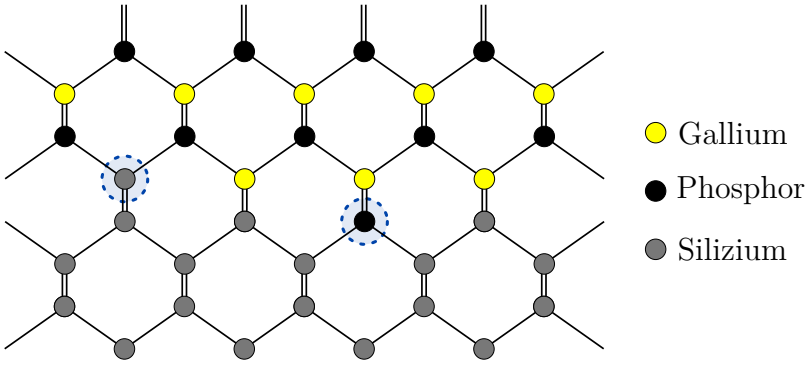


Abbildung 2.12: Potentielle Grenzfläche zwischen GaP und Silizium ohne effektive Ladung und ohne effektives Dipolmoment (nach: [48]).

Er nennt diese Formation $(100)\frac{3}{4}$-Ga Oberfläche, da die erste III-V-Schicht aus einer Gallium Oberfläche besteht, merkt jedoch an, dass auch ein Austausch von III-V-Atomen das gleiche Ergebnis liefert und damit beide Oberflächenterminationen aus Sicht der einfachen Ladungs- und Dipolmomentneutralität möglich sind. Weiterhin ist anzumerken, dass die Symmetrie, wie sie in der Abbildung 2.12 gezeigt ist, nicht über die gesamte Oberfläche gegeben sein muss. Hohe Symmetrien erlauben zwar i.d.R. eine Erniedrigung der elektrostatischen Energie, die Thermodynamik beim Wachstumsprozess widerspricht dieser Symmetrie jedoch, sodass die gezeigte hohe Symmetrie nicht unbedingt gegeben sein muss. Lediglich im Mittel sollte sich ein solches Verhältnis der III-V-Atome an der Grenzfläche ausbilden [48].

2.3.5 Interdiffusion

Ein weiterer Effekt von Heterostrukturen ist die Interdiffusion der beteiligten Materialien. Bei entsprechend hoher Temperatur können sich die Atome von einer Seite der Grenzfläche in die andere bewegen und so die Schärfe der Grenzfläche aufweichen. Dieser Effekt wird genutzt, um Dotieratome von der Oberfläche in den Halbleiter eindiffundieren zu lassen, kann aber auch schädlich für epitaktische Nanostrukturen sein, wenn abrupte Grenzflächen gewünscht sind. Die Diffusion ist durch den Konzentrationsunterschied getrieben und wird makroskopisch durch die Fick'schen Gesetze beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c(z,t)}{\partial z}\right) = \frac{\partial c(z,t)}{\partial t} \quad ; \quad D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_\mathrm{B}T}\right). \tag{2.46}$$

Dabei ist ΔE die Potentialbarriere für das entsprechende Atom, welches seinen Platz wechselt, D_0 die Diffusionskonstante, D der Diffusionskoeffizient und $c(z,t)$ die orts- und zeitabhängige Konzentration. Die Lösung dieser Gleichung hängt von den entsprechenden experimentellen Randbedingungen ab. Bei den Randbedingungen gibt es mehrere Extremfälle. Im Folgenden sollen drei Fälle, die für das Wachstum interessant sein können, betrachtet werden.
Der erste wird als *Stufendiffusion* beschrieben, bei der die Ausgangskonzentration an der Stufe konstant bleibt: $c(z=0,t) = c_0$. Wird weiterhin eine von der Konzentration unabhängige Diffusionskonstante D angenommen ist die Lösung unter diesen

Randbedingungen gegeben durch:

$$c(z,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right). \tag{2.47}$$

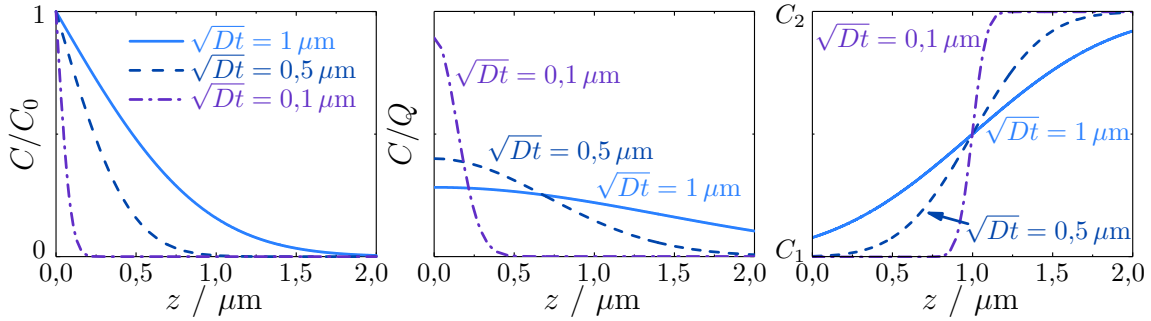
Dabei ist erfc(z) die komplementäre Fehlerfunktion[9]. Ein Beispiel dafür ist ein Material, welches geheizt wird und durch die Gasphase darüber eine konstante Oberflächenbelegung der Dotieratome aufweist.
Ein weiterer Extremfall ist eine Ausgangslage, bei der zwei Schichten diffusionsfrei aufeinander aufgebracht werden und erst in einem weiteren Schritt, beispielsweise einer signifikanten Erhöhung der Temperatur, die Diffusion stattfindet. Wenn die erste Schicht nur eine *δ-förmig Oberflächenkonzentration* darstellt, führt dies zu folgender Lösung:

$$c(z,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-z^2/4Dt\right). \tag{2.48}$$

Dabei ist Q die aufgebrachte Menge an Material. Es wird kein Material während des Diffusionsprozesses nachgeliefert. Ein Beispiel dafür ist eine thermisch aufgedampfte Schicht, die anschließend durch eine Temperaturerhöhung einlegiert wird.
Der dritte Fall beschreibt zwei *unendliche Halbräume*, bzw. zwei Materialien, welche zunächst ohne Interdiffusion aufeinander aufgebracht wurden und im Anschluss interdiffundieren. Dabei wird eine Hintergrundkonzentration c_1 und eine Konzentration des Halbraumes c_2 eines Materials beachtet. Die Lösung dieser Randbedingungen ist:

$$c(z,t) = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{2}\left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \tag{2.49}$$

Ein Beispiel hierfür ist eine bei niedrigen Temperaturen hergestellte Heterostruktur, die einer anschließenden Temperaturerhöhung unterzogen wird. Alle drei Fälle sind für verschiedene Diffusionslängen in Abbildung 2.13 dargestellt.



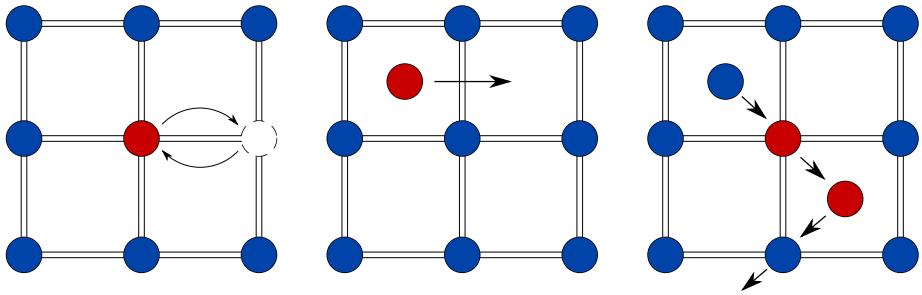
(a) Stufendiffusion (b) δ-förmige Konzentration (c) Unendliche Halbräume

Abbildung 2.13: Konzentrationsverläufe für verschiedene Randbedingungen des Fick'schen Gesetzes.

Der Diffusionskoeffizient wurde im obigen Abschnitt durch die Temperatur und die Diffusionskonstante als bestimmt angenommen. Dabei kann der Begriff der Diffusionskonstanten etwas irre führend sein, da diese von vielen Parametern abhängen kann

[9] $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\tau^2} d\tau$

und daher weniger eine Konstante darstellt. So ist dieser Parameter abhängig von dem Material, in dem der Transport stattfindet, und von der Art des Transportes. Des Weiteren kann er auch von dem Verspannungszustand, der Konzentration, der Ladungsverteilung und vielen anderen Parametern abhängen, sodass die oben gezeigten Diffusionsprofile nur eine Näherung darstellen. Daher ist es oft wichtig zu wissen, wie die Diffusion mikroskopisch abläuft, um die Auswirkungen der verschiedenen Umgebungsvariablen verstehen zu können. Drei mikroskopische Mechanismen der Leerstellendiffusion, Zwischengitterdiffusion und der kombinierte Zwischengitterplatzwechsel sind in Abbildung 2.14 dargestellt.



(a) Leerstellendiffusion (b) Zwischengitterdiffusion (c) Kombinierter Zwischengitterplatzwechsel

Abbildung 2.14: Verschiedene Diffusionsprozesse in einem Kristall.

Diese Mechanismen können unterschiedlich stark zur Diffusion beitragen und sind abhängig von Wirtskristall, Temperatur und anderen Umgebungsvariablen. Zudem sind die Mechanismen sehr schwer zu unterscheiden, was sich auch in der Literatur anhand der Differenzen bzgl. des Anteils der Diffusion über die verschiedenen Mechanismen widerspiegelt. Daher wird hier nur auf weiterführende Literatur verwiesen ([49–52]).

3 Experimentelle Methoden

3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die Entdeckung der Röntgendiffraktometrie brachte große Fortschritte hinsichtlich des Wissens über die interne Struktur von Kristallen. L. Royer konnte 1928 durch seine systematischen Studien an Schichtsystemen den Einfluss der Substratorientierung auf die kristalline Orientierung der Schichten bestimmen [53]. L. Royer war auch derjenige, der den Begriff der Epitaxie (von altgriechisch epi „auf, über“ und taxis, „Ordnung, Ausrichtung“) einführte. Auf der Basis seiner Ergebnisse formulierte er drei Regeln für epitaktisches Wachstum: Die aufgewachsene Schicht muss mindestens zwei parallele Gitterebenen, ähnliche Struktur und ähnliche Abstände der atomaren Anordnung besitzen, um epitaktisch aufwachsen zu können [54]. Dabei wird noch zwischen Homo- und Heteroepitaxie unterschieden, wobei ersteres das Überwachsen mit gleichem und zweiteres das Überwachsen mit einem anderem als dem Substratmaterial bezeichnet. Bei heteroepitaktischen Schichten, bei denen beide Schichten in Abwesenheit einer gemeinsamen Grenzschicht unterschiedliche Gitterkonstante besitzen, diese aber nicht mehr als ca. 1% abweichen, können die Schichten eine Grenzschicht ohne Defekte bilden, wobei entweder eine Schicht die Gitterkonstante der anderen annimmt oder die resultierende Gitterkonstante zwischen den beiden liegt. Eine solche Heterostruktur wird *pseudomorph* genannt [8]. Eine Methode, um solche pseudomorphen, einkristallinen Heterostrukturen herzustellen ist die metallorganische Gasphasenepitaxie (engl. *metal organic chemical vapor phase epitaxy*, *MOVPE*). Wie der Name schon impliziert, findet das Wachstum von Kristallen mit Hilfe verschiedener Gase statt. Ein hochreines Trägergas, hier Wasserstoff, wird dazu durch einen sog. *Bubbler* geleitet, wo es sich mit Präkursoren anreichert. Diese Präkursoren, die bei Raumtemperatur i.d.R. als Flüssigkeit vorliegen, enthalten die gewünschten Elemente in Form von metallorganischen Verbindungen für das Kristallwachstum bspw. Gruppe-III- oder Gruppe-V-Elemente. Das mit Präkursoren angereicherte Trägergas wird in einem Reaktorraum mit Hilfe eines *Liners* laminar über die Probe geführt, um anschließend mit den Resten des Wachstumsprozesses über mehrere Filter wieder abgepumpt zu werden. Dabei werden die Gruppe-III- und Gruppe-V-Elemente erst im Reaktor zusammengeführt, um Reaktionen erst auf der Probe herbeizuführen. Die Probe selbst wird über einen Suszeptor geheizt und auf einer festen Temperatur gehalten. Durch entsprechende Druck-, Präkursortemperatur- und Massenflussregelung, können die in den Reaktor eingeleiteten Mengen bzw. die Partialdrücke an reaktivem Gas eingestellt werden. In Abbildung 3.1 ist eine solche Anlage schematisch dargestellt.

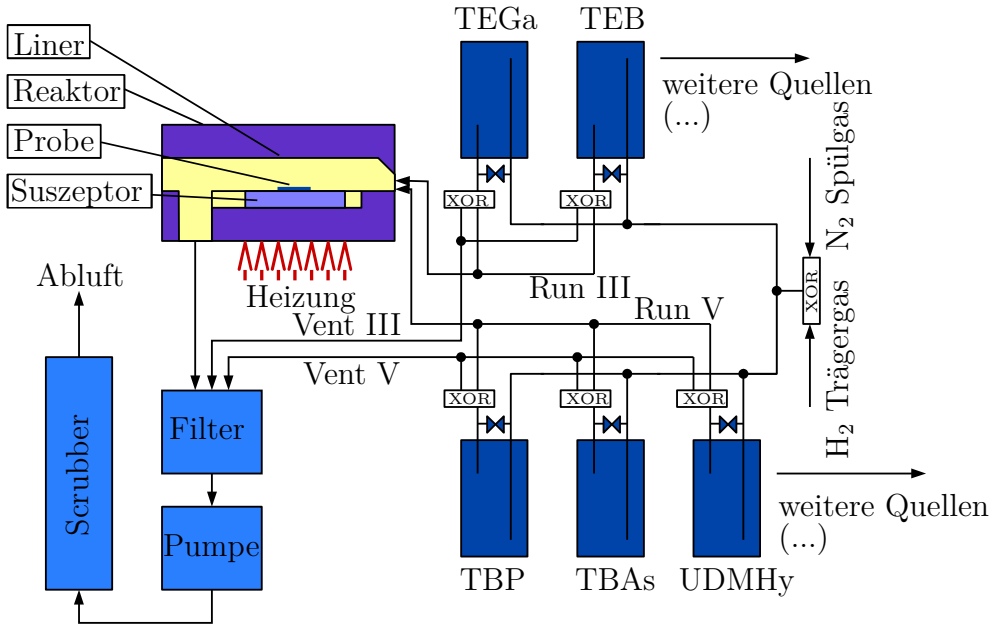


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der MOVPE-Anlage (nach: [10]).

Nahe der Probe ist die Temperatur hoch genug, damit sich die Präkursormoleküle zerlegen und die entsprechenden Gruppe-III- bzw. Gruppe-V-Atome an der Probe adsorbieren können. Die Restgruppen der Präkursoren und die von der Oberfläche desorbierten Atome werden mit dem Wasserstoffgas aus dem Reaktor gespült. Die an der Probe adsorbierten Atome können durch die hohe Temperatur während des Wachstums an eine für sie energetisch günstige Stelle auf der Probenoberfläche diffundieren, sodass ein Kristall entsteht. Eine schematische Darstellung der beschriebenen Prozesse an der Oberfläche der Probe ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

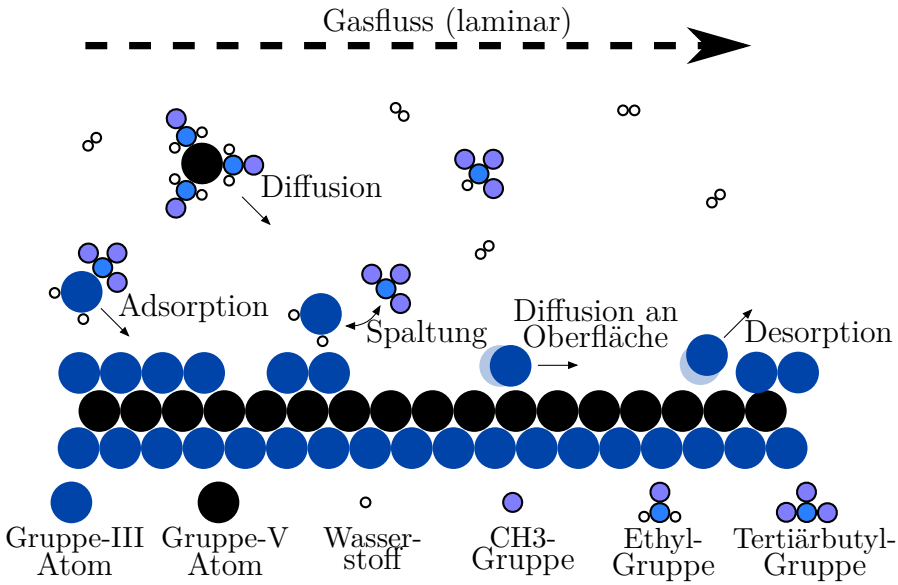


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des MOVPE-Wachstumsprozesses (nach: [10])

Der Übergang von der Gasphase bis zum Kristall lässt sich thermodynamisch beschreiben, wie im Folgenden kurz angerissen werden soll. Kernpunkt der thermodynamischen Betrachtung ist die Gibbs-Energie G:

$$G = \underbrace{U + pV}_{\text{Enthalpie}} - TS \tag{3.1}$$

U ist die innere Energie, p der Druck, V das Volumen, T die Temperatur und S die Entropie. Für gewöhnlich wird die Energie pro Stoffmenge angegeben (G'). Bei einem System bestehend aus zwei Phasen α und β ergibt sich eine Gesamtenergie von $G' = G'_\alpha + G'_\beta$. Befindet sich das System im Gleichgewicht, also in einem energetischen Minimum, führt ein Austausch einer infinitesimal kleinen Anzahl von Teilchen der Komponente i (dn_i) zwischen den Phasen zu keiner Änderung in der Gibbs-Energie G. Mathematisch bedeutet dies:

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_i}\right)^{\alpha}_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i}\right)^{\beta}_{T,p,n_j} \tag{3.2}$$

Dabei werden die partiellen Ableitungen als chemisches Potential μ_i bezeichnet. Damit folgt für ein Gleichgewicht: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ für alle Komponenten i im System. Für das Wachstum ist es nun entscheidend, einen Nicht-Gleichgewichtszustand zu erzeugen, sodass das chemische Potential μ^{fest} geringer als das in der Gasphase ist.
Beim MOVPE Wachstum gibt es im Wesentlichen zwei Parameter zum Regulieren des Wachstums: die Partialdrücke der Präkursoren sowie die Temperatur des Substrates. Diese Parameter sind maßgeblich für die Art des Wachstums, sowie für die Zusammensetzung der Schicht.
Das Wachstum der Schichten via MOVPE hat mehrere Vorteile. Dieses Verfahren benötigt kein Hochvakuum wie bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE), sondern nutzt ein Träger- und Spülgas, um Kontaminationen mit Fremdstoffen zu vermeiden. Dies erlaubt im Vergleich zur MBE höhere Wachstumsraten, sowie methodenbedingt eine bessere Skalierbarkeit auf größere Substrate und damit einen erhöhten Durchsatz, was es für industrielle Anwendungen interessant macht. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, Schichtdicken von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern wachsen zu können. Dies erlaubt den Einsatz in vielen Bereichen der Halbleiteranwendungen. Ein Nachteil ist jedoch der Kostenaufwand, der i.d.R. von den verwendeten Präkursoren abhängt. Ein weiterer Nachteil liegt in den verwendeten Präkursoren selbst, welche oft Kohlenstoff enthalten und damit die Probe entsprechend ungewollt dotieren bzw. verunreinigen können.

Präkursoren

Wie bereits angesprochen nutzt die MOVPE-Anlage metallorganische Präkursoren als Grundelemente für das Wachstum. Die Präkursoren, die zum Wachstum der in dieser Arbeit untersuchten Proben verwendet wurden, sind in der Tabelle 3.1 aufgelistet:

Tabelle 3.1: In dieser Arbeit verwendete Präkursoren

Verbindung	**Abkürzung**	**Element**
Triethylbor	TEB	Bor
Triethylgallium	TEGa	Gallium
Tertiärbutylarsin	TBAs	Arsen
Tertiärbutylphosphin	TBP	Phosphor
Unsymmetrisches Dimethylhydrazin	UDMHy	Stickstoff
Diethyltellur	DETe	Tellur
Diethylzink	DEZn	Zink

3.2 Röntgendiffraktometrie

Kristalle werden durch ihre Periodizität charakterisiert. Die zwischenatomaren Abstände liegen dabei in einer Größenordnung von einem Ångström ($1\,\text{Å} = 10^{-10}\,\text{m}$). Um diese auflösen zu können, muss die Wellenlänge mindestens so klein sein wie die aufzulösende Struktur. Wellenlängen, die diese Anforderungen erfüllen, liegen im Bereich der charakteristischen Röntgenstrahlung. Im Jahre 1913 bemerkten W. H. und W. L. Bragg bereits einige Charakteristiken in den Reflexionen von Kristallen [55] und konnten diese mit dem nach ihnen benannten Gesetz beschreiben:

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \tag{3.3}$$

Fällt die Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge λ unter dem Winkel θ zu den Gitternetzebenen auf den Kristall mit einem Netzebenenabstand von d, kommt es zur konstruktiven Interferenz (s. Abb. 3.3). Dabei bezeichnet n die Ordnung der betreffenden Reflexion. Um dabei die Reflexionen entsprechend zu messen, wird ein sog. ω-2θ-Scan durchgeführt. Dabei wird der Kristall oder die Apparatur so gedreht, dass θ immer doppelt so groß wie ω ist (s. Abb. 3.4).

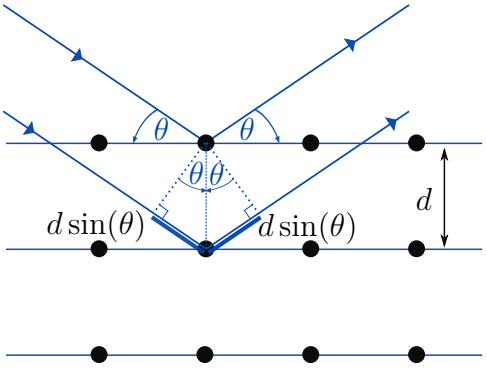


Abbildung 3.3: Schematische Abbildung zur konstruktiven Interferenz der an den Kristallebenen reflektierten Strahlen. Dabei ist d der Netzebenenabstand und θ der einfallende Winkel der Röntgenstrahlung.

Mit diesem Prinzip kann die Struktur von Kristallen bestimmt werden. Über die Netzebenenabstände d ist es ebenfalls möglich, die Komposition ternärer Kristalle $\text{A}_x\text{B}_{(1-x)}\text{C}$ zu bestimmen. Dabei wird die Vegard'sche Regel verwendet, die eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten des Mischkristalls von seiner Zusammensetzung annimmt:

$$a_{\text{AB}} = a_{\text{A}}x + a_{\text{B}}(1-x) \tag{3.4}$$

Ist der Unterschied der 'freien' Gitterkonstanten von Substrat und Schicht nicht zu groß ($< 1\%$) kann es zu pseudomorphem Wachstum kommen. Dabei passt sich die Gitterkonstante der aufgewachsenen Schicht der des Substrates an. Durch diese biaxiale Verspannung kommt es zu einer entgegengesetzter uniaxialen Verspannung entlang der

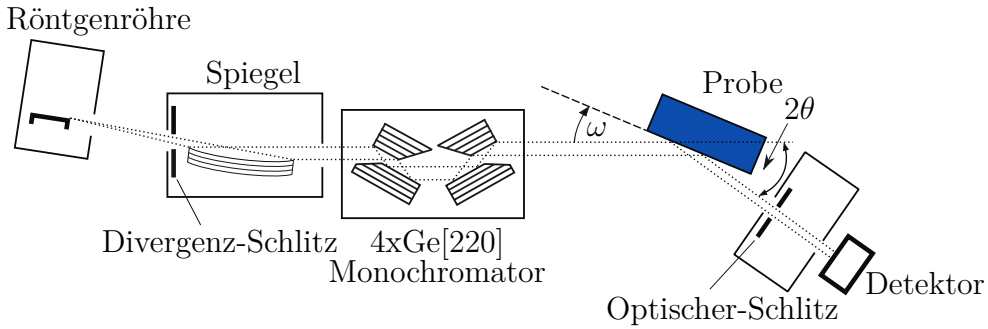


Abbildung 3.4: Schematische Abbildung eines XRD-Aufbaus (nach: [56]).

Wachstumsrichtung (s. Abb. 3.5). Für kubische Systeme mit einer (001)-Orientierung kommt es daher zu einer tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle [57].

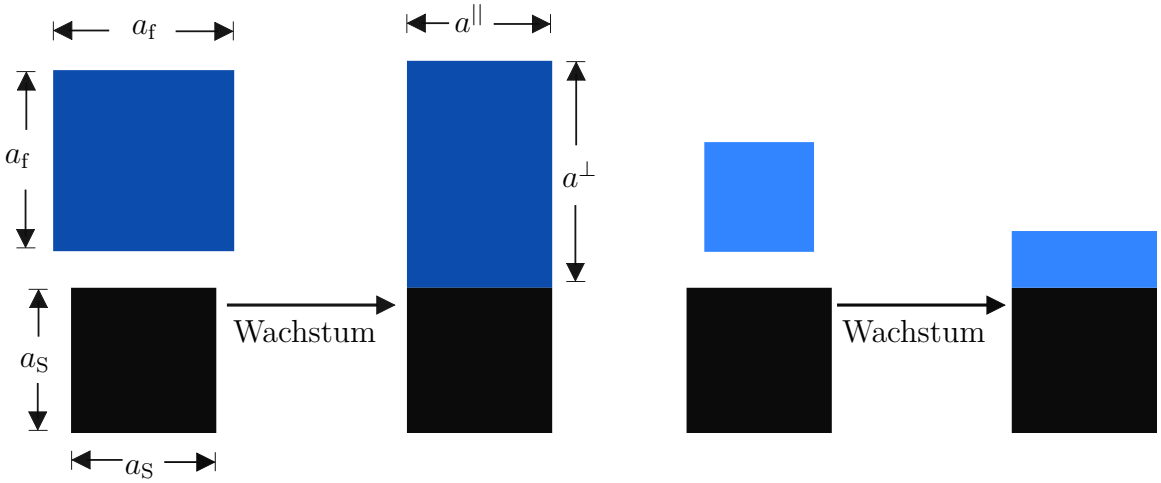


Abbildung 3.5: Schematische Abbildung zum epitaktischen Wachstum kompressiv (links) und tensil (rechts) verspannter Heterostrukturen.

Aufgrund der angepassten Gitterkonstante parallel zur Grenzfläche ($a^{||} = a_\mathrm{S}$), kann die Gitterkonstante der unverspannten ('freien') Schicht über die folgende Formel bestimmt werden [58]:

$$\frac{a_\mathrm{f} - a_\mathrm{S}}{a_\mathrm{S}} = \frac{1-\nu}{1+\nu}\left(\frac{a^{\perp} - a_\mathrm{S}}{a_\mathrm{S}}\right) \;;\; \nu = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}} \tag{3.5}$$

Dabei wird ν als Poissonzahl bezeichnet mit den beiden Elastizitätsmodulen C_{11} und C_{12} der aufgewachsenen Schicht. Soll nun die Komposition der ternären Struktur $\mathrm{A}_x\mathrm{B}_{(1-x)}\mathrm{C}$ ermittelt werden, müssen die Poissonzahlen der Materialien AC und BC, deren freien Gitterkonstanten und die Substratgitterkonstante bekannt sein, um dann über eine lineare Abhängigkeit von $\nu(x)$ bzw. $a_\mathrm{f}(x)$ und dem aus dem Diffraktogramm ermittelten $a^{\perp}$ das x und damit die Zusammensetzung der Schicht zu ermitteln.

Ein typisches $\omega - 2\theta-$Diffraktogramm einer tensil verspannten Ga(N,As) Schicht, die per MOVPE auf einem GaAs-Substrat abgeschieden wurde, ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

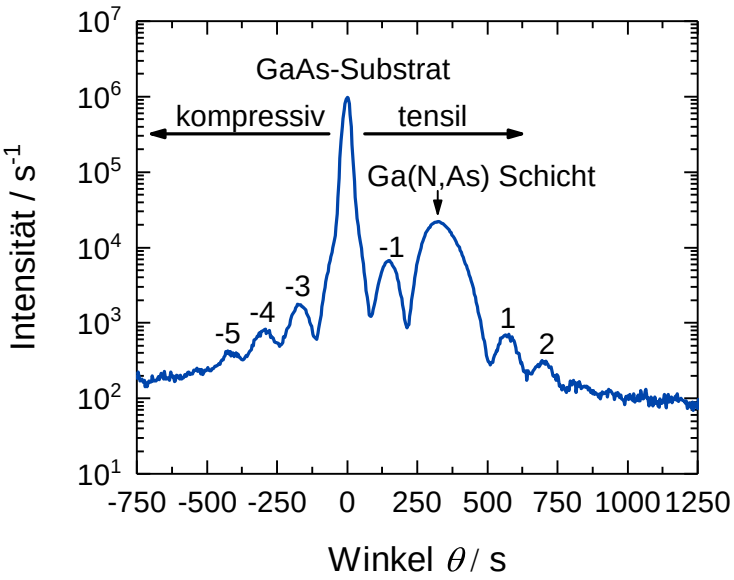


Abbildung 3.6: Typisches Diffraktogramm einer tensil verspannten Ga(N,As) Schicht auf einem GaAs-Substrat. Gemessen wurde der (004)-Reflex.

Neben den zwei Hauptmaxima, die vom Substrat und der Schicht stammen, sind noch weitere nummerierte Maxima zu erkennen. Diese kleineren Maxima, sog. Kiessig-Oszillationen, sind auf die Schichtdicke zurückzuführen. Für die Schichtdicke d gilt [59]:

$$d = \frac{(i-j)\lambda}{2\sin(\omega_i - \omega_j)}. \tag{3.6}$$

Dabei sind i und j die Ordnungen der Reflexionen und $\omega_{i,j}$ die Winkel aus Abbildung 3.4. Eine Auswertung nach dem oben beschriebenen Schema wird von der Software X'Pert Epitaxy Version 4.1 von PANalytical B.V. ausgeführt, womit die Zusammensetzung der Schicht ermittelt werden kann. Bei der in Abbildung 3.6 dargestellten Schicht wurde hiermit eine Stickstoffkonzentration von ca. 0,7 % ermittelt.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Eine weitere Methode zur strukturellen Charakterisierung von Materialien ist die *Transmissionselektronenmikroskopie* (TEM). Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, sowohl Beugungsbilder als auch Realbilder der betrachteten Proben zu erzeugen. Die physikalische Grundlage und gleichzeitig der limitierende Faktor ist dabei die Wellennatur der Elektronen, die de Broglie 1925 entdeckte [60] und Ruska und Knoll 1932 [61] erstmals für die Zwecke der Abbildung nutzten. Die Wellenlänge von Elektronen ist von dessen Geschwindigkeit und damit deren Beschleunigungsspannung U_B abhängig:

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{(eU_\mathrm{B})^2 + 2m_0 eU_\mathrm{B}c^2}} \tag{3.7}$$

mit den Konstanten: h dem Planckschen Wirkungsquantum, c der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, m_0 der Ruhemasse und e der Elementarladung eines Elektrons. Für eine Beschleunigungsspannung von $U_\mathrm{B} = 200\,\mathrm{kV}$ kann eine Wellenlänge von 2,51 pm erreicht werden, womit die theoretische Auflösungsgrenze im Bereich von wenigen Pikometern liegt und damit ca. fünf Größenordnungen kleiner als die von sichtbarem Licht ist. Um unerwünschte Wechselwirkung mit der Umgebung zu vermeiden, befindet sich der Elektronenstrahl in einem Vakuumsystem. Mit Hilfe von magnetischen Linsen wird dieser fokussiert und gelenkt. Wie alle Linsen zeigen auch diese sphärische und chromatische Abberation sowie Astigmatismus. Dies muss bei der Auflösungsgrenze entsprechend berücksichtigt werden. Der in dieser Arbeit verwendete TEM-Messmodus wird als *high-angle annular dark-field* (HAADF)-Modus bezeichnet und gehört zu den *scanning transmission electron microscopy* (STEM)-Methoden. Dabei wird ein Elektronenstrahl über die Probe gerastert und das Signal des Detektors gegen die Position der Probe aufgetragen, was in diesem Fall zu einem Realbild der Probe führt. Der Detektor ist bei dieser Methode ein Ring, der nur die unter einem weiten Winkel abgelenkten Elektronen detektiert (s. Abb. 3.7).

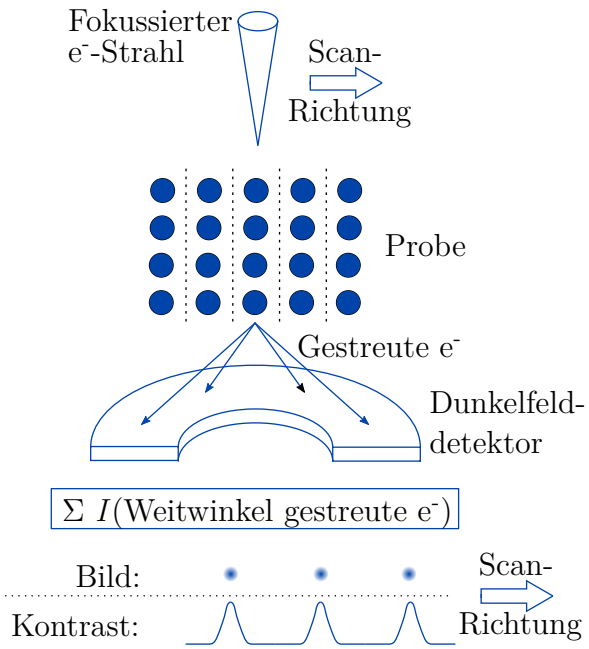


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines TEMs für den STEM-HAADF Modus. I ist die Intensität des auf dem Ring detektierten Elektronensignals.

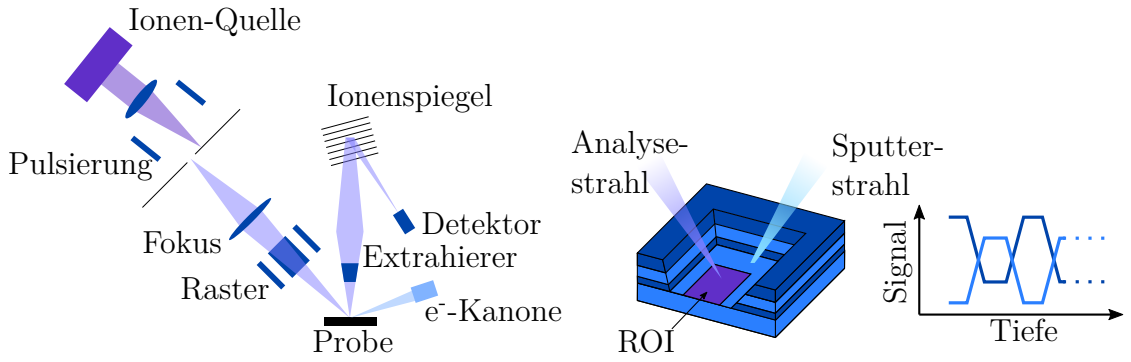
In Anlehnung an die Rutherfordstreuung ist der Streuquerschnitt $\frac{d\sigma_R}{d\Omega}$, an dem die Elektronen gestreut werden, wie im Folgenden zu berechnen:

$$\frac{d\sigma_R(\theta)}{d\Omega} = \frac{Z^2\lambda^4}{64\pi^4 a_0^2 E_0} \frac{1}{\left(\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\theta_0^2}{4}\right)^2} \quad ; \quad \theta_0 = 0{,}117\frac{Z^{1/3}}{E_0^{1/2}}, \tag{3.8}$$

wobei θ_0 einen Abschirmparameter darstellt. Zu erkennen ist hier die quadratische Abhängigkeit der Streuung der Elektronen von der Kernladungszahl Z. Dies ermöglicht mit Hilfe des Detektorrings, der nur die in einem weiten Winkel gestreuten Elektronen detektiert, einen Kontrast zwischen verschiedenen chemischen Elementen zu erreichen. In dieser Arbeit wurde ein *JEOL JEM2200FS* mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Dieses besitzt nach Herstellerangaben eine Punkt-Auflösung von 190 pm. Mehr Informationen zum genauen Aufbau der Anlage sind in [62] zu finden. Alle TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit stammen aus dem Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften der Philipps-Universität Marburg.

3.4 Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist eine oberflächensensitive Methode zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Festkörpern. Sie besitzt eine sehr hohe Sensitivität, sodass auch sehr geringe Konzentrationen von Elementen in Materialien nachgewiesen werden können. Mit Hilfe einer zweiten Sputter-Quelle kann zusätzlich ein Tiefenprofil mit hoher Tiefenauflösung erzeugt werden. In dieser Arbeit wurde ein sog. *time of flight-SIMS V-100* der Firma *IONToF* verwendet.
Bei dieser Anlage wird ein pulsierender Primärionenstrahl, in dieser Arbeit ausschließlich Bi^+ Ionen mit 25 keV, benutzt, um Elemente aus der Probe zu ionisieren und heraus zu schlagen. Die positiv oder negativ geladenen Sekundärionen werden dann mittels eines elektrischen Feldes in Richtung des Massenspektrometers extrahiert bzw. beschleunigt. Im Anschluss wird die Probe via Elektronenkanone elektrisch neutralisiert, um ungewollte Aufladungseffekte zu vermeiden. Die spezielle Analysemethode des ToF-SIMS basiert, wie der Name schon impliziert, auf den charakteristischen Flugzeiten, die die Ionen in Richtung Detektor benötigen. Dabei bestimmt das Massen- zu Ladungsverhältnis die Flugzeit. So benötigen Ionen mit weniger Ladung bzw. höherer Masse eine längere Zeit bis zum Detektor und sind damit von leichteren bzw. weniger geladenen Ionen zu unterscheiden. Durch eine spezielle Potentialverteilung im Ionenspiegel wird die Energieunschärfe beim Eintritt in diesen ausgeglichen, sodass gleiche Atomspezies die gleiche Zeit durch diesen Spiegel benötigen. Eine schematische Darstellung einer ToF-SIMS-Messanlage ist in Abbildung 3.8a dargestellt.



(a) ToF-SIMS (b) Tiefenprofil

Abbildung 3.8: (a) Schematischer Aufbau einer ToF-SIMS Anlage. (b) Schematische Darstellung eines Diffusionsprofils (ROI: *region of interest*).

Für die Aufnahme eines Tiefenprofils wird ein gewisser Bereich immer wieder mit einem Sputterstrahl beschossen (ca. $120 \times 120\,\mu m^2$), um dort gezielt Material abzutragen. Der Abtrag bzw. die Sputterrate hängt dabei von der Beschleunigungsspannung der verwendeten Sputterkanone, der zum Abtrag beschleunigten Ionenart sowie dem abzutragenden Material ab. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Cs^+-Ionen und eine Beschleunigungsspannung von 0,5 kV verwendet. Bei der hier verwendeten Anlage handelt es sich um eine Flüssigmetall Ionenquelle (engl. *liquid metal ion source*, LMIS). Bestimmt wird die Sputterrate mit Hilfe eines Profilometers, bei dem die Sputterzeit und die Profiltiefe gegeneinander aufgetragen werden. Die Analyse findet nach jedem Sputtervorgang mit Hilfe des Analysestrahls statt. Um Randeffekte zu vermeiden,

kann dabei mit Hilfe der Software ein gezielter Bereich (engl. *region of interest*, ROI; hier: $30 \times 30\,\mu m^2$) zur Analyse ausgewählt werden. Somit können dann die Zählraten der einzelnen analysierten Elemente gegen die Tiefe der Probe aufgetragen werden, sodass ein Tiefenprofil der Probe entsteht. Das Messprinzip und ein schematisches Tiefenprofil sind in Abbildung 3.8b dargestellt. Weiterführende Literatur ist in Ref. [63] zu finden.

3.5 Argon-Ionenstrahlätzen und Profilometer

Das Ionenstrahlätzen (engl. *Ion beam etching*, IBE) ist eine Methode zur Abtragung von Schichten im Nanometerbereich eines Materials. Die in dieser Arbeit verwendete *Argon-IBE ME601* der Firma *Veeco* verwendet zur Erzeugung der Ionen eine sog. Kaufman Ionenquelle (s. Abb. 3.9). Bei dieser werden über eine geheizte Kathode Elektronen extrahiert und in Richtung Anode beschleunigt. Da der Weg der Elektronen zwischen Kathode und Anode für eine ausreichende Ionisation der Argonatome zu kurz wäre, wird eine Spule benutzt, um die Elektronen auf einen spiralförmigen Weg zu zwingen und diesen damit zu verlängern. Durch Stoßionisation wird das Argongas in der Kammer ionisiert und somit ein Plasma erzeugt. Die Argonionen werden dann über die optisch angeordneten Gitter in Richtung Probe fokussiert und beschleunigt. Die Geschwindigkeit der Argonionen wird über die Beschleunigungsspannung, die an diesen Gittern anliegt, bestimmt. Diese liegt zwischen 300 V und 1000 V. Das Neutralisations-Filament, welches aus einem geheizten Wolframdraht besteht, emittiert Elektronen, welche den Ionenstrahl neutralisieren und somit ein Auffächern dieses Strahls vermeiden sowie ein Aufladen der Probe verhindern. In der Arbeitskammer trifft dieser Ar-Ionenstrahl dann auf die Probe, schlägt dabei Atome aus der Probe heraus und trägt somit dünnste Schichten des Materials ab. Typische Ätzraten liegen dabei im Bereich von wenigen Nanometern pro Minute.

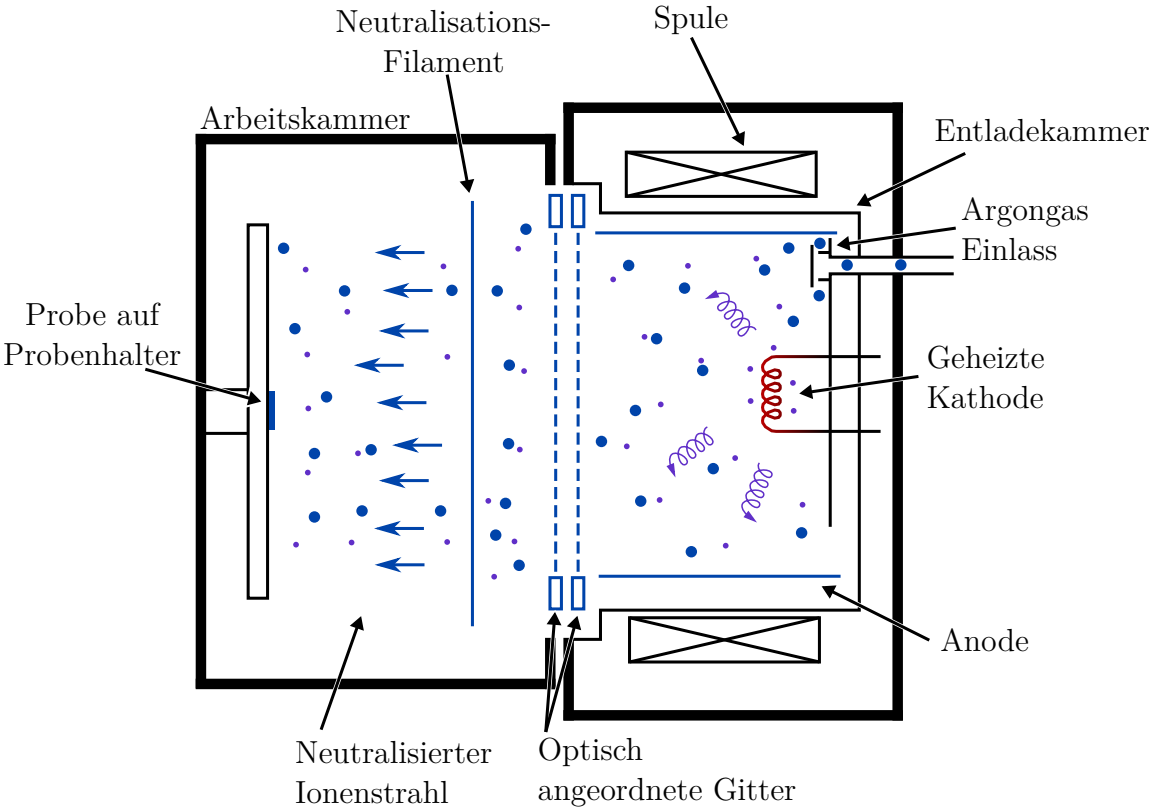


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Ar-Ionenstrahlätzanlage (nach: [64]).

Die Ätzraten sind unter anderem abhängig von der verwendeten Ionenstromdichte, dem Probenmaterial, der Beschleunigungsspannung und dem Auftreffwinkel des Io-

nenstrahls auf der Probe. Durch das Abdecken von Teilen der Probe können dabei gezielt Strukturen in das Material geätzt und die Probe somit strukturiert werden.
Um die Ätztiefe zu kontrollieren, kann ein Profilometer verwendet werden. Dieses zieht eine Nadel mit einer konstanten Kraft (i.d.R. 30 µN) über die Probe und misst dabei die Höhe der Probe an verschiedenen Orten entlang des Messweges. Das hier verwendete Profilometer ist ein *DektakXT* der Firma *Bruker* und besitzt nach Herstellerangaben eine vertikale Auflösung von 1 Å[1][65]. So können die Ätzprofile der behandelten Proben schnell und einfach ermittelt werden.

[1]Diese Angabe gilt für den 6,55 µm Messbereich in dem alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen gemacht wurden.

3.6 Elektrischer Transport

Um die Leitfähigkeitseigenschaften von Materialien zu untersuchen, ist die naheliegendste Methode die Messung des elektrischen Transports. Wie bereits beschrieben, besitzen verschiedene Streuprozesse unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten, wodurch eine Variation der Temperatur bei Transportmessungen Aufschlüsse über die elektronische Struktur liefern kann. Auch die Ladungsträgerkonzentration besitzt eine von der Zustandsdichte abhängige Temperaturabhängigkeit, wodurch sich auch hier Rückschlüsse über die Verteilung der elektronischen Zustände ziehen lassen. Damit sind temperaturabhängige Messungen des Widerstandes und der Hall-Spannung das Mittel der Wahl, um die Transporteigenschaften von Materialien zu untersuchen. Im Folgenden sollen die verwendeten Methoden und ihre technische Umsetzung kurz beschrieben werden.
Um einen möglichst großen Temperaturbereich abzudecken, wird ein Helium-4 *continuous-flow* (kurz: Fluss-) Kryostat der Firma *Oxford* benutzt. Dieser kann Temperaturen von 1,5 K bis zu 280 K erreichen und hat einen supraleitenden Magneten integriert, der Magnetfelder von bis zu ±10 T erzeugen kann. Zur Kühlung wird im Probenraum mit Hilfe einer Vakuumpumpe ein Unterdruck ($p \approx 10\,\mathrm{mbar}$) gegenüber dem He-Tank erzeugt, wodurch das Helium aus diesem Tank durch eine Düse in Richtung Probe gesaugt wird. Durch den Unterdruck im Probenraum können so Temperaturen von 1,5 K erreicht werden. Durch ein Heizelement, welches über eine PID-Regelung[2], in diesem Fall einer *ITC 4* von Oxford, gesteuert wird, kann so die Temperatur sehr genau geregelt werden. Die erreichte Temperatur wird dabei mit einem *Cernox CX-1050-SD-HT-1.4L*[3] Widerstand über ein *Keithley 2000* Multimeter ausgelesen und mittels der Kalibrierung in eine Temperatur übersetzt. Der Temperatursensor sitzt dabei unter dem IC-Sockel, auf dem die Probe montiert ist, und ist somit nahe genug an der Probe, um die Probentemperatur angeben zu können. Zur Messung des Widerstandes und des Hall-Koeffizienten der Probe wird eine Kombination aus einer Stromquelle (*Keithley 220*), einem Picoamperemeter (*Keithley 6485*), einem Nanovoltmeter (*Keithley 2182*) und einer Schaltmatrix (*Keithley Switch System 7100* mit *Hall Effect Card 7065*) verwendet. Der Magnet wird über ein *Oxford PS120-10* Netzteil geregelt. Die Steuerung und Datenaufnahme erfolgt durch ein Computerprogramm, welches die zuvor durch den Nutzer erstellten Messprotokolle in Form sog. *instruction files* umsetzt. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

[2] P:Proportional, I:Integral, D:Differetial.
[3] Herstellerseitig von 1,2 K bis 330 K kalibriert.

