

Punktdefekte in Verbindungshalbleitern untersucht mit der gestörten Winkelkorrelation

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Patrick Keßler

aus

Koblenz

Bonn 2013

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

1. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden
2. Gutachter: Prof. Dr. Karl Maier
Tag der Promotion: 27.3.2013
Erscheinungsjahr: 2013

gewidmet
meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Eigenschaften der Halbleiter AlN, GaN und ZnO	3
2.1. Die Wurtzitstruktur	3
2.2. Die Gruppe III-Nitride	6
2.2.1. Eigenschaften	6
2.2.2. Anwendungen	6
2.2.3. Punktdefekte und Dotierung	7
2.2.4. Herstellung durch Hydridgasphasenepitaxie	9
2.3. Der Oxidhalbleiter ZnO	10
2.3.1. Anwendungen von ZnO	11
2.3.2. Punktdefekte und Dotierung von ZnO	12
2.3.3. Herstellung	14
2.4. Semimagnetische Halbleiter	15
2.4.1. Grundlagen	15
2.4.2. Dotierungselemente und Sonden	17
3. Messverfahren	19
3.1. Rutherford Rückstreuung	19
3.1.1. Allgemeine Grundlagen	20
3.1.2. RBS/ Channeling	21
3.2. Winkelkorrelationsmessungen	25
3.2.1. γ - γ - Winkelkorrelation	25
3.2.2. Verwendete Sondenkerne	31
3.2.3. Realisierung der Versuchsanordnung	33
3.2.4. Datenauswertung	36
3.3. Probenbehandlung	43
3.3.1. Vorbereitung der Proben	44

3.3.2. Implantation	44
3.3.3. Rückstoßimplantation	48
3.3.4. Ausheilen der Implantationsschäden	49
4. Messungen	53
4.1. Messungen an den Gruppe III-Nitriden AlN, GaN und den ternären Ver- bindungen $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$	54
4.1.1. Gitterplatzbestimmung der Sonden	56
4.1.2. Das Mischkristallsystem $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$	59
4.1.3. Temperaturabhängige Messungen von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{117}Cd in AlN . . .	68
4.1.4. Temperaturabhängige Messungen von $^{111\text{m}}\text{Cd}$, ^{117}Cd und ^{111}In in GaN	76
4.1.5. Ergebnisse	84
4.2. Ferromagnetische Dotierungsatome	87
4.2.1. Messungen der Sonde ^{100}Pd in AlN, GaN und ZnO	87
4.2.2. RBS/ Channeling Messungen von Pd und Au in AlN, GaN und ZnO .	93
4.2.3. PAC-Messungen mit externem Magnetfeld	99
4.2.4. Ergebnisse	103
5. Zusammenfassung	105
A. Anhang	109

1. Einleitung

Mit den Gruppe III Nitriden ist es bereits möglich, ein breites Emissionsspektrum von Infrarot bis Ultraviolett Laser und LED herzustellen. Eine weitere Schritt ist nun der tiefe ultraviolette Bereich von etwa 210 nm der mit der direkten Bandlücke von 6,2 eV von AlN möglich ist [Tan06]. Das Problem ist aber die noch nicht erreichte p-Dotierung von AlN. Dies wurde zwar bereits mit Mg demonstriert, aber dabei wurde die für die Anwendung nötige Effizienz noch nicht erreicht. Deshalb werden andere mögliche Dotierungselemente gesucht. Eines davon ist Cd, das in [Don09] als möglicher Kandidat vorgeschlagen wurde. Ein weiteres mögliches Einsatzgebiet der Gruppe III-Nitride ist in der *Spintronic*. Dazu werden diese mit Übergangsmetallen dotiert um ferromagnetische Ordnung zu erzeugen. Dies ist erst für sehr wenige Halbleiter eindeutig demonstriert worden, wobei deren Curie-Temperatur immer noch unter Raumtemperatur liegt. Theoretische Modelle sagen ein ferromagnetisches Verhalten von dotiertem GaN und ZnO über Raumtemperatur voraus. Als Dotierungsatome werden Elemente mit nicht abgeschlossener d-Schale, meist die 3d-Schale genutzt (Mn,Cr usw.), aber auch die 4d- und 5d-Schale sind dafür geeignet.

Untersucht wird dies in der vorliegenden Arbeit mit der Methode der gestörten Winkelkorrelation (PAC), mit der die lokale Gitterumgebung von Atomen, die hier als Messsonden fungieren, untersucht wird. Diese werden mit Ionenimplantation in das Gitter eingebracht. Damit können zusätzlich auch Defekte studiert werden, die bei der Implantation entstehen und Ausheilbedingungen für diese gefunden werden. Dies ist wichtig, da viele Halbleiterelemente durch dieses Verfahren dotiert werden. Es hat den Vorteil, dass die Atome lateral und in kleinen Strukturen eingebracht werden können. Zusätzlich kann die Tiefe der Implantation durch die Energie des Ionenstrahls geregelt

werde und dadurch sehr homogene Strukturen im Kristall hergestellt werden, die während des Wachstumsprozesses nicht möglich sind.

Dazu werden die Sonden ^{111}In , ^{117}Cd und $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in AlN, verschieden dotiertes GaN und $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ implantiert und die Implantationsschäden ausgeheilt. Mit der Sonde ^{111}In wurde bereits ein Komplex aus In und einer Stickstoffleerstelle (V_{N}) beschrieben, deshalb soll untersucht werden ob sich an die Cd-Sonden auch ein Defekt anlagert. Dies könnte die gewünschte Dotierung passivieren. Nach der Bestimmung der lokalen Gitterumgebung der Sonden wird dann die Änderung dieser bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Dies lässt Schlüsse zur Stabilität der Sondenumgebung bei hohen Temperaturen zu. Außerdem zeigt auch In- V_{N} eine starke Temperaturabhängigkeit, was bei der Identifizierung beobachteter Defektumgebungen hilft. Dies ist hilfreich, da GaN bereits viel intensiver untersucht wurde und es damit erlaubt Rückschlüsse auf AlN zu ziehen. Dies ist möglich, da die beiden Nitride ähnliche Eigenschaften besitzen. Insbesondere wird in dieser Arbeit der Einfluss der Majoritätsladungsträger auf die Sondenumgebung diskutiert.

Bei den ferromagnetischen Dotierungsatomen Rh und Ta, mit nicht voll besetzter 4d- bzw. 5d-Schale, wird vor allem die Gitterumgebung und der Einbau ins Gitter untersucht. Dazu werden die Sonden $^{100}\text{Pd}(^{100}\text{Rh})$ und $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ in den Halbleitern AlN, GaN und ZnO genutzt. Um ferromagnetische Ordnung zu finden und zu identifizieren, wurden die Proben in einem externen Magnetfeld untersucht. Damit würden interne Felder verstärkt und eine stärkere Wechselwirkung gemessen.

Dazu werden zuerst die Eigenschaften und Anwendungen der beiden Wurtzitsysteme der Gruppe III-Nitride AlN, GaN und AlGaN sowie ZnO in Kap. 2 eingeführt. Danach werden die möglichen Elemente besprochen, die zur Dotierung der Halbleiter genutzt und vorgeschlagen werden. Nach der Beschreibung der theoretischen Grundlagen der Messmethoden in Kap. 3 wird dann auf die Sondenproduktion eingegangen. Im Anschluss daran werden die Messergebnisse von Cd in AlN, GaN sowie dem Mischkristallsystem $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ in Kap. 4 diskutiert und die Dotierung mit Rh und Ta besprochen. Am Ende werden die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst (Kap. 5).

2. Eigenschaften der Halbleiter AlN, GaN und ZnO

Im Folgenden wird auf die Materialeigenschaften der Verbindungshalbleiter eingegangen. Zuerst wird die Wurtzitstruktur beschrieben, die einen elektrischen Feldgradienten (EFG) erzeugt, der mit der Methode der gestörten Winkelkorrelation gemessen werden kann. Dieser hängt von den Materialparametern, vor allem dem c/a -Verhältnis, ab. Danach werden die Eigenschaften und Anwendungen der einzelnen Verbindungshalbleiter aufgezeigt und abschließend wird auf semimagnetische Halbleiter eingegangen. Im Speziellen auf theoretische Voraussagen, mögliche Anwendungen, den Stand der Forschung und was in diesem Zusammenhang mit der gestörten Winkelkorrelation untersucht werden kann.

2.1. Die Wurtzitstruktur

Die untersuchten Halbleiter kristallisieren unter Normalbedingungen in der Wurtzitstruktur der Raumgruppe $P6_3mc$ aus. Diese besteht aus einer hexagonalen Einheitszelle mit den Gitterparametern a und c , deren ideales Verhältnis $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ beträgt (Abb. 2.1). Zwei hexagonal dicht gepackte Untergitter aus Metallatomen bzw. Stickstoff- oder Sauerstoffatomen sind in Richtung der c -Achse um den u -Parameter verschoben ($u_{ideal} = 3/8 = 0,375$). Der u -Parameter gibt das Verhältnis der Bindungslänge entlang der c -Achse zur Länge der c -Achse $[0001]$ an. Jedes Untergitter besteht aus vier Atomen pro Einheitszelle (rot eingefärbt in Abb. 2.1) und jedes Atom ist von

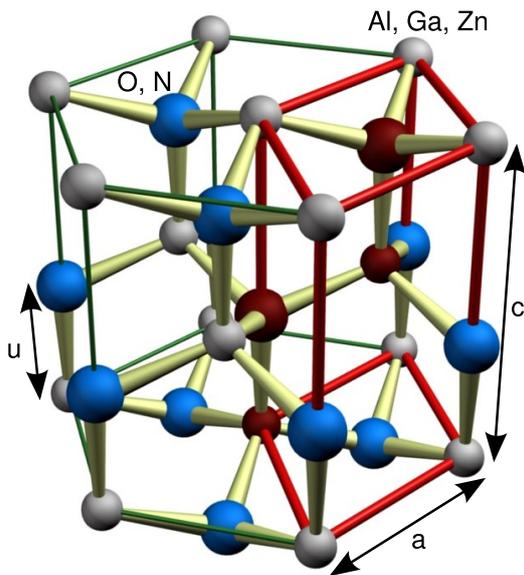


Abbildung 2.1: Hexagonale Struktur der Wurtzit-Halbleiter. Zwei hexagonal dicht gepackte hexagonale Stickstoff-/ Sauerstoff- (blau) bzw. Metalluntergitter Al, Ga bzw Zn (grau) sind ineinander entlang der c-Achse verschoben. Die Einheitszelle und die Atome einer Molekülbasis sind rot markiert.

vier Atomen des anderen Elements umgeben, die sich auf den Ecken eines Tetraeders befinden. Dabei gibt es eine starke Korrelation zwischen dem c/a -Verhältnis und dem u -Parameter. Wenn z.B. das c/a -Verhältnis abnimmt, dann nimmt der u -Parameter zu, damit die vier Bindungsabstände des Tetraeders sich wieder angleichen. Ein weiterer Zusammenhang besteht zwischen der Differenz der Elektronegativitäten der Bausteine ΔEN und dem c/a -Verhältnis. Je größer ΔEN , desto größer ist die Abweichung vom idealen c/a -Verhältnis. Das c/a -Verhältnis von GaN (1,627) ist z.B. am nächsten am idealen Wert von 1,633 und hat die geringste Differenz der Elektronegativitäten von $\Delta EN_{GaN} = 1,23$. Die experimentell bestimmten Gitterparameter der Halbleiter sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

Entlang der c -Richtung bildet sich ein elektrisches Feld aus, da aus stöchiometrischen Gründen die gegenüberliegenden c -Flächen aus jeweils einer anderen Atomsorte bestehen. Im Fall von ZnO sind dies Zn- bzw. O-Atome auf den Flächen (0001) und $(000\bar{1})$. Normalerweise wird dieses Feld durch Ladungsaustausch kompensiert, dessen genauer Mechanismus noch nicht geklärt ist. Durch diese Konfiguration sind die Halbleiter mit Wurtzitstruktur piezoelektrisch. Dies wird durch den piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} charakterisiert. Dieser ist die Längenänderung der c -Achse bei Anlegen eines elektrischen Feldes entlang dieser Achse ($[pC/N] = [nm/kV]$). Anders ausgedrückt ist d_{33} die Ladungsänderung einer definierten Fläche pro wirkender Kraft. Zusätzlich gibt es die unpolare a -Ebene $(11\bar{2}0)$ und m -Ebene $(10\bar{1}0)$, die aufgrund wechselnder Atomsorten

Tabelle 2.1.: Gitterparameter und Eigenschaften ausgewählter Halbleiter mit Wurtzitstruktur [Özg05; Ala08; Keß11]. Bei den Gruppe III-Nitriden kann die Schmelztemperatur bei Normaldruck nicht direkt gemessen werden, da sich die Kristalle schon bei viel niedrigeren Temperatur durch Ausdiffusion von N zersetzen. Deshalb sind berechnete Werte angegeben. Die Differenz der Elektronegativitäten der beiden Elemente ΔEN , aus denen die Kristalle aufgebaut sind, ist mit der Pauling-Skala bestimmt worden. Der Bindungscharakter kann dann mit ΔEN abgeschätzt werden, ist aber nur als Orientierung anzusehen.

Halbleiter	AlN	GaN	InN	ZnO	ideal
Bandlücke [eV]	6,2	3,4	0,7	3,4	
Schmelztemperatur [K]	2500	2800	1400	2248	
Dichte [g/cm ³]	3,23	6,15	6,81	5,61	
Gitterkonstante a [nm]	0,311	0,319	0,353	0,325	
Gitterkonstante c [nm]	0,498	0,519	0,569	0,521	
c/a -Verhältnis	1,601	1,627	1,612	1,60	1,633
u-Parameter	0,382	0,377	0,379	0,38	0,375
Differenz der Elektronegativitäten ΔEN	1,43	1,23	1,26	1,79	
Ionenbindungscharakter [%]	30	25	26	40	
piezoelektrischer Koeffizient d_{33} [nm/kV]	1,46	0,73	-	12,4	

kein Feld erzeugen (Abb. 2.2). Auf diese werden bevorzugt dünne Filme aufgewachsen, um den störenden Piezoeffekt zu vermeiden.

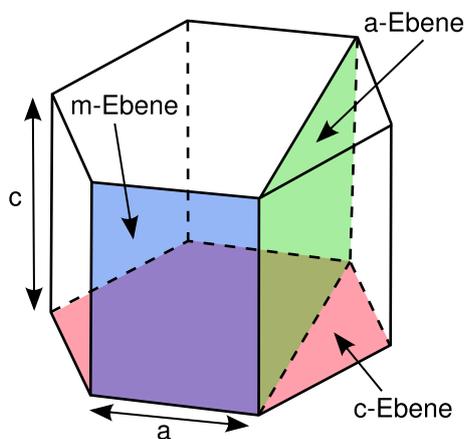


Abbildung 2.2: Wichtige Ebenen der Wurtzitstruktur: die polare c-Ebene (0001) und die unpolare m-Ebene (10 $\bar{1}$ 0) und a-Ebene (11 $\bar{2}$ 0) nach [Ahn11].

2.2. Die Gruppe III-Nitride

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der Nitridhalbleiter AlN, InN und GaN zusammengefasst und Anwendungsbeispiele gegeben. Dann wird auf Punktdefekte, insbesondere die Dotierung durch Fremdatome, eingegangen und am Ende der Herstellungsprozess der Proben beschrieben.

2.2.1. Eigenschaften

Die Gruppe III-Nitride kristallisieren unter Normalbedingungen in der Wurtzitstruktur aus, wobei GaN mit 1,627 nah am idealen c/a -Verhältnis von 1,633 ist. InN mit 1,612 sowie AlN mit 1,601 entfernen sich immer weiter davon. Durch ihre Kristallstruktur besitzen die Nitride eine vergleichsweise hohe piezoelektrische Konstante. Darüber hinaus wird auch eine spontane piezoelektrische Polarisierung beobachtet, die auch ohne äußere Verspannungen entsteht. Diese ist besonders störend bei Wachstumsprozessen, wobei die piezoelektrischen Felder durch hohe Ladungsträgerkonzentrationen reduziert werden können. Aufgrund von Stapelfehlern kann aber auch eine kubische Kristallstruktur auftreten, die dadurch z.B. in dünnen Filmen vorkommen kann.

Die direkte Bandlücke von AlN beträgt 6,28 eV, die von GaN 3,4 eV und die von InN 0,7 eV. Diese bilden ein kontinuierliches Legierungssystem, wodurch die Bandlücke durch Änderungen der Legierungsanteile beliebig anpassbar ist (Abb. 2.3). Die p- und n-Dotierung sind bereits erfolgreich durchgeführt worden. Allerdings wurde bei AlN noch nicht die für Anwendungen nötige Effizienz erreicht. Dies liegt an der hohen Dichte freier Elektronen, die durch Verunreinigungen beim Herstellungsprozess entstehen, und erst kompensiert werden müssen. Trotzdem finden die Gruppe III-Nitride, insbesondere ihre Legierungen, bereits eine breite Verwendung in LED- und Laserbauteilen. Eine gute Wärmeleitung und hohe thermische Stabilität erlauben darüber hinaus die Verwendung in der Hochfrequenz- und Hochtemperaturtechnik.

2.2.2. Anwendungen

Das Hauptanwendungsgebiet der Gruppe III-Nitride liegt in der Laser- und LED-Technik, da durch ihre Legierungen ein großes Spektrum an Farben von grün bis UV möglich ist. Bekannte Beispiele sind die *Blu-ray Disctm*, die mit einem blauen Nitridlaser ausgelesen

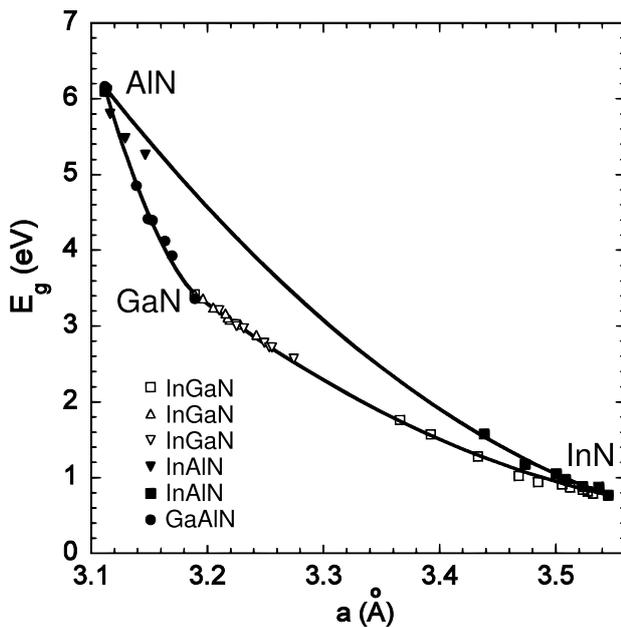


Abbildung 2.3: Das kontinuierliche Legierungssystem der Gruppe III-Nitride (aus [Wu03] entnommen). Dargestellt sind die Bandlücken von AlGaN- und AlInN-Legierungen mit verschiedenen Zusammensetzungen in Abhängigkeit des Gitterparameters a . Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung an die Messergebnisse nach der Vegard'schen Regel, erweitert um den *bowing parameter* (siehe auch Kap. 4.1.2)

wird, oder weiße LEDs, wo durch UV-Licht eine phosphoreszierende Schicht angeregt wird. Eine weitere Anwendung ist die eines Hochleistungstransistors (HEMT - high electron mobility transistor) mit hoher Elektronenbeweglichkeit, der bei hohen Strömen und Frequenzen vergleichsweise rauscharm ist und deshalb bereits in der Mobilfunktechnik eingesetzt wird.

Die große Bandlücke ermöglicht auch die Nutzung als UV-Detektoren, die unter anderem in Flammen- und Hitzesensoren Anwendung finden. Eine Voraussetzung ist dabei, dass das sichtbare Licht möglichst nicht detektiert wird (*solar blind*). Dabei werden die Nitride, die für das sichtbare Licht transparent sind, entweder als fotokonduktiver Detektor oder Fotodiode verwendet.

2.2.3. Punktdefekte und Dotierung

Unter Dotieren versteht man das Hinzufügen von Fremdatomen und so Punktdefekte zu erzeugen, die die elektrischen oder magnetischen Eigenschaften des Wirtsmaterials verändern, zum Beispiel die p- und n-Dotierung von Halbleitern. Dies ist im Hinblick auf der in dieser Arbeit verwendeten Messmethode, der gestörten Winkelkorrelation (PAC) interessant, da man zum Untersuchen der Materialien gezielt radioaktive Fremdatome einbringt. Unter anderem wurden Cd, In, Pd, Hf und Cr verwendet.

Eine theoretische Betrachtung der Dotierung der Gruppe III-Nitride gibt es in [Wal98]. Die Probleme, die hauptsächlich bei der Dotierung auftreten, sind die Leerstellen V_N (Do-

I		II				I	II	III	IV	V	VI	VII
H												
Li	Be							B	C	N	O	F
Na	Mg							Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Übergangsmetalle				Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr					Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I

■ Donator
■ Akzeptor
Ag PAC-Sonde

Abbildung 2.4.: Ausschnitt des Periodensystems mit möglichen Dotierungsatomen für die Gruppe III-Nitride. Atome aus Gruppe IV können je nach Gitterplatz Donatoren oder Akzeptoren sein. Deshalb kommt es zu Kompensationseffekten. In fett sind die möglichen PAC-Sonden markiert, mit denen das Verhalten von Dotierungsatomen in ZnO gemessen werden kann (^{77}Br , ^{111}In , ^{111}Ag , $^{111\text{m}}\text{Cd}$, ^{117}Cd)

nator) und V_{Ga} (Akzeptor), die zu Kompensationseffekten beitragen, keine ausreichende Löslichkeit der Dotierungsatome und hohe Aktivierungsenergien.

Punktdefekte

Punktdefekte, die nach oder während des Wachstums entstehen, sind vor allem N-Leerstellen und H, der geladene Störstellen passiviert, da er wegen seiner Größe leicht diffundiert. H-Verunreinigungen können im Herstellungsprozesses nicht vermieden werden, da HCl als Trägergas verwendet wird (Abb. 2.5). Deshalb muss z.B. Mg dotiertes GaN auf 1100 K erhitzt werden, um die Akzeptoren zu aktivieren. N-Diffusion ist ein fundamentaler, aber sehr komplexer Transportprozess, da dieser durch Ladungsträger und Defekte beeinflusst wird. Er spielt eine große Rolle in der Zersetzung der Nitride unterhalb der theoretischen Schmelztemperatur. In diesem Zusammenhang wird beobachtet, dass der N_2 -Partialdruck über den Proben bei 900 K (InN), 1120 K (GaN) bzw. 1310 K (AlN) stark ansteigt.

Dotierung

Ein erstes Kriterium für die Dotierungsatome der Gruppe III-Nitride sind die Radien der 3-fach geladenen Zustände, die genauso so groß sein sollten wie die der Metalle (Al, In, Ga). Zusätzlich sollten Systeme, die die Fremdatome mit den Kristallatomen bilden, sehr stabil sein. Zum Beispiel werden C und O auf einem N-Platz mit einer hohen Löslichkeit

eingebunden, da Al_2O_3 und Al_4C_3 eine hohe Schmelztemperatur von über 2288 K bzw. 2408 K besitzen.

Wie bereits erwähnt sind die Gruppe III-Nitride nach der Herstellung **n-leitend**, was an V_N und O_N (einfacher Donator) liegt. Um zusätzlich negative Ladungsträger zu erzeugen wird, meist Si zugesetzt.

Die Gruppen im Periodensystem, deren Atome sich für die **p-Dotierung** der Gruppe III-Nitride eignen, sind ähnlich, nur die Lage der Niveaus und damit die Aktivierungsenergien E_A ändern sich. Vor allem Gruppe II-Atome auf einem Metallplatz wie Zn, Cd, Be und Mg eignen sich zur Dotierung. GaN wird in Anwendungen mit Mg dotiert, wobei die Löslichkeit ein Problem darstellt, da sich bei hohen Mg-Konzentrationen Mg_3N_2 bildet.

Für AlN wurde noch kein geeignetes Verfahren entwickelt, um ausreichende p-Leitung zu erreichen. Die DFT-Berechnungen von Zhang et al. [Zha08] zeigen, dass Mg und Be geeignet sind, allerdings können Kompensationseffekte auftreten, z.B. dass sich Be auf Zwischengitterplätzen Be_i befindet. Es ist zwar schon gelungen eine UV-LED mit einer Wellenlänge von 210 nm aus AlN herzustellen [Tan06], aber die erreichte Effizienz war noch zu gering für mögliche Anwendungen, was am hohen E_A des Akzeptorniveaus von Mg in AlN im Vergleich zu GaN liegt. Demonstriert werden kann dies mit der AlGaN Lochkonzentration, die mit der Al-Konzentration abnimmt, da E_A dabei stark ansteigt. Allen Nitriden gemein sind Kompensationseffekte, die wahrscheinlich durch H verursacht werden, und eine hoher spezifischer Widerstand der p-Schichten.

Als Sonden, um das Verhalten der Gruppe II-Atome in den Nitriden mit der PAC zu studieren, eignen sich ^{111}In , $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{117}Cd (siehe auch Kap. 3.2.2).

2.2.4. Herstellung durch Hydridgasphasenepitaxie

Es gibt mehrere Verfahren, um die Gruppe III-Nitride herzustellen. Exemplarisch wird die Hydridgasphasenepitaxie (HVPE, **h**ydride **v**apor **p**hase **e**pitaxy) beschrieben, da die verwendeten AlN- und GaN-Proben der Firma T.D.I.¹ mit diesem Verfahren hergestellt wurden. In Abb. 2.5 ist eine schematische Darstellung des Prozesses skizziert. Dabei wird Al oder Ga auf etwa 1100 K erhitzt und reagiert mit HCl-Gas, das über die Metalle geleitet wird, zu AlCl bzw. GaCl. Über dem Substrat, das auf Temperaturen von etwa 1300 K

¹Technologies & Devices International, 12214 Plum Orchard Drive, Silver Spring, MD 20904-7800, USA

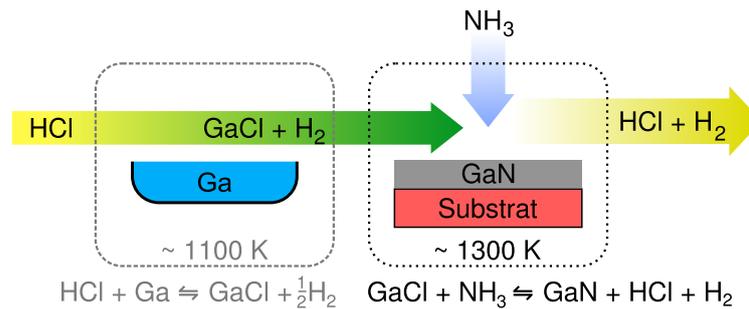


Abbildung 2.5.: Schematisch Darstellung des HVPE-Herstellungsprozesses von GaN. Bei der Hydridgasphasenepitaxie reagieren HCl und Ga bei etwa 1100 K zu GaCl. Dieses reagiert dann mit NH₃ zu GaN. Die Prozesstemperaturen liegen bei etwa 1300 K. Die Reaktionsgleichungen sind unter den Bereichen angegeben.

gehalten wird, wird NH₃ eingeleitet, das als Stickstoffquelle dient. Die Transportgase AlCl bzw. GaCl reagieren dann zu AlN oder GaN. Als Substrat wird meist SiC, Saphir oder ein Einkristall desselben Materials verwendet. Um einen konstanten Gasfluss zu gewährleisten werden Ar, H₂ und N₂ als Trägergas verwendet. Die HVPE-Methode für das Wachstum von Gruppe III-Nitriden wurde schon in den späten 1960er Jahren beschrieben [Aka67; Mar69].

2.3. Der Oxidhalbleiter ZnO

Seit den 1930er Jahren wird mit wechselndem Interesse an ZnO geforscht. Die Hauptgründe sind die direkte Bandlücke von 3,3 eV und die hohe Exzitonen-Bindungsenergie von etwa 60 meV. Diese beiden Eigenschaften sind von Vorteil für optoelektronische Anwendungen (Kap. 2.3.1). Zusätzlich gilt ZnO seit der Jahrtausendwende als aussichtsreicher Kandidat für die Verwendung als ferromagnetischer Halbleiter in der Spintronik.

Neben der schon in Kap. 2.1 behandelten Wurtzitstruktur kristallisiert ZnO unter hohem Druck in Kochsalz- oder Zinkblendestruktur aus. Diese bildet sich, wenn ZnO auf ein Substrat mit kubischer Struktur aufgewachsen wird. Nach der Herstellung ist ZnO intrinsisch n-leitend mit einer Ladungsträgerkonzentration von etwa 10^{16} cm^{-3} , die durch weitere Dotierung (siehe Kap. 2.3.2) auf bis zu 10^{21} cm^{-3} erhöht werden kann. Dies macht es schwierig, p-leitendes ZnO herzustellen, da die negativen Ladungsträger, wahrscheinlich H und Sauerstoffleerstellen V_{O} , zuerst kompensiert werden müssen. Die Problematik der p-Dotierung kann aber umgangen werden, indem man andere Halbleiter

als p-Schicht verwendet: z.B. p-dotiertes AlGaIn. Weiterhin ist ZnO leicht ätzbar und strahlungsresistent. Dabei besitzt es eine niedrige thermische Leitfähigkeit, die zusätzlich zur schwierigen p-Dotierung ein Nachteil gegenüber GaN ist, mit dem ZnO aufgrund der ähnlichen Eigenschaften konkurriert (siehe auch Kap. 2.2.1).

Eine ausführliche Einführung in die ZnO-Forschung kann bei Özgür et al. [Özg05], Morkoç et al. [Mor09] und Klingshirn et al. [Kli10] gefunden werden, auf die sich die folgende Zusammenfassung der Eigenschaften von ZnO stützt.

2.3.1. Anwendungen von ZnO

ZnO wird wegen der großen Verfügbarkeit in großen Mengen als Bestandteil von Kosmetika, Farben, pharmazeutischen Produkten, Kunststoffen, Textilien, Gummi und noch vielen anderen Anwendungen industriell genutzt. Auf die Nutzung der Halbleitereigenschaften wird im Folgenden eingegangen [Özg10].

ZnO kann stark n-leitend mit Al, Ga oder In dotiert werden, was die Nutzung als transparenten Kontakt oder Transistor in Flachbildschirmen oder Solarzellen ermöglicht. Vor allem könnten damit die sogenannten ITOs (Indiumzinnoxid) ersetzt werden, da In selten und teuer geworden ist. Von Vorteil ist hier auch die Strahlungshärte, die es ermöglicht, diese Bauteile auch in der Raumfahrt zu nutzen. In einer Heterostruktur mit einem anderen p-leitenden Halbleiter oder einem Metall ist dies heute schon möglich. So wurden schon UV-LEDs und UV-Laser aus ZnO hergestellt. Das Problem der Halbleiterbauteile aus ZnO ist, wie bereits erwähnt, die unzuverlässige p-Dotierung.

Durch den im Kap. 2.1 beschriebenen und im Vergleich zu anderen Halbleitern sehr großen Piezoeffekt ergeben sich weitere Anwendungsmöglichkeiten. ZnO kann z.B. als Resonator, Filter oder Sensor genutzt werden. Dazu wird es mit Li oder N dotiert, um die negativen intrinsischen Ladungsträger, die nach der Herstellung auftreten, zu kompensieren. Vor allem bietet sich die Verwendung als Bio- oder Gassensor an, da ZnO an Luft, sowie chemisch stabil, nicht toxisch, elektrochemisch aktiv und leicht herstellbar ist. Dabei wird ausgenutzt, dass negativ geladene V_O der ZnO-Oberfläche durch das zu detektierende Gas oder Molekül aufgefüllt oder gebildet werden und sich dadurch die Frequenzen der akustischen Oberflächenwellen ändert.

ZnO wurde auch von Dietl et al. [Die00] als möglicher semimagnetischer Halbleiter mit einer Curie-Temperatur über 300 K vorgeschlagen. Trotz hohem Forschungsaufwand

in den letzten Jahren wurde noch kein reproduzierbarer Ferromagnetismus in ZnO bei Raumtemperatur beobachtet. Darauf wird im folgenden Kapitel (Kap. 2.4) genauer eingegangen.

Ein weiteres großes Anwendungsfeld ist die Nanotechnologie, da ZnO in fast allen Formen und Größen leicht hergestellt werden kann. Dadurch können z.B. die Oberfläche von den schon genannten Sensoren vergrößert oder Streuverluste von polykristallinen Solarzellen minimiert werden.

2.3.2. Punktdefekte und Dotierung von ZnO

Das Problem für ZnO-Anwendungen ist, wie auch bei den Nitriden, die schwierige p-Dotierung, da die vorherrschenden intrinsischen Defekte, die nach dem Wachstum vorhanden sind, Donator-Charakter besitzen. Deshalb wird auch hier versucht, durch geeignetes Einbringen von Fremdatomen, vor allem p-Leitung zu erreichen.

Punktdefekte

ZnO ist nach der Herstellung (Kap. 2.3.3) n-leitend. Verursacht wird dies, wie bereits erwähnt, wahrscheinlich durch H auf Zwischengitterplätzen und V_O . Zn-Leerstellen V_{Zn} , die dabei auch entstehen, sind die dominierenden Akzeptoren. Die genaue Rolle der zusätzlichen Verunreinigungen (z.B. Li und K), die beim Züchten der Kristalle eingebracht werden, ist noch unklar. Dies ist aber in Hinblick auf die Vorhersage und Beeinflussung von optischen und elektrischen Eigenschaften wichtig. Wie im vorherigen Kapitel schon erwähnt, sind negativ geladene V_O auf der Oberfläche elektrisch und chemisch aktiv. Dadurch kann ZnO Moleküle absorbieren, die die Leitfähigkeit der ZnO O-Oberfläche ändern.

Dotierung von ZnO

Gruppe III-Atome (In, Al, Ga) auf einem Zn-Platz sind Donatoren im ZnO-Gitter und tragen deshalb zur **n-Leitung** bei. Dies wird bei transparenten Kontakten bereits ausgenutzt, wobei mit 2% Al oder Ga dotiertes ZnO die besten Eigenschaften zeigt. Hier bietet sich ^{111}In aus der Gruppe III als PAC-Sonde an. Eine weitere Möglichkeit der n-Dotierung sind Gruppe IV-Atome wie C, Si und Ge, die aber wahrscheinlich eine hohe

I		II		I		II		III	IV	V	VI	VII
H												
Li	Be					B	C	N	O	F		
Na	Mg					Al	Si	P	S	Cl		
K	Ca	Übergangsmetalle		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
Rb	Sr			Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		

■ Donator
■ Akzeptor
Ag PAC-Sonde

Abbildung 2.6.: Ausschnitt des Periodensystems mit möglichen Dotierungselementen für ZnO. Atome der Gruppe V auf einem O-Platz können Donatoren oder Akzeptoren sein. In fett sind die möglichen PAC-Sonden markiert, mit denen das Verhalten von Dotierungsatomen in ZnO gemessen werden kann (^{77}Br , ^{111}In , ^{111}Ag , $^{111\text{m}}\text{Cd}$, ^{117}Cd).

Aktivierungsenergie benötigen (Sonde: ^{181}Hf) sowie Gruppe VII-Atome wie Br, Cl und F. ^{77}Br kann hier als Sonde genutzt werden, die einen Zwischengitterplatz einnimmt. Eine Übersichtsgrafik des Periodensystems mit möglichen Dotierungselementen befindet sich in Abb. 2.6. Die Möglichkeit, ZnO mit Übergangsmetallen zu dotieren, um ferromagnetische Ordnung zu erzeugen, wird in Kap. 2.4 gesondert betrachtet.

Die **p-Dotierung** von ZnO ist, wie bereits erwähnt, schwierig zu realisieren. Gruppe I-Atome (Li, Na, K) auf einem Zn-Platz zeigen zwar Akzeptoreigenschaften, allerdings ist die Aktivierungsenergie für Anwendungen zu hoch. Eine andere Möglichkeit sind Gruppe V-Atome (N, P, As, Sb) auf einem O-Platz. Dabei zeigen sich die Majoritätsladungsträger uneinheitlich. Dies könnte durch die Kompensation der Löcher durch H verursacht werden. Deshalb wird versucht, durch die gleichzeitige Dotierung von mehreren Atomsorten Komplexe zu bilden, die dies verhindern. Trotz einem hohem Akzeptoranteil von bis zu $10^{21}/\text{cm}^3$, was etwa 5 - 10 Atomprozent entspricht, der durch Dotierung erreicht wurde, sind die erzeugten Löcher, die zum Ladungstransport zur Verfügung stehen, um mehrere Größenordnungen kleiner ($10^{17}/\text{cm}^3$).

Um gezielt die **Gitterparameter** zu ändern, ohne die elektronischen Eigenschaften zu beeinflussen, werden Gruppe II-Atome (Cd, Mg) auf einen Zn-Platz eingebracht. Dadurch kann die Bandlücke beeinflusst werden, die durch Cd verringert (2 eV) und durch Be und Mg vergrößert (bis 8 eV) wird. Geeignete PAC-Sonden sind ^{117}Cd , $^{111\text{m}}\text{Cd}$ oder ^{111}In , das zu Cd zerfällt.

2.3.3. Herstellung

Die durch zwei Verfahren hergestellten ZnO-Einkristalle wurden von der Firma Crystec² bezogen. Die schmelzgezüchteten sowie die hydrothermalgezüchteten Proben wurden in Größen von $10 \times 5 \text{ mm}^2$ und $10 \times 10 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von 0,5 und 0,33 mm zugeschnitten und einseitig poliert geliefert.

Schmelzgezüchtetes ZnO

Dieses Herstellungsverfahren basiert auf einem HF-Induktionsschmelzofen. Es wird ein O_2 -Überdruck von mehreren kPa erzeugt, der verhindert, dass eine hohe Sauerstoffleerdichte entsteht. Das Ausgangsmaterial ist ZnO-Pulver, das bis auf die Schmelztemperatur von $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Die so entstandene Schmelze befindet sich in einem Tiegel, auf dessen gekühlter Oberfläche sich ZnO bildet. Dies verhindert den direkten Kontakt mit der Schmelze und wodurch Verunreinigungen vermieden werden. Beim langsamen Herausziehen aus der erhitzten Zone beginnt die Kristallisation. Dadurch können ZnO-Kristalle mit einem Durchmesser von über 100 mm und einem Gewicht von 1 kg gezüchtet werden. Eine detaillierte Beschreibung des Prozesses befindet sich in [Rey04] und [Nau05].

Hydrothermales Wachsen

Beim hydrothermalen Züchten [Sek00] werden an Platindrähten hängende ZnO-Kristalle als Keime benutzt. Gesinterte Zn-Drähte in einer KOH und LiOH wässrigen Lösung dienen als Nährmittel. Die Keime und das Nährmittel werden dazu in einen Platin-Schmelztiegel eingeschweißt. Dieser wird dann in einem Druckbehälter platziert, der sich in einem Zwei-Zonen-Ofen befindet. Das Zn wird von dem Nährmittel in der wärmeren Temperaturzone in die kältere mit den Keimen transportiert und lagert sich an diese an. Die Temperatur liegt dabei zwischen 600 K und 700 K bei einem Druck von 70 MPa bis 100 MPa. Innerhalb von zwei Wochen wachsen Kristalle mit einem Durchmesser von etwa 10 mm. Aufgrund der Nährlösung enthalten die Kristalle Li, K und weitere metallische Verunreinigungen.

²Crystec GmbH, Köpenicker Straße 325, 12555 Berlin

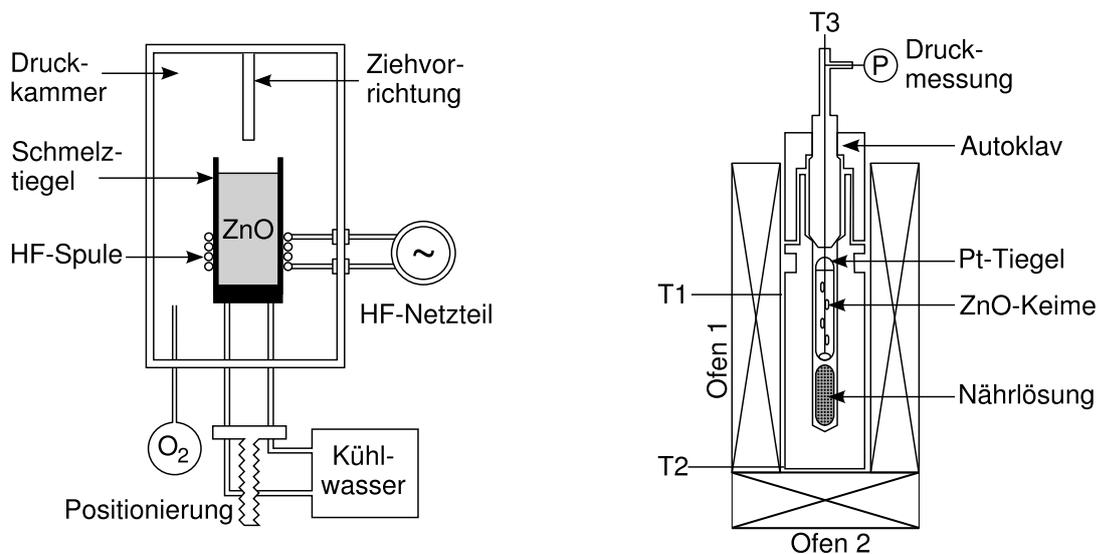


Abbildung 2.7.: Auf der **linken** Seite ist ein Produktionsaufbau für schmelzgezüchtetes ZnO skizziert (nach [Nau05]). Dabei wird ZnO durch eine HF-Spule erhitzt und die Kristalle langsam aus der Schmelze gezogen. Das Verfahren der hydrothermalen Züchtung von ZnO-Kristallen ist **rechts** skizziert (nach [Sek00]). Unter hohem O₂-Druck kristallisiert ZnO an Keimen, die an Platindrähten hängen, zu Einkristallen aus. Dabei wird die Temperatur mit den Thermoelementen T1-T3 kontrolliert.

2.4. Semimagnetische Halbleiter

Zuerst wird eine kurze Einführung der theoretischen Grundlagen und Beschreibung der Entstehung von ferromagnetischer Ordnung in Halbleitern gegeben und danach die möglichen Dotierungsatome und deren Eigenschaften aufgezeigt.

2.4.1. Grundlagen

Eine Zusammenfassung der Forschungsergebnisse befindet sich in [Liu05] und [Die10], auf die sich im Weiteren die Einleitung stützt. Sogenannte *dilute magnetic semiconductors* (DMS) bestehen aus einem Halbleitermaterial, das mit Übergangsmetallen oder seltenen Erden dotiert wird. Magnetisches Verhalten wird durch ungepaarte Elektronen in der *d*- oder *f*-Schale der Dotierungsatome verursacht. Allerdings gibt es viele mögliche Mechanismen für die auftretende magnetische Ordnung. Das Grundprinzip, das schon in den 1950er Jahren von Zener und Mitarbeitern entwickelt wurde [Zen51a], ist die Wechselwirkung von Leitungsbandelektronen oder Löchern im Valenzband mit lokalisierten magnetischen Momenten der Übergangsmetalle. Dabei ersetzt beispielsweise ein Übergangsmetall mit ungepaarten *3d*-Elektronen das Kation des Halbleiters. Da-

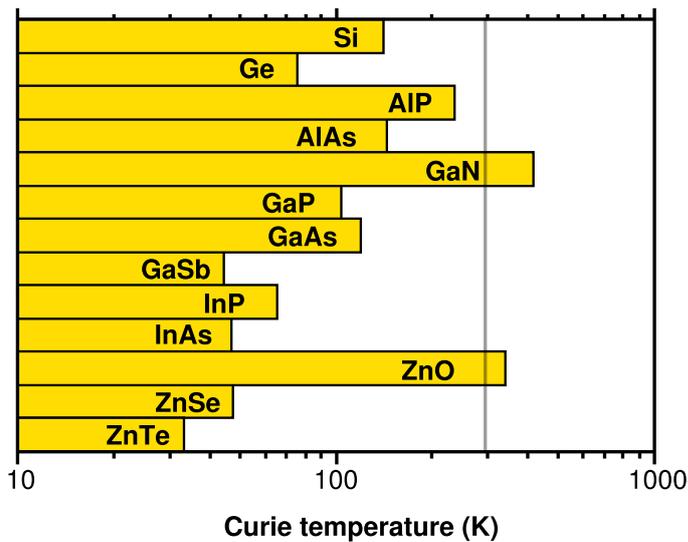


Abbildung 2.8: Vorhersagen der Curie-Temperatur T_C für verschiedene Halbleiter, dotiert mit Mn, nach dem Modell von Zener und Dietl. Die Berechnungen wurden für eine Mn-Konzentration von 5% und einer Lochkonzentration von $3,5 \cdot 10^{20}$ Löcher/cm³ durchgeführt. Die Abbildung ist aus [Die00] entnommen.

durch entsteht ein Hybridorbital aus den $3d$ -Orbitalen des Übergangsmetalls und den p -Orbitalen des Kations. Diese Hybridisierung verursacht eine magnetische Wechselwirkung der lokalisierten $3d$ -Spins und der Ladungsträger.

