

Diplomarbeit in Physik
angefertigt im
Helmholtz - Institut für Strahlen- und Kernphysik

PAC-Untersuchungen an
Gruppe-III-Nitridhalbleitern
mit der Sonde ^{111}In

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

von
Julianna Schmitz

Bonn, Mai 2007

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

Referent: Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden

Koreferent: Prof. Dr. Karl Maier

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 21. Mai 2007

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Die Nitridhalbleiter AlN, GaN und InN	5
2.1 Kristallstruktur	5
2.2 Herstellung	6
3. Die Messmethode	9
3.1 Die γ - γ Winkelkorrelation	9
3.1.1 Theorie der ungestörten γ - γ Winkelkorrelation	9
3.1.2 Theorie der gestörten γ - γ Winkelkorrelation	10
3.2 ^{111}In als Sondenkern	14
3.3 Die Messapparatur	16
3.4 Die Analyse der Daten	17
4. Präparation der Proben	19
4.1 Implantation	20
4.2 Tempern	21
4.3 Ofen	21
4.4 Kryostat	22
5. Messungen	23
5.1 Messungen an AlN	23
5.1.1 Optimierung des Implantationswinkels	23
5.1.2 Temperprogramm an AlN	25
5.1.3 Temperaturabhängige Messungen an AlN	29
5.1.4 Diskussion	32
Ausheilverhalten	32
Temperaturabhängigkeit	35
Mögliche Defekte	38
5.2 Messungen an InN	40
5.2.1 Temperprogramm an InN	40
Messungen an der $0,25\,\mu\text{m}$ InN-Probe	41
Messungen an der InN-Probe mit GaN Pufferschicht	44
5.2.2 Temperaturabhängige Messungen an InN	46

5.2.3	Diskussion	47
5.3	Messungen an GaN	49
5.3.1	Temperprogramm an GaN	49
5.3.2	Diskussion	53
6.	Zusammenfassung	55
A.	Anhang	57
A.1	Sonden in Saphir-Umgebung	57
A.2	Orientierungsmessungen	58
A.3	Orientierungsmessungen an AlN	59
A.4	Orientierungsmessungen an InN	60
A.5	Orientierungsmessungen an GaN	61
A.6	Raumtemperaturmessungen an AlN in Probenhalter, Ofen und Kryostat	62
A.7	Ausheilprogramm an AlN	63
A.8	Temperaturabhängige Messungen an AlN	64
A.9	Abstand verschiedener N-Gitterplätze von der Sonde	65
A.10	Reversibilität der temperaturabhängigen Messungen an AlN . . .	66
A.11	Bestimmung der Bindungsenergie des Defektes an die Sonde . . .	66
A.12	Ausheilprogramm an InN	67
A.13	Ausheilprogramm an GaN	68
	Literaturverzeichnis	69
	Danksagung	73

Kapitel 1

Einleitung

Die Gruppe III-Nitridhalbleiter, allen voran GaN, erfahren seit geraumer Zeit ein großes Forschungsinteresse. Dies liegt vor allem daran, dass sich aus ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vielfältige Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

So können sie wegen ihrer Härte und hohen chemischen und thermischen Stabilität als Schutzschichten verwendet werden. Auch zeigen die Gruppe III-Nitride wegen ihres polaren Aufbaus piezoelektrische Eigenschaften.

Die größte Bedeutung hat aber ihre große direkte Bandlücke. Sie geht von 1,9 eV für InN über 3,4 eV für GaN bis 6,2 eV für AlN. In letzter Zeit gibt es Ansätze [WAL06], welche die Bandlücke von InN durch optische Methoden im Bereich von knapp 0,7 eV viel niedriger bestimmen.

Weil auch ternäre Verbindungen der Summenformel $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ gebildet werden können, bietet sich die Möglichkeit zur Herstellung optischer Bauteile, die das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes abdecken (s. Abb. 1.1).

Durch die große Bandlücke und die hohe chemische Widerstandsfähigkeit sind auch Anwendungen als Sensoren im Hochtemperaturbereich bzw. in aggressiven chemischen Umgebungen möglich.

Technisch wird zur Strukturierung und Dotierung von Halbleiterbauteilen oft die Ionenimplantation verwendet. Dabei können Atome in den Kristall eingebracht und deren Konzentration und Tiefe besser kontrolliert werden, als z.B. bei der Eindiffusion. Nachteilig ist dabei die Schädigung des Kristalls durch hochenergetische Wechselwirkungen der eingestrahlten Atome mit den Gitteratomen. Dies kann bei hohen Dosen sogar eine völlige Zerstörung des Kristallgitters bewirken. Durch thermische Behandlung können geringere Gitterschädigungen rückgängig gemacht werden, man spricht von Ausheilen.

Dieses Ausheilen ionenimplantierter Nitridhalbleiter ist bereits in einigen Arbeiten untersucht worden [LOR02, RUS01], doch ergaben sich Fragen, die ungeklärt blieben. So trat bei Indium-implantiertem GaN beim Ausheilen eine Defektfre-

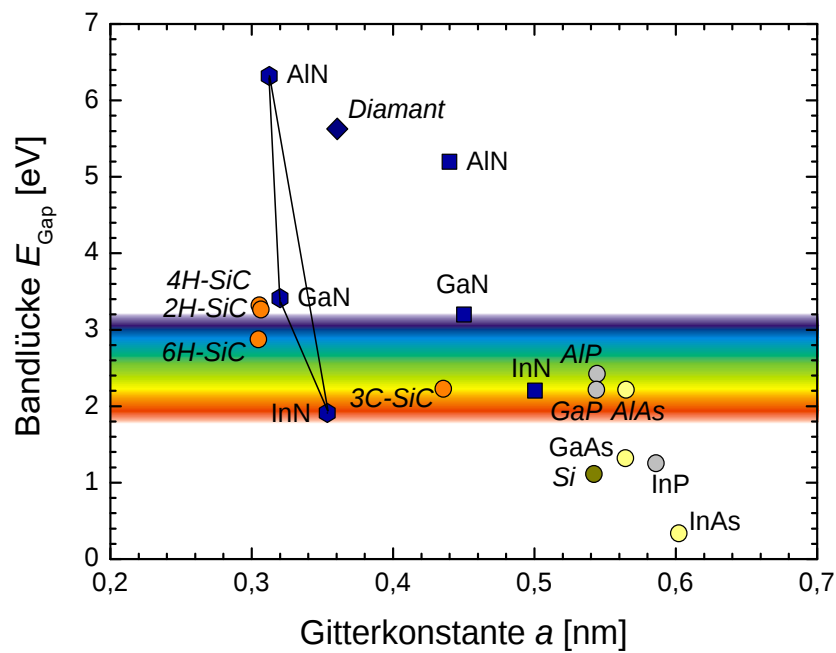


Abbildung 1.1: Bandlücken der Gruppe III-Nitridhalbleiter und anderer Halbleiter mit großer Bandlücke in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a . Andere Arbeiten [WAL06] messen eine Bandlücke für InN von knapp 0,7 eV. Die ternären Verbindungen sind auf den Seiten des Dreiecks InN, GaN, AlN anzusiedeln. Es wird deutlich, dass deren Bandlücken im Energiebereich des sichtbaren Lichtes liegen.

quenz auf, die bei hohen Temperaturen verschwand und bei Raumtemperatur wieder auftauchte. Ein ähnliches, reversibles Verhalten deutete sich bei Messungen in AlN an. Auf Grund der geringen AlN Schichtdicke, wurde der Effekt aber durch eine Wechselwirkung im Saphirsubstrat überlagert und konnte nicht genauer untersucht werden.

Die große Lichtausbeute von GaN LEDs trotz der mit $10^{10} \frac{1}{\text{cm}^2}$ relativ hohen Versetzungsdichte dieser Bauteile war immer sehr rätselhaft. Bei Bauteilen aus anderen Halbleitern führen derartig hohe Versetzungsdichten zur strahlungsfreien Rekombination der Ladungsträger und damit zu einer sehr geringen Lichtausbeute. Seit den 90-er Jahren ging man davon aus, dass durch das Hinzudotieren von Indium die Emission aus Strukturen kommt, welche Indium reiche Cluster bilden. Dadurch würden die Ladungsträger von den Versetzungen ferngehalten. Neuere Untersuchungen mit hochauflösenden Feldionenmikroskopen stellen diese Vermutung in Frage [GAL07]. Sie sehen eine statistische Verteilung der Indium-Atome über die implantierten Gebiete und kein Indiz für In-reiche Cluster. Ein anderer Mechanismus, der die Ladungsträger außerhalb der Versetzungen lokalisieren und deren strahlungsfreie Rekombination vermeiden könnte, wäre beispielsweise ein Defekt, der sich an die Dotieratome anlagert.

Dieses Verhalten deuten, wie bereits erwähnt, vorangegangene Untersuchungen mit der verwendeten Messmethode an. Daher schließt diese Arbeit an die vorigen an und untersucht die Nitridhalbleiter AlN, GaN und InN auf ihr Ausheilverhalten nach der Implantation von ^{111}In . Zusätzlich untersucht sie auch die temperaturabhängigen Veränderungen, die sich in der direkten Umgebung des Indiums im Nitridhalbleiter ergeben.

Das ^{111}In dient hier als PAC-Sonde. PAC (Perturbed Angular Correlation) ist eine festkörperphysikalische Untersuchungsmethode, die durch elektrische Quadrupolwechselwirkung sensitiv ist auf die unmittelbare elektronische Umgebung der Sondenatome.

Auf Grund ihrer Struktur tragen die Guppe-III-Nitride einen intrinsischen Feldgradienten, der durch lokale Störungen wie Kristalldefekte verändert wird und durch seine Wechselwirkung mit der Sonde gemessen werden kann.

Kapitel 2 gibt einen kurzen Überblick über die Eigenschaften und Herstellung der Nitridhalbleiter. Danach gehe ich in Kapitel 3 auf die Methode der PAC ein, erkläre ihren theoretischen Hintergrund und die Rolle, die dem Sondenkern ^{111}In dabei zukommt. Desweiteren wird die experimentelle Umsetzung erläutert.

Kapitel 4 befasst sich mit den verwendeten Proben und ihrer Vorbereitung für die anschließenden Messungen.

Im Anschluss daran werden in Kapitel 5 die Messergebnisse der Ausheilprogramme und temperaturabhängigen Messungen dargestellt und diskutiert. Danach wird in Kapitel 6 eine Zusammenfassung der Arbeit gegeben.

Kapitel 2

Die Nitridhalbleiter AlN, GaN und InN

2.1 Kristallstruktur

Die Verbindungen der Elemente der dritten Hauptgruppe und Stickstoff treten in drei verschiedenen Kristallstrukturen auf. Diese sind die Wurtzit-, die Zinkblende- und die Steinsalzstruktur. Unter normalen Bedingungen ist nur die Wurtzitstruktur thermodynamisch stabil. Auch die verwendeten Proben lagen in dieser Kristallstruktur vor.

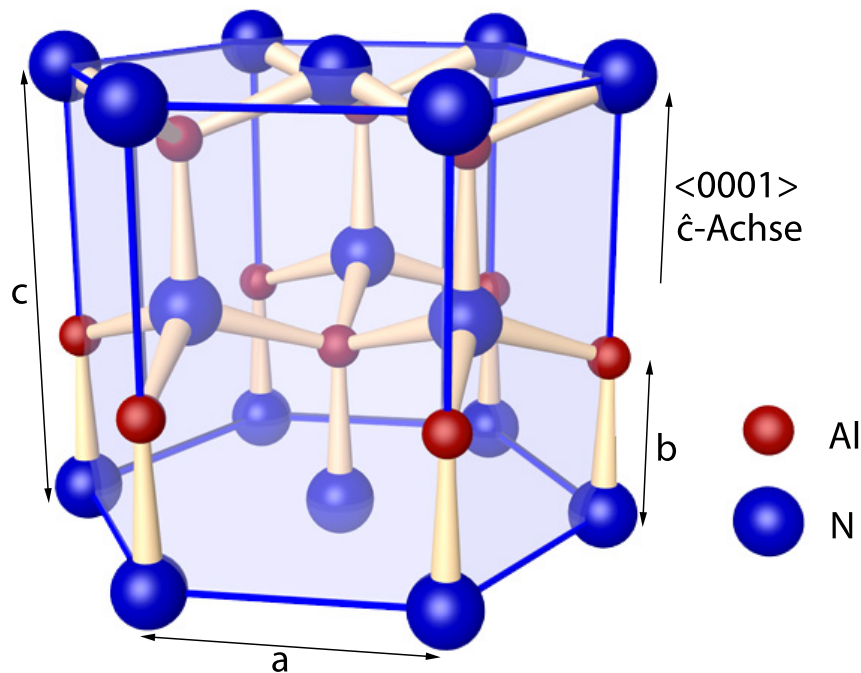


Abbildung 2.1: Wurtzitstuktur der Gruppe-III-Nitridhalbleiter am Beispiel AlN. Bei den anderen Gruppe-III-Nitridhalbleitern werden die eingezeichneten Al-Atome durch das andere III-Element ersetzt.

Der Wurtzitstruktur liegt die hexagonale Einheitszelle mit ihren Gitterkonstanten a und c zu Grunde (s. Abb. 2.1). Die Struktur selbst wird durch zwei hexagonal dichtest gepackte Untergitter gebildet, von denen eines mit Stickstoffatomen, das andere mit Atomen der Gruppe III besetzt ist. Diese Untergitter sind in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung, auf der sogenannten c -Achse, gegeneinander verschoben. Bei einer idealen Wurtzitstruktur beträgt diese Verschiebung $b=3/8 c$ und wird oft mit den sogenannten u -Parameter ausgedrückt: $u=b/c$. Auf diese Weise ergibt sich in c -Richtung die Stapelfolge ABABA, bei der jedes Atom tetraedrisch von vier nächsten Nachbaratomen der anderen Atomsorte umgeben ist.

Zu erwähnen ist noch, dass auf diese Weise kein Ionenkristall zu Stande kommt, doch durch den großen Elektronegativitätsunterschied der Konstituenten sind die Bindungen sehr polar und daher stark. Das äußert sich in einer großen Stabilität der Nitridhalbleiter.

Weil in den Nitridhalbleitern sich die Bindungslängen in c -Richtung von den übrigen unterscheiden, resultiert das in einer unsymmetrischen Ladungsverteilung und damit in einem intrinsischen elektrischen Feldgradienten.

Einige Daten von AlN, GaN und InN sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

	AlN	GaN	InN
Gitterkonstante a in [Å]	3,112	3,189	3,533
Gitterkonstante c in [Å]	4,982	5,185	5,693
u -Parameter	0,382	0,377	0,379
Bandlücke in [eV]	6,2	3,4	1,9
Schmelzpunkt in [K]	3273	2773	1373
Dichte in [g cm ⁻³]	3,23	6,15	6,81
Thermische Ausdehnung $\frac{\Delta a}{a}$ in [K ⁻¹]	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Thermische Ausdehnung $\frac{\Delta c}{c}$ in [K ⁻¹]	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 2.1: Kristallparameter und Eigenschaften von AlN, GaN und InN bei 300 K [MOR99, IOFFE, WEI96]

2.2 Herstellung

Zur Herstellung der Nitridhalbleiter sind geeignete Substrate nötig, auf welche die Nitridschicht epitaktisch aufwachsen kann.

Damit die Schicht möglichst einkristallin aufwächst, müssen die Struktur und die Gitterparameter des Substrates möglichst genau mit denen des Nitridhalbleiters übereinstimmen. Weil meistens auf der c -Ebene aufgewachsen wird, ist natürlich die Übereinstimmung der a -Gitterkonstanten wichtiger. Wünschenswert ist auch

ein ähnliches thermisches Verhalten, da der Kristall bei hohen Temperaturen entsteht und auch nach dem Abkühlen noch unverspannt und defektarm bleiben sollte.

Am häufigsten wird Saphir als Substrat verwendet. Er ist zwar hexagonal, hat aber mit $a=4,758 \text{ \AA}$ eine größere Gitterkonstante als die Gruppe-III-Nitride. Auf diese Weise erhielt man eine Gitterfehlانpassung zu GaN von 49%. Da die Gruppe-III-Nitride am Substrat aber geometrisch günstiger aufwachsen, beträgt sie beispielsweise bei GaN nur 16%. Auch ist die thermische Ausdehnung von Saphir mit $\frac{\Delta a}{a} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ größer als die der Nitridhalbleiterschicht. Trotz dieser Nachteile wird Saphir so häufig verwendet, weil er kostengünstig ist, thermisch sehr stabil und leicht erhältlich. Alternative Materialien wie SiC, Si, ZnO oder andere sind schwieriger zu Handhaben und teurer.

Um qualitativ bessere Einkristalle zu erhalten, wächst man oft unter dem eigentlichen Kristall eine Pufferschicht auf, die aus einem anderen Nitridhalbleiter oder demselben Material mit geringerer Qualität besteht.

Das größte Problem bei der Herstellung bildet der hohe Stickstoff Dampfdruck und damit seine geringe Löslichkeit in den Gruppe-III-Elementen. Einen stöchiometrischen Einbau des Stickstoffs erreicht man durch Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) oder Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE), durch Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) und durch Molecular Beam Epitaxy (MBE).

Bei den erst genannten Herstellungsverfahren reagieren Dämpfe aus Methyl- bzw. Chlor-Verbindungen des Gruppe III-Elements auf dem Substrat mit NH_3 -Gas zu Nitriden und lagern sich dort an. Dafür sind hohe Wachstumstemperaturen nötig. Niedrigere Wachstumstemperaturen sind durch MBE möglich. Hier werden Atomstrahlen aus elementarem N und dem jeweiligen Gruppe-III-Element durch ein Vakuum auf das Substrat gelenkt. Eine genauere Beschreibung der Techniken ist in der Literatur zu finden [MOR99].

Kapitel 3

Die Messmethode

3.1 Die γ - γ Winkelkorrelation

3.1.1 Theorie der ungestörten γ - γ Winkelkorrelation

Zerfällt ein angeregter Kern unter Emission eines γ -Quants, so unterliegt die Emissionsrichtung relativ zum Kernspin einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Sie ist also nicht isotrop.

Im Allgemeinen sind die Kernspins eines Festkörpers aber statistisch verteilt ohne eine bestimmte Vorzugsrichtung. In diesem Fall erfolgt die Emission der γ -Quanten aller Zerfälle isotrop.

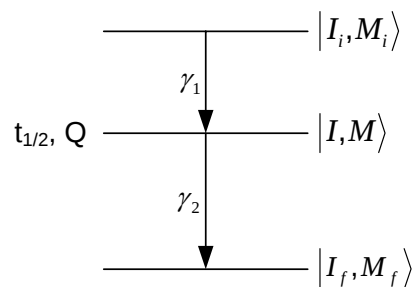


Abbildung 3.1: γ - γ -Kaskade: Der angeregte Kern geht aus dem Anfangszustand $|I_i, M_i\rangle$ unter Emission eines ersten γ -Quants γ_1 in den Zwischenzustand $|I, M\rangle$ über. Dieser hat eine bestimmte Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}}$ und ein Kernquadrupolmoment Q . Von dort aus zerfällt er in den Endzustand $|I_f, M_f\rangle$ unter Emission eines zweiten γ -Quants.

Dennoch ist unter Ausnutzung einer γ - γ -Kaskade (Abb. 3.1) die Beobachtung der Winkelkorrelation in Koinzidenz möglich. Dabei nutzt man aus, dass der angereg-

te Kern aus dem Anfangszustand $|I_i, M_i\rangle$ unter Emission eines ersten γ -Quants γ_1 in den Zwischenzustand $|I, M\rangle$ übergeht und von dort aus in den Endzustand $|I_f, M_f\rangle$ unter Emission eines zweiten γ -Quants zerfällt.

Durch die Messung von γ_1 in einer bestimmten Richtung, die ja durch den Detektor vorgegeben ist, trifft man eine Vorauswahl an Kernen, deren Kernspins gleich orientiert sind. Das führt zu einer Ungleichbesetzung der M -Unterzustände des Zwischenniveaus. Die Abstrahlung von γ_2 erfolgt dann wegen der Drehimpulserhaltung anisotrop.

In der Literatur ist die Theorie der gestörten Winkelkorrelation ausführlich beschrieben [SCH97, FRA79]. Man findet dort für die Wahrscheinlichkeit, dass γ_1 in Richtung $\vec{k}_1$ und γ_2 in Richtung $\vec{k}_2$ ausgesendet wird folgenden Ausdruck:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{M_i, M_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | H_2 | M \rangle \langle M | H_1 | M_i \rangle \right|^2 \quad (3.1.1)$$

H_1 und H_2 beschreiben die Wechselwirkung, die den jeweiligen Übergang bewirkt und σ_1 bzw. σ_2 die Polarisation der Quanten.

Berechnet man die Matrixelemente und führt die Summation aus, so erhält man formal:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_{k \text{ gerade}}^{k_{max}} A_k(1) A_k(2) P_k(\cos \theta) \quad (3.1.2)$$

Dabei ist k ein Laufindex, es gilt: $0 \leq k \leq \text{Min}\{2I, l_1 + l'_1, l_2 + l'_2\}$. Wegen der Paritätserhaltung muss k gerade sein.

Verwendet man wie in vorliegender Arbeit den Sondenkern ^{111}In , so ist der Kernspin des Zwischenzustandes $I = \frac{5}{2}$ und die Multipolarität $l_i = 1$ bzw. 2. Darum ist in diesem Fall $k_{max} = 4$.

Die Koeffizienten $A_k(1)$ und $A_k(2)$ sind nur vom ersten bzw. zweiten Übergang abhängig. $P_k(\cos \theta)$ sind die Legendrepolynome in Abhängigkeit vom Winkel θ , den die Ausstrahlungsrichtungen $\vec{k}_1, \vec{k}_2$ der γ -Quanten einschließen.

3.1.2 Theorie der gestörten γ - γ Winkelkorrelation

Erfährt der Sondenkern eine Hyperfeinwechselwirkung mit einem äußeren elektromagnetischen Feld, so kommt es während der endlichen Lebensdauer des Zwischenzustandes $|I, M\rangle$ zu einer Umbesetzung der magnetischen Unterzustände dieses Niveaus. Die Aussendung des zweiten Quants erfolgt aus einem anderen Unterzustand ($|M_b\rangle$) als dem, in den der Kern durch den ersten γ -Übergang gelangt war ($|M_a\rangle$). Die zeitliche Veränderung des Zwischenzustandes kann durch

einen Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ beschrieben werden:

$$|M_a\rangle \rightarrow \Lambda(t)|M_a\rangle = \sum_{M_b} |M_b\rangle \langle M_b|\Lambda(t)|M_a\rangle \quad (3.1.3)$$

Diese zeitliche Veränderung des Zwischenzustandes führt zu einer Präzession der Ausstrahlcharakteristik, was sich bei einer Koinzidenzmessung der beiden Quanten in einer veränderten Zählrate bemerkbar macht (s. Abb. 3.2).