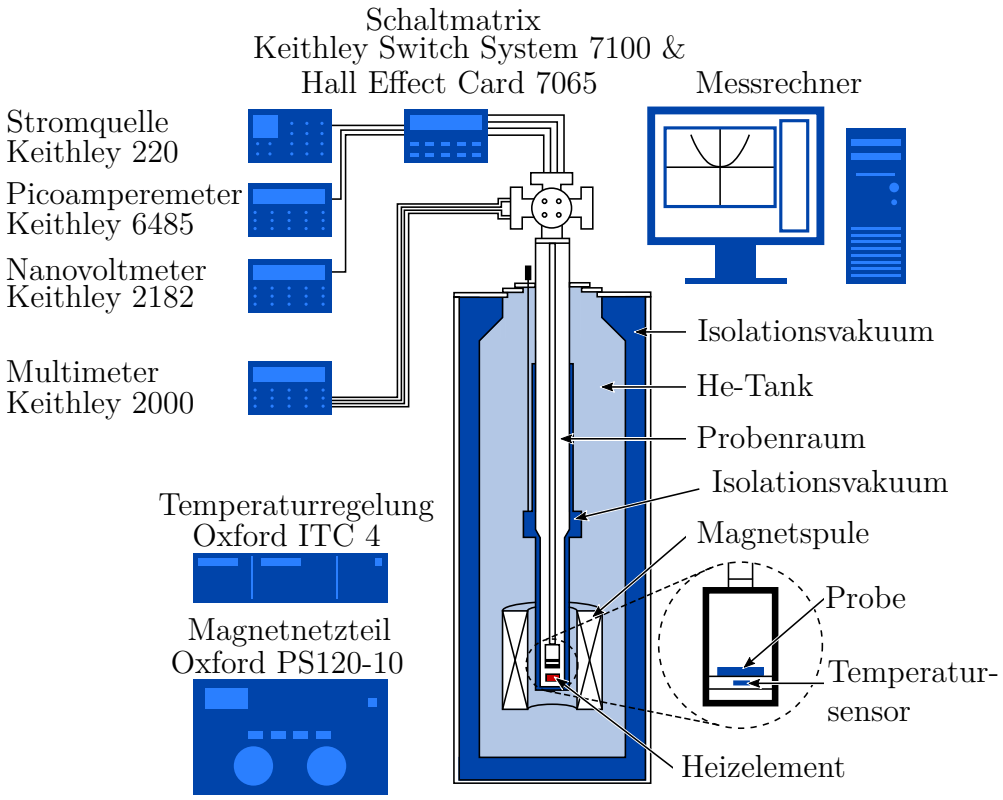


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Fluss-Kryostaten mit den in dieser Arbeit verwendeten Messgeräten (nach: [66]).

Eine Messmethode zur Bestimmung der Leitfähigkeit bzw. des Flächenwiderstandes ist die sog. Van-der-Pauw-Messmethode [67]. Für eine Anwendung dieser müssen folgende Eigenschaften für die Probe gelten:

- Die leitende Schicht muss im Vergleich zu den lateralen Probenmaßen dünn sein.
- Die vier punktförmigen Kontakte befinden sich an den Rändern der Probe.
- Die Schicht ist homogen und frei von Löchern.
- Die Kontakte zeigen ein Ohm'sches Verhalten.

Die Form der Probe ist dabei beliebig, solange sie die obigen Kriterien erfüllt. Eine Geometrie, die sich meist eignet, ist das Quadrat mit kleinen Kontakten in allen vier Ecken. Bei dieser Geometrie kann sowohl der Flächenwiderstand als auch der Hall-Koeffizient bestimmt werden. Vor jeder Messung wird eine Strom-Spannungs-Kennlinie zwischen allen Kontakten erfasst, um das Ohm'sche Verhalten zu bestätigen und Messartefakte zu vermeiden. Nach dieser Messung wird die in Abbildung 3.11 dargestellte Messprozedur durchfahren.

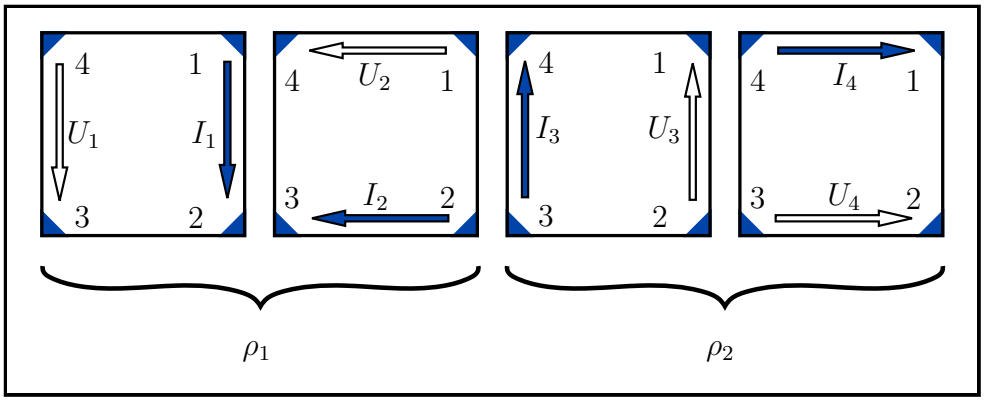


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der verwendeten Kontakt- und Messgeometrie.

Im ersten Schritt wird ein Strom zwischen den Kontakten 1 und 2 angelegt (I_1) und die Spannung über Kontakte 3 und 4 gemessen (U_1). Dies ergibt den Widerstand $R_1 = (U_1/I_1)$. Im Anschluss wird diese Konfiguration um 90° im Uhrzeigersinn gedreht, sodass der Strom I_2 zwischen den Kontakten 2 und 3 fließt und die Spannung U_2 zwischen den Kontakten 1 und 4 gemessen wird, woraus sich dann analog R_2 berechnen lässt. Van der Pauw konnte mittels einer konformen Abbildung zeigen, dass aus diesen beiden Widerständen (R_1 und R_2) der spezifische Widerstand ρ_1 berechnet werden kann und dieser unabhängig von der geometrischen Form der Probe und unabhängig von der Position der Kontakte am Rand der Probe ist [67]. Dazu muss folgende Gleichung erfüllt sein:

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho}R_1\right) + \exp\left(\frac{-\pi d}{\rho}R_2\right) = 1. \tag{3.9}$$

Aus dieser Gleichung kann ρ nun iterativ oder näherungsweise, wie hier in der Arbeit, durch folgende Formel gelöst werden:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)}\frac{R_1 + R_2}{2}f, \tag{3.10}$$

wobei f durch eine Nullstellensuche der folgenden Formel ermittelt wird:

$$\cosh\left[\left(\frac{(R_1/R_2) - 1}{(R_1/R_2) + 1}\right)\left(\frac{\ln 2}{f}\right)\right] = \frac{1}{2}\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right). \tag{3.11}$$

Der Korrekturfaktor f ist in Abbildung 3.12 gegenüber dem Widerstandsverhältnis R_1/R_2 abgebildet.

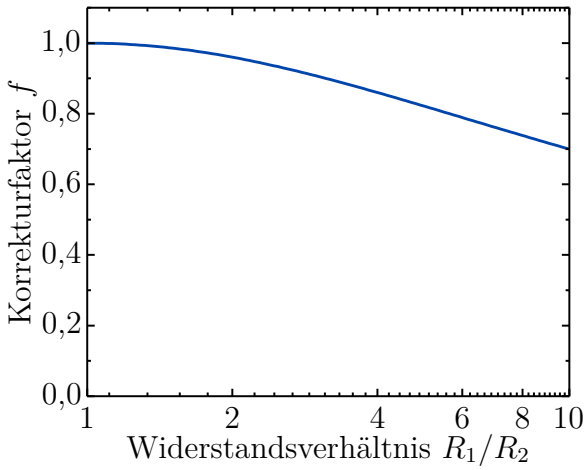


Abbildung 3.12: Van der Pauw Korrekturfaktor f in Abhängigkeit des Widerstandsverhältnisses.

Ist das Widerstandsverhältnis größer als 10, spricht dies für einen schlechten Kontakt oder eine inhomogen dotierte Probe und die Messung ist damit nicht mehr verwertbar [14].
Um die Verlässlichkeit der Messung nochmals zu prüfen, wird ein zweiter spezifischer Widerstand ρ_2 durch eine weitere Rotation der Kontakte bestimmt (s. Abb. 3.11). Dieser spezifische Widerstand sollte mit dem der ersten Messung übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, spricht dies ebenfalls für nicht Ohm'sche Kontakte oder eine starke Inhomogenität der Probe.

Hall Messung

Im Jahr 1879 untersuchte E. Hall den Einfluss von Magnetfeldern auf den elektrischen Strom und entdeckte dabei den nun nach ihm benannten Hall Effekt [68]. Fließt ein elektrischer Strom in einem Leiter, werden die sich darin bewegenden Elektronen aufgrund der Lorentzkraft durch ein äußeres Magnetfeld senkrecht zur Bewegungsrichtung sowie senkrecht zum Magnetfeld abgelenkt. Durch diese Ablenkung entsteht ein Elektronenüberschuss an einer Seite der Probe und ein elektrisches Feld baut sich auf, welches dieser Ablenkung entgegenwirkt. Dieses elektrische Feld kann in Form einer Spannung, der Hall-Spannung U_H, gemessen werden (s. Abb. 3.13). Für diese gilt:

$$U_\mathrm{H} = R_\mathrm{H}\frac{IB}{d} \qquad ; \qquad R_\mathrm{H} = -\frac{1}{ne}. \tag{3.12}$$

R_H wird dabei als Hall-Koeffizient oder Hall-Konstante bezeichnet. Ist dieser negativ, ist die Probe n-leitend, anderenfalls ist sie, nach dem Einbandmodell, p-leitend. So kann über die Hall Messung der Typ der freien Ladungsträger sowie die freie Ladungsträgerdichte bestimmt werden. Die Messanordnung ist schematisch in Abbildung 3.13 dargestellt. Ein Strom wird diagonal über die Probe eingeprägt und die Spannung über die beiden verbleibenden Kontakte in der van der Pauw Geometrie gemessen, während das Magnetfeld, welches von dem supraleitenden Magneten erzeugt wird, orthogonal durch die Probe geht. Da die Anordnung der Kontakte nie ideal punktförmig ist und der angelegte Strom sowie die gemessene Spannung i.d.R. nicht im idealen 90° Winkel zueinander stehen, wird bei einer einfachen Messung die Hall-Spannung

U_H sowie ein longitudinaler Spannungsabfall gemessen, der von der Abweichung der idealen Geometrie stammt. Um diesen longitudinalen Widerstand messtechnisch zu eliminieren, wird bei positivem $(+B)$ und negativem $(-B)$ Magnetfeld gemessen:

$$U_\mathrm{H} = \frac{U_5(+B) - U_5(-B)}{2}. \tag{3.13}$$

Durch das Drehen des Magnetfeldes wird auch die Hall-Spannung im Vorzeichen gedreht. Der longitudinale Spannungsabfall hingegen behält sein Vorzeichen bei, wodurch eine Subtraktion der beiden gemessenen Spannungen $U_5(\pm B)$ zur Elimination des longitudinalen Spannungsbeitags führt. Die Elimination setzt voraus, dass sich der longitudinale Widerstand während der Messung von $\pm B$ nicht ändert, was bedeutet, dass insbesondere bei hochohmigen Proben auf eine konstante Temperatur während der Messung geachtet werden muss.

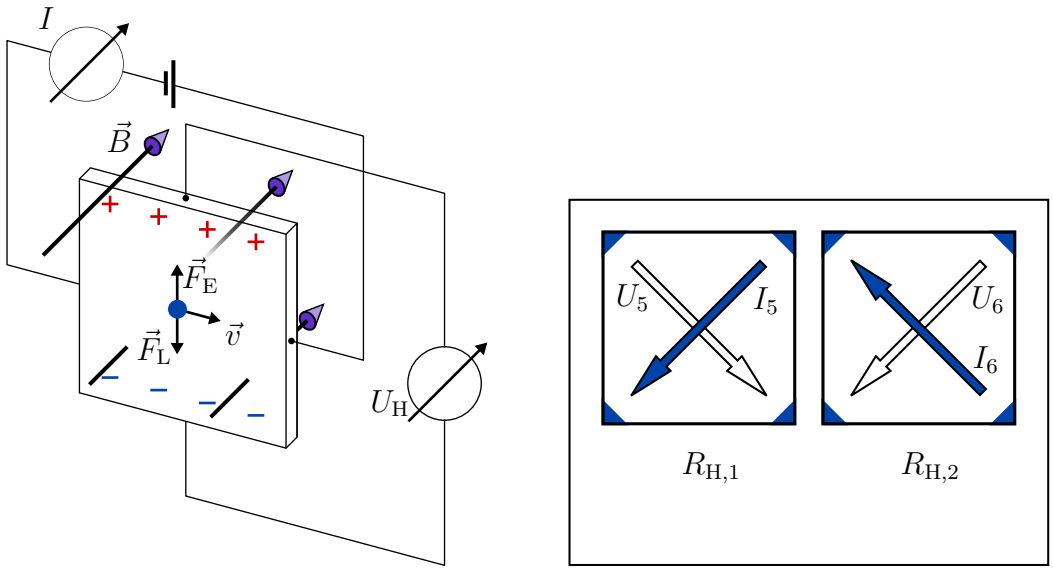


Abbildung 3.13: (a) Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung der Ströme, Spannungen und Magnetelder einer Hallmessung. (b) Anordnung der Messkontakte, Ströme und Spannungen bei einer Hallmessung an einer quadratischen Probe.

Fehlerbetrachtung

Der Vorteil dieser Methode liegt nicht nur darin, dass mit den gleichen Kontakten der Widerstand und der Hall-Koeffizient bestimmt werden können, sondern auch seine Toleranz gegenüber Fehlern bei der Kontaktierung. Die Kontakte sollten im Idealfall punktförmig sein und an den Rändern liegen. In der Realität ist gerade die Punktförmigkeit experimentell nicht realisierbar. Aus diesem Grund berechnete Kohn verschiedene Geometrien und Fehler bei der Kontaktierung [69]. Betrachtet man die Verschiebung eines Kontaktes vom Rand einer quadratischen Probe mit Kantenlänge D um den Betrag Δx, so berechnete Kohn einen relativen Fehler von:

$$\Delta\rho/\rho = -8{,}5\left(\frac{\Delta x}{D}\right)^4 \tag{3.14}$$

Dies bedeutet bei einer Probe mit einer Kantenlänge von 1 cm und einem Δx von 1 mm einen relativen Fehler von 0,08% Prozent bei der Widerstandsmessung. Experimentell sind Verschiebungen von unter einem Millimeter leicht zu erreichen, sodass Messunsicherheiten durch die Kontakte im Folgenden nicht weiter betrachtet werden, da diese verschwindend gering sind.

Kontaktierung

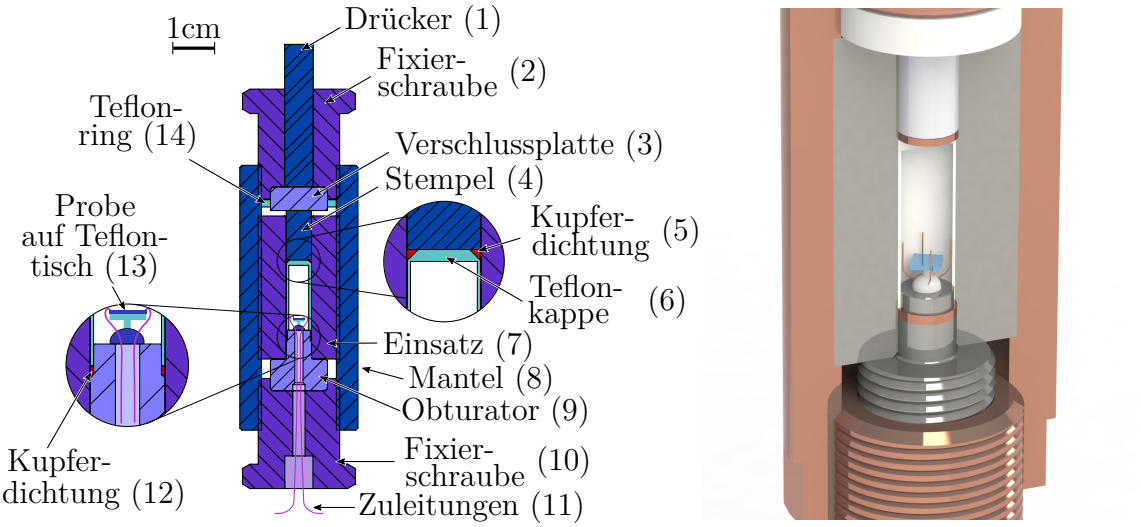
Die Kontaktierung der Proben wurde insbesondere bei den III-V-Halbleitern mit Indium durchgeführt. Dabei wurde die Lötspitze mit Indium benetzt und anschließend auf dem Rand der Probe platziert. Beim Platzieren wurde der Lötkolben mit einer Temperatur von 350°C für ca. 5 s auf die Kontaktstelle gehalten, sodass das Indium eindiffundieren konnte. Für die Kontaktierung von Silizium wurden Antimon für n-leitende Proben und Aluminium für p-leitende Proben verwendet. Diese beiden Metalle wurden mittels thermischen Verdampfens aufgebracht und mit einer aufgedampften Deckschicht aus Gold versehen, sowie anschließend für 10 min. bei 600°C im Vakuum eindiffundiert.

Druckmessung

Für die hydrostatischen Druckmessungen wurde eine nicht-magnetische Klemm-Druckzelle verwendet. Der schematische Aufbau der Zelle und eine 3D-Darstellung sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Im Folgenden wird kurz der Aufbau und die Montage der Druckzelle anhand der oben referenzierten Abbildung erläutert. Zunächst wird eine Probe vorbereitet, welche quadratisch sein sollte, eine Kantenlänge von ca. $3{,}8\times3{,}8\,\mathrm{mm}^2$ nicht überschreitet und Ohm'schen Kontakte an den Ecken besitzt. Anschließend wird die Probe auf den kleinen Teflontisch (13) gelegt und an die Drähte kontaktiert. Diese Drähte führen dann durch den Kleber[4] unter dem Teflontisch aus der Druckzelle hinaus und dienen als Zuleitungen (11). Der Kleber hat damit die Funktionen, dass er als Durchführung der Drähte durch den Obturator (9) fungiert und gleichzeitig den Teflontisch in seiner Position fixiert. Im nächsten Schritt wird eine Kupferdichtung (12) auf den Obturatorschaft geschoben und anschließend wird die Probe mit dem Obturator in die mit dem Druckmedium gefüllt Teflonkappe (6) geschoben. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Luft mit eingeschlossen wird. Nun wird der montierte Obturator mit Teflonkappe in den Einsatz (7) geschoben und die Zuleitungen (11) durch die Fixierschraube (10) geführt und mit dieser arretiert. Von oben wird dann eine weitere Kupferdichtung (5) in den Einsatz gedrückt und mit dem Stempel (4) auf die Teflonkappe geschoben. Zum Abschluss kommt noch die Verschlussplatte (3) mit Teflonring (14) und die Fixierschraube (2) auf den Stempel. Damit ist die Druckzelle vollständig. Zum Druckanlegen wird ein Drücker (1), d.h. ein Stahlstift, in die obere Fixierschraube eingeführt. Die so montierte Zelle wird dann in eine hydraulische Presse eingespannt, mit deren Hilfe der gewünschte Druck

[4] Als Kleber wurde ein Epoxidharz verwendet: *Stycast 2850 FT*

angelegt wird. Ist der gewünschte Druck erreicht, wird die obere Fixierschraube (2) mit einem Maulschlüssel nachgezogen und die Zelle kann nun in den Kryostaten eingebaut werden. Weitere Details zum Aufbau sind in Ref. [70] zu finden.



(a) Schemazeichnung (b) 3D-Darstellung

Abbildung 3.14: (a) Schematischer Aufbau der Druckzelle. (b) 3D-Darstellung der Druckzelle.

Die Kalibrierung des hydrostatischen Drucks mit einem Manganindraht ist in Ref. [70] dokumentiert. Dabei wird sowohl der Druckverlust bei der Entnahme der Druckzelle aus der Druckpresse, als auch die Temperaturabhängigkeit des Druckes beachtet. Aus einer Messreihe mit mehreren Drücken bei verschiedenen Temperaturen konnte so eine Matrix erstellt werden, welche es erlaubt, einen gegebenen Pressendruck in einen Zellendruck umzurechnen (s. Abb. 3.15). Diese Daten sind in einem selbst geschriebenen Programm hinterlegt und somit ist eine komfortable Umrechnung vom Druck in der Druckpresse zum realen Druck in der Druckzelle möglich.

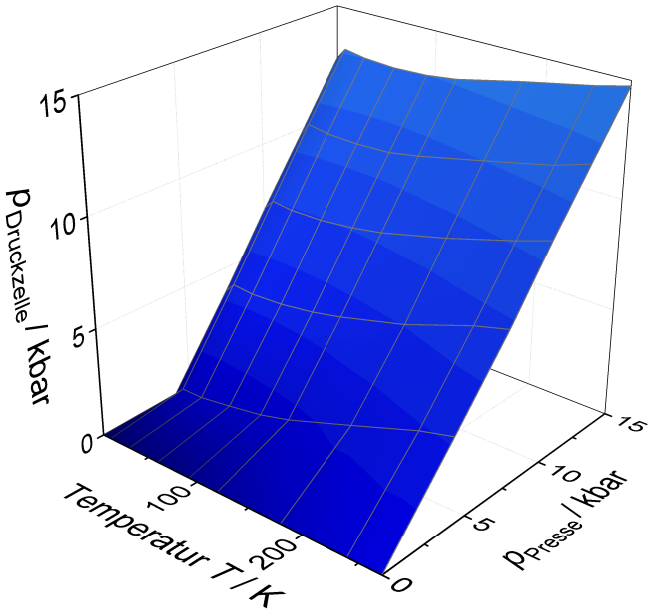


Abbildung 3.15: Wertematrix der Druckzelle

Als Druckmedium wird Kerosin verwendet. Dieses erlaubt einen hydrostatischen Druck bis hin zu sehr tiefen Temperaturen. Die Auswahl basiert dabei auf Erfahrungen der Universität von Budapest, wo dieses Medium seit mehreren Jahren verwendet wird [70].

4 Ergebnisse

Einleitung

Die siliziumbasierte CMOS-Technologie dominiert nach wie vor den Elektronikmarkt, was eine Integration von III-V-Halbleitern auf dieser Plattform sehr attraktiv macht. Aus Sicht der monolithischen Integration sind jedoch die unterschiedlichen Gitterkonstanten der III-V-Halbleiter und des Siliziums problematisch. Um die Gitterkonstanten von GaP oder GaAs entsprechend an die des Siliziums anzupassen, kommt eine Mischkristallbildung mit Stickstoff auf dem Gruppe-V-Untergitter oder mit Bor auf dem Gruppe-III-Untergitter der Zinkblende-Struktur in Frage, da diese einen kleineren Atomradius haben und damit die Gitterkonstanten reduzieren können. Somit nehmen diese Elemente eine Schlüsselrolle bei der monolithischen Integration der III-V-Halbleiter in die bestehende Siliziumtechnologie ein, da eine solche Mischkristallbildung die hohen Defektdichten aufgrund der Gitterfehlanpassung reduzieren sollte und damit die Lebensdauer der optoelektronischen III-V-Bauelemente auf Silizium verlängern könnte. Der Nachteil dieser Legierungen liegt jedoch in ihren ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften, welche es zu untersuchen und zu verstehen gilt. Legierungen im (Al,Ga,In)(P,As)-System führen zu Halbleitern, welche sich sehr gut mit der *Virtual Crystal Approximation* (VCA) beschreiben lassen. Werden allerdings nur wenige Prozent von Bor oder Stickstoff in diese Materialien eingebracht, versagt der VCA Ansatz schon vollständig [71–74]. Der Grund dafür liegt in der stark unterschiedlichen Elektronegativität sowie in der signifikant unterschiedlichen Größe von Bor und Stickstoff im Vergleich zu den substituierten Atomen. Durch die starke Störung des periodischen Kristallpotentials des Wirtssystems durch das Bor bzw. den Stickstoff kommt es zur Bildung von quasi-lokalisierten elektronischen Zuständen. Diese liegen bei diesen Legierungen i.d.R. in der Nähe der Leitungsbandkante. Wenn die Zustände im Leitungsband liegen, formen sie Resonanzen mit den ausgedehnten Wirtskristallzuständen. Liegen sie unterhalb der Leitungsbandkante in der Bandlücke, sind sie als einfach lokalisiert anzusehen. In Abbildung 4.1 sind die energetischen Positionen der jeweiligen Stickstoff- und Borzustände im Vergleich zur Leitungsbandkante von GaAs und GaP dargestellt. Die Abstoßungseffekte beim Legieren mit Bor und Stickstoff wurden in dieser Darstellung ignoriert.

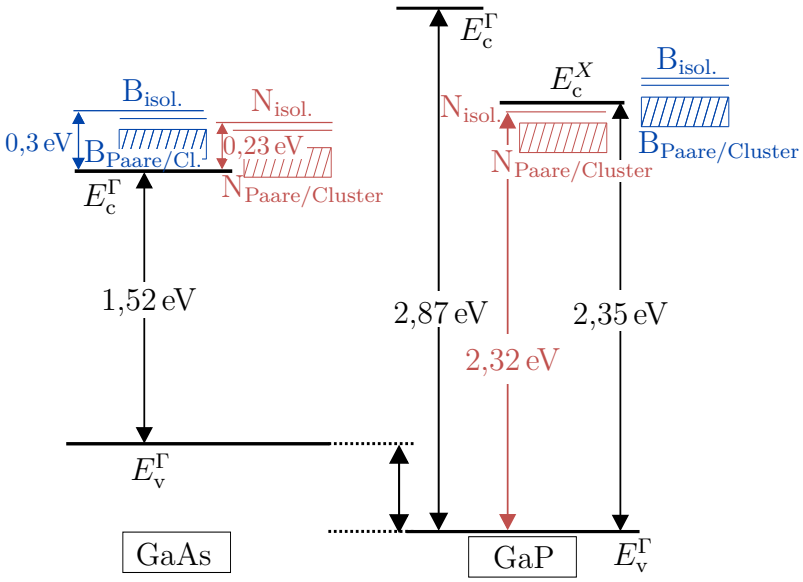


Abbildung 4.1: Anordnung der Bandkanten von GaAs und GaP im Vergleich zu lokalisierten Stickstoff- und Borzuständen bei niedrigen Temperaturen. Energieverschiebungen der Wirtskristallbänder aufgrund der Interaktion mit Bor und Stickstoff wurden vernachlässigt [73, 75–78].

Es gibt verschiedene theoretische Herangehensweisen, um die Auswirkungen dieser lokalisierten Zuständen auf die Bandstruktur der Wirtskristalle zu berechnen. Das einfachste ist das BAC[1]-Modell, welches schon in Abschnitt 2.2.4 beschrieben wurde [33]. Dieses Modell erzielt insbesondere bei (Ga,In)(N,As) sehr gute Beschreibungen der Eigenschaften, da die quasi-lokalisierten Störstellen oberhalb der Leitungsbandkante liegen. Wenn das Leitungsbandminimum allerdings oberhalb dieser Zustände liegt, wie in Ga(N,P), und das unterste Band ein störstellenartiges Band ist oder die Zustände ober- und unterhalb des Leitungsbandminimums liegen, ist eine ausgefeiltere theoretische Beschreibung notwendig. Eine dieser Methoden ist beispielsweise der LCINS[2]-Ansatz von Lindsay und O'Reilly [79]. Weitere erfolgreiche Ansätze zur Beschreibung der Stickstoffzustände sind die empirische Pseudopotentialmethode [80] oder der Ansatz über Green'sche Funktionen [81].
Im Folgenden sollen die Einflüsse von Bor und Stickstoff auf die Transporteigenschaften von (B,Ga)P, (B,Ga)(As,P) und Ga(N,As) untersucht werden. Im Mittelpunkt der Untersuchung liegt die Auswirkung der entsprechenden quasi-lokalisierten Zustände auf die Leitungsbandkante, die Ladungsträgerkonzentration sowie die Beweglichkeit der Ladungsträger.
Eine Zuordnung der Probenbezeichnungen in dieser Arbeit und den Wachstumsprozessen am Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften Marburg ist im Anhang zu finden.

[1]BAC = Band Anti Crossing.
[2]LCINS = Linear Combination of Isolated Nitrogen States.

4.1 Ga(N,As)

Bestimmung der Probenzusammensetzung

Die hier untersuchten Proben wurden in einem *AIX 200-GFR-Reaktor System* in Marburg am Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften gewachsen und auch dort mittels Röntgendiffraktometrie vermessen. Alle in diesem Kapitel betrachteten Proben besitzen die in Abbildung 4.2 gezeigte Schichtfolge.

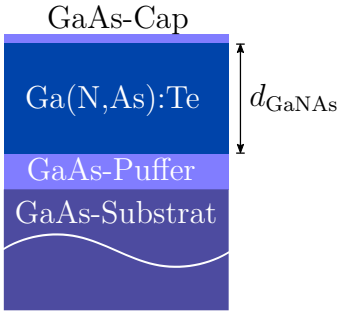


Abbildung 4.2: Schichtfolgen der untersuchten Ga(N,As)-Proben.

Der Hintergrunddruck der MOVPE Anlage lag bei allen hier betrachteten Proben bei 50 mbar, als Trägergas wurde mit Palladium gereinigter Wasserstoff verwendet und als Wachstumstemperatur wurden 525 °C gewählt. In Tabelle 4.1 sind die weiteren Wachstumsparameter aufgelistet. Durch das Verhältnis der Partialdrücke $p_{\mathrm{As}}/p_{\mathrm{N}}$ kann die entsprechende Zusammensetzung der Schichten in gewissen Grenzen variiert werden. Das Verhältnis der Partialdrücke auf der Gruppe-V-Seite wird auch als $\mathrm{V_N/V_{As}}$ Verhältnis bezeichnet. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich der Stickstoffgehalt in der Probe mit dem $\mathrm{V_N/V_{As}}$ Verhältnis linear variieren lässt (s. Abb. 4.3) [82, 83].

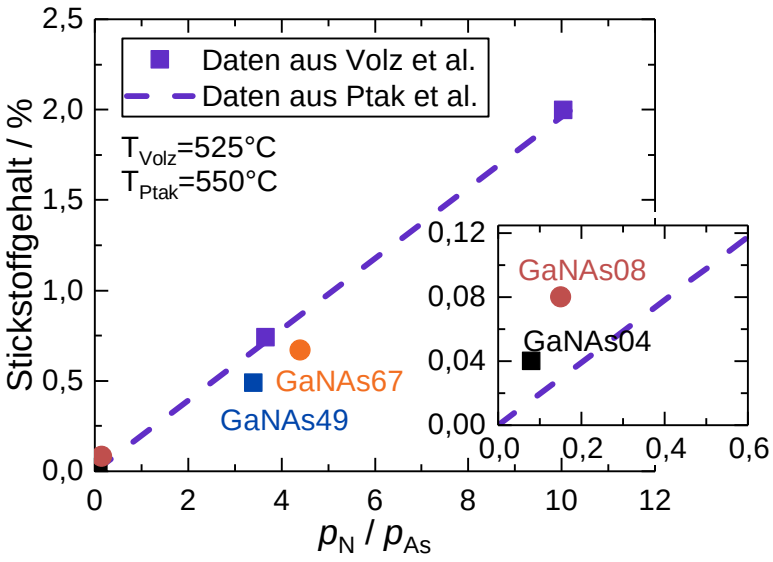


Abbildung 4.3: Stickstoff Einbauraten bei Ga(N,As) [82, 83].

Aus diesen Literaturdaten lässt sich eine Abhängigkeit wie folgt berechnen:

$$N[\%] \approx 0{,}2 \, \frac{p_{\mathrm{N}}}{p_{\mathrm{As}}}. \tag{4.1}$$

Die Konzentration wird hierbei, wie in dem ganzen Kapitel, nur auf die Plätze der Gruppe-V-Atome bezogen. D.h. eine Konzentration von 1% Stickstoff bedeutet, dass 0,5 at.% des gesamten Kristalls aus Stickstoff besteht. Die lineare Interpolation der Daten aus der Literatur würde bei der Probe GaNAs04 anhand der Einbauraten zu einer Stickstoffkonzentration von 0,016 % führen. Eine Simulation der XRD-Daten (Abb. 4.4) mit dem Programm *X'Pert Epitaxy and Smoothfit* führt zu einer Stickstoffkonzentration von 0,04±0,01 %. Dies entspricht der gleichen Größenordnung, wie die lineare Interpolation der Literaturwerte. Für die folgende Auswertung dieser Probe wird die Konzentration der Simulation angenommen, da die XRD-Auswertung im Sinne der Fehlerbetrachtung exakter ist.

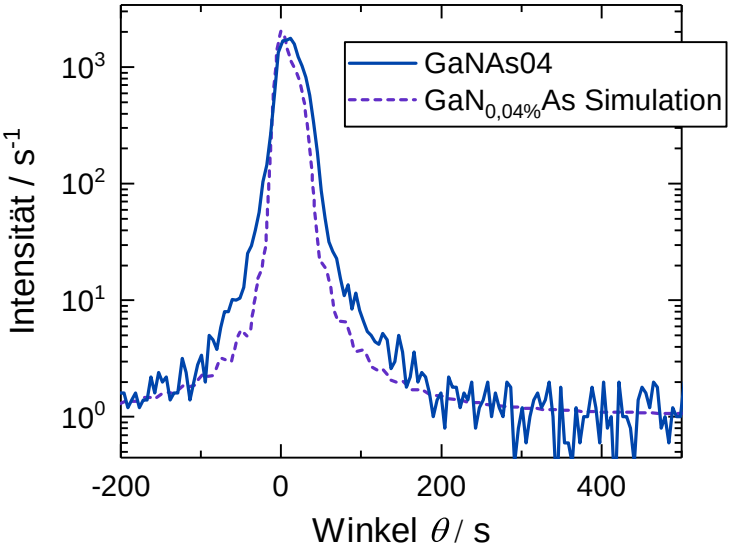


Abbildung 4.4: XRD-Messung des 004-Reflexes der GaNAs04-Probe und eine Simulation einer Ga(N,As)-Schicht mit 0,04 % Stickstoff.

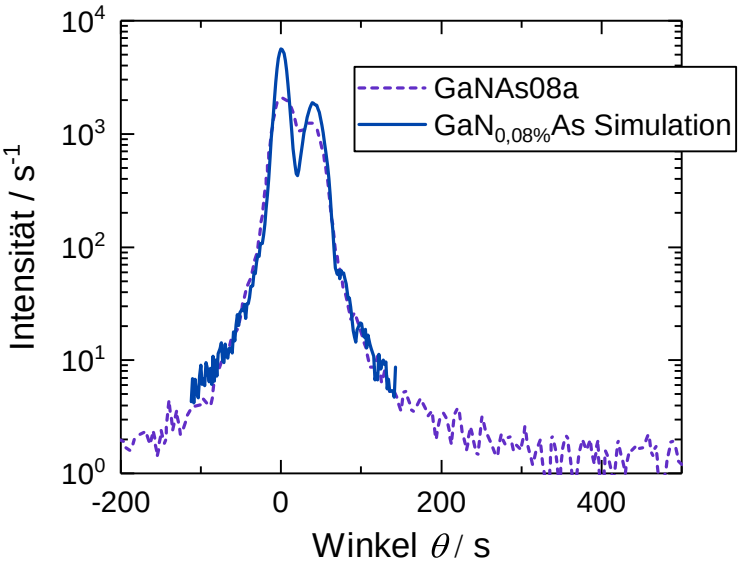


Abbildung 4.5: XRD-Messung des 004-Reflexes der GaNAs08-Probe und eine Simulation einer Ga(N,As)-Schicht mit 0,08 % Stickstoff.

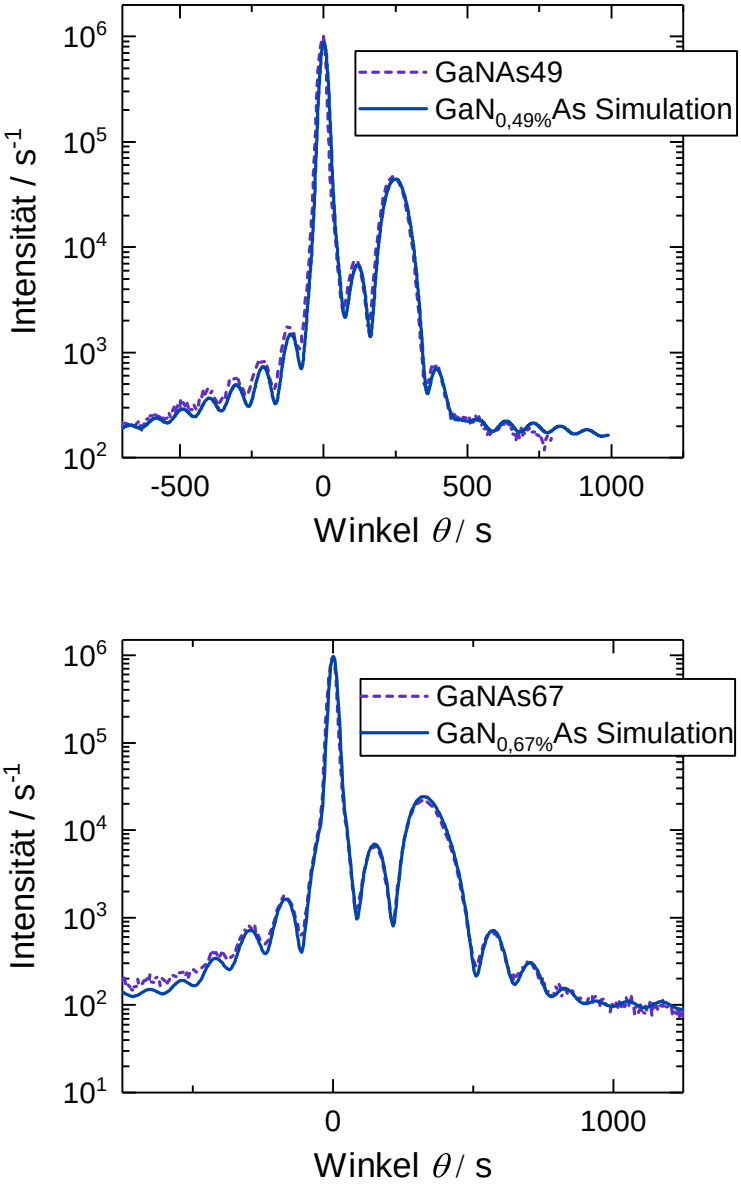


Abbildung 4.6: XRD-Messung und Simulation der Proben GaNAs49 und GaNAs67. Neben dem Substrat- und Schichtmaximum sind noch die Kiessig-Oszillationen zu erkennen. Aus diesen Messungen können die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Schichtdicken und Stickstoffkonzentrationen abgeleitet werden.

Das gleiche Verfahren wurde bei der Probe GaNAs08a angewandt (s. Abb. 4.5). Hier ergibt sich eine Konzentration aus den XRD-Daten von 0,08±0,01 % Stickstoff für die Proben GaNAs08a und GaNAs08b. Dies steht auch im Einklang mit der Verdopplung des Partialdrucks der Stickstoffpräkursoren im Vergleich zur Probe GaNAs04. Da die Probe GaNAs08b abgesehen von der Dotierung mit den gleichen Parametern gewachsen wurde, enthält diese die gleiche Stickstoffkonzentration wie die Probe GaNAs08a. Die Schichtdicken der Proben mit der geringen Stickstoffkonzentration,

GaNAs04, GaNAs08a und b, wurden aus den Wachstumszeiten abgeleitet. Für die beiden Schichten GaNAs49 und GaNAs67 konnte sowohl die Stickstoffkonzentration als auch die Schichtdicke mit Hilfe der Kiessig-Oszillationen ermittelt werden (s. Abb. 4.6). Bei beiden Proben liegt der Stickstoffgehalt leicht unterhalb dem aus der Literatur erwarteten Gehalt, aber er liegt immer noch im Trend. Eine Zusammenfassung der Daten ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1: MOVPE gewachsene GaN_xAs_{1-x}-Proben.

Probe	$p_{\mathbf{As}}$ **(mbar)**	**N/As**	**N (%)**	**As/Ga**	**Te/Ga**	$d_{\mathbf{GaNAs}}$ **(nm)**
GaNAs04	0,052	0,08	0,04	9	$1{,}84 \cdot 10^{-5}$	800[a]
GaNAs08a	0,052	0,15	0,08	9	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	800[a]
GaNAs08b	0,052	0,15	0,08	9	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	800[a]
GaNAs49	0,0978	3,395	0,49	14	$6{,}57 \cdot 10^{-4}$	190[b]
GaNAs67	0,0978	4,397	0,67	14	$6{,}57 \cdot 10^{-4}$	130[b]

[a]Bestimmt aus Wachstumsparametern
[b]Bestimmt aus XRD-Messung

Transportmessungen

Die nachfolgende Auswertung und Interpretation der Daten erfolgt in zwei Teilen. Zunächst werden die Proben mit dem geringeren Stickstoffgehalt GaNAs04/08a,b beschrieben und analysiert, während im zweiten Teil die Proben GaNAs49/67 mit moderatem Stickstoffgehalt im Fokus stehen. Am Ende dieses Kapitels wird dann ein Vergleich und Resümee des gesamten Ga(N,As)-Probensatzes gezogen. Alle Proben wurden mit Indium kontaktiert, in van der Pauw Geometrie gemessen und auf Ohm'sche Kontakte getestet. Alle Messungen fanden in dem in Kapitel 3.6 beschrieben Kryostaten statt und für die Druckexperimente wurde die ebenfalls in Kapitel 3.6 beschriebene Druckzelle verwendet.

Geringe Stickstoffkonzentrationen

Im Folgenden werden zunächst nur die Proben GaNAs04/08a,b betrachtet. In Abbildung 4.7a ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes aufgetragen, welche nur einen geringen Einfluss der Temperatur auf den Widerstand der Proben zeigt. Zusätzlich ist die Ladungsträgerkonzentration (Abb. 4.7b) für alle Proben über den gesamten Temperaturbereich von 2 K bis 280 K annähernd konstant. Hinsichtlich der Beweglichkeiten der Elektronen (Abb. 4.7c) ist ein klarer Unterschied zwischen den Proben GaNAs04 und GaNAs08a,b zu erkennen, wobei letztere einen sog. glockenförmigen Verlauf zeigen. Bei diesen Proben steigt mit zunehmender Temperatur die Beweglichkeit bis zu ihrem Maximum an, welches bei ca. 120 K liegt, und fällt anschließend wieder leicht ab. Bei der Probe GaNAs04 ist der Anstieg der Beweglichkeit mit der Temperatur nur sehr gering, der Abfall hingegen ist deutlich ausgeprägt.

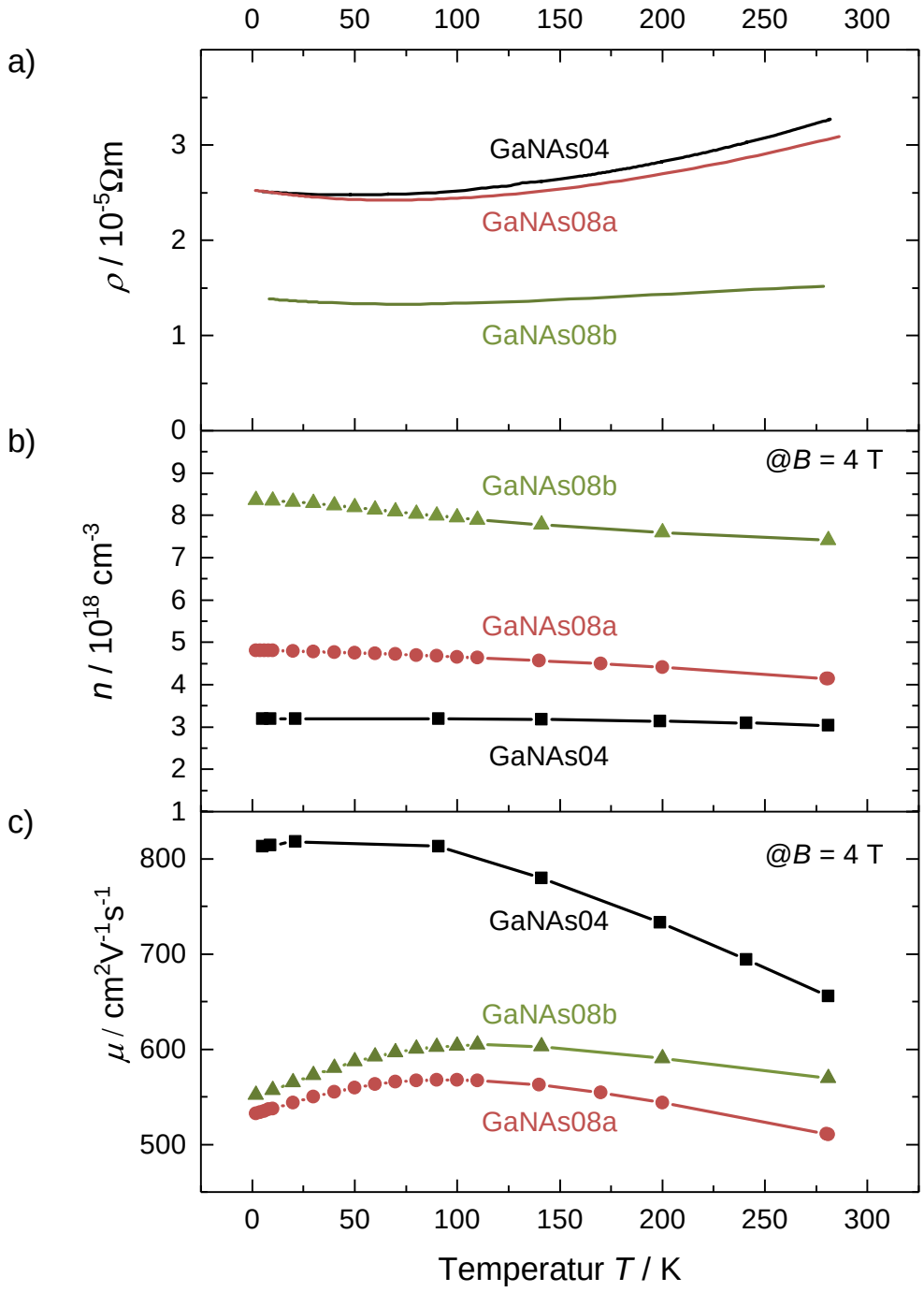


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit (a) des Widerstandes ρ, (b) der freien Ladungsträgerkonzentration n und (c) der Beweglichkeit μ der Proben GaNAs04/08a,b.

Die geringe Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bei allen hier betrachteten Ga(N,As)-Proben sowie die nahezu konstante freie Ladungsträgerdichte, sprechen in diesem Fall für ein metallisches Verhalten der Proben. Das Fermi-Niveau liegt somit oberhalb der Leitungsbandkante. Durch die hohe Dotierung können die Zustände der Donatoren überlappen und damit ein Band[3] von Zuständen mit einer gewissen Breite bilden. Durch den abnehmenden Abstand der Donatoren mit zunehmender Donatorendichte wird das Störstellenband immer breiter und das Fermi-Niveau schiebt zu höheren Energien (s. Abb. 4.8). Übersteigt dieses die Leitungsbandkante wird der Halbleiter als entartet bezeichnet und es tritt metallisches Verhalten auf. Für diese Interpretation spricht auch die hohe Ladungsträgerdichte, welche unabhängig von der Temperatur ist und somit kein aktiviertes Verhalten zeigt.

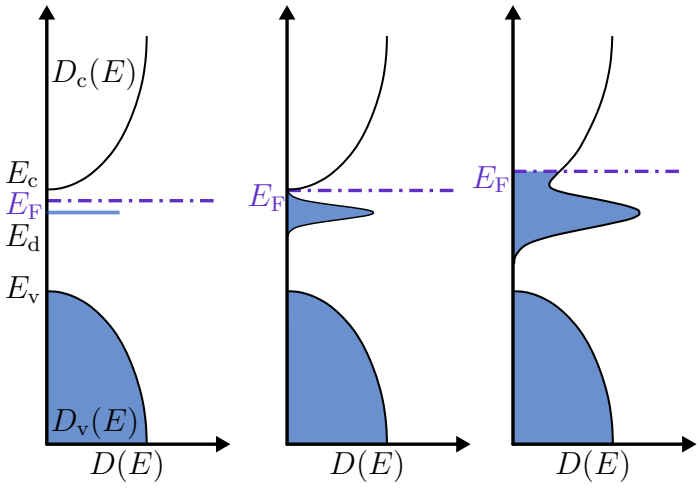


Abbildung 4.8: Verschiebung des Fermi-Niveaus aufgrund der zunehmenden Dotierung von links nach rechts. Die blau hinterlegten Bereiche sind entsprechend besetzte Zustände.