Neben dem um die Molekularfeldtheorie erweiterten Zener-Modell von Dietl [Die00] (siehe Abb. 2.8), das die ferromagnetische Ordnung durch eine langreichweitige indirekte p - d -Austauschwechselwirkung von freien Löchern im Valenzband und den lokalisierten Spins von Mn-Atomen beschreibt, gibt es noch viele weitere Modelle, von denen im Folgenden drei kurz vorgestellt werden.

Der sogenannte *double exchange*, der auch von Zener beschrieben wurde [Zen51b], ist eine Wechselwirkung zweier benachbarter Übergangsmetallatome mit verschiedenen Ladungszuständen (z.B. bei Mn dotiertem ZnO: $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$). Diese Atome koppeln durch den virtuellen Austausch eines Elektrons über die p -Orbitale. Denn wenn die magnetischen Momente der Übergangsmetalle parallel ausgerichtet sind, verringert sich die Bandenergie durch ein zusätzliches Elektron. Ein $3d$ -Elektron kann also durch den Wechsel aus einem teilweise besetzten $3d$ -Orbital in das $3d$ -Orbital des Nachbaratoms seine kinetische Energie verringern. Es kommt dadurch zu einem gleichzeitigen Austausch zweier virtueller Elektronen (z.B. zwischen Mn^{3+} und O^{2-} und zwischen O^{2-} und Mn^{4+} [Aka98]).

Ein weiterer Mechanismus ist die Bildung magnetischer Polaronen (BMP, *bound magnetic polarons*), der von Torrance et al. für EuO entwickelt [Tor72], und dann von Coey et al. auf Oxide erweitert wurde [Coe05]. Ein schwach gebundenes Donor-Elektron

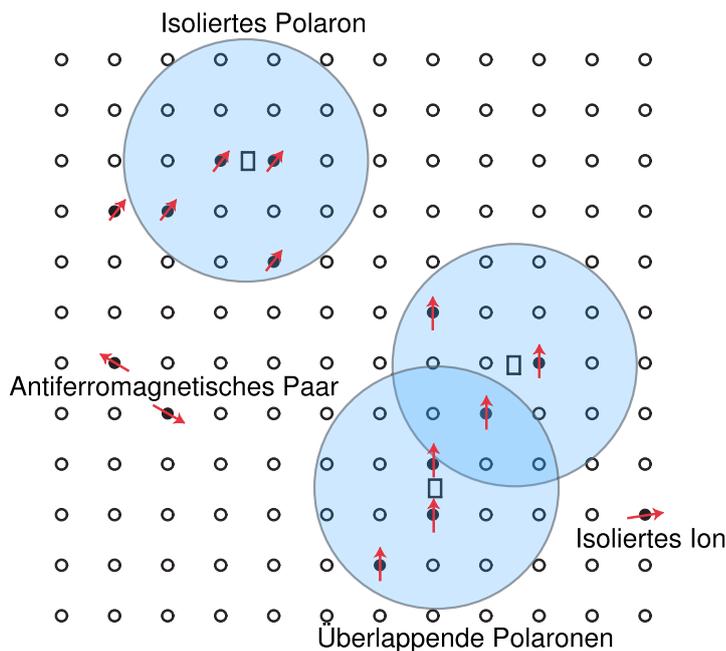


Abbildung 2.9: Schematisches Polaronenmodell nach Coey et al. [Coe05] für Oxidhalbleiter. Ein Donator-Elektron koppelt seinen Spin an ein Übergangsmetallion (rote Pfeile). Mit diesem bildet der Donator (als Bsp. eine Sauerstoffleerstelle, dargestellt als Quadrat) ein sog. magnetisches Polaron. Dieses besitzt ein effektives magnetisches Feld (hellblau), das die umgebenden Spins beeinflusst. Ferromagnetische Ordnung entsteht, wenn sich die Polaronen überlappen.

(z.B. von einer V_O in ZnO) koppelt seinen Spin an ein Übergangsmetallion mit maximal halb gefüllter $3d$ -Schale. Durch die Lokalisierung gewinnt das Elektron an Energie und es bildet sich ein BMP, welches an den Donator gebunden ist. Das effektive magnetische Feld des BMP beeinflusst dann die umgebenden Spins. Überlappen sich die Polaronen nun, entsteht ferromagnetische Ordnung im Halbleiter (siehe Abb. 2.9). Gegenüber den schon genannten Modellen, die von einer hohen Konzentration der Übergangsmetalle ausgehen, kann der Ferromagnetismus erklärt werden, der schon bei geringen Konzentrationen der Dotierungsatome auftritt. Zusätzlich benötigt dieses Modell keine Ionen mit unterschiedlichen Ladungszuständen, was nicht immer gegeben ist.

Außerdem gibt es Modelle, die magnetische Ordnung auf geladene Punktdefekte oder Defektkomplexe zurückführen, die bei bestimmten Konfigurationen ein magnetisches Moment besitzen [Dev08]. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von nano-Clustern des Übergangsmetalls, die ein lokales Feld erzeugen.

2.4.2. Dotierungselemente und Sonden

Als mögliche Kandidaten für die Dotierung von Halbleitern zur Erzeugung ferromagnetischer Ordnung gelten im Allgemeinen die Übergangsmetalle mit nicht voll besetzter $3d$ -Schale wie V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni. Die meisten Untersuchungen wurden mit Mn Dotierungen unternommen. GaMnAs z.B. zeigt bei 170 K reproduzierbares ferromagne-

■ ferromagn. Dotierung
Ag PAC-Sonde

	IV	V	VI	VII	VIII	
3d	Ti ₂	V ₃	Cr ₅	Mn ₅	Fe ₆	Co ₇ Ni ₈
4d	Zr ₂	Nb ₄	Mo ₅	Tc ₆	Ru ₇	Rh ₇ Pd ₁₀
5d	Hf ₂	Ta ₃	W ₄	Re ₅	Os ₆	Ir ₉ Pt ₉

Abbildung 2.10: Übersicht der Übergangsmetalle, mit denen die Halbleiter AlN, GaN und ZnO dotiert werden können, um ferromagnetische Ordnung zu erzeugen. Voraussetzung ist eine nicht abgeschlossene d -Schale. Die besetzten Zustände sind mit einer kleinen Zahl unten rechts angegeben. In fett sind mögliche PAC-Sonden markiert, wovon in dieser Arbeit ^{100}Pd und ^{181}Hf verwendet wurden.

tisches Verhalten [Ohn96]. Für Anwendungen wäre es aber wichtig, dass T_C über Raumtemperatur liegt. Da fast alle Modelle von einer Wechselwirkung durch Ladungsträger ausgehen, kann die magnetische Ordnung des Halbleiters mit einer Änderung ihrer Konzentration beeinflusst und weiter optimiert werden. Prinzipiell ist es auch möglich, Ferromagnetismus durch nicht voll besetzte $4d$ - oder $5d$ -Schalen zu erreichen [Yun04] oder sogar durch seltene Erden mit nicht abgeschlossener f -Schale wie Sm, Eu, Gd, Tb, Dy und Er. Als PAC-Sonden bieten sich ^{48}Cr (^{48}V), ^{100}Pd (^{100}Rh) und ^{181}Hf (^{181}Ta) an. Für die seltenen Erden gibt es die Sonden ^{147}Gd , ^{149}Eu und ^{172}Lu . In dieser Arbeit wurden aufgrund ihrer Herstellbarkeit (Kap. 3.3.3) und Sondereigenschaften ^{100}Pd und ^{181}Hf verwendet, auf die in Kap. 3.2.2 eingegangen wird.

3. Messverfahren

Zuerst werden die beiden Messverfahren beschrieben, die in dieser Arbeit zur Anwendung kamen. Das ist zum Einen die Methode der Rutherford Rückstreuung (RBS), mit der der Einbau von Fremdatomen in ein Kristallgitter sowie die allgemeine Anzahl von Fremdatomen bestimmt werden können. Zum Anderen die gestörte Winkelkorrelation (PAC), mit der die Gitterumgebung implantierter radioaktiver Ionen bestimmt wird. Danach wird auf die Erzeugung und Implantation der Sonden, die bei dem PAC-Verfahren genutzt werden, eingegangen.

3.1. Rutherford Rückstreuung

Mit der Rutherford Rückstreuung (RBS), insbesondere der Channeling Methode, können experimentell das Implantationsprofil und die Gitterplätze von implantierten Fremdatomen sowie Kristallschäden bestimmen werden. Grundlage hierfür ist die Coulomb Wechselwirkung von leichten Teilchen mit den Gitteratomen in einem Kristall. Aus der Energie und der Rate der Rückstreuung der auf den Kristall beschleunigten Teilchen können Informationen über die Kristalleigenschaften gewonnen werden. Nach einer kurzen Einführung der Grundlagen wird im Folgenden auf die RBS/ Channeling-Methode (RBS/C), den Versuchsaufbau und die Datenauswertung eingegangen [Sch11].

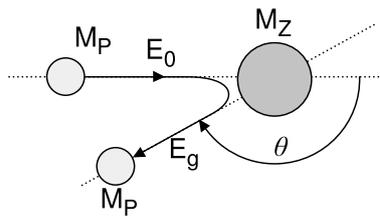


Abbildung 3.1: Geometrie der Rutherford Rückstreuung. Das Projektil mit der Masse M_P und der Energie E_0 bevor und E_g nachdem es mit dem Ziel der Masse M_Z unter dem Streuwinkel θ gestreut wird.

3.1.1. Allgemeine Grundlagen

Die elastische Streuung geladener Teilchen, genauer die von Ionen und den Atomkernen in einem Gitter, ist die Grundlage für die Methode der Rutherford Rückstreuung. Dabei wird ausgenutzt, dass die Energie der rückgestreuten Teilchen abhängig von der Masse des Streukerns und dem Energieverlust im Gitter ist. Um dies berechnen zu können, muss der Energieübertrag bei der Streuung, der sogenannte kinematische Faktor, bestimmt werden. Weiterhin müssen der erwartete Wirkungsquerschnitt der Reaktion sowie der Energieverlust der Teilchen im Kristall bekannt sein.

Kinematischer Faktor

Bei den verwendeten Energien der Projektile von bis zu 4 MeV können Kernkräfte vernachlässigt werden und es wird nur Coulomb Wechselwirkung betrachtet. Das Verhältnis der Teilchenenergie vor der Kollision E_0 und nach der Kollision E_g nennt man den Kinematischen Faktor K , der sich aus der Energie- und Impulserhaltung bestimmen lässt (Abb. 3.1).

$$K(\theta, M_P, M_Z) = \frac{E_g}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_Z^2 - M_P^2 \sin^2(\theta)} + M_P \cos(\theta)}{M_P + M_Z} \right)^2 \quad (3.1)$$

K hängt also vom Massenverhältnis von Projektil und Ziel M_P/M_Z und dem Streuwinkel θ ab. Der optimale Winkel liegt bei $\theta = 180^\circ$, der Rückstreuung. Damit wird K minimal und das Ziel kann am besten durch den Energieverlust bei der Streuung identifiziert werden. Dies lässt sich im Versuchsaufbau nicht realisieren und es werden meist Winkel von 160° - 170° verwendet. Für $K(\theta = 180^\circ)$ gilt:

$$K(\theta = 180^\circ) = \left(\frac{1 - M_P/M_Z}{1 + M_P/M_Z} \right)^2 \quad (3.2)$$

Wirkungsquerschnitt

Der Wirkungsquerschnitt für die Rückstreuung wird für einen großen Massenunterschied von Projektil und Stoßpartner $M_P \ll M_Z$, wie er im Experiment herrscht, durch die Rutherford-Gleichung beschrieben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_P Z_Z e^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (3.3)$$

Aus dieser folgt, dass möglichst Projektile mit hoher Masse Z_P und geringer Energie verwendet werden sollten. Deshalb werden meist $^4\text{He}^+$ -Ionen bei 2 MeV genutzt. Um Elemente mit ähnlichen Massen trennen zu können, kann die Energie der Projektile auf Kosten der Rückstreurrate erhöht werden.

Energieverlust der Projektile in Materie

Der Energieverlust eines Teilchens in einem Kristall hängt von der Geschwindigkeit, den Elementen der Probe und der Dichte ab [Zie85]. Der dominante Effekt ist die Streuung der Projektile an den Hüllenelektronen der Gitteratome. Die Streuung an den Atomkernen ist untergeordnet und kann bei Teilchenenergien von mehr als 100 keV vernachlässigt werden. Typische Energieverluste für 2 MeV α -Teilchen liegen zwischen 100 und 800 eV/nm.

3.1.2. RBS/ Channeling

Bei der RBS/ Channeling-Methode (RBS/C) nutzt man die Gitterführung von Ionen in einem Kristall aus. Vergleicht man die Rate zwischen einer in Richtung einer Achse orientierten und einer zufällig ausgerichteten Probe, können Rückschlüsse auf Kristallschäden und Fremdatome sowie deren Gitterplätze gezogen werden.

Gitterführung

Bei der Implantation unter kleinen Eintrittswinkeln entlang der Kristallachsen tritt Gitterführung (*channeling*) auf. Ein Ion erfährt dabei durch die Gitteratome viele Kleinwinkelstreuungen entlang einer Kristallachse oder einer Ebene. Dadurch dringen die Ionen

tiefer in den Kristall ein und werden nicht komplett zurückgestreut. Der maximale Winkel, bis zu dem entlang einer Achse Gitterführung auftritt, ist der sog. Lindhard-Winkel α [Sch11]:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{2 Z_P Z_Z e^2}{(4\pi\epsilon_0)E \cdot d}} \quad (3.4)$$

Hierbei ist d der mittlere Abstand der Atome entlang der Gitterachse. Z_P ist die Ladungszahl der Ionen, Z_Z die mittlere Ladungszahl der Gitteratome und E die Energie der Ionen. Der reale Winkel ist kleiner, da man nicht davon ausgehen kann, dass das Ion alle Elektronen aus seinen Schalen abgibt und mit Z_P positiv geladen ist.

Wenn das Ion nun einen minimalen Abstand r_{min} um eine Atomreihe der Gitterachse unterschreitet, wird es aus dem Gitterkanal herausgestreut. Deshalb tritt immer ein Ionenanteil auf, der nicht der Gitterführung unterliegt. Der minimale Anteil χ_{min} (der sog. *minimum yield*) der rückgestreuten Ionen bei einem Eintrittswinkel von 0° beträgt mit der Fläche A pro Atomreihe $A = 1/nd$ und der Atomdichte n :

$$\chi_{min} = \frac{\pi r_{min}^2}{A} = \pi r_{min}^2 n d \quad (3.5)$$

Versuchsaufbau

Ein typischer Aufbau für RBS-Experimente ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die aus einer Ionenquelle kommenden He-Ionen werden in einem Van-de-Graaff-Beschleuniger bis auf maximal 4 MeV beschleunigt, über einen Ablenkmagneten selektiert und zum Experiment geführt. Durch ein Kollimator und ein Magnetsystem kann der Strahldurchmesser bis auf etwa 1 mm^2 fokussiert werden. Die Ionen treffen dann auf die Probe, die an einem Goniometer befestigt ist und in zwei Richtungen senkrecht zum Strahl verschoben und um diese beiden Achsen verkippt werden kann. Die rückgestreuten Ionen werden dann mit einem Detektor gemessen und über eine MCA-Karte nach Energie sortiert in einem Computer aufgenommen. Damit die Messungen verglichen werden können, werden die auftreffenden Ladungen gemessen. Um die Verfälschung durch Sekundärelektronen aus Prozessen innerhalb der Probe zu minimieren, liegt diese und der Halter auf einem Potential von +300 V.

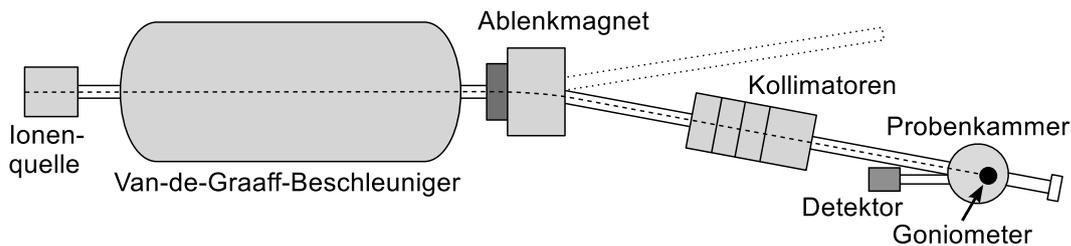


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau einer RBS/C-Messapparatur. Die erzeugten He-Ionen werden bis auf maximal 4 MeV beschleunigt und über ein Kollimatorensystem fokussiert. Die auf einem Goniometer befestigten Proben können um zwei Achsen verschoben und verkippt werden.

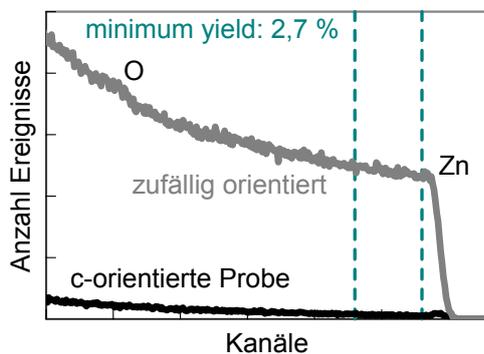


Abbildung 3.3: RBS/C Beispiel von ZnO, gemessen mit ^4He bei einer Energie von 2 MeV. Die unterschiedlichen Zählraten sind für ausgerichtete (schwarz) und zufällig orientierte Probe (grau) aufgenommen. Für den *minimum yield*, bei dem die Rate zwischen den beiden Orientierungen in dem markierten Zwischenraum (blau) verglichen wird, ergibt sich $\chi_{min} = 2,7\%$.

Datenauswertung

Zur Datenauswertung werden die Kanäle der MCA-Karte energiekalibriert. Dazu werden bekannte Elemente mit unterschiedlichen Massen, deren Rückstreuenergie bekannt ist, vermessen. Aus der Energie der rückgestreuten Teilchen kann eine Tiefeninformation gewonnen werden, die abhängig von dem Probenmaterial ist, da die rückgestreuten Ionen beim Eindringen in den Kristall und nach der Streuung beim Austritt aus dem Kristall Energie verlieren. Aus den Daten kann χ_{min} bestimmt werden, das ein Maß für die Unordnung des Kristalls und damit der Defektdichte ist. Dazu wird die Probe ausgerichtet, d.h. der Ionenstrahl parallel zu einer Kristallachse eingestrahlt, und die Rate r_{orient} bestimmt. Dann wird die Probe zufällig orientiert indem sie um etwa 3° verkippt und dann während der Messung um die Strahlachse rotiert wird. Aus den beiden Raten wird dann das Verhältnis r_{orient}/r_{zufall} gebildet. Typische Werte für χ_{min} von ausgeheilten Kristallen liegen zwischen 2 % und 5 %.

Die vom Einfallswinkel abhängige Abschattung der rückgestreuten Ionen kann genutzt werden, um die Gitterplätze von Fremdatomen zu bestimmen. Die Rückstreuung durch das Fremdatom wird mit den Raten der Wirtsatome verglichen. Zwischengitter-

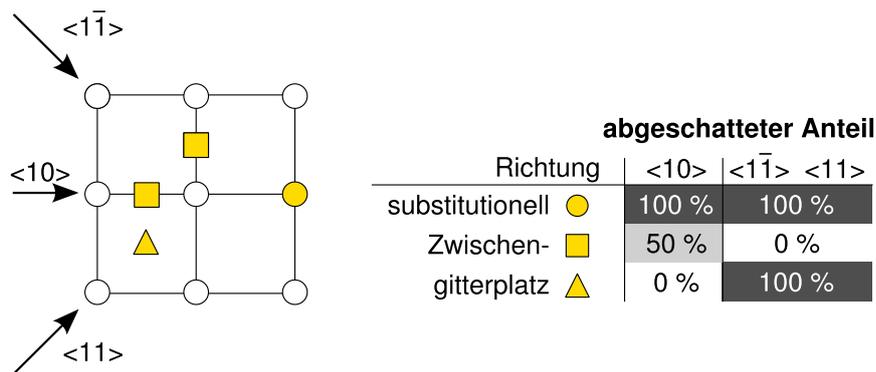


Abbildung 3.4.: Abschätzung von Punktdefekten beim RBS/C-Verfahren in einem zweidimensionalen Modell [Sch11]. Je nach gewähltem Einfallswinkel wird ein Anteil der Defekte maskiert (siehe Tabelle rechts). Dies kann genutzt werden, um Gitterplätze von Fremdatomen zu bestimmen.

plätze kann man so durch geeignete Wahl mehrerer Kristallachsen bestimmen, wie in Abb. 3.4 vereinfacht für ein zweidimensionales, quadratisches Gitter skizziert ist [Fel82]. Bei dem sog. *angular scan* werden die Rückstreuraten bei verschiedenen kleinen Winkeln um den Kanal gemessen. Dabei wird erwartet, dass die Rate beim *Channeling* eine geringere Rate besitzt, dort also ein Minimum beobachtet wird. Aus dem Vergleich mit den Wirtsatomen kann dann auf den Gitterplatz der Fremdatome geschlossen werden. Eine andere Möglichkeit ist, einen α - oder e^- -Strahler zu implantieren, die Winkelverteilung der emittierten Teilchen um eine Kristallachse zu messen und mit einer Simulation zu vergleichen (sog. *emission channeling* [Wah98]).

3.2. Winkelkorrelationsmessungen

3.2.1. $\gamma - \gamma$ - Winkelkorrelation

Allgemeine Theorie

Die gestörte γ - γ -Winkelkorrelation (PAC: **p**erturbed **a**ngular **c**orrelation) beschreibt die zeitliche Veränderung der Ausstrahlcharakteristik zweier korrelierte Zerfälle eines angeregten Kerns durch eine Hyperfeinwechselwirkung. Das Messprinzip basiert auf einer γ - γ -Kaskade eines radioaktiven Zerfalls, dessen kurzlebiger Zwischenzustand durch einen elektrischen Feldgradienten (EFG) oder ein magnetisches Feld gestört wird. Der Anfangszustand des angeregten Kerns $|I_a, M_a\rangle$ zerfällt zunächst durch Emission von γ_1 in den Zwischenzustand $|I, M\rangle$ mit endlicher Lebensdauer t und dann durch Aussenden vom γ_2 in den Endzustand $|I_e, M_e\rangle$. Die vollständige theoretische Beschreibung, die nun kurz zusammengefasst wird, ist in [Fra65] und [Sch11] dargestellt.

Im Folgenden wird ein Ensemble von Kernen betrachtet, die vom Anfangszustand $|I_a, M_a\rangle$ mit γ_1 in Richtung \vec{k}_1 über den Zwischenzustand $|I, M\rangle$ durch γ_2 in Richtung \vec{k}_2 in den Endzustand $|I_e, M_e\rangle$ zerfallen. Für die Übergangsamplituden, bei denen auch die Polarisation σ der γ berücksichtigt werden, gilt mit den Hamilton-Operatoren H_1 und H_2 der Übergänge:

$$\langle I, M, \vec{k}_1, \sigma_1 | H_1 | I_a, M_a \rangle \text{ und } \langle I_e, M_e, \vec{k}_2, \sigma_2 | H_2 | I, M \rangle \tag{3.6}$$

Im Folgenden wird dies verkürzt dargestellt als:

$$\langle M | H_1 | M_a \rangle \text{ und } \langle M_e | H_2 | M \rangle$$

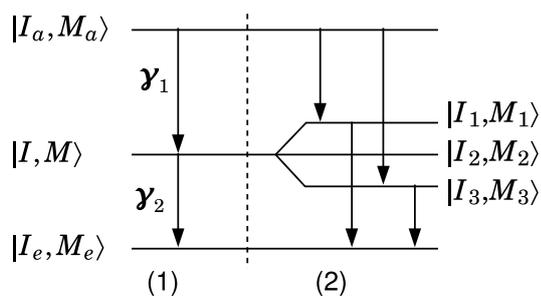


Abbildung 3.5: (1) Übergangsamplituden einer γ - γ -Kaskade. Aus dem Zustand $|I_a, M_a\rangle$ zerfällt der Mutterkern unter Aussenden von γ_1 über den Zwischenzustand $|I, M\rangle$ in den Grundzustand $|I_e, M_e\rangle$. Dabei wird γ_2 ausgesendet. (2) Durch einen elektrischen Feldgradienten oder ein magnetisches Feld erfolgt eine Umbesetzung der Unterezustände $|I_i, M_i\rangle$.

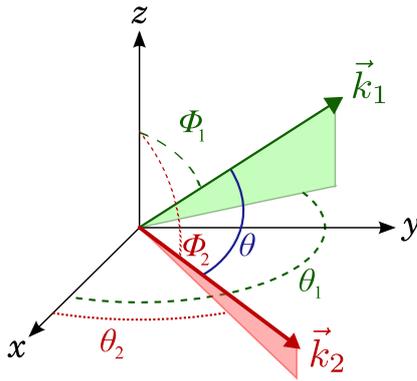


Abbildung 3.6: Darstellung der in Gl. 3.10 definierten Winkel zwischen γ_1 mit dem Wellenvektor \vec{k}_1 , das die Korrelationsmessung startet und γ_2 mit \vec{k}_2 , das die Messung stoppt.

Der Kern befindet sich nach dem Aussenden von γ_1 und dem Zerfall aus $|M_a\rangle$ im Unterzustand $|M_i\rangle$ des Zwischenzustands $|M\rangle$. Um den Einfluss einer Störung durch ein äußeres Feld wie z.B. eine Hyperfeinwechselwirkung zu beschreiben, wird auf $|M_i\rangle$ der Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ angewendet:

$$|M_i\rangle \rightarrow \Lambda(t)|M_i\rangle = \sum_{M_j} |M_j\rangle \langle M_j | \Lambda(t) | M_i \rangle \quad (3.7)$$

Nach der Zeit t geht der Kern aus dem Unterzustand $|M_j\rangle$ in den Zustand $|M_e\rangle$ über. Für die Winkelkorrelation, der Wahrscheinlichkeit, dass γ_1 in Richtung \vec{k}_1 und γ_2 in Richtung \vec{k}_2 abgestrahlt wird, gilt nun:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{M_a, M_e, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_e | H_2 \Lambda(t) | M \rangle \langle M | H_1 | M_a \rangle \right|^2 \quad (3.8)$$

Für den zeitunabhängigen Teil dieser Gleichung kann man die Matrixelemente der Übergangsamplituden mit den Legendre-Polynomen $P_k(\cos\theta)$ ausdrücken, die vom Winkel θ abhängen, den \vec{k}_1 und \vec{k}_2 einschließen.

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_{k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_k(1) A_k(2) P_k(\cos\theta) \quad (3.9)$$

Es gelten die Bedingungen $0 \leq k \leq \text{Min}\{2I, l_1 + l'_1, l_2 + l'_2\}$. Zusätzlich ist k wegen der Paritätserhaltung gerade. I ist der Kernspin des Zwischenniveaus, die l_1, l_2, l'_1, l'_2 sind Multipolaritäten der gemischten Übergänge und der Koeffizient $A_k(1)$ hängt vom ersten, bzw. $A_k(2)$ vom zweiten Übergang ab. Setzt man nun den zeitunabhängigen Teil (Gl. 3.9)

in Gl. 3.8 ein, so ergibt sich für die Winkelkorrelation:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_k(1) A_k(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \quad (3.10)$$

mit $|N_i| \leq k_i$ und dem normalisierten allgemeinen Störfaktor $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}$. Die Winkel $\theta_{1,2}$ und $\phi_{1,2}$ sind in Abb. 3.6 skizziert. Die M'_i und M'_j kommen aus der Indexverdopplung bei der Quadrierung des Betrags.

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{M_i, M_j} (-1)^{2I+M_i+M_j} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \quad (3.11)$$

$$\times \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M'_i & -M_i & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M'_j & -M_j & N_2 \end{pmatrix} \langle M_j | \Lambda(t) | M_i \rangle \langle M'_j | \Lambda(t) | M'_i \rangle^*$$

Die externe Störung kann also komplett durch den Störfaktor $G(t)$ beschrieben werden.

Für den Spezialfall einer statischen axialsymmetrischen Wechselwirkung kann der Störfaktor durch geeignete Wahl des Koordinatensystems vereinfacht werden zu:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_M \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M' & -M & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M' & -M & N \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} [E(M) - E(M')] t \right\}$$

In diesem Fall tragen also nur die Energiedifferenzen der Unterzustände M und M' zur Störung bei. Bei einer Messung des Störfaktors kann also die wirkende Hyperfeinwechselwirkung aus dieser Differenz bestimmt werden. Im folgenden werden zwei Spezialfälle betrachtet: die Störung durch einen axialsymmetrischen EFG und durch ein magnetisches Feld.

Elektrischer Feldgradient als Störung

Für den Spezialfall einer elektrischen Quadrupolwechselwirkung, unter der Voraussetzung, dass der EFG axialsymmetrisch ist, lassen sich die beiden Ausdrücke aus Gl. 3.12 und Gl. 3.10 vereinfachen. Dazu wird das statische Feld der den Kern umgebenden Ladungsverteilungen nach Multipolen entwickelt werden. Der erste relevante Term ist das

Quadrupolmoment E_Q , welches ein Produkt aus zwei Tensoren zweiter Ordnung ist.

$$E_Q = \sum_{ij} Q_{ij} V_{ij} \quad (3.13)$$

Dabei ist Q_{ij} der Tensor des Kernquadrupolmoments Q . V_{ij} ist der Tensor des EFG, der durch die zweite partielle Ableitung des klassischen elektrischen Potentials Φ am Kernort beschrieben wird.

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \quad (3.14)$$

Es kann gezeigt werden, dass V_{ij} spurlos ist. Damit können die Achsen so gewählt werden, dass $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ gilt. Nun kann V_{ij} durch die größte Komponente V_{zz} und den Asymmetrieparameter η ausgedrückt werden.

$$\eta := \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \text{ mit } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3.15)$$

Im axialsymmetrischen Fall ist $\eta = 0$. Dann gilt für die Energieeigenwerte E_M eines Kernzustands mit Spin I und der z -Komponente M :

$$E_M = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3M^2 - I(I+1)] \quad (3.16)$$

Für den Energieabstand zweier Unterniveaus M und M' einer elektrischen Quadrupolwechselwirkung gilt dann:

$$E_Q(M) - E_Q(M') = 3|M^2 - M'^2| \hbar \omega_Q \quad (3.17)$$

mit der Quadrupolfrequenz ω_Q

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (3.18)$$

Das Koordinatensystem kann nun so gewählt werden, dass

$$M := M_i = M_j ; M' := M'_i = M'_j$$

Tabelle 3.1.: Wechselwirkungsfrequenzen und deren Verhältnisse aus [But89a] für einen axialsymmetrischen EFG ($\eta = 0$).

Spin	Frequenzen	Verhältnisse	ν_Q	Sonde
$\frac{3}{2}$	ω_1	1	$\frac{1}{\pi}\omega_0$	^{117}Cd
2	$\omega_{3,4} : \omega_{5,6,7,8} : \omega_{9,10}$	1 : 3 : 4	$\frac{4}{\pi}\omega_0$	^{100}Pd
$\frac{5}{2}$	$\omega_1 : \omega_2 : \omega_3$	1 : 2 : 3	$\frac{10}{3\pi}\omega_0$	$^{111\text{m}}\text{Cd}, ^{111}\text{In}, ^{181}\text{Hf}$

und damit $N := N_1 = N_2$ gilt. Damit lässt sich der Störfaktor in folgender Form schreiben:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_{nN} s_{nN}^{k_1 k_2} \cos(n\omega_Q^0 t) \quad (3.19)$$

$$s_{nN}^{k_1 k_2} = \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \sum_{M, M'} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M & -M & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M & -M & N \end{pmatrix}$$

wobei $\hbar\omega_Q^0$ die kleinste nicht verschwindende Energiedifferenz der Unterzustände ist. Für die ω_Q^0 gilt:

$$\begin{aligned} \omega_Q^0 &= 3\omega_Q \quad \text{und} \quad n = |M^2 - M'^2| \quad \text{für ganzzahlige } I \\ \omega_Q^0 &= 6\omega_Q \quad \text{und} \quad n = \frac{1}{2}|M^2 - M'^2| \quad \text{für halbzahlige } I \end{aligned} \quad (3.20)$$

Damit lässt sich die Störung als Summe von Cosinusfunktionen beschreiben, die von den n_{max} Übergangsfrequenzen ω_Q abhängen und durch $s_{nN}^{k_1 k_2}$ gewichtet werden. Das Verhältnis dieser Frequenzen für verschiedene Spins ist in Tab. 3.1 angegeben. Dabei wird nur der Spezialfall eines axialsymmetrischen EFG betrachtet. Die Amplituden $s_{nN}^{k_1 k_2}$ der Übergangsfrequenzen sind vom Winkel des EFG zu den Detektoren abhängig. Bei einem nicht axialsymmetrischen EFG ($\eta > 0$) ändern sich die Verhältnisse der Wechselwirkungsfrequenzen. So können bei einem Kernspin von $I = 2$ bis zu zehn Unterfrequenzen auftreten [But89a]. In der Literatur wird meist die spinunabhängige Quadrupolkopplungskonstante (QKK) ν_Q angegeben:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (3.21)$$

Störung durch magnetische Felder

Bei der Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments μ mit der magnetischen Flussdichte B am Kernort ist die Energie gegeben durch:

$$E_{mag} = -\mu \cdot B \quad (3.22)$$

In Gl. 3.12 wird nun die Differenz zweier M -Energieniveaus, die durch eine magnetische Dipolwechselwirkung in z -Richtung entstehen, eingesetzt:

$$E_{mag}(M) - E_{mag}(M') = -(M - M')g\mu_N B_z = N\hbar\omega_L \quad (3.23)$$

Daraus folgt für die Störfunktion mit $N = M - M'$ und der Lamorfrequenz ω_L :

$$G_{kk}^{NN}(t) = \exp(-iN\omega_L t) \quad (3.24)$$

Man kann also die Lamorfrequenz ω_L und Vielfache N davon messen und daraus die Magnetfeldstärke bestimmen. Dazu wird hier exemplarisch der Fall eines gerichteten Magnetfelds senkrecht zur Detektorebene gezeigt, da diese Konfiguration bei den Messungen genutzt wurde. Dazu wird Gl. 3.24 in Gl. 3.10 eingesetzt. Mit den Winkeln $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$ und $\theta = \phi_1 - \phi_2$ und den b_k , die sich aus den Legendre-Polynomen berechnen, gilt dann für die Korrelationsfunktion:

$$W_{\perp}(\theta, t, B_z) = \sum_{k \text{ gerade}}^{k_{max}} = b_k \cos[k(\theta - \omega_L t)] \quad (3.25)$$

Für reine Dipolübergänge ($k_{max} = 2$) und $\theta = 180^\circ$ (die beiden Detektoren stehen sich gegenüber) kann man leicht zeigen, dass sich die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit γ_2 zu messen mit der doppelten Lamorfrequenz ω_L ändert.

Kombinierte Wechselwirkung

Oft treten magnetische und elektrische Wechselwirkungen gleichzeitig auf. Um dies zu beschreiben müssen die Hamilton-Funktionen beider Wechselwirkungen addiert werden $H_{ges} = H_Q + H_{mag}$. Damit wird die mathematische Beschreibung bis auf einige Spezialfälle [Fra65] sehr aufwändig und die Lösungen müssen numerisch mit einem Computerprogramm bestimmt werden, auf das im Kap. 3.2.4 eingegangen wird.

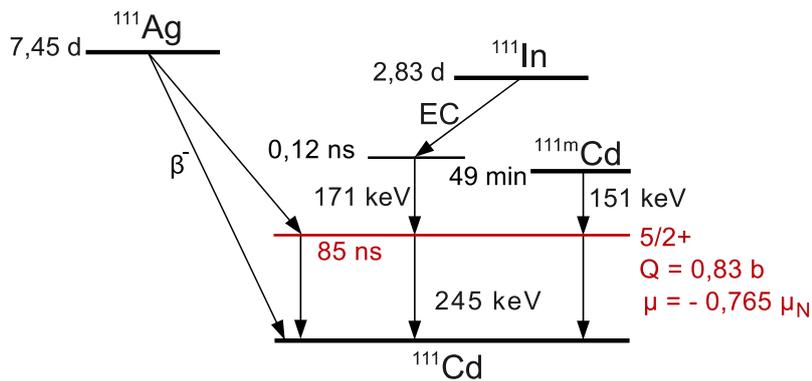


Abbildung 3.7.: Zerfallsschema der drei Sonden ^{111}Ag , $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{111}In , die das gleiche Zwischenniveau des ^{111}Cd bevölkern.

Tabelle 3.2.: Vergleich wichtiger Eigenschaften der PAC-Sondenkerne. Für das Verhalten von Cd in den Nitridhalbleitern im Vergleich zu ^{111}In wurden $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{117}Cd verwendet. Für die Messung von Magnetfeldern eignen sich ^{181}Hf und besonders ^{100}Pd wegen des großen magnetischen Momentes im Vergleich zum Quadrupolmoment des Zwischenzustands. Die Daten sind, wenn nicht anders angegeben, aus [Fir99] entnommen.

Mutterisotop	$t_{1/2}$	Sondenkern	$t_{1/2}$ [ns]	Spin	Q [b]	μ [μ_N]	A_{22}
^{77}Br [Sin12]	57,0(2) h	^{77}Se	9,68(6)	$\frac{5}{2}^-$	1,1(5)	1,12(2)	-0,32(3)
^{100}Pd [Sin08]	3,6(9) d	^{100}Rh	214(2)	2^+	0,153	4,324(8)	0,173(4)
^{111}Ag	7,45(1) d						-0,13
$^{111\text{m}}\text{Cd}$	48,54(5) min	^{111}Cd	85,0(7)	$\frac{5}{2}^+$	0,8(2)	0,765(3)	+0,175(14)
^{111}In	2,8049(1) d						-0,18
^{117}Cd	2,5 h	^{117}In	53,6	$\frac{3}{2}^+$	-0,59	0,938	-0,36
^{181}Hf	42 d	^{181}Ta	10,8(1)	$\frac{5}{2}^+$	2,36(5)	3,29(3)	-0,288

3.2.2. Verwendete Sondenkerne

Die bei der PAC-Methode verwendeten Sonden müssen bestimmte Anforderungen erfüllen, um sie verwenden zu können. Man benötigt eine γ - γ -Kaskade mit möglichst großer Anisotropie, die über ein isomeres Zwischenniveau mit einer Halbwertszeiten von wenigen ns bis etwa $1 \mu\text{s}$ zerfällt. Die Halbwertszeit des Zwischenniveaus wird durch die endliche Zeitaufösung im ns-Bereich der Messapparatur nach unten beschränkt. Bei großen Lebensdauern $> 1 \mu\text{s}$ treten zu viele zufällige Koinzidenzen auf. Zusätzlich sollte das Zwischenniveau ein Quadrupolmoment $\geq 0,1$ b oder ein magnetisches Moment $> 1 \mu_N$ besitzen, damit eine Periode der Wechselwirkungsfrequenz noch messbar ist.

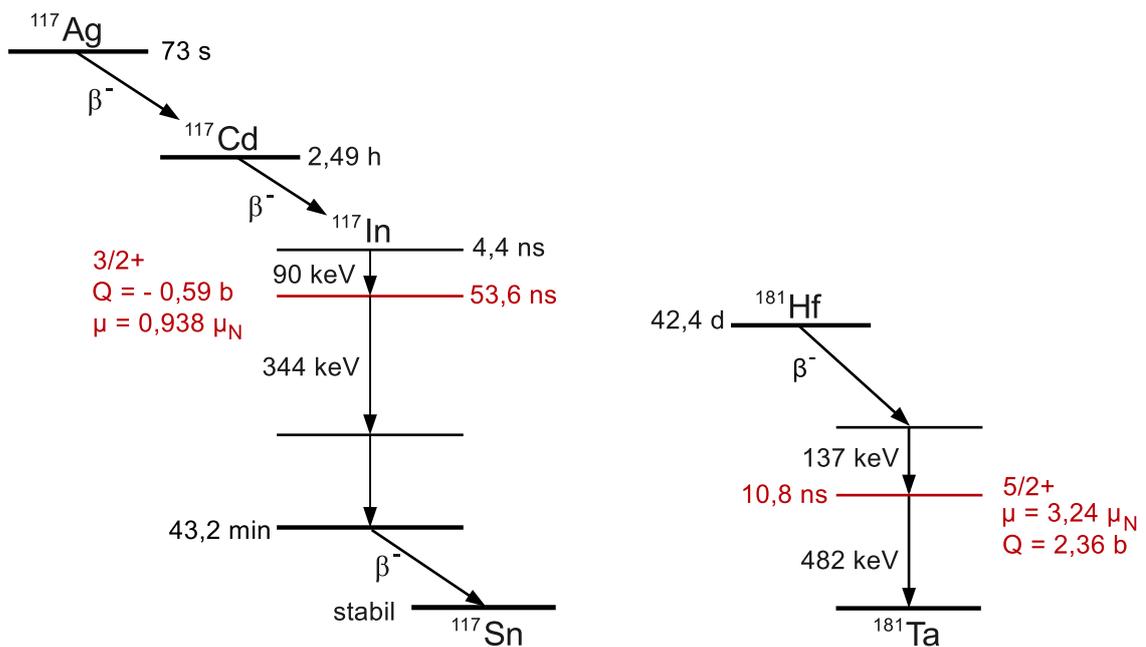


Abbildung 3.8.: Zerfallsschemata der Sonden ^{117}Cd und ^{181}Hf . Um die Sonde ^{117}Cd zu verwenden, wird erst ^{117}Ag implantiert, das in wenigen Minuten fast komplett zu ^{117}Cd zerfallen ist. ^{181}Hf kann für EFG- und Magnetfeldmessungen genutzt werden, da die Momente ähnlich sind.

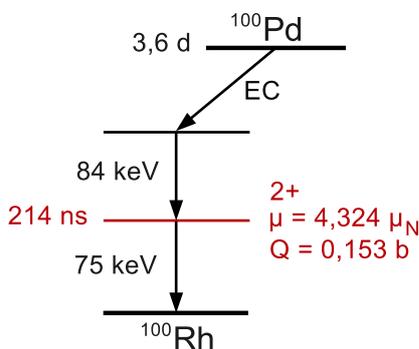


Abbildung 3.9: Zerfallsschema von ^{100}Pd , das zum Detektieren von Magnetfeldern genutzt wird, wegen des großen magnetischen Moments im Vergleich zum Quadrupolmoment. Die γ -Energien von 84 keV und 75 keV können von den Szintillationsdetektoren nicht mehr aufgelöst werden, was die Datenaufnahme und Verarbeitung erschwert.

Diese Anforderungen werden besonders gut von der PAC Standardsonde ^{111}In erfüllt. Diese zerfällt durch einen Elektroneneinfang mit einer Halbwertszeit von 2,83 Tagen in angeregtes ^{111}Cd , welches wiederum über eine γ - γ -Kaskade in den Grundzustand übergeht. Das Zwischenniveau der Kaskade mit Spin $5/2$ hat eine Lebensdauer von 85 ns und ein Quadrupolmoment von 0,83 b. Die Energien der beiden γ -Zerfälle betragen 171 keV bzw. 245 keV und sind somit gut trennbar. Die größten Beiträge der Kaskadenanisotropie sind $A_{22} = -0,17$ und $A_{24} = -0,204$ [Sch11]. Die Be- und Entvölkerung des Zwischenniveaus geschieht fast zu 100% mittels der vorher genannten γ -Quanten. Dieses Zwischen-niveau wird auch von den Isotopen ^{111}Ag und $^{111\text{m}}\text{Cd}$, einem angeregten Zustand des

^{111}Cd , bevölkert. Damit kann nun der Einfluss des Mutterkerns, der im Kristall eingebaut wird, auf den Zerfall und den EFG untersucht werden (Abb. 3.7).

In Tab. 3.2 und Abb. 3.8 sind die Eigenschaften der zusätzlich verwendeten Sondenkerne zusammengefasst. Wichtig im Zusammenhang mit dieser Arbeit sind dabei die Zerfälle der Cd- und In-Isotope, wo $\text{In} \rightarrow \text{Cd}$, $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}$ und $\text{Cd} \rightarrow \text{In}$ auftritt.