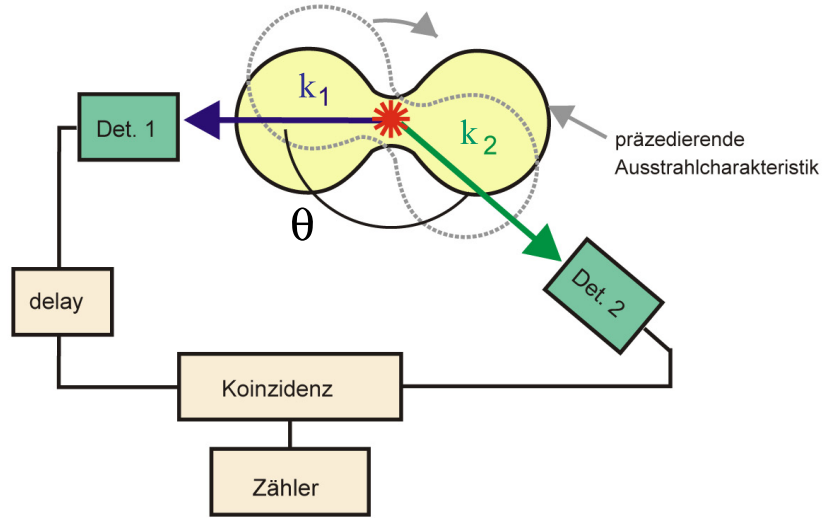


Abbildung 3.2: Prinzip der Messung der gestörten γ - γ Winkelkorrelation

Über die Messung der gestörten γ - γ Winkelkorrelation werden Rückschlüsse auf die Stärke und Symmetrie der Wechselwirkung möglich.

Ersetzt man in Gl.3.1.1 $|M_a\rangle$ durch $\Lambda(t)|M_a\rangle$, so erhält man

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{M_i, M_f, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M \langle M_f | H_2 \Lambda(t) | M \rangle \langle M | H_1 | M_i \rangle \right|^2 \quad (3.1.4)$$

Daraus erhält man die allgemein gültige Form der zeitabhängigen Winkelkorrelation:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_k(1) A_k(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} \quad (3.1.5)$$

$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ ist der sogenannte Störfaktor, er beschreibt den Einfluss der äußeren Störung auf die Sonde. Es gilt:

$$\begin{aligned}
G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = & \sum_{M_a, M_b} (-1)^{2I+M_a+M_b} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M'_a & -M_a & N_1 \end{pmatrix} \\
& \times \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M'_b & -M_b & N_2 \end{pmatrix} \langle M_b | \Lambda(t) | M_a \rangle \langle M'_b | \Lambda(t) | M'_a \rangle^* \quad (3.1.6)
\end{aligned}$$

Es gilt weiterhin: $0 \leq k_i \leq \text{Min}\{2I, l_i + l'_i\}$ und k_i gerade. Außerdem ist $|N_i| \leq k_i$ und $N_i = M'_i - M_i$. Die $Y_{k_i}^{N_i}$ sind die Kugelflächenfunktionen und die Winkel θ_i und ϕ_i gehen aus Abb. 3.3 hervor.

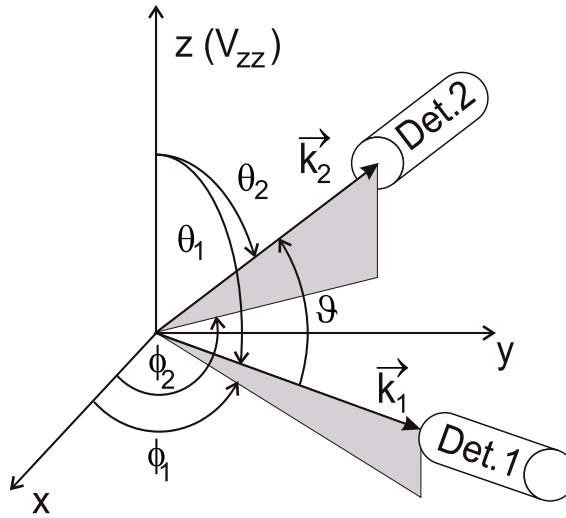


Abbildung 3.3: Geometrie der γ - γ -Winkelkorrelation

Im Festkörper erzeugt nun die Verteilung der elektrischen Ladungen ein statisches Potential $\phi(\vec{r})$ am Sondenkernort. Um die Energie des Kerns im äußeren Feld zu erhalten, lässt sich das Potential entwickeln. Es fällt auf, dass der erste relevante Term die Quadrupolwechselwirkung vermittelt. Diese zweite Ableitung des Potentials am Kernort ist als der elektrische Feldgradient (EFG) definiert:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \quad (3.1.7)$$

Wenn sich am Sondenkernort keine felderzeugenden Ladungen befinden, gilt die Laplacegleichung $\Delta\phi = 0$. Dadurch ist $\sum V_{ij} = \Delta\phi = 0$. Damit ist der Feldgradient-Tensor spurlos und kann diagonalisiert werden. Man wählt die Achsen so, dass $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$.

Wegen $\sum V_{ij} = 0$ reichen zur Beschreibung des EFG zwei Parameter aus. Dafür nutzt man V_{zz} und eine neu eingeführte Größe, den Asymmetrieparameter η .

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{mit } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3.1.8)$$

Im Falle eines axialsymmetrischen EFG, dh. $\eta = 0$, ist die Wechselwirkungsenergie mit einem Kern im Zustand $|I, M\rangle$:

$$E_Q = \frac{3M^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} e Q V_{zz} \quad (3.1.9)$$

Daher ist die Energieaufspaltung zweier Unterzustände M und M'

$$E_Q(M) - E_Q(M') = \frac{3e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} |M^2 - M'^2| \quad (3.1.10)$$

Man führt nun die Quadrupolfrequenz ω_Q ein

$$\omega_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (3.1.11)$$

Damit kann man die Übergangsfrequenzen ω_n zwischen den Unterzuständen schreiben als

$$\omega_n = \frac{E_Q(M) - E_Q(M')}{\hbar} = 3 |M^2 - M'^2| \omega_Q \quad (3.1.12)$$

Für axialsymmetrische EFG sind die niedrigsten Übergangsfrequenzen zwischen zwei Unterzuständen also

$$\omega_0 = 3 \omega_Q \quad \text{für ganzzahlige Kernspins } I$$

$$\omega_0 = 6 \omega_Q \quad \text{für halbzahlige Kernspins } I$$

Für ^{111}In ist $I = \frac{5}{2}$. In diesem Falle sind die Übergangsfrequenzen (Abb. 3.4)

$$\omega_1 = 1 \omega_0 = 6 \omega_Q$$

$$\omega_2 = 2 \omega_0 = 12 \omega_Q$$

$$\omega_3 = 3 \omega_0 = 18 \omega_Q$$

Oft ersetzt man ω_Q durch die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q .

$$\nu_Q = \frac{4I(2I-1)}{2\pi} \omega_Q = \frac{e Q V_{zz}}{h} \quad (3.1.13)$$

Für $I = \frac{5}{2}$ erhält man

$$\nu_Q = \frac{20}{\pi} \omega_Q = \frac{10}{3\pi} \omega_0 \quad (3.1.14)$$

Mit diesen neu eingeführten Größen lässt sich die Winkelkorrelation aus Gl. 3.1.5 für Spezialfälle vereinfachen, so gilt für ^{111}In in poly- aber auch in einkristallinen Proben

$$W(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t) = 1 + A_{22} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \quad (3.1.15)$$

mit

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{n=0}^3 s_{kn}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, \eta) \cos(\omega_n(\eta, V_{zz})t) \quad (3.1.16)$$

Die Störfunktion setzt sich demnach aus einer Summe von Cosinusfunktionen der Übergangsfrequenzen ω_n zusammen, die wiederum von η und V_{zz} abhängen. Diese Cosinusfunktionen werden abhängig von der Geometrie der gesamten Anordnung mit den s_{kn} gewichtet. Daher hängen diese Gewichtungsfaktoren von den auftretenden Winkeln und dem Asymmetrieparameter ab. Auch die Anisotropiekoeffizienten der verwendeten Sonde gehen darin ein.

3.2 ^{111}In als Sondenkern

Damit ein Kern als PAC Sonde eingesetzt werden kann, muss er gewissen Anforderungen genügen. So muss das Zwischenniveau der γ - γ -Kaskade eine ausreichend lange Lebensdauer besitzen, um innerhalb der Zeitauflösung der Messapparatur eine Wechselwirkung zu erfahren. Andererseits muss sie aber kurz genug sein, um Zufallskoinzidenzen und damit den Untergrund zu minimieren. Auch sollte das Quadrupolmoment des Zwischenniveaus möglichst groß sein. Dadurch wird ω_Q groß und innerhalb der Wechselwirkungsdauer messbar.

Je größer die Anisotropiekoeffizienten des Sondenkerns sind, desto stärker wirkt sich die Wechselwirkung der Sonde mit dem EFG in der Winkelkorrelation aus und ist somit genauer messbar.

Sind die Energien der ausgesendeten γ -Quanten groß, wird die Selbstabsorption in der Probe vermindert. Von Vorteil sind auch günstige Eigenschaften des Mutterisotopes, vor allem muss seine Lebensdauer lang genug sein, um den Transport

und die Vorbereitung zu überstehen und eine ausreichende Messdauer zu ermöglichen.

Günstig hierfür ist ^{111}In . Dieses wurde durch Ionenimplantation in die Proben eingebracht. Eine andere Möglichkeit wäre die Eindiffusion.

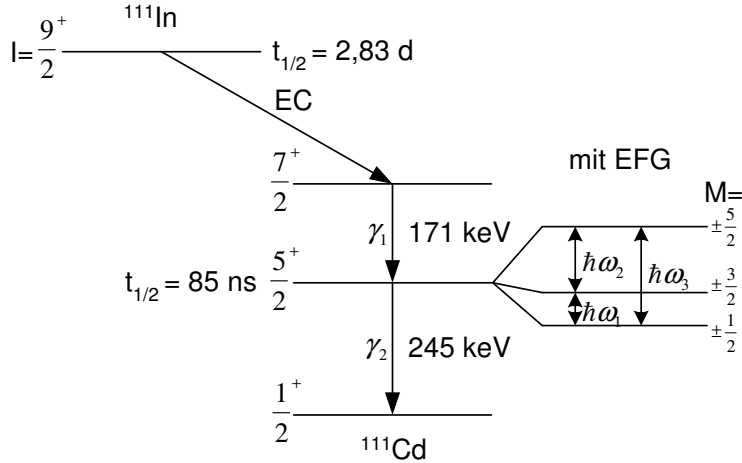


Abbildung 3.4: Zerfallsschema von ^{111}In : Rechts ist stark vergrößert die Quadrupolaufspaltung des isomeren Zwischenniveaus verdeutlicht, wie sie bei einem vorhandenen axialsymmetrischen ($\eta = 0$) EFG auftritt. Die Aussendung des zweiten Quants erfolgt in diesem Fall aus einem der Unterzustände des Zwischenniveaus.

In der Probe zerfällt ^{111}In über Elektroneneinfang (EC) in ^{111}Cd . Dieser Vorgang hat eine Halbwertszeit $t_{1/2} = 2,83 \text{ d}$. ^{111}Cd zerfällt dann aus dem $\frac{7}{2}^+$ -Kernzustand unter Aussendung eines γ -Quants mit 171 keV in den Zwischenzustand $I = \frac{5}{2}^+$. Dieser hat ein Quadrupolmoment von $0,83(13) \text{ barn}$. Er zerfällt mit einer Halbwertszeit von 85 ns in den Grundzustand $I = \frac{1}{2}^+$, dabei wird ein zweites Quant mit 245 keV abgestrahlt.

Das erste Quant wird verwendet, um eine Winkelkorrelationsmessung zu starten, das zweite, um sie zu stoppen.

Einen weiteren Vorteil bietet In als PAC-Sonde in III-V Halbleitern dadurch, dass es selbst ein Element der dritten Hauptgruppe ist und damit isoelektronisch zu Al und Ga. In InN ist es sogar von vornherein enthalten und verursacht demnach keine zusätzliche Störung. Die Störung in den anderen III-V Halbleitern ist minimal und kommt nur durch die unterschiedlichen Atomradien zu Stande.

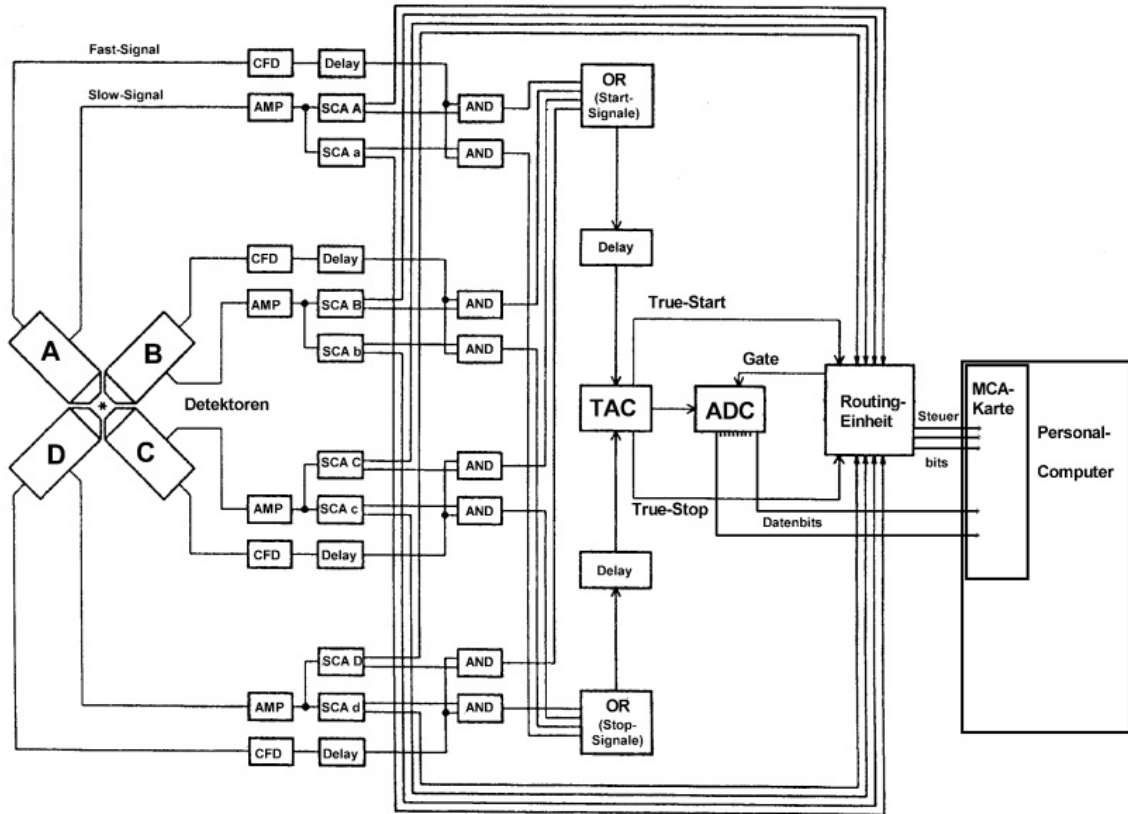


Abbildung 3.5: Aufbau der 4-Detektoranlage zur Messung der zeitabhängigen γ - γ -Winkelkorrelation

3.3 Die Messapparatur

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde vorwiegend eine 4-Detektor-Apparatur benutzt. Sie ist ausführlich in der Dissertation von Koch beschrieben [KOC92]. Die vier ortsfesten BaF_2 -Szintillationsdetektoren befinden sich in einer Ebene und sind jeweils unter 90° -Winkeln zu den anderen Detektoren angeordnet (s. Abb. 3.5). Bei Raumtemperaturmessungen verwendet man einen damit verbundenen Probenhalter, sodass sich die Probe zentral justieren lässt. Für die Messung bei tieferen Temperaturen steht ein Kryo-Refrigerator zur Verfügung, für Messungen oberhalb der Raumtemperatur nutzt man einen PAC-Ofen.

An den Photomultipliern der Detektoren werden jeweils ein Zeit- und ein Energiesignal abgegriffen. Das Energiesignal erhält man an der Anode des Photomultipliers. Dieses Signal wird im so genannten Slow-Kreis verstärkt und auf zwei SCAs gegeben, die auf Grund ihrer Fenster die Energieselektion nach Start- bzw. Stop-Quanten ermöglichen. Gelangt nun das als Start-Signal identifizierte

Signal eines Detektors mit dem Stop-Signal eines anderen Detektors gleichzeitig auf die Routingeinheit, so schaltet sie in diesem Moment die Verarbeitung der Zeit-Signale aus dem Fast-Kreis am ADC frei.

Das Zeitsignal erhält man an einer der vorderen Dynoden des Photomultipliers. Nach der Verzögerung und Umwandlung im CFD in einen Normpuls wird die Koinzidenz des Signals mit dem Start- oder Stop-Signal des Slow-Kreises verglichen und entsprechend auf den Start- oder Stop-Eingang eines TAC gelegt. Dies geschieht über ein OR-Gatter, um die Signale aller Detektoren berücksichtigen zu können. Die Amplitude des TAC Ausgangssignals ist proportional zur Zeit-spanne zwischen den beiden Eingangssignalen. Die TAC-Signale werden, wenn die Slow-Signale koinzident waren, durch den ADC digitalisiert und im MCA der entsprechenden Kombination von Start- und Stop-Detektor zugeordnet und gespeichert.

Auf diese Weise erhält man 12 Lebensdauerspektren von denen 6 bei einem Winkel von 90° zwischen Start- und Stop-Detektor aufgenommen wurden, die anderen 6 bei 180° .

3.4 Die Analyse der Daten

Für die Zählrate in einem der Koinzidenzspektren von Detektor i und Detektor j gilt

$$N_{ij}(\theta, t) = N_0 \exp^{-\frac{t}{\tau}} W(\theta, t) + U \quad (3.4.17)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen den angesprochenen Detektoren und t die Zeit zwischen Start- und Stop-Signal. Der exponentielle Zerfall des Zwischenzustandes der Kaskade mit Lebensdauer τ wird durch die Exponentialfunktion berücksichtigt und N_0 ist die Zählrate im Zeitnullpunkt. Diese Zerfallskurve muss wegen der Präzession der Winkelkorrelation $W(\theta, t)$ damit gewichtet werden. In der Zählrate ist außerdem ein konstanter Untergrund U von zufälligen Koinzidenzen enthalten.

Diesen Untergrund rechnet man aus den Zählraten heraus und ermittelt aus den untergrundkorrigierten Zählraten den so genannten R-Wert. Das bietet den Vorteil, dass dabei die Zerfallskurve des Zwischenzustandes nicht mehr auftaucht und auch die Ansprechwahrscheinlichkeiten und Raumwinkel der einzelnen Detektoren eliminiert werden. Eine Diskussion der verschiedenen Methoden zur R-Wert Bildung befindet sich bei Arends et al. [ARE80].

Verwendet man die geometrischen Mittel ($N(180^\circ, t)$, $N(90^\circ, t)$) aller Zählraten bei $\theta = 180^\circ$ oder 90° , mitteln sich eine ungenaue Zentrierung oder unterschiedliche Absorption unter verschiedenen Richtungen weitgehend heraus. Dann ist

$$R(t) = 2 \cdot \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2 \cdot N(90^\circ, t)} \quad (3.4.18)$$

Die Berechnung der R-Werte übernimmt ein LabVIEW-Programm, das von Ruske [RUS01] geschrieben wurde.

Der R-Wert ermöglicht Rückschlüsse auf die elektromagnetischen Felder am Sondenkernort. Unter Verwendung von Gl. 3.1.15 lässt sich nämlich zeigen, dass für die Sonde ^{111}In bei axialsymmetrischen EFG, sowohl in poly- als auch in einkristallinem Material in guter Näherung gilt

$$R(t) \approx A_{22}G_{22}(t) \quad (3.4.19)$$

Damit enthält der R-Wert neben dem sondenspezifischen konstanten Anisotropiekoeffizienten A_{22} auch den Störfaktor $G_{22}(t)$, der durch die Wechselwirkung vermittelt wird und dadurch Rückschlüsse auf die lokalen Felder zulässt.

Werden Sonden im Probenmaterial in unterschiedliche Umgebungen eingebaut, unterliegen sie verschiedenen Wechselwirkungen. Darum muss sich der Störfaktor aus mehreren Anteilen zusammensetzen.

$$G(t) = \sum_i f_i G_i(t) \quad (3.4.20)$$

Die $G_i(t)$ bezeichnen hierbei die Störfaktoren, die in der Umgebung i auf die Sonden wirken, f_i ist der Anteil der Sonden in dieser Umgebung. Die Summe der Anteile ergibt 100%.

Die Störfaktoren in unterschiedlichen Umgebungen sind beispielsweise bei Lorenz ausführlich beschrieben [LOR02]. Es sei hier noch erwähnt, dass uneinheitliche EFGs derselben Größenordnung am Sondenkernort eine Dämpfung δ im Wechselwirkungsmuster verursachen.

Die theoretische Störfunktion wird mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch das Programm Nightmare [NED07] an die Messwerte angepasst, welches auf dem Programmcode von NNFit [BAR92] basiert. Dazu optimiert es die Anteile f_i , deren Frequenzen ω_{0i} , Dämpfungen δ_i , Asymmetrieparameter η_i und Winkel zwischen EFG und Startdetektor.

Eine eventuelle Dejustierung der Probe kann durch eine additive Konstante ausgeglichen werden, sie kompensiert aber auch unterschiedliche γ -Absorption innerhalb der Probe unter verschiedenen Emissionsrichtungen.

Ungenauere Anisotropiekoeffizienten lassen sich durch eine multiplikative Konstante ausgleichen.

Die theoretischen Anisotropiekoeffizienten gelten nur unter der Annahme punktförmiger Detektoren. Durch die räumliche Ausdehnung der realen Detektoren integrieren diese aber über den entsprechenden Raumwinkel und schwächen so die Anisotropie. Daher wurden effektive Anisotropiekoeffizienten verwendet, die für die jeweilige PAC-Anlage spezifisch sind [NED07, KNI95].

Kapitel 4

Präparation der Proben

Für die Messungen standen verschiedene Wafer zur Verfügung.

Die AlN-Wafer der Firma TDI¹ waren auf Saphir als Substrat mittels HVPE gewachsen und hatten eine Schichtdicke von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $3,5\text{ }\mu\text{m}$.

Desweiteren wurden an freistehendem GaN der Firma LUMILOG² Messungen durchgeführt, welches durch MOVPE hergestellt wurde. Es hatte eine Dicke von $300\text{ }\mu\text{m}$ und trug eine n-Dotierung.

Auch ein InN-Wafer von TDI war vorhanden. Er hatte eine Schichtdicke von $0,2\text{--}0,5\text{ }\mu\text{m}$ und war zur Verbesserung der Kristallqualität auf eine $5,4\text{ }\mu\text{m}$ dicke Pufferschicht aus GaN aufgewachsen, dieser Pufferschicht wiederum lag Saphir als Substrat zu Grunde. Darüber hinaus war von genaueren Wachstumsbedingungen dieser Wafer nichts bekannt.