Ein Vergleich der Widerstände der GaNAs04- und GaNAs08a,b-Proben, welche sich sowohl in der Dotierung als auch in der Stickstoffkonzentration unterscheiden, zeigt, dass sich trotz zunehmender Dotierung von Probe GaNAs04 zu GaNAs08a der Widerstand zwischen diesen beiden Proben kaum ändert. Erst bei einer noch höheren Dotierung, wie bei der Probe GaNAs08b, ist eine Abnahme des Widerstandes ersichtlich. Um dies genauer zu verstehen, ist die Analyse der Hall-Daten hilfreich, da mit dieser die Beweglichkeit und die Anzahl der freien Ladungsträger ermittelt werden können.
Die Ladungsträgerkonzentrationen der Proben folgen im Wesentlichen denen der entsprechenden Donatorenpartialdrücke beim Wachstum der Schichten und bestätigen damit einen linearen Zusammenhang zwischen Partialdruck und Einbau der Donatoren. Somit sind an dieser Stelle keine Auffälligkeiten der Ga(N,As)-Proben gegenüber konventionellen III-V-Halbleitern zu beobachten.
Bei einem Blick auf die Beweglichkeiten fallen jedoch die relativ niedrigen Werte der Ga(N,As)-Proben ins Auge. Stickstofffreies GaAs besitzt bei Raumtemperatur eine

[3]Hier ist mit „Band“ eine Breite lokaler Energiezustände gemeint und keine ausgedehnten Zustände im Sinne von Bloch-Wellen.

intrinsische Elektronenbeweglichkeit von ca. 9000 cm^2/Vs [84]. Diese wird bei den hier aufgeführten Proben offensichtlich weit unterschritten. Dafür gibt es mehrere Gründe, welche im Folgenden erläutert werden. Das BAC-Modell von Shan et al. beschreibt eine Reduktion der Bandlücke durch eine Wechselwirkung zwischen der Leitungsbandkante und einem darüber liegenden, resonanten Stickstoffzustand [33]. Neben der Reduktion der Bandlücke [33, 80, 85], erhöht sich zusätzlich die effektive Masse des Leitungsbandes [79, 86]. Da die Beweglichkeit und die effektive Masse gekoppelt sind, ist dies ein Beitrag zur Abnahme der Beweglichkeit der Elektronen durch den Stickstoff in den Ga(N,As)-Proben. Einen weiteren Beitrag leisten die Potentialfluktuationen des ternären Systems. Durch Berechnungen dieser lokalen Potentialfluktuationen konnten Fahy und O'Reilly zeigen, dass die intrinsische Elektronenbeweglichkeit von den angesprochenen ca. 9000 cm^2/Vs bei Raumtemperatur auf ca. 1000 cm^2/Vs gesenkt wird [87]. Eine Abhängigkeit der von Fahy et al. berechneten intrinsischen Elektronenbeweglichkeit von der Stickstoffkonzentration ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

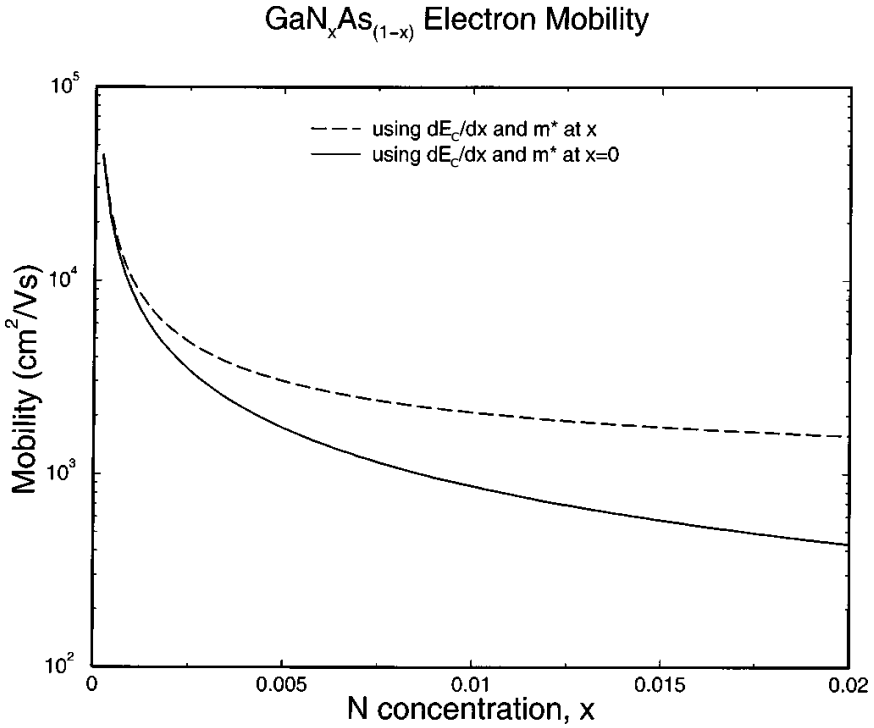


Abbildung 4.9: Berechnete Elektronenbeweglichkeit in GaN_xAs_{1-x} in Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration. Durchgezogene Linie: Annahme von GaAs. Gestichelte Linie: Annahme von $m^*(x)$ und dE_c/dx (aus: [87]).

Mit steigendem Stickstoffgehalt ist aus statistischen Gründen die Wahrscheinlichkeit für eine Bildung von Stickstoffpaaren oder Clustern erhöht. Diese Paare und Cluster liegen energetisch in der Nähe der Leitungsbandkante [79, 86] und können somit sehr effektiv als Streuzentren für Elektronen wirken. Damit sind die bei allen drei Proben beobachteten geringen Beweglichkeiten erklärbar. Die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Beweglichkeiten lassen sich ebenfalls über diese Effekte erklären. Bei niedrigen Temperaturen ist die Streuung an isovalenten und ionisierten Störstellen dominant ($\mu \propto T^{3/2}$) und bei höheren Temperaturen dominieren dann die Streuungen

der Elektronen an den Phononen ($\mu \propto T^{-3/2}$). Dies führt zu dem beobachteten, glockenförmigen Verhalten der temperaturabhängigen Beweglichkeit bei den Proben GaNAs08a,b und spiegelt die geringere Stickstoffkonzentration und Dotierung der Probe GaNAs04 wider, da diese eine konstante Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen zeigt. Ein ungewöhnliches Verhalten ist bei dem Vergleich der Proben GaNAs08a und GaNAs08b zu beobachten. Eine höhere Dotierung führt, wie bereits angesprochen, im Allgemeinen zu einer verstärkten Streuung an Störstellen bei tiefen Temperaturen und somit zu einer niedrigeren Beweglichkeit [88]. Die Proben GaNAs08a und GaNAs08b widersprechen jedoch diesem Trend. Die Probe GaNAs08b hat trotz der höheren Dotierung eine höhere Beweglichkeit. Dies kann durch den Effekt der Abschirmung erklärt werden. So kann eine höhere Dotierung zu einer entsprechenden Abschirmung der als dominante Streuzentren wirkenden, isovalenten Störstellen führen. Diese Abschirmung führt beim Transport zu einer reduzierten Streuung der Elektronen an diesen Störstellen und erhöht damit die Beweglichkeit der Elektronen, obwohl durch die ionisierten Donatoren neue, also wohl viel schwächere Streuzentren hinzugefügt wurden. Ein weiterer Effekt der hohen Ladungsträgerkonzentration ist die Reduzierung der Potentialfluktuationen durch diese Abschirmung. Sind diese Potentialfluktuationen geringer, bedeutet dies ebenfalls einen Gewinn an Beweglichkeit der Elektronen beim Transport.

Druckabhängige Messungen an GaNAs04

Eine Methode, um den Einfluss der Stickstoffzustände auf die Leitungsbandkante systematisch zu untersuchen, ist die Variation des Stickstoffgehalts. Ein Nachteil dabei ist jedoch die statistische Verteilung des Stickstoffs auf den Arsenplätzen und die damit verbundene Clusterbildung. So ist es sehr schwer, die Interaktion der einzelnen Zustände mit der Leitungsbandkante zu untersuchen, da die statistische Verteilung der Stickstoffzustände einer stetigen Zunahme der einzelnen Zustände widerspricht und jeder Zustand bzw. jedes Stickstoffpaar und jeder Stickstoffcluster entsprechend seiner Statistik beachtet werden muss. Hinzu kommt noch die aus dem BAC-Modell ableitbare Verschiebung der Leitungsbandkante in Abhängigkeit der Zustandsverteilung. Eine weitere Methode wäre eine Variation der Dotierung zur Verschiebung des Fermi-Niveaus, an dem der elektrische Transport stattfindet und damit eine relative Verschiebung der Fermi-Energie zu den Stickstoffzuständen. Dies würde jedoch bedeuten, dass für jede Probe das entsprechende Fermi-Niveau ermittelt werden muss. Hinzu kommt, dass eine Variation der Dotierung weitere Effekte auf die Beweglichkeiten der Ladungsträger zur Folge hat und diese Effekte die des Stickstoffs beeinflussen können. Um diese Probleme zu umgehen und die Interaktion der Stickstoffzustände mit der Leitungsbandkante bzw. den Einfluss der Stickstoffzustände auf die Transporteigenschaften zu untersuchen, können Messungen unter hydrostatischem Druck durchgeführt werden. Mit Hilfe von hydrostatischem Druck kann die relative, energetische Position von Leitungsbandkante und Stickstoffzuständen variiert werden. Die Leitungsbandkante von GaAs verschiebt mit ca. 11 meV/kbar unter hydrostatischem Druck zu höheren Energien [89, 90], während die Stickstoffzustände nur mit einer kleineren Rate von ca. 4,5 meV/kbar zu höheren Energien schieben [89, 91, 92]. Damit ist eine relative, energetische Verschiebung der Stickstoffzustände zum Leitungsband und damit auch zum Fermi-Niveau, bei dem der elektrische Transport stattfindet, möglich.

Die experimentell zugängliche, relative Energieverschiebung von Leitungsbandkante zu den Stickstoffzuständen beträgt ca. 100 meV bei 16 kbar und ermöglicht somit den Einfluss der einzelnen Stickstoffzustände auf den Transport an der gleichen Probe zu untersuchen. Eine Referenz, d.h. eine GaAs:Te Probe ohne Stickstoff wurde bereits von J. Teubert in der gleichen Druckzelle vermessen (s. Abb. 4.10) [66]. Auf den ersten Blick ist bei diesen Ergebnissen erkennbar, dass der hydrostatische Druck keinen Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration der GaAs:Te Referenzprobe hat. Dies ist über den zuvor beschriebenen flachen Störstellencharakter von Tellur in GaAs erklärbar, wodurch die Te-Zustände an die Leitungsbandkante koppeln. Somit behalten sie immer den gleichen relativen energetischen Abstand zur Leitungsbandkante bei, was auch der Grund für die sich unter Druck nicht ändernde freie Ladungsträgerdichte im GaAs:Te ist. Bei der Beweglichkeit gibt es eine leichte Abhängigkeit vom Druck. Mit zunehmendem hydrostatischem Druck nimmt die Beweglichkeit der Referenzprobe linear ab. Diese leichte Reduktion von μ ist über die Zunahme der effektiven Masse des Leitungsbandes unter Druck erklärbar [93, 94].

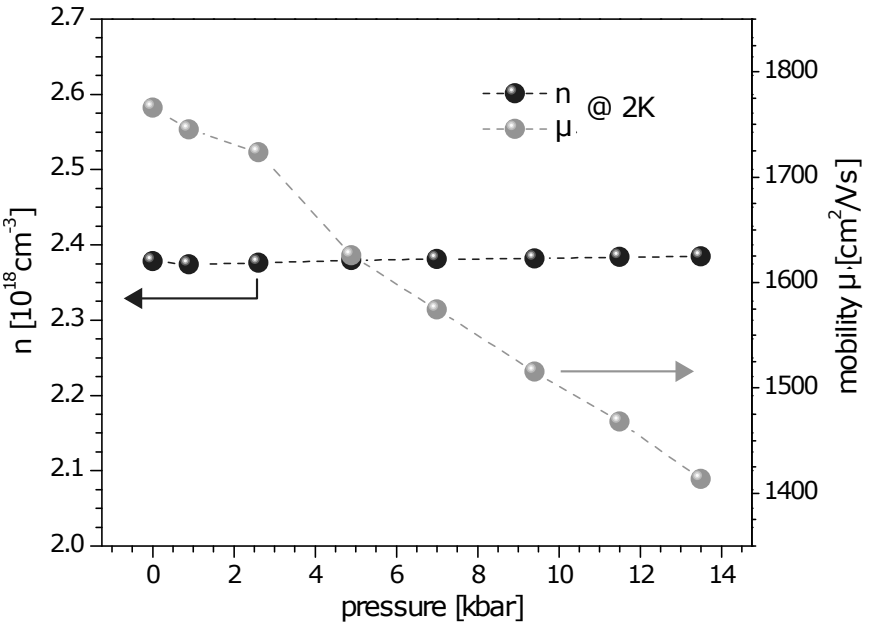


Abbildung 4.10: Druckabhängigkeit der freien Ladungsträgerkonzentration n und Beweglichkeit μ von GaAs:Te (aus: [66]).

Für die folgenden Messungen wurden die hydrostatischen Drücke aus Abbildung 4.11 an die Probe GaNAs04 angelegt, um die Stickstoffzustände relativ zum Leitungsband zu verschieben.

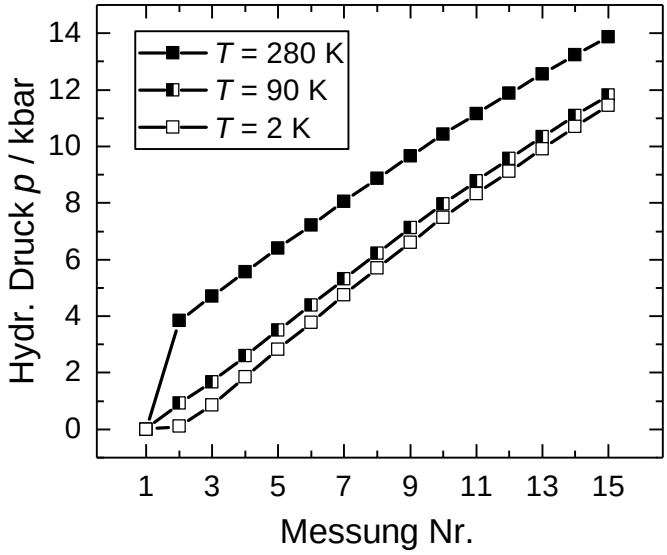


Abbildung 4.11: An die Probe GaNAs04 angelegte hydrostatische Drücke bei verschiedenen Temperaturen.

In Abbildung 4.12a ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Probe GaNAs04 für verschiedene hydrostatische Drücke aufgetragen. Dort ist zu erkennen, dass mit steigendem Druck der Widerstand stetig steigt. Besonders auffällig ist der starke Anstieg des Widerstandes bei höheren Temperaturen unter dem Einfluss des hydrostatischen Drucks. Um dies detaillierter zu verstehen, ist wieder der Blick auf die freie Ladungsträgerkonzentration (Abb. 4.12b) und die Beweglichkeit (Abb. 4.12c) von großem Nutzen. Die Beweglichkeit zeigt mit zunehmendem hydrostatischem Druck einen klaren Trend zu niedrigeren Werten, wobei sich der Verlauf der Kurve qualitativ nur wenig ändert. Die Ladungsträgerkonzentration n nimmt ebenfalls mit zunehmendem Druck ab, wobei der hydrostatische Druck bei hohen Temperaturen von 300 K eine größere Abnahme von n hervorruft als bei niedrigen Temperaturen von 1,5 K.

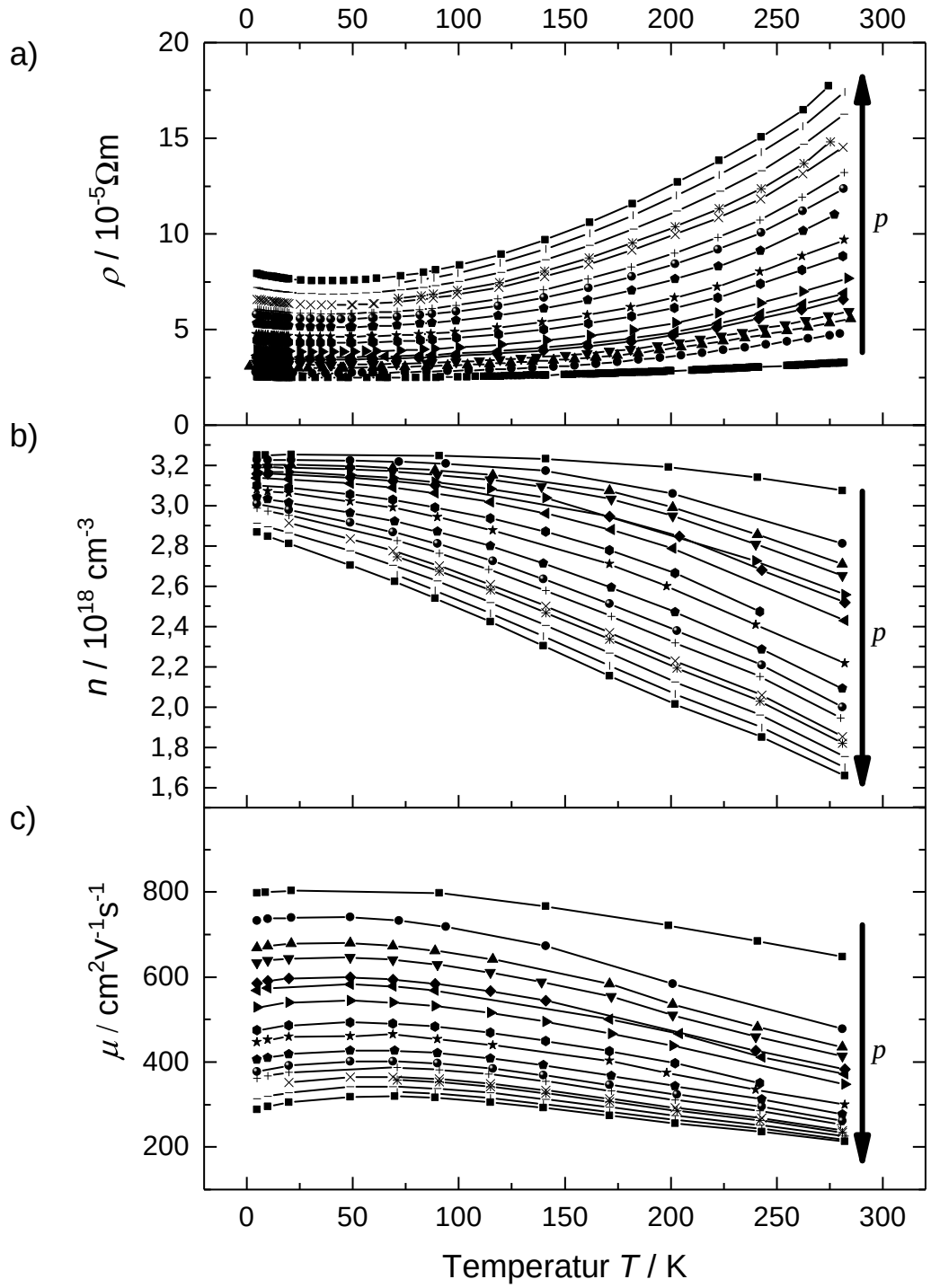


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit (a) des Widerstandes ρ, (b) der freien Ladungsträgerkonzentration n und (c) der Beweglichkeit μ der Probe GaNAs04 bei verschiedenen hydrostatischen Drücken.

Um die Auswirkungen des hydrostatischen Drucks noch besser ersichtlich zu machen, sind in Abbildung 4.13a die Druckabhängigkeit des Widerstandes, in Abbildung 4.13b die freie Ladungsträgerkonzentration und in Abbildung 4.13c die Beweglichkeit der Probe GaNAs04 bei 90 K abgebildet. Der Widerstand bei 90 K steigt innerhalb der angelegten 12 kbar auf etwa das Dreifache an. Die Zunahme des Widerstandes ist dabei sowohl über die Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentration als aus auch über eine Verringerung der Beweglichkeit mit zunehmendem Druck zu erklären.

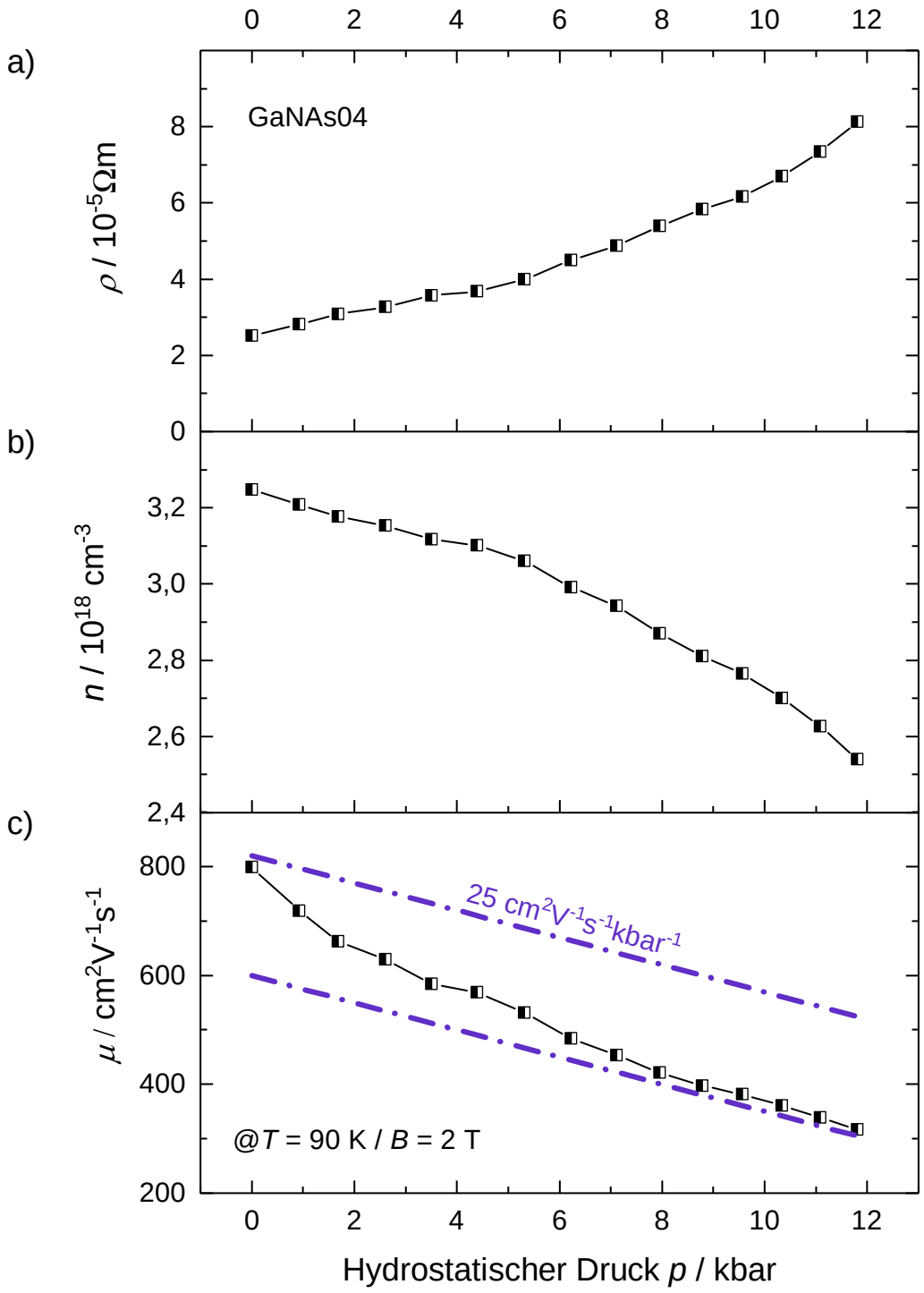


Abbildung 4.13: Druckabhängigkeit (a) des Widerstandes ρ, (b) der freien Ladungsträgerkonzentration n und (c) der Beweglichkeit μ der Probe GaNAs04 bei $T = 90\,\mathrm{K}$.

Bei niedrigen Drücken kommt es zunächst nur zu einer geringen Abnahme der Ladungsträgerkonzentration, während diese Abnahme an freien Ladungsträgern bei höheren Drücken signifikant zunimmt. Der Verlust von freien Ladungsträgern kann in diesem Fall durch die lokalisierten Zustände von Stickstoffpaaren und -clustern hervorgerufen werden, da diese bei einer Stickstoffkonzentration von 0,04 % in der Nähe der Leitungsbandkante liegen [72, 79, 89, 95]. Durch den hydrostatischen Druck schieben die Stickstoffzustände mit ca. 4,5 meV/kbar nach oben, während die Leitungsbandkante mit ca. 11 meV/kbar ebenfalls nach oben schiebt. Somit lassen sich die Stickstoffzustände relativ zur Leitungsbandkante nach unten schieben. Ein schematisches Modell, welches dieses Verhalten erklärt, ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Basis dieses Modells sind die sich mit dem Druck relativ zum Fermi-Niveau verschiebenden Stickstoffzustände. Bei geringen Drücken ist die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration gering, sie nimmt aber mit steigendem Druck zu. Dies kann mit dem Charakter der lokalisierten Störstellen erklärt werden. Befindet sich eine lokalisierte Störstelle, wie dies Stickstoff in GaAs darstellt, unterhalb des Fermi-Niveaus, kann diese Elektronen effektiv an sich binden. Befindet sich die Störstelle des Stickstoffs oberhalb des Fermi-Niveaus, ist ein Einfangen und Binden der Elektronen an der lokalisierten Stickstoffstörstelle unwahrscheinlich und die freie Ladungsträgerkonzentration ändert sich, wie in diesem Fall, wenig. Die Besetzung der Störstellen ist damit proportional zu:

$$N^- = \frac{N_\mathrm{N}}{1 + \exp\left(\frac{E_\mathrm{N}(p) - E_\mathrm{F}}{k_\mathrm{b} T}\right)}. \tag{4.2}$$

Schiebt die Störstelle unter Druck energetisch nach unten, fängt sie damit effektiver die Elektronen und die freie Ladungsträgerkonzentration sinkt. Dies erklärt die zunehmende Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentration mit zunehmendem Druck.

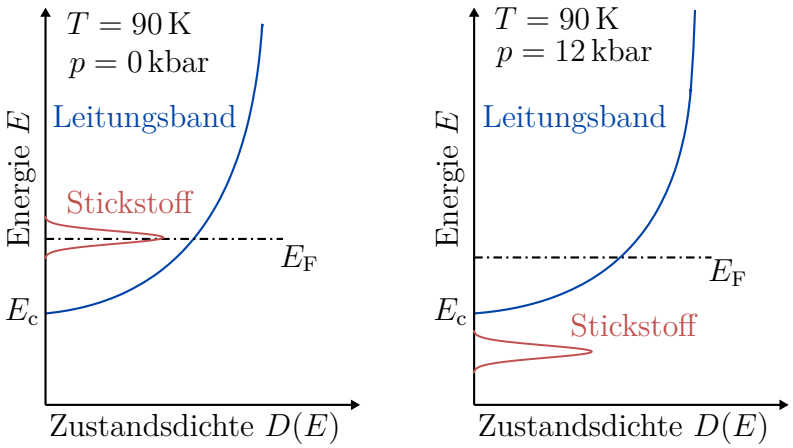


Abbildung 4.14: Modell zur Interpretation der druckabhängigen Beweglichkeiten und freien Ladungsträgerkonzentrationen der GaNAs04-Probe.

Durch den angelegten Druck wird ebenfalls die effektive Masse des Leitungsbandes, wie im GaAs-Wirtskristall, erhöht, was die allgemeine Abnahme der Beweglichkeit mit zunehmendem Druck erklärt. Zum Vergleich wurde in Abbildung 4.13 die gleiche Abnahme der Beweglichkeit wie in der GaAs Referenzprobe eingezeichnet (25 $\mathrm{cm^2/V\,s\,kbar}$).

Sehr gut zu erkennen ist, dass die Abnahme der Beweglichkeit bei höheren Drücken der des GaAs entspricht. Bei niedrigen Drücken hingegen zeigt sich eine höhere Abnahme der Beweglichkeit, wobei sich diese Abnahme immer näher an die des GaAs annähert. Dieses Verhalten kann ebenfalls mit dem Modell in Abbildung 4.14 erklärt werden. Befinden sich die Stickstoffzustände in der Nähe des Fermi-Niveaus, an welchem der elektronische Transport stattfindet, können Elektronen vermehrt an diesen Zuständen streuen und es kommt zu einer starken Reduktion der Beweglichkeit [96]. Befinden sich die Zustände hingegen energetisch weit entfernt vom Fermi-Niveau ist eine Streuung unwahrscheinlich und der Einfluss der lokalisierten Zustände auf die Beweglichkeit ist geringer. Exakt dieses Verhalten ist bei dieser Probe ersichtlich. Die starke Abnahme der Beweglichkeit bei geringem Druck ist auf eine Kombination zurückzuführen, die aus der Zunahme der effektiven Masse kommt, wie sie auch beim GaAs zu finden ist und dem angesprochenen Streumechanismus an den lokalisierten Stickstoffzuständen. Mit zunehmendem Druck schieben die Stickstoffzustände dann energetisch gesehen weiter nach unten und sind damit weniger effektive Streuzentren und die Abnahme der Beweglichkeit nähert sich der des GaAs an, welche auf der Zunahme der effektiven Masse beruht.

Um Abschätzen zu können, welche Zustände als Ursache für diese Effekte in Frage kommen, werden zunächst die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Arten von Stickstoffanordnungen berechnet. Dabei wird von einer zufälligen Verteilung des Stickstoffs auf den Arsenplätzen des Kristallgitters ausgegangen. Für die Bezeichnung der verschiedenen Stickstoffanordnungen gibt es unterschiedliche Nomenklaturen und Zuordnungen. Eine relativ prominente Bezeichnung für Paare ist die von Gil et al. [97]. Er bezeichnet Stickstoffpaare, welche direkte nächste Nachbarn auf entsprechenden Anionengitterplätzen sind, mit NN_1, zweitnächste Nachbarn mit NN_2 usw. Für weitere Cluster werden hier die Bezeichnungen C3 und C4 eingeführt, welche aus drei bzw. vier Stickstoffatomen bestehen, welche sich auf nächsten Nachbarplätzen befinden. Ein kurze Übersicht über die Wahrscheinlichkeiten p für die Entstehung solcher Paare und Cluster ist in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Überschlagsrechnungen zur Wahrscheinlichkeit p von Stickstoffstörstellen und deren Dichten ρ_D in Ga(N,As).

Störstelle	p	$p(x = 0{,}04\%)$ / %	ρ_D $(x = 0{,}04\%)$ / cm^{-3}
NN1	$12x(1-x)^{11}$	0,5	$4 \cdot 10^{19}$
NN2	$6x(1-x)^5(1-x)^{12}$	0,2	$1{,}6 \cdot 10^{19}$
C3	$66x^2(1-x)^{10}$	0,001	$8 \cdot 10^{16}$
C4	$220x^3(1-x)^9$	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{13}$

Für die Berechnung der Dichten der Störstellen ρ_D wurde hier die Einheitszellengröße von GaAs als Störstellengröße angenommen, um damit die Größenordnung der Störstellendichte abschätzen zu können. Bei der rein statistischen Verteilung der Stickstoffatome wurde ein sog. *Clustering*, d.h. eine verstärkte Ansammlung von Stickstoff an einem Ort der Probe, vernachlässigt. Solch eine verstärkte Clusterbildung kann zwar aus energetischer Sicht günstig sein, da das Wachstum jedoch weit weg

vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet, ist eine statistische Verteilung wahrscheinlicher als eine Verteilung, in der der Kristall ein globales Energieminimum erreicht. Diese Annahme wurde bereits durch andere Experimente bestätigt [86, 98–100]. Für den Effekt der freien Ladungsträgerreduktion unter Druck fallen damit die C4 und höhere Cluster weg, da diese bei einer geringen Stickstoffkonzentration eine zu geringe Dichte aufweisen, um Ladungsträger in der Größenordnung von 10^{18} Elektronen/cm^3 zu lokalisieren. Ein zweiter Aspekt, der beachtet werden muss, ist die energetische Lage der Stickstoffzustände. Mit der zuvor beschriebenen Druckabhängigkeit der Stickstoffzustände und der Leitungsbandkante schieben die Stickstoffzustände relativ zum Leitungsband gesehen mit ca. 6,5 meV/kbar nach unten. Damit kann der Stickstoff im hier zugänglichen hydrostatischen Druckbereich von ≈12 kbar um ca. 78 meV relativ zur Leitungsbandkante verschoben werden. Betrachtet man nun die Rechnungen von Lindsay et al. wird klar, dass es Paarzustände in der Nähe der Leitungsbandkante und damit in der Nähe des Fermi-Niveaus gibt [79]. In der Darstellung von Kent et al. ist eine genauere Aufschlüsselung der verschiedenen Paar-Niveaus und deren energetischen Lagen ersichtlich [101]. Daraus ist ablesbar, dass Paare mit weiten Abständen $\mathrm{NN}_{i>5}$ nicht für die beschriebenen Effekte in Frage kommen, da diese energetisch zu weit über der Leitungsbandkante und damit wahrscheinlich auch zu weit über dem Fermi-Niveau liegen. Damit bleiben aus energetischer Sicht nur noch die Zustände NN1[4], NN2[5] und NN4[6] als mögliche Ursache der beschriebenen Effekte übrig. Aus statistischer Sicht ist keiner dieser Zustände auszuschließen. Somit kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden, welche dieser Zustände, oder welche Kombination derer, für die starke Reduzierung der Beweglichkeit und der freien Ladungsträger verantwortlich ist.
Ein weiterer, angesprochener Effekt ist die Zunahme der freien Ladungsträger mit abnehmender Temperatur bei hohem Druck. Dies kommt vermutlich aus der Verschiebung der Stickstoffzustände zu höheren Energien relativ zum Fermi-Niveau bei abnehmender Temperatur.

Zwischenergebnis der Auswertung von Ga(N,As)-Proben mit geringen Stickstoffkonzentrationen

An dieser Stelle kann ein kurzes Fazit zu den Proben mit einer geringen Stickstoffkonzentration gezogen werden. Den Einfluss der isovalenten Störstellen des Stickstoffs als Streuzentren für Elektronen konnte mit Hilfe der Druckexperimente verdeutlicht werden. Dort zeigte sich eine Zunahme des Widerstandes mit einhergehender Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentration und der Abnahme der Beweglichkeit mit zunehmendem hydrostatischem Druck. Die Abnahme der Beweglichkeit wird durch zwei Effekte bestimmt. Die generelle Tendenz zur Abnahme von μ mit zunehmendem hydrostatischem Druck konnte durch die Zunahme der effektiven Masse unter Druck erklärt werden. Die stärkere Abnahme von μ bei niedrigem hydrostatischem Druck konnte auf resonante Stickstoffzustände zurückgeführt werden, welche in der Nähe des Fermi-Niveaus als besonders starke Streuzentren agieren. Die Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentration konnte über den Fallencharakter dieser Stickstoffzustände

[4]Nach der Bezeichnung von Kent et al. „1st NN [1,1,0]“.
[5]Nach der Bezeichnung von Kent et al. „2nd NN [2,0,0]“.
[6]Nach der Bezeichnung von Kent et al. „4st NN [2,2,0]“.

erklärt und beide Effekte im Modell in Abbildung 4.14 zusammengefasst werden. Als mögliche Stickstoffzustände, welche für die Reduktion der freien Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit in Frage kommen, wurden die Stickstoffpaare NN1, NN2, NN4 und C3 Cluster identifiziert. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine höhere Donatordotierung zu einer besseren Beweglichkeit führen kann. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Dotierung in diesem Fall nicht zu einer zusätzlichen Quelle für Streumechanismen führt, sondern die bestehenden stickstoffinduzierten Streuzentren abschirmen und somit die Beweglichkeit sogar erhöhen. Abschließend kann vermerkt werden, dass die Effekte des Stickstoffs auf die Transporteigenschaften bei diesen geringen Konzentrationen (N $< 0{,}1\,\%$) sehr stark von den Potentialfluktuationen beeinflusst werden und einzelne Stickstoffpaare bzw. Cluster einen zwar signifikanten, aber relativ geringen Einfluss auf die Transporteigenschaften besitzen.

Ga(N,As)-Proben mit moderaten Stickstoffkonzentrationen

Im Folgenden werden die Messdaten der Proben GaNAs49 und GaNAs67 analysiert und interpretiert. Grundsätzlich unterscheiden sich diese Proben von den vorherigen (GaNAs04/08a,b) durch den höheren Stickstoffgehalt und eine höhere Dotierung. Die Schichtdicken sind ebenfalls unterschiedlich, spielen aber für die hier betrachteten Transporteigenschaften keine Rolle.
In Abbildung 4.15a sind die Widerstände der Proben GaNAs49 und GaNAs67 gegen die Temperatur aufgetragen. Wie bei den Proben mit geringer Stickstoffkonzentration zuvor, zeigen auch diese ein metallisches Verhalten. Weiterhin ist aus den Hall-Messungen zu erkennen, dass die Ladungsträgerkonzentration n für die stickstoffhaltigere Probe GaNAs67 gegenüber der GaNAs49 Probe geringer ist (Abb. 4.15b). Dies gilt für den gesamten Temperaturbereich von 2 K bis 280 K. Hinsichtlich der Ladungsträgerbeweglichkeit (Abb. 4.15c) ist festzustellen, dass diese bei der Probe GaNAs67 wesentlich höher ist, als bei der Probe GaNAs49. Bei beiden Proben nimmt mit abnehmender Temperatur auch die Beweglichkeit ab. In Abbildung 4.17 fällt auf, dass der Hall-Koeffizient insbesondere bei der Probe GaNAs67 eine starke Magnetfeldabhängigkeit besitzt. Dies widerspricht dem Drude-Modell und bedarf einer ausführlicheren Betrachtung, welche etwas weiter unten in diesem Kapitel stattfindet.
Bei den Proben mit einem geringen Anteil an Stickstoff war der Trend zu einem höheren Widerstand mit steigendem Stickstoffgehalt durch die Rechnungen der Potentialfluktuationen von Fahy et al. erklärbar (s. Abb. 4.9) [87]. Bei den hier betrachteten Proben widerspricht der Trend von einem geringeren Widerstand bei höherem Stickstoffgehalt jedoch qualitativ den Rechnungen. Hier ist der Widerstand der Probe GaNAs49, trotz gleicher Dotierung während des Wachstums, größer als der von GaNAs67. Wie zuvor, ist auch hier wieder der Blick auf die Hall-Messungen hilfreich. Die folgenden freien Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten wurden alle in einem Einbandmodell bei $B = 10\,\mathrm{T}$ ausgewertet. Durch die Zunahme der Stickstoffkonzentration von $0{,}49\,\%$ auf $0{,}67\,\%$ kommt es über den gesamten gemessenen Temperaturbereich zu einer Reduktion der freien Ladungsträgerkonzentration um einen Faktor von $\approx 2{,}5$. Dies ist über die statistisch bedingte Zunahme der Stickstoffpaar- und Clusterzustände unterhalb des Fermi-Niveaus mit zunehmendem Stickstoffgehalt erklärbar, da diese Zustände dort als lokalisierte Zustände vorliegen und damit als Elektronenfallen agieren [79, 102]. Die Beweglichkeit hingegen zeigt einen zunächst unerwarteten Trend.

Mit steigendem Stickstoffgehalt kommt es zu einer erhöhten Beweglichkeit der freien Ladungsträger, was dem Modell der Potentialfluktuationen als alleinigem Effekt widerspricht. Wie bei den vorherigen Druckexperimenten muss auch in diesem Fall die konkrete Verteilung der Stickstoffzustände relativ zum Fermi-Niveau betrachtet werden.

Fahy et al. berechneten dazu die Auswirkungen verschiedener Stickstoffkonzentrationen x und der daraus resultierenden Stickstoffzustände, wie Paare und Cluster, auf die Beweglichkeiten verschiedener GaN_xAs_{1-x} Kompositionen [103]. Kernpunkt der Ergebnisse ist ein nicht stetig steigender Trend der Beweglichkeiten mit steigender Stickstoffkonzentration x. So ist die Streuung an den Stickstoffpaaren und Clustern, welche energetisch in der Nähe des Fermi-Niveaus und damit in der Nähe der Leitungsbandkante liegen, hauptverantwortlich für die limitierte Beweglichkeit in diesen Proben. Für die energieabhängige Streurate ΔS an einem Typ von Paar- oder Clusterzuständen gilt in erster Näherung:

$$\Delta S(E) = \frac{1}{(E - E_{\mathrm{N,Cluster}})^2 + (\Gamma_{\mathrm{N,Cluster}}/2)^2}, \tag{4.3}$$

wobei $E_{\mathrm{N,Cluster}}$ die Energie der Stickstoffzustände (Paare/Cluster) darstellt und $\Gamma_{\mathrm{N,Cluster}}$ eine Ausdehnung aufgrund des Charakters der quasi lokalisierten Stickstoffzustände bedeutet [103]. Durch den höheren Stickstoffgehalt der GaNAs67 Probe kommt es nun im Vergleich zur GaNAs49 Probe zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus aufgrund der lokalisierten Zustände unterhalb der Leitungsbandkante, da diese statistisch zunehmen. Die Verschiebung des Fermi-Niveaus ändert auch den relativen energetischen Abstand der zum Transport beitragenden Elektronen zu den Stickstoffzuständen und die Streuung ist durch diese Verschiebung stark reduziert.

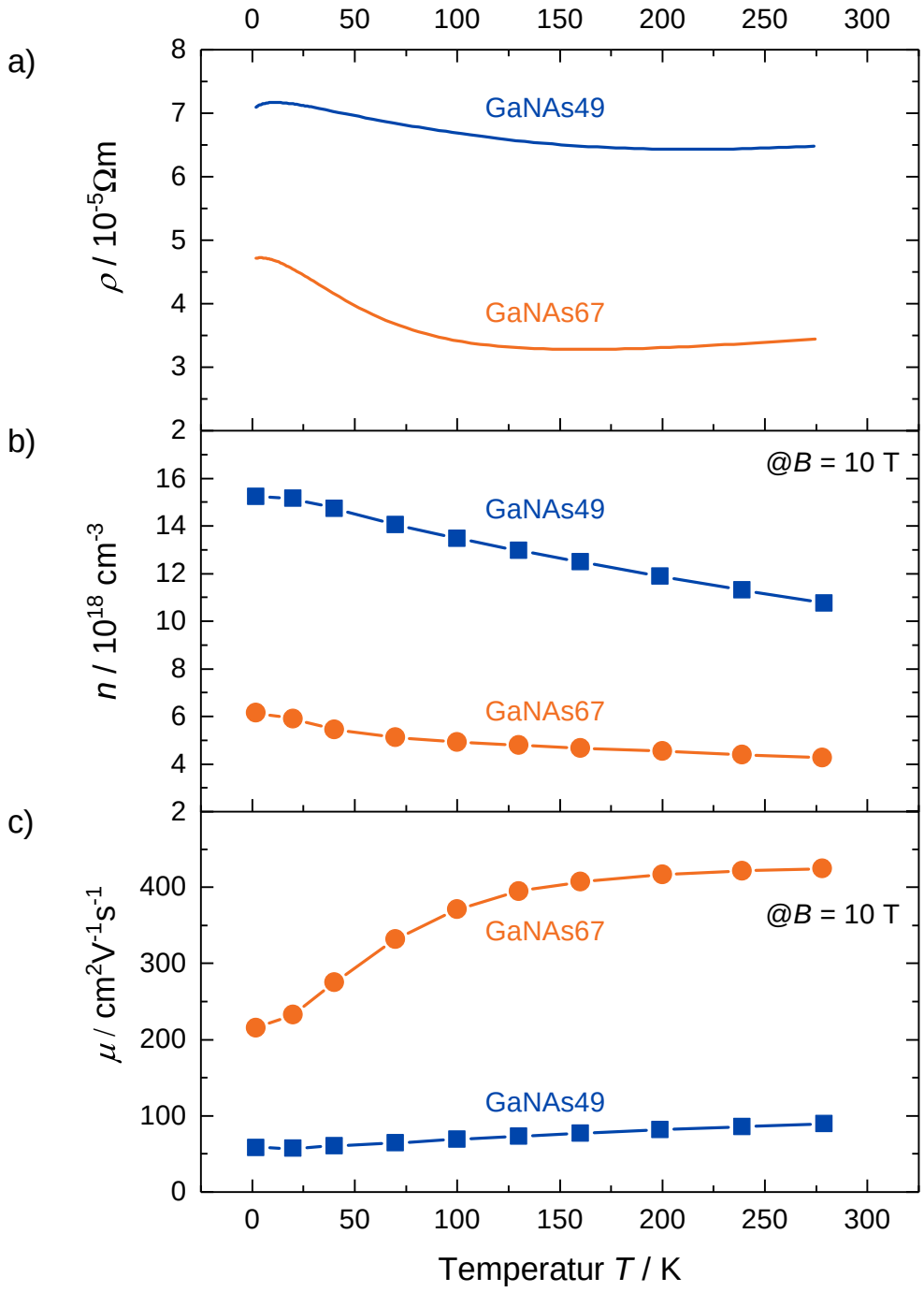


Abbildung 4.15: Temperaturabhängigkeit (a) der spezifischen Widerstände ρ, (b) der freien Ladungsträgerkonzentrationen n und (c) der Beweglichkeit μ der Proben GaNAs49 und GaNAs67.

Eine weitere Methode zur Untersuchung der Transporteigenschaften ist der Magnetowiderstand $\mathrm{MR} = [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$. Dieser ist in den meisten Fällen jedoch sehr schwer zu interpretieren und gibt oft nur Hinweise auf gewisse Transporteigenschaften. Wie in Abbildung 4.16 zu sehen, sind die Magnetowiderstände der beiden Proben GaNAs49 und GaNAs67 qualitativ vergleichbar. So kommt es mit zunehmendem, orthogonal zur Probe ausgerichtetem Magnetfeld zunächst zu einer Abnahme des Magnetowiderstandes bis ein Minimum bei ca. 1 T bzw. 2 T erreicht ist. Danach steigt der Magnetowiderstand bis 10 T an und zeigt bei hohen Magnetfeldern Anzeichen einer Sättigung bzw. ein asymptotisches Verhalten. Quantitativ unterscheiden sich die positiven Magnetowiderstandseffekte um mehr als eine Größenordnung. Ein ähnliches Verhalten der Magnetowiderstände konnte auch Teubert bei n-(Ga,In)(N,As) Proben feststellen [70].

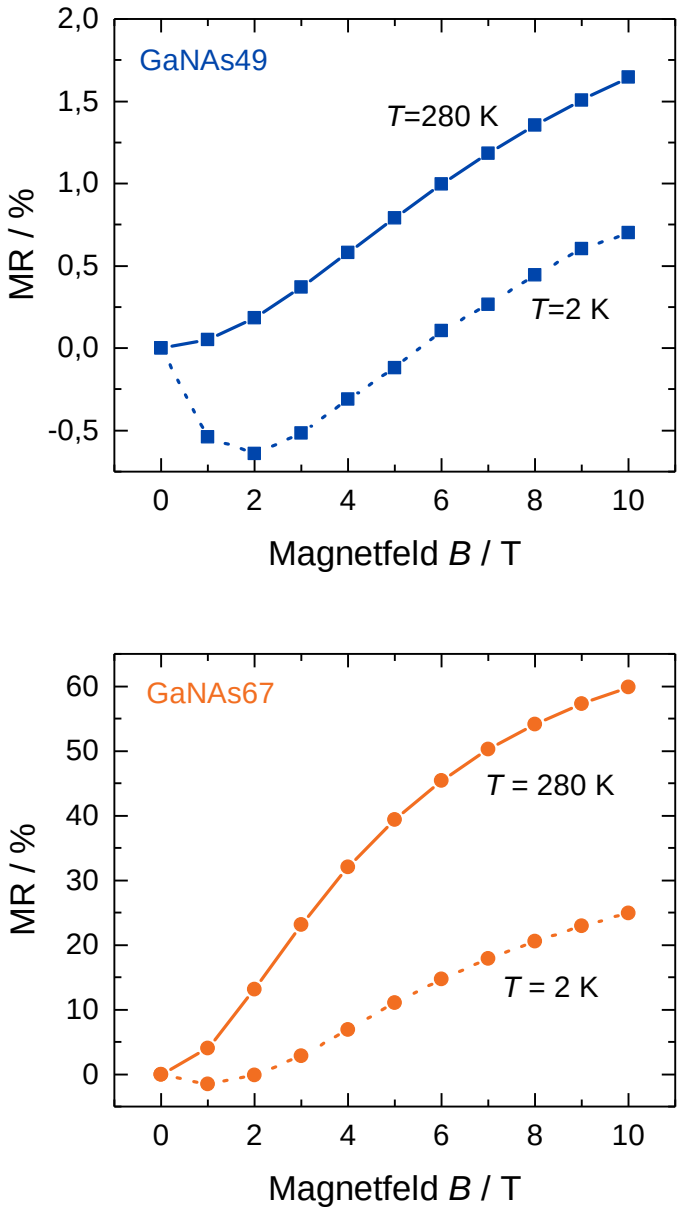


Abbildung 4.16: Magnetowiderstände MR der Proben GaNAs49 und GaNAs67.

