

Lokale Gitterumgebung von Indium in GaN, AlN und InN

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. Nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Jakob Penner

aus

Meckenheim

Bonn 2007

Angefertigt mit Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden
2. Referent: Prof. Dr. Karl Maier

Tag der Promotion: 12. Juli 2007

Erscheinungsjahr: 2007

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
Kapitel 1, Die Gruppe III-Nitrid Verbindungshalbleiter	9
1.1 Physikalische Eigenschaften	9
1.2 Anwendungen	12
1.3 Herstellung	15
1.3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)	15
1.3.2 Hydrid-Gasphasenepitaxie (HVPE)	15
1.3.3 Molekularstrahl Epitaxie (MBE)	16
1.4 Probleme der Epitaxie	16
1.5 Implantation	20
1.6 Thermisches Ausheilen der Implantationsschäden	22
Kapitel 2, Die Methode	25
2.1 Die PAC-Methode	25
2.1.1 Die Theorie, Die ungestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation	26
2.1.2 Die Störung der Winkelkorrelation durch einen EFG	28
a) Quadrupolwechselwirkung für einen axialsymmetrischen EFG	30
b) Quadrupolwechselwirkung für einen nicht-axialsymmetrischen EFG ...	32
c) EFG eines hexagonalen Kristallgitters	34
2.1.3 Anforderungen an Sondenkerne	37
2.2 Messapparatur und Auswertung der Experimente	41
2.2.1 Der Aufbau der Messapparatur	41
Der PAC-Ofen	43
Der Kryo-Refrigerator	43
2.2.2 Die Datenanalyse	44
Die R-Werte Berechnung	44
2.2.3 Die Anpassung der Störfunktion an die Daten	46
2.2.4 Die apparative Anisotropie	48

Kapitel 3, Die Probenpräparation	51
3.1 Das Probenmaterial	51
3.2 Die Implantation	52
3.3 Das Ausheilen der Implantationsschäden	55
Kapitel 4, PAC-Messungen	57
4.1 PAC-Messungen an GaN	61
4.1.1 Vorgegangene Messungen	61
4.1.2 Orientierungsmessungen	64
4.2 Untersuchung einiger Ausheilverfahren für GaN	66
4.2.1 Tempern unter Vakuum	66
4.2.2 PAC-Messungen unter Vakuum	67
4.2.3 Tempern unter Stickstoff-Atmosphäre	69
4.2.4 PAC-Messungen an GaN ausgeheilt unter Stickstoff	69
4.2.5 Tempern unter einer NH ₃ -N ₂ -Mischungsatmosphäre	71
4.2.6 PAC-Messungen unter einer Ammoniak-Stickstoff-Mischung	72
4.3 PAC Untersuchungen des Einflusses einer AlN-Schutzschicht auf GaN	75
4.3.1 Orientierungsmessungen	77
4.3.2 Temperaturabhängige Messungen an GaN mit einer AlN – Abdeckend	78
4.4 Gallium-Nitrid(GaN) auf alternativen Substrat Silizium(111)	81
4.4.1 Messungen und Ergebnisse	82
4.4.1.1 Ausheilverhalten der Probe MD 735 (GaN/Si(111))	82
4.4.1.2 Diskussion des ungestörten Anteils	84
4.4.1.3 Verhalten der Sonden in defekter Umgebung	85
4.4.1.4 Diskussion des gestörten Sondenanteils	85
4.4.2 Variation der In-Dosis, sowie die Abhängigkeit von der SiN – Maske	86
4.5 Zusammenfassung der Messergebnisse an GaN	91
Kapitel 5, PAC-Untersuchungen an AlN	95
5.1 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ¹¹¹ In	95
5.2 Temperaturabhängige Messungen	98
5.2.1 Diskussion des ungestörten EFG	101
5.2.2 Diskussion des neuen Effektes	102
5.3 PAC-Messungen an einer 0,5 µm dicken AlN-Probe mit der Sonde ¹¹¹ In	104

Kapitel 6, PAC-Untersucungen an InN	107
6.1 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In	107
6.2 Temperaturabhängige Messungen in InN	110
6.3 Variation der Indiumkonzentration	112
Zusammenfassung	117
Temperaturabhängige Messungen	119
Anhang A, Der EFG als Funktion der Gitterverzerrung	121
Anhang B, PAC-Messungen der Proben MD 736 und MD 737	125
Literaturverzeichnis	127
Danksagung	133
Lebenslauf	135

„ Zum Glück macht im heutigen Leben nicht nur die Zeit rasante Schritte, sondern auch die Forschung und Entwicklung.“



Einleitung

Lange Zeit verliefen die Forschungen und Untersuchungen an den Gruppen-III-V-Verbindungshalbleitern ziemlich gedämpft. Grund dafür war, dass die beherrschten Verbindungshalbleiter sich auf Gruppe-III (Aluminium, Gallium, Indium) und Gruppe-V (Arsenid, Phosphor)-Verbindungen beschränkten. Zwar waren die Vorteile der LEDs und insbesondere des roten Lasers, die auf diesen Materialien basierten, enorm, doch leider konnte damit nur ein Teil des sichtbaren Bereichs abgedeckt werden.

Die auf Siliziumcarbid (SiC, indirekter Halbleiter) basierenden blauen LEDs, besaßen bei weitem nicht die Leuchtstärke, um sich zu etablieren.

Erst Mitte der 90er – Jahre sorgte die Herstellung einer **blauen Leuchtdiode** auf Galliumnitridbasis [Nak 98] weltweit für einen sprunghaften Anstieg des Interesses an den optischen Eigenschaften der Gruppe-III –Nitride (GaN, AlN und InN), der bis heute anhält.

Die hexagonalen Gruppe-III-Nitride $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ weisen große, direkte Bandlücken auf, die über einen großen Bereich von 1,89 eV (InN) über 3,38 eV (GaN) bis 6,19 eV (AlN) nahezu frei einstellbar sind. Dadurch sind die Gruppe-III-Nitride insbesondere für optoelektronische Anwendungen wie Photodetektoren, Lichtemittierende Dioden (LED) und Laserdioden vom roten bis in den ultravioletten Spektralbereich hervorragend geeignet. Zusätzlich besitzen die genannten Nitride, im Vergleich zu bisher für elektronische Bauelemente verwendete Halbleitermaterialien (Si, GaAs), deutlich höhere Durchbruchspannungen, bessere thermische Leitfähigkeiten, höhere Sättigungsgeschwindigkeiten der Elektronen und eine höhere thermische Stabilität. Dadurch sind sie auch für Anwendungen in der Leistungs- und Hochfrequenzelektronik sowie in der Hochtemperaturelektronik hervorragend geeignet.

Blaue Laser finden aber auch Einsatz in der Drucktechnik, sowie in Chemie, Medizin und Sensorik.

Durch seine hohe Elektronendriftgeschwindigkeit $v_d = 2 \cdot 10^7$ cm/s (Si: $v_d = 1 \cdot 10^7$ cm/s, GaAs $v_d = 2 \cdot 10^7$ cm/s) eignet sich GaN zur Entwicklung und Herstellung moderner Transistoren, die in zunehmendem Maße in der Telekommunikationstechnologie benötigt werden. Inzwischen ist es nicht nur gelungen, die Helligkeit farbiger Leuchtdioden beträchtlich zu steigern, sondern auch **weißes Licht** mit LEDs zu erzeugen und dieses sogar als Raumlicht zu nutzen.

Den Erfolgen, die auf den Gruppe III-Nitriden basierenden Bauelemente, stehen momentan noch viele physikalische Fragen und Probleme gegenüber.

Das LEDs auf Basis von GaN überhaupt blau bzw. weiß leuchten, ist vor allen Dingen deshalb so überraschend, weil die kristalline Qualität des bisher verwendeten Materials alles andere als perfekt ist. GaN-LEDs leuchten trotz einiger Milliarden Defekte pro Quadratzentimeter, während bei allen anderen Halbleiter-Leuchten bereits bei mehr als tausend Defekten pro Quadratzentimeter die Effizienz erheblich nachlässt. Deshalb mussten stets hochgradig perfekte Einkristalle eingesetzt werden, um darauf die LEDs zu fertigen.

Das Hauptproblem in der Herstellung von Bauelementen lag und liegt an der Schwierigkeit, aus GaN große Einkristalle herzustellen, um daraus hochwertige GaN-Wafer zu fertigen, und an der für fast alle optoelektronischen Bauelemente notwendigen p-Typ Dotierung.

Der Grund für das Problem: Anders als beim Galliumarsenid lassen sich brauchbare Halbleiter-Kristalle aus Galliumnitrid nicht so ohne weiteres züchten. Sie bestehen aus Gallium und Stickstoff. Bislang dampft man beide Bestandteile Schicht für Schicht auf eine Unterlage aus Saphir, Siliziumcarbid oder (111) Silizium. Das Problem ist, dass Saphir, SiC und (111) Si eine andere Kristallstruktur als das Galliumnitrid haben, wodurch der entstehende Kristall spürbar verzerrt und verbogen wird, was seine Leuchtkraft drastisch reduziert.

Zur Herstellung von Hochtemperatur- und Hochleistungsbaulementen und deren Einsatz in integrierten Schaltkreisen wird eine laterale Strukturierungsmethode benötigt. Für diese Zwecke wird in der Silizium-Technologie hauptsächlich die Ionenimplantation eingesetzt. Diese bietet die Möglichkeit, nahezu alle gewünschten Dotieratome unter genauer Kontrolle der Konzentration und Tiefe in einem Wirtskristall einzubringen. Es treffen hochenergetische Ionenstrahlen auf das Wirtsmaterial und dringen in dieses ein. Leider werden dadurch Strahlenschäden erzeugt. Diese Implantationsschäden müssen anschließend durch eine geeignete Wärmebehandlung ausgeheilt werden.

Dies bereitet jedoch in den Gruppe III-Nitriden einige Schwierigkeiten. Wegen ihrer hohen Schmelzpunkte setzt das thermische Ausheilen der Gitterschäden erst bei Temperaturen ein, bei denen der Kristall sich bereits zu zersetzen beginnt. Dabei diffundiert Stickstoff aus der Oberfläche. Deshalb ist es wichtig, den Schadenaufbau während der Implantation und des anschließenden Ausheilens zu verstehen, d.h. die, bei der Implantation entstandenen Defekte genauer zu untersuchen.

Hierfür wurden in dieser Arbeit Untersuchungen zum Implantations- und Ausheilverhalten von Aluminiumnitrid (AlN), Galliumnitrid (GaN) und Indiumnitrid (InN) durchgeführt.

Es gibt eine Vielzahl von experimentellen Verfahren zur Bestimmung elektrischer und magnetischer Hyperfeinwechselwirkungen wie etwa die Mössbauer-Spektroskopie, die kernmagnetische Resonanz, die Tieftemperatur-Kernorientierung und andere. In dieser Arbeit ist die Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (im Englischen: Perturbed Angular Correlation - PAC) eingesetzt worden, die eine Beobachtung der Kernspinpräzession infolge der Hyperfeinwechselwirkung ermöglicht. Das Verfahren verwendet radioaktive Sondenkerne, bei deren Zerfall Kaskaden zweier aufeinander folgender γ -Quanten emittiert werden und besteht in der zeitlich differentiellen Messung der Anisotropie der Koinzidenz-Zählrate dieser beiden γ -Quanten. Die PAC-Methode erfordert immer die Dotierung der zu untersuchenden Substan-

zen mit geeigneten radioaktiven Sondenatomen. Die Probenherstellung ist deshalb im Allgemeinen deutlich aufwendiger als bei anderen hyperfeinspektroskopischen Verfahren, die mit stabilen Kernen arbeiten. Zu den Vorteilen der PAC-Methode zählen Informationen über die direkte Gitterumgebung eines radioaktiven Sondenatoms die geringe Konzentration der Sondenatome und die Temperaturunabhängigkeit der Anisotropie und damit der Größe des Mess-Effektes. In der vorliegenden Arbeit ist die Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ eingesetzt worden, in deren Zerfall eine für zeitlich differentielle PAC-Messungen besonders günstige γ - γ -Kaskade auftritt. Zudem ist die Sonde In isoelektronisch zu Ga und Al bzw. selbst Bestandteil in InN. Die Störung durch die Sonde als Fremdatom ist also minimal.

Nach einer Einleitung über die physikalischen Eigenschaften der Nitride, deren Herstellung und den Untersuchungsstand zur Implantation in den Nitriden in Kapitel 1, werden in Kapitel 2 die in dieser Arbeit verwendete experimentelle Methode (PAC) und die Datenanalyse vorgestellt. Kapitel 3 beschreibt dann die verwendeten Materialien und die Probenpräparation. Die folgende Kapitel 4, 5 und 6 beinhalten die PAC-Messungen zu dem Ausheilverhalten von GaN, AlN und InN nach der Implantation sowie dosis- und temperaturabhängige PAC Untersuchungen. Am Ende werden die wichtigsten Ergebnisse nochmal zusammengefasst. Die Anhänge beinhalten kurze Erläuterungen zum „Der EFG als Funktion der Gitterverzerrung“ (Anhang A), sowie „PAC-Spektren der Probe MD 736 und MD 737“ (Anhang B).

Kapitel 1

Überblick:

Die Gruppe III-Nitrid Verbindungshalbleiter

1.1 Physikalische Eigenschaften

Die Gruppe III-Nitride können in drei verschiedenen Kristallmodifikationen vorkommen, der Wurtzit-, der Zinkblende- und der Kochsalzstruktur, wobei letztere nur bei sehr hohen Drücken auftritt. Im Gegensatz zu den „herkömmlichen“ III-V Halbleitern wie GaAs und InP, die in kubischer Zinkblendestruktur kristallisieren, ist die thermodynamisch stabile Phase der III-Nitride die hexagonale Wurtzitstruktur (α -Phase).

Sowohl die Zinkblende- aber vor allem die Wurtzit- Kristallstruktur bestehen aus zwei gegeneinander versetzten Untergittern (α -Phase: hcp, β -phase: fcc), die jeweils von einer Atomsorte eingenommen werden. Somit besteht die Stapelfolge abwechselnd aus einer Stickstofffolge und einer Lage des Gruppe III-Metallatoms (s. Abb. 1.1).

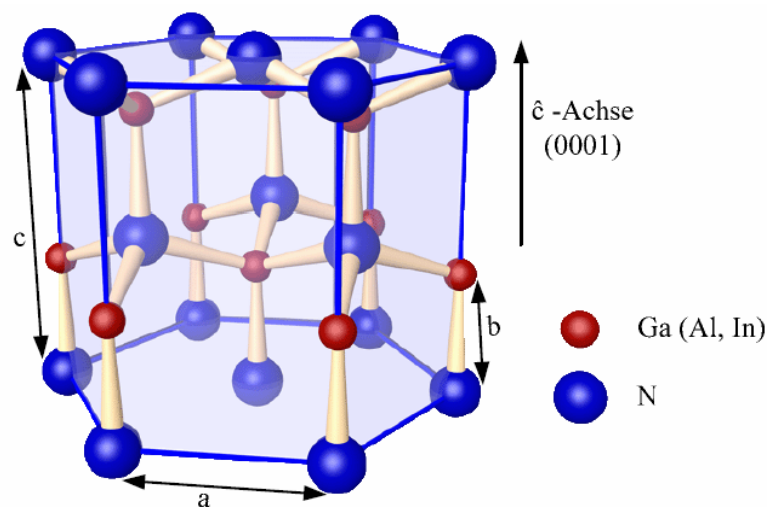


Abbildung 1.1: Wurtzitstruktur des GaN. Die großen Kugeln stellen, entsprechend dem größeren Ionenradius, den Stickstoff, die kleineren das Gallium dar.

Die Gitter sind durch die Gitterparameter a und c beschrieben und entlang der \hat{c} -Achse (0001) gegeneinander verschoben. Diese Verschiebung wird durch den u -Parameter beschrieben ($u = b/c$, wobei b die Bindungslänge in \hat{c} -Richtung ist).

In dieser Arbeit werden nur Wurtzit-Materialien untersucht. Diese sind mit der verwendeten Untersuchungsmethode (PAC) einfach zu behandeln, da sie einen intrinsischen Gitterfeldgradienten besitzen (siehe Abb. 1.1), der mit der PAC-Methode bestimmt werden kann. In kubischen Materialien kann dagegen kein elektrischer Feldgradient (EFG) gemessen werden.

Die Gruppe-III-Nitride gehören zu den III-V-Verbindungshalbleitern, also Verbindungen, die aus der dritten (Aluminium, Gallium, Indium) und fünften Hauptgruppe (Stickstoff) des Periodensystems bestehen. Diese Halbleiter zeichnen sich durch ihren großen direkten Bandabstand aus (s. Abb. 1.2). Für technische Anwendungen ist aber weit interessanter, dass Galliumnitrid (GaN) mit seinen Homologen Aluminiumnitrid (AlN) und Indiumnitrid (InN) ternäre Mischkristalle der Art $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bilden kann, wodurch sich der Spektralbereich zwischen $6.3 \text{ eV} - 1.9^* \text{ eV}$ (*: nicht genau bekannt) überspannen lässt.

AlN und GaN sind thermisch und chemisch sehr stabile Materialien, die eine starke Bindung mit einem großen ionischen Anteil haben. Dies hat zur Folge, dass das makroskopische Gitter des GaN und des AlN, trotz der vielen, z. B. durch Implantation entstehenden, lokalen Gitterschäden, bei Dosen bis 10^{16} cm^{-3} nur so wenig gestört wird. Der Gitterschaden wird auch mit der EC-Meßmethode (Emissions-Channeling), sowie mit RBS-Channeling (Rutherford Backscattering Spektroskopie) nicht beobachtet [Lor 02].

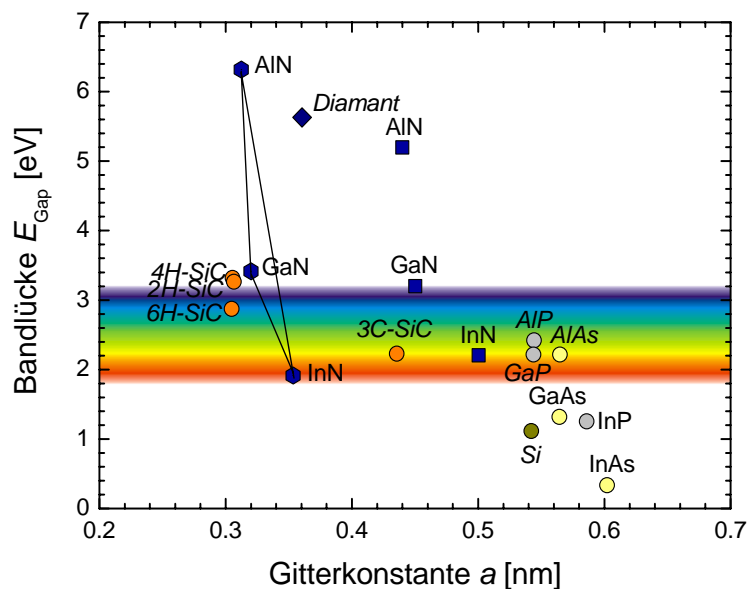


Abbildung 1.2: Bandlücke der Gruppe-III-Nitride und einiger anderer Halbleiter aufgetragen gegen ihre Gitterparameter a [Ned 07].

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Nitride wurden in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Wie man erkennen kann, ist der Wert der Energiebandlücke von InN mit einem Stern versehen worden, weil dieser bis heute nicht genau bekannt ist.

Seit Mitte der 80er Jahre wurde als Bandlücke des Indiumnitrids $1,89 \text{ eV}$ [Tan 86] akzeptiert. Zwar wurde eine Absorptionskante um $1,0 \text{ eV}$ gemessen, aber für tiefe Störstellenabsorption gehalten. Jüngere Veröffentlichungen aus dem Jahre 2002 von V. Y. Davydov, et al., berichten von einer viel kleineren Bandlücke für Indiumnitrid bei ca. $0,9 \text{ eV}$ [Dav 02]. Grund für die Diskrepanzen sind große Schwierigkeiten bei der Herstellung von reinem InN, wodurch erst kürzlich Proben besserer Qualität hergestellt werden konnten.

Die Konsequenzen für die Einsetzbarkeit in optoelektronischen Bauelementen sind gravierend. Bei einer Bandlücke unterhalb 1 eV wäre das Legierungssystem AlN-GaN-InN für das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes einsetzbar.

	GaN	AlN	InN	Al ₂ O ₃	Si (111)
Struktur	Wurtzit	Wurtzit	Wurtzit	Hexagonal	Diamant
Bandlücke (eV)	3,39	6,2	1,89*	10	1,1
Gitterkonstante [nm]	a ₀ = 0,3189 c ₀ = 0,5186	a ₀ = 0,3112 c ₀ = 0,4982	a ₀ = 0,354 c ₀ = 0,5705	a ₀ = 0,4758 c ₀ = 1,2991	a = 0,543
Effektive Gitterkonstante [nm]				$a = \frac{1}{3}\sqrt{3} \cdot a_0 = 0,2747$	$a = \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot a_0 = 0,384$
c/a	1,626	1,602	1,611	2,73 (4,729)	1 (2,604)
u	0,376	0,381	0,380		
Ebenenabstand {1 1 0 0}[nm] {1 1 2 0}[nm]	0,2760 0,1593	0,2695 0,1556	0,3070 0,1772	0,1374 0,2379	
Gitteranpassung $\left(\frac{a_{\text{GaN / AlN}}}{a_{\text{Substrat}}} - 1 \right)$	–	+2,5 % /GaN	-0,11 % /GaN	+16,1 %/GaN +13 %/AlN	-17 %/GaN -19%/AlN
Thermischer Expansionskoeff. [10 ⁻⁶ · K ⁻¹]	α _a = 5,59 α _c = 3,17	α _a = 4,15 α _c = 5,27	α _a = 5,7 α _c = 3,7	α _a = 7,28 α _c = 8,5	α _a = 2,6
therm. Anpassung $\left(\frac{\alpha_{\text{GaN / AlN}}}{\alpha_{\text{Substrat}}} - 1 \right)$	–	+33,1 % /GaN	-1,9 % /GaN	-25,5 %/GaN -44 %/AlN	+115 %/GaN +61,5 %/AlN
Dichte (g/cm ³)	6,15	3,23	6,81	3,98	2,33
Wärmeleitfähigkeit κ [W/cm K]	1,3	2,0	0,8	3,6	1,45
Dielektrizitätskonstante (ε _r / ε _∞) · ε ₀	10/5,5	8,5/4,7	15,3/8,4	8,5-11,6	11,8

Tabelle 1.1: Physikalische Eigenschaften der Gruppe III-Nitride [Mic 00, Bru 97, Dal 99].

Temperaturkoeffizient der Bandlücke: [Yim 74]

$$\text{GaN} \quad \frac{dE_g}{dT} = -6,0 \cdot 10^{-4} \text{ eV / K}$$

$$\text{InN} \quad \frac{dE_g}{dT} = -1,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV / K}$$

$$\text{AlN} \quad a_T = 3,1113 + 1,3130 \cdot 10^{-5} T + 4,147 \cdot 10^{-9} T^2$$

$$c_T = 4,9793 + 1,4789 \cdot 10^{-5} T + 7,255 \cdot 10^{-9} T^2$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad a_T = 4,7569 + 3,3726 \cdot 10^{-5} T + 1,037 \cdot 10^{-9} T^2$$

$$c_T = 12,9815 + 11,2939 \cdot 10^{-5} T - 9,321 \cdot 10^{-9} T^2$$

$$\text{Si} \quad a_T = 5,4304 + 1,8138 \cdot 10^{-5} T + 1,542 \cdot 10^{-9} T^2$$

1.2 Anwendungen



Abbildung 1.3: blaue LEDs auf GaN Basis.

Die meisten technologischen Anwendungen basieren auf der großen, direkten Bandlücke der Gruppe III-Nitride.

Die Bandstruktur des Halbleiters bestimmt das Verhalten der Energieübertragung. Im Unterschied zum sehr vereinfachten Bändermodell ist in der Grafik (s. Abb. 1.4) auf der Abszisse (x -Achse) der Impuls k aufgetragen, anschaulich vergleichbar einer reziproken Ortskoordinate. Rechts ist kein direkter Strahlungsübergang vom oberen Leitungsband auf das untere Valenzband möglich, da sich nicht nur die Energie, sondern auch der Impuls k verändert, im Gegensatz zum linken Beispiel.

Die Größe der Energielücke $E''-E'$ bestimmt die Farbe des ausgesandten Lichts:

$$\lambda(W_D) = \frac{h \cdot c}{W_D} \quad \text{bzw. als Zahlenwertgleichung:} \quad \lambda(W_D) = \frac{1240(\text{nm} \cdot \text{eV})}{W_D(\text{eV})}$$

$\lambda(W_D)$ = Wellenlänge des emittierten Lichts (in [nm], wenn W_D in [eV] eingesetzt wird)

h = Plancksches Wirkungsquantum = $6,626 \cdot 10^{-34} (\text{J} \cdot \text{s}) = 4,136 \cdot 10^{-15} (\text{eV} \cdot \text{s})$

c = Lichtgeschwindigkeit = $2,99792458 \cdot 10^8 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$

W_D = Arbeit, hier: Bandlücke, abhängig vom verwendeten Halbleiterwerkstoff.

Liegen die Extrema (nahezu) beim gleichen Quasiimpuls, so ist eine Anregung, z. B. durch ein Photon, ohne weiteres möglich, da das Elektron lediglich seine Energie, nicht aber seinen Impuls ändern muss. Man spricht von einem direkten Halbleiter. Liegen die Extrema jedoch bei unterschiedlichen Quasiimpulsen, so muss das Elektron zusätzlich zu seiner Energie auch seinen Impuls ändern, um ins Leitungsband angeregt zu werden. Dieser Impuls kann nicht von einem Photon (welches einen sehr kleinen Impuls hat) stammen, sondern muss von einer Gitterschwingung (Phonon) beigesteuert werden.

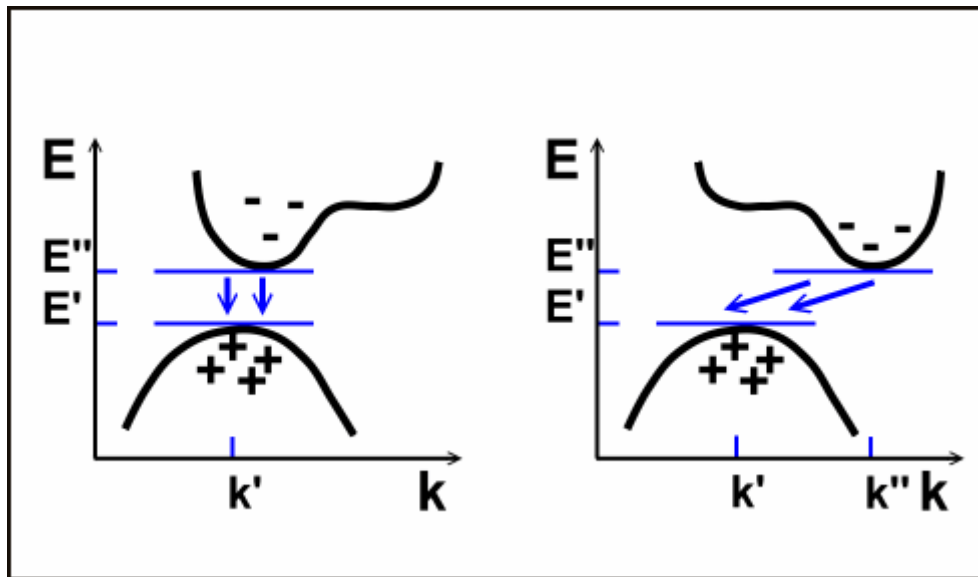


Abbildung 1.4: Bandstrukturen zweier Halbleiter, schematisch.

Bei der Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren gilt im Prinzip dasselbe. In einem direkten Halbleiter kann bei der Rekombination ein Lichtquant ausgesandt werden. Bei einem indirekten Halbleiter hingegen wird die, bei der Rekombination freiwerdende, Energie als Gitterschwingung abgegeben. Hieraus folgt, dass nur direkte Halbleiter zur effektiven Strahlungserzeugung verwendet werden können.

Für die schnelle Übertragung und Verarbeitung von Informationen setzt man neben elektrischen Signalen in zunehmendem Maße auch Lichtsignale ein. Die Umwandlung von elektrischen in optische Signale und umgekehrt ist die Aufgabe der Optoelektronik.

In den optoelektronischen Bauelementen kamen vor allem III-V-Halbleiter wie Galliumarsenid und Indiumphosphid zum Einsatz. Doch diese Halbleiter ließen sich nicht in die Siliziumelektronik integrieren, da ihre Kristallstruktur nicht mit der des Siliziums kompatibel ist. Silizium wiederum hat – als Halbleiter mit indirekter Bandlücke – nicht die von der Optoelektronik gewünschten optischen Eigenschaften.

So z.B. haben die blauen SiC-LEDs wegen der indirekten Bandlücke von SiC nur eine geringe Leuchtstärke.

GaN und seine ternären Verbindungshalbleiter InGaN und AlGaN haben direkte Bandlücken, was für optoelektronische Anwendungen wegen der effizienten Rekombination vorteilhaft ist. Die Bandlückenenergie der Mischkristalle variiert, abhängig von der Zusammensetzung, zwischen 1,9 eV (InN) und 6,2 eV (AlN) bei Raumtemperatur [Edg 94]. Damit sind die III-V-Nitrid-Verbindungshalbleiter geeignet für Licht emittierende Bauelemente im kompletten sichtbaren Spektralbereich.

Die Erzeugung des elektrischen Lichtes wird heutzutage als selbstverständlich betrachtet. Auf Nitriden der Gruppe-III-Elemente basierende Bauteile finden sich in vielen Produkten des täglichen Lebens. Leuchtdioden und Laserdioden sind wichtige Bestandteile von lumineszierenden Anzeigen (Leuchtreklame, Verkehrszeichen, Farbbilder, Mobiltelefone) und optischen Datenspeichersystemen (Kopierer, Drucker, CD, DVD). Die blauen Diodenlaser haben einen entscheidenden Vorteil gegenüber dem herkömmlichen roten Diodenlaser, sie strahlen Licht mit einer deutlich kürzeren Wellenlänge aus. Deshalb lässt es sich besser bündeln und die Informationen können dichter geschrieben werden. Auch Laserdrucker haben mit der stärkeren Bündelung des blauen Lichts ein besseres Auflösungsvermögen.

Wichtiger ist natürlich die Entwicklung **weißer Leuchtdioden**. Hierbei wird die blaue Halbleiter-Leuchte mit dem Leuchtstoff (Phosphor) kombiniert, wodurch ein Teil der blauen LED - Strahlung von dem Farbstoff absorbiert und in gelbes Licht umgewandelt wird. Die resultierende Mischung aus blau und gelb wird dann vom menschlichen Auge als weißes Licht wahrgenommen.

Ein verlustfreier Vorgang zur Erzeugung weißen Lichts ist die Verwendung zweier LEDs, bei denen eine blaues und eine andere gelbes Licht emittiert. Nachteilig hierbei sind die Farbschatten, die entstehen, wenn man ein Objekt mit diesen 2 LEDs beleuchtet. Diese Farbschatten resultieren aus den unterschiedlichen Winkeln mit denen die einzelnen LEDs das Objekt, bzw. die Arbeitsfläche beleuchten. Die unterschiedlichen Winkel kommen dadurch zustande, dass die beiden LEDs nicht an der gleichen Stelle angebracht werden können. Um diesen Effekt zu reduzieren gibt es LEDs mit mehreren Chips für Licht unterschiedlicher Frequenzen. Die Winkelunterschiede werden hierbei minimiert, da die Lichtquellen wesentlich näher zusammen sind.

Die weißen Leuchtdioden könnten in Zukunft Glühbirnen und Leuchtstoffröhren ersetzen. Es werden Bemühungen angestellt, die Lichtleistung der weißen LEDs soweit zu erhöhen, dass man sie für Autoscheinwerfer einsetzen kann.

Neben den bereits erwähnten Anwendungsgebieten ist das Materialsystem InN-InGaN-GaN-AlGaN-AlN mit seiner, je nach Komposition zwischen 1,9 eV und 6,2 eV [Edg 94] frei einzustellenden, Bandlücke ein idealer Ausgangsstoff für filterfreie photosensitive Detektoren im UV- bis blaugrünen Spektralbereich. Diese sind viel versprechende Bauteile für biologische und chemische Sensoren und Geräte zum Messen des UV-Anteils des Sonnenlichts.

Gruppe-III-Nitride haben infolge ihrer großen Bandlücke eine höhere thermische und chemische Stabilität. Dies findet bei der Herstellung von Feldeffekttransistoren Verwendung. Die Betriebstemperatur, die durch den intrinsischen Bereich limitiert ist, kann gegenüber den herkömmlichen Halbleitern gesteigert werden. Solche Transistoren können hohe Betriebsspannungen und damit höhere Ausgangsleistungen bei gleichen Strömen vertragen. Folglich, kann ihre Leistung gegenüber den Silizium- oder Galliumarsenid-Transistoren deutlich gesteigert werden. Hinzu kommt, dass die höhere Leistungsdichte die Zahl der Transistoren im System reduziert. Beispiele für mögliche Anwendungen sind preisgünstige, kompakte Verstärker für die Radar- und Satellitentechnik und die kabellose Kommunikationstechnik. Aber auch als Sensoren in UV-Detektoren zur Steuerung des Verbrennungsprozessen.

Inzwischen finden sich blaue Leuchtdioden und Laserdioden in winzigen Taschenlampen oder beim Zahnarzt zum UV-Härten von Kunststofffüllungen.

Zusammengefasst veranschaulichen die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in Medizin, der Messtechnik sowie in der Unterhaltungselektronik das wirtschaftliche Potential solcher Gruppe-III-Nitrid-Halbleiterbauelemente.

Zahlreiche Versuche im Labor belegen, dass sich die Eigenschaften der blauen und weißen LEDs, speziell deren Leuchtkraft, erheblich verbessern lassen, wenn die Bauelemente auf defektarmen, arteigenen GaN-Substraten hergestellt werden können. Deshalb werden weltweit große Anstrengungen unternommen, um eine industriell einsetzbare Technologie zur Herstellung von GaN-Substraten zu entwickeln.

1.3 Herstellung

Anders als Galliumarsenid litten die ersten III-V-Nitrid-Verbindungshalbleiter an mangelnder Qualität und Größe der Kristalle. Das Ziehen von Volumenkristallen aus der Schmelze wie beim Czochralski- oder Bridgmanverfahren, um daraus hochwertige Scheiben zu schneiden, ist aufgrund der hierfür nötigen Schmelztemperaturen ($T^{\text{AlN}} = 3214^\circ\text{C}$, $T^{\text{GaN}} = 2518^\circ\text{C}$, $T^{\text{InN}} = 1873^\circ\text{C}$, [Edg 94]) nicht möglich, da bei diesen hohen Temperaturen der Stickstoffpartialdruck im Reaktor nicht mehr zu beherrschen ist. Andererseits lässt sich durch die Anwendung solch hohen Drücken, die Zersetzungsrate der Nitride während der Kristallisation bei diesen hohen Temperaturen minimieren. Hinzu kam eine hohe intrinsische n-Leitfähigkeit, die eine p-Dotierung und damit die Realisierung einfacher Bauelemente zunächst erschwerte. Aus diesem Grund sind GaN-Kristalle geeignete, aber in guter Qualität kommerziell noch nicht verfügbare Substrate für das epitaktische Wachstum von AlGaN- und InGaN- basierten Bauelementen. Folglich beruhte die gesamte technologische Entwicklung von GaN-basierten Bauteilen auf Heteroepitaxie. Das älteste Verfahren zur epitaktischen Abscheidung von GaN ist das **Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE)**. Industriell hat sich aber hauptsächlich die metallorganische Gasphasenepitaxie (engl. metal organic chemical vapor phase epitaxy (MOVPE), auch organo-metallic vapor phase epitaxy (OMVPE), metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) oder organometallic chemical vapor deposition (OMCVD)) als Epitaxiemethode zum Wachstum von kristallinen Schichten durchgesetzt. Im Gegensatz zur Molekularstrahlepitaxie (MBE) findet hier das Wachstum der Kristalle nicht im Vakuum, sondern aus der Gasphase bei moderaten Drücken (20 bis 1000 hPa) statt.

1.3.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE)

Bei dem Metallorganischen-Gasphasenepitaxie (MOVPE)- Verfahren werden als Galliumquellen metallorganische Verbindungen wie Trimethyl-Gallium ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) oder Triethyl-Gallium verwendet. Diese Vorstufen zersetzen sich bei der Prozessstemperatur zu Gallium und einer organischen Restgruppe. Als Stickstoffquelle wird Ammoniak benutzt. Als Transportgas wird bei diesem Verfahren Wasserstoff (H_2) eingesetzt. Dieser leitet die Ausgangsstoffe über das Substrat (in der Regel Al_2O_3 , SiC oder (111) Silizium), auf dessen Oberfläche dann die Deposition (Wachstumsreaktion) stattfindet. Mit der MOVPE-Methode kann GaN bei Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C hergestellt werden. Leider diffundiert bei diesen hohen Temperaturen der gebundene Stickstoff aus der GaN-Schicht und es kommt durch organische Verunreinigungen zum vermehrten Einbau von Kohlenstoff, womit sich die n-Dotierung der GaN-Filme erhöht. Durch das Wachsen bei niedrigeren Temperaturen kann der Kohlenstoffeinbau vermieden werden, jedoch führt dies zu strukturellen Defekten in der Schicht. Diese Schichtqualität spiegelt sich aber in den elektrischen Eigenschaften der GaN-Filme wieder.

1.3.2 Hydrid-Gasphasenepitaxie (HVPE)

Die Hydrid-Gasphasenepitaxie (HVPE) ist ähnlich der MOVPE-Methode, nur werden Galliumtrichlorid (GaCl_3) und Ammoniak als Edukte verwendet. GaCl_3 hat gegenüber dem normalerweise verwendeten GaCl den Vorteil, dass der Galliumfluss während des Prozesses mittels eines Bubblers (spezielle Edelstahltransportflasche) gezielt dosiert werden kann. Als Trägergas wird hier N_2 für den Galliumtransport zum Substrat verwendet, wo es mit thermisch zersetztem NH_3 zu GaN reagiert. Bei der HVPE ist es im Gegensatz zu anderen Epita-

xiemethoden möglich, Wachstumsraten größer $30\mu\text{m/h}$ zu erreichen, was die Herstellung von Schichten mit einigen $100\mu\text{m}$ Dicke erlaubt. Die hohe Wachstumsrate hat aber zur Folge, dass nicht die Kristallqualität erreicht wird, wie sie mit der MOVPE oder MBE-Methode erzeugt wird. Die so gewachsenen GaN-Schichten können durch thermische Dekomposition vom Substrat mittels eines Lasers oder durch Abpolieren des Substrates als freistehendes, ideal gitterangepasstes Substratmaterial für weitere Homo-Epitaxie benutzt werden.

1.3.3 Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Eine weitere Wachstumsmethode zur Herstellung von Nitridfilmen hoher Kristallqualität ist die, kommerziell nicht angewante Methode, Molekularstrahlepitaxie (MBE)-Methode. Bei der Zucht mit MBE wird das Gallium in einer Effusionszelle verdampft und dann als Atomstrahl auf das Substrat gerichtet. Die dreifache Doppelbindung des Stickstoffs wird bei dieser Methode unter Verwendung einer Stickstoffplasmaquelle aufgebrochen. Das Plasma wird mittels einer Elektronen-Zyklotron-Resonanzquelle oder durch eine Radiofrequenz-Plasmaquelle gezündet. Das Wachstum wird durch die Stoßprozesse von Gallium und Stickstoff auf dem Substrat bestimmt. Durch die niedrige Wachstumsrate von ca. einer Monolage pro Sekunde ist der Prozess bezüglich der Schichtabfolge gut zu kontrollieren. Im Gegensatz zu der MOVPE- und HVPE-Methode benötigt die MBE eine **Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)**-Kammer als Reaktor. Durch das UHV wird der Anteil von Restgasverunreinigungen stark reduziert. Es kommt daher im Vergleich zu den beiden vorherigen Methoden zu einer deutlich geringeren Dotierung der Schicht. Leider können hier aufgrund der geringen Spalteffizienz der N_2 -Moleküle nur dünne GaN-Schichtdicken von etwa $1\mu\text{m}$ erreicht werden, dafür in deutlich besserer Qualität. Insbesondere bietet die MBE-Methode Vorteile bei der Herstellung von InN-Filmen.

1.4 Probleme der Epitaxie

Im Unterschied zu vielen anderen III-V- Halbleitern ist es für die Gruppe III-Nitride bislang kaum gelungen, sie in Form von Volumenkristallen in adäquater Größe und für die Bauelemente notwendiger Qualität herzustellen. Selbst bei GaN hapert es für industrielle Anwendungen noch an der Qualität und Größe. Deshalb werden die Gruppe III-Nitride bislang hetero-epitaktisch auf Fremdsubstrate gewachsen, was aber durch die Anpassung an ein Substrat bzw. durch den Mangel eines idealen Substrates negativ beeinflusst wird.

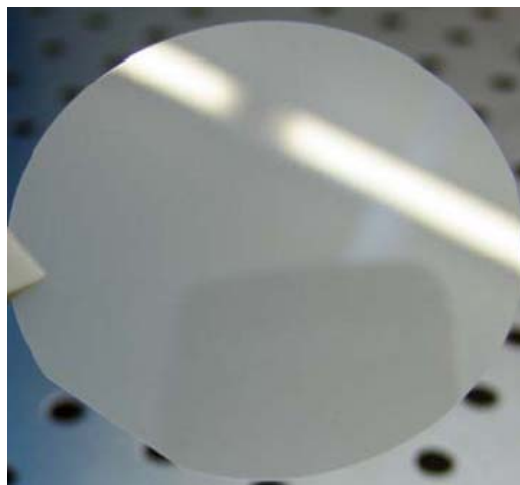


Abbildung 1.5: Galliumnitrid Wafer auf Saphir-Substrat.

Für die dünne, auf dem Fremdsubstrat aufgewachsene GaN-Schicht bedeutet die Heteroepitaxie, dass ihre Orientierung durch den darunter liegenden Kristall bestimmt wird.

Da das epitaktische Wachstum von den Gruppe III-Nitriden durch die Anpassung an das Substrat bestimmt wird, muss ein Fremdsubstrat verwendet werden, das eine ähnliche Gitterstruktur besitzt. Gegenwärtig haben sich Saphir (Al_2O_3), SiC oder (111)Silizium als Substratmaterial etabliert.

Obwohl Siliziumkarbid (SiC) deutlich besser angepasste Gitterparameter (mit 3,5% zu GaN und sogar nur 1% zu AlN [Abl 04]) besitzt, und für die Epitaxie von Laser- oder Leuchtdioden langfristig das geeignetere Substrat zu sein scheint, stellt sich die Situation für die Epitaxie von elektronischen Bauelementen etwas anders dar. Hier ist die gute Wärmeleitfähigkeit des SiC zwar wünschenswert, andererseits aber auch der hohe Widerstand des Saphirs. Zudem ist Semiisolierendes SiC zwar kommerziell erhältlich, jedoch nur in vergleichsweise schlechter Kristallqualität und zu hohen Herstellungspreisen. Für Anwendungen in der Elektronik scheint also momentan Saphir die bessere Wahl zu sein.

Es werden beide Bestandteile, Gallium und Stickstoff, Schicht für Schicht auf eine Unterlage aus Saphir aufgedampft. Das Problem ist, dass Saphir eine andere Kristallstruktur als das Galliumnitrid hat.

Prinzipiell liegt bei der Verwendung von Al_2O_3 eine Gitterfehlانpassung von 33% für GaN bzw. 35% für AlN vor. Wachsen dagegen die GaN-Einheitszellen mit einer Verdrehung von 30° um die c-Achse bezüglich der Saphir Einheitszelle auf, liegen in der Projektion die GaN- $\{1\bar{1}00\}$ -Ebenen parallel zu den $\{11\bar{2}0\}$ -Ebenen, wodurch sich die Fehlanpassung auf 16% für GaN bzw. 13% für AlN reduziert.

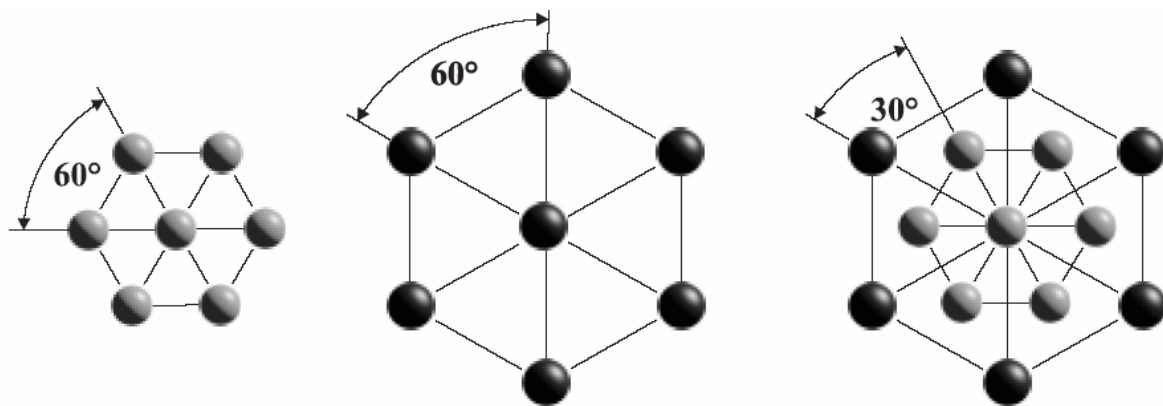


Abbildung 1.6:GaN

Saphir (Al_2O_3)

GaN auf Saphir

Für diese Arbeit wurden hauptsächlich MOVPE-Materialien auf Saphir-Substrat verwendet. Einige Proben (siehe Kapitel 4.4) waren auf (111)-Si-Substrat gewachsen. Die Realisierung von GaN-Schichten hoher Qualität auf Silizium-Substrat ist von großer technologischer Bedeutung, da sich, neben wesentlich geringeren Kosten im Vergleich zu den anderen Substratmaterialien, die Integration der GaN-Bauelemente in die herkömmliche Si-Elektronik sehr vereinfachen ließe.

Im Unterschied zu Saphir, das ein hexagonales Gitter besitzt, kristallisiert Silizium in der kubischen Diamantstruktur mit einer Gitterkonstante $a = 0,357 \text{ nm}$. Glücklicherweise besteht die Möglichkeit der Abscheidung auf (111) orientiertem Silizium. Das projizierte Gitter zeigt hierbei eine hexagonale Symmetrie mit einer in-plane Gitterkonstante $a = 0,384 \text{ nm}$, womit sich eine Fehlanpassung $f = -16,95\%$ zu GaN bzw. $f = -18,9\%$ zu AlN ergibt, also vergleichbar mit der von Al_2O_3 (Saphir).

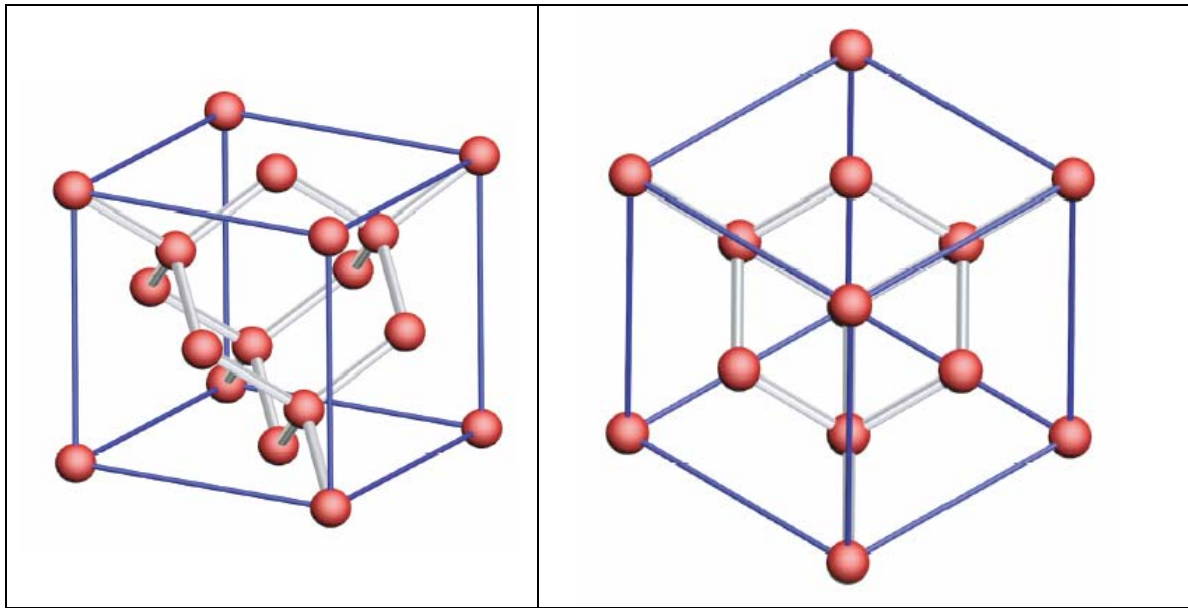


Abbildung 1.7: Die kubische Diamantstruktur des Siliziums (links), bei einer Betrachtung aus der (111)-Richtung (rechts) wird die hexagonale Symmetrie ersichtlich [Abl 04].

Die große Fehlanpassung hat aber zu Folge, dass epitaktisch gewachsene III-Nitridschichten grundsätzlich eine extrem hohe Defektdichte in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} aufweisen. Zusätzlich könnten aufgrund der großen Fehlanpassung des GaN zum Substrat an der Substratgrenze Versetzungen in den hexagonalen GaN-Schichten auftreten. Der Grund dafür sind die unterschiedlichen Gitterkonstanten. Die aufwachsende Schicht versucht zunächst die Gitterkonstante des Substrates beizubehalten und wird dadurch parallel zum Substrat elastisch verspannt. In der Realität kann dies aber, in Abhängigkeit von Schichtdicke und relaxierter Gitterfehlanpassung, nur bedingt erfüllt werden. Wenn die Schicht die Spannung nicht mehr durch elastische Deformationen auffangen kann, relaxiert sie durch plastische Verformung, was sich in Form von Versetzungen zeigt. Ein großer Anteil der spannungsbedingten Risse durchläuft in Wachstumsrichtung die gesamte GaN-Schicht. Diese Risse setzen sich ebenfalls durch aktive Schichten fort (siehe Abb. 1.9).

Neben der großen Gitterfehlanpassung (unterschiedliche Gitterkonstanten) wird die Epitaxie durch Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den individuellen Wachstumsbedingungen der typischen Gruppe-III-Nitride (Al, Ga, In) erschwert.

Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat kommt es beim Abkühlen von Wachstums- auf Raumtemperatur zu thermischer Verspannung, die sich durch eine makroskopische Verkrümmung der Probe oder sogar durch Rissbildung äußern kann. Die thermische Verspannung beim Abkühlen führt zu einer Versetzung $\varepsilon_{\text{thermisch}} = (\alpha_{\text{Schicht}} - \alpha_{\text{Substrat}}) \cdot \Delta T$, die bei den Nitriden die Gitterfehlanpassung aufhebt und umkehrt.

Ein entscheidender Schritt zur Reduzierung der Defektdichte beim epitaktischen Wachstum von GaN ist z. B. die Einführung einer GaN- oder AlN-Nukleationsschicht zwischen Substrat und GaN Schicht (siehe Abbildung 1.8). Das Aufbringen einer Pufferschicht vermindert die effektive Gitterfehlanpassung und erhöht die Anzahl der Nukleationszentren. Dennoch liegt die Defektdichte im Allgemeinen ca. sechs Größenordnungen über der Defektdichte, die bei klassischen Halbleitern akzeptabel ist, um leitungsfähige Bauelemente herzustellen.

Ein weiteres Verfahren, mit dem die Defektdichte verringert werden kann und das die Vorteile bietet, dass es weder eine Wachstumsunterbrechung benötigt, noch zu einer nur auf einzel-

ne Streifen reduzierten Verringerung der Defektdichte führt, ist das Einbringen einer SiN-Zwischenschicht. Bei geeigneter Wahl der Wachstumsrichtung bildet sich keine geschlossene, sondern eine amorphe SiN_x -Schicht mit statistisch verteilten Öffnungen aus. Zudem bilden sich aufgrund des lateralen Wachstums über den SiN-Bereichen nur wenig neue Versetzungslinien aus. Dadurch erhält man eine Reduktion der Defektdichte bis zu $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Im Allgemeinen hängt die Effizienz der Defektreduzierung davon ab, ob beim Wachstum durch zusätzliche Verspannungen nicht neue Defekte eingebaut werden.

Eine größere Problematik der Epitaxie stellt das „Meltback Etching“ dar. Bei einer direkten Abscheidung von GaN auf Silizium beobachtet man eine regelrechte Zerstörung der Substratoberfläche und der Bildung polykristalliner Schichten. Dieser Effekt kann auf eine starke chemische Reaktion von Gallium mit Silizium zurückgeführt werden, da der geringe Haftkoeffizient von Ga auf der Si-Oberfläche bei der Nukleation zur Bildung einer amorphen Si_3N_4 -Grenzschicht führt. Sie findet nicht nur mit Gallium aus der Gasphase, sondern auch mit bereits in der Schicht eingebautem Gallium statt. AlN dagegen (größerer Haftkoeffizient von Al im Vergleich zu Ga) kann in hoher einkristalliner Qualität direkt auf Si(111) abgeschieden werden. Deshalb kann eine als Puffer aufgebaute AlN-Schicht als Diffusionsbarriere für Si- bzw. Ga-Atome dienen und dadurch effizient eine Degradation von Schicht und Substrat vermindern, spricht das „Meltback Etching“ verhindern.

Diese beiden Entwicklungen, anfangs noch wenig beachtet, können durchaus als Wiedergeburt der weltweiten GaN-Forschung betrachtet werden. Das Konzept der Nukleationsschicht ist jedoch nicht neu, sondern wurde schon erfolgreich bei der Epitaxie von GaAs auf Si angewendet [Die 93, Zie 97].

Kurz gefasst ist das Prinzip der Nukleationsschicht wie folgt: Es wird bei relativ niedriger Temperatur (400-900°C) eine dünne Schicht (10-100 nm) aus GaN oder AlN auf dem Saphir-Substrat abgeschieden. Dadurch bildet sich eine Schicht schlechter kristallographischer Qualität, die je nach Prozessführung aus amorphem Material oder aus kleinen Kristalliten besteht.



Abbildung 1.8: TEM-Übersichtsaufnahme einer GaN-Schicht auf geordneten AlGaN Puffer. Deutlich ist die starke Abnahme der Versetzungsdichte zur Schichtoberfläche hin zu erkennen [Abl 04].

Durch einen anschließenden Ausheilschritt wird die Morphologie dieser Schicht mehr oder weniger beeinflusst. Für die nachfolgend abgeschiedene GaN-Schicht liefert die Nukleationsschicht eine Vielzahl von Kristallisationskeimen. An diesen Keimen entstehen Inseln aus GaN, die bei einer gewissen Größe in Kontakt kommen und zusammenwachsen. Ist die Dichte der Keime optimal gewählt, entsteht eine epitaktische Schicht. Dieser Prozess resultiert aber in einer großen Zahl von Versetzungen innerhalb des GaN (10^8 - $10^{10}/\text{cm}^2$), welche die Eigenschaften der Schicht negativ beeinflussen können. Dennoch ist es möglich, Strukturen für sehr effiziente Leuchtdioden zu epitaxieren [Les 95].