Eine Sonderstellung hat ^{100}Pd (Abb. 3.9), welches zu ^{100}Rh zerfällt. Diese Sonde wird für die Messung von magnetischen Wechselwirkungen verwendet, wegen des großen magnetischen Moments von $\mu = 4,324\mu_N$ gegenüber einem kleinen Quadrupolmoment. Für dieses findet man in der Literatur zwei Werte, einmal von $Q = 0,08 \text{ b}$ [Via79], das durch Vergleich mit PAC-Messungen der Sonde ^{99}Ru abgeschätzt ist, und ein berechnetes von $Q = 0,153 \text{ b}$ [Bla96]. In dieser Arbeit wird das berechnete Q verwendet, da die Voraussage sehr gut mit experimentellen Daten übereinstimmt. Ein Nachteil der Sonde ^{100}Pd ist, dass die beiden γ -Energien so nah beieinander liegen, dass sie nicht mehr von den verwendeten BaF_2 -Szintillationsdetektoren getrennt werden können. Dies erschwert die Aufnahme und Verarbeitung der Messdaten, da nicht mehr zwischen Start- und Stoppsignal unterschieden werden kann.

After Effekt

Der sogenannte *electron capture after effect* kann bei Sondenkernen, die über einen Elektroneneinfang zerfallen (^{111}In und ^{100}Pd z.B.), auftreten. Dabei wird ein Elektron der Atomhülle und ein Proton des Kerns in ein Neutron und ein Neutrino umgewandelt, wobei dann dieses Elektron in der Schale fehlt. Beim Auffüllen dieses Loches entstehen, z.B. durch den Auger-Effekt, zusätzliche mobile Elektronenlöcher, die einen zusätzlichen und zufälligen EFG erzeugen, bis die Schale z.B. durch Leitungselektronen wieder vollständig gefüllt ist [Haa73].

3.2.3. Realisierung der Versuchsanordnung

Im Folgenden werden die Spektrometer und spezielle Aufbauten für die temperaturabhängigen Messungen beschrieben. Da viele verschiedene Spektrometer für diese Arbeit verwendet wurden, wird nur auf die allgemeinen Prinzipien eingegangen.

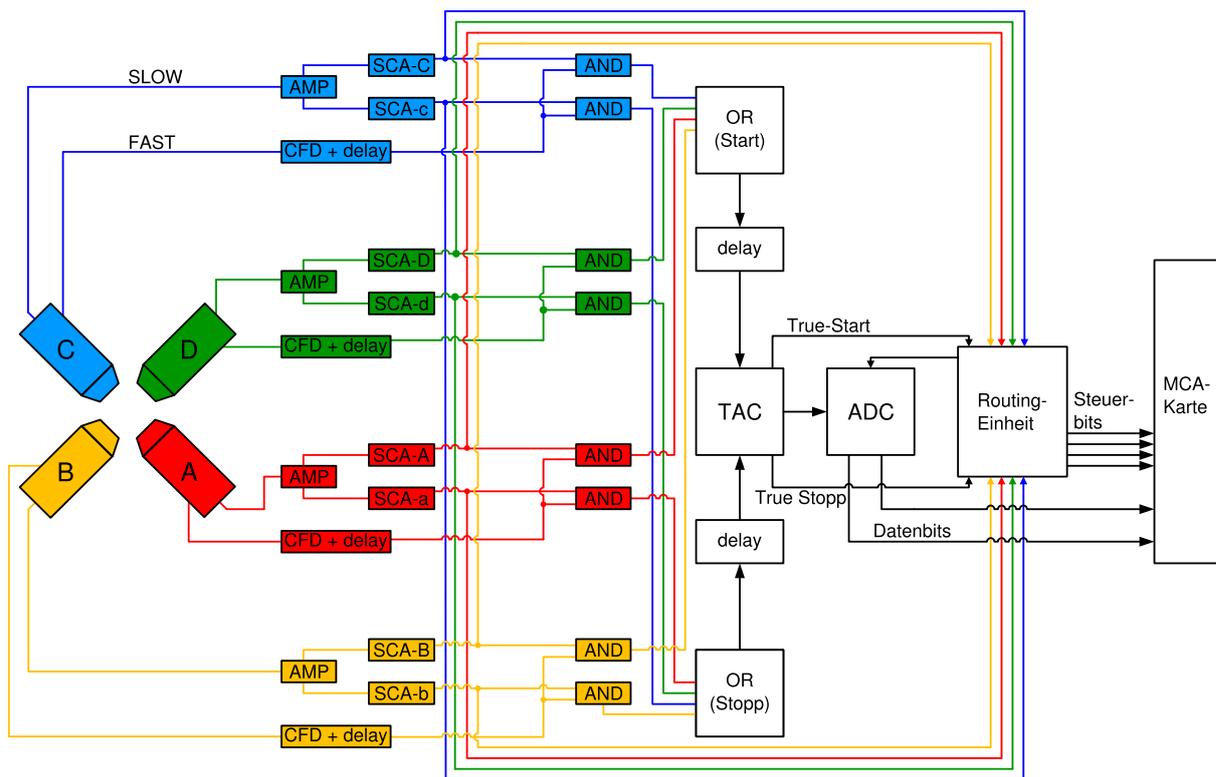


Abbildung 3.10.: Beispielhafter Versuchsaufbau mit Zeitkreis (Fast) und Energiekreis (Slow), der bei den meisten PAC-Spektrometern verwendet wird. Dabei wird die Probe mittig zwischen vier senkrecht zueinander angeordneten Detektoren platziert. Die detektierten Zerfälle werden auf Koinzidenzen überprüft, die Zeit zwischen Start- und Stoppimpuls gemessen und nach Detektorkombination sortiert. Die Datenaufnahme erfolgt mit einem PC über eine MCA-Karte. Die Abbildung ist aus [Koc92] und [Ger10] entnommen.

PAC-Spektrometer

Verwendet werden für diese Arbeit verschiedene Versuchsaufbauten, die alle nach einem ähnlichen Prinzip funktionieren. Dabei befindet sich die Probe mittig zwischen vier Detektoren, die unter einem Winkel von 90° zueinander in einer Ebene angeordnet sind. Als Szintillatormaterial werden BaF_2 -Kristalle verwendet. Um einen möglichst geringen Abstand zur Probe zu gewährleisten, sind bei den meisten Anlagen die Kristalle als Kegelstümpfe ausgeführt. Der Aufbau kann auch mit sechs Detektoren, die sich auf den Seiten eines Würfels befinden, ausgeführt werden, wie bei der *TDPAC-Camera* [But89b] an ISOLDE. Die Ausleseelektronik ist bei allen Systemen ähnlich aufgebaut.

Die Signale der vier Detektoren werden jeweils in einen Kreis zur Zeitanalyse (FAST) und einen Kreis zur Energieanalyse aufgeteilt (SLOW). Das Zeitsignal im FAST-Kreis

wird mit einem CFD (Constant Fraction Discriminator) in einen amplitudenunabhängigen Rechteckpuls umgewandelt, der Informationen des Detektionszeitpunkts enthält. Das Energiesignal wird verstärkt und danach auf zwei Einkanaldiskriminatoren (SCA) aufgeteilt. Diese selektieren nun die Energie des detektierten Quants nach den Start- und Stoppenergien, indem sie nur einen bestimmten Energiebereich zulassen. Danach werden die Start- und Stoppsignale in einem AND-Gatter auf ihre Koinzidenz geprüft und über zwei OR-Gatter auf den TAC (Time to Amplitude Converter) gegeben. Das Signal des TAC wird dann auf einen Analog-Digital Wandler (ADC) gegeben, der durch ein *Gate* gesteuert wird. Das *Gate* wird durch eine Routing-Einheit geschaltet, sobald eine gewünschte Koinzidenz auftritt. Die nun erzeugten Signale werden von einer Vielkanalanalysatorkarte (MCA) nach Zeit zwischen der Detektion von γ_1 und γ_2 und den zwölf Detektorkombinationen sortiert. Mit vier Detektoren werden zwölf Spektren aus zwölf Detektorkombinationen gemessen: vier 180° - und acht 90° -Spektren, bezeichnet nach dem Winkel θ zwischen Start- und Stoppdetektor. Bei sechs Detektoren ergeben sich sogar 30 Detektorkombinationen.

Bei der Messung mit ^{100}Pd müssen Änderungen an den Spektrometern vorgenommen werden. Aufgrund der ähnlichen Start- und Stoppenergien von 84 keV bzw. 75 keV können diese nicht mehr mit den BaF_2 -Detektoren aufgelöst werden. Dadurch kann die Logikeinheit nicht unterscheiden, ob Start oder Stopp zuerst detektiert worden ist. Das Resultat sind Spektren, die symmetrisch um den Nullpunkt eine Dreiecksform haben (bei einer logarithmischen Skala). Deshalb beschränkt man die Ausgabe auf vier Spektren, um keine Detektorkombination doppelt zu zählen. Das Ergebnis sind acht Lebensdauer-spektren, die zu vier Zweiergruppen zusammengefasst sind, da jeder Detektor entweder logischer Start oder Stopp ist (Beispielsweise in Abb. 3.10: A-d, B-c, B-d, A-c).

Temperaturabhängige Messungen

Durch eine Heizvorrichtung [SR93], die zwischen den Detektoren platziert wird, kann die Temperatur zwischen Raumtemperatur und 1300 K geregelt werden. Die Probe wird dazu in einem Quarzrohr, in das eine Aussparung eingelassen ist, mit einem Stück Wolframdraht fixiert. Die erzeugte Wärme wird durch eine Spannung geregelt, die entweder an einem Graphitheizer oder einer Wolframpule anliegt. Um die Detektoren vor der entstehenden Hitze zu schützen, ist ein Kühlkreislauf vorhanden. In Bonn wird die Temperatur durch die Software *PID-Control* [Ste07] geregelt. Alle Messungen in dieser Arbeit

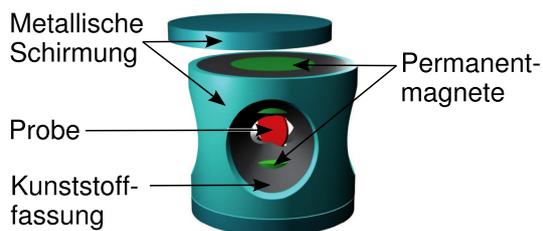


Abbildung 3.11: Prinzipzeichnung des Magnettopfs nach [Mül09], der bei den Messungen mit ^{181}Hf und ^{100}Pd verwendet wurde. Dabei befindet sich die in rot dargestellte Probe zwischen zwei Permanentmagneten (grün) die am Probenort ein Magnetfeld von 0,48(5) T erzeugen.

wurden unter Stickstofffluss vorgenommen, um die Ausdiffusion von N aus den Nitriden zu verhindern.

Die Messungen bei tiefen Temperaturen wurden in einem mit flüssigem Stickstoff befüllten Dewar bei 77 K vorgenommen. Eine anderer Aufbau wird über einen geschlossenen He-Kreislauf nach dem Gifford-McMahon-Prinzip [McM60] gekühlt. Die Proben, die auf einem Kühlfinger befestigt sind, befinden sich in einem Isolationsvakuum. Die Temperatur zwischen 10 K und Raumtemperatur wird mit einem Heizwiderstand und einer Steuereinheit geregelt.

Messungen im Magnetfeld

Für die Messungen in einem externen Magnetfeld wird ein Magnettopf verwendet (siehe Abb. 3.11), der zwischen den Detektoren platziert wird. Die Proben befindet sich dabei zwischen zwei Permanentmagneten, die ein Feld von 0,48(5) T erzeugen. Die Detektoren werden mit einem Eisenmantel vom Magnetfeld abgeschirmt. Um möglichst wenig Strahlung zu absorbieren, sind Bohrungen in den Zylinder des Metallschirms ausgeführt. Dies ist besonders bei der Sonde ^{100}Pd wichtig, da die γ -Energien niedrig sind (85 keV bzw. 74 keV). Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsanordnung befindet sich in der Diplomarbeit von K. Müller [Mül09].

3.2.4. Datenauswertung

Der $R(t)$ -Wert wird mit dem Programm *SANDRA* aus den Einzelspektren berechnet, nachdem eine Untergrundkorrektur vorgenommen wurde. Die Parameter der theoretischen Störfunktion werden dann an $R(t)$ angepasst. Dazu muss vorher eine Öffnungswinkelkorrektur der Anisotropie der Kaskade vorgenommen werden, die mit einer Monte-Carlo-Simulation abgeschätzt wird [Kni95].

Der R(t)-Wert

Durch γ_1 wird der Zeitmesser gestartet, der durch γ_2 nach der Zeit t gestoppt wird. Für die Koinzidenzzählrate gilt dann:

$$N_{ij}(\theta, t) = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \cdot W(\theta, t) + U \quad (3.26)$$

τ_n ist die Lebensdauer des Zwischenniveaus. Die Spektren enthalten durch zufällige Koinzidenzen einen konstanten Untergrund U . Mit der genäherten Winkelkorrelationsfunktion für einen axialsymmetrischen, statistisch orientierten Feldgradienten erhält man, wenn $|A_{44}| \ll 1$ ist:

$$W(\theta, t) \approx 1 + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos(\theta)) \quad (3.27)$$

Der Untergrund U wird abgezogen und die aufgenommenen 180°- und 90°-Spektren werden vom exponentiellen Anteil getrennt. Aus den zwölf korrigierten Spektren wird dann mit den geometrischen Mitteln der 90°- und den 180°-Spektren der R(t)-Wert berechnet.

$$R(t) = 2 \cdot \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2 \cdot N(90^\circ, t)} \quad (3.28)$$

Mit den oben genannten Näherungen gilt dann für den R(t)-Wert:

$$R(t) \approx A_{22} \cdot G_{22}(t) \quad (3.29)$$

Die Untergrundkorrektur und die Bildung des R(t)-Werts wird mit den Programmen *Showfit* [Rus01] und *SANDRA* (Kap. 3.2.4) vorgenommen, nachdem die Zeitnullpunkte der Spektren durch eine ^{60}Co -Quelle bestimmt wurden. Durch die kurze Lebensdauer von 0,59 ps des Zwischenzustands des zu ^{60}Ni zerfallenen Co laufen die Koinzidenzen in eine prompte Kurve ein. Der Kanal der MCA-Karte des Schwerpunktes dieser Kurve entspricht dem Zeitnullpunkt der Messung.

Das R(t)-Programm SANDRA

Die Software *SANDRA* (**S**imply **A**nother **D**edicated **R**(t) **A**pplication) wurde entwickelt, um die R-Werte von den verschiedenen Messapparaturen einheitlich berechnen zu können. Dazu können im Programm die Detektorkombinationen der Spektren ausgewählt

werden. Zusätzlich können invertierte oder ^{100}Pd -Spektren sowie β - γ -Korrelationsmessungen ausgewertet werden. Die Zeitnullpunkte können dabei abgeschätzt oder manuell eingegeben werden. Die Anzahl der Spektren ist auf zwölf beschränkt, kann aber beliebig erweitert werden, wie z.B. 30 Spektren, die bei einer Sechsdetektorapparatur auftreten. Die Untergrundanpassung so wie die Darstellung erfolgt mit dem *Open-Source*-Programm *GnuPlot*¹, welches durch *SANDRA* angesteuert wird.

Parameter der Anpassung an den R(t)-Wert

Im Allgemeinen besteht der R(t)-Wert aus mehreren Anteilen mit den spinabhängigen Unterfrequenzen, die mit s_n gewichtet werden. An diese wird folgende Funktion angepasst:

$$G(t) = \sum_i f_i \cdot G_i(t) \quad (3.30)$$

mit

$$G_i(t) = \sum_{n=0}^3 s_n(\theta) \cdot \cos(\omega_n(\eta, \theta)t) \cdot e^{\omega_n(\eta)\delta t} \quad (3.31)$$

Wobei die Summe der verschiedenen Anteile f_i auf 1 normiert ist.

Angepasst an den R(t)-Wert werden der **Anteil f_i [%]** der Sonden pro Umgebung und die **Frequenz ω_0 [MHz]**, die eine Information über die Stärke der Quadrupolwechselwirkung liefert. Damit kann bei bekannten ω_0 die Sondenumgebung identifiziert werden. Änderungen der Gitterparameter mit der Temperatur oder durch Einfluss von Dotierungen beeinflussen ω_0 . Durch eine räumliche Verteilung oder einer zeitlichen Inhomogenität des Feldgradienten wird ω_0 im R(t)-Wert Spektrum gedämpft. Die **Dämpfung δ [%]** ist ein Maß für die Verteilung von ω_0 . Diese kann durch Gitterverzerrungen oder entfernte Defekte ohne einheitlichen EFG verursacht werden. Bei einem nicht axial-symmetrischen EFG beschreibt der **Asymmetrieparameter η** den Grad der Asymmetrie (Kap. 3.2.1). Dann kann noch der **Winkel θ** bestimmt werden, der die Richtung des EFG bzgl. des Startdetektors angibt.

Das Anpassen der Funktion erfolgt mit dem in [Néd07] beschriebenen Programm *Nightmare*, das auf dem Code von *NNFit* [Bar92] basiert. Für verschiedene ideale Fälle

¹<http://www.gnuplot.info>

ist in Abb. 3.12 auf der linken Seite eine schematische Darstellung eines zweidimensionalen Gitters und rechts daneben der mit *Nightmare* simulierte $R(t)$ -Wert gezeigt.

Orientierungsabhängigkeit

Misst man Einkristalle in verschiedenen Orientierungen, so kann man Rückschlüsse auf die Richtung des EFG schließen, da die Wichtungen s_{kn} der Wechselwirkungsfrequenzen ω_i von der Ausrichtung des EFG bzgl. des Startdetektors abhängen. Als Beispiel ist in Abb. 3.13 die Abhängigkeit der s_{kn} vom Winkel ϕ in der Detektorebene für Kerne mit Spin $5/2$ aufgetragen (siehe auch Kap. 3.2.1). Für die meisten Messungen hat sich die 45° Orientierung eingebürgert, da man die Frequenz des EFG genauer bestimmen kann, weil ω_1 und ω_2 auftreten. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn man sehr kleine QKK bestimmen möchte, wie z.B. bei ^{111}In in GaN. Die QKK beträgt dort etwa 6 MHz. Dadurch liegt das erste Minimum von ω_1 bei etwa 500 ns, bei einer Halbwertszeit von 85 ns des ^{111}Cd Zustands.

Mit einer geeigneten Wahl der Probenorientierung lässt sich die Richtung des EFG bestimmen. In Abb. 3.14 ist die Abhängigkeit des $R(t)$ -Wert von der Orientierung eines ZnO-Einkristalls aufgetragen. Im oberen Bereich ist dafür eine schematische Darstellung der Detektorgeometrie der verschiedenen Fälle dargestellt. Darunter ist die mit *Nightmare* erstellte Simulation des erwarteten $R(t)$ -Werts und darunter die aktuelle Messung abgebildet. Mit diesem Satz von drei Orientierungen kann nun geschlossen werden, dass der EFG in c-Richtung des Kristalls zeigt.

Im Fall von magnetischer Wechselwirkung kann die Orientierung des Feldes ähnlich bestimmt werden. Steht das Feld senkrecht zur Detektorebene wird $2\omega_L$ beobachtet, ω_L , wenn das Feld parallel zur Detektorebene zeigt, sowie 0 MHz, wenn das Magnetfeld auf den Startdetektor gerichtet ist. Da sich dieses Verhalten von dem eines EFG unterscheidet, kann daraus auch die Art der Wechselwirkung bestimmt werden.

Öffnungswinkelkorrekturen

Bei der Bestimmung der theoretischen Anisotropiekoeffizienten A_{ij} des Kernzerfalls geht man von punktförmigen Detektoren und Quelle aus. Dies ist im verwendeten Versuchsaufbau nicht der Fall. Die Koeffizienten erfahren, abhängig von der Szintillatortopologie, dem Abstand der Detektoren zur Probe und der Probenausdehnung, eine Ab-

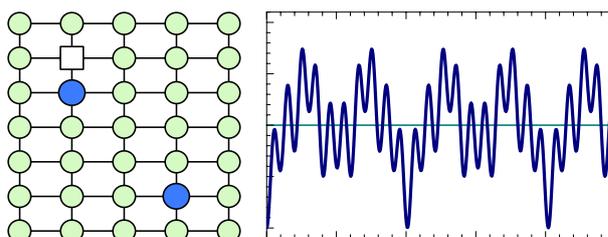
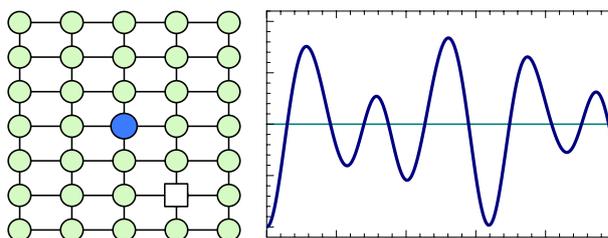
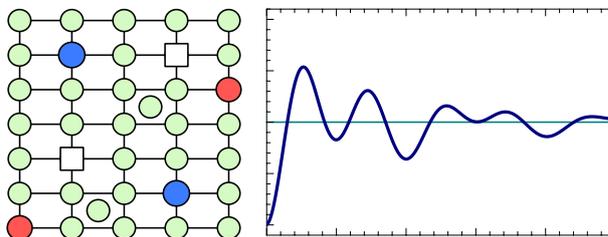
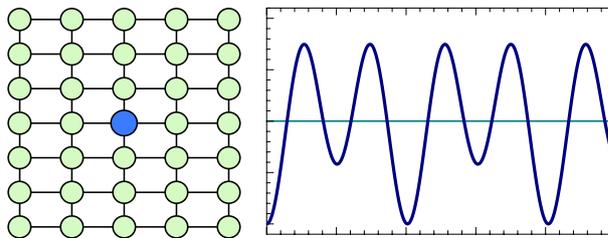
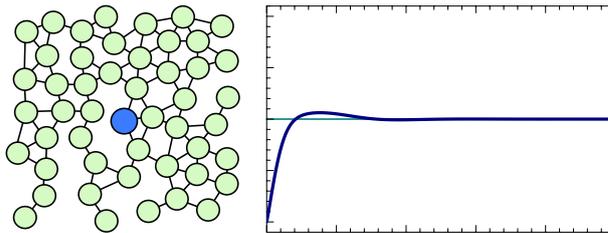
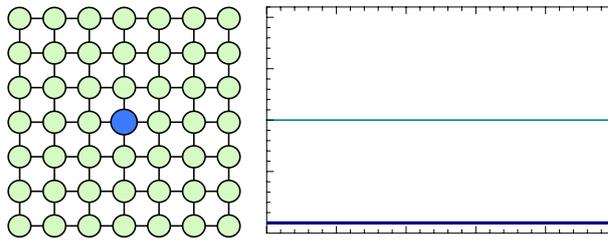


Abbildung 3.12: Spezialfälle und deren $R(t)$ -Werte. Im Folgenden wird links eine schematische zweidimensionale Sondenumgebung und rechts der dazugehörige $R(t)$ -Wert dargestellt. Bei einer kubischen Symmetrie des Kristalls tritt der Fall der ungestörten Winkelkorrelation auf. Dabei wird die maximale Anisotropie beobachtet.

Bei einer amorphen Sondenumgebung, wie sie z.B. durch Implantationsschäden auftritt, gibt es viele verschiedene und uneinheitliche EFG und damit auch keine einheitliche Sondenumgebung. Dadurch wird der $R(t)$ -Wert stark gedämpft.

In einem nicht kubischen Kristall mit einer Vorzugsrichtung, wie z.B. der Wurtzitstruktur bildet sich ein EFG am Sondenort aus. In einer defektfreien Umgebung wird dann ein ungedämpftes Spektrum beobachtet.

Treten in der weiteren Umgebung der Sonden Kristalldefekte auf, sind die EFG an den Sondenorten leicht unterschiedlich. Dadurch unterscheiden sich auch die Wechselwirkungsfrequenzen, die dann bei hohen Zeiten dephasieren und der $R(t)$ -Wert wird gedämpft.

Bei einem asymmetrischen EFG ändern sich die Verhältnisse und die Größe der Übergangsfrequenzen ω_i . Als Beispiel ist für $\eta = 0,5$ bei einem Zwischenniveau mit Spin $5/2$ der erwartete $R(t)$ -Wert dargestellt.

Bei zwei unterschiedlichen Sondenumgebungen überlagern sich die QKK. Aus den Amplituden lässt sich dann der Anteil der Sonden in der jeweiligen Umgebung bestimmen. Dies wird z.B. bei ^{181}Hf in ZnO beobachtet (Abb. 4.26).

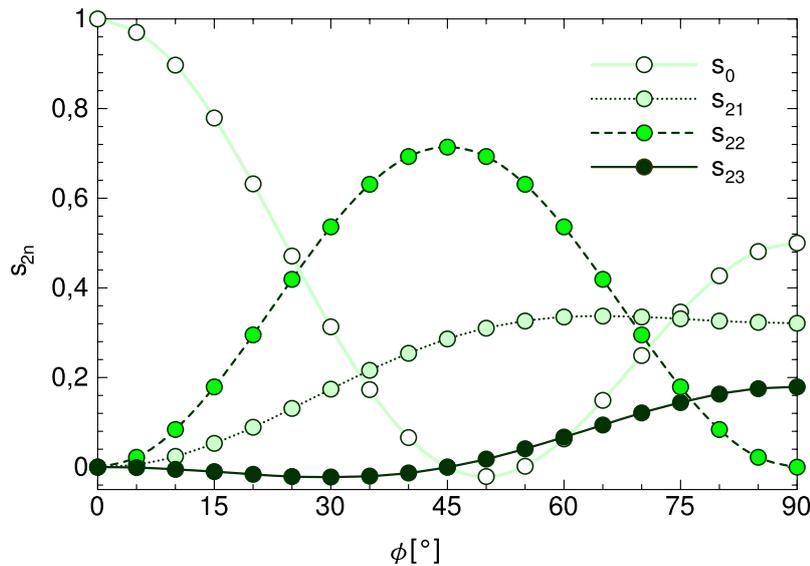


Abbildung 3.13.: Abhängigkeit der s_{kn} vom Winkel ϕ zwischen EFG und dem Startdetektor der Messungen in der Detektorebene. Die Datenpunkte wurden mit dem Programm *Nightmare* simuliert.

schwächung. Die Korrekturen werden mit Hilfe einer Monte-Carlo Simulation bestimmt [Kni95] und einer Tabelle entnommen, die sich im Anhang befindet (Kap. A).

Zum Ablesefehler des Abstandes kommt hinzu, dass die Detektorkristalle zum Schutz vor Beschädigungen mit Isolierband abgeklebt sind. Die Dicke dieser Schutzschicht kann nur abgeschätzt werden. Dadurch ist die bestimmte effektive Anisotropie, die der Anpassungsroutine als Parameter übergeben wird, fehlerbehaftet. Bei Messungen in der Heizvorrichtung muss die effektive Anisotropie zusätzlich mit einem Korrekturfaktor von 0,82 multipliziert werden aufgrund der Streuung, die an der Ummantelung der Heizvorrichtung entsteht [Rus01].

Bei den Messungen mit ^{111m}Cd und ^{117}Cd an ISOLDE müssen die Korrekturen abgeschätzt werden, da die Kristallgeometrien der γ -Kamera nicht simuliert werden können. Dazu werden PAC-Messungen von ZnO herangezogen, die parallel vorgenommen wurden und von denen bekannt ist, dass die Proben sehr gut ausheilen. Damit kann die maximale Anisotropie abgeschätzt werden (siehe auch Kap. A).

Die Korrekturen für die ^{100}Pd -Messungen, die an der Australian National University (ANU) in Canberra durchgeführt wurden, findet man in Abb. 3.15. Für einen Abstand von Probe und Detektor von 15 mm ergibt sich eine effektive Anisotropie von $A_{22}^{eff} = 0,98$. A_{22}^{eff} verringert sich zusätzlich durch den Magnettopf, mit dem die Messun-

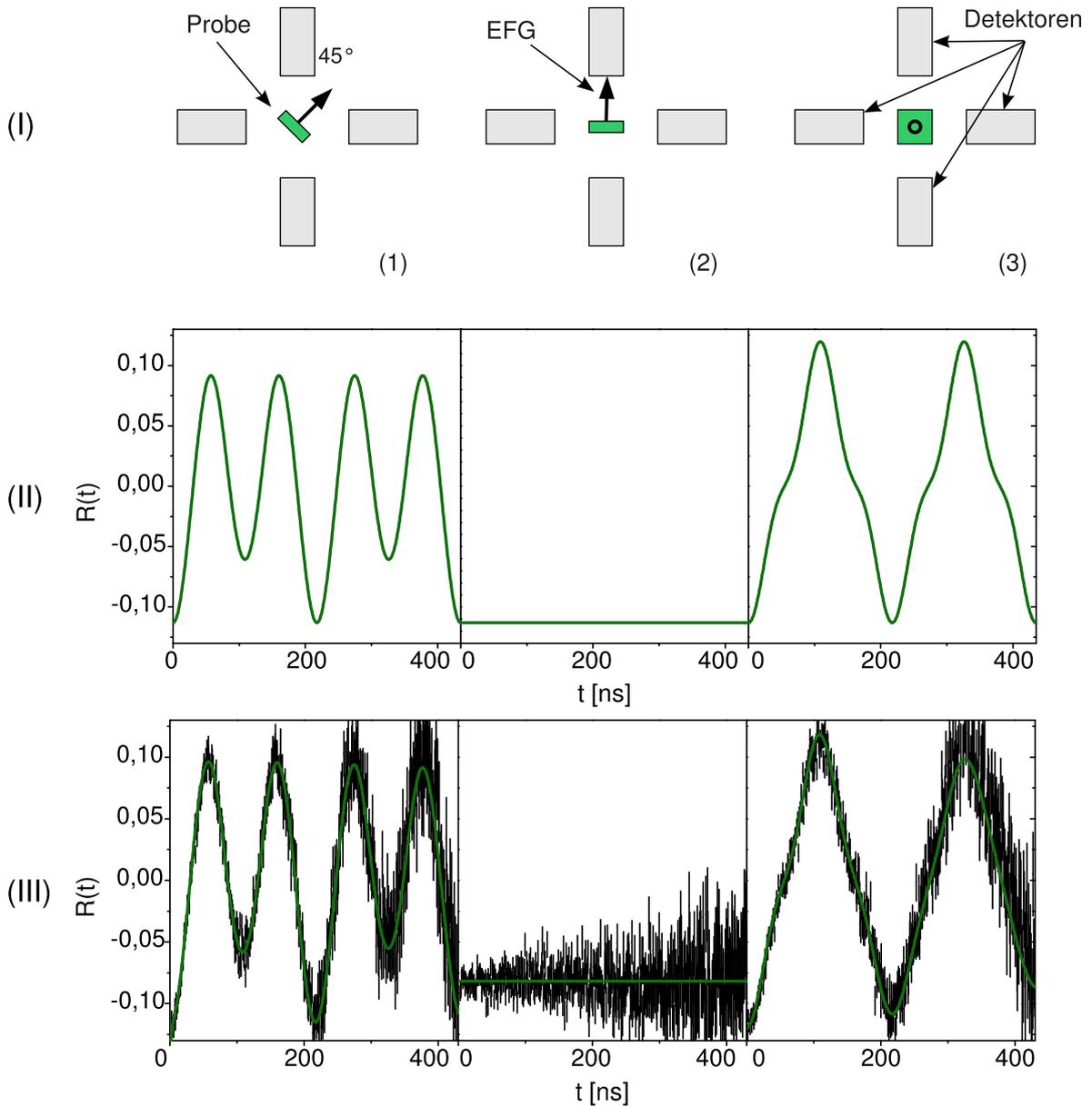


Abbildung 3.14.: Vergleich von ^{111}In in ZnO (III) und den simulierten Spektren (II) bei verschiedenen Orientierungen der c-Achse und damit des EFG [Keß08]. Unter (1) ist die Vorzugsrichtung des EFG V_{zz} um 45° in der Detektorebene bezüglich des Start-Detektors gedreht. In (2) zeigt V_{zz} auf den Startdetektor, in (3) senkrecht zur Detektorebene.

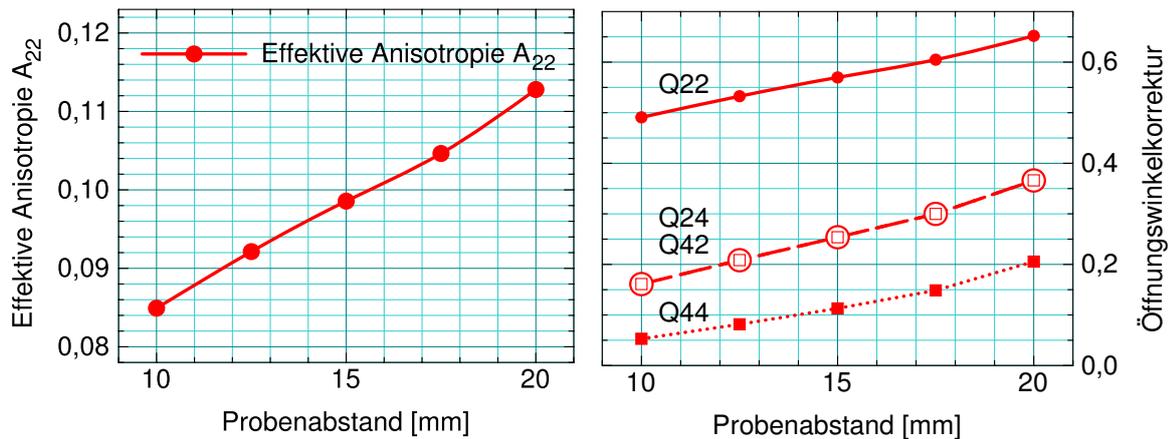


Abbildung 3.15.: Effektive Anisotropie A_{22}^{eff} (links) von BaF_2 , die sich aus der Anisotropie der Kaskade des ^{100}Rh von $A_{22} = 0,173$ und den geometrieabhängigen Öffnungswinkelkorrekturen Q_{xx} bestimmen lässt. Für den verwendeten Abstand von 15 mm ergibt sich eine effektive Anisotropie von 0,098.

gen im Magnetfeld durchgeführt wurden. Diese Veränderung kann mit PAC-Messungen abgeschätzt werden. Die weiteren Anisotropiekoeffizienten sind nicht bekannt und werden deshalb auf 0 gesetzt, da diese bei 15 mm Abstand auf etwa 30 % absinken. Für die Monte-Carlo-Simulation wurden die in der Dissertation von E. Bezakova [Bez98] angegebenen Geometrie der Kristalle verwendet. Da die Simulation nur konische Kristalle simuliert, der eigentliche BaF_2 -Kristall aber ein Zylinder mit konisch zulaufendem Ende ist, wird für die geringen Energien von maximal 84 keV angenommen, dass alle γ -Quanten, die auf den Kristall treffen detektiert werden und somit der Kristall als Kegelstumpf betrachtet werden kann.

3.3. Probenbehandlung

Nach dem Zuschneiden der Proben werden die Sonden durch verschiedene Verfahren implantiert und die dabei entstehenden Schäden durch ein RTA-Verfahren oder Erhitzen in einem Rohrfen ausgeheilt.

3.3.1. Vorbereitung der Proben

Die ZnO-Proben werden vor der Implantation mit einer Diamantdrahtsäge zugeschnitten. Dazu werden sie mit der unpolierten Seite auf einen Glasträger geklebt. Nach dem Sägen werden die Proben abgelöst und mit destilliertem Wasser und Ethanol gereinigt. Die Nitride, die auf ein sehr hartes Saphirsubstrat aufgewachsen sind, werden mit einem Diamantschneider auf der Rückseite angeritzt und dann an eine scharfen Kante (z.B. einem Objektträger) entlang der Ritzung gebrochen. Die minimale Probengröße liegt bei etwa $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Damit wird sichergestellt, dass der Implantationsstrahl, mit einem Durchmesser von 1-2 mm, die Probe vollständig trifft.

3.3.2. Implantation

Die Sonden wurden mittels Ionenimplantation in die Kristall eingebracht. Dabei wurden verschiedene Techniken genutzt. Am Bonner Isotopenseparator werden die bereits produzierten Isotope ionisiert, beschleunigt und dann nach Masse separiert. An ISOLDE, CERN und durch die Rückstoßimplantation werden die Sonden *on-line* erzeugt und danach direkt implantiert.

Mit dem Simulationsprogramm *SRIM 2008* (**S**topping **R**anges of **I**ons in **M**atter [Bie80; Zie85]) werden vorher die theoretische Eindringtiefe der implantierten Ionen berechnet. Es basiert auf einer Monte-Carlo-Simulation für amorphes Material. Um nicht tiefer als simuliert zu implantieren, werden die Proben um etwa 10° verkippt und damit Gitterführung, sog. *Channeling* (Kap. 3.1.2), vermieden. Dies ist insbesondere wichtig, wenn man dünne Filme messen möchte, um keine Sonden ins Substrat zu implantieren oder wenn zwei Elemente in dieselbe Tiefe implantiert werden sollen. Mit den Simulationsergebnissen werden die Energien der beiden Elemente dann so angepasst, dass sich die Profile überlappen. Berechnet wird die mittlere Eindringtiefe und die Halbwertsbreite der implantierten Ionen. Die *SRIM*-Ergebnisse der in dieser Arbeit verwendeten Proben und Sonden sind in Tab. 3.3 zusammengefasst. Ein Beispiel eines simulierten Profils einer Implantation von Cd-Ionen in GaN bei einer Energie von 30 keV ist in Abb. 3.16 dargestellt.

Tabelle 3.3.: SRIM-Simulationsergebnisse der PAC-Sonden in AlN, GaN und ZnO, bei verschiedenen Implantationsenergien. Angegeben sind die mittlere Tiefe d und die Halbwertsbreite Δd des Implantationsprofils.

Sonde	^{111}mCd (30 keV)		^{117}Ag (30 keV)		^{111}In (80 keV)		^{181}Hf (160 keV)	
	d [nm]	Δd [nm]	d [nm]	Δd [nm]	d [nm]	Δd [nm]	d [nm]	Δd [nm]
AlN	16,5	wdh.	14,6	7,6	29,1	16,0	39,9	16,8
GaN	11,7	9,2	11,5	9,0	22,7	18,4	30,9	20,4
ZnO	12,2	9,4	12,2	9,2	24,1	17,0	33,0	21,2

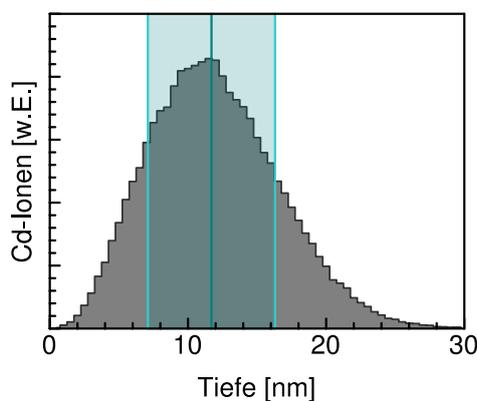


Abbildung 3.16: SRIM-Simulation eines Implantationsprofils von Cd in GaN, mit einer Implantationsenergie von 30 keV. Die mittlere Eindringtiefe beträgt 11,7 nm mit einer Halbwertsbreite von 9,2 nm (blau eingefärbt). Eine mögliche Gitterführung der Ionen wird durch SRIM nicht berücksichtigt.

Der Bonner Isotopenseparator BONIS

Die Ionenimplantation der ^{111}In - und ^{181}Hf -Sonden wurde am Bonner Isotopenseparator (BONIS) vorgenommen. Nach der Ionisation werden die Isotope in einem elektrischen Feld auf 80 keV beschleunigt und durch ein Magnetfeld abgelenkt und dadurch nach der Masse selektiert. Die Implantation kann bis zu einer Energie von 160 keV und unter verschiedenen Winkeln erfolgen. Um dabei eine möglichst homogene Verteilung der Sonden zu gewährleisten, wird der Ionenstrahl mit einer Zitterbewegung über die Probenfläche bewegt.

Für die ^{111}In -Implantation wird eine $^{111}\text{InCl}_3$ -Lösung der Firma Covidien² verwendet. Diese wird erhitzt, damit das enthaltene Wasser verdampft und das $^{111}\text{InCl}_3$ -Salz zurückbleibt. Dieses wird dann in der Ionisationskammer bei 691 K sublimiert und die dabei entstehenden In-Ionen beschleunigt [Uhr98]. Typische Fluenzen der implantierten In-Ionen sind etwa $10^{13} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$. Beachtet werden muss hierbei, dass auch das stabile Zerfallsprodukt ^{111}Cd , aufgrund der gleichen Masse wie ^{111}In , mit eingebracht wird.

²Covidien Deutschland GmbH, Gewerbepark 1, 93333 Neustadt/ Donau

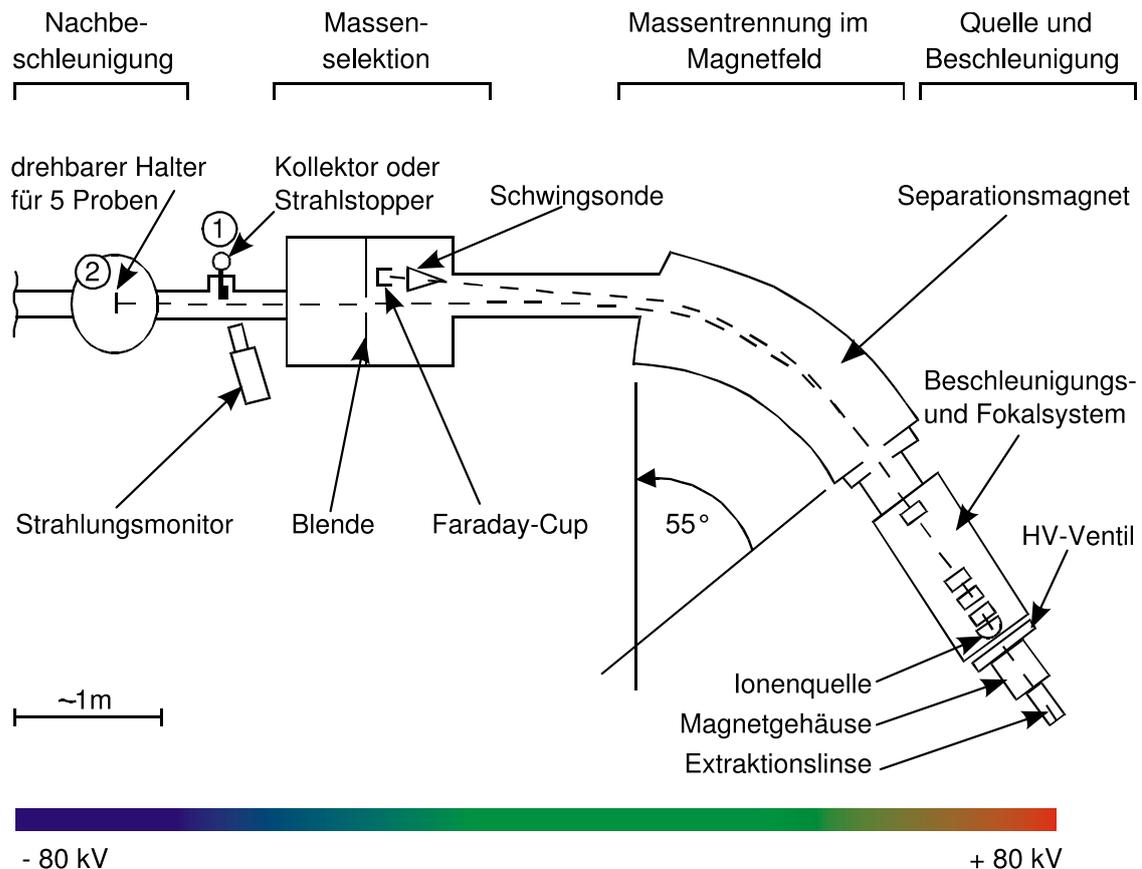


Abbildung 3.17.: Der Bonner Isotopenseparator BONIS [Néd07]. Die erzeugten Ionen werden auf 80 keV beschleunigt und durch einen Separationsmagneten nach der Masse getrennt. Danach können die Ionen auf bis zu 160 keV nachbeschleunigt oder durch ein Retardierungsfeld auf bis zu 3 keV verzögert werden und treffen dann auf die Proben, die sich auf einen drehbaren Probenhalter mit fünf Plätzen befinden.

Dasselbe Verfahren, allerdings mit anderen Ionisationsquellen, wurde auch für die Implantation der stabilen Elemente verwendet.

Die Produktion und Implantation der ^{181}Hf -Sonden wird in der Dissertation von K. Freitag detailliert beschrieben [Fre77]. Dazu werden wenige Gramm HfO_2 -Pulver in einem Reaktor³ mit thermischen Neutronen über die Reaktion $^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$ aktiviert. Je nach Flussdichte (ca. $10^{13} \text{ 1/cm}^2\text{s}$) beträgt die Bestrahlungsdauer wenige Tage bis Wochen. Das aktivierte Pulver wird dann am BONIS mit Hilfe interner Chlorierung verdampft und ionisiert. Dabei wird CCl_4 in eine Kammer geleitet, wobei sich bei einer Temperatur von über 1300 K flüchtiges HFCl_4 bildet, das zu HfCl^+ und Hf^+ verdampft.

