

# 1 Einleitung

In den letzten zwanzig Jahren haben immer empfindlichere und hochauflösendere Messinstrumente dazu beigetragen, in die Nanowelt der Festkörper und der Festkörperoberflächen vorzudringen. Der technologische Fortschritt führte dazu, dass Halbleiterbauelemente immer weiter miniaturisiert wurden. Mittlerweile wird daran gearbeitet, in einer neuen Generation von noch kleineren Bauelementen funktionelle Bausteine aus atomaren und molekularen Einheiten zu realisieren.

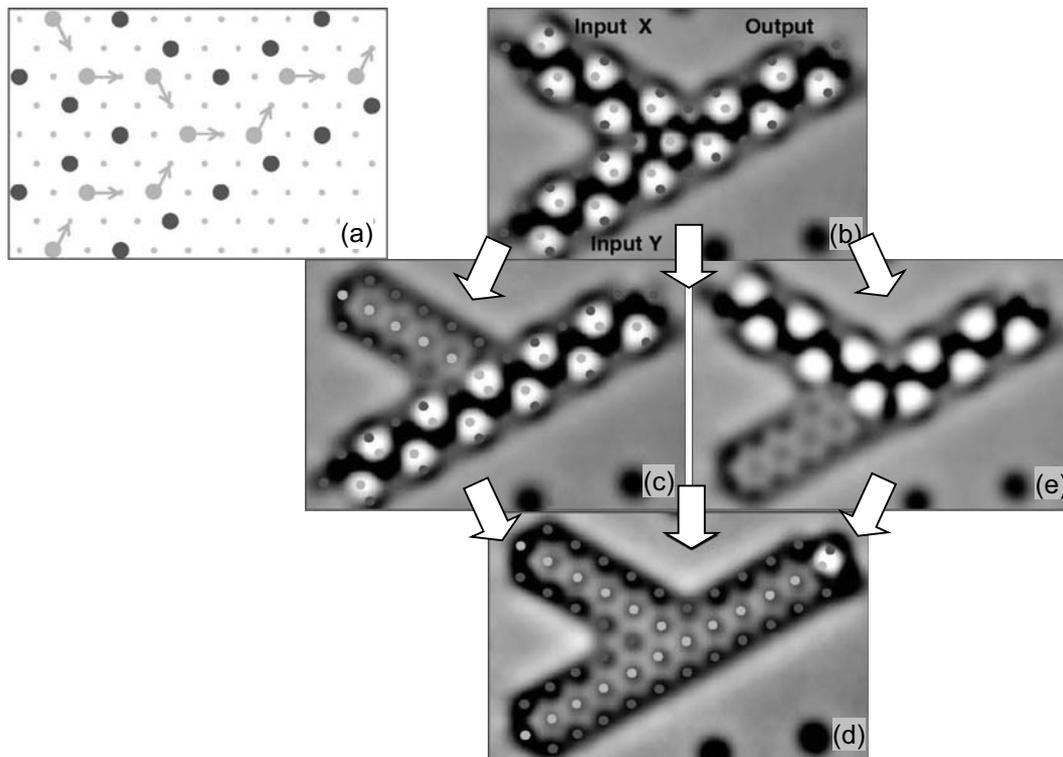
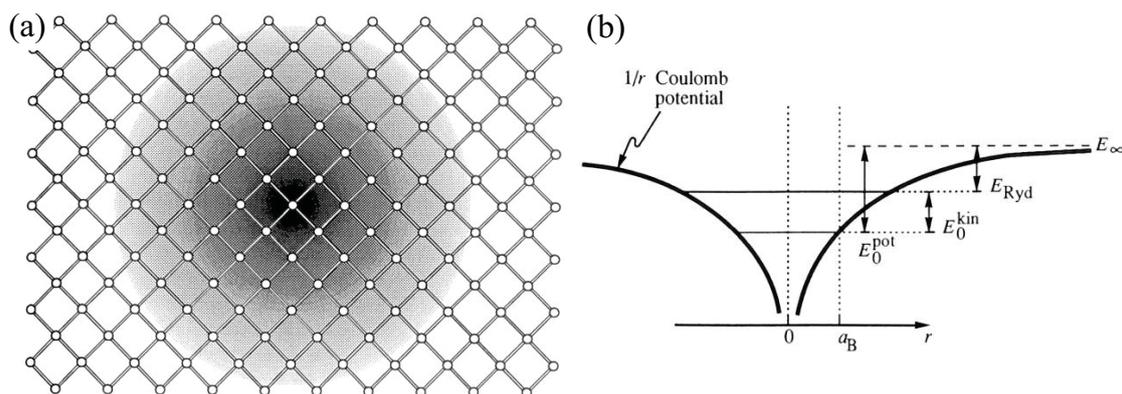