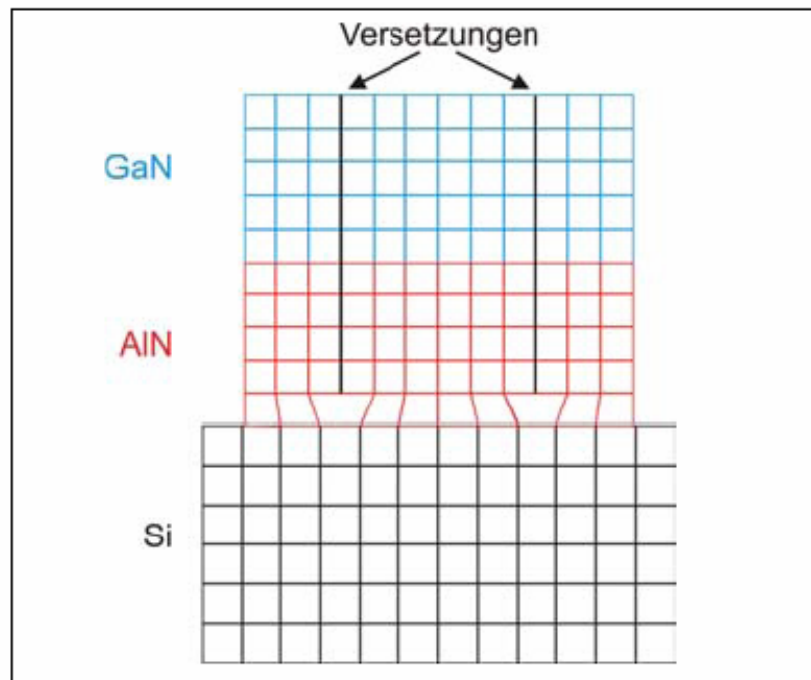


Abbildung 1.9: Vereinfachtes Beispiel einer Versetzungsentstehung an der Silizium-Aluminiumnitrid-Galliumnitrid-Grenzfläche [Kro 02].

1.5 Implantation

Der große Erfolg der Halbleiter in der Mikroelektronik beruht wesentlich auf der Tatsache, dass die Ladungsträgerdichten und damit die elektrischen Eigenschaften über viele Größenordnungen variiert und gezielt eingestellt werden können. Dies erfolgt durch Verunreinigen (Dotieren) mit Fremdatomen.

Eine Vielzahl von Halbleiterbauelementen beruht auf besonderen physikalischen Eigenschaften, die durch geschickte Kombination von Materialien mit unterschiedlichem Ladungsträgertyp, bzw. mit unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentration realisiert werden.

Es existieren einige Verfahren zur technischen Realisierung der Dotierung, wie z. B. Epitaxie, Diffusion oder, das in der Halbleiterindustrie heute dominierende Verfahren zur Dotierung der Wafer, die Ionenimplantation. Die meisten Bauelemente auf GaN-Basis werden

durch Dotieren während des Epitaxieverfahrens realisiert. Dieses Verfahren eignet sich zwar zur Konstruktion komplizierter Schichtsysteme, wie sie z. B. in Halbleiterlasern benötigt werden, ist jedoch sehr aufwendig. Kleine laterale Strukturen können nur schwer hergestellt werden. Ein deutlich flexibleres und wirtschaftlich besser geeignetes Verfahren ist die Ionenimplantation. Sie findet in der Si-Technologie weit verbreitete Anwendung. Hier werden die zu implantierende Ionen oder Moleküle ionisiert, in einem elektrischen Feld beschleunigt und in den Halbleiter eingeschossen. Dabei sind beliebige Energien, Ion-Substrat-Kombinationen und auch Implantationsdosen möglich. Gegenüber anderen Dotierverfahren gibt es eine Reihe von Vorzügen (nach [Rys 78]):

- Schnelligkeit, Homogenität und Reproduzierbarkeit des Dotiervorgangs,
- Exakte Kontrolle der eingebrachten Dotandenmenge,
- Geringe Anforderungen an die Reinheit der Ausgangssubstanzen (Massenseparation),
- Vermeidung hoher Prozesstemperaturen,
- Einfache Maskierungsverfahren und geringe laterale Streuung,
- Implantation durch dünne Schichten hindurch,
- Freie Wahl der Dotierungsprofile durch Veränderung der Beschleunigungsspannung bei Mehrfachimplantationen.

Es gibt bei diesem Verfahren aber auch eine Reihe von Nachteilen, die die Anwendbarkeit einschränken. So ist die Ionenimplantation auf oberflächennahe Schichten begrenzt, und Effekte wie Channeling und Diffusion beeinflussen das Dotierungsprofil. Theoretische Profilberechnungen sind meist ungenau.

Der schwerwiegendste Nachteil ist jedoch die Erzeugung vieler Strahlenschäden durch die Energieabgabe der implantierten Ionen an das Kristallgitter des Targets. Die angestrebten Eigenschaften des Halbleiters werden negativ beeinflusst, z. B. wird die Beweglichkeit und Lebensdauer der Ladungsträger vermindert. Die eingebrachten Dotanden kommen meist auf Zwischengitterplätzen zur Ruhe, sind deshalb elektrisch nicht aktiv und deformieren die Gitterstruktur des Substrates. Daher muss das Substrat nach einem Implantationsschritt ausgeheilt werden.

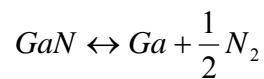
Mit Ausnahme von GaN, in dem schon einige Untersuchungen zur Dotierung durch Ionenimplantation durchgeführt wurden (s. z. B. [Kuc 01, Zol 97, Ron 01]), ist der Kenntnisstand über die anderen Gruppe III-Nitride noch sehr gering. GaN zeigte eine deutliche Resistenz gegenüber Strahlenschäden und wies eine große Kapazität für dynamisches Ausheilen während der Implantation auf, insbesondere bei Implantationen bei höheren Temperaturen.

Unter der Voraussetzung, dass die Implantations- und Aktivierungsprozesse in Gruppe III-Nitride optimiert werden können, könnte ähnlich wie in der Si-Technologie die Ionenimplantation die Herstellung von Bauelementen auf GaN-Basis sehr bereichern.

1.6 Thermisches Ausheilen der Implantationsschäden

Die nach der Implantation entstandenen Kristallschäden werden in Halbleitermaterialien im Allgemeinen anschließend ausgeheilt. Dies geschieht durch eine Hochtemperaturbehandlung (Tempern), bei der die Fremdatome in das Gitter eingebaut und so elektrisch aktiviert werden und die Gitterstruktur wieder hergestellt wird. In Kristallen, bei denen die gewünschte Kristallform die energetisch günstigste ist, lassen sich selbst große Strahlenschäden durch Ausheilen wieder beseitigen (z.B. beim Silizium). Beim Diamant tritt dagegen schon bei einer Dosis von ca. 10^{14} Ionen/cm² die Amorphisierung auf, wonach sich Diamant nicht mehr ausheilen lässt, sondern in die stabile Phase des Kohlenstoffes, den Graphit übergeht.

Bei den III-V-Halbleitern muss ein weiteres Problem beherrscht werden. Die Gruppe V-Komponente beginnt auf Grund ihres höheren Dampfdrucks bereits bei Temperaturen aus der Oberfläche zu diffundieren, die kleiner sind, als sie für ein gutes Ausheilen notwendig wären. So setzt z.B. die beginnende Zersetzung von GaN im Vakuum ab ca. 1000 K durch Abdampfen des Stickstoffes an der Oberfläche ein.



Die stark temperaturabhängig, auftretenden Diffusionsprozesse und Kompensationsmechanismen beeinflussen zusätzlich die endgültige Form des elektrisch aktiven Dotierungsprofils. Über 1000°C wird der N-Verlust in GaN so stark, dass die Proben beim 120 Sekunden Tempern im Vakuum bereits stark geschädigt werden (siehe Kapitel 4.2). Es ist deshalb nötig, geeignete Schutzschichten und Tempermethoden zu entwickeln, die zwar die Rekristallisation des Gitters bewirken, jedoch die Stabilität des Materials bis zu den erforderlichen Temperaturen gewährleisten. Für GaAs kann dazu z.B. eine Si₃N₄-Schutzschicht aufgebracht werden, die die Oberfläche hinreichend schützt [Ris 00].

Die hohen Temperaturen, die für das Ausheilen der Gruppe-III-Nitride notwendig sind, begründen sich in ihren hohen Schmelzpunkten. Für viele Halbleiter besagt eine empirische Faustregel, dass die Anlasstemperatur 70% der Schmelztemperatur betragen sollte, um die entstandenen Gitterschäden ausheilen zu können. Der Schmelzpunkt von GaN liegt bei etwa 2500°C. Demnach müsste GaN bei ca. 1700°C getempert werden. AlN sogar bei etwa 2000°C und selbst für InN werden dann schon ca. 1200°C benötigt [Edg 99]. Diese Werte liegen jedoch weit über der Temperatur, bei der Stickstoff auszudiffundieren beginnt. Dies wird aus dem Gleichgewichtsdampfdruck für N₂ in den Gruppe-III-Nitriden ersichtlich (Abb. 1.10). InN beginnt schon bei Temperaturen weit unter 1000°C zu dissoziieren. GaN zersetzt sich bei Temperaturen größer als 1000°C. Als einziger Vertreter dieser III-Nitride könnte AlN die benötigte Temperatur erreichen, selbst bei 2000°C sollte es noch stabil bleiben. Zu beachten ist allerdings, dass das Ausheilen im Allgemeinen in einer RTA-Anlage (Rapid Thermal Annealing) außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts geschieht und deshalb eine Zersetzung des Materials erst bei höheren Temperaturen beginnen sollte. Zudem versucht man, um die thermische Gesamtbelastung und damit die unerwünschte Diffusion des Dotierstoffes möglichst gering zu halten, mit Temperzeiten von einigen Sekunden bis Minuten auszukommen. So wurden die in dieser Arbeit untersuchten Proben nur 120 Sekunden lang hochtemperaturbehandelt.

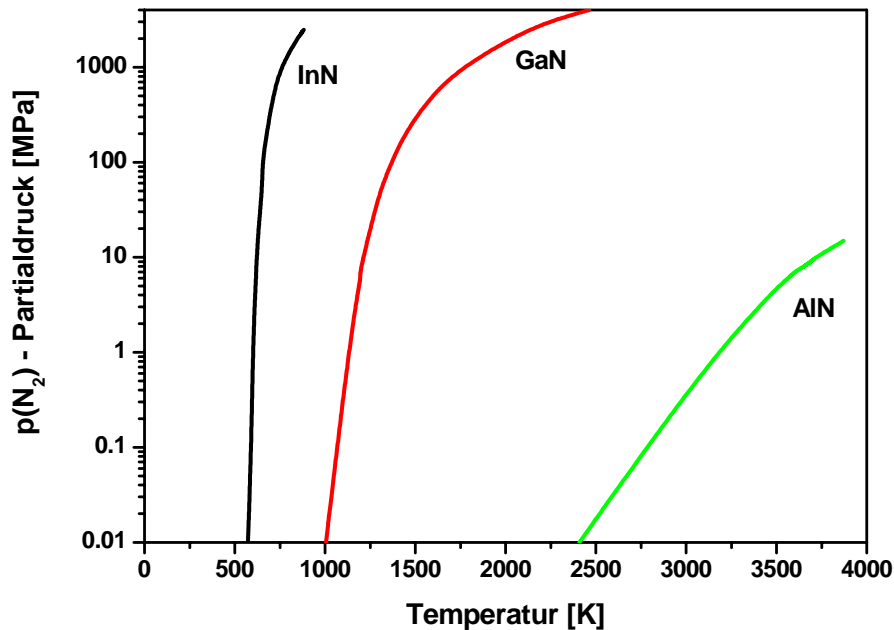


Abbildung 1.10: Dekomposition der Gruppe-III-Nitride; N_2 -Partialdruck über der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur [Amb 98].

In der Literatur werden verschiedene Versuche diskutiert, die Oberfläche von GaN während des Ausheilprozesses zu schützen. Dazu gehören:

- Der Schutz der Oberfläche mit einem proximity cap. Ein Stück des gleichen Materials wie die Probe wird während des Temperschnitts auf die zu schützende Oberfläche gepresst.
- Das Abschmelzen der Probe in einer evakuierten Glasampulle mit etwas elementarem Aluminium, welches dann zusammen mit dem ausdiffundierenden Stickstoff eine AlN-Schutzschicht bildet.
- Das Aufbringen einer AlN-Schutzschicht durch Epitaxie oder reaktives Sputtering.
- Das Tempern unter extrem hohen Stickstoff-Partialdrücken (bis $\sim 1,5$ GPa).

Einen ausführlichen Überblick geben z.B. Kucheyev et al. [Kuc 01].

Die größten Erfolge zeigen die letzten beiden Methoden. Cao et al. [Cao 99] erreichten mit Hilfe einer AlN-Schutzschicht eine elektrische Aktivierung von 90 % implantierter Si-Atome nach Tempern bei 1400°C . Zolper et al. [Zol 97b] berichten über ein fast vollständiges Ausheilen der Implantationsschäden in GaN durch Tempern bei 1500°C und 1,5 GPa N_2 -Überdruck. Auch Strite et al. [Str 97] berichten über gute Erfolge im Ausheilen nach Implantation mit Zn bei 1 GPa N_2 -Überdruck. Diese Methode ist allerdings experimentell sehr aufwendig und für industrielle Anwendungen nicht geeignet.

Kapitel 2

Die Methode

2.1 Die PAC-Methode

Unter einer Vielzahl von experimentellen Untersuchungsmethoden in der Festkörperphysik bilden Hyperfeinmethoden, die einen Festkörper auf kleinste lokale Strukturen untersuchen, eine eigene Klasse. Die bekanntesten unter ihnen sind die Spektroskopie der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (perturbed angular correlation PAC), die Kernspinresonanz-Methode (nuclear magnetic resonance NMR), die Mößbauer-Spektroskopie, die Spektroskopie der gestörten Winkelverteilung (perturbed angular distribution PAD) sowie die Methode der Kernorientierung (low temperature nuclear orientation LTNO). Sie basieren alle auf der Beobachtung elektrischer und magnetischer Hyperfeinwechselwirkungen zwischen den Multipolmomenten eines spezifischen Sondenkerns und den lokalen elektrischen bzw. magnetischen Feldern, die durch die unmittelbare Nachbarschaft der Sondenatome im Festkörper erzeugt werden. Die am Kernort des Sondenatoms vorliegenden Felder können sowohl durch die eigenen Hüllenelektronen des Atoms, als auch von benachbarten Atomen, Ionen oder Defekten in der Umgebung verursacht werden. Die hohe Empfindlichkeit der Meßmethoden und die Notwendigkeit nur einer geringen Anzahl von Sondenatomen liefern ein ideales Werkzeug für die Untersuchung struktureller, elektronischer und dynamischer Eigenschaften der Wirtskristalle, isolierter Fehlstellen bzw. Fehlstellen-Defektkomplexen auf atomarer Skala.

In dieser Arbeit wird zur Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkung die PAC-Spektroskopie, die aus folgenden Gründen einen besonderen Platz als Untersuchungsmethode einnimmt, verwendet:

1. Die Temperaturunabhängigkeit der Anisotropie und damit der Größe des Messeffektes.
2. Bessere Auflösung der schwachen nuklearen Quadrupolwechselwirkungen als in der Mößbauer-Spektroskopie.
3. Die erforderliche Menge an radioaktiven Sondenatomen ist um Größenordnungen kleiner als in der Mößbauer-Spektroskopie oder in der NMR-Spektroskopie.
4. Die Methode ist unempfindlich auf mechanische Erschütterungen (im Gegensatz zur Mößbauer-Spektroskopie)
5. Die zu untersuchenden Proben können sehr klein sein.

Auch einige Nachteile der PAC-Methode sollen nicht unerwähnt bleiben. Mit dieser Methode ist es nicht möglich die Position des Sondenatoms direkt zu bestimmen. Auch Elektronenkonfigurationen (Isomerieverschiebung bei Mößbauer-Spektroskopie) sind nicht direkt messbar. Die gemessenen Parameter, das magnetische Hyperfeinfeld und der elektrische Feldgradient am Kernort der Sonde sind „indirekte“ Parameter, die schwer Zugang zu den Grundparametern wie die elektrische Ladungsverteilung, die Spinverteilung oder die Bindungslängen im Kristall erlauben. Außerdem erfordert die PAC-Methode immer die Dotierung der zu untersuchenden Substanzen mit geeigneten radioaktiven Sondenatomen. Die Probenherstellung ist deshalb im Allgemeinen deutlich aufwendiger als bei anderen hyperfeinspektroskopischen Verfahren, die mit stabilen Kernen arbeiten.

Zudem wurden in der vorliegenden Arbeit nur die elektrischen Wechselwirkungen untersucht, und im Folgenden sollen auch nur diese betrachtet werden. Ein solches elektrisches Gradientenfeld (EFG) entsteht immer dann, wenn der Sondenkern von einer nicht-kubischen Ladungsverteilung umgeben ist. In einem Festkörper tritt dieser Effekt z.B. in der Nachbarschaft eines Punktdefektes, einer Leerstellen oder angelagerter Zwischengitteratome, auf einem substitutionellen Gitterplatz in einem tetragonalen oder hexagonalen Kristall sowie an der Festkörperoberfläche (aufgrund der gebrochenen Translationssymmetrie) auf. So wird in den Nitriden, wenn sich die Sonde auf einem substitutionellen Gitterplatz befindet, aufgrund der Symmetrie der Wurtzitstruktur ein axialsymmetrischer Feldgradient entlang der \hat{c} -Achse des Kristalls erwartet.

Da die energetische Aufspaltung entarteter Kernzustände durch Hyperfeinfelder sehr gering ist, müssen die dafür verantwortlichen Felder (B_{hf} , EFG) indirekt über Interferenzerscheinungen detektiert werden. Bei der PAC wird die zeitliche Änderung der γ -Ausstrahlcharakteristik oder auch Winkelkorrelation der aus dem Sondenkern emittierten γ -Quanten detektiert. Daraus können Schlüsse auf die Ladungsverteilung in unmittelbarer Umgebung der Sonde gezogen werden. Aus der Abnahme des EFGs in dritter Potenz mit dem Abstand zwischen Sonde und Defekt folgt, dass im Wesentlichen nur die Wechselwirkung mit Defekten der nächsten Nachbarschaft (evtl. noch der weiter entfernten Nachbarschaft) messbar zum EFG beitragen. Dies macht den mikroskopischen Charakter der PAC-Messmethode aus. So können die lokale Umgebung der Sonde und eventuelle Veränderungen der Ladungsverteilung, z.B. bewirkt durch das Ausheilen eines Defektes in Folge eines isochronen Ausheilprogramms, untersucht werden.

Eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen der PAC-Methode und Anwendungen in der Festkörperphysik sind z.B. bei [Fra 65, Sch 92, But 89] zu finden. Im Folgenden Kapitel wird nur kurz die Physik der PAC-Methode zusammengefasst.

2.1.1 Die Theorie

Die ungestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

Der Nachweis der Hyperfeinstruktur resultiert aus der Tatsache, dass Kerne mit einem Kernspin $I \geq 1$ eine von der Kugelform abweichende Ladungsverteilung besitzen können. Die Wechselwirkung des Kerns mit seiner Umgebung ist dadurch nicht nur eine magnetische über den Kernspin, sondern es kommt eine elektrische Wechselwirkung über die nichtsphärische Ladungsverteilung des Kernes mit der Umgebung hinzu. Maßgeblich für die orientierungsabhängige Energie des Kernspins ist dabei die Wechselwirkung des Quadrupolmoments des Kernes mit dem Gradienten des elektrischen Feldes (EFG). Die elektrische Quadrupolwechselwirkung ist insofern eine echte Hyperfeinwechselwirkung, als elektrische Feldgradienten, erzeugt durch inhomogene makroskopische Felder, bei weitem nicht Ausreichen, um mit Verfahren wie der PAC-Methode nachgewiesen zu werden. Das unterscheidet die Quadrupolwechselwirkung von der magnetischen Dipolwechselwirkung, die durch äußere Magnetfelder leicht beeinflusst werden kann.

Im Falle der PAC-Spektroskopie wird die Hyperfeinwechselwirkung aus einer zeit- und winkelabhängigen Messung zweier, nacheinander aus einem Atomkern emittierten, γ -Quanten erhalten (s. Abb. 2.1).

Kaskaden zweier aufeinanderfolgender γ -Quanten beim Zerfall radioaktiver Kerne zeigen das Phänomen einer $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation, das heißt, die Emissionswahrscheinlichkeiten der beiden Quanten sind miteinander korreliert. Bei der PAC-Methode verwendet man radioaktive Sondenkerne, die von einem angeregten Zustand über einen Zwischenzustand in einen Endzustand zerfallen. Grundvoraussetzung für die Beobachtung einer zeitlichen Störung der Ausstrahlcharakteristik der beiden γ -Quanten ist eine anisotrope Winkelverteilung der Intensität ihrer Strahlung. Dazu muss ein Zustand, aus dem die Emission erfolgt, polarisiert oder ausgerichtet sein, d.h., seine m -Unterzustände müssen ungleich besetzt sein. Bei einem Ensemble radioaktiver Kerne ist jedoch normalerweise keine Spinrichtung bevorzugt, die Emission der γ_1 -Quanten erfolgt in allen Richtungen, so dass auch die Emission der γ_2 -Quanten isotrop, also in allen Richtungen gleich verteilt erfolgt. Eine ungleiche Besetzung der m -Unterzustände lässt sich durch den koinzidenten Nachweis des, den Zustand bevölkernden, γ_1 -Quants in Richtung \vec{k}_1 erzeugen, bei denen der Kernspin \mathbf{I} des Zwischenniveaus bezüglich dieser Richtung orientiert ist. Aufgrund von Drehimpuls- und Paritätserhaltung genügt die γ_2 -Strahlung des nachfolgenden Zerfalls einer Winkelverteilung. Für die Wahrscheinlichkeit einer Emission von γ_2 in Richtung \vec{k}_2 gilt:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{M_i M_f \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | H_2 | M \rangle \langle M | H_1 | M_i \rangle \right|^2, \quad (2.1)$$

wobei H_1 und H_2 in den Übergangsmatrixelementen die Wechselwirkungsoperatoren für die Emission von γ_1 und γ_2 , und $\sigma_{1,2}$ die Polarisation der γ -Quanten darstellen. Berechnungen der Matrixelemente und Ausführung der Summationen führt nach Frauenfelder zu folgender Winkelkorrelation [Fra65].

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_k(1) A_k(2) P_k(\cos \theta) \quad (2.2)$$

Der Laufindex k kann die Werte $0 \leq k \leq \min(2\mathbf{I}, l_1 + l_1', l_2 + l_2')$ annehmen, wobei \mathbf{I} der Kernspin des Zwischenzustandes und $l_{1,2}$ bzw. $l'_{1,2}$ die Multipolaritäten der Übergänge darstellen. Dies folgt aus der Drehimpulserhaltung. Als Konsequenz der Paritätserhaltung elektromagnetischer Wechselwirkung treten in obiger Summe nur gerade Terme von k auf. Der Koeffizient $A_k(1)$ ist nur vom ersten und $A_k(2)$ nur vom zweiten Übergang abhängig. Für $\mathbf{I} = 5/2$ und $l_{1,2} = 1$ oder 2 , wie es für die in dieser Arbeit verwendeten Sonde (s. Abb. 2.1.4) gilt, ist $k_{\text{max}} = 4$. Die auftretenden Legendre-Polynomen lauten somit:

$$P_0(\cos \vartheta) = 1; \quad P_2(\cos \vartheta) = \frac{(3 \cdot \cos^2 \vartheta - 1)}{2}; \quad P_4 = \frac{(35 \cdot \cos^4 \vartheta - 30 \cdot \cos^2 \vartheta + 3)}{8}$$

In Abwesenheit einer Störung des Zwischenzustandes durch äußere Felder spricht man von einer ungestörten Winkelkorrelation, das heißt, wenn sich die Besetzung der M -Unterzustände des Zwischenzustandes während seiner Lebensdauer nicht ändert. Dies wäre der Fall, wenn sich die Sonde auf einem Gitterplatz eines idealen kubischen Kristalls befände. Für diesen Fall gelten auch die obigen Betrachtungen.

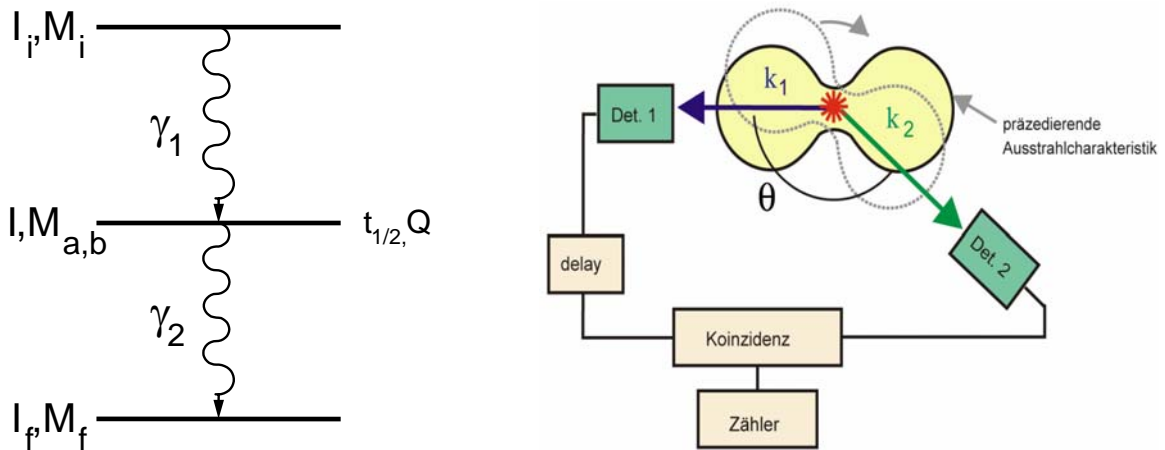


Abbildung 2.1: Zerfallskaskade, wie sie typischerweise für Winkelkorrelationsmessungen verwendet wird (links); Prinzip einer PAC-Messung (rechts).

2.1.2 Die Störung der Winkelkorrelation durch einen elektrischen Feldgradienten

Im Festkörper ist der Atomkern von elektrischen Ladungen umgeben, die am Kernort ein Potential $\Phi(r)$ erzeugen. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen Potential und Kernladungsverteilung beträgt:

$$E_{\text{elektr.}} = \int \rho(\vec{r}) \cdot \Phi(\vec{r}) d^3 r \quad (2.3)$$

wobei

$$\int \rho(\vec{r}) d^3 r = Z \cdot e \quad (2.4)$$

die Kernladung $Z \cdot e$ ergibt. Um $E_{\text{elektr.}}$ zu berechnen, wird das elektrische Potential in einer Taylor-Reihe um $\vec{r} = 0$ entwickelt:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi(\vec{r}' = 0) + \vec{r} \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \Phi(\vec{r}' = 0) + \frac{1}{2} \cdot (\vec{r} \vec{\nabla}_{\vec{r}'})^2 \Phi(\vec{r}' = 0) + \dots \quad (2.5)$$

Wodurch sich die Energie $E_{\text{elektr.}} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$ aus den einzelnen Beiträgen ergibt:

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= \Phi_0 \int \rho(\vec{r}) d^3 r = \Phi_0 \cdot Z \cdot e \quad \text{mit} \quad \Phi_0 = \Phi(\vec{r} = 0), \\ E^{(1)} &= \sum_i \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right|_{\vec{r} \rightarrow 0} \int x_i \rho(\vec{r}) d^3 r \\ E^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{r} \rightarrow 0} \int x_i x_j \rho(\vec{r}) d^3 r \end{aligned} \quad (2.6)$$

Hierbei gibt $E^{(0)}$ die potentielle Energie der punktförmigen Kernladung im Potential des Gitters an. Sie liefert eine konstante Energieverschiebung für den Grundzustand sowie den angeregten Zustand und ist damit für die Hyperfeinwechselwirkungen nicht von Interesse. Die Energie $E^{(1)}$ entspricht der Wechselwirkung des elektrischen Feldes \vec{E} am Ursprung mit dem elektrischen Dipolmoment der Kernladungsverteilung. Da Kernzustände eine definierte Parität besitzen, verschwindet der Erwartungswert des Kerndipolmoments und somit auch $E^{(1)}$. Um die Hyperfeinwechselwirkung zu verstehen, muss der dritte Term mit der zweiten Ableitung des Potentials, das ist der elektrische Feldgradient (EFG), genauer untersucht werden. Durch die Verwendung der Notation Φ_{ij} für die Ableitung von Φ nach x_i und x_j kann der Term $E^{(2)}$ im Hauptachsensystem, wo nach einer Diagonalisierung des EFG die gemischten Ableitungen wegfallen und nur die homogenen Ableitungen bleiben, wie folgt dargestellt werden:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_i \Phi_{ii} \int x_i^2 \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.7)$$

Der folgende Schritt beinhaltet die Trennung des dritten Terms mit den diagonalisierten EFG in einen Monopolterm und einen Quadrupolterm $E^{(2)} = E_C + E_Q$ [Sha 97]. Außerdem lässt sich in dem Quadrupolterm die diagonalisierte Matrix, die den elektrischen Feldgradienten beschreibt, durch den spurfreien ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$) Tensor des elektrischen Feldgradienten V_{ii} ersetzen. Der Anteil $\frac{1}{3}(\Delta\Phi)\delta_{ii}$ liefert zur Energie keinen Beitrag, weil auch $\sum Q_{ii} = 0$ ist.

$$E_C = \frac{Z \cdot e}{6 \cdot \epsilon_0} \rho(\vec{r} = 0) \langle r^2 \rangle, \quad (2.8)$$

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum_i V_{ii} \cdot Q_{ii} \quad \text{mit} \quad Q_{ii} = \int (3x_i^2 - r^2) \rho(\vec{r}) d^3r$$

Der Monopolterm E_C führt zur so genannten Isomerieverschiebung, die beispielsweise in der Mössbauer-Spektroskopie gemessen wird, aber für die PAC-Spektroskopie keine Rolle spielt. Der Quadrupolterm E_Q hängt von der Orientierung des deformierten Atomkerns mit dem Kernquadrupolmoment Q_{ii} zum elektrischen Feldgradienten ab, was in der quantenmechanischen Beschreibung zur Folge hat, dass die M-Entartung des Kerndrehimpulses \mathbf{I} unter dem Einfluss des EFG aufgehoben wird.

Wegen der Spurfreiheit ist V_{ii} durch zwei unabhängige Komponenten vollständig beschreibbar. Üblicherweise wird die Lage der Hauptachsen so gewählt, dass die Bedingung $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ erfüllt ist, und man gibt die Stärke des EFG proportional zur größten Komponente V_{zz} mit der Quadrupolkopplungskonstante ν_Q an. Die Abweichung des EFG von der Axialsymmetrie in z-Richtung definiert man mit einem dimensionslosen Asymmetrieparameter η .

$$\nu_Q = \frac{eQ}{h} V_{zz} \quad \nu_Q = \text{Quadrupolkopplungskonstante}$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad \eta = \text{Asymmetrieparameter}$$

Zur Berechnung der Energieaufspaltung der M-Unterstufen des Kerns durch die Quadrupolwechselwirkung beschreibt man den EFG als sphärischen Tensor V_{2m} , wobei im Folgenden für den EFG die Hauptachsendarstellung benutzt wird [Sch 92]:

$$V_{20} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot V_{zz}, \quad V_{2\pm 1} = 0 \quad \text{und} \quad (2.9)$$

$$V_{2\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \eta \cdot V_{zz}.$$

Außerdem wird der Quadrupoloperator Q_{2m} definiert, der einen quantenmechanischen Operator darstellt:

$$Q_{2m} = r^2 \cdot Y_2^m \quad (2.10)$$

Wobei Y_2^0 die Kugelflächenfunktion mit $l=2$ und $m=0$ darstellt.

Die Energie der elektrischen Quadrupolwechselwirkung kann somit dargestellt als [Sch 92]:

$$E_Q(M) = \frac{4\pi}{5} \sum_m (-1)^m \cdot e \cdot Q_{2m} \cdot V_{2-m} \quad (2.11)$$

Im Folgenden soll die Quadrupolwechselwirkung für die Fälle eines axialsymmetrischen und eines nicht-axialsymmetrischen EFG, sowie der EFG eines hexagonalen Kristallgitters besprochen werden.

a) Quadrupolwechselwirkung für einen axialsymmetrischen EFG

Im Fall eines axialsymmetrischen EFG ($V_{xx} = V_{yy}$, beziehungsweise $\eta = 0$) ist die Quadrupolenergie E_Q nur proportional zum Produkt der V_{20} -Komponente des EFG mit dem Erwartungswert des Operators Q_{20} im Kernzustand $|I, M\rangle$, das heißt:

$$E_Q(M) = \sqrt{\frac{\pi}{5}} e \cdot V_{zz} \langle I, M | Q_{20} | I, M \rangle \quad (2.12)$$

Durch die Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems und der Definition des Quadrupolmoments als $Q = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \langle I, I | Q_{20} | I, I \rangle$ ergibt sich E_Q als:

$$E_Q(M) = \frac{3 \cdot M^2 - I \cdot (I+1)}{4I \cdot (2I-1)} \cdot e \cdot Q \cdot V_{zz} = \hbar \omega_Q \{3M_I^2 - I(I+1)\} \quad (2.13)$$

mit M_I der Magnetquantenzahl des Kernspins \mathbf{I} . Das Kernniveau mit dem Spin \mathbf{I} wird aufgespalten in:

$I + 1$ Unterzustände für ganzzahligen Kernspin

$\frac{2I + 1}{2}$ Unterzustände für halbzahligen Kernspin

Die Übergangsenergie zwischen den aufgespaltenen Zuständen M und M' bei axialsymmetrischem EFG lautet daher:

$$E_Q(M) - E_Q(M') = \frac{3e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4I \cdot (2I - 1)} \cdot |M^2 - M'^2| = 3 \cdot |M^2 - M'^2| \cdot \hbar \omega_Q \quad (2.14)$$

wobei die Quadrupolfrequenz ω_Q :

$$\omega_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4I \cdot (2I - 1) \cdot \hbar} \quad (2.15)$$

eingeführt wird. Die Größe $|M^2 - M'^2|$ ist wegen $(M^2 - M'^2) = (M + M')(M - M')$ immer ganzzahlig, weshalb jede Übergangsfrequenz ein ganzzahliges Vielfaches einer Grundfrequenz ist. Außerdem folgt aus dieser Bedingung, dass zur Messung der Quadrupolwechselwirkung der Kerndrehimpuls mindestens $I = 1$ betragen muss, da sonst die M-Unterzustände energetisch entartet sind. Die kleinste auftretende Übergangsfrequenz lautet:

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 6 \cdot \omega_Q && \text{für halbzahligen Kernspin } \mathbf{I} \\ \omega_0 &= 3 \cdot \omega_Q && \text{für ganzzahligen Kernspin } \mathbf{I} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Da in dieser Arbeit ausschließlich die Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ verwendet wurde, bei der die Hyperfeinwechselwirkung im isomeren Zwischenniveau mit dem Kernspin $\mathbf{I} = 5/2$ stattfindet, soll im Folgenden die elektrische Quadrupolaufspaltung für einen Kernspin $\mathbf{I} = 5/2$ betrachtet werden.

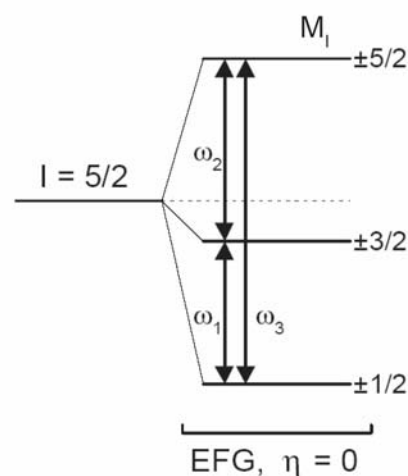


Abbildung 2.1.1: Energieaufspaltung eines $\mathbf{I} = 5/2$ Kernniveaus unter dem Einfluss einer axialsymmetrischen Quadrupolwechselwirkung.

In Abbildung 2.1.1 ist die Quadrupolaufspaltung für einen Kernspin von $I=5/2$ unter dem Einfluss eines axialsymmetrischen EFG graphisch dargestellt. Dieser isomere Zwischenzustand spaltet sich in drei Unterzustände entsprechend dem Quadrat der magnetischen Quantenzahlen M_I auf. Das heißt, dass drei Übergänge zwischen diesen Niveaus mit verschiedenen Energien möglich sind. Die Energien der verschiedenen M -Unterzustände können mit der Gleichung (2.13) berechnet werden. Die in diesem Fall auftretenden Übergangsfrequenzen ω_1 , ω_2 und $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ergeben sich zu:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= \frac{E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2)}{\hbar} = \frac{3}{20} \cdot e \cdot Q \cdot V_{zz} = 6 \cdot \omega_Q \\ \omega_2 &= \frac{E_Q(\pm 5/2) - E_Q(\pm 3/2)}{\hbar} = \frac{6}{20} \cdot e \cdot Q \cdot V_{zz} = 12 \cdot \omega_Q \\ \omega_3 &= \omega_2 + \omega_1 = \frac{9}{20} \cdot e \cdot Q \cdot V_{zz} = 18 \cdot \omega_Q\end{aligned}\tag{2.17}$$

Die Übergangsfrequenzen stehen also im Verhältnis $\omega_1 : \omega_2 : \omega_3 = 1 : 2 : 3$. Die Größen ν_Q und η lassen sich aus den experimentell bestimmten Frequenzen ω_0 bestimmen.

b) Quadrupolwechselwirkung für einen nicht-axialsymmetrischen EFG

Bisher wurde nur der Fall eines axialsymmetrischen EFG diskutiert. Im Falle $\eta \neq 0$ ist die Berechnung der Matrixelemente für $E_Q(M)$ im Allgemeinen nicht mehr analytisch möglich und der Hamilton-Operator (Gleichung 2.18) [Ger 69, But 89] muss numerisch diagonalisiert werden.

$$\begin{aligned}H_{M,M}^{el} &= \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3M^2 - I(I+1)) \\ H_{M,M\pm 1}^{el} &= 0 \\ H_{M,M\pm 2}^{el} &= \frac{1}{2} \cdot \hbar \cdot \omega_Q \cdot \eta \cdot \sqrt{(I \mp M - 1) \cdot (I \mp M) \cdot (I \pm M + 1) \cdot (I \pm M + 2)}\end{aligned}\tag{2.18}$$

Für Sondenkerne mit Spin $I = \frac{5}{2}$ kann jedoch ein geschlossener Ausdruck für die Quadrupolaufspaltung als Funktion des Asymmetrieparameters η und der Quadrupolfrequenz ω_Q angegeben werden [Ger 69]:

$$\begin{aligned}E_{\pm \frac{5}{2}} &= E_0 + 2\alpha \cdot \hbar \cdot \omega_Q \cdot \cos\left(\frac{1}{3} \cdot \arccos \beta\right) \\ E_{\pm \frac{3}{2}} &= E_0 - 2\alpha \cdot \hbar \cdot \omega_Q \cdot \cos\left(\frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta)\right)\end{aligned}\tag{2.19}$$

$$E_{\pm \frac{1}{2}} = E_0 - 2\alpha \cdot \hbar \cdot \omega_Q \cdot \cos\left(\frac{1}{3}(\pi - \arccos \beta)\right)$$

mit

$$\alpha = \sqrt{\frac{28}{3}(3 + \eta^2)} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{80(1 - \eta^2)}{\alpha^3} \quad (2.20)$$

Der Verlauf der Energieaufspaltung der M-Unterstufen für Kernniveaus mit den Kernspin $I = 5/2$ in Abhängigkeit des Asymmetrieparameters η ist in Abbildung 2.1.2 (a) dargestellt.

Aus den Energiedifferenzen der M-Unterstufen errechnen sich mit den Formeln (2.19, 2.20) folgende Wechselwirkungsfrequenzen:

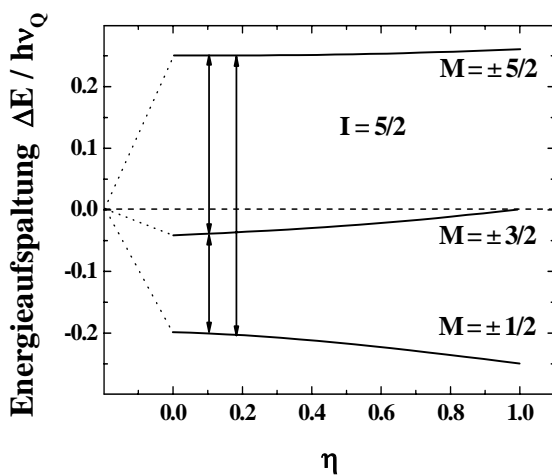
$$\omega_1 = E_{\pm \frac{3}{2}} - E_{\pm \frac{1}{2}} = 2\sqrt{3} \cdot \alpha \cdot \omega_Q \sin\left(\frac{1}{3} \arccos \beta\right) \quad (2.21)$$

$$\omega_2 = E_{\pm \frac{5}{2}} - E_{\pm \frac{3}{2}} = 2\sqrt{3} \cdot \alpha \cdot \omega_Q \sin\left(\frac{1}{3}(\pi - \arccos \beta)\right) \quad (2.22)$$

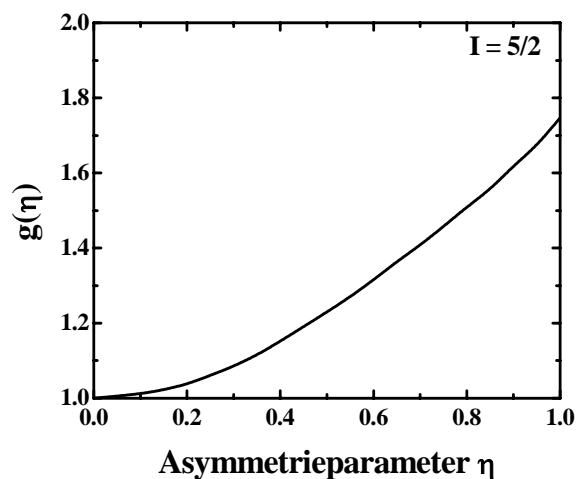
$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = 2\sqrt{3} \cdot \alpha \cdot \omega_Q \sin\left(\frac{1}{3}(\pi + \arccos \beta)\right) \quad (2.23)$$

Allgemein besteht für einen Kern mit einem halbzahligen Spin zwischen der Quadrupolkopplungskonstante ν_Q und der Grundfrequenz ω_0 folgende Beziehung:

$$\omega_0 = \frac{12 \cdot \pi}{4I \cdot (2I - 1)} \cdot g(\eta) \cdot \nu_Q \quad (2.24)$$



(a)



(b)

Abbildung 2.1.2: (a) Energieaufspaltung der M-Zustände eines $I = 5/2$ Kernniveaus, sowie (b) die Funktion $g(\eta)$, die zur Berechnung von ν_Q (V_{zz}) verwendet wird, in Abhängigkeit des Asymmetrieparameters η .

Bei axialsymmetrischem EFG ($\eta = 0$) ist die Aufspaltung der M-Unterstufen gleich groß und es gilt $\omega_n = n \cdot \omega_0$ mit $n = 1, 2, 3$. Mit den Gleichungen (2.15, 2.17) und (2.25 (a)) folgt dann für die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q die Beziehung (2.25 (b)):

$$\nu_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{h} \quad (2.25 \text{ (a)}), \quad \nu_Q = \frac{20}{\pi} \omega_Q = \frac{10}{3\pi} \omega_0 \quad (2.25 \text{ (b)})$$

Somit lässt sich aus der Kenntnis der Frequenz ω_0 und der Funktion $g(\eta)$ mit Hilfe der Gleichung (2.24) die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q berechnen. Wenn weiterhin das Quadrupolmoment \mathbf{Q} des Kernniveaus bekannt ist, kann die größte Komponente V_{zz} durch die Gleichung (2.25 (a)) bestimmt werden.

c) EFG eines hexagonalen Kristallgitters

Im Falle eines hexagonalen Kristalls entsteht am Ort der Gitteratome aufgrund der Gitterstruktur ein nicht verschwindender EFG, der in Richtung der kristallographischen c-Achse weist. Für die Gruppe-III – Nitride (GaN, AlN und InN) in der Wurtzit-Gitterstruktur wurden mit Hilfe der PAC-Methode für das Isotop ^{111}In auf dem substitutionellen Gitterplatz ein EFG von:

$$V_{zz}^{\text{exp}} = 1,02(5) \cdot 10^{15} \left[\frac{\text{V}}{\text{cm}^2} \right] \quad \text{für GaN}, \quad V_{zz}^{\text{exp}} = 5,5(2) \cdot 10^{15} \left[\frac{\text{V}}{\text{cm}^2} \right] \quad \text{für AlN und InN [Lor 02] gemessen.}$$

Aus dem oben Beschriebenen folgt, dass, wenn am Ort des Sondenkerns ein EFG auftritt, die elektrische Quadrupolwechselwirkung mit dem Kernquadrupolmoment \mathbf{Q} zu einer zeitabhängigen Störung der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation führt. Anschaulich kommt es zu einer Präzession des Kernspins \mathbf{I} um die Richtung des EFG. Diese Präzession überträgt sich auf die räumliche Anisotropie der korrelierten Emissionen von γ_2 zu γ_1 und wird somit im Messspektrum sichtbar. Im quantenmechanischen Bild entspricht die Präzession des Spins um den EFG einer zeitlich periodischen Umbesetzung der durch den EFG energetisch aufgespaltenen M-Unterstufen. Diese zeitliche Störung des Zwischenlevels $|I, M\rangle$ wird durch den Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ beschrieben:

$$|I, M\rangle \rightarrow \Lambda(t) |I, M\rangle \quad (2.26)$$

ohne EFG mit EFG

$$\Lambda(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_Q t} \quad (2.27)$$

Der Hamiltonoperator H_Q der Quadrupolwechselwirkung bewirkt also eine Phasenänderung des Zwischenzustandes $|I, M\rangle$.

Eine Einführung dieser Wechselwirkung in Gleichung 2.1 ergibt:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{M_i, M_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | H_2 \Lambda(t) | M \rangle \langle M | H_1 | M_i \rangle \right|^2 \quad (2.28)$$

Daraus erhält man folgende allgemein gültige Form der zeitabhängigen $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation [Fra65].

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(1) A_{k_2}(2) G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) \frac{Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \quad (2.29)$$

mit dem Störfaktor $G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t)$:

$$G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_{M_a, M_b} (-1)^{2I+M_a+M_b} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \times \quad (2.30)$$

$$\times \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M'_a & -M_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M'_b & -M_b & N_2 \end{pmatrix} \langle M_b | \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M'_b | \Lambda(t) | M'_a \rangle$$

mit dem Zwischenzustand $|M_a\rangle$ direkt nach dem Aussenden von γ_1 und dem Zustand $|M_b\rangle$, aus dem γ_2 ausgesendet wird. M'_a und M'_b bezeichnen die durch den Zeitoperator gestörten M-Unterszustände. Es gelten die Nebenbedingungen $k_i = 0, 2, \dots, \min(2I, l_i + l'_i)$ und $|N_i| \leq k_i$, wobei $N_i = M'_i - M_i$. Die Winkel θ_i und ϕ_i sind in Abbildung 2.1.3 definiert. $Y_{k_i}^{N_i}$ sind Kugelflächenfunktionen.

Im Allgemeinen hängt $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ von der Orientierung des EFG ab. Für den speziellen Fall einer polykristallinen Probe kann $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ über alle Orientierungen des EFG gemittelt werden, wodurch die Winkelkorrelationsfunktion (2.28) nur noch vom Winkel \mathcal{G} zwischen den \vec{k} -Vektoren der γ -Emission abhängt.

$$W(\mathcal{G}, t) = \sum_{k=0, k=\text{gerade}}^{k_{\max}} A_{kk} G_{kk}(\eta, t) \cdot P(\cos \mathcal{G}) \quad (2.31)$$

Die Störfunktion $G_{kk}(\eta, t)$ kann im Fall $I = \frac{5}{2}$ und für eine rein elektronische Wechselwirkung als Summation von Kosinustermen, basierend auf den in Gleichung (2.21) bis (2.23) angegebenen Wechselwirkungsfrequenzen ω_n , dargestellt werden:

$$G_{kk}(\eta, t) = \sum_{n=0}^3 s_{kn}(\eta) \cdot \cos(\omega_n(V_{zz}, \eta) \cdot t) \quad (2.32)$$

Im Fall einer statischen Wechselwirkung zwischen einem EFG und dem Kernquadrupolmoment sinkt $G_{kk}(\eta, t)$ nicht unter einen Grenzwert, den so genannten „hard core“-Wert $G_{kk}^{hc}(t)$, der durch den Term s_{k0} in Gleichung (2.32) gegeben ist.

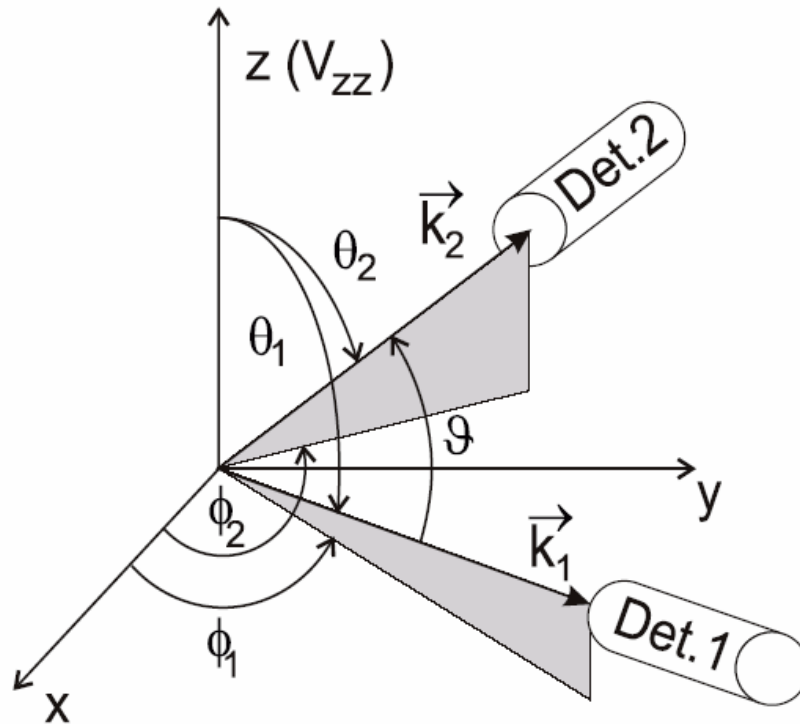


Abbildung 2.1.3: Allgemeines Koordinatensystem zur Beschreibung der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation. \vec{k}_1 und \vec{k}_2 bezeichnen die Emissionsrichtungen von γ_1 bzw. γ_2 .

Für axialsymmetrische EFG nimmt er sein Minimum an mit:

$$G_{kk}^{hc}(t) = \frac{1}{2k+1} \quad (2.33)$$

Im Unterschied zu einer polykristallinen Probe kann der EFG in einem Einkristall eine feste Orientierung besitzen. Dadurch wird neben der Emissionsrichtung \vec{k}_1 von γ_1 eine weitere Raumrichtung ausgezeichnet. Die Störfunktion hängt dann von der Orientierung der Detektoren relativ zu den Kristallachsen ab. Dadurch kann die Lage der Symmetrieachse des EFG im Kristallgitter bestimmt werden, woraus Rückschlüsse auf die Struktur des zugrunde liegenden Sonde-Defekt-Komplexes gezogen werden können.

Die Winkelkorrelationsfunktion nimmt folgende allgemeine Form an [Fra 65]:

$$W(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t) = \sum_{\substack{N_1, N_2 \\ k_1, k_2}} A_{k_1}(\gamma_1) \cdot A_{k_2}(\gamma_2) \cdot G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \cdot \frac{Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \phi_1) \cdot Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \quad (2.34)$$

Die Winkel $\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2$, welche die Lage der Nachweisrichtungen \vec{k}_1 bzw. \vec{k}_2 der γ -Quanten im Hauptachsensystem des EFG beschreiben, werden in Abbildung 2.1.3 definiert.

Für den Spezialfall $I = \frac{5}{2}$ kann Gleichung (2.34) unter Verwendung effektiver s_n -Koeffizienten auf eine, der Quadrupolwechselwirkung in polykristallinen Proben analoge, Form gebracht werden [Weg 85]:

$$W(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t) = 1 + A_{22} \cdot G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) \quad \text{mit}$$

$$G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_n s_{kn} \left(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, \frac{A_{24}}{A_{22}}, \frac{A_{42}}{A_{22}}, \frac{A_{44}}{A_{22}} \right) \cos(n\omega_Q(\eta, V_{zz})t) \quad (2.35)$$

Die s_{kn} -Koeffizienten sind durch die Anisotropiekoeffizienten A_{kl} , den Asymmetrieparameter η und die Richtungen, in die γ -Quanten nachgewiesen werden (Winkel definiert in Abbildung 2.1.3), bestimmt. Sofern der EFG nicht axialsymmetrisch ist, muss die Störfunktion für jeden Wert von η neu berechnet werden.

2.1.3 Anforderungen an Sondenkerne

Es gibt eine Reihe von Isotopen, welche eine $\gamma\gamma$ -Kaskade mit geeigneter Lebensdauer im Zwischenzustand (ns - μ s), leicht messbaren Zerfallsenergien und einen Spin größer als $\frac{1}{2}$ besitzen. Diese Isotope sind für die PAC-Spektroskopie geeignet. Ein radioaktives Atom wird aufgrund seiner chemischen und seiner Kerneigenschaften für ein spezifisches Experiment ausgewählt.

Ein Quellennuklid sollte einigen, gleichzeitig zu erfüllenden Bedingungen, gehorchen:

1. Einfache Herstellungsmöglichkeiten des Mutterisotops;
2. Hohe Intensität bei der Bevölkung und Entvölkung des Zwischenniveaus;
3. Vorhandensein einer möglichst großen Anisotropie in der Ausstrahlcharakteristik der $\gamma\gamma$ -Kaskade;
4. Die Energien von γ_1 und γ_2 sollten in einem Bereich von einigen hundert keV liegen, damit die Selbstabsorption in der Probe vernachlässigbar ist, und sie sollten in der Detektorelektronik gut unterscheidbar sein;
5. Das elektrische Quadrupolmoment sollte groß genug für die Untersuchung des elektrischen Feldgradienten sein;
6. Die Lebensdauer des Mutterisotops sollte groß genug sein, um die Probenpräparation und eventuell längere Messreihen zu ermöglichen;
7. Eine Lebenszeit des Zwischenniveaus von 10 – 1000 ns um die zufälligen Koinzidenzen zu minimieren.

In dieser Arbeit wurde mit dem Isotop $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ (Zerfallsschema siehe Abbildung 2.1.4) gearbeitet. Eine kurze Erklärung der Auswirkung der Hyperfeinwechselwirkung auf die $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ Sonde. Wie im Zerfallsschema der Abbildung 2.1.4 dargestellt, hat das ^{111}In -Isotop eine Halbwertszeit von 2,83 Tagen und bestimmt damit das chemische Verhalten der Sonde.