³Forschungsreaktor FRG-1, Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht (seit 2010 außer Betrieb)

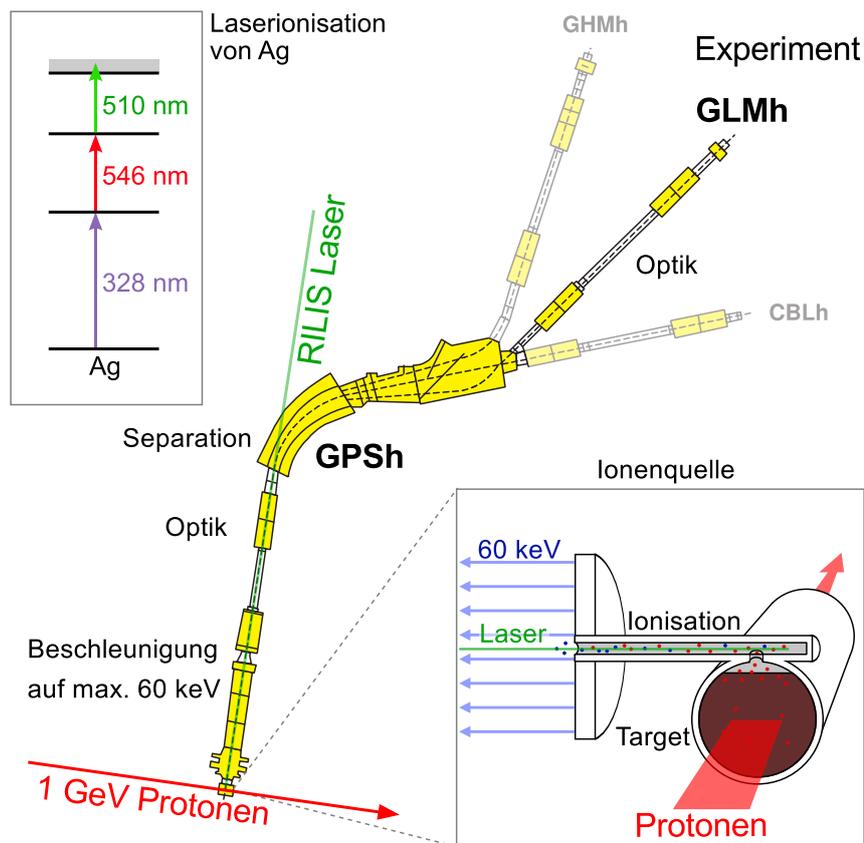


Abbildung 3.18.: Aufbau des ISOLDE-Experiments am CERN. Durch hochenergetische Protonen von max. 1,4 GeV werden beim Beschuss eines *Targets* leichtere Elemente erzeugt. Diese werden an einer heißen Oberfläche oder durch ein Lasersystem (RILIS), das auf der Anregungsenergie des gewünschten Isotops einstrahlt, ionisiert. Als Beispiel sind oben links die Ionisierungsschritte von Ag dargestellt. Die erzeugten Ionen werden dann im GPS separiert und treffen mit 30 keV auf die Proben.

Das ISOLDE-Experiment

Die Produktion der kurzlebigen Isotope ^{111m}Cd und ^{117}Cd wurde am ISOLDE-Experiment (Isotope Separator On-Line, Abb. 3.18) des CERN durchgeführt, da die Sonden in einem Vorgang erzeugt und implantiert werden können. Danach können die Proben direkt in zwei konventionellen und zwei 6-Detektor-Messapparaturen [But89b] gemessen werden.

Die Isotope werden erzeugt, indem Protonen aus dem sog. PS Booster mit einer Energie von bis zu 1,4 GeV und einem Strom von maximal 2 mA auf ein *Target* treffen. Dieses besteht für die Ag-Isotope aus UC_2 (^{117}Cd) und für die Cd-Isotope aus Sn. Die *Targets* werden auf 1900 K (UC_2) bzw. 1000 K (Sn) erhitzt. Durch die hohe Energie der eintreffenden Protonen werden durch Kernreaktionen wie z.B. Spallation und Kernspaltung leichtere Isotope erzeugt. Durch die hohen Temperaturen diffundieren die erzeugten Isotope

aus dem *Target* aus und werden danach ionisiert. Damit können fast 600 Isotope von 70 Elementen erzeugt werden. Die Sonde $^{111\text{m}}\text{Cd}$ wurde durch ein heißes Plasma und ^{117}Ag an der heißen Oberfläche eines Wolframrohrs ionisiert [Kug00]. Bei der Ag-Produktion entstehen zusätzlich unerwünschte In-, Cd- sowie Cs-Isotope, die leichter ionisieren. Deshalb wird mit einem Laser (RILIS) [Jad97], der auf die Anregungsenergie des Cd eingestellt ist, nachionisiert. Die Laser werden dabei gepulst betrieben und direkt in das heiße Target gerichtet, so dass Materialien, die ständig ionisieren, zurückgehalten werden können. Dies geschieht z.B. durch ein Retardierungsfeld, das während eines Laserpulses ausgeschaltet wird.

Danach erfolgt die Massenseparation mit dem General Purpose Separator (GPS), der ähnlich dem BONIS funktioniert, und die auf 30 keV beschleunigten Ionen werden bei Strömen von etwa 10 pA implantiert.

3.3.3. Rückstoßimplantation

Bei der Rückstoßimplantation werden durch Kernreaktionen von schweren Ionen mit einem *Target* Sonden erzeugt. Die Ionen treffen dabei mit mehreren 10 MeV auf eine dünne Folie, wobei der Großteil der hochenergetischen Ionen diese durchdringt. Ein Teil überträgt aber seinen Impuls an ein Gitteratom. Dabei kann das Projektil die Coulomb Barriere des Zielatoms durchdringen und bildet einen zusammengesetzten Kern. Dieser zerfällt sehr schnell ($< 10^{-14}$ s) in einen leichteren Kern unter Aussendung von Neutronen und/ oder Protonen. Ist der Energieübertrag ausreichend, verlässt der erzeugte Kern dann die Folie unter einem Winkel von mehreren Grad. Dies kann nun ausgenutzt werden, indem Proben mit etwas Abstand zum Ionenstrahl platziert und dann bevorzugt von den leichten erzeugten Kernen getroffen werden Abb. 3.19. Dies hat den Vorteil, dass Implantation und Produktion wie an ISOLDE mit demselben Aufbau und in einem Schritt geschieht. Eine genaue Untersuchung und Beschreibung dieser Methode findet sich in [Bez98].

Die Rückstoßimplantation des ^{100}Pd wurde an der ANU in Canberra vorgenommen und die Reaktion $^{92}\text{Zr}(^{12}\text{C},4\text{n})\rightarrow^{100}\text{Pd}$ genutzt. Dabei wird mit ^{12}C auf eine 2,5 μm dicke Zr-Folie geschossen, wobei ^{104}Pd entsteht, das unter Aussendung von vier Neutronen in ^{100}Pd zerfällt. Die Energie von 70 MeV wird gewählt, damit man eine möglichst hohe Ausbeute und einen geringen Untergrund aller unerwünschten Reaktionsprodukte hat. In Abb. 3.19 sind die berechneten Wirkungsquerschnitte der Reaktion dargestellt,

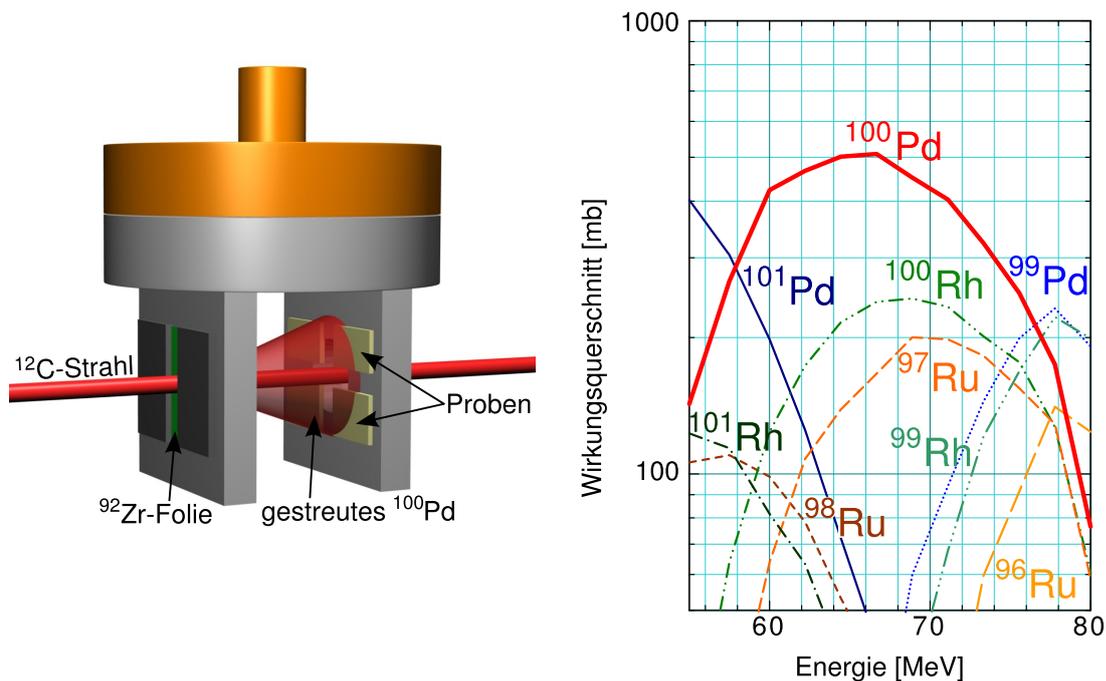


Abbildung 3.19.: Die linke Abbildung zeigt den Aufbau und das Prinzip der Rückstoßimplantation von ^{100}Pd . Eine hochenergetischer ^{12}C -Strahl trifft auf ein ^{92}Zr -Target. Die erzeugten ^{100}Pd -Atome werden gestreut und treffen auf die Proben, die im optimalen Abstand zum ^{12}C -Strahl positioniert werden. Auf der rechten Seite sind die energieabhängigen Wirkungsquerschnitte für die Reaktion $^{92}\text{Zr}(^{12}\text{C})$ aufgetragen (berechnet mit *SPACE4*). Die optimale Energie für den ^{12}C -Strahl liegt bei 70 MeV, da die Abschwächung des Strahls beim Durchgang durch die $2,5\ \mu\text{m}$ dicke Folie berücksichtigt werden muss.

die mit dem Code *PACE4* [Gav80] des Programmpakets *LISE++* [Tar08] berechnet wurden. Berücksichtigt werden muss der Energieverlust der ^{12}C -Atome in der Zr-Folie, die Energie der erzeugten ^{100}Pd -Atome, die bei etwa 7 MeV liegt. Mit dem Programmpaket *SRIM* wurde dies in [Bez98] abgeschätzt. Daraus sind die gewählten Energien und die Foliendicke übernommen.

3.3.4. Ausheilen der Implantationsschäden

Nach der Implantation treten durch die hohe Energie Strahlenschäden auf. Dies sind z.B. Leerstellen, die Verlagerung von Gitteratomen oder sogar die Amorphisierung des Kristalls. Um diese Schäden auszuheilen, wurden die Proben in einer Kurzzeit-Temperanlage (RTA) oder einem Rohröfen erhitzt.

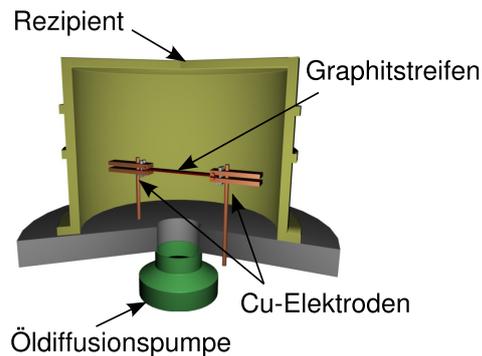


Abbildung 3.20: Kurzzeit-Temperanlage (RTA) nach [Mar90] und [Möl92]. Die Proben die erhitzt werden sollen befinden sich zwischen zwei Graphitstreifen in Vakuum oder N_2 -Atmosphäre.

Kurzzeit-Temperanlage

Das Ausheilen der in Bonn implantierten Proben erfolgt in einer Kurzzeit-Temper Anlage (RTA - **rapid thermal annealing**) [Mar90; Möl92]. Dazu wird die Probe zwischen zwei Graphit-Streifen gelegt und ein sog. *proximity cap* aus dem gleiche Material auf die Probe gelegt. Dies verhindert das Ausdiffundieren von Material beim Erhitzen. Bei den Nitriden möchte man z.B. vermeiden, dass bei hohen Temperaturen Stickstoff ausdiffundiert [Lor03b]. Die Graphitstreifen werden zwischen zwei Elektroden gespannt, die nun durch eine angelegte Spannung die Streifen erhitzen. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, welches über eine Bohrung in einem der Graphitstreifen an die Probe geführt wird. Eine Regelung stellt sicher, dass die Temperatur nicht zu stark schwankt ($\Delta T \approx 1^\circ$). Die gesamte Vorrichtung befindet sich in einem, zunächst evakuierten, Rezipienten. Dieser wird anschließend mit Stickstoff gespült. Das Erhitzen der Probe erfolgt dann unter Vakuum oder Stickstofffluss von 75 l/h.

Rohrofen

Bei den Messungen an ISOLDE, CERN und an der ANU in Canberra standen zwei Rohröfen zu Verfügung, die Temperaturen bis zu 1800 K erreichen können. Damit die Proben möglichst schnell erhitzt werden können, werden diese in ein Quarzrohr gelegt und ein Thermoelement herangeschoben. Um Wärmeverlust durch Konvektion zu verhindern, wird das offene Ende des Quarzrohres verschlossen. Dieses wird dann möglichst schnell in den bereits vorgeheizten Ofen geschoben. Dadurch kann die Zeit, bis die Probe die gewünschte Temperatur erreicht, kurz gehalten werden. Sobald sich die Temperatur an der Probe nicht mehr signifikant ändert, wird eine Stoppuhr gestartet. Nach 120 s wird das Quarzrohr zum schnellen Abkühlen herausgezogen. Es besteht auch die Möglichkeit N_2 durch das Rohr zu leiten, um unter N_2 -Atmosphäre auszuheilen. Das beschriebene

Verfahren wird angewendet, da die Rohröfen sehr träge bei Temperaturwechseln sind und das Abkühlen von 1300 K mehrere Stunden dauern kann.

4. Messungen

4.1. Einleitung

Das Messkapitel ist in zwei Abschnitte eingeteilt: in die Untersuchung der Gruppe III-Nitride AlN und GaN mit Cd-Sonden und in die mögliche Erzeugung ferromagnetischer Ordnung in AlN, GaN und ZnO durch die Dotierung mit Rh oder Ta.

Für den ersten Bereich wurden die Isotope ^{111}In (^{111}Cd), $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{117}Cd (^{117}In) in AlN, GaN und das Mischsystem $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ implantiert und die Sondenumgebungen bestimmt. Dabei ist von Interesse, ob ein Einfluss des Zerfalls des Mutterisotops (z.B. ein *after effect*) beobachtet werden kann. Im Anschluss daran wurde die thermische Langzeitstabilität der Sondenumgebungen sowie die Temperaturabhängigkeit des EFG von Cd-Sonden auf einem ungestörten Al- oder Ga-Gitterplatz untersucht.

Im zweiten Abschnitt wird AlN, GaN und ZnO mit den Sonden ^{100}Pd (^{100}Rh) und ^{181}Hf (^{181}Ta) untersucht. Diese besitzen ungepaarte Elektronen in der 4d- bzw. 5d-Schale (Rh bzw. Ta) und sind damit mögliche Kandidaten für die ferromagnetische Dotierung von Halbleitern (Kap. 2.4). Dabei wurde, nach der Implantation der Sonden, ihr Gitterplatz mit der PAC und RBS/C bestimmt. Es zeigt sich, dass von den beiden Sonden nur ^{181}Hf geeignet ist, mögliche ferromagnetische Ordnung in den genannten Halbleitern zu beobachten oder zu erzeugen.

Wenn im Folgenden von der Richtung und der Größe des EFG gesprochen wird, meint dies die Ausrichtung und den Betrag der größten Komponente V_{zz} , da der EFG durch V_{zz} und η vollständig beschrieben werden kann (Kap. 3.2.1). Die angegebenen EFG werden aus der Quadrupolkopplungskonstante (QKK) und dem Quadrupolmoment der Sonde berechnet (Gl. 3.21) und mit dem sondenspezifischen *Sternheimer anti-shielding factor* $(1 - \gamma_\infty)$ korrigiert, der die Abschirmung des Kerns durch die Hüllenelektronen berück-

Sonde	zugeordnete Farbe
^{111m}Cd	● schwarz/ grau
^{111}In	● grün
^{117}Cd	■ orange
^{100}Pd	● rot
^{181}Hf	◆ blau

Tabelle 4.1: Farbschema für die Anpassung an die R(t)-Werte und die Parameter

sichtig. Damit erhält man den von der Sonde unabhängigen ionischen EFG. Dieser kann nun auch mit anderen Messmethoden verglichen werden (Tab. 4.4). Allerdings sind die Korrekturen durch den *Sternheimer anti-shielding factor* für freie Atome mit abgeschlossener Hülle berechnet (z.B. für Cd^{2+} aus der Gruppe IIB) [Fei69] und deshalb in Festkörpern nur als eine Näherung anzusehen.

Zur besseren Übersicht und dem leichteren Erkennen sind den Anpassungen an die R(t)-Werte sowie deren Parameter sondenspezifische Farben zugeordnet. Die Sonde ^{111m}Cd ist in Grautönen, ^{117}Cd in orange, ^{111}In in grün, ^{100}Pd in rot und ^{181}Hf in blau dargestellt (Tab. 4.1).

4.1. Messungen an den Gruppe III-Nitriden AlN, GaN und den ternären Verbindungen $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$

Im Folgenden werden die Gruppe III-Nitride AlN und GaN sowie ihre ternären Verbindungen $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ mit den Sonden ^{111m}Cd und ^{117}Cd untersucht und mit Messungen der Sonden ^{111}In und ^{181}Hf verglichen. Dadurch soll geklärt werden, ob sich ein möglicher Defektkomplex von Sonde und V_{N} nur mit Indium bildet. Außerdem soll der Einbau der Sonden in das Gitter sowie die mögliche Bildung von weiteren Komplexen untersucht werden. Diese Informationen sind im Hinblick auf eine mögliche p-Dotierung von AlN wichtig, da V_{N} die positiven Ladungsträger kompensieren könnten. Zusätzlich werden auch verschieden dotierte GaN-Proben untersucht. Das ist hilfreich, da GaN bereits viel intensiver untersucht wurde und es damit erlaubt Rückschlüsse auf AlN zu ziehen. Dies ist möglich da die beiden Nitride ähnliche Eigenschaften besitzen. Insbesondere wird in dieser Arbeit der Einfluss der Majoritätsladungsträger auf die Sondenumgebung diskutiert.

Die Gitterplätze der implantierten Fremdatome sind bereits mit RBS/C-Messungen bestimmt worden. Diese zeigen, dass mehr als 90 % der Sonden substitutionell eingebaut werden, wenn die Kristalle bei 873 K (GaN) bzw. 1273 K (AlN) mit einem *proximity cap* für 10 min unter N₂-Fluss ausgeheilt werden. Durch *Emission Channeling*-Messungen wird dies zusätzlich bestätigt [Lor02b].

Bei PAC-Messungen werden in den Nitriden mindestens zwei Sondenumgebungen beobachtet: eine (f_{ug}) kann mit ¹¹¹In auf einem substitutionellen Metall-Gitterplatz (Al bzw. Ga) in defektfreier Umgebung identifiziert werden, die andere ist durch eine besondere Konfiguration eines substitutionellen Gitterplatzes mit einem Defekt charakterisiert (f_{def}). Mit einer Orientierungsmessung kann gezeigt werden, dass der EFG dieses Anteils in Richtung der c-Achse des Kristalls zeigt. Nach dem Ausheilen der Implantationsschäden befinden sich etwa 30 % - 40 % der Sonden in dieser Umgebung. Wird die Probe unter stickstoffarmer Atmosphäre in Vakuum erhitzt, so steigt dieser Anteil bei GaN auf über 40 % an, bei AlN sogar auf über 50 %. Mit steigender Temperatur nimmt die QKK ab und ab 600 K bei GaN bzw. 1100 K bei AlN ist der Anteil nicht mehr von f_{ug} zu unterscheiden. Implantiert man zusätzlich stabiles In, so nimmt der Defektanteil ab und wird bei hohen In Konzentrationen nicht mehr beobachtet [Ham10]. In [Lor02b] und den folgenden Untersuchungen in [Pen00; Sch07; Ste08; Nie09] und [Sim11] wurde das Verhalten von ¹¹¹In in AlN und GaN bereits charakterisiert. Auch in den Mischsystemen AlGa_xN und AlIn_xN kann dieser Komplex beobachtet werden. Für ¹¹¹In in Al_xGa_(1-x)N nimmt die QKK des Defekts f_{def} mit dem Al-Anteil x zu. Dabei zeigt der Anteil f_{def} und die Dämpfung aber keinen eindeutigen Trend [Ham10]. Mit der Sonde ¹⁸¹Hf tritt diese Konfiguration nicht auf.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es sich um einen Komplex aus einer Stickstoffleerstelle V_N und In handelt. Allerdings sind die genauen Eigenschaften dieses Komplexes noch nicht geklärt. Im Fall von AlN wird noch eine dritte Umgebung f_{asym} beobachtet, die durch eine ähnliche QKK wie die der Sonden auf Plätzen in defektfreier Umgebung und einer Asymmetrie von etwa $\eta \approx 0,7$ charakterisiert ist. Dies wird wahrscheinlich auch durch eine V_N, die sich aber auf einem übernächsten Gitterplatz befindet, verursacht.

Tabelle 4.2.: Eigenschaften der GaN-Proben auf Al_2O_3 -Substrat die mit den Sonden $^{111\text{m}}\text{Cd}$ (a) und ^{117}Cd (b) untersucht wurden. Angegeben ist auch die Ladungsträgerkonzentration die sich aus der Differenz von Akzeptoren N_a und Donatoren $N - d$ bestimmt.

Dotierung	Mg (p-Leitend)	Zn (kompensiert)	Si (n-leitend)
Ladungsträgerkonzentration $N_a - N_d$ [10^{18}cm^{-3}]	0,5 - 5	0	0,4 - 0,6 (a) 1-9 (b)
Dicke [μm]	2 - 5	2 - 5	2,5 - 3,5 (a) 3 - 7 (b)

Tabelle 4.3.: Parameter der Messungen von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{117}Cd in AlN und GaN bei Raumtemperatur

Sonde		AlN	GaN:Mg	GaN:Zn	GaN:Si
$^{111\text{m}}\text{Cd}$	ν_Q^{ug} [MHz]	26,5(3)	8,4(3)	7,02(7)	7,12(9)
	f_{ug} [%]	27(3)	70(20)	74(2)	75(6)
	δ_{ug} [%]	0,0(1)	0,0(1)	0,0(1)	0,0(1)
^{117}Cd	ν_Q^{ug} [MHz]	42,6(3)	-	20,15(7)	-
	f_{ug} [%]	100	-	100	-
	δ_{ug} [%]	8,0(7)	-	3,1(4)	-

4.1.1. Gitterplatzbestimmung der Sonden

Um den Gitterplatz der Sonden zu bestimmen, wird die lokale Umgebung der Sonden im Kristall untersucht. Dazu wurden die Proben mit den Isotopen $^{111\text{m}}\text{Cd}$ oder ^{117}Ag an ISOLDE mit einer Energie von 30 keV implantiert und danach die Implantationsschäden bei 950°C für 600 s unter Stickstofffluss ausgeheilt. Dabei wird ein *proximity cap* des gleichen Materials mit einer Wolframklammer auf der Probe befestigt. Dies verhindert die Ausdiffusion von Stickstoff und damit die Entstehung von V_N oder sogar die Ausscheidung von Ga-Metall auf der Oberfläche [Pen00]. Zusammen mit ^{111}In bilden die drei Sonden ein wichtiges System, da In zu Cd (^{111}In), angeregtes Cd ($^{111\text{m}}\text{Cd}$) und Cd zu In (^{117}Cd) zerfällt. Damit kann der Einfluss des Mutterisotops, besonders bei ^{111}In und $^{111\text{m}}\text{Cd}$ die über dasselbe Zwischenniveau zerfallen, studiert werden (Kap. 3.2.2). Dadurch kann man auch zusätzliche Informationen über den beschriebenen Komplex aus Sonde und Leerstelle erlangen.

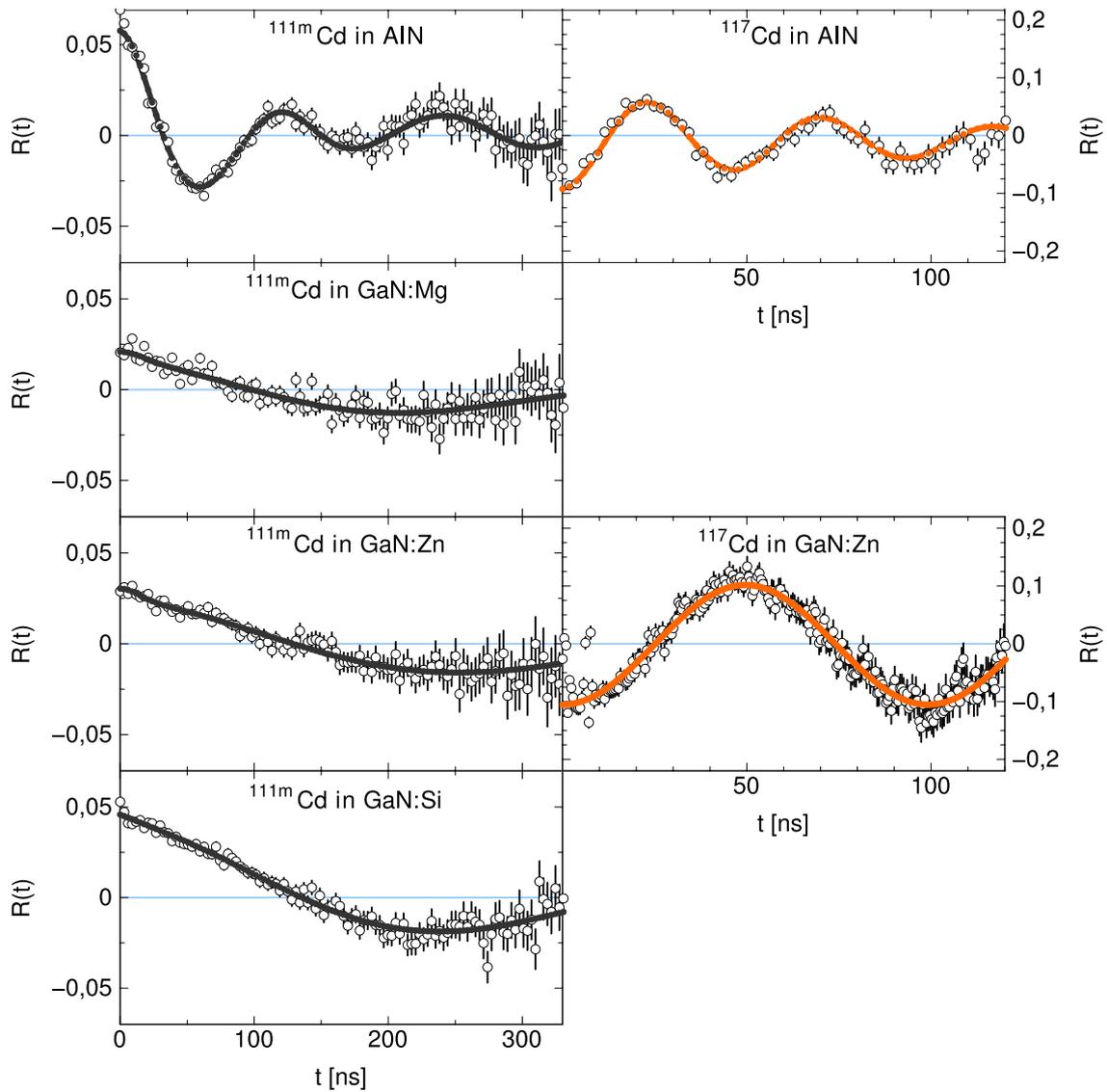


Abbildung 4.1.: Vergleich der $R(t)$ -Werte der Cd-Sonden in AlN und verschieden dotiertem GaN bei Raumtemperatur. Die Anpassung an die Messdaten ist im Folgenden für ^{111m}Cd in dunkelgrau und ^{117}Cd in orange dargestellt.

Als Proben wurden dünne Filme auf Saphirsubstrat verwendet, die von der Firma TDI¹ mit dem HVPE-Verfahren (Kap. 2.2.4) hergestellt wurden. Deren Eigenschaften sind in Tab. 4.2 zusammengefasst, wobei die Ladungsträgerkonzentration aus der Differenz von Akzeptorkonzentration (N_a) und Donatorkonzentration (N_d) bestimmt wird. Die verschiedenen Dotierungen wurden gewählt um einen Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf einen möglichen *after effect* zu studieren. Verwendet wurden zum einen Si dotiertes GaN mit einem Überschuss negativer Ladungsträger, um die entstehende Lücke in der Elektronenhülle möglichst schnell wieder zu schließen, zum anderen Dotierungen mit Zn und Mg mit gegenteiligen Eigenschaften. Durch Zn werden die freien negativen Ladungsträger kompensiert und durch Mg ein Überschuss positiver Ladungsträger erzeugt. Damit soll das Auffüllen des Lochs in der Elektronenhülle verlangsamt und der mögliche Einfluss eines *after effects* (Kap. 3.2.2) verstärkt werden.

Die Messungen mit ^{111m}Cd erfolgten bei Raumtemperatur in einer 4-Detektor-Apparatur, die mit ^{117}Cd in einer 6-Detektor Apparatur [But89b]. Die aus den QKK bestimmten EFG sind in Tab. 4.4 zusammengestellt nach der Anpassung der Störfunktion an die $R(t)$ -Werte in Abb. 4.1. In der linken Spalte sind die der Sonde ^{111m}Cd und in der rechten die der Sonde ^{117}Cd abgebildet. Für alle Messungen ist die beschriebene Defektkonfiguration In-V_N nicht zu erkennen. Bei AlN wird beobachtet, dass es bei ^{111m}Cd mindestens zwei Anteile, f_{ug} und f_{asym} , gibt. Dies ist am steilen Anstieg der Anisotropie in den ersten 25 ns zu erkennen. Die QKK dieses zweiten Anteils von 32(3) MHz entspricht in etwa der einer Sonde in ungestörter Umgebung. Deshalb wird dieser Anteil mit f_{asym} der ^{111}In -Messung assoziiert, wofür auch das $\eta_{\text{asym}} = 0,7$ spricht. Die ^{117}Cd -Messungen können mit einem Anteil beschrieben werden, wobei die Amplitude und damit die Anisotropie unterschiedlich ist. Das könnte an der Orientierung der Proben in der 6-Detektor Anlage oder an einem vorhandenen η liegen, ist aber wegen dem Kernspin des Zwischenzustands von 3/2 nicht bestimmbar. Auf die Besonderheit der Messung einkristalliner Proben, insbesondere der auftretenden Winkel der EFG bzgl. der Detektoren in der 6-Detektor-Apparatur wird im Anhang eingegangen (Kap. A).

Daraus kann nun gefolgert werden, dass der EFG von ^{117}Cd bzw. ^{111m}Cd auf einem Metallgitterplatz gemessen wird, was mit RBS/C-Messungen bestätigt wurde [Mir12]. Die zusätzliche Umgebung f_{ug} des ^{111m}Cd , die auch bei ^{111}In in AlN auftritt, könnte eine Konfiguration aus Sonde und einer Leerstelle auf einem übernächsten N-Gitterplatz sein [Sch07]. Dieser stört die Axialsymmetrie des EFG und ein η von 0,7 wird beobachtet. Der

¹TDI International, Inc. 3351 E, Hemisphere Loop, Tucson, AZ 85706

Tabelle 4.4.: Gemessene EFG [10^{15} V/cm 2] in AlN und GaN und Vergleich mit den Literaturwerten anderer Sonden und Messmethoden (^{27}Al und ^{69}Ga sind Sonden, die bei der Kernspinresonanz verwendet werden). Der *Sternheimer anti-shielding factor* ist aus [Fei69] entnommen.

Sonde	$(1 - \gamma_\infty)$	$V_{zz}(\text{AlN})$ [10^{15} V/cm 2]	$V_{zz}(\text{GaN})$ [10^{15} V/cm 2]	Referenz
$^{111\text{m}}\text{Cd}$	30	4,9(9)	1,2(2) (GaN:Zn)	
^{117}Cd	26	10,2(8)	5,0(4) (GaN:Zn)	
^{27}Al	3,5	18,4(-)	-	[Sea80]
^{69}Ga	11	-	6,41(3)	[Den97]
^{111}In	30	4,8(1)	1,02(5)	[Lor03a; Lor02a]
^{181}Hf	62	16,0(4)	9,8(1)	[Lor04; Lor07]

Einfluss von V_N auf den Betrag des EFG ist, wegen des vergleichsweise großen Abstands zur Sonde, gering.

Die EFG zeigen sich uneinheitlich und hängen stark von der verwendeten Sonde ab, liegen aber innerhalb einer Größenordnung. An den ähnlichen EFG von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{111}In in AlN bzw. GaN kann man zeigen, dass dabei der Kern der γ - γ -Kaskade ausschlaggebend ist. Der Mutterkern In hat keinen messbaren Einfluss. Damit liegt also die Zeit, die die Gitterumgebung nach dem Zerfall zur Relaxation und zum Auffüllen der Elektronenschalen benötigt unter 1 ns. Die relativ großen Unterschiede der EFG von bis zu 100 % zwischen den einzelnen Sonden können mit der Unsicherheit des Quadrupolmoments, dass z.B. bei ^{111}In nur auf $Q = 0,76(13)$ b bestimmt werden konnte und der Unsicherheit des *Sternheimer anti-shielding factors*, der nur für abgeschlossene Hüllen freier Atome berechnet wurde und dadurch den Ladungszustand in einem Kristall nicht berücksichtigt, erklärt werden. Die Diskussion relativer Änderungen bezogen auf einen Startwert, wie sie durch Druck, Temperatur oder andere Veränderungen der Proben entstehen, ist aber möglich. Denn die genannten Unsicherheiten können dadurch vermieden werden.

4.1.2. Das Mischkristallsystem $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$

Die Messungen verschiedener AlN Anteile x in $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ mit den Sonden $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{117}Cd werden im Folgenden diskutiert und mit den Ergebnissen der ^{111}In -Messungen aus [Ham10] und den ^{181}Hf -Messungen aus [Ger09] verglichen. Es soll dabei untersucht werden, ob ein Anteil auftritt, der sich ähnlich dem In- V_N -Komplex der ^{111}In -Messungen

Tabelle 4.5.: Ergebnisse der Anpassung an die R(t)-Werte von ^{117}Cd in $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ für verschiedene Al-Konzentrationen x , gemessen bei Raumtemperatur bzw. 873 K.

Temp	x	0	0,18	0,54	0,77	1
293 K	ν_Q^{ug} [MHz]	20,1(2)	28,1(6)	35,0(9)	40,6(5)	41,0(4)
	δ_{ug} [%]	3,1(4)	23(3)	29(3)	17(2)	7,4(9)
	f_{ug} [%]	59(2)	89(14)	100	100	61(6)
873 K	ν_Q^{ug} [MHz]	20,93(9)	29,1(6)	36,1(8)	39,9(7)	41,9(3)
	δ_{ug} [%]	3,0(5)	21(2)	16(2)	12(2)	5,1(6)
	f_{ug} [%]	92(13)	100	100	100	0,75(8)

verhält und wie Cd in das Mischkristallsystem eingebaut wird. Cd könnte auch hier bei hohen Al-Konzentrationen zur p-Dotierung verwendet werden, da dort Mg nicht mehr verwendet werden kann.

Messungen mit der Sonde ^{117}Cd

Es wurde ^{117}Cd in $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ mit verschiedenen AlN-Anteilen x bei 293 K bzw. 873 K gemessen. Ausgewählte R(t)-Werte und deren Anpassung in orange sind in Abb. 4.2 dargestellt. Man erkennt, dass die Mischkristalle eine stärkere Dämpfung aufweisen als die reinen Gruppe III-Nitride AlN und GaN. Bei hohen Temperaturen von 873 K ist eine Zunahme der Amplitude zu beobachten. Der mit ^{111}In beobachtete Defektanteil ist nicht zu erkennen. Dieser würde sich in den ersten 10 ns zeigen.

In Tab. 4.5 und Abb. 4.3 sind die Ergebnisse der Anpassung an die Messdaten dargestellt. Bei Raumtemperatur steigt ν_Q^{ug} mit der AlN-Konzentration x von 20,1(2) MHz bei $x = 0$ (GaN) bis auf 41,0(4) MHz bei $x = 1$ (AlN) an. Für $T_m = 873$ K ist ν_Q^{ug} bei allen AlN-Konzentrationen um etwa 1 MHz höher als bei der Raumtemperaturmessung. Die Dämpfung steigt von nahe 0 % bei GaN stark auf 29(3) % an ($x = 0,54$) und fällt dann bis auf 7,4(9) % (AlN) ab. Der Anteil f_{ug} ist bei $T_m = 873$ K höher als bei Raumtemperatur. Die Messung bei $x = 0,97$ ist hier gesondert zu betrachten, da dort $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ auf einer Pufferschicht aufgewachsen ist und dadurch Verspannungen durch das Substrat vermieden werden. Deshalb ist die QKK von 47,5(7) MHz mit einer Dämpfung von 9(2) % bei Raumtemperatur sogar deutlich höher als bei AlN ohne Pufferschicht. Bei $T_m = 873$ K lässt sich Ähnliches beobachten.

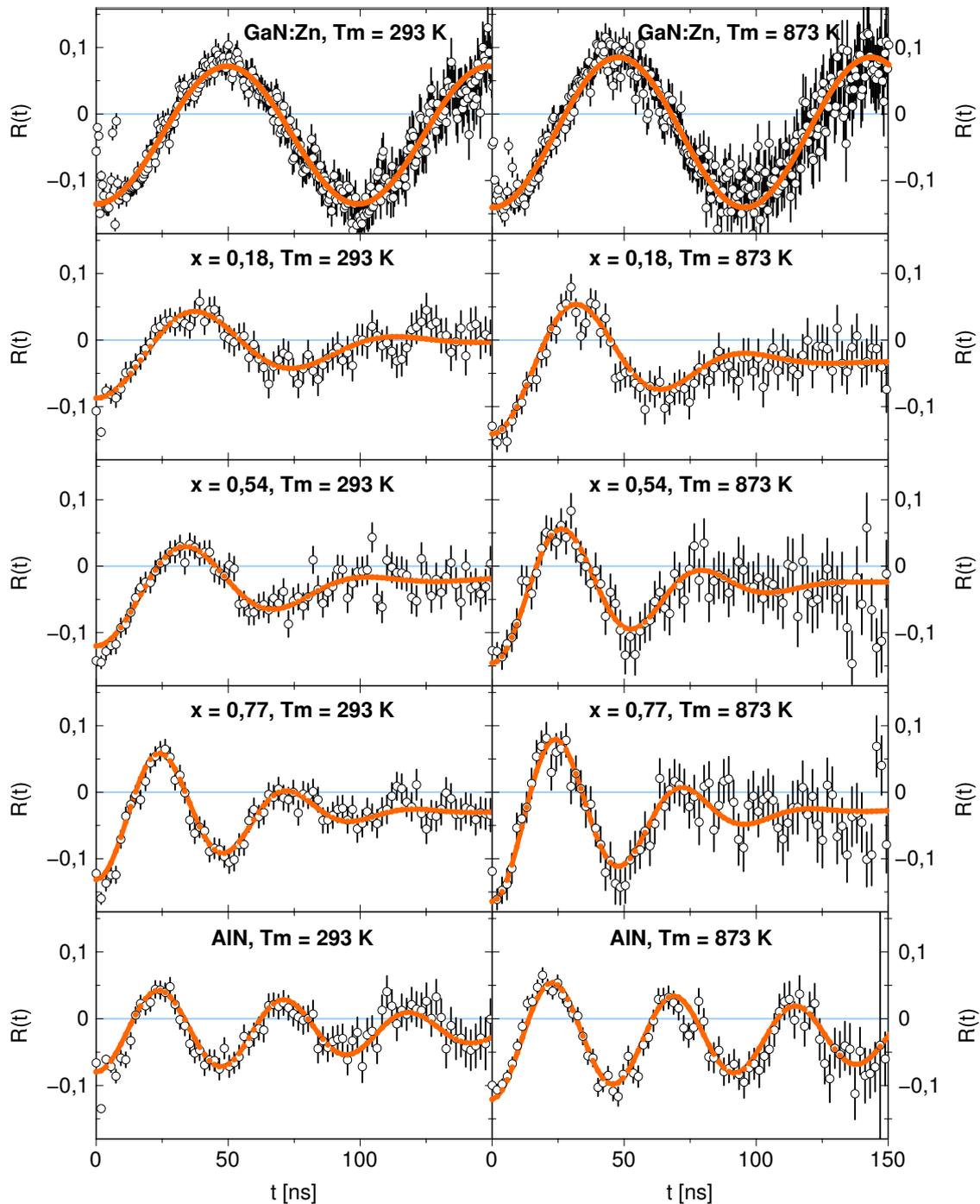


Abbildung 4.2.: Ausgewählte $R(t)$ -Werte der Messung von ^{117}Cd in $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ mit verschiedenen AlN Konzentrationen x gemessen bei Raumtemperatur (linke Spalte) und 873 K (rechte Spalte). ^{117}Cd in $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ zeigt eine hohe Dämpfung im Vergleich zu AlN und GaN. Mit der Temperatur erhöht sich die Wechselwirkungsfrequenz sowie die Amplitude und damit die Anisotropie.

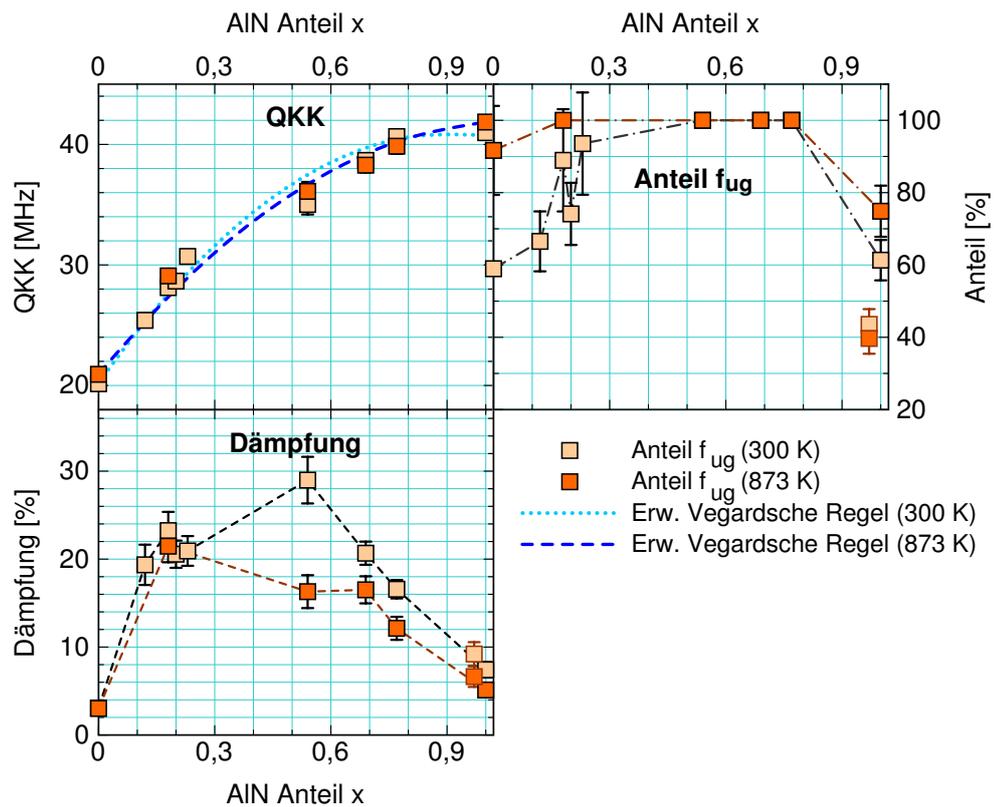


Abbildung 4.3.: Parameter der Anpassungen an die $R(t)$ -Werte von ^{117}Cd in $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ abhängig von der AlN-Konzentration x . Die angepasste Vegardsche Regel besagt, dass bei Legierungen oder Mischkristallen eine lineare Änderung der Gitterkonstanten mit dem Anteil einer Komponente, hier x , einhergeht. Diese wurde um den Parameter β , der die zusätzliche Krümmung beschreibt, erweitert (siehe Gl. 4.3 und Kap. 4.1.2)

Tabelle 4.6.: Parameter der Anpassung an die Messdaten der Sonde $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ bei verschiedenen AlN-Konzentrationen x

x	0	0,04	0,15	0,26	0,54	0,69	0,77	1,00
ν_Q^{ug} [MHz]	7,07(7)	13,5(4)	17,4(5)	19,7(5)	28,5(5)	28,4(5)	32,0(6)	29,6(4)
δ_{ug} [%]	1,0(6)	35(4)	47(4)	41(3)	32(2)	27(2)	19(2)	0,00(1)
η_{ug}	0,00(1)	0,0(2)	0,9(1)	0,7(1)	0,61(5)	0,64(6)	0,59(4)	0,00(1)

Auf die Zunahme des Anteils von f_{ug} und des EFG mit der Temperatur wird in den folgenden Kapiteln eingegangen, da bei den temperaturabhängigen Messungen von AlN und GaN mehr Temperaturschritte unternommen wurden.