Der negative Magnetowiderstand bei tiefen Temperaturen von ca. 2 K, welcher teilweise durch den positiven MR überlagert wird, ist durch die Anderson Lokalisierung erklärbar. An dieser Stelle sollen nur die Kernpunkte dieses Effektes kurz skizziert werden. Weitere theoretische Ausführungen sind in [104] und [105] zu finden. In einem System mit vielen elastischen Streuzentren bei denen die Phasenkohärenz des Elektrons bei der Streuung nicht verloren geht können die Elektronen durch mehrmaliges Streuen an Störstellen in einer Art Schleife zurück gestreut werden, sodass der ursprüngliche $\boldsymbol{k}$-Vektor sein Vorzeichen wechselt. Der umgekehrte Weg durch diese Schleife ist prinzipiell der gleiche, sodass eine Zeitumkehrinvarianz gilt, was bedeutet, dass beide Wege quantenmechanisch gesehen identisch sind. Dadurch ist die Rückstreuwahrscheinlichkeit durch die Interferenz der beiden Wege (im und

entgegen dem Uhrzeigersinn) doppelt so hoch, wie im klassischen Fall zu erwarten wäre. Das Anlegen eines Magnetfeldes orthogonal zu diesem Pfad der Elektronen hebt die Zeitumkehrinvarianz auf, sodass die Rückstreuwahrscheinlichkeit mit steigendem Magnetfeld zunächst sinkt. Dieses macht sich in Form eines negativen Magnetowiderstandes, wie in diesen Proben vorhanden, makroskopisch bemerkbar. Mit steigender Temperatur wird die Phasenkohärenz durch die steigende Anzahl an Streuungen an Phononen zerstört und der Effekt der schwachen Lokalisierung sinkt.

Der positive MR mit einer Sättigung bei hohen Magnetfeldern ist typisch für einen elektrischen Zweibandtransport. Im Zweiband-Modell gilt für den spezifischen Widerstand ρ und den Hall-Koeffizienten R_H

$$\rho = \frac{\rho_1\rho_2(\rho_1+\rho_1) + (\rho_1 R_{\mathrm{H},2}^2 + \rho_2 R_{\mathrm{H},1}^2)B^2}{(\rho_1+\rho_2)^2 + (R_{\mathrm{H},1}+R_{\mathrm{H},2})^2 B^2}, \tag{4.4}$$

$$R_\mathrm{H} = \frac{R_{\mathrm{H},1}\rho_2^2 + R_{\mathrm{H},2}\rho_1^2 + R_{\mathrm{H},1}R_{\mathrm{H},2}(R_{\mathrm{H},1}+R_{\mathrm{H},2})B^2}{(\rho_1+\rho_2)^2 + (R_{\mathrm{H},1}+R_{\mathrm{H},2})^2 B^2}. \tag{4.5}$$

Hier sind $R_{\mathrm{H},i}$ die Hall-Konstanten und ρ_i die entsprechenden spezifischen Widerstände der einzelnen Bänder [106]. In Abbildung 4.17 wurde dieses Modell mit seinen vier Parametern $R_{\mathrm{H},1}$, $R_{\mathrm{H},2}$, ρ_1 und ρ_2 manuell an die Hall-Konstanten und Magnetowiderstände der Messdaten der Proben GaNAs67 und GaNAs49 angepasst. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die aus ρ und R_H abgeleiteten Werte der Ladungsträgerkonzentration n und Beweglichkeit μ sind ebenfalls in dieser Tabelle aufgelistet.

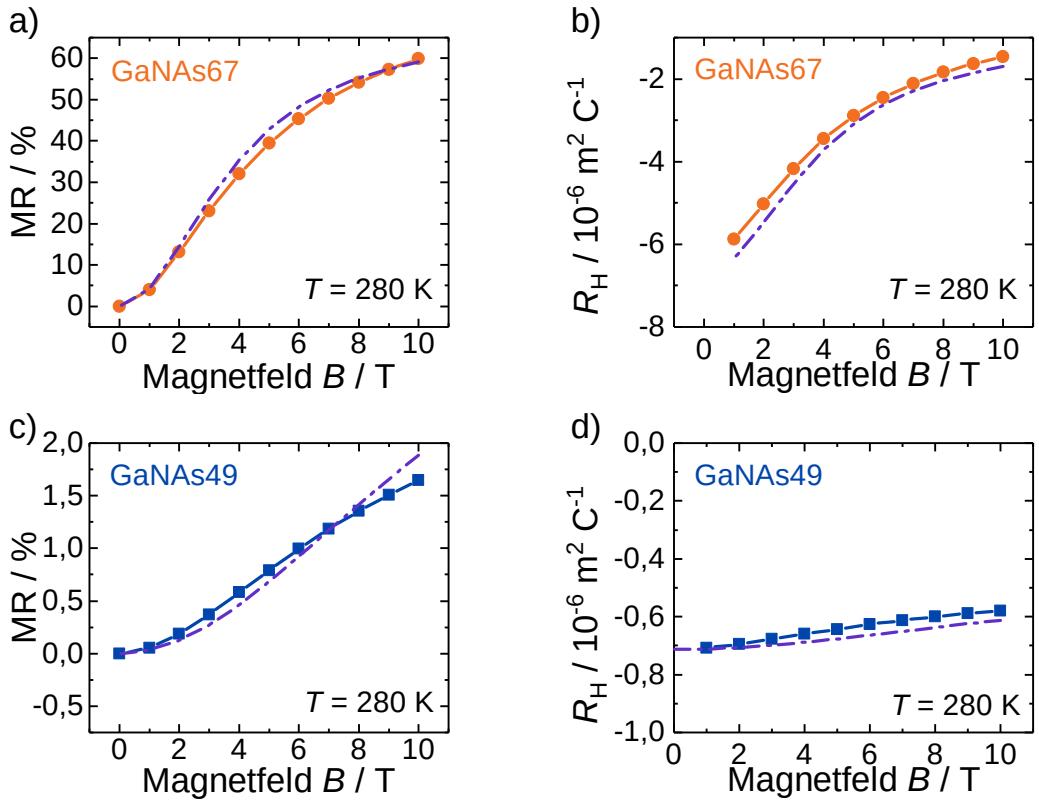


Abbildung 4.17: Magnetowiderstände MR und Hall-Konstanten R_H der Proben GaNAs67 (a,b) und GaNAs49 (c,d). Die gestichelten Linien in diesen Graphen sind die Verläufe aus dem Zweibandmodell, welche manuell an die Daten angepasst wurden. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 aufgelistet.

Bei den Anpassungen ist zu erkennen, dass diese die Daten der Probe GaNAs67 sehr gut wiedergeben. Bei der Probe GaNAs49 ist die Anpassung immer noch befriedigend, insbesondere im Hinblick auf die Skalierung der Graphen, welche in diesem Fall den Daten angepasst wurde. Damit können die Daten in beiden Fällen über das Modell beschrieben werden. Wie bereits angesprochen wurde die Anpassung manuell durchgeführt, um zu zeigen, dass das Modell eine Beschreibung der Daten zulässt und somit noch optimiert werden könnte.

Tabelle 4.3: Werte aus dem Zweibandmodell für GaNAs67.

GaNAs67	ρ / Ωm	R_H / m^2C^{-1}	μ / $cm^2V^{-1}s^{-1}$	n / cm^{-3}
Band 1	$5{,}76 \cdot 10^{-5}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	175	$6{,}2 \cdot 10^{18}$
Band 2	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$	$-3{,}34 \cdot 10^{-5}$	4500	$2 \cdot 10^{17}$

Tabelle 4.4: Werte aus dem Zweibandmodell für GaNAs49.

GaNAs49	ρ / Ωm	R_H / m^2C^{-1}	μ / $cm^2V^{-1}s^{-1}$	n / cm^{-3}
Band 1	$6{,}7 \cdot 10^{-5}$	$-4{,}7 \cdot 10^{-7}$	70	$1{,}3 \cdot 10^{19}$
Band 2	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}1 \cdot 10^{-4}$	880	$5{,}7 \cdot 10^{16}$

Der physikalische Grund für die Annahme eines Zweibandmodells bzw. der Ursprung des zweiten Bandes neben dem Leitungsband soll im Folgenden diskutiert werden. Das sog. E^+-Band, welches aus der Hybridisierung der Stickstoffzustände mit dem Leitungsband des Wirtskristalls GaAs stammt, sollte bei den hier betrachteten Konzentrationen von $\approx 0{,}5\,\%$ etwa 500 meV über dem E^--Band liegen und damit in dieser Hinsicht keine Rolle spielen [107]. Bei den Proben mit geringem Stickstoffgehalt, bei denen E^+ und E^- energetisch näher liegen, ist der positive MR ebenfalls sehr klein ($< 2\,\%$ bei $B = 10\,\mathrm{T}$). Dies spricht ebenfalls gegen das E^+-Band als Ursprung des zweiten Bandes. Die Ursache des zweiten Bandes liegt damit vermutlich bei den Stickstoffpaaren bzw. Clustern. Durch ein Überlappen der Stickstoffzustände könnte es zu einem Band mit ausgedehnten Zuständen kommen, welches Elektronen parallel zum Leitungsband transportiert. Ein schlussendlicher Beweis kann hier jedoch nicht erbracht werden, sodass weitere Untersuchungen nötig sind, um dies abschließend zu klären.

Zusammenfassung Ga(N,As)

Hinsichtlich der Stickstoffkonzentration und deren Auswirkungen auf die Transporteigenschaften in GaAs sollen hier die wichtigsten Punkte nochmal zusammengefasst werden. Der generelle Trend zu geringeren Beweglichkeiten mit zunehmendem Stickstoffgehalt ist beim Vergleich der Proben mit geringem und moderatem Stickstoffgehalt, wie Fahy et al. ihn durch die Potentialfluktuationen berechneten, bestätigt worden [87]. Ein Vergleich innerhalb der Proben mit moderatem Stickstoffgehalt zeigt allerdings Abweichungen von diesem berechneten, generellen Trend des steigenden Widerstandes mit zunehmendem Stickstoffgehalt. Hier zeigt sich, dass die Probe mit dem geringeren Gehalt an Stickstoff die niedrigere Beweglichkeit besitzt. Dies ist über die Lage des Fermi-Niveaus im Vergleich zu den lokalisierten Zuständen erklärbar. Ist der Abstand der lokalisierten Zustände im Vergleich zum Fermi-Niveau groß, d.h. dem Energiebereich, bei dem der Transport stattfindet, so können diese Zustände nicht so effektiv als Streuzentren agieren und die Beweglichkeit steigt. Die Verschiebung des Fermi-Niveaus in diesen Proben steht auch im Einklang mit der veränderten Ladungsträgerkonzentration, wie sie zwischen den beiden Proben besteht. Die Probe GaNAs67 besitzt aufgrund des höheren Stickstoffgehalts statistisch mehr und tiefer liegende Cluster, welche Elektronen fangen können und so das Fermi-Niveau absenken. Bei den Proben mit geringem Stickstoffgehalt konnte noch gezeigt werden, dass sich die Dotierkonzentration positiv auf die Beweglichkeit auswirken kann, was durch eine Abschirmung der freien Stickstoffzustände durch die freien Ladungsträger erklärbar ist. Das ungewöhnliche Verhalten der Hall-Konstanten, welche in diesem Fall bei der Probe GaNAs67 signifikant vom Magnetfeld abhängt sowie der Magnetowiderstand, welcher mehr als eine Größenordnung im Vergleich zur Probe GaNAs49 zugenommen hat, kann mit einem Zweibandmodell erklärt werden. Als Ursprung dieses zweiten

Bandes, welches neben dem Leitungsband existiert, könnten die Stickstoffcluster und -paare verantwortlich sein, welche ein Band und damit einen weiteren Transportpfad bilden. Basierend auf den vorliegenden Daten kann dies hier jedoch nicht abschließend geklärt werden.

4.2 (B,Ga)P

Im Folgenden werden die Auswirkungen des Bors auf den elektrischen Transport im Leitungsband von $B_xGa_{1-x}P$ untersucht.

Bestimmung der Probenzusammensetzung

Untersucht werden (B,Ga)P-Schichten, welche auf undotierten GaP-Pufferschichten auf GaP-Substraten abgeschieden wurden (Abb. 4.18a) und eine (B,Ga)P-Schicht, welche auf einer undotierten Pufferschicht aus (B,Ga)P und GaP auf n-Siliziumsubstrat abgeschieden wurde (Abb. 4.18b). Bei den GaP-Substraten wie auch bei dem Siliziumsubstrat handelt es sich um Substratmaterial mit exakter (100)-Orientierung. Während die GaP-Substrate undotiert sind, handelt es sich bei dem Siliziumsubstrat um Phosphor dotiertes und damit um n-dotiertes Substrat. Um qualitativ gute Schichten zu erhalten, sind bei Proben auf Siliziumsubstrat noch 60 nm GaP-Pufferschichten auf das Silizium aufgewachsen. Bei den Probennamen wurden die entsprechenden Prozentanteile von Bor auf der Kationenseite berücksichtigt sowie das Substrat, welches hinter dem Schrägstrich notiert ist. Die B2,0GaAsP:Zn/GaP-Probe hat zusätzlich zum Borgehalt einen Arsengehalt von 6 % und wurde mit einem Phosphor/Gallium-Präkursorendruckverhältnis von 20 gewachsen, während die anderen hier untersuchten Proben bei einem Verhältnis von 60 hergestellt wurden. Die Zusammensetzung der Proben wurde mittels XRD bestimmt und die Schichtdicke wurde mit Hilfe der Wachstumsparameter und -zeiten bestimmt. Diese Zusammensetzungen und die entsprechenden Wachstumsparameter sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

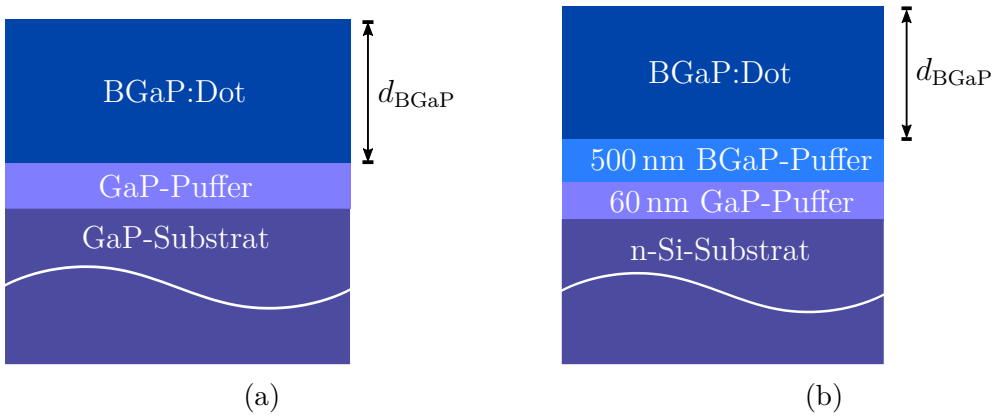


Abbildung 4.18: Schichtfolgen der BGaP-Proben

Tabelle 4.5: MOVPE gewachsene $B_xGa_{1-x}P$-Proben.

Probe	**Dot.**	**Dot./Ga**	**Substrat**	**Bor (%)**	$d_{\mathbf{BGaP}}$ **(nm)**
GaP:Te/GaP	Te	$5 \cdot 10^{-4}$	GaP	-	500
B1,2GaP:Te/GaP	Te	$5 \cdot 10^{-4}$	GaP	1,2	500
GaP:Zn/GaP	Zn	$2 \cdot 10^{-2}$	GaP	-	500
B2,0GaAsP:Zn/GaP	Zn	$2 \cdot 10^{-2}$	GaP	2,0	1000
B0,9GaP:Si/GaP	Si	$7{,}7 \cdot 10^{-2}$	GaP	0,9	500
B1,9GaP:Si/GaP	Si	$7{,}7 \cdot 10^{-2}$	GaP	1,9	500
B3,0GaP:Te/Si	Te	$5 \cdot 10^{-4}$	n-Si	3,0	1000

Transportmessungen

Die Auswertung der Messdaten zu den (B,Ga)P-Proben wird in drei Abschnitte unterteilt. Zunächst werden die Druckexperimente an der B1,2GaP:Te/GaP-Probe und deren Referenzen GaP:Zn/GaP und GaP:Te/GaP analysiert. Im Anschluss werden die Si-dotierten Proben untersucht und als letztes wird die B3,0GaP:Te/Si-Probe betrachtet. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse noch kurz zusammengefasst. Die folgenden Proben wurden, wie die Ga(N,As)-Proben, mit Indium kontaktiert, auf Ohm'sches Verhalten geprüft und in der van der Pauw Geometrie vermessen. Zur Messung der druckabhängigen Transporteigenschaften wurden der Kryostat und die Druckzelle aus Kapitel 3.6 verwendet. Teile der folgenden Ausführungen, insbesondere dieses Kapitel 4.2, orientieren sich an der Arbeit [108] und wurden nur um weitere Messungen ergänzt. Die schwach mit Bor legierten III-V-Halbleiter sind im Gegensatz zu ihren Stickstoffgegenstücken weniger in der Literatur präsent und untersucht worden. Experimentell konnte gezeigt werden, dass der Einfluss des Bors auf das wirtskristallartige Leitungsband in (B,Ga)As sehr viel weniger Auswirkungen besitzt als Stickstoff auf dieses in Ga(N,As)-Legierungen. Die direkte Bandlücke in $B_xGa_{1-x}As$ ist für Borgehalte im geringen Prozentbereich im Wesentlichen unabhängig von x [109, 110], mit steigendem Borgehalt kommt es jedoch zu einer starken Zunahme der effektiven Elektronenmasse [111]. Diese Effekte konnten durch LCIBS[7]-Rechnungen der (B,Ga)As-Bandstruktur bestätigt und der Bildung von lokalisierten Borzuständen in der Nähe der Leitungsbandkante zugeordnet werden [73]. Im Gegensatz zu den Stickstoffzuständen können die Borzustände nur sehr schwer in optischen Experimenten beobachtet werden, da diese einen weniger ausgeprägten s-Charakter besitzen als die Stickstoffzustände und somit der optische Übergang vom p-artigen Valenzband überwiegend dipolverboten und damit in optischen Experimenten nur schwer zu beobachten ist. In photomodulierten Reflexionsspektren sind diverse Änderungen des ableitungsartigen Signals in der Nähe des Bandübergangs zu erkennen, welche auf die Borzustände zurückgeführt werden können [112]. Weitere Hinweise für Borzustände in (B,Ga)As und (B,Ga,In)As wurden in Magnetotransport-Messungen in n-Typ Proben

[7] LCIBS = Linear Combination of Isolated Boron States.

gefunden [113]. Wie auch bei den Experimenten zuvor an Ga(N,As) wurde in diesen Experimenten ([112, 113]) hydrostatischer Druck verwendet und in Abhängigkeit der Temperatur gemessen, um die Zustandsdichten der Borzustände relativ zur Leitungsbandkante zu verschieben. Die Druckabhängigkeit der Zustandsdichten von Bor spiegelte sich dabei in der Druckabhängigkeit der freien Ladungsträgerkonzentration aus den Hall-Messungen sowie in den ungewöhnlichen Änderungen des Signals aus der photomodulierten Reflexionsspektroskopie wider. Beide Effekte entstehen durch Resonanzen der Leitungsbandkante mit den verschiedenen Borzuständen. Bisher gibt es allerdings nur sehr wenige Transportstudien an phosphorbasierten, schwach stickstoff- oder borhaltigen Legierungen.

Druckexperimente an $B_{0,012}Ga_{0,988}P$:Te/GaP, GaP:Te/GaP und GaP:Zn/GaP

Im folgenden Kapitel werden die Auswirkungen von Bor bzw. den Borzuständen in (B,Ga)P auf die Transporteigenschaften diskutiert. Zu dieser Diskussion werden die Proben B1,2GaP:Te/GaP, GaP:Zn/GaP und GaP:Te/GaP analysiert. Alle hier betrachteten Proben sind auf isolierendem GaP gewachsen. Zunächst werden die Auswirkungen auf die Transporteigenschaften der Elektronen im Leitungsband betrachtet. In Abbildung 4.19 und 4.20 sind die Temperaturabhängigkeiten der Widerstände der n-leitenden B1,2GaP:Te/GaP-Probe und der n-Typ Referenzprobe GaP:Te/GaP unter verschiedenen hydrostatischen Drücken dargestellt. Qualitativ sind die Temperaturabhängigkeiten der Widerstände vergleichbar. Eine Bestimmung der Aktivierungsenergie der Donatoren aus der Widerstandskurve bei Temperaturen von 90 K bis 280 K ergibt für die GaP:Te/GaP-Probe eine Aktivierungsenergie von ca. 40 meV[8]. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Aktivierungsenergie von 90 meV bei einer Tellurkonzentration von $n_{\mathrm{Te}} = 2 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ auf 51 meV bei $n_{\mathrm{Te}} = 7{,}4 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ sinkt [114, 115]. In der betrachteten Probe beträgt die freie Ladungsträgerkonzentration bei 280 K ca. $1 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und liegt damit im Trend der geringeren Aktivierungsenergie bei höheren Donatorkonzentrationen. Eine sinnvolle Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der borhaltigen Probe ist nicht in gleicher Form möglich, da in der Arrhenius-Darstellung keine lineare Abhängigkeit des Widerstandes zu erkennen ist. Die geringere Aktivierungsenergie der beiden Proben bei tieferen Temperaturen weist auf ein Hopping-Transport hin, welcher hier nicht weiter diskutiert werden soll.

[8] Ermittelt mit der Anpassungsfunktion: $\rho = \rho_0 \exp(E_a/2k_{\mathrm{B}}T)$.

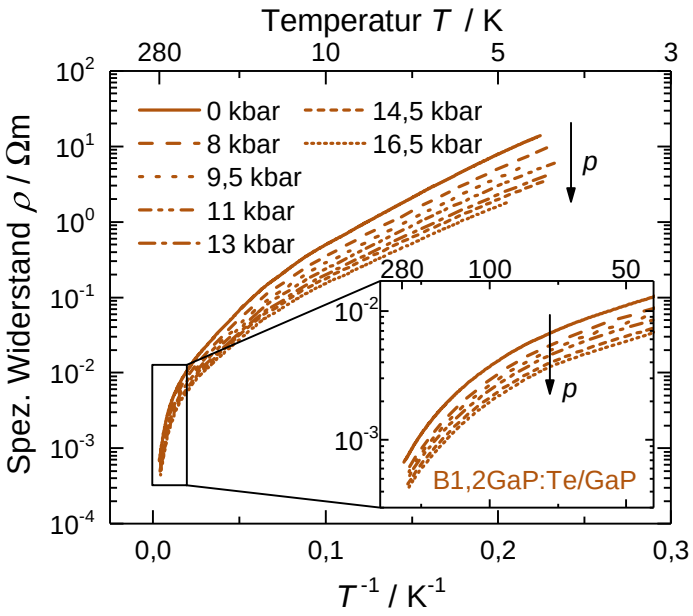


Abbildung 4.19: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Probe B1,2GaP:Te/GaP.

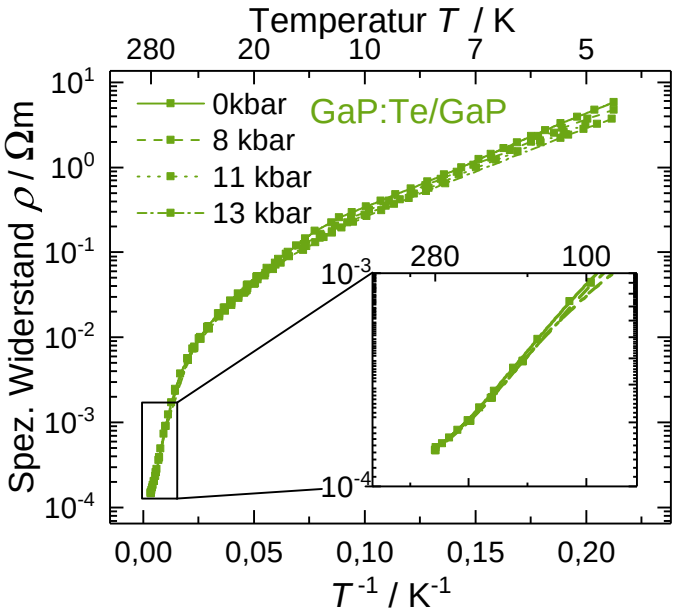


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Probe GaP:Te/GaP.

In Abbildung 4.21 sind die gemessenen Widerstände bei $T = 280\,\mathrm{K}$ als Funktion des angelegten hydrostatischen Drucks abgebildet. Während sich der Widerstand der GaP:Te/GaP-Probe nur unwesentlich ändert, ist eine Abnahme beim Widerstand der borhaltigen B1,2GaP:Te/GaP-Probe von Normaldruck zu 16,5 kbar von 40 % zu verzeichnen. Des Weiteren ist der Widerstand der B1,2GaP:Te/GaP-Probe, trotz gleicher Wachstumsbedingungen hinsichtlich der Dotierung und gleicher Einbaueffizienz, über

den gesamten gemessenen Temperaturbereich wesentlich größer als der Widerstand der GaP:Te/GaP-Referenzprobe.

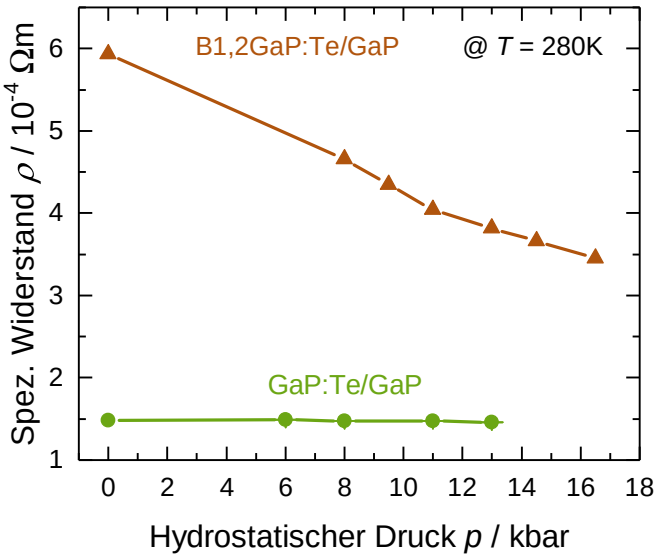


Abbildung 4.21: Druckabhängigkeit der Widerstände der Proben B1,2GaP:Te/GaP und BGaP:Te/GaP bei $T = 280\,\mathrm{K}$.

Die zugehörigen Druckabhängigkeiten der freien Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten aus den Hall-Messungen sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Sowohl die freien Ladungsträgerkonzentrationen als auch die Beweglichkeiten der Elektronen der GaP:Te-Referenzprobe variieren nur um etwa 4 % als Funktion des Drucks. Im Gegensatz dazu steigen sowohl die Beweglichkeit als auch die freie Ladungsträgerkonzentration der borhaltigen Probe um etwa 30 % von Normaldruck bis zu einem hydrostatischen Druck von 16,5 kbar an. Bei Normaldruck und $T = 280\,\mathrm{K}$ ist die Beweglichkeit der Elektronen der Referenzprobe doppelt so groß wie die der borhaltigen Probe. Das Gleiche gilt für die freie Ladungsträgerkonzentration. In Abbildung 4.22 ist die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten der Elektronen der beiden Proben bei Normaldruck und 13 kbar dargestellt. Die Beweglichkeit der Elektronen der Referenzprobe ist unter Berücksichtigung der Fehler für beide Drücke gleich. Der temperaturabhängige Verlauf der Beweglichkeit der Elektronen der Referenzprobe besitzt die typische Glockenform mit einem Maximum bei ca. 200 K. Bei niedrigen Temperaturen wird die Beweglichkeit durch die Streuung an ionisierten Donatoren begrenzt ($\mu \propto T^{1,5}$) und bei höheren Temperaturen dominiert die Streuung an Phononen sowie die sog. „Intervalley“ Streuung ($\mu \propto T^{-1,5}$). Im Gegensatz dazu ist das Maximum der Beweglichkeit der Elektronen der borhaltigen Probe zu höheren Temperaturen verschoben und die beiden Kurvenverläufe divergieren für verschiedene Drücke signifikant für Temperaturen größer als ca. 150 K. Dabei ist die Beweglichkeit bei 13 kbar signifikant höher als die bei Normaldruck. Furukawa et al. beobachteten in ihren Studien zur Beweglichkeit in Ga(N,P) den gleichen Effekt einer erhöhten Beweglichkeit [116]. Dieses Verhalten ist ein Hinweis darauf, dass die Streuung an geladenen Störstellen, Borstörstellen sowie Borclustern, in diesem Temperaturbereich

nach wie vor dominant ist [116, 117]. Zusätzliche Legierungseffekte, wie Potentialfluktuationen der Leitungsbandkante ($\mu \propto T^{-0,5}$), welche durch lokale Änderungen der Verspannung und der Zusammensetzung hervorgerufen werden, spielen in diesem Temperaturbereich wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle. Diese Annahme wird durch die Arbeit von Inagaki et al. ebenfalls bestätigt [118]. Diese Autoren untersuchten schwach legierte $GaN_xAs_{1-x}(x < 0{,}2\,\%)$ Proben und konnten zeigen, dass die Leitungsbandfluktuationen allein nicht ausreichend sind, um die Reduktion der Elektronenbeweglichkeit im Temperaturbereich von 250 K bis 400 K zu erklären. Alle diese experimentellen Befunde, wie die reduzierte Beweglichkeit und die reduzierte freie Ladungsträgerkonzentration, können durch die Druckabhängigkeit der energetischen Lage der Donatoren, der lokalisierten Störstellen und der Leitungsbandminima, wie in Abbildung 4.24 dargestellt, erklärt werden.

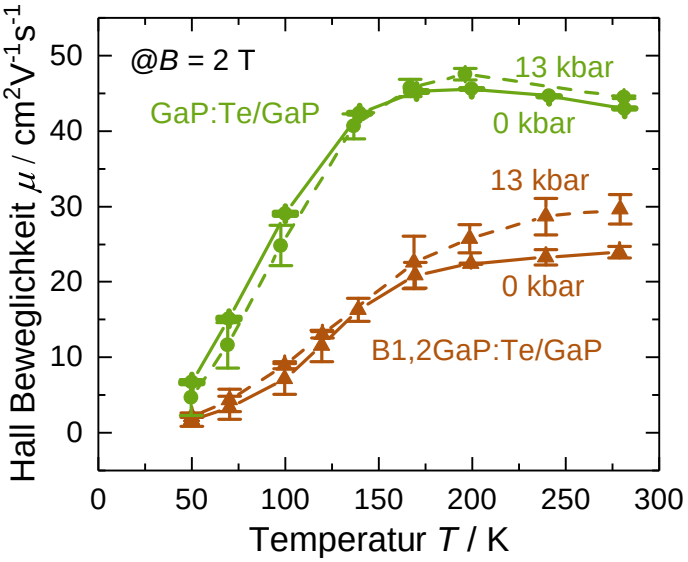


Abbildung 4.22: Temperaturabhängige Beweglichkeiten der Elektronen der Proben B1,2GaP:Te/GaP und BGaP:Te/GaP bei Umgebungsdruck (0 kbar) und unter 13 kbar hydrostatischem Druck.

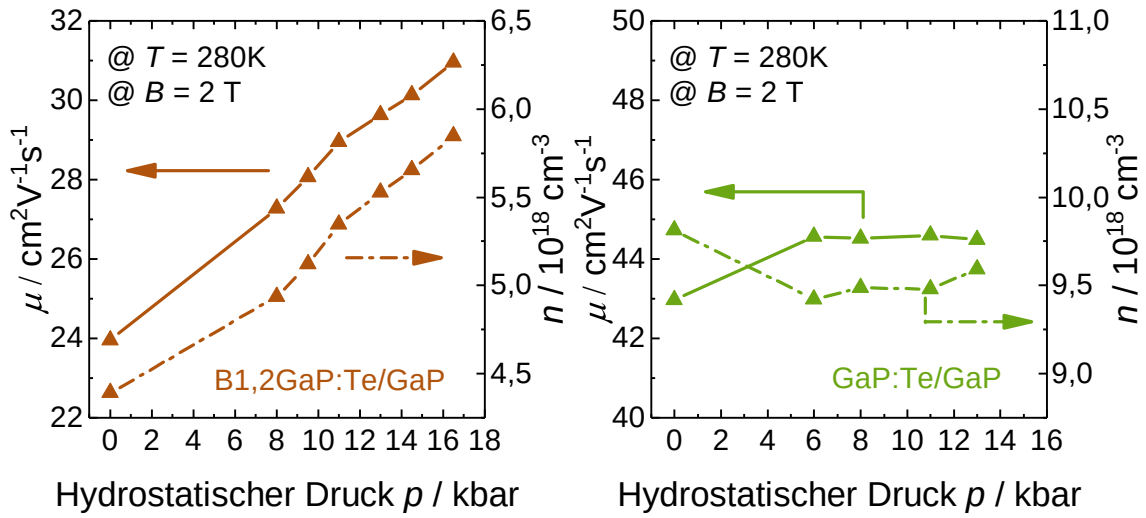


Abbildung 4.23: Beweglichkeiten μ der Elektronen und freie Ladungsträgerkonzentrationen n der Proben B1,2GaP:Te/GaP und BGaP:Te/GaP bei $T = 280\,\mathrm{K}$ in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck.

Die Energien der Donatorzustände E_D haben in erster Näherung eine druckunabhängige Bindungsenergie, was bedeutet, dass sie derselben druckinduzierten Verschiebung wie die Leitungsbandminima E_C^X unterliegen. Diese Annahme spiegelt sich der in Abbildung 4.23 gezeigten freien Ladungsträgerkonzentration für die Referenzprobe GaP:Te/GaP wider, welche unter Druck keine Änderung der Ladungsträgerkonzentration zeigt. Wei et al. berechneten eine energetische Reduzierung der indirekten Bandlücke zwischen E_V^Γ und E_C^X in GaP von $-2{,}2\,\mathrm{meV/kbar}$ [119]. Damit kommt es zu einer relativen Verschiebung der Leitungsbandkante im Vergleich zum Valenzbandmaximum. Des Weiteren ist zu erwarten, dass die Zustandsdichten der lokalisierten Borzustände im Vergleich zu E_V^Γ mit einer Rate von wenigen meV/kbar, wie die lokalisierten Zustände von Stickstoff in GaP [77, 120] oder die lokalisierten Borzustände in (B,Ga,In)As [103], nach oben verschieben. Eine typische Rate der Verschiebung von lokalisierten Stickstoffzuständen in GaP unter hydrostatischem Druck beträgt ca. $1{,}5\,\mathrm{meV/kbar}$ [77, 120]. Bor agiert, wie auch Stickstoff, als isovalente Elektronenfalle in III-V-Halbleitern, welche nach Thomas [23] als isovalente Störstellen erster Art bezeichnet werden. Dies wurde bereits von Teubert et al. in Magnetotransport Experimenten an n-Typ (B,Ga,In)As unter hydrostatischem Druck demonstriert [113]. In diesem Materialsystem schiebt das Leitungsbandminimum, welches sich am Γ-Punkt befindet und wo auch der Elektronentransport stattfindet, mit zunehmendem hydrostatischem Druck in die niederenergetischen Ausläufer der Borzustandsdichte. Dies wiederum führt zu einer Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentration n aufgrund des Fallencharakters der Borstörstellen, welche die Elektronen lokal binden. Die Änderung der freien Ladungsträgerkonzentration dn/dp korreliert dabei mit der Zustandsdichte der Borcluster. Die Reduzierung der freien Ladungsträgerkonzentration unter Druck wird dabei von einer signifikanten Abnahme der Beweglichkeit begleitet. In n-Typ (B,Ga)P führt das Anlegen eines hydrostatischen Drucks zu dem entgegengesetzten Effekt. Die Leitungsbandkante am X-Punkt, an dem der Elektronentransport stattfindet, und die Zustandsdichten der lokalisierten Borzustände werden mit zunehmendem Druck

voneinander weg geschoben, wie in Abbildung 4.24 angedeutet. Die dem Bor zuzuordnenden Elektronenfallen verschieben unter hydrostatischem Druck im Vergleich zur Leitungsbandkante zu höheren Energien und können damit die Elektronen weniger effektiv binden. Als Konsequenz steigt die freie Ladungsträgerkonzentration mit zunehmendem hydrostatischem Druck, wie in Abbildung 4.23 zu sehen ist. Es sollte hier noch angemerkt werden, dass unter dem hier höchstmöglichen Druck in diesem Experiment, die freie Ladungsträgerkonzentration n in (B,Ga)P:Te mit $6 \cdot 10^{18}\mathrm{cm}^{-3}$ nach wie vor signifikant geringer ist als die der Referenzprobe mit ca. $10^{19}\mathrm{cm}^{-3}$, wobei beide unter gleichen Bedingungen dotiert wurden. Ob die verbleibende Differenz vollständig auf die Borzustände oder auf eine veränderte Donatoraktivierungsenergie oder doch hier andere Einbaueffizienz des Donators beim Schichtwachstum zurückzuführen ist, kann hier nicht abschließend geklärt werden und benötigt weitere Untersuchungen. Der Trend der steigenden freien Ladungsträgerkonzentration n mit zunehmendem Druck am oberen Ende des experimentell zugänglichen Druckbereichs weist jedoch auf den nach wie vor bestehenden Fallencharakter einiger Borzustände hin.

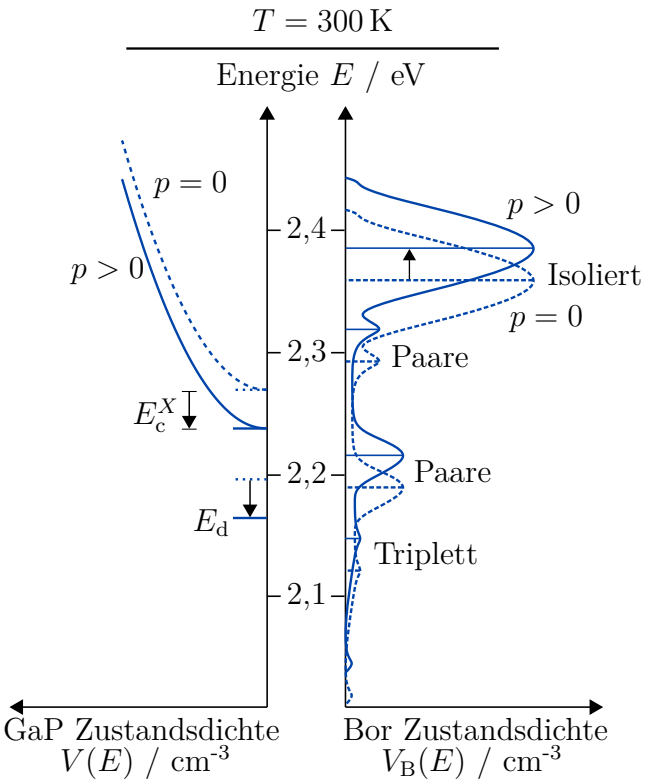


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung des Verhaltens der Zustandsdichten des Leitungsbandes am X-Punkt und der Donatorzustände in GaP (links) sowie die Zustandsdichten der Borzustände (rechts) unter hydrostatischem Druck.

Der hydrostatische Druck hat nicht nur Auswirkungen auf die Ladungsträgerkonzentration, sondern auch auf die Beweglichkeit der freien Ladungsträger. Fahy et al. konnten zeigen, dass die Elektronenstreurate an lokalisierten Stickstoffstörstellen in n-Typ Ga(N,As) eine Energieabhängigkeit zeigt, welche mit der Zustandsdichte dieser verbunden ist, und dass die Streurate der Stickstoffzustände die mögliche Elektronen-

beweglichkeit limitiert [103]. Gleiches konnte in dieser Arbeit zum Ga(N,As)-System bestätigt werden. Die Experimente von Teubert et al. an (B,Ga,In)As weisen auf den gleichen Effekt hin, welcher durch die Borzustände hervorgerufen wird. Aufgrund dieser Tatsachen liegt es nahe, dass die Borzustände in n-Typ (B,Ga)P einen ähnlichen Einfluss auf die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit haben. Etwas vereinfacht ausgedrückt ist der Beitrag ΔS zur Streurate bei einer Energie E eines einzelnen Borclusterszustands bei der Energie $E_{\mathrm{B,Cluster}}$ proportional zu $[(E - E_{\mathrm{B,Cluster}})^2 + (\Gamma_{\mathrm{B,Cluster}}/2]^{-1}$, mit dem Verbreiterungsparameter $\Gamma_{\mathrm{B,Cluster}}$ [103]. Damit nimmt der Beitrag zur Streurate mit zunehmendem Energieabstand $|E - E_{\mathrm{B,Cluster}}|$ zwischen Leitungsbandkante und den spezifischen Borclustern ab. Eine Variation bzw. eine Verschiebung des gesamten Spektrums der Zustandsdichte der Borzustände im Vergleich zur Leitungsbandkante E_{C}^{X} kann ebenfalls Einfluss auf die Beweglichkeit haben. Unter der Annahme, dass die ausgedehnten elektronischen Zustände, welche zur Leitfähigkeit beitragen, Energien in der Nähe der Leitungsbandkante E_{C}^{X} besitzen und dass die Mehrheit der Borzustände oberhalb von E_{C}^{X} liegt, kann das Verhalten der Beweglichkeiten in Abbildung 4.22 erklärt werden. Eine Zunahme von $|E - E_{\mathrm{B}}|$ mit zunehmendem hydrostatischem Druck reduziert die Streurate und erhöht damit die Beweglichkeiten der Elektronen, wie in Abbildung 4.22 für die B1,2GaP:Te/GaP-Probe beobachtet werden kann. Die Unterschiede bei den Temperaturabhängigkeiten der Beweglichkeiten (Abb. 4.22) sind insbesondere zwischen 150 K und 280 K signifikant. Die Streuung an ionisierten Störstellen und die Streuung an Borzuständen besitzen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Durch die zusätzliche Streuung durch die Borzustände dominiert die Streuung an Störstellen über die der Phononen- und Intervalley-Streuprozesse bis über 280 K. Diese Dominanz der Streuprozesse durch die Borzustände in (B,Ga)P:Te manifestiert sich in der druckabhängigen Beweglichkeit. Da keine Änderungen in der Phononen- oder Intervalley-Streuung durch den Druck zu erwarten sind, muss die Änderung der Beweglichkeit durch die Verschiebung der Borzustände zustande kommen. Selbst bei hohen Temperaturen von 280 K ist eine Druckabhängigkeit der Beweglichkeit in der borhaltigen Probe noch vorhanden, was darauf schließen lässt, dass die Borzustände auch noch bei diesen Temperaturen die Beweglichkeit dominieren.

(B,Ga)(As,P):Zn dotiert

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluss von Bor auf die Eigenschaften des Leitungsbandtransports in (B,Ga)P betrachtet. Um ein vollständiges Bild von Bor in GaP zu erhalten, ist jedoch auch ein Blick auf den Transport im Valenzband nötig. Dazu werden die Transporteigenschaften von Zn-dotierten Proben untersucht. In Abbildung 4.25 sind die Temperaturabhängigkeiten der Widerstände der Proben GaP:Zn/GaP und B2,0GaAsP:Zn/GaP unter verschiedenen hydrostatischen Drücken gezeigt. Wie gut zu erkennen ist, zeigen sich nur minimale Änderung des Widerstandes unter Druck, welche im Vergleich zur BGaP:Te Probe vernachlässigbar sind. Die freien Ladungsträgerkonzentrationen, welche in Abbildung 4.27 dargestellt sind, besitzen keine Druckabhängigkeit. Lediglich die Beweglichkeit in Abbildung 4.26 der GaP:Zn/GaP-Probe zeigt eine leichte Abnahme im Temperaturbereich von 120 K.

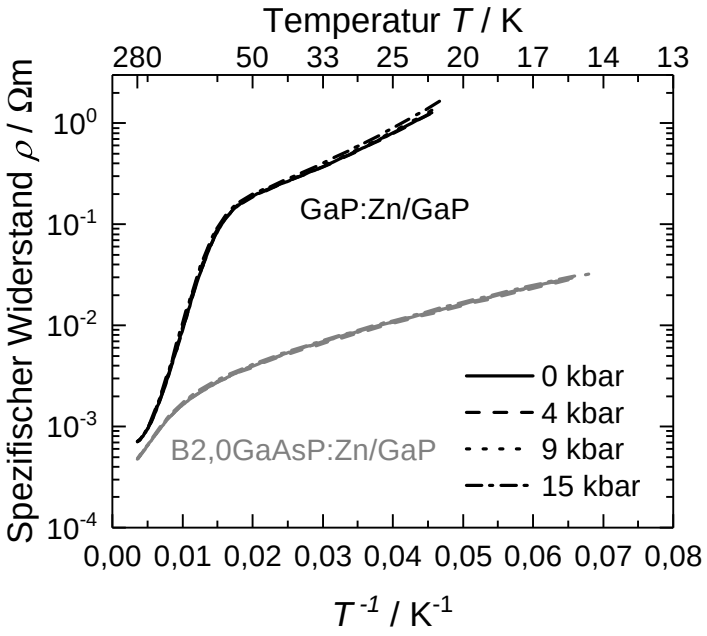


Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeiten der Widerstände der Proben GaP:Zn/GaP und B2,0GaAsP:Zn/GaP.

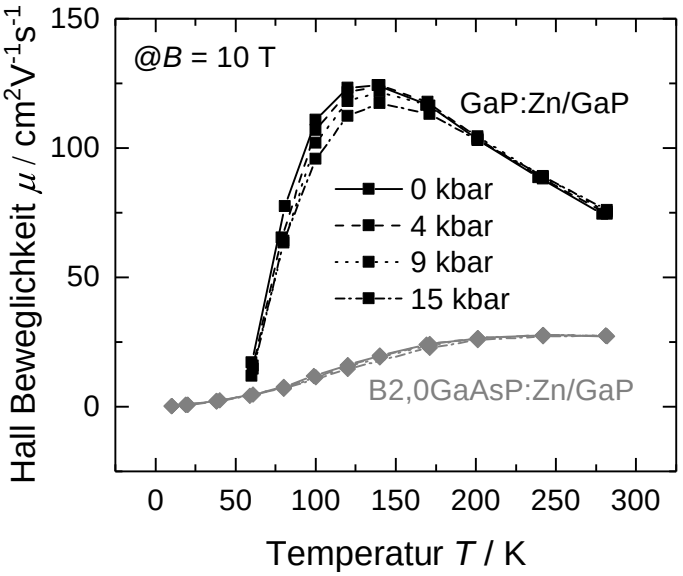


Abbildung 4.26: Temperaturabhängigkeiten der Beweglichkeiten der Löcher der Proben GaP:Zn/GaP und B2,0GaAsP:Zn/GaP.

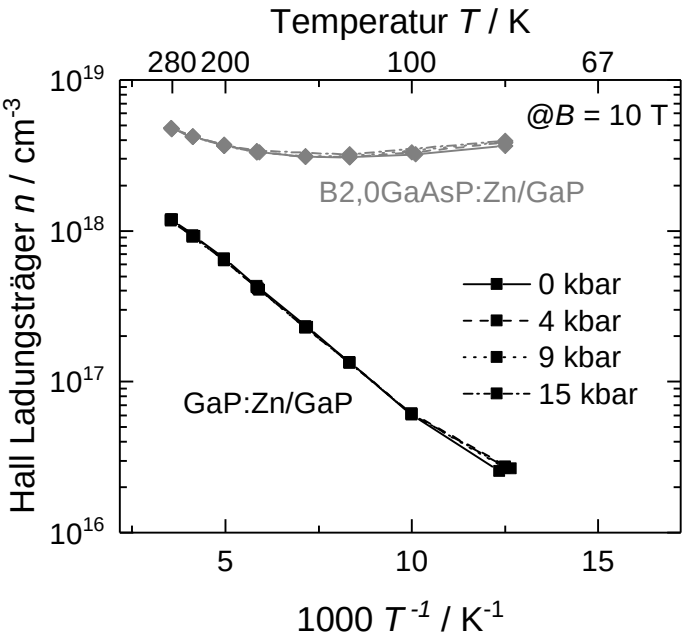


Abbildung 4.27: Temperaturabhängigkeiten der freien Ladungsträgerkonzentrationen der Proben GaP:Zn/GaP und B2,0GaAsP:Zn/GaP.

Die Aktivierungsenergie E_{A1} der GaP:Zn-Probe beträgt bei hohen Temperaturen ($> 100\,\mathrm{K}$) ca. 40 meV und bei niedrigen Temperaturen ($< 50\,\mathrm{K}$) liegt E_{A3} bei ca. 6 meV. Bei der B2,0GaAsP:Zn-Probe beträgt E_{A1} ca. 20 meV und E_{A3} ist kleiner als 3 meV[9]. Die Unterschiede in der Aktivierungsenergie sind über die unterschiedlichen Dotierkonzentrationen zu erklären. Durch eine zunehmende Interaktion der Donatoren untereinander kommt es zu einer Verbreiterung der Zustandsdichte dieser und die Aktivierungsenergie sinkt. Eine Störstellenerschöpfung ist in beiden Proben nicht zu erkennen, sodass die absolute Donatorkonzentration nicht ablesbar ist. Aufgrund der geringeren Aktivierungsenergien (E_{A1} und E_{A3}) der B2,0GaAsP:Zn-Probe sowie der höheren Ladungsträgerkonzentration über den gesamten Temperaturbereich im Vergleich zur GaP:Zn-Probe ist darauf zu schließen, dass trotz gleichem Zn/Ga Verhältnis ein vermehrter Zn-Einbau bei der B2,0GaAsP:Zn-Probe stattfand.