Nach dem Elektroneneinfang durch das Mutterisotop entsteht ein angeregter $5/2^+$ -Zustand des ^{111}Cd -Kerns (mit $t_{1/2} = 0.12$ ns), der über eine 171 keV – 245 keV γ - γ -Kaskade in den ^{111}Cd -Grundzustand zerfällt. Der Zwischenzustand der Kaskade hat eine Halbwertszeit von 85 ns. Die Hyperfeinwechselwirkung des Kernquadrupolmoments im $5/2^+$ -Niveau der Sonde mit einem EFG hebt die Entartung der magnetischen Unterzustände auf. Der EFG spaltet den $5/2^+$ -Zwischenzustand in drei Unterzustände (siehe Abb. 2.1.1) auf. Das heißt, dass drei Übergänge zwischen diesen Niveaus mit verschiedenen Energien möglich sind. Unter der Einwirkung eines elektrischen Feldgradienten wird eine zeitliche Umbesetzung der ungleich besetzten M-Unterzustände während der Lebensdauer des $5/2^+$ -Niveaus beobachtet. Dessen Zerfall erfolgt demnach nicht aus den, durch das erste γ -Quant besetzten, magnetischen Unterzuständen, sondern aus einer gemäß dem Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ umsortierten, Verteilung der magnetischen Kernzustände. Der Zeitentwicklungsoperator fließt in den Störoperator $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ ein, der durch ein statisches Feld verursacht wird.

Im Allgemeinen hängt die Winkelkorrelationsfunktion $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ von der Orientierung des EFG ab. In polykristallinen Proben weisen die Hauptachsen der EFGs aller Sonden isotrop in alle Richtungen. Deshalb muss der Störoperator über alle Orientierungen der Hauptachsen gemittelt werden und vereinfacht sich zu:

$$G_{kk}(t) = (2k+1)^{-1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t) \quad (2.36)$$

Mit dieser Vereinfachung erhält man für die gestörte Winkelkorrelation:

$$W(\theta, t) = \sum A_{kk} \cdot G_{kk}(t) \cdot P_k(\cos \theta) \quad (2.37)$$

Für die $\gamma\gamma$ -Kaskade von $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ folgt daraus [Fra 65]:

$$W(\theta, t) \approx 1 + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos \theta) \quad (2.38)$$

Allgemein ist der Störoperator $G_{22}(t)$ für polykristalline Proben gegeben durch:

$$G_{22}(t) = s_0 + \sum_{n=1}^3 s_n \cdot \cos(\omega_n \cdot t) \quad (2.39)$$

wobei ω_n die Übergangsfrequenzen und s_n Koeffizienten sind, die vom Asymmetrieparameter η abhängen. Bei einem Einkristall hängen die Koeffizienten s_n zusätzlich von der räumlichen Orientierung des EFG ab. Aus den Frequenzen ω_1 und ω_2 lässt sich der Asymmetrieparameter η und die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q bestimmen. Die Frequenzen ω_1 , ω_2 und $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ sind durch $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$ und $\omega_3 = 3\omega_0$ gegeben und entsprechen den Übergangsfrequenzen zwischen den verschiedenen M-Zustände in Abbildung 2.1.1. Die Abhängigkeit der Frequenzen ω_Q vom Asymmetrieparameter η ist in Abbildung 2.1.5 gezeigt.

Das Isotop ^{111}In ist eine ideale PAC-Sonde. Insbesondere für Untersuchungen in den Gruppe-III-Nitriden, da es selbst ein Gruppe-III-Element ist. In InN ist es sogar direkter Bestandteil des zu untersuchenden Materials und bewirkt somit keine zusätzliche Störung. In AlN und GaN ist die Störung minimal, denn ^{111}In ist isoelektronisch zu Ga und Al. Die chemischen Eigenschaften sind ähnlich, als einzige Störung treten die unterschiedlichen Atomradien auf.

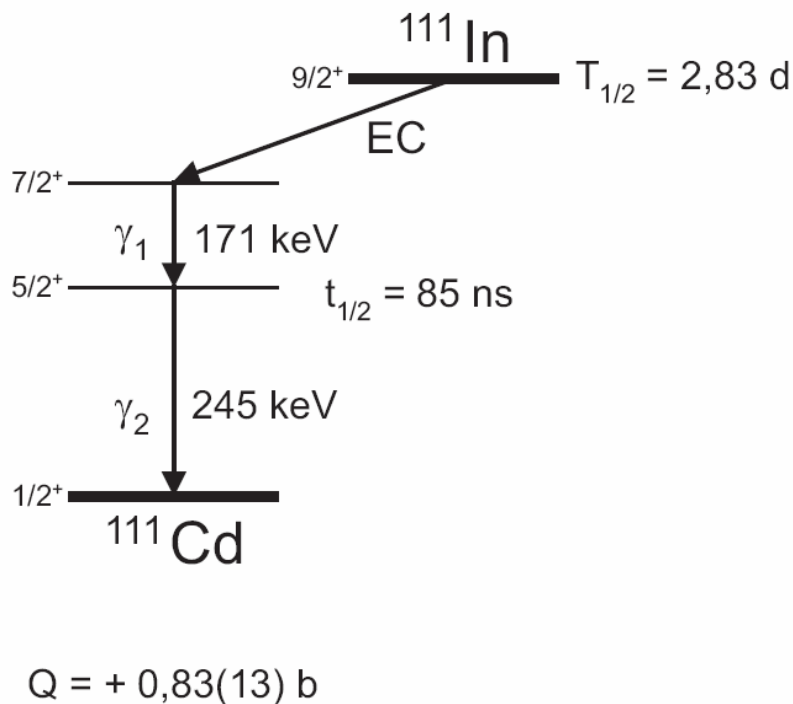


Abbildung 2.1.4: Zerfallsschema der PAC – Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$.

Für die PAC-Messungen wird bei diesem Isotop die 171 keV-245 keV $\gamma\gamma$ -Kaskade ausgenutzt, über die das ^{111}In in nahezu hundert Prozent aller Fälle zerfällt. Angenehm ist auch, dass im Zerfallsspektrum des ^{111}In (siehe Abbildung 2.1.6) keine weiteren Zerfälle mit großer Intensität oder (zur $\gamma\gamma$ -Kaskade) benachbarten Energien auftreten. Durch Ersteres wird eine Blockierung des Detektorsystems durch die relevanten Ereignisse ausgeschlossen. Durch Zweites wird das Entstehen der zufälligen bzw. falschen Koinzidenzen vermindert bzw. verhindert.

Der EFG und damit die Quadrupolfrequenz setzen sich aus zwei Anteilen zusammen, wobei $\nu_{on-site}$ in

$$\nu_Q = \nu_{on-site} + \nu_{ion} (1 - \gamma_\infty) \quad (2.40)$$

den Anteil bezeichnet, der durch die Ladungsverteilung im Atom selbst hervorgerufen wird und ν_{ion} den Anteil, der aus der Ladungsverteilung in der Umgebung des Atoms stammt. γ_∞ ist der so genannte „Sternheimer Faktor“, der die Einflüsse des Gitteranteils auf die Ladungsverteilung in der Atomhülle berücksichtigt.

^{111}In ist ein sp-Element, das als freies Atom eine unvollständig gefüllte p-Schale besitzt. Indium weist kein atomares magnetisches d-Moment, wie z. B. Nickel, auf, aber einen stärkeren Einfluss des elektrischen EFG, da p-Elektronen etwa 5 mal größeren Einfluss auf den EFG haben als die d-Elektronen, bei gleich angenommener Besetzung der Zustände. Der Grund hierfür liegt in der $1/r^3$ -Wichtung der radialen Matrixelemente: p-Zustände liegen dichter am Kern als d-Zustände. Die s-Elektronen tragen wegen der sphärischen Symmetrie nicht zum EFG bei ($V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$).

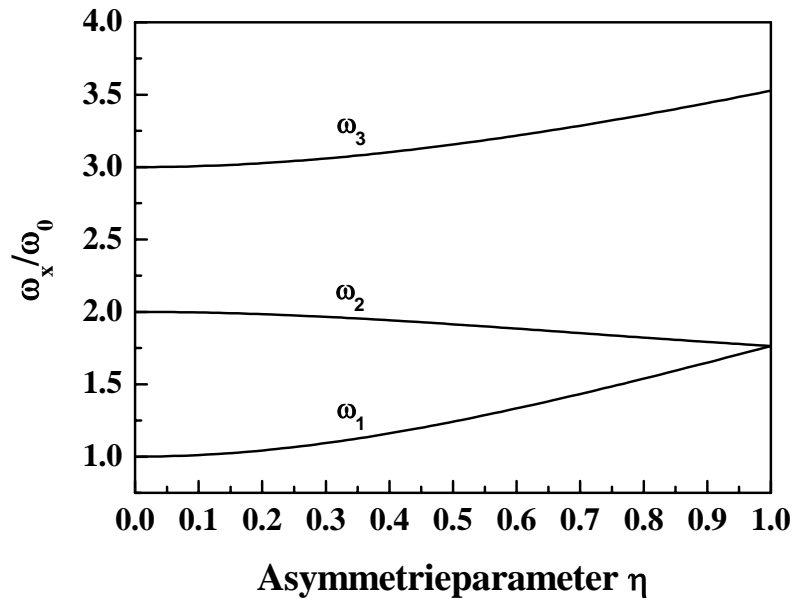


Abbildung 2.1.5: Einfluss der Asymmetrie η auf ω_1 , ω_2 und ω_3 des Isotops ^{111}In , ω_0 ist in dieser Abbildung konstant.

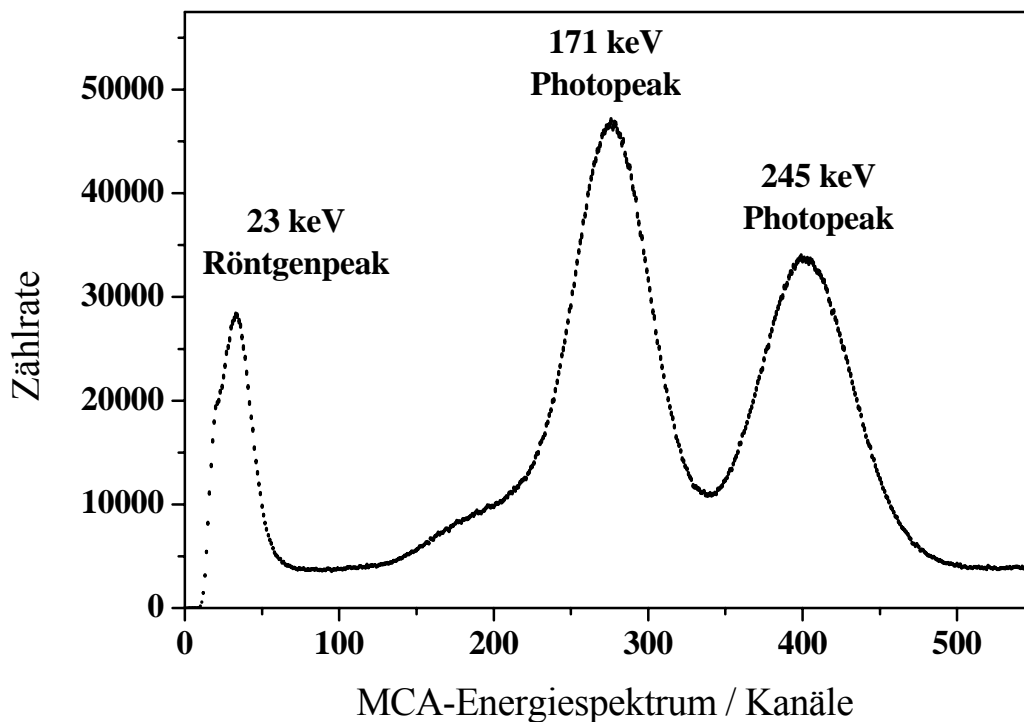


Abbildung 2.1.6: Energiespektrum des Radioisotops ^{111}In aufgenommen mit einem BaF_2 -Szintillationsdetektor.

2.2 Messapparatur und Auswertung der Experimente

In einem PAC-Experiment erfolgt die Messung des EFG durch die Bestimmung der Störfunktion. Obwohl dafür zwei Detektoren ausreichen, wird üblicherweise ein Messstand mit vier Detektoren verwendet, die in einer Probenebene jeweils unter einem Winkel von 90° angeordnet werden (siehe Abbildung 2.2.1). Auch für die PAC-Messungen dieser Arbeit wurde eine 4-Detektoranlage verwendet, die im Anschluss beschrieben wird. Für Raumtemperaturmessungen wurde ein Probenhalter benutzt, der fest mit den Detektoren verbunden ist und eine genaue Justierung der Probe erlaubt. Für temperaturabhängige Messungen standen ein Graphitheizer-Ofen und ein Kryo-Refrigerator zur Verfügung, welche die Temperatur über mehrere Stunden bis Tage konstant halten können. Sie werden in der Mitte zwischen den Detektoren eingebaut.

2.2.1 Der Aufbau der Messapparatur

In Abbildung 2.2.1 ist der Aufbau der verwendeten 4-Detektoranlage dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage findet sich bei H. Koch [Koc 92]. Die Apparatur besteht aus vier BaF_2 Szintillationsdetektoren, da in diesem Material bei Absorption von γ -Quanten zusätzlich zum normalen Lichtsignal, zur Energiemessung eine schnelle Komponente im UV-Bereich angeregt wird. Diese sorgt für eine gute Zeitauflösung.

Die Szintillationsdetektoren sind in einem Winkel von 90° zueinander in einer Probenebene angeordnet. Um einen möglichst kleinen Abstand zwischen Probe und Detektoren zu gewährleisten, aber insbesondere um die γ -Emission der Probe in einem möglichst großen Raumwinkel zu erfassen, wurde für die Szintillationskristalle eine konische Form gewählt. Auf diese Weise wird auch erreicht, dass die geometrische Absorptionswahrscheinlichkeit der, von der Probe ausgesandten, γ -Quanten durch die Detektoren weitgehend isotrop ist.

Den Szintillationskristallen sind Photomultiplier (PM) angeschlossen, von denen zwei Signale abgegriffen werden: Das Zeitsignal, welches an der neunten Dynode ausgekoppelt wird, dient zur Festlegung der Zeit, die zwischen dem Nachweis eines Start (γ_1)- und eines Stopp (γ_2)-Quants der $\gamma\gamma$ -Kaskade (vergleiche Bild 2.1) vergeht. Es wird auf Grund seiner Verwendung sowie seiner schmalen Peakbreite (typisch 10-20 ns) auch als Fast-Signal bezeichnet.

An der Anode wird der verstärkte Elektronenschwarm gesammelt und als Energiesignal abgegriffen. Das Integral über diesen Impuls ist proportional zur Energie des auslösenden γ -Quants, und dient somit zu dessen Identifizierung. Diese Signale werden auch als SLOW-Signale bezeichnet. Ihre Dauer liegt in der Größenordnung von Mikrosekunden. Das Zeit (FAST)-Signal wird verzögert und in einem CFD (Constant Fraction Discriminator) in einen Normimpuls umgewandelt, welcher unabhängig von der Eingangsamplitude ist. Parallel zum abgegriffenen Fast-Signal wird das korrespondierende SLOW-Signal über einen Verstärker geleitet, dessen Ausgangssignal auf zwei Einkanalanalysatoren, SCA (Single Channel Analyser), gesplittet wird. Die SCA dienen der Feststellung ob das auslösende γ -Quant energetisch als Start- oder Stopp-Quant, der in Frage kommenden $\gamma\gamma$ -Kaskade, identifiziert werden kann, indem überprüft wird, ob es in ein, vom Experimentator eingestelltes, Energiefenster passt. Dann wird durch das negative Ausgangssignal des jeweiligen (Start bzw. Stopp) SCA

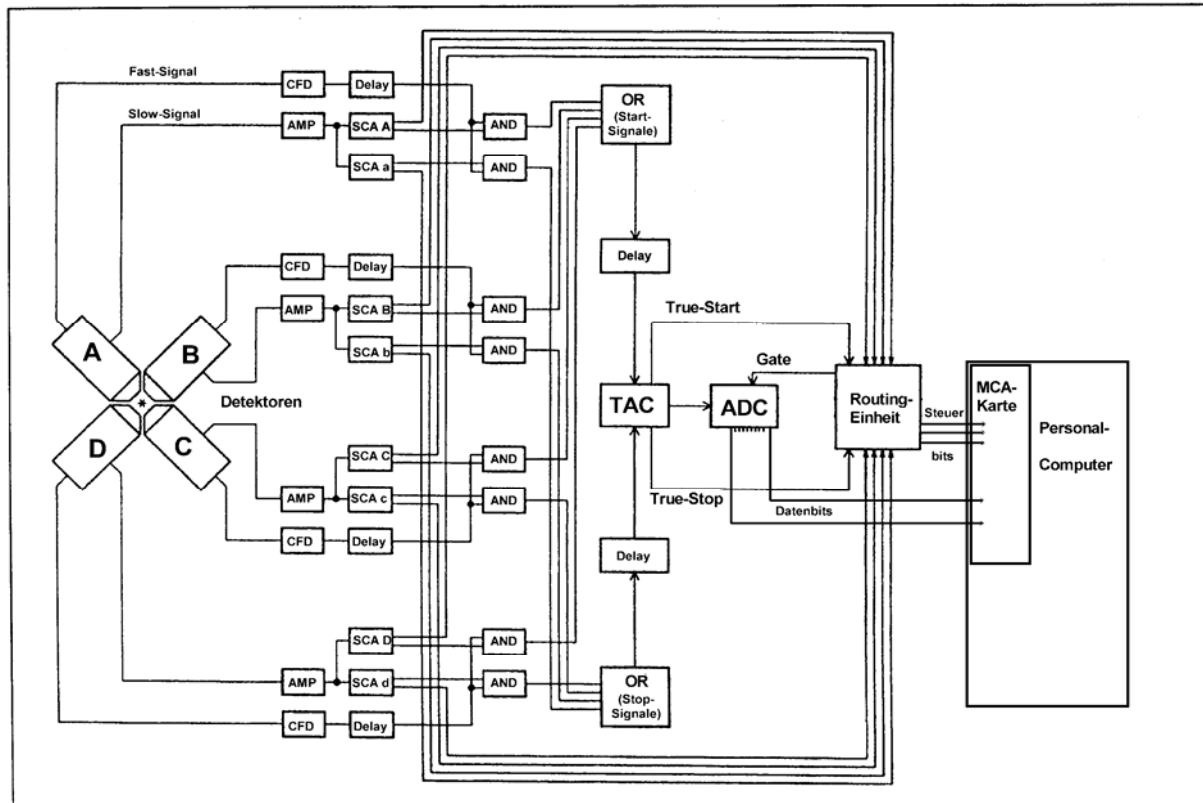


Abbildung 2.2.1 Aufbau der 4-Detektor-Apparatur

über eine AND-Verknüpfung das korrespondierende FAST-Signal freigeschaltet. Über zwei OR-Gatter werden die Start- und Stoppsignale der vier Detektoren zusammengefasst und auf die jeweiligen Eingänge des TAC (Time to Amplitude Converter) gegeben, der ein Ausgangssignal erzeugt, dessen Amplitude proportional zur Zeitspanne zwischen den beiden Impulsen ist. Nach Digitalisierung der Höhe dieses Signals durch den ADC (Analog to Digital Converter) wird dieses Signal auf die Vielkanalkarte des MCA (Multi Channel Analyser) des PC weitergeleitet, wenn ein entsprechendes Gate-Signal vorliegt. Dieses Gate liefert die Routing Einheit, die eingerichtet ist, um die Zeitsignale aus den verschiedenen Detektorkombinationen den richtigen Kanälen und Lebensdauerspektren zuzuordnen zu können. Wenn beide detektierte Quanten vom gleichen Zerfall stammen, hat man es mit einer echten Koinzidenz zu tun. Nur echte Koinzidenzen geben Auskunft über die gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation. Stammen γ_1 und γ_2 von zwei verschiedenen Kernen, spricht man von zufälliger Koinzidenz. Sie bildet den Untergrund des Spektrums.

Mit der zur Verfügung stehenden 4-Detektor-Apparatur werden zwölf Lebensdauerspektren aufgenommen mit jeweils 2048 Kanälen. Vier Spektren mit je einem 2 Kbyte langen Speicherbereich liefern die gegenüberliegenden Start- und Stopp-Detektoren, die in Koinzidenz sind und in einem Winkel von 180° stehen. Andererseits kann man jeden Detektor mit seinen beiden benachbarten Detektoren in Koinzidenz schalten, woraus sich weitere acht Spektren ergeben (90° -Spektren).

Der PAC-Ofen

Für Messungen oberhalb der Raumtemperatur steht ein im Institut gebauter PAC-Ofen zur Verfügung [Shu 93]. Ein Graphitheizer in Form eines geschlitzten Rohrs befindet sich innerhalb einer Ofenkammer, welche evakuiert werden kann und zum Schutz der Detektoren von außen mit Wasser gekühlt wird. Dabei ist der Aufbau platzsparend genug, um die Detektoren bis auf 12mm an die Probe heranschieben zu können. Durch den Graphitheizer wird ein bestimmter Strom geschickt, der eine Aufheizung bewirkt. Durch Einbringen von schlecht wärmeleitenden Folien zwischen Graphitheizer einerseits, und Klemmbanken andererseits kann eine bessere thermische Isolation des Graphitheizers herbeigeführt werden. Da in dieser Arbeit ausschließlich an Gruppe-III-Nitriden mit einer Wurtzitstruktur, also an Einkristallen, gemessen wurde, musste auch die Orientierung sichergestellt werden. Dazu wird die Probe senkrecht an einem Quarzröhrchen befestigt, in welches zu diesem Zweck eine Ausfräsung vorgenommen wurde. Das Quarzröhrchen wird dann in den Graphitheizer eingelassen und auf die Spitze eines Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelements gestellt. Diesen Graphitheizer gibt es in zwei Versionen – in einer langen Version für den normalen Temperaturbereich bis 2000K und eine kurze Version für den Extremtemperaturbereich bis 2350K. Die Temperatur, die von einem Steuerprogramm [Wei 93] über den Stromfluss geregelt wird, wird kontinuierlich gemessen. Zum besseren thermischen Kontakt zwischen dem Thermoelement und der Probe wurde in die Ofenkammer etwas Stickstoff eingelassen. Obwohl die relative Temperaturänderung innerhalb einer Messung sehr klein bleibt ($< 0,5^{\circ}\text{C}$), ist der Absolutwert der Temperatur mit einem relativ großen Fehler behaftet (wahrscheinlich $\approx 15^{\circ}\text{C}$). Dieser beruht auf dem Abstand des Probenortes zum Thermoelement und dem unzureichenden thermischen Kontakt. Besonders groß ist der Hitzegradient im Graphitröhrchen bei hohen Temperaturen. Für die Auswertung der hier durchgeführten Messungen ist die absolute Temperatur jedoch weniger wichtig. Es wird vor allem die relative Temperaturänderung betrachtet.

Der Kryo-Refrigerator

Für Messungen unterhalb der Raumtemperatur wurde ein Kryo-Refrigerator der Firma Leybold-Heraeus benutzt. Er besteht aus einem Kompressor und einem zweistufigen Kaltkopf und beruht auf einem geschlossenen Heliumzyklus. Dieser Prozess besteht aus einem Kreislauf von isochoren und isobaren Einzelschritten, bei denen das Helium bei hohem Druck vom Kompressor an den Kaltkopf geleitet wird, der dann durch die Expansion des Heliums gekühlt wird.

Die Zurückführung vom Kaltkopf zum Kompressor erfolgt dann mit niedrigem Druck [LEYB]. Um besseren thermischen Kontakt zu erhalten wird die Probe in eine Kupferfolie eingeschlagen und aufrecht in einem ebenfalls aus Kupfer bestehenden Probenhalter, der durch ein Aluminiumröhrchen nach außen gegen Wärmestrahlung abgeschirmt wird, befestigt. Somit ist eine aufrechte Position der Probe sichergestellt. Die Orientierung der \hat{c} -Achse konnte durch Drehen des Kaltkopfes verändert werden. Der Aufbau erlaubt, die Detektoren bis auf 10mm an die Probe heranzufahren.

Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe einer speziellen Temperaturmessdiode, die durch Widerstandsmessung Temperaturen zwischen 1,4 und 100 K bestimmen kann. Für höhere Temperaturen steht noch ein Thermistor im oberen Teil des Kaltkopfes zur Verfügung. Damit können dann Messungen bis 300 K durchgeführt werden. Die tiefste Temperatur, die mit diesem Aufbau erreicht wurde, betrug 16,5 K. Höhere Temperaturen konnten mit Hilfe einer Stromheizung erreicht werden. Ein Regelkreislauf stabilisiert dabei den gewünschten Widerstandswert, sorgt also für eine konstante Temperatur.

2.2.2 Die Datenanalyse

Die R-Werte Berechnung

Das Signal des, den Zwischenzustand besetzenden, γ_1 -Quants mit 171 keV startet eine elektronische Uhr, während das Signal des den Zwischenzustand entvölkernden γ_2 -Quants sie wieder stoppt. Die Zeitdifferenz wird digitalisiert, und ihrem Wert entsprechend erhöht sich in einem von 2048 Kanälen die Zahl der Ereignisse um eins. Die Koinzidenzzählrate für das Registrieren von γ_1 am Detektor i und von γ_2 nach einem Zeitintervall t am Detektor j lautet:

$$N_{ij}(\mathcal{G}, t) = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \cdot W(\mathcal{G}, t) \quad (2.2.1)$$

wobei τ_n die Lebensdauer des isomeren Zwischenniveaus, $W(\mathcal{G}, t)$ die Korrelationsfunktion (Gleichung 2.2.2) und N_0 ein Vorfaktor ist, der die Ansprechwahrscheinlichkeiten und Raumwinkel der Detektoren enthält.

$$W(\mathcal{G}, t) \approx 1 + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos \mathcal{G}) \quad (2.2.2)$$

Eine durch ein 171 keV-Ereignis gestartete Messapparatur wartet mehr als zehn Halbwertszeiten lang nur auf ein 245 keV Ereignis in einem anderen Detektor, welches die Apparatur stoppt. In dieser Zeit kann die Apparatur auch durch eine zufällige Koinzidenz gestoppt werden. Um den Anteil der zufälligen Koinzidenzen so klein wie möglich zu halten, darf nur eine begrenzte Sondenaktivität in die Probe gebracht werden. Solche zufälligen Koinzidenzen bilden im Koinzidenzspektrum einen näherungsweise konstanten Untergrund (U).

$$N_{ij}(\mathcal{G}, t) = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \cdot W(\mathcal{G}, t) + U \quad (2.2.3)$$

Um die Dejustierung der Probe relativ zu den Detektoren sowie eine richtungsunabhängige Absorption von γ -Quanten in der ausgedehnten Probe zu berücksichtigen, führen wir den Dejustierungsfaktor D ein. Er wird aus dem Verhältnis der Zufälligenzählraten ermittelt. Die Zufälligenzählrate kann entweder in einem Teil des Spektrums bestimmt werden, in dem die echten keine Rolle mehr spielen, also entweder vor dem Zeitnullpunkt oder ganz am Ende des Spektrums oder wie hier geschehen, durch einen Fit der Lebensdauerkurve an das Spektrum. Damit erweitert sich die Gleichung 2.2.3 zu:

$$N_{ij}(\mathcal{G}, t) = D \cdot \left(N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \cdot W(\mathcal{G}, t) + U \right) \quad (2.2.4)$$

Zur Kontrolle dieser Bereinigung der Einzelspektren wird die wechselwirkungsfreie Größe A_0

gebildet, deren halblogarithmische Darstellung nach der Zählratenkorrektur eine Gerade ergibt.

$$A_0(t) = \frac{2 \cdot N(90^\circ, t) + N(180^\circ, t)}{3} = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad (2.2.5)$$

Durch eine geeignete Kombination der Koinzidenzspektren lassen sich die unterschiedlichen Ansprechwahrscheinlichkeiten und Raumwinkel der einzelnen Detektoren eliminieren. Nach Abzug des Untergrundes (U) aus den vier unter 180° gemessenen Koinzidenzzählraten und den acht unter 90° gemessenen Koinzidenzzählraten wird jeweils das geometrische Mittel gebildet. Somit ergibt sich die Störfunktion $R(t)$ zu:

$$R(t) = 2 \left[\frac{\bar{N}(180^\circ, t) - \bar{N}(90^\circ, t)}{\bar{N}(180^\circ, t) + 2 \cdot \bar{N}(90^\circ, t)} \right] \quad (2.2.6)$$

Bei der R-Wert-Bildung nach Gleichung (2.2.6) fallen somit neben dem exponentiellen Term für die Lebensdauer auch die Ansprechwahrscheinlichkeit und der Raumwinkel jedes einzelnen Detektors heraus. Eine Diskussion über verschiedene Methoden zur Bildung des R-Werts befindet sich in [Are 80]. Für polykristalline Proben ist aufgrund der statistischen Orientierung der einzelnen Kristallite neben \vec{k}_1 keine andere Richtung ausgezeichnet. Die Zylindersymmetrie um \vec{k}_1 bleibt erhalten, und die Winkelkorrelation hängt nur vom Winkel \mathcal{G} zwischen \vec{k}_1 und \vec{k}_2 ab. Das PAC-Zeitspektrum $R(t)$ erhält in der Näherung (2.2.2) unter Vernachlässigung des A_{44} -Terms und ohne Korrektur der Zufälligenzählrate mit:

$$N_{ij}(\mathcal{G}, t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_n}} (1 + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos \mathcal{G})) \quad (2.2.7)$$

und

$$P_2(\cos 180^\circ) = 1 \quad \text{sowie} \quad P_2(\cos 90^\circ) = -\frac{1}{2}$$

dann folgenden Ausdruck:

$$R(t) \approx A_{22} \cdot G_{22}(t) \quad (2.2.8)$$

womit $R(t)$ nur noch den Anisotropiekoeffizienten A_{22} und die gewünschte Störfunktion $G_{22}(t)$ enthält.

Für einkristalline Proben erhält man analog:

$$N_{ij}(\mathcal{G}_1, \phi_1, \mathcal{G}_2, \phi_2, t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_n}} (1 + A_{22} \cdot G_{22}(\mathcal{G}_1, \phi_1, \mathcal{G}_2, \phi_2, t)) \quad (2.2.9)$$

mit $G(\mathcal{G}_1, \phi_1, \mathcal{G}_2, \phi_2, t)$ definiert wie in Gleichung (2.35). Für ^{111}In ist jedoch:

$$s_n(\mathcal{G}_1, \phi_1, \mathcal{G}_2, \phi_2, t / \mathcal{G}_1 = 90^\circ) = -\frac{1}{2} \cdot s_n(\mathcal{G}_1, \phi_1, \mathcal{G}_2, \phi_2, t / \mathcal{G}_2 = 180^\circ)$$

Deshalb gilt in diesem Fall ebenfalls Gleichung (2.2.8).

2.2.3 Die Anpassung der Störfunktion an die Daten

In der Praxis lässt sich meist kein Idealzustand präparieren. Es treten mehrere verschiedene diskrete Feldgradienten gleichzeitig auf. In diesem Fall addieren sich dann die einzelnen Störfaktoren mit ihrem jeweiligem Anteil f_i . Die Anteile werden auf eins normiert,

$$\sum_i f_i = 1.$$

Das heißt die Störfunktion, die den experimentellen Daten angepasst wird, setzt sich in der Regel dann aus mehreren Komponenten zusammen, und hat dann die Form:

$$G(t) = \sum_i f_i \cdot G_i(t) \quad (2.2.10)$$

Die Störfunktionskomponenten $G_i(t)$ beschreiben dabei einen Anteil der Sonden, der einen einheitlichen Feldgradienten beobachtet, und einem Anteil der Sonden, der einem räumlichen oder zeitlichen, inhomogenen Feldgradienten unterworfen ist.

Der Anteil der Sonden, der einer einheitlichen Wechselwirkung mit einem statischen EFG und Asymmetrieparameter η unterliegt, wird durch die Störfunktion:

$$f_1 \cdot \hat{G}_1(t) = f_1 \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff}(\eta) \cdot \cos(c_n(\eta) \cdot \omega_Q \cdot t) \quad (2.2.11)$$

beschrieben.

Der Anteil der Sonden, der einer räumlichen (lorenz- oder gaußförmigen) Verteilung des Feldgradienten unterliegt, oder einen zeitlich inhomogenen Feldgradienten sieht, bewirkt eine Relaxation des Signals. Für den Störfaktor bedeutet dies eine Dämpfung der Amplitude im $R(t)$ -Spektrum.

Mathematisch wird dieser Dämpfung durch den Einbau eines exponentiellen Gliedes gemäß der Lorentz- oder der Gaußverteilung entsprochen. Dieser Anteil f_2 wird definiert durch:

$$f_2 \cdot \hat{G}_2(t) = f_2 \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff}(\eta) \cdot \cos(g_n(\eta) \cdot \omega_Q \cdot t) \cdot \exp\left(\frac{(-g_n(\eta) \cdot \delta \cdot t)^a}{b}\right) \quad (2.2.12)$$

Bei Lorentzverteilung gilt ($a = 1, b = 1$), bei Gaußverteilung ($a = 2, b = 2$).

Fluktuiert der Feldgradient schnell und erzeugt dabei einen wohldefinierten zeitlichen Mittelwert, so führt dies im $R(t)$ -Spektrum zu einer Dämpfung der Oszillation und muss durch einen geeigneten Dämpfungsterm in der Störfunktion $G(t)$ berücksichtigt werden.

$$f_3 \cdot \hat{G}_3(t) = f_3 \cdot \exp(-\lambda \cdot t) \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff}(\eta) \cdot \cos(c_n(\eta) \cdot \omega_Q \cdot t) \quad (2.2.13)$$

Die theoretischen $\sigma_n^{eff}(\eta)$ Koeffizienten werden mit:

$$\sigma_n^{eff}(\eta) := \frac{2}{3} \cdot (s_n^{eff}(180^\circ, \eta) - s_n^{eff}(\vartheta_2, \eta)) \quad (2.2.14)$$

berechnet, wobei die effektiven $s_n^{eff}(\vartheta, \eta)$ -Koeffizienten wie folgt definiert werden:

$$s_n^{eff}(\vartheta, \eta) := s_{2n}(\eta) \cdot P_2(\cos \vartheta) + \frac{A_{44}}{A_{22}} \cdot s_{4n}(\eta) \cdot P_4(\cos \vartheta)$$

also

$$s_n^{eff}(180^\circ, \eta) = s_{2n}(\eta) + \frac{A_{44}}{A_{22}} \cdot s_{4n}(\eta) \quad (2.2.15)$$

$$s_n^{eff}(90^\circ, \eta) = -0.5 \cdot s_{2n}(\eta) + 0.375 \cdot \frac{A_{44}}{A_{22}} \cdot s_{4n}(\eta)$$

Die Anpassung der theoretischen Störfunktion an die experimentellen R-Wert-Spektren erfolgt mit dem Programm NNfit [Bar 92, Bar 93] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Es wird der Hamiltonoperator berechnet, diagonalisiert und daraus dann numerisch die Winkelkorrelation $W(\vartheta, t)$ für drei, in einer Ebene liegende, Detektoren bestimmt. Dazu bildet man die gesamte Störfunktion bis zum Term G_{44} und bestimmt nach Gleichung (2.2.6) den R(t)-Wert. Die Zeitauflösung der Apparatur wird durch die Faltung der theoretischen Funktion mit einer prompten, gaußförmigen Kurve berücksichtigt. Es können bis zu sieben unabhängige Anteile für die Quadrupolwechselwirkung für den Fit angenommen werden. Die anpassbaren Parameter sind die Frequenz ω_0 , die Anteile f_i und die Dämpfung der Frequenz δ , der Asymmetrieparameter η sowie die Winkel des EFG relativ zum Startdetektor. Es können auch magnetische und kombinierte Wechselwirkungen behandelt werden.

Zusätzlich erlaubt das Programm die Anpassung einer additiven und multiplikativen Konstante. Eine multiplikative Konstante kann Fehler in den verwendeten Anisotropiekoeffizienten ausgleichen. Außerdem kann eine multiplikative Konstante kleiner als eins auch durch eine sehr schnelle Frequenz hervorgerufen werden, die wegen der begrenzten Zeitauflösung der Apparatur im R(t)-Spektrum nicht sichtbar ist und nur ein Fünftel der eigentlichen Anisotropie zeigt.

Mit der additiven Konstante kann eine Dejustierung der Probe relativ zum Detektorsystem ausgeglichen werden. Eine additive Konstante ungleich null kann aber auch durch ein falsches Modell im Fit hervorgerufen werden, so z. B. wenn versucht wird, eine polykristalline Frequenz einkristallin zu fitten. NNfit versucht dann den fehlenden Hardcore mit einer additiven Konstante auszugleichen. Trotzdem ist die Verwendung solcher additiver Konstanten möglich, wenn Fehlinterpretationen ausgeschlossen werden können.

2.2.4 Die apparative Anisotropie

Bei der Berechnung der Störfunktion als Fitfunktion für ein gemessenes Spektrum muss berücksichtigt werden, dass die theoretischen Anisotropiekoeffizienten der Kernzerfälle nur für punktförmige Detektoren gelten. Deshalb müssen sie entsprechend der Geometrie der Detektoren korrigiert werden. Durch die Integration der Detektoren über einen bestimmten Raumwinkel folgt eine Abschwächung der theoretischen Anisotropiekoeffizienten A_{kl} . Zudem ist die Anisotropie u. a. vom Abstand der Probe zum Detektor abhängig. Daher werden die apparativen Anisotropiekoeffizienten A_{kl}^{app} verwendet, welche sich als Produkt der theoretischen Koeffizienten mit Dämpfungskoeffizienten berechnen lassen:

$$A_{kl}^{app} = A_{kl} \cdot Q_{kl} \quad (2.2.16)$$

mit

$$A_k = A_k(\gamma_1) \cdot A_l(\gamma_2) \quad \text{und} \quad Q_{kl} = Q_k(\gamma_1) \cdot Q_l(\gamma_2).$$

Die Dämpfungskoeffizienten Q_k und Q_l sind numerisch berechenbar nach [Yat 65]:

$$Q_k = \frac{\int_0^a P_k(\cos \beta) \cdot \varepsilon(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta}{\int_0^a \varepsilon(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta} \quad (2.2.17)$$

Die Funktion $\varepsilon(\beta)$ beschreibt dabei den, von dem Detektorkristall abgedeckten, Raumwinkel. Für kompliziertere Kristallformen ist diese Funktion nicht analytisch und meist nur numerisch integrierbar.

Die apparativen Anisotropiekoeffizienten der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur wurden mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen bestimmt [Kni 94], da durch eine Abweichung des Abstandes zwischen Probe und Detektor von 10 mm, die Nachweiswahrscheinlichkeit nicht mehr unabhängig von der Ausbreitungsrichtung des γ -Quants ist. Die Berechnung der Q_k -Koeffizienten ist somit nicht mehr analytisch möglich. In der Monte-Carlo-Simulation wird für einzelne, zufallsgenerierte γ -Quanten einer festen Energie berechnet, ob sie zum Photopeak beitragen oder durch Comptoneffekt oder Paarbildung absorbiert werden. Der Abschwächungskoeffizient kann dann durch Summation über die simulierten Einzelprozesse berechnet werden gemäß:

$$Q_k = \frac{\sum_{i=1}^{i_{ges.}} \varepsilon_i \cdot P_l(\cos \beta)}{\sum_{i=1}^{i_{ges.}} \varepsilon_i} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_i = \begin{cases} 1 & \text{für im Photopeak registriertes } \gamma \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.2.18)$$

Die so bestimmten apparativen Anisotropiekoeffizienten für die Sonde ^{111}In für die in dieser Arbeit verwendete 4-Detektoranlage sind in Abbildung 2.2.2 als Funktion des Proben-Detektorabstandes aufgetragen.

	Korrekturfaktor α
Ofen	0,82
Kryostat	0,8

Tabelle 2.1: Korrekturfaktoren für den PAC Sondenkern ^{111}In für Messungen im PAC Ofen und im Kryostaten [Rus 01].

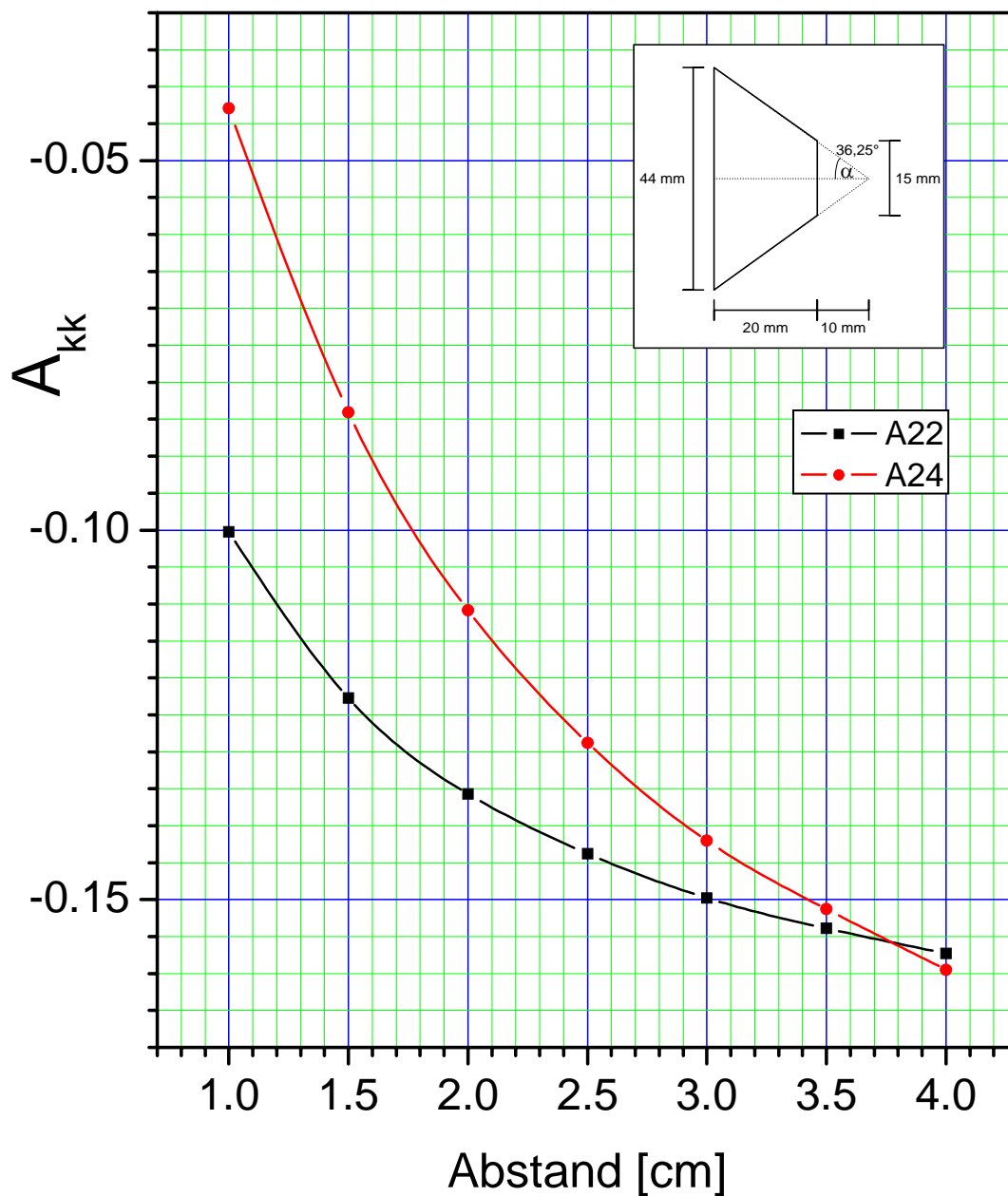


Abbildung 2.2.2 öffnungswinkelkorrigierte apparative Anisotropiekoeffizienten A_{kl}^{app} der 4-Detektor-Apparatur für die Sonde ^{111}In (^{111}Cd) in Abhängigkeit des Probe-Detektor-Abstandes und der oben skizzierten Form des BaF₂ Kristalls.

Kapitel 3

Die Probenpräparation

3.1 Das Probenmaterial

Bei in dieser Arbeit verwendeten Proben handelt es sich um Material von folgenden Herstellern und Universitätsgruppen:

Probe	Herkunft	Wachstums-Verfahren	Substrat-material	Schicht-dicke	nominelle Dotierung	Bemerkung
AlN	TDI ¹	MOCVD	Al ₂ O ₃	0,5 µm	undotiert	-
AlN	K. Lorenz ²	MOCVD	Al ₂ O ₃	3,5 µm	undotiert	-
GaN	TDI ¹	MOCVD	Al ₂ O ₃	11 µm	Si	-
GaN	K. Lorenz ²	MOCVD	Al ₂ O ₃	3 µm	undotiert	6 nm AlN-cap
GaN	K. Lorenz ²	MOCVD	Al ₂ O ₃	3 µm	undotiert	8 nm AlN-cap
GaN	A. Dadgar ³	MOVPE	Si(111)	0,75 µm	Si	SiN-Maske + 25 nm AlN- Buffer
InN	H. Timmers ⁴	RPECVD	Glas	0,4-1 µm	undotiert	-
InN	H. Timmers ⁴	RPECVD	Al ₂ O ₃	0,3-0,8 µm	undotiert	keine weiteren Angaben
InN	H. Timmers ⁴	MBE	Al ₂ O ₃	0,2-0,7 µm	undotiert	200 nm AlN- Buffer

Alle epitaktisch gewachsenen Schichten haben eine Wurtzitstruktur. Ihre Oberflächen sind unbehandelt. Mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge wurden die Wafer in ca. 5×5 mm² große Messproben geschnitten, sie wurden anschließend in Azeton und Äthanol gereinigt und implantiert.

¹ **TDI**; Technologies and Devices International, Inc. 12214 Plum Orchard Drive, Silver Spring, MD 20904, USA

² **K. Lorenz**; Dep. Fisica, Instituto Tecnológico e Nuclear, Portugal

³ **A. Dadgar**; Abteilung Halbleiterepitaxie, Fakultät für Naturwissenschaften, Otto-von-Guericke Universität, Magdeburg

⁴ **H. Timmers**; School of Physical, Environmental and Mathematical Sciences, University of New South Wales at the Australian Defence Force Academy, Canberra, ACT 2600 Australia

3.2 Die Implantation

Die zahlreichen technischen Anwendungen der Halbleiter beruhen auf der charakteristischen Eigenschaft, dass ihre elektrische Leitfähigkeit durch Einbau von Fremdatomen (Dotierung) über viele Größenordnungen kontrollierbar variiert werden kann. Aufgrund ihrer Flexibilität und Wirtschaftlichkeit eignet sich momentan industriell die Methode der Ionenimplantation am besten zur Dotierung von Halbleiterbauelementen. Die Ionenimplantation ermöglicht ein breites Spektrum der Elemente des Periodensystems in ein Wirtsgitter einzubringen. Außerdem eine sehr gute Kontrolle der Tiefe und Konzentration der eingebrachten Ionen, deren Verteilung durch die Energie, den Einschusswinkel und durch die Verwendung von Masken gezielt beeinflusst werden kann. Durch mehrfache, hintereinander durchgeführte Implantationen lassen sich selbst komplizierte Dotierprofile mit guter Genauigkeit und Reproduzierbarkeit herstellen. Womit der Ionenimplantationsmethode die Vorteile gegenüber den anderen Dotierungsmethoden verschafft werden. Eine laterale Strukturierung kann durch die Benutzung von Strahlen mit geringerem Durchmesser oder durch Maskierung leicht erreicht werden. Leider gibt es bei diesem Verfahren auch eine Reihe von Nachteilen, die die Anwendbarkeit einschränken. Die Implantationstiefe ist von der Leistungsfähigkeit des implantierten Sondenatoms abhängig und beschränkt sich bei niederenergetischen Implantern (bis einige 100 keV) auf oberflächennahe Bereiche. Die erreichte Tiefe und erzeugte Breite der Implantationsverteilung wird mit zunehmender Implantationsenergie größer. Effekte wie Channeling und Diffusion beeinflussen das Dotierungsprofil.

Der schwerwiegendste Nachteil ist jedoch die Erzeugung von Strahlenschäden. Die Ionen und Elektronen dringen in das Material ein, verlieren auf Grund von energetischen Wechselwirkungen mit den „Target“-Atomen an Energie und kommen schließlich einige hundert Nanometer tief im Halbleiter zur Ruhe. Durch diese Energieüberträge werden Gitteratome aus dem Kristallverband herausgeschlagen und es entstehen Gitterdefekte.

Im Idealfall besitzt die Implantation ein gaußförmiges Profil, wenn keine zusätzlichen Phänomene wie z. B. Gitterführung auftreten. Die Verbreiterung der Implantationspeaks kommt durch die zunehmende Auffächerung der Energie der Ionen zustande.

$$C(x) = \frac{N_{\square}}{\sqrt{2\pi \cdot \Delta R_p}} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2 \cdot \Delta R_p^2}\right) \quad (3.1)$$

wobei $N_{\square} = \frac{1}{q} \int_0^t j(t) \cdot dt$ die Ionendosis, R_p die Reichweite und ΔR_p die Reichweite-Streuung ist.

Bei einem konstanten Ionenstrom I und einer Fläche A ist Die Ionendosis definiert als:

$$N_{\square} = \frac{I \cdot t}{q \cdot A} \quad (3.2)$$

Um das Implantationsprofil von Ionen zu berechnen, verwendet man das Monte-Carlo-Simulationsprogramm SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), was eine weiterentwickelte Version des TRIM-Programms (Transport of Ions in Matter) [Bie 80] ist. Dieses Programm ist jedoch nicht auf Einkristalle abgestimmt, weshalb Effekte wie Gitterführung nicht berücksichtigt werden. Trotzdem geben die Simulationen einige wichtige Anhaltspunkte über die beiden, für die Ionenimplantation charakteristischen Parameter, die Eindringtiefe und die

Dotierungsdichte (Anzahl der Fremdionen pro Volumen), die ihrerseits von der Dosis (Ionen pro Fläche) bestimmt wird. Das Beispiel eines Implantationsprofils, simuliert mit dem Programm SRIM 2003 für ^{111}In implantiert in GaN bei einer Energie von 160 keV und einer Dosis von $1 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^2$ (in dieser Arbeit typischerweise verwendete Implantationsparameter), ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Ergebnisse von SRIM 2003 –Simulationen für ^{111}In implantierte Ionen in AlN, GaN und InN sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Berechnet wurde die mittlere Implantationstiefe der Ionen (Range) und die halbe Halbwertszeit des Implantationspeaks (Straggle).

Wirt	Range [nm]	Straggle [nm]
AlN	56,3	15,1
GaN	39,6	15,5
InN	42,8	19,5

Tabelle 3.1: Ergebnisse der SRIM-Simulationen für die Implantation von ^{111}In in AlN, GaN und InN bei einer Energie von 160 keV.

Die Implantationen für diese Arbeit wurden am Bonner Isotopenseparator (schematische Skizze in Abb. 3.2) durchgeführt, der speziell für die Implantation radioaktiver Isotope ausgerüstet ist. In der Ionenquelle werden die Atome eines geeigneten Quellenmaterials durch Verdampfung und anschließenden Elektronenbeschuss oder durch Oberflächenionisation ionisiert. Die Ionen werden durch eine Hochspannung von maximal 80 keV beschleunigt, mit Hilfe eines Magnetfeldes nach ihrer Masse getrennt und auf die zu implantierende Probe gelenkt.

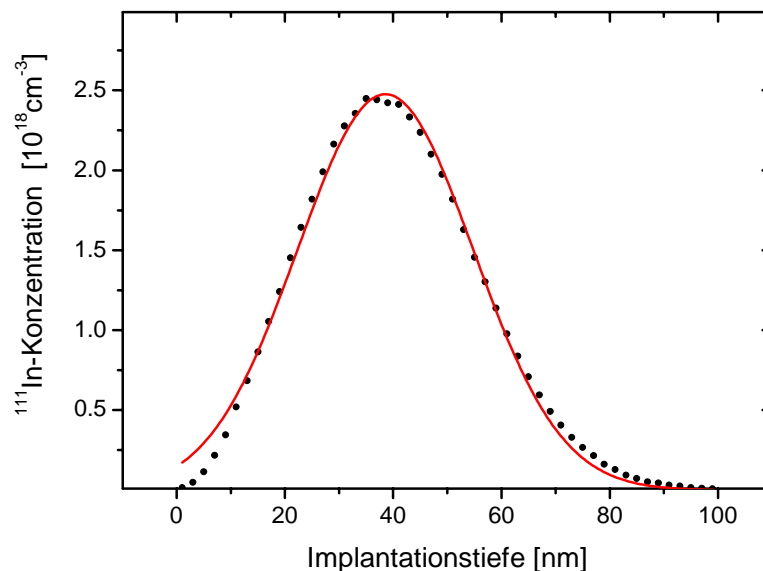


Abbildung 3.1: Konzentrationsverteilung für ^{111}In in GaN, Implantationsenergie 160 keV, mit einer SRIM-Simulation berechnet und durch eine Gaußverteilung angepasst.

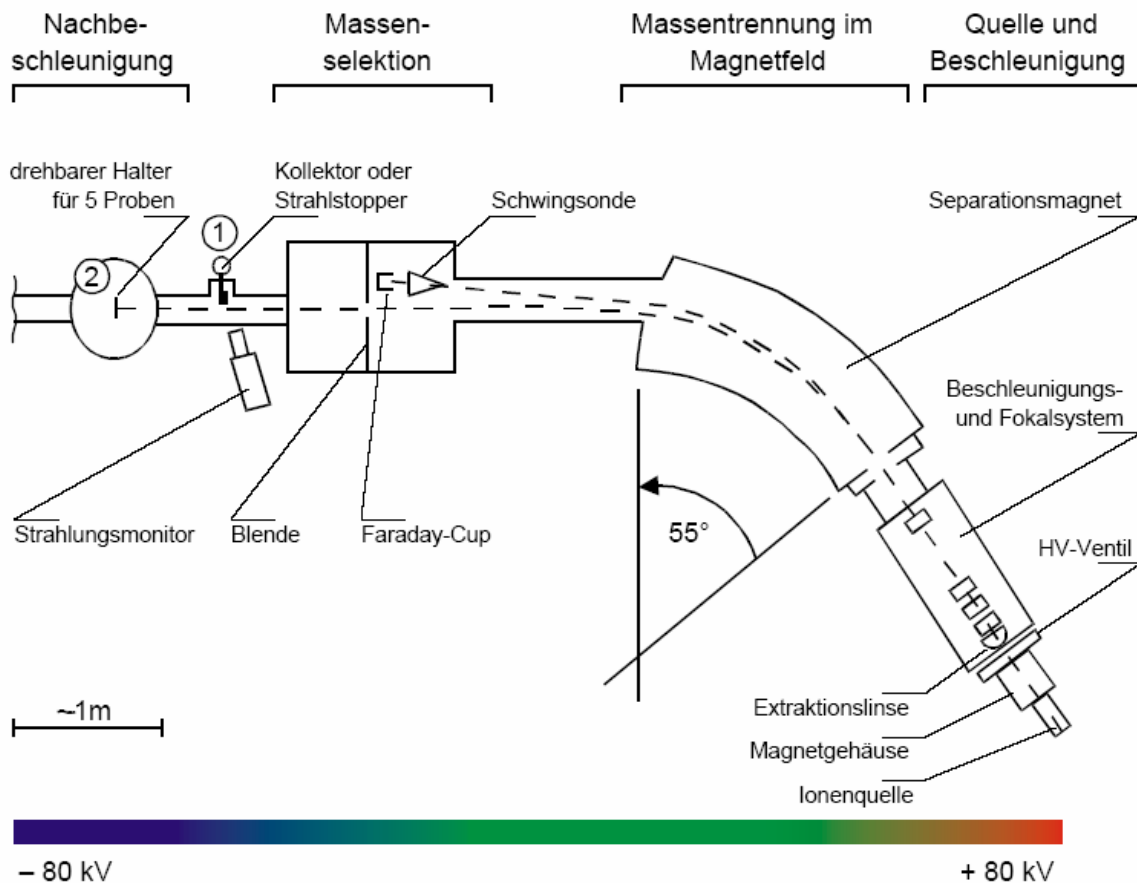


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Bonner- Isotopenseparators [Ned 07].