Abbildung 1-1: Logisches UND-Gatter aus CO-Molekülen. (a) Modell des Gatters. Die hellgrauen dicken Punkte geben die Positionen der CO-Moleküle vor dem Hopping an, die Pfeile weisen auf die Endpositionen. (b-d) Sequenz von STM-Bildern, die die Arbeitsweise des Gatters zeigen. (b) ist die Ausgangsposition, (c) zeigt das Ergebnis, nachdem nur Input X getriggert wurde. Wird anschließend Input Y getriggert, erhält man Konfiguration (d). Triggert man von der Ausgangsposition (b) zunächst Input Y, erhält man das Zwischenstadium (e). Wird dann X getriggert, landet man wieder bei (d) (Bild nach [Hei02]).

Das Rastertunnelmikroskop (*scanning tunneling microscope* STM), 1982 von Binnig und Rohrer entwickelt [Bin82a], [Bin82b], war und ist ein wesentlicher Wegbereiter bei der Erkundung der atomaren und elektronischen Struktur von Festkörpern und ihren Oberflächen im Realraum. Das STM hat zu einer Fülle von neuen Erkenntnissen über die Eigenschaften von Festkörpern geführt, und es hat Wege zu neuen „Spielwiesen“ eröffnet. Ein junges Beispiel sind die mit dem STM per Atommanipulation präparierten Molekülkaskaden, eine Art Dominospiel aus Molekülen auf einer Festkörperoberfläche, mit Hilfe derer kleinste logische Schaltungen realisiert werden können [Hei02] (Abbildung 1-1).

Im Gegensatz zu mittelnden Methoden wie der optischen Spektroskopie oder der Elektronenmikroskopie ist das STM sensitiv auf die lokale elektronische Struktur einer Oberfläche bis zur atomaren Skala. Es ermöglicht die orts- und energieaufgelöste Untersuchung von Inhomogenitäten und einzelnen Punktdefekten, die sich in ihren elektronischen Eigenschaften vom Wirtsmaterial unterscheiden, wie z.B. Leerstellen [Len94], Antisite-Defekte [Fee93] und Adsorbate [Str87].



**Abbildung 1-2: Donator im Volumen eines kristallinen Festkörpers: (a) Vergleich zwischen der Ausdehnung der delokalisierten Wellenfunktion und der Längenskala des atomaren Gitters. (b) Berechnung der Eigenenergien des Donators analog zum Wasserstoffatom (beide Bilder aus [Schu93]).**

Auch Donatoren und Akzeptoren stellen Defekte in einem ansonsten perfekten Halbleiterkristall dar. Die flachen Eigenzustände einzelner Donatoren und Akzeptoren in einem unendlich ausgedehnten Volumenkristall sind bereits ausgiebig theoretisch untersucht worden [Schu93], [End97] (Abbildung 1-2). Die zugehörigen Wellenfunktionen lassen sich meist im Wasserstoffmodell beschreiben und sind auf der Längenskala des Donator- bzw. Akzeptor-Bohrradius (einige nm bis einige 10 nm) ausgedehnt (Abbildung 1-3(a)). Der topographische Kontrast von Donatoren wurde in Tunnelmikroskopexperimenten untersucht [Zhe94], [Ebe01], und erste tunnelspektroskopische Ergebnisse an einzelnen oberflächennahen Donatoren liegen vor [Saut03], [Fee02], [Dom99].