Zwei weitere InN-Stücke stellten Massimo Drago et al. von der TU Berlin³ zur Verfügung. Diese wurden mit MOVPE auf Saphir gewachsen. Eine dieser Proben wurde komplett bei 530°C und einem V/III-Verhältnis von 30000 gewachsen und hatte eine Schichtdicke von $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Auf dieselbe Art wurde für die zweite Probe eine 15 nm dicke Nukleationsschicht auf Saphir aufgewachsen und anschließend bei 580°C die eigentliche InN-Schicht bei kleinerem V/III-Verhältnis (10000). Sie hatte eine Dicke von $0,25\text{ }\mu\text{m}$.

Alle Nitridhalbleitermaterialien waren auf der c-Ebene des Saphirs gewachsen, so dass die Flächennormale der Proben mit der c-Achse des Kristalls zusammenfällt.

Aus den großen Stücken und Wafern wurden mit einer Diamantdrahtsäge ca. $5\times 4,5\text{ mm}^2$ große Proben herausgesägt und anschließend mit Ethanol und destilliertem Wasser von oberflächlichen Verschmutzungen gereinigt.

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

² LUMILOG, 2720 Chemin St Bernard, Les Moulins 1, 06220 Vallauris, France

³ TU Berlin, Institut für Festkörperphysik, Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin

4.1 Implantation

Nach der erfolgten Vorbereitung der Proben konnte die PAC-Sonde ^{111}In implantiert werden. Dies geschah am Bonner Isotopenseparator.

Dazu wird das ^{111}In durch Verdampfen aus einer Indiumchlorid-Lösung gewonnen, die von der Firma tyco⁴ bezogen wurde. Durch den Zerfall des ^{111}In enthält die Lösung auch ^{111}Cd , welches mit verdampft und implantiert wird. Auf diese Weise ist die Dosis der radioaktiven Indiumatome kleiner als die implantierte Teilchendosis, was aber bei den verwendeten Dosen von $5 \cdot 10^{11} \frac{1}{\text{cm}^2}$ bis $5 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{cm}^2}$ keine nachteiligen Auswirkungen auf die Aktivität zeigt.

Die durch Verdampfen gewonnenen Atome werden ionisiert und durch ein positives Potential auf bis zu 80 keV beschleunigt, so können sie anschließend durch Separationsmagneten nach ihrer spezifischen Ladung, also dem Verhältnis von Ladung zu Masse selektiert werden.

Letztendlich besteht die Möglichkeit, durch zusätzliche Nachbeschleunigung die Ionen mit bis zu 160 keV in die Proben zu implantieren.

Durch sogenanntes Wobbeln, einer Bewegung des Strahls über die gesamte Probenoberfläche, erzielt man eine möglichst homogene Verteilung über die Probe. Um Gitterführungseffekte zu vermeiden, wird der Einschußwinkel der Ionen gegen die Probennormale verkippt. Es stellte sich heraus, dass eine Implantation unter 10° günstig ist.

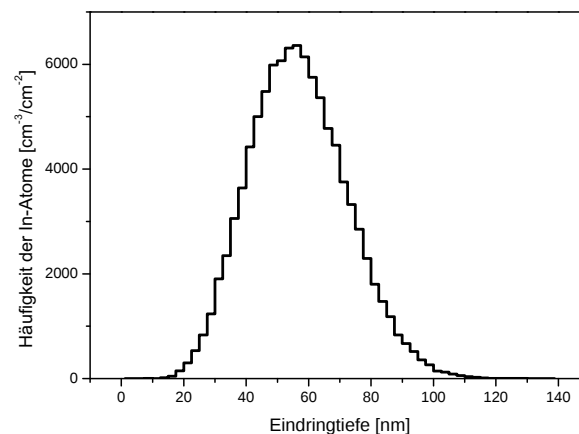


Abbildung 4.1: SRIM-Simulation eines Implantationsprofils von ^{111}In , das mit 160 keV in AlN implantiert wird.

Die mittlere Eindringtiefe ist 56,8 nm mit einer Standardabweichung des Implantationspeaks von 15,6 nm. Die maximale Eindringtiefe bleibt unter 120 nm. In dieser Simulation wird keine Gitterführung berücksichtigt.

⁴ tyco Healthcare Deutschland GmbH, Gewerbepark 1, 93333 Neustadt/Donau

Abhängig von der Implantationsenergie dringen die Ionen in eine bestimmte Tiefe in die Probe ein. Diese Reichweite lässt sich mit dem Monte-Carlo-Simulationsprogramm SRIM 2006 [BIE80] berechnen. Es berücksichtigt zwar keine Kristallstruktur und kennt daher auch keine Gitterführung, dennoch erhält man wichtige Informationen über Implantationstiefe und Konzentrationen in verschiedenen Schichten, wenn dieser Effekt vernachlässigt werden kann. So berechnet SRIM 2006 die mittlere Eindringtiefe (Range) und die Standardabweichung des Implantationspeaks (Straggle) der Ionen (s. Abb. 4.1).

4.2 Tempern

Durch die Implantation werden Kristalldefekte erzeugt, die sich durch Temperaturbehandlung ausheilen lassen. Dies geschah in einer Kurzzeit-Temper-Anlage RTA (Rapid Thermal Annealing) [MAR90].

Auf die verwendete Tempermethode wurde wegen der Erfahrungen vorangegangener Arbeiten zurückgegriffen [KEI01, LOR02].

Dafür legt man die Probe zwischen zwei Graphitstreifen und klemmt diese zwischen die beiden wassergekühlten Elektroden der RTA. Diese befinden sich in einem Rezipienten, das ist eine evakuierbare Glocke.

Durch Anlegen einer Spannung lassen sich in der Mitte der Graphitstreifen in wenigen Sekunden hohe Temperaturen erreichen. Die Temperatur der Probe lässt sich durch ein Thermoelement kontrollieren, welches über eine Bohrung im Graphitstreifen nahe an sie heran gebracht werden kann.

Die Proben wurden schrittweise bei immer höheren Temperaturen ausgeheilt, AlN und GaN bei maximal 1273 K, InN wegen der früheren Zersetzung nur bei maximal 873 K.

Zum Schutz der Probe gegen die Ausdiffusion von Stickstoff hatte es sich als günstig erwiesen, ein sogenanntes proximity cap zu verwenden. Das ist ein Stück des gleichen Materials, welches auf die Probenoberfläche aufgelegt wird.

Aus demselben Grund erfolgte das Tempern unter einem Stickstofffluss von 75 l/h, nachdem der Rezipient evakuiert und mit Stickstoff gespült worden war. Die Temperzeit war für jede gewählte Ausheiltemperatur 120 s.

4.3 Ofen

Die Messungen oberhalb Raumtemperatur waren durch die Verwendung eines Ofens möglich, dessen Abmessungen auf die PAC-Anlage abgestimmt sind [SCH93].

Die Probe wird in einem Quarzröhrchen in einen Graphitheizer geschoben und

auf der Spitze eines Thermoelementes abgestellt. In dieser Position sollte sie sich in einer Ebene mit den Detektoren befinden. Andererseits ist die Positionierung der Probe im Quarzröhrchen sehr ungenau, denn sie geschah per Augenmaß und auch die Orientierung der Probennormalen zu den Detektoren konnte nur nach Augenmaß erfolgen.

Der Heizer wird durch einen regelbaren Strom erhitzt, die erreichte Temperatur von dem Thermoelement gemessen und nachgeregelt. Auf diese Weise sind innerhalb eines Bereichs von etwa ± 1 K relativ konstante Temperaturen über die gesamte Messzeit erreichbar.

Um einen ausreichenden Wärmeaustausch zwischen Probe und Thermoelement zu gewährleisten, erfolgt die Messung unter niedrigem Stickstoffdruck. Eine Überhitzung der BaF_2 -Kristalle lässt sich vermeiden, indem die doppelwandige Ofenhülle mit Wasser gekühlt wird.

4.4 Kryostat

Die Messungen unterhalb Raumtemperatur fanden in einem Kryo-Refrigerator der Firma Leybold-Heraeus [LEY] statt.

Er nutzt einen Prozess, bei dem innerhalb eines Kreislaufts Helium in isochoren und isobaren Einzelschritten die Abühlung eines Kaltkopfes bewirkt. Dazu wird das Helium bei hohem Druck von einem Kompressor zum Kaltkopf geleitet, dort kühlt es sich durch Expansion ab und entzieht dem Kaltkopf Wärme. Die Rückführung erfolgt unter niedrigerem Druck.

Auf diese Weise ließ sich während meiner Messungen eine minimale Temperatur von 25 K erreichen. Höhere Temperaturen erreicht man durch eine Stromheizung. Die Temperaturmessung erfolgt mit einer Temperaturmessdiode oder bei höheren Temperaturen bis 300 K mit einem Thermistor. Diese messen einen Widerstand, aus dem sich durch ihre Eichung die aktuelle Temperatur ermitteln lässt.

Die Regelung auf eine bestimmte Temperatur erfolgt dabei über die Stabilisierung des dazugehörigen Widerstandes.

Zur Verbesserung des thermischen Kontaktes und um die Probe im Probenhalter befestigen zu können, wird sie in Aluminiumfolie eingeschlagen. Die überstehenden Enden der Folie werden im Probenhalter eingeklemmt. Dieser wird mit einem Aluminiumröhrchen thermisch abgeschirmt.

Auch in diesem Messaufbau konnte die Positionierung der Probe nur nach Augenmaß erfolgen.

Kapitel 5

Messungen

5.1 Messungen an AlN

Die ersten Proben von $0,5\,\mu\text{m}$ Dicke wurden unter einem Winkel von 7° mit $160\,\text{keV}$ ^{111}In implantiert. Bei dieser Implantationsenergie sollte die mittlere Reichweite der Sonden in AlN laut SRIM 2006 $56,8\,\text{nm}$ betragen, mit einem Staggling von $15,6\,\text{nm}$. Die maximale Reichweite bleibt weniger als $120\,\text{nm}$ (Abb. 4.1). Dies ist nur gut ein Fünftel der Schichtdicke. Durch Gitterführungseffekte können reale Implantationen aber tiefer in den Kristall reichen, so simuliert SRIM für Eu mit $300\,\text{keV}$ in AlN eine Range von $78\,\text{nm}$, RBS-Messungen zeigen aber, dass sie bis $400\,\text{nm}$ tief reicht [PER06].

Auch hier stellte sich heraus, dass durch Gitterführung Sonden bis ins Saphirsubstrat gelangt sein mussten. Deren Wechselwirkung überlagerte sich mit einer anderen Wechselwirkung ähnlicher Größenordnung und überdeckte sie bei niedrigeren Anlasstemperaturen und temperaturabhängigen Messungen im höheren Temperaturbereich. Ein Beispiel für diese Messungen befindet sich im Anhang (Abschnitt A.1). Daher wurden im Folgenden verschiedene Proben unter verschiedenen Winkeln implantiert, um sicher zu stellen, keine Sonden ins Substrat zu implantieren.

5.1.1 Optimierung des Implantationswinkels

Verschiedene AlN-Proben mit Schichtdicken von $0,5\,\mu\text{m}$ und $3,5\,\mu\text{m}$ wurden jeweils unter 0° , 5° , 10° und 15° implantiert. Bereits in den R-Wert-Spektren (Abb. 5.1) der implantierten und noch nicht ausgeheilten Proben ist zu erkennen, wenn sich Sonden im Saphirsubstrat befinden.

Es stellte sich heraus, dass die R-Wert-Spektren von $0,5\,\mu\text{m}$ dickem AlN auf Saphir bei Implantation unter 5° eine schnelle Kopplungskonstante $\nu_Q = 220\,\text{MHz}$

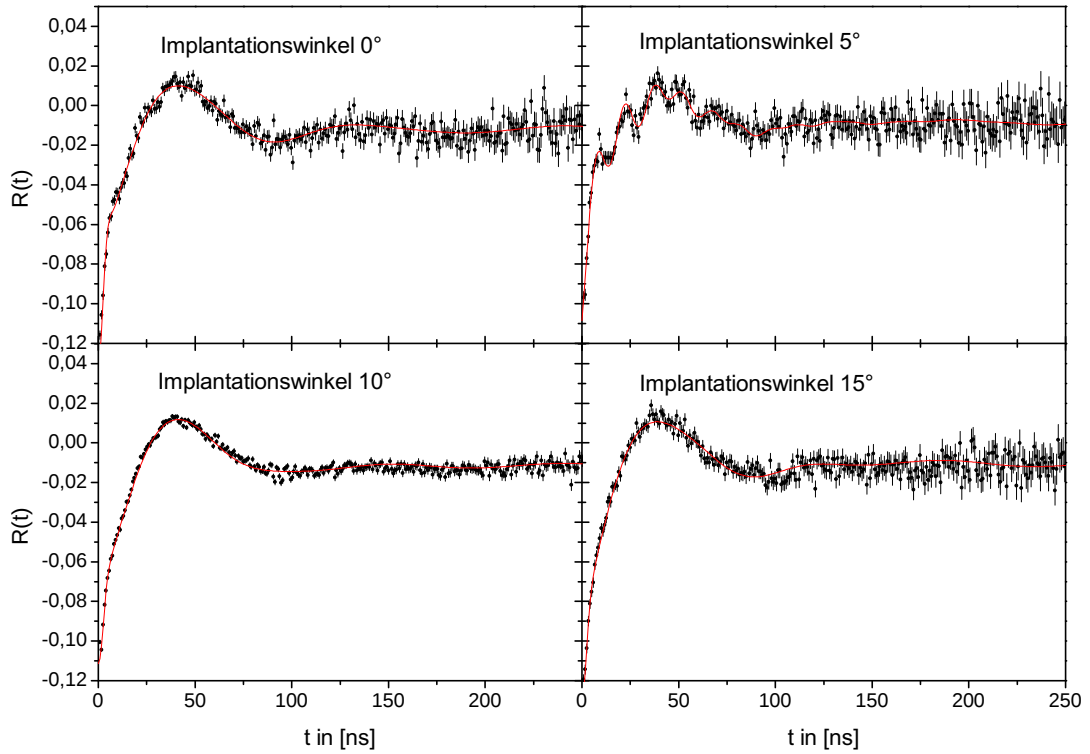


Abbildung 5.1: R-Wert-Spektren von AlN, direkt nach der Implantation von ^{111}In in AlN mit einer Schichtdicke von $0,5\,\mu\text{m}$. Die Fits der kleinsten Fehlerquadrate sind als durchgezogene Linie eingezeichnet. Bei der Implantation unter 5° ist deutlich eine Frequenz zu erkennen, die mit 220 MHz einer Saphirumgebung entspricht.

aufweisen, die $\nu_Q = 216(1)\,\text{MHz}$ [PEN03] von ^{111}In direkt nach der Implantation in Saphir sehr nahe kommt. Vermutlich können unter diesen Umständen Sonden durch Gitterführung viel tiefer in den Kristall eindringen und bis ins Substrat gelangen. Verwunderlich war nur, dass nicht auch bei Implantation unter 0° dieser Effekt auftrat. Möglicherweise ist der Probenhalter relativ zum Strahl in einer Weise dejustiert, dass er in der vermeintlichen 0° -Position bereits um 5° gedreht war.

Auch beim AlN mit $3,5\,\mu\text{m}$ Schichtdicke zeigte sich der Effekt unter keinem der Implantationswinkel. Hier konnten die Sonden durch Gitterführung nicht bis ins Substrat gelangen.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die Proben im Folgenden unter 10° implantiert.

5.1.2 Temperprogramm an AlN

An zwei AlN-Proben (gleicher Wafer, $3,5\ \mu\text{m}$ Schichtdicke) wurden isochrone Ausheilprogramme durchgeführt.

Dazu wurde die erste implantierte Probe mit einem proximity cap für jeweils 120 s unter N_2 -Fluss auf 473 K, 673 K und 773 K erhitzt, zwischen den Ausheilschritten wurden die R-Wert-Spektren aufgenommen. Unter den gleichen Gegebenheiten wurde die zweite Probe in 100 K Schritten von 873 K bis 1273 K erhitzt und nach jedem Schritt gemessen.

Man erhält die R-Wert-Spektren in Abb. 5.2.

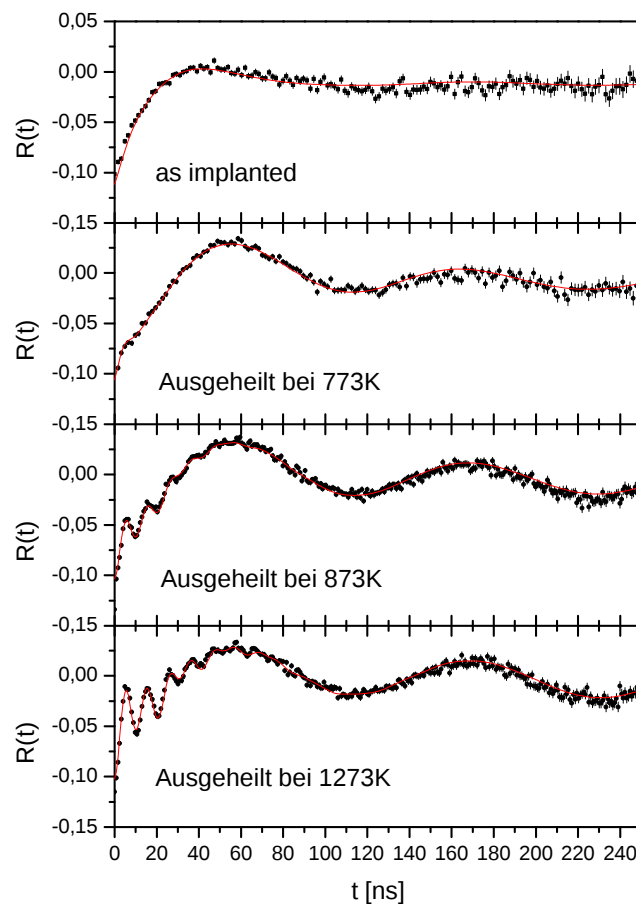


Abbildung 5.2: R-Wert-Spektren von AlN nach einigen ausgewählten Ausheilschritten. Das gesamte Ausheilprogramm befindet sich im Anhang (Abschnitt A.7). Die Fits der kleinsten Fehlerquadrate sind als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Man erkennt ab dem Tempern bei 773 K die hervortretende schnelle Frequenz, die sich wegen der großen Dämpfung im implantierten Spektrum nur als steiler Anstieg bei kleinen t äußert.

T [K]	298	473	673	773	873
f_1 [%]	7,5(9)	18,8(8)	23,9(7)	24,2(8)	25,4(4)
ν_1 [MHz]	29,2(3)	29,1(6)	28,9(3)	28,8(3)	28,9(3)
δ_1 [%]	15,0(4)	9,7(2)	6,0(3)	5,6(3)	3,3(2)
f_2 [%]	59(2)	57(2)	51(1)	49(1)	41(1)
ν_2 [MHz]	43,7(6)	37,2(4)	34,4(4)	34,4(4)	34,5(3)
δ_2 [%]	40(2)	22,0(6)	20(1)	17,7(8)	17,2(5)
f_3 [%]	33,7(8)	24,0(9)	23,9(9)	26,4(8)	33,6(5)
ν_3 [MHz]	95(4)	96(3)	138(4)	274(3)	315(3)
δ_3 [%]	90(10)	60(6)	55(3)	49(2)	11(1)

T [K]	973	1073	1173	1273
f_1 [%]	27,2(7)	27,2(5)	28,1(4)	26,8(4)
ν_1 [MHz]	28,8(3)	28,6(3)	28,8(3)	28,8(3)
δ_1 [%]	4,2(3)	2,5(2)	2,6(2)	2,6(2)
f_2 [%]	35(2)	28,7(8)	22,8(7)	20,0(7)
ν_2 [MHz]	34,6(4)	34,7(4)	35,0(4)	35,7(4)
δ_2 [%]	15,1(7)	13,9(6)	13,8(7)	13,2(9)
f_3 [%]	38,3(7)	44,1(5)	49,1(4)	53,2(7)
ν_3 [MHz]	312(3)	317(3)	319(3)	318(3)
δ_3 [%]	9,9(5)	8,9(3)	8,6(2)	8,5(2)

Tabelle 5.1: Veränderung der Fitparameter der verschiedenen Sondenumgebungen in AlN durch die Ausheilschritte bei den angegebenen Temperaturen. (Bei 298 K stehen die Parameter der Probe nach der Implantation.)

An diese R-Werte lassen sich theoretische Kurven anpassen, welche die Parameter in Tab. 5.1 und Abb. 5.3 liefern.

Für einen gut angepassten Fit waren drei einkristalline Anteile nötig; ein langsamer, um die langsame Modulation des R-Wertes zu beschreiben, ein schneller, der die schnelle Modulation bewirkte, aber auch noch ein zweiter langsamer, ohne den die Überhöhung der ersten langsamen Amplitude bei tiefen Ausheiltemperaturen nicht nachvollzogen werden konnte. Dessen Asymmetrieparameter η lag zwischen 0,4 und 0,6. Dass die Annahme einkristalliner Anteile richtig ist, legen Orientierungsmessungen nahe, die im Anhang (Abschnitt A.3) aufgeführt sind.

Der Anteil f_1 steigt von 7,5(9)% direkt nach der Implantation durch das Ausheilen zunächst stark an, bei höheren Ausheiltemperaturen ist der Anstieg langsamer bis nach 1273 K 26,8(4)% erreicht werden.

Direkt nach der Implantation befinden sich 59(2)% der Sonden in einer Umgebung mit gestörtem EFG, dieser Anteil f_2 reduziert sich durch das Erhöhen der Ausheiltemperatur schrittweise, bis er schließlich 20,0(7)% beträgt.