Durch eine Nachbeschleunigung werden Implantationsenergien von 160 keV für einfach geladene Ionen ermöglicht. Eine Möglichkeit, den Implantationsstrahl in X- und Y- Richtung abzulenken, garantiert eine homogene Implantation über die gesamte Probenfläche.

Für diese Arbeit wurde das radioaktive Isotop $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ in AlN-, GaN- und InN-Proben implantiert. Das Isotop $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ wird aus InCl_3 gewonnen, welches von der Firma tyco⁵ bezogen wurde. Es wird durch die Reaktion $^{nat}\text{Cd}(p, xn)^{111}\text{In}$ produziert und das ^{111}In chemisch absepariert. Die Chloridlösung mit einer Aktivität von ca. 111 MBq wird in einen Graphitofen eingefüllt und unter einer Heizlampe eingedampft. Der Graphitofen wird dann in die Ionenquelle eingebaut. Bei der Implantation wird neben dem Isotop ^{111}In auch ^{111}Cd koimplantiert, das aus dem Zerfall des Indiums während des Transports herrührt. Sollte eine geringe Implantationsdosis ($<10^{12}$) gewünscht sein, kann das ^{111}In durch die Reaktion $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ am Bonner Isochronzyklotron durch Bestrahlung einer Silberfolie mit 33 MeV α -Teilchen hergestellt werden. Diese wird direkt in eine Oberflächenionisationsquelle eingebaut, womit auf bestimmten Metalloberflächen (z. B. Wolfram) Metallatome ionisiert werden können. Im Ofen dampft das Indium aus der Silberfolie aus und wird an einer Wolframoberfläche ionisiert. Der ^{111}In -Strahl wird dabei kaum mit anderen Isotopen gleicher Masse kontaminiert, da die Ionisationsenergie für Indium kleiner ist als für den potentiellen Kontaminanten ^{111}Cd . Implantationen können daher mit geringerer Dosis bei gleicher Aktivität durchgeführt werden.

⁵ Tyco Healthcare Deutschland GmbH

Die Implantationen für diese Arbeit wurden mit einer Implantationsenergie von 160 keV durchgeführt. Mit Ausnahme einiger AlN-Proben wurde das Indium mit einem Einfallswinkel, der um 7° gegen die Normale verkippt war, implantiert. Dies ist eine gängige Methode um Gitterführung in Einkristallen zu verhindern. Allerdings haben einige Studien gezeigt, dass die Strahlenschäden minimiert werden können, wenn die Implantation entlang einer Hauptkristallachse erfolgt [Van 01]. Typische Dosen für die radioaktiven Implantationen lagen zwischen $1 \cdot 10^{12}$ und $1 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^{-2}$.

3.3 Das Ausheilen der Implantationsschäden

Mit dem auf die Ionenimplantation folgenden Ausheilschritt, der normalerweise durch Erwärmung im Temperaturbereich bis zu 1400°C erfolgt, verfolgt man zwei Ziele. Einerseits sollen dem Kristallgitter zugefügte Schäden in der Kristallstruktur beseitigt werden, andererseits soll auch eine möglichst hohe elektrische Aktivierung der implantierten Sonden erreicht werden. Hierfür steht eine Kurzzeitemperanlage (RTA = Rapid Thermal Annealing) zur Verfügung [Mar 90]. Diese Ausheilmethode zeigt gewisse Vorteile gegenüber Tempern in einem Rohrofen für längere Zeiten. Sie erlaubt z. B. die GaN-Proben auf über 1000°C zu Erhitzen, während die Proben im Rohrofen bei diesen Temperaturen bereits zerstört werden [Lor 02]. Zusätzlich wird beim Tempern eine Schutzschicht verwendet, ein so genannter Proximity Cap. Dabei wird eine zweite Probe des gleichen Materials mit der Nitrid-Oberfläche auf die erste gepresst. Hierdurch kann das Ausdampfen des Stickstoffs von der Oberfläche und dadurch eine Beschädigung der Oberfläche zu höheren Temperaturen hin verzögert werden. Einen ähnlichen Effekt würde auch eine AlN-Schutzschicht, die durch reaktives Sputtern von Aluminium mit einem Stickstoffstrahl hergestellt wird, erzielen. Da beide Cap-Arten aber ähnlich gute Ergebnisse zeigen [Lor 02], wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit einem Proximity Cap geschützt, da diese Methode wesentlich einfacher und schneller ist als die Beschichtung der Probe durch reaktives Sputtern.

Die zur Ausheilung der Probe genutzte RTA-Anlage besteht dabei aus einem evakuierbaren Rezipienten und zwei wassergekühlten Kupferelektroden, mit denen zwei Graphitstreifen, in deren Mitte die Probe eingebracht wird, eingeklemmt werden. Durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden können durch die Joule'sche Wärme hohe Temperatursteigerungen in wenigen Sekunden erreicht werden. Bis 1100°C wird die Temperatur mit einem Nickel-Chrom-Nickel-Termoelement gemessen, welches durch eine Bohrung in den Graphitstreifen nahe an die Probenposition herangebracht wird. Beim Erreichen einer eingestellten Solltemperatur wird die Heizleistung verringert und eine elektronische Regelung [Moe 92] hält die Temperatur konstant. Für die Messungen höherer Temperaturen wurde ein Pyrometer zur Temperaturkontrolle verwendet und die Regelung von Hand vorgenommen. Das Tempern kann in Vakuum, unter einem Ammoniakfluss oder unter Stickstofffluss erfolgen. Die meisten Proben wurden nach Evakuierung und Spülen des Rezipienten unter einem konstanten Stickstofffluss von 75 l/h getempert. Um die einzelnen Ausheilschritte gut miteinander vergleichen zu können, wurden stets Temperzeiten von 120 s gewählt.

Kapitel 4: PAC Messungen

Die Messungen in dieser Arbeit wurden ausschließlich an einkristallinen Proben mit einer hexagonalen Gitterstruktur vorgenommen. Zudem wurden die meisten Messungen in Raghavan-Geometrie durchgeführt. Dabei wird die \hat{c} -Achse des Kristallgitters und damit die Richtung des EFG in der Detektorebene im 45° -Winkel zwischen zwei Detektoren ausgerichtet. Diese Geometrie hat den Vorteil, dass die doppelte Grundfrequenz besonders betont wird und damit im Spektrum die halbe Periode zu sehen ist.

Für die Interpretation der aufgenommenen PAC-Spektren werden diese mit einer theoretischen Funktion angepasst. In vielen Fällen unterliegen die implantierten ^{111}In -Sondenatome unterschiedlichen Wechselwirkungen, deren Anteile sich auf eins normieren. Im Folgenden werden mögliche Wechselwirkungsszenarien besprochen, die zur Auswertung der gemessenen $R(t)$ -Spektren für GaN, AlN und InN hilfreich sind.

Ist ein Anteil der Sondenatome einem einheitlichen Feldgradienten ausgesetzt, so treten ausgeprägte Modulationen auf. Ein solcher, einheitlicher EFG findet sich z. B. in einem defektfreien, nicht kubischen Kristall, oder wenn sich an einem Teil der Sonden in nächster Nachbarschaft eine Defektsorte in einheitlicher Struktur angelagert hat.

In den hier untersuchten Halbleitern GaN, AlN und InN erzeugt das hexagonale Gitter des Materials einen intrinsischen Gitter-EFG entlang der \hat{c} -Achse.

Eine einheitliche Hyperfeinwechselwirkung verspüren auch Sonden mit einem angelagerten Defekt, der sich aber bei höheren Temperaturen so schnell um die Sonde herum bewegt, dass der Spin der Sonde ihm nicht folgen kann und im Mittel nur noch ein mittlerer EFG eine Wechselwirkung erzeugt. Dieser Effekt ist in der NMR unter dem Namen „motional narrowing“ bekannt. Diese Situation entspricht dann einem statischen Fall und kann im Fit-Programm nicht vom Anteil der Sonden in ungestörter Umgebung getrennt werden.

Die Sonden, die dem Gitterfeldgradienten unterliegen, werden in der gesamten Arbeit als ungestörter Sondenanteil bezeichnet. Die zugehörigen Parameter (Frequenz, Dämpfung und Anteil) werden mit dem Index „u“ gekennzeichnet.

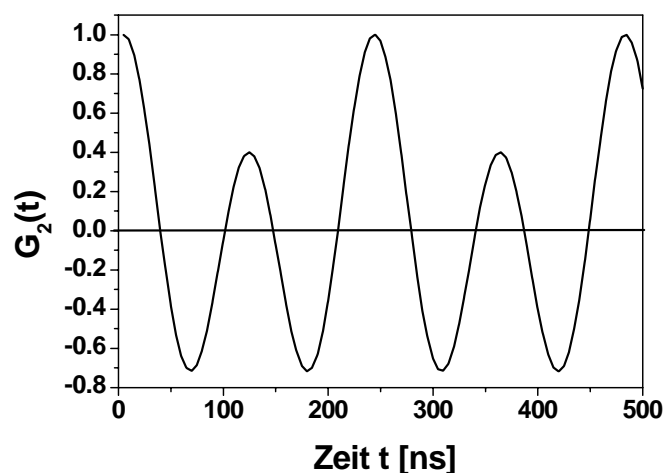


Abbildung 4.1: Theoretische $G_2(t)$ -Modulation für $I = 5/2$ in Raghavan-Geometrie und einen Gitter-EFG mit $\nu_Q = 26$ MHz.

In vielen Fällen kommt es vor, dass ein beobachteter EFG eine Streuung um einen Mittelwert aufweist, d.h., die Stärke des EFG variiert für die verschiedenen Sondenatome. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn sich Defekte in weiterer Nachbarschaft befinden, aber aufgrund der größeren Vielfalt kristallographischer Konfigurationen jedoch keinen einheitlichen EFG hervorrufen. Diese EFGs sind wegen der größeren Entfernung zwar schwächer, addieren sich aber z. B. zu dem einheitlichen Gitter-EFG und führen so zu einer Verbreiterung der Kopplungsfrequenz. Eine solche Störung bewirkt eine Dämpfung der Oszillation im $R(t)$ -Spektrum und kann durch einen geeigneten Dämpfungsterm in der Störfunktion $G(t)$ berücksichtigt werden. In der Regel wird eine Lorentz-Verteilung des EFG um den Mittelwert angenommen. Dann lautet die Störfunktion:

$$G_2^{stat}(t) = s_{20} + \sum_{n=0}^3 \exp(-n\sigma t) \cdot s_n \cos(\omega_n t) \quad (4.1)$$

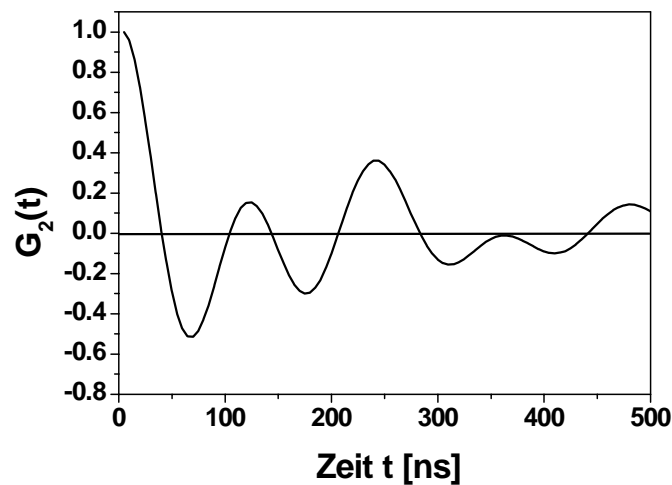


Abbildung 4.2: Dämpfung der $G_2(t)$ -Störfunktion durch eine schwache statische Lorentz-Verteilung des EFG

Wird eine Abweichung der regulären Gitterstruktur z.B. durch Anlagerung einer Leerstelle auf einem nächsten Nachbarplatz hervorgerufen, so überlagern sich dem Gitter EFG verschiedenen orientierte Leerstellen-EFGs, entsprechend der Anzahl äquivalenter nächster Nachbarplätze, die die Leerstelle einnehmen kann. Solche Sondenumgebungen können durch eine entsprechende Störfunktion (gemäß Gleichung (4.1)) beschrieben werden.

Sonden, die einer schwachen statischen Verteilung des Feldgradienten unterliegen, werden in der gesamten Arbeit als Defekt-Anteil bezeichnet. Die zugehörigen Parameter (Frequenz, Dämpfung und Anteil) werden mit dem Index „d“ gekennzeichnet.

Eine Überlagerung vieler verschiedener EFGs (in mehrfacher Orientierung und Stärke) führt zu einer breiten Verteilung der EFGs und bewirkt eine starke, statische Dämpfung des $R(t)$ -Spektrums.

Eine solche Verbreiterung wird z. B. durch Strahlenschäden bei der Implantation oder weitere Gitterdefekte hervorgerufen. Die Auswirkung solcher EFG-Überlagerungen, die zu einer starken statischen Dämpfung der Modulation führen, ist besonders im $R(t)$ -Spektrum, das direkt nach der Implantation der Probe mit der Sonde ^{111}In aufgenommen wurde, zu beobachten. Ein typisches $R(t)$ -Spektrum für eine implantierte GaN-Probe ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

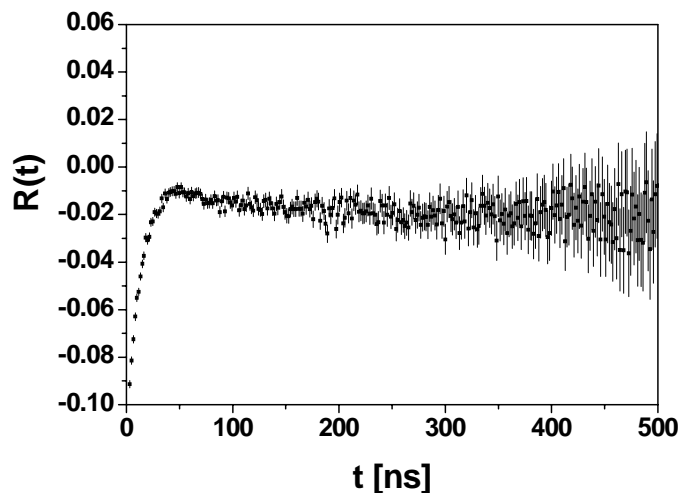


Abbildung 4.3: Typisches $R(t)$ -Spektrum, das die GaN-Probe direkt nach der Implantation mit der Sonde ^{111}In zeigt.

In dem Fit-Programm wird eine solche Überlagerungsumgebung am besten mit einem polykristallinem Anteil angepasst, da dies einer Verteilung von vielen Defekten im Umkreis der Sonde am nächsten kommt.

Sonden, die einer statischen Verteilung mehrerer EFGs unterworfen sind, werden als gestörter Anteil bezeichnet. Die zugehörigen Parameter (Frequenz, Dämpfung und Anteil) werden mit dem Index „g“ gekennzeichnet. Diese Nomenklatur wird in der gesamten Arbeit zur besseren Übersicht beibehalten, obwohl die Art der Störung von f_g für verschiedene Materialsysteme unterschiedlich sein kann.

Fluktuationen der Hyperfeinfelder innerhalb der Lebensdauer des Zwischenniveaus können zu ähnlichen Beobachtungen führen wie die Dämpfung einer Störfunktion mit einer Frequenzverteilung bei statischem EFG. Ein entscheidender Unterschied wird erst bei großen Zeiten sichtbar. Fluktuiert der Feldgradient schnell und erzeugt dabei einen wohldefinierten zeitlichen Mittelwert, so werden alle Anteile der Störfunktion gleichmäßig gedämpft. In diesem Fall geht $R(t)$ für große Zeiten gegen null. Im Falle einer statischen Lorentzverteilung dagegen werden die höheren Frequenzen stärker gedämpft und die Störfunktion fällt für größere Zeiten auf den so genannten hard-core-Wert $A_{22}^{\text{eff}} \cdot s_{20}$ ab.

Von einer dynamischen Wechselwirkung spricht man, wenn sich die Nahumgebung der Sonde während der Messzeit, das heißt während der Lebensdauer des Zwischenniveaus, sprunghaft ändert. Dynamische Effekte können unter der Voraussetzung, dass das Sondenatom auf einem regulären Gitterplatz sitzt, und ein Defekt mit einer Rate $< 0,2 \cdot \nu_0$ auf äquivalenten Plätzen um die Sonde springt, auftreten. Solche EFG-Fluktuationen können mit dem exponentiellen Abfall der Anisotropie parametrisiert werden:

$$G_2^{\text{dyn}}(t) = \exp(-\lambda t) \cdot G_2(t) \quad (4.2)$$

λ_n beschreibt die Abschwächungen der Oszillationsamplitude, wie sie durch zeitlich veränderliche Hyperfeinwechselwirkungen hervorgerufen wird.

Einen dynamischen Effekt erzeugen auch Fluktuationen zwischen zwei gleichgerichteten, aber unterschiedlich starken EFGs. Das Hin- und her- Springen wird auf verschiedene Ladungszustände eines Defektes zurückgeführt. Dabei erhält man für große Raten einen scharfen EFG, der sich aus dem, mit der Besetzungswahrscheinlichkeit gewichteten, Mittelwert der unterschiedlichen Feldgradienten ergibt [Neu 95], [Blu 68].

Ein solcher dynamischer Effekt kann z. B. durch den radioaktiven Zerfall des hier verwendeten Mutterisotops ^{111}In erzeugt werden. Dieser Zerfall läuft über einen Elektroneneinfang ab und hat eine Störung des elektronischen Gleichgewichts in der Sondenumgebung zur Folge. Wenn die Relaxation von elektronischen Strukturen in Halbleitern oder Isolatoren langsam ist, dann wird der Relaxationsprozess der Sondenumgebung noch in das Zeitfenster der PAC-Beobachtung hineinfließen. Dieser dynamische Effekt ist unter dem Namen „after effect“ bekannt [Lup 95].

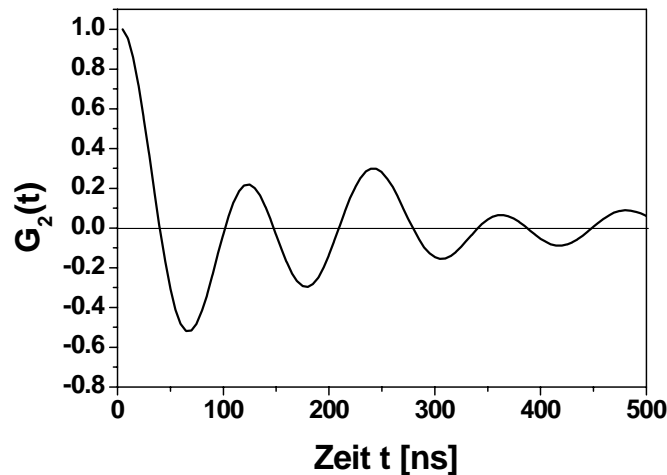


Abbildung 4.4: Dämpfung der theoretischen $G_2(t)$ -Störfunktion durch dynamische Wechselwirkungen (EFG-Fluktuationen).

4.1 PAC-Messungen an GaN auf Al₂O₃.

4.1.1 Vorangegangene Messungen

Das Ausheilverhalten von GaN nach der Ionenimplantation der radioaktiven Sonde ¹¹¹In ist von mehreren Gruppen (z. B. [Bur 97], [Stö 00]), aber auch in unserer Gruppe (z. B. [Rus 01], [Lor 02]) mit der Methode der PAC untersucht worden.

Durch RBS/channeling-Messungen [Alv 98], [Lor 00a] wurde der Einbau der Sonden auf substitutionelle Plätze im Ga-Untergitter gezeigt. Auch der Einfluss verschiedener Ausheilverfahren durch Kurzzeittempern oder Erhitzen in einem herkömmlichen Ofen ist beobachtet worden [Bar 99]. Dabei ist auch die Notwendigkeit eines Schutzes der Oberfläche zur Vermeidung der Ausscheidung des flüssigen Stickstoffs diskutiert worden [Kei 01]. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeiten versprach ein Kurzzeitverfahren, das heißt das Ausheilen in einer RTA (Rapid Thermal Annealing) Anlage für 120 Sekunden, die größten Erfolgsaussichten. Daher wurde für die PAC-Untersuchungen in der vorliegenden Doktorarbeit, ausschließlich dieses Verfahren benutzt. Eine ausführliche Untersuchung anderer Ausheilverfahren mittels PAC- und Photolumineszenz-Messungen ist auch in [Wei 99] aufgeführt.

Die folgenden Abbildungen (Abb. 4.1.1 bis 4.1.3) zeigen PAC-Spektren, die Messungen an GaN auf Saphir mit der Sonde ¹¹¹In/¹¹¹Cd beschreiben. Alle drei Messungen präsentieren in Raghavan-Geometrie aufgenommene R(t)-Spektren und die Messproben wurden mit der radioaktiven Sonde ¹¹¹In implantiert. Anschließend wurden die Proben unter einem Stickstoff-Fluss bei verschiedenen Temperaturen thermisch behandelt. Die Unterschiede liegen dagegen in der Qualität (unterschiedliche Lieferanten) der jeweils untersuchten Proben. Zusätzlich betrug die Dicke der GaN-Schicht der in dieser Arbeit untersuchten Probe etwa 11 µm, wohingegen die beiden anderen Proben nur eine etwa 1,5 µm dicke GaN-Schicht aufweisen. Des Weiteren wurde die Probe, die von A. Burchard et. al. [Bur 97] untersucht wurde, mit einer höheren Energie (350 keV) implantiert, womit sich eine abweichende Implantationstiefe für die implantierte ¹¹¹In/¹¹¹Cd-Sonde ergibt.

Die auf den ersten Blick deutlich unterschiedlichen PAC-Spektren zeigen nach dem Fitten doch erstaunliche Ähnlichkeiten. So besitzt z. B. das sich nach dem Tempern bei 300°C ausbildende Gittersignal nicht nur den gleichen Wert von etwa $\nu_Q = 6$ MHz, sondern alle drei Messungen erreichen einen maximalen Anteil der Sonden in einer weitgehend ungestörten Umgebung von ca. 60 %, wenn auch bei etwas abweichenden Ausheiltemperaturen. Die in Unterkapitel 4.1.2 beschriebenen Orientierungsmessungen zeigen, dass dieser elektrische Feldgradient (EFG) entlang der \hat{c} -Achse ($V_{zz} \parallel \hat{c}$) ausgerichtet ist.

Abbildung 4.1.1 präsentiert PAC-Spektren der von A. Burchard et. al. durchgeführten Messungen. Abbildung 4.1.2 gibt PAC-Messungen, die von F. Ruske [Rus 01] und K. Lorenz [Lor 02] aufgenommen wurden, wieder. In Abbildung 4.1.3 sind Winkelkorrelationsmessungen abgebildet, die nach dem Ausheilen der GaN Probe bei 800°C bzw. 1000°C gemessen wurden.

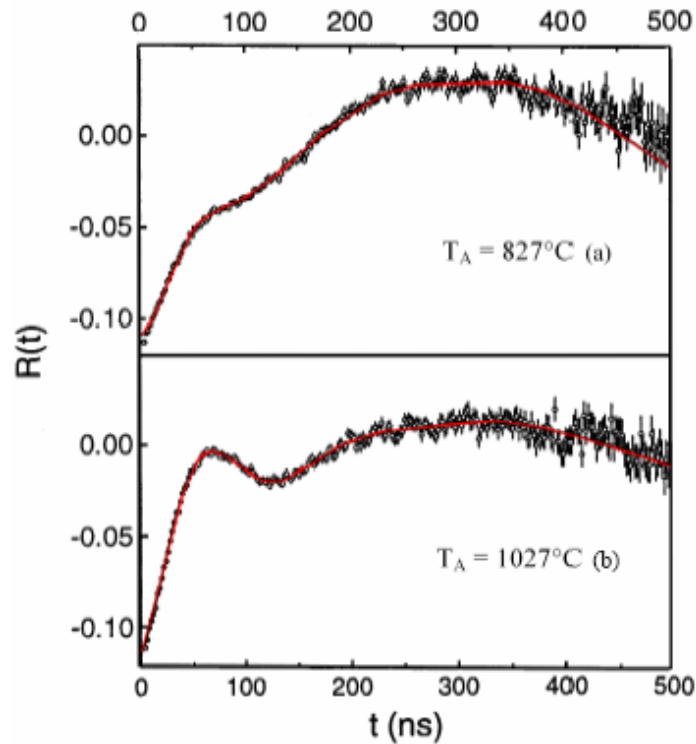


Abbildung 4.1.1: Messungen von A. Burchard et al. (1997). PAC-Spektren von GaN implantiert mit ^{111}In (350 keV , $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), nach dem Tempern bei 827°C (a) und nach Ausheilen bei 1027°C (b), gemessen bei Raumtemperatur.

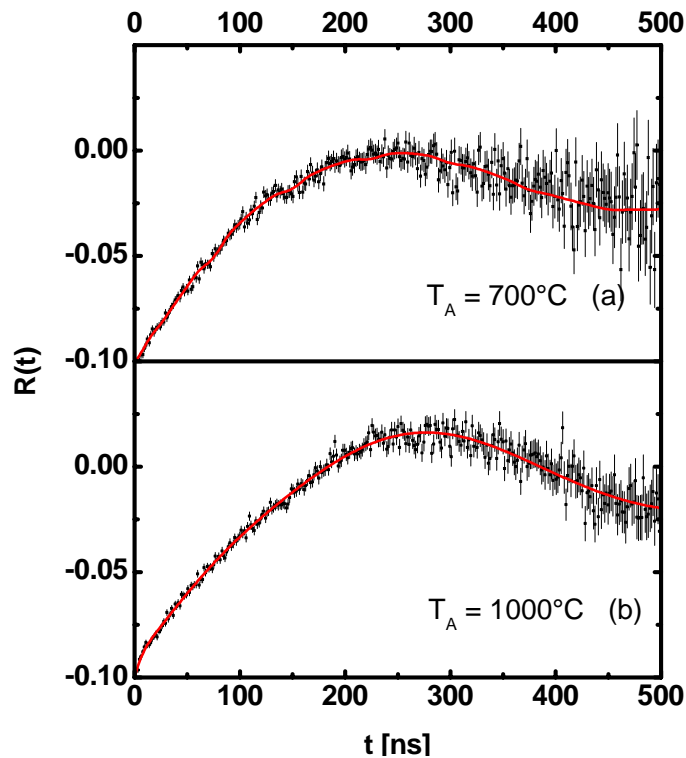


Abbildung 4.1.2: Messung von F. Ruske/ K. Lorenz (2001). PAC-Spektren von GaN implantiert mit ^{111}In (160 keV , $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), nach dem Tempern bei 700°C (a) und nach 1000°C (b), gemessen bei Raumtemperatur.

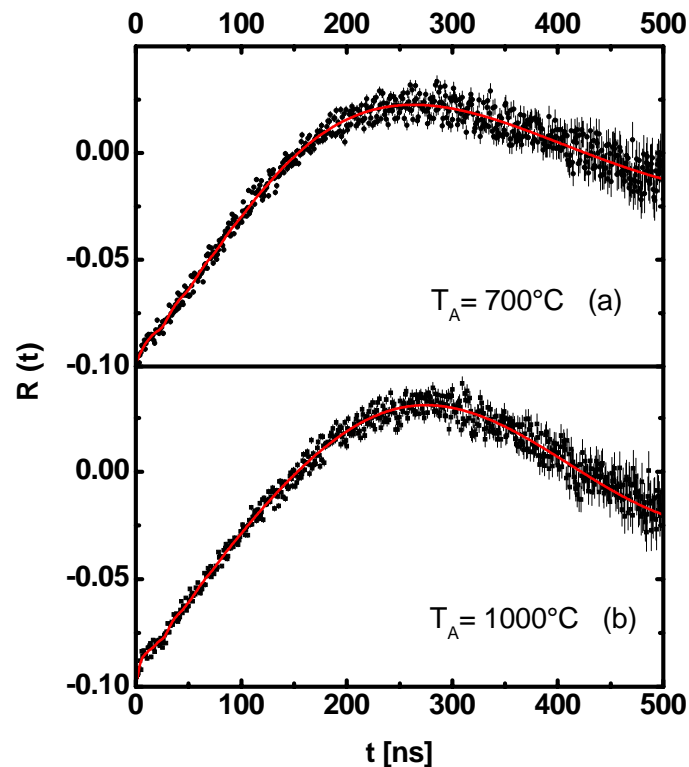


Abbildung 4.1.3: Eigene PAC-Messungen mit GaN auf Saphir. $R(t)$ -Spektren von GaN implantiert mit ^{111}In (160 keV , $4 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$), nach dem Tempern bei 800°C (a) und nach 1000°C (b), gemessen bei Raumtemperatur.

Nicht zu übersehen ist die Differenz der zweiten Frequenz, die den Anteil der ^{111}In Sonden charakterisiert, die sich selbst nach den Ausheilschritten immer noch in einer defektreichen Umgebung befinden. Nach dem Ausheilen der GaN-Probe bei 1000°C unter Stickstoff variiert sie zwischen $\nu_g = 22(2)\text{ MHz}$ bei A. Burchard et. al. und $\nu_g = 14(1)\text{ MHz}$ bei F. Ruske/ K. Lorenz und $\nu_g = 12,5(1)\text{ MHz}$ bei diesen Messungen. Zudem zeigt dieser Anteil bei den Messungen von A. Burchard et. al. nach diesem Tempersschritt einen größeren Wert (ca. 60 %), wohingegen der Anteil in den anderen beiden Messungen in etwa gleich bei 35 % liegt. Das könnte mit der Implantationsenergie zusammenhängen. Dies wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Ein Vergleich der abgebildeten Messungen zeigt wohl eine Verbesserung der Kristallqualität (zweite Frequenz), andererseits präsentieren sie einheitlich, bedingt durch den hohen Stickstoffpartialdruck von GaN, die beginnende Zersetzung des Materials oberhalb von 727°C bei den Messungen von A. Burchard et. al. [Bur 97]. Unter Verwendung eines proximity caps, was einem Ausdampfen des Stickstoffes von der Oberfläche entgegen wirken soll [Kei 01], das sowohl von F. Ruske, K. Lorenz als auch von mir benutzt wurde, konnte die beginnende Zersetzung auf etwa 1000°C verzögert werden. Selbst das reicht bei weitem nicht um Anlasteremperaturen von ca. 1627°C zu erreichen, die für das vollständige Ausheilen von GaN erforderlich sein sollen [Zol 97b].

4.1.2 Orientierungsmessungen

Die Ausrichtung des elektrischen Feldgradienten relativ zum Detektorsystem hat bei der Messung an Einkristallen einen großen Einfluss auf den gemessenen R-Wert. Für ungestörte substitutionelle Sonden in Galliumnitrid wird die Richtung der z-Komponente des Feldgradienten entlang der \hat{c} -Achse angenommen. Zur Überprüfung der Orientierung des Feldgradienten bieten sich drei Orientierungen der Probe in Relation zum Detektorsystem an. Die erste Orientierung ist die, in der auch die meisten Messungen durchgeführt wurden, die Raghavan-Geometrie (Abbildung 4.1.4.a). Hierbei wird die Richtung des Feldgradienten in der Detektorebene im 45° -Winkel zwischen zwei Detektoren ausgerichtet. Damit ist die probeninterne γ -Absorption für die Detektorwinkel 90° bzw. 180° gleich groß. Zweitens besitzt diese Orientierung den Vorteil dass unter der Bedingung, dass das Vorzeichen des Feldgradienten nicht gemessen wird, der Winkel der \hat{c} -Achse zu allen Detektoren gleich 45° ist und alle Detektoren als Startdetektoren äquivalent sind. In dieser speziellen, so genannten Raghavan-Geometrie wird das PAC-Spektrum maßgeblich durch die zweite Frequenz ω_2 charakterisiert, womit im Spektrum die doppelte Periode zu sehen ist (Abb. 4.1.5.a).

Eine weitere Geometrie zur Überprüfung der Orientierung des EFG bietet die Ausrichtung des Feldgradienten auf einen Detektor. Bei der verwendeten Vierdetektoranlage wurde der rote Detektor ausgewählt (Abb.4.1.4.b). Dieser und der gegenüberliegende blaue Detektor fungieren dann als Startdetektoren. Zudem nutzt man zur Datenauswertung noch zwei 90° -Spektren (rot-grün und blau-gelb). Durch das Ausrichten der Probe auf den Startdetektor wird die Quantisierungsachse festgelegt, bezüglich der die Wechselwirkung keine Umbesetzung der m-Zustände bewirkt, womit sich im R-Wert-Spektrum eine konstante Anisotropie ergibt, also eine flache Linie (Abb. 4.1.5.b).

Zusätzlich ist noch die vertikale Geometrie üblich. Hier wird der Feldgradient senkrecht zur Detektorebene ausgerichtet (Abb. 4.1.4.c). In dieser Geometrie sind wieder alle Detektoren äquivalent. Im Unterschied zur Raghavan-Geometrie wird hier das Signal hauptsächlich durch die einfache Frequenz ω_1 erzeugt (Abb. 4.1.5.c).

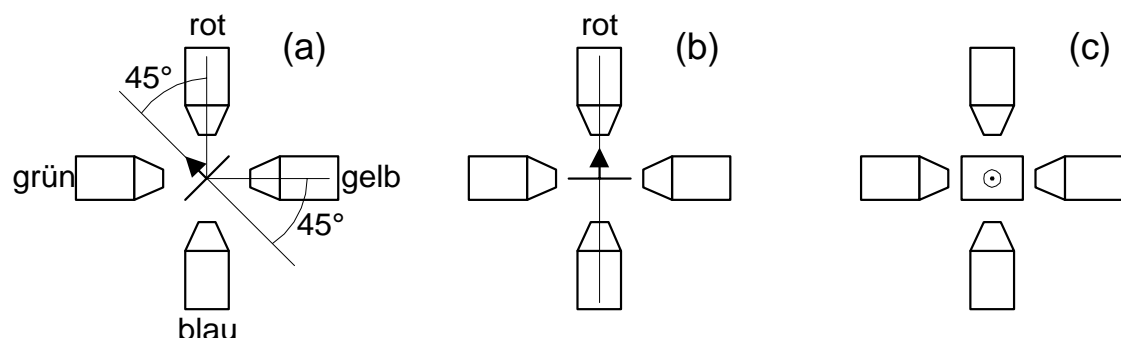


Abbildung 4.1.4: Unterschiedliche Möglichkeiten der Orientierung der Hauptkomponente des Feldgradienten V_{zz} relativ zum Detektorsystem: Raghavan-Geometrie (a), auf den Startdetektor (b) und senkrecht zur Detektorebene (c).

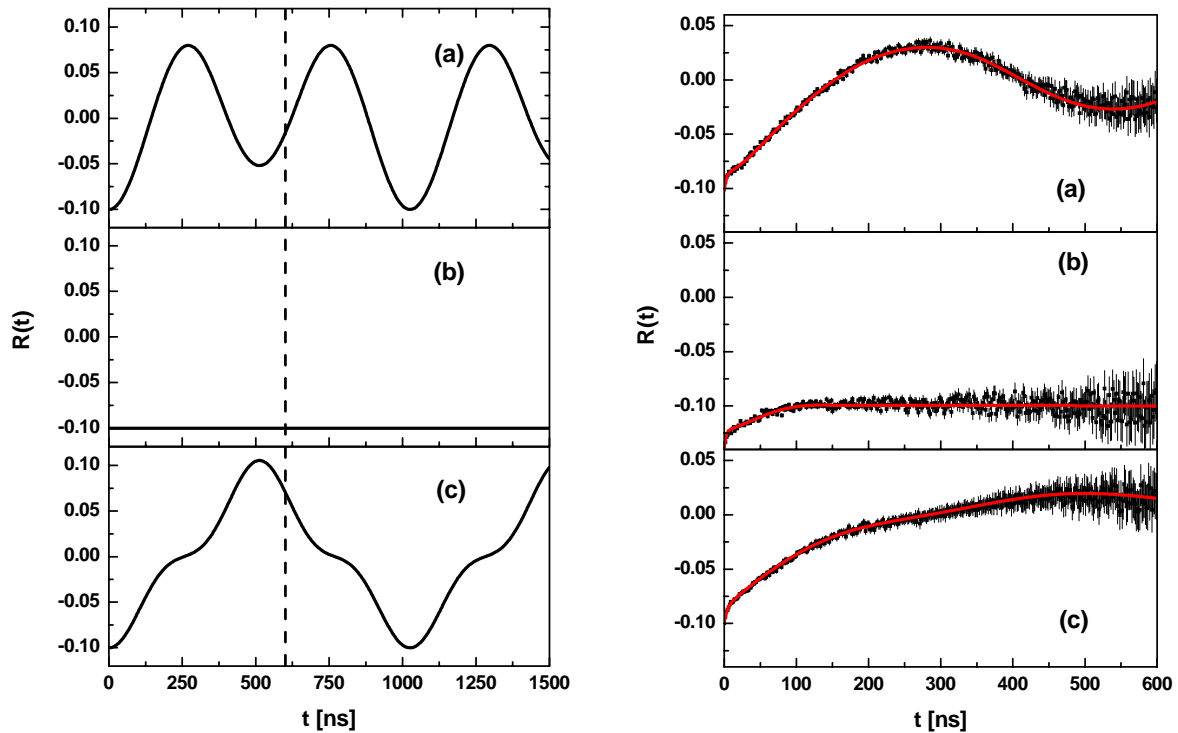


Abbildung 4.1.5 und 4.1.6: Die bei den unterschiedlichen Orientierungen des Feldgradienten erwarteten (Abb. 4.1.5) und nach Ausheilen der mit ^{111}In implantierten GaN-Probe bei 1000°C gemessene (Abb. 4.1.6) R-Wert-Spektren für ein angenommenes ν_0 von 6,5 MHz: Raghavan-Geometrie (a), auf den Startdetektor (b) und senkrecht zur Detektorebene (c).

Die Messungen bestätigen, dass V_{zz} für die substitutionell eingebauten Sonden in einer defektarmen Umgebung in Richtung der \hat{c} -Achse des GaN liegt. Selbst die Sonden in einer gestörten Umgebung erfahren ein V_{zz} in Richtung der \hat{c} -Achse. Die Messung in senkrechter Geometrie (c) zeigt, bedingt durch die Ausrichtung der Probe zwischen den Detektoren, eine erhöhte Dämpfung. Ähnliche Ergebnisse lieferten Messungen von F.Ruske [Rus 01] und K. Lorenz [Lor 02].

4.2 Untersuchung einiger Ausheilverfahren für GaN

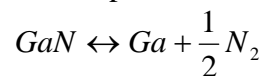
In seiner Dissertation berichtet A. Stötzler [Stö 00], dass beim Tempern unter Ammoniak (NH₃)-Atmosphäre für die Sonde ^{111m}Cd in GaN bessere Ergebnisse erzielt werden, als unter N₂-Atmosphäre, da ein um bis zu acht Größenordnungen höherer N-Partialdruck aufgebaut wird. Weiter berichtet er, dass ein Aufbringen einer AlN-Schutzschicht das Zersetzen von GaN bis zu 1400°C verhindern kann. Diese Erkenntnisse motivierten dazu, ähnliche Messungen mit der Sonde ¹¹¹In in GaN durchzuführen.

D. h. es wurde das Ausheilverhalten von ¹¹¹In implantierten GaN Proben untersucht, die in unterschiedlichen Atmosphären (Vakuum, Stickstoff (N₂) und einer Ammoniak (NH₃) – Stickstoff (N₂) Mischung) getempert wurden. Außerdem ist der Einfluss einer epitaktischen AlN-Schutzschicht auf GaN untersucht worden (siehe Kapitel 4.3). In Kapitel 4.4 werden PAC-Messungen zum Ausheilverhalten und der Temperaturabhängigkeit des Gitter-EFG von GaN auf einem alternativen Substrat Si(111) präsentiert.

4.2.1 Tempern unter Vakuum

Die Implantation des radioaktiven Isotops ¹¹¹In in GaN verursacht Gitterschäden, die durch eine thermische Behandlung für GaN ca. 1700°C, wieder ausgeheilt werden können.

Das große Problem beim Erreichen dieser Temperatur stellt die beginnende Zersetzung von GaN im Vakuum ab ca. 800°C durch Abdampfen des Stickstoffs [Gro74] dar:



Die N-Abdampftrate ist stark temperaturabhängig und höhere Anlasstemperaturen führen zu einer Verschlechterung der Kristallqualität. Bei Ausheiltemperaturen über 1000°C wird der N-Verlust so stark, dass die Proben beim Tempern unter Vakuum stark geschädigt werden.

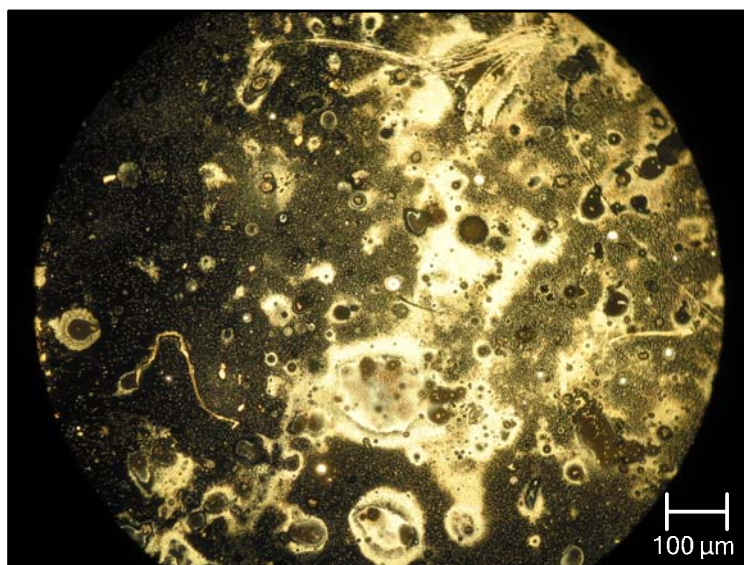


Abbildung 4.2.1: Mikroskopaufnahme einer GaN-Probe, die bei 1100°C unter Vakuum ausgeheilt wurde. Auf der Oberfläche werden metallische Ga-Tropfen sichtbar.

4.2.2 PAC-Messungen unter Vakuum

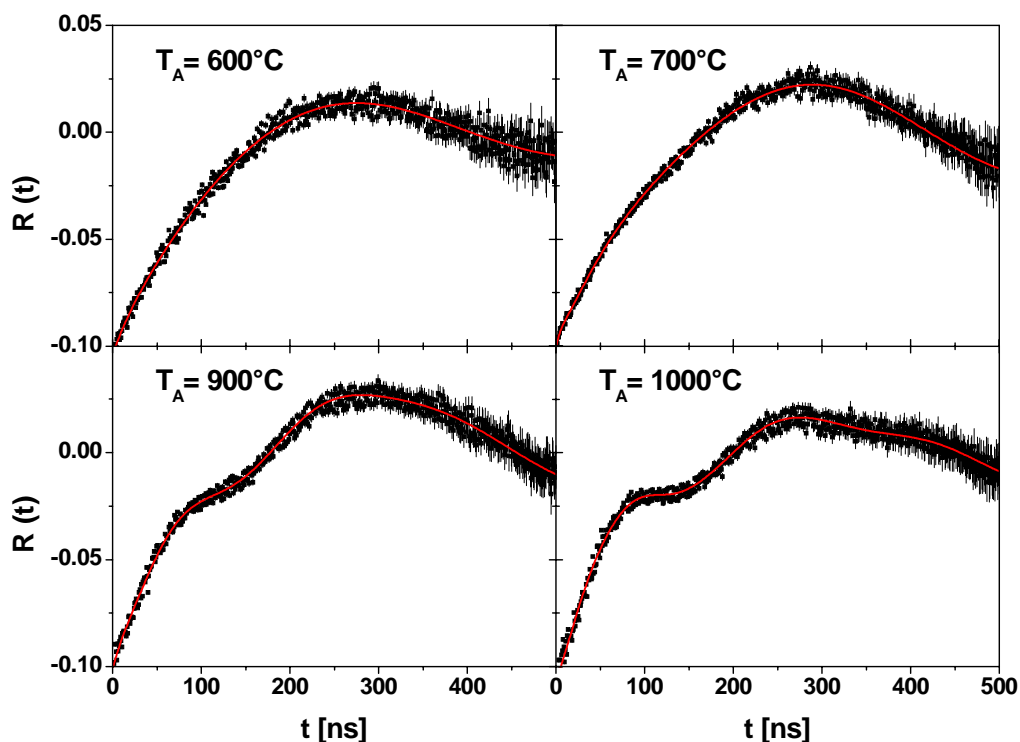


Abbildung 4.2.2: PAC-Spektren von GaN nach Implantation der Sonde ^{111}In ($E = 160 \text{ keV}$, $1,1 \cdot 10^{13} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$) und Anlassen bei verschiedenen Temperaturen unter Vakuum.

Direkt nach der Sondenimplantation (siehe Abb.4.3 S. 59) wird kein einheitlicher Feldgradient detektiert. Das PAC-Spektrum zeigt eine breite Frequenzverteilung um $\nu_0 = 34 \text{ MHz}$, die durch eine Vielzahl verschiedener Defekte in der Nachbarschaft der ^{111}In -Sonde verursacht wird und das Spektrum stark dämpft. Ausheiltemperaturen von $T_A = 600^\circ\text{C}$ lassen im $R(t)$ -Spektrum eine deutliche Modulation feststellen. Das Spektrum lässt sich unter der Annahme von zwei Anteilen reproduzieren. Ein stark gedämpfter Anteil f_d mit einer großen Verteilung um etwa 14 MHz und einem ungestörten Anteil f_u , dem bereits $57(1) \%$ aller Sonden unterliegen. Der zur Frequenz $\nu_u = 6,0(5) \text{ MHz}$ gehörende elektrische Feldgradient mit einer Dämpfung von $17,2(8) \%$ wird durch die Wurtzit-Struktur von GaN verursacht.

Weiteres Erhöhen der Anlasstemperatur auf 1000°C führt über einer leichten Zunahme des ungestörten Anteils auf etwa $60(1) \%$ nach dem Ausheilen bei 800°C zur Reduktion dieses Anteils auf nur noch $49(1) \%$ (Abbildung 4.2.3), mit einer leicht fallenden Frequenz $\nu_u = 5,5(5) \text{ MHz}$ und einer Dämpfung, die nun knapp $10(1) \%$ beträgt, wobei sie nach dem letzten Ausheilschritt wieder leicht zunimmt.

Für den zweiten Anteil f_d beobachtet man eine andere Abhängigkeit von der Anlasstemperatur. Nach dem Ausheilen bei 600°C sehen etwa $29(1) \%$ aller Sonden eine defekte Umgebung. Die dem EFG entsprechende Wechselwirkungsfrequenz nimmt dabei einen Wert von $\nu_d = 14,1(5) \text{ MHz}$ mit einer starken Dämpfung von $\delta_d = 53,5(8) \%$ an. Dieser Anteil fällt erst leicht auf $f_g = 26,9(5) \%$ nach dem Tempern bei 800°C ab. Ausheilen bei höheren Anlass-

temperaturen steigert dagegen enorm den Anteil der Sonden in defekter Umgebung und erreicht bei 1000°C dann schließlich gut 38(1) %. Die zu diesem Anteil gehörige Frequenz nimmt nach Anlasstemperaturen über 700°C stets zu und beträgt nach dem Tempern bei 1000°C $\nu_d = 18,2(5)$ MHz mit einer Dämpfung von $\delta_d = 25(2)$ %. Die Zunahme des elektrischen Feldgradienten kann mit der beginnenden Zersetzung der Oberfläche und dem Austreten von Stickstoff aus der GaN-Schicht verbunden werden.

Die restlichen Sonden werden mit einem polykristallinen Anteil f_g beschrieben, da dies einer Verteilung von vielen Defekten um die Sonde am nächsten kommt. Dieser Anteil weist in allen Spektren eine breite Verteilung (hohe Dämpfung $\delta_g = 90-100$ %) um 30(1) MHz auf, was den Effekt des Anteils auf die ersten Punkte des Spektrums beschränkt. Dieser Anteil ändert sich während des gesamten Temperprogramms auch kaum und liegt in etwa bei 13,5(2) %. Es kann angenommen werden, dass mit diesem Anteil die Abweichungen der erwarteten Anisotropie, die Sonden in stark gestörter Umgebung und möglicherweise einen geringen Anteil der Sonden beschreibt, die nicht auf einem substitutionellen Ga- Gitterplatz sitzen. RBS/channeling-Messungen [Lor 02] zeigen auch nur 90 bis 95 % der ^{111}In -Sonden auf einem Ga-Untergitter eingebaut.

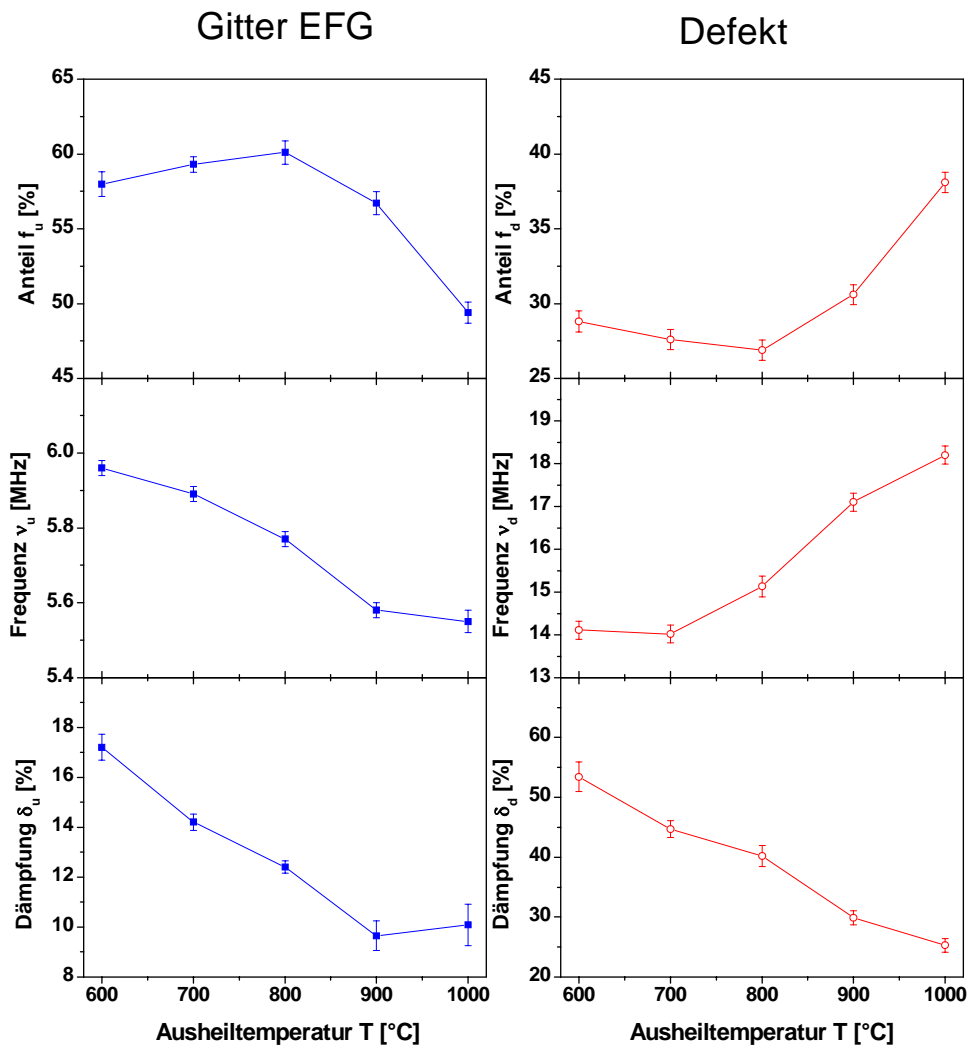


Abbildung 4.2.3: Resultate der PAC-Messungen der Sonde ^{111}In in GaN unter Vakuum: Verlauf der einzelnen Anteile sowie die zugehörigen Frequenzen und ihre Dämpfungen.

4.2.3 Tempern unter Stickstoff-Atmosphäre

Ein weiteres Temperverfahren zur Ausheilung von auf Saphir gewachsenem und mit ^{111}In -implantiertem GaN bietet die thermische Behandlung des GaN in der Stickstoff-Atmosphäre. Hier kann der Zersetzung der Probe in gewissen Grenzen entgegengewirkt werden. Das beim Abdampfen von Stickstoff aus dem GaN-Material zurückbleibende Gallium kann sich erneut mit Stickstoffatomen aus der Stickstoff-Atmosphäre binden und somit der Zersetzung entgegenwirken.

Für die thermische Behandlung der mit ^{111}In implantierten GaN-Probe unter einer N_2 -Atmosphäre wird die Probe in eine RTA-Anlage eingebaut, die mehrfach mit Stickstoff (N_2) gespült wird, und unter einem konstanten Stickstofffluss von 75 l/h 120 s lang bei verschiedenen Anlasstemperaturen ausgeheilt. Oberhalb von 900°C wird der N_2 -Partialdruck von GaN größer als der in der RTA herrschende N_2 -Druck, was das thermische Gleichgewicht verletzt. Folglich beginnt die Probe sich zu zersetzen.

4.2.4 PAC-Messungen an GaN ausgeheilt unter Stickstoff

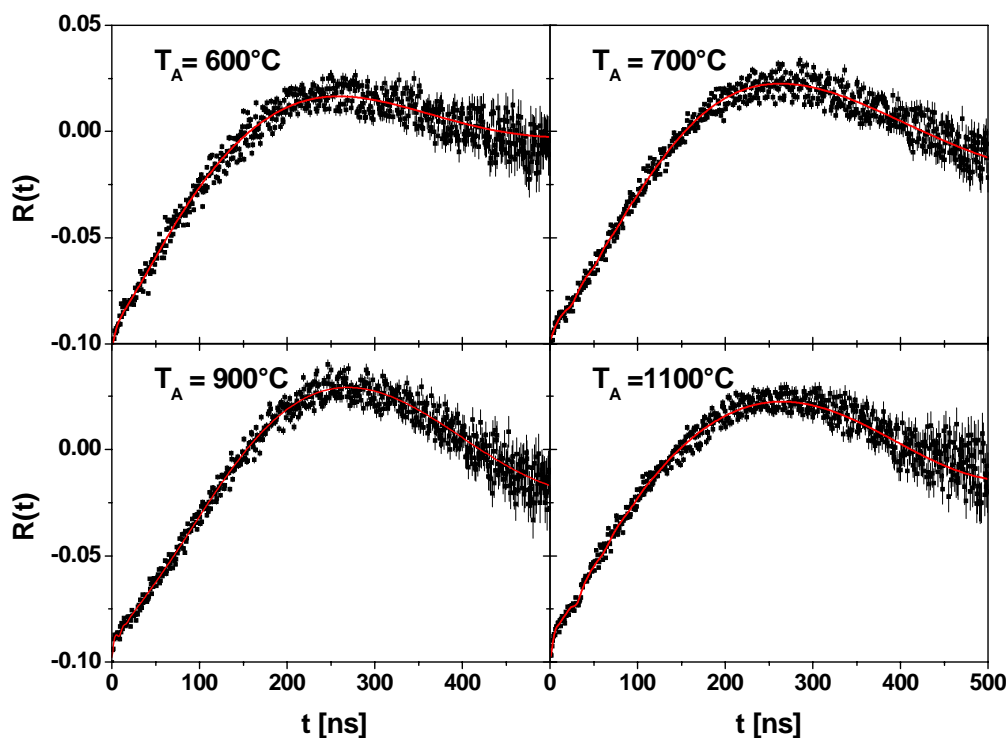


Abbildung 4.2.4: R-Wert-Spektren einer GaN-Probe nach der Implantation der Sonde ^{111}In ($6,3 \cdot 10^{12} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$) und Anlassen bei verschiedenen Ausheiltemperaturen in einer Stickstoff-Atmosphäre.