[9]Bei der GaP:Zn-Probe konnte E_{A1} über die freie Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden, während alle anderen Aktivierungsenergien aus der Temperaturabhängigkeit der Widerstände abgeschätzt wurden.

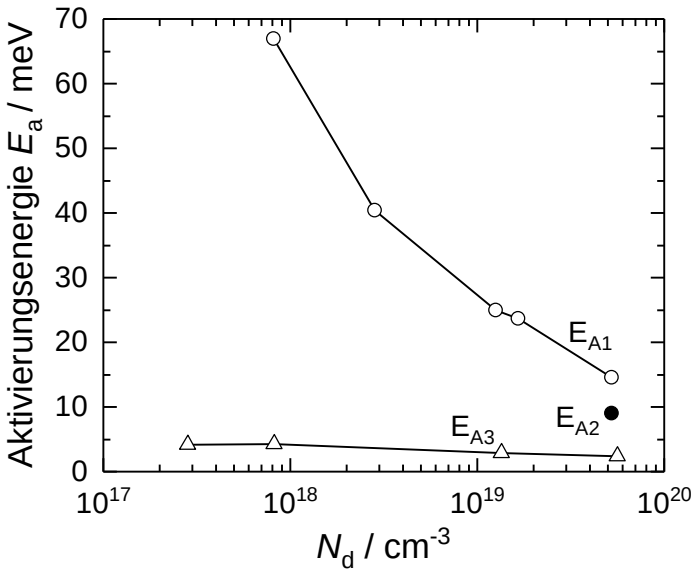


Abbildung 4.28: Aktivierungsenergie in Abhängigkeit der Zn-Akzeptorkonzentration. E_{A1} beschreibt die klassische Aktivierungsenergie, E_{A2} die Aktivierung in ein Band bestehend aus Akzeptor-Akzeptor-Zuständen und E_{A3} das phononenunterstütze Hopping (Daten aus [121]).

Aus Abbildung 4.28 ist zu entnehmen, dass eine Aktivierungsenergie von 40 meV in etwa einer Dotierung von $2 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ entspricht und 20 meV in etwa $3 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ entsprechen. Damit lassen sich alle Transporteigenschaften der GaP:Zn- und der B2,0GaAsP:Zn-Probe mit den Literaturwerten von GaP:Zn beschreiben und erklären. Somit ist keine Auswirkung des Bors auf die Transporteigenschaften im Valenzband von GaP bzw. (B,Ga)(As,P) erkennbar.

BGaP:Si dotiert

Im Folgenden werden die n-dotierten Proben B0,9GaP:Si/GaP sowie B1,9GaP:Si/GaP betrachtet. Diese unterscheiden sich in den Wachstumsparametern nur durch den Borgehalt. Wie auf den ersten Blick in Abbildung 4.29 zu erkennen, ist der Widerstand der Probe mit dem höheren Borgehalt um mehr als eine Größenordnung größer. Die freie Ladungsträgerkonzentration ist für die Probe mit dem höheren Borgehalt bei 280 K ebenfalls um etwa eine Größenordnung geringer (s. Abb. 4.30) und die Beweglichkeit der Elektronen der B1,9GaP:Si/GaP-Probe ist über den gesamten hier betrachteten Temperaturbereich geringer als die der B0,9GaP:Si/GaP-Probe.

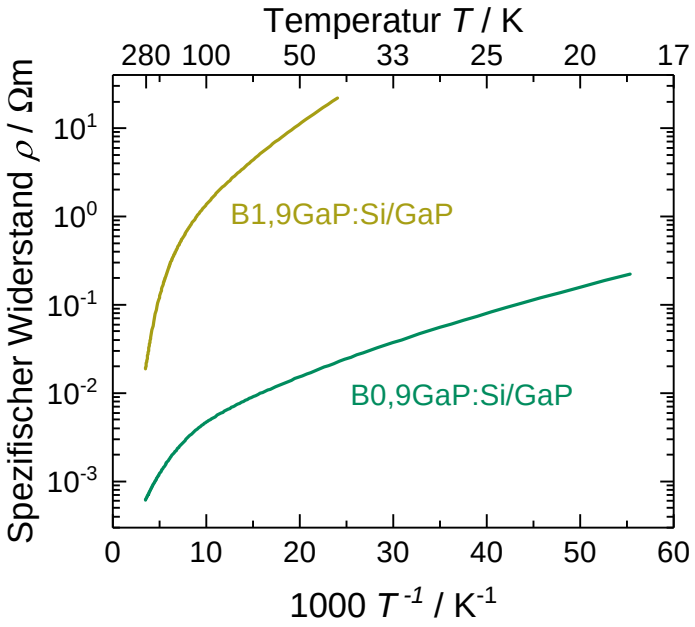


Abbildung 4.29: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Proben B0,9GaP:Si/GaP und B1,9GaP:Si/GaP.

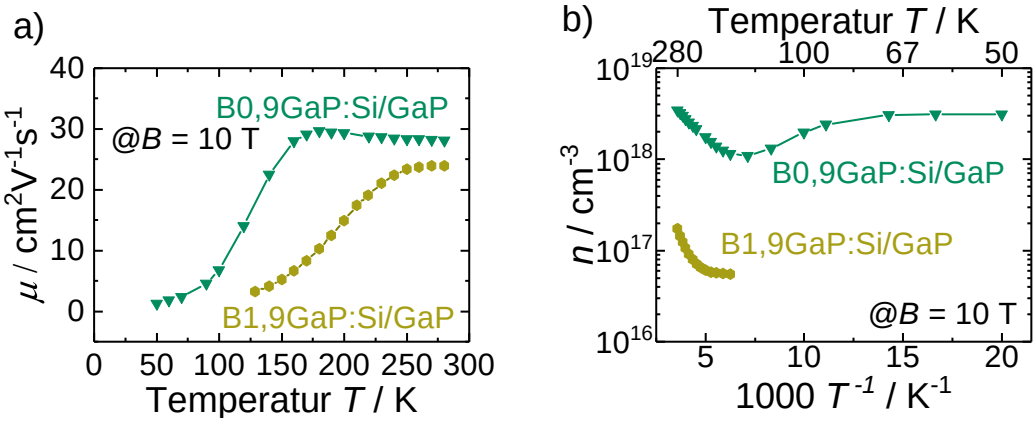


Abbildung 4.30: (a) Temperaturabhängigkeiten der Beweglichkeiten der Elektronen μ und (b) freien Ladungsträgerkonzentrationen n der Proben B0,9GaP:Si/GaP und B1,9GaP:Si/GaP.

Die Unterschiede zwischen den Proben wurden bereits beim Vergleich der Proben B1,2GaP:Te/GaP und der GaP:Te-Referenz beobachtet und durch den Störstellencharakter des Bors in der Nähe der Leitungsbandkante erklärt. Die hier betrachteten Proben unterscheiden sich allerdings durch eine Zunahme der Borzustände in der Nähe der Leitungsbandkante aufgrund des höheren Borgehaltes. D.h. je mehr Bor in den Proben enthalten ist, desto größer ist der Widerstand der Proben. Da diese Proben mit Si statt Te dotiert sind, welche als n-Dotierung in den Proben fungieren, und die gleichen Phänomene wie in den zuvor genannten Proben zu beobachten sind, ist darauf zu schließen, dass der Effekt des Bors unabhängig von dem n-dotierenden Stoff ist. Die Zunahme der Aktivierungsenergie bei Temperaturen um 280 K von ca.

40 meV auf 130 meV bei einer Steigerung des Borgehalts ist ein Indiz für die Bildung tief liegender Borzustände, welche die Elektronen sehr effektiv einfangen und damit die freie Ladungsträgerkonzentration verringern. Für die Probe B1,9GaP:Si/GaP ist die geringere Beweglichkeit der Elektronen bei tiefen Temperaturen durch eine größere Zustandsdichte an Borzuständen in der Nähe der Leitungsbandkante zu erklären. Diese wirken, wie bereits erwähnt, als effektive Streuzentren ohne das Leitungsband stark zu beeinflussen. Somit ist festzuhalten, dass eine höhere Konzentration an Bor zu einer höheren Zustandsdichte im Bereich unterhalb der Leitungsbandkante führt, welche die Elektronen effektiv binden und damit die freie Ladungsträgerkonzentration erniedrigen. Die Erhöhung der Zustandsdichte an Borzuständen in der Nähe der Leitungsbandkante führt zu starken Streuzentren, welche sich insbesondere in der Beweglichkeit der Elektronen auswirken und diese verringert.

BGaP:Te auf Silizium

Wie bereits in der Motivation und Einleitung erwähnt, benötigt die pseudomorphe Integration von optisch aktiven III-V-Halbleitern auf Siliziumsubstrat ein präzises Verspannungsmanagement der gesamten, mehrere Mikrometer dicken Struktur sowohl bei Raum- als auch bei Wachstumstemperatur. Das Einlegieren von Bor in (B,Ga)P erlaubt die Deposition von tensil verspannten Schichten auf Siliziumsubstrat, um eine Verspannungskompensation der stark kompressiv verspannten Ga(N,As,P)-Schicht zu ermöglichen. Da Versetzungen primär während des Wachstums entstehen, ist es unerlässlich die Gitterkonstanten bei der Wachstumstemperatur anzupassen. Wird die Verspannung der gesamten Schicht während des Abkühlens zu hoch, kommt es zu Brüchen in der Schicht, welche vermieden werden sollten. So können bei einem Borgehalt von ca. 3 % (B,Ga)P-Schichten von über 4 µm hergestellt werden [122]. Das Kontaktieren bei diesem Schichtsystem ist nicht so trivial, wie es bei den bisher betrachteten Schichten war, da ein Kontakt, der sehr nah an den Rändern der Probe ist, die Grenzfläche zwischen dem GaP und Silizium mit kontaktieren kann, was einer Parallelschaltung verschiedener leitfähiger Schichten entspricht. So wurden bei dieser Probe die Kontakte etwas zur Probenmitte hin gesetzt. Da die Kontakte im Vergleich zur Probengröße jedoch nach wie vor sehr nah am Rand liegen, ist der zu erwartende Fehler durch das Versetzen der Kontakte zu vernachlässigen.

Wie in Abbildung 4.31 zu erkennen, ist der Widerstand dieser Schicht sehr hoch. Die aus dem Widerstand bestimmte Aktivierungsenergie bei Temperaturen über 250 K beträgt 330 meV und ist damit sehr hoch im Vergleich zu den zuvor betrachteten Proben. Eine Ladungsträgerkonzentration von ca. $1 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und eine Beweglichkeit von unter $3\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ konnten bei 280 K gemessen werden.

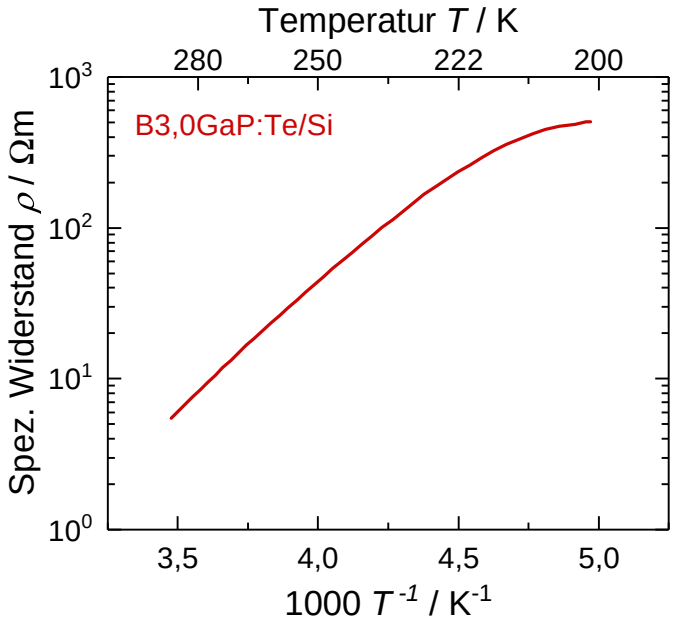


Abbildung 4.31: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Probe B3,0GaP:Te/Si.

Diese Probe passt damit in das zuvor beschriebene Modell mit einer größeren Aktivierungsenergie aufgrund der tiefer liegenden Borzustände sowie einer abnehmenden Beweglichkeit aufgrund der vermehrten Streuzentren. Eine genauere Analyse kann an dieser Stelle nicht gegeben werden, da die entsprechenden Hall-Messungen mit diesem Setup bei noch tieferen Temperaturen nicht möglich waren.

Zusammenfassung (B,Ga)P

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Entstehung von lokalisierten Borstörstellen in schwach mit Bor legierten III-V-Halbleitern einen großen Einfluss auf den elektronischen Transport im Leitungsband besitzt. Dies ist unabhängig vom verwendeten Donator und ist damit auf das Bor zu verallgemeinern. Diese lokalisierten Borzustände, welche in der Nähe der Leitungsbandkante liegen, fungieren als Elektronenfallen, wodurch sie die freie Ladungsträgerkonzentration in n-dotierten Proben verringern. Zusätzlich wirken diese Zustände als effektive Streuzentren und limitieren damit die Beweglichkeit der Elektronen bis hin zu Raumtemperatur. Damit gilt es bei entsprechender Verwendung solcher ternären und quaternären, borhaltigen Schichtsysteme einen Kompromiss zwischen der Optimierung hinsichtlich struktureller Aspekte, wie die Gitteranpassung, und der Optimierung hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften, wie der Beweglichkeit der Elektronen und der freien Ladungsträgerkonzentration, zu finden.

4.3 (B,Ga)(As,P)

Die folgenden Ausführungen orientieren sich an der eigenen Veröffentlichung (Ref. [123]).

Wie bereits im Kapitel zuvor beschrieben und gezeigt, bildet Bor lokalisierte Zustände in GaP und GaAs, welche als Elektronenfallen fungieren [108, 113]. Basierend auf den Resultaten dieser Experimente und den zugehörigen theoretischen Betrachtungen ist anzunehmen, dass die Energien der lokalisierten Borzustände, einschließlich der isolierten Borzustände sowie der Paare und der höheren Cluster, bei geringen Konzentrationen von Bor linear mit der Komponente y in (B,Ga)(As_yP_{1-y}) variieren [73, 77, 78, 124, 125]. Diese (B,Ga)(As,P)-Legierungen sind sehr interessant für III-V-Halbleiterlaser auf Siliziumbasis, da sie zum Beispiel als sog. separate Heterostruktur zur Lichtführung sowie zum Einschluss der Elektronen in Multiquantenschichten der Form (B,Ga)(As,P)/(B,Ga)P/[GaP/Ga(N,As,P)/GaP/(B,Ga)P/]$_n$(B,Ga)(As,P) verwendet werden können [122, 126, 127]. Obwohl (B,Ga)(As,P) bereits in solchen Strukturen erfolgreich eingesetzt wird, ist die elektronische Struktur noch nicht vollständig entschlüsselt. Die folgenden Untersuchungen der elektronischen Struktur von B_x,$Ga_{1-x}As_{0,11}$,$P_{0,89}$:Te konzentrieren sich auf die lokalisierten Borzustände in der Nähe der Leitungsbandkante, welche vermutlich als Elektronenfallen agieren, und der Interaktion dieser lokalisierten Zustände mit den Elektronen im Leitungsband, welche vom Te-Donator bereitgestellt werden. Die Interaktion bzw. die Abstoßung der ausgedehnten Zustände des Wirtskristalls Ga(As,P) mit den lokalisierten Zuständen nach dem BAC-Modell sollte sehr klein sein und wird daher in erster Näherung vernachlässigt [110, 128].

Bestimmung der Probenzusammensetzung

Um die Probenzusammensetzung bei diesen quaternären Systemen mittels XRD zu bestimmen, ist die Annahme nötig, dass sich beim Wachstum der Arsengehalt durch das zusätzliche Bor in diesen Proben nicht ändert. Somit wurde die GaAsP-Probe als Referenz für den Arsengehalt genutzt und der Borgehalt dementsprechend bestimmt. Die zugehörigen XRD-Messungen sind in Abbildung 4.32 dargestellt.

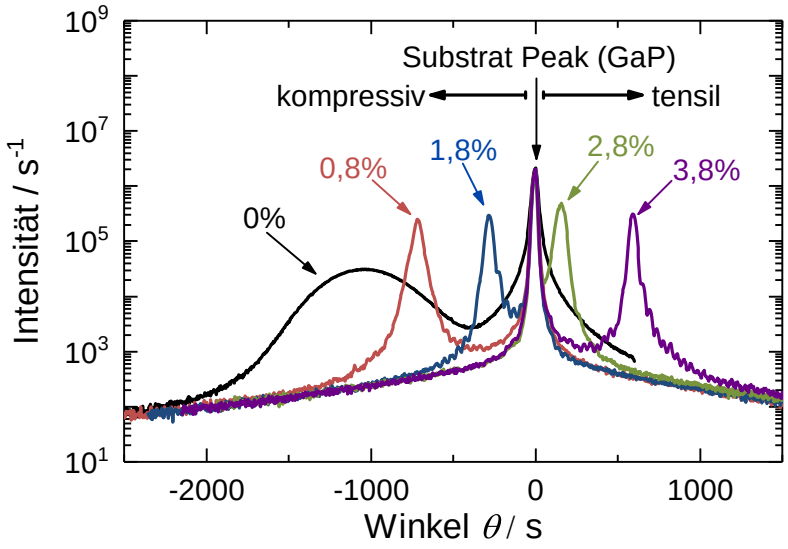


Abbildung 4.32: Hochauflösende XRD-Messungen der (004)-Reflexe der $B_xGa_{1-x}As_{0,11}P_{0,89}$-Proben.

Als Substrat wurde isolierendes (100)-GaP gewählt, welches mit einer 150 nm Pufferschicht überwachsen wurde. Die Dicken d_{BGaAsP} der Proben wurden durch die Wachstumsparameter bestimmt. Bei der Referenzprobe GaAsP wurde mittels XRD ein Arsengehalt von 11 % ermittelt, was einer Phosphorkonzentration von 89 % entspricht. Die Dotierung mit Tellur ist nach den Wachstumsparametern für alle Proben gleich. Der einzige Unterschied der Proben während des Wachstums ist der Borgehalt. Damit kann der Einfluss der unterschiedlichen Borkonzentrationen auf den Leitungsbandtransport untersucht werden. Ein Überblick über die Proben und deren Wachstumsparameter ist in Tabelle 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.6: MOVPE gewachsene $B_xGa_{1-x}As_{0,11}P_{0,89}$-Proben.

Probe	**B/(B+Ga)**	**B (%)**	**As/Ga**	**Te/Ga**	$d_{\mathbf{BGaAsP}}$ **(nm)**
GaAsP	0	0	0,42	$5 \cdot 10^{-4}$	500
B0,8GaAsP	0,01	0,8	0,42	$5 \cdot 10^{-4}$	500
B1,8GaAsP	0,02	1,8	0,42	$5 \cdot 10^{-4}$	500
B2,8GaAsP	0,03	2,8	0,42	$5 \cdot 10^{-4}$	500
B3,8GaAsP	0,04	3,8	0,42	$5 \cdot 10^{-4}$	500

Tranportmessungen

Alle Magnetotransport-Messungen wurden in der van der Pauw Geometrie durchgeführt und zum Anlegen des hydrostatischen Drucks wurde die bereits in Kapitel 3.6 beschriebene Druckzelle verwendet. Zur Auswertung des Widerstandes, der Elektronenbeweglichkeit sowie der freien Ladungsträgerkonzentration wurde das Drude-Modell

des diffusiven Transports unter Annahme eines Ladungsträgertyps verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 4.33, 4.34 und 4.35 festgehalten.

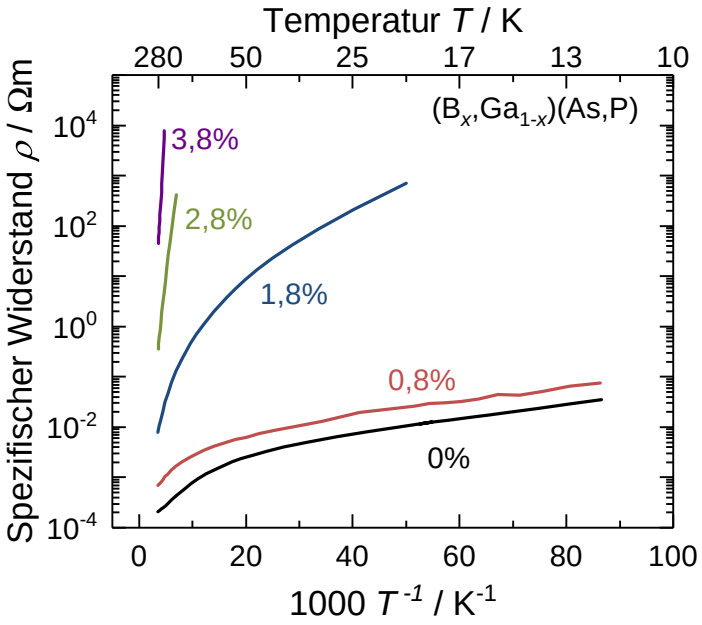


Abbildung 4.33: Temperaturabhängigkeit der Widerstände der $B_xGa_{1-x}As_{0,11}P_{0,89}$-Proben.

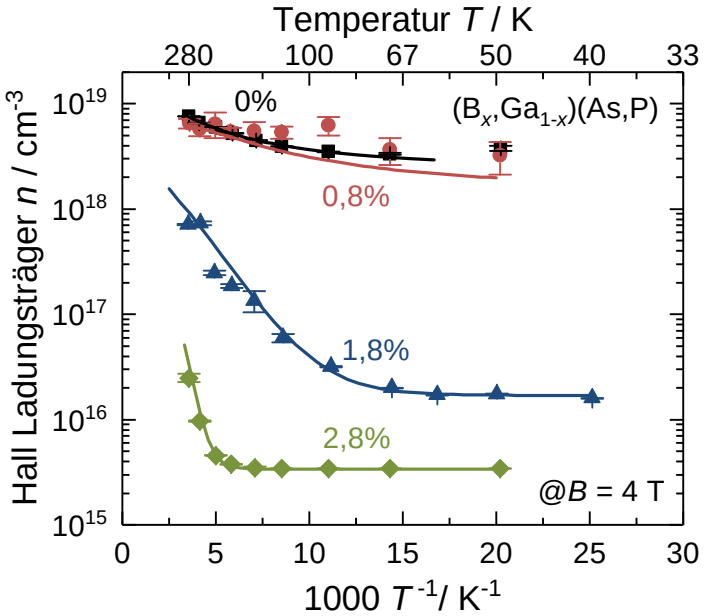


Abbildung 4.34: Freie Ladungsträgerkonzentration der $B_xGa_{1-x}As_{0,11}P_{0,89}$-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind die Anpassungen aus der Ladungsträgerstatistik (s. Text).

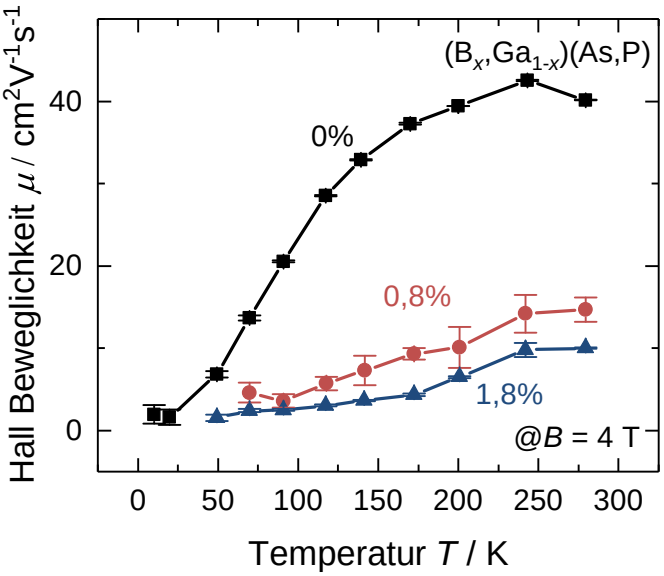


Abbildung 4.35: Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten der $B_xGa_{1-x}As_{0,11}P_{0,89}$-Proben.

Die generellen Trends sind bei diesen Proben offensichtlich. Mit steigendem Borgehalt steigt auch der Widerstand bei Raumtemperatur von der Referenzprobe GaAsP ohne Bor bis zur Probe mit dem höchsten Borgehalt B3,8GaAsP um fünf Größenordnungen an. Die freie Ladungsträgerkonzentration spiegelt ein ähnliches Verhalten wie der Widerstand wider. Mit steigendem Borgehalt sinkt die freie Ladungsträgerkonzentration um drei Größenordnungen. Der Widerstand der Probe B3,8GaAsP war so hoch, bzw. die Elektronenbeweglichkeit zu gering, dass eine Auswertung hinsichtlich der Hall-Daten nicht möglich war und somit die Daten in den entsprechenden Graphen fehlen. Des Weiteren zeigt auch die Beweglichkeit der Elektronen eine signifikante Abnahme mit zunehmendem Borgehalt. Die GaAsP-Referenzprobe zeigt die typische, bereits beschriebene Glockenform, welche bei tiefen Temperaturen durch die Streuung an ionisierten Störstellen ($\propto T^{3/2}$) und bei entsprechenden höheren Temperaturen durch die Phononenstreuung ($\propto T^{-3/2}$) beschreiben werden kann. Die Werte der Beweglichkeit dieser Probe sind vergleichbar mit hoch n-dotierten GaP-Proben aus der Literatur [129]. Vorherige Untersuchungen an (B,Ga)P:Te konnten bereits zeigen, dass der Einbau des Tellurs während des Wachstums unabhängig vom Borgehalt der Probe ist [108]. Daher wird angenommen, dass der Donatorgehalt in allen hier untersuchten (B_xGa_{1-x})(As,P)-Proben der gleiche ist. Durch die Verwendung des Präkursors Triethylbor wird ein leicht erhöhter Kohlenstoffeinbau in (B,Ga)P beobachtet und damit auch in den hier betrachteten Proben vermutet [10]. Kohlenstoff agiert in GaP als Akzeptor[130] und kann daher zu einer Kompensation der Te-Donatoren führen. Der absolute Kohlenstoffgehalt der (B,Ga)P-Proben ist jedoch viel zu gering, um eine so starke Reduktion der freien Ladungsträgerkonzentration in den (B,Ga)(As,P)-Proben mit hohem Borgehalt zu erklären. $(B_xGa_{1-x})(As_{0,11}P_{0,89})$ mit $x = 2{,}4\,\%$ Bor ist bei Raumtemperatur gitterangepasst an das GaP-Substrat [10]. Damit sind Schichten mit geringem Gehalt an Bor kompressiv und Schichten mit mehr als 2,4 % Bor entsprechend tensil verspannt (s. Abb. 4.32). Die beobachtete monotone Abnahme der

freien Ladungsträgerkonzentration mit zunehmendem x kann damit nicht durch eine strukturelle Änderung und insbesondere nicht durch verspannungsinduzierte Gitterfehlanpassungen verursacht werden. Des Weiteren wurden vergleichbare Abnahmen der freien Ladungsträgerkonzentrationen bei n-Typ $B_xGa_{1-x}P$ für verschiedene Arten von Donatoren, wie zuvor für Si in dieser Arbeit und für S in der Arbeit von Zimprich (Ref. [10]) gezeigt, was auf eine Unabhängigkeit des Effekts vom Donator schließen lässt. Als Ursache des freien Ladungsträgerverlustes mit zunehmendem x kommt somit nur die elektronische Natur und die damit verbundenen, elektronischen Zustände des Bors in Frage, bei denen zumindest einige dieser Zustände als Elektronenfallen dienen, wie dies durch die Elektronegativitätsregel suggeriert wird. Bei genauerem Blick auf den Widerstand und die freie Ladungsträgerkonzentration, aufgetragen gegen die inverse Temperatur, zeigt sich ein nicht-arrheniusartiges Verhalten der Verläufe. Bei hohen Temperaturen, wie hier zwischen 90 K und 280 K zu beobachten, ist ein solches Verhalten im diffusiven Transport erklärbar, wenn eine Verbreiterung der energetischen Verteilung der Donatorzustände vorliegt [131]. Bei tieferen Temperaturen, in diesem Fall unter 50 K, ist das Verhalten durch das *variable range hopping* zu erklären. Unter der Annahme, dass dieses nicht-arrheniusartige Verhalten vollständig durch eine Gauss-artige Verteilung der Donatorzustände verursacht wird, kann die Verteilung der Tellurzustände (s. Abb. 4.40) durch eine numerische Analyse der Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträger der Referenzprobe erfolgen. Dieses Modell basiert auf der folgenden Gaussverteilung für die Donatoren:

$$N_\mathrm{d}[E] = \frac{N_\mathrm{d0}}{\sigma_\mathrm{d}\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{(E-E_\mathrm{d})^2}{2\sigma_\mathrm{d}^2}\right], \tag{4.6}$$

wobei N_d0 die Donatorendichte, E_d die gemittelte Donatorenenergie und σ_d die Breite der Gaussverteilung darstellen. Die Forderung der Ladungsneutralität ergibt:

$$n_\mathrm{C}[E_\mathrm{F},T] = N_\mathrm{d}^+[E_\mathrm{F},T] \tag{4.7}$$

mit n_C als freie Ladungsträgerkonzentration und N_d^+ als Dichte an ionisierten Donatoren. Diese beiden Werte werden durch die folgenden Ausdrücke bestimmt:

$$n_\mathrm{C}[E_\mathrm{F},T] = N_\mathrm{C}\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}T^{3/2}\int \frac{[(E-Ec)/k_\mathrm{B}T]^{1/2}}{1+\exp\left[\frac{E-E_\mathrm{F}}{k_\mathrm{B}T}\right]}\frac{dE}{k_\mathrm{B}T}$$

$$\text{mit}\quad N_\mathrm{C} = 2M_\mathrm{C}\left(\frac{2\pi m_\mathrm{DOS}\,k_\mathrm{B}}{h^2}\right)^{3/2} = 3{,}45\cdot 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3},$$

wobei N_C die Leitungsbandzustandsdichte am X-Punkt in der parabolischen Näherung mit $m_\mathrm{DOS} = (m_\mathrm{l}m_\mathrm{t}^2)^{1/3}$, $m_\mathrm{t} = 0{,}25\,m_\mathrm{e}$ und $m_\mathrm{l} = 0{,}91\,m_\mathrm{e}$ aus [124] ist.

$$N_\mathrm{d}^+[E_\mathrm{F},T] = \int \frac{N_\mathrm{d}[E]}{1+2\exp\left[\frac{E_\mathrm{F}-E}{k_\mathrm{B}T}\right]}dE. \tag{4.8}$$

Die beste Anpassung für die Tellurverteilung ergaben die Parameter: $E_\mathrm{d} = 17\,\mathrm{meV}$, $N_\mathrm{d0} = 2{,}3\cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und $\sigma_\mathrm{d} = 22\,\mathrm{meV}$. Die Anpassung ist in Abbildung 4.34 als Linie dargestellt. Die Bindungsenergie der Donatoren ist damit in Übereinstimmung mit

dem generell zu beobachtenden Trend der Verringerung von E_d mit zunehmendem n in GaP. In der Literatur sind Aktivierungsenergien von $E_d = 90\,\mathrm{meV}$ bei einer Donatorkonzentration von $2 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ [115], 80 meV bei $7{,}4 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$ sowie 51 meV bei $7{,}4 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ zu finden [114]. In dieser Arbeit wurde bei der GaP:Te Probe bereits ein Aktivierungsenergie von 40 meV bei einer Ladungsträgerkonzentration von ca. $1 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ ermittelt. Damit passt die Aktivierungsenergie bei einer Donatorkonzentration von $N_{\mathrm{d}0} = 2{,}3 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ sehr gut in diese Reihe für die untersuchten GaP-Proben mit der Beziehung $E_\mathrm{d} = E_{\mathrm{d}0} - \alpha N_\mathrm{d}^{1/3}$ (s. Abb. 4.36) [132].

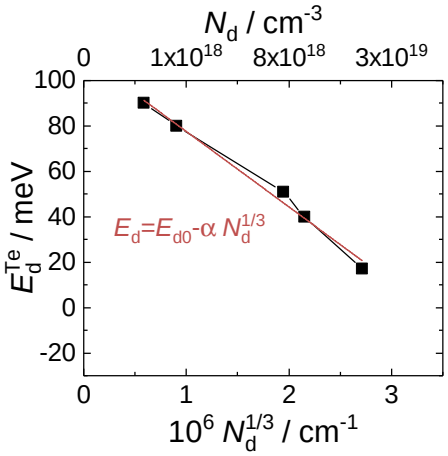


Abbildung 4.36: Aktivierungsenergie von Tellur in GaP in Abhängigkeit der Donatorkonzentration. Die rote Linie zeigt die Aktivierungsenergie, wie sie für eine hohe Dotierung zu erwarten ist [132].

Im Folgenden wird die Gauss-artige Donatorverteilung der Referenzprobe GaAsP für alle anderen Proben, unabhängig von Borgehalt, angenommen. Wie bei den Experimenten zuvor, erlaubt das Anlegen eines hydrostatischen Drucks eine Verschiebung der Zustandsdichten von Bor relativ zur Leitungsbandkante und gibt damit weiteren Aufschluss über die Borverteilung bzw. dessen Zustandsdichten. Zu erwarten ist eine Verschiebung der lokalisierten Borzustände mit zunehmendem Druck zu höheren Energien. Die Rate sollte dabei im Bereich von wenigen meV/kbar liegen [108, 113]. Die Tellurzustände sollten mit der Leitungsbandkante, welche sich am X-Punkt der Brillouin-Zone befindet, unter erhöhtem hydrostatischem Druck energetisch nach unten verschieben und damit entgegengesetzt zu den Borzuständen. Theoretische Berechnungen sagen eine Druckabhängigkeit von $dE_\mathrm{C}/dp = -2{,}2\,\mathrm{meV/kbar}$ für das Leitungsbandminimum in GaP voraus [119]. Die Ergebnisse der druckabhängigen Messungen sind Abbildung 4.37, 4.38 und 4.39 dargestellt.

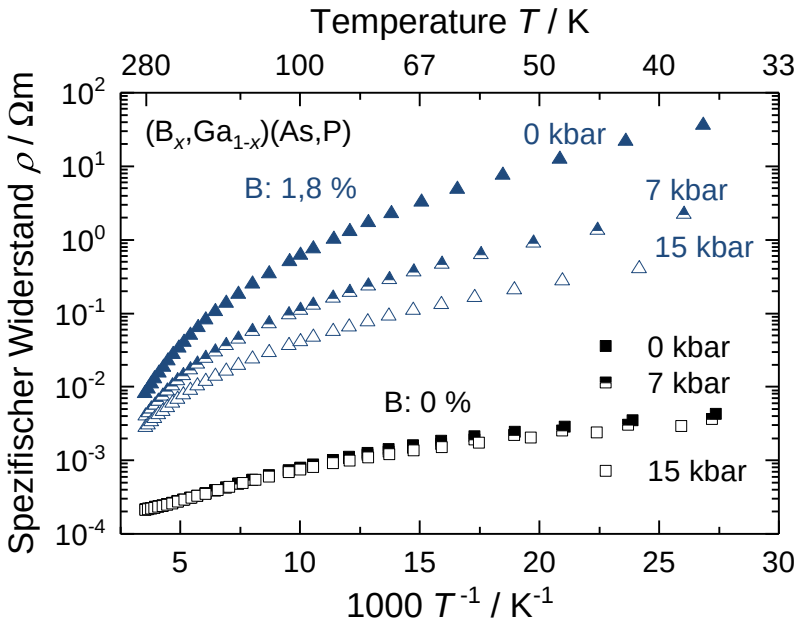


Abbildung 4.37: Temperaturabhängigkeit der Widerstände der Proben B1,8GaAsP und GaAsP bei verschiedenen hydrostatischen Drücken.

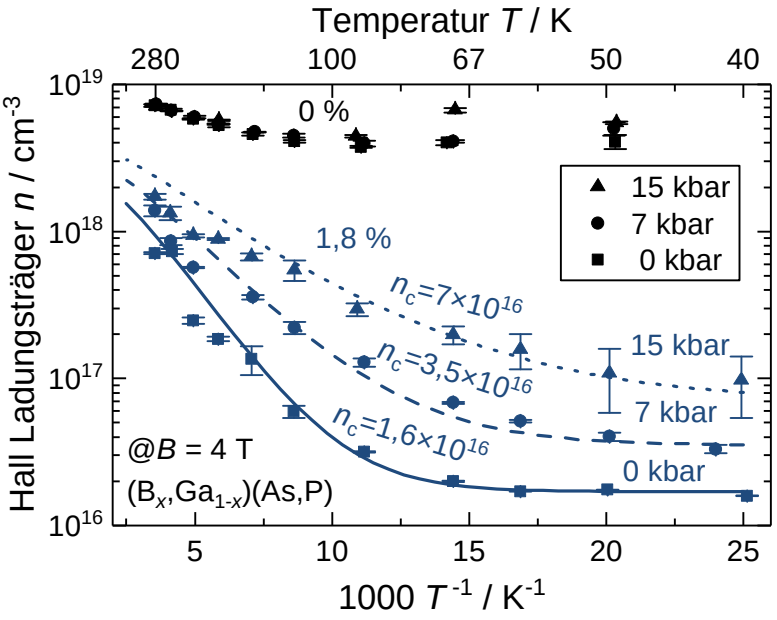


Abbildung 4.38: Freie Ladungsträgerkonzentrationen der Proben B1,8GaAsP und GaAsP bei verschiedenen hydrostatischen Drücken in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind die Anpassung aus der Ladungsträgerstatistik (s. Text).

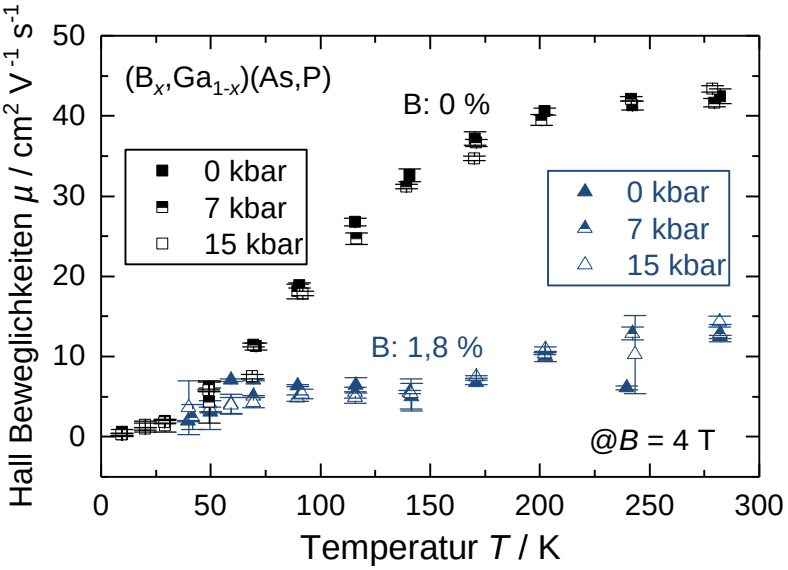


Abbildung 4.39: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeiten der Proben B1,8GaAsP und GaAsP bei verschiedenen hydrostatischen Drücken.

Der Widerstand, die freie Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit der freien Elektronen der Referenzprobe GaAsP sind im Rahmen der Messungenauigkeit unabhängig vom hydrostatischen Druck. Im Gegensatz dazu ist die Änderung des Widerstandes und der freien Ladungsträgerkonzentration der Probe B1,8GaAsP bei den angelegten Drücken signifikant. Mit zunehmendem hydrostatischem Druck nimmt der Widerstand bei tiefen Temperaturen bis zu einem Druck von 15 kbar um nahezu zwei Größenordnungen ab. Der Effekt bei Raumtemperatur ist zwar kleiner, aber immer noch klar zu erkennen. Unter entsprechend zunehmendem Druck steigt auch die freie Ladungsträgerkonzentration. Eine Änderung der Elektronenbeweglichkeit ist im Rahmen der Messungenauigkeit nicht festzustellen, da die Beweglichkeit allgemein sehr gering ist und entsprechend großen Messunsicherheiten unterliegt. Die Druckabhängigkeit der Borzustände kann wiederum als zusätzliche Information genutzt werden, um Informationen über die Verteilung der Borzustände zu gewinnen. Dazu kann eine Erweiterung der oben beschriebenen Ladungsneutralität verwendet werden. Die lokalisierten Borzustände, welche als Elektronenfallen agieren, werden darin als Akzeptoren beschrieben, welche die Tellurdonatoren kompensieren. Diese Erweiterung des Modells ergibt eine neue Ladungsneutralitätsbedingung:

$$n_{\mathrm{C}}[E_{\mathrm{F}},T] + N_{\mathrm{a}}^{-}[E_{\mathrm{F}},T] = N_{\mathrm{d}}^{+}[E_{\mathrm{F}},T] \tag{4.9}$$

wobei N_{a}^{-} die Akzeptoren in diesem Modell darstellt, mit dem Ausdruck

$$N_{\mathrm{a}}^{-}[E_{\mathrm{F}},T] = \int \frac{N_{\mathrm{a}}[E]}{1+\exp\left[\frac{E-E_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right]} dE \tag{4.10}$$

und somit den entsprechenden Fallencharakter der Borzustände widerspiegelt. Es werden dazu folgende Annahmen über die Zustandsdichte der Borzustände gemacht. Die

Verteilung der Borpaare und höherer Cluster orientiert sich an den berechneten Zuständen, welche in Referenz [113] für (B,Ga,In)As dargestellt sind; analog zur Skalierung von Stickstoff in Ga(N,As) und Ga(N,P) [133]. Das Integral über die Zustandsverteilung des Bors muss dem Borgehalt x der Probe entsprechen. Zudem wird die Verteilung der Borzustände, wie in Ref. [113], als zufällig angenommen, was aufgrund der Wachstumsbedingungen in der MOVPE gerechtfertigt werden kann und daher beispielsweise die Borpaare mit x^2 skalieren [134]. Basierend auf diesen Annahmen kann der Beitrag der Borpaare und höherer Cluster im Vergleich zu den isolierten Borzuständen abgeschätzt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitungsbandkante wurde vernachlässigt und eine relative Druckabhängigkeit von $(dE_\mathrm{C} - dE_\mathrm{B})/dp = -2{,}5\,\mathrm{meV/kbar}$ angenommen. Die besten Anpassungen der Arrhenius-Darstellungen der freien Ladungsträgerkonzentration für die Probe B1,8GaAsP sind in Abbildung 4.38 festgehalten. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass eine konstante Ladungsträgerkonzentration n_c zu der freien Ladungsträgerkonzentration addiert wurde, um eine besser Anpassung bei Temperaturen unter 70 K zu erreichen. Ursprung dieser konstanten Ladungsträgerkonzentration ist das Störstellenband der Te-Donatoren, welches sich in Form eines Hopping-Tranports zeigt. Diese Ladungsträger gehen daher nicht in die Ladungsneutralitätsstatistik mit ein, da die Ladungsträger, welche am Hopping beteiligt sind, in den Te-Zuständen verbleiben und dort von besetzten zu unbesetzten Zuständen wandern. Dieser konstante Beitrag steigt mit zunehmendem Druck. Dies kann durch einen größeren Überlapp der Wellenfunktionen der Telluratome mit zunehmendem Druck erklärt werden. Durch den angelegten Druck verringern sich die entsprechenden Abstände der Atome und der Überlapp der Wellenfunktionen nimmt entsprechend zu. Die abgeleiteten Borzustände der B1,8GaAsP-Probe bei Normaldruck (0 kbar) und bei 15 kbar relativ zur den Tellurzuständen und dem Leitungsbandminimum (LBM) sind in Abbildung 4.40 abgebildet.

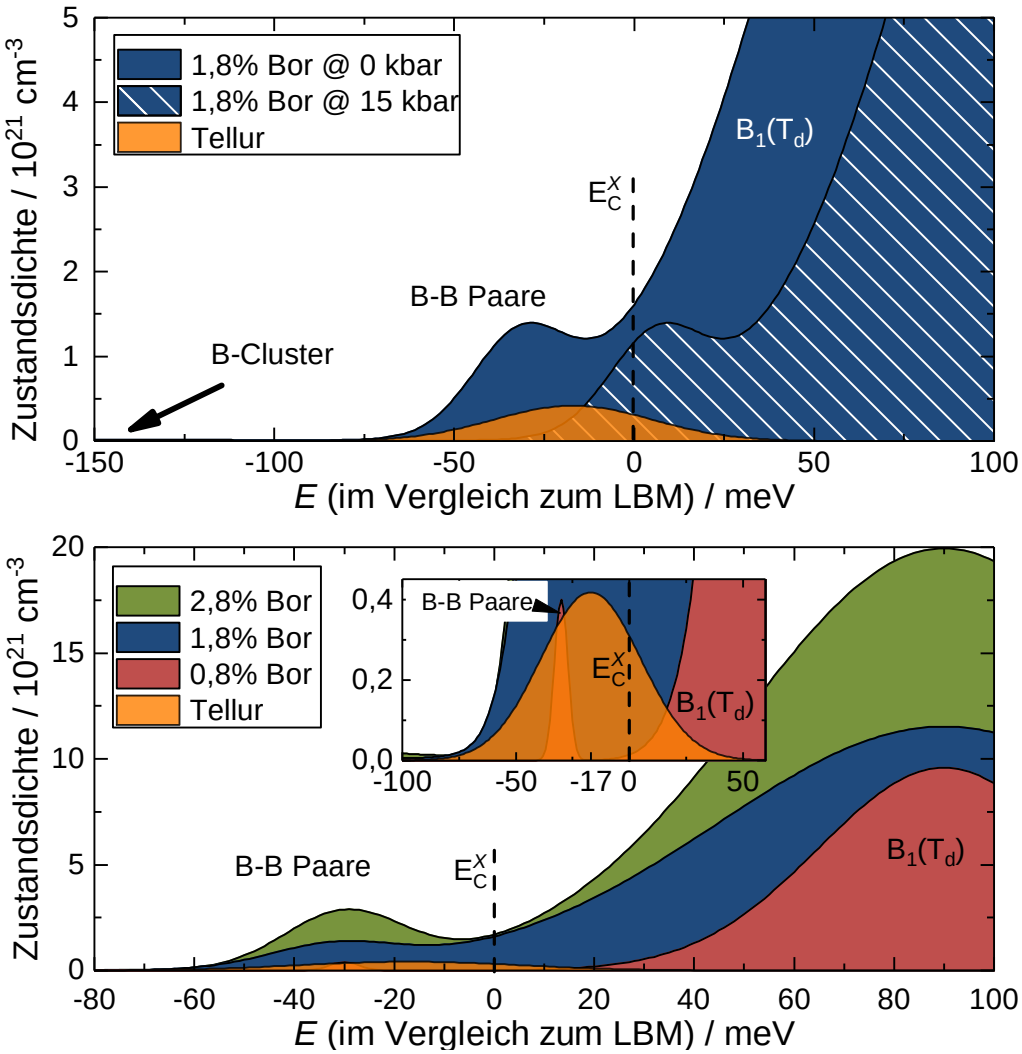


Abbildung 4.40: Oben: Aus der Ladungsträgerstatistik ermittelte Zustandsdichten der lokalisierten Borzustände in der Probe B1,8GaAsP und die Tellurzustandsdichte bei verschiedenen Drücken. Unten: Zustandsdichten der lokalisierten Borzustände der verschiedenen $B_xGa_{1-x}As_{0,11}P_{0,89}$-Proben und des Tellurs, ermittelt über die Ladungsträgerstatistik.

Durch die Anwendung der zuvor beschriebenen statistischen Skalierung der Borzustände konnten zusätzlich gute Übereinstimmungen der Arrhenius-Darstellungen der freien Ladungsträger für die Proben B0,8GaAsP und B0,8GaAsP erreicht werden (s. Abb. 4.34). Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass die aus den freien Ladungsträgern abgeleiteten Zustandsdichten der Borpaare und höheren Cluster sowie deren Abhängigkeit von x und dem hydrostatischen Druck ein konsistentes Bild ergeben. Ähnliche Verteilungen der Zustandsdichten können jedoch vergleichbar gute Anpassungen an die Arrhenius-Darstellungen der freien Ladungsträger ermöglichen. D.h., dass die Annahmen der Tellurzustandsdichte, des gleichen Tellureinbaus in allen Proben und die statistische Verteilung des Bors im Kristall die Zustandsdichten der Borzustände zum großen Teil bestimmen und damit auch eine entsprechende Unsicherheit mitbringen. Aussagen über die isolierten Borzustände sind anhand der hier erfassten

Transportmessungen kaum möglich, da diese oberhalb der Leitungsbandkante liegen und den Elektronentransport an der Leitungsbandkante nur wenig beeinflussen. Somit ist in Abbildung 4.40 eine mögliche und plausible Anordnung der Zustandsdichten von Bor in $(B_xGa_{1-x})(As_{0,11}P_{0,89})$ gegeben, welche jedoch eine, entsprechend der oben ausgeführten Annahmen, große Restunsicherheit enthält.