Messungen mit der Sonde $^{111\text{m}}\text{Cd}$

Die $R(t)$ -Werte der Messungen und die Anpassung an die erhaltenen Daten sind in Abb. 4.4 abgebildet. An dem schnellen Abfall der Anisotropie innerhalb der ersten 100 ns kann man erkennen, dass die QKK stark gedämpft ist. Zusätzlich ist bei $x = 0,77$ eine starke Abnahme der Amplitude zu beobachten. Dies könnte daran liegen, dass die Probe nicht ideal zentriert war. Weiterhin fallen die vergleichsweise wenigen Datenpunkte pro Spektrum auf, da wegen der kurzen Halbwertszeit von 0,82 h des $^{111\text{m}}\text{Cd}$ mit einer viermal höheren Zeitkalibrierung gemessen werden muss um genug Ereignisse zu erhalten. Außerdem werden viele zufällige Koinzidenzen in Kauf genommen, da man mit einer hohen Koinzidenzrate messen muss. Dadurch ist das Verhältnis von Messsignal zu Untergrund etwa 2:1 im Vergleich zu 10:1 oder mehr bei langlebigen Sonden wie ^{111}In oder ^{181}Hf .

Die Parameter der Anpassung sind in Abb. 4.5 und Tab. 4.6 zusammengestellt. Die QKK ν_Q^{ug} steigt genau wie bei ^{117}Cd mit dem AlN-Anteil x an. Der minimale Wert beträgt 7,07(7) MHz bei $x = 0$ (GaN), der größte 29,6(2) MHz bei $x = 1$ (AlN). Die Dämpfung steigt dabei stark von 1,0(2) % bei $x = 0$ auf 47(4) % bei $x = 0,15$ an und fällt dann wieder bis auf 0,00(1) % ab bei $x = 1$. Zwischen $x = 0,15$ und $x = 0,77$ wird beobachtet, dass der EFG der Umgebung asymmetrisch mit einem η_{ug} um 0,6 ist. Bei niedrigen Al-Konzentrationen ist dieser tendenziell höher.

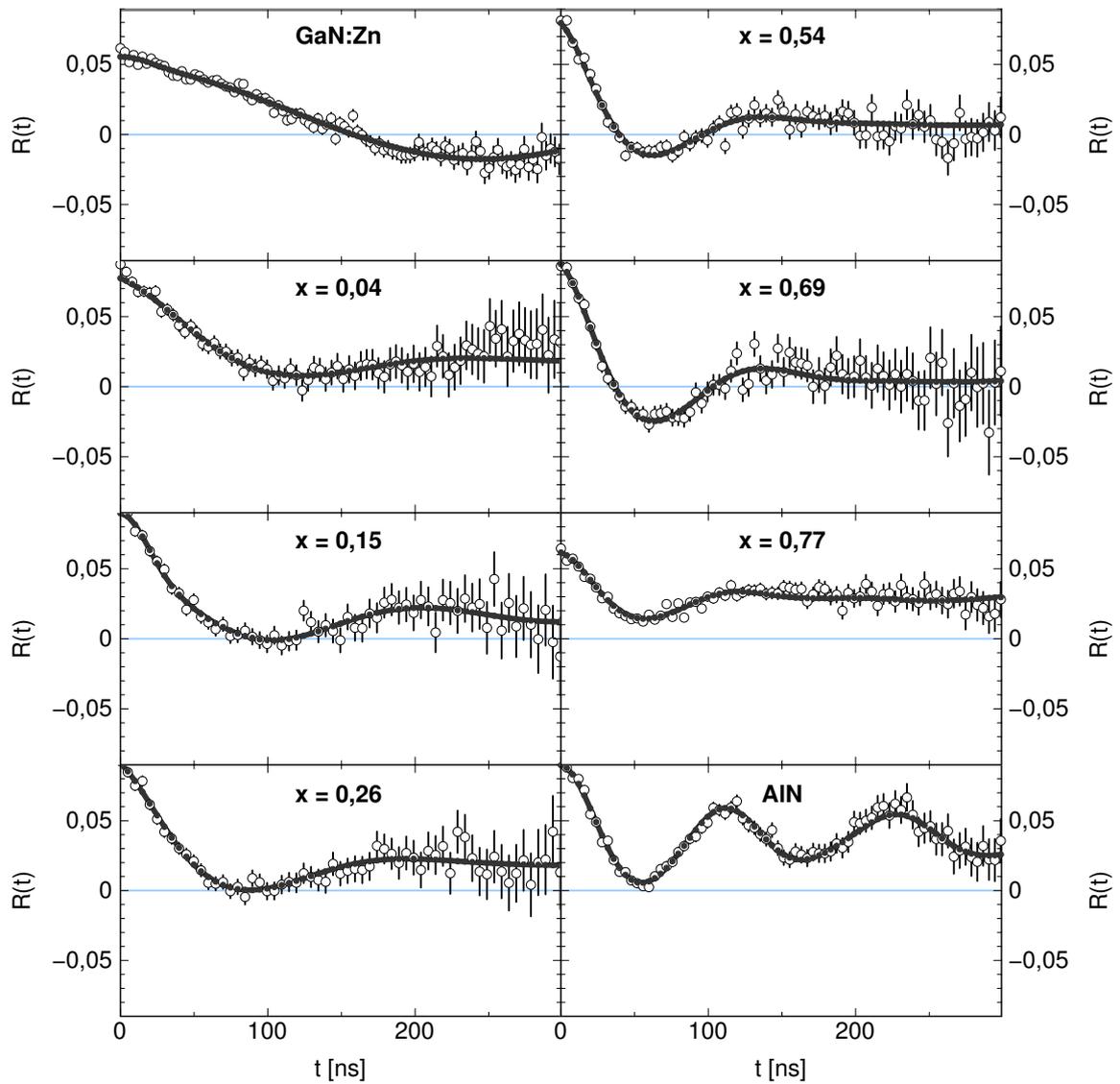


Abbildung 4.4.: $R(t)$ -Werte von verschiedenen AlN Konzentrationen x in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nach Implantation mit $^{111\text{m}}\text{Cd}$.

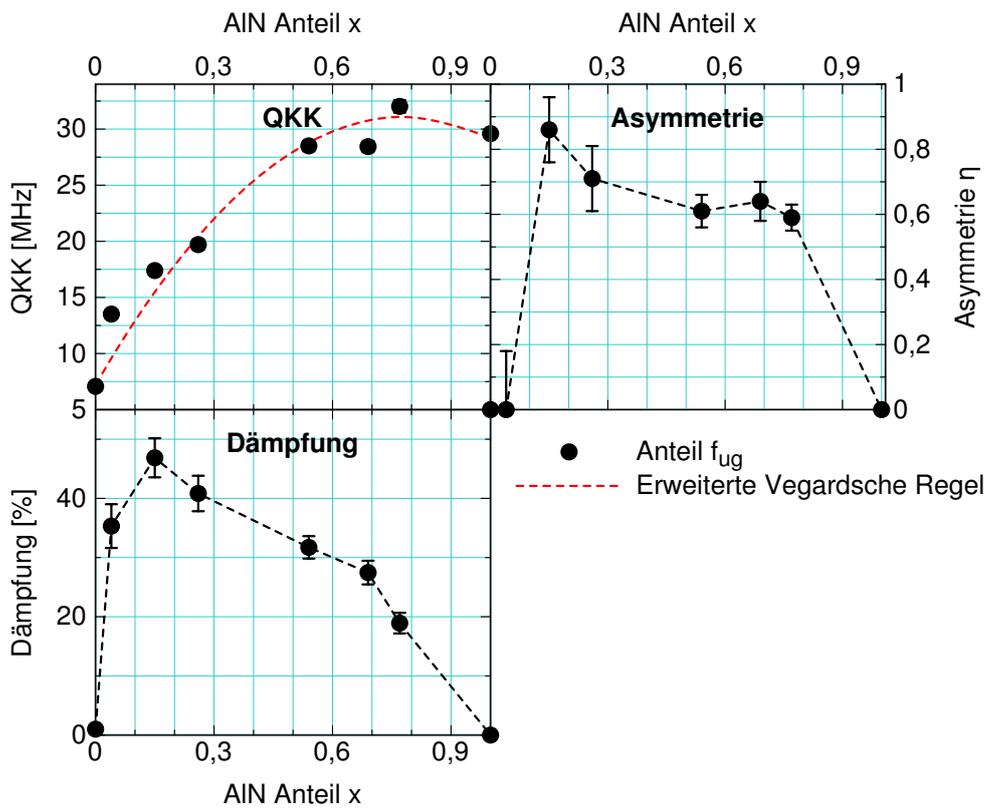


Abbildung 4.5.: Parameter der Anpassung an den R(t)-Wert der Messung der Sonde ¹¹¹mCd in Al_xGa_(1-x)N. An die QKK in Abhängigkeit von x ist die erweiterte Vegardsche Regel Gl. 4.3 angepasst worden.

Diskussion und Vergleich mit ^{111}In und ^{181}Hf

In Abb. 4.6 werden die Anpassungsparameter der Cd-Sonden mit denen der Sonden ^{111}In und ^{181}Hf verglichen. Die QKK nimmt für alle mit der Al-Konzentration x zu. Diese ist vor allem bei mittleren Werten von x stark gedämpft, was wahrscheinlich von lokal unterschiedlichen Al-Konzentrationen und unterschiedlicher Verteilung der Al- bzw. Ga-Atome auf den Gitterplätzen in der Umgebung der Sonde hervorgerufen wird. Hierfür spricht auch die Asymmetrie des EFG. In [Ger09], aus der die Daten der ^{181}Hf -Messungen entnommen wurden, wird dieses Verhalten der Dämpfung mit der Veränderung der Emission durch Exzitonen oder seltene Erden in AlGa_N assoziiert, die durch die Unordnung der Mischkristalle hervorgerufen wird. Dabei wird ein asymmetrisches binomiales Verhalten der Linienbreite um ein Maximum bei $x = 0,6$ beobachtet, was auch die Dämpfung von f_{ug} aller Sonden zeigt. Allerdings wird bei $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{111}In eine zusätzliche starke Zunahme der Dämpfung bei niedrigen x verzeichnet. Ein Grund könnte die schwierige Untergrund- und Frequenzbestimmung der $R(t)$ -Werte sein, da nur etwa eine halbe Periode von ν_Q innerhalb des Messfensters liegt. Bei $x = 0,25$ ist die Gitterfehlanpassung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ und dem Saphirsubstrat am geringsten. Deshalb nimmt dort auch die Dämpfung ab, besonders stark bei $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{111}In .

Für die Änderung des EFG von f_{ug} in $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$, mit dem Al-Anteil x , wird ein Verhalten nach der Vegardschen Regel erwartet [Veg21]. Diese besagt, dass sich die Gitterparameter einer Legierung oder eines Mischkristalls mit den Bausteinen A und B linear mit dem Anteil x ändern. Für die Gitterkonstante a gilt dann z.B.:

$$a(\text{A}_x\text{B}_{1-x}) = x \cdot a(\text{A}) + (1 - x) \cdot a(\text{B}) \quad (4.1)$$

Damit ergibt sich ein fast lineares Verhalten des EFG mit x von $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$, wenn man annimmt, dass die QKK mit dem c/a -Verhältnis skaliert. Bei der Bestimmung der Bandlücke einiger Mischkristalle wurde eine Abweichung von der Vegardschen Regel beobachtet [Ang97]. Für die Gruppe III-Nitride ist das in Abb. 2.3 dargestellt. Deshalb wurde die Regel um den sog. *Bowing-Parameter* b erweitert und es gilt:

$$a(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x \cdot a(\text{AlN}) + (1 - x) \cdot a(\text{GaN}) - b \cdot x(1 - x) \quad (4.2)$$

Um die PAC-Messungen der verschiedenen Sonden vergleichen zu können, wird die Definition des Parameters β aus [Wu03] übernommen und in Gl. 4.2 eingesetzt. Dazu

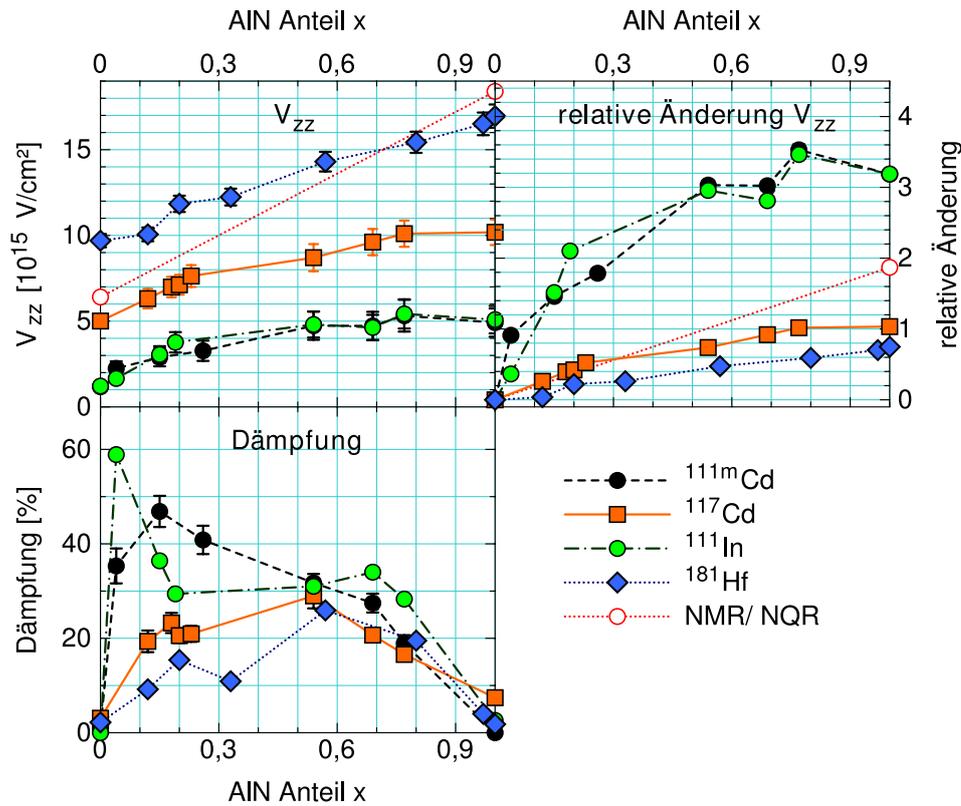


Abbildung 4.6.: Vergleich der Parameter mit Daten von ^{111}In aus [Ham10] und die von ^{181}Hf aus [Ger09], die V_{zz} der NMR-Messungen sind aus [Sea80; Den97].

wird der *Bowing-Parameter* auf die Differenz der Bandlücken E_g der beiden Komponenten A und B normiert: $\beta = b/|E_g(A) - E_g(B)|$. Dies kann nun auf die QKK übertragen werden. An die Messwerte wird dann die Funktion

$$v_Q(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x \cdot v_Q(\text{AlN}) + (1 - x) \cdot v_Q(\text{GaN}) - \beta \cdot |v_Q(\text{AlN}) - v_Q(\text{GaN})| \cdot x(1 - x) \quad (4.3)$$

angepasst (siehe Abb. 4.3 und Abb. 4.5). In Tab. 4.7 sind die Ergebnisse der Anpassung und die normierten β angegeben.

Alle Sonden bis auf ^{181}Hf , wo das Ergebnis wegen des großen Fehlers nicht eindeutig ist, zeigen einen unterschiedlich starken negativen *Bowing-Parameter*, folgen also nicht der Vegardschen Regel. Der eingeführte *Bowing-Parameter* β ist stark sondenabhängig, aber nicht temperaturabhängig im Fall der ^{117}Cd -Messungen, wenn man die Ergebnisse bei Raumtemperatur und 873 K vergleicht. Als Tendenz lässt sich beobachten, dass eine stärkere relative Änderung von V_{zz} mit einem größeren β einhergeht. Beim Vergleich

Tabelle 4.7.: *Bowing parameter* und die normierten β für verschiedene Sonden und zum Vergleich die durch Bestimmung der Bandlücke erhaltenen Werte aus [Ang97]. β_{RBS} sind die Ergebnisse für die angepassten Al-Konzentrationen x , die mit RBS/C bestimmt worden sind [Lor12].

	^{111m}Cd	^{111}In	^{117}Cd (RT)	^{117}Cd (873 K)	^{181}Hf	aus Bandlücke
b [MHz]	-39(8)	-53(10)	-25(3)	-18(4)	-70(60)	1 eV
β	-1,8(4)	-2,5(5)	-1,21(14)	-0,9(2)	-0,3(3)	0,37
β_{RBS}	-1,5(3)	-2,3(6)	-1,0(2)	-0,7(2)	-0,3(3)	-

mit dem *Bowing-Parameter* aus der Bestimmung der x -abhängigen Bandlücke ergibt sich sogar ein verändertes Vorzeichen, eine Krümmung in die andere Richtung (siehe auch Abb. 2.3). Da der EFG sensitiv auf das c/a -Verhältnis und nicht auf die Bandlücke ist, lassen sich die Ergebnisse nicht direkt vergleichen. Aus theoretisch berechneten c - und a -Gitterparametern [Lio05] ergibt sich aber auch ein positives Vorzeichen für die Krümmung des EFG. Eine mögliche Erklärung, die ungenaue Bestimmung von x , kann ausgeschlossen werden. Der Al-Anteil x , der mit RBS/C bestimmt wurde [Lor12], unterscheidet sich zwar von den Herstellerangaben, aber das Ergebnis für β ändert sich dadurch kaum. Der Vollständigkeit halber sind die Ergebnisse von β der korrigierten x in Tab. 4.7 in der unteren Zeile angegeben. Der Einfluss des u -Parameters und von Gitterverspannungen können nicht abgeschätzt werden, da dazu Ergebnisse anderer Messmethoden fehlen. Es kann nur spekuliert werden, dass die Krümmung der EFG durch diese und möglicherweise den Einfluss der Sonden hervorgerufen wird, da der Ladungszustand und damit die genaue Größe der Atome nicht bekannt ist. Allgemein wird angenommen [Wu03], dass sich die Gitterparameter mit der Vegardschen Regel verändern. Dies kann durch die Ergebnisse dieser Arbeit nicht betätigt werden, da diese darauf hinweisen, dass die Vegardsche Regel für die Gitterparameter der Nitride um dem *Bowing-Parameter* erweitert werden muss.

4.1.3. Temperaturabhängige Messungen von ^{111m}Cd und ^{117}Cd in AlN

Untersucht wird das Temperaturverhalten der Sonden ^{117}Cd und ^{111m}Cd in AlN, um zu klären, ob sich der Komplex aus Sonde und Leerstelle beobachten lässt und bis zu welcher Temperatur die Cd-Umgebung stabil ist. Nach dem Ausheilen der Implantationsschäden (Kap. 3.3.4) werden die Proben bei Temperaturen zwischen 11 K und 1073 K gemessen. Der dabei beobachtete EFG am Ort der Sonden, die sich auf ungestörten sub-

stitutionellen Al-Gitterplätzen befinden, nimmt mit der Temperatur leicht zu. Beim Vergleich mit ^{111}In und ^{181}Hf zeigt sich, dass diese Änderung auch stark von der Sonde abhängt, was ja auch schon im vorherigen Kapitel mit $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ beobachtet wurde. Dies könnte zur Antwort auf die Frage beitragen, warum viele Sonden in Halbleitern eine starke Zunahme des EFG mit der Temperatur zeigen.

Temperaturabhängige Messungen mit der Sonde ^{117}Cd

Der in der Einleitung dieses Kapitels (Kap. 4.1) beschriebene Defektkomplex weist eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Dies wird für die Sonde ^{117}Cd überprüft in dem in Kap. 3.2.3 beschriebenen Aufbau. Dabei kann eine Komplexbildung mit V_{N} nicht eindeutig geklärt werden. Deshalb können nur Rückschlüsse über den EFG gezogen werden, der auf Cd-Sonden wirkt, die sich auf substitutionellen Al-Gitterplätzen in defektfreier Umgebung befinden.

Die Messdaten von ^{117}Cd in AlN (Abb. 4.7) werden mit dem Anteil f_{ug} von substitutionellen $^{111\text{m}}\text{Cd}$ -Sonden in defektfreier Umgebung und einem weiteren Anteil beschrieben. Dieser ist nötig, um die Änderung der R(t)-Wert-Amplitude, also der Anisotropie anzupassen. Das wird so nicht erwartet, da sich die Geometrie des Messaufbaus zwischen den Messungen nicht ändert. Die effektive Anisotropie, die mit ZnO abgeschätzt wurde, beträgt unter Raumtemperatur $A_{22} = 0,12$ und über Raumtemperatur $A_{22} = 0,135$ (siehe Anhang A), da mit zwei unterschiedlichen Aufbauten gemessen wurde. Die Parameter der Anpassung sind in Tab. 4.8 zusammengestellt und in Abb. 4.8 grafisch dargestellt. Die QKK ν_Q^{ug} steigt von 42,3(3) MHz bei 11 K auf 44,0(8) MHz bei 1073 K an. Dabei variiert die Frequenzverteilung δ_{ug} zwischen 4 % und 8 % in dem Temperaturbereich von 77 K bis 900 K. Erst beim letzten Temperaturschritt (1073 K) wird eine Erhöhung auf 13(2) % beobachtet. Der Anteil f_{ug} nimmt mit der Temperatur von 46,8(9) % bei 11 K auf 64(6) % bei 473 K zu und bleibt dann etwa konstant. Bei 1017 K fällt f_{ug} wieder auf 42(4) % ab und die Dämpfung nimmt zu. Wahrscheinlich wird bei dieser Temperatur der Kristall durch Ausdiffusion von N geschädigt.

Die Zunahme des Anteils f_{ug} mit der Temperatur könnte auf eine zusätzliche Sondenumgebung hinweisen, die durch eine große QKK mit einer hohen Dämpfung charakterisiert wird. Dadurch kann diese nicht mit der Apparatur aufgelöst werden und die beobachtete Anisotropie nimmt ab. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um einen

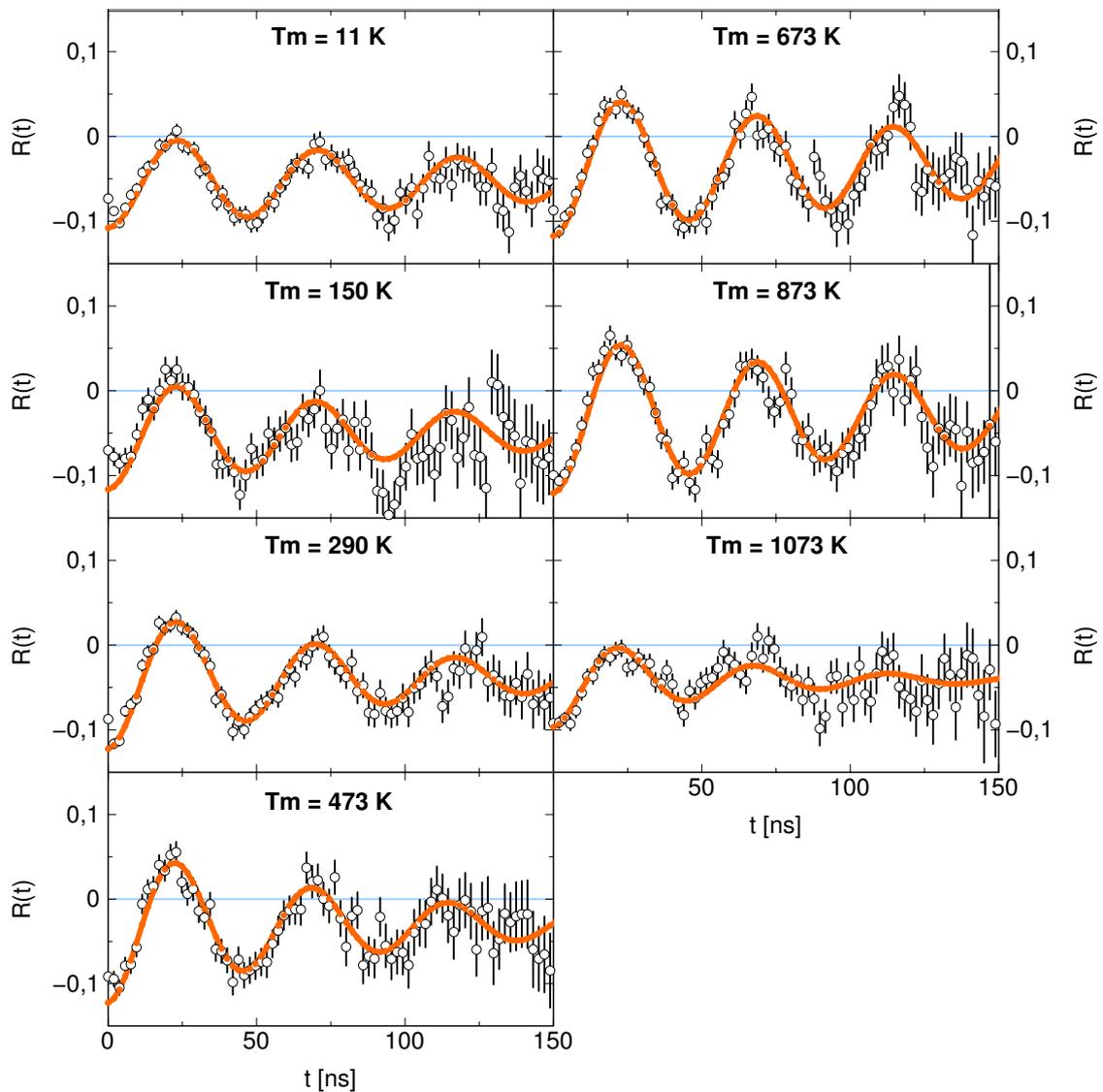


Abbildung 4.7.: Ausgewählte R-Werte und deren Anpassung von ^{117}Cd in AlN bei verschiedenen Mess-temperaturen.

Tabelle 4.8.: Parameter der Anpassung an die R-Werte von ^{117}Cd in AlN bei verschiedenen Messtemperaturen

T [K]	11	150	288	473	673	873	1073
ν_Q^{ug} [MHz]	42,3(3)	42,7(6)	42,6(3)	43,4(5)	43,5(3)	43,4(3)	44,0(8)
δ_{ug} [%]	4,3(7)	6(2)	8,0(7)	8(1)	4,0(6)	4,4(6)	13(2)
f_{ug} [%]	46,8(9)	56(6)	62(4)	64(6)	63(4)	68(5)	42(4)

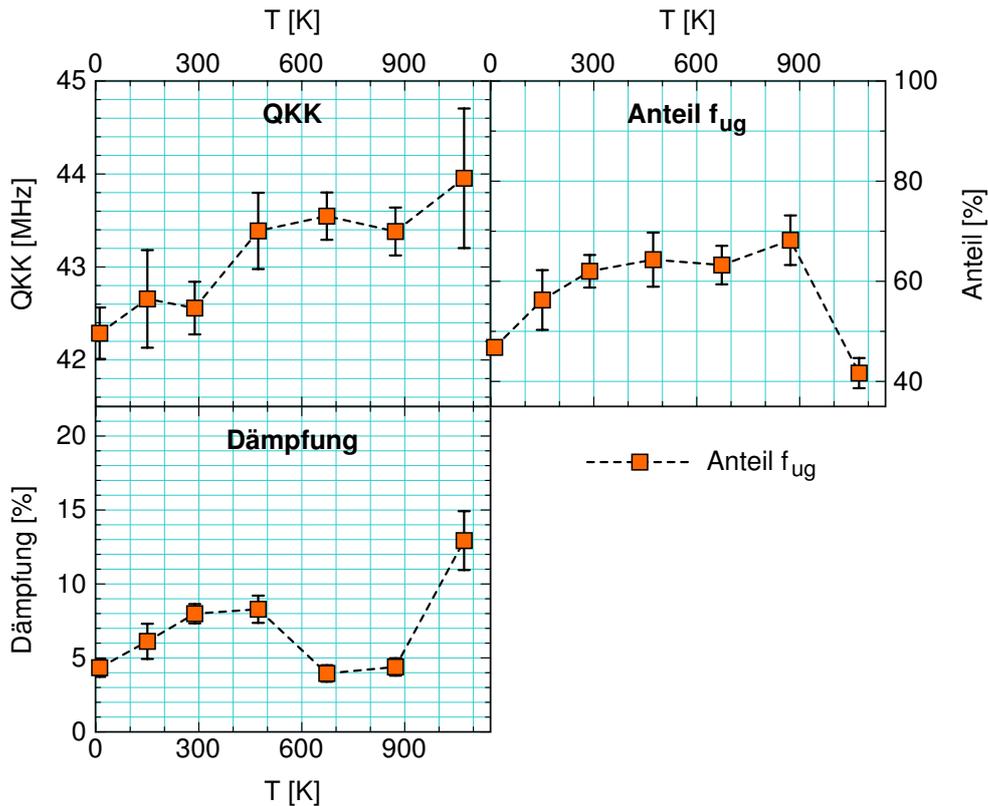


Abbildung 4.8.: Parameter der Anpassung an die R-Werte von ^{117}Cd in AlN bei verschiedenen Messtemperaturen.

Defekt, der sich an die Sonde anlagert, da fast alle Cd-Atome einen substitutionellen Al-Gitterplatz einnehmen (siehe auch in der Einleitung von Kap. 4.1). In Kap. 4.1.3 wird die Zunahme der QKK von f_{ug} diskutiert, die um 10 % gedämpft ist. Dies weist darauf hin, dass durch das Erhitzen, auch über mehrere Stunden, keine Veränderungen der Sondenumgebung auftreten, der Kristall also nicht geschädigt wird.

Messungen mit der Sonde ^{111m}Cd

^{111m}Cd zerfällt über dasselbe Zwischenniveau wie ^{111}In , aber ohne einen Elektronenein- fang. Damit wird der mögliche Einfluss eines *after effects* durch den Zerfalls des Mut- terisotops vermieden. Dies ist insbesondere beim Vergleich der Temperaturabhängigkeit von ^{111m}Cd mit ^{111}In , wegen des dort beobachteten Defektkomplexes, von Interesse. Al- lerdings zeigen die Messungen mit ^{117}Cd schon, dass dieser Komplex aus Leerstelle und Sonde mit Cd wahrscheinlich nicht auftritt, dieser sich also auch mit ^{111m}Cd nicht bildet.

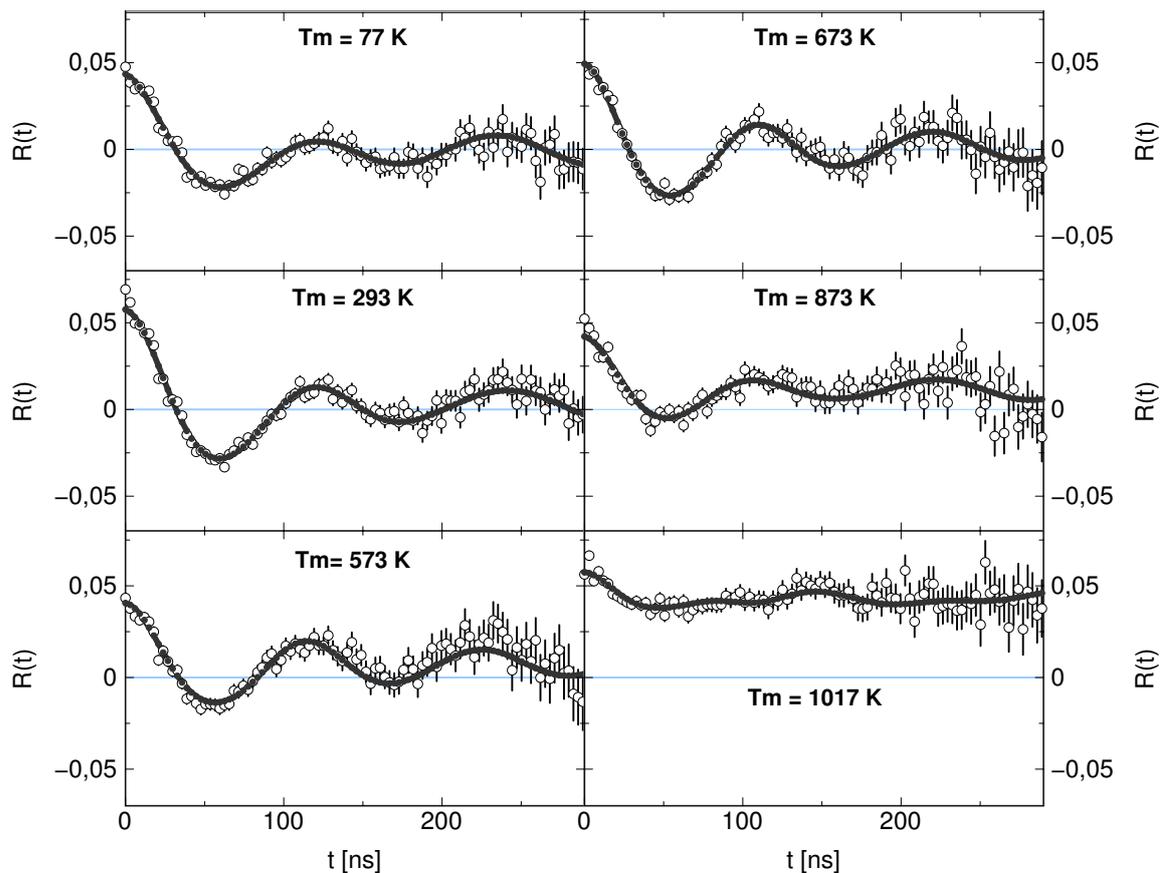


Abbildung 4.9.: $R(t)$ -Werte der Sonde ^{111}mCd in AlN gemessen bei verschiedenen Temperaturen.

In Abb. 4.9 sind die Spektren der Messung von ^{111}mCd in AlN bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Ergebnisse können mit zwei Anteilen, f_{ug} von Sonden in unge störter Gitterumgebung und f_{asym} , beschrieben werden. Diese besitzen ein ähnliches ν_Q , das mit der Temperatur zunimmt, wobei der Anteil f_{asym} durch einen asymmetrischen EFG charakterisiert wird. Bei der letzten Messtemperatur von 1017 K ist die Umgebung der Sonden erkennbar geschädigt. Auch hier werden, wie mit ^{117}Cd , unterschiedliche Amplituden der $R(t)$ -Wert beobachtet. Allerdings kann hier nicht geklärt werden, ob dies durch eine zusätzliche Sondenumgebung verursacht wird. Da aufgrund der kurzen Halbwertszeit von ^{111}mCd nur eine Messung pro Implantation möglich war, können leicht unterschiedliche Ausheilbedingungen und Probenorientierungen auftreten. Je nach Winkel von V_{zz} und Detektor kann es dann bei Winkeln unter 45° zu einer geringeren beobachteten Anisotropie kommen (Kap. 3.2.4).

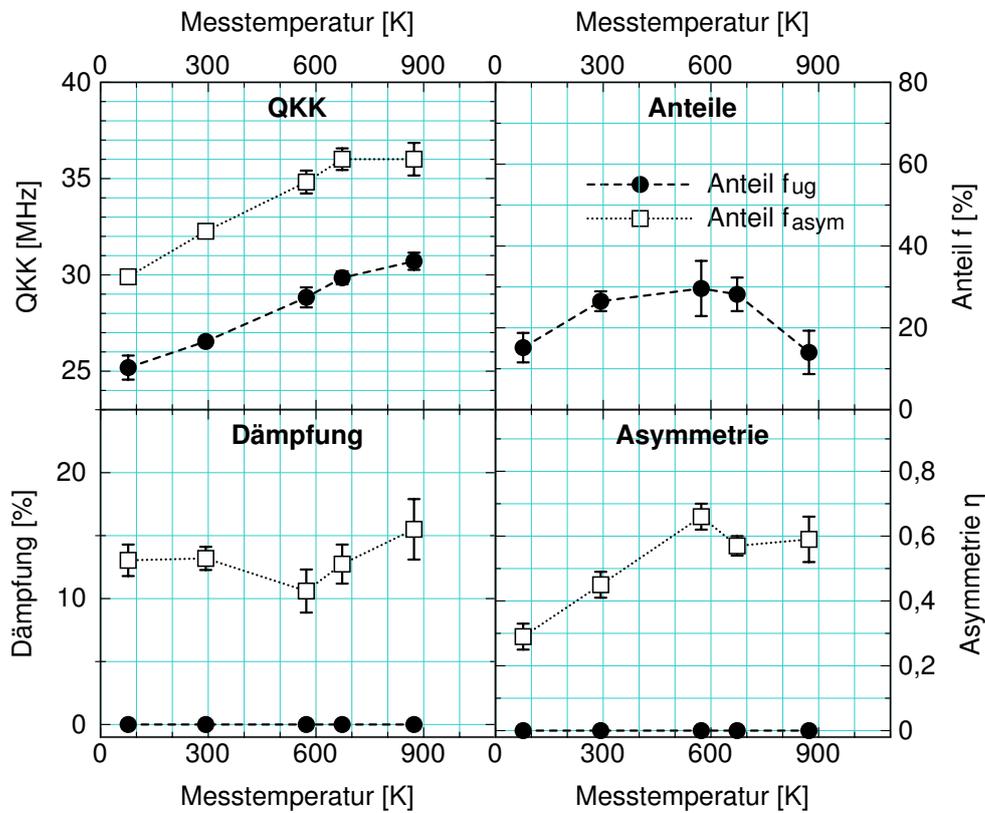


Abbildung 4.10.: Parameter der Anpassung an die R-Werte von ^{111m}Cd in AlN bei verschiedenen Mess-temperaturen. Es werden zwei Anteile f_{ug} und f_{asym} mit einem asymmetrischen EFG benötigt, um R(t) zu beschreiben.

Tabelle 4.9.: Parameter der Anpassung an die R-Werte von ^{111m}Cd in AlN bei verschiedenen Mess-temperaturen.

T [K]	77	293	573	673	873	1017
ν_Q^{ug} [MHz]	25,2(7)	26,5(3)	28,8(6)	29,8(4)	30,7(5)	21,3(9)
δ_{ug} [%]	0,00(1)	0,00(1)	0,00(1)	0,00(1)	0,00(1)	0,00(1)
f_{ug} [%]	15(4)	27(3)	30(7)	28(5)	14(6)	35(9)
ν_Q^{asym} [MHz]	29,9(3)	32,3(4)	34,8(6)	36,0(6)	36,0(9)	46(2)
δ_{asym} [%]	13(2)	13(1)	11(2)	13(2)	15(3)	8(4)
η_{asym}	0,29(4)	0,45(4)	0,66(4)	0,57(3)	0,59(7)	0,52(7)

Die grafische Darstellung der Parameter aus Tab. 4.9 finden sich in Abb. 4.10. Beide Anteile f_{ug} und f_{asym} sind von Cd-Sonden auf substitutionellen Al-Gitterplätzen [Mir12], wobei f_{asym} ein η_{asym} von etwa 0,6 und eine Dämpfung um 13 % besitzt. Die QKK ν_Q^{ug} steigt mit der Temperatur von 25,2(7) MHz bei 77 K auf 30,7(5) MHz bei 873 K an, genau wie die von f_{asym} , die von 29,9(3) MHz auf 36,0(6) MHz ansteigt. Dabei nimmt auch die Asymmetrie η_{asym} von 0,2 auf 0,6 zu. Dies könnte durch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten von a- und c-Achse verursacht werden [Amb98], da sich a stärker als c vergrößert. Die Größe des ungestörten Anteils f_{ug} entspricht mit 70 % etwa der Summe aus ungestörtem Anteil und dem Defektkomplex In- V_N der ^{111}In -Ergebnisse. In AlN lagern sich also Stickstoffleerstellen nicht direkt an Cd an.

Der Anteil f_{asym} ist ähnlich der bei ^{111}In in AlN beobachteten Sondenumgebung, die mit einer Stickstoffleerstelle auf einem übernächsten Gitterplatz assoziiert wird. f_{asym} steigt schwach mit der Temperatur von 20 % auf 30 % an, wobei die Dämpfung von ν_Q^{asym} etwa konstant bei um die 10 %, bleibt. Beides zeigt auch der asymmetrische Anteil von ^{111}In in AlN. Aufgrund dieser Übereinstimmungen ist f_{asym} wahrscheinlich ähnlich diesem Anteil.

Vergleich mit ^{111}In und ^{181}Hf

Die gewonnenen Messwerte können nun mit den Ergebnissen für ^{111}In und ^{181}Hf in AlN [Sch07; Ste08; Nie09; Lor02b; Lor04] verglichen werden. Abgebildet sind in Abb. 4.11 die Parameter des Anteils f_{ug} von Sonden in defektfreier Gitterumgebung. Für die Temperaturabhängigkeit der größten Komponente V_{zz} des EFG ergibt sich ein sondenspezifisches Verhalten, wenn man die relative Änderung von $V_{zz}(T)$ bezogen auf $V_{zz}(293\text{ K})$ bei Raumtemperatur, betrachtet. Je nach Sonde nimmt V_{zz} mit der Temperatur unterschiedlich stark zu, bei ^{181}Hf sogar ab. Man erwartet aber, da man die ungenauen Quadrupolmomente und *Sternheimer anti-shielding factor* eliminiert, dass sich keine Unterschiede zwischen den Sonden zeigen. Aber nur $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{111}In zeigen ein ähnliches Verhalten, da sie über dasselbe Zwischenniveau zerfallen. Beim Vergleich mit dem V_{zz} von ^{27}Al fällt zusätzlich auf, dass je näher V_{zz} der Sonde an dem Wert von ^{27}Al liegt, desto geringer fällt die Zunahme mit der Temperatur aus.

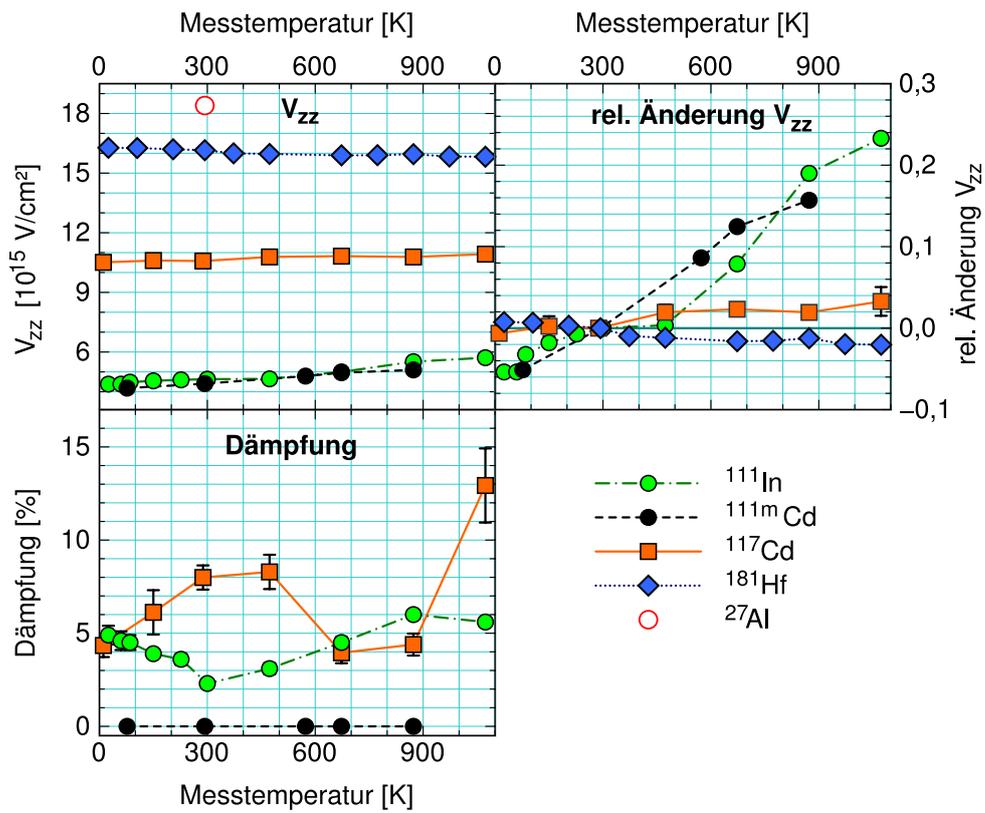


Abbildung 4.11.: Vergleich der Parameter der Anpassung an die $R(t)$ -Werte von $^{111\text{m}}\text{Cd}$, ^{117}Cd , ^{111}In (aus [Ste08]) und ^{181}Hf (aus [Lor02b]) in AlN.