Wie schon im Fall des Temperns unter Vakuum lassen sich die nach einem isochronen Temperprogramm zwischen 600°C und 1100°C unter Stickstoff-Atmosphäre aufgenommenen PAC-Spektren mit drei Anteilen von Sonden in verschiedenen Gitterumgebungen beschreiben. Zwei Anteile werden einkristallin mit der Ausrichtung der \hat{c} -Achse des hexagonalen GaN-Gitters in Raghavan-Geometrie und einer polykristallin gefittet.

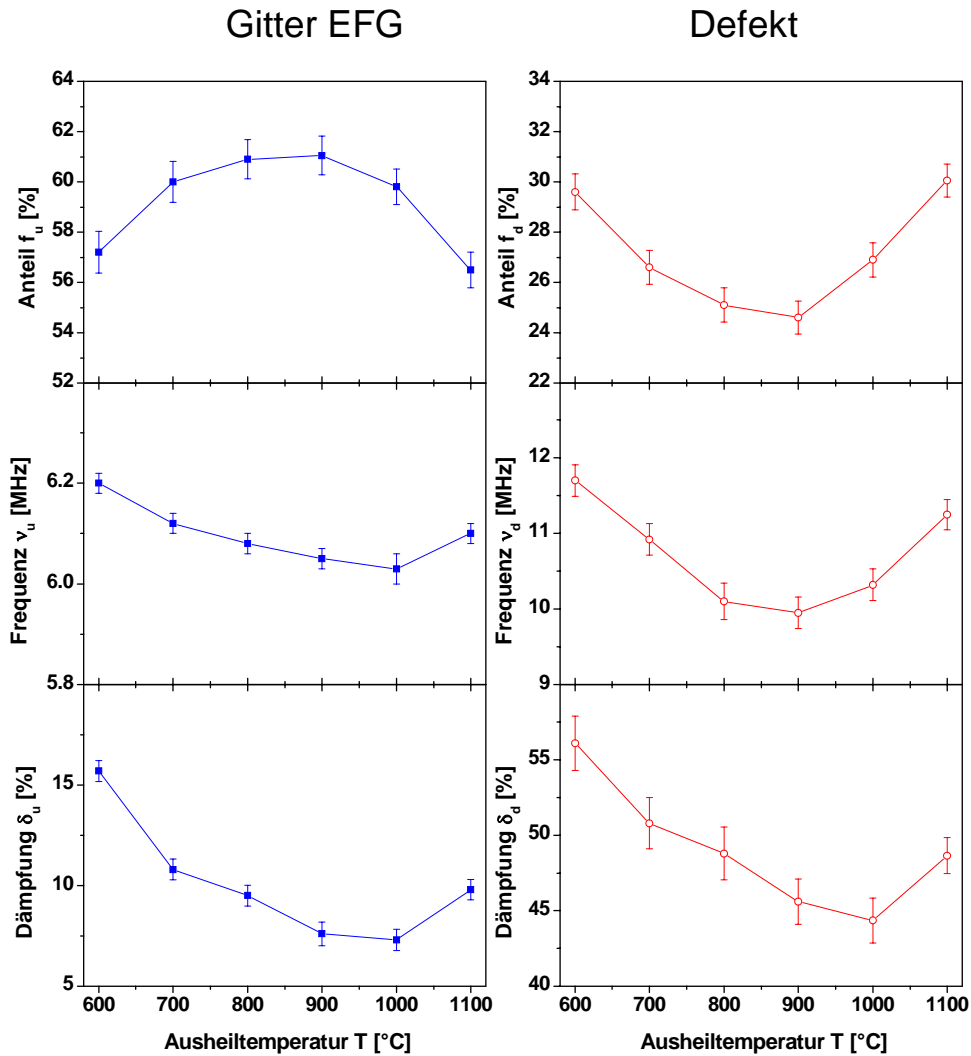


Abbildung 4.2.5: Einfluss des Ausheilens unter Stickstoff (N_2) auf die Anteile, Dämpfung und Frequenzen im System ^{111}In : GaN.

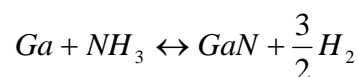
Die theoretische Anpassung der PAC-Spektren zeigt, dass auch unter der N_2 -Atmosphäre nach der Ausheilung bei 600°C gut 57(1) % aller ^{111}In -Sondenatome einen einheitlichen Feldgradienten mit einer Quadrupolkopplungskonstanten von $\nu_u = 6,2(3)$ MHz und einer Dämpfung von $\delta_u = 17(1)$ % sehen. Durch schrittweises Erhöhen der Anlasstemperatur bis auf $T_A = 900^\circ\text{C}$ ist eine kontinuierliche Abnahme der Dämpfung zu beobachten, während sich der Anteil der ungestört eingebauten Sondenatome nur wenig ändert ($f_u \approx 61$ %). Die zugehörige Frequenz ν_u nimmt in diesem Temperaturbereich leicht ab und fällt nach dem Tempern bei 900°C auf $\nu_u = 6,1(3)$ MHz mit einer Dämpfung von $\delta_u = 8,9(5)$ %. Weiteres Erhöhen der Ausheiltemperatur führt zu einem Rückgang des ungestörten Anteils auf etwa 56,5(5) % nach dem Ausheilen der Probe bei einer Anlasstemperatur von $T_A = 1100^\circ\text{C}$. Die dazu gehörige Quadrupolkopplungskonstante ν_u fällt nach dem Tempern bei 1000°C erst weiter auf $\nu_u = 6,08(5)$ MHz ab, um dann nach dem nächsten Temperschritt bei 1100°C auf einen Wert von $\nu_u = 6,15(20)$ MHz anzusteigen. Die Dämpfung dieser Frequenz beträgt nach dem Ausheilen bei 1100°C etwa 10 %.

Die Quadrupolkopplungskonstante ν_d , verzeichnet bei Anlasstemperaturen zwischen 600°C und 900°C einen Rückgang der Frequenz von $\nu_d = 11,7(5)$ MHz nach dem Ausheilen bei 600°C auf $\nu_d = 9,95(5)$ MHz nach 900°C, steigt dann auf 11,2(5) MHz nach Anlasstemperaturen von 1100°C an. Begleitet wird dieser Verlauf mit einem ähnlichen Verhalten der Dämpfung. Sie reduziert sich im Temperaturbereich zwischen 600°C und 1000°C von anfänglichen 53(2) % auf 44(2)%, steigt dann nach dem nächsten Ausheilschritt bei 1100°C auf $\delta_d = 49(2)$ % an. Der Anteil der Sonden in einer defektreicheren Umgebung f_d zeigt einen gespiegelten Verlauf des ersten Anteils f_u , d.h. er nimmt von anfänglichen 29,6(3) % nach der Anlasstemperatur bei 600°C auf $f_d = 24,6(3)$ % nach Anlassen bei 900°C ab, steigt anschließend wieder auf 30,1(3) % nach dem Ausheilen bei 1100°C an.

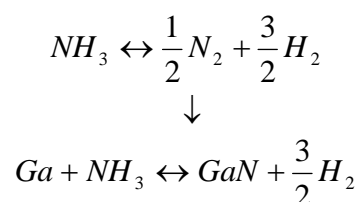
Der dritte polykristalline Anteil beträgt während des gesamten Temperprogramms etwa 12 % bis 13 % mit einer sehr starken Dämpfung. Dieser Anteil wurde in Kapitel 4.2.1 (Tempern unter Vakuum) diskutiert.

4.2.5 Tempern unter einer NH₃-N₂-Mischungsatmosphäre

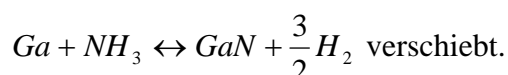
Wie schon am Anfang des Kapitels angedeutet, könnte ein Tempern der GaN-Probe unter einer Ammoniak-Atmosphäre bessere Ergebnisse (höhere Anlasstemperaturen erreichbar) liefern. So kann das beim N-Abdampfen an der Probenoberfläche zurückbleibende Ga mit NH₃ reagieren und wieder GaN bilden.



Im Unterschied zu dem Tempern unter N₂-Atmosphäre benötigt man keinen höheren Druck, um das thermische Gleichgewicht zu gewährleisten. Allerdings entsteht bei der chemischen Reaktion auch Wasserstoff, das wiederum eine Beschleunigung der GaN-Zersetzung bewirkt. Nach [Fur 83] zersetzt sich NH₃ oberhalb 1100°C in



Damit erhöht sich die Wasserstoffkonzentration was das thermische Gleichgewicht in



Um möglichst viel vom erzeugten Wasserstoff von der GaN-Probe zu entfernen, wurde unter einem (300 l/h NH₃ + 75 l/h N₂) - Fluss getempert. Es zeigte sich, dass das Tempern der mit ¹¹¹In implantierten GaN-Probe bei 1100°C weniger sichtlichen Schäden erzeugt (Abbildung 4.2.8).

4.2.6 PAC-Messungen an GaN ausgeheilt in einer Ammoniak-Stickstoff-Mischung ($\text{NH}_3 + \text{N}_2$)

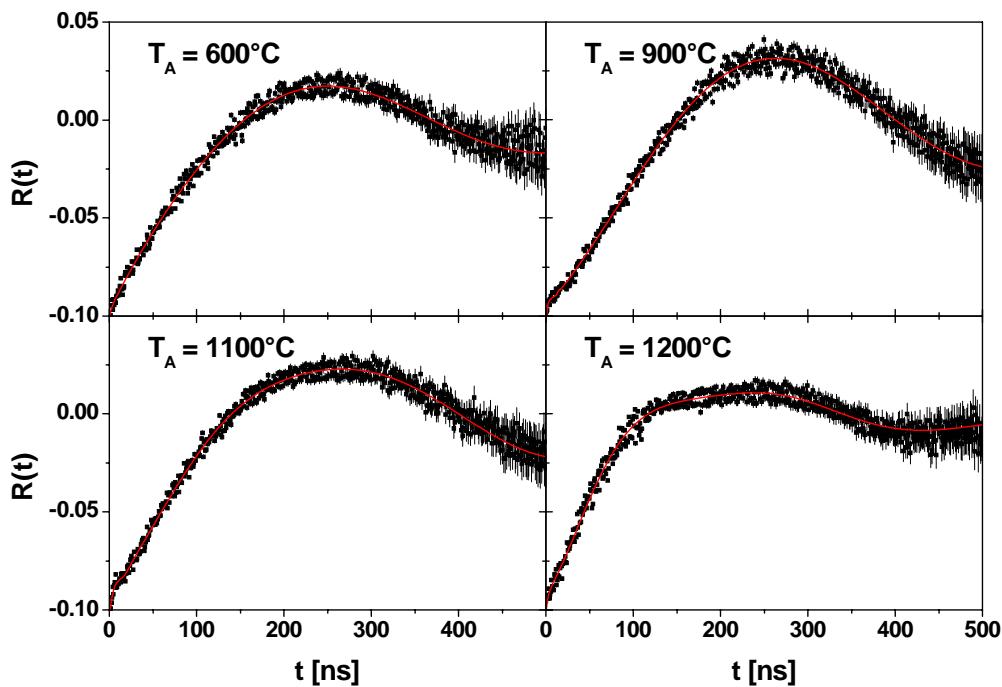


Abbildung 4.2.6: PAC-Spektren von GaN nach Implantation der Sonde ^{111}In ($E = 160 \text{ keV}$, $7,5 \cdot 10^{12} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$) und Ausheilen bei verschiedenen Temperaturen unter einem $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ -Fluss.

Für die Untersuchung des Ausheilens der GaN-Probe getempert in einer Ammoniak-Stickstoff-Mischung, wurde sie mit der radioaktiven Sonde ^{111}In implantiert. Auch hier sind die gleichen Implantationsparameter benutzt worden, wie sie bei den implantierten Proben für die Untersuchungen unter Vakuum und Stickstoff gewählt wurden, d.h. die gleiche Implantationsenergie von 160 keV und eine Implantationsdosis von ($7,5 \cdot 10^{12} \text{ Ionen/cm}^2$). Das isochrone Temperprogramm wird durch die PAC-Spektren in Abbildung 4.2.6 präsentiert. Die Spektren werden wiederum mit drei Anteilen beschrieben. Ähnlich wie beim Tempern unter N_2 -Atmosphäre ergibt ein Fit, dass bereits nach dem Ausheilen bei 600°C knapp 57(1) % aller ^{111}In -Sonden einem einheitlichen Feldgradienten mit einer Quadrupolkopplungskonstante von $\nu_u = 6,6(3) \text{ MHz}$ unterliegen. Begleitet wird diese Frequenz mit einer größeren Dämpfung $\delta_u = 17,5(5) \%$. Schrittweises Erhöhen der Ausheiltemperatur auf 900°C verzeichnet nur eine leichte Erholung der Probe. Der Anteil beträgt nun 62,0(5) %. Die Dämpfung geht auf 8,1(3) % zurück, mit einer gleichzeitigen Reduktion der Frequenz auf $\nu_u = 6,1(2) \text{ MHz}$. Weiteres Anlassen bis 1200°C führt zu einem Rückgang des ungestörten Anteils auf nur noch 49(1) %. Die Breite der Verteilung (Dämpfung) und auch die Frequenz weisen dagegen in diesem Temperaturbereich eine Erhöhung ihres Wertes auf $\delta_u = 23,3(5) \%$ und $\nu_u = 6,4(2) \text{ MHz}$ nach dem Tempern bei 1200°C auf.

Der Defektanteil f_d wird ebenfalls einkristallin angefitet. 30,5(5)% aller implantierten radioaktiven ^{111}In -Sonden tragen nach dem Ausheilen bei 600°C mit einer Frequenz $\nu_d = 11,6(3) \text{ MHz}$ und einer relativ starken Dämpfung von $\delta_d = 62,7(5) \%$ zu diesem Anteil bei.

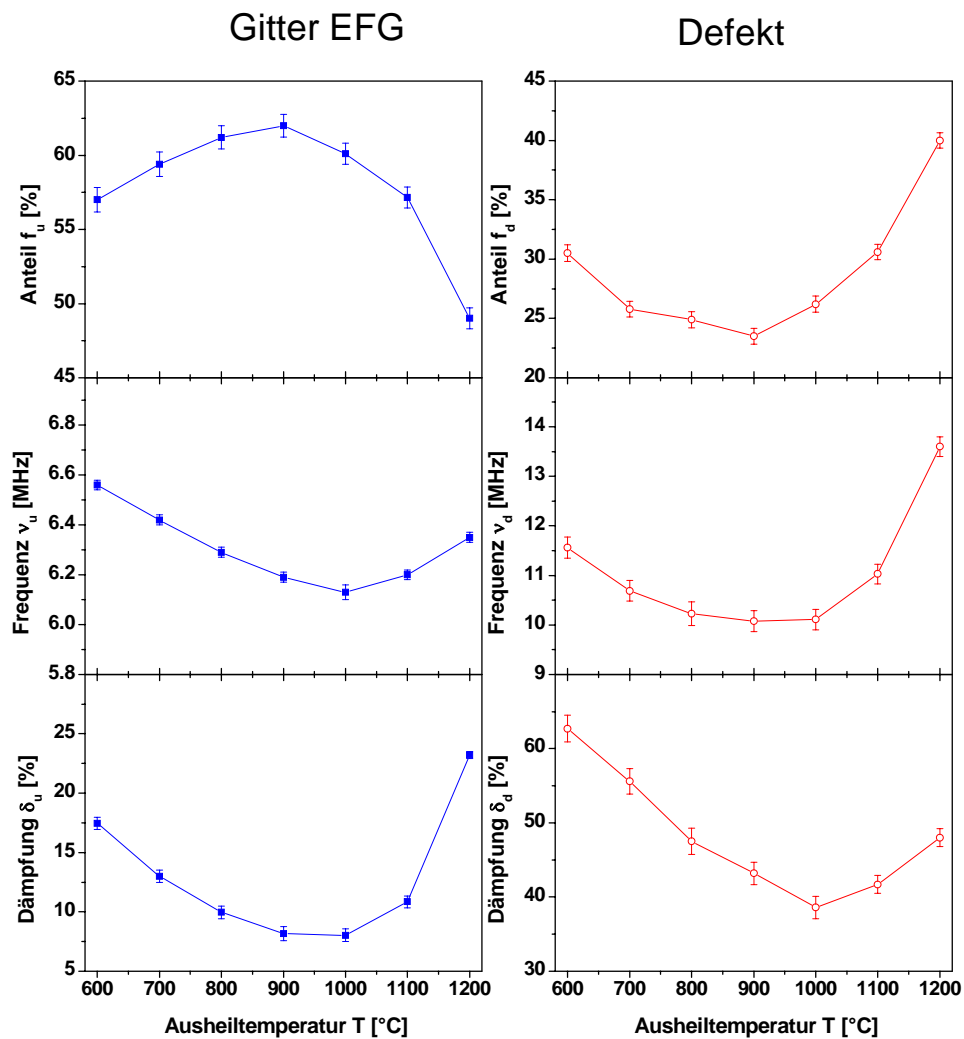


Abbildung 4.2.7: Die mittleren Quadrupolkopplungskonstanten, die Dämpfung und die Anteile der auf ungestörten und gestörten Gitterplätzen eingebauten ^{111}In -Sondenatome als Funktion der Anlasstemperatur beim Tempern von GaN in einer $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ -Atmosphäre.

Des Weiteren liefern die Fitergebnisse, dass die Defektfrequenz ν_d bis zur Anlasstemperatur von 900°C auf $\nu_d = 10,1(3)$ MHz abnimmt und nach dem Tempern bei 1100°C und schließlich nach Ausheilen bei 1200°C wieder auf $13,6(3)$ MHz ansteigt. Die Dämpfung fällt im Temperaturbereich zwischen 600°C und 1000°C sukzessive von anfänglichen $63(1)\%$ auf knapp $39(2)\%$ ab. Dies kann mit einer Teilerholung der unmittelbaren Sondenumgebung verbunden werden. Zu höheren Ausheilschritten nimmt die Dämpfung wieder zu und beträgt nach einer thermischen Behandlung bei 1200°C knapp $48(2)\%$. Diese Zunahme der Dämpfung deutet wohl auf eine Ausdiffundierung des oberflächennäheren Stickstoffs hin. Der Anteil der Sonden in gestörter Gitterumgebung f_d zeigt ähnlich wie beim Ausheilverlauf unter einer Stickstoff-Atmosphäre zwischen den Ausheilschritten 600°C und 900°C einen leichten Rückgang von $30,5(5)\%$ auf $23,5(5)\%$. Dieser Anteil steigt dann aber, begleitet mit der Abnahme des Anteils der Sonden in ungestörter Gitterumgebung erst auf $30,6(5)\%$ nach dem Ausheilen bei 1100°C bis auf $40(1)\%$ nach einer Anlasstemperatur von 1200°C .

Der dritte polykristalline Anteil wirkt sich wie schon in den Fällen davor, durch die sehr starke Dämpfung nur auf die ersten Punkte im PAC-Spektrum aus.

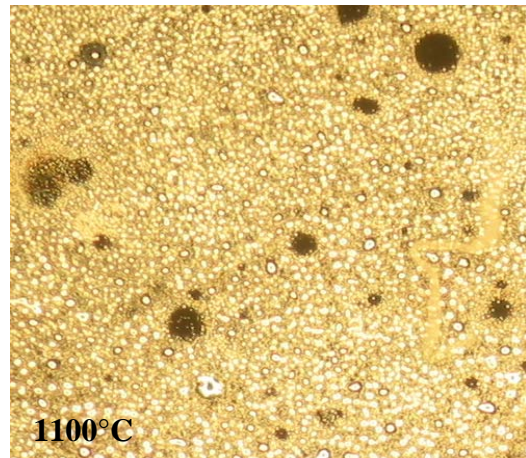
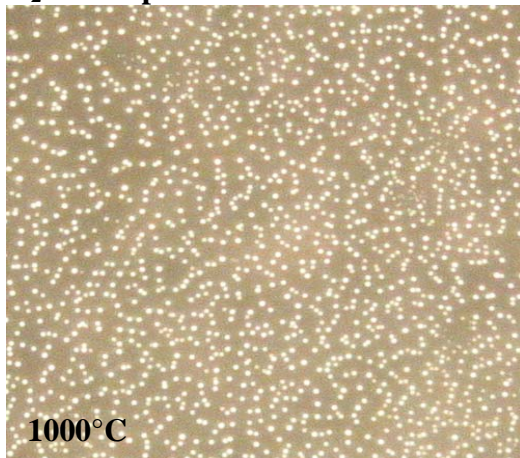
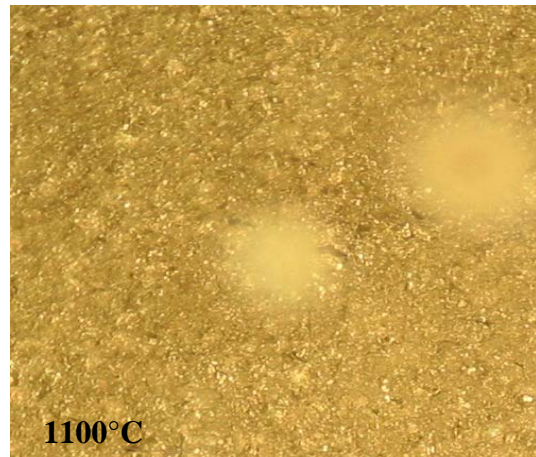
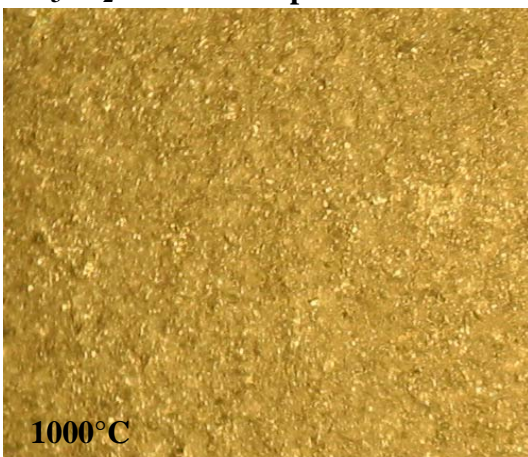
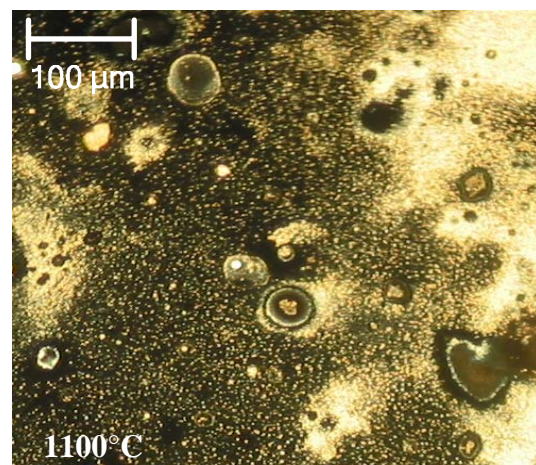
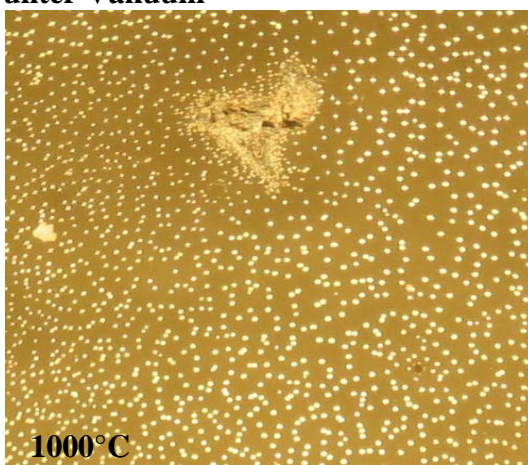
N₂-Atmosphäre**NH₃+N₂-Mischatmosphäre****unter Vakuum**

Abbildung 4.2.8: Mikroskopaufnahmen der mit radioaktivem ¹¹¹In implantierten GaN-Proben nach den Ausheilschritten von 1000°C und 1100°C unter unterschiedlichen Temperatmosphären (Stickstoff, Ammoniak-Stickstoff-Mischung und Vakuum).

4.3 PAC Untersuchungen des Einflusses einer epitaktischer AlN-Schutzschicht auf GaN.

In seiner Dissertation berichtet A. Stötzler [Stö 00], dass durch ein Tempern von GaN im Vakuum unter Zugabe von Al (in die Ampulle) höhere Anlasstemperaturen erreicht werden ohne die Oberfläche zu zersetzen. Vor allem aber wird ein größerer Anteil der ^{111}In -Sonden in einer ungestörten Umgebung beobachtet. Durch die Zugabe von Aluminium wird die Ausbildung einer AlN-Schutzschicht vermutet, die dem Zersetzen der Probe entgegenwirkt. Um diese Aussage zu überprüfen wurden PAC-Messungen durchgeführt, die das Verhalten der ^{111}In -Sonde in GaN mit einer epitaktischen AlN-Schutzschicht bei einem isochronen Temperprogramm zeigen. Zudem wurde Stickstoff als Temper-Atmosphäre gewählt, da damit wie in Kapitel 4.2 gezeigt werden konnte gegenüber Vakuum bessere Ergebnisse erzielt werden.

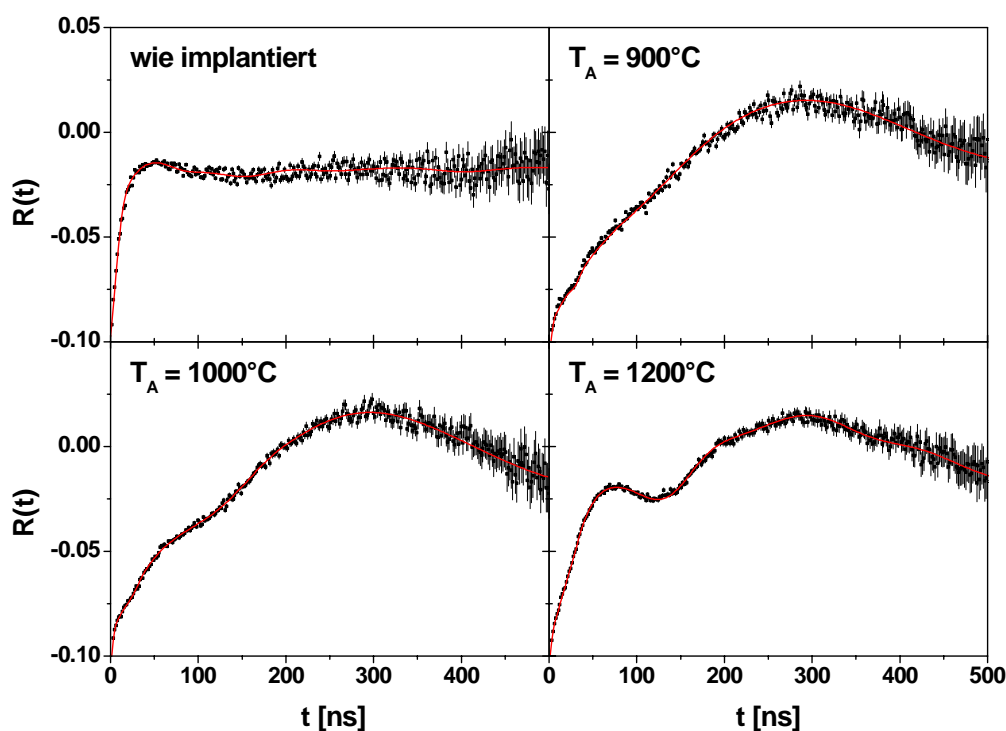


Abbildung 4.3.1: PAC-Spektren für ^{111}In in GaN + AlN-Schutzschicht nach unterschiedlichen Anlasstemperaturen und anschließender Messung bei Raumtemperatur.

Abbildung 4.3.1 zeigt PAC-Spektren, die nach unterschiedlicher thermischer Behandlung der Probe bei Raumtemperatur aufgenommen worden sind. Abbildung 4.3.2 gibt die aus der theoretischen Anpassung gewonnene Abhängigkeit der Anteile verschiedener Sondenumgebungen von der Anlasstemperatur wieder.

Unmittelbar nach der Implantation zeigt das PAC-Spektrum eine breite Frequenzverteilung, die durch eine Vielzahl verschiedener Defekte in der Nachbarschaft der ^{111}In -Sonde verursacht wird, sichtbar durch die starke Dämpfung und einen schnellen Abfall der Anisotropie. PAC-Spektren nach Anlasstemperaturen oberhalb 800°C zeigen eine erwartete Änderung der Situation. Unter anderen wird eine langsame Modulation beobachtet. Sonden, die diesen EFG

erfahren, werden wie im vorigen Kapitel als ungestörter Anteil definiert. Die verschiedenen Defekte in der Umgebung der Sondenatome, die zu einer Verteilung des EFGs führen, machen sich in der Dämpfung oder sogar in der Stärke des EFGs bemerkbar (Abb. 4.3.1). Der zweite Anteil wird als Defektanteil bezeichnet und wegen der Symmetrie des Defektes zur \hat{c} -Achse (siehe Orientierungsmessungen Abbildung 4.3.3) wie der erste einkristallin beschrieben.

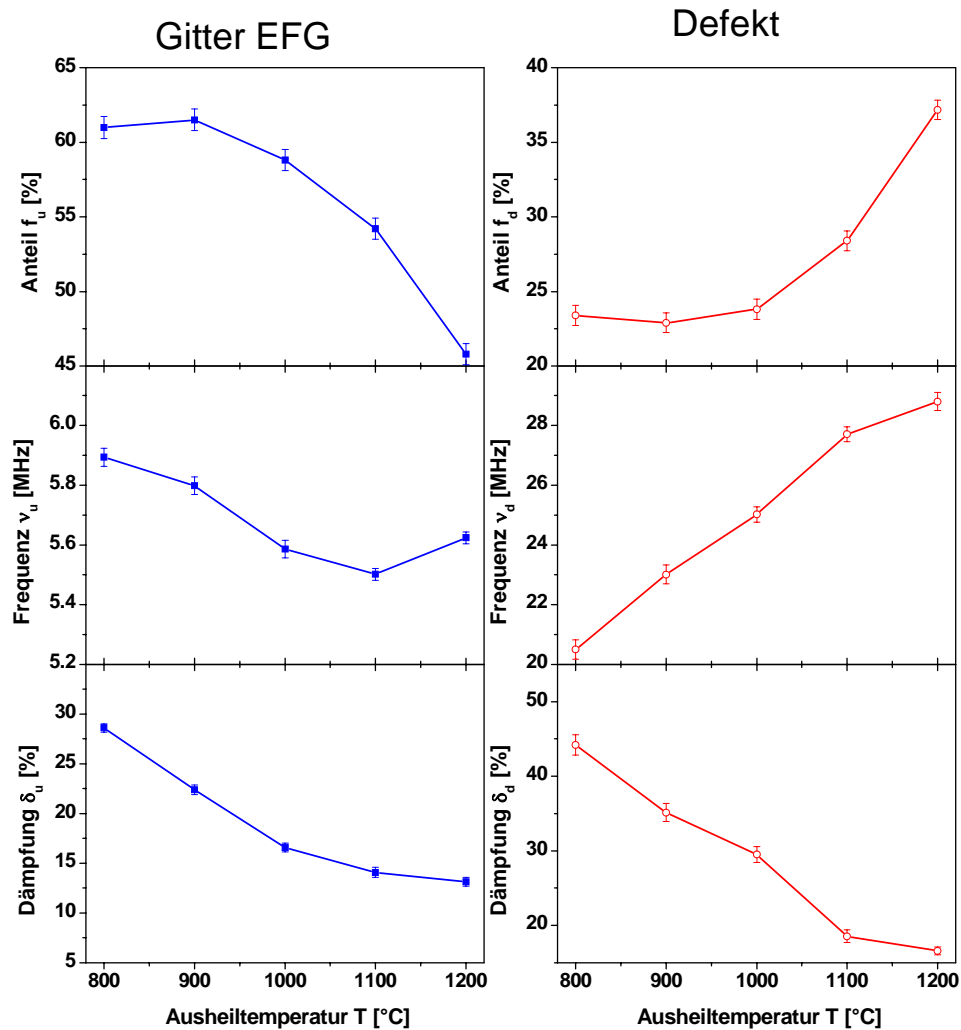


Abbildung 4.3.2: Resultate der PAC-Messungen in GaN + 8 nm AlN- Schutzschicht mit der Sonde ^{111}In : Anteile, Frequenzen und die Dämpfungen der beobachteten EFGs als Funktion der Anlasstemperatur.

Für die Anpassung einer Theoriefunktion an die PAC-Spektren wird noch ein dritter polykristalliner Anteil verwendet. Er bleibt in allen Spektren in etwa konstant bei ca. 16(2) % und besitzt gleichzeitig eine sehr hohe Dämpfung (größer 90(5) %), welche den Effekt auf die ersten Punkte des Spektrums beschränkt.

Die Beobachtungen zeigen, dass nach dem Tempern bei 800°C eine Erholung des Gitters in der Nachbarschaft der implantierten Atome stattfindet, an der knapp 61(2) % aller Sonden beteiligt sind mit einem EFG, der durch die Frequenz $\nu_u = 5,9(1)$ MHz und einer Dämpfung $\delta_u = 28,6(5)$ % ausgezeichnet ist. Dieser Anteil bleibt auch nach dem Ausheilen bei 900°C in

etwa gleich mit einer leichten Reduzierung der Frequenz ($\nu_u = 5,8(1)$ MHz) und geringerer Dämpfung ($\delta_u = 22,4(5)$ %). Das heißt aber, dass die restlichen ca. 40(2) % der Sondenatome sich unverändert in einer stark gestörten Umgebung befinden. Nach dem Anlassen bei 800°C 23,4(7) % und nach 900°C sind 22,9(7) % aller Sondenatome einer Umgebung unterworfen, die durch einen Defekt mit $\nu_g = 20,5(3)$ MHz und einer Dämpfung $\delta_g = 44(1,5)$ % nach dem Ausheilen bei 800°C und mit $\nu_g = 23,0(3)$ MHz und der Dämpfung von $\delta_g = 35(1,2)$ % nach Anlasstemperaturen von 900°C charakterisiert wird. Eine Erhöhung der Anlasstemperatur auf 1000°C bringt keine signifikante Verbesserung mit sich. Zwar verringert sich der Betrag der ungestörten Frequenz auf $\nu_u = 5,6(1)$ MHz und deren Dämpfung auf $\delta_u = 16,6(5)$ %, jedoch sehen jetzt nur noch 58,8(7) % aller Sondenatome eine ungestörte Umgebung. 24,8(7) % der Sondenatome sehen dagegen eine gestörte Umgebung, ausgezeichnet durch $\nu_g = 25,0(3)$ MHz und $\delta_g = 29(1)$ %. Nach dem Ausheilen bei 1200°C ergibt die Anpassung der R(t)-Spektren, dass sogar 37,2(7) % aller Sonden einer Defektumgebung ausgesetzt sind, mit der Dämpfung $\delta_g = 16,6(5)$ % und einer mittleren Quadrupolkopplungskonstanten von $\nu_g = 28,8(3)$ MHz. Der durch $\nu_u = 5,6(1)$ MHz ausgezeichnete Sondenanteil auf ungestörten Gitterplätzen nimmt dabei auf 45,8(7) % ab, wobei jedoch zu beachten ist, dass gleichzeitig auch die Dämpfung auf $\delta_u = 13,2(5)$ % reduziert wird.

4.3.1 Orientierungsmessungen

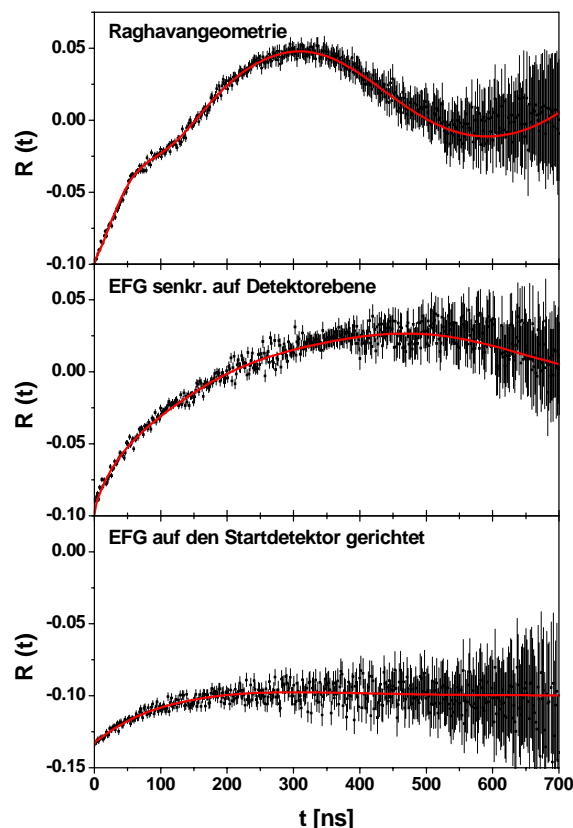


Abbildung 4.3.3: R-Wert-Spektren für ^{111}In in GaN+AlN-Abdeckung in Raghavan-Geometrie, mit dem EFG senkrecht zur Detektorebene und auf den Startdetektor gerichtet.

Bei der Messung am einkristallinen Material hat die Ausrichtung des Feldgradienten relativ zum Detektorsystem einen großen Einfluss auf die gemessenen R-Werte. Deshalb wurde an dieser Stelle eine Orientierungsmessung durchgeführt. In Relation zum Detektorsystem wurden dazu drei Orientierungen gemessen. Dabei wird die Richtung des Feldgradienten in der Raghavan-Geometrie, d.h. im 45° -Winkel zwischen zwei Detektoren, auf den Startdetektor (rot) und senkrecht zur Detektorebene ausgerichtet (s. Abb. 4.3.3). Für die Messung wurde eine GaN-Probe mit einer 6 nm dicken AlN-Schutzschichtabdeckung mit der radioaktiven Sonde ^{111}In implantiert. Um die Implantationsschäden zu beseitigen folgte anschließend eine thermische Behandlung der Probe bei 1000°C . Die Spektren in Abbildung 4.3.3 zeigen, dass sowohl die erste als auch die zweite Quadrupolkopplungskonstante einen elektrischen Feldgradienten (EFG) beschreibt, der symmetrisch bezüglich der \hat{c} -Achse ausgerichtet ist. Die Verschiebung des Spektrums um eine additive Konstante bei der Orientierungsmessung auf den Startdetektor stammt wohl aus der Orientierung der Probe zu den einzelnen Detektoren.

4.3.2 Temperaturabhängige Messungen an GaN mit einer AlN – Abdeckung

Le Vaillant et al. [Vai 97] untersuchten die in GaN-Schichten vorhandenen Dehnungen in Abhängigkeit von der Ausheizdauer der ca. 50 nm dicken AlN-Zwischenschicht. Der Puffer wurde bei 800°C gewachsen und bei 980°C zwischen 30 s und 15 min ausgeheizt. Mit zunehmender Ausheizdauer nimmt die in der Pufferschicht vorhandene Dehnung ab. Nach fünfminütiger Temperaturbehandlung wurde der Volumenwert von AlN erreicht. Entsprechend nimmt die biaxiale kompressive Dehnung in der darüber abgeschiedenen GaN-Schicht aufgrund der zunehmenden Gitterfehlpassung zu AlN von -1,9 auf -2,5 % zu.

Um die Änderung des EFG bei Expansion des Gitters an GaN-Proben mit einer AlN Beschichtung zu untersuchen wurden temperaturabhängige Messungen zwischen Raumtemperatur und 677°C durchgeführt. Die PAC-Spektren sind in Abbildung 4.3.4 dargestellt.

Die GaN + AlN- Proben wurden mit der ^{111}In -Sonde mit einer Energie von 160 keV und einer Dosis von etwa $4,5 \cdot 10^{12}$ Ionen/cm² implantiert und anschließend bei 1100°C thermisch behandelt. Eine Änderung der Quadrupolkopplungskonstanten ν_u der ungestörten Sonden zeigt sich an der Verschiebung des Maximums der R-Spektren zu kleineren Zeiten. Bei höheren Temperaturen zeigt sich dann ein deutlicher Anstieg des ungestörten Anteils mit einer erkennbaren Schwächung der Dämpfung (Abbildung 4.3.4). Dabei nimmt vor allem der Anfang des Spektrums eine andere Form an, was auf eine Änderung des Verhaltens der Sonde in gestörter Umgebung hinweist.

Für die Auswertung der Messungen wurden an die R(t)-Spektren drei Anteile angepasst. Zwei davon werden einkristallin, der dritte polykristallin beschrieben, wie bereits bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Ausheilens von den Anlasstemperaturen.

Es zeichnet sich die für GaN bekannte [Lor 02] Temperaturabhängigkeit des Gitter EFGs ab. Während bei Raumtemperatur ein elektrischer Feldgradient mit der entsprechenden Frequenz von $\nu_u = 5,5(1)$ MHz beobachtet wird, steigt der Frequenz-Wert zu höheren Temperaturen steil an und beträgt bei 677°C $8,7(1)$ MHz. Diese Änderung des elektrischen Feldgradienten ist reversibel.

Des Weiteren wird ein Anstieg des ungestörten Anteils zu höheren Temperaturen hin festgestellt (Abbildung 4.3.5). Beträgt dieser Anteil bei RT ca. 54(1) %, so steigt er Temperaturabhängigkeit schnell an und erreicht bei 300°C weitgehend seinen maximalen Wert von knapp 79(1) %. Zu höheren Temperaturen steigt der Anteil weiterhin leicht an und beträgt dann ab 400°C einen konstanten Wert von etwa 84(1) %. Begleitet wird der Anstieg des ungestörten Anteil mit stets abnehmender Dämpfung von $\delta_u = 14,5(5) \%$ bei Raumtemperatur auf $\delta_u = 8,4(4) \%$ bei 677°C.

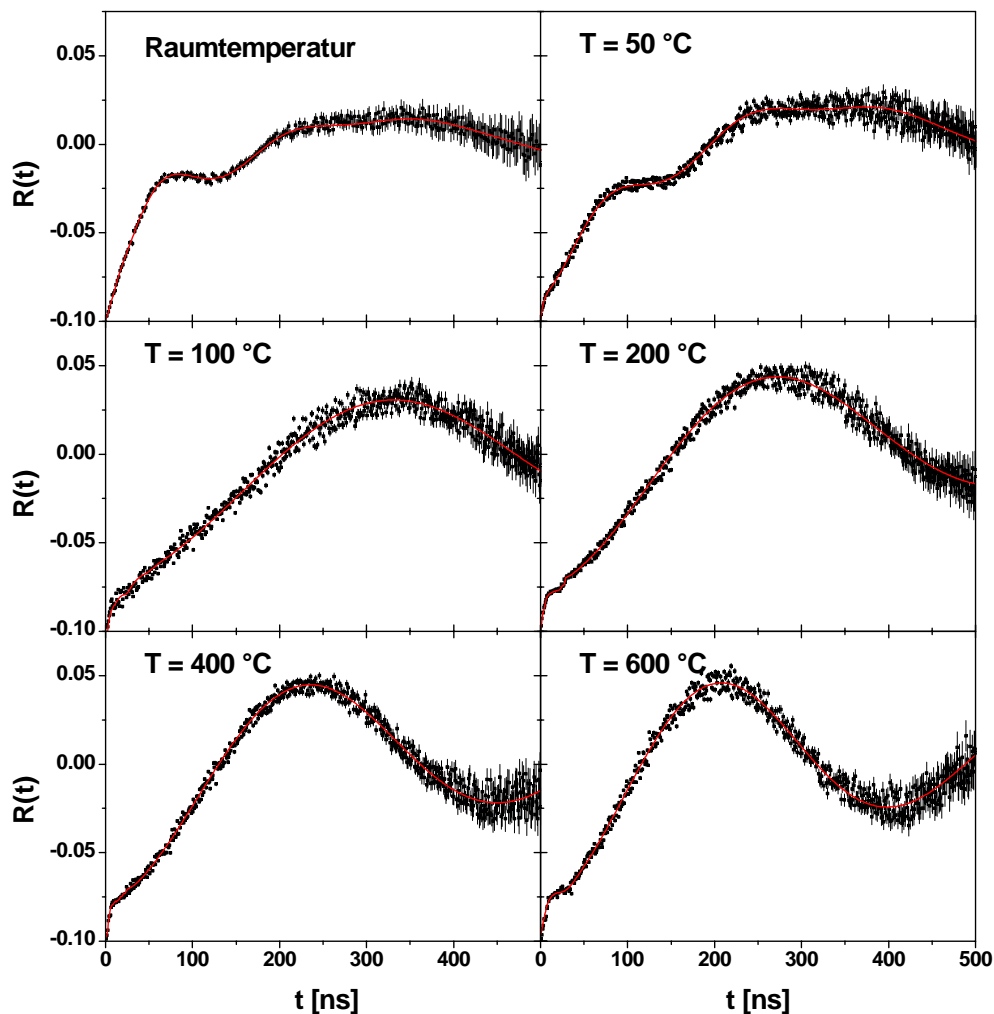


Abbildung 4.3.4: PAC-Spektren der temperaturabhängigen Messung an GaN mit einer AlN-Abdeckung implantiert mit der Sonde ^{111}In und einer anschließenden thermischen Behandlung bei 1100 °C.

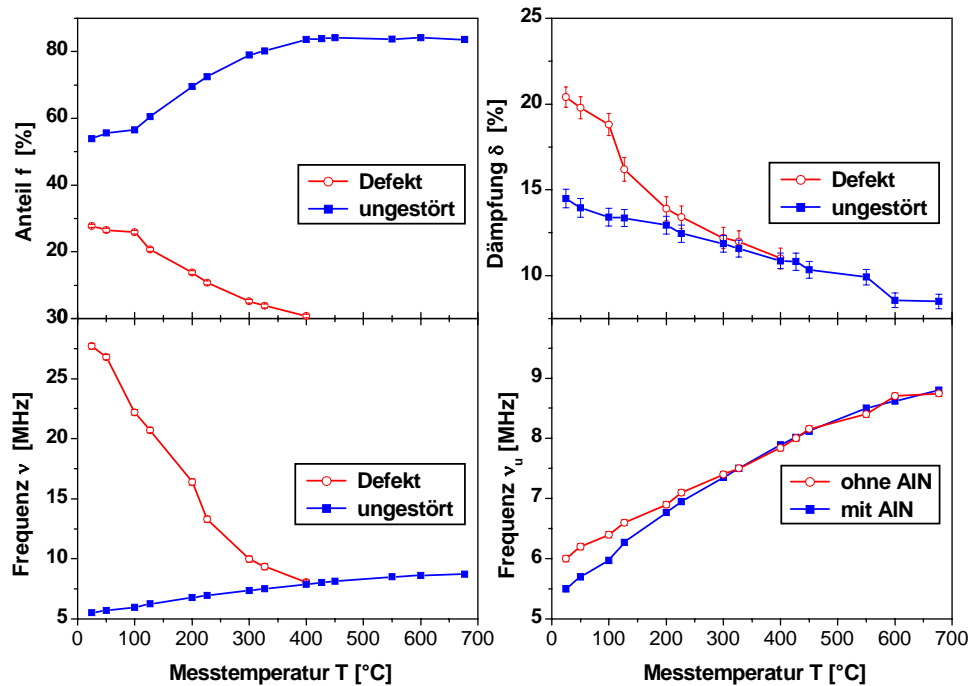


Abbildung 4.3.5: Ergebnisse der theoretischen Anpassung an die PAC-Spektren einer GaN-Probe mit einer AlN-Abdeckung implantiert mit der radioaktiven Sonde ^{111}In .

Zu sehen sind die Änderungen der Frequenzen, Dämpfungen und der Sondenanteile in ungestörter und gestörter Umgebung in Abhängigkeit von der Messtemperatur (Quadrate: ungestörte Gitterplätze, offene Kreise: gestörte Gitterplätze).

Das Bild rechts unten zeigt noch einmal die temperaturabhängige Änderung der ungestörten Frequenz für die GaN-Probe mit einer AlN-Abdeckung (volle Quadrate) und einer Referenzmessung an GaN ohne AlN-Schicht (offene Kreise) [Rus 01].

Bei Raumtemperatur lässt sich der die Störumgebung produzierende Defekt mit der Quadrupolkopplungskonstante $\nu_d = 27,7(2)$ MHz und einer Dämpfung von $\delta_d = 28,4(6)$ % mit einem Anteil von $27,8(3)$ % beschreiben. Zu höheren Messtemperaturen wird dieser Anteil zu Gunsten einer kosinusförmigen Frequenz aufgehoben, die man nur für einen einheitlichen EFG erwartet. Ab einer Messtemperatur von 400°C lassen sich diese beiden Anteile selbst mit dem Fit-Programm nicht mehr klar trennen. Ein detaillierter Verlauf ist in Abbildung 4.3.5 dargestellt.

Interessanterweise bleibt der polykristalline Anteil unabhängig von der Messtemperatur weitgehend konstant bei etwa $16(2)$ % mit einem leicht fallenden Wert, aber immer noch starken Dämpfung von ca. $69(8)$ %.

Die Abweichung der Quadrupolkopplungskonstanten in Abbildung 4.3.5 (unten rechts) verdeutlicht den Einfluss der AlN-Abdeckung auf das komplette GaN Gitter bis zu einer Messtemperatur von 300°C .

4.4 Gallium-Nitrid (GaN) auf alternativen Substrat Silizium

Als interessante Alternative zum Saphir Substratmaterial bietet sich Silizium(111) an. Wie im Kapitel 1.4 gezeigt weist Silizium(111) aufgrund abweichender Gitterparameter zu GaN eine große Gitterfehlpassung von etwa 17 % auf, eine ähnliche Gitterfehlpassung wie Saphir, wodurch beim Wachsen hohe Defektdichten produziert werden.

Andererseits bietet Silizium wegen seiner sehr guten Wärmeleitfähigkeit die größeren Möglichkeiten für die Hochleistungselektronik. Zusätzlich ist kein anderes Substratmaterial in solch hoher Qualität und zu so günstigen Preisen erhältlich wie Silizium.

Neben der großen Gitterfehlpassung wird die Epitaxie durch Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den individuellen Wachstumsbedingungen der typischen Gruppe-III-Nitriden (Al, Ga, In, N) erschwert.

Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat kommt es beim Abkühlen von Wachstums- auf Raumtemperatur zur thermischen Verspannung in den Schichten. Diese Spannung wirkt in der senkrecht zur Wachstumsrichtung liegenden a-b-Ebene. Sie kann über die Quadrupolmomente der Gallium- und Stickstoffkerne berechnet werden (s. Anhang A).

In der Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Daten zusammengefasst, die die Abweichung der Parameter der Substratmaterialien Silizium(111) und Saphir von GaN bzw. AlN präsentieren.

Material	GaN	AlN	Al ₂ O ₃ (0001)	Si (111)
Gitterkonstante [nm]	a = 0,3189 c = 0,5185	a = 0,311 c = 0,498	a = 0,4758 c = 1,299	a = 0,543
Effektive Gitterkonstante [nm]	a = 0,3189 c = 0,5185	a = 0,311 c = 0,498	$\frac{1}{3}\sqrt{3} \cdot a = 0,2747$	$\frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot a = 0,384$
Gitteranpassung $\left(\frac{a_{\text{GaN/AlN}}}{a_{\text{Substrat}}} - 1 \right)$	-	+2,5 % /GaN	+16,1 % /GaN +13 % / AlN	-16,95 % / GaN -18,9 %/AlN
Thermischer Expansionskoeffizient [10 ⁻⁶ · K ⁻¹]	$\alpha_a = \frac{\Delta a}{a} = 5,59$ $\alpha_c = \frac{\Delta c}{c} = 3,17$	$\alpha_a = 4,2$ $\alpha_c = 5,3$	$\alpha_a = 7,5$ $\alpha_c = 8,5$	$\alpha_a = 2,6$
Thermische Anpassung $\left(\frac{\alpha_{\text{GaN/AlN}}}{\alpha_{\text{Substrat}}} - 1 \right)$	-	+33,1 % /GaN	-25,5 %/GaN -44 %/AlN	+115 %/GaN +61,54 %/AlN

Tabelle 4.1: Gitter- und thermische Fehlanpassung von GaN bzw. AlN an Al₂O₃ (0001) und Si (111) [Mic 00].

Grundsätzlich weisen epitaktisch gewachsene Gruppe-III-Nitridschichten eine extrem hohe Defektdichte in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} auf. Mittels dünner AlN-Zwischenschichten gelingt es sowohl eine kompressive Verspannung aufzubauen, als auch die Defektdichte zu reduzieren. Außerdem dient diese AlN-Pufferschicht einer Passivierung der Si-Oberfläche, um das so genannte „melt-back etching“ zu verhindern. Das Einbringen einer weiteren Zwischenschicht aus SiN bewirkt eine weitere Reduzierung der Defektdichte, bei gleichzeitiger Bildung von nur wenigen neuen Versetzungslinien über den SiN Bereich aufgrund des lateralen Wachstums (ELOG).

Für die Untersuchung des Silizium(111) als Substratmaterial wurden uns einige Proben von Dr. A. Dadgar* zur Verfügung gestellt.

Es ist ca. 750 nm dickes Silizium dotiertes GaN auf Si(111) gewachsen worden. Getrennt werden diese Schichten mit einer etwa 25 nm dicken Silizium dotierten AlN Schicht und einer SiN-Maske (ca 750nm GaN:Si / (SiN-Maske) / 25nm AlN:Si / Si(111)).

Aus den oben besprochenen Gründen wirken auf die GaN-Schicht folgende Verspannungen:

- Si(111)-Substrate verursachen Zugverspannungen im GaN entlang der a- und b-Richtung (Al₂O₃ (0001)-Substrate verursachen Druckspannungen).
- Durch das Dotieren mit Si entstehen weitere Zugverspannungen.
- Durch das Einfügen von in-situ abgeschiedenen SiN-Masken, die zur Reduktion der Versetzungsdichte dienen, entstehen Druckverspannungen.
- Im starken Maße entstehen Druckverspannungen aber auch durch das Einfügen von AlN-Zwischenschichten. Dazu kommt noch mit -17 % eine große Gitterfehlpassung.

4.4.1 Messungen und Ergebnisse

4.4.1.1 Ausheilverhalten der Probe MD 735 (GaN/Si(111)) nach Implantation der Sonde ¹¹¹In

Die radioaktive Sonde ¹¹¹In wurde mit 160 keV in die Probe MD 735 (GaN/Si(111)) mit einer Dosis von $7,2 \cdot 10^{13}$ Ionen/cm² implantiert, wonach ein isochrones Ausheilprogramm zwischen 400°C und 1000°C durchgeführt wurde. Die Anlasstemperatur wurde dabei sukzessive um 100°C erhöht. Zwischen den einzelnen Ausheilschritten wurde dann bei Raumtemperatur jeweils ein PAC-Spektrum aufgenommen. Die berechneten R(t)-Spektren sind in Abbildung 4.4.1 dargestellt. Wie auch bei den GaN-Proben auf Saphir, zeichnet sich im PAC-Spektrum nach der Implantation ein schneller Abfall der Anisotropie ab, der durch eine stark gestörte Sondenumgebung hervorgerufen wird.