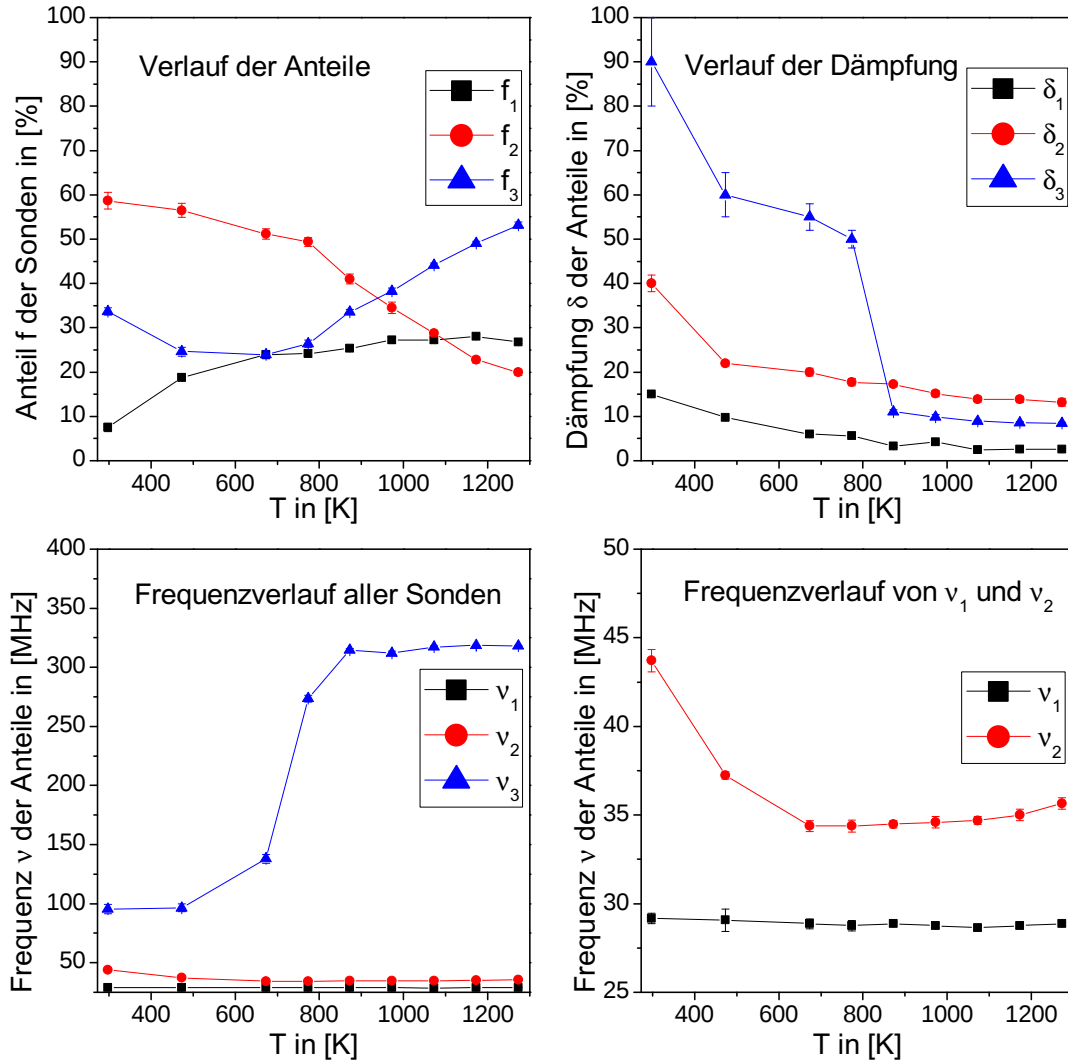


Abbildung 5.3: Parameter der Sondenumgebungen in AlN nach den einzelnen Ausheilsschritten.

Es werden drei verschiedene einkristalline Anteile benötigt, zwei EFGs sind axialsymmetrisch zur c -Achse, f_2 hat ein η . Schon bei tiefen Ausheiltemperaturen wandeln sich die anderen Anteile in den ersten Anteil um. Auffällig ist aber der Anstieg des dritten Anteils auf Kosten des zweiten.

Der Verlauf der Dämpfung und der Kopplungskonstanten legt ein Ausheilen der Gitterschäden nahe.

Ab einer Ausheiltemperatur von 773 K wird im R-Wert-Spektrum die schnelle, stark gedämpfte Frequenz sichtbar, deren Anteil f_3 mit dem weiteren Ausheilen von 26,4(8)% nach 773 K auf 53,2(7)% beim letzten Temperschritt zunimmt. Bei tieferen Anlasstemperaturen ist diese Sondenumgebung zwar auch vorhanden, sie äußert sich in dem steilen Anstieg bei kleinen Zeiten, der Anteil der Sonden in dieser Umgebung lässt sich wegen der großen Dämpfung aber nicht sehr gut anpassen. Aus demselben Grund lässt sich ihre Kopplungskonstante ν_3 schlecht bestimmen. Nach der Implantation beträgt sie etwa 95(4) MHz und steigt schnell an, bis sie nach 773 K 274(3) MHz erreicht. Innerhalb der nächsten Temperschritte steigt sie auf 318(3) MHz.

Die Kopplungskonstante des ersten Anteils ν_1 bleibt während des Temperprogramms im Rahmen der Fehler konstant, es ist allenfalls ein minimaler Rückgang auf 28,8(3) MHz zu verzeichnen. Die Frequenz ν_2 nimmt nach den ersten Temperschritten bis 673 K von 43,7(5) MHz auf 34,4(3) MHz ab, danach steigt sie wieder langsam auf 35,7(4) MHz.

Direkt nach der Implantation erfahren alle Anteile eine relativ hohe Dämpfung, die schon mit den ersten Temperschritten stark abnimmt, speziell reduziert sich δ_1 von 15,0(3)% auf 2,6(2)%, δ_2 von 40(2)% auf 13,2(9)% und δ_3 von 90(10)% auf 8,5(2)% nach dem letzten Temperschritt. Der große Sprung in δ_3 nach 773 K könnte an den verschiedenen verwendeten Proben liegen.

5.1.3 Temperaturabhängige Messungen an AlN

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Sondenumgebungen wurde eine weitere AlN-Probe mit $3,5\,\mu\text{m}$ Schichtdicke unter 10° mit $160\,\text{keV}$ ^{111}In implantiert und bei 1000°C unter N_2 -Fluss 120 s lang ausgeheilt. Anschließend wurde der R-Wert gemessen. Danach konnten die temperaturabhängigen Messungen im Kyostaten unter Vakuum, danach im Ofen unter N_2 -Fluß durchgeführt werden. Bei den Tieftemperaturmessungen wurden minimal 25 K erreicht, weitere Mess-temperaturen waren 60 K, 85 K, 150 K, 227 K und 300 K. Ofenmessungen wurden bei Raumtemperatur, also 295 K, 472 K und dann in 200 K Schritten bis 1073 K durchgeführt.

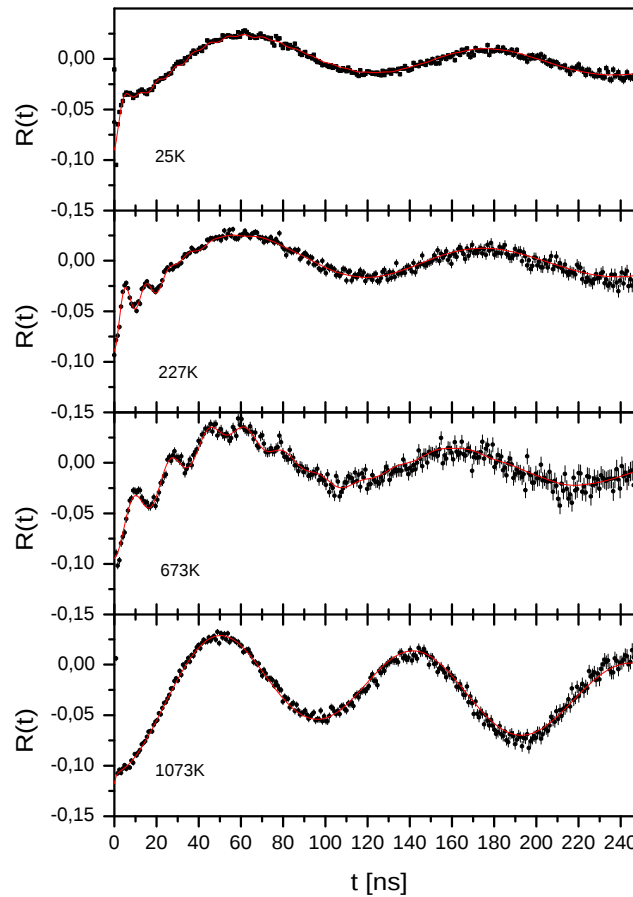


Abbildung 5.4: R-Wert-Spektren von AlN bei einigen ausgewählten Temperaturen. Die gesamte Messreihe befindet sich im Anhang (Abschnitt A.8). Auch bei 25 K ist die schnelle Frequenz trotz starker Dämpfung wegen des steilen Anstiegs des R-Wertes deutlich sichtbar. Bei höheren Temperaturen wird sie langsamer und weniger gedämpft, bis sie bei 1073 K nicht mehr von der langsamen Frequenz zu unterscheiden ist.

T [K]	25	60	85	150	227	300
f_1 [%]	22,7(7)	22,6(7)	24,7(7)	24,8(7)	26,2(7)	26,4(5)
ν_1 [MHz]	26,4(3)	26,4(3)	27,0(3)	27,4(3)	27,7(3)	27,9(3)
δ_1 [%]	4,9(5)	4,6(5)	4,5(4)	3,9(2)	3,6(3)	2,3(2)
f_2 [%]	26,9(8)	26,6(8)	26,7(8)	26,7(8)	29(1)	30,8(9)
ν_2 [MHz]	30,2(3)	30,3(3)	31,3(3)	32,0(3)	32,8(3)	32,9(3)
δ_2 [%]	8,1(3)	9,0(3)	11(1)	14,0(1)	14,5(9)	14,2(7)
f_3 [%]	45(1)	46(1)	49(1)	49(1)	45,0(8)	42,9(6)
ν_3 [MHz]	249(2)	265(5)	313(7)	313(3)	323(3)	307(3)
δ_3 [%]	43,2(3)	40,0(7)	35(2)	28,6(9)	13,4(7)	9,5(3)
f_4 [%]	5,2((2)	5,0(2)				
ν_4 [MHz]	403(4)	407(4)				
δ_4 [%]	2,9(5)	3,1(5)				

T [K]	295	473	673	873	1073
f_1 [%]	26,6(8)	30,8(6)	35(1)	82(4)	100
ν_1 [MHz]	27,0(3)	28,0(3)	30,1(3)	33,2(3)	34,4(3)
δ_1 [%]	3,0(3)	3,1(3)	4,5(3)	6,0(2)	5,6(2)
f_2 [%]	31(2)	31(2)	32(2)		
ν_2 [MHz]	31,7(3)	34,1(3)	34,9(5)		
δ_2 [%]	7,6(8)	9,3(4)	15(1)		
f_3 [%]	42,4(9)	38,2(5)	33,4(9)	17,7(7)	
ν_3 [MHz]	308(3)	250(3)	186(2)	81,7(8)	
δ_3 [%]	10,0(5)	8,8(3)	6,4(4)	30(2)	

Tabelle 5.2: Fitparameter der verschiedenen Sondenumgebungen in AlN bei den unterschiedlichen Messtemperaturen.

In der oberen Tabelle befinden sich die Parameter der Kryostatmessungen, in der unteren die der Ofenmessungen.

Die wiederholte Messung bei Raumtemperatur (Anhang A.6) war nötig, um sicher zu stellen, dass die Probe nicht zu sehr dejustiert war, denn ihre Positionierung gestaltete sich in Ofen und Kryostat schwieriger. Eine Dejustierung hätte sich z.B. in einer Veränderung der Anisotropie bemerkbar gemacht.

Erneut wurden die Spektren mit drei einkristallinen Anteilen angepasst, dabei ergaben sich die Fitparameter in Tab.5.2 und Abb.5.5.

Der erste Anteil f_1 ist bei 24 K 22,7(7)%. Er steigt bis 673 K auf 35(1)% und bei weiterer Temperaturerhöhung stark auf 100% bei 1073 K. Dieser starke Anstieg geschieht auf Kosten von f_2 und f_3 . Sie verschwinden bei hohen Temperaturen. Der Anteil f_2 beträgt bei 24 K 26,9(8)% und nimmt bis 673 K langsam auf 32(2)% zu. Danach ist er nicht mehr nötig, um einen gut angepassten Fit zu erhalten. Auch der dritte Anteil, der in den R-Wert-Spektren schon bei 873 K nicht offen-

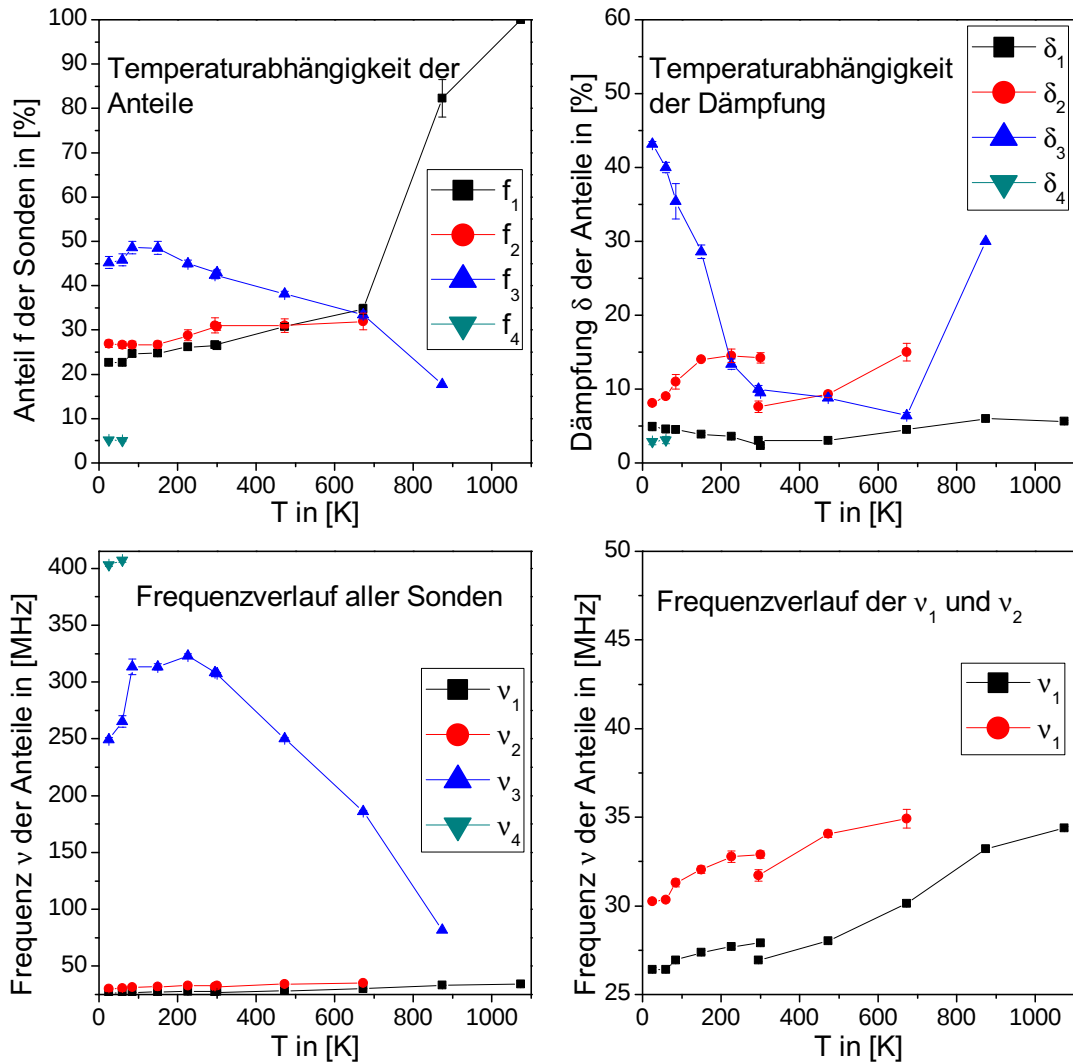


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der Parameter der Sondenumgebungen in AlN. Unterhalb 300 K erfolgte die Messung im Kryostaten, darüber im Ofen. Bei Raumtemperatur ist jeweils von beiden ein Messpunkt vorhanden.

Bei hohen Temperaturen reicht zur Beschreibung der Sondenumgebungen ein einziger schwach gedämpfter Anteil mit axialsymmetrischen EFG in c-Richtung aus. Die anderen Kopplungskonstanten nähern sich der Frequenz dieses Anteils an.

Auffällig ist die hohe Dämpfung der schnellen Frequenz bei tiefen Temperaturen und dass für einen guten Fit bei diesen Temperaturen offensichtlich ein zusätzlicher vierter Anteil mit schneller Frequenz und kleiner Dämpfung nötig ist.

sichtlich war, taucht bei 1073 K nicht mehr auf.

Die dritte Frequenz fällt bei der Temperaturerhöhung so stark, dass sie von ihrem Maximum, das bei 273 K etwa 323(3) MHz beträgt, auf 81,7(8) MHz bei 873 K zurückgeht. Bei 1073 K wird sie nicht mehr benötigt, es ist davon auszugehen, dass sie mit der Gitterfrequenz zusammenfällt. Bei Temperaturen unterhalb 200 K fällt ν_3 auf 249(2) MHz und scheint ein η von ca. 0,4 zu haben. Dies ist aber wegen der hohen Dämpfung bei diesen Temperaturen schlecht zu bestimmen. Gleichzeitig scheint eine vierte Art Sonden bei Temperaturen von 20 K und 60 K aufzutreten mit einem Anteil von ca. 5,0(2)% und $\nu_4 \approx 405(4)$ MHz, ihre Dämpfung ist mit ca. 3,0(5)% schwach.

Im untersuchten Temperaturbereich steigt ν_1 von 26,4(3) MHz auf 34,4(3) MHz kontinuierlich an, ν_2 steigt von 30,2(3) MHz auf 34,9(5) MHz. Man erkennt auch hier eine Annäherung der beiden Frequenzen. Darum werden sie bei 873 K auch nicht mehr unterscheidbar.

Auffällig ist, dass die Dämpfung der schnellen Frequenz ab 200 K zu niedrigen Temperaturen sehr stark steigt.

5.1.4 Diskussion

Ausheilverhalten

Bei der Untersuchung des Ausheilens unterliegen die EFGs der einzelnen Sondenumgebungen direkt nach der Implantation einer relativ breiten Verteilung um den Mittelwert (äußert sich in der starken Dämpfung), die im Laufe des Ausheilens immer schmaler wird. Dies spricht dafür, dass anfangs durch die Implantation die Umgebung der Sonden geschädigt ist und durch das Tempern einheitlicher wird, also ausheilt.

Auch der Verlauf der langsamen Frequenzen legt dies nahe: Die erste langsame Frequenz lässt sich als reguläre Gitterumgebung eines ^{111}In -Atoms deuten, welches, wie bereits RBS-Messungen [LOR02] zeigten, zu 90% substitutionell auf Al-Gitterplätzen eingebaut wird. Dieser Anteil ließ sich durch das Ausheilen aber nur auf 26,8(4)% erhöhen. Bemerkenswert ist, dass dies zum Großteil schon bei niedrigen Ausheiltemperaturen bis 673 K geschieht. Aus der Kopplungskonstante $\nu_1 = 28,8(3)$ MHz erhält man unter Berücksichtigung des Sternheimerfaktors, der einen Einfluss der Polarisierung der Hüllenelektronen berücksichtigt [FEI69] $V_{zz} = 4,8(1) \cdot 10^{15} \frac{\text{V}}{\text{cm}^2}$. Lorenz hatte ihn zu $V_{zz} = 5,5(2) \cdot 10^{15} \frac{\text{V}}{\text{cm}^2}$ bestimmt [LOR02].

Die zweite langsame Frequenz fällt bei diesen Ausheiltemperaturen stark von 43,7(4) MHz auf 34,4(3) MHz ab, dies spricht für das Ausheilen einer gestörten Umgebung, die einer regulären Umgebung des substitutionellen Gitterplatzes immer ähnlicher wird. Die höhere Frequenz und Dämpfung als in der Umgebung

der ersten Sonden sprechen aber für das Vorhandensein eines Defektes. Auch das η von 0,5(1) legt dies nahe. Diese Sonden lassen sich also als ^{111}In -Atome deuten, die zwar auch auf einem substitutionellen Al-Gitterplatz eingebaut werden, aber eine zusätzliche kleine Wechselwirkung erfahren, die nicht entlang der c-Achse gerichtet ist. Der Anteil der Sonden in dieser Umgebung nimmt mit dem Tempern stark ab bis auf 20,0(7)%.

Er geht aber nicht in ungestörte Sonden über, sondern seine Abnahme führt zu einer starken Erhöhung des dritten Anteils mit viel höherer Frequenz, also größerem EFG. Dieser ist wegen $\eta = 0$ auch wieder entlang der c-Achse ausgerichtet. Dies deutet an, dass durch das Tempern die schwache Störung der Sonden auf dem Gitterplatz in eine stärkere übergeht.

Als Ursache könnte man sich einen Defekt vorstellen, der sich zunächst nach der Implantation hauptsächlich nicht in der direkten Umgebung der Sonde befindet, sondern auf dem übernächsten Stickstoff-Gitterplatz, beispielsweise eine Stickstoff-Leerstelle. Noch weiter entfernte Defekte werden durch die $\frac{1}{r^3}$ -Abhängigkeit des EFG nicht mehr detektiert. Dadurch ist der Einfluß dieser N-Leerstelle auf den EFG am Sondenort nur noch klein und auch nicht entlang der c-Achse gerichtet, was sich in $\eta \neq 0$ äußert.

Die Messungen legen nahe, dass im Verlauf des Ausheilens die Leerstelle ab ca. 700 K sehr mobil wird, diffundiert und an der Sonde eingefangen wird. Durch die größere Nähe zur Sonde beeinflusst sie den EFG am Sondenort nun viel stärker, was sich in der stark erhöhten Frequenz äußert.

Weil nun die Gruppe III-Nitride keine ideale Wurtzitstruktur besitzen, sondern die Bindungslängen in c-Richtung kürzer sind, ist es günstiger, die Leerstelle in c-Richtung von der Sonde aus einzubauen. Dadurch verschwindet das η wieder. Es liegt nahe, dass es durch den Einbau der größeren Indiumatome auf dem Aluminium-Gitterplatz zur Verzerrung des regulären AlN-Gitters kommt. Der Kovalenzradius des Indiums ist mit 144 pm fast um 25% größer als der von Aluminium (118 pm). Diese Gitterverzerrung wirkt anziehend auf Defekte, die einen kleineren Radius als die umgebenden Stickstoffatome haben und diese ersetzen. Sie ermöglichen durch ihren Einbau eine gewisse Relaxation des verzerrten Gitters und werden daher an der Sonde eingefangen. Dies würde beispielsweise für eine Stickstoff-Leerstelle zutreffen. Der bevorzugte Einbau in c-Richtung rührt daher, dass durch die kürzere Bindungslänge der Relaxationseffekt maximal wird.

In diesem Modell befinden sich alle Sonden an einem substitutionellen Gitterplatz, dieser ist nach den vorangegangenen RBS Messungen ein Al-Gitterplatz.

Mit folgenden Überlegungen lässt sich grob abschätzen, dass unter den obigen Annahmen die Größenordnungen der gemessenen Wechselwirkungen reproduziert werden können.

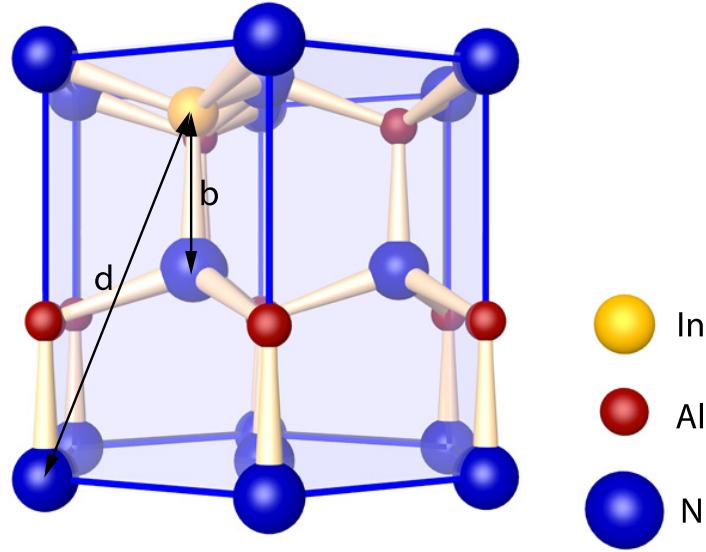


Abbildung 5.6: Abstand einer Leerstelle am nächsten und übernächsten Stickstoff-Gitterplatz

Die Leerstelle am nächsten N-Gitterplatz ist $b = u \cdot c = 1,903 \text{ \AA}$ von der Sonde entfernt.