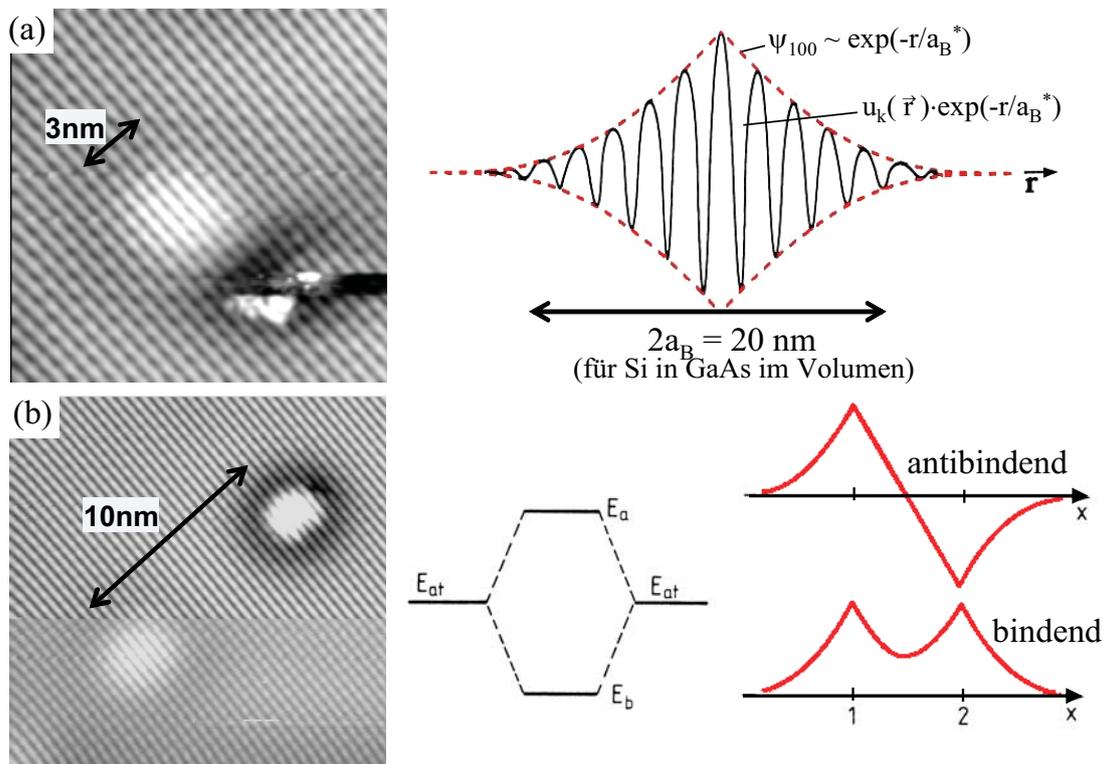
Die hier vorgestellten Experimente konzentrieren sich auf das System GaAs:Si(110). Die untersuchten Si-Dotierkonzentrationen liegen im Bereich von einigen  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . In diesem Konzentrationsbereich werden die Si-Atome in der Regel auf Ga-Plätzen eingebaut und wirken als Donatoren, d.h. in dem untersuchten Material kommen so gut wie keine Akzeptoren vor [Dom96]. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine Einführung in die physikalischen (Kapitel 2) und experimentellen Grundlagen (Kapitel 3) gegeben. Die Interpretation von Tunnelspektren spielt eine zentrale Rolle in dieser Arbeit, weshalb in Kapitel 4 Tunnelspektren, die auf der ungestörten GaAs(110)-Oberfläche gemessen wurden, mit Hilfe numerischer Rechnungen analysiert werden.