* Dr. A. Dadgar, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Erst nach Tempern über 300°C bilden sich eine langsame Frequenz heraus, deren Anteil sich mit zunehmender Ausheiltemperatur sichtlich erhöht. Die Spektren lassen sich unter der Annahme von drei Anteilen reproduzieren: einen ungestörten Anteil f_u , einen stärker gedämpften Defektanteil f_d , sowie einen stark gedämpften Anteil f_g , der die Sonden in einer gestörten Umgebung und die Abweichung der Anisotropie beschreibt.

Wie aus Abbildung 4.4.2, wo die Änderung der Hyperfeinparameter der drei Anteile dargestellt ist, zu entnehmen ist, sehen nach dem Ausheilen bei 400°C etwa 17(1) % aller ^{111}In -Sonden eine ungestörte Umgebung mit einer Dämpfung von $\delta_u = 12(1)$ %. Für diesen Anteil wird die bekannte Orientierung des Gitterfeldgradienten entlang der \hat{c} -Achse angenommen. Die Frequenz wird hier mit einem Wert von 9,1(3) MHz angefittet. Durch schrittweises Erhöhen der Anlasstemperatur auf 700°C nehmen sowohl die Frequenz als auch die Dämpfung des ungestörten Anteils sukzessive bei jedem Temperschnitt ab und betragen $\nu_u = 8,7(3)$ MHz und $\delta_u = 4,3(5)$ %. Der Anteil dagegen steigt in diesem Temperaturintervall auf 40(1) % an. Während die Frequenz und Dämpfung nach dem nächsten Temperschnitt bei 800°C leicht abnehmen, bleibt der Anteil konstant. Ein Ausheilen bei 1000°C führt dann dazu, dass der ungestörte Anteil sich etwas reduziert. Die Frequenz und die Dämpfung steigen dagegen leicht an. Die Frequenz beträgt nach dem Ausheilen bei 1000°C $\nu_u = 8,7(5)$ MHz mit einer Dämpfung $\delta_u = 4,3(5)$ %. Der Anteil geht auf 36,5(8) % zurück.

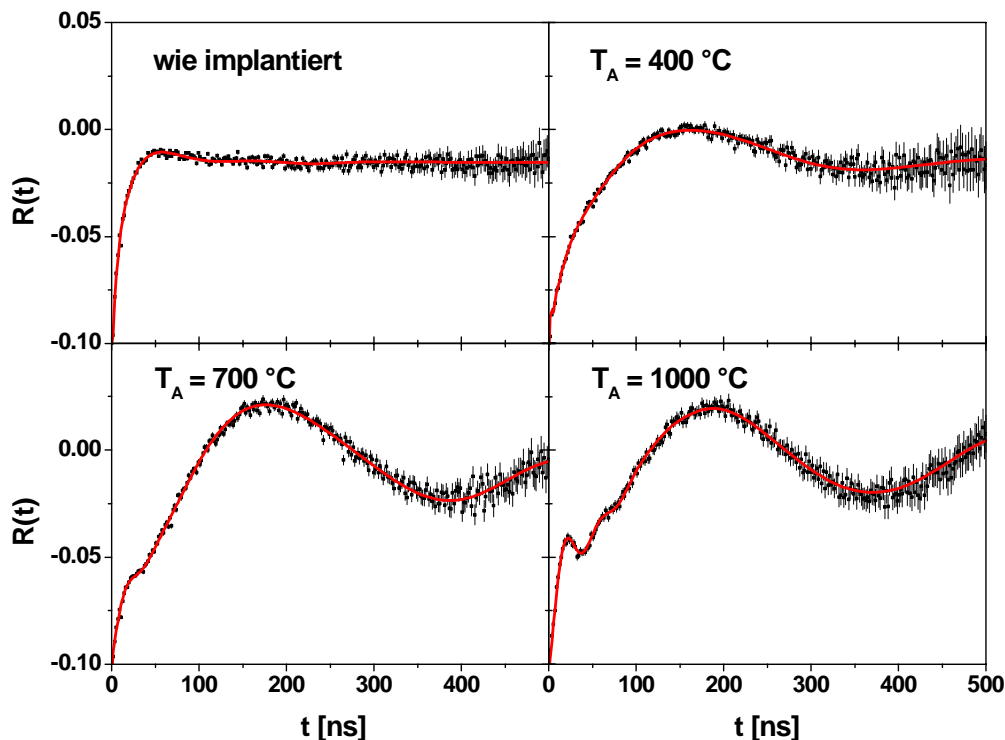


Abbildung 4.4.1: Das Ausheilverhalten von GaN/Si(111) (MD 735) implantiert mit ^{111}In : PAC-Spektren direkt nach Implantation und Ausheilen bei 400°C , 700°C und 1000°C mit anschließender Messung bei Raumtemperatur in Raghavan-Geometrie.

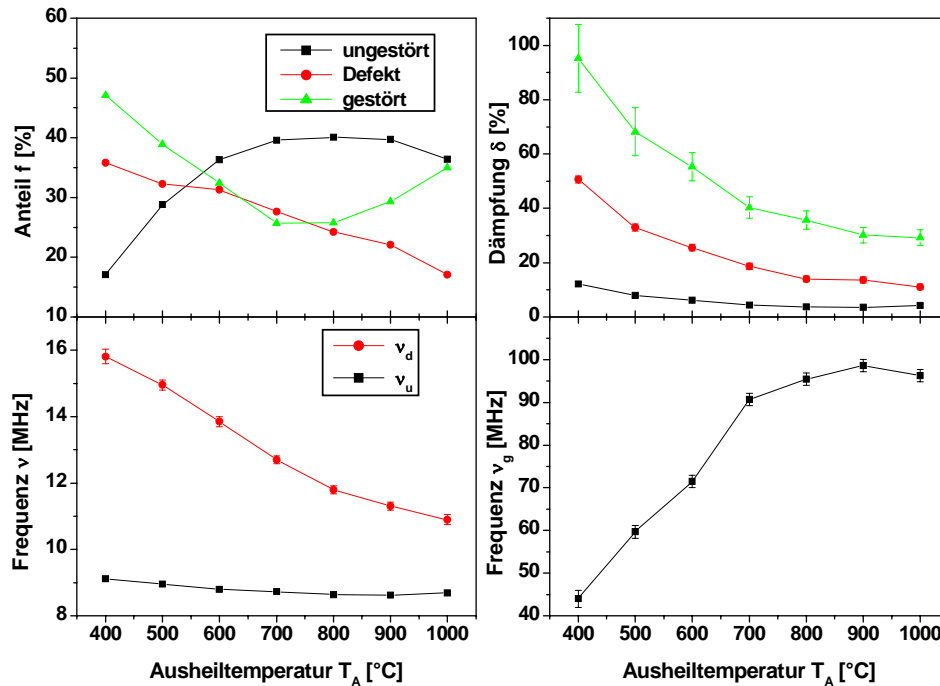


Abbildung 4.4.2: Ausheilverhalten von GaN auf Silizium(111) implantiert mit der Sonde ^{111}In : Verlauf der Anteile, der zugehörigen Frequenzen und ihre Dämpfungen in Abhängigkeit der Anlasstemperatur T_A .

4.4.1.2 Diskussion des ungestörten Anteils

Die sukzessive Abnahme des Feldgradienten basiert darauf, dass beim Tempern die Gitterverzerrung durch Relaxation der implantierten Schicht abgebaut wird.

Zweitens wird aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von GaN und Si(111)-Substrat eine Zugspannung in der a-b-Ebene des GaN verursacht, die eine Reduzierung des resultierenden EFG zur Folge hat.

Eine Reduzierung der Dämpfung zu höheren Ausheiltemperaturen deutet ebenso auf ein partielles Ausheilen der unmittelbaren Sondenumgebung hin, was mit einem Ausheilen des Gitters im Einklang steht.

Die Zunahme des Anteils der ungestörten Sondenatome zwischen 400°C und 700°C hängt ebenfalls mit dem Ausheilen des Gitters zusammen. Oberhalb von 1000°C tritt wahrscheinlich die Zersetzung des GaN durch Abdampfung des Stickstoffes an der Oberfläche ein. Deshalb setzt hier eine Reduzierung des ungestörten Anteils ein, wodurch auch die Dämpfung wieder steigt.

4.4.1.3 Verhalten der Sonden in einer gestörten Umgebung

Der Defektanteil beträgt nach dem Ausheilen bei 400°C $f_d = 36(1)$ %, nimmt dann aber nach jeder Erhöhung der Ausheiltemperatur kontinuierlich ab und beträgt nach einer Anlasstemperatur von 1000°C nur noch 17(1) %.

Bei der Beobachtung der zugehörigen Quadrupolkopplungskonstante ν_d zeigt sich nach einer Anlasstemperatur von 400°C zunächst eine Frequenz von 15,8(5) MHz. Dieser Wert fällt dann zu höheren Anlasstemperaturen immer mehr ab und erreicht nach dem Ausheilen bei 1000°C einen Wert von 11(1) MHz.

Deutlicher als die monotone Abnahme der Frequenz sieht man die begleitende Reduktion der zugehörigen Dämpfung von $\delta_d = 51(2)$ % nach einer Ausheilung bei 400°C auf 11(1) % nach dem Anlassen bei 1000°C.

Auch das Verhalten des Defektanteils würde auf ein Ausheilen des Gitters hindeuten.

4.4.1.4 Diskussion des gestörten Sondenanteils

Die Fitangpassung an die R(t)-Spektren erfordert einen weiteren Anteil. Die Auswirkung des dritten Anteils ist schon in den R(t)-Spektren ersichtlich. Der Anfang des Spektrums nimmt eine andere Form an. Nach Anlasstemperaturen über 500°C ist dann ein Frequenzanstieg sichtbar, der sich durch einen immer steileren Anisotropieabfall in den Spektren widerspiegelt (siehe Abb. 4.4.1).

Nach dem Tempern bei 400°C erhält man für 47(4) % aller Sonden eine stark gedämpfte ($\delta_g = 96(10)$ %) Frequenz. Mit diesem Anteil wird eine breite Verteilung verschiedener Feldgradienten um den Sondenatom um einen Mittelwert von $\nu_g = 44(2)$ MHz beschrieben.

Die abfallende Dämpfung (Abbildung 4.4.2) auf $\delta_g = 29(3)$ % nach der Anlasstemperatur von 1000°C und der zuerst abnehmende Anteil von $f_g = 37(1)$ % nach dem Ausheilschritt bei 400°C auf 25(1) % nach Tempern bei 700°C der Sonden in gestörter Umgebung würden wiederum auf ein Ausheilen des Gitters hindeuten.

Zu klären bleibt der Anstieg der Frequenz auf $\nu_g = 90(2)$ MHz nach dem Tempern bei 700°C in Abhängigkeit steigender Anlasstemperaturen, die sich für höhere Ausheiltemperaturen nur leicht ändert. Dieser, durch eine weitere Störung erzeugte EFG ist im Gegensatz zu den Implantationsdefekten einkristallin anfittbar. Der zugehörige Anteil nimmt von anfänglichen $f_g = 26(1)$ % nach dem Tempern bei $T_A = 700^\circ\text{C}$ auf Kosten des Defektanteils auf 35(1) % nach dem Ausheilen bei 1000°C zu. Gleichzeitig nimmt die Dämpfung von $\delta_g = 40(3)$ % nach dem Anlassen bei 700°C auf 29(2) % nach dem Ausheilen bei 1000°C ab.

Eine mögliche Erklärung wäre die entstehende Gesamtverspannung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung der einzelnen Materialien (Si(111)-Substrat - Zugverspannung, durch das Dotieren mit Si weitere Zugverspannung, SiN-Maske und AlN-Zwischenschicht verursachen Druckspannungen), was zu Versetzungen entlang bestimmter Kristallachsen führen kann. Vergleichbar ist das Auftreten eines Effektes in GaN auf einem Saphir-Substrat,

was mit einer AlN-Schutzschicht abgedeckt wurde (Kapitel 4.3). Allerdings tritt hier eine deutlich kleinere Frequenz auf ($\approx 25(1)$ MHz).

Denkbar für das Auftreten des neuen EFG ist auch ein Heranspringen von Defekten an die Sonde aus der weiteren Umgebung, was mit der Reduktion des Defektanteils zu Gunsten des neuen EFG im Einklang stehen würde.

Eine Festlegung auf eine bestimmte Störung ist an dieser Stelle aus Sicht der PAC nicht möglich.

4.4.2 Variation der Indiumkonzentration, sowie die Abhängigkeit von der SiN – Maske

Eine geplante Messung der Abhängigkeit des GaN auf Silizium(111) von der SiN-Schicht wurde gleichzeitig zu einer von der implantierten Dosis abhängigen Messung.

Dazu wurde bei den Proben (MD 735, MD 736, MD 737 und MD 739) laut Dr. A. Dadgar* eine Variation der Keimschicht (SiN-Maske) vorgenommen, indem man die SiN Wachstumszeit variierte, was in der Regel eine reduzierte Versetzungsdichte bewirkt.

Die SiN Maskierungszeiten:

MD 735 SiN(30 s), MD 736 SiN(60 s)
MD 739 SiN(75 s), MD 737 SiN(90 s)

Die Implantation mit unterschiedlichen Dosen erlaubte dann gleichzeitig eine Indiumkonzentrationsmessung an GaN-Proben auf Silizium(111).

Die Indiumkonzentration:

$$\text{MD 735 } N_D = 7,2 \cdot 10^{13} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}, \text{ MD 736 } N_D = 9,0 \cdot 10^{13} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}, \text{ MD 737 } N_D = 1,7 \cdot 10^{14} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$$

In einem isochronen Temperprogramm wurde dann das Ausheilverhalten der Proben untersucht. Die Probe (MD 735) wurde dabei am ausführlichsten untersucht (siehe Kapitel 4.4.2). Die Anlasstemperatur wurde sukzessive um 100°C erhöht und zwischen den einzelnen Ausheilschritten jeweils das PAC-Spektrum aufgenommen. Da die Proben parallel vermessen wurden, fiel aufgrund einer guten Statistik das Messprogramm bei den anderen Proben kürzer aus. So z.B. wurde die Probe (MD 736) zwischen 400°C und 900°C und die Probe (MD 737) zwischen 400°C und 800°C gemessen. Ausgewählte PAC-Spektren sowie die Ergebnisse der theoretischen Anpassung an die gemessenen Spektren sind in Abbildungen 4.4.3 und 4.4.5 dargestellt. Eine ausführlichere Darstellung der R(t)-Spektren der Proben MD 736 und MD 737 siehe (Anhang B).

* Dr. A. Dadgar von der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

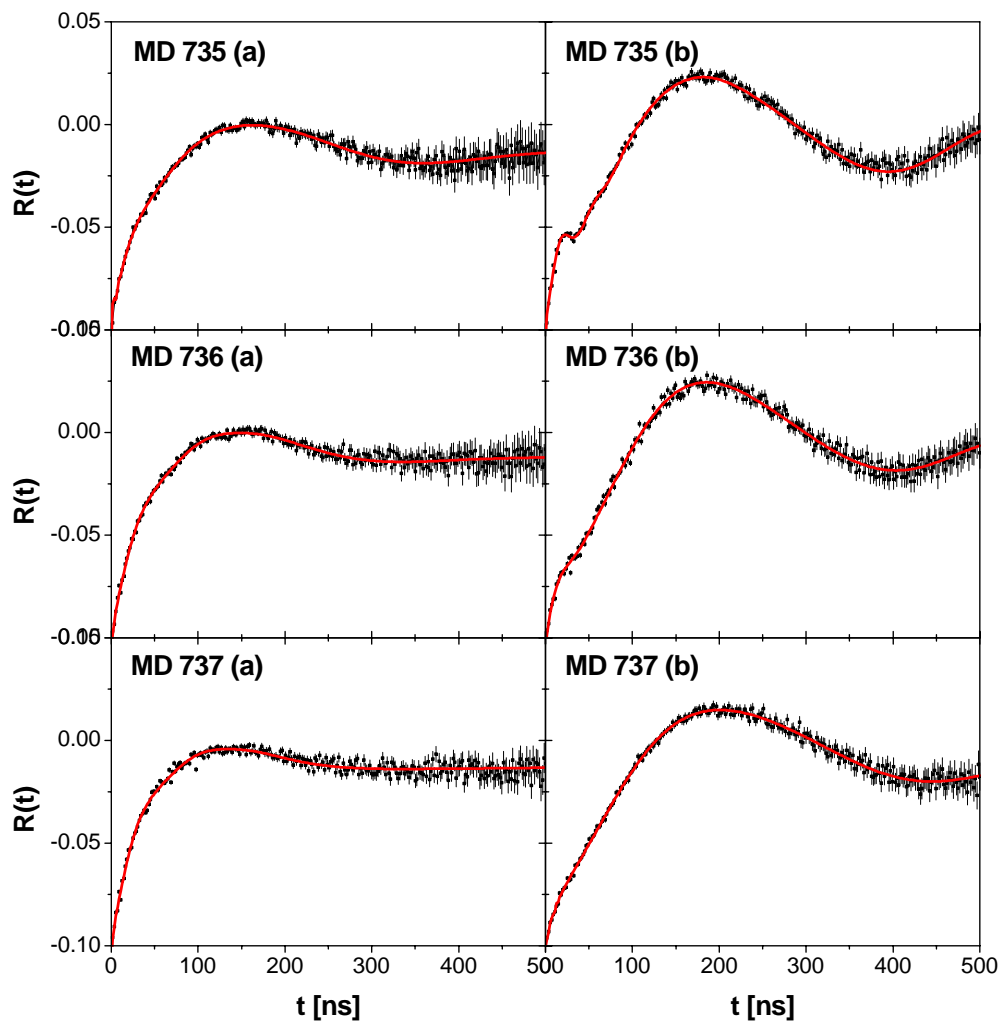


Abbildung 4.4.3: PAC-Spektren nach einer ^{111}In - Implantation der Proben MD 735, MD 736 und MD 737 nach dem Tempern bei 400°C (a), sowie nach dem Ausheilschritt bei 800°C (b).

Nicht unerwartet sind die niedrigeren Anteile ungestörter Sonden und höhere Dämpfungen bei höheren Implantationsdosen. Hier ist ein deutlicher Effekt der größeren Defektdichte korrelierter Implantationsschäden sichtbar. Man erhält einen größeren Anteil an Sonden mit verschiedenen Defekten in der näheren Umgebung der Sonde. Der steigende Anteil der ungestörten Sonden und die fallende Dämpfung mit der Ausheiltemperatur weisen auf ein Ausheilen der Schäden hin. Die Quadrupolkopplungskonstante ν_u der ungestörten Sonden bei unvollständiger Ausheilung des Gitters (d.h. bis zu einer Anlasstemperatur von 700°C) zeigt eine klare Korrelation mit der Implantationsdosis. Nach dem Ausheilen bei 400°C steigt die Frequenz deutlich mit der Dosis an. Abbildung 4.4.4 soll den Zusammenhang verdeutlichen. Röntgenuntersuchungen von K. Lorenz [Lor 02] deuten auf die Erzeugung von mechanischen Spannungen im Kristall während der Implantation hin. Es wird die Ausbildung eines Satellitenpeaks im XRD-Spektrum zu kleineren Winkeln beobachtet, ein Hinweis auf eine größere c-Gitterkonstante, was einer Expansion des Gitters entspricht. Die Aufweitung des Gitters

verbindet man mit dem Einbau von Fremdatomen und Implantationsschäden. Dies deckt sich mit den XRD-Messungen. Dort wird dosisabhängig kein Anstieg der Intensität der beobachteten Schulter auf dem (0002)-Reflex beobachtet, sondern eine Verschiebung der Schulter zu kleineren Winkeln und damit eine stärkere Aufweitung des Gitters. Es handelt sich hier also nicht um einen mikroskopischen Effekt in der Umgebung der einzelnen Sonden, sondern um den Aufbau eines makroskopischen Verzerrungsfeldes in der gesamten implantierten Schicht.

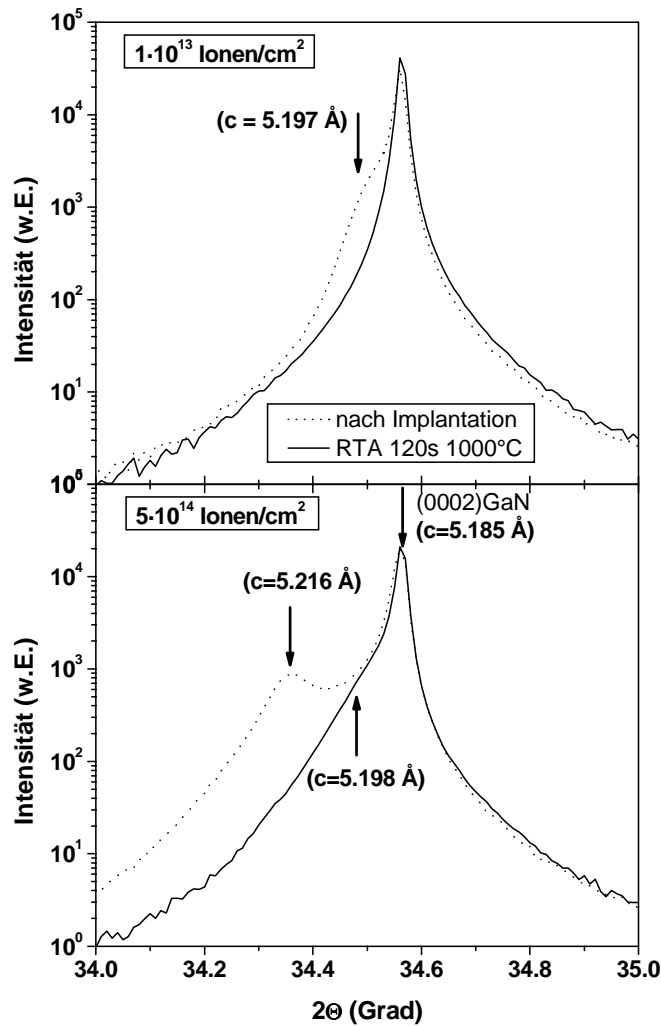


Abbildung 4.4.4: XRD-Messungen an GaN auf Saphir direkt nach der Implantation von In und nach anschließender Ausheilung für 120 s bei 1000°C für zwei verschiedene Implantationsdosen.

Anschließendes Ausheilen der Gitterschäden baut die im Kristall induzierten Spannungen wieder ab, die Gitterverzerrung geht durch Relaxation der implantierten Schicht zurück und der Gitterfeldgradient wird kleiner. In den XRD-Messungen wird dies über den Rückgang des Defektpeaks beim Tempern ersichtlich. In Proben mit geringerer Dosis verschwindet der Defektpeak nach Ausheilen der Probe bei 1000°C. In höher implantierten Proben wird die Defektschulter nicht komplett abgebaut. Es kann also nicht die gesamte Spannung abgebaut werden.

Etwas unerwartet ist dagegen die Abhängigkeit des Hyperfeinfeldes der Sonden in ungestörter Umgebung bei Anlasstemperaturen über 700°C. Eigentlich sollten die Frequenzen unabhängig von der Implantationsdosis nach Anlasstemperaturen von 1000°C zu einem Wert konvergieren, da bei gut ausgeheilten Proben ein vollständiger Abbau der Spannungen erwartet wird unabhängig der ursprünglichen Gitterschädigung. Oder die höher dosierte Probe sollte immer noch eine höhere Frequenz besitzen. Die Messungen dagegen zeigen einen unterschiedlichen Frequenzverlauf der verschiedenen Proben. Anders als erwartet erhält man für die Probe (MD 737) einen deutlich geringeren Frequenzwert in Vergleich zu der Probe (MD 735). Dieses kann nur mit dem Einfluss der SiN-Schicht in Verbindung gebracht werden. Je dicker die SiN-Maske, desto kleiner wird die ungestörte Frequenz. Dies wiederum würde das Auftreten des neuen Defektes in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur als thermische Diskrepanz zwischen der AlN-Schicht und der GaN-Schicht bekräftigen. Die SiN-Maske fungiere somit als Stress abbauend.

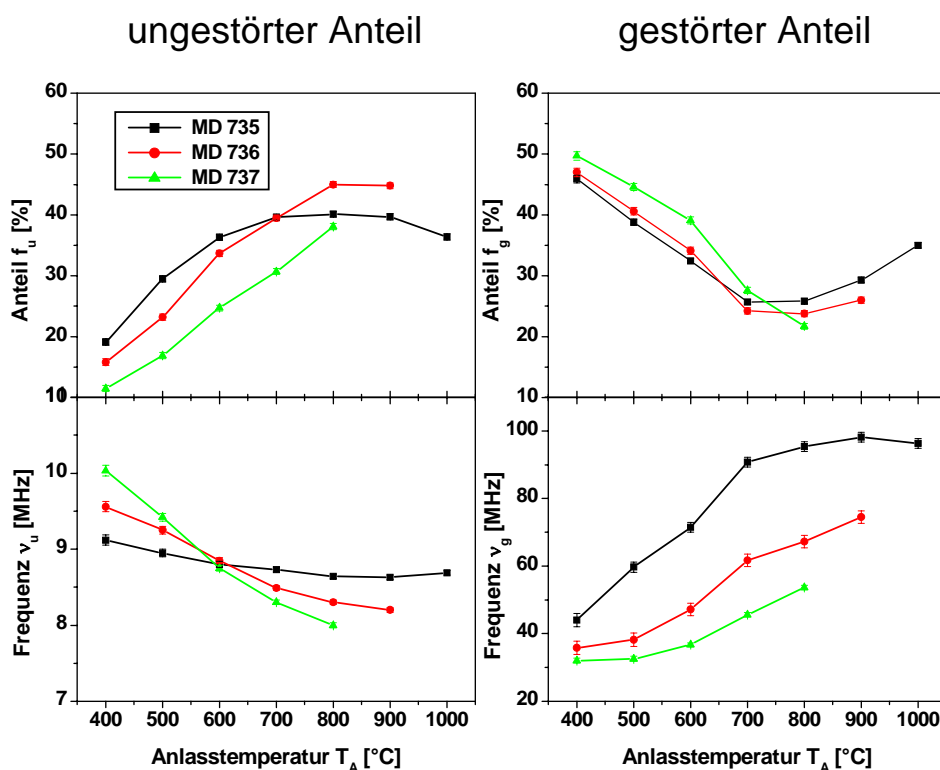


Abbildung 4.4.5: Einfluss des Ausheilens auf den Anteil und die Frequenz ν_Q der Sonden in ungestörter und gestörter Umgebung der Proben MD 735, MD 736 und MD 737.

Für alle gemessenen Proben wird ein ungestörter Anteil zwischen 40 und 45 % erreicht, allerdings nach unterschiedlichen Ausheiltemperatur.

Die Dämpfung des ungestörten Gitteranteils zeigt für alle Proben einheitlich eine abfallende Tendenz hin zu besserer Ausheilung. Erst nach Anlassen über 900°C beobachtet man einen leichten Wiederanstieg der Dämpfung, was mit einer beginnenden Zerstörung der Proben zusammenhängt. Auch hier erkennt man eine Dosisabhängigkeit über das gesamte Temperaturintervall.

Das Verhalten des gestörten Anteils bestätigt auch die erwartete Abhängigkeit zur implantierten In-Dosis. Es wird ein höherer Mittelwert der Quadrupolkopplungskonstante für niedriger implantierte Proben beobachtet. Ein Tempern bei 400°C ergibt für die theoretische Anpassung einen Wert der Frequenz ν_g von 44(2) MHz für die Probe MD 735, 36(2) MHz für die Probe MD 736 und 32(2) MHz für die Probe MD 737. Dies liegt daran, dass der auftretende Effekt mit der schnellen Frequenz um die 96(3) MHz bei höher dosierten Proben von mehreren EFGs überlagert wird. Diese befinden sich allerdings in weiterer Entfernung zur Sonde und erzeugen dadurch einen kleineren elektrischen Feldgradienten, womit sich im Mittel eine langsamere Frequenz ergibt.

Als nächstes beobachtet man den Einfluss der SiN-Schutzschicht, der sich vor allem auf die einzelnen Anteile auswirkt. So erfahren z.B. in Abhängigkeit der Dicke der SiN-Schicht immer weniger Sonden den nach dem Ausheilen bei 700°C beobachteten schnellen Effekt. Dieser neue Effekt wird als Einfluss der AlN-Zwischenschicht vermutet und wird durch die dickere SiN-Schicht stärker passiviert.

In Zahlen ausgedrückt zeigt der Anteil f_g der Sonden in gestörter Umgebung nach dem Ausheilen bei 400°C eine Korrelation zur implantierten In-Dosis und beträgt für die Proben 46(1) % (MD 735), 47(1) % (MD 736) und 49(1) % für die Probe MD 737. Weitere Ausheilschritte ergeben für alle Proben eine Reduktion des Anteils zu höheren Anlasstemperaturen zu Gunsten des Anteils ungestörter Sonden bzw. des Defektanteils. Nach dem Tempern bei 800°C beobachtet man eine relativ starke Abhängigkeit von der SiN-Schicht. Der gestörte Anteil beträgt für die Probe MD 735 26(1) %, 24(1) % für die Probe MD 736 und unter 22(1) % für die Probe MD 737. Höhere Anlasstemperaturen steigern den Anteil weiter.

4.5 Zusammenfassung der Messergebnisse an GaN

Im Rahmen dieser Arbeit sind einige Ausheilverfahren an mit ^{111}In implantierten GaN-Proben sowohl auf Saphir als auch auf dem alternativen Substratmaterial Silizium(111) überprüft worden. Dazu gehören ein Kurzzeitausheilen in einer RTA-Anlage (Rapid Thermal Annealing) in unterschiedlicher Termperatmosphäre (Stickstoff, Amoniak-Stickstoff-Mischung und unter Vakuum). Des Weiteren wird das Aufwachsen einer AlN-Schutzschicht über die GaN-Schicht untersucht. In Kapitel 4.4 werden Messungen an GaN-Proben auf dem alternativen Substrat Silizium(111) mit einer AlN-Schutzschicht zwischen dem Si(111) und der GaN-Schicht diskutiert. Die GaN- und AlN-Schichten werden bei den vermessenen Proben noch durch eine SiN-Maske getrennt.

In Abbildung 4.5.1 sind einige PAC-Spektren dargestellt und in Tabelle 4.2 sind die Fitparameter der verglichenen GaN-Proben zusammengefasst.

Die PAC-Messungen haben gezeigt, dass in einer Stickstoffatmosphäre und insbesondere in einer Ammoniak-Stickstoff-Mischung höhere Ausheiltemperaturen erreichbar sind im Vergleich zu einem Ausheilen unter Vakuum, jedoch auch hier nicht Anlasstemperaturen oberhalb 1200°C zu erzielen sind ohne sichtliche Oberflächenschäden zu hinterlassen. Durch den hohen Stickstoffpartialdruck von GaN beginnt sich das Material schon bei Anlasstemperaturen unter 1000°C zu zersetzen. Somit sind fast unabhängig von der Termperatmosphäre maximal 64 % der implantierten Indium Sonden an einer strukturellen Erholung des Gitters beteiligt. Das heißt aber auch, dass die restlichen etwa 40 % der Sondenatome sich unverändert in einer gestörten Umgebung befinden.

Eine von A. Stötzler [Stö 00] erwähnte AlN-Maskierung der GaN-Schicht, d.h. das Aufwachsen einer AlN-Schutzschicht, verhinderte die Zersetzung von GaN geringfügig besser, bietet aber keinen ausreichenden Schutz vor der Zersetzung des Materials bei den zur Ausheilung der Proben erforderlichen Anlasstemperaturen. Zusätzlich bilden sich in diesem System oberhalb von 900°C neue Gitterdefekte mit $\nu_Q = 22(1)$ MHz aus, die im Gegensatz zu den Implantationsdefekten aber symmetrisch bezüglich der \hat{c} -Achse von GaN sind.

Somit zeigt die Vielzahl an Experimenten zum Ausheilverhalten von GaN, dass es uns bis jetzt leider nicht gelungen ist ein Tempverfahren zu finden, was uns erforderliche Ausheiltemperaturen erreichen lässt um ein vollständiges Ausheilen der Probe zu erzielen.

Interessant sind auch die Ergebnisse der PAC-Untersuchungen an GaN-Proben auf Silizium(111) als Substratmaterial. Vor allem erkennt man eine deutlich schnellere mittlere Quadrupolkopplungskonstante des ungestörten Anteils ν_u von fast 9 MHz gegenüber etwa 6 MHz für GaN auf Al_2O_3 . Des Weiteren zeigt die theoretische Anpassung an das PAC-Spektrum der Probe (MD 739) nach dem Ausheilen bei 1000°C , dass auch in diesem System (ca 750 nm GaN:Si / (SiN-Maske) / 25nm AlN:Si / Si(111)) fast 50 % der implantierten In-Sonden eine ungestörte Umgebung sehen. Allerdings ist wieder das Auftreten des neuen axialsymmetrischen Defektes zu verzeichnen, was wohl mit der AlN-Zwischenschicht zu verbinden ist. Glücklicherweise lässt sich der Einfluss dieses Defektes mit der SiN-Maske reduzieren. Leider ist die SiN-Schicht einer Maskierungszeit von 75 s nicht ausreichend, um das Auftreten des neuen Defektes zu verhindern.

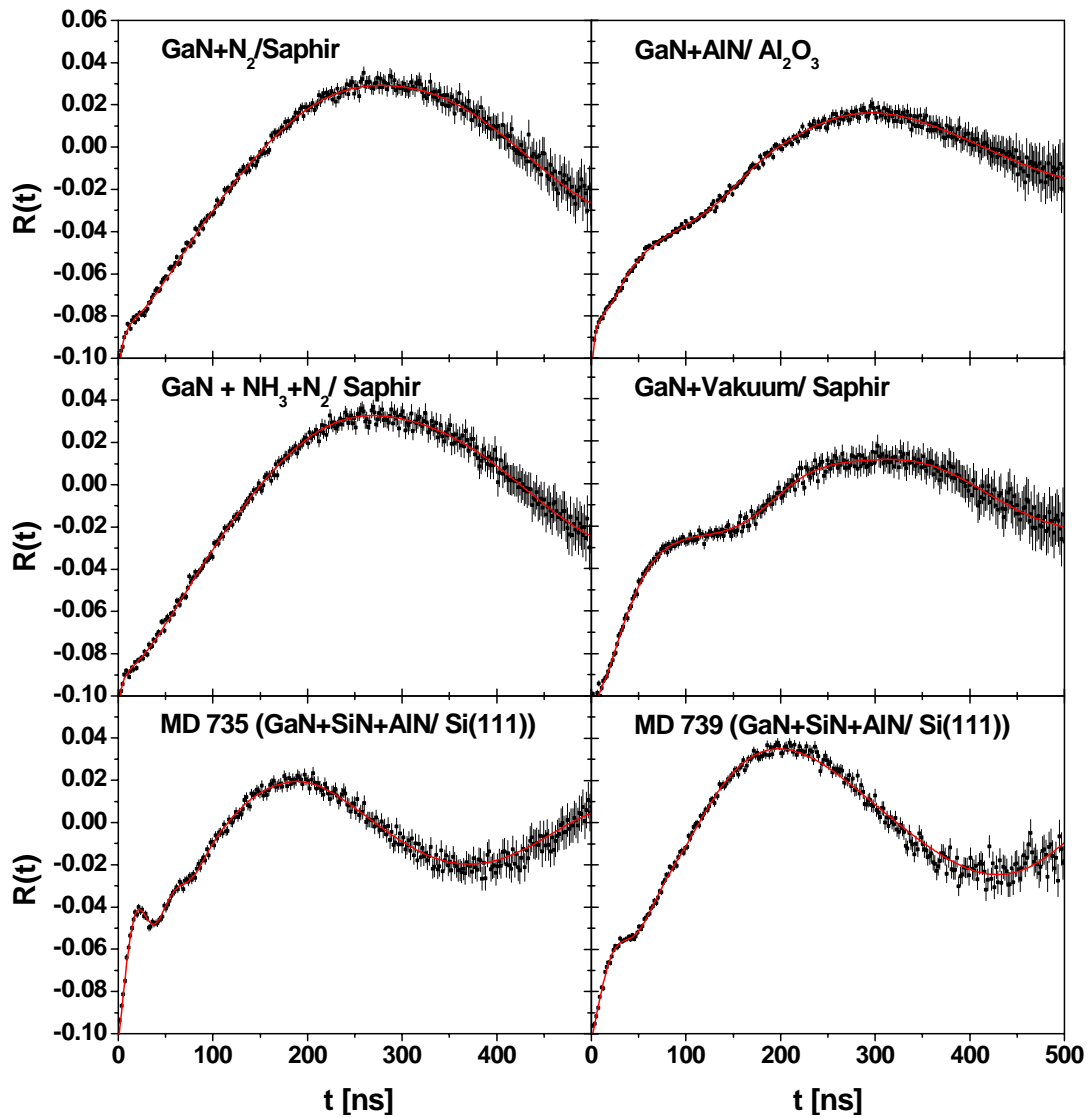


Abbildung 4.5.1: PAC-Spektren einiger GaN-Proben, die nach einer ^{111}In -Implantation bei 1000°C thermisch ausgeheilt wurden.

Die SiN Maskierungszeiten: MD 735 SiN(30 s), MD 739 SiN(75 s)

Die Indiumkonzentration:

Probe	GaN /N ₂	GaN /NH ₃ +N ₂	GaN /Vakuum	AlN+GaN /Saphir	GaN+SiN /Si(111) MD 735	GaN+SiN /Si(111) MD 739
Indium-Dosis ($\cdot 10^{12} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$)	6,3	7,5	11	72	72	4,2

	v_u [MHz]	δ_u [%]	f_u [%]	v_d [MHz]	δ_d [%]	f_d [%]	v_g [MHz]	δ_g [%]	f_g [%]
GaN /N ₂	6,03(5)	6,3(3)	59,8(8)	10,3(1)	44(1)	27,1(4)	128(3)	46(2)	13,1(3)
GaN /NH ₃ +N ₂	6,1(1)	7,8(3)	60,1(8)	10,1(1)	39(1)	26,2(5)	158(6)	65(2)	13,7(3)
GaN /Vakuum	5,6(1)	10(1)	49,4(7)	18,2(2)	26(1)	38,1(7)	70(1)	98(23)	12,5(5)
AlN + GaN/Sap.	5,6(1)	8,9(4)	58,8(7)	25,1(2)	29(1)	23,8(5)	85(1)	99(15)	17,4(4)
GaN+SiN /Si(111) MD 735	8,7(1)	4,4(6)	36,4(5)	10,9(2)	11(1)	17(1)	96(1)	42(2)	35(1)
GaN+SiN /Si(111) MD 739	8,3(1)	3,8(3)	45,4(6)	10,3(2)	8(1)	23,2(7)	74(1)	45(2)	31,4(4)

Tabelle 4.2: Die Fitparameter der in Abbildung 4.5.1 dargestellten GaN-Proben.

Kapitel 5 PAC-Untersuchungen an AlN

5.1 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In

Um das Ausheilen des Implantationsschadens nach einer Implantation der Sonde ^{111}In in AlN beim Tempern zu untersuchen, wurde eine $3,5\ \mu\text{m}$ dicke AlN-Probe mit ^{111}In -Ionen mit einer Dosis von $2,5 \cdot 10^{12}$ Ionen/ cm^2 und einer Energie von 160 keV implantiert und anschließend ein isochrones Temperprogramm zwischen Raumtemperatur und 1000°C durchgeführt. PAC-Spektren nach verschiedenen Temperschritten sowie der Orientierungsmessung sind in Abbildungen 5.1 bzw. 5.3 dargestellt. Spektren bei Anlasstemperaturen bis 500°C zeigen eine deutliche Zunahme der Sonden, die eine ungestörte Gitterumgebung beobachten. Ausheiltemperaturen über 600°C lassen dann das Auftreten eines weiteren elektrischen Feldgradienten erkennen. Aus den Orientierungsmessungen wird die Orientierung des ungestörten Feldgradienten und des neuen EFG entlang der \hat{c} -Achse des Kristalls ersichtlich.

Ein Fit zeigt, dass sich die Daten für Ausheiltemperaturen unter 500°C mit drei Anteilen beschreiben lassen, die unterschiedlichen Umgebungen im AlN-Kristall zugeschrieben werden. Der ungestörte Anteil f_u und der Defektanteil f_d werden dabei einkristallin und die Sonden in einer gestörten Umgebung polykristallin angepasst. Der dritte Anteil f_g weist direkt nach der Implantation eine große Frequenzverteilung $\delta_g = 85(5)\%$ um den Wert $\nu_g = 140(3)$ MHz auf. In Abbildung 5.2 ist der Verlauf dieser Anteile sowie der Frequenzen und Dämpfungen in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur dargestellt. Der Übersicht halber ist in der Abbildung rechts unten noch einmal der Verlauf von ν_u in kleinerem Maßstab dargestellt.

Die ungestörte Frequenz ν_u hat nach der Implantation einen Wert von $31(1)$ MHz, nimmt aber gleich nach dem ersten Temperschritt bei 200°C ihren endgültigen Wert von $29(1)$ MHz an. Der Anteil der ungestörten Sonden f_u beträgt direkt nach der Implantation nur $10(2)\%$ und steigt dann durch Ausheilen auf etwa $30(2)\%$ bei 600°C an. Weiteres Erhöhen der Anlasstemperatur bis auf 1000°C verzeichnet keine Änderung des ungestörten Anteils. Die Dämpfung δ_u fällt während des Temperprogramms kontinuierlich von anfänglich $17(2)\%$ auf etwa $3(1)\%$ ab.

Der Defektanteil f_d , der Sonden in einer leicht gestörten Gitterumgebung beschreibt, wie sie durch Defekte in der weiteren Sondenumgebung oder durch eine Verspannung des Gitters aufgrund der Gitterfehlanspassung zum Substrat entstehen kann, beträgt direkt nach der Implantation etwa $54(3)\%$. Ausheiltemperaturen bis 500°C bewirken nur einen leichten Rückgang des Anteils zu Gunsten des ungestörten Anteils auf etwa $48(3)\%$. Erst weiteres Erhöhen der Anlasstemperatur führt zu einer stärkeren Reduktion des Anteils bis auf $23(2)\%$ nach dem Anlassen bei 1000°C . Allerdings geht die komplette Abnahme des Defektanteils auf Kosten eines neu gebildeten Effektes (siehe weiter unten). Die Frequenz des defekten Anteils beträgt direkt nach der Implantation $\nu_d = 44(1)$ MHz und fällt durch die Erhöhung der Ausheiltemperatur bis auf 1000°C kontinuierlich auf $32(1)$ MHz ab. Die Einwirkung der weiter entfernten Defekte drückt sich in einem von Null abweichenden Asymmetrieparameter ($\eta = 0,5$) aus.

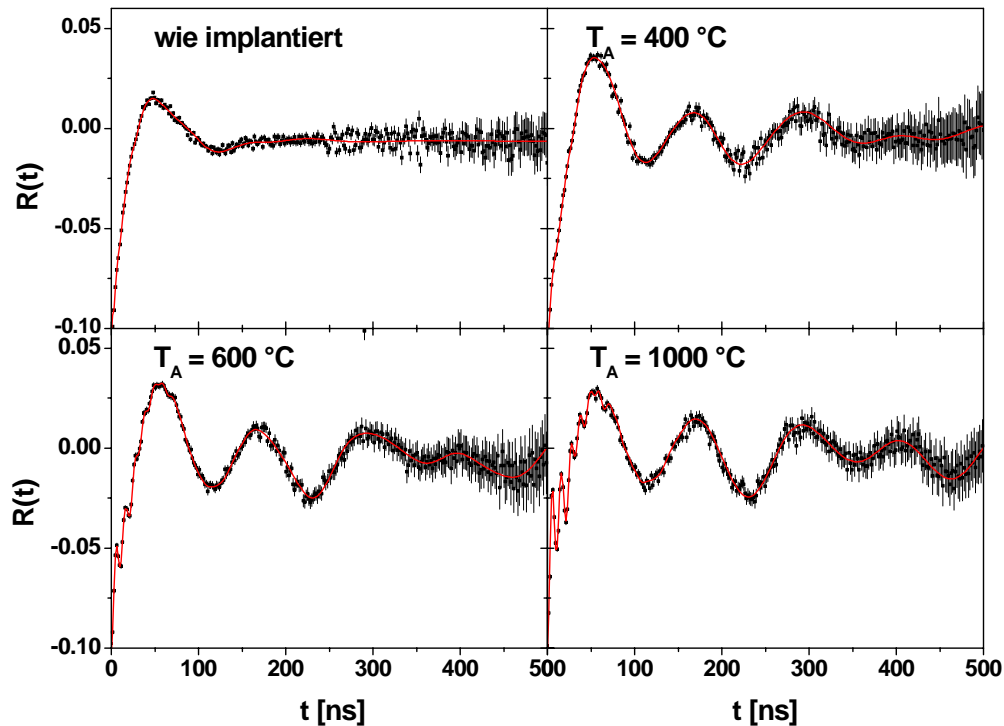


Abbildung 5.1: Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{111}In nach einer Implantation bei 160 keV. PAC-Spektren der Messung direkt nach der Implantation und nach Ausheilen bei verschiedenen Temperaturen.

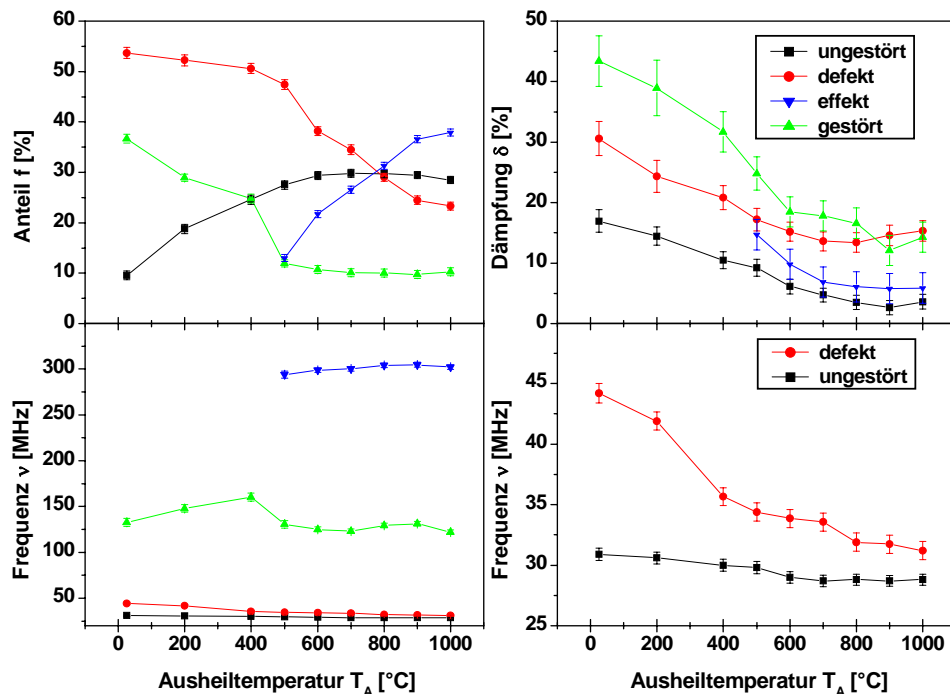


Abbildung 5.2: Ausheilverhalten von AlN implantiert mit der radioaktiven Sonde ^{111}In : Anteile f , Dämpfung δ und Frequenz ν der einzelnen Anteile als Funktion der Anlasteremperatur. Der Übersicht halber sind die Frequenzen des ungestörten und Defekt- Anteils der In-Sonden nochmals in kleinerem Maßstab dargestellt (rechts unten).

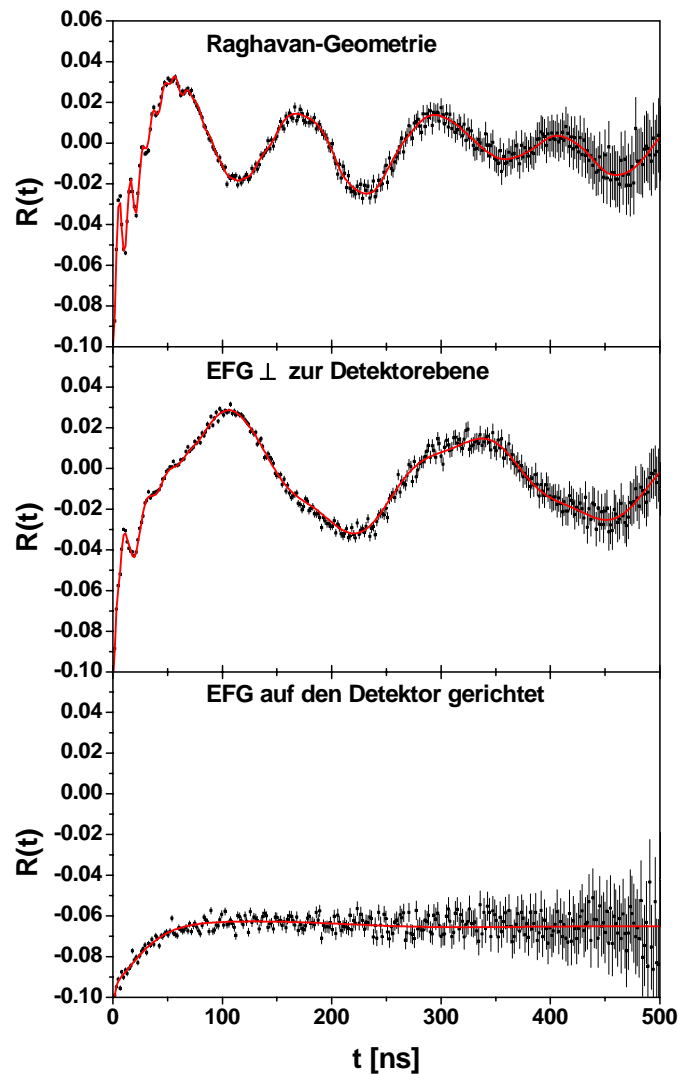


Abbildung 5.3: $R(t)$ -Spektren für ^{111}In in AlN nach Ausheilen bei 1000°C in Raghavangeometrie (oben), mit dem EFG senkrecht zur Detektorebene (Mitte) und auf den Startdetektor (unten). Sie bestätigen, dass beide V_{zz} in Richtung der \hat{c} -Achse des AlN liegen.

Die Dämpfung δ_d des Defektanteils nimmt sukzessive bei jedem Temperschritt ab: von 30(3) % direkt nach der Implantation auf etwa 14(2) % nach dem Ausheilen bei 1000°C . Die Reduzierung des Anteils, der Frequenz und das Abnehmen der Dämpfung deuten auf ein partielles Ausheilen der Sondenumgebung hin. Dieses Verhalten wurde auch in den Messungen an GaN mit der radioaktiven Sonde ^{111}In beobachtet. Die leicht erhöhten Werte gegenüber dem ungestörten Anteil beruhen wohl auf der immer noch bestehenden leichten Verspannung oder auf ein Vorhandensein weiter entfernter Defekte, die sich auf einen Teil der Sonden auswirken.

Der dritte gestörte Anteil der ^{111}In -Sonden zeichnet sich in den $R(t)$ -Spektren analog zu den Messungen in GaN durch einen raschen Anisotropieverlust aus, der durch eine stark gestörte Sondenumgebung hervorgerufen wird. Er wird polykristallin gefittet. Die zugehörige Frequenz ν_g besitzt nach der Implantation den Wert von 133(4) MHz und erhöht sich mit den

nächsten Temperschritten bis zu Anlasstemperaturen von 400°C bis sie ihren maximalen Wert von etwa 160(3) MHz erreicht. Nach höheren Ausheilschritten nimmt diese Frequenz wieder auf 122(3) MHz nach dem Ausheilen bei 1000°C ab. Die zugehörige Dämpfung fällt während des Ausheilprogramms zunächst schnell von 45(4) % direkt nach der Implantation auf 18(3) % bei Anlasstemperaturen von 600°C ab. Beim weiteren Erhöhen der Ausheiltemperatur bis auf 1000°C vollzieht sich dann nur noch ein leichter Rückgang der Dämpfung auf 12(2) %. Diesem EFG sind nach der Implantation etwa 37(2) % aller In-Sonden ausgesetzt. Der Anteil fällt zunächst entsprechend der Zunahme von f_u auf etwa 25(2) % nach dem Tempern bei 400°C ab. Ausheiltemperaturen über 500°C fordern für das Anpassen der R(t)-Spektren, dass fast unverändert etwa 13(2) % aller Sonden eine gestörte (polykristalline) Umgebung sehen.

Wie schon erwähnt erfordert das Anpassen der PAC-Spektren oberhalb einer Anlasstemperatur von 500°C einen weiteren einkristallinen Anteil, dessen EFG axialsymmetrisch entlang der \hat{c} -Achse des Kristalls zeigt (siehe Orientierungsmessungen). Seine Frequenz korreliert kaum mit der Ausheiltemperatur und beträgt in etwa 300(4) MHz mit einer Dämpfung zwischen 15(3) % nach Anlasstemperaturen von 500°C und 6(2) % nach dem Ausheilen bei 1000°C. Der Anteil der Sonden, die diesen neuen Effekt verspüren, wächst gemäß der Abnahme des Defektanteils. Er steigt von ca. 13(1) % nach dem Ausheilen bei 500°C auf knappe 38(1) % nach dem Tempern bei 1000°C. Die Natur dieses Effektes wird später nach der temperaturabhängigen Messung in Kapitel 5.2 diskutiert.

Möglicherweise ist bereits nach dem Ausheilen bei 200°C und 400°C ein geringer Anteil der In-Sonden diesem Effekt unterworfen, der sich aber mit dem Fitprogramm noch nicht von den gestörten (polykristallinen) Sonden abseparieren lässt. Dies würde erklären wieso die polykristalline Frequenz zuerst ansteigt und ab 500°C wieder fällt.

5.2 Temperaturabhängige Messungen

Für die temperaturabhängige Messung wird die radioaktive Sonde ^{111}In in eine 3,5µm dicke AlN-Probe mit einer Implantationsenergie von 160 keV und einer Dosis von $3 \cdot 10^{12}$ Ionen/cm² implantiert. Anschließend wird die Probe für 120 s bei 1000°C thermisch behandelt. Die aufgenommenen PAC-Spektren bei verschiedenen Messtemperaturen zwischen Raumtemperatur und 600°C sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Wie bei den vorhergehenden Messungen zum Ausheilverhalten wurden zunächst vier Anteile (drei einkristalline und ein polykristalliner Anteil) benötigt, um die Spektren zu reproduzieren. In der Zusammenfassung der Ergebnisse (s. Abbildung 5.5) einer theoretischen Anpassung an die gemessenen R(t)-Spektren ist zur besseren Übersicht die Darstellung des polykristallinen Anteils weggelassen worden.

Aus den Orientierungsmessungen wird angenommen, dass der ungestörte Anteil f_u und der Effekt-Anteil f_E EFGs entlang der \hat{c} -Achse des Kristalls erzeugen. Deshalb wurde für den Fit der Asymmetrieparameter η konstant auf Null gehalten. Erst bei Messtemperaturen über 500°C ist für den Effektanteil aufgrund der hohen Dämpfung die Orientierung des EFG nicht eindeutig bestimmbar.