Die Leerstelle am übernächsten N-Gitterplatz befindet sich in einem Abstand $d = 4,895 \text{ \AA}$. Die Berechnungen befinden sich im Anhang (Abschnitt A.9).

Nun verhalten sich die EFGs, die durch die gleichen Defekte in verschiedenem Abstand erzeugt werden wegen der $\frac{1}{r^3}$ -Abhängigkeit, wie das inverse Verhältnis der Abstände hoch 3. Es ist

$$\frac{\Delta\nu_b}{\Delta\nu_d} = \frac{d^3}{b^3} = \frac{(489,5 \text{ pm})^3}{(190,3 \text{ pm})^3} = 16,9$$

Dabei sind $\Delta\nu_b$ und $\Delta\nu_d$ die Veränderungen der Kopplungskonstante im Vergleich zur Sonde auf einem ungestörten Gitterplatz, die sich durch die Leerstelle am nächsten N-Gitterplatz im Abstand b , bzw. am übernächsten im Abstand d ergeben.

Wenn also die Leerstelle am nächsten N-Platz eine Erhöhung der ungestörten Kopplungskonstante von 29 MHz auf 318 MHz bewirkt, ist $\Delta\nu_b = 290 \text{ MHz}$.

Dann müsste gelten: $\Delta\nu_d = \frac{290 \text{ MHz}}{16,9} = 17,2 \text{ MHz}$. Das heißt, durch eine Stickstoffleerstelle im Abstand d könnte am Sondenort maximal eine Kopplung von ca. 46 MHz gemessen werden.

In Wirklichkeit wird sie kleiner sein, denn weil die Leerstelle auf dem übernächsten N-Platz nicht in c-Richtung liegt, kann man deren Einfluß hier nicht einfach

zur Kopplungskonstanten des Gitters addieren, man müsste die Überlagerung der Tensoren des Gitter-EFG und des Defekt-EFG im Punktladungsmodell betrachten. Dabei erhielte man eine kleinere Kopplungskonstante. Auch mit dieser genaueren Herangehensweise vernachlässigt man dennoch die Relaxation des AlN-Gitters auf Grund des Sonden- oder Defekteinbaus. Wegen der $\frac{1}{r^3}$ -Abhängigkeit des EFG wirken sich aber kleine Veränderungen der Atompositionen bereits stark auf ihn aus.

Weil das Punktladungsmodell diesen erheblichen Effekt der Gitterrelaxation nicht berücksichtigt, verspricht dessen Anwendung keinen größeren Erfolg als die grobe Abschätzung der Kopplung von ca. 46 MHz.

Die gemessene Kopplungskonstante beträgt ca. 36 MHz. Also reproduziert das Modell zumindest ihre Größenordnung. Der Unterschied mag wie gesagt darin begründet sein, dass diese geometrische Abschätzung keinerlei Relaxation des AlN-Gitters auf Grund des Sonden- oder Defekteinbaus berücksichtigt.

Auch liegt es nahe, dass die Leerstelle in c-Richtung einen zur c-Achse axialsymmetrischen EFG bewirkt, aber die Leerstelle auf dem übernächsten Stickstoffplatz diese Axialsymmetrie zerstört, was sich in diesem Fall dann in einem $\eta \neq 0$ äußert und im Einklang mit den Messergebnissen ist.

Temperaturabhängigkeit

Bei den temperaturabhängigen Messungen ließe sich der Rückgang von f_3 , also des Sondenanteils mit hoher Frequenz damit erklären, dass bei höheren Messtemperaturen genügend Energie aufgebracht wird, damit die Stickstoff-Leerstelle den energetisch günstigen nächsten Stickstoffplatz verlassen kann. Damit erhöht sich der Anteil an Sonden mit reinem AlN-Gitter-EFG, bis sich bei 1073 K alle Sonden in einer regulären Gitterumgebung befinden. Das Gitter wäre also ausgeheilt.

Verwunderlich bleibt dann aber die Reversibilität dieses Vorganges, denn es stellte sich heraus, dass bei nachfolgender erneuter Raumtemperaturmessung das R-Wert-Spektrum und damit die Parameter reproduzierbar sind. Die Spektren dieser Messung befinden sich im Anhang (Abschnitt A.10). Diese Reversibilität wäre bei einer Ausdiffusion der Stickstoff-Leerstelle nicht gegeben. Sie muss also an die Sonde gebunden bleiben. Daraus lässt sich herleiten (Anhang A.11), dass ihre Bindungsenergie an die Sonde mehr als 4,0 eV betragen muss.

Auch der Verlauf der Kopplungskonstanten ist sehr auffällig. Die Gitterfrequenz zeigt wie schon an GaN beobachtet wurde [LOR02] eine $T^{\frac{3}{2}}$ -Abhängigkeit.

Diese hat die Form

$$\nu(T)/\nu(0) = 1 - BT^{\frac{3}{2}}$$

Nach Abb. 5.7 ergibt sich ein mittleres $B = -1,08(6) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-\frac{3}{2}}$. Der Wert von $\nu(0)$ hängt von der Justierung der Probe in Kryostat oder Ofen ab.

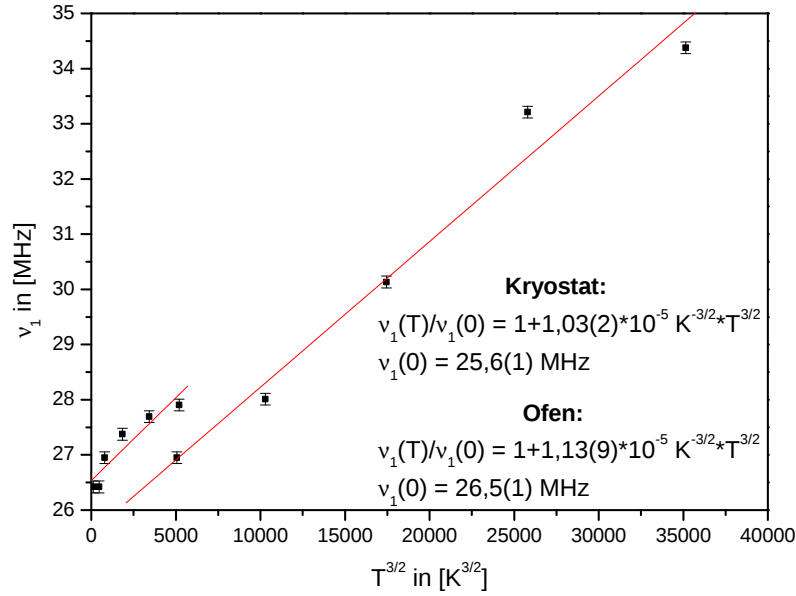


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Gitterfrequenz von der Temperatur. Im linken Teil des Diagramms befinden sich die Messwerte im Kryostaten, rechts davon die im Ofen.

Die Veränderung der Gitterfrequenz mit der Temperatur lässt sich durch einen Term der Form $\nu(T)/\nu(0) = 1 - BT^{3/2}$ beschreiben. Der Unterschied in den Gitterfrequenzen in Kryostat und Ofen liegt an der ungenauen Justierung. Der qualitative Verlauf ist aber vergleichbar. Innerhalb der Fehlergrenzen erhält man für beide Temperaturbereiche die gleiche Steigung, es ist $B = -1,08(6) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$.

Diese Temperaturabhängigkeit der Frequenz lässt sich nicht durch Gitterexpansion erklären, denn in diesem Fall müsste die Frequenz langsamer werden. Auch ein Beitrag zusätzlicher thermisch angeregter Leitungselektronen ist vernachlässigbar wegen der hohen intrinsischen Ladungsträgerdichte. Die $T^{3/2}$ -Abhängigkeit der Kopplungskonstanten legt nahe, dass diese Beeinflussung des EFG von Gittervibrationen herrührt.

Was ebenfalls auffällt, ist der Übergang der anderen Frequenzen in die Gitterfrequenz. Die schnelle Frequenz ν_3 fällt dabei sehr stark. Dies ist keinesfalls mit der thermischen Gitterexpansion erklärbar.

Ein Ansatz, um das Verschwinden aller EFGs außer dem des Gitters zu erklären, ist das Modell eines dynamischen Defektes, welcher an der Sonde eingefangen wurde. Dieses Modell wurde schon diskutiert [LOR02] und bereits in anderen Systemen (z.B. H in Si [DEI93]) beobachtet. Die genaue Theorie findet sich bei Blume und Evenson et al. [BLU68], [EVE90].

Bei niedrigen Temperaturen ist der Defekt an seiner Position praktisch eingefroren und verursacht am Sondenort einen statischen EFG. Wenn er keine bestimmte Kristallrichtung bevorzugt, erzeugen viele dieser Defekte ein R-Wert-Spektrum, das polykristallin wirkt und statisch gedämpft ist.

Bei Temperaturerhöhung reicht die thermische Energie, um den Defekt an andere Positionen springen zu lassen. So lange die Sprungfrequenz im Verhältnis zur Lebensdauer des Zwischenniveaus der γ - γ -Kaskade langsam bleibt, kann der Spin der Sonde dem sich ändernden EFG folgen und die Richtungskorrelation geht verloren. Dadurch verschwindet im R-Wert-Spektrum für größere t die Anisotropie, die Dämpfung wird also groß. Sie enthält in diesem dynamischen Bereich auch einen dynamischen Anteil. Das äußert sich in der Störfunktion durch einen zusätzlichen Exponentialterm, der von der Sprungfrequenz abhängt.

Bei noch höheren Temperaturen wird die Sprungfrequenz so groß, dass die Sonde dem Defekt nicht mehr folgen kann. Bewegt er sich auf äquivalente Positionen, so mitteln sich die während des Beobachtungszeitraums nur in der Richtung variierenden EFGs des Defektes weg und die Sonde misst den Gitter-EFG.

In diesem Modell ließe sich der Frequenzverlauf und die Reversibilität der Temperaturerhöhung erklären. Nur sollte der Verlauf der Dämpfung bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum haben. Dies ist hier nicht der Fall; sie steigt zwar, je tiefer man abkühlt, doch gibt es bis 25 K keine Temperatur, ab der sie wieder sinkt. Vielleicht wäre das erst bei noch tieferen Temperaturen der Fall. Um dies zu überprüfen, sind in Zukunft Messungen bei 4,2 K geplant.

Es fällt aber auf, dass bei tieferen Temperaturen ab 60 K ein zusätzlicher einkristalliner Anteil f_4 benötigt wird, um gut angepasste Fits zu erhalten. Die zugehörige Kopplungskonstante ist mit über 400 MHz sehr hoch und hat eine geringe Dämpfung von 3%. Die andere schnelle Frequenz ist bei diesen Temperaturen im 250 MHz Bereich und hat ein $\eta \approx 0,4$. Es lässt sich wegen seiner hohen Dämpfung nicht sehr genau angeben.

Nun ist das AlN-Gitter kein ideales Wurtzitgitter, die Tetraederecken sind also nicht völlig equivalent. Genauer gesagt, ist die Bindungslänge in c-Richtung bei Raumtemperatur 1,903 Å, in den anderen Richtungen aber 2,237 Å (Anhang A.9). Die thermische Kontraktion bewirkt bei 25 K eine Verringerung im Promille-Bereich, kann also vernachlässigt werden. Eine Stickstoff-Leerstelle in diesen verschiedenen Abständen müsste am Sondenort in c-Richtung wegen der $\frac{1}{r^3}$ -Abhängigkeit einen EFG erzeugen, der 1,6 mal größer ist als der in Richtung der längeren Bindungen. Das ist genau der Faktor, um den sich die beiden schnellen Frequenzen unterscheiden.

Hier blieb noch der Gitter-EFG außer Acht. Berücksichtigt man ihn, so lässt sich berechnen, dass eine Leerstelle am nächsten N-Gitterplatz in c-Richtung eine Erhöhung der Kopplung um 370 MHz bewirkt. Zusammen mit dem Gitter-EFG verursacht sie eine Kopplung mit maximal 260 MHz, wenn sie sich stattdessen an einem der anderen nächsten N-Plätze der Sonde befindet. Dieser Wert stimmt

schlechter mit dem Messwert überein als die anfängliche Abschätzung, liegt aber nur 4% darüber. Wieder wurde der maximale Effekt der Leerstelle nur grob abgeschätzt, ohne Berücksichtigung der tensoriellen Überlagerung der EFGs oder der Gitterrelaxation.

Der Verlauf der schnellen Frequenzen bei immer höheren Messtemperaturen ließe sich nun wie oben dargestellt durch eine dynamische Leerstelle interpretieren, welcher der Spin der Sonde immer schlechter folgen kann, bis sich die Defekt-EFGs im Grenzfall wegmitteln. Beim Abkühlen kommt es aber darauf an, ob die Leerstelle nun in c-Richtung von der Sonde eingefroren wird, oder in den anderen Bindungsrichtungen. Der statische axialsymmetrische EFG in c-Richtung verursacht einen einkristallinen, schwach gedämpften Anteil, die statischen EFG in den anderen nächsten N-Richtungen erzeugen einen Anteil mit η , der aber auch nur eine geringe Dämpfung haben dürfte. Das ist nicht mit der hohen Dämpfung zu vereinbaren, die der dritte Anteil erfährt. Unerklärlich bleibt auch der geringe Anteil mit ganz schneller Frequenz, erwartet würde aus geometrischen Gründen mindestens ein Viertel der Defekte in c-Richtung, eher aber mehr, weil dort die energetisch günstigste Position für eine Leerstelle wäre, welche wegen der Gitterverzerrung an die Sonde gebunden ist.

Mögliche Defekte

Die vorigen Überlegungen gingen von einer Leerstelle am Stickstoffplatz aus. Nun wurde die letzten Jahre kontrovers diskutiert, ob intrinsische Stickstoff-Leerstellen in n-leitendem GaN und AlN auf Grund ihrer hohen Bildungsenthalpie (ca. 2 eV in GaN) überhaupt eine Rolle spielen. Andere intrinsische Defekte wie Zwischengitteratome oder Antisite-Defekte haben noch höhere Bildungsenthalpien und sind damit noch unwahrscheinlicher [VAN04].

Oft sieht die Literatur den Grund für die unbeabsichtigten n-leitenden Eigenschaften im Einbau von Sauerstoff auf dem N-Gitterplatz, wo er als Donator wirkt. Er kommt nach der Herstellung in Konzentrationen von 1% vor [MOR99]. Solche Donatoren können in Halbleitern sogenannte DX-Zentren bilden. Dabei steht das D für Donator und das X für eine andere Komponente. Durch Wechselwirkung der Elektronenhüllen der beteiligten Atome ergibt sich für den Donator eine stabile und eine metastabile Position im Kristall (Abb. 5.8).

Warum sollte aber der Sauerstoff, dessen Kovalenzradius nicht viel kleiner als der des Stickstoffs ist, durch die Gitterverzerrung um die Sonde so stark an diese gebunden werden? Selbst wenn das der Fall wäre liegen nach Abb. 5.8 aber beide Positionen des Sauerstoffs in Richtung der c-Achse, könnten also keinen EFG mit $\eta \neq 0$ erzeugen. Auch ist der Unterschied in den Abständen zu klein, um so eine große Differenz in den Defekt-EFGs zu verursachen. Außerdem wäre die stabile Lage diejenige, die von der Sonde weiter entfernt ist, also den kleineren EFG ver-

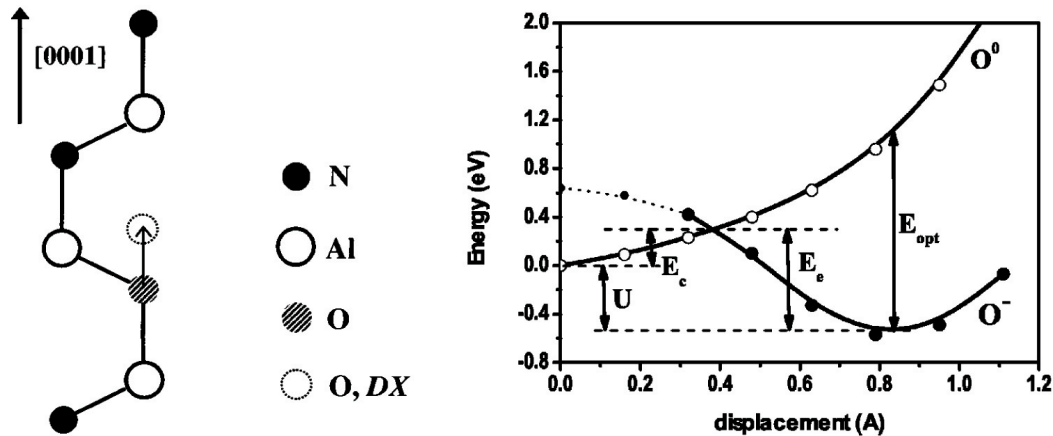


Abbildung 5.8: Links: Metastabile Position eines Sauerstoffatoms am Stickstoff-Gitterplatz in AlN und stabile Lage in DX Konfiguration. Rechts: Berechnete Energie des O-Atoms, abhängig von der Auslenkung in c-Richtung vom N-Gitterplatz. Beide Bilder aus [VAN04]. Es wird deutlich, dass O zwei mögliche Positionen im Gitter einnehmen kann.

ursacht. Beim Tempern müssten aber die Defekte in die stabile Position gebracht werden, das widerspricht der beobachteten Zunahme des Anteils mit schneller Frequenz.

Ein weiterer häufiger Defekt in Festkörpern ist Wasserstoff. Bei der Herstellung kommt das wachsende AlN mit großen Mengen Wasserstoff in Kontakt, sodass er auch in hohen Konzentrationen eingebaut werden kann. Auch Wasserstoff kann verschiedene Positionen im Gitter einnehmen (s. Abb. 5.9) und somit zwei verschiedene Defekt-EFGs verursachen, von denen einer axialsymmetrisch ist, der andere nicht. Durch das Tempern könnte der Wasserstoff dann den stabilen Platz einnehmen.

Andererseits sollte bei den hohen verwendeten Ausheiltemperaturen von 1273 K der Wasserstoff bereits ausdiffundiert sein und bei dem hohen Tempersschritt und in den temperaturabhängigen Messungen keine Rolle mehr spielen.

Die bisherigen Arbeiten, welche die Stickstoff-Leerstelle als Defekt ausschließen, gingen immer von positiv geladenen Leerstellen aus ($3+$, $1+$). Eine relativ neue Veröffentlichung zu GaN [GAN06] betrachtet mittels Dichtefunktionaltheorie die Bildungs- und Aktivierungsenergien von Stickstoff-Leerstellen in negativem Ladungszustand. Sie kommt zu dem Schluss, dass ihre Bildung gegenüber anderen intrinsischen Defekten energetisch begünstigt ist und auch Diffusionsprozesse über deren Wanderung zu Stande kommen müssen, da ihre berechnete niedrige Aktivierungsenergie der Leerstellendiffusion von 3,53(75) eV gut übereinstimmt mit der beginnenden Zersetzung des Halbleiters bei Temperaturen ab 900°C.

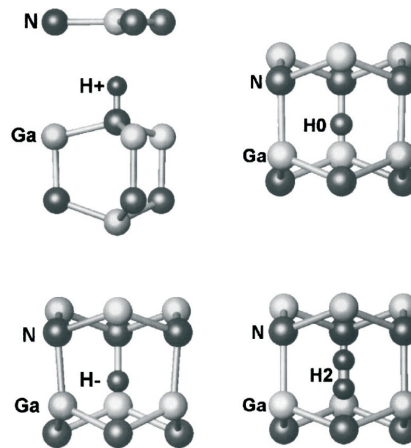


Abbildung 5.9: Einbau des Wasserstoffatoms an verschiedenen stabilen Plätzen in GaN nach [VAN04], der Einbau erfolgt in AlN analog.

In n-leitendem Material verhält sich Wasserstoff als Akzeptor, H^- ist der stabile Ladungszustand. Die stabile Position ist die anbindende Position nahe dem Ga (oder Al). Energetisch ungünstiger ist der Einbau des H^- in der Mitte der Ga(Al)-N-Bindung da hierfür eine zusätzliche Energie von 3,4 eV benötigt wird.

5.2 Messungen an InN

Außer der Probe mit $0,1 \mu\text{m}$ Schichtdicke wurden alle Proben unter einem Winkel von 10° mit $160 \text{ keV } ^{111}\text{In}$ implantiert. Die $0,1 \mu\text{m}$ Probe wurde nur mit 80 keV implantiert um sicher zu gehen, dass keine Sonden ins Substrat gelangen. Bei der Implantationsenergie von 160 keV sollte die mittlere Reichweite der Sonden in InN laut SRIM $44,1 \text{ nm}$ betragen, mit einem Staggling von $20,7 \text{ nm}$. Die maximale Reichweite liegt unter 130 nm . Bei der Implantationsenergie von 80 keV ist mittlere Reichweite der Sonden in InN laut SRIM $25,4 \text{ nm}$, mit einem Staggling von $12,2 \text{ nm}$. Die maximale Reichweite liegt hier unter 80 nm .

5.2.1 Temperprogramm an InN

An den Proben wurden isochrone Ausheilprogramme durchgeführt. Dazu wurden sie mit proximity cap für jeweils 120 s unter N_2 -Fluss von 473 K bis 873 K in 100 K -Schritten erhitzt, zwischen den Ausheilschritten wurden die R-Wert-Spektren aufgenommen. Bei den Spektren der $0,1 \mu\text{m}$ dicken InN-Probe ergaben sich gegenüber denen der Probe mit GaN-Pufferschicht praktisch keine Veränderungen, daher wird auf sie nicht mehr gesondert eingegangen.

Messungen an der 0,25 μm InN-Probe

Beim Ausheilprogramm der 0,25 μm InN-Probe erhält man die R-Wert-Spektren in Abb. 5.10.