Die spektroskopische Charakterisierung von einzelnen  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ -Donatoren (Kapitel 5) bildet den Ausgangspunkt für die anschließende Analyse der Donatorkomplexe (Kapitel 6), bei der die Ergebnisse des Einzeldonators als Referenz verwendet werden. An den Donatorkomplexen wurde eine im Vergleich zum Einzeldonator sehr reichhaltige spektrale Struktur beobachtet. Die analysierten Komplexe bestehen aus zwei oder drei Siliziumdonatoren nahe der GaAs(110)-Oberfläche; die Abstände zwischen den Donatoren sind in der Größenordnung des Volumen-Bohradius (Abbildung 1-3). Zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen werden verschiedene Modellvorstellungen diskutiert. Dabei hat sich der Ansatz als der plausibelste herausgestellt, der die experimentellen Beobachtungen auf das Ausbilden von Molekülzuständen mit wasserstoffmolekülartigen Eigenschaften zurückführt (Abbildung 1-3(b)). Die elektronischen Zustände der  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ -Donatorkomplexe in der Halbleitermatrix GaAs werden mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und -spektroskopie (STS) bei 8 K untersucht. Dabei wird die Möglichkeit des Rastertunnelmikroskops genutzt, spektroskopische Informationen mit Informationen über die Realraumstruktur unmittelbar zu verknüpfen und so die Zustände einzelner Donatoren sowie von Donatorkomplexen im Realraum abzubilden.

Das System GaAs:Si ist gut geeignet zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Donatorkomplexen, denn sogar bei hohen Dotierkonzentrationen (einige  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) können

einzelne Donatoren identifiziert werden<sup>1</sup>, und auf Längenskalen von einigen 10 nm werden lokal variierende Donatorkonzentrationen und Komplexgeometrien (linear, gewinkelt etc.) beobachtet.

In der Literatur wurden bereits Molekülzustände an Modellsystemen untersucht, etwa bei der Spektroskopie künstlicher Moleküle aus Halbleiterquantenpunkten ([Sche98], [Bli98]). In solchen Modellsystemen kann die Abhängigkeit der Moleküleigenschaften von Parametern wie Molekülgröße und -geometrie gezielt analysiert werden. Bislang gibt es keine Untersuchungen dazu, ob auch Punktdefekte in einer Festkörpermatrix ein solches Modellsystem darstellen können.



**Abbildung 1-3:** (a) Links: Konstantstromtopographie eines oberflächennahen Donators. Der Donator bewirkt eine langreichweitige Erhebung, die dem Kontrast der atomaren Reihen überlagert ist. Rechts: Skizze der wasserstoffartigen delokalisierten Wellenfunktion des Donators im Volumen zu den Quantenzahlen  $n = 1$  und  $l = m_l = 0$ . Die Wellenfunktion ist das Produkt der gitterperiodischen Blochfunktion  $u_k(\vec{r})$  und der Einhüllenden  $\psi_{100}$ . Die Modulation von  $u_k(\vec{r})$  ist *nicht* maßstabsgerecht in Bezug auf die Gitterkonstante von GaAs (aus [Schu93]). (b) Links: Konstantstromtopographie eines Donatorkomplexes aus zwei oberflächennahen Donatoren, der Abstand zwischen den beiden Donatoren liegt in der Größenordnung des Bohrradius. Rechts: Bei der Ausbildung einer Molekülbindung spalten die atomaren Energieniveaus  $E_{at}$  in ein bindendes Niveau  $E_b$  und ein antibindendes Niveau  $E_a$  auf. Ganz rechts sind die zugehörigen Wellenfunktionsprofile skizziert.

An der GaAs(110)-Spaltfläche sind im Bereich der Bandlücke keine Oberflächenzustände vorhanden [Fee87]. Daher wird durch Anlegen der Probenspannung die Bandverbiegung an der Oberfläche modifiziert, und je nach Spannung liegt an der Oberfläche eine Ladungsverarmungszone oder -ansammlungszone vor. Über die Probenspannung wird im Bereich des Tunnelkontakts die Konzentration der freien Elektronen an der Oberfläche eingestellt. Die Elektronendichte an der Oberfläche bestimmt wiederum die lokalen Eigenschaften der Ab-

<sup>1</sup> Der Kontrast in der Konstantstromtopographiemessung ist im Bereich von einigen nm lokalisiert, und bei diesen Konzentrationen clustern die Si-Atome nicht.

schirmung von geladenen Defekten, wie etwa Donatoren<sup>2</sup>, so dass zwei qualitativ unterschiedliche Zustände, die durch die Konzentration der freien Elektronen an der Oberfläche charakterisiert sind, beobachtet werden.