Für den Defektanteil liefert ein freier Fit ein etwas besseres Ergebnis mit η zwischen 0,2 und 0,4, was durch immer noch bestehende leichte Verspannung oder Defekte in übernächster Umgebung entstehen könnte.

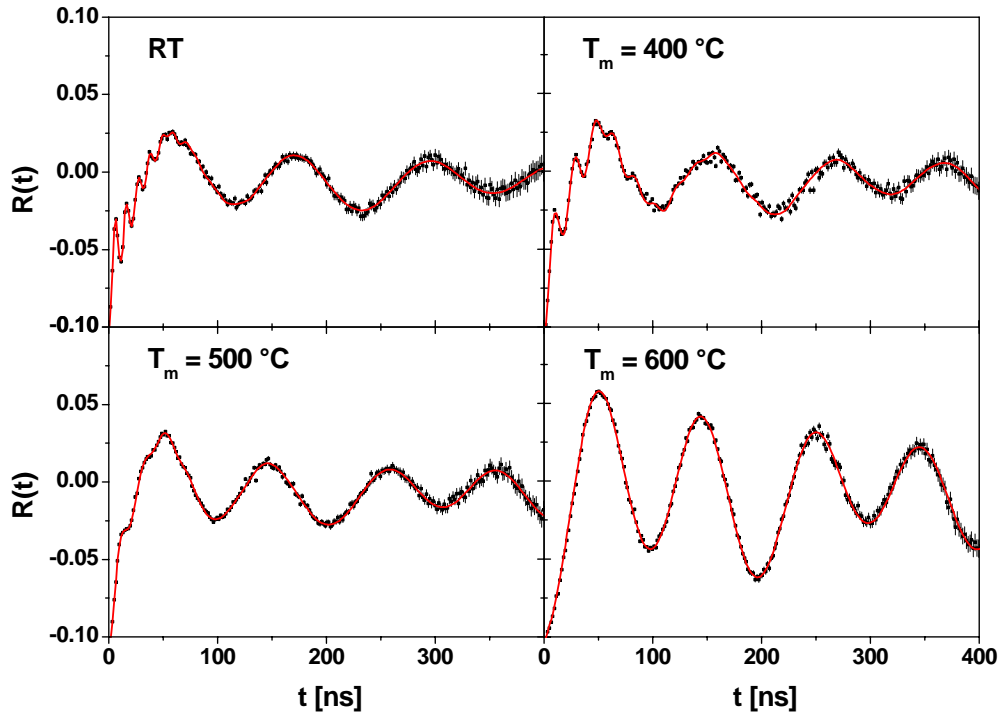


Abbildung 5.4: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in AlN: PAC-Spektren einer bei 1000°C und 120s lang unter N_2 ausgeheilten AlN-Probe bei verschiedenen Messtemperaturen.

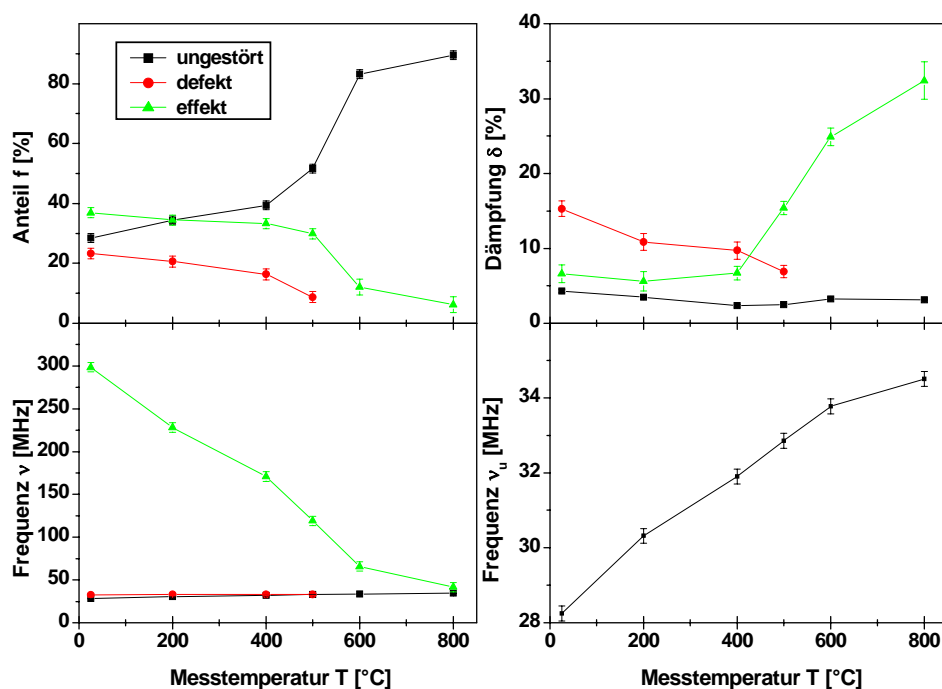


Abbildung 5.5: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in AlN: Fit-Ergebnisse der PAC-Messungen an einer bei 1000°C ausgeheilten AlN-Probe bei verschiedenen Messtemperaturen. Der Übersicht halber ist die Frequenz des ungestörten Anteils der In-Sonden nochmals in kleinerem Maßstab dargestellt (rechts unten).

Die Frequenz des ungestörten Anteils ν_u steigt mit der Messtemperatur zwischen Raumtemperatur und 800°C um 24 % von 28,2(5) MHz bei Raumtemperatur auf 34,9(5) MHz bei 800°C an. Dies ist wohl mit der schon für GaN diskutierten Expansion des Gitters zu verbinden. Auch der zugehörige Anteil verhält sich ähnlich wie für ^{111}In in GaN. Zwischen Raumtemperatur und 400°C verzeichnet f_u lediglich einen leichten Zuwachs von 30(2) % auf 39(2) % und steigt dann zu höheren Temperaturen rasch an auf 85(2) % bei 600°C, was sich noch leicht steigert auf 88 % bei 800°C. Die Spektren bei 600°C und 800°C sind praktisch nur mit dem Gitter-EFG fittbar. Nur etwa 12 % der Sonden beobachten eine gestörte, polykristalline Umgebung. Begleitet wird die Erhöhung des ungestörten Anteils mit einer abnehmender Dämpfung auf unter 2,5(3) % bei einer Messtemperatur von 400 °C. Sie nimmt auch nur leicht auf 3,2(3) % zu bei 600°C bzw. bei 800°C ungeachtet des steilen Anstieges des Anteils.

Der Defektanteil f_d mit einer zwischen $\nu_d = 32,5(9)$ MHz und 34,3(9) MHz leicht steigenden Frequenz lässt sich lediglich bis zu einer Messtemperatur von 500°C von dem ungestörten Anteil abseparieren. Die Dämpfung dieser Frequenz nimmt in diesem Messbereich von etwa 15(1) % auf unter 7(1) % ab. Bei Messtemperaturen über 500°C ist dieser Anteil vom ungestörten Anteil nicht mehr trennbar.

Beim dritten anfittbaren Anteil, der einen neu auftretenden Effekt beschreibt, zeichnet sich eine deutliche Reduzierung der Frequenz ab. Im Messbereich zwischen Raumtemperatur und 500°C fällt sie von anfänglichen 300(3) MHz auf 120(2) MHz ab. Auch die zugehörige Dämpfung geht zwischen RT und 400°C leicht zurück auf unter 7(1) %, steigt dann aber bei einer Messtemperatur von 500°C wieder auf 15(1) % an. Der Anteil der Sonden, der diesem EFG unterlegen ist, bleibt dagegen bei Messtemperaturen bis 500°C weitgehend konstant. Lediglich ein Rückgang von etwa 6(1) % wird in diesem Bereich beobachtet. Bei höheren Messtemperaturen liefert der Fit einen fast kompletten Rückgang des Anteils zu Gunsten des ungestörten Anteils. Die Effekt-Frequenz ν_E nimmt auch bei Messtemperaturen über 500°C weiterhin ab und besitzt bei einer Messtemperatur von 800°C einen Wert von 42(1) MHz. Die Dämpfung der dritten Frequenz nimmt im Temperaturbereich zwischen 500°C und 800°C dagegen weiterhin zu, so dass man aufgrund einer Dämpfung von gut 30(2) % und einem Effekt-Anteil von nur etwa 6,2(5) % diesen Anteil im Fit mit dem kleinen polykristallinen Anteil zusammenschließen kann .

Sowohl die Frequenzen, die Dämpfungen, als auch die einzelnen Anteile zeigen eine völlige Reversibilität. Dies wurde mit Messpunkten bei Raumtemperatur nachgeprüft, die nach den Messungen bei 500°C und 800°C durchgeführt wurden. Die Spektren bei Raumtemperatur stimmen mit der Raumtemperaturmessung, die direkt nach dem der Messreihe vorausgehenden Ausheilschritt durchgeführt wurde, gut überein.

5.2.1 Diskussion des ungestörten EFG

Übereinstimmend mit den Messungen in GaN beobachtet man auch in AlN mit der ^{111}In -Sonde eine Zunahme der ungestörten Frequenz ν_u mit der Temperatur. Die Änderung des EFG mit der Temperatur wurde von K. Lorenz [Lor 02] mit einer thermischen Gitterexpansion in Verbindung gebracht. Zudem wurde eine Simulation mit dem Punktladungsmodell vorgestellt.

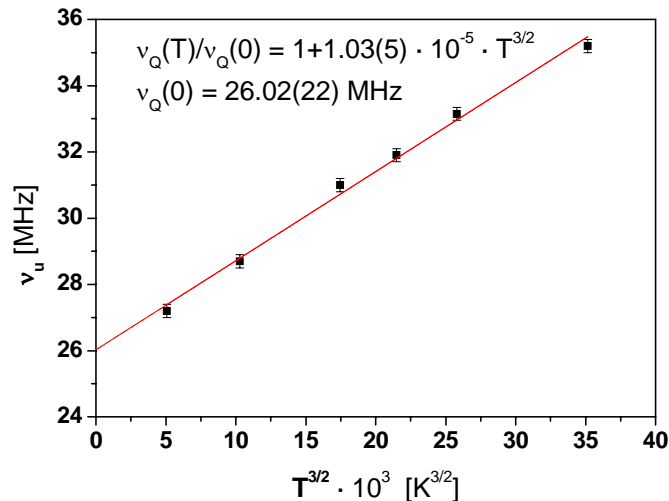


Abbildung 5.6: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in AlN: Verlauf der Gitterfrequenz mit der Messtemperatur aufgetragen gegen $T^{3/2}$.

Über die Temperaturabhängigkeit des EFG in Halbleitern existieren kaum Daten in der Literatur, denn es gibt nur wenige Halbleiter mit hexagonaler bzw. nicht kubischer Kristallstruktur. In nicht kubischen Metallen existieren jedoch umfangreiche Untersuchungen. Es ist gezeigt worden, dass in fast allen Fällen die Temperaturabhängigkeit des EFG durch folgende einfache Relation beschrieben werden kann [Chr 76]:

$$\nu_Q(t) / \nu_Q(0) = 1 - B \cdot T^{3/2} \quad (5.1)$$

Werte für B liegen zwischen $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ und $7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$. Sie sind bis auf wenige Ausnahmen positiv und unabhängig von der verwendeten Sonde. Diese Abhängigkeit wird in Metallen jedoch nicht alleine durch den ionischen Anteil am EFG erzeugt. Zusätzliche Effekte wie Gitterschwingungen und die Leitungselektronen können den EFG ebenfalls beeinflussen. Für die Gruppe III-Nitride ist der Beitrag der intrinsischen Ladungsträger im Leitungsband wegen der großen Bandlücke zu vernachlässigen.

Für die Überprüfung der $T^{3/2}$ Abhängigkeit des Gitter EFG wurden die Werte der ungestörten Frequenz gegen $T^{3/2}$ aufgetragen. Eine Anfitting der Funktion 5.1 liefert eine gute Anpassung an die Daten. Die erhaltenen Fitparameter sind:

$$\nu_u(0) = 26,02(22) \text{ MHz und } B = -1,03(5) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}.$$

Der Parameter B liegt in der gleichen Größenordnung wie er für Metalle gefunden wurde, ist jedoch wie auch der von K. Lorenz [Lor 02] erhaltene Wert für die temperaturabhängigen Untersuchungen an GaN negativ, da der EFG mit der Temperatur ansteigt.

5.2.2 Diskussion des neuen Effektes

Einen bedeutenden Unterschied zu den Messungen in GaN ist das Auftreten einer weiteren Defekt-Frequenz. Erstaunlich ist dabei die völlige Reversibilität des Effektes bis 800°C, d.h. die Frequenz und der Anteil nehmen mit der Temperatur ab und treten bei Raumtemperatur wieder voll auf. Der große Wert von $\nu_E = 300$ MHz ist charakteristisch für eine Abweichung von der regulären Gitterstruktur in unmittelbarer Umgebung zur Sonde und die geringe Dämpfung der Frequenz weist auf eine Abweichung mit einer definierten Struktur hin. Orientierungsmessungen bestätigen die Ausrichtung des EFG entlang der \hat{c} -Achse des Kristalls.

Favorisiert zur Interpretation dieses Effektes ist durch die Untersuchungen zum Ausheilverhalten der Sondenumgebung und durch die Messung des temperaturabhängigen Verhaltens des Gitter-EFG ein Modell des heranspringenden Defektes, d.h. bedingt durch Anlasstemperaturen über 500°C springt ein Defekt aus der übernächsten Nachbarschaft in die direkte Umgebung der In-Sonde. Da der EFG $\sim 1/r^3$ ist, ist der rasche Anstieg der Frequenz erklärbar. Interessanterweise zeigt sich bei den Untersuchungen zur Ausheilung die Beobachtung, dass ab einer Tempertemperatur von 600°C kein weiteres Ausheilen der Sondenumgebung stattfindet, sondern lediglich eine Änderung der Defektlage.

Die Natur dieses Defektes konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. So wird z.B. während des MOCVD-Wachstums bzw. während des Abkühlens nach dem Wachstum in relativ großen Mengen ($10^{18} - 10^{19} \cdot \text{cm}^{-3}$) Wasserstoff eingebaut. Auch der Gehalt von Sauerstoff ist durch die Herstellung relativ groß. Vor allem aber sind in allen Kristallen Stickstoffleerstellen enthalten und können zusätzlich durch die Implantation entstehen.

Pearton et. al. [Pea 99] beobachten in ihren Untersuchungen einen Verlust von 80 % des Wasserstoffs aus der Probe bei 900°C. Den temperaturabhängigen Messungen ist ein Ausheilschritt bei 1000°C vorausgegangen. Deshalb kann selbst bei dem verwendeten undotierten, n-leitenden Material davon ausgegangen werden, dass beim Tempervorgang ein großer Teil des Wasserstoffes aus der Probe diffundiert. Selbst wenn dies nicht der Fall ist, ist es wegen der geringen Diffusion von Wasserstoff unterhalb von 800°C unwahrscheinlich, dass sich der an den PAC-Sonden eingefangene Wasserstoff bei den verwendeten Messtemperaturen (Temperaturabhängigkeit des EFG) von der Sonde löst.

Sauerstoff nimmt in den Gruppe III-Nitride bekanntlich den substitutionellen Stickstoffplatz ein und bildet einen flachen Donator mit etwa 30 meV [Kau 99]. Der Sauerstoff kann aber auch ein zusätzliches Elektron aufnehmen. Dabei ändert er seine energetische Lage in der Bandlücke und wird aufgrund seiner negativen Ladung zu einem tiefen Akzeptor. Somit verursacht Sauerstoff die Bildung von EL2-Defekten oder DX-Zentren. Beides sind metastabile Zustände, die bei geeigneter Anregung in eine andere Konfiguration überführt werden können. Es wird also ein Umschalten zwischen zwei wohl definierten Zuständen erwartet. Diesem widerspricht jedoch die starke Dämpfung der PAC-Spektren bei tiefen Temperaturen [Sch 07].

Somit bleibt als wahrscheinlichster Defekt die Stickstoffleerstelle V_N .

Die leichte Übergröße der Sonde (Ionenradius: $\text{In}(3+) = 81 \text{ pm}$, $\text{Al}(3+) = 53 \text{ pm}$) könnte dafür verantwortlich sein, dass ab einer Ausheiltemperatur von über 500°C weiter entfernte Stickstoffleerstellen an die Sonde heranspringen. Die Symmetrie des erzeugten EFG bezüglich der \hat{c} -Achse des Kristalls legt dann nahe, dass die heranspringende Stickstoffleerstelle den Stickstoffplatz entlang der \hat{c} -Achse einnimmt. Aufgrund der kürzeren Bindungslänge in dieser Richtung ist dies energetisch am günstigsten. Die anderen drei Stickstoffatome auf tetraedrisch angeordneten Plätzen stehen in der nächsten Umgebung eines Al-Platzes in einem bestimmten Winkel zur \hat{c} -Achse. Die drei dadurch erzeugten EFG haben den gleichen Wert, aber verschiedene Orientierungen. Diese EFGs haben in Raghavan Geometrie nicht den gleichen Winkel zu allen Detektoren.

Die Temperaturabhängigkeit des zugehörigen EFG könnte dann mit dem Modell einer dynamischen Störstelle reproduziert werden. Dieses Modell sieht drei Bereiche vor [Pen 03]. Im ersten, statischen Bereich, wird ein an der Sonde eingefangener Defekt „eingefroren“ und bewirkt somit einen statischen EFG. Bevorzugt der Defekt keine bestimmte Kristallrichtung, so sind die Richtungen des EFG verteilt, und man erhält ein quasi polykristallines Spektrum. Die Dämpfung δ ist dabei statisch und man erhält einen Hardcore Wert. Bei höheren Temperaturen (im dynamischen Bereich) beginnt die Störstelle zu springen. Finden die Sprünge innerhalb der Lebensdauer des Zwischenniveaus statt, so folgt der Spin der Sonde dem fluktuierenden EFG, und die Richtungskorrelation von γ_1 und γ_2 geht verloren, womit das Signal auf Null abfällt. Bei noch höheren Temperaturen beginnt der quasistatische Bereich. Die Sprungfrequenz des Defektes wird so groß, dass die Sonde ihm nicht mehr folgen kann. Bewegt sich der Defekt auf äquivalenten Plätzen, so mittelt sich der induzierte EFG weg und man beobachtet nur noch den Gitter-EFG.

Zur Überprüfung des Modells einer dynamischen Störstelle müssen Tieftemperaturmessungen folgen, denn die Dämpfung dieses Anteils sollte bei tiefen Temperaturen nur statisch sein, da bei diesen Temperaturen keine Sprünge von Defekten zu erwarten sind. Sie kann dennoch relativ groß werden, wenn sie z.B. durch eine unterschiedliche Anzahl von Defekten an verschiedenen Sonden oder durch nicht äquivalente Plätze, an denen der Defekt „eingefroren“ ist, bewirkt wird. Mit steigender Temperatur erwartet man dann eine steigende Sprungfrequenz und die Spektren werden stark dynamisch gedämpft. Bei noch höheren Temperaturen sollte nur noch die Wechselwirkung des statischen EFG in z-Richtung sichtbar sein.

In dieser Arbeit sind nur Messungen oberhalb der Raumtemperatur durchgeführt worden. Die aufgenommenen PAC-Spektren wurden bei allen Temperaturen nur unter der Annahme statischer Dämpfung gefittet, und es wurde eine gute Reproduktion der Daten erreicht. Eine dynamische Dämpfung ist aber nicht auszuschließen. Da wir uns bei Raumtemperatur vermutlich im dynamischen Bereich befinden, könnte der Relaxationsparameter λ mit der Temperatur abnehmen. Allerdings müsste er bei tiefen Temperaturen deutlich ansteigen. Dies wird durch Messungen von J. Schmitz [Sch 07] bestätigt.

Mit der Annahme, dass es sich bei diesem Defekt um ein angelagertes Stickstoffatom handelt, das sich bei höheren Temperaturen beweglich macht und mit vorhandenen Stickstoffleerstellen rekombiniert, könnte der Rückgang des Defektanteils und die Reduzierung der Frequenz erklärt werden, jedoch nicht die beobachtete Reversibilität dieses Effektes.

Ein Versuch diesen symmetrischen Effekt durch PAC-Messungen an einer $0,5 \mu\text{m}$ dicken AlN-Probe mit der Sonde ^{111}In zu klären, scheiterte leider (siehe nächstes Kapitel 5.2).

5.3 PAC-Messungen an einer 0,5 μm dicken AlN-Probe mit der Sonde ^{111}In

Eine 0,5 μm dicke AlN-Probe wurde mit ^{111}In mit einer Einschussenergie von 160 keV und einer Dosis von $4 \cdot 10^{12}$ Ionen/ cm^2 implantiert. Schon im aufgenommenen $R(t)$ -Spektrum direkt nach der Implantation (Abbildung 5.7) ist eine schnelle Frequenz deutlich zu erkennen. Leider bestätigt die theoretische Anpassung (Fit), dass diese Frequenz mit $\nu_0 = 204(2)$ MHz der des ^{111}In in Saphir entspricht [Pen 03]. Die anschließende temperaturabhängige Messung bestätigt, dass etwa 30(2) % der In-Sonden durch Gitterführung in das Saphir-Substrat gelangt sind.

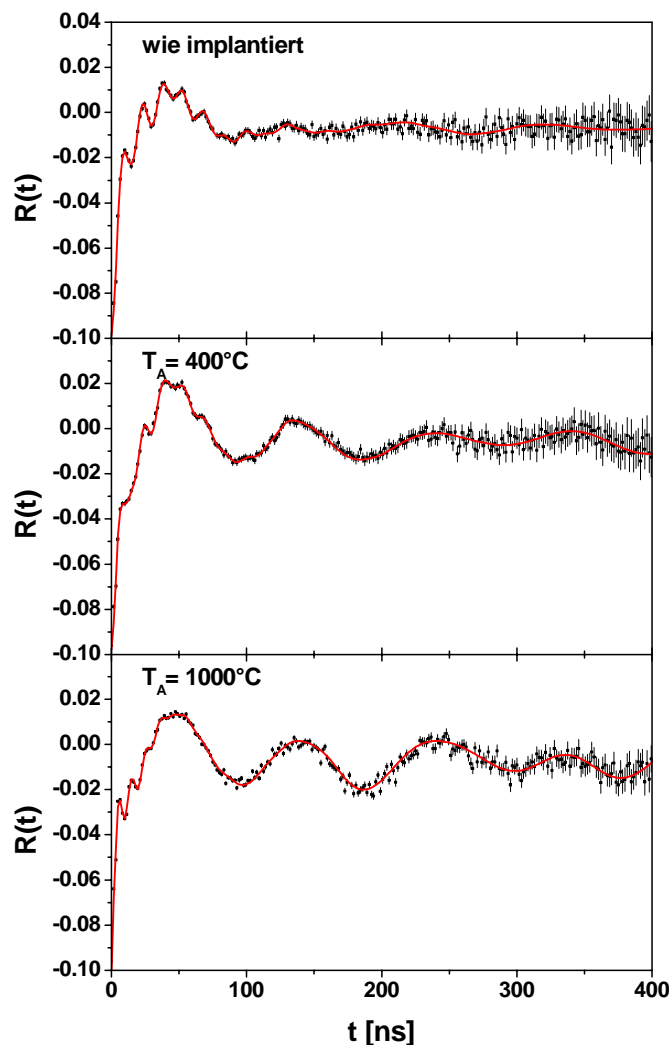


Abbildung 5.7: Ausheilverhalten von 0,5 μm dickem AlN gemessen mit der Sonde ^{111}In : PAC-Spektren nach der Implantation, nach dem Ausheilschritt bei 400°C und nach der Anlasstemperatur von 1000°C.

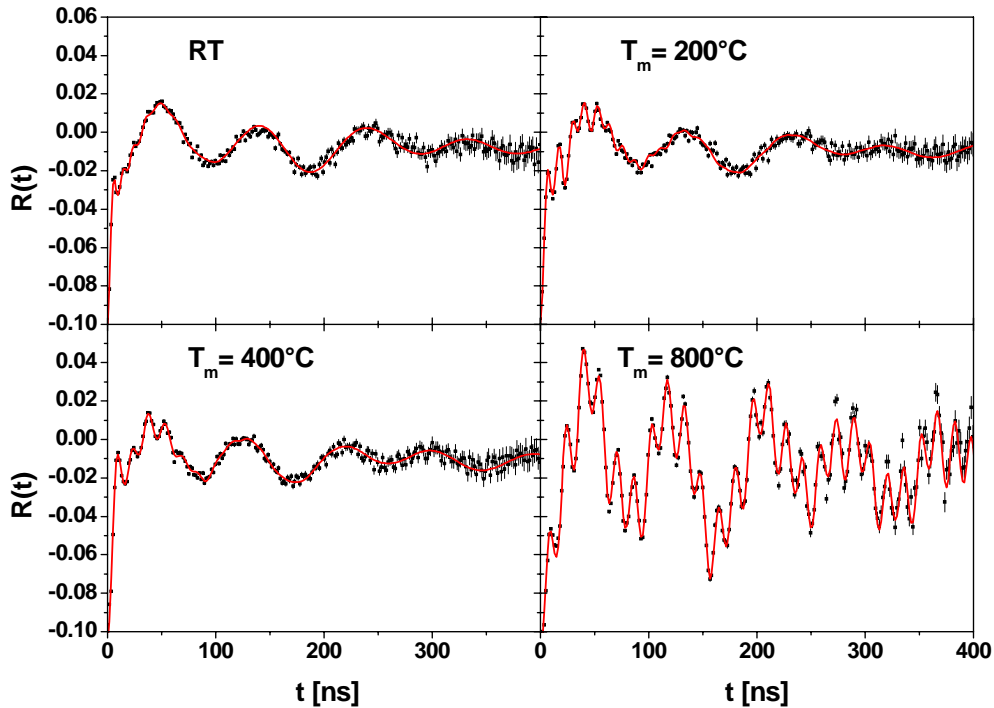


Abbildung 5.8: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in einer $0,5\ \mu\text{m}$ dicken AlN-Probe: PAC-Spektren einer bei 1000°C ausgeheilten AlN-Probe bei verschiedenen Messtemperaturen.

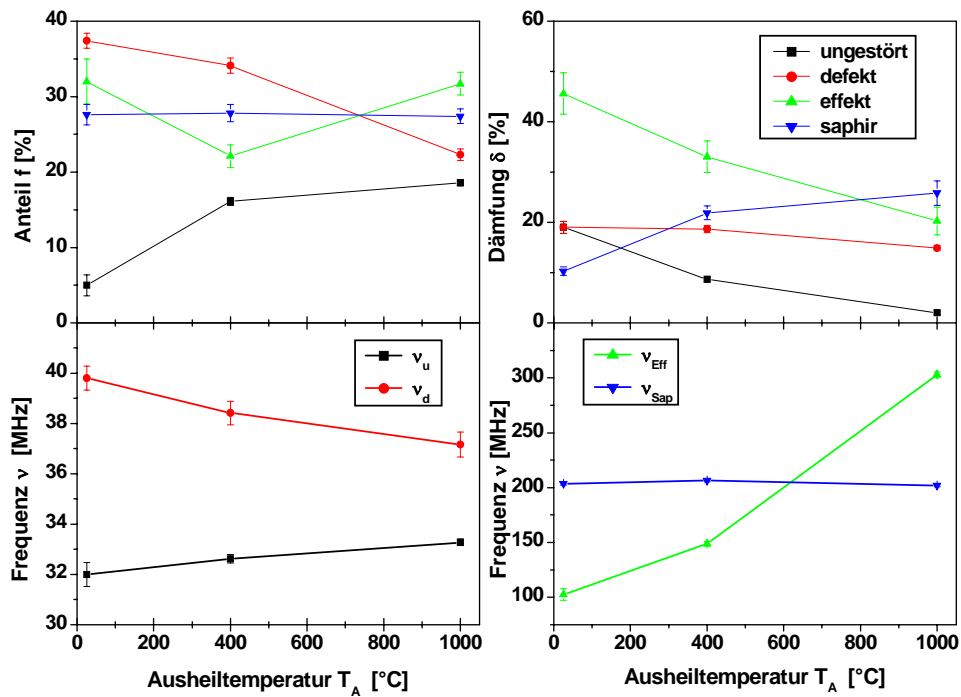


Abbildung 5.9: Verhalten der Anteile, der zugehörigen Dämpfungen und der einzelnen Frequenzen der ^{111}In -Sonden nach der Implantation bei einem isochronen Ausheilen.

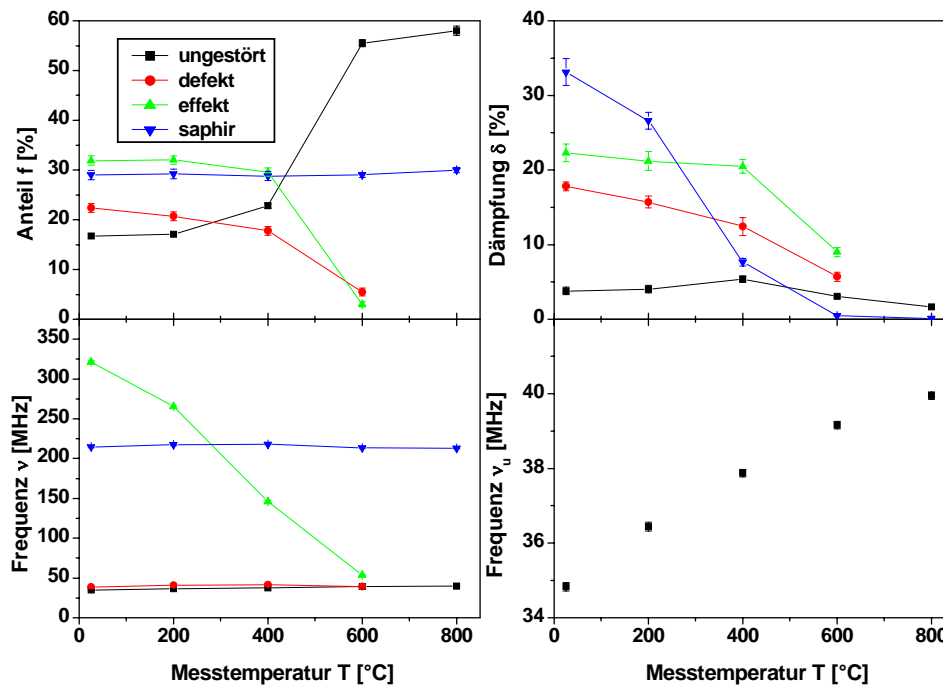


Abbildung 5.10: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in einer $0,5\ \mu\text{m}$ dicken AlN-Probe: Ergebnisse der PAC-Messungen an einer bei 1000°C ausgeheilten Probe.

Durch die Fitergebnisse der Messung mit der Sonde ^{111}In in einer $0,5\ \mu\text{m}$ dicken AlN-Probe werden zwar die Verläufe der drei Frequenzen, Dämpfungen und Anteile der im vorigen Kapitel beschriebenen Messungen bestätigt, jedoch werden die einzelne Anteile durch den zusätzlichen Saphir-Anteil reduziert. Insbesondere wird hier die schnelle Frequenz mit $\nu_0 = 303(3)\ \text{MHz}$ von dem Saphir-Anteil, der fast $30(2)\ \%$ beträgt, überdeckt. Dieser Anteil bleibt auch temperaturabhängig konstant, was den ungestörten Anteil selbst bei 800°C auf $57(2)\ \%$ reduziert.

Aufgrund dieser Messergebnisse ist leider keine weitere Erklärung für die schnelle Frequenz gefunden worden, dennoch werden die Ergebnisse der Messung an der $3,5\ \mu\text{m}$ dicken AlN-Probe mit der Sonde ^{111}In weitgehend bestätigt. Außerdem lässt sich eine Mindestdicke der AlN-Schicht von etwa $1,5\ \mu\text{m}$ vermuten, um eventuelle Gitterführungen bis zum Substrat-Material zu unterbinden.

Weitere Erklärungen des schnellen Effektes erhofft man sich durch geplante Tieftemperaturmessungen.

Kapitel 6 PAC-Untersuchungen an InN

6.1 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In

^{111}In wurde mit 160 keV und einer Dosis von $9 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm² in InN implantiert und ein isochrones Temperprogramm bis 700°C durchgeführt. Die InN-Proben wurden uns aus Canberra* zur Verfügung gestellt. Es handelt sich hierbei um InN-Material das bei 450°C auf Glas als Trägermaterial gewachsen wurde. Bereits nach der Implantation lässt sich neben einer schnellen Frequenz auch eine langsame erahnen. Allerdings sind beide Anteile stark gedämpft. Höhere Anlasstemperaturen zwischen 400°C und 600°C bewirken eine Zunahme des Anteils der langsamen Wechselwirkung auf Kosten der schnellen Frequenz, was mit einem Ausheilen der Probe verbunden werden kann. Weiteres Erhöhen der Ausheiltemperatur auf 700°C metallisiert die Oberfläche, wodurch eine neue Frequenz deutlich sichtbar wird und die beiden anderen zu verschwinden scheinen (s. Abb. 6.2).

Eine theoretische Anpassung an die Messdaten (Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2) verlangt für einen guten Fit mindestens drei Anteile, die in Abbildung 6.3 dargestellt werden. Einer dieser Anteile wird einkristallin beschrieben, die beiden anderen polykristallin.

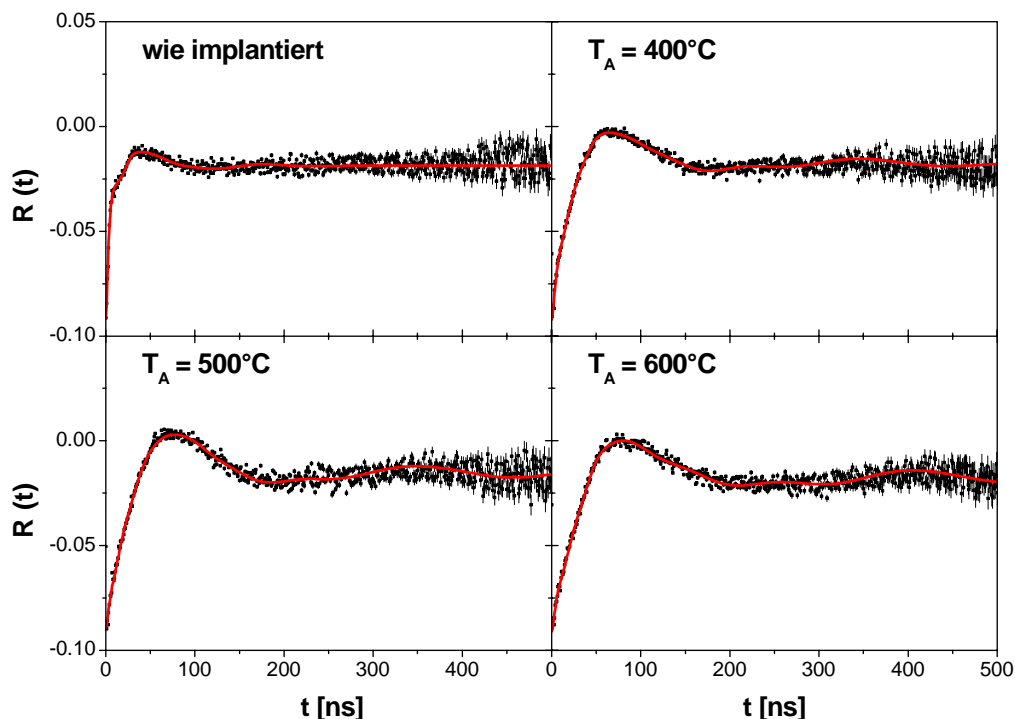


Abbildung 6.1: Ausheilverhalten von InN mit der Sonde ^{111}In : PAC-Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 400°C, 500°C bzw. 600°C.

* H. Timmers, University of New South Wales at the Australian Defence Force Academy Canberra, Australia

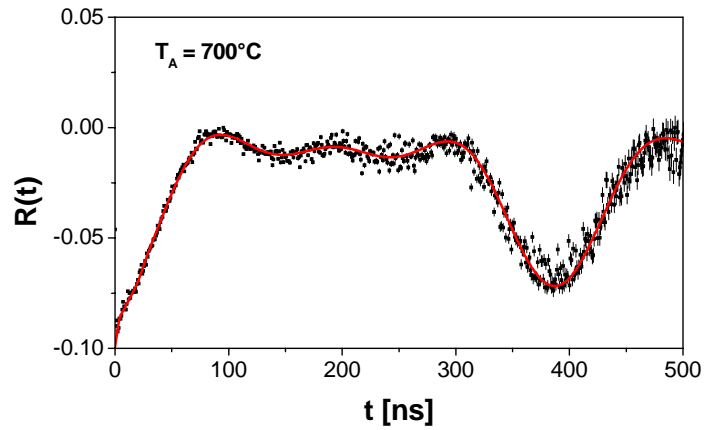


Abbildung 6.2: PAC-Spektrum nach Implantation der Sonde ^{111}In in InN bei 160 keV nach dem Ausheilsschritt bei 700°C .

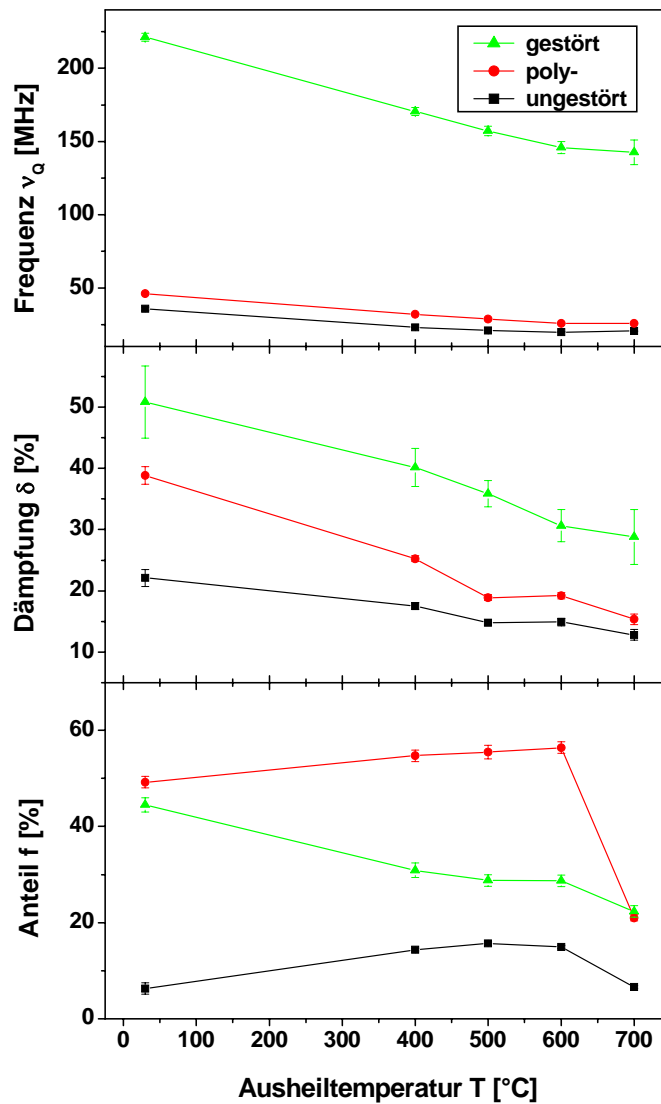


Abbildung 6.3: Ergebnisse des Ausheilverhaltens von InN implantiert mit der Sonde ^{111}In : Frequenzen, Anteile und Dämpfungen des einkristallinen, polykristallinen und Defekt-Anteils

Die einkristalline ungestörte Frequenz beträgt direkt nach der Implantation etwa $\nu_Q = 36(1)$ MHz. Nach dem ersten Ausheilschritt bei 400°C reduziert sich diese Frequenz und beträgt nun $\nu_Q = 23,1(3)$ MHz. Durch weiteres Erhöhen der Anlasstemperatur bis auf 600°C reduziert sich diese Frequenz weiter auf $19,8(2)$ MHz. Das Ausheilen bei 700°C erhöht sie dagegen wieder auf $20,5(2)$ MHz.

Der erste polykristalline Anteil lässt sich direkt nach der Implantation mit einer Frequenz von $\nu_Q = 46,1(5)$ MHz beschreiben. Diese Frequenz zeigt in Abhängigkeit der Anlasstemperatur einen ähnlichen Verlauf wie die einkristalline Frequenz, d.h. wir verzeichnen auch für diese Wechselwirkung einen Abfall der Frequenz auf $\nu_Q = 25,6(2)$ MHz nach dem Ausheilen bei 600°C und einen leichten Wiederanstieg des Wertes auf $25,9(2)$ MHz nach Ausheilen bei 700°C .

Für den zweiten polykristallinen Anteil liefert der Fit nach der Implantation einen Frequenzwert von $\nu_Q = 221(3)$ MHz, der sich wie bei den ersten beiden Anteilen (mit der Ausheiltemperatur) auf $146(3)$ MHz nach dem Ausheilen bei 600°C reduziert. Allerdings setzt sich die Abnahme der Quadrupolkopplungskonstanten auch nach dem Ausheilen bei 700°C fort und beträgt jetzt $142(7)$ MHz.

Anteilmäßig zeigt die theoretische Fit-Anpassung, dass sich nach der Implantation nur etwa $6(1)\%$ der In-Sonden in einer ungestörten, rund $49(1)\%$ in einer polykristallinen und $45(2)\%$ in einer gestörten Umgebung befinden. Das Ausheilen bei Temperaturen zwischen 400°C und 500°C verändert das Verhältnis dieser Anteile. So z.B. sehen nach dem Ausheilen bei 500°C rund $15,7(4)\%$ aller In-Sonden eine ungestörte, $56(2)\%$ der Sonden eine polykristalline und etwa $29(1)\%$ eine immer noch gestörte Sondenumgebung. Weiteres Erhöhen der Anlasstemperatur verzeichnet dann leider erst einen leichten Rückgang des ungestörten Anteils auf ca. $14,9(4)\%$ bei 600°C und sogar auf etwa $6,6(4)\%$ nach dem Ausheilen bei 700°C .

Der polykristalline Anteil erfährt zwischen 400°C und 600°C eine kontinuierliche Erhöhung und beträgt nach dem Ausheilschritt bei 600°C $56,4(9)\%$. Allerdings reduziert sich auch dieser Anteil bei der Ausheiltemperatur von 700°C .

Der Defektanteil dagegen nimmt zugunsten der ersten beiden Anteile stets ab. Selbst nach dem letzten Ausheilschritt bei 700°C nimmt dieser Anteil ab und beträgt nun etwa $22(2)\%$.

Zu erwähnen ist natürlich, dass nach dem letzten Ausheilschritt eine weitere Wechselwirkung mit der Quadrupolkopplungskonstante $\nu_Q(4) = 17,6(2)$ MHz auftritt, der gut $50(1)\%$ aller In-Sonden unterliegen mit einer ziemlich kleinen Dämpfung von unter 1% . Diese Frequenz entspricht der Frequenz, die für ^{111}In in In-Metall angegeben wird. Nach Vianden [Via 87] beträgt diese $\nu_Q(\text{In}) = 17,85(10)$ MHz. Es ist sichtlich eine Metallisierung der Oberfläche, also eine Bildung von In-Agglomeraten zu beobachten. Zudem neigt In in InN Cluster zu bilden, in denen die In-Sonden einem EFG für In-Metall unterliegen.

Aufgrund des Verhaltens der einzelnen Frequenzen, Dämpfungen und Anteile lässt sich der erste Anteil als substitutionell auf In-Plätzen in InN eingebaute In-Sonden in einer einkristallinen InN-Schicht deuten. Der zweite Anteil könnte substitutionelle auf In-Plätzen in InN eingebaute In-Sonden in einkristallinen Körnern beschreiben, die jedoch unterschiedlich orientiert sind und dadurch polykristallin wirken. Der dritte Anteil würde dann die In-Sonden in einer

gestörten Sondenumgebung und einer durch die Implantation defektreichen Umgebung angeben.

Die zwar während des gesamten Temper-Vorgangs fallenden Dämpfungen, für den ersten Anteil von anfänglich $\delta(1) = 22(2) \%$ auf $\delta(1) = 13(1) \%$ nach dem Ausheilen bei 700°C , für den zweiten Anteil von $\delta(2) = 39(2)\%$ nach der Implantation auf $\delta(2) = 15(1) \%$ nach der Anlasstemperatur von 700°C und $\delta(3) = 51(6) \%$ nach der Implantation auf $\delta(3) = 29(3) \%$ nach 700°C für den dritten Anteil, sind im Vergleich zu den Messungen in GaN und AlN sehr hoch. Dies und die große Polykristallinität der InN-Proben deuten immer noch auf eine bescheidene Kristallqualität hin, die zugleich die Interpretation der Ergebnisse stark erschwert.

6.2 Temperaturabhängige Messungen an InN

Der Versuch einer Messung der Temperaturabhängigkeit des EFG an einer mit ^{111}In -Sonden implantierten InN-Probe beschränkt sich leider auf nur drei Messpunkte bei Raumtemperatur, bei 200°C und bei 300°C . Die aufgenommenen PAC-Spektren sowie die Ergebnisse einer theoretischen Anpassung sind in Abbildung 6.4 bzw. Abbildung 6.5 dargestellt.

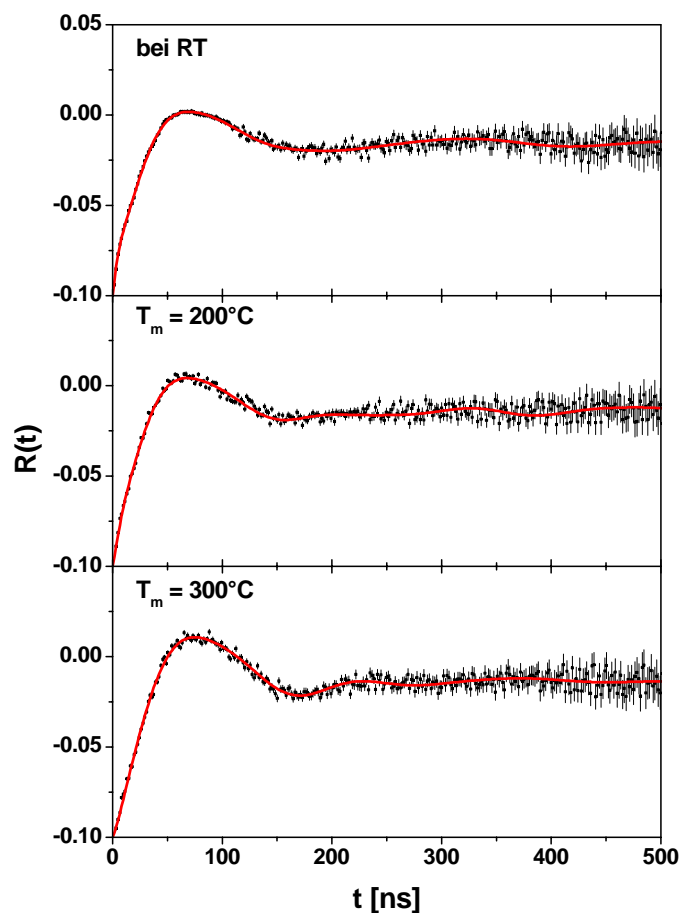


Abbildung 6.4: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in InN: PAC-Spektren einer bei 400°C ausgeheilten InN-Probe. Gemessen bei Raumtemperatur, 200°C und 300°C .

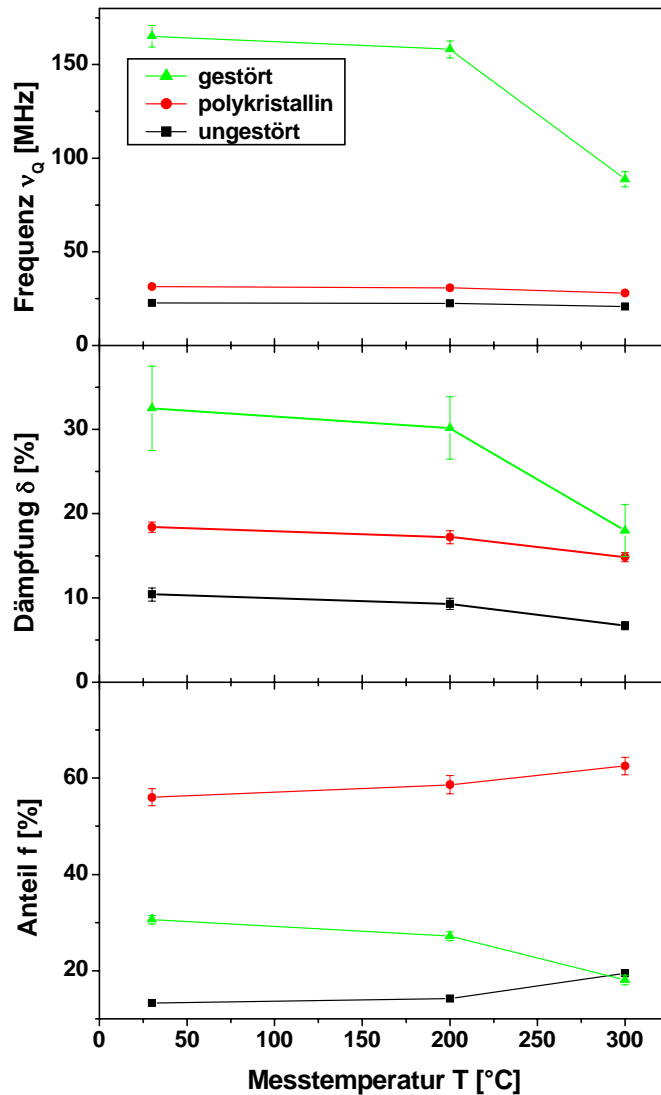


Abbildung 6.5: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in InN: Ergebnisse der PAC-Messungen an einer bei 400°C ausgeheilten InN-Probe bei verschiedenen Messtemperaturen.

Die Messungen bei Raumtemperatur und 200°C zeigen kaum eine Änderung der PAC-Spektren, was sich auch durch den Fit bestätigt. Die ungestörte Frequenz bleibt im Rahmen der Fehler konstant bei $\nu_0 = 22,5(5)$ MHz. Die zugehörige Dämpfung nimmt leicht von $\delta(1) = 10,4(8)$ % bei Raumtemperatur auf $9,3(7)$ % bei 200°C ab, begleitet von einem leichten Anstieg des Anteils von $13,3(5)$ % bei Raumtemperatur auf $14,2(5)$ % bei 200°C .

Ähnlich verhält sich der polykristalline Anteil. Die Frequenz bleibt im Rahmen der Fehler konstant bei etwa $31(1)$ MHz. Wie auch für den einkristallinen Anteil fällt die Dämpfung nur minimal von $\delta(2) = 18,4(6)$ % bei Raumtemperatur auf $\delta(2) = 17,2(7)$ % bei 200°C . Der zugehörige Anteil wächst von $56(2)$ % bei RT auf $58(2)$ % bei 200°C .

Auch die Parameter des gestörten Anteils ändern sich für die beiden Messpunkte kaum. Man beobachtet einen geringen Rückgang der Frequenz von $\nu_0 = 142(7)$ MHz bei RT auf $158(5)$ MHz bei 200°C , der Dämpfung von $\delta = 32(5)$ % bei Raumtemperatur auf $30(4)$ % bei 200°C und des Anteils von $30,6(6)$ % bei RT auf $27,2(6)$ % bei 200°C .

Erst die Messung bei 300°C lässt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des EFG wie bei den GaN- und AlN-Proben vermuten. Man beobachtet einen Anstieg des einkristallinen Anteils auf 19,5(5) %, des polykristallinen Anteils auf 62,5(9) % und das auf Kosten des gestörten Anteils, der sich auf 18(1) % reduziert.

Die zugehörigen Dämpfungen nehmen weiter ab, insbesondere die des gestörten Anteils. Des- sen Dämpfung beträgt nun $\delta(3) = 18(3)$ %.

Anders als bei den GaN- und AlN-Proben, wo man mit steigender Messtemperatur eine Erhö- hung des EFG für substitutionell im einkristallinen Material auf einen Gitterplatz eingebaute In-Sonden beobachtet, zeichnet sich in InN eher ein Rückgang der Frequenz ab. Die einkri- stalline Frequenz nimmt den Wert $\nu_Q(1) = 19,5(5)$ MHz an. Um dieses zu verifizieren sind jedoch Messungen in Proben mit besserer Kristallqualität und auch bei höheren Temperaturen notwendig.

6.3 Variation der Indiumkonzentration

Für die Beobachtung des Einflusses der Indiumdosis in InN wurden vier Proben des gleichen Materials zwischen $1,2 \cdot 10^{12}$ Ionen/cm² und $\sim 10^{14}$ Ionen/cm² implantiert. Nach einer Wärme- behandlung bei 400°C in einer Stickstoffatmosphäre wurden dann die in Abbildung 6.6 prä- sentierten PAC-Spektren aufgenommen. Die Korrelation insbesondere des Anteils und der Dämpfung mit der Dosis wird deutlich ersichtlich. Die anschließende Datenauswertung ist in Abbildung 6.7 und in der Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der theoretischen Anpassung bestätigen weitgehend die erwartete Dosisab- hängigkeit. Die einkristalline Quadrupolkopplungskonstante und die Dämpfung dieser Fre- quenz steigen bei höheren Dosen an. Gleichzeitig nimmt der Anteil stark ab.

Die Erhöhung des Feldgradienten mit steigender Implantationsdosis ist auf den Aufbau einer mechanischen Spannung während der Implantation zurückzuführen, also eine Expansion des Gitters, die selbst nach der Behandlung bei 400°C noch nicht vollständig abgebaut wird. An- dererseits werden aufgrund der größeren Schädigung des Gitters während der Implantation eine Abnahme des ungestörten Anteils und eine Zunahme der Dämpfung erwartet. Für Dosen ab $\sim 5 \cdot 10^{13}$ Ionen/cm² und größer verschwindet der ungestörte InN-Anteil nicht nur sichtlich, sondern auch die Fit-Auswertung zeigt keine Sonden mehr in einer ungestörten Umgebung. Also reduziert sich der Anteil von 14(1) % bei der mit $\sim 10^{12}$ Atomen/cm² implantierten Probe auf 7,7(3) % bei der mit $\sim 10^{13}$ Atomen/cm² implantierten InN-Probe und unter 1 % bei der mit $\sim 5 \cdot 10^{13}$ Atomen/cm² implantierten InN-Probe.

Für den zweiten polykristallinen InN-Anteil erwartet man das gleiche Verhalten für den Feld- gradienten, der Dämpfung und des Anteils aus den bereits erwähnten Gründen. Umso interes- santer ist die Beobachtung, dass die Frequenz und Dämpfung den Erwartungen folgen, der Anteil dagegen nimmt für die mit $\sim 10^{14}$ Ionen/cm² implantierte InN-Probe im Vergleich zu der mit einer Dosis von etwa $5 \cdot 10^{13}$ Atomen/cm² wieder zu.