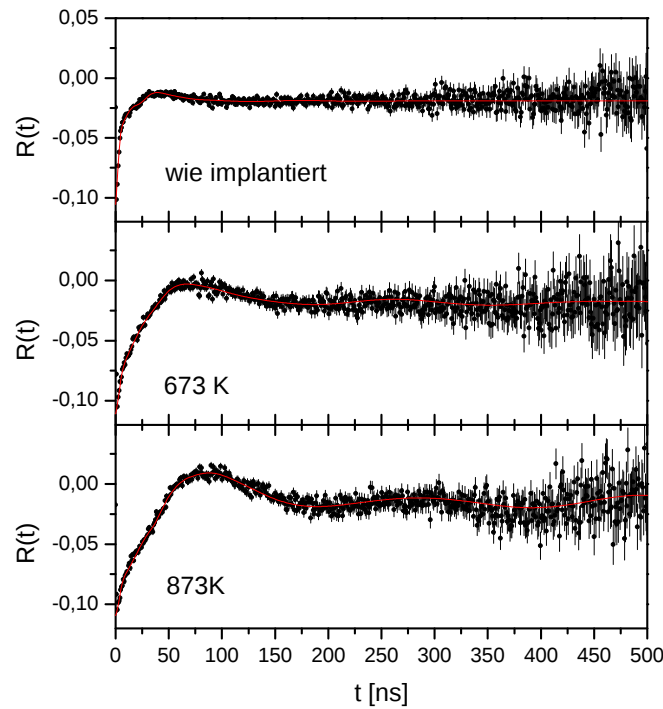


Abbildung 5.10: R-Wert-Spektren der 0,25 μm dicken Probe InN nach einigen ausgewählten Ausheilschritten. Da sich die Spektren im Vergleich zur zweiten Probe nicht gravierend unterscheiden, sei hier auf das vollständige Temperprogramm der zweiten InN-Probe im Anhang (Abschnitt A.12) verwiesen. Die Fits der kleinsten Fehlerquadrate sind als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Das Spektrum ist selbst nach dem letzten Ausheilschritt noch stark gedämpft, aber noch höhere Temperaturen würden den Kristall zerstören. Der weniger gedämpfte Anteil hat eine Frequenz von ca. 17 MHz und taucht in dem Spektrum der anderen Probe nicht auf. Es liegt nahe, dass sich hier In-Cluster gebildet haben können, denn diese Frequenz entspricht der von ^{111}In in In-Metall.

An diese R-Werte lassen sich theoretische Kurven anpassen, welche die Parameter in Tab. 5.3 und Abb. 5.11 liefern. Um einen gut angepassten Fit zu erreichen

T [K]	298	473	573	673	773	873
f_1 [%]	28(1)	33,9(7)	41(1)	57(2)	68(2)	67(2)
ν_1 [MHz]	45,5(5)	37,6(4)	34,7(4)	26,0(3)	22,3(2)	20,9(2)
δ_1 [%]	40(1)	40(1)	37(1)	38(1)	37,1(8)	29,6(6)
f_2 [%]	6,0(4)	8,9(5)	10,1(6)	8(1)	5,1(4)	6,9(4)
ν_2 [MHz]	29(1)	26,6(5)	20,7(4)	18,1(3)	17,4(2)	17,0(2)
δ_2 [%]	32(4)	33(3)	16(2)	11(2)	0	0
f_3 [%]	66(1)	57,1(9)	50(1)	35,7(8)	26,9(7)	25,8(5)
ν_3 [MHz]	248(3)	225(5)	186(8)	160(5)	170(5)	170(5)
δ_3 [%]	42(2)	51(3)	70(7)	39(4)	25(3)	23(3)

Tabelle 5.3: Fitparameter der verschiedenen Sondenumgebungen in der $0,25\,\mu\text{m}$ dicken Probe InN nach den angegebenen Ausheiltemperaturen. (298 K entspricht der Probe direkt nach der Implantation.) Der dritte Anteil ist polykristallin.

waren drei Anteile nötig; ein langsamer, um die langsame, stark gedämpfte Modulation des R-Wertes zu beschreiben. Dessen Asymmetrieparameter η lag zwischen 0,3 und 0,4. Dazu kamen ein Anteil mit schneller Frequenz, der sich bei kleinen t äußert, aber auch noch ein zweiter langsamer, der die schwach gedämpfte langsame Modulation bei hohen Ausheiltemperaturen nachvollzog. Orientierungsmessungen (Anhang A.4) legen nahe, dass der Anteil mit schneller Frequenz polykristallin angenommen werden muss.

Durch das Tempern fällt der Anteil an Sonden in einer polykristallinen Umgebung von ca. 66(1)% direkt nach der Implantation auf 25,8(5)% nach dem Tempersschritt bei 873 K. Gleichzeitig steigt der einkristalline Anteil ohne Axialsymmetrie f_1 von ca. 28(1)% auf 67(2)%. Der Anteil f_2 , dessen Quadrupolkopplungskonstante beim Ausheilen gegen 17 MHz geht, bleibt annähernd konstant unter 10%.

Das Absinken der Dämpfung des zweiten Anteils von ca. 32(4)% auf praktisch 0% nach dem letzten Tempersschritt spricht für ein Ausheilen dieses Anteils. Andererseits nimmt δ_1 während des Ausheilprogrammes nicht sehr stark ab, sondern von 40(1)% nur auf 29,6(6)%. Der Verlauf der Dämpfung des polykristallinen Anteils verwundert etwas, sie ist nach Tempern bei 573 K mit 70(7)% maximal und sinkt erst dann.

Die Frequenzen sinken mit dem Tempern merklich. So fällt ν_1 von etwa 45,5(5) MHz auf 20,9(2) MHz, ν_2 von ca. 29(1) MHz auf 17,0(2) MHz und ν_3 sinkt von 248(4) MHz auf 170(5) MHz. Die Frequenz von ca. 17,0(2) MHz entspricht der von ^{111}In in In-Metall. Diese beträgt in der Literatur 17,85(10) MHz [VIA90]. In der anderen Probe taucht diese Sondenumgebung nicht auf und es liegt nahe, dass sich hier In-Cluster gebildet haben könnten, wie sie bereits in anderen Untersuchungen beobachtet wurden [DOG05].

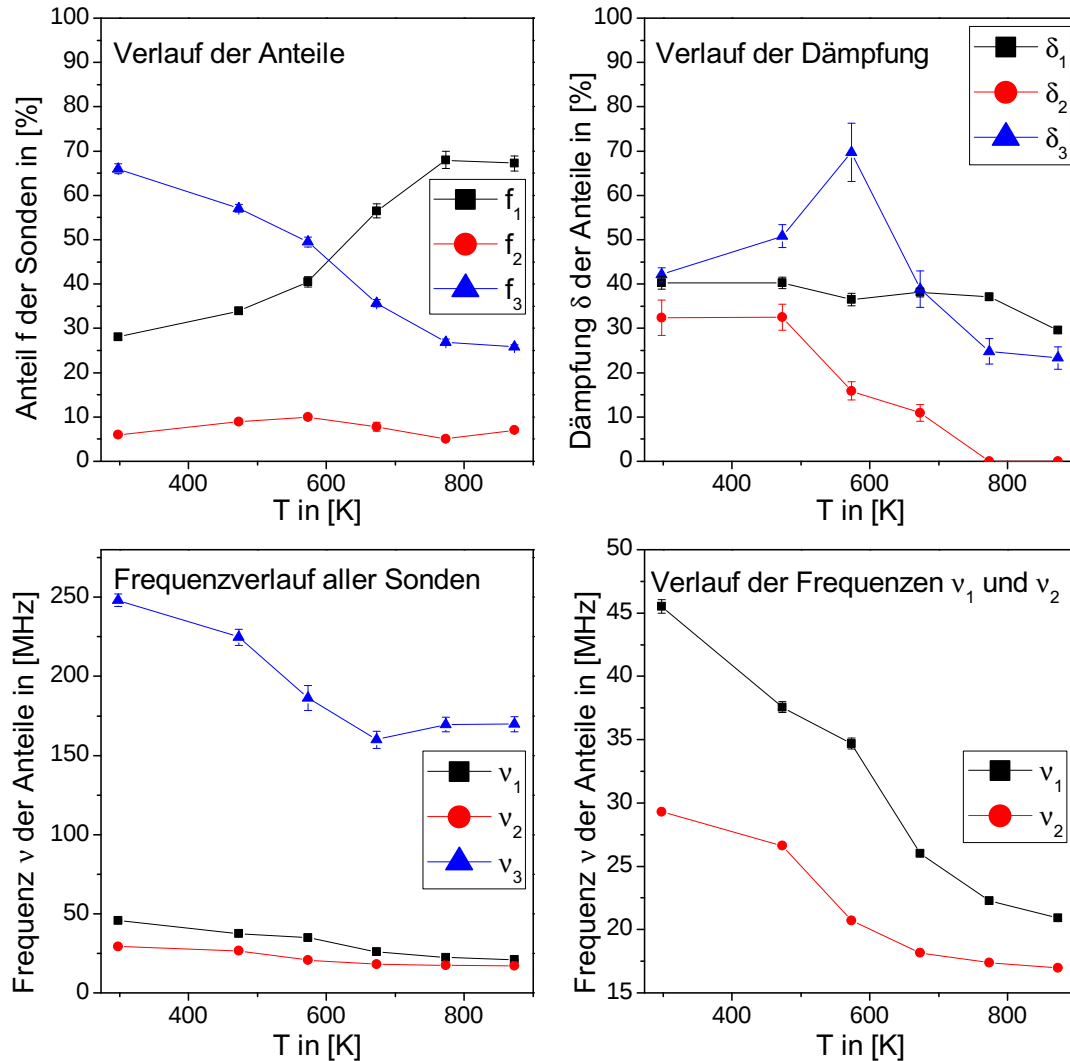


Abbildung 5.11: Parameter der Sondenumgebungen in der $0,25 \mu\text{m}$ dicken Probe InN nach den einzelnen Ausheilschritten.

Der Anteil f_2 entspricht Sonden in einer In-Metall-Umgebung. Der EFG der ersten Umgebung hat ein $\eta \neq 0$. Sein Ausheilen geschieht auf Kosten der polykristallinen Umgebung. Die hohe Dämpfung nach dem Tempern und das η sprechen für eine schlechtere Kristallqualität.

Messungen an der InN-Probe mit GaN Pufferschicht

Beim Ausheilprogramm der InN-Probe mit GaN Pufferschicht erhält man die R-Wert-Spektren in Abb. 5.12.

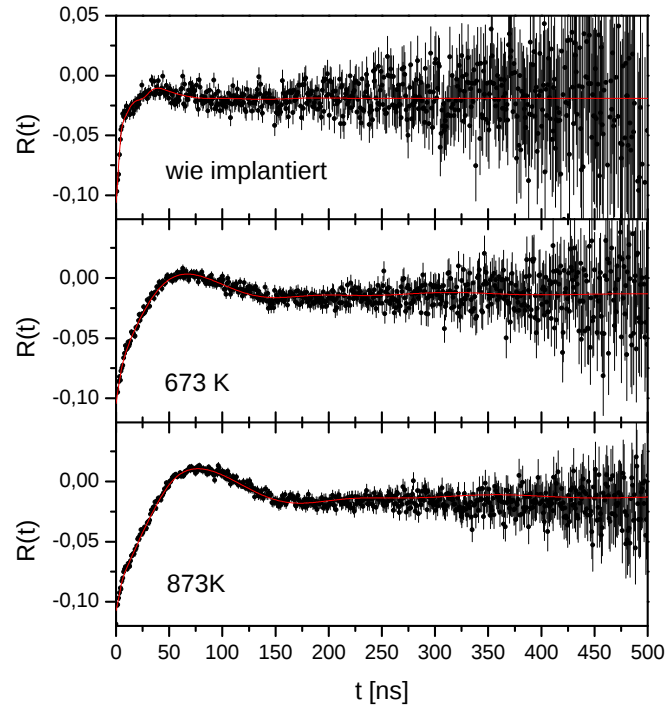


Abbildung 5.12: R-Wert-Spektren der InN-Probe mit GaN-Pufferschicht nach einigen ausgewählten Ausheilschritten. Das ganze Temperprogramm befindet sich im Anhang (Abschnitt A.12). Genau wie bei der ersten Probe sind die R-Wert-Spektren stark gedämpft, die Frequenz im Bereich von 17 MHz tritt hier nicht auf.

An diese R-Werte lassen sich theoretische Kurven anpassen, welche die Parameter in Tab. 5.4 und Abb. 5.13 liefern.

Um einen gut angepassten Fit zu erreichen waren bei dieser Messung nur zwei Anteile nötig; ein einkristalliner langsamer, um die langsame, stark gedämpfte Modulation des R-Wertes zu beschreiben. Dessen Asymmetrieparameter η lag bei 0,5 bis 0,6. Dazu kommt ein polykristalliner Anteil mit schneller Frequenz, der sich bei kleinen t äußert. Der zweite langsame Anteil, der die schwach gedämpfte langsame Modulation bei der ersten Probe nachvollzog war hier nicht nötig.

Da der Sondenanteil mit Kopplungskonstante von 17 MHz wegfällt, ist der Anteil an Sonden mit der ersten einkristallinen Umgebung im Vergleich zu der ersten Probe um diesen Betrag erhöht. Durch das Tempern steigt dieser Anteil f_1 von ca. 36(2)% auf 74(1)%. In gleichem Maße fällt der Anteil an Sonden in einer

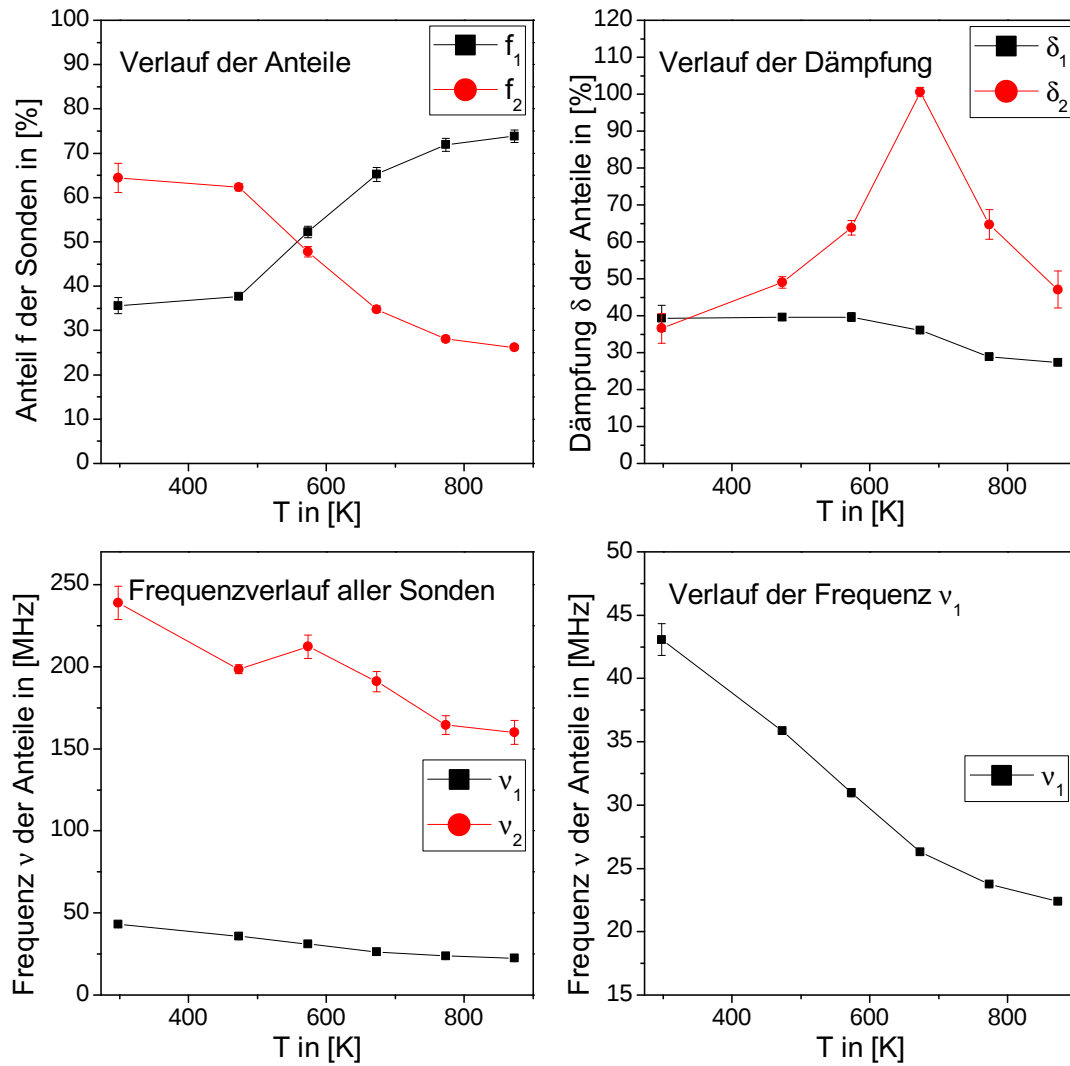


Abbildung 5.13: Parameter der Sondenumgebungen in der InN-Probe mit GaN-Pufferschicht nach den einzelnen Ausheilschritten.

Vernachlässigt man in den Messungen an der ersten Probe den Sondenanteil mit In-Metall Umgebung, so ergibt sich ein qualitativ sehr ähnlicher Verlauf der Fitparameter.

T [K]	298	473	573	673	773	873
f_1 [%]	36(2)	37,7(5)	52(1)	65(2)	72(2)	74(1)
ν_1 [MHz]	43(1)	35,8(4)	31,0(3)	26,3(3)	23,8(2)	22,4(2)
δ_1 [%]	39(4)	39,6(8)	40(1)	36,0(8)	28,9(5)	27,3(4)
f_2 [%]	64(3)	62,3(8)	48(1)	34,8(8)	28,1(6)	26(1)
ν_2 [MHz]	239(10)	199(3)	212(7)	191(6)	164(6)	160(7)
δ_2 [%]	37(4)	49(2)	63(2)	101(2)	65(4)	47(5)

Tabelle 5.4: Fitparameter der verschiedenen Sondenumgebungen in der InN-Probe mit GaN-Pufferschicht nach den angegebenen Ausheiltemperaturen. (298 K entspricht der Probe direkt nach der Implantation.) Der zweite Anteil ist polykristallin.

polykristallinen Umgebung von ca. 64(3)% direkt nach der Implantation auf ca. 26(1)% nach dem Tempersschritt bei 873 K.

Auch hier nimmt δ_1 während des Ausheilprogrammes nicht sehr stark ab, sondern in ähnlichem Maße wie bei der ersten Probe von ca. 39(4)% nur auf ca. 27,3(4)%. Die Dämpfung des polykristallinen Anteils zeigt ebenfalls ein Maximum mit ca. 101(2)%, hier nach dem Tempern bei 673 K.

Die Frequenzen sinken mit dem Tempern genauso wie oben. ν_1 fällt von etwa 43(1) MHz auf 22,4(2) MHz und ν_2 sinkt von etwa 240(10) MHz auf 160(7) MHz.

5.2.2 Temperaturabhängige Messungen an InN

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Sondenumgebungen wurde die bereits implantierte und ausgeheilte InN-Probe mit GaN-Pufferschicht weiterverwendet. Die Messungen wurden im Ofen unter N_2 -Fluss bei den Temperaturen 295 K, 473 K und dann in 100 K Schritten bis 773 K durchgeführt.

In Abb. 5.14 sind einige R-Wert-Spektren dargestellt. Man sieht, dass bei Mess-temperaturen von 773 K die Probe zerstört wird. Dort sieht die Sonde nur noch zwei polykristalline Umgebungen, die sich in der Größe der Kopplungskonstanten unterscheiden. Erneut wurden die Spektren mit einem einkristallinen und einem polykristallinen Anteil angepasst, dabei ergaben sich die Fitparameter in Abb.5.15.

Weder in den R-Wert-Spektren noch in den Fitparametern lässt sich eine Temperaturabhängigkeit erkennen. Auch die Gitterfrequenz zeigte keine offensichtliche Temperaturabhängigkeit. Die Dämpfung der polykristallinen Umgebung scheint über den gesamten Temperaturbereich leicht zu steigen, was für eine Zerstörung der Probe spricht. Man würde auch eine höhere Dämpfung des einkristallinen Anteils erwarten, da die Probe bei 773 K zerstört wird und der Zerstörung eine breitere EFG-Verteilung vorangehen sollte. Beim Auswerten des R-Wert-Spektrums

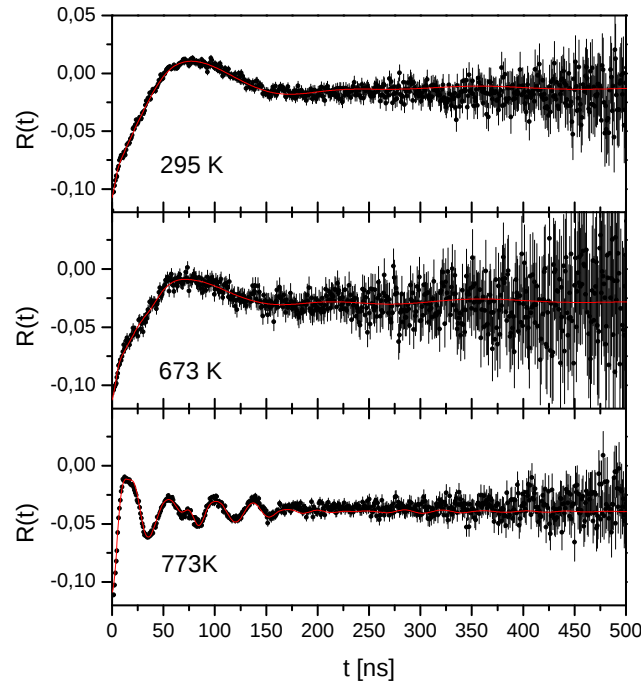


Abbildung 5.14: R-Wert-Spektren von InN bei einigen ausgewählten Temperaturen. Bei Messtemperaturen bis 673 K zeigen die R-Wert-Spektren keine Veränderungen. Das Spektrum bei 773 K sieht dagegen völlig anders aus. Die Probe wurde bei dieser Temperatur langfristig zerstört.

bei 773 K erhält man zwei polykristalline Anteile. Sie haben eine Kopplungskonstante von 119(1) MHz mit einem Asymmetrieparameter $\eta = 0,7$, die andere ist 157(2) MHz. Diese stimmen überein mit den Werten für ^{111}In in In_2O_3 [DOG05].

5.2.3 Diskussion

Der nach dem Ausheilen relativ große polykristalline Anteil von etwa 26% in beiden Proben, als auch die große Dämpfung und fehlende Axialsymmetrie der einzigen anderen Sondenumgebung in InN, sprechen für eine schlechtere Kristallqualität verglichen mit dem AlN. Interpretiert man trotz des $\eta \neq 0$ den einkristallinen Anteil als Sonden auf einem regulären In-Gitterplatz, dann tritt keine weitere Umgebung auf, die man einem definierten Punktdefekt zuordnen könnte. Das η und die hohe Dämpfung legen nahe, dass jede Sonde durch Defekte beeinflusst wird, die aber nicht direkt an sie angelagert sind und dadurch nur eine Erhöhung der Dämpfung verursachen, nicht aber eine zusätzliche Sondenumgebung.