Tabelle 4.10.: Parameter der Anpassung an den R(t)-Wert von ^{117}Cd in GaN:Zn bei ausgewählten Messstemperaturen.

T [K]	15	150	291	573	773	973
ν_Q^{ug} [MHz]	20,5(2)	20,3(2)	20,12(7)	20,57(8)	20,93(9)	21,3(2)
δ_{ug} [%]	0,00(1)	0,00(1)	3,1(4)	3,9(4)	3,0(5)	6,0(6)
f_{ug} [%]	69,6(5)	75(7)	80(5)	77(4)	84(7)	100

4.1.4. Temperaturabhängige Messungen von $^{111\text{m}}\text{Cd}$, ^{117}Cd und ^{111}In in GaN

Die ausgeheilten Proben werden bei verschiedenen Temperaturen gemessen, um den Einfluss der Dotierung zu untersuchen. Dabei ist von Interesse, ob die Änderung von V_{zz} mit dieser zusammenhängt und ob der schon genannte Defektkomplex In-V_N sich auch mit Cd bildet. Dieser könnte dann in einem anderen Temperaturbereich zu beobachten sein. Dazu werden nach der Diskussion der temperatur- und dotierungsabhängigen Messungen von ^{117}Cd und $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in GaN diese auch mit ^{111}In verglichen.

Temperaturabhängigkeit von ^{117}Cd und $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in GaN:Zn

Die R(t)-Werte von ^{117}Cd in GaN:Zn sind in Abb. 4.12 dargestellt, die mit einem Anteil beschrieben werden können. Wie bei ^{117}Cd in AlN ist auch bei GaN kein Einfluss eines zweiten Anteils zu erkennen. Die Frequenz der Spektren ändert sich gering mit der Temperatur und ist erst bei der Betrachtung der Anpassungsparameter erkennbar. Die Zunahme der Amplitude weist auf einen möglichen zusätzlichen Anteil hin, wie er auch mit $^{111\text{m}}\text{Cd}$ beobachtet wird und der mit der Apparatur nicht mehr aufgelöst werden kann.

Die Parameter von f_{ug} sind in Abb. 4.14 und in Tab. 4.10 mit den $^{111\text{m}}\text{Cd}$ -Messungen dargestellt. Die QKK ν_Q^{ug} nimmt dabei von 20,5(2) MHz bei 15 K auf 20,15(7) MHz bei Raumtemperatur ab und dann wieder bis auf 21,3(2) MHz bei 973 K zu. Diese ist bei niedrigen Temperaturen bis 291 K sehr schwach gedämpft. Danach nimmt die Dämpfung bis auf 6,0(6) % bei 973 K zu. Die multiplikative Konstante c_m steigt dabei von 0,62(1) bei 15 K bis auf 1,04(2) bei 973 K an.

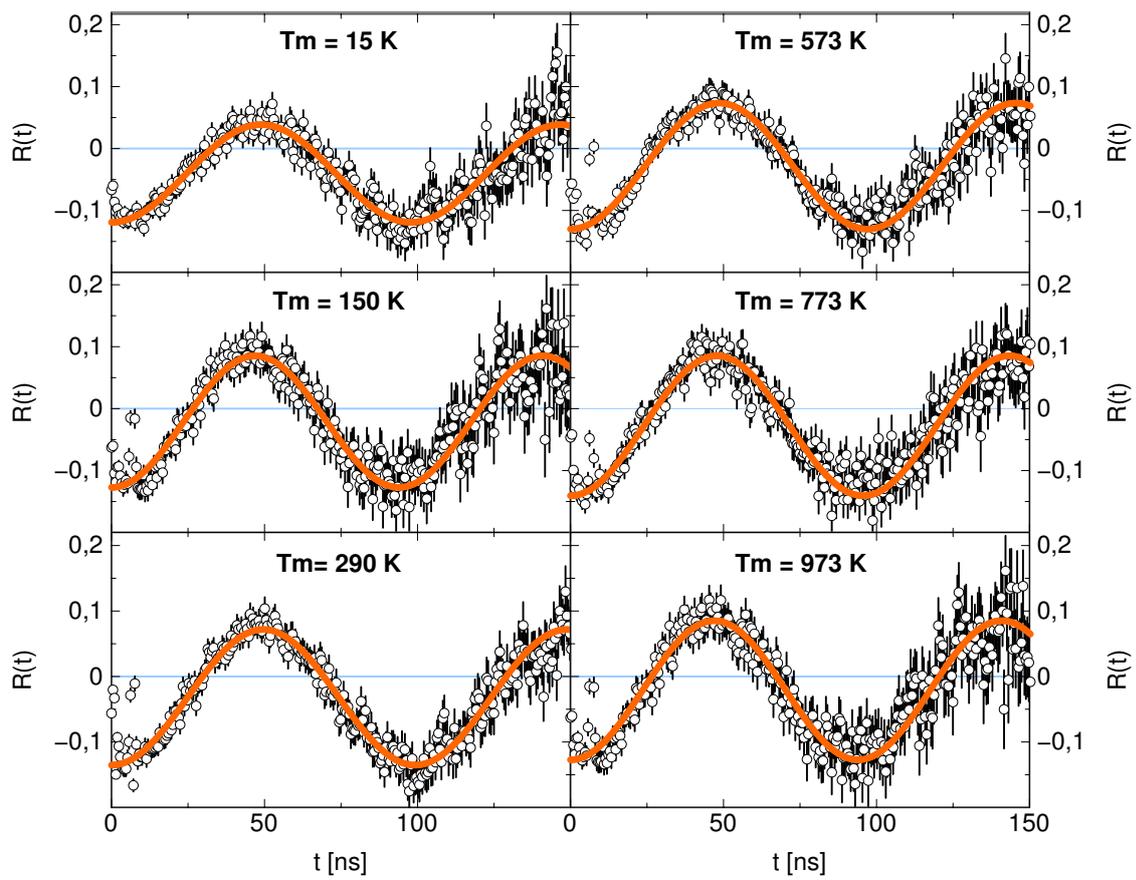


Abbildung 4.12.: $R(t)$ -Werte von ^{117}Cd in GaN bei verschiedenen Messtemperaturen.

Tabelle 4.11.: Parameter der Anpassung an den R(t)-Wert von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in GaN:Zn.

T [K]	77	293	473	673	873	1017
ν_Q^{ug} [MHz]	6,5(2)	7,02(7)	7,9(2)	8,4(2)	9,2(1)	9,2(2)
δ_{ug} [%]	4(2)	0,0(1)	0,00(1)	0,02(2)	0,00(1)	0,0(3)
f_{ug} [%]	0,62(2)	0,74(2)	0,71(2)	0,65(2)	0,71(2)	0,60(2)
ν_Q^{ges} [MHz]	16,1(3)	15(2)	12(4)	21(3)	28(3)	14(2)
δ_{ges} [%]	190(40)	50(20)	190(70)	10(20)	13(7)	240(30)

Man beobachtet mit ^{117}Cd , ähnlich wie bei AlN, nur die Änderung der Umgebung von Sonden auf substitutionellen Gitterplätzen. Die Zunahme der multiplikativen Konstante und der Dämpfung mit der Temperatur kann nicht an einer ungenauen Positionierung der Probe liegen, da mit ^{117}Cd mehrere Temperaturmessungen pro Implantation möglich waren. Ausgeschlossen werden kann auch eine größere Streuung der γ -Quanten durch den Aufbau für Messungen unter Raumtemperatur, da dort mit ^{117}Cd in ZnO eine effektive Anisotropie von -0,12 gemessen wurde. Es ist also auch hier wahrscheinlich, dass ein Anteil existiert, dessen QKK unter der Auflösungsgrenze der Anlage ist. Weitere Hinweise erhält man durch die Sonden ^{111}In und $^{111\text{m}}\text{Cd}$, mit denen ein zweiter unbestimmter Anteil beobachtet wird, der mit der Temperatur abnimmt [Lor02b]. Bei ^{111}In wird dabei sogar eine starke Abnahme von 40 % auf fast 0 % beobachtet. Dies weist darauf hin, dass entweder der In- V_{N} -Komplex sich nur in AlN ausbildet, oder dass in GaN, im Gegensatz zu AlN, auch Cd V_{N} bindet.

Für die Messungen mit $^{111\text{m}}\text{Cd}$ wurden verschieden dotierte GaN-Proben (siehe auch Tab. 4.2) verwendet. Dazu wurden die Proben temperaturabhängig gemessen, was nun exemplarisch für GaN:Zn besprochen wird. Dieses System wurde mit den meisten Temperaturschritten untersucht und kann zusätzlich und mit den ^{117}Cd -Messungen von GaN:Zn verglichen werden. Die Spektren und die Anpassung sind in Abb. 4.13 dargestellt, wofür zwei Anteile benötigt werden (Kap. 4.1.1). Jeweils auf einem substitutionellen Ga-Platz befinden sich die Sonden in einer ungestörten f_{ug} und in einer gestörten, nicht genau definierten Umgebung f_{ges} . Diese ist, wie auch bei GaN:Mg und GaN:Si, durch eine hohe Frequenz und Dämpfung charakterisiert.

Die Parameter der Anpassung sind in Abb. 4.14 und Tab. 4.11 zusammengefasst und dargestellt. Im Folgenden wird nur auf f_{ug} eingegangen, da die Parameter von f_{ges} wegen

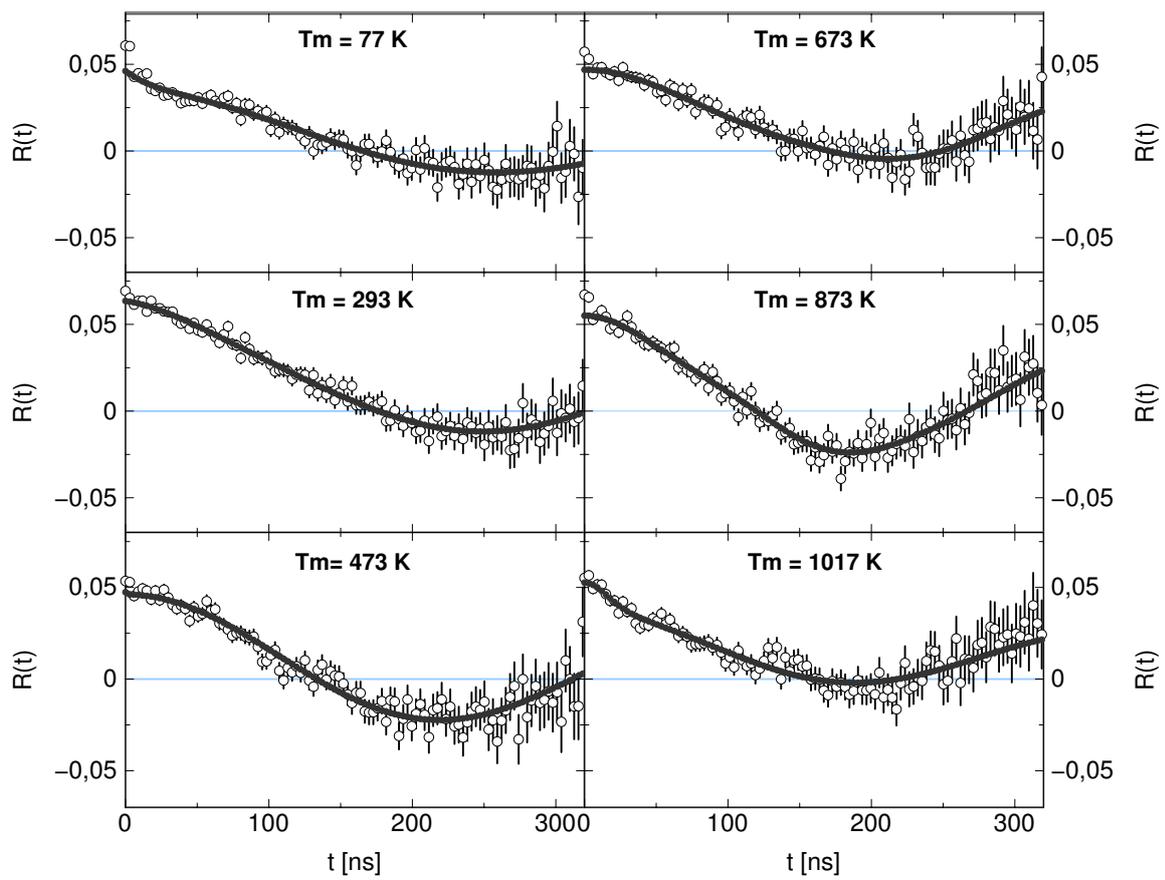


Abbildung 4.13.: R(t)-Wert von ^{111m}Cd in GaN:Zn bei verschiedenen Temperaturen.

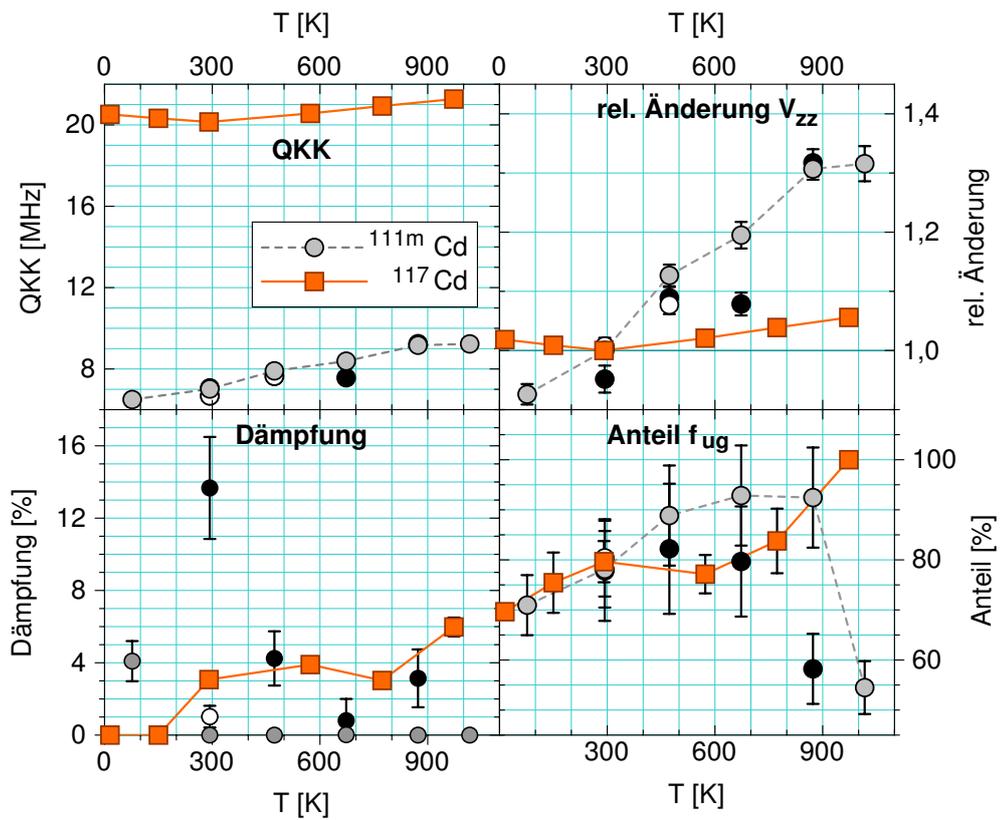


Abbildung 4.14.: Vergleich der Parameter der Anpassung an die $R(t)$ -Werte von ^{111m}Cd und ^{117}Cd in GaN:Zn.

der schwankenden QKK zwischen 14 MHz und 28 MHz und der hohen Dämpfung von bis zu 240% sehr unbestimmt sind. Dies liegt vor allem an der schwierigen Untergrundbestimmung, wie sie in Kap. 4.1.2 beschrieben wurde. Die QKK ν_Q^{ug} des ungestörten Anteils, der zwischen 60 % und 70 % schwankt, nimmt von 6,5(2) MHz bei 77 K auf 9,2(2) MHz bei 1017 K zu. Dabei ist die QKK sehr schwach gedämpft und beträgt nur bei 77 K mehr als 1 %.

In Abb. 4.14 sind zum Vergleich die Parameter der beiden Cd-Sonden zusammen aufgetragen. V_{zz} ändert sich bei beiden Sonden unterschiedlich mit der Temperatur, was auch mit AlN beobachtet wird. Allerdings sind die GaN-Proben bis zu 1017 K stabil, wo die AlN-Proben bereits geschädigt werden. Beim Vergleich der Anteile von f_{ug} fällt auf, dass sich beide Sonden in GaN:Zn sehr ähnlich verhalten. Dabei wird für ^{117}Cd angenommen, dass die Änderung der beobachteten Anisotropie durch einen Anteil mit großem V_{zz} hervorgerufen wird. Allerdings sind die Umgebungen nicht klar genug definiert, um weitere Aussagen treffen zu können.

Dotierungsabhängigkeit von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in GaN

Zum Vergleich der verschiedenen Dotierungen sind nun in Abb. 4.15 die $R(t)$ -Werte bei 293 K (linke Spalte) bzw. 473 K (rechte Spalte) abgebildet. Besonders fallen die Spektren von GaN:Mg auf, da dort zwar die Amplitude kleiner, die QKK aber höher als die der anderen Dotierungen ist. Dabei wird eine Zunahme der Amplitude und der QKK bei 473 K beobachtet.

Die Parameter der Anpassung an die Daten der $^{111\text{m}}\text{Cd}$ Messungen der verschiedenen Dotierungen sind in Abb. 4.16 und Tab. 4.12 zusammengefasst. Dabei wird kein zusätzlicher Anteil beobachtet, der durch die Dotierung hervorgerufen wird. Die Dotierungsatome lagern sich also nicht direkt an die Sonden an. Die Zunahme der QKK von etwa 1 MHz im Vergleich zu den undotierten Proben, kann mit Gitterverspannungen, die durch die Fremdatome der Dotierung entstehen, erklärt werden. Dies wird z.B. auch mit ^{111}In in GaN:Si in beobachtet [Sim11], wo zusätzlich die Dosis die QKK erhöht. Deshalb sind die ^{111}In -Vergleichswerte für eine Dosis von $1,1 \times 10^{18}$ Si-Atome/cm³ übernommen worden, die etwa der Anzahl der Ladungsträger der GaN:Si Proben (TDI) der Cd-Messungen entsprechen. Allerdings kann man nicht davon ausgehen, dass von jedem Si-Atom ein Elektron als Ladungsträger zur Verfügung steht. Wahrscheinlich ist die Si-Konzentration der TDI-Proben höher als die der in [Sim11]. Deshalb kann der Ver-

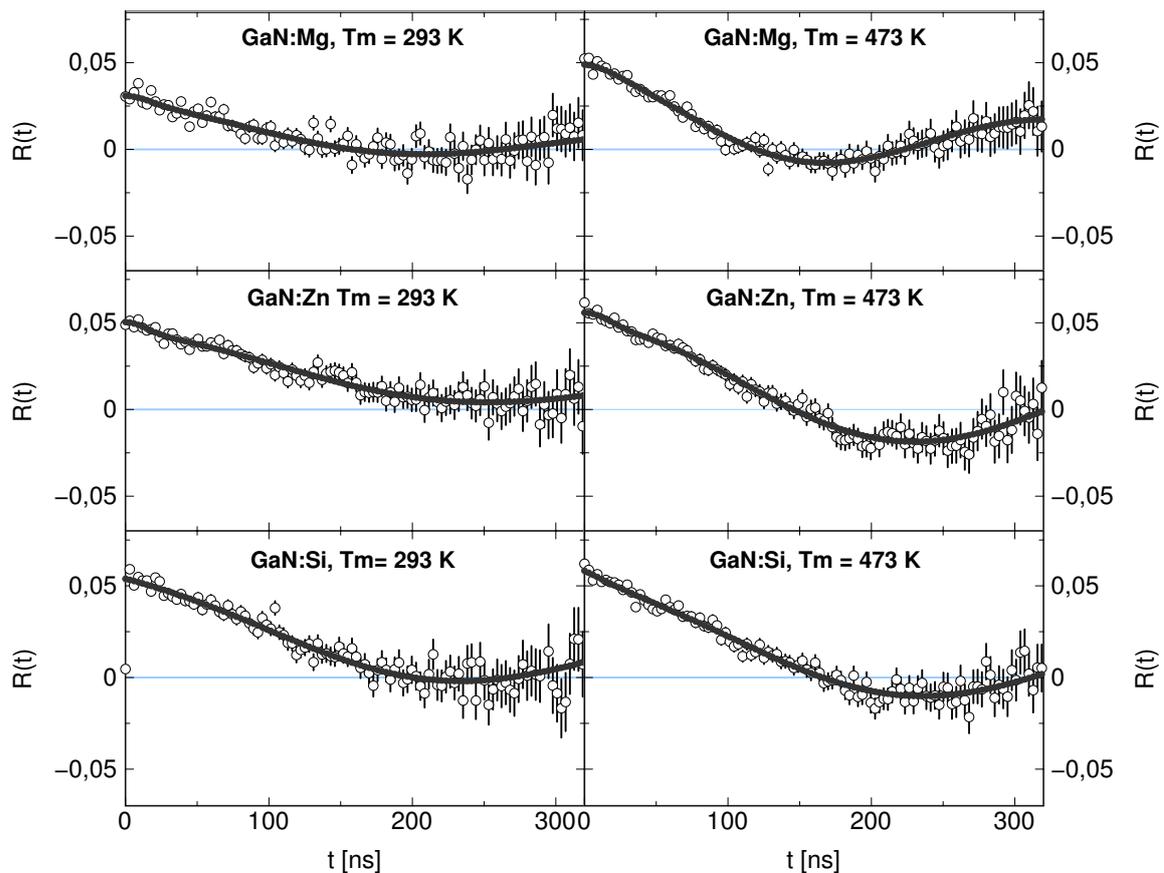


Abbildung 4.15.: Ausgewählte $R(t)$ -Werte von ^{111}mCd in verschieden dotiertem GaN bei einer Messtemperatur von 293 K (linke Spalte) und 473 K (rechte Spalte).

gleich nur als grobe Orientierung dienen. Interessant sind die hohen Werte von QKK der Mg-dotierten Proben, die um 20 % höher als die der anders dotierten Proben sind. Deshalb wurden die Messungen mit ^{111}In in demselben Wafer wiederholt, um die hohe QKK zu verifizieren, was aber nicht bestätigt werden konnte. Zusätzlich wird beobachtet, dass f_{ug} von ^{111}mCd eine etwas höhere QKK als die von ^{111}In besitzt. Allerdings muss angemerkt werden, dass die ^{111}In -Ergebnisse hier verlässlicher sind, da bei gleicher Aktivität längere Messungen möglich sind und dadurch der Untergrund besser bestimmt werden kann.

Bei der Änderung der QKK von f_{ug} in Abhängigkeit von der Temperatur verhalten sich alle GaN gleich: die QKK nimmt von 293 K auf 473 K um etwa 1 MHz zu. Es ist also kein signifikanter Einfluss der Dotierung zu erkennen. ^{111}In -Messungen aus [Sim11] zeigen auch keine Abhängigkeit der Si-Dosis. Die Dämpfung ist nicht einheitlich und nimmt

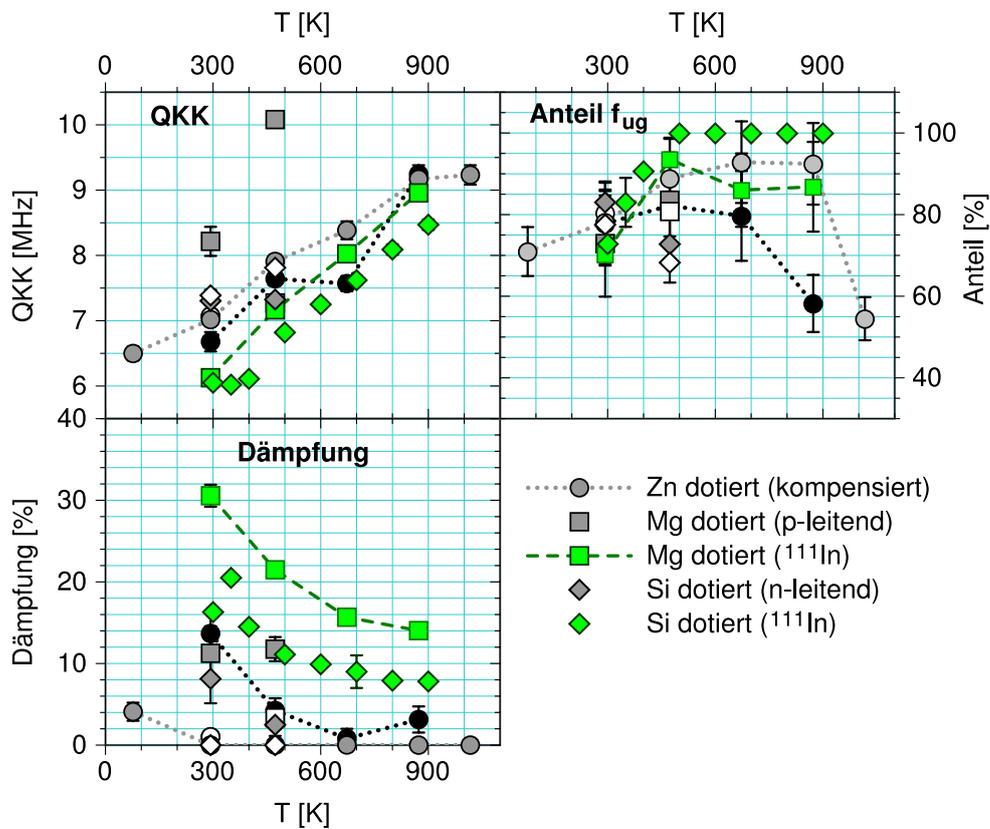


Abbildung 4.16.: Parameter für den Anteil f_{ug} der Anpassung an die Messdaten von ^{111}mCd in dotiertem GaN (Tab. 4.2) bei unterschiedlichen Messtemperaturen. Die verschiedenen Helligkeiten entsprechen jeweils unterschiedlichen Messreihen. Die GaN:Mg-Messungen wurden mit ^{111}In wiederholt, können die erhöhte QKK aber nicht bestätigen.

Tabelle 4.12.: Parametervergleich bei $T_m = 293\text{ K}$ und $T_m = 473\text{ K}$ der verschiedenen dotierten GaN-Proben, gemessen mit ^{111}mCd . Die Daten der undotierten Proben sind aus [Lor02b] entnommen, die mit ^{111}In bestimmt worden sind.

T_m [K]	293 K				473 K			
	- (^{111}In)	Mg	Zn	Si	- (^{111}In)	Mg	Zn	Si
ν_Q^{ug} [MHz]	6,1(3)	8,4(3)	7,0(1)	7,4(1)	~7,1	9,8(2)	7,9(1)	7,8(1)
f_{ug} [%]	60(5)	73(14)	78(8)	78(7)	100(-)	84(9)	89(9)	73(5)
δ_{ug} [%]	~10	11(4)	0,00(1)	0,00(1)	~10	12(2)	0,00(1)	2,5(14)

leicht mit der Temperatur ab. Dabei liegt die Dämpfung aber wahrscheinlich um 10 %, wie es auch mit ^{111}In beobachtet wird, da die genaue Bestimmung, wie schon erwähnt, schwierig ist. Eine weitere Gemeinsamkeit ist die Zunahme von f_{ug} von etwa 70 % bei Raumtemperatur auf den maximalen Wert bei 473 K. Dieser liegt bei hohen Si-Dosen bei 80 %, was auch mit den $^{111\text{m}}\text{Cd}$ -Messungen bestätigt wird. Dabei bleibt die beobachtete Anisotropie konstant, außer bei GaN:Mg, was auf eine ungenaue Positionierung der Sonde hinweist.

Abschließend lässt sich feststellen, dass kein signifikanter Einfluss der Dotierung auf die Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Die Zunahme der QKK kann also nicht hauptsächlich an zusätzlichen Ladungsträgern liegen und ein *after effect* kann auch ausgeschlossen werden, da man annimmt, dass dieser durch die Ladungsträgerdichte beeinflusst werden kann [Bäv72]. Ein weiterer Hinweis ist, dass die Umgebung f_{ges} auch mit den Cd-Sonden beobachtet wird, es sich also auch nicht um einen *after effect* handelt, da dieser bei $^{111\text{m}}\text{Cd}$ nicht auftreten kann. Da dort keine Kernumwandlung durch einen Elektroneneinfang stattfindet.

4.1.5. Ergebnisse

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich der EFG bei Raumtemperatur je nach Sonde stark ändert. Wobei sich beim Vergleich von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{111}In sowie bei den temperaturabhängigen Messungen zeigt, dass der Zwischenzustand der Sonden den größten Einfluss auf den EFG bei den untersuchten Gruppe III-Nitriden hat.

Größe des EFG

Die Änderung des EFG, vor allem der größten Komponente V_{zz} , in Abhängigkeit von der Sonde ist nicht ganz klar. Vor allem da z.B. im Fall von ZnO der ionische EFG vieler Sonden etwa $5 \times 10^{15} \text{ V/cm}^2$ beträgt [Keß11]. Damit scheint die Annahme des *Sternheimer anti-shielding factor* in diesem Fall anwendbar zu sein und die unterschiedlichen Ladungszustände und Atomgrößen keinen großen Einfluss zu haben. Warum dies mit den Nitriden nicht der Fall ist, ist noch nicht klar.

Temperaturabhängigkeit des EFG

In den in dieser Arbeit diskutierten Systemen verhalten sich die QKK der Sonden ^{111}In und $^{111\text{m}}\text{Cd}$ sehr ähnlich. Sie wird also nur durch das Zwischenniveau bestimmt. Die Zunahme des EFG, die auch mit anderen Messmethoden, wie z.B. bei NMR-Messungen von ^{27}Zn in ZnO beobachtet wird, ist nicht eindeutig geklärt. Eine phänomenologische $T^{3/2}$ Abhängigkeit, die bei Metallen gefunden wurde [Chr76] kann nicht angewendet werden, da dort die Größe des EFG mit der Temperatur abnimmt.

Nimmt man den EFG der mit ^{27}Al und ^{69}Ga gemessenen Werte, also keinen Fremdatomen, so stellt man fest, dass je näher der EFG an diesen Werten ist, desto schwächer ändert sich der EFG mit der Temperatur (relativ). Für ^{181}Hf in GaN, wo der EFG größer als der von Ga ist, nimmt dieser sogar ab. Tendenziell sind alle gemessenen EFG kleiner als die von Al und Ga. Wie schon erwähnt, spricht dies für einen sehr starken Einfluss des Sondenkerns, der andere Einflüsse wie die Änderung des Gitters überdeckt. Dies könnte z.B. am Ladungszustand der Sonden liegen und diese mit der Temperatur nach und nach aktiviert werden. Dies wurde bereits für ^{111}In in ZnO vorgeschlagen [For85; Sat08]. Dagegen spricht aber der geringe Einfluss der Dotierung auf die Temperaturabhängigkeit des EFG von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{111}In in GaN. Eine theoretische Beschreibung dieses Verhaltens ist schwierig, da Dichtefunktionalberechnungen (DFT) wie z.B. Wien2k [Sch03] zwar alle Elektronen, auch die der umgebenden Schale des Atoms berücksichtigen, diese aber nur bei 0 K berechnen. Dabei werden Effekte wie Gitterausdehnung oder der Einfluss von intrinsischen Defekten vernachlässigt. Mit bekannten Gitterkonstanten bei bestimmten Temperaturen könnte man ein einfaches Punktladungsmodell (PCM) verwenden. Da aber der u-Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur nicht bekannt ist, hat dies fast keine Aussagekraft. Je nach Annahme kann dieser mit der Temperatur steigen oder fallen [Néd07; Nie09]. Eine Abhängigkeit von der Sonde, wie sie beobachtet wurde, kann auch nicht mit einem PCM beschrieben werden, da nur der ionische EFG berechnet werden kann. Ohne genaue Kenntnis des u-Parameters und vor allem des Einfluss der Sonde kann keine Aussage über den genauen Zusammenhang oder Grund der Änderung des EFG mit der Temperatur getroffen werden. Da die PAC eine der wenigen Methoden ist, bei der die Bestimmung des EFG auch bei hohen Temperaturen von über 2000 K möglich ist, gibt es sehr wenige Vergleichsmessungen. Diese sind aber zum Verständnis der Temperaturabhängigkeit wichtig und könnten weitere Hinweise liefern. Zum jetzigen Zeitpunkt deutet aber vieles darauf hin, dass es keine einheitliche Abhängigkeit von der Temperatur gibt. Selbst bei den betrachteten Wurt-

zithalbleitern gibt es große Unterschiede. Man muss also jedes Sonde-Wirtsgitter-Paar einzeln betrachten. Ein Beispiel hierfür sind die seltenen Erden wie ^{172}Lu , bei der die nicht abgeschlossene 4f-Schale bei tiefen Temperaturen den EFG um ein Vielfaches verstärkt [Néd07; Val10].

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Umgebung aller untersuchten Sonden bis zu 700 K oder sogar höher über mehrere Stunden stabil sind und sich diese zur Dotierung für Hochtemperaturanwendungen eignen würden. Zusätzlich bieten sich dadurch die Cd-Sonden auch für weitere Untersuchungen dieser Halbleiter an. Was für Cd im Allgemeinen noch geklärt werden muss, ist die Aktivierungsenergie in AlN. Für GaN ist diese schon bekannt und liegt bei 0,55 eV [Amb98]. Deshalb eignet sich Cd nicht zur p-Dotierung.

p-Dotierung von AlN durch Cd

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit und den RBS/C-Messungen aus [Mir12] lässt sich ableiten, dass Cd ein geeigneter Kandidat für die p-Dotierung von AlN ist. Es befindet sich, nach dem Ausheilen der Implantationsschäden, auf ungestörten Gitterplätzen. Allerdings wäre es wichtig den Anteil f_{asym} genauer zu charakterisieren. Sollte es sich, wie vermutet, um eine Stickstoffleerstelle handeln, so könnte diese die positiven Ladungen des Cd passivieren. Da sich an etwa 70 % des Cd dieser Defekt anlagert, würde eine p-Dotierung dadurch sehr erschwert werden. Interessanterweise wird diese Umgebung mit ^{117}Cd nicht beobachtet, was aber nicht ausgeschlossen werden kann, da durch den Spin von 3/2, nur eine Wechselwirkungsfrequenz auftritt. Es könnte sein, dass durch die ähnlichen QKK (für $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in AlN bei 293 K beträgt z.B. $\nu_Q^{\text{ug}} = 26(5)$ MHz und $\nu_Q^{\text{asym}} = 32,3(4)$ MHz), diese beiden Umgebungen nicht unterschieden werden können. In den folgenden Kapiteln kann noch gezeigt werden, dass die beobachteten Umgebungen für mehrere Stunden, bei Temperaturen von bis zu 900 K, stabil sind. Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass Cd ein möglicher Kandidat der p-Dotierung von AlN ist. Mit anderen Messmethoden muss noch geklärt werden, ob die maximal mögliche Dotierungsdosis ausreicht und ob die Aktivierungsenergie genügend klein ist, um ausreichend positive Ladungsträger zu erzeugen.

4.2. Ferromagnetische Dotierungsatome

Für die Untersuchung ferromagnetischer Ordnung mit der PAC-Methode ist es wichtig, den Gitterplatz der Sonde und die optimalen Ausheilbedingungen der Implantationsschäden zu kennen. Dazu werden in diesem Kapitel die möglichen Gitterplätze von Pd in AlN, GaN und ZnO mit PAC- und RBS/C-Messungen untersucht. Durch ein isochrones Anlassprogramm wird das Ausheilverhalten der Sonden studiert. Dann kann der Einfluss von externen Magnetfeldern auf GaN und ZnO untersucht werden, um eine mögliche ferromagnetische Ordnung zeigen zu können. Die Messungen wurden im Rahmen des DAAD/Go8-Programms durchgeführt².

4.2.1. Messungen der Sonde ^{100}Pd in AlN, GaN und ZnO

Die Rückstoßimplantation der Proben mit ^{100}Pd wurden in Canberra durchgeführt, da zu diesem Zeitpunkt noch die Sondenproduktion und Implantation für den BONIS entwickelt werden musste. Dies wurde nun erfolgreich demonstriert und muss nur noch optimiert werden [Mül09]. Um die besten Ausheilbedingungen für die Schäden durch die Rückstoßimplantation zu finden wurde ein isochrones Anlassprogramm der Proben durchgeführt. Dazu wurden die Proben für 10 min bei verschiedenen Temperaturen unter N_2 -Fluss getempert und danach bei Raumtemperatur gemessen.

Anlassen von GaN

Ausgewählte $R(t)$ -Werte dieser Messreihe bei Anlasstemperaturen von $T_A = 673$ K bis $T_A = 1173$ K sind in Abb. 4.17 mit der theoretischen Anpassung, im Folgenden rot eingefärbt, dargestellt. Für die Beschreibung der Daten ist ein Anteil mit großer QKK und Dämpfung ausreichend. Dies zeigt sich am schnellen Abfall der Anisotropie in den ersten 30 - 50 ns. Mit steigender Anlasstemperatur verändern sich die $R(t)$ -Werte nicht. Die Daten aller Temperaturschritte können mit einer QKK von $\nu_Q = 5,6(8)$ MHz mit einer breiten Verteilung von $\delta = 580(90)\%$ angepasst werden. Allerdings gibt es eine starke Korrelation von Dämpfung und QKK. Deshalb ist der Fehler der Parameter höher anzusetzen. Es lässt sich für $\nu_Q = 6(4)$ MHz abschätzen mit einer Dämpfung von $600(400)\%$,

²Ein Teil der Messungen wurde von Th. Geruschke bzw. R. Vianden vorgenommen.

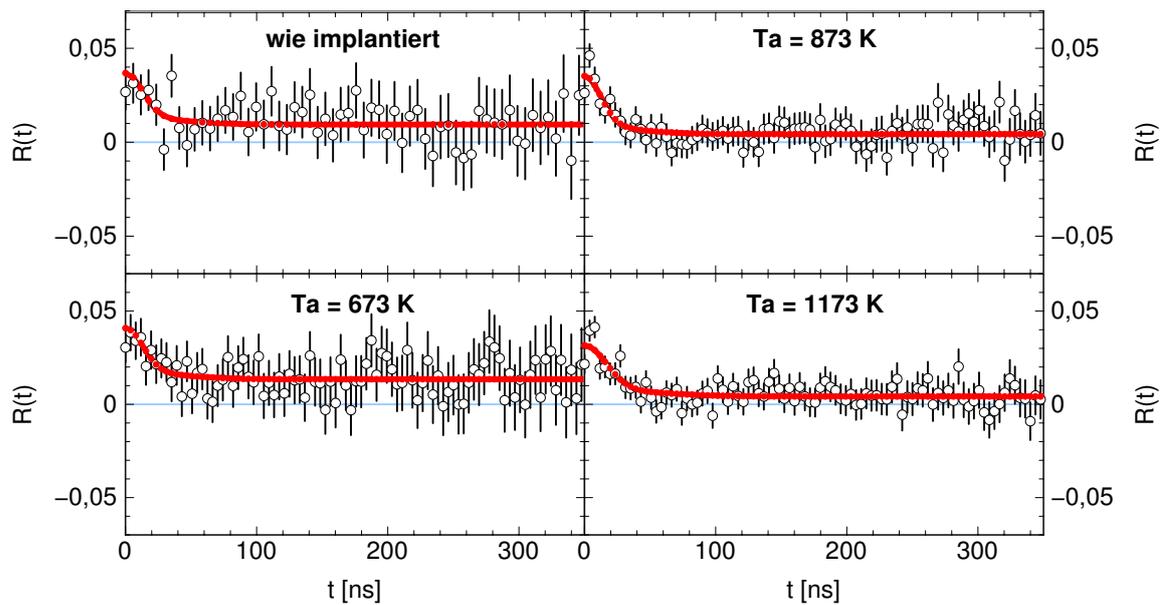


Abbildung 4.17.: $R(t)$ -Werte und deren Anpassung (rot) ausgewählter Schritte des Anlassprogramms von ^{100}Pd in GaN. Ein stark gedämpfter Anteil beschreibt die Messdaten auf den kein Einfluss der Temperaturbehandlung erkennbar ist.

wenn man die maximalen bzw. minimalen Anpassungsparameter betrachtet. Deshalb kann der ionische EFG nur auf $V_{zz} = 7(4) \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$ bestimmt werden.

Anlassen von ZnO

Das Anlassprogramm von ^{100}Pd in ZnO wurde für Temperaturen von $T_A = 773 \text{ K}$ bis $T_A = 1173 \text{ K}$ durchgeführt. Ausgewählte $R(t)$ -Werte mit der theoretischen Anpassung sind in Abb. 4.18 abgebildet. Erkennbar ist ein schneller Abfall der Anisotropie in den ersten 30 ns - 50 ns, dem ab $T_A = 773 \text{ K}$ Anlasstemperatur ein zweiter Anteil mit schwächerer QKK überlagert ist. Die Parameter der Anpassung sind in Abb. 4.19 und Tab. 4.13 zusammengestellt.

Nach der Implantation sind die Proben stark geschädigt und ein Anteil mit starker QKK und Dämpfung beschreibt die Daten. Die Parameter dieser Umgebung sind über den ganzen Temperaturbereich fast konstant bei $\nu_Q^{f2} \approx 5 \text{ MHz}$ mit einer Dämpfung von $\delta_{f2} \approx 700 \%$. Nach dem ersten Tempern bei 773 K wird eine zweite Umgebung beobachtet, deren Anteil mit der Anlasstemperatur von $f_{ug} = 18(4) \%$ auf $f_{ug} = 34(4) \%$ zunimmt. Dabei steigt die QKK von $\nu_Q^{ug} = 1,9 \text{ MHz}$ auf $\nu_Q^{ug} = 5,0(5) \text{ MHz}$ bei 973 K an und bleibt

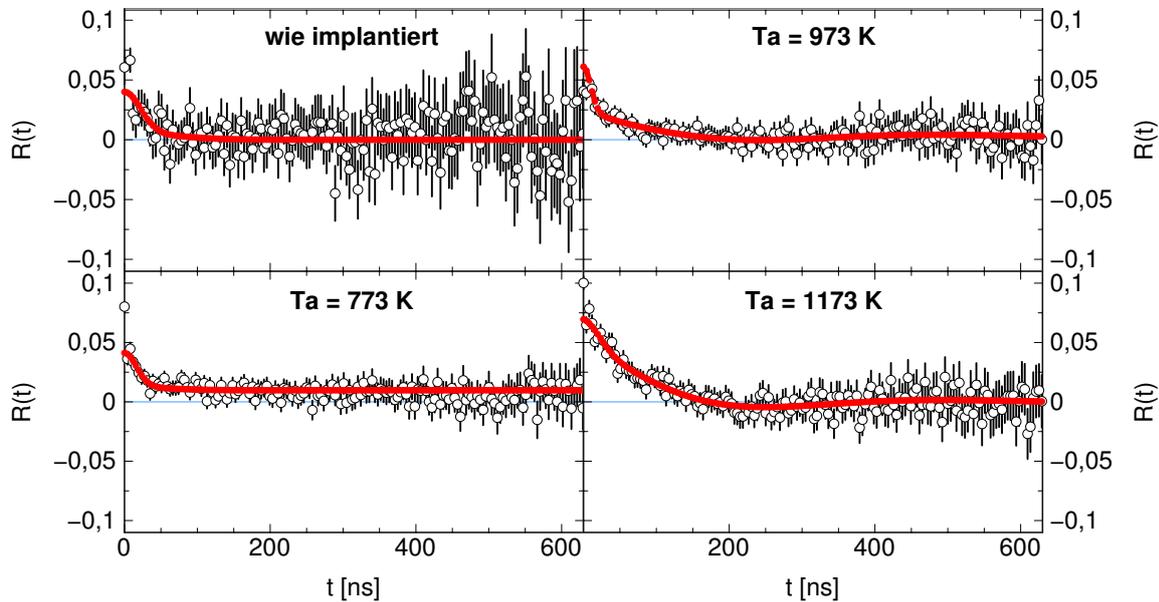


Abbildung 4.18.: $R(t)$ -Werte ausgewählte Schritte des Anlassprogramms von ^{100}Pd in ZnO . Nach dem ersten Tempersschritt wird eine zweite Sondenumgebung beobachtet, die durch eine schwächere QKK charakterisiert ist. Dies ist am langsamen Abfall der Anisotropie in den ersten 200 ns erkennbar.