Zusammenfassung (B,Ga)(As,P)

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Bor lokalisierte Zustände in der Nähe der Leitungsbandkante von $(B_xGa_{1-x})(As_{0,11}P_{0,89})$-Legierungen bildet. In n-Typ Materialien agieren diese Borzustände als Elektronenfallen und reduzieren damit signifikant die freie Ladungsträgerkonzentration, welche durch die Donatoren gegeben wird. Damit muss auch bei diesem Materialsystem zwischen der kristallinen Qualität bzw. der Verspannung und dem elektronischen Transport abgewogen werden, da die Borzustände in diesen III-V-Halbleitern die Transporteigenschaften sehr stark beeinflussen. Wie in dem Kapitel zuvor gezeigt, hat Bor keinen Einfluss auf den Transport im Valenzband, wie an der Probe B2,0GaAsP:Zn/GaP gezeigt, und bedarf damit auf dieser Seite der Laserstruktur weniger Aufmerksamkeit.

4.3.1 Vergleich von (B,Ga)P, (B,Ga)(As,P) und (B,Ga,In)As

Ein direkter bzw. quantitativer Vergleich dieser Materialsysteme kann an dieser Stelle leider nicht gegeben werden, da die entsprechenden Probenreihen dies nicht erlauben. Es ist aber ein qualitativer Vergleich der Materialsysteme und der isovalenten Borstörstellen in diesen Systemen möglich. In Abbildung 4.41 sind die Widerstände der verschiedenen, in dieser Arbeit gemessenen, borhaltigen Proben bei 280 K abgebildet.

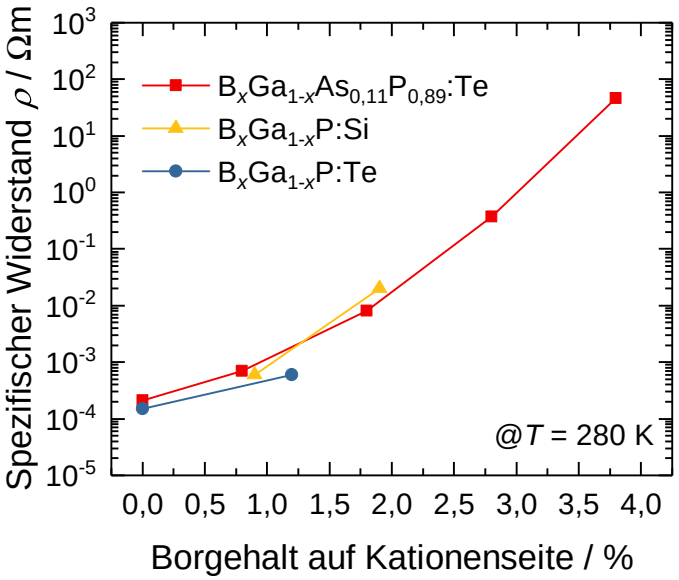


Abbildung 4.41: Vergleich der spezifischen Widerstände ρ verschiedener borhaltiger Legierungen aus dieser Arbeit.

Es ist sehr gut zu erkennen, dass mit zunehmendem Borgehalt alle Probenserien eine starke Zunahme des Widerstandes zeigen. Diese Zunahme liegt sogar über der einer exponentiellen Zunahme. Dies liegt, wie bereits zuvor erklärt, an der Wahrscheinlichkeit der Paar- und Clusterbildung und der damit einhergehenden Erniedrigung des chemischen Potentials durch die tiefer liegenden, größeren Cluster unterhalb der Leitungsbandkante mit zunehmendem Borgehalt. Wie bereits erwähnt sind Arbeiten zu borhaltigen III-V-Halbleitern weitaus weniger stark in der Literatur vertreten als ihre Pendants zu stickstoffhaltigen III-V-Halbleitern. Als Vergleich dienen daher die Magnetotransportmessungen an $(B_{0,027}Ga_{0,913}In_{0,06})As$ von Teubert et al. und die photomodulations Reflexionsspektren (PR) von Sander et al. [112, 113]. Beide Studien weisen auf lokalisierte Borzustände in der Nähe der Bandkante hin. Teubert et al. konnten mit Hilfe der Magnetotransportmessungen und entsprechenden LCIS[10]-Rechnungen zeigen, wo die Zustandsdichten der Borzustände im Vergleich zur Leitungsbandkante energetisch liegen.

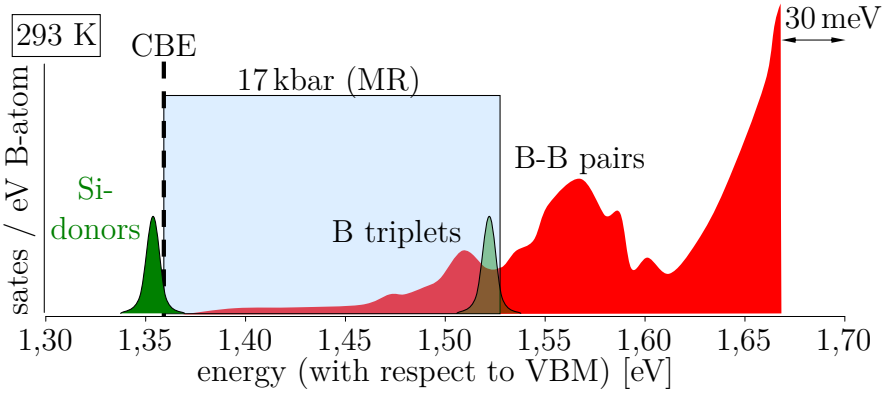


Abbildung 4.42: Schematische Darstellung der druckinduzierten Verschiebung der Leitungsbandkante relativ zu den Borzuständen in $(B_{0,027}Ga_{0,913}In_{0,06})As$. Rot stellt dabei die Zustände der lokalisierten Borzustände dar, grün sind die Siliziumdonatoren und der graue Bereiche kennzeichnet den durch den hydrostatischen Druck erreichbaren Bereich für Transportmessungen (nach: [66]).

Der Vergleich der zuvor ermittelten Zustandsdichte der isovalenten Borstörstellen (s. Abb. 4.40) in $(B_xGa_{1-x})(As_{0,11}P_{0,89})$ zeigt, dass die Zustände in diesem System tiefer, d.h. in diesem Fall die Borpaare und höheren Cluster ohne angelegten hydrostatischen Druck unterhalb der Bandkante liegen, während sich die in $(B_{0,027}Ga_{0,913}In_{0,06})As$ noch oberhalb der Leitungsbandkante befinden (s. Abb. 4.42). Dies ist analog zu den Stickstoffzuständen in $GaAs_{1-y}P_y$, bei denen die Stickstoffzustände bzw. die höheren Cluster und Paare in Ga(N,As) relativ zur Leitungsbandkante höher liegen als im Vergleich zu Ga(N,P) [135].

[10]LCIS = Linear Combination of Isolated States.

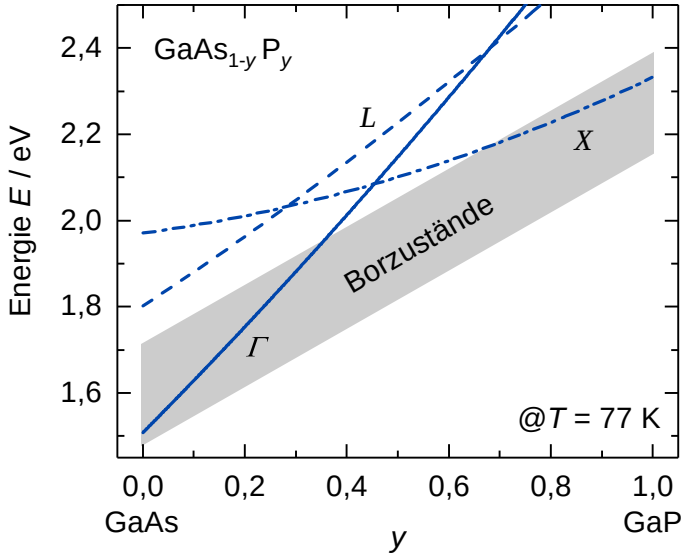


Abbildung 4.43: Schematische Lage der Borzustände in $GaAs_{1-y}P_y$ unter der Annahme eines linearen Verlaufs dieser Zustände zwischen BGaP und BGaAs.

Damit konnte die in Abbildung 4.1 vermutete Lage der Borzustände in GaP bestätigt werden. Somit lässt sich vermuten, dass diese, wie auch der Stickstoff, sich näherungsweise als linear zwischen GaAs und GaP verhalten. Dies ist in Abbildung 4.43 schematisch dargestellt.

4.4 GaP auf Silizium

GaP ist ein vielversprechender Kandidat als Grenzflächenschicht zwischen dem optisch aktiven III-V-Material bzw. der III-V-Laserstruktur und dem Siliziumwafer. GaP besitzt bei Raumtemperatur mit der Zinkblende-Struktur eine nur 0,37 % größere Gitterkonstante als (100) Silizium [136]. Wie jedoch bereits erwähnt, gibt es weitere Herausforderungen bei diesem polar - unpolaren System: Anti-Phasen auf der III-V-Seite, eine mögliche, fehlende elektrische Neutralität an der Grenzfläche und eine mögliche, gegenseitige Dotierung (engl. *crossdoping*) [5].

Leitungsbandversetzungen

Optische und elektronische Untersuchungen an diesem System haben bereits eine längere Historie mit vielen unterschiedlichen Ergebnissen, da die Wachstumsmethoden und die daraus resultierenden Kistallqualitäten sehr stark variieren können. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Untersuchungen hinsichtlich des Leitungsbandversatzes aus der Literatur gegeben werden. Die Daten sind in Tabelle 4.7 und Abbildung 4.44 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Theoretische Vorhersagen und Experimentelle Bestimmungen der Valenzbandversätze ΔE_V von GaP und Silizium aus der Literatur [137].

Jahr	Autor	ΔE_V (eV)
Theoretisch		
1972	Milnes und Feucht [138]	1,43
1977	Frensley und Kroemer [139]	0,96
1977	Harrison [140]	0,5
1981	Freeouf und Woodall [141]	0,74
1986	Tersoff [142]	0,45
1986	Harrison und Tersoff [143]	0,69
1987	Van de Walle und Martin [144]	0,61
1987	Cardona und Christensen [145]	0,57
1988	Christensen [146]	0,27
1989	Van de Walle und Martin [147]	0,36
1990	Lambrecht et al. [148]	0,31
1990	Lambrecht und Segall [149]	0,33
2003	Van de Walle und Neugebauer [75]	0,67
Experimentell		
1967	Zeidenbergs und Anderson [150]	2,26
1979	Katoda und Kishi [151]	1,43
1983	Katnani und Margaritondo [152]	0,95
1984	Perfetti et al. [153, 154]	0,95
2008	Sakata und Kawanami [155]	1,05

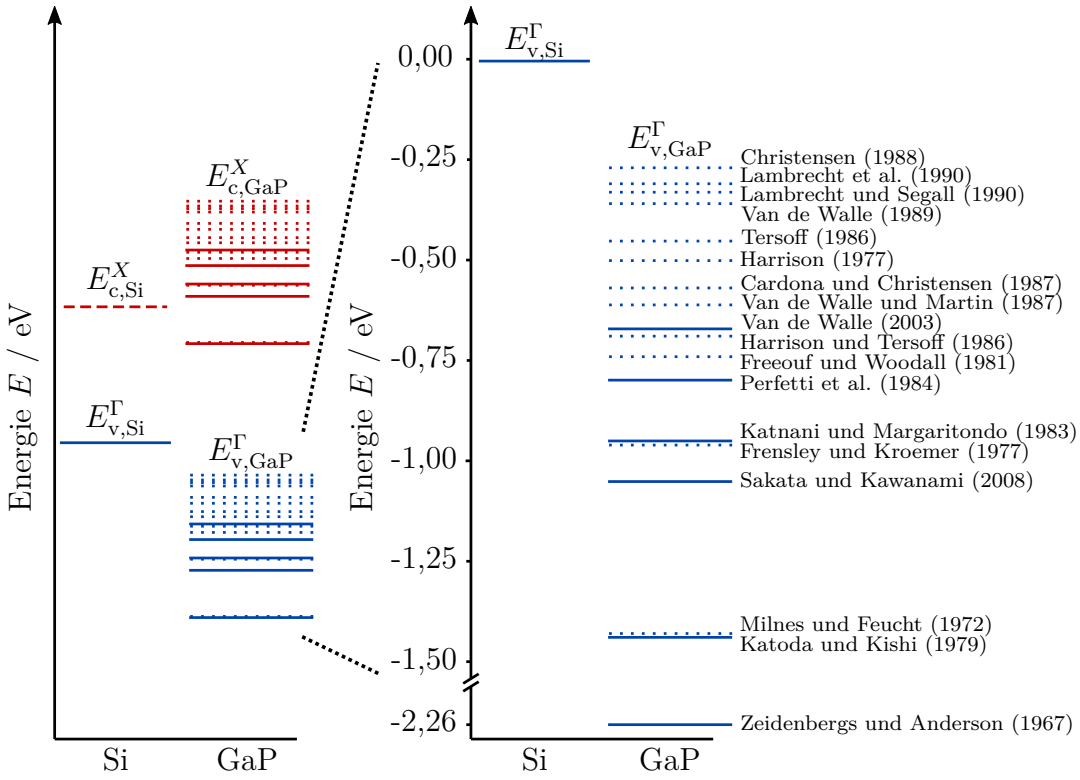


Abbildung 4.44: Werte der Valenzbandversätze für GaP und Silizium aus der Literatur. Die gestrichelten Linien sind berechnete Werte, die durchgezogenen Linien sind experimentell ermittelte Werte (nach: [137]).

Zunächst ist festzuhalten, dass die theoretischen als auch die experimentellen Werte sehr stark streuen. Eine Vermutung von Sakata und Kawanami, warum deren ermittelter Wert ($\Delta E^\Gamma_V = 0{,}95\,\text{eV}$) von den anderen so weit abweicht, ist die bereits erwähnte Kristallqualität. Sakata und Kawanami untersuchten epitaktische, p-dotierte GaP-Schichten, welche mittels Molekularstrahlepitaxie auf p-Silizium (100)-Substraten mit 2° Fehlorierentierung abgeschieden wurden und eine Dicke von 90 nm bis zu 1,43 μm aufwiesen [155]. Perfetti et al., welche Sakata und Kawanami als Vergleich heranziehen, haben 4 nm Silizium auf GaP Substraten abgeschieden. In den Experimenten stellten Sakata und Kawanami mittels interner Photoemissionsspektroskopie, unter Verwendung verschiedener Probendicken, keine Abhängigkeit von der Verspannung auf den Valenzbandversatz fest. Es könnte allerdings sein, dass die Verspannung des Siliziums auf dem GaP, wie bei Perfetti et al., eine entsprechende Auswirkung auf den Valenzbandversatz haben kann und sich dadurch verschiedene Versätze ergeben. Ein weiterer Grund kann die Grenzfläche selbst bzw. deren Struktur und Dipolcharakter sein. Es ist bis heute nicht geklärt, welche Auswirkungen die verschiedenen strukturellen Unterschiede (APDs und andere Defekte) auf die Eigenschaften der Grenzfläche haben. Heutzutage ist es zwar möglich, eine defektfreie GaP-Schicht auf exakt orientiertem (100) Silizium zu wachsen, diese ist jedoch erst nach einigen Nanometern III-V-Schicht defektfrei, womit an der Grenzfläche nach wie vor APDs vorhanden sind [83]. Daher ist es wichtig, die Grenzfläche und deren Einfluss auf den Transport zu untersuchen und zu verstehen.

In diesem Teil der Arbeit wird der elektrische Transport entlang der Grenzfläche zwischen GaP und Silizium untersucht. Als Methoden werden Magnetotransport-, AFM-, SIMS- und TEM-Messungen genutzt, um eine Korrelation zwischen den strukturellen Eigenschaften der Grenzfläche und den Transporteigenschaften herzustellen. Als Proben standen die in Marburg mittels MOVPE in einer *Aixtron Crius Closed Coupled Showerhead*-Anlage hergestellten GaP-Schichten auf Siliziumsubstraten zur Verfügung. Die Schichtfolge der Proben auf einem exakt[11] orientierten (100) Siliziumsubstrat besteht aus einer Pufferschicht aus n-Silizium und der entsprechenden GaP-Schicht. Die verwendeten Substrate sind verschieden hoch n- bzw. p-dotiert, was für die Grenzschicht GaP/Silizium keine Auswirkungen hat, da die Substrate zusätzlich mit einer mehrere hundert Nanometer dicken Pufferschicht überwachsen werden. Bei einer angenommenen Dotierung der Pufferschicht von $N_\mathrm{d} = 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und einer p-Dotierung von $N_\mathrm{a} = 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ des Substrates würde sich bei diesen Proben eine ca. $1\,\mu$m dicke Verarmungszone ausbilden, die sich jedoch nur ca. 1 nm in die Pufferschicht erstreckt und damit keine Auswirkungen auf die GaP/Si Grenzfläche haben sollte. Wie später noch gezeigt wird, kann das Substrat jedoch für den Widerstand bei hohen Temperaturen relevant sein. Die Proben mit der Bezeichnung #GaP sowie die Proben FME44GaP und GaP86 haben ein p-Substrat mit einem spezifischen Widerstand von 8-12 Ωcm. Die Proben GaP30 und GaP60 haben ein p-Substrat mit ρ = 1-2 Ωcm und die Probe GaP48 hat ein n-Substrat mit einem Widerstand von unter 0,03 Ωcm. Die Silizium-Pufferschicht hat eine Phosphorkonzentration von $\approx 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ und ist damit hoch n-dotiert. Das Wachstum der GaP-Schicht ist ein zweistufiger Prozess. Zunächst werden wenige Nanometer GaP mittels *Flow Modulated Epitaxy* (FME) bei relativ niedrigen Temperaturen aufgewachsen, um Ladungsneutralität an der Grenzfläche und ein zweidimensionales Wachstum zu erhalten. Im Anschluss wird diese Schicht bei einer höheren Temperatur im kontinuierlichen Modus überwachsen, damit sich die entstehenden Anti-Phasen gegenseitig auslöschen [46].

Die entsprechenden Wachstumsdaten und Probennamen sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. T_Gr beschreibt die Wachstumstemperatur während des kontinuierlichen Wachstums, während T_FME die entsprechende Temperatur während des FME Wachstumsschrittes bezeichnet. Die Spalte „GaP“ beschreibt die Gesamtdicke der GaP-Schicht.

[11] Die CMOS Industrie benötigt Substrate mit einer maximalen Fehlorientierung von ±0,5° von der [001] Orientierung und bezeichnet diese als exakt orientiert [46].

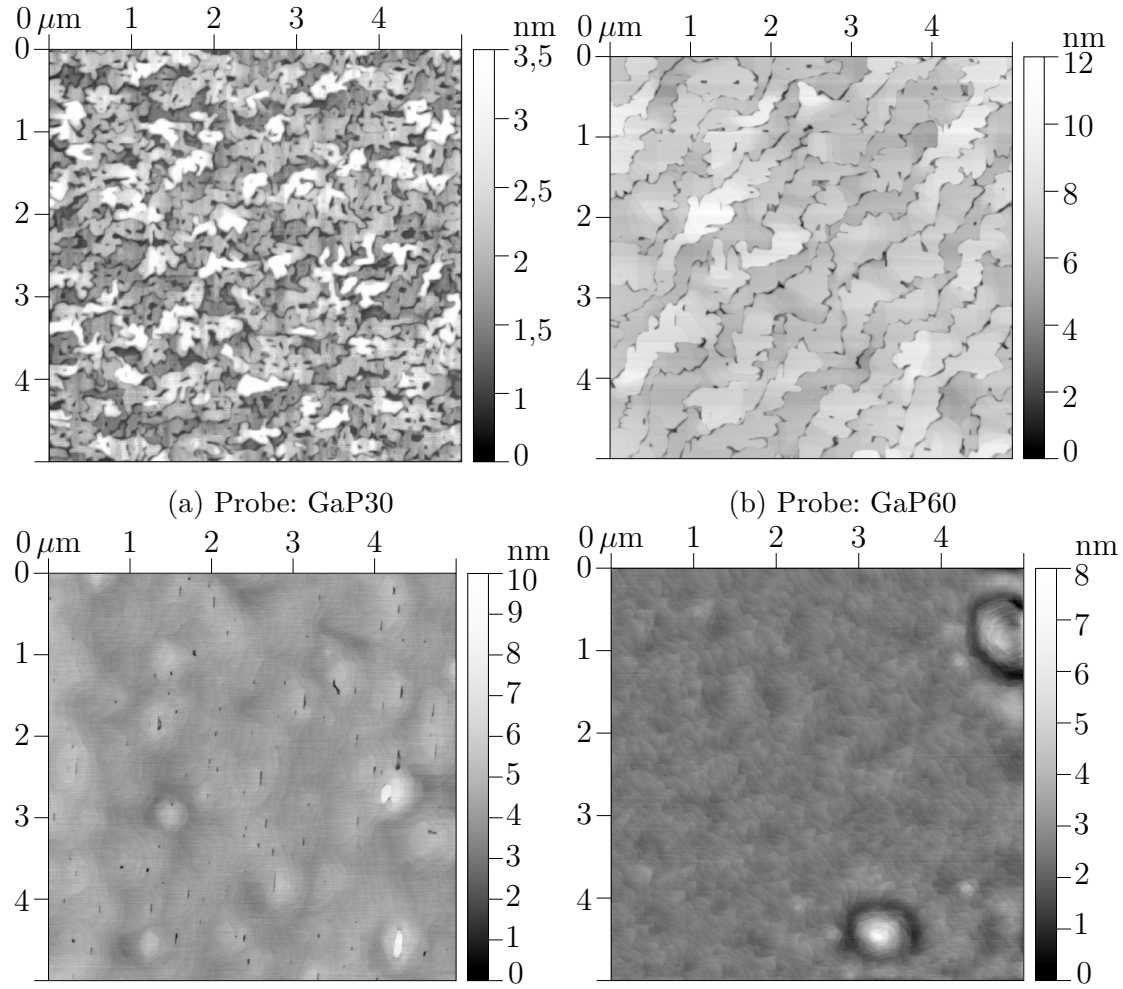
Tabelle 4.8: GaP auf Silizium - Proben

Probe	$T_{\mathbf{Gr}}$ **(°C)**	**GaP (nm)**	**FME (nm)**	$T_{\mathbf{FME}}$ **(°C)**	**Si Fehlor.[a] (°)**	**Si Puffer (nm)**
GaP30	675	30	3	450	$< 0{,}1$	1000
GaP60	675	60	6	450	$< 0{,}1$	1000
GaP86	675	80	8	465	0,17	1000
GaP48	665	48	8	520	0,33	1000
FME44GaP	-	44	44	475	-	1000
8GaP	675	8	8	450	0,23	200
18GaP	675	18	8	450	0,17	200
28GaP	675	28	8	450	0,33	200
32GaP	675	32	8	450	0,22	200
48GaP	675	48	8	450	0,17	200

[a]Fehlorientierung in <110> Richtung, da diese stabiler für Doppelstufen ist [46].

Die Proben sind wie folgt unterteilt: Es werden verschiedene Probenserien betrachtet, bei denen unterschiedliche Wachstumsparameter variiert wurden, um die Auswirkungen dieser auf den Transport zu untersuchen. Als erstes werden Proben vorgestellt, welche sich relativ stark in der Kristallqualität und der entsprechenden Grenzfläche unterscheiden. In der zweiten Serie wird der Einfluss der Dicke der Schichten auf die Leitfähigkeit des Schichtsystems untersucht.

Die erste Probenserie GaP# unterscheidet sich im Wesentlichen in drei Punkten. Zum einen besitzen die mittels FME hergestellten Schichten verschiedene Dicken und wurden bei unterschiedlichen Temperaturen während des FME-Prozesses abgeschieden und zum anderen ist die Fehlorientierung der Substrate unterschiedlich. Zunächst sollen diese Parameter und deren Einfluss auf die Kristallqualität diskutiert werden. Ein erster Anhaltspunkt für die Kristallqualitäten sind AFM-Messungen, wie sie in Abbildung 4.45 dargestellt sind.



(a) Probe: GaP30

(b) Probe: GaP60

(c) Probe: GaP86

(d) Probe: GaP48

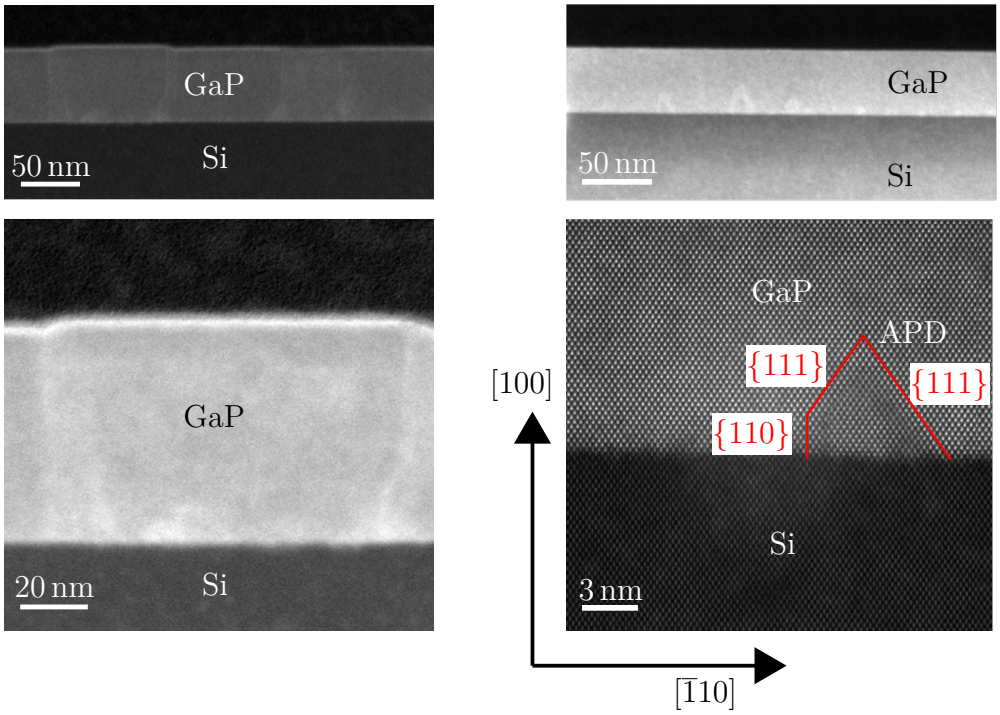
Abbildung 4.45: AFM-Messungen an GaP# Proben.

Auf den ersten Blick sind in Abbildung 4.45 zwei verschiedene strukturelle Muster der Probenoberflächen zu erkennen: Zum einen eine Art Flecktarnmuster, wie bei den Proben GaP30 und GaP60, und zum anderen eine relativ glatte Oberfläche, wie bei den Proben GaP86 und GaP48. Das Flecktarnmuster entsteht durch Gräben, welche ihren Ursprung an APBs haben [156]. Wenn diese Anti-Phasen-Grenzen die Oberfläche durchdringen, bilden sich an diesen entsprechende Gräben, wie es auch in der TEM-Aufnahme Abbildung 4.46a sehr gut zu erkennen ist. Damit stellt diese Beobachtung schon einen ersten Hinweis auf die eher schlechte Qualität dieser Schichten dar.

Die Probe GaP30 ist hinsichtlich der Wachstumsparameter und Oberfläche sehr gut mit der Probe aus einer vorherigen Untersuchungen von Németh et al. vergleichbar [156]. Dort zeigte sich, dass die APDs bei dieser Probe auf den {111}-Ebenen liegen und zu anderen {111}-Ebenen abknicken. Grund für die APDs bzw. Ursprung dieser sind die in diesem Fall zahlreichen, monoatomaren Stufen auf dem Silizium Substrat, deren Entstehung durch eine nicht optimale Vorbehandlung und eine leichte Fehlorientierung des Substrats begünstigt wird [46, 156]. Somit lässt sich bei der hier betrachteten Probe GaP30 ebenfalls annehmen, dass diese eine relativ schlechte Kristallqualität

besitzt und mit sehr vielen Anti-Phasen-Grenzen durchzogen ist, welche hauptsächlich auf {111}-Ebenen liegen.
Die Probe GaP60 zeigt ebenfalls ein Tarnmuster. Dieses besitzt jedoch größere „Flecken“ und damit ein leicht anderes Erscheinungsbild. Ein Blick auf die TEM-Bilder in Abbildung 4.46 zeigt bei dieser Probe einige APDs entlang der [100]-Richtung, welche die gesamte GaP-Schicht durchziehen, sowie diverse APDs direkt an der GaP/Si-Grenzfläche, welche sich jedoch teilweise in den ersten ca. 20 nm wieder gegenseitig auslöschen. Somit besitzt diese Probe nach wie vor sehr viele Anti-Phasen-Grenzen insbesondere Anti-Phasen-Grenzen in den {110}-Ebenen, die auch bis zur Oberfläche der GaP-Schicht reichen, insgesamt jedoch weniger als die Probe GaP30.
Die Probe GaP86 ist den AFM-Aufnahmen nach ebenfalls einer der Proben aus der Untersuchung von Németh et al. [156] sehr ähnlich und zeigt eine terassenartige Struktur auf der GaP Oberfläche. Bei der Probe von Németh et al. ist die GaP Oberfläche mit Doppelstufen überzogen und zeigt, wie auch die hier vorgestellte Probe GaP86, keine Gräben, was darauf schließen lässt, dass keine Anti-Phasen die Oberfläche durchdringen. Dies wird auch in der Untersuchung mittels Dunkelfeld-TEM bestätigt und kann auch in der hier gezeigten Probe angenommen werden. Die in der TEM-Aufnahme an der Grenzfläche von Silizium und GaP zu sehenden APDs liegen dort auf {111}-Ebenen und löschen sich innerhalb der ersten ca. 40 nm aus, sodass die Schicht darüber defektfrei erscheint. Damit reproduziert die GaP Oberfläche die Siliziumoberfläche des Substrates, welche demnach sehr viele Doppelstufen aufwies, wodurch die APDs unterdrückt wurden. Insgesamt zeigt diese Schicht damit eine gute GaP Kistallqualität an der GaP Oberfläche, hat jedoch an der Grenzfläche nach wie vor einige Anti-Phasen-Grenzen.
Die Oberfläche der Probe GaP48 ist sehr glatt und zeigt damit keine Anzeichen von Anti-Phasen-Grenzen an der Oberfläche. Eine Aufnahme mit einem Lichtmikroskop zeigt jedoch kleine Löcher mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern in der Schicht, welche unsystematisch auf der Probenoberfläche zu erkennen sind und im Durchschnitt einen Abstand von ca. 100 µm haben. Die TEM-Aufnahmen zu dieser Probe sind in Abbildung 4.46b dargestellt. Wie die AFM-Aufnahme schon nahe gelegt hat, ist die GaP-Schicht in der Nähe der Oberfläche frei von Defekten, besitzt aber an der Grenzfläche GaP/Silizium einige APDs, welche sich jedoch innerhalb der ersten ca. 40 nm gegenseitig auslöschen. Eine vergrößerte Aufnahme einer APD ist in Abbildung 4.46b dargestellt. In dieser Abbildung sind Anti-Phasen-Grenzen in rot, mit etwas Abstand zu der eigentlichen Anti-Phasen-Grenze eingezeichnet, um diese nicht zu überdecken, und mit der entsprechenden Ebene auf der diese Anti-Phasen-Grenze verläuft bezeichnet. Diese Grenzen sind selbst bei dieser hochauflösenden Aufnahme nur schwer zu identifizieren, da die Dicke der Probe zu Überlagerungen der entsprechenden Projektionen der schräg durch die Probe laufenden Anti-Phasen-Grenzen führt und somit die Grenzen etwas verblassen bzw. der abrupte Übergang nicht mehr erkennbar ist. Somit ist Vorsicht bei der Interpretation geboten, wobei die angenommenen {111}-Ebene in der gezeichneten Darstellung einen Winkel von 54,7° mit der Siliziumgrenzfläche einschließt, was sehr gut mit der abgebildeten APD übereinstimmt. Die {110}-Ebene, welche senkrecht nach oben verläuft knickt nach ca. 3 nm zu der {111}-Ebene ab, was dann zu der gewollten Selbstauslöschung der Anti-Phase führt. Insgesamt ist die Qualität der GaP-Schicht und die Qualität der Grenzfläche mit der der Probe GaP86 vergleichbar.

Die bessere Kristallqualität der GaP48- und GaP86-Schichten ist in erster Linie durch die größere Fehlorientierung der Siliziumsubstrate zu erklären, da diese durch eine entsprechende Temperaturbehandlungen der Proben unter Wasserstoffatmosphäre vor dem eigentlichen Wachstumsprozess der GaP-Schicht eine vermehrte Doppelstufenbildung erlaubt und somit die Anti-Phasen unterdrückt und die monoatomaren Inseln klein hält, um eine Selbstauslösung der ABDs zu ermöglichen [46, 156].



(a) GaP60 (b) GaP48

Abbildung 4.46: Hochauflösende TEM Aufnahmen der Proben GaP60 und GaP48. Die Messung wurde in Marburg am WZMW durchgeführt. Eine Beschreibung des Messmodus und der Anlage sind in Kapitel 3.3 zu finden.

Da die TEM-Aufnahmen nur wenig Informationen über die Interdiffusion der Schichten enthalten bzw. die Sensitivität nur sehr gering ist, wurden zusätzlich SIMS-Messungen an diesen vier Proben durchgeführt. Diese sind in Abbildung 4.47 gezeigt. Eine Beschreibung der genutzten Anlage und des Messmodus sind in Kapitel 3.4 zu finden.

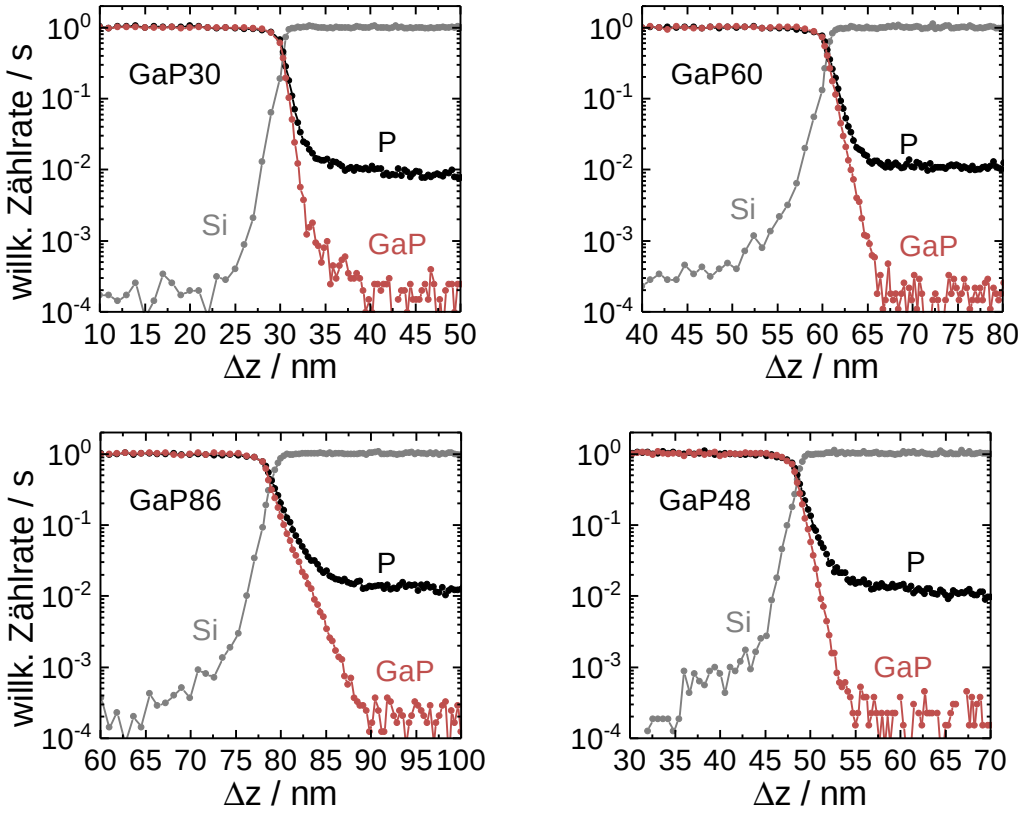


Abbildung 4.47: SIMS Tiefenprofile der Probenserie GaP#.

Insgesamt zeigen alle Proben in Abbildung 4.47 eine relativ scharf definierte Grenzfläche und eine geringe Interdiffusion von Silizium in die GaP-Schicht bzw. von Gallium und Phosphor in die Silizium-Pufferschicht. Sehr gut zu erkennen ist die Hintergrunddotierung des Phosphors in der Silizium-Pufferschicht. Es ist sowohl eine Diffusion des Siliziums in das GaP als auch eine Diffusion von Phosphor in das Silizium zu sehen. Das Ga^--Signal wurde hier nicht dargestellt, da es sehr verrauscht ist. Es folgt aber im Wesentlichen dem GaP Signal. Damit ist die angesprochene Interdiffusion der Grenzschicht über einen kleinen Teil der Probe von ca. 10 nm vorhanden. Eine quantitative Aussage über die Konzentrationen der Elemente ist sehr schwer, da keine Kalibrierung durchgeführt werden konnte. Es kann jedoch abgeschätzt werden, dass das P^--Signal in der Siliziumschicht nahe dem GaP über der, durch die Hall Messung festgestellte, Ladungsträgerkonzentration von $\approx 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ liegt und damit eine sehr starke Dotierung an der Grenzfläche vorliegt. Es gibt jedoch einen kleinen Unterschied zwischen den Proben hinsichtlich der SIMS-Tiefenprofile und der entsprechenden Diffusion. Dabei ist ein leichter Trend zu einer größeren Interdiffusion zwischen dem GaP und dem Silizium mit steigender GaP-Probendicke erkennbar. Grund dafür ist wahrscheinlich die längere Wachstumszeit bei höheren Temperaturen, was zu einer entsprechenden Verbreiterung des Grenzflächenbereichs führt.

Transport

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den elektrischen Transporteigenschaften der Grenzfläche zwischen GaP und Silizium. In Abbildung 4.48 ist der in van der Pauw Geometrie gemessene spezifische Widerstand der Probenserie GaP# abgebildet. Zum Vergleich wurde der spezifische Widerstand der verwendeten n- und p-leitenden Substrate gemessen und ebenfalls in Abbildung 4.48 dargestellt. In Abbildung 4.48a wurden zur Berechnung der spezifischen Widerstände die Substratschichtdicken der entsprechenden Proben verwendet.

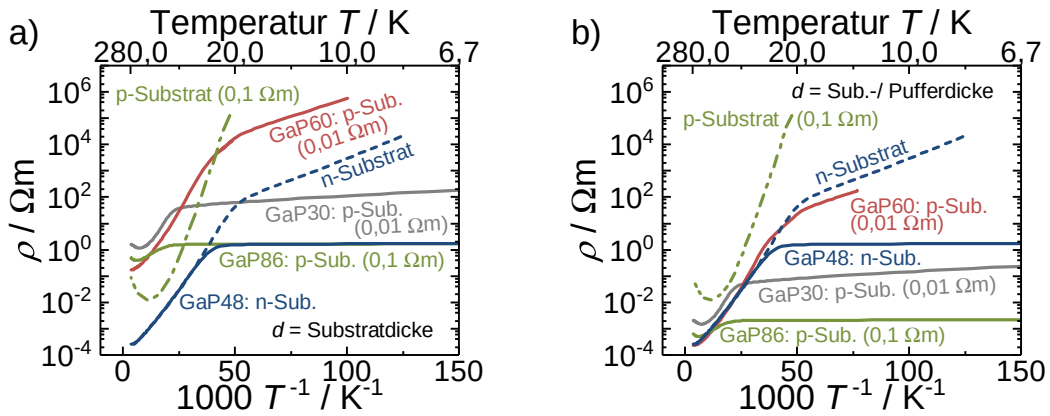


Abbildung 4.48: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ der untersuchten GaP# Proben. Für die Auswertung des spezifischen Widerstandes wurde in (a) die Substratschichtdicke als leitfähige Schicht angenommen und in (b) die Dicke der zum Transport beitragenden Schicht verwendet.

Auf den ersten Blick ist erkennbar, dass der spezifische Widerstand der Probe GaP48 bei hohen Temperaturen ($T > 40\,\mathrm{K}$) sehr exakt den Werten des n-leitenden Substrates entspricht. Der Vergleich der Probe GaP86 mit dem entsprechenden p-leitenden Substrat zeigt dagegen, dass der spezifische Widerstand des Substrates bei hohen Temperaturen stark vom Substrat abweicht und die gemessene Probe einen höheren spezifischen Widerstand zeigt, als das Substrat (trotz gleicher angenommener Dicke von Substrat und GaP86 Probe). Letzteres gilt auch für die Proben GaP60 und GaP30, welche ebenfalls einen zu hohen Widerstand im Vergleich zum Substrat aufweisen. Der Grund für die Abweichung liegt in der Dotierung der Silizium-Pufferschicht. Diese ist in allen vier Fällen n-dotiert. Durch die Bandverbiegung am n-p-Übergang vom Silizium-Puffer zum p-Substrat gelangen die Elektronen nicht vom n-dotierten Silizium-Puffer bzw. von der n-dotierten GaP-Schicht in das p-Substrat (s. Abb. 4.49). Somit kann das p-Substrat nicht zum Transport beitragen. Bei der Probe GaP48 sind sowohl die Silizium-Pufferschicht, als auch das Substrat n-dotiert, womit auch das Substrat zur elektrischen Leitung beiträgt.

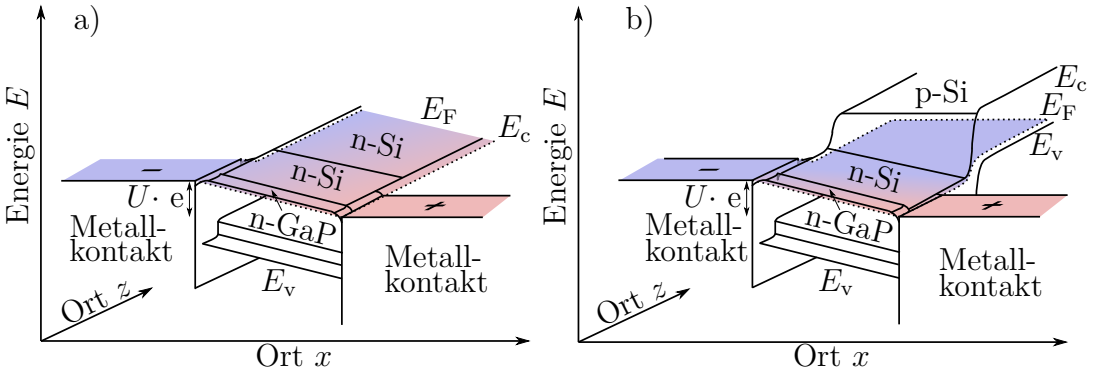


Abbildung 4.49: (a) Bandverbiegungen bei angelegter Spannung an den Metallkontakten parallel zu einer n-GaP/n-Si/n-Si Schichtfolge und (b) bei einer n-GaP/n-Si/p-Si Schichtfolge.

Daher wurde in der Abbildung 4.48b für die auf p-Substrat gewachsenen Proben (GaP30, GaP60 und GaP86) die Pufferschichtdicke als leitende Schicht angenommen, um den Transport bei hohen Temperaturen adäquat zu beschreiben. Für die Probe GaP48 wurde wieder die Substratdicke gewählt. In Abbildung 4.48b ist zu erkennen, dass diese Annahme zu relativ vergleichbaren Widerständen für alle Proben bei hohen Temperaturen führt, was durch die gleiche Dotierung der Pufferschichten und des n-Substrates zu erklären ist. Wie in Abbildung 4.48a sehr gut zu erkennen ist, gibt es eine Abweichung des Widerstandes der Probe GaP48 bei tiefen Temperaturen ($T < 30\,\mathrm{K}$) im Vergleich zum zugehörigen Substrat. Auffällig ist, dass die Probe GaP48 nahezu kein aktiviertes Verhalten mehr in diesem Temperaturbereich zeigt, wohingegen das Substrat weiterhin eine Aktivierungsenergie von ca. 40 meV[12] bis ca. 20 K zeigt und diese dann auf ca. 7 meV[13] zurück springt. Die Aktivierungsenergie von ca. 40 meV liegt nahe dem Literaturwert für phosphordotiertes Silizium [157] und die geringe Abweichung ist durch die hohe Donatorenkonzentration zu erklären [132, 158]. Dabei ist das Abknicken der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie bei ca. 20 K zu einer geringeren Aktivierungsenergie ein klares Indiz für einen Hopping-Transport, wie schon in Abbildung 2.5 gezeigt [20]. Das Verschwinden der Aktivierungsenergie ist auch bei der Probe GaP86 zu erkennen. Bei der Probe GaP30 gibt es auch bei geringen Temperaturen nach wie vor eine Aktivierungsenergie von ca. 0,85 meV. Das Verhalten der Probe GaP60 entspricht dem der n-dotierten Pufferschicht, was ebenfalls darauf hindeutet, dass der Transport nicht im p-Substrat sondern vermutlich in der Silizium-Pufferschicht stattfindet, welche eine ähnliche Dotierung wie das n-Substrat der Probe GaP48 aufweist.

[12] Aus der Anpassung an die freie Ladungsträgerkonzentration durch $n \propto \exp(-E_a/2k_BT)$ bestimmt.
[13] Aus dem Widerstand durch $\rho \propto \exp(E_a/k_BT)$ Anpassung bestimmt.

In Abbildung 4.50 sind die Flächenwiderstände abgebildet. Dort zeigt sich, dass die GaP86 Probe den geringsten Flächenwiderstand bei tiefen Temperaturen besitzt, gefolgt von der GaP48 Probe. Die beiden Proben GaP30 und GaP60 haben die entsprechend größeren Flächenwiderstände bei Temperaturen von unter 40 K.

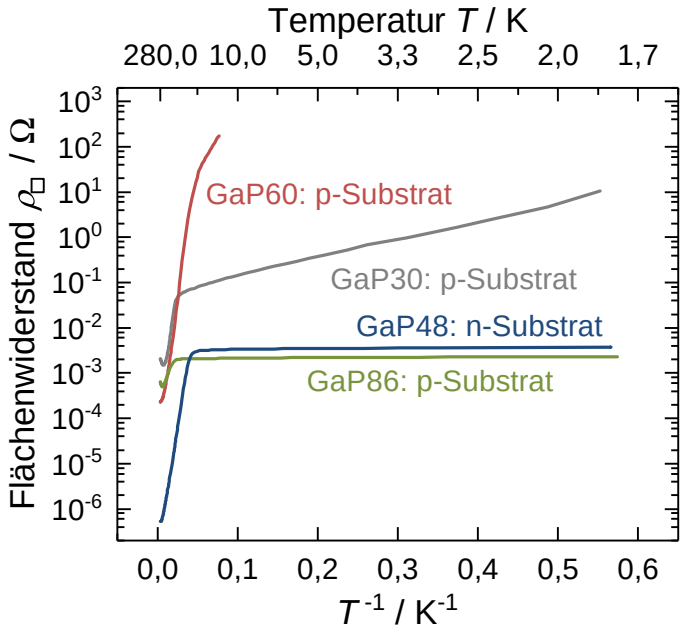


Abbildung 4.50: Flächenwiederstände der GaP#-Proben .

Um genauere Informationen darüber zu erhalten, in welchem Bereich der elektrische Transport bei tiefen Temperaturen mit den zwei Grenzflächen GaP/Silizium-Puffer bzw. Silizium-Puffer/Silizium-Substrat in diesem System stattfindet, wurde ein „Top-Down"-Verfahren gewählt, um die GaP-Schicht nach und nach zu entfernen und damit genau den Bereich des Transportes zu lokalisieren. Dies wurde mit Hilfe des Argon-Ionenstrahlätzens, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, durchgeführt. Die Probe wurde dafür auf einen kleinen IC-Sockel mittels doppelseitigen Klebebands geklebt und mit Indiumkontakten und kleinen Kupferdrähten an den vier Ecken der ca. $5 \times 5\,\mathrm{mm}^2$ großen Probe an diesem Sockel elektrisch kontaktiert. Um die Ätztiefe nach jedem Ätzvorgang bestimmen zu können, wurde die Probe so mit Klebeband und zwei Deckgläschen bedeckt, dass nur in der Mitte ein ca. 1,5 mm breiter Graben geätzt wurde. Nach jedem Ätzvorgang wurde das Klebeband mittels Isopropanol rückstandsfrei entfernt, sodass die Grabentiefe nach jedem Ätzvorgang mittels eines Profilometers *DektakXT Stylus Profiler* der Firma *Bruker* bestimmt werden konnte. Bei allen Ätzvorgängen wurden folgende Parameter gewählt: eine Beschleunigungsspannung von 500 V, eine Ionenstahldichte von $0{,}3\,\mathrm{mA/cm}^2$ und eine Ätzzeit von 30 s. Dies entspricht einer Ätzrate von ca. 5,5 nm in GaP pro Ätzvorgang. In den Abbildungen 4.51, 4.52, 4.53 und 4.55 sind die entsprechenden Ätzprofile gegenüber dem SIMS-Tiefenprofil aufgetragen. Die Bestimmung der Widerstände kann durch das Ätzen und die damit entstandene Inhomogenität der Probe nicht mehr mittels der van der Pauw Methode durchgeführt werden. Daher wird die Spannung, welche über dem geätzten Graben abfällt, über die oberen beiden Kontakte gemessen und der Strom über die unteren beiden Kontakte eingeprägt, während der Graben senkrecht zur Probe verläuft. Daraus lässt sich der

Widerstand R_{4P} berechnen. Dieser Widerstand zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie die Widerstände, welche zum Vergleich in Zweipunktgeometrie ermittelt wurden.