Es ist nachvollziehbar, dass der Effekt des Anziehens weiter entfernter Defekte

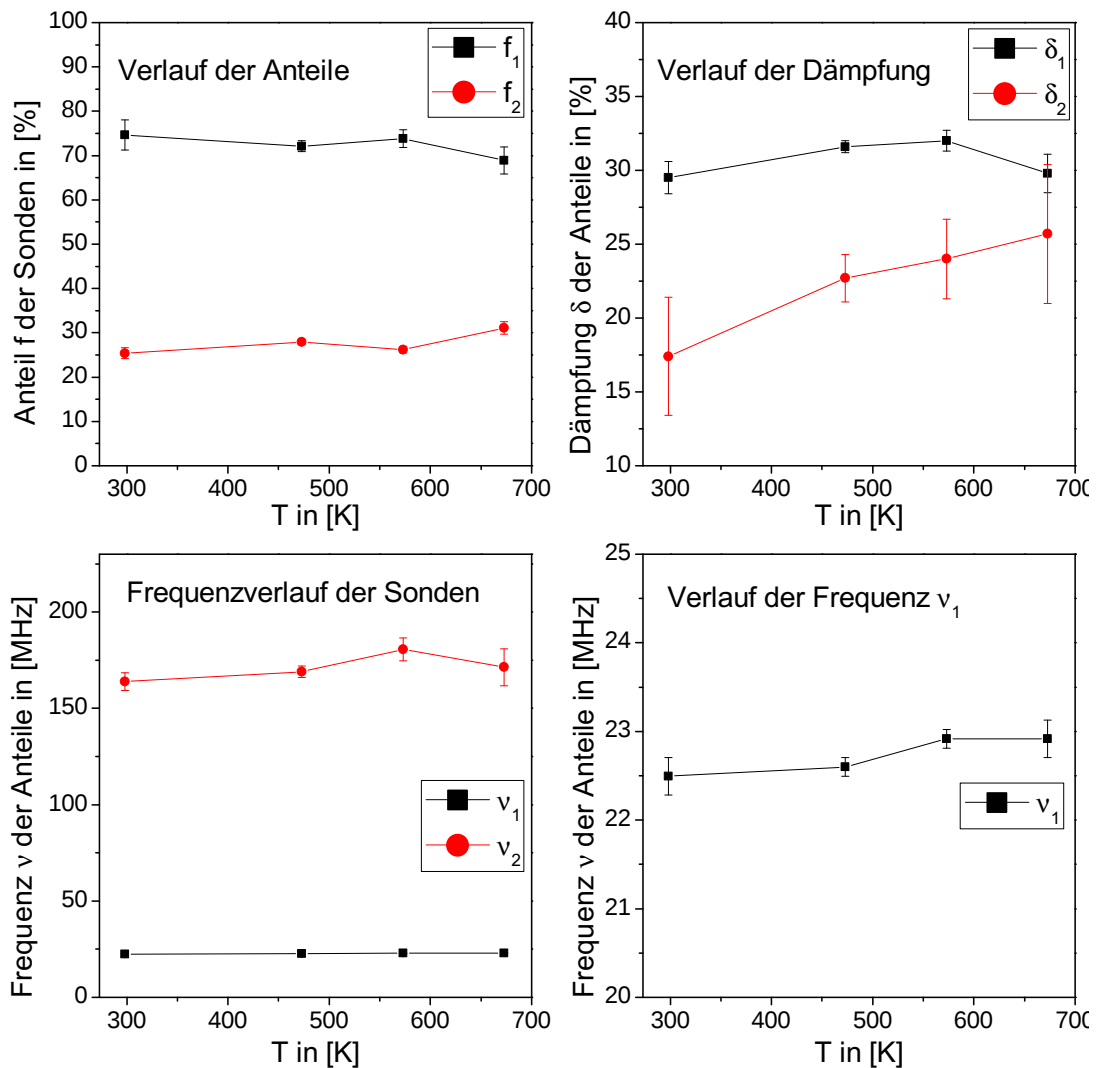


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit der Parameter der Sondenumgebungen in InN.

Die Parameter wurden nur bis zu 673 K eingetragen, da oberhalb dieser Temperatur die Probe zerstört wurde. Dies äußert sich in zwei polykristallinen Anteilen, deren Frequenzen 119(1) MHz und 157(2) MHz betragen.

Außer der leichten Erhöhung der Dämpfung δ_2 des polykristallinen Anteils sind unterhalb 673 K keine temperaturabhängigen Veränderungen feststellbar.

für In-Sonden auf In-Gitterplätzen nicht beobachtet werden kann. Er ließ sich ja dadurch begründen, dass die Sonde durch ihren Einbau im Gitter zu Gitterverzerrungen führt, die eine Anziehung auf Defekte ausüben, welche dann in der Nähe der Sonde eine Gitterrelaxation bewirken. Diese Gitterverzerrung bleibt beim Einbau der Sonde auf einem In-Platz aus.

Aus der Kopplungskonstante $\nu_1 = 22,4(2)$ MHz der Probe mit Pufferschicht und daher besserer Gitteranpassung erhält man unter Berücksichtigung des Sternheimfaktors $V_{zz} = 3,72(3) \cdot 10^{15} \frac{\text{V}}{\text{cm}^2}$.

Es ist nicht ganz klar, ob die In-Cluster in der ersten Probe bereits vor der Implantation vorhanden waren, oder erst durch die Implantation verursacht wurden. Es liegt aber nahe, dass sie dann erst bei höheren Implantationsdosen auftreten müssten. Andererseits ist InN aber sehr empfindlich gegenüber der Implantationsdosis. Bei Implantationen mit einer Dosis von $5 \cdot 10^{11} \frac{1}{\text{cm}^2}$ bis $1 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{cm}^2}$ variierte das Ergebnis so stark, dass im ersten Fall die genannten Spektren aufgenommen werden konnten, bei den höheren Dosen war die Probe völlig zerstört. Diese Dosisangabe ist aber nicht sehr genau, da hierbei einfach der Teilchenstrom auf die Gesamtfläche der Probe umgerechnet wurde und nicht berücksichtigt wird, dass durch einen fokussierteren Strahl lokal viel höhere Dosen erreicht werden können. Es ist davon auszugehen, dass bei höheren Dosen die Probe ohne Bildung von In-Clustern direkt zerstört wird und dass die Cluster in der ersten Probe bereits nach deren Herstellung vorhanden waren.

Auffällig ist aber, dass abgesehen von den Sonden in den Clustern, beide Proben ein sehr ähnliches Ausheilverhalten zeigen. Sie müssen also trotz verschiedener Herstellungsverfahren und schlechterer Kristallqualität die restlichen Sonden in gleichem Maße in sehr ähnliche Umgebungen einbauen.

5.3 Messungen an GaN

Die GaN Probe wurde unter einem Winkel von 10° mit $160 \text{ keV } ^{111}\text{In}$ implantiert. Bei dieser Implantationsenergie sollte die mittlere Reichweite der Sonden in AlN laut SRIM $40,3 \text{ nm}$ betragen, mit einem Staggling von $15,9 \text{ nm}$. Die maximale Reichweite ist ca. 100 nm .

5.3.1 Temperprogramm an GaN

Beim isochronen Ausheilprogramm wurde die Probe mit proximity cap für jeweils 120 s unter N_2 -Fluss von 473 K bis 1273 K in 200 K -Schritten erhitzt, zwischen den Ausheilschritten wurden die R-Wert-Spektren aufgenommen (Abb. 5.16).

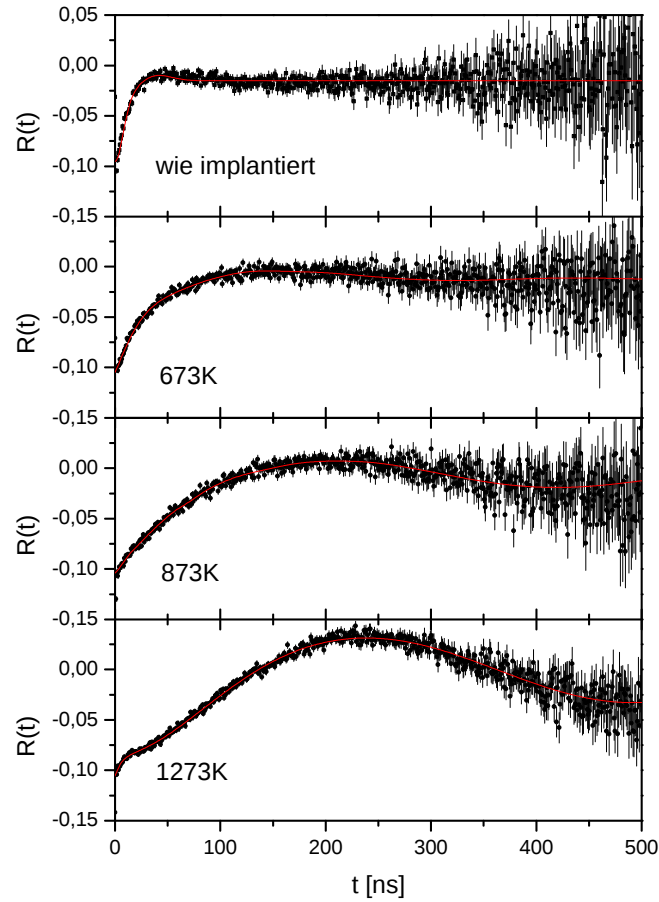


Abbildung 5.16: R-Wert-Spektren von freistehendem GaN nach einigen ausgewählten Ausheilschritten. Das ganze Programm findet sich im Anhang (Abschnitt A.13).

Nach dem Ausheilschritt bei 673 K wird eine langsame Frequenz deutlich. Der lineare Anstieg bei kleinen t kommt durch eine zweite langsame Frequenz zu Stande. Die schnelle, stark gedämpfte Modulation bei hohen Ausheiltemperaturen lässt sich auf einen polykristallinen Anteil zurückführen.

An diese R-Werte lassen sich theoretische Kurven anpassen, welche die Parameter in Tab. 5.5 und Abb. 5.17 liefern. Um einen gut angepassten Fit zu erreichen waren drei Anteile nötig: Ein langsamer, um die langsame Modulation des R-Wertes zu beschreiben. Dazu kamen ein Anteil mit einer etwas schnelleren Frequenz, der sich bei kleinen t in einem linearen Anstieg des R-Werts äußert und ein zweiter, noch schnellerer stark gedämpfter Anteil, der bei hohen Ausheiltemperaturen und kleinen t im Spektrum offensichtlich wird. Orientierungsmessungen (Anhang A.5) legen nahe, dass der Anteil mit schneller Frequenz polykristallin angenommen werden muss.

T [K]	298	473	673	873	1073	1273
f_1 [%]			35(1)	42(1)	41,5(9)	48,5(7)
ν_1 [MHz]			10,4(1)	7,9(1)	7,1(1)	6,9(1)
δ_1 [%]			35(1)	22(1)	4,3(6)	0
f_2 [%]			40(1)	39(2)	40(1)	31,2(8)
ν_2 [MHz]			17,5(9)	12,6(2)	11,2(1)	10,5(1)
δ_2 [%]			152(11)	60(2)	37(1)	28(1)
f_3 [%]	100	100	25(1)	19,2(7)	19,1(5)	20,3(3)
ν_3 [MHz]	55,5(7)	37,7(4)	43(2)	53(4)	74(7)	74(7)
δ_3 [%]	77(3)	63(2)	59(3)	71(12)	70(12)	77(11)

Tabelle 5.5: Fitparameter der verschiedenen Sondenumgebungen in freistehendem GaN nach den angegebenen Ausheiltemperaturen. (298 K entspricht der Probe direkt nach der Implantation.) Der dritte Anteil ist polykristallin.

Diese Anteile lassen jeweils sich gut mit einem Asymmetrieparameter $\eta = 0$ anpassen.

Direkt nach der Implantation ist die Umgebung der Sonden derart uneinheitlich, dass sie sich zu 100% als polykristallin mit einer Dämpfung von 77(3)% beschreiben lässt. Dies bleibt auch nach dem ersten Ausheilschritt der Fall, die Dämpfung sinkt auf 63(2)%. Erst nach dem Ausheilen bei 673 K werden die verschiedenen Sondenumgebungen einheitlicher. Ab jetzt lassen sich drei Umgebungen unterscheiden.

In der ersten befindet sich ein Sondenanteil von 35(1)%, dieser hat mit 10,4(1) MHz die kleinste Quadrupolkopplungskonstante. Sie ist mit 35(1)% am wenigsten gedämpft. Der Anteil steigt nach dem letzten Ausheilschritt bis auf 48,5(7)%, die Frequenz fällt auf 6,9(1) MHz, die Dämpfung wird sehr klein, laut Fit 0%. So genau lässt sie sich aber nicht angeben, da für die Anpassung der Parameter nur eine halbe Schwingungsperiode zur Verfügung steht.

Der zweite Anteil ist bei 673 K 40(1)% mit einer Frequenz von 17(1) MHz. Dieser Anteil bleibt während der Ausheilprogramms relativ konstant und sinkt im letzten Temperschritt auf 31,2(8)%. Seine Frequenz fällt auf 10,5(1) MHz. Auch die Dämpfung dieses zweiten Anteils nimmt stark ab, von ca 152(11)% bei 673 K auf 28(1)% nach 1273 K.

Durch den Temperschritt bei 673 K fällt der Anteil f_3 der Sonden in polykristalliner Umgebung von 100% auf 25(1)%, im nächsten Schritt bei 873 K auf 19,2(7)%. In dieser Gegend bleibt er beim weiteren Ausheilen. Seine Frequenz steigt von 37,7(4) MHz auf 74(7) MHz, die Dämpfung liegt in einem Bereich von 77(11)%, sie lässt sich schwer anpassen, daher auch die großen Fehler.

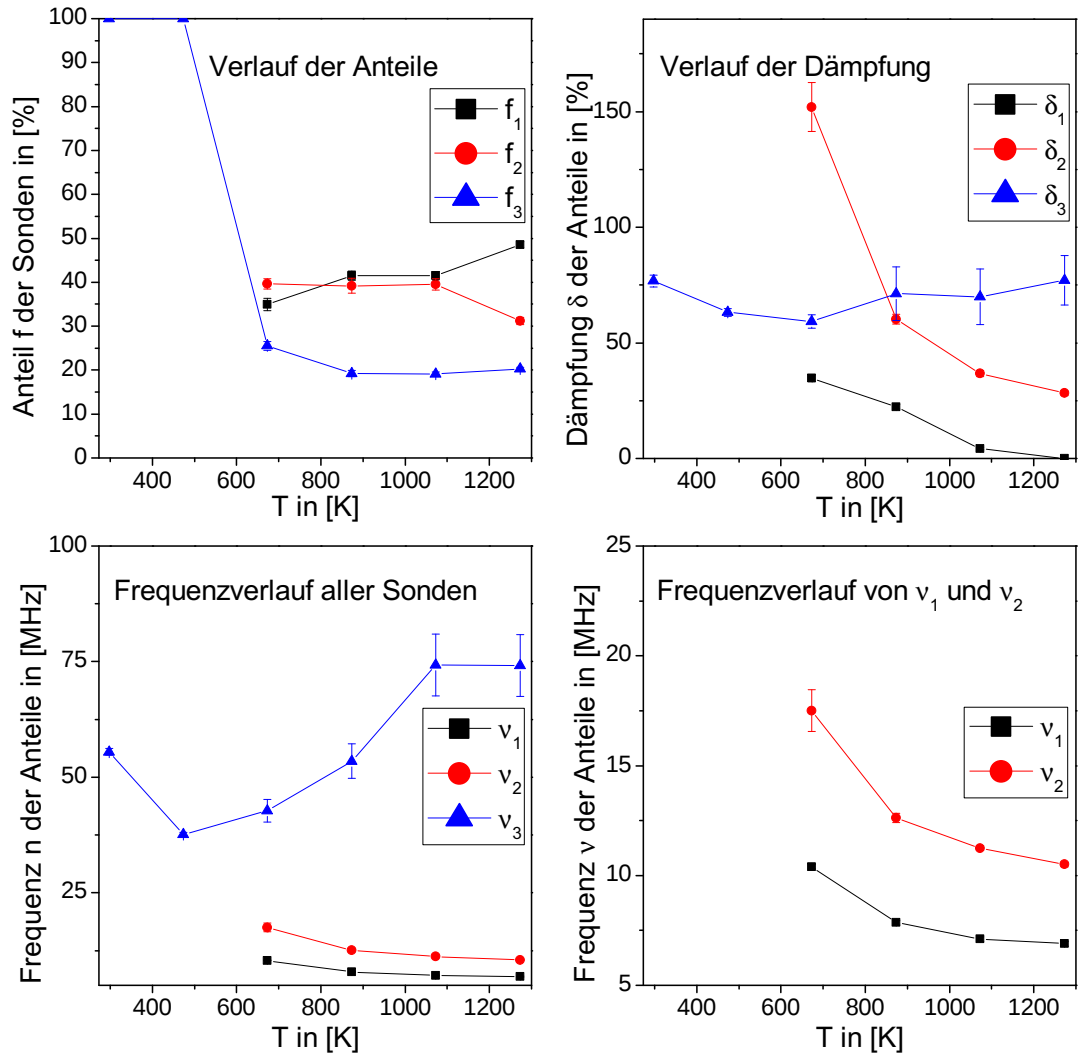


Abbildung 5.17: Parameter der Sondenumgebungen in freistehendem GaN nach den einzelnen Ausheilschritten

5.3.2 Diskussion

Die Ergebnisse des Ausheilverhaltens von Indium-implantiertem GaN entsprechen im Wesentlichen denen der vorangegangenen Messungen [LOR02].

Der Anteil mit langsamer Frequenz, dessen Dämpfung während des Ausheilprogrammes stark zurückgeht, lässt sich identifizieren als Sonden auf einem ungestörten Ga-Gitterplatz. Den Gitter-EFG erhält man aus der Quadrupolkopplungskonstanten $\nu_1 = 6,9(1)$ MHz unter Berücksichtigung des Sternheimerfaktors [FEI69] zu $V_{zz} = 1,15(2) \cdot 10^{15} \frac{V}{cm^2}$. Lorenz [LOR02] hatte ihn für GaN auf Saphirsubstrat zu $V_{zz} = 1,02(5) \cdot 10^{15} \frac{V}{cm^2}$ bestimmt. Messungen an GaN, welches auf Si aufgewachsen war [PEN07] ergaben eine Gitterfrequenz von $\nu_1 = 8,3(1)$ MHz und damit $V_{zz} = 1,38(2) \cdot 10^{15} \frac{V}{cm^2}$. Der Gitter-EFG von freistehendem GaN liegt also ziemlich genau dazwischen. Bei beiden Substraten liegt die Gitterfehlانpassung bei 16%. Auf Saphir aufgewachsenes GaN ist in gleichem Maße tensil verspannt wie auf Si aufgewachsenes GaN kompressiv verspannt ist. Durch die daraus resultierende Veränderung der Gitterkonstanten könnte sich dieser Unterschied in den Gitterfeldgradienten ergeben.

Der zweite Anteil mit etwas schnellerer Frequenz und höherer Dämpfung kommt dadurch zu Stande, dass sich in der Sondenumgebung Defekte befinden. Weil dieser Anteil sich in der Frequenz nicht sehr von ν_1 unterscheidet und stark gedämpft ist, ist er nicht deutlich im Spektrum sichtbar. Ob er tatsächlich ein $\eta = 0$ hat, ist daher nicht sicher zu sagen.

Eigentlich sollten statistisch verteilte Defekte eine Aufhebung der Axialsymmetrie des EFG verursachen. Wenn die Defekte aber vorzugsweise wegen der verkürzten Bindungslänge in c-Richtung in genau dieser Richtung an die Sonde angelagert würden, bliebe die Axialsymmetrie erhalten. Die direkte Anlagerung eines Defektes an die Sonde ist in diesem Fall aber unwahrscheinlich, sie würde sich in einer viel höheren Quadrupolkopplungskonstanten äußern. So bewirkt sie bei AlN eine Frequenz, die mit 318 MHz ca. 10 mal größer ist als die Gitterfrequenz. Hier ist ν_2 mit 10,5 MHz nur um etwa 3,6 MHz größer. Diese Erhöhung gegenüber der Gitterfrequenz entspricht eher der Sondenumgebung in AlN, die dort mit Defekten auf dem übernächsten Stickstoffplatz in Verbindung gebracht wurde.

Andererseits sollte auch in GaN der Einbau der mit einem Kovalenzradius von 144 pm größeren Sonde auf dem Ga-Platz (Kovalenzradius: 126 pm) zu einer Gitterverzerrung führen, die wie bei AlN zu einer Anziehung der Defekte aus der näheren Umgebung an die Sonde führt. Dieser Effekt stellt sich in GaN möglicherweise nicht ein, weil der Unterschied der Radien hier nur knapp 15% beträgt, in AlN aber fast 25%. Dies führt zu einer kleineren Gitterverzerrung um die Sonde als in AlN. Die Bindungsenergie des Defektes an die Sonde ist kleiner und könnte bereits bei Raumtemperatur thermisch überwunden werden.

Diese Überlegung lässt sich aber nicht in Übereinstimmung bringen, mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen Messungen von Lorenz [LOR02]. Sie be-

obachtet für diesen Anteil eine temperaturabhängige Erhöhung der Frequenz auf 65(10) MHz beim Abkühlen auf 16,5 K und ein Verschwinden über 500 K. Auch diese Messungen sind reversibel.

Diese Sondenumgebung verhält sich also qualitativ sehr ähnlich wie die Sondenumgebung, die in AlN möglicherweise durch eine Leerstelle auf dem nächsten Stickstoffplatz verursacht wird. Verwunderlich bleibt aber die sehr kleine Defektfrequenz.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Um die Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride in Halbleiterbauelementen nutzen zu können, verwendet man zur Dotierung und Strukturierung oft die Ionenimplantation. Dabei entstehen Gitterschäden, deren Ausheilverhalten vor allem in GaN bereits in einigen Arbeiten untersucht worden ist [LOR02, RUS01, KEI01]. Dabei ergaben sich Fragen, die offen blieben.

Die vorliegende Arbeit knüpft an die vorangegangenen an. Sie untersucht mit der Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (PAC) das Implantations- und Ausheilverhalten von Gruppe-III-Nitridhalbleitern nach der Implantation der Sonde ^{111}In .

Zunächst wurde der Implantationswinkel optimiert, um Gitterführungseffekte zu vermeiden, die in der früheren Arbeit [LOR02] wegen der kleinen Schichtdicke in AlN zu einer überlagerten Wechselwirkung von Sonden im Saphirsubstrat geführt hatten. Es stellte sich ein Winkel von 10° als optimal heraus.

Die so implantierten Gruppe-III-Nitride AlN, InN und GaN durchliefen nach der Implantation ein isochrones Temperprogramm. Nach jedem Temperschritt wurde ein R-Wert-Spektrum aufgenommen. Anschließend wurden mit AlN und InN PAC-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit der Feldgradienten zu untersuchen.

Direkt nach der Implantation sind die Gitter stark geschädigt, wobei die Schädigung in GaN größer ist als in AlN und InN, die Sonden sehen dort ausschließlich eine polykristalline Umgebung. Diese Implantationsschäden gehen bei allen Materialien durch das Ausheilen zurück. Dabei erreicht man den größten Zuwachs an Sonden an Gitterplätzen ohne angelagerte Defekte bei Ausheiltemperaturen von ca. 700 K. Im weiteren Verlauf steigen die Anteile nur noch leicht bis auf den endgültigen Wert. Aus der zugehörigen Quadrupolkopplungskonstante erhält man den Gitter-EFG (s. Tabelle 6.1).