Tabelle 4.13.: Parameter der Anpassung an die Messdaten des isochronen Anlassprogramms von ZnO nach der Rückstoßimplantation mit ^{100}Pd . Bei 1273 K wurde eine andere Probe verwendet.

T_A [K]	wie impl.	773	873	973	1073	1173	1273
ν_Q^{ug} [MHz]	-	1,9(4)	7(2)	5,0(5)	4,8(5)	4,7(4)	4,3(3)
δ_{ug} [%]	-	270(60)	50(20)	40(20)	70(20)	34(7)	59(6)
f_{ug} [%]	-	18(4)	17(3)	19(3)	33(5)	34(5)	100(5)
ν_Q^{f2} [MHz]	8(2)	17(3)	11(2)	13(2)	4,7(4)	4,3(5)	-
δ_{f2} [%]	270(70)	280(40)	270(40)	280(40)	270(20)	270(30)	-

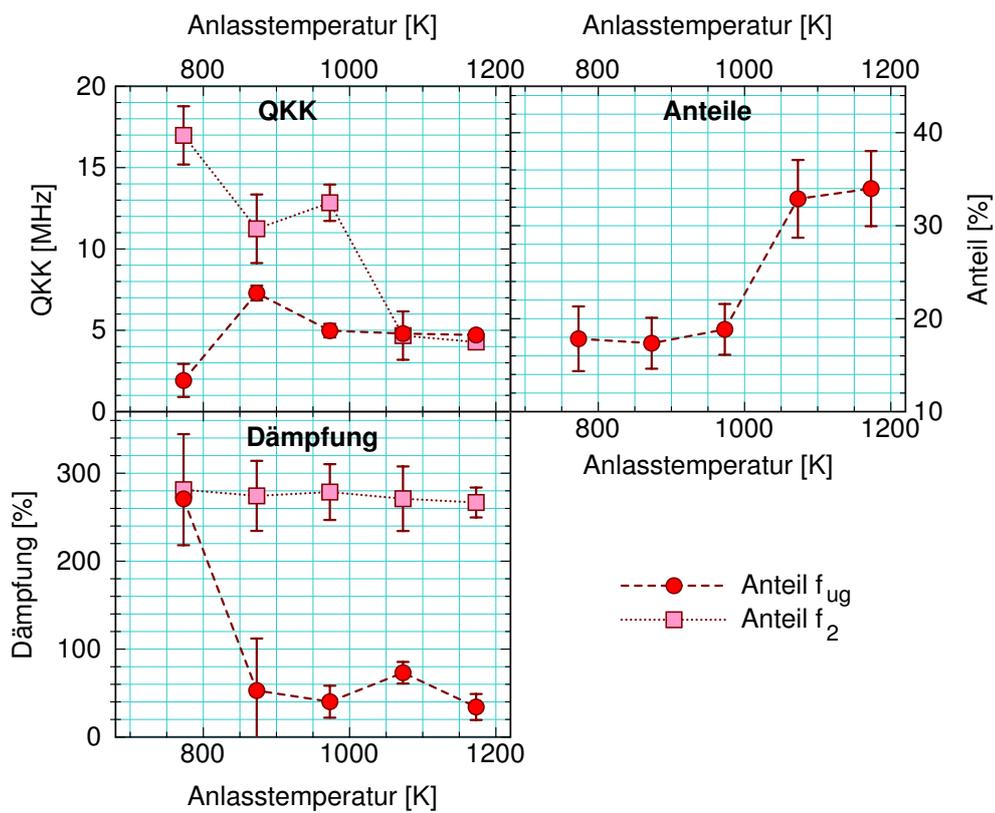


Abbildung 4.19.: Graphische Darstellung der Parameter die an die Messdaten des isochronen Anlassprogramms von ZnO nach der Rückstoßimplantation mit ^{100}Pd angepasst werden.

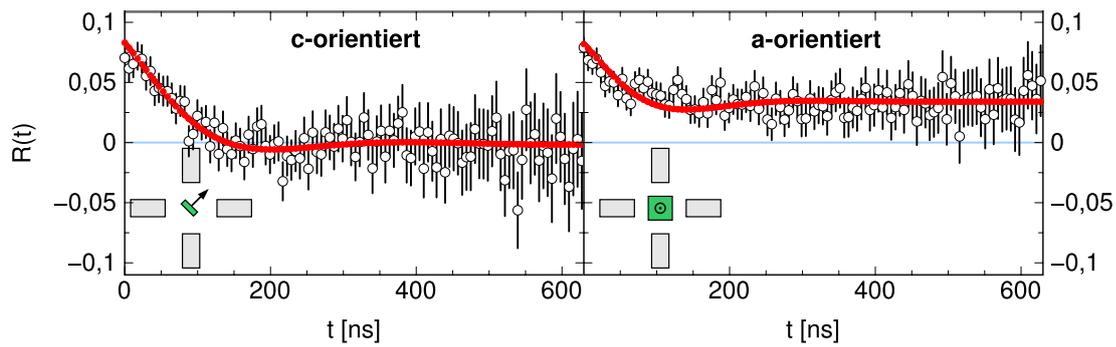


Abbildung 4.20.: $R(t)$ -Werte der Orientierungsmessung von ^{100}Pd in ZnO mit der c-Achse 45° zum Startdetektor (c-orientiert) und senkrecht zur Detektorebene (a-orientiert). Die geringere Anisotropie und größerer Wechselwirkungsfrequenz der a-orientierten Probe ist konsistent mit einem zur c-Richtung parallelen EFG.

dann konstant. Die Verteilung von ν_Q^{ug} von $\delta_{\text{ug}} = 270(60) \%$ nimmt bei 873 K stark ab und bleibt dann relativ konstant zwischen 15 % und 35 %. Nach dem Tempern einer weiteren Probe bei 1273 K wird nur noch die Sondenumgebung f_{ug} beobachtet, mit einer QKK von $\nu_Q^{\text{ug}} = 4,3(3)$ MHz, die mit $\delta_{\text{ug}} = 59(6) \%$ verteilt ist. Das Verlängern des Anlassens auf 120 min hat keinen Einfluss auf die Sondenumgebung. Beim letzten Anlassschritt ergibt sich für die größte Komponente des ionischen EFG $V_{zz}^{\text{ug}} = 5,0(5) \cdot 10^{15}$ V/cm 2 .

Um die Richtung des EFG zu bestimmen, werden die $R(t)$ -Werte einer Probe, deren c-Achse während der Messung in die Detektorebene und danach senkrecht dazu zeigen, verglichen. Für die Sonde ^{100}Pd mit dem PAC-Zwischenzustand, der Spin 2 besitzt, und einem EFG, der in c-Richtung zeigt, wird erwartet, dass die beobachtete Amplitude des $R(t)$ -Werts sich bei der beschriebenen Änderung der Orientierung etwa halbiert. Denn die Verhältnisse der einzelnen Übergangsfrequenzen ändern sich abhängig vom Winkel des EFG zum Startdetektor (siehe auch Kap. 3.2.4). Das Verhältnis der Frequenzen für einen EFG senkrecht zur Detektorebene ist $0,43 \cdot \nu_0 = 0$ MHz und $0,57 \cdot \nu_3$, gegenüber $0,14 \cdot \nu_1$ und $0,86 \cdot \nu_2$ bei einem EFG mit einem Winkel von 45° zum Startdetektor. Die Frequenzen der ν_i verhalten sich für axialsymmetrische EFG ($\eta = 0$) 1 : 3 : 4 (siehe auch Tab. 3.1 in Kap. 3.2.1). Die $R(t)$ -Werte der verschiedenen orientierten Probe mit dem Ergebnis der Anpassung sind in Abb. 4.20 dargestellt. Die Anpassung wird zuerst für die Probe mit c-Achse in Detektorebene bestimmt und dann für den senkrechten Fall eine additive Konstante von $c_{\text{add}} = 0,02$ und der Winkel $\Theta = 90(13)^\circ$ angepasst. Alle anderen Parameter werden nicht verändert. Für c_{add} ergibt sich 0,02 und für $\Theta = 90(13)^\circ$. Mit der sichtbaren Reduktion der Amplitude des $R(t)$ -Werts lässt sich damit zeigen, dass der EFG von f_{ug} wahrscheinlich in Richtung der c-Achse orientiert ist.

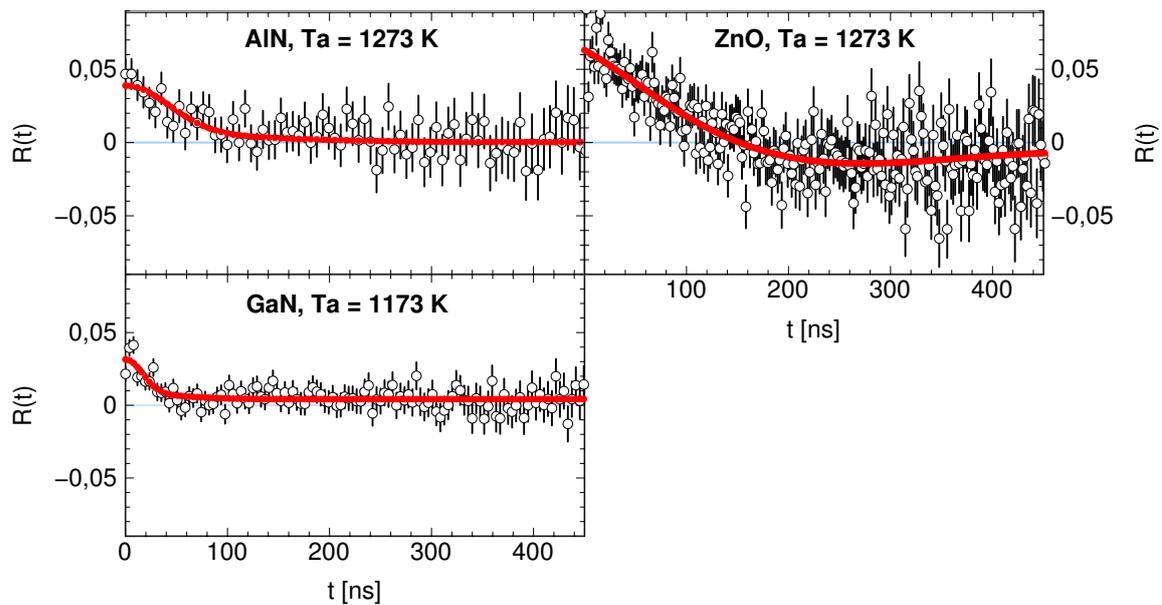


Abbildung 4.21.: Vergleich der $R(t)$ -Werte der Sonde ^{100}Pd in AlN, GaN und ZnO nach den besten gefundenen Ausheilbedingungen. Bei AlN und GaN wird ein EFG mit breiter Verteilung beobachtet. Eine zweite Sondenumgebung mit kleinerem EFG und geringerer Dämpfung ist bei ZnO als langsamer Abfall der Anisotropie bis 200 ns zu erkennen.

Vergleich der ausgeheilten Proben und Diskussion

In Abb. 4.21 sind zum Vergleich die $R(t)$ -Werte von ^{100}Pd in AlN, GaN und ZnO nach den optimalen Anlassbedingungen, die gefunden werden konnten, dargestellt. Die besten Ergebnisse für ZnO werden bei N_2 -Fluss, einem *proximity cap* bei einer Temperatur von 1273 K und einer Dauer von 10 min erzielt. Ein längeres Tempern brachte keine Verbesserung mit sich. Bei den Gruppe III-Nitriden im Gegensatz dazu wird keine Veränderung der Sondenumgebung nach dem Anlassen beobachtet. Die Ergebnisse der Parameter sind in Tab. 4.14 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die ionischen EFG bei allen Proben ähnlich sind. V_{zz} von AlN liegt bei $V_{zz}^{\text{AlN}} = 4,6(6) \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$, das von GaN bei $V_{zz}^{\text{GaN}} = 7(1) \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$ und von ZnO bei $V_{zz}^{\text{ZnO}} = 5,0(5) \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$. Allerdings sind die QKK stark gedämpft um 40-80 %, die der Gruppe III-Nitriden sogar um fast 300 %. Die Umgebung der Sonden ist also nicht eindeutig definiert. Dies könnte durch eine hohe Defektdichte erzeugt werden oder durch irreparable Schäden, die bei der Implantation entstehen. Wahrscheinlich ist der Einbau der Sonden auf nicht-substitutionellen Gitterplätzen. Um dies zu klären werden im nächsten Kapitel RBS/C-Messungen ausgewertet.

Tabelle 4.14.: Ergebnisse und Vergleich der Parameter der optimalen Temperbedingungen von ^{100}Pd in AlN, GaN und ZnO.

	AlN	GaN	ZnO
ν_Q [MHz]	3,9(5)	5,5(9)	4,3(3)
δ [%]	340(50)	580(70)	59(6)
V_{zz} [V/cm ²]	4,6(6)	7(1)	5,0(5)

4.2.2. RBS/ Channeling Messungen von Pd und Au in AlN, GaN und ZnO

Die PAC-Ergebnisse zeigen eine uneinheitliche Umgebung des ^{100}Pd in den untersuchten Proben. Um dies weiter zu untersuchen wurden RBS/C-Messungen an der ANU in Canberra unternommen. Dazu wurde eine Hälfte der $10 \times 5 \text{ mm}^2$ großen Probenstücke mit $2 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm² und einer Energie von 80 keV am BONIS implantiert. In der RTA wurden die Implantationsschäden bei probenspezifischen Temperaturen unter N₂-Fluss für 120 s mit aufgelegtem *proximity cap* ausgeheilt. Dadurch wird sichergestellt, dass die beiden Hälften der Probe gleich behandelt wurden. Dies ist wichtig um den *minimum yield* verlässlich bestimmen zu können. (Kap. 3.1.2). Diese Messungen werden nach einer Energiekalibrierung (siehe Kap. A) mit *SRIM*-Simulationen verglichen.

Pd in AlN, GaN und ZnO

Die RBS-Spektren von $5 \cdot 10^{14}$ Pd-Atome/cm² in AlN, GaN und ZnO (Abb. 4.22) zeigen, dass weniger als 50 % der Pd-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen, wahrscheinlich auf den Metallplätzen, eingebaut sind. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 4.15 zusammengestellt.

Die Implantationsschäden der AlN-Probe sind gut ausgeheilt mit einem *minimum yield* von $\chi_{\min} = 3,0(1) \%$ im Vergleich zu $\chi_{\min} = 2,4(1) \%$ der nicht implantierten Hälfte der Probe. Der *minimum yield* der Pd-Linie beträgt $\chi_{\min} = 61(31) \%$. Ähnlich verhält sich GaN mit einem *minimum yield* von $\chi_{\min} = 2,5(1) \%$ der implantierten Seite im Vergleich zu 0,9 % der unimplantierten Seite sowie der der Pd-Linie von $\chi_{\min} = 59(7) \%$.

ZnO ist ähnlich gut ausgeheilt mit einem *minimum yield* von $\chi_{\min} = 5,9(1) \%$ bzw. $\chi_{\min} 6,1(1) \%$, allerdings ist bei dem Pd-Signal die Ereignisse der ausgerichteten Probe sogar größer (122(15) %). Möglicherweise befinden sich Pd-Atome in ZnO teilweise auf

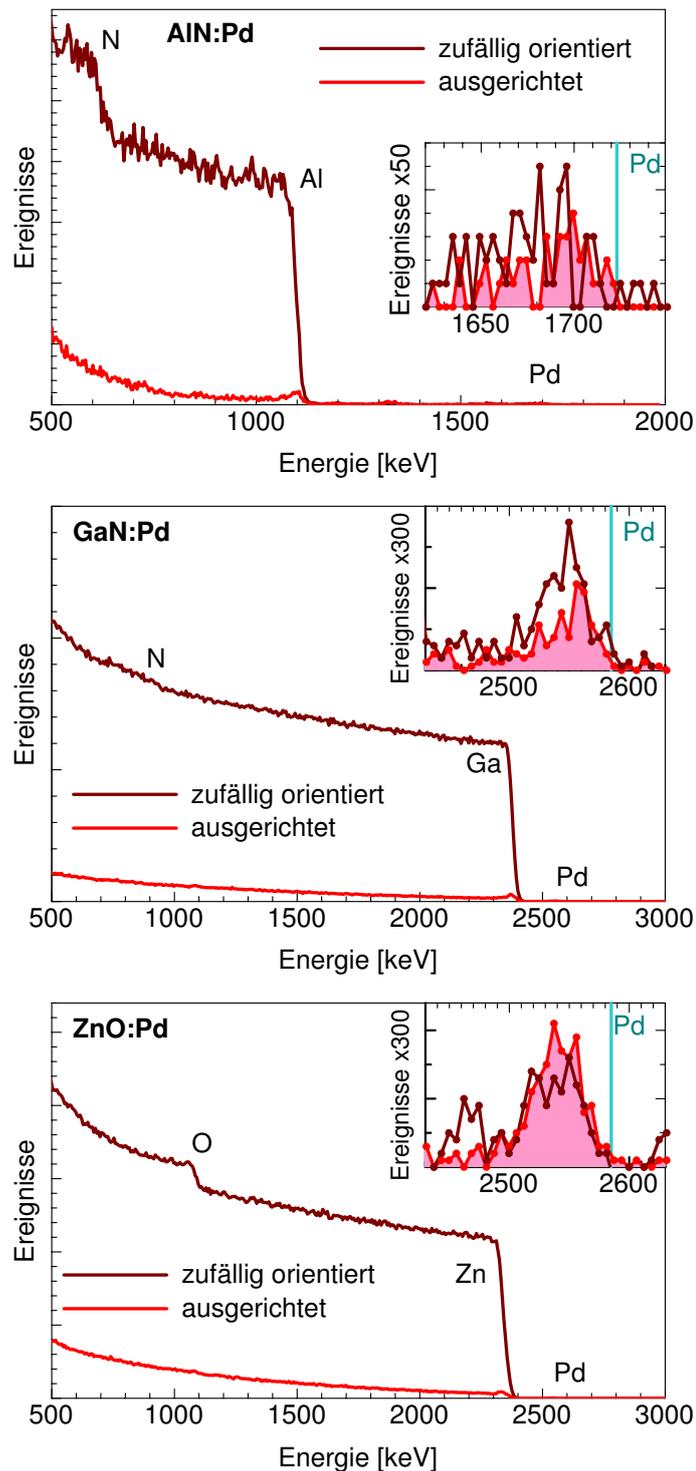


Abbildung 4.22.: RBS/C-Spektrum von AlN, GaN und ZnO die mit etwa $2 \cdot 10^{14}$ Pd-Ionen/cm² bei einer Energie von 80 keV implantiert wurden. In der rechten oberen Ecke ist der Bereich der Pd-Linie vergrößert dargestellt. In blau ist die erwartete Energie markiert, die an der Oberfläche rückgestreute He-Ionen besitzen. Bei allen Spektren ist zu erkennen, dass die Pd-Ionen nicht vollständig auf substitutionellen Gitterplätzen sitzen, da im ausgerichteten (eingefärbter Bereich) Spektrum noch viele Ereignisse detektiert werden.

Zwischengitterplätzen, auf das das zusätzliche Signal der ausgerichteten Probe bei etwa 2500 keV hindeutet (markiert mit II in Abb. 4.22).

Bei allen Proben ist die Form des Pd-Profiles asymmetrisch, wobei die Flanke, die tiefer in den Kristall zeigt, flacher ist. Darauf wird später eingegangen, wenn die Messungen mit den *SRIM*-Simulationen verglichen werden, da erst eine Anpassung an die Daten vorgenommen werden muss um den Zusammenhang von Tiefe und Energie zu bestimmen.

Mit dem folgenden Ausdruck kann nun die Anzahl der substitutionellen Atome abgeschätzt werden, indem der *minimum yield* der implantierten Atome D mit dem der Matrixatome M verglichen wird.

$$F_S = \frac{1 - \chi_{\min}(D)}{1 - \chi_{\min}(M)} \quad (4.4)$$

Es wird angenommen, dass Pd als Gruppe-I-Atom auf den Metallgitterplätzen der Gruppe II (ZnO) bzw. Gruppe III (Al,Ga) sitzt. Für Pd in AlN ergibt sich für den Anteil der substitutionellen Pd-Atome $F_{S(Al)}(Pd) = 30(7) \%$, für GaN $F_{S(Ga)}(Pd) = 38(5) \%$. Bei ZnO ist die Anzahl der Ereignisse der zufällig orientierten Probe kleiner als die der ausgerichteten. Dies ist z.B. der Fall, wenn die Dotierungsatome Zwischengitterplätze besetzen.

Au

Die Ergebnisse der Pd-Messungen weisen darauf hin, dass Edelmetalle wie Pd oder Au schlecht in die untersuchten Halbleiter eingebaut werden. Ag bildet hierbei eine Ausnahme, da es gut in AlN und GaN aber nicht in ZnO aufgenommen wird (Kap. 4.1.1). Deshalb wurden die RBS-Messungen auch mit Au bei einer Fluenz von $5 \cdot 10^{14}$ Au-Atome/cm² in AlN, GaN und ZnO (Abb. 4.23) durchgeführt. Diese zeigen, dass in AlN höchsten 50 % der Au-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen, wahrscheinlich auf den Metallplätzen [Vri06], eingebaut sind. Die Au-Atome in GaN und ZnO zeigen kein substitutionelles Verhalten. Die Ergebnisse im Vergleich zu den Pd-implantierten Proben sind in Tab. 4.15 zusammengestellt.

Die Au-Linie in AlN besitzt einen *minimum yield* von $\chi_{\min} = 63(5) \%$, was einem Anteil von $F_{S(Al)}(Au) = 30(3) \%$ auf substitutionellen Gitterplätzen entspricht. Im Fall von GaN heilen die Implantationsschäden nicht gut aus mit einem $\chi_{\min} = 12,0(2) \%$ und deshalb ist auch der der Au-Linie mit $\chi_{\min} = 143(9) \%$ sehr hoch. Dies ist bei GaN allerdings

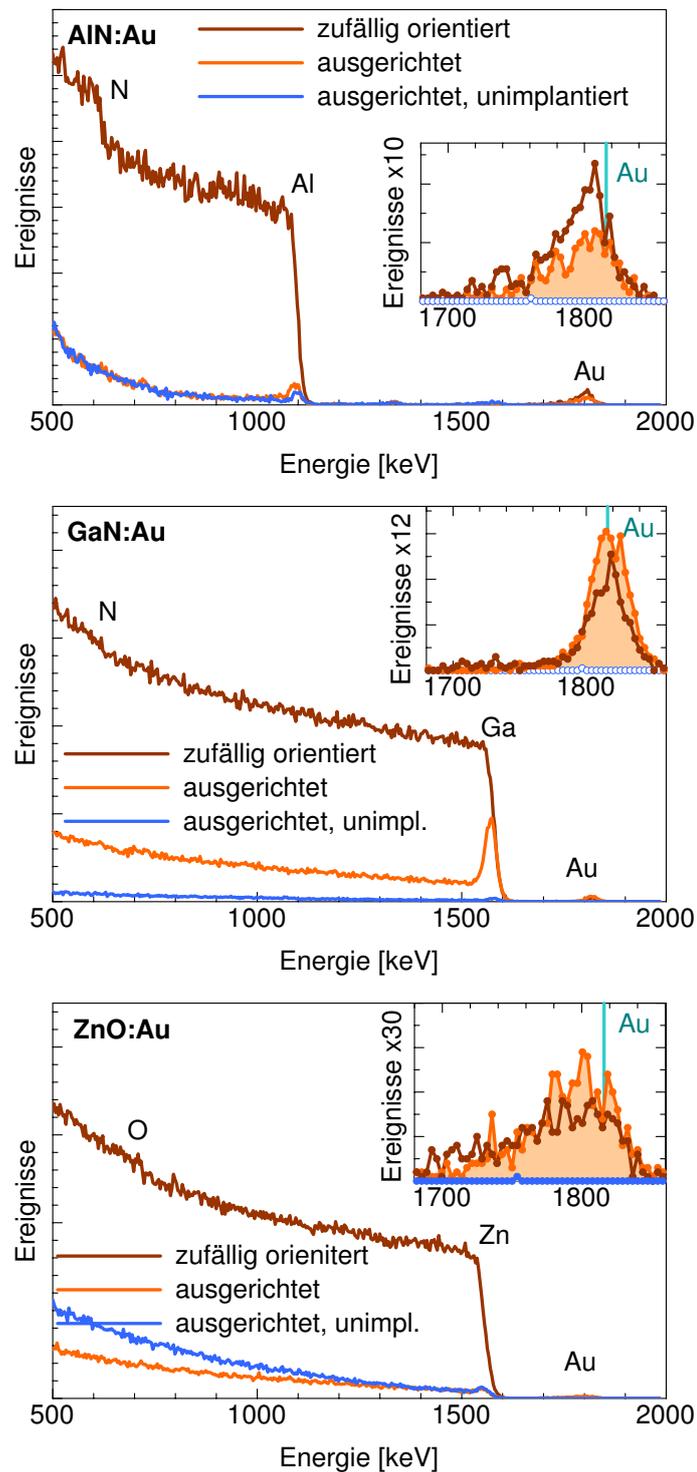


Abbildung 4.23.: RBS/C-Spektren von AlN, GaN bzw. ZnO implantiert mit $5 \cdot 10^{14}$ Au-Ionen/cm² mit einer Energie von 80 keV nach dem Ausheilen. In der rechten oberen Ecke ist der Bereich der Au-Linie vergrößert dargestellt. In blau ist die erwartete Energie markiert, die an der Oberfläche rückgestreute He-Ionen besitzen. Die Au-Ionen besetzen nur zum Teil substitutionelle Gitterplätze.

Tabelle 4.15.: Ergebnisse der RBS/ Channeling Messungen von Au und Pd in AlN, GaN und ZnO, implantiert mit einer Energie von 80 keV und einer Fluenz von $2 \cdot 10^{14}$ Pd-Ionen/cm² bzw $5 \cdot 10^{14}$ Au-Ionen/cm². Der Anteil der substitutionellen Fremdatome wurde mit Gl. 4.4 abgeschätzt.

	χ_{\min} [%]			Pd-Linie		Au-Linie	
	unimpl.	mit Pd	mit Au	χ_{\min} [%]	$F_S(\text{Pd})$ [%]	χ_{\min} [%]	$F_S(\text{Au})$ [%]
AlN	2,4(1)	3,0(1)	3,1(2)	61(13)	30(7)	63(5)	30(3)
GaN	0,9(1)	2,5(1)	12,0(2)	59(7)	38(5)	143(9)	-
ZnO	5,9(1)	3,9(1)	6,1(1)	122(15)	-	168(13)	-

nur bei einer Implantation mit Au der Fall, es könnte also an den Ausheilbedingungen liegen. Wahrscheinlich wurde die nötige Temperatur nicht erreicht. Die Messung sollte noch einmal mit einer neuen Probe wiederholt werden, um dies zu verifizieren.

Die Schäden durch die Implantation sind in ZnO ausgeheilt, wie das $\chi_{\min} = 6,1(1)\%$ zeigt. Allerdings nicht so gut wie die unimplantierte Hälfte, der mit Pd implantierten Probe, die ein $\chi_{\min} = 2,5(1)\%$ aufweist. Dies liegt wohl an der unterschiedlichen Probenqualität. Auch hier zeigt die Au-Linie ein interstitielles Verhalten mit einem $\chi_{\min} = 168(13)\%$.

Vergleich der RBS-Ergebnisse mit *SRIM*-Simulationen

Die mit *SRIM* berechneten Implantationsprofile sind in Abb. 4.24 graphisch dargestellt. Die ermittelten Implantationstiefen und die Breite der Verteilung sind in Tab. 4.16 zusammengefasst. Im Gegensatz zu den asymmetrischen Implantationsprofilen, die bei den RBS/C-Messungen auftreten, werden symmetrische gaußförmige Verteilungen erwartet. Dabei wird Pd wegen der geringeren Masse tiefer als Au implantiert und dabei breiter verteilt. Die Anpassungen an die RBS-Daten für die Abhängigkeit von Energie und Tiefe sowie die Bestimmung der Fluenz wurden von K. Lorenz mit dem Programm *NDF* [Bar97] durchgeführt. Simuliert wird der Energieverlust der He-Ionen beim Durchgang durch die Probe vor und nach der Streuung. Um die mittlere Eindringtiefe d abzuschätzen, werden alle Ereignisse in der Linie addiert. Die Tiefe, bei der die Hälfte des Integrals erreicht wird, ist d . Als Fehler wird ein Kanal angenommen, was je nach Energie des RBS-Strahls und Material der Probe 5-10 ns entspricht. Der Fehler der Halbwertsbreite, in der sich 80 % der implantierten Atome befinden, muss abgeschätzt werden. Er liegt auch im Bereich eines Kanals.

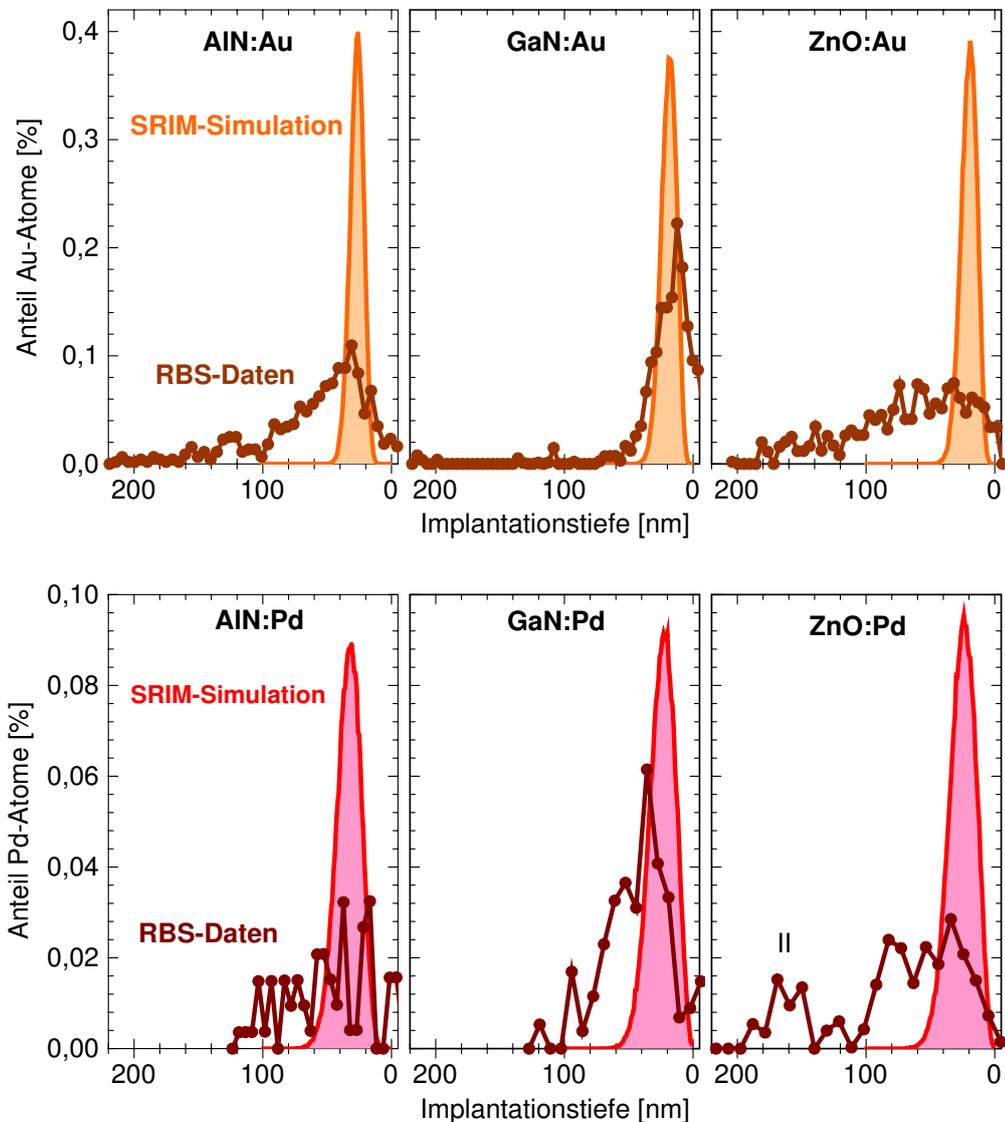


Abbildung 4.24.: SRIM-Simulation der Implantationsprofile von Au und Pd in AlN, GaN und ZnO (eingefärbte Bereiche) mit einer Implantationsenergie von 80 keV, bei einer Fluenz von $2 \cdot 10^{14}$ Pd-Ionen/cm² bzw. $5 \cdot 10^{14}$ Au-Ionen/cm² unter einem Winkel von 7°. Diese werden mit den Ergebnissen aus den RBS-Messungen (dunkle Datenpunkte) verglichen. Die gemessene Verteilung ist viel breiter als die simulierte, da beim Ausheilen der Implantationsschäden wahrscheinlich ein großer Teil der implantierten Atome tiefer in den Kristall diffundiert. Die Implantationstiefe ist invers aufgetragen, damit die Ergebnisse leichter mit den RBS-Spektren verglichen werden können.

Tabelle 4.16.: Ergebnisse der der *SRIM*-Simulation und RBS-Daten von Au bzw. Pd in AlN, GaN und ZnO bei einer Implantationsenergie von 80 keV und einem Einfallswinkel von 7°.

	ρ [g/cm ³]	d_{Au} [nm]	Δd_{Au} [nm]	d_{Pd} [nm]	Δd_{Pd} [nm]
AlN	3,23	26,6	5,3	33,0	9,3
		41(5)	65(5)	43(5)	74(5)
GaN	6,15	18,6	5,9	23,8	9,8
		14(4)	27(4)	30(7)	55(7)
ZnO	5,61	19,8	6,1	25,0	10,0
		58(5)	102(5)	62(9)	98(9)

Diskussion des Gitterplatzes von Pd

Zusätzlich zu den hier vorgestellten Messungen zeigen die Ergebnisse von ¹¹¹Ag in ZnO [Rit05], dass es nicht gut im Kristall verbleibt und ab etwa 1300 K ausdiffundiert. Bei den Gruppe-III-Nitriden allerdings wird Ag fast vollständig substitutionell auf einem Metallgitterplatz eingebaut [Mir12]. Bei *Emission Channeling*-Messungen von ¹⁹⁷Au in GaN wird beobachtet, dass etwa 60% substitutionell auf Ga-Plätzen sind [Vri06]. Was viel höher ist, als die in dieser Arbeit bestimmten Werte, wo gar kein substitutioneller Anteil gemessen wurde. Dies könnte an den unterschiedlichen Ausheilbedingungen liegen, da die Proben der *Emission Channeling*-Messungen bei höheren Temperaturen von 1323 K, aber ohne *proximity cap* ausgeheilt wurden.

Die implantierten Pd- und Au-Atome diffundieren beim Ausheilen tiefer in den Kristall, erkennbar an den asymmetrischen Profilen der Implantationslinien. Mit *SRIM* wird aber ein gaußförmiges Profil erwartet (Abb. 4.24). Die RBS/C-Messungen bestätigen die PAC-Messungen, die für alle Proben außer ZnO keine einheitliche Sondenumgebung zeigen. Die Ergebnisse lassen sogar vermuten, dass Pd und Au in ZnO auf Zwischengitterplätzen sitzen.

4.2.3. PAC-Messungen mit externem Magnetfeld

Der direkte Nachweis magnetischer Wechselwirkung des Pd ist mit den Erkenntnissen der vorherigen Kapitel schwierig. Deshalb wurden die Sonden ¹⁰⁰Pd und ¹⁸¹Hf in GaN, ZnO und Cr dotiertes ZnO in einem externen Magnetfeld von $B = 0,48$ T (Kap. 3.2.3)

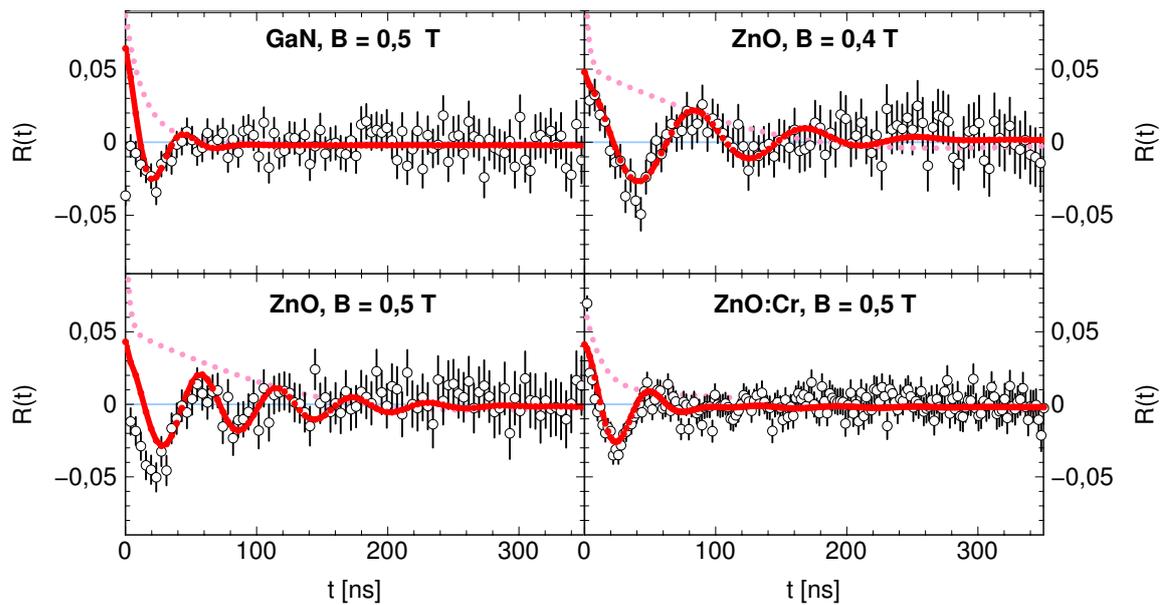


Abbildung 4.25.: $R(t)$ -Werte der Sonde ^{100}Pd in GaN und ZnO in einem externen Magnetfeld von 0,5 T. Da die Lamorfrequenz größer ist als die QKK, wirkt diese wie eine Dämpfung. Dies ist gut erkennbar an den ZnO-Messungen, wo mehr Minima bzw. Maxima der Oszillation in den ersten 200 ns zu sehen sind als bei der Messung in GaN. Aufgrund der starken Streuung und Absorption im Magnettopf muss der $R(t)$ -Wert mit einer additive Konstante korrigiert werden.

gemessen. Weicht nun die gemessene Wechselwirkung von dem durch das externe Feld erwarteten Wert ab, so hat man Hinweise auf eine interne magnetische Ordnung.

Magnetfeldmessungen mit der Sonde ^{100}Pd

Die Ergebnisse der Messung in einem externen Magnetfeld von ^{100}Pd in ZnO sind in Abb. 4.25 und Tab. 4.17 zusammengefasst. Da die Frequenz der magnetischen Wechselwirkung ω_L größer als die des EFG ist, wirkt dies wie eine Dämpfung bei einer kombinierten Wechselwirkung. Dies ist gut an den $R(t)$ -Werten der ZnO-Messungen erkennbar, da dort die Oszillation bis etwa 200 ns beobachtet werden kann, im Gegensatz zu 50 ns bei GaN. Für die theoretische Anpassung an die $R(t)$ -Werte der Messungen im Magnetfeld wurden die Parameter der Messung ohne Feld (gestrichelt eingezeichnet in der Abbildung) konstant gehalten und nur die Lamorfrequenz ω_L angepasst.

Tabelle 4.17.: Anpassung der Lamorfrequenz ω_L an die R(t)-Werte und die daraus berechneten Magnetfelder. Im Vergleich dazu die Messungen mit einer Hall-Sonde von K. Müller [Mül09].

	GaN	ZnO	ZnO ($B \approx 0,4$ T)	ZnO:Cr	ZnO:Cr (^{181}Hf)	Hall-Sonde
ω_L [Mrad/s]	63(5)	54(2)	37(2)	60(2)	30,1(4)	-
B [T]	0,61(5)	0,52(2)	0,36(2)	0,58(2)	0,485(5)	0,48(5)

Tabelle 4.18.: Parameter der Anpassung an den R(t)-Wert der Messung von ^{181}Hf in ZnO und ZnO:Cr. Zur Beschreibung der Messungen werden drei Anteile benötigt, wobei ein Anteil nicht klar definiert ist.

	wie implantiert	$T_A = 900$ K	$T_A = 1300$ K	ZnO:Cr	ZnO:Cr (0,5 T)
ν_Q^{ug} [MHz]	203(3)	202(3)	203(3)	204(3)	204(3)
ω_L^{ug} [Mrad/s]	-	-	-	-	30,1(4)
δ_{ug} [%]	5,9(9)	1,8(1)	0,7(1)	0,4(1)	0,1(3)
f_{ug} [%]	8,0(3)	30,7(3)	71(2)	28(1)	26(2)
ν_Q^{def} [MHz]	707(8)	687(7)	685(7)	692(7)	701(8)
ω_L^{def} [Mrad/s]	-	-	-	-	30,1(4)
δ_{def} [%]	20(2)	0,3(1)	0,5(2)	0,7(2)	0,1(1)
f_{def} [%]	41(2)	14,8(3)	9,6(4)	13(1)	13(1)

Magnetfeldmessungen mit der Sonde ^{181}Hf

Eine weitere Sonde, die sich zur Untersuchung von internen magnetische Feldern eignet ist ^{181}Hf , deren PAC-Zustand ein großes magnetisches Moment besitzt. Mit dieser Sonde wurde ZnO bereits in der Dissertation von R. Nédélec [Néd07] untersucht. Darin wurden Gitterplatzbestimmungen und temperaturabhängige Messungen von ^{181}Hf in ZnO durchgeführt. ^{181}Hf wird nach der Implantation auf einem substitutionellen Gitterplatz in ZnO eingebaut, möglicherweise auf einem Zn-Platz. Dies ist aufgrund der Größe von Hf im Vergleich zu Zn und O wahrscheinlich und weil Hf der Gruppe IV angehört. ^{181}Hf wird im Folgenden genutzt um den Einfluss der Cr-Dotierung auf ZnO zu untersuchen, die möglicherweise zu einer magnetischen Ordnung führt. Dazu wurde die Probe mit einem *proximity cap* abgedeckt und zwei Minuten lang unter N_2 -Fluss bei verschiedenen Temperaturen angelassen.