In Abbildung 4.51 ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Probe GaP30 für verschiedene Grabentiefen, sowie die entsprechenden gemessenen Grabentiefen und SIMS-Profile dargestellt. Es ist sehr gut zu erkennen, dass bei jedem Ätzvorgang der Widerstand bei tiefen Temperaturen steigt, während der Widerstand bei hohen Temperaturen unverändert bleibt. Die Aktivierungsenergie steigt von 0,85 meV auf 2,88 meV nach dem vierten Ätzvorgang und erreicht einen Wert von 41 meV nach dem siebten Ätzvorgang. Dies zeigt, dass ein leitfähiger Kanal in der GaP-Schicht selbst vorliegen muss und nicht an der Grenzfläche zwischen den Schichten, da nur die GaP-Schicht durch das Ätzen beeinflusst bzw. entfernt wurde. Ein leitfähiger Kanal an der Grenzfläche kann ausgeschlossen werden, da der Ätzvorgang die Transporteigenschaften erst beeinflusst hätte, wenn die Grenzfläche geätzt werden würde. Die Leitfähigkeit der GaP-Schicht kann durch die vielen APBs auf den {111}-Ebenen erklärt werden, da diese wie eine dotierende Schicht agieren, da ein Überschuss an Ga-Ga- oder P-P-Bindungen dort vorhanden ist. Diese fungieren wie eine Donatorschicht und dominieren bei tiefen Temperaturen die Transporteigenschaften. Der Anstieg der Aktivierungsenergie mit jedem Ätzvorgang könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich an der Grenzfläche zwischen GaP und Silizium viele lokalisierende Defekte befinden, welche die APDs immer stärker kompensieren, da deren Anzahl durch das Ätzen des GaP und damit der APDs reduziert wird. Die lokalisierenden Defekte würden auch das Fehlen eines, aufgrund des crossdopings zu erwartenden, leitfähigen Kanal an der Grenzfläche selbst erklären, da so die Elektronen lokal gebunden werden und sich nicht mehr entlang der Grenzfläche bewegen können.

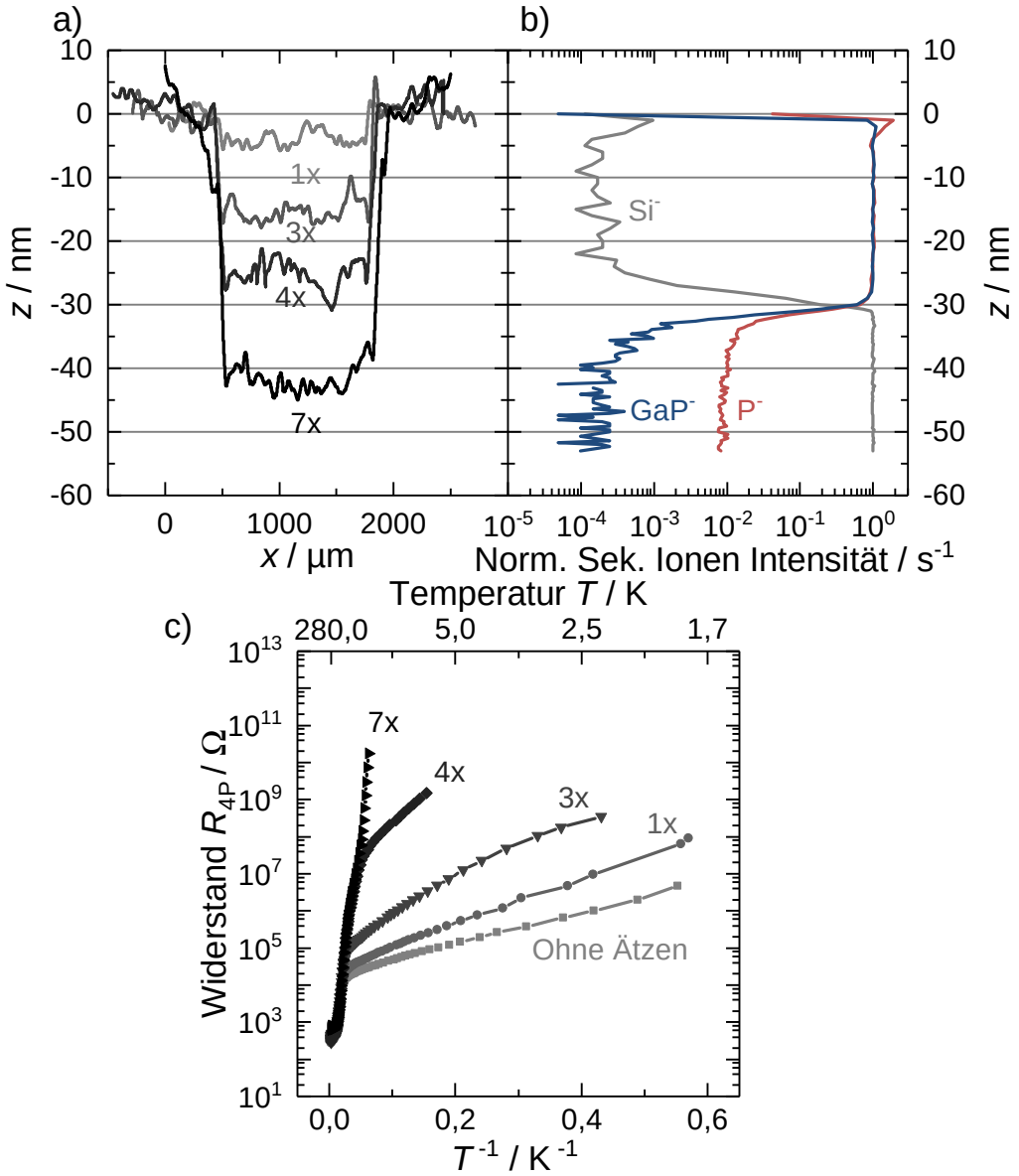


Abbildung 4.51: Messungen an der Probe GaP30. (a) Höhenprofil des Ätzgrabens in der Seitenansicht, aufgenommen mittels Profilometer. (b) SIMS-Tiefenprofil. (c) Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nach den verschiedenen Ätzvorgängen.

Die Probe GaP60, welche sich analog zum n-Puffer verhält, zeigt keine Änderung des Widerstandes durch die verschiedenen Ätzschritte (s. Abb. 4.52). Da die Ätzschritte und entsprechenden Messungen sehr viel Zeit in Anspruch nehmen und keine Änderung an der Grenzschicht erwartet wird, wurde an dieser Stelle auf weiteres Ätzen verzichtet. Das Fehlen eines leitfähigen Kanals bei tiefen Temperaturen, bzw. das identische Verhalten zur n-Pufferschicht, kann im Vergleich zur Probe GaP30 erklärt werden. Bei der Probe GaP30 wurde die Leitfähigkeit in der GaP-Schicht durch die {111}-Anti-Phasen, welche als Donatoren agieren, erklärt. Die hier betrachtete GaP60-Probe besitzt jedoch überwiegend Anti-Phasen-Grenzen entlang der {110}-Ebenen, welche elektrisch neutral sind und somit nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Dies erklärt den fehlenden Transportkanal in der GaP60-Schicht im Vergleich zur GaP30-Probe. Die erwartete Leitfähigkeit aufgrund des crossdopings ist bei dieser Probe, wie auch bei der GaP30-Probe vermutlich wegen lokalisierender Zustände an der Grenzfläche nicht vorhanden. Da jedoch nur diese Proben mit dieser Struktur vorlagen, kann hier nicht abschließend geklärt werden, welche Gründe genau für das beobachtete Verhalten verantwortlich sind.

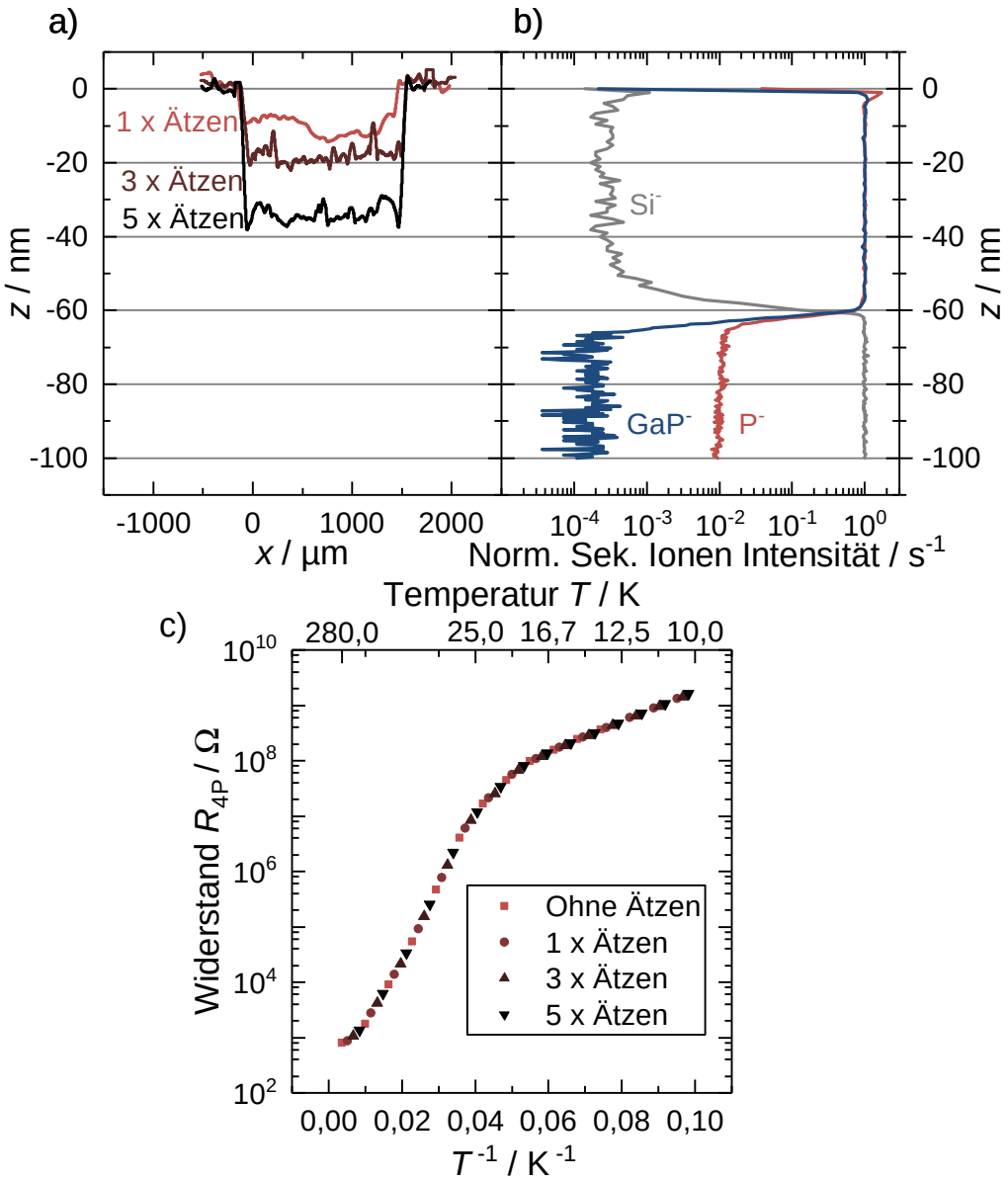


Abbildung 4.52: Messungen an der Probe GaP60. (a) Höhenprofil des Ätzgrabens in der Seitenansicht, aufgenommen mittels Profilometer. (b) SIMS-Tiefenprofil. (c) Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nach den verschiedenen Ätzvorgängen.

Der Einfluss der Ätzvorgänge auf den Widerstand der Probe GaP86 und die entsprechenden Ätzprofile sind in Abbildung 4.53 dargestellt. Bei dieser Probe konnte zwölfmal geätzt werden, ohne dass eine signifikante Änderung des Widerstandes auftrat. Den entsprechenden SIMS- und Profilometertiefenprofilen ist zu entnehmen, dass bei dieser Probe kein leitfähiger Kanal in der GaP-Schicht vorliegt. Erst ab dem 13. Ätzprozess steigt der Widerstand sichtlich mit jedem neuen Ätzvorgang an, wobei sich die Aktivierungsenergie nicht ändert, sondern nur der Gesamtwiderstand steigt. Das Ansteigen des Widerstandes bei tiefen Temperaturen von 3 K mit immer tieferem Ätzgraben ist nochmal etwas anschaulicher in Abbildung 4.53d dargestellt. Dort steigt der Widerstand nahezu exponentiell mit tieferem Graben. Das bedeutet, dass sobald die Silizium-Pufferschicht abgetragen wird auch der Widerstand sehr stark ansteigt. Damit ist offensichtlich, dass der leitende Kanal in dieser Schicht an der Grenzfläche zwischen GaP und Silizium oder in den ersten Nanometern der Siliziumschicht lokalisiert ist. Die Fehlerangaben der Tiefe beziehen sich hierbei auf eine Schätzung über die Rauheit der Oberfläche, die durch den Ätzvorgang entsteht bzw. durch die Zerstörung des Kristalls durch das Eindringen der Argonionen in diesen. Zudem wurde nur an drei Stellen der Probe (links, mittig und rechts über den Graben) gemessen. Somit kann es sein, dass zwischen diesen Messungen noch leitfähige „Stege“ vorhanden sind, die die Leitfähigkeit beeinflussen. Damit ist nicht eindeutig zu klären, ob sich der Kanal an der Grenzfläche direkt oder in den ersten Nanometern der Siliziumschicht befindet.

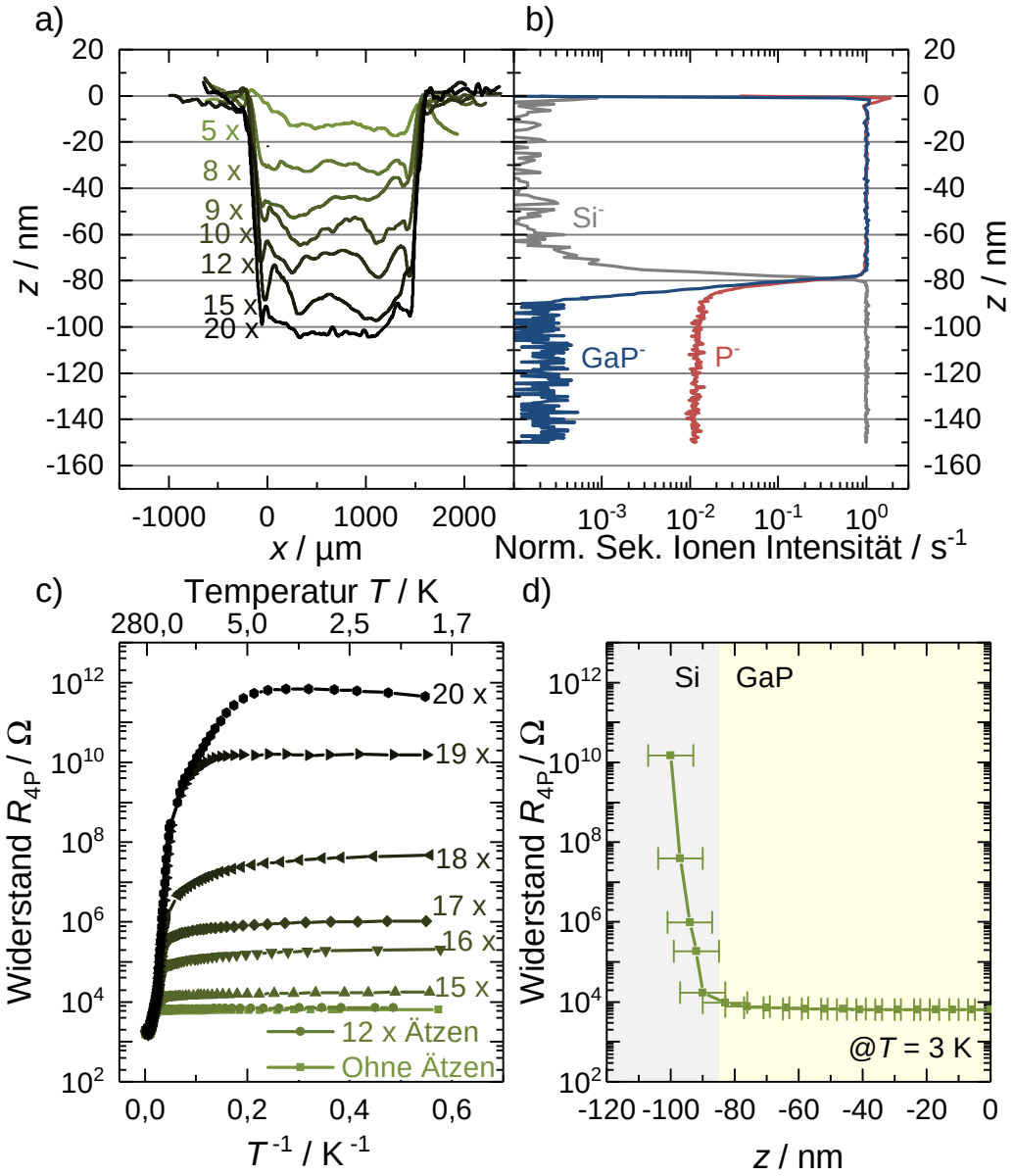


Abbildung 4.53: Messungen an der Probe GaP86. (a) Höhenprofil des Ätzgrabens in der Seitenansicht, aufgenommen mittels Profilometer. (b) SIMS-Tiefenprofil. (c) Temperaturabhängigkeit des Widerstandes nach den verschiedenen Ätzvorgängen. (d) Widerstände bei $T = 3\,\mathrm{K}$ für die verschiedenen Ätztiefen.

Die Messergebnisse der Probe GaP48 sind in Abbildung 4.55 dargestellt. Hier zeigt sich im Wesentlichen das gleiche Bild wie bei der Probe GaP86. Erst ab dem zehnten Ätzvorgang, was einer Tiefe von ca. 50 nm entspricht, steigt der Widerstand nahezu exponentiell mit den weiteren Ätzvorgängen an. Somit liegt auch bei dieser Probe der leitfähige Kanal in der Grenzfläche oder in der Siliziumschicht. Auffällig ist bei den Tiefenprofilen des Profilometers die höhere Rauheit der Probe, wobei der Grund dafür noch unklar ist. Es muss angenommen werden, dass der Fehler hinsichtlich der Tiefe noch etwas größer ist, als bei der Probe GaP86. Eindeutig ist jedoch, dass sich der leitfähige Transportkanal auch bei dieser Probe nicht in der GaP-Schicht direkt befindet, sondern nur an der Grenzfläche bzw. in den ersten Nanometern der Siliziumschicht.

Damit ist festzuhalten, dass sich bei den Proben mit der höheren Kristallqualität (GaP86 und GaP48) der leitfähige Kanal bei tiefen Temperaturen an der Grenzfläche zwischen dem GaP und dem Silizium befindet bzw. in dessen Nähe von wenigen Nanometern. Bei der Probe GaP30 zeigt die GaP-Schicht bei niedrigen Temperaturen eine hohe Leitfähigkeit. Jedoch steigt die Aktivierungsenergie dieses Transportkanals mit jedem Ätzvorgang an. Bei der Probe GaP60 ist kein leitfähiger Kanal durch das Ätzen innerhalb der GaP-Schicht zu identifizieren. Ein Modell zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften der vier GaP#-Schichten ist nochmal in Abbildung 4.54 zusammengefasst.

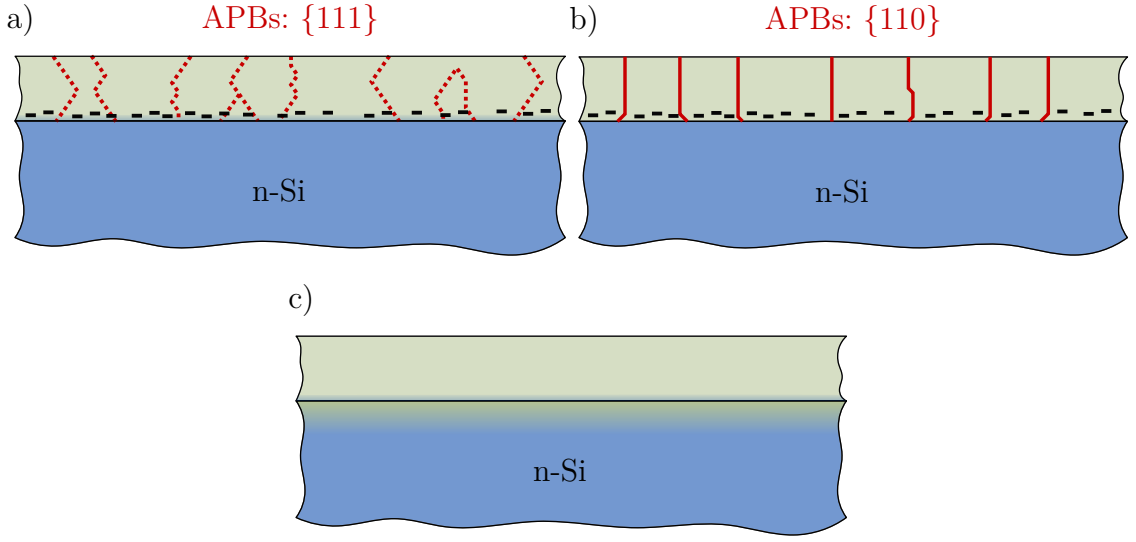


Abbildung 4.54: Modell zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften der verschiedenen GaP-Schichten. Die kleinen, schwarzen Striche an der Grenzfläche stellen lokalisierende Defekte dar. (a) Die gepunkteten roten Linien kennzeichnen die Anti-Phasen-Grenzen entlang der {111}-Ebene, welche teilweise von den lokalisierenden Defekten kompensiert werden. (b) Die durchgezogenen roten Linien stellen die {110}-Anti-Phasen-Grenzen in der GaP60-Schicht dar, welche elektrisch neutral sind. (c) Durch die Diffusion des Phosphors in das Silizium führt dies an der Grenzfläche zu einem leitfähigen Kanal.

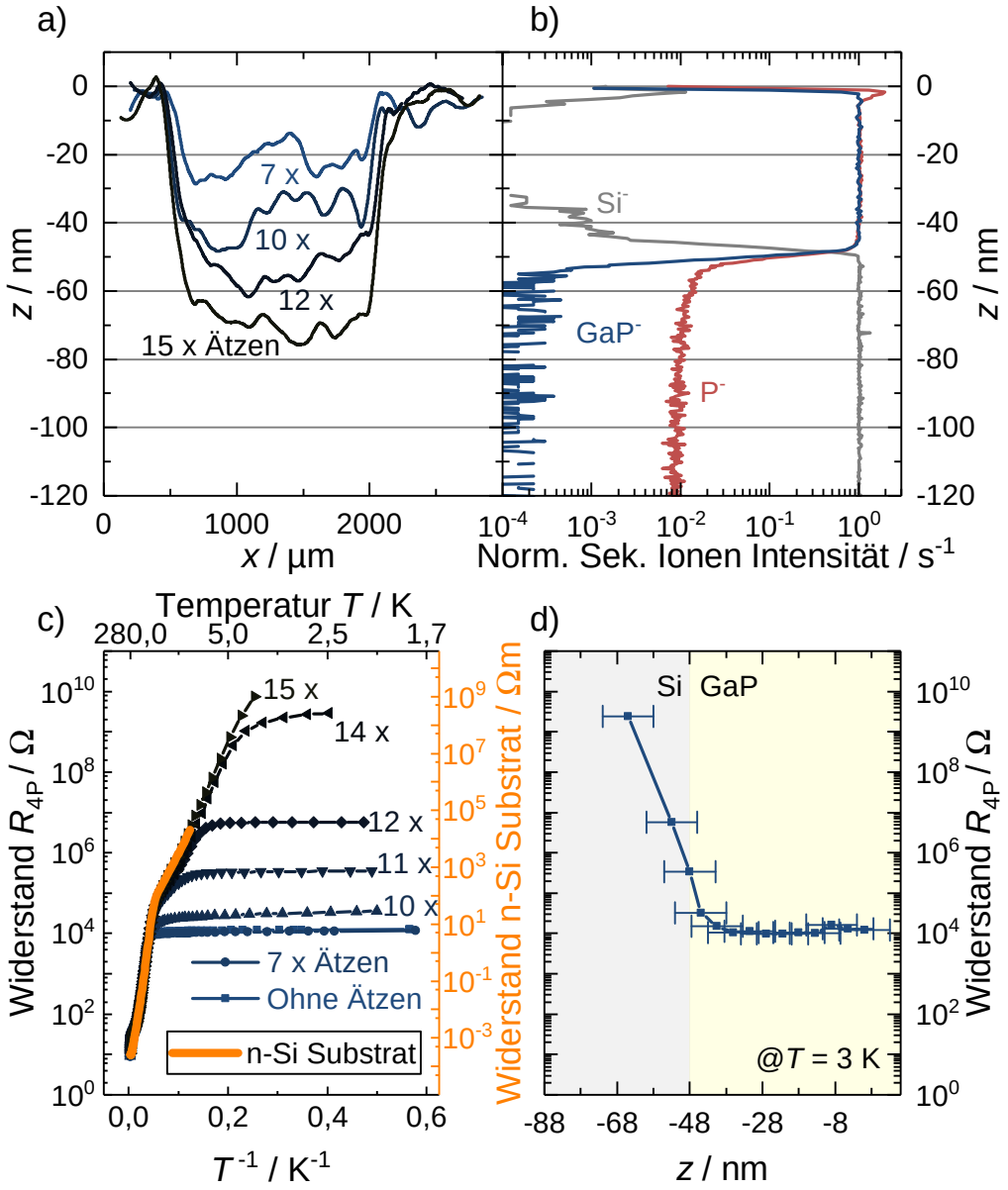


Abbildung 4.55: Messungen an der Probe GaP48. (a) Ätzgraben in der Seitenansicht, aufgenommen mittels Profilometer. (b) Das dazu das passende Tiefenprofil aus den SIMS-Messungen. (c) die Widerstandsmessung in der im Text beschriebenen 4-Punkt Geometrie nach den verschiedenen Ätzvorgängen. (d) Die Widerstände bei $T = 3\,\mathrm{K}$, gemessen über den Graben für die verschiedenen Ätzvorgänge.

Um die Zerstörung der Grenzfläche durch die in die Schicht eindringenden Ionen zu vermeiden, wurde auch ein chemisches Ätzverfahren, in diesem Fall ein selektives Ätzen mittels Königswasser[14], durchgeführt. Damit ist das Ätzen des GaP sehr viel schneller als das des Siliziums und ist somit selektiv [159]. Wie in Abbildung 4.56 zu sehen ist, wurde durch das Wegätzen der GaP-Schicht auch der leitende Kanal in dieser Schicht, welche nur mittels eines FME Prozesses gewachsen wurde, entfernt.

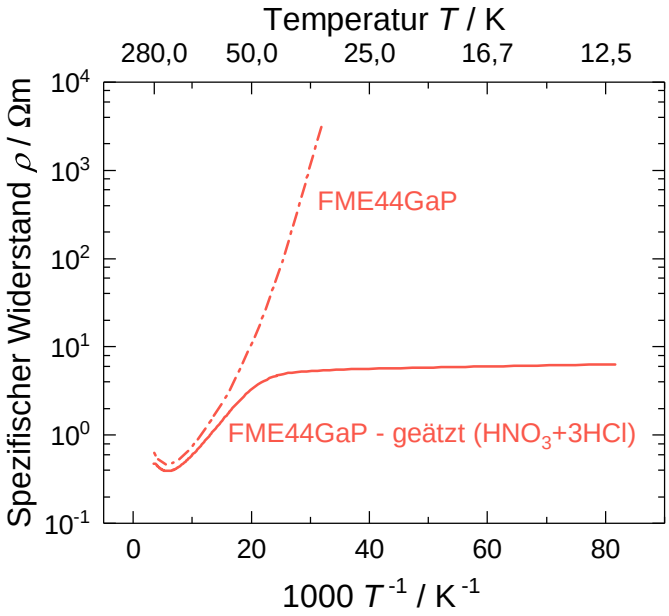


Abbildung 4.56: Spezifische Widerstände der Probe FME44GaP. Die gestrichelte Linie ist der spez. Widerstand der unbehandelten Probe und die durchgezogenen Linie der spez. Widerstand nach dem leichten chemischen Überätzen mittels Königswasser.

Bei dieser Ätzmethode ist allerdings nicht ganz klar, wie stark sich die n-Dotierung des Siliziums auf die Selektivität des Ätzens auswirkt. Hinzu kommt, dass die Oberfläche des Siliziums an Luft oxidiert und damit die Schicht entsprechend passiviert wird. Somit ist nicht auszuschließen, dass die Siliziumoberfläche geätzt wird. Dieses Ergebnis bestätigt die Ergebnisse von zuvor, dass der leitfähige Kanal nahezu ohne Aktivierungsenergie in der Nähe der Grenzfläche liegt.

Eine zweite Serie, welche im Folgenden diskutiert werden soll, folgt dem „Bottom-Up“ Prinzip, d.h. bei dieser Serie wurden die Schichtdicken während des Wachstums variiert. Die Qualität der Schichten ist vergleichbar mit denen der GaP48- und GaP86-Schichten, was mittels TEM bestätigt wurde (Bilder hier nicht gezeigt). Der Flächenwiderstand ist in Abbildung 4.58a logarithmisch gegen T^{-1} (Arrhenius-Darstellung) und in Abbildung 4.58b gegen $T^{-1/4}$(Variable-Range-Hopping-Darstellung) aufgetragen. In beiden Fällen ist der Flächenwiderstand gezeigt, um die Absolutwerte vergleichen zu können. Wie auch die Proben GaP48 und GaP86 haben alle diese Proben einen leitfähigen

[14]Königswasser besteht aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure im Verhältnis 3:1.

Kanal bei tiefen Temperaturen. Durch den entsprechenden Temperaturausschnitt ist der Verlauf der einzelnen Aktivierungsenergien sehr gut zu erkennen, welche mit zunehmender Schichtdicke kleiner werden. Die Probe 8GaP mit einer Dicke von 8 nm hat eine Aktivierungsenergie von ca. 0,07 meV, während die Probe 48GaP mit einer Schichtdicke von 48 nm eine Aktivierungsenergie von ca. 0,03 meV besitzt. Hierbei ist anzumerken, dass eine Anpassung mit $\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_\mathrm{b}T)$ nur mäßig die Messdaten im Bereich von 10 K bis 1,7 K wiedergibt, da die Kurve durch die leichte Krümmung davon abweicht. Hinsichtlich ρ_0 lässt sich eine leichte Tendenz erkennen, wobei die Probe 48GaP etwas von dieser abweicht, da ihr Widerstand nicht wie bei den anderen Proben mit zunehmender Dicke abnimmt.
Als alternativer Erklärungsansatz, neben dem angesprochenen crossdoping, für das Verhalten der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen kommt ein zweidimensionales Elektronengas (2DEG) an der Grenzfläche in Frage. Die meisten in Tabelle 4.7 aufgelisteten Arbeiten an diesem GaP-Silizium System zeigen eine Typ I Heterostruktur, wie in Abbildung 2.8a dargestellt. Aufgrund der höheren Diffusivität von Phosphor in Silizium im Vergleich zu Gallium sowie der Hintergrunddotierung des Silizium-Puffers, ist in dieser Schicht eine n-Dotierung zu erwarten [160, 161]. Silizium sitzt in GaP vorwiegend auf einem Galliumplatz und ist damit auch n-dotierend in GaP, wodurch ein n-Si/n-GaP Übergang zu erwarten ist [162, 163]. Durch die Bandverbiegung könnte es, wie in Abbildung 2.8b gezeigt, zu einem 2DEG an der Grenzfläche kommen. Dies könnte den elektrischen Messungen nach bei den Proben mit der guten kristallinen Qualität der Fall sein. Die nötigen Elektronen können dabei aus den entsprechenden APBs kommen. Werden die Anti-Phasen zerstört, würde dies zu einer entsprechenden Abnahme der Leitfähigkeit führen, was ein Grund für die Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Anzahl an Ätzvorgängen in der Nähe der Grenzfläche ist. Die Hall-Messungen (s. Abb. 4.57), welche hier in einem Einbandmodell mit der Dicke des Silizium-Puffers ausgewertet wurden, zeigen jedoch ein ungewöhnliches Verhalten hinsichtlich der Ladungsträgerkonzentration, da die Ladungsträgerkonzentration mit sinkender Temperatur steigt. Eine Erklärung dafür kann an dieser Stelle nicht gegeben werden und benötigt weitere Untersuchungen. Es sind auch keine Anzeichen von Shubnikov-de-Haas Oszillationen zu erkennen, welche aufgrund der hohen Beweglichkeit der Elektronen in einem 2DEG auftreten sollten.

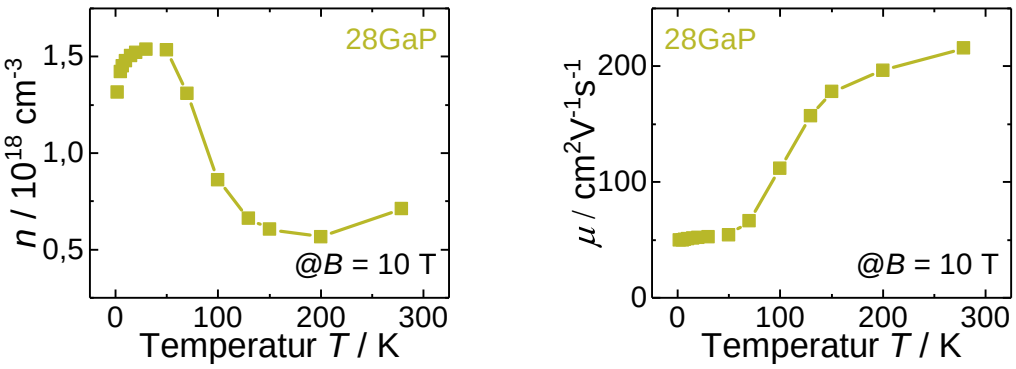


Abbildung 4.57: Hall Messungen der Probe 28GaP. Als Dicke wurde die Pufferdicke angenommen.

Eine zweite bereits erwähnte und hier favorisierte Erklärung ist die Ausbildung einer hochdotierten Siliziumgrenzfläche. In Abbildung 4.58b ist der Flächenwiderstand logarithmisch gegen $T^{-1/4}$ aufgetragen. In dieser Auftragung zeigt die Temperaturabhängigkeit des Flächenwiderstandes ein lineares Verhalten was für ein VRH in diesen Proben spricht. Dieses setzt eine entsprechend hoch dotierte Schicht voraus [18, 20].

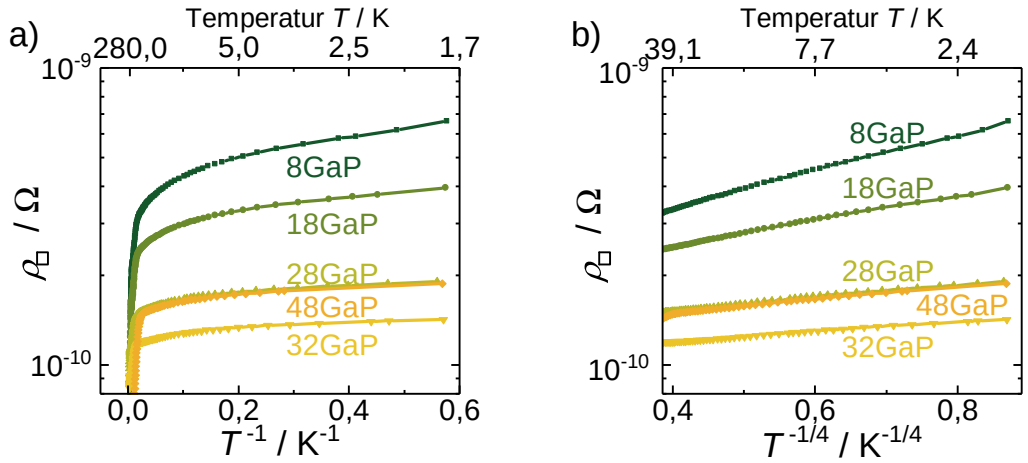


Abbildung 4.58: Temperaturabhängigkeit der Widerstände der Probenserie #GaP in (a) Arrhenius-Darstellung und (b) VRH-Darstellung.

Um die These des hochdotierten Siliziums zu untermauern, gibt es zwei Vergleichsstudien zu hochdotiertem n-Silizium. Zum einen zeigte Sasaki das typische Abknicken der Aktivierungsenergien für hochdotiertes Silizium bei einer Donatorenkonzentration von ca. $2 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ Phosphoratomen und begründete dies mit dem VRH [20]. Ein zweites Indiz liefern Tufte und Stelzer [164]. Diese untersuchten die Magnetowiderstände verschieden hoch dotierter n-Siliziumproben und stellten fest, dass die hochdotierten Proben mit einer Donatorenkonzentration von über $5 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ einen negativen MR zeigten.

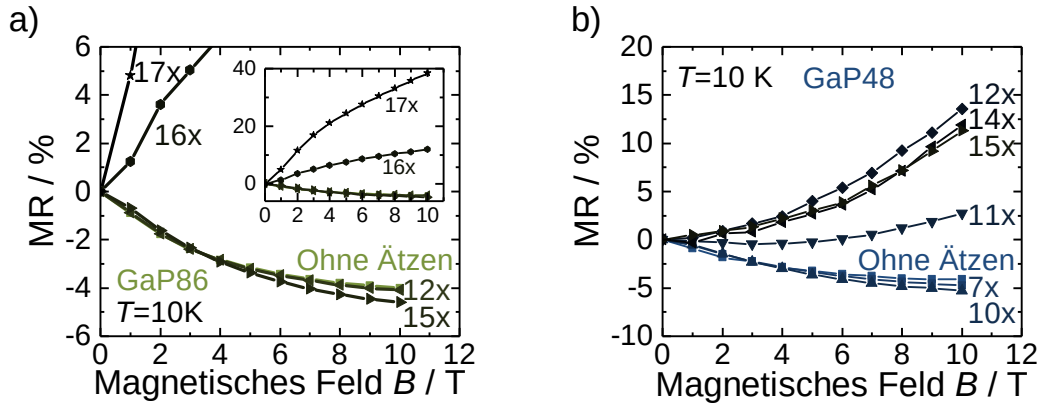


Abbildung 4.59: Magnetowiderstände MR der Proben GaP86 (a) und GaP48 (b) nach verschiedenen Ätzvorgängen.

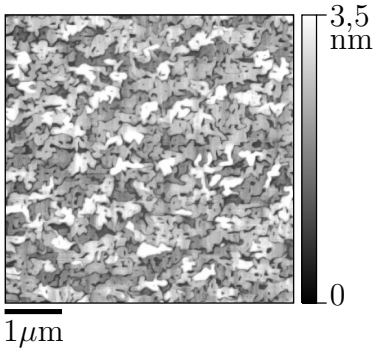
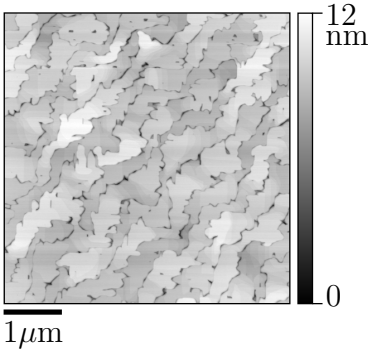
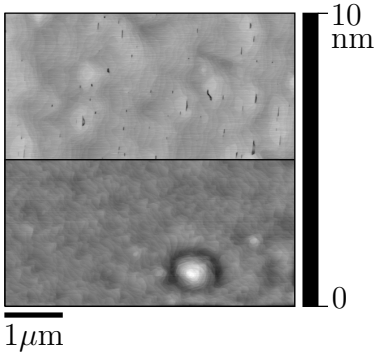
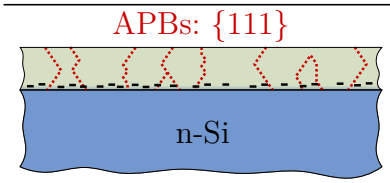
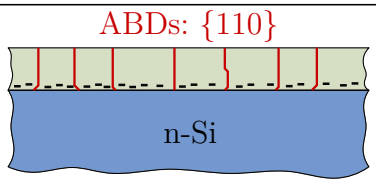
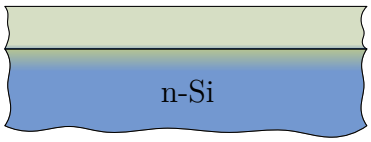
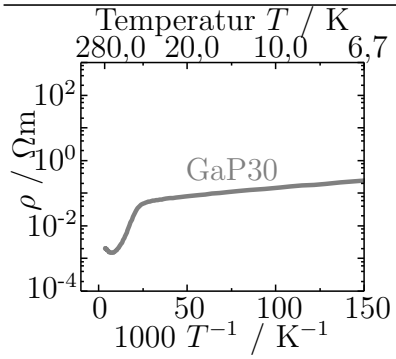
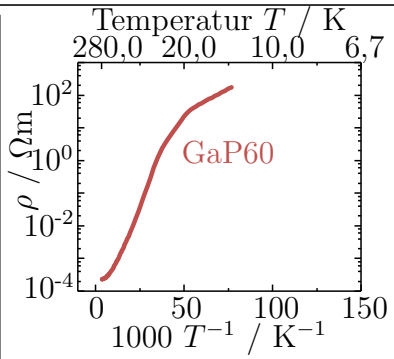
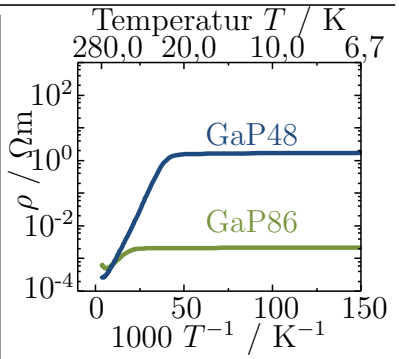
Ein ähnliches Verhalten des MR wird auch in den Proben mit der guten Kristallqualität in dieser Arbeit beobachtet. Als Beispiele sind die Magnetowiderstände der Proben

GaP86 und GaP48 in Abbildung 4.59 nach verschiedenen Ätzvorgängen gezeigt. Hier zeigt sich bei den unbehandelten Proben („ohne Ätzen“) ein negativer MR aufgrund der hochdotierten Siliziumgrenzschicht.
Sobald die Dotierung an der Grenzfläche, welche mit zunehmendem Abstand durch die Diffusion abnimmt bzw. einen Grenzwert unterschreitet, kommt es zu einem Wechsel von einem negativen MR zu einem stark positiven MR, wie dies auch Tufte und Stelzer für verschieden hoch dotierte Siliziumschichten beobachteten [164].
Damit ist der leitfähige Kanal an der Grenzfläche zwischen GaP und Silizium bei tiefen Temperaturen auf die hohe Dotierung des Siliziums durch den Phosphor aus dem GaP und den Transport via VRH zurückzuführen.

Zusammenfassung GaP/Si

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass je nach Kristallqualität des GaP und entsprechender Grenzflächenstruktur zwischen dem GaP und dem Silizium-Puffer andere Effekte hinsichtlich der Leitfähigkeit entlang der Grenzfläche auftreten. Bei einer Probe mit schlechter Kristallqualität (GaP30) war ein leitfähiger Kanal in der GaP-Schicht bei niedrigen Temperaturen zu identifizieren. Als Grund für diesen werden die {111}-APBs vermutet, welche die gesamte GaP-Schicht durchziehen. Eine zweite Schicht (GaP60) mit mäßiger Qualität und vielen {110}-APBs zeigte keinen leitfähigen Kanal bei tiefen Temperaturen, wobei hier die Neutralität der APBs entlang dieser Ebene sowie die lokalisierenden Defekte an der Grenzfläche als Grund vermutet werden. Die anderen Schichten mit sehr guten Schichtqualitäten zeigen trotz verbleibender Anti-Phasen an der Grenzfläche einen sehr leitfähigen Kanal bei tiefen Temperaturen mit Aktivierungsenergien von unter 1 meV. Es konnte auch gezeigt werden, dass diese Leitfähigkeit höchstwahrscheinlich durch ein VRH an der GaP-Silizium Grenzfläche zustande kommt. Damit ist auch davon auszugehen, dass beide Schichten, also das GaP wie auch das Silizium, an der Grenzfläche n-dotiert sind und somit ein n-Silizium und n-GaP zu erwarten sind. Ein Überblick der Ergebnisse ist in Tabelle 4.9 dargestellt. Diese Erkenntnisse gilt es nun auf den vertikalen Transport zu übersetzen, wie beispielsweise die mit der hohen Dotierung erwartete Verschiebung des Fermi-Niveaus und einhergehende Bandverbiegung. Der nächste logische Schritt wäre somit die Grenzfläche elektrisch vertikal zu vermessen, was jedoch weitere experimentelle Versuche und Analysen hinsichtlich der Kontaktierung bedarf und über das Thema dieser Arbeit hinausgeht.

Tabelle 4.9: Zusammenfassung zur Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften der Grenzfläche zwischen GaP auf Silizium.

GaP30	**GaP60**	**GaP86/48**
AFM-Messungen		
		
Flecktarnmuster: APDs durchstoßen GaP-Oberfläche und bilden Gräben.		Glatte Oberfläche: Doppelstufen der Substratoberfläche werden auf GaP-Oberfläche fortgesetzt.
TEM-Messungen		
		
GaP-Schicht besitzt viele APBs auf {111}-Ebenen.	GaP-Schicht besitzt viele APBs auf {110}-Ebenen.	Wenige APBs an der Grenzfläche GaP/Si.
Elektrischer Transport		
		
Leitfähiger Kanal durch die {111}-APBs bei tiefen Temperaturen.	Kein leitfähiger Kanal bei tiefen Temperaturen.	Leitfähiger Kanal an der GaP/Si-Grenzfläche bzw. im Si durch das crossdoping von P im Silizium.