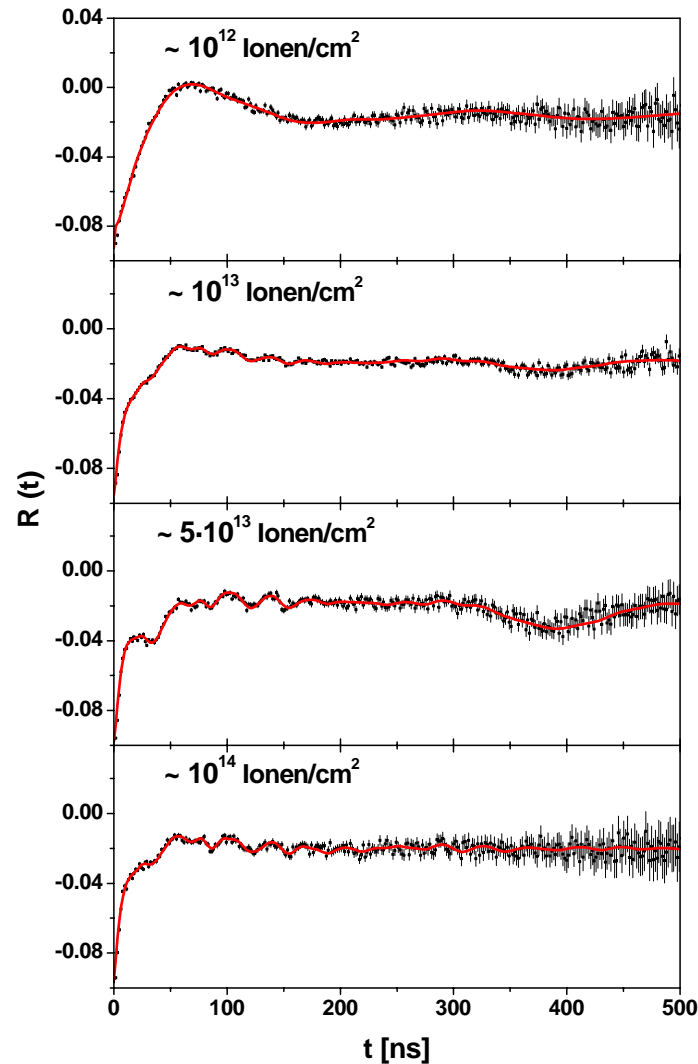


Abbildung 6.6: PAC-Spektren mit unterschiedlicher implantierter In-Gesamtdosis in InN-Proben nach dem Ausheilen bei 400°C unter Stickstoff.

Im Gegenzug nimmt der bei der Probe mit einer $\sim 10^{13}$ Ionen/cm² implantierten ¹¹¹In-Dosis beobachtete Im-Metall Anteil, der sich erwartungsgemäß bei der Probe mit $\sim 5 \cdot 10^{13}$ Atomen/cm² implantierten Dosis auf 22,7(5) % erhöht, bei der mit $\sim 10^{14}$ Ionen/cm² implantierten Probe wieder auf etwa 7(1) % ab, bei dosisabhängiger Steigung der Dämpfung und im Rahmen der Fehler konstant bleibender Frequenz.

Erwartet wird bei der höchst dotierten InN-Probe ein weiterer Zuwachs des In-Metall Anteils, da mit zunehmender Implantationsdosis sich die In-Cluster entweder vergrößern oder eine größere Anzahl gebildet wird. Der beobachtete Rückgang des In-Metall Anteils würde dagegen bedeuten, dass eine Diffusion des Indiums und somit eine teilweise Auflösung der Cluster stattfindet. Vorstellbar ist hier nur eine starke Expansion aufgrund der aufgebauten mechanischen Spannungen des Materials, die zur Auflösung der In-Cluster führt. Die freiwerdenden In-Ionen reagieren dann mit den Stickstoffleerstellen und bilden wieder InN.

Allerdings sind alle Anteile durch die größere Schädigung stärker gedämpft.

Bei Dosen größer als $\sim 10^{13}$ at/cm² beobachtet man eine Oxidation des Materials, deren Frequenz und Anteil sich im Rahmen der Fehler kaum ändern.

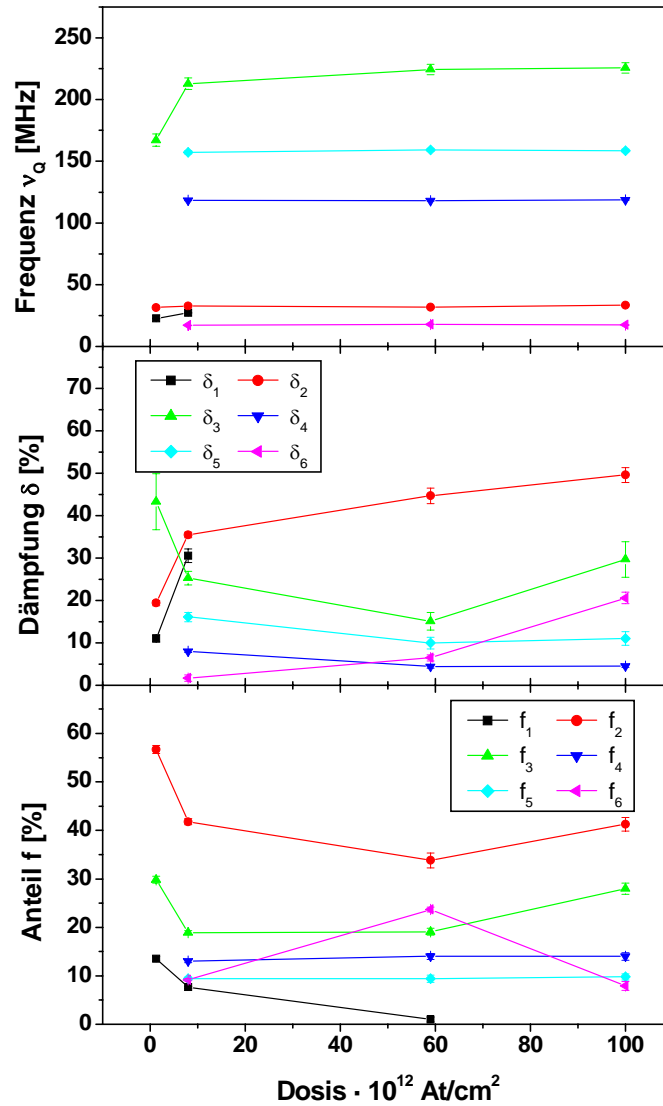


Abbildung 6.7: Die Dosisabhängigkeit der Frequenzen, Dämpfungen und Anteile für verschiedene mit der ^{111}In -Sonde implantierte InN-Proben nach Ausheilen bei 400°C unter N_2 -Atmosphäre. Die Indizes bezeichnen die verschiedenen Anteile, die für den Fit benötigt werden (1 für den einkristallinen InN-Anteil, 2 für den polykristallinen InN-Anteil, 3 für den Defektanteil, 4 und 5 für die beiden In_2O_3 Anteile und 6 für den In-Agglomeraten (Metall) Anteil).

Dosis · 10 ¹² at/cm ²	1			10			50			100		
	v [MHz]	δ [%]	f [%]	v [MHz]	δ [%]	f [%]	v [MHz]	δ [%]	f [%]	v [MHz]	δ [%]	f [%]
InN einkristallin polykristallin	22.6(2)	11(1)	14(1)	27.2(4)	31(2)	7.7(3)	-	-	-	-	-	-
	31.5(2)	19.4(7)	57(1)	32.9(2)	36(1)	42(1)	31.8(7)	45(2)	34(2)	33.3(5)	36(2)	41.3(9)
Defekt	167(5)	43(6)	29(1)	213(5)	25(2)	30(1)	224(5)	15(2)	18.9(6)	226(5)	30(4)	28(2)
In ₂ O ₃ 119 MHz* 155 MHz*	-	-	-	118.5(4)	6.1(3)	13.2(4)	118.2(4)	4.5(5)	14.1(6)	118.6(4)	4.5(3)	14.0(8)
	-	-	-	157.3(2)	13(1)	9.5(4)	159.2(2)	10(2)	10.3(7)	158.7(2)	11(2)	9.8(6)
In-Metall	-	-	-	17.1(2)	1.7(8)	9.2(2)	17.9(2)	6.5(7)	22.7(5)	17.4(2)	21(2)	6.9(9)

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Dosisabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten, der Dämpfung und Anteile in InN

* Werte aus [Hab 96].

Zusammenfassung

Das Interesse an der Herstellung von der Implantation in Gruppe-III-Nitride basierenden Bauelemente ist in den letzten Jahren deutlich gestiegen. Durch die Ionenimplantation wird eine präzise laterale Strukturierung ermöglicht, wie sie für kleinste Bauelemente und integrierte Schaltkreise notwendig ist. Das Implantationsverhalten der Nitride ist jedoch noch nicht ausreichend verstanden worden, so dass weitere Untersuchungen über die erzeugten Defekte und ihr Ausheilen notwendig sind.

In der vorliegenden Arbeit ist das Ausheilverhalten der mit der Sonde ^{111}In implantierten Gruppe-III-Nitride GaN (Kapitel 4), AlN (Kapitel 5) und InN (Kapitel 6) untersucht worden. Außerdem wurde die Temperaturabhängigkeit des Gitter-EFG dieser Nitridmaterialien untersucht, wozu Messungen mit der PAC-Methode (Perturbed Angular Correlation) vorgestellt werden.

Um das Ausheilverhalten der drei Nitridmaterialien zu untersuchen, wurde nach der Implantation mit der radioaktiven Sonde ^{111}In ein isochrones Ausheilprogramm durchgeführt und nach jedem Temperschritt ein PAC-Spektrum in Raghavan-Geometrie aufgenommen. Auf diese Weise kann die Änderung der mikroskopischen Umgebung der Sonde bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen verfolgt werden. Die Ausheilprozesse der drei Nitride zeigen einige Gemeinsamkeiten. In allen Messprogrammen ist ein kontinuierlicher Rückgang der Gitterfrequenz und deren Dämpfung zu verzeichnen. Mit steigenden Anlasstemperaturen wird für alle drei Nitride ein Zuwachs des substitutionellen Anteils beobachtet, der sich erst mit beginnender Zersetzung der Oberfläche wieder reduziert. Wegen der schlechten Kristallqualität des InN gestalten sich die Aussagen für dieses Material etwas schwierig.

Für AlN erreicht der ungestörte Anteil nach dem Tempern bei 500°C weitgehend seinen maximalen Wert. Höhere Anlasstemperaturen verändern kaum noch die Situation im Zusammenhang mit dem Auftreten einer weiteren schnellen Frequenz (neue Effektfrequenz) mit einer Quadrupolkopplungskonstanten von $\nu_q \approx 300 \text{ MHz}$.

Eine Reduzierung der Gitterfrequenz bei höheren Anlasstemperaturen trifft wieder für alle drei Nitride zu. Daraus kann man schließen, dass ein Ausheilen der Implantationsschäden stattfindet, in dem durch das Ausheilen eine Erholung der beiden Untergitter erfolgt und die durch die Implantation erzeugten mechanischen Spannungen gleichzeitig abgebaut werden. Der Aufbau von mechanischen Spannungen wird deutlich durch die PAC-Messungen in GaN auf Silizium (111) (Kapitel 4.4.3) und InN (Kapitel 6.3) mit verschiedenen In-Dosen. Es konnte ein fast vollständiger Rückgang der implantationsinduzierten Spannungen beobachtet werden.

Neben den Ausheilprozessen sind auch die Bestimmung der Größe des Gitter-EFG und der Vergleich der maximal erreichbaren substitutionellen Anteile der Sondenatome von Interesse. Die Ergebnisse der Messungen zum Ausheilverhalten sind noch einmal in Tabelle Z.1 zusammengefasst. Eingetragen sind die experimentell bestimmte ungestörte Frequenz, der daraus berechnete Gitter-EFG und der Wert des maximal erreichten ungestörten Anteils. Es resultiert eine starke Abhängigkeit des Gitter-EFG von dem verwendeten Substratmaterial (Saphir/ Silizium(111)). Mit eingetragen sind Simulationen, die mit dem Punktladungsmodell durchgeführt wurden [Lor 02]. Es ist allerdings eine Unterschätzung der Größe des Gitter-EFG durch das Punktladungsmodell festzuhalten, insbesondere für InN. Dennoch eignet sich das Modell dazu, Verhältnisse abzuschätzen und zusätzliche Informationen über den Betrag der EFGs, die durch Defekte verursacht werden, zu liefern.

Wirt	AlN	GaN/Saphir	GaN/Si(111)	InN
v_u [MHz]	29(1)	6,1(2)	8,5(5)	19,8(7)
V_{zz}^{exp} [10^{15} V/cm ²]	4,8(2)	1,02(5)	1,42(5)	3,3(5)
f_u (max) [%]	31(2)	62(2)	48(2)	16(3)
V_{zz}^{sim} [10^{15} V/cm ²] ¹⁾	0,43	0,27	-	1,56

Tabelle Z1: Ergebnisse der PAC-Messungen zum Ausheilverhalten von AlN, GaN und InN nach der Implantation von ¹¹¹In und Werte für V_{zz}^{sim} aus Simulationen mit dem Punktladungsmodell ; ¹⁾ [Lor 02].

Interessant ist die große Diskrepanz zwischen dem mit der PAC-Methode gemessenen ungestörten Anteil der ¹¹¹In-Sonden auf substitutionellen Plätzen (62 % für GaN und ca. 30 % für AlN) und den etwa 90 % aller Sonden auf einem Gitterplatz, die durch RBS-Messungen vorhergesagt werden.

Bei den III-V-Halbleitern muss ein weiteres Problem beherrscht werden. Die Gruppe V-Komponente beginnt aufgrund ihres höheren Dampfdrucks bereits bei deutlich kleineren Temperaturen aus der Oberfläche zu diffundieren als sie für ein gutes Ausheilen notwendig wären. Es ist deshalb nötig, geeignete Schutzschichten und Tempermethoden zu entwickeln, die eine Stabilität des Materials bis zu den erforderlichen Temperaturen gewährleisten. In der Literatur werden verschiedene Versuche diskutiert, die Oberfläche von Gruppe-III-Nitride während des Ausheilprozesses zu schützen.

Dazu gehören:

- Der Schutz der Oberfläche mit einem proximity Cap: ein Stück des gleichen Materials wie die Probe wird während des Temperschnitts auf die zu schützende Oberfläche gepresst.
- Das Tempern unter einer Stickstoff- (N₂) oder Ammoniak- (NH₃) Atmosphäre.
- Das Abschmelzen der Probe in einer evakuierten Glasampulle mit etwas elementarem Aluminium, welches dann zusammen mit dem austretenden Stickstoff eine AlN-Schutzschicht bildet.
- Das Aufbringen einer AlN-Schutzschicht durch Epitaxie oder reaktives Sputtering.
- Das Tempern unter extrem hohen Stickstoff-Partialdrücken (bis ~ 1,5 GPa).

In Kapitel 4.2 wurden einige dieser Ausheilverfahren an Galliumnitrid-Proben überprüft. Unter anderem wurde das Tempern in unterschiedlichen Atmosphären (Vakuum, Stickstoff und einer Ammoniak-Stickstoff-Mischung) verfolgt. Außerdem wurde der Einfluss einer auf GaN aufgewachsenen AlN-Schutzschicht untersucht.

Für GaN mit seiner stark ionischen Bindung erfordert ein vollständiges Ausheilen der Gitterdefekte Anlasstemperaturen von etwa 1600°C. Durch das Aufbauen eines hohen Stickstoffpartialdruckes über GaN beginnt die Zersetzung des Materials bereits bei Temperaturen oberhalb von 800°C (Tempern unter Vakuum) durch den Verlust von Stickstoff aus dem Nitridmaterial. Zwar hängt die Oberflächengüte dabei entscheidend von der Temperatmosphäre ab, (so z.B. wird beim Tempern in einer N₂- oder Ammoniak (NH₃)-Atmosphäre bis 900°C keine Oberflächendegradation beobachtet), jedoch kann der zu hohen Temperaturen hin rasch ansteigende N₂-Partialdruck des GaN nicht mal mehr durch den von NH₃ bereitgestellten N₂-Partialdruck (um bis zu acht Größenordnungen höher als durch die N₂- Atmosphäre) kompensiert werden. Somit lassen sich Anlasstemperaturen oberhalb von 1200 °C nicht mehr durch das Tempern unter N₂- oder NH₃- Atmosphäre erzielen, sondern erfordern das Aufbringen von Schutzschichten auf die GaN-Oberfläche. Zudem zeigen die Messungen, dass zwischen dem Tempern in N₂- und NH₃- Atmosphäre keine signifikanten Unterschiede in Hinsicht auf den ungestörten Anteil festgestellt werden.

Alle PAC-Experimente zeigen übereinstimmend, dass ab einer Anlasstemperatur von etwa 600°C, sowohl nach Tempern unter Vakuum, N₂- wie auch NH₃-Atmosphäre eine deutliche strukturelle Erholung des Gitters in der Nachbarschaft der implantierten Atome stattfindet, an der etwa 60 % der In-Sonden beteiligt sind. Es wird aber auch klar, dass alle bisher technisch zur Verfügung stehenden Tempervverfahren die erforderlichen Anlasstemperaturen für ein vollständiges Ausheilen von GaN und AlN nicht ermöglichen. Selbst das Aufwachsen einer AlN- Schutzschicht kann zwar das Zersetzen von GaN bis zu 1300°C verhindern, jedoch kann das GaN-Gitter auch durch Verwendung einer AlN- Schutzschicht nicht vollständig ausgeheilt werden. Oberhalb von 1000°C bilden sich neue Gitterdefekte mit einer Quadrupolkopplungskonstante $\nu_Q \approx 25$ MHz aus. Möglicherweise spielt die beim Tempern entstehende Verspannung in den Schichten eine Rolle, die durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung von GaN und der AlN- Schutzschicht verursacht wird und zu Versetzungen entlang bestimmter Kristallachsen führen kann.

Temperaturabhängige Messungen.

Für die temperaturabhängigen Untersuchungen wurden Spektren gut ausgeheilten Proben (bei 1000°C für GaN und AlN und bei 600°C für InN) bei unterschiedlichen Messtemperaturen aufgenommen. Diese Messungen für GaN (mit einer AlN-Abdeckung) und AlN zeigen ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten, wie es aus den Messungen an GaN [Lor 02] bekannt ist.

Nach der Implantation mit ¹¹¹In und anschließendem Ausheilen bei 1000°C liegt der ungestörte Anteil f_u sowohl in GaN(+AlN) als auch für AlN nur bei 40-55 %. Ab einer bestimmten Messtemperatur (100°C für GaN und 400°C für AlN) steigt dieser Anteil reversibel auf Kosten der gestörten Anteile (Defekt-Anteil für GaN und Defekt + Defekt-Anteil für AlN) weiter an, bis die Spektren praktisch mit einem einzigen ungestörten Anteil zu fitten sind. Dies zeigt, dass die Defekt- und Defekt- Anteile nicht Sonden entsprechen, die sich in stark beschädigtem Material befinden. Wahrscheinlich ist einem Teil der Sonden ein definierter temperaturabhängiger Defekt angelagert, womit sich ein deutlich effektiveres Ausheilen der Implantationsschäden auszeichnet als zunächst vermutet wurde.

Die Natur der Defekte konnte nicht eindeutig geklärt werden. Einige Möglichkeiten wurden in der Arbeit von K. Lorenz [Lor 02] diskutiert, so z. B. das Modell der dynamischen Störstelle, das Auftreten von „EL2-Defekte“ und „DX-Zentren“, der „after effect“ und Wasserstoff, oder die Möglichkeit eines geometrischen Defektes, der z. B. aus einem Zusammenschluss von drei Indiumatomen bestehen könnte.

Die Diskussionen in Kapitel 4 und Kapitel 5 favorisieren aber eine Stickstoffleerstelle für den fungierenden Defekt. Das Auftreten eines neuen Effektes sowohl in AlN als auch in einer mit AlN maskierten GaN Probe wird mit dem Heranspringen einer Störstelle erklärt.

Die Temperaturabhängigkeit des EFG wird dann mit dem dynamischen Modell interpretiert.

Zur genaueren Klärung der Defekte und insbesondere des bezüglich der \hat{c} -Achse symmetrischen Effektes müssen weitere Untersuchungen in AlN folgen, vor allem im Tieftemperaturbereich, d.h. unter Raumtemperatur.

Anhang A: Der EFG als Funktion der Gitterverzerrung

Unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat können beim Abkühlen von Wachstums- auf Raumtemperatur zur thermischen (tensilen) Verspannungen in der senkrecht zur Wachstumsrichtung liegenden a-b-Ebene führen, die sich durch eine makroskopische Verkrümmung der Probe oder sogar durch Rissbildung äußern können. Diese thermische Verspannung führt beim Abkühlen zu einer Versetzung $\varepsilon_{\text{thermisch}} = (\alpha_{\text{Schicht}} - \alpha_{\text{Substrat}}) \cdot \Delta T$, die bei den Nitriden die Gitterfehlpassung aufhebt und umkehrt.

Eine Möglichkeit diese biaxialen Spannungen zu bestimmen, bieten die Quadrupolmomente der Gallium- und Stickstoffkerne. Jedes Atom ist von vier Atomen der anderen Sorte in Form eines in c-Richtung gedehnten Tetraeders umgeben (siehe Abbildung A1).

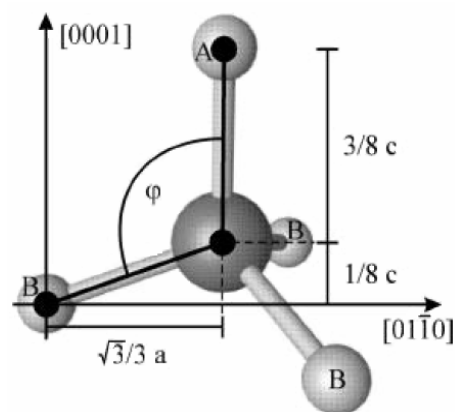


Abbildung A1: Kern mit nächsten Nachbarn im hexagonalen Gitter [Mic 00].

Der aus der Ionizität und Geometrie der Nachbaratome resultierende elektrische Feldgradient (EFG) am Ort des Zentralkerns wechselwirkt mit dem Quadrupolmoment des Zentralkerns und kann über Kernspinresonanz nachgewiesen werden. Wird die c-Achse durch Zugspannungen in der a-b-Ebene gestaucht, nähern sich die nächsten Nachbarn einem regelmäßigen Tetraeder an und der resultierende EFG wird kleiner.

Basierend auf einem einfachen Punktladungsmodell wird der EFG am Ort eines Galliumatoms als Funktion einer biaxialen Dehnung in der a-b-Ebene berechnet.

Ist \vec{r}_i die Position der i-ten Punktladung q_i , so gilt für das elektrische Feld \vec{E} eines Ensembles aus n Punktladungen am Koordinatenursprung:

$$\vec{E} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^n q_i \frac{\vec{r}_i}{|\vec{r}_i|^3}$$

Ein Galliumatom ist von vier Stickstoffatomen umgeben (siehe Abbildung A1). Drei N-Atome sitzen auf äquivalenten Plätzen (B) und eins auf einem ausgezeichneten Platz (A) in Richtung der c-Achse ([0001]-Richtung). Aus Symmetriegründen erzeugen die N-Atome auf den B-Plätzen in der Summe ein elektrisches Feld am Ort des zentralen Galliumatoms, das nur eine c-Komponente besitzt, alle anderen Anteile mitteln sich zu null. Das elektrische Feld

des N-Atoms auf Platz A enthält am Zentralkernort ebenfalls nur eine c-Komponente. Die c-Komponente des resultierenden Feldes beträgt:

$$E_c = -\frac{\alpha e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\left(\frac{3}{8}c\right)^2} - 3 \frac{\cos\varphi}{\left(\frac{1}{8}c\right)^2 + \frac{1}{3}a^2} \right], \quad (\text{Gl. A1})$$

mit αe als effektive Ladung eines N-Atoms. Der Winkel φ ergibt sich aus

$$\cos\varphi = \frac{\frac{1}{8}c}{\sqrt{\left(\frac{1}{8}c\right)^2 + \frac{1}{3}a^2}}$$

Einsetzen und differenzieren nach c liefert den elektrischen Feldgradienten

$$\frac{\partial E_c}{\partial c} = \frac{\alpha e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3}{8\left(\frac{c^2}{64} + \frac{a^2}{3}\right)^{3/2}} - \frac{9c^2}{512\left(\frac{c^2}{64} + \frac{a^2}{3}\right)^{5/2}} + \frac{128}{9c^3} \right], \quad (\text{Gl. A2})$$

Wie erwartet hängt der EFG von den Gitterkonstanten a und c ab. Staucht man den Kristall in c-Richtung, so kommt es zur Dehnung in a- und b-Richtung und umgekehrt.

Für ein hexagonales Gittersystem und das Diamantsystem des Silizium reduziert sich der Verformungstensor auf drei Parameter. Die Verformung in x-y-Richtung wird durch die Parameter ϵ_1 und ϵ_2 beschrieben, die Verformung in die z-Richtung mit ϵ_3 . Alle anderen ϵ 's sind 0, da es sich um Scherspannungen handelt.

Da beim epitaktischen Wachsen von GaN der Kristall nur in die x-y-Richtung verspannt wird, ist $\sigma_3 = 0$ und mit $\epsilon_1 = \epsilon_2$ folgt für die Verformung in die z-Richtung

$$\epsilon_3 = -\frac{2\epsilon_1 \cdot c_{13}}{c_{33}} \quad (\text{Gl. A3})$$

wobei c_{13} und c_{33} die Elastizitätsmodule sind.

Der Kristall zieht sich also in die z-Richtung zusammen, wenn man ihn in die x-y-Richtung auseinander zieht und umgekehrt. Die resultierende Verspannung in der Basisebene (a-b) ergibt sich somit zu:

$$\sigma_1 = \epsilon_1 \cdot \left(C_{11} + C_{12} - 2 \cdot \frac{C_{13}}{C_{33}} \cdot C_{13} \right) \quad (\text{Gl. A4})$$

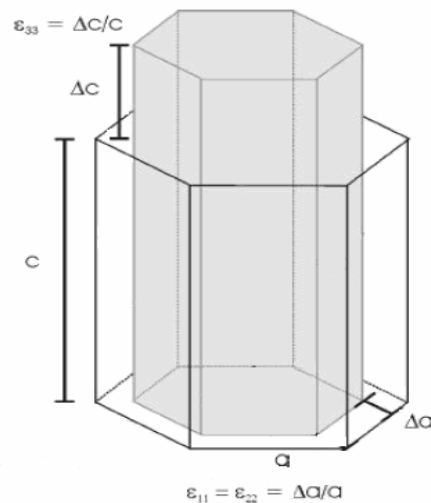


Abbildung A2: Verformungen in x-y-Richtung und z-Richtung.

Für den Fall, dass nur in die z-Richtung verformt wird, ergibt sich für die Änderung in die x-y-Richtung:

$$\varepsilon_1 = -\frac{\varepsilon_3 \cdot c_{13}}{c_{11} + c_{12}} \quad (\text{Gl. A5})$$

In diesem Fall ist die Änderung von ε_1 wesentlich kleiner als die Änderung von ε_3 , da in diesem Fall der Kristall in zwei Dimensionen verformt wird und im ersten Fall nur in einer. Für die Gruppe III-Nitride ist jedoch nur der erste Fall relevant.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
GaN ¹	346	148	105	389	76
GaN ²	390	145	106	398	105
AlN ¹	388	154	84	458	85

Tabelle A1: Elastizitätskonstanten C_{nn} in [GPa] für hexagonales GaN und AlN nach ¹M. van Schilfgaarde, A. Sher, and A. B. Chen, J.Cryst.Growth, ²A. Polian, M. Grimsditch and I.Grzegory, "Elastic moduli of gallium nitride" J. Appl. Phys., vol. 79, p.3343, (1996) [Kim 96]

Aus den elastischen Konstanten (siehe Tabelle) berechnet sich die Relaxation zu

$$\frac{\Delta c}{c} = -0,53(-0,54) \frac{\Delta a}{a} \quad (\text{Gl. A6})$$

Mit dieser Beziehung lässt sich nun der EFG in Gleichung A2 als Funktion der Dehnung in c-Richtung ausdrücken. Ist die Dehnung in c-Richtung gegeben durch

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta c}{c_0},$$

so ergibt sich für den EFG als Funktion der Dehnung ε_c **Gleichung (Gl. A7)**

$$EFG(\varepsilon_c) = \frac{\alpha e}{4\pi\varepsilon_0} \left[\frac{128}{9(c_0(1+\varepsilon_c))^3} + \frac{3}{8 \left(\frac{1}{64}(c_0(1+\varepsilon_c))^2 + \frac{1}{3} \left(a_0 \left(1 - \frac{1}{0,53} \varepsilon_c \right) \right)^2 \right)^{3/2}} - \frac{9(c_0(1+\varepsilon_c))^2}{512 \left(\frac{1}{64}(c_0(1+\varepsilon_c))^2 + \frac{1}{3} \left(a_0 \left(1 - \frac{1}{0,53} \varepsilon_c \right) \right)^2 \right)^{5/2}} \right]$$

Die Differenz der Elektronegativität von Gallium und Stickstoff beträgt 1,9, was etwa 35 % Ionenbindungscharakter entspricht. Die Ionizität α der N-Atome wird daher zu $3 \times 0,35 = 1,05$ angenommen [Mic 00].

Die Feldverzerrung durch die Ga-Hüllenelektronen wird durch den Sternheimerfaktor γ_∞ berücksichtigt, der für Ga^{3+} -Ladungszustand -9,5 beträgt [Ste 66].

Ein äußeres elektrisches Feld, und damit auch der EFG, ist am Kernort um den Faktor $|(1 - \gamma_\infty)|$ verändert.

Aus diesen Annahmen ergibt sich für den elektrischen Feldgradienten im unverspannten GaN am Ort eines Galliumkerns:

$$EFG = 6,5 \times 10^{19} \text{ V} / \text{m}^2$$

und mit $\sigma = C \cdot \varepsilon$ lässt sich die Verspannung des Kristalls [GPa] berechnen. Dabei ist C der oben eingeführte Elastizitätsmodul.

Anhang B: PAC-Spektren der Proben MD 736 und MD 737

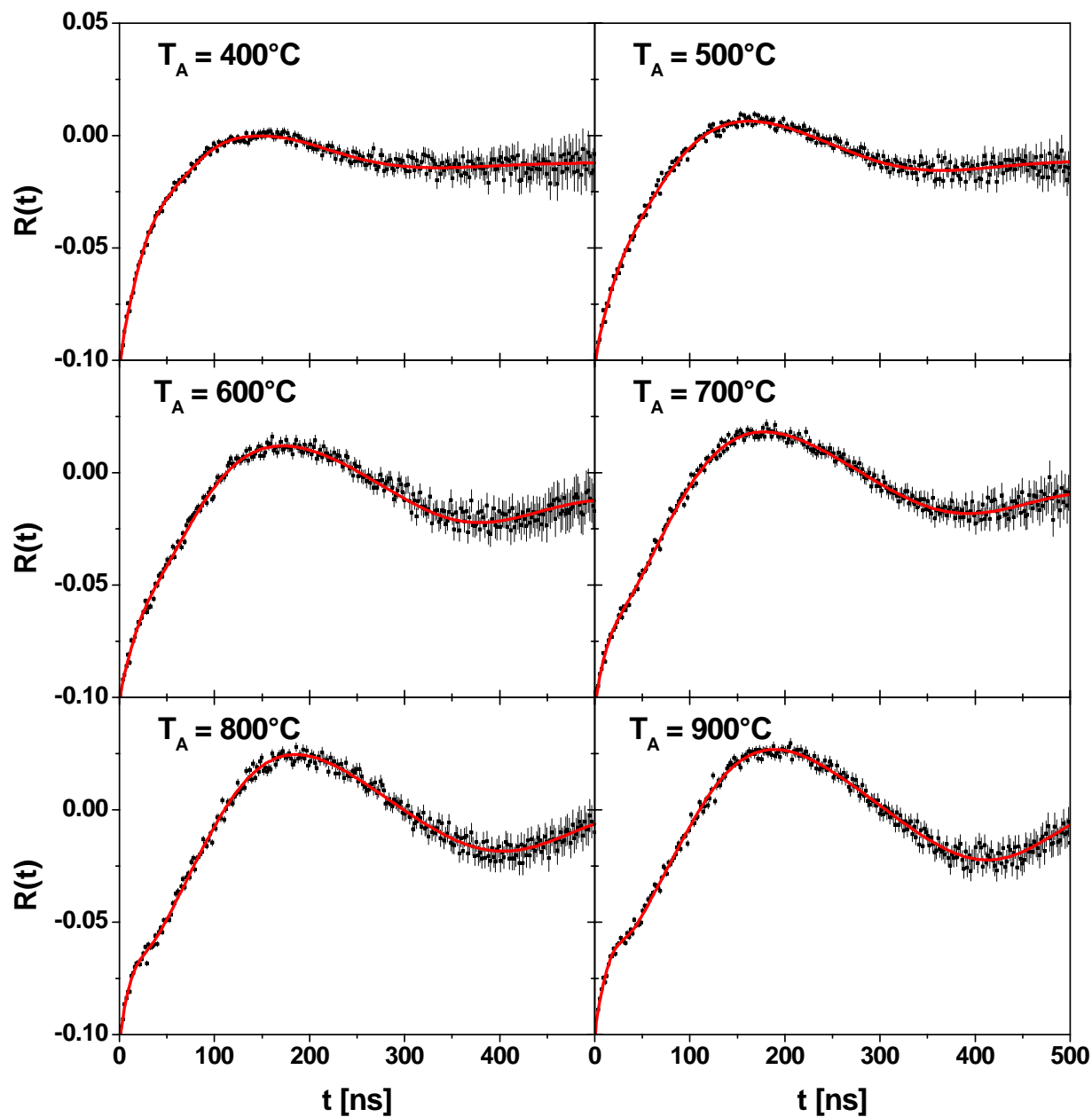


Abbildung B1: Das Ausheilverhalten von GaN/Si(111) (MD 736) implantiert mit ^{111}In : PAC-Spektren nach einer Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen mit anschließender Messung bei Raumtemperatur in Raghavan-Geometrie.

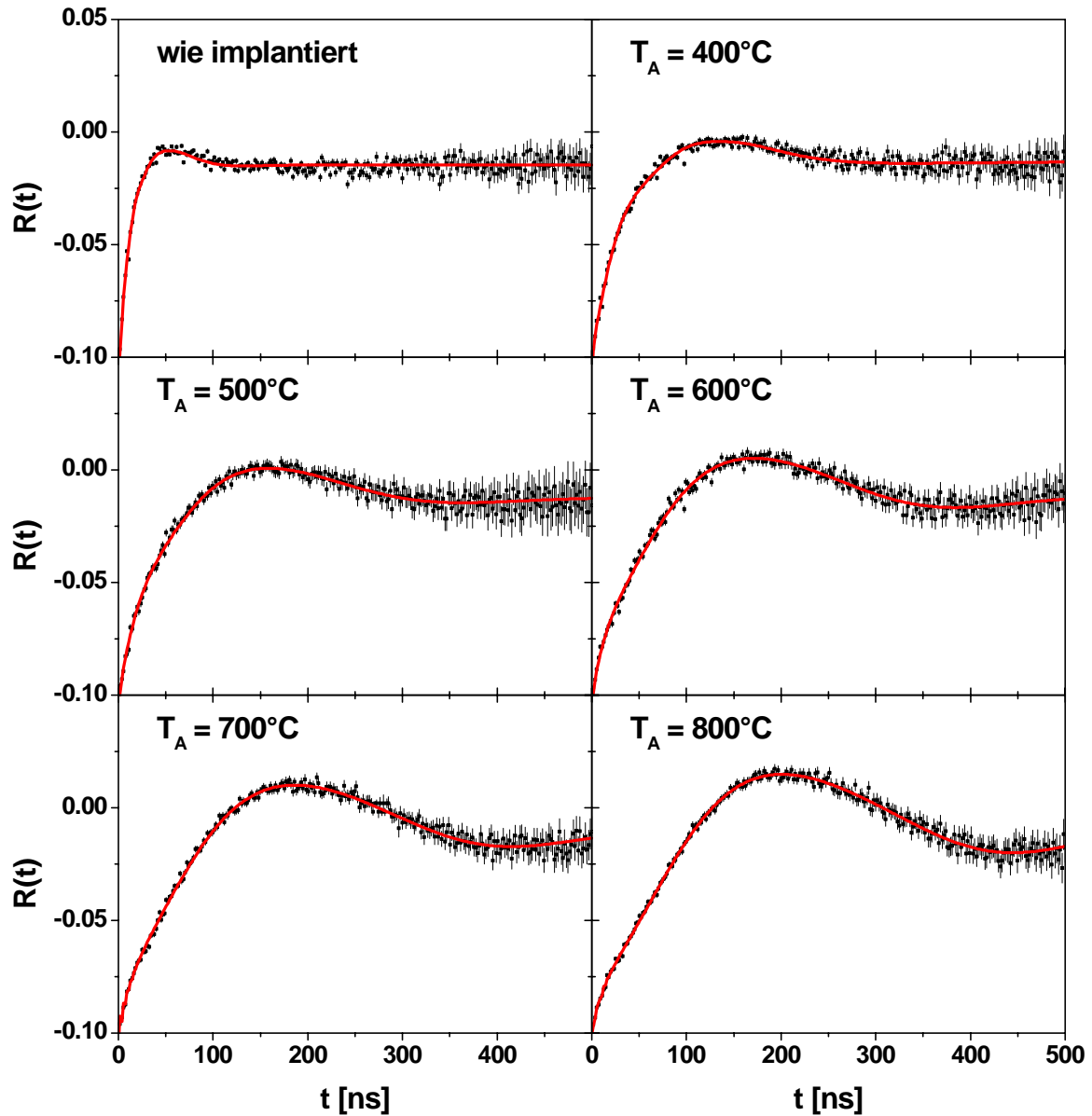


Abbildung B2: Das Ausheilverhalten von GaN/Si(111) (MD 737) implantiert mit ^{111}In : PAC-Spektren direkt nach Implantation und nach dem Tempern bei verschiedenen Ausheiltemperaturen mit anschließender Messung bei Raumtemperatur in Raghavan-Geometrie.

Literaturverzeichnis:

- [Abl 04] A. Able; Untersuchungen zur metallorganischen Gasphasenepitaxie von Gruppe III Nitriden auf Silizium (111); Dissertation Universität Regensburg (2004)
- [Alv 62] T. Alväger and N. J. Hansen; Doping of Crystals by Ion Bombardment to Produce Solid State Detectors; Rev. Sci. Instr. Vol. 33, pp. 567 (1962)
- [Alv 98] E. Alves; Private Mitteilungen (1998)
- [Amb 98] O. Ambacher; Growth and applications of Group III-nitrides; J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 31, pp. 2653-2710 (1998).
- [Bar 92] N. P. Barradas; NNFIT the PAC MANual; Lissabon (1992)
- [Bar 93] N. P. Barradas, M. Rots, A. A. Melo, J. C. Soares; Magnetic anisotropy and temperature dependence of the hyperfine fields of ^{111}Cd in single crystalline cobalt; Phys. Rev. B, vol. 47, pp. 8763-8768 (1993)
- [Bar 99] J. Bartels, K. Freitag, J. G. Marques, J. C. Soares, R. Vianden; Incorporation of the transition metal Hf into GaN; Hyperfine Interactions, vol. 120-121, pp. 397-402 (1999)
- [Bie 80] J. P. Biersack, L. G. Haggmark; A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets; Nucl. Inst. Meth., vol. 174, pp. 257-269 (1980)
- [Blu 68] M. Blume; Stochastic Theory of Line Shape: Generalization of the Kubo-Anderson Model; Phys. Rev., vol. 174, pp. 351-358 (1968)
- [Bru 97] D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freuderberg, R. Höpler, R. Dimitrov, O. Anbaev, M. Stutzmann; Optical constants of epitaxial AlGaIn films and their temperature dependence; J. Appl. Phys. vol. 82 pp.5090-5096 (1997)
- [Bur 97] A. Burchard, M. Deicher, D. Forkel-Wirth, E. E. Haller, R. Margerele, A. Prospero, A. Stoetzler; Implantation doping and hydrogen passivation of GaN; Trans. Tech. Publications. Material Science Forum, vol. 258-263, pp. 1099-1104 (1997)
- [Bur 98] A. Burchard, A. Stötzler, R. Weissenborn und M. Deicher; PAC-Untersuchungen an GaN nach Cd-Implantation; Jahresbericht der Universität Konstanz (1998)
- [But 89] T. Butz; Analytic perturbation function for static interactions in perturbed angular correlations of γ - rays; Hyp. Int., vol. 52, pp. 189-228 (1989)
- [Cao 99] X. A. Cao, S. J. Pearton, R. K. Singh, J. Han, C. R. Abernathy, R. J. Schul, D. J. Riegler, J. C. Zolper, R. G. Wilson, M. Fu, J. A. Sekhar, H. J. Guo, S. J. Pennycook; Rapid thermal processing of implanted GaN up to 1500°C; MRS Internet. J. Nitride Semicond. Res., 4S1 G633 (1999)

- [Chr 76] J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner, W. Witthuhn; Temperature dependence of the electric field gradient in noncubic metals; *Z. Phys.*, vol. B 24, pp. 177-187 (1976)
- [Dal 99] M. Dalmer; Emissionschanneling - Untersuchungen an ionenimplantierten Gruppe III-Nitriden mit hexagonaler Gitterstruktur; Dissertation Universität Konstanz (1999)
- [Dav 02] V.Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul; Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap; *phys. Stat. Sol. (b)*, 229, R1-R3 (2002)
- [Die 93] R. Dieter; Defekte bei der Heteroepitaxie von Galliumarsenid auf Silizium; Dissertation, Universität Stuttgart (1993).
- [Edg 94] J. H. Edgar; Propertis of group III nitrides; EMIS, INSPEC, London (1994)
- [Edg 99] J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel; Properties, processing and applications of gallium nitride and semiconductors; INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London (1999)
- [Fra 65] H. Frauenfelder, R. M. Steffen; in Alpha-, Beta-, and Gamma-Ray-Spectroscopy, vol. 2, Hrsg. K. Siegbahn; Amsterdam (1965)
- [Fur 83] M. Furtado and G. Jacob; Study on the influence of annealing effects in GaN VPE; *J. Cryst. Growth*, vol. 64, pp. 257-267 (1983)
- [Ger 69] E. Gerdau, J. Wolf, H. Winkle, J. Braunsfuhrth; Quadrupole interaction of ^{181}Ta in Hf compounds; *Proc. Roy. Soc. A*, vol. 311, pp. 197-200 (1969)
- [Gro 74] R. Groh, G. Gerey, L. Bartha and J. I. Pankove; On the thermal decomposition of GaN in vacuum; *Phys. Stat. Sol. A* 26, pp. 353-357 (1974)
- [Hab 96] S. Habenicht, D. Lupascu, M. Uhrmacher, L. Ziegeler, K. P. Lieb, ISOLDE Collaboration; PAC-studies of Sn-doped In_2O_3 : electronic defect relaxation following the $^{111}\text{In}(\text{EC})^{111}\text{Cd}$ -decay; *Z. Phys. B* 101, pp. 187-196 (1996)
- [Hol 02] Prof. Dr. M. Holthaus; Skript zur Quantenmechanik I; Carl von Ossieziky Universität Oldenburg im Wintersemester 02/03
- [Kau 99] U. Kaufmann, M. Kunzer, H. Obloh, M. Maier, C. Manz, A. Ramakrishnan and B. Santic; Origin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN; *Phys. Rev.*, vol. B 59, pp. 5561-5567 (1999)
- [Kei 01] M. Keiser; Aluminiumnitrid-Schutzschichten auf Galliumnitrid – Herstellung und Charakterisierung; Diplomarbeit, Universität Bonn (2001)
- [Kim 96] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall; Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN; *Phys. Rev.*, vol. 53, pp. 16310-16326
- [Kni 94] W. Knichel; ISKP-interne Mitteilung (1994)

- [Koc 92] H. Koch; Defekt-Fremdatom Wechselwirkungen in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium; Dissertation Universität Bonn (1992)
- [Kro 02] A. Krost, A. Dadgar; Optoelektronik auf Silizium-eine Herausforderung für die Halbleiterphysik ; Magdeburger Wissenschaftsjournal (1/2002).
- [Kuc 01] S. O. Kucheyev, J.S. Williams, S.J. Pearton; Ion implantation into GaN; Materials Science & Engineering R, vol. R33, pp. 51-107 (2001)
- [Kuh 01] B. Kuhn; AlGaIn/GaN-Heterostrukturen: Epitaxie und elektrische Eigenschaften; Dissertation Universität Stuttgart (2001)
- [Les 95] M. Leszczynski, T. Suski, P. Perlin, M. Teisseyre, J. Grzegory, M. Bockowski, Yun, S. Porowski, J. Major; Lattice Constants, Thermal Expansion and Compressibility of Gallium Nitride; Journal of Physics D-Applied Physics 28(4), A149 (1995)
- [LEYB] Kryo-Refrigeratoren; Gebrauchsanweisung; Leybold-Heraeus GmbH
- [Loo 99] D. C. Look, D. C. Reynolds, Z. Q. Fang, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, R. L. Jones; Point defect characterization of GaN and ZnO; Mat. Sci. & Engineering B, vol. 66, pp. 30-32 (1999)
- [Lor 00a] K. Lorenz, E. Alves, M. F. da Silva und J. C. Soares; unveröffentlichte RBS/channeling Messungen an In-implantierten GaN; Lissabon (2000)
- [Lor 02] K. Lorenz; Implantationsstudien an Gruppe-III-Nitriden; Dissertation Universität Bonn (2002)
- [Lup 95] D. Lupascu; Elektrische Feldgradienten in reinen und dotierten Seltenen-Erd-Sesquioxiden an der Sonde ^{111}Cd ; Dissertation Universität Göttingen (1995)
- [Mar 90] G. Marx; Aufbau und Test einer RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage; Diplomarbeit Universität Bonn (1990)
- [Mar 95] J. G. Marques, A. A. Melo, J. C. Soares, E. Alves, M. F. da Silva, K. Freitag; The substitutionality of hafnium in sapphire by ion implantation and low temperature annealing; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, vol. 106, pp. 602-605 (1995)
- [Mic 00] K. Michael; Flache Donatoren in Galliumnitrid Optisch detektierte, paramagnetische Resonanz unter hohem Druck; Dissertation Universität Paderborn (2000);
- [Moe 92] A. Möller; Aufbau und Test eines elektronischen Temperreglers für die RTA-Kurzzeit-Anlage – Messungen an ^{77}Br in GaAs; Diplomarbeit Universität Bonn (1992)
- [Nak 98] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho; InGaIn/GaN/AlGaIn-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate; Appl. Phys. Lett. 72, 211-213 (1998).

- [Ned 07] R. Nedelec; Private Mitteilungen (2007)
- [Neu 95] M. Neubauer, A. Bartos, K. P. Lieb, D. Lupascu, M. Uhrmacher, Th. Wenzel; Dynamic Hyperfine Interaction in Cr⁻²O⁻³ Observed via PAC; Europhys. Lett., vol. 29(2), pp. 175-180 (1995)
- [Pea 99] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, R. G. Wilson, J. M. Zavada, C. Y. Song, M. G. Weinstein, M. Stavola, J. Han, R. J. Shul; Effects of hydrogen implantation into GaN; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, vol. 147, pp. 171-174 (1999)
- [Pen 03] J. Penner; Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes für ¹¹¹In in Al₂O₃; Diplomarbeit Universität Bonn (2003)
- [Pol 96] A. Polian, M. Grimsditch and I. Grzegory; Elastic constants of gallium nitride; J. Appl. Phys., vol. 79, pp. 3343-3344 (1996)
- [Ris 00] M. Risse; Das Verhalten von Brom in InAs und GaAs, untersucht mit den Sonden ⁷⁷Br(⁷⁷Se), ⁷⁹Br und ⁸²Br; Dissertation Universität Bonn (2000)
- [Ron 00] C. Ronning, M. Dalmer, M. Uhrmacher, M. Restle, U. Vetter, L. Ziegler, H. Hof-sass, T. Gehrke, K. Jarrendahl, R. F. Davis; Ion implanted dopants in GaN and AlN: Lattice sites, annealing behaviour, and defect recovery; J. Appl. Phys., vol. 87, pp. 2149-2157 (2000)
- [Ron 01] C. Ronning; Ion implanted into Gallium Nitride; Physics Reports, vol. 351, pp. 349-385 (2001)
- [Rus 01] F. Ruske; Indiumimplantation in Galliumnitrid untersucht mit der γ -Winkelkorrelationsmethode; Diplomarbeit Universität Bonn (2001)
- [Rys 78] H. Ryssel, I. Ruge; Ionenimplantation; B. G. Teubner, Stuttgart, 1978.
- [San 06] N. Santen; PAC-Untersuchungen von dotiertem Silizium unter uniaxialer Zugspannung; Diplomarbeit Universität Bonn (2006)
- [Sch 92] G. Schatz, A. Weidinger; Nukleare Festkörperphysik; Teubner Studienbücher (1992)
- [Sch 97] M. van Schifgaarde, A. Sher, and A. B. Chen; Theory of AlN, GaN, InN and their alloys; J. Cryst. Growth, 78(1/2), 8 (1997)
- [Sch 07] J. Schmitz; PAC-Untersuchungen an Gruppe-III-Nitridhalbleitern mit der Sonde ¹¹¹In; Diplomarbeit Universität Bonn (2007)
- [Sha 97] G. Schatz, A. Weidinger; Nukleare Festkörperphysik; Teubner Studienbücher (1997)
- [Shu 93] M. Schulz-Rojahn; Aufbau und Test eines PAC-Meßofens und TDPAC-Messungen an System ¹¹¹In in AgGaS₂; Diplomarbeit Universität Bonn (1993)
- [Ste 66] R. M. Sternheimer; Shielding and Antishielding Effects for Various Ions and Atomic Systems; Phys. Rev. vol. 146, pp. 140-160 (1966)

- [Stö 00] A. Stötzler; Identifikation und Charakterisierung von Defektzuständen in GaN durch radioaktive Isotope; Dissertation Universität Konstanz (2000)
- [Str 97] S. Strite, A. Pelzmann, T. Suski, M. Leszinyński, J. Jun, A. Rockett, M. Kamp, K. J. Ebeling; Efficient optical activation of ion-implanted Zn acceptors in GaN by annealing under 10 kbar N₂ overpressure; MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., vol. 2, (1997)
- [Tan 86] T.L. Tansley and C. P. Foley; Optical band gap of indium nitride; J. Appl. Phys., vol. 59, pp. 3241-3244 (1986)
- [Vai 97] Y-M. Le Vaillant, S. Clur, A. Andenet, O. Briot, B. Gil, R. L. Aulombard, R. Bisaro, J. Olivier, O. Durand, J-Y. Duboz; Dependence of the Residual Strain in GaN on the AlN Buffer Layer Annealing Parameters; Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings 468, 173-178 (1997).
- [Van 01] A. Vantomme, S. M. Hogg, M. F. Wu, B. Pipeleers, M. Swart, S. Googman, D. Auret, K. Iakoubovski, G. J. Adriaenssens, K. Jacobs, I. Moerman; Suppression of rare-earth implantation-induced damage in GaN; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, vol. 175-177, pp. 148-153 (2001)
- [Via 87] R. Vianden; Electric field gradients in metals; Hyp. Int., vol. 35, pp. 1079-1118 (1987)
- [Weg 85] D. Wegler; Calculated perturbed angular correlations for ¹¹¹In doped cubic single crystals; Hyp. Int., vol. 23, pp. 179-210 (1985)
- [Wei 93] A. Weingartel; Optimierung einer computerunterstützten Temperaturregelung und Test mit Winkelkorrelationsmessungen am System ¹¹¹In:Zn; Diplomarbeit Universität Bonn (1993)
- [Wei 99] R. Weissenborn; Ausheilverfahren für Galliumnitrid nach Ionenimplantation; Diplomarbeit Universität Konstanz (1999)
- [Wic 87] T. Wichert; Characterization of defect structures by perturbed angular correlation technique; Characterization of Defects in Materials Symposium., Mater. Res. Soc., pp. 35-51 (1987)
- [Yim 74] W. M. Yim and R. J. Paff; Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon; Appl. Phys. Vol 45, pp. 1456-1457 (1974);
- [Zie 97] K. Ziegler; Heteroepitaxie von Halbleitern mit unterschiedlicher Gitterkonstante: Untersuchungen an Materialsystem GaAs/Si; Dissertation, Universität Stuttgart (1997).
- [Zol 97] J. C. Zolper; Ion implantation in group III-nitride semiconductors: a tool for doping and defect studies; J. Crystal Growth, vol. 178, pp. 157-167 (1997)
- [Zol 97b] J.C. Zolper et al.; in [Edg 99] pp. 462-465 (1997)

Danksagung

Ein herzliches Dankeschön an alle, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Reiner Vianden für die außergewöhnlich gute Betreuung bei der Anfertigung der Arbeit, für seine uneingeschränkte Unterstützung beim Planen und Durchführen aller meiner Experimente. Durch seine unkomplizierte Art ermöglichte er eine Atmosphäre, in der selbstständiges Arbeiten möglich war und viel Spaß machte.

Herrn Prof. Dr. Karl Maier danke ich für seine Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten und die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Insbesondere danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die freundschaftliche Zusammenarbeit, für das gute Arbeitsklima und den humorvollen Umgang in der Arbeitsgruppe und für die Aktivitäten außerhalb der Arbeitszeit. Die vielen temperamentvollen GaN-Diskussionen während und nach der Arbeitszeit gaben durch ihre fachliche Kompetenz wichtige Impulse zum Gelingen dieser Arbeit.

Ronan und Riccardo danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft, die Lösungen zahlreicher Computerprobleme, Julianna für die vielen guten Beiträge während ihrer Diplomarbeit. Ein besonderer Dank gilt natürlich auch an alle weiteren Kollegen Nicole, Thomas, Maqsud, Michael und Bettina für ihre Hilfe in physikalischen, technischen oder persönlichen Fragen und nicht zuletzt für das Korrekturlesen.

Mein Dank gilt auch allen Angehörigen der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt, die des Öfteren auf unbürokratische Weise bei anstehenden Material- oder Elektronikproblemen weiterhelfen konnten. Den vielen Helfern am Zyklotron und in den Sekretariaten gebührt ebenfalls mein herzlicher Dank.

Besonders bedanken möchte ich mich beim Team des Bonner Isotopenseparators, ohne das diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Hier geht der Dank an Herrn PD Dr. P. D. Eversheim, aber vor allem an Conny, Albert und Sigggi, die nicht nur viel Zeit und Kraft in die zahlreichen Implantationen investierten, sondern auch für jeden Spaß zu haben waren. Bei Sigggi bedanke ich mich noch mal extra für die vielen praktischen Tipps nicht nur im Bezug auf die Arbeit, sondern vor allem für die unkonventionelle Hilfe.

Den Herrn Dr. A. Dadgar von der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg sowie Herrn Dr. H. Timmers von der University of New South Wales at the Australian Defence Force Academy Canberra in Australien danke ich für die bereitgestellten Proben (GaN/Si(111) bzw. InN-Proben).

Katharina Lorenz vom ITN, Sacavém, Portugal danke ich sowohl für die AlN-Proben und die RBS/Channeling-Messungen, als auch für die fachlichen Diskussionen der Messergebnisse.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes VI77/3-2.

Nicht zuletzt möchte ich natürlich einen besonderen Dank meinen Eltern und meiner Frau Tina, so wie den beiden Kindern Waldemar und Carina für ihre Geduld und ihre seelische und moralische Unterstützung in den vergangenen Jahren aussprechen. Vor allem aber dafür, dass Sie viel Verständnis hatten, wenn die Familie zeitweise zu kurz kam.

Den vielen Mitmenschen, die mich während meines Studiums und während der Durchführung dieser Arbeit mit kleineren oder größeren Diensten unterstützt haben und hier nicht alle namentlich genannt werden können, danke ich von ganzem Herzen.