Die R(t)-Werte der Messreihe sind in Abb. 4.26 abgebildet. Nach der Messung der Probe direkt nach der Implantation wurde ein Anlassschritt bei 900 K unternommen, da

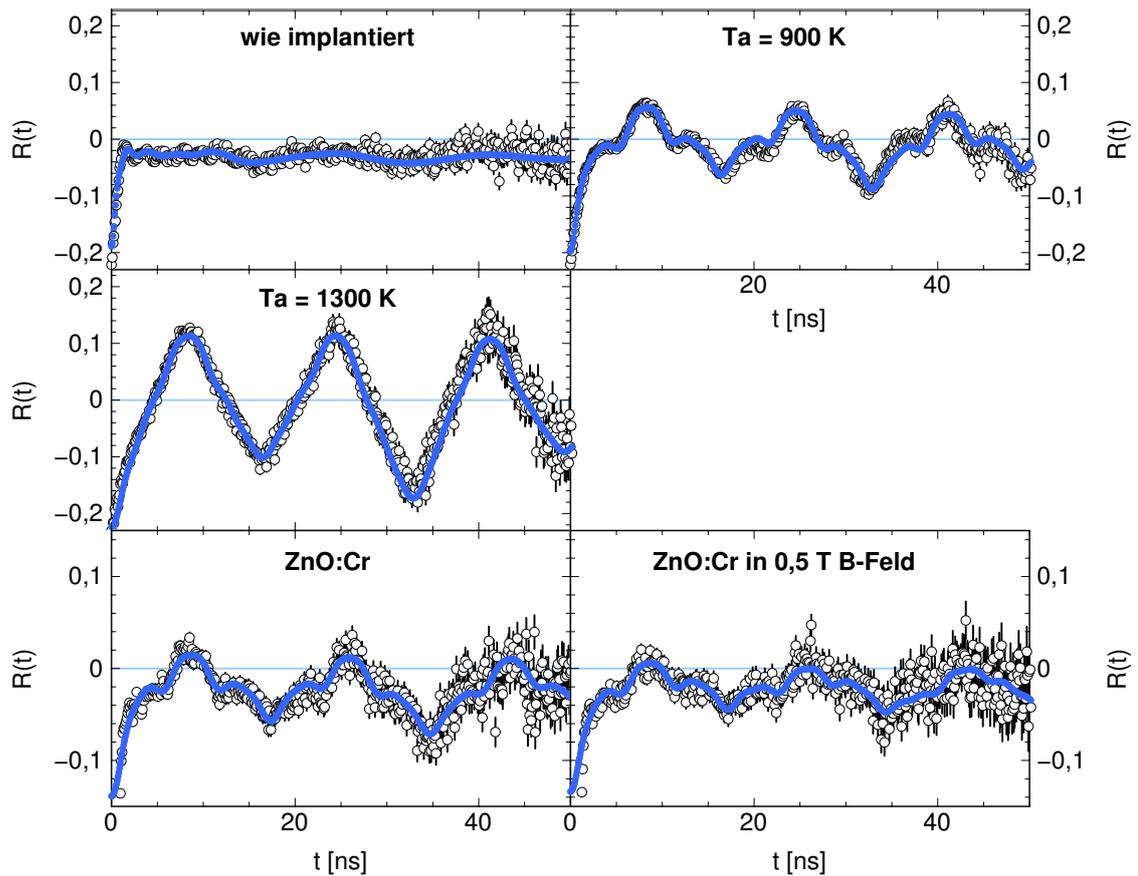


Abbildung 4.26.: Spektren und deren Anpassung von Messungen mit der Sonde ^{181}Hf in ZnO, ZnO:Cr und ZnO:Cr in einem externen Magnetfeld. Es wird eine zweite Sondenumgebung, deren EFG in c-Richtung zeigt, beim Anlassen der undotierten Probe bei 900 K und bei den mit Cr dotierten Proben beobachtet. Der Einfluss des Magnetfeldes ist an der geringeren Amplitude des $R(t)$ -Werts bei 35 ns zu erkennen.

bekannt ist, dass bei dieser Temperatur Defekte, wahrscheinlich Sauerstoffleerstellen V_O , mobil werden und sich an die Sonde anlagern. Dies wird auch mit den Sonden ^{117}Cd und ^{111}In beobachtet und ist auch der Fall bei den hier vorgestellten Messungen. Das eigentliche Ausheilen der Implantationsschäden des implantierten ^{181}Hf und Cr geschieht dann bei 1300 K. Zum Beschreiben der $R(t)$ -Werte werden drei Anteile benötigt: Ein ungestörter Anteil f_{ug} , der den EFG einer Sonde auf einem substitutionellen Gitterplatz beschreibt, ein Anteil f_{def} mit angelagertem Defekt in c-Richtung und einem dritten nicht genau definierten Anteil, mit einer großen QKK und großer dazu korrelierter Dämpfung.

Die beiden ersten Anteile werden durch eine konstante QKK von $\nu_Q^{\text{ug}} = 204(3)$ MHz und $\nu_Q^{\text{def}} \approx 700$ MHz charakterisiert, die im Verlauf der Messreihe konstant bleiben. Direkt nach der Implantation zeigen die beiden Anteile eine starke Dämpfung, die schon nach dem ersten Anlassen bei 900 K sehr klein wird ($\delta < 1\%$). Der Anteil von f_{ug} steigt von 8,0(3) % nach der Implantation auf 71(2) % an, fällt dann aber nach der Dotierung mit Cr auf etwa 27 % ab. Im Gegensatz dazu nimmt f_{def} mit den Anlassschritten von 41(2) % nach 9,6(4) % ab. Die Cr-Implantation erhöht diesen Anteil leicht auf 13(1) %. Die Parameter der Anpassung sind in Tab. 4.18 zusammengefasst.

Nach dem Ausheilen der Implantationsschäden der Sonde ^{181}Hf ist ein großer Anteil der Sonden auf ungestörten substitutionellen Gitterplätzen. Dieser Anteil nimmt nach der Dotierung mit Cr stark ab. Zusätzlich wird ein weiterer Anteil beobachtet, der bei einer Anlasstemperatur von 900 K maximal ist. Dies wird auch mit den Sonden ^{111}In und ^{117}Cd beobachtet, wobei der EFG bei ^{111}In nicht in c-Richtung orientiert ist [Keß08]. Dies sind wahrscheinlich Sonden auf einem substitutionellen Gitterplatz an die sich ein Defekt angelagert hat. Die große QKK spricht für einen Defekt in nächster Nähe, wie z.B. einer Sauerstoffleerstelle. Mit dem *Sternheimer anti-shielding factor* von 60 und dem Quadrupolmoment von $Q = 2,36$ b des Ta-Zwischenzustands lässt sich die größte Komponente V_{zz} des EFG für die beiden Anteile bestimmen. Für den ungestörten Anteil f_{ug} ergibt sich $V_{zz}^{\text{ug}} = 5,73(6) \cdot 10^{15}$ V/cm² und für den Defektanteil f_{def} $V_{zz}^{\text{ug}} = 19,6(2) \cdot 10^{15}$ V/cm².

4.2.4. Ergebnisse

Mit den Sonden ^{100}Pd und ^{181}Hf wird kein eindeutiges ferromagnetisches Verhalten in AlN, GaN und ZnO sowie Zn:Cr bei Raumtemperatur beobachtet. Zusätzlich zeigen die Messungen keine signifikante Verstärkung oder Abschwächung eines angelegten exter-

nen Magnetfeldes. Nur die erwartete Lamorfrequenz ω_L wird beobachtet. In Verbindung mit der Schwierigkeit der Pd-Dotierung kann gefolgert werden, dass sich Pd(Rh) nicht als magnetisches Dotierungsatom für ZnO eignet. Allerdings stehen noch Messungen bei tiefen Temperaturen aus, mit denen geprüft werden kann, ob unterhalb von 293 K ein magnetischer Phasenübergang stattfindet. Zusätzlich wird auch Au nicht gut in den Gruppe III-Nitriden und ZnO gelöst und nur ein geringer Anteil nimmt reguläre Gitterplätze ein. Wahrscheinlich ist dies auch allgemein auf Edelmetalle übertragbar. Dies könnten z.B. zusätzliche Messungen mit Pt zeigen. ^{181}Hf auf der anderen Seite kann gut zur Messung semimagnetischer Halbleiter genutzt werden, da alle Sonden auf einem Metallgitterplatz in einer defektfreien Umgebung eingebaut werden. Bei der zusätzlichen Implantation mit Cr wird eine weitere Sondenumgebung beobachtet, die aber keinen magnetischen Ursprung hat. Wahrscheinlich handelt es sich um Sauerstoffleerstellen, die durch die Implantation entstehen oder Cr, dass sich an ^{181}Hf anlagert. Diese Konfiguration ist bis zu hohen Temperaturen stabil und konnte nicht ausgeheilt werden. Im Hinblick auf das Polaronenmodell ist dies ein wichtiges Ergebnis, da dieses von Sauerstoffleerstellen ausgeht, die sich an die dotierten Übergangsmetalle anlagern.

5. Zusammenfassung

Die Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung von dotierten Halbleitern, im Speziellen mit AlN, GaN, deren ternäres Verbindungssystem $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ und ZnO. Diese Halbleiter mit Wurtzitstruktur finden bereits eine breite Anwendung: z.B. als Leuchtdiodenmaterial (LED) und als transparente Kontakte (TCO). Dabei ist es wichtig, die veränderten Eigenschaften dieser Halbleiter, die durch die Dotierung mit Fremdatomen entstehen, zu kennen.

Insbesondere beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Implantation von Cd, das in AlN, GaN als p-Dotierung fungieren könnte. Das ist im Fall von AlN von großer Bedeutung, da noch kein effizientes Verfahren gefunden wurde um p-leitendes AlN herzustellen, was für die Verwendung als UV-LED wichtig ist. Die andere Fragestellung sind möglichen Dotierungen um sog. *dilute magnetic semiconductors* (DMS) zu erzeugen. Diese semimagnetischen Halbleiter sollen in der *Spintronic* eingesetzt werden, bei der nicht nur die Halbleitereigenschaften, sondern auch die magnetischen Spins genutzt werden. Somit könnten z.B. Halbleiterbauelemente schneller und effizienter geschaltet werden. Dazu wurde untersucht, ob die in diesem Zusammenhang noch nicht getesteten Elemente Rh und Ta sich als Dotierungsatome eignen, da die üblichen Elemente wie z.B. Fe, Mn, Cr oder V bis jetzt noch keine eindeutige ferromagnetische Ordnung in den untersuchten Halbleitern bei Raumtemperatur zeigen.

Untersucht wurde dies mit der Methode der gestörten Winkelkorrelation (PAC), bei der die lokale Umgebung mit radioaktiven Isotopen, die als Sonde fungieren, untersucht wird. Unter Einfluss der Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment des Sondenkerns und dem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Sondenort oder der Wechselwirkung eines magnetischen Felds mit dem magnetischen Moment des Kerns

verändert sich die zeitliche Winkelkorrelation zweier γ -Quanten. Damit kann der Einbau der implantierten Elemente im Kristallgitter und mögliche Punktdefekte, wie Leerstellen oder Fremdatome, die sich an die Sonden anlagern, bestimmt werden. Die Cd-Sonden wurden am ISOLDE Experiment des CERN produziert und implantiert, die Pd-Sonden, die zu Rh zerfallen, an der Australian National University in Canberra, Australien. Dazu wird eine ^{92}Zr -Folie mit einem ^{12}C -Strahl bei einer Energie von 80 MeV bestrahlt. Nach der Reaktion $^{12}\text{C}(^{92}\text{Zr}) \rightarrow ^{100}\text{Pd}+4n$ wird das Pd direkt bei etwa 7 MeV in die Halbleiter implantiert.

Es zeigt sich, dass Cd ein geeigneter Kandidat für die p-Dotierung von AlN ist. Es wird fast vollständig auf einem regulären Metallgitterplatz eingebaut, was auch durch RBS/ Channeling-Messungen bestätigt wird. Aus den Ergebnissen temperaturabhängiger Messungen kann abgeleitet werden, dass diese Konfiguration bei 900 K über mehrere Stunden stabil ist. Es wurden aber auch zusätzliche Sondenumgebungen beobachtet, die nicht genau charakterisiert werden können. Ob sich eine wie in ^{111}In beobachtete Konfiguration aus Sonde und Leerstelle bildet, kann für Cd deshalb nicht eindeutig geklärt werden. Allerdings scheint es im Fall von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in AlN eine Sondenumgebung mit asymmetrischem EFG zu geben, die auch mit ^{111}In beobachtet wurde und mit einer N-Leerstelle auf einem übernächsten Gitterplatz in Verbindung gebracht wird.

In dem Mischkristallsystem der Gruppe III-Nitride $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$, das gemessen wurde um zusätzliche Informationen über mögliche Defektumgebungen und wie sich diese mit dem Anteil x ändern zu bekommen. Dabei wurde festgestellt, dass es keine lineare Änderung des EFG mit der Temperatur gibt und ein *Bowling-Parameter* eingeführt werden muss um die Daten zu beschreiben. Weiterhin ergab die Untersuchung dotierter GaN Proben, dass es keinen Einfluss außer eine Vergrößerung von V_{zz} des EFG gibt. Dies ist wahrscheinlich aufgrund von Gitterverzerrungen, die durch die Dotierungsatome hervorgerufen werden.

Zur Untersuchung ferromagnetischer Ordnung durch Rh oder Ta eignet sich nur letzteres, da es in AlN, GaN und ZnO einen Metallgitterplatz einnimmt. Nach der Implantation von $^{100}\text{Pd}(^{100}\text{Rh})$ können Implantationsschäden zwar durch eine thermische Behandlung ausgeheilt werden, allerdings sind danach nur etwa 30% der Pd-Atome auf einem regulären Gitterplatz. Dies zeigt zum Einen, dass Pd und damit auch Rh nicht als Dotierung für DMS geeignet sind. Zum Anderen, dass die Halbleiter AlN, GaN und ZnO mit dieser Sonde schlecht untersucht werden können. $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ ist dafür besser ge-

eignet und könnte in Verbindung mit der Dotierungen von Übergangsmetallen genutzt werden.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die gestörten Winkelkorrelation eine wichtige Methode ist, um lokale Umgebungen von Dotierungsatomen zu messen und Defekt-konfigurationen zu charakterisieren. Insbesondere weil Messungen über einen weiten Temperaturbereich von 4 K bis 1300 K und höher möglich sind und auch magnetische Felder gemessen werden können.

A. Anhang

Öffnungswinkelkorrekturen

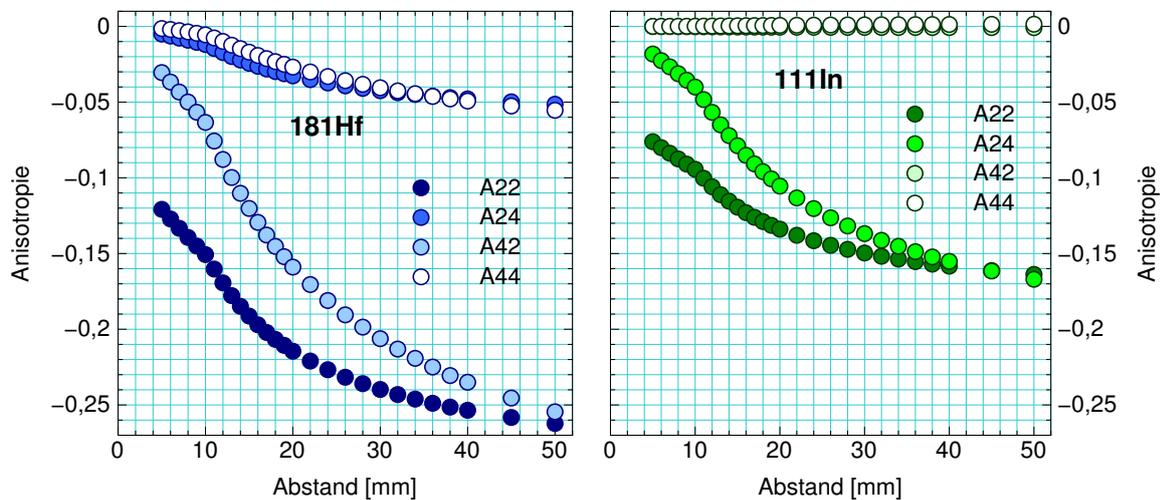


Abbildung A.1.: Berechnete Anisotropie für die 4-Detektor-Apparatur (Bonn) in Abhängigkeit vom Probenabstand (Daten aus [Néd07]).

Die Öffnungswinkelkorrekturen können zwar berechnet werden (Abb. A.1), aber durch Streuung wird die beobachtete Anisotropie verringert. Bei der 4-Detektor-Apparatur in Bonn wird z.B. 80 % der erwarteten Anisotropie gemessen, wenn sich die Probe in der Heizvorrichtung (Kap. 3.2.3) befindet [Lor02b]. Für die 6-Detektor-Apparaturen ist dies aber nicht bekannt. Deshalb musste dies mit ZnO abgeschätzt werden, da dort mit fast allen Sonden nur eine Umgebung beobachtet wird [Keß11]. In Abb. A.2 sind die Spektren von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ und ^{117}Cd in ZnO abgebildet. Bei ^{117}Cd wird dabei ein zweite Umgebung beobachtet, bei der sich möglicherweise Sauerstoffleerstellen an die Sonde anlagern. Für ^{117}Cd ergibt sich eine effektive Anisotropie A_{22}^{eff} von $-0,12$ im Aufbau für die Tieftemperaturmessungen und $-0,135$ beim Aufbau für hohe Temperaturen. In der 4-Detektor-Apparatur am CERN, in der mit $^{111\text{m}}\text{Cd}$ gemessen wurde, beträgt $A_{22}^{eff} = 0,1$.

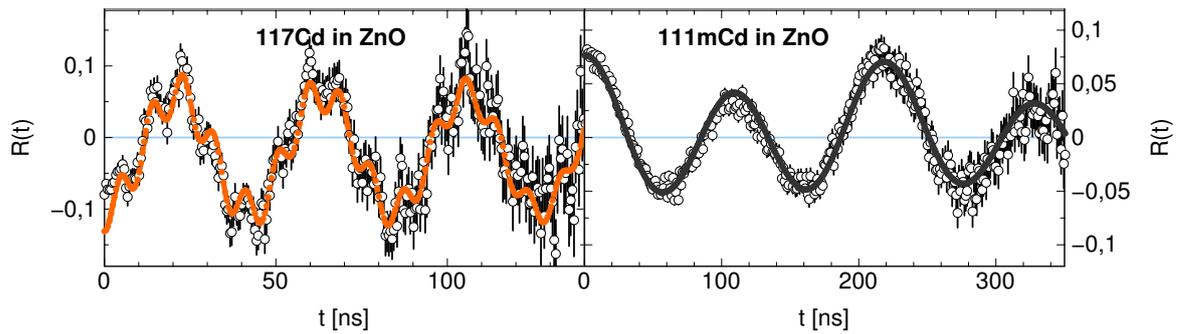


Abbildung A.2.: Spektren für ^{111m}Cd und ^{117}Cd in ZnO, um die Anisotropie abzuschätzen.

Einkristalline Proben in der 6-Detektor-Apparatur

Bei der 6-Detektor-Apparatur befinden sich die sechs Detektoren auf den Flächen eines Würfels, dessen Raumdiagonale senkrecht zum Laborboden ausgerichtet ist. Entlang dieser Diagonalen können die Proben eingebracht werden. Diese wurden nun so ausgerichtet, dass ihre c -Achse entlang einer Raumdiagonalen zeigt. Damit ergeben sich aus Symmetriebetrachtungen vier mögliche Winkelpaare für θ und ϕ (Kap. 3.2.4): $(35,26^\circ; 45^\circ)$, $(54,74^\circ; 45^\circ)$, $(45^\circ; 35,26^\circ)$ und $(45^\circ; 54,74^\circ)$. Für die ersten beiden Kombinationen ist der Wichtungsfaktor der Wechselwirkungsfrequenz 1. Für die anderen Paare ist die Winkelabhängigkeit in Abb. A.3 dargestellt. Die Wichtung ist minimal mit 0,957 beider Kombination $(45^\circ; 54,74^\circ)$. Mit dieser geringen Abweichung können die $R(t)$ -Werte mit einem Anteil, der exemplarisch für alle vier Kombinationen steht, angepasst werden.

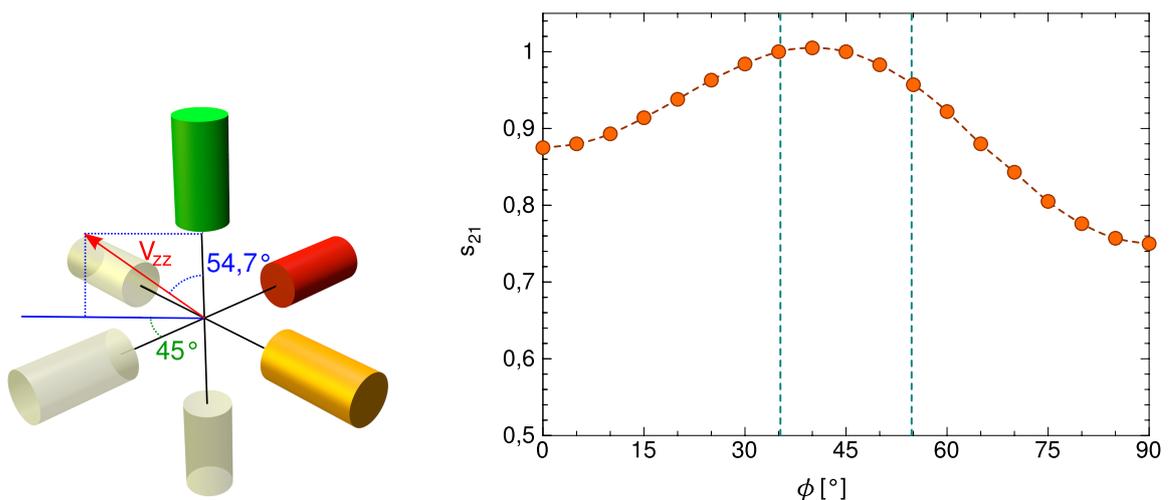


Abbildung A.3.: Orientierung der Proben in der 6-Detektor-Apparatur (links) und die Winkelabhängigkeit der s_{21} von ϕ für $\theta = 45^\circ$ (rechts).

RBS-Energiekalibrierung

Die rückgestreute Energie ist $E_g = K \cdot E_0$ (aus der Definition des kinematische Faktor $K = E_g/E_0$) wobei K von dem Massenverhältnis $x = M_P/M_A$ von Atom M_A und Projektil M_P sowie dem Winkel θ des Detektors zur Streuachse abhängt. Mit $\delta = \pi - \theta$ gilt dann für K [Chu78]:

$$K = \left(\frac{1-x}{1+x} \right)^2 (1+x\delta^2) \quad (\text{A.1})$$

Beim Aufbau in Canberra an der ANU ist $\theta = 168^\circ$, $E_0 = 2 \text{ MeV}$ bzw. 3 MeV und es werden He^+ -Ionen als Projektil verwendet. Die Ergebnisse der Kalibrierung mit bekannten Elementen ist in Abb. A.4 grafisch dargestellt. Damit kann nun die erwartete Energie und damit der Kanal der Pd-Linie bestimmt werden. Bei 2 MeV beträgt die Steigung $3,60(4) \text{ keV/Kanal}$ und der Achsenabschnitt $143(13) \text{ keV}$, bei 3 MeV beträgt sie $6,26(3) \text{ keV/Kanal}$ bzw. $196(9) \text{ keV}$. Der Schwerpunkt des Pd-Profiles wird bei 1723 keV bzw. 2585 keV erwartet.

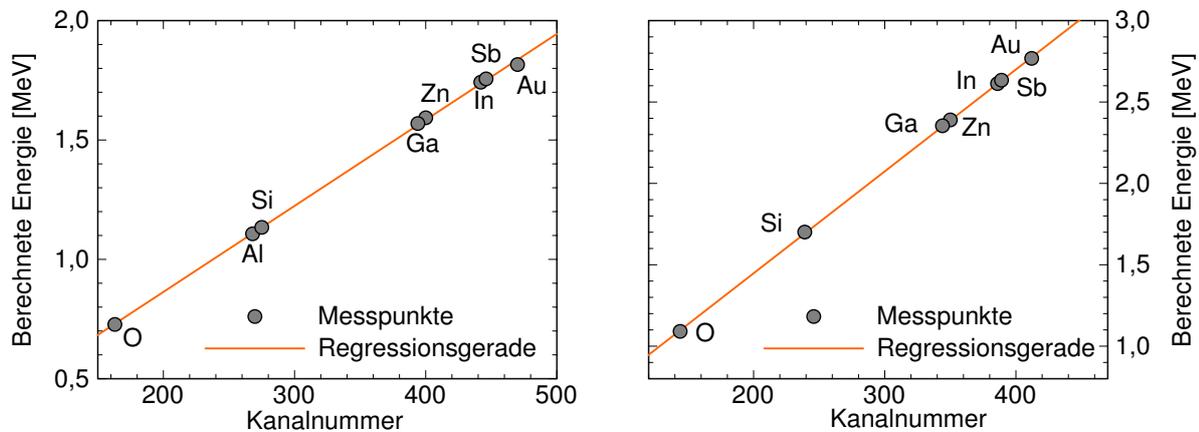


Abbildung A.4.: Energiekalibrierung der RBS/C-Messung durch bekannte Elemente für Projektilenergien von 2 MeV (links) und 3 MeV (rechts).

Vollständige Anpassungsparameter mit allen Anteilen

Für Anpassungen an Messdaten, bei denen nicht alle Parameter der Anpassung angegeben wurden, sind im Folgenden die vollständigen Parameter angegeben.

Tabelle A.1.: Parameter der Anpassung an die R-Werte von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in GaN:Mg bei verschiedenen Mess-temperaturen

T [K]	293	473	473
ν_Q^{ug} [MHz]	8,2(3)	10,1(2)	8,3(2)
δ_{ug} [%]	11(4)	12(2)	25(3)
f_{ug} [%]	70(20)	84(9)	80(20)
ν_Q^{asym} [MHz]	15(3)	14(2)	14(3)
δ_{asym} [%]	175(41)	156(33)	208(41)

Tabelle A.2.: Parameter der Anpassung an die R-Werte von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in GaN:Zn bei verschiedenen Mess-temperaturen. Es wurden zwei Messreihen aufgenommen (obere bzw. untere Tabelle)

T [K]	77	293	473	673	873	1017
ν_Q^{ug} [MHz]	6,5(2)	7,02(7)	7,9(2)	8,4(2)	9,2(1)	9,2(2)
δ_{ug} [%]	4(2)	0,0(1)	0,00(1)	0,02(2)	0,00(1)	0,0(3)
f_{ug} [%]	0,62(2)	0,74(2)	0,71(2)	0,65(2)	0,71(2)	0,60(2)
ν_Q^{asym} [MHz]	16,1(3)	15(2)	12(4)	21(3)	28(3)	14(2)
δ_{asym} [%]	190(40)	50(20)	190(70)	10(20)	13(7)	240(30)

T [K]	293	293	473	473	673	873
ν_Q^{ug} [MHz]	6,7(2)	7,07(8)	7,6(2)	7,56(9)	7,6(2)	9,2(2)
δ_{ug} [%]	14(3)	1,0(6)	4(2)	0,9(9)	1(2)	3(2)
f_{ug} [%]	0,54(2)	0,74(2)	0,71(2)	0,73(2)	0,57(2)	0,62(2)
ν_Q^{asym} [MHz]	19(4)	15(2)	16(3)	23(3)	21(3)	13,3(6)
δ_{asym} [%]	180(50)	160(30)	120(40)	110(30)	120(40)	59(6)

Tabelle A.3.: Parameter der Anpassung an die R-Werte von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in GaN:Si bei verschiedenen Mess-temperaturen.

T [K]	293	473	293	473
ν_Q^{ug} [MHz]	7,3(2)	7,32(9)	7,39(9)	7,81(9)
δ_{ug} [%]	8(3)	2(2)	0,00(1)	0,00(1)
f_{ug} [%]	80(20)	73(5)	78(7)	68(5)
ν_Q^{asym} [MHz]	13(3)	15(2)	19(3)	12,9(6)
δ_{asym} [%]	110(40)	100(20)	60(20)	100(20)

Tabelle A.4.: Parameter der Anpassung an die R-Werte von $^{111\text{m}}\text{Cd}$ in AlGaIn bei verschiedenen Al-Anteilen x bei Raumtemperatur

x	0	0,12	0,18	0,2	0,23
ν_Q^{ug} [MHz]	20,1(2)	25,4(6)	28,1(6)	28,7(5)	30,7(6)
δ_{ug} [%]	3,1(4)	19(3)	23(3)	21(2)	21(2)
f_{ug} [%]	59(2)	67(9)	89(15)	74(9)	94(15)
x	0,54	0,69	0,77	1	0,97
ν_Q^{ug} [MHz]	35,0(9)	38,7(6)	40,6(5)	41,0(4)	47,5(7)
δ_{ug} [%]	29(3)	21(2)	17(2)	7,4(9)	9(2)
f_{ug} [%]	100	100	100	61(6)	44(5)

Literatur

- [Ahn11] J.-J. Ahn et al.: *Crystallographic plane-orientation dependent atomic force microscopy-based local oxidation of silicon carbide*. *Nanoscale Research Letters* **6** (2011) 235.
- [Aka67] I. Akasaki et al.: *Infrared lattice vibration of vapour-grown AlN*. *Solid State Communications* **5** (1967) 851–853.
- [Aka98] H. Akai: *Ferromagnetism and Its Stability in the Diluted Magnetic Semiconductor (In, Mn)As*. *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3002–3005.
- [Ala08] Z. Alahmed et al.: *Polar semiconductor ZnO under inplane tensile strain*. *Phys. Rev. B* **77** (2008) 045213.
- [Amb98] O. Ambacher: *Growth and applications of Group III-nitrides*. *Journal of Physics D: Applied Physics* **31** (1998) 2653.
- [Ang97] H. Angerer et al.: *Determination of the Al mole fraction and the band gap bowing of epitaxial $Al_xGa_{1-x}N$ films*. *Applied Physics Letters* **71** (1997) 1504–1506.
- [Bar92] N. Barradas. *NNFIT the PAC MANual*. Lissabon, 1992.
- [Bar97] N. P. Barradas et al.: *Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data*. *Applied Physics Letters* **71** (1997) 291–293.
- [Bez98] E. Bezakova: *Implantation Damage in Materials Studied by Hyperfine Interactions*. Diss. Canberra, Australien: Australian National University, 1998.
- [Bie80] J. P. Biersack et al.: *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*. *Nuclear Instruments and Methods* **174** (1980) 257–269.
- [Bla96] P. Blaha et al.: *Calculation of electric hyperfine interaction parameters in solids*. *Hyp. Int.* **97-98** (1996) 1–10.

- [But89a] T. Butz: *Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations of γ -rays*. *Hyperfine Interactions* **52** (1989) 189–228.
- [But89b] T. Butz et al.: *A “TDPAC-camera”*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **284** (1989) 417–421.
- [Bäv72] U. Bäverstam et al.: *After - effects of the decay of ^{75}As and $^{197\text{m}}\text{Hg}$* . *Nuclear Physics A* **186** (1972) 500–512.
- [Chr76] J. Christiansen et al.: *Temperature Dependence of the Electric Field Gradient in Noncubic Metals*. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **24** (1976) 177–187.
- [Chu78] W.-K. Chu et al.: *Backscattering spectrometry*. 4. Aufl. Academic Press, 1978.
- [Coe05] J. Coey et al.: *Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides*. *Nat. Mater* **4** (2005) 173–9.
- [Den97] G. Denninger et al.: *Determination of electric-field gradients in semiconductors with high precision and high sensitivity*. *Phys. Rev. B* **55** (1997) 5073–5078.
- [Dev08] P. Dev et al.: *Defect-Induced Intrinsic Magnetism in Wide-Gap III Nitrides*. *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 117204.
- [Die00] T. Dietl et al.: *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*. *Science* **287** (2000) 1019–1022.
- [Die10] T. Dietl: *A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides*. *Nat Mater* **9** (2010) 965–74.
- [Don09] Y. Dong: *First-principles calculation of AlN electronic structure by doping with Mg and Cd*. *Journal of South China Normal University* **1** (2009) 55–59.
- [Fei69] F. D. Feiock et al.: *Atomic Susceptibilities and Shielding Factors*. *Phys. Rev.* **187** (1969) 39–50.
- [Fel82] L. Feldman et al.: *Materials Analysis by Ion Channeling*. New York: Academic Press, 1982.
- [Fir99] R. B. Firestone et al.: *Table of Isotopes*. 8. Aufl. New York: Wiley, 1999.
- [For85] D. Forkel et al.: *Acceptor and Donor Impurities in ZnO studied by the PAC-Method*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **46** (1985).

- [Fra65] H. Frauenfelder et al.: *ALPHA-, BETA- AND GAMMA-RAY SPECTROSCOPY*. Hrsg. von K. Siegbahn. Bd. 2. Amsterdam: North-Holland Publishing Group, 1965.
- [Fre77] K. Freitag: *Bestimmung des "Penetration"-Parameters λ der anormalen M1-Konversion des 482 keV-Übergangs in ^{181}Hf mit Hilfe der zeitlich differentiellen Beobachtung gestörter $e^- - \gamma$ -Winkelkorrelation in Beryllium*. Dissertation. Diss. Universität Bonn, 1977.
- [Gav80] A. Gavron: *Statistical model calculations in heavy ion reactions*. Phys. Rev. C **21** (1980) 230–236.
- [Ger09] T. Geruschke et al.: *Alloy and lattice disorder in Hf implanted $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x < 1$)*. Physica B: Condensed Matter **404** (2009) 4882–4885.
- [Ger10] T. Geruschke: *Defekt-Komplexe an substitutionellen Fremdatomen in Calciumfluorid*. Diss. Bonn: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2010.
- [Haa73] H. Haas et al.: *Nuclear quadrupole interaction studies by perturbed angular correlations*. The Journal of Chemical Physics **58** (1973) 3339–3355.
- [Ham10] S. Hamidi: *Implantation studies of ^{111}In in group-III nitrides ternary semiconductors*. Masterarbeit. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2010.
- [Jad97] Y. Jading et al.: *Production of radioactive Ag ion beams with a chemically selective laser ion source*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **126** (1997) 76–80.
- [Keß08] P. Keßler: *Implantationsschäden in polaren und unpolaren ZnO Einkristallen*. Diplomarb. Universität Bonn, 2008.
- [Keß11] P. Keßler et al.: *Implanted Impurities in Wide Band Gap Semiconductors*. Defect and Diffusion Forum **311** (2011) 167.
- [Kli10] C. F. Klingshirn et al.: *Zinc Oxide - From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Bd. 120. Springer Series in Materials Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [Kni95] W. Knichel: *Monte-Carlo-Simulation der Öffnungswinkelkorrektur der Detektoren der Zwölf-Detektor-Apparatur*, 1995.

- [Koc92] H. Koch: *Defekt-Fremdatom Wechselwirkungen in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium*. Diss. Bonn: Universität Bonn, 1992.
- [Kug00] E. Kugler: *The ISOLDE facility*. Hyperfine Interactions **129** (2000) 23–42.
- [Lio05] B. T. Liou et al.: *First-principles calculation for bowing parameter of wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$* . Applied Physics A: Materials Science & Processing **81** (2005) 1459–1463.
- [Liu05] C Liu et al.: *Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics **16** (2005) 555–597.
- [Lor02a] K. Lorenz et al.: *Reversible changes in the lattice site structure for In implanted into GaN*. Applied Physics Letters **80** (2002) 4531–4533.
- [Lor02b] K. Lorenz: *Implantationsstudien an Gruppe-III-Nitriden*. Diss. Bonn: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2002.
- [Lor03a] K. Lorenz et al.: *Defect Recovery in AlN and InN after Heavy Ion Implantation*. physica status solidi (c) **0** (2003) 413–416.
- [Lor03b] K. Lorenz et al.: *Implantation and annealing studies of Tm-implanted GaN*. Materials Science and Engineering: B **105** (2003) 97–100.
- [Lor04] K. Lorenz et al.: *Anomalous Temperature Dependence of the EFG in AlN Measured with the PAC-Probes ^{181}Hf and ^{111}In* . Hyperfine Interactions **158** (2004) 273–279.
- [Lor07] K. Lorenz et al.: *Temperature dependence of the electric field gradient in GaN measured with the PAC-probe ^{181}Hf* . Hyperfine Interactions **177** (2007) 89–95.
- [Lor12] K. Lorenz. *Private Mitteilung*. 2012.
- [Mar69] H. P. Maruska et al.: *The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN*. Applied Physics Letters **15** (1969) 327–329.
- [Mar90] G. Marx: *Aufbau und Test einer RTA - Kurzzeit-Temper-Anlage*. Diplomarb. Universität Bonn, 1990.
- [McM60] H. McMahon et al.: *A New Low-Temperature Gas Expansion Cycle*. Adv. Cryog. Eng. **5** (1960) 354.
- [Mir12] S. M. C. Miranda et al.: *Ion implantation of Cd and Ag into AlN and GaN*. physica status solidi (c) **9** (2012) 1060–1064.
- [Mor09] H. Morkoç et al.: *Zinc Oxide*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, 2009.

- [Möl92] A. Möller: *Aufbau und Test eines elektronischen Temperaturreglers für die RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage*. Diplomarb. Universität Bonn, 1992.
- [Mül09] K. Müller: *Hyperfeinwechselwirkungen von ^{100}Pd in Ru, RuO_2 und RuGa_3* . Diplomarb. Universität Bonn, 2009.
- [Nau05] J. Nause et al.: *Pressurized melt growth of ZnO boules*. *Semiconductor Science and Technology* **20** (2005) 45.
- [Nie09] J. Niederhausen: *Temperaturverhalten eines Indium-Defekt-Komplexes in Aluminiumnitrid*. Diplomarb. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2009.
- [Néd07] R. Nédélec: *Seltene Erden in GaN und ZnO untersucht mit der PAC-Methode*. Diss. Bonn: Universität Bonn, 2007.
- [Ohn96] H. Ohno et al.: *(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs*. *Applied Physics Letters* **69** (1996) 363–365.
- [Pen00] J. Penner: *Lokale Gitterumgebung von Indium in GaN, AlN und InN*. Diss. Bonn: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, 1900.
- [Rey04] D. C. Reynolds et al.: *High-quality, melt-grown ZnO single crystals*. *Journal of Applied Physics* **95** (2004) 4802–4805.
- [Rit05] E. Rita et al.: *PAC studies of implanted ^{111}Ag in single-crystalline ZnO*. *Hyperfine Interactions* **158** (2005) 395–400.
- [Rus01] F. Ruske: *Indiumimplantation in Galliumnitrid untersucht mit der γ - γ Winkelkorrelationsmethode*. Diplomarb. Bonn: Universität Bonn, 2001.
- [Sat08] W. Sato et al.: *Local fields and conduction-electron behavior at impurity sites in indium-doped ZnO*. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78** (2008) 045319.
- [Sch03] K. Schwarz et al.: *Solid state calculations using WIEN2k*. *Comput. Mater. Sci.* **28** (2003) 259–273.
- [Sch07] J. Schmitz: *PAC-Untersuchungen an Gruppe-III-Nitridhalbleitern mit der Sonde ^{111}In* . Diplomarb. Bonn, 2007.
- [Sch11] G. Schatz et al.: *Nukleare Festkörperphysik. 4*. Wiesbaden: Vieweg & Teubner, 2011.
- [Sea80] R. E. J. Sears: *^{27}Al nuclear-magnetic shielding in aluminum group-V semiconductors*. *Phys. Rev. B* **22** (1980) 1135–1140.

- [Sek00] T. Sekiguchi et al.: *Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization*. Journal of Crystal Growth **214–215** (2000) 72–76.
- [Sim11] R. E. Simon: *Implantation studies on silicon doped group-III nitride semiconductors*. Masterarbeit. Bonn: Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2011.
- [Sin08] B. Singh: *Nuclear Data Sheets for A = 100*. Nuclear Data Sheets **109** (2008) 297–516.
- [Sin12] B. Singh et al.: *Nuclear Data Sheets for A = 77*. Nuclear Data Sheets **113** (2012) 1115–1314.
- [SR93] M. Schulz-Rojahn: *Aufbau und Test eines PAC-Messofens und TDPAC Messungen am System ^{111}In in AgGaS_2* . Diplomarb. Bonn: Universität Bonn, 1993.
- [Ste07] M. Steffens: *Hyperfeinwechselwirkung in dünnen Schichten des Gate-Dielektrikums HfO_2* . Masterarbeit. Bonn: Universität Bonn, 2007.
- [Ste08] B. Steitz: *Der Indium-Defektkomplex in AlN*. Diplomarbeit. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2008.
- [Tan06] Y. Taniyasu et al.: *An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres*. Nature **441** (2006) 325–8.
- [Tar08] O. B. Tarasov et al.: *LISE++: Radioactive beam production with in-flight separators*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **266** (2008) 4657–4664.
- [Tor72] J. B. Torrance et al.: *Bound Magnetic Polarons and the Insulator-Metal Transition in EuO* . Phys. Rev. Lett. **29** (1972) 1168–1171.
- [Uhr98] M. Uhrmacher et al.: *Preparation of ion-implanted and sub-monolayer ^{111}In -tracer layers for perturbed angular correlation analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **139** (1998) 306–312.
- [Val10] R. Valentini: *Winkelkorrelationsuntersuchungen an Seltenen Erden in Halbleiter mit großer Bandlücke*. Diss. Bonn: Universität Bonn, 2010.
- [Veg21] L. Vegard: *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei **5** (1921) 17–26.
- [Via79] R. Vianden et al.: *The quadrupole interaction of ^{100}Rh in various intermetallic compounds of palladium*. Hyp. Int. **7** (1979) 247–252.

- [Vri06] B. D. Vries: *Lattice site location of impurities in group III nitrides using emission channeling*. Diss. Leuven, Belgium: Katholieke Universiteit Leuven, 2006.
- [Wah98] U. Wahl et al.: *Electron emission channeling with position-sensitive detectors*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **136–138** (1998) 744–750.
- [Wal98] C. G. V. d. Walle et al.: *Theory of doping and defects in III–V nitrides*. Journal of Crystal Growth **189–190** (1998) 505–510.
- [Wu03] J. Wu et al.: *Universal bandgap bowing in group-III nitride alloys*. Solid State Communications **127** (2003) 411–414.
- [Yun04] S. Y. Yun et al.: *First-principles calculations on magnetism of transition metal doped zinc oxide*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272–276** (2004) E1563 –E1564.
- [Zen51a] C. Zener: *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*. Phys. Rev. **81** (1951) 440–444.
- [Zen51b] C. Zener: *Interaction between the d-Shell in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*. Phys. Rev. **82** (1951) 403–405.
- [Zha08] Y. Zhang et al.: *Native defect properties and p-type doping efficiency in group-IIA doped wurtzite AlN*. Phys. Rev. B **77** (2008) 035201.
- [Zie85] J. Ziegler et al.: *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*. New York: Pergamon, 1985.
- [Özg05] Ü. Özgür et al.: *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics **98** (2005) 041301.
- [Özg10] Ü. Özgür et al.: *ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects*. Proceedings of the IEEE **98** (2010) 1255–1268.

Veröffentlichungen zu dieser Arbeit

P. Kessler, K. Müller, T. Geruschke, H. Timmers, A. P. Byrne und R. Vianden

Search for ferromagnetic ordering in Pd doped wide band gap semiconductors GaN and ZnO

Hyperfine Interactions, **197** (2010) 155-158

P. Kessler, K. Lorenz, S.M.C. Miranda, J.G. Correia, K. Johnston, R. Vianden und the Isolde Collaboration

An In-defect complex as a possible explanation for high luminous efficacy of InGaN and AlInN based devices

Hyperfine Interactions **97** (2010) 187-191

P. Keßler, K. Lorenz und R. Vianden

Implanted Impurities in Wide Band Gap Semiconductors

Defect and Diffusion Forum **311** (2011) 167-179

P. Kessler, K. Lorenz, S.M.C. Miranda, R. Simon, J.G. Correia, K. Johnston, R. Vianden und the ISOLDE collaboration

Cd doping of AlN via ion implantation studied with perturbed angular correlation

physica status solidi (c) **9** (2012) 1032-1035

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei meiner Dissertation geholfen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden, der mir diese Arbeit ermöglicht und mich dabei immer voll unterstützt hat.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Karl Maier der freundlicherweise das Zweitgutachten übernommen hat.

Besonders danken möchte ich auch Dr. Kathrina Lorenz für die die RBS-Berechnungen, die vielen konstruktiven Gespräche und die großartige Zusammenarbeit.

Für die Betreuung der Experimente und die freundliche Unterstützung an der Australian National University und der University of New South Wales möchte ich mich bei Thomas Bierschenk, Prof. Aidan P. Byrnes, Assoc. Prof. Heiko Timmers, Prof. Marc C. Ridgway und für die Gastfreundschaft bei Jacob Warner und Michelle J. Pisani bedanken.

Großer Dank gilt auch den Kollegen am CERN, die mir bei den Experimenten dort tatkräftig unter die Arme gegriffen haben: Dr. Karl Johnston, Dr. João G. Martins Correia und Dr. Tania M. Mendonca.

Meiner Arbeitsgruppe danke ich für die schöne Zeit und die vielen unterhaltsamen Stunden. Als da wären: Thorsten Adolphs, Ishita Agarwal, Marius Arenz, Katalin Biró, Yamil Chain, Valentin Germic, Dr. Thomas Gerschke, Sahar Hamidi, Timo Heepenstrick, Matthias Heinrichs, Christian Karrasch, Henning Kuhn, Philipp Krumbholz, Juliana Marques Ramos, Krystyna Müller, Dr. Ronan Nédélec, Jens Niederhausen, Dr. Jakob Penner, Rita Przewodnik, Dr. Makhsud Rasulbaev, Ronnie Simons, Benjamin Slawski, Michael Steffens und Dr. Riccardo Valentini.

Jenny Jung, Sarah Keßler, Sandra Paulus und Dr. Nicole Santen danke ich für die Hilfe bei den Korrekturen.

Mein Dank geht auch an das Team des Bonner Isotopenseparators, welches die Implantationen durchgeführt hat: Herr Priv. Doz. Dr. Paul-Dieter Eversheim und ganz besonders Cornelia Noll, Siegfried Hinderlich und Albert Dahl.

Ich danke auch den vielen Helfern im Institut: vor allem Magret Balci, Andrea Kehr, Barbara Mosblech und Mechthild Paus, die mir bei bürokratische Hürden immer eine große Hilfe waren.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Auslandsaufenthalte und Experimente bedanke ich mich bei der Australian National University, dem DAAD, ENSAR, der Group of Eight und der ISOLDE Collaboration.

Ganz besonders danke ich meiner Freundin Sandra, meiner Familie und meinen Freunden, die mich während des Studiums und der Promotion unterstützt und begleitet haben.