5 Zusammenfassung

Die Durchstimmbarkeit der Eigenschaften von Halbleitern durch Einlegieren von Fremdatomen ist eine der wichtigsten Merkmale von Halbleitern für ihre technische Anwendung. In erster Näherung erwartet man, dass die Eigenschaften solcher Legierungen linear vom Gehalt an Fremdatomen abhängen. Für einige Systeme ist dies nicht der Fall, sodass diese ein deutlich komplexeres Verhalten aufweisen. Insbesondere in diesen Fällen bedarf es eines systematischen Verständnisses der Einflüsse der Störstellen auf die Eigenschaften, um sich diese in der Anwendung in Bauelementen zu Nutze machen zu können.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Einflüsse von stickstoff- und borinduzierten isovalenten Störstellen auf den elektrischen Transport in III-V-Halbleitern systematisch untersucht. Um den Einfluss der isovalenten Störstellen auf den elektrischen Transport zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Magnetotransport-Messungen durchgeführt. Als Erweiterung dieser Methode wurden Magnetotransport-Messungen unter hydrostatischem Druck eingesetzt, um weitere Erkenntnisse über den Charakter und die Eigenschaften der isovalenten Störstellen zu gewinnen. Das Anlegen des hydrostatischen Druckes erlaubt dabei eine relative Verschiebung der Zustandsdichte des Leitungsbandes relativ zu den isovalenten Störstellen.
Im n-Ga(N,As)-Materialsystem konnten mehrere Auswirkungen des Stickstoffs in Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration in den Proben ausgemacht werden. Schon bei einem kleinen Prozentanteil von nur 0,04 % Stickstoff auf Anionenseite konnten bereits signifikante Reduzierungen der freien Ladungsträgerkonzentrationen sowie eine starke Reduktion in der Elektronenbeweglichkeit festgestellt werden. Die abnehmende Elektronenbeweglichkeit wurde über die von Fahy et al. berechneten Potentialfluktuationen bestätigt [87]. Die Reduzierung der freien Ladungsträgerkonzentration konnte über den Fallencharakter der tiefer liegenden Stickstoffpaar- und Clusterzustände erklärt werden. Die Dotierung in den Proben mit 0,08 % Stickstoff zeigten außerdem eine Besonderheit hinsichtlich des Verhaltens bei unterschiedlichen Dotierungen. Die höher dotierte Probe zeigte, entgegen dem für GaAs-Systeme zu erwartenden Trend, eine höhere Beweglichkeit, was über die abschirmenden Eigenschaften der freien Elektronen erklärt werden konnte. Mit Hilfe der hydrostatischen Druckexperimente konnte gezeigt werden, dass die Beweglichkeit der Elektronen zusätzlich von der Lage der Stickstoffzustände relativ zum Fermi-Niveau abhängt. Durch die Erhöhung des hydrostatischen Drucks konnten Stickstoffzustände relativ zur Leitungsbandkante energetisch verschoben werden, sodass diese an energetischem Abstand zum Fermi-Niveau gewinnen und als weniger effektive Streuzentren agieren. Des Weiteren konnte über die energetische Verschiebung der Stickstoffzustände der Fallencharakter der stickstoffinduzierten isovalenten Störstellen herausgestellt werden, da mit zunehmendem Druck die Stickstoffzustände weiter unter das Fermi-Niveau schieben und somit die freien Ladungsträger lokalisieren und damit die freie Ladungsträgerkonzentration

erniedrigen. Als für diesen Effekt entscheidende, d.h. in der Nähe des Fermi-Nieveaus gelegene Stickstoffzustände konnten die Stickstoffpaare NN1, NN2, NN4 und die C3 Cluster identifiziert werden.
Bei den Proben mit einem moderaten Stickstoffgehalt von ca. 0,5 % wurde nochmals verdeutlicht, wie entscheidend die Lage der Stickstoffzustände relativ zum Fermi-Niveau ist. Ein weiterer Effekt, der bereits bei Teubert et al. bemerkt, dort jedoch nicht weiter diskutiert wurde, ist die ungewöhnliche Abhängigkeit der Hall-Konstanten vom Magnetfeld. Dieses ungewöhnliche Verhalten konnte mittels eines Zweibandmodells reproduziert und erklärt werden. Als einen möglichen Grund für das zweite Band neben dem Wirtskristallleitungsband wurden überlappende Stickstoffzustände vorgeschlagen. Ein abschließender Beweis konnte an dieser Stelle jedoch noch nicht erbracht werden.
Das Verhalten der borhaltigen III-V-Halbleiter (B,Ga)P und (B,Ga)(As,P) wurde mit den gleichen Methoden wie das Ga(N,As)-System untersucht. An diesen borhaltigen Systemen konnte insbesondere der Fallencharakter über eine temperatur- und druckabhängige Ladungsträgerstatistik erfasst und daraus eine Zustandsdichte für die borinduzierten isovalenten Störstellen ermittelt werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass dieser Fallencharakter unabhängig vom verwendeten Donator ist und der Widerstand bei Raumtemperatur überproportional mit dem Borgehalt steigt. Dies konnte wiederum über die statistische Verteilung der Boratome und damit einer entsprechenden überproportionalen Zunahme der Borpaare und -cluster erklärt werden. Unter Einbezug der Ergebnisse von Teubert et al. hinsichtlich der energetischen Lage der isovalenten Störstellen in (B,Ga,In)As konnte ein konsistentes Bild der Lage der Borzustände in (B,Ga)(As_y,P_{1-y}) abgeschätzt werden. Bei ersten Versuchen an n-(B,Ga)P mit einer Pufferschicht aus GaP auf einem Siliziumsubstrat konnte ein ungewöhnliches Verhalten dieses Systems hinsichtlich der elektrischen Transporteigenschaften bei tiefen Temperaturen ausgemacht werden. Die Gründe dafür wurden im Kapitel GaP auf Silizium dann näher untersucht. Hinsichtlich des elektrischen Transportes im Valenzband bei p-(B,Ga)(As,P) konnten keine Besonderheiten gegenüber dem Wirtskristallmaterial festgestellt werden, sodass darauf geschlossen werden kann, dass sich die borinduzierten isovalenten Störstellen nur auf den Transport im Leitungsband auswirken.
Insgesamt konnte so die Rolle der stickstoff- und borinduzierten isovalenten Störstellen und ihre Auswirkungen auf den Leitungsbandtransport in III-V-Halbleitern herausgestellt werden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse können die auf solchen Materialien basierenden Bauelemente hinsichtlich ihrer Effizienz optimiert werden.

Der Übergang von GaP zu Silizium ist aufgrund der polar - unpolaren Grenzfläche dieser beiden Halbleiter schwer zu kontrollieren. Die resultierenden Problematiken wurden in dieser Arbeit adressiert und die elektrischen Transporteigenschaften entlang der Grenzfläche untersucht.
Bei den Transporteigenschaften zeigte sich bei tiefen Temperaturen in abhängig der Kristallqualität entweder ein leitfähiger oder kein Transportkanal. Um den Zusammenhang zwischen Kristallqualität und den elektrischen Transporteigenschaften zu verstehen wurden diverse Mess- und Strukturierungsverfahren genutzt. Zur Untersuchung der strukturellen Qualität der Proben wurden AFM-, TEM- und SIMS-Messungen genutzt. Um den Transportkanal genauer zu lokalisieren, wurde eine Top-Down-Methode

gewählt. Mittels Argon-Ionenstrahlätzens wurde die GaP-Schicht stückweise entfernt, um so den leitfähigen Kanal räumlich zu lokalisieren. Eine zweite Methode war eine Bottom-Up Methode, wobei dort die Schichtdicke der GaP-Schicht variiert wurde, um so den Kanal lokalisieren zu können. Es zeigte sich, dass bei den Proben mit einer guten GaP-Kristallqualität, der leitfähige Kanal durch eine hohe Dotierung des Siliziums durch Phosphor aus dem GaP an der Grenzschicht die Ursache des leitfähigen Kanals ist. Bei den Proben mit einer schlechteren Kristallqualität konnten lokalisierende Defekte an der Grenzfläche und leitfähige {111}-APBs als Ursache für die Leitfähigkeit in der GaP-Schicht ausgemacht werden. Bei den Proben mit vielen {110}-APBs, welche als elektrisch neutral erachtet werden, können entsprechende lokalisierende Zustände an der Grenzfläche zwischen GaP und Silizium, den fehlenden leitfähigen Kanal erklären.
Somit sind erste Schritte hin zur Entschlüsselung der verschiedenen Einflüsse der Kristallqualität und der verschiedenen Anti-Phasen-Bindungen auf die elektrischen Eigenschaften der Si/GaP-Grenzfläche unternommen worden. Nächste Schritte in dieser Richtung wären nun Untersuchungen des elektrische Transports über die Grenzfläche sowie weitere systematische Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften der Anti-Phasen-Bindungen.

Literaturverzeichnis

[1] G. E. Moore. „Cramming more components onto integrated circuits“. In: *Electronics* 38.8 (Apr. 1965), 114ff.

[2] D. Thomson, A. Zilkie, J. E. Bowers, T. Komljenovic, G. T. Reed, L. Vivien, D. Marris-Morini, E. Cassan, L. Virot, J.-M. Fédéli, J.-M. Hartmann, J. H. Schmid, D.-X. Xu, F. Boeuf, P. O'Brien, G. Z. Mashanovich und M Nedeljkovic. „Roadmap on silicon photonics“. In: *Journal of Optics* 18.7 (2016), S. 073003. DOI: 10.1088/2040-8978/18/7/073003.

[3] J. Cardenas, C. B. Poitras, J. T. Robinson, K. Preston, L. Chen und M. Lipson. „Low loss etchless silicon photonic waveguides“. In: *Optics Express* 17.6 (2009), S. 4752. DOI: 10.1364/oe.17.004752.

[4] M. Hopkinson, T. Martin und P. Smowton. „III/V semiconductor devices integrated with silicon“. In: *Semiconductor Science and Technology* 28.9 (2013), S. 090301. DOI: 10.1088/0268-1242/28/9/090301.

[5] H. Kroemer. „Polar-on-nonpolar Epitaxy“. In: *Journal of Crystal Growth* 81.1-4 (1987), S. 193–204. DOI: 10.1016/0022-0248(87)90391-5.

[6] A. Beyer, W. Stolz und K. Volz. „Metastable cubic zinc-blende III/V semiconductors: Growth and structural characteristics“. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 61.2-4 (2015), S. 46–62. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2015.10.002.

[7] J. E. Bowers und T. Komljenovic. „Roadmap on silicon photonics: Light sources for silicon photonics“. In: *Journal of Optics* 18.7 (2016), S. 073008. DOI: 10.1088/2040-8978/18/7/073003.

[8] U. W. Pohl. *Epitaxy of Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-32970-8.

[9] P. W. Epperlein. *Semiconductor Laser Engineering, Reliability and Diagnostics: A Practical Approach to High Power and Single Mode Devices*. John Wiley & Sons, 18. März 2013. 522 S.

[10] M. Zimprich. „Optimierung Ga(NAsP)-basierender Heterostrukturenauf Si-Substrat für Laseranwendungen“. Diss. Philipps-Universität Marburg, 2013.

[11] J. R. Chelikowsky und M. L. Cohen. „Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors“. In: *Physical Review B* 14.2 (1976), S. 556–582. DOI: 10.1103/physrevb.14.556.

[12] D. N. M. Neil W. Ashcroft. *Festkörperphysik*. Gruyter, de Oldenbourg, 1. Jan. 2013.

[13] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Hrsg. von S. Hunklinger. Oldenbourg Wissensch.Vlg, 2006.

[14] P. YU und M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties (Graduate Texts in Physics)*. Springer, 2010.

[15] M. Lundstrom. *Fundamentals of Carrier Transport*. Cambridge University Press, 2000.

[16] K Fletcher und P. N. Butcher. „An exact solution of the linearized Boltzmann equation with applications to the Hall mobility and Hall factor of n-GaAs“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5.2 (1972), S. 212–224. DOI: 10.1088/0022-3719/5/2/010.

[17] B. Gudden und W. Schottky. „Probleme der Ionen und Elektronenleitung in nichtmetallischen festen Körpern“. In: *Z. Tech. Phys.* 16 (1935), S. 323.

[18] B. I. Shklovskii und A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 1984. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4.

[19] H. Fritzsche und M. Cuevas. „Impurity Conduction in Transmutation-Dopedp-Type Germanium“. In: *Physical Review* 119.4 (1960), S. 1238–1245. DOI: 10.1103/physrev.119.1238.

[20] W. Sasaki. „Hopping conduction in phosphorus-doped silicon“. In: *Philosophical Magazine Part B* 52.3 (1985), S. 427–435. DOI: 10.1080/13642818508240613.

[21] N. Mott. „Conduction in glasses containing transition metal ions“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 1.1 (1968), S. 1–17. DOI: 10.1016/0022-3093(68)90002-1.

[22] H. Kamimura, A. Kurobe und T. Takemori. „Magnetoresistance in Anderson-localized systems“. In: *Physica B+C* 117-118 (1983), S. 652–654. DOI: 10.1016/0378-4363(83)90615-0.

[23] D. Thomas. „A review of radiative recombination at isoelectronic donors and acceptors“. In: *J. Phys. Soc. Japan* 21 (1966), S. 265.

[24] L. Bellaiche und D. Vanderbilt. „Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites“. In: *Physical Review B* 61.12 (2000), S. 7877–7882. DOI: 10.1103/physrevb.61.7877.

[25] A. C. Aten, J. Haanstra und H. de Vries. „Fluorescence and Photoconduction in Tellurium-doped Cadmium Sulphide“. In: *Philips Res. Repts* 20 (1965), S. 395–403.

[26] D. G. Thomas, J. J. Hopfield und C. J. Frosch. „Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phosphide“. In: *Physical Review Letters* 15.22 (1965), S. 857–860. DOI: 10.1103/physrevlett.15.857.

[27] A. Erol, Hrsg. *Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems: Physics and Technology*. Springer, 2008.

[28] J. J. Hopfield, D. G. Thomas und R. T. Lynch. „Isoelectronic Donors and Acceptors“. In: *Physical Review Letters* 17.6 (1966), S. 312–315. DOI: 10.1103/physrevlett.17.312.

[29] O. Madelung, Hrsg. *Festkörperprobleme 11 (Advances in Solid State Physics) (German Edition)*. Springer, 1971.

[30] R. A. Faulkner. „Toward a Theory of Isoelectronic Impurities in Semiconductors“. In: *Physical Review* 175.3 (1968), S. 991–1009. DOI: 10.1103/physrev.175.991.

[31] J. C. Phillips. „Cancelation Theorem for Isoelectronic Impurity Binding Energies“. In: *Physical Review Letters* 22.7 (1969), S. 285–287. DOI: 10.1103/physrevlett.22.285.

[32] A. Lindsay und E. P. O'Reilly. „Theory of electronic structure of BGaAs and related alloys“. In: *physica status solidi (c)* 5.2 (2008), S. 454–459. DOI: 10.1002/pssc.200777456.

[33] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson und S. R. Kurtz. „Band Anticrossing in GaInNAs Alloys“. In: *Physical Review Letters* 82.6 (1999), S. 1221–1224. DOI: 10.1103/physrevlett.82.1221.

[34] M. Heidemann, S. Höfling und M. Kamp. „(In,Ga)As/GaP electrical injection quantum dot laser“. In: *Applied Physics Letters* 104.1 (2014), S. 011113. DOI: 10.1063/1.4860982.

[35] E. T.-W. Yu. „Physics and applications of semiconductor heterostructures : I. Measurement of band offsets in semiconductor heterojunctions. II. Theoretical and experimental studies of tunneling in semiconductor heterostructure devices“. Diss. California Institute of Technology, 1991.

[36] R. L. Anderson. „Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]“. In: *IBM Journal of Research and Development* 4.3 (1960), S. 283–287. DOI: 10.1147/rd.43.0283.

[37] F. C. Frank und J. H. van der Merwe. „One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory“. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 198.1053 (1949), S. 205–216. DOI: 10.1098/rspa.1949.0095.

[38] W. A. Jesser und J. H. van der Merwe. „An exactly solvable model for calculating critical misfit and thickness in epitaxial superlattices. II. Layers of unequal elastic constants and thicknesses“. In: *Journal of Applied Physics* 63.6 (1988), S. 1928–1935. DOI: 10.1063/1.341120.

[39] J. Matthews und A. Blakeslee. „Defects in epitaxial multilayers“. In: *Journal of Crystal Growth* 27 (1974), S. 118–125. DOI: 10.1016/s0022-0248(74)80055-2.

[40] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, 31. Jan. 1960. 666 S.

[41] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Berlin Heidelberg, 2009. DOI: 10.1007/978-3-540-85795-2.

[42] O. Rubel und S. D. Baranovskii. „Formation Energies of Antiphase Boundaries in GaAs and GaP: An ab Initio Study“. In: *International Journal of Molecular Sciences* 10.12 (2009), S. 5104–5114. DOI: 10.3390/ijms10125104.

[43] A. Beyer, I. Németh, S. Liebich, J. Ohlmann, W. Stolz und K. Volz. „Influence of crystal polarity on crystal defects in GaP grown on exact Si (001)“. In: *Journal of Applied Physics* 109.8 (2011), S. 083529. DOI: 10.1063/1.3567910.

[44] B. Kunert, I. Nmeth, S. Reinhard, K. Volz und W. Stolz. „Si (001) surface preparation for the antiphase domain free heteroepitaxial growth of GaP on Si substrate“. In: *Thin Solid Films* 517.1 (2008), S. 140–143. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.08.077.

[45] T. Giebel. *Grundlagen der CMOS-Technologie*. Vieweg+Teubner Verlag, 2002. DOI: 10.1007/978-3-663-07914-9.

[46] K. Volz, A. Beyer, W. Witte, J. Ohlmann, I. Németh, B. Kunert und W. Stolz. „GaP-nucleation on exact Si (001) substrates for III/V device integration“. In: *Journal of Crystal Growth* 315.1 (2011), S. 37–47. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.036.

[47] D. Vanderbilt und C. Lee. „Energetics of antiphase boundaries in GaAs“. In: *Physical Review B* 45.19 (1992), S. 11192–11201. DOI: 10.1103/physrevb.45.11192.

[48] W. A. Harrison, E. A. Kraut, J. R. Waldrop und R. W. Grant. „Polar heterojunction interfaces“. In: *Physical Review B* 18.8 (1978), S. 4402–4410. DOI: 10.1103/physrevb.18.4402.

[49] D. A. Antoniadis und I. Moskowitz. „Diffusion of substitutional impurities in silicon at short oxidation times: An insight into point defect kinetics“. In: *Journal of Applied Physics* 53.10 (1982), S. 6788–6796. DOI: 10.1063/1.330067.

[50] D. Mathiot und J. C. Pfister. „Dopant diffusion in silicon: A consistent view involving nonequilibrium defects“. In: *Journal of Applied Physics* 55.10 (1984), S. 3518–3530. DOI: 10.1063/1.332941.

[51] R. B. Fair. „On the role of self-interstitials in impurity diffusion in silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 51.11 (1980), S. 5828–5832. DOI: 10.1063/1.327540.

[52] S. Matsumoto, Y. Ishikawa und T. Niimi. „Oxidation enhanced and concentration dependent diffusions of dopants in silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 54.9 (1983), S. 5049–5054. DOI: 10.1063/1.332776.

[53] L. Royer. „Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces differentes“. In: *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 51 (1928), S. 7–159.

[54] D. W. Pashley. *Epitaxial Growth, Part A (Materials Science and Technology)*. Hrsg. von J. W. Matthews. Seite 2 Introduction. Academic Press, 1975.

[55] W. H. Bragg und W. L. Bragg. „The Reflection of X-rays by Crystals“. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 88.605 (1913), S. 428–438. DOI: 10.1098/rspa.1913.0040.

[56] J. Ohlmann. „Herstellung und Charakterisierung von metamorphen Pufferschichten für Ga(AsP)-Tandem-Solarzellen auf Si“. Diss. Philipps-Universität Marburg, 2012.

[57] H. Asai und K. Oe. „Energy band-gap shift with elastic strain in $Ga_xIn_{1-x}P$ epitaxial layers on (001) GaAs substrates“. In: *Journal of Applied Physics* 54.4 (1983), S. 2052–2056. DOI: 10.1063/1.332252.

[58] C. Ferrari und C. Bocchi. „4 - Strain and composition determination in semiconducting heterostructures by high-resolution X-ray diffraction“. In: *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*. Hrsg. von C. Lamberti. Amsterdam: Elsevier, 2008, S. 93 –132. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53099-8.00004-X.

[59] P. F. Fewster. „X-ray analysis of thin films and multilayers“. In: *Reports on Progress in Physics* 59.11 (1996), S. 1339–1407. DOI: 10.1088/0034-4885/59/11/001.

[60] L. D. Broglie. „Recherches sur la théorie des Quanta“. In: *Annales de Physique* 10.3 (1925), S. 22–128. DOI: 10.1051/anphys/192510030022.

[61] M. Knoll und E. Ruska. „Das Elektronenmikroskop“. In: *Zeitschrift für Physik* 78.5-6 (Mai 1932), S. 318–339. DOI: 10.1007/bf01342199.

[62] P. Kükelhan, A. Beyer, C. Fuchs, M. Weseloh, S. Koch, W. Stolz und K. Volz. „Atomic structure of 'W'-type quantum well heterostructures investigated by aberration-corrected STEM“. In: *Journal of Microscopy* 268.3 (2017), S. 259–268. DOI: 10.1111/jmi.12647.

[63] J. C. Vickerman und I. S. Gilmore, Hrsg. *Surface Analysis: The Principal Techniques*. Wiley, 2009.

[64] *6-Inch Production Microetch System - Model ME601*. Rev. A. Veeco Instruments Inc.

[65] *DektakXT Stylus Profiler Brochure*. Stand: 15.06.18. Bruker. URL: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/StylusProfilometry/Brochures/B516-RevB2-DektakXT_Stylus_Profiler-Brochure.pdf.

[66] J. Teubert. „Interaction between extended and localized electronic states in the region of the metal to insulator transition in semiconductor alloys“. Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen, 2008.

[67] L. J. van der Pauw. „A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape“. In: *Philips Research Reports* 13.1 (1958), S. 1–9.

[68] E. H. Hall. „On a new action of the magnet on electric currents“. In: *American Journal of Science* s3-19.111 (1880), S. 200–205. DOI: 10.2475/ajs.s3-19.111.200.

[69] D. W. Koon. „Effect of contact size and placement, and of resistive inhomogeneities on van der Pauw measurements“. In: *Review of Scientific Instruments* 60.2 (1989), S. 271–274. DOI: 10.1063/1.1140422.

[70] J. Teubert. „Magnetotransport in epitaktischen (Ga,In)(N,As)-Schichten“. Magisterarb. Philipps-Universität Marburg, 2004.

[71] P. R. C. Kent und A. Zunger. „Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys“. In: *Physical Review B* 64.11 (2001), S. 115208. DOI: 10.1103/physrevb.64.115208.

[72] E. P. O'Reilly, A Lindsay, P. J. Klar, A Polimeni und M Capizzi. „Trends in the electronic structure of dilute nitride alloys“. In: *Semiconductor Science and Technology* 24.3 (2009), S. 033001. DOI: 10.1088/0268-1242/24/3/033001.

[73] A. Lindsay und E. P. O'Reilly. „Theory of conduction band dispersion in dilute $B_xGa_{1-x}As$ alloys“. In: *Physical Review B* 76.7 (2007), S. 075210. DOI: 10.1103/physrevb.76.075210.

[74] G. L. W. Hart und A. Zunger. „Electronic structure of BAs and boride III-V alloys“. In: *Physical Review B* 62.20 (2000), S. 13522–13537. DOI: 10.1103/physrevb.62.13522.

[75] C. G. V. de Walle und J. Neugebauer. „Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions“. In: *Nature* 423.6940 (2003), S. 626–628. DOI: 10.1038/nature01665.

[76] O. Madelung. *Semiconductors - Basic Data*. Springer Berlin Heidelberg, 1996. DOI: 10.1007/978-3-642-97675-9.

[77] M. Güngerich, P. J. Klar, W. Heimbrodt, G. Weiser, J. F. Geisz, C. Harris, A. Lindsay und E. P. O'Reilly. „Experimental and theoretical investigation of the conduction band edge of GaN_xP_{1-x}“. In: *Physical Review B* 74.24 (2006), S. 241202. DOI: 10.1103/physrevb.74.241202.

[78] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. Wu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. P. Xin und C. W. Tu. „Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys“. In: *Applied Physics Letters* 76.22 (2000), S. 3251–3253. DOI: 10.1063/1.126597.

[79] A. Lindsay und E. P. O'Reilly. „Unification of the Band Anticrossing and Cluster-State Models of Dilute Nitride Semiconductor Alloys“. In: *Physical Review Letters* 93.19 (2004), S. 196402. DOI: 10.1103/physrevlett.93.196402.

[80] P. R. C. Kent, L Bellaiche und A. Zunger. „Pseudopotential theory of dilute III V nitrides“. In: *Semiconductor Science and Technology* 17.8 (2002), S. 851–859. DOI: 10.1088/0268-1242/17/8/314.

[81] M. Seifikar, E. P. O'Reilly und S. Fahy. „Self-consistent Green's function method for dilute nitride conduction band structure“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.36 (2014), S. 365502. DOI: 10.1088/0953-8984/26/36/365502.

[82] A. Ptak, S. Kurtz, C Curtis, R Reedy und J. Olson. „Incorporation effects in MOCVD-grown (In)GaAsN using different nitrogen precursors“. In: *Journal of Crystal Growth* 243.2 (2002), S. 231–237. DOI: 10.1016/s0022-0248(02)01412-4.

[83] K. Volz, J. Koch, F. Höhnsdorf, B. Kunert und W. Stolz. „MOVPE growth of dilute nitride III/V semiconductors using all liquid metalorganic precursors“. In: *Journal of Crystal Growth* 311.8 (2009), S. 2418–2426. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.210.

[84] M. R. Brozel. *Properties of Gallium Arsenide*. Hrsg. von M. R. Brozel und G. E. Stillman. Inst. of Engineering & Technology, 1996.

[85] L. Bellaiche, S. H. Wei und A. Zunger. „Localization and percolation in semiconductor alloys: GaAsN vs GaAsP“. In: *Physical Review B* 54.24 (1996), S. 17568–17576. DOI: 10.1103/physrevb.54.17568.

[86] F. Masia, G. Pettinari, A. Polimeni, M. Felici, A. Miriametro, M. Capizzi, A. Lindsay, S. B. Healy, E. P. O'Reilly, A. Cristofoli, G. Bais, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli, A. Franciosi, P. J. Klar, K. Volz und W. Stolz. „Interaction between conduction band edge and nitrogen states probed by carrier effective-mass measurements in $GaAs_{1-x}N_x$". In: *Physical Review B* 73.7 (2006), S. 073201. DOI: 10.1103/physrevb.73.073201.

[87] S. Fahy und E. P. O'Reilly. „Intrinsic limits on electron mobility in dilute nitride semiconductors". In: *Applied Physics Letters* 83.18 (2003), S. 3731–3733. DOI: 10.1063/1.1622444.

[88] G. Stillman, C. Wolfe und J. Dimmock. „Hall coefficient factor for polar mode scattering in n-type GaAs". In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 31.6 (1970), S. 1199–1204. DOI: 10.1016/0022-3697(70)90122-8.

[89] G. Pettinari, A. Polimeni, F. Masia, R. Trotta, M. Felici, M. Capizzi, T. Niebling, W. Stolz und P. J. Klar. „Electron Mass in Dilute Nitrides and its Anomalous Dependence on Hydrostatic Pressure". In: *Physical Review Letters* 98.14 (2007), S. 146402. DOI: 10.1103/physrevlett.98.146402.

[90] A. R. Goni, K. Strössner, K. Syassen und M. Cardona. „Pressure dependence of direct and indirect optical absorption in GaAs". In: *Physical Review B* 36.3 (1987), S. 1581–1587. DOI: 10.1103/physrevb.36.1581.

[91] P. J. Klar, H. Grüning, W. Heimbrodt, J. Koch, F. Höhnsdorf, W. Stolz, P. M. A. Vicente und J. Camassel. „From N isoelectronic impurities to N-induced bands in the GaN_xAs_{1-x} alloy". In: *Applied Physics Letters* 76.23 (2000), S. 3439–3441. DOI: 10.1063/1.126671.

[92] B. S. Ma, F. H. Su, K. Ding, G. H. Li, Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin und C. W. Tu. „Pressure behavior of the alloy band edge and nitrogen-related centers in $GaAs_0.999N_0.001$". In: *Physical Review B* 71.4 (2005), S. 045213. DOI: 10.1103/physrevb.71.045213.

[93] D. Lancefield, A. R. Adams und B. J. Gunney. „Investigation of ionized impurity scattering in GaAs and InP using hydrostatic pressure". In: *Applied Physics Letters* 45.10 (1984), S. 1121–1123. DOI: 10.1063/1.95039.

[94] D. Lancefield, A. R. Adams und M. A. Fisher. „Reassessment of ionized impurity scattering and compensation in GaAs and InP including correlation scattering". In: *Journal of Applied Physics* 62.6 (1987), S. 2342–2359. DOI: 10.1063/1.339827.

[95] L. Ivanova, H. Eisele, M. P. Vaughan, P. Ebert, A. Lenz, R. Timm, O. Schumann, L. Geelhaar, M. Dähne, S. Fahy, H. Riechert und E. P. O'Reilly. „Direct measurement and analysis of the conduction band density of states in dilutedGaAs$_{1-x}$N$_x$ alloys". In: *Physical Review B* 82.16 (2010), S. 161201. DOI: 10.1103/physrevb.82.161201.

[96] M. A. Fisher, A. R. Adams, E. P. O'Reilly und J. J. Harris. „Resonant electron scattering due to the central cells of impurities observed in AlGaAs under hydrostatic pressure". In: *Physical Review Letters* 59.20 (1987), S. 2341–2344. DOI: 10.1103/physrevlett.59.2341.

[97] B. Gil, J. Camassel, J. P. Albert und H. Mathieu. „Local symmetry of nitrogen pairs in GaP“. In: *Physical Review B* 33.4 (1986), S. 2690–2700. DOI: 10.1103/physrevb.33.2690.

[98] H. A. McKay, R. M. Feenstra, T. Schmidtling und U. W. Pohl. „Arrangement of nitrogen atoms in GaAsN alloys determined by scanning tunneling microscopy“. In: *Applied Physics Letters* 78.1 (2001), S. 82–84. DOI: 10.1063/1.1337625.

[99] J. Endicott, A. Patanè, J. Ibáñez, L. Eaves, M. Bissiri, M. Hopkinson, R. Airey und G. Hill. „Magnetotunneling Spectroscopy of Dilute Ga(AsN) Quantum Wells“. In: *Physical Review Letters* 91.12 (2003), S. 126802. DOI: 10.1103/physrevlett.91.126802.

[100] A. Patanè, J. Endicott, J. Ibáñez, P. N. Brunkov, L. Eaves, S. B. Healy, A. Lindsay, E. P. O'Reilly und M. Hopkinson. „Breakup of the conduction band structure of dilute $GaAs_{1-y}N_y$ alloys“. In: *Physical Review B* 71.19 (2005), S. 195307. DOI: 10.1103/physrevb.71.195307.

[101] P. R. C. Kent und A. Zunger. „Nitrogen pairs, triplets, and clusters in GaAs and GaP“. In: *Applied Physics Letters* 79.15 (2001), S. 2339–2341. DOI: 10.1063/1.1408275.

[102] J. Teubert, P. J. Klar, W. Heimbrodt, V. Gottschalch, A. Lindsay und E. P. O'Reilly. „Effect of localized B and N states on the magneto-transport of (B,Ga,In)As and (Ga,In)(N,As)“. In: *physica status solidi (b)* 244.1 (2007), S. 431–436. DOI: 10.1002/pssb.200672540.

[103] S. Fahy, A. Lindsay, H. Ouerdane und E. P. O'Reilly. „Alloy scattering ofn-type carriers in GaN_xAs_{1-x}“. In: *Physical Review B* 74.3 (2006), S. 035203. DOI: 10.1103/physrevb.74.035203.

[104] G. Bergmann. „Physical interpretation of weak localization: A time-of-flight experiment with conduction electrons“. In: *Physical Review B* 28.6 (1983), S. 2914–2920. DOI: 10.1103/physrevb.28.2914.

[105] A. E. M. Pollak, Hrsg. *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems (Modern Problems in Condensed Matter Sciences)*. North Holland, 2012.

[106] A. M. Rudolf Gross. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissensch.Vlg, 2012.

[107] J Wu, W Shan und W Walukiewicz. „Band anticrossing in highly mismatched III V semiconductor alloys“. In: *Semiconductor Science and Technology* 17.8 (2002), S. 860–869. DOI: 10.1088/0268-1242/17/8/315.

[108] S. Petznick, L. Ostheim, P. J. Klar, S. Liebich, K. Volz und W. Stolz. „Effect of boron localized states on the conduction band transport in $B_xGa_{1-x}P$“. In: *Applied Physics Letters* 105.22 (2014), S. 222105. DOI: 10.1063/1.4903244.

[109] G. Leibiger, V. Gottschalch, V. Riede, M. Schubert, J. N. Hilfiker und T. E. Tiwald. „Interband transitions and phonon modes in $B_xGa_{1-x}As$ ($0 < x < 0{,}03$) and GaN_yAs_{1-y} ($0 < y < 0{,}037$) : A comparison“. In: *Physical Review B* 67.19 (2003), S. 195205. DOI: 10.1103/physrevb.67.195205.

[110] W. Shan, W. Walukiewicz, J. Wu, K. M. Yu, J. W. Ager, S. X. Li, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman und S. R. Kurtz. „Band-gap bowing effects in $(B_xGa_{1-x})As$ alloys“. In: *Journal of Applied Physics* 93.5 (2003), S. 2696–2699. DOI: 10.1063/1.1540230.

[111] T. Hofmann, M. Schubert, G. Leibiger und V. Gottschalch. „Electron effective mass and phonon modes in GaAs incorporating boron and indium“. In: *Applied Physics Letters* 90.18 (2007), S. 182110. DOI: 10.1063/1.2735669.

[112] T. Sander, J. Teubert, P. J. Klar, A. Lindsay und E. P. O'Reilly. „Effect of localized boron impurities on the line shape of the fundamental band gap transition in photomodulated reflectance spectra of (B,Ga,In)As“. In: *Physical Review B* 83.23 (2011), S. 235213. DOI: 10.1103/physrevb.83.235213.

[113] J. Teubert, P. J. Klar, A. Lindsay und E. P. O'Reilly. „Evidence of localized boron impurity states in (B,Ga,In)As in magnetotransport experiments under hydrostatic pressure“. In: *Physical Review B* 83.3 (2011), S. 035203. DOI: 10.1103/physrevb.83.035203.

[114] H. C. Montgomery und W. L. Feldmann. „Hall-Effect Measurements of n-Type Gallium Phosphide“. In: *Journal of Applied Physics* 36.10 (1965), S. 3228. DOI: 10.1063/1.1702954.

[115] A. Kopylov und A. Pikhtin. „Shallow impurity states and the free exciton binding energy in gallium phosphide“. In: *Solid State Communications* 26.11 (1978), S. 735–740. DOI: 10.1016/0038-1098(78)90731-7.

[116] Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara, Y. Yoshizumi, Y. Morita und A. Sato. „Electrical properties of n-type GaPN grown by molecular-beam epitaxy“. In: *Applied Physics Letters* 88.14 (2006), S. 142109. DOI: 10.1063/1.2193350.

[117] M. Toyama, M. Naito und A. Kasami. „Electron Mobility and Impurity Concentration inn-GaP Crystals Grown by Slow Cooling of Ga Solution“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 8.3 (1969), S. 358–365. DOI: 10.1143/jjap.8.358.

[118] M. Inagaki, K. Ikeda, H. Kowaki, Y. Ohshita, N. Kojima und M. Yamagichi. „Dominant mechanisms of electron scattering in ultra-dilute GaAsN“. In: *physica status solidi (c)* 10.4 (2013), S. 589–592. DOI: 10.1002/pssc.201200383.

[119] S.-H. Wei und A. Zunger. „Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors: Chemical trends“. In: *Physical Review B* 60.8 (1999), S. 5404–5411. DOI: 10.1103/physrevb.60.5404.

[120] B. Gil, M. Baj, J. Camassel, H. Mathieu, C. B. à la Guillaume, N. Mestres und J. Pascual. „Hydrostatic-pressure dependence of bound excitons in GaP“. In: *Physical Review B* 29.6 (1984), S. 3398–3407. DOI: 10.1103/physrevb.29.3398.

[121] H. C. Casey, F. Ermanis und K. B. Wolfstirn. „Variation of Electrical Properties with Zn Concentration in GaP“. In: *Journal of Applied Physics* 40.7 (1969), S. 2945–2958. DOI: 10.1063/1.1658106.

[122] B. Kunert, S. Zinnkann, K. Volz und W. Stolz. „Monolithic integration of Ga(N,As,P)/(B,Ga)P multi-quantum well structures on (001) silicon substrate by MOVPE“. In: *Journal of Crystal Growth* 310.23 (2008), S. 4776–4779. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.07.097.

[123] L. Ostheim, P. J. Klar, S. Liebich, P. Ludewig, K. Volz und W. Stolz. „Interplay of boron localized states and electron transport in $B_xGa_{1-x}As_{0.11}P_{0.89}$:Te“. In: *Semiconductor Science and Technology* 31.7 (2016), 07LT01. DOI: 10.1088/0268-1242/31/7/07lt01.

[124] O. Madelung. *Semiconductors: data handbook*. Springer Science & Business Media, 2012.

[125] C. G. Van de Walle und J. Neugebauer. „Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions“. In: *Nature* 423.6940 (2003), S. 626–628.

[126] S. Liebich, M. Zimprich, A. Beyer, C. Lange, D. J. Franzbach, S. Chatterjee, N. Hossain, S. J. Sweeney, K. Volz, B. Kunert und W. Stolz. „Laser operation of Ga(NAsP) lattice-matched to (001) silicon substrate“. In: *Applied Physics Letters* 99.7 (2011), S. 071109. DOI: 10.1063/1.3624927.

[127] M. Volk und W. Stolz. „Determination of refractive index and direct bandgap of lattice matched BGaP and (BGa)(AsP) materials on exact oriented silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 122.23 (2017), S. 235702. DOI: 10.1063/1.5001894.

[128] N. G. Szwacki und P. Bogusławski. „GaAs:N vs GaAs:B alloys: Symmetry-induced effects“. In: *Physical Review B* 64.16 (2001), S. 161201. DOI: 10.1103/physrevb.64.161201.

[129] O. Madelung, U. Rössler und M. Schulz, Hrsg. *Impurities and Defects in Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b: Group IV-IV and III-V Compounds.* Springer-Verlag, 2003. DOI: 10.1007/b83098.

[130] D. P. Bortfeld, B. J. Curtis und H. Meier. „Electrical Properties of Carbon-Doped Gallium Phosphide“. In: *Journal of Applied Physics* 43.3 (1972), S. 1293–1294. DOI: 10.1063/1.1661261.

[131] C. Michel, S. D. Baranovskii, P. J. Klar, P. Thomas und B. Goldlücke. „Strong non-Arrhenius temperature dependence of the resistivity in the regime of traditional band transport“. In: *Applied Physics Letters* 89.11 (2006), S. 112116. DOI: 10.1063/1.2348771.

[132] P. P. Debye und E. M. Conwell. „Electrical Properties of N-Type Germanium“. In: *Physical Review* 93.4 (1954), S. 693–706. DOI: 10.1103/physrev.93.693.

[133] X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick und W. Seifert. „Nitrogen pair luminescence in GaAs“. In: *Applied Physics Letters* 56.15 (1990), S. 1451–1453. DOI: 10.1063/1.102495.

[134] R. E. Behringer. „Number of Single, Double, and Triple Clusters in a System Containing Two Types of Atoms“. In: *Journal of Chemical Physics* 29.3 (1958), S. 537. DOI: 10.1063/1.1744537.

[135] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford und J. D. Dow. „Theory of Substitutional Deep Traps in Covalent Semiconductors“. In: *Physical Review Letters* 44.12 (1980), S. 810–813. DOI: 10.1103/physrevlett.44.810.

[136] E. L. Warren, A. E. Kibbler, R. M. France, A. G. Norman, P. Stradins und W. E. McMahon. „Growth of antiphase-domain-free GaP on Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition using an in situ AsH3 surface preparation“. In: *Applied Physics Letters* 107.8 (2015), S. 082109. DOI: 10.1063/1.4929714.

[137] H. Ehrenreich und D. Turnbull. *Solid State Physics: Advances in Research and Applications, Vol. 46*. Hrsg. von H. Ehrenreich und D. Turnbull. Academic Press, 1992.

[138] A. Milnes und D. Feucht. *Heterojunctions and Metal Semiconductor Junctions*. Elsevier, 1972. DOI: 10.1016/b978-0-12-498050-1.x5001-6.

[139] W. R. Frensley und H. Kroemer. „Theory of the energy-band lineup at an abrupt semiconductor heterojunction“. In: *Physical Review B* 16.6 (1977), S. 2642–2652. DOI: 10.1103/physrevb.16.2642.

[140] W. A. Harrison. „Elementary theory of heterojunctions“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 14.4 (1977), S. 1016–1021. DOI: 10.1116/1.569312.

[141] J. L. Freeouf und J. M. Woodall. „Schottky barriers: An effective work function model“. In: *Applied Physics Letters* 39.9 (1981), S. 727–729. DOI: 10.1063/1.92863.

[142] J. Tersoff. „Band Lineups at II-VI Heterojunctions: Failure of the Common-Anion Rule“. In: *Physical Review Letters* 56.25 (1986), S. 2755–2758. DOI: 10.1103/physrevlett.56.2755.

[143] W. A. Harrison und J. Tersoff. „Tight-binding theory of heterojunction band lineups and interface dipoles“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 4.4 (1986), S. 1068. DOI: 10.1116/1.583544.

[144] C. G. V. de Walle und R. M. Martin. „Theoretical study of band offsets at semiconductor interfaces“. In: *Physical Review B* 35.15 (1987), S. 8154–8165. DOI: 10.1103/physrevb.35.8154.

[145] M. Cardona und N. E. Christensen. „Acoustic deformation potentials and heterostructure band offsets in semiconductors“. In: *Physical Review B* 35.12 (1987), S. 6182–6194. DOI: 10.1103/physrevb.35.6182.

[146] N. E. Christensen. „Dipole effects and band offsets at semiconductor interfaces“. In: *Physical Review B* 37.9 (1988), S. 4528–4538. DOI: 10.1103/physrevb.37.4528.

[147] C. G. V. de Walle. „Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory“. In: *Physical Review B* 39.3 (1989), S. 1871–1883. DOI: 10.1103/physrevb.39.1871.

[148] W. R. L. Lambrecht, B. Segall und O. K. Andersen. „Self-consistent dipole theory of heterojunction band offsets“. In: *Physical Review B* 41.5 (1990), S. 2813–2831. DOI: 10.1103/physrevb.41.2813.

[149] W. R. L. Lambrecht und B. Segall. „Interface-bond-polarity model for semiconductor heterojunction band offsets“. In: *Physical Review B* 41.5 (1990), S. 2832–2848. DOI: 10.1103/physrevb.41.2832.

[150] G. Zeidenbergs und R. Anderson. „Si-GaP heterojunctions“. In: *Solid-State Electronics* 10.2 (1967), S. 113–123. DOI: 10.1016/0038-1101(67)90028-7.

[151] T. Katoda und M. Kishi. „Heteroepitaxial growth of gallium phosphide on silicon“. In: *Journal of Electronic Materials* 9.4 (1979), S. 783–796. DOI: 10.1007/BF02652896.

[152] A. D. Katnani und G. Margaritondo. „Microscopic study of semiconductor heterojunctions: Photoemission measurement of the valance-band discontinuity and of the potential barriers“. In: *Physical Review B* 28.4 (1983), S. 1944–1956. DOI: 10.1103/physrevb.28.1944.

[153] P. Perfetti, F. Patella, F. Sette, C. Quaresima, C. Capasso, A. Savoia und G. Margaritondo. „Parallel measurements of both heterojunction band discontinuities by synchrotron-radiation photoemission“. In: *Physical Review B* 29.10 (1984), S. 5941–5943. DOI: 10.1103/physrevb.29.5941.

[154] P. Perfetti, F. Patella, F. Sette, C. Quaresima, C. Capasso, A. Savoia und G. Margaritondo. „Experimental study of the GaP-Si interface“. In: *Physical Review B* 30.8 (1984), S. 4533–4539. DOI: 10.1103/physrevb.30.4533.

[155] I. Sakata und H. Kawanami. „Band Discontinuities in Gallium Phosphide/Crystalline Silicon Heterojunctions Studied by Internal Photoemission“. In: *Applied Physics Express* 1 (2008), S. 091201. DOI: 10.1143/apex.1.091201.

[156] I. Németh, B. Kunert, W. Stolz und K. Volz. „Heteroepitaxy of GaP on Si: Correlation of morphology, anti-phase-domain structure and MOVPE growth conditions“. In: *Journal of Crystal Growth* 310.7-9 (2008), S. 1595–1601. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.11.127.

[157] P. Y. Yu und M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-00710-1.

[158] I. Stenger, M.-A. Pinault-Thaury, T. Kociniewski, A. Lusson, E. Chikoidze, F. Jomard, Y. Dumont, J. Chevallier und J. Barjon. „Impurity-to-band activation energy in phosphorus doped diamond“. In: *Journal of Applied Physics* 114.7 (2013), S. 073711. DOI: 10.1063/1.4818946.

[159] A. Beyer. „Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Galliumphosphid auf Silizium“. Diss. Philips-Universität Marburg, 2012.

[160] D. L. Kendall und D. B. D. Vries. „Semiconductor Silicon“. In: *Semiconductor Silicon*. Hrsg. von R. R. Haberecht und E. Kerns. Electrochem. Soc. Proc., 1969. Kap. Diffusion In Silicon, S. 358–421.

[161] R. B. Fair. „Concentration profiles of diffused dopants in silicon“. In: *Impurity doping processes in silicon* 2 (1981).

[162] M. Darnon, R. Varache, M. Descazeaux, T. Quinci, M. Martin, T. Baron und D. Muñoz. „Solar cells with gallium phosphide/silicon heterojunction“. In: AIP Publishing LLC, 2015. DOI: 10.1063/1.4931514.

[163] M. Feifel, T. Rachow, J. Benick, J. Ohlmann, S. Janz, M. Hermle, F. Dimroth und D. Lackner. „Gallium Phosphide Window Layer for Silicon Solar Cells“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.1 (2016), S. 384–390. DOI: 10.1109/jphotov.2015.2478062.

[164] O. N. Tufte und E. L. Stelzer. „Magnetoresistance in Heavily Doped n-Type Silicon“. In: *Physical Review* 139.1A (1965), A265–A271. DOI: 10.1103/physrev.139.a265.

Anhang

Tabelle .1: Zuordnung der Probenbezeichnung zum Wachstumsprozess am Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften in Marburg (WZMW).

Probe	**WZMW**
GaN_xAs_{1-x}-Proben	
GaNAs04	14310
GaNAs08a	14311
GaNAs08b	14314
GaNAs49	18901
GaNAs67	18902
$B_xGa_{1-x}P$-Proben	
GaP:Te/GaP	16333
B1,2GaP:Te/GaP	16342
GaP:Zn/GaP	16993
BGaAsP:Zn/GaP	17026
B0,9GaP:Si/GaP	16526
B1,9GaP:Si/GaP	16527
B3,0GaP:Te/Si	16348
$B_xGa_{1-x}As_{0,11}P_{0,89}$-Proben	
GaAsP	16998
B0,8GaAsP	17003
B1,8GaAsP	17000
B2,8GaAsP	17006
B3,8GaAsP	17001
GaP auf Silizium - Proben	
GaP30	50063
GaP60	50066
GaP86	50243
GaP48	50391
FME44GaP	50124
8GaP	50602
18GaP	50711
28GaP	50616
32GaP	50675
48GaP	50702

Liste der Publikationen

[1] S. Petznick, **L. Ostheim**, P. J. Klar, S. Liebich, K. Volz and W. Stolz, *Effect of boron localized states on the conduction band transport in $B_xGa_{1-x}P$*, Appl. Phys. Lett. 105 222105, (2014).

[2] M.T. Elm, P. Uredat, J. Binder, **L. Ostheim**, M. Schäfer, P. Hille, J. Müßener, J. Schörmann, M. Eickhoff and P. J. Klar, *Doping-Induced Universal Conductance Fluctuations in GaN Nanowires*, Nano Lett. 15 (12), 7822-7828 (2015).

[3] **L. Ostheim**, P. J. Klar, S. Liebich, P. Ludewig, K. Volz and W. Stolz, *Interplay of boron localized states and electron transport in $B_xGa_{1-x}As_{0.11}P_{0.89}$:Te*, Semicond. Sci. Technol. 31 (7), (2016).

[4] J. Jiang, **L. Ostheim**, D. Hartung, Y. Lu, D. M. Hofmann, M. Eickhoff, P. J. Klar, *Transport mechanisms in SnO_2:N,H thin film grown by chemical vapor deposition*, Phys. Status Solidi B 1700003, (2017).

[5] J. Jiang, **L. Ostheim**, M. Kleine-Boymann, D. Hofmann, P. J. Klar, M. Eickhoff, *Evidence for nitrogen-related deep acceptor states in SnO_2 grown by chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 122 (21), (2017).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Der Dank gilt:

Prof. Dr. Peter J. Klar für die Betreuung dieser Arbeit, sein Vertrauen sowie die Ratschläge, Diskussionen und Ermutigungen.

Prof. Dr. Sangam Chatterjee für die Begutachtung dieser Arbeit, die praktischen Ratschläge bei technischen Problemen und für die Diskussionen.

Dr. Matthias Elm und Patrick Uredat für die zahlreichen Diskussionen, Erklärungen und Ratschläge.

Der ganzen AG Klar, Ehemaligen der AG Klar und dem I. Physikalischen Institut der Uni Giessen für das nette, humorvolle und förderliche Arbeitsklima sowie die unbürokratischen Wege bei Problemen und Hilfestellungen. Der Elektronik- und Feinmechanischen Werkstatt des FB07 der Uni Giessen für die Reparaturen und Anfertigungen von Teilen. Hans Peter Jorde für die Unterstützung bei Computerproblemen.

Der physikalischen Chemie der Universität Giessen, Dr. Marcus Rohnke, Yannik Moryson und Dr. Joachim Sann für die SIMS- und XPS-Messungen sowie die hilfreichen Diskussionen.

Der DFG für die Finanzierung des Projektes: „Einfluss von B und N isovalenten Störstellen auf den Elektronentransport in GaAs und GaP-basierten Mischkristallen für Silicium-Photonik und Photovoltaik“. Dem Graduiertenkolleg GRK 1782 „Funktionalisierung von Halbleitern“ in Marburg für die Ausbildungsarbeit und die finanzielle Unterstützung von Konferenzreisen.

Prof. Dr. Kerstin Volz, Prof. Dr. Wolfgang Stolz und Mitarbeitern ihrer AGs, Dr. Andreas Beyer, Eduard Sterzer, Dr. Peter Ludewig, Michael Volk und der NASP III/V GmbH für die Bereitstellung der Proben, TEM-, AFM-Messungen und für die Diskussionen.

Dr. Steve Petznick und Dr. Jörg Teubert für die Weitergabe von Erfahrungen, Messprogrammen und Tipps beim Umgang mit den Messapparaturen. Dr. Jie Jiang für die wissenschaftliche Zusammenarbeit. David Hartung für die Latex-Vorlage.

Den Korrekturlesern für die Mühe, die Geduld und für die Ratschläge.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern für die Förderung, Ermutigung und das Verständnis.

In ganz besonderer Weise meiner Frau Maren, was sich nicht in Worte fassen lässt.

Vielen Dank!

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Lars Robert Ostheim