Zur Modellierung der experimentellen Beobachtungen wurden numerische Simulationsrechnungen durchgeführt. Die verwendeten Prozeduren werden am Beispiel des Einzeldonators eingeführt (Abschnitte 5.4 und 5.5) und dann entsprechend bei den Donatorkomplexen eingesetzt (Abschnitte 6.2 und 6.3). Der zugrunde liegende Algorithmus ist in den Anhängen A bis D erläutert. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsrechnungen zeigt, dass recht einfache Modelle den beobachteten Sachverhalt qualitativ korrekt wiedergeben. Die Rechnungen geben darüber hinaus Aufschluss über den Einfluss der wesentlichen Parameter der in den Modellrechnungen verwendeten Potentiale.

- [Bin82a] G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy*, *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
- [Bin82b] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [Bli98] R. H. Blick, D. Pfannkuche, R. J. Haug, K. v. Klitzing, K. Eberl, *Formation of a Coherent Mode in a Double Quantum Dot*, *Phys. Rev. Lett.* **80** (18) 4032 (1998).
- [Dom96] C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, K. Urban, *Microscopic identification of the compensation mechanisms in Si-doped GaAs*, *Phys. Rev. B* **54** (15) 10288 (1996).
- [Dom99] R. Dombrowski, Chr. Steinebach, Chr. Wittneven, M. Morgenstern, R. Wiesendanger, *Tip-induced band bending by scanning tunneling spectroscopy of the states of the tip-induced quantum dot on InAs(110)*, *Phys. Rev. B* **59** (12) 8043 (1999).
- [Ebe01] Ph. Ebert, *Atomic structure of point defects in compound semiconductor surfaces*, *Curr. Opin. Sol. Stat. Mat. Sci.* **5**, 211 (2001).
- [End97] R. Enderlein, N. J. M. Horing, *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*, World Scientific, Singapur (1997), p. 334 ff.
- [Fee87] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, *Tunneling Spectroscopy of the GaAs(110) surface*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5** (4) 923 (1987).
- [Fee93] R. M. Feenstra, J. M. Woodall, G. D. Pettit, *Observation of bulk defects by scanning tunneling microscopy and spectroscopy: Arsenic antisite defects in GaAs*, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1176 (1993).
- [Fee02] R. M. Feenstra, G. Meyer, F. Moresco, K. H. Rieder, *Low-temperature scanning tunnelling spectroscopy of n-type GaAs(110) surfaces*, *Phys. Rev. B* **66**, 165204 (2002).
- [Hei02] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta, D. M. Eigler, *Molecule Cascades*, *Science* **298**, 1381 (2002).
- [Len94] G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown, M. Weimer, J. Gryko, R. E. Allen, *Geometry and electronic structure of the arsenic vacancy on GaAs(110)*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 836 (1994).
- [Saut03] K. Sauthoff, M. Wenderoth, J. K. Garleff, T. C. G. Reusch, R. G. Ulbrich, *High-Resolution scanning tunneling spectroscopy of a single Si donor in the GaAs(110) surface at 8 and 80 K*, in: *Physics of Semiconductors 2002, Proceedings of the 26th International Conference on the Physics of Semiconductors Edinburgh 29 July – 2 August 2002* (IOP Conf. Ser. 171, Hrsg. A. R. Long and J. H. Davies), Bristol and Philadelphia (2003).
- [Sche98] G. Schedelbeck, W. Wegscheider, M. Bichler, G. Abstreiter, *Coupled Quantum Dots Fabricated by Cleaved Edge Overgrowth: From Artificial Atoms to Molecules*, *Science* **278**, 1792 (1997).
- [Schu93] E. F. Schubert, *Doping in III-V Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge UK (1993).
- [Str87] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, *Local state density and long-range screening of adsorbed oxygen atoms on the GaAs(110) surface*, *Phys. Rev. Lett.* **58** (16) 1668 (1987).
- [Zhe94] J. F. Zheng, X. Liu, N. Newman, E. R. Weber, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *Scanning tunneling microscopy studies of Si donors ( $Si_{Ga}$ ) in GaAs*, *Phys. Rev. Lett.* **72** (10) 1490 (1994).

---

<sup>2</sup> Eigentlich wird nur das Donator-Rumpf-Potential  $V^+(\vec{r})$  abgeschirmt.