Im Gegensatz zu InN tritt beim Ausheilen von GaN eine weitere Sondenumgebung mit größerer Frequenz und Dämpfung auf als im ungestörten Gitter, bei

	AlN	InN	GaN
f_1 [%]	26,8(4)	74(1)	48,5(7)
ν_1 [MHz]	28,8(3)	22,4(2)	6,9(1)
V_{zz} [$10^{15} \frac{V}{cm^2}$]	4,8(1)	3,72(3)	1,15(2)

Tabelle 6.1: Sondenanteile in ungestörter Gitterumgebung und Quadrupolkopplungskonstanten bzw. V_{zz} des Gitter-EFG der verschiedenen Proben nach dem letzten Ausheilschritt.

AlN gibt es sogar zwei zusätzliche Sondenumgebungen. Eine dieser Umgebungen wird ab ca. 700 K in die andere umgewandelt. Dieses Verhalten wurde so interpretiert, dass die zwar isoelektronische aber größere substitutionelle Sonde auf dem Al-Gitterplatz eine Gitterverzerrung bewirkt, welche entfernte Leerstellen anzieht, wenn diese bei höheren Temperaturen mobil werden.

Die temperaturabhängigen Messungen in InN zeigten keine Auswirkungen auf die Sonden. Das mag an der schlechten Kristallqualität und damit hohen Dämpfung des EFG liegen. Bei AlN zeigte die Gitterfrequenz und damit der EFG eine $T^{\frac{3}{2}}$ -Abhängigkeit, wie sie bei Metallen, aber auch bei anderen Halbleitern beobachtet wird. Diese kann man mit Gitterschwingungen in Verbindung bringen.

Wie bei Indium-implantiertem GaN verschwinden auch in AlN bei hohen Temperaturen die Defektfrequenzen, um nach diesen Messungen bei Raumtemperatur wieder aufzutauchen. Daran wird klar, dass sich der Defekt bei den erreichten Messtemperaturen nicht von der Sonde löst und ausdiffundiert, sondern an sie gebunden bleiben muss. Daraus lässt sich schließen, dass in AlN die Bindungsenergie des Defektes an das Indium über 4,0 eV betragen muss.

Das Verschwinden der Defektfrequenz könnte durch eine maskierende Dynamik zu Stande kommen, in diesem Fall sollte die Dämpfung zu tiefen Temperaturen ansteigen, wie es auch beobachtet wurde, dann aber wieder fallen. Zur Überprüfung sind Messungen bei 4,2 K geplant.

Eine Weiterverfolgung und Identifikation des Defektes wäre mit Sicherheit interessant und könnte technisch relevant sein, denn eingebrachtes In kann durch den angelagerten Defekt ein anderes Verhalten zeigen, als erwartet wird.

So könnte beispielsweise wie eingangs erwähnt, die unerklärlich große Lichtausbeute von GaN LEDs trotz hoher Versetzungsdichte dieser Bauteile in diesem Defekt, der sich an die Dotieratome anlagert, begründet sein.

Anhang A

A.1 Sonden in Saphir-Umgebung

Die $0,5\,\mu\text{m}$ dicke AlN-Probe wurde mit $160\,\text{keV}$ ^{111}In implantiert und bei $1273\,\text{K}$ ausgeheilt.

Die R-Wert-Spektren von Raumtemperatur bis $673\,\text{K}$ Messtemperatur zeigen denselben Verlauf wie bei den dickeren Proben, aber ab $773\,\text{K}$ enthalten sie einen zusätzlichen Anteil mit einer Frequenz im Bereich von $220\,\text{MHz}$. Diese entspricht der bekannten Frequenz von ^{111}In in einer Saphirumgebung [PEN03]. Auch das Auftauchen bei diesen Messtemperaturen entspricht dem bekannten Verhalten dieser Sonden in Saphir.

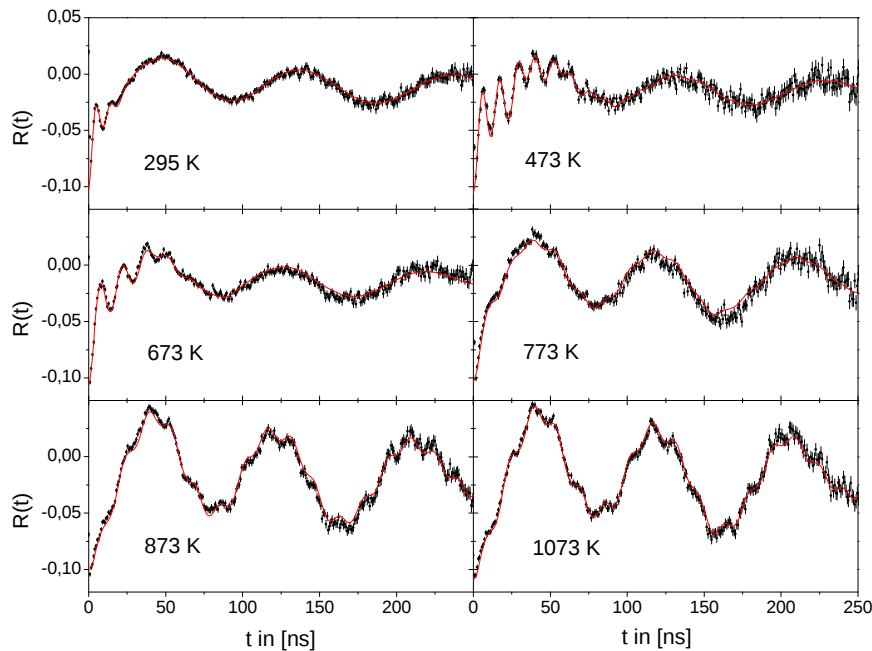


Abbildung A.1: R-Wert-Spektren der $0,5\,\mu\text{m}$ dicken AlN-Probe nach Implantation von $160\,\text{keV}$ ^{111}In und Ausheilen bei $1273\,\text{K}$. Dargestellt sind die Messungen bei verschiedenen Temperaturen.

A.2 Orientierungsmessungen

In Einkristallen ist neben der Emissionsrichtung von γ_1 durch die Richtung des Feldgradienten noch eine weitere Raumrichtung ausgezeichnet. Die gesamte Geometrie der Messanordnung, also auch die Orientierung des Feldgradienten V_{zz} , geht in die Gewichtungsfaktoren s_{kn} der Cosinusfunktionen in der Störfunktion ein (vgl. Gleichung 3.1.6). Auf diese Weise werden abhängig von der Messanordnung bestimmte Cosinusfunktionen stärker gewichtet als andere; in den R-Wert-Spektren treten die entsprechenden Übergangsfrequenzen deutlicher hervor.

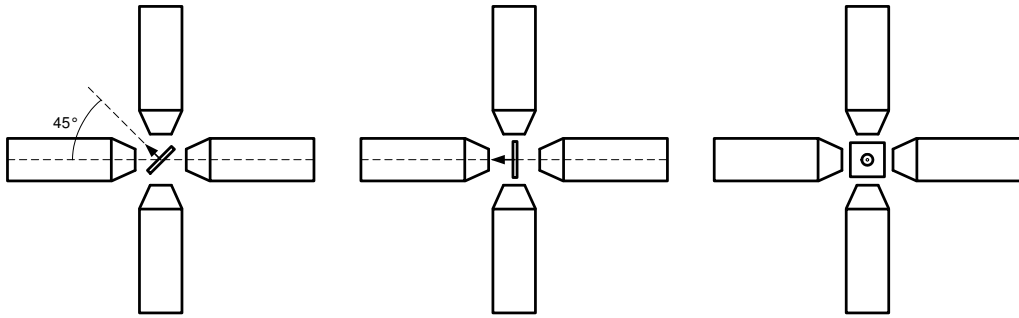


Abbildung A.2: Verschiedene Orientierungen von V_{zz} zu den Detektoren.
links: Raghavegeometrie, Mitte: auf Startdetektor gerichtet, rechts:
senkrecht zur Detektorebene

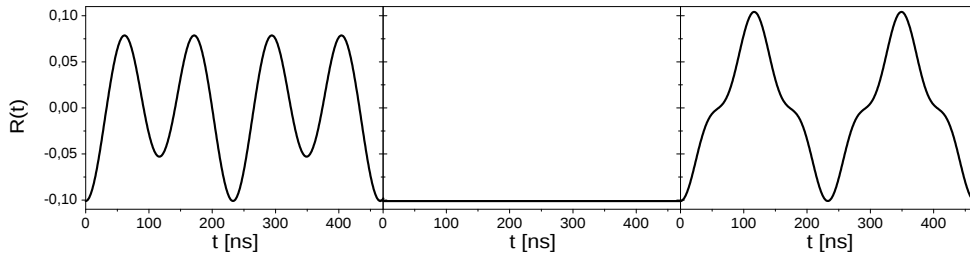


Abbildung A.3: Simulation der R-Wert-Spektren bei verschiedenen Orientierungen des Feldgradienten V_{zz} zu den Detektoren (vgl. Abb. A.2)

In dieser Arbeit wurden außer den Orientierungsmessungen alle Messungen in Raghavegeometrie durchgeführt. In dieser Anordnung liegt die c-Achse der Probe in der Detektorebene unter einem Winkel von 45° zu den Detektoren (Abb. A.2 links). Ist auch der EFG so orientiert, wird die Übergangsfrequenz ω_2 stärker gewichtet als die anderen. Der R-Wert enthält hauptsächlich eine Modulation mit ω_2 (Abb. A.3 links).

Ist der EFG auf einen Startdetektor gerichtet (Abb. A.2 Mitte), so ist keine Wechselwirkung zu beobachten, alle Übergangsfrequenzen sind unterdrückt und der R-Wert sinkt auf den sogenannten Hardcore (Abb. A.3 Mitte). In dieser Anordnung dürfen nicht alle Detektorkombinationen zur Auswertung verwendet werden, sondern nur solche, in denen der EFG parallel zum Startdetektor ist. Steht der EFG senkrecht zur Detektorebene (Abb. A.2 rechts), so ist im R-Wert-Spektrum ω_1 übergewichtet (Abb. A.3 rechts). Für die Sonde ^{111}In gilt $\omega_2 = 2\omega_1$, daher ist hier die Periode doppelt so groß wie bei Raghavangeometrie.

A.3 Orientierungsmessungen an AlN

Nach dem letzten Ausheilschritt bei 1273 K fanden die Orientierungsmessungen an AlN statt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur unter den oben erläuterten Orientierungen der c-Achse durchgeführt. So ermöglichen sich Rückschlüsse auf die Orientierung der EFG der einzelnen Sondenumgebungen.

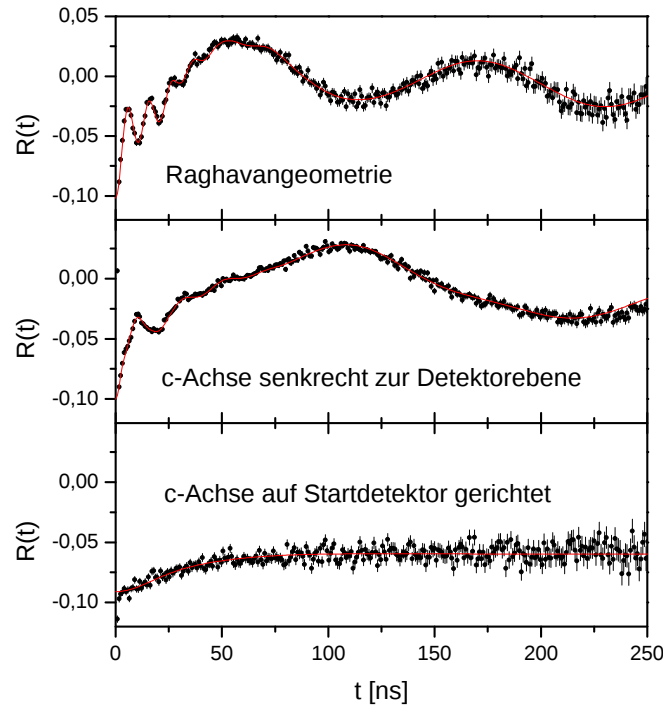


Abbildung A.4: R-Wert-Spektren von AlN unter verschiedenen Orientierungen. Zusätzlich zum Gitter-EFG sind auch die anderen EFGs entlang der c-Achse orientiert.

Die Übergangsfrequenzen der verschiedenen Umgebungen verhalten sich wie in

den simulierten Spektren. Dadurch ist erkennbar, dass zusätzlich zum Gitter-EFG auch die anderen EFGs entlang der c -Achse orientiert sein müssen.

A.4 Orientierungsmessungen an InN

Nach dem letzten Ausheilschritt bei 873 K fanden die Orientierungsmessungen an InN bei Raumtemperatur statt.

Die schnelle Frequenz, die im R-Wert für kleine t sichtbar wird, muss zu einem polykristallinen Anteil gehören, weil sie in allen Geometrien auftaucht. Die zwei langsameren Frequenzen lassen sich einkristallin anpassen. Die EFGs der entsprechenden Umgebung sind entlang der c -Achse orientiert.

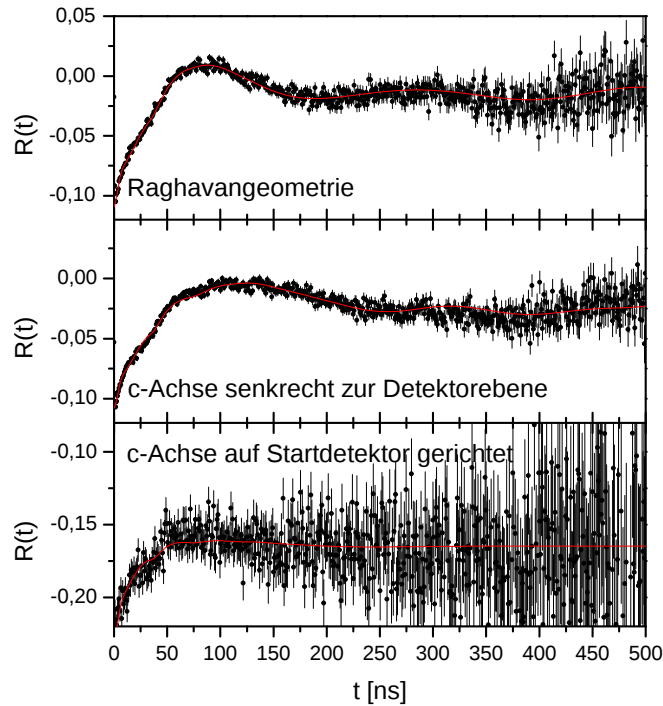


Abbildung A.5: R-Wert-Spektren der $0,25 \mu\text{m}$ dicken Probe InN unter verschiedenen Orientierungen.

Es ist erkennbar, dass die schnelle Frequenz, die im R-Wert für kleine t sichtbar wird, zu einem polykristallinen Anteil gehören muss, weil sie in allen Geometrien auftaucht. Die zwei EFGs mit langsameren Frequenzen sind entlang der c -Achse orientiert.

A.5 Orientierungsmessungen an GaN

Nach dem letzten Ausheilschritt bei 1273 K fanden die Orientierungsmessungen an GaN bei Raumtemperatur statt.

Die schnelle Frequenz, die im R-Wert für kleine t sichtbar wird, muss zu einem polykristallinen Anteil gehören, weil sie in allen Geometrien auftaucht. Die zwei langsameren Frequenzen lassen sich einkristallin anpassen. Die EFGs der entsprechenden Umgebung sind entlang der c -Achse orientiert.

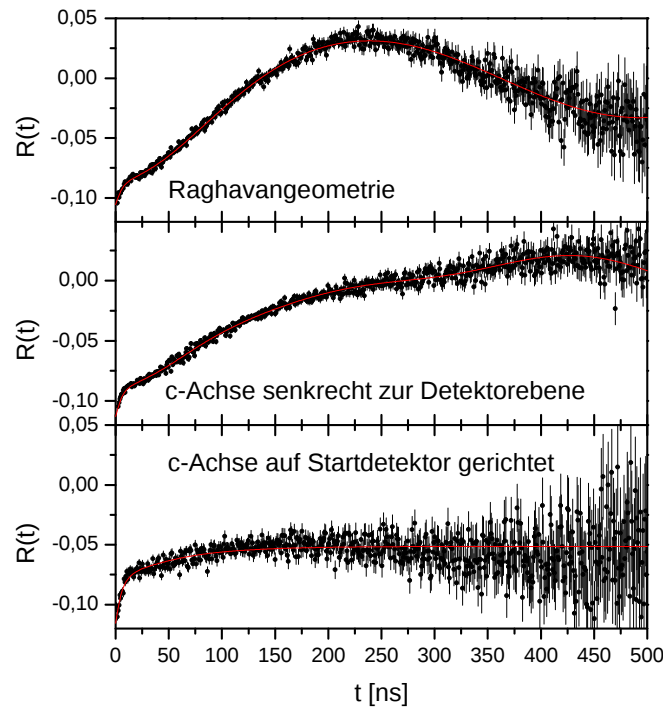


Abbildung A.6: R-Wert-Spektren der GaN-Probe unter verschiedenen Orientierungen.

Die schnelle Frequenz taucht in allen Geometrien auf und muss zu einem polykristallinen Anteil gehören. Die zwei EFGs mit langsameren Frequenzen sind entlang der c -Achse orientiert.

A.6 Raumtemperaturmessungen an AlN in Probenhalter, Ofen und Kryostat

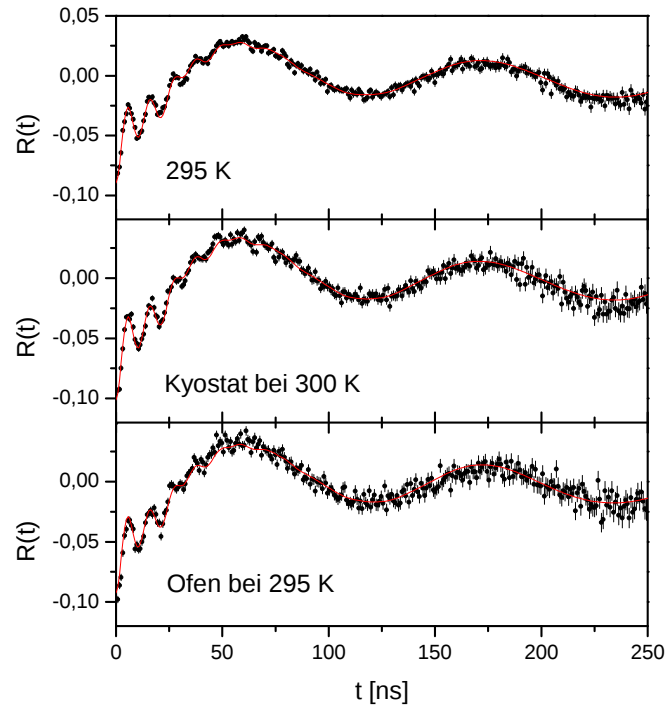


Abbildung A.7: R-Wert-Spektren von AlN nach dem Ausheilen bei 1273 K.

Durch den Vergleich der R-Wert-Spektren im Ofen und Kryostat bei Raumtemperatur mit Raumtemperaturmessungen außerhalb wird eine eventuelle Dejustierung der Probe bemerkbar. Auch lassen sich ungenaue Anisotropiekoeffizienten korrigieren.

A.7 Ausheilprogramm an AlN

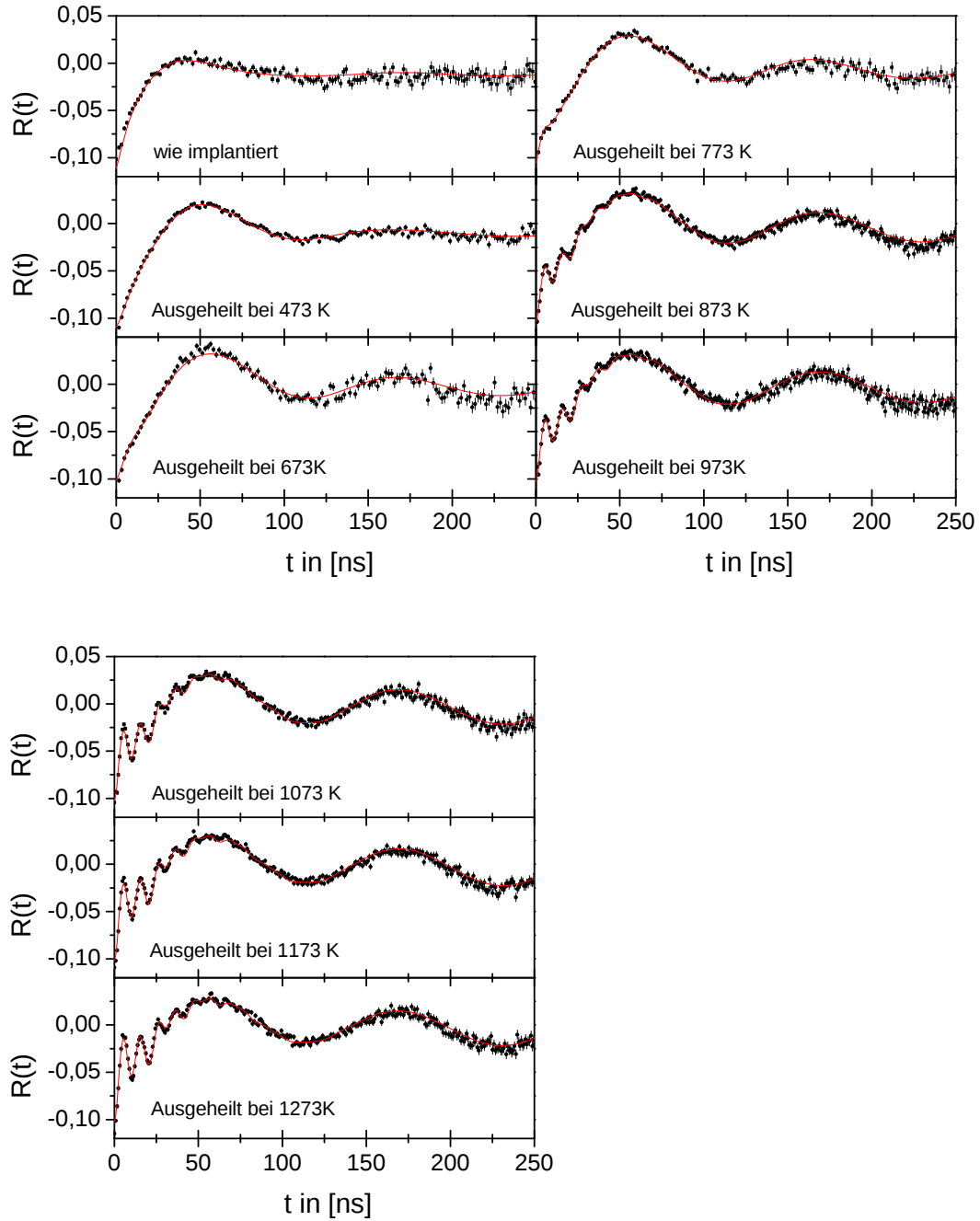


Abbildung A.8: R-Wert-Spektren des Ausheilprogramms von AlN.

A.8 Temperaturabhängige Messungen an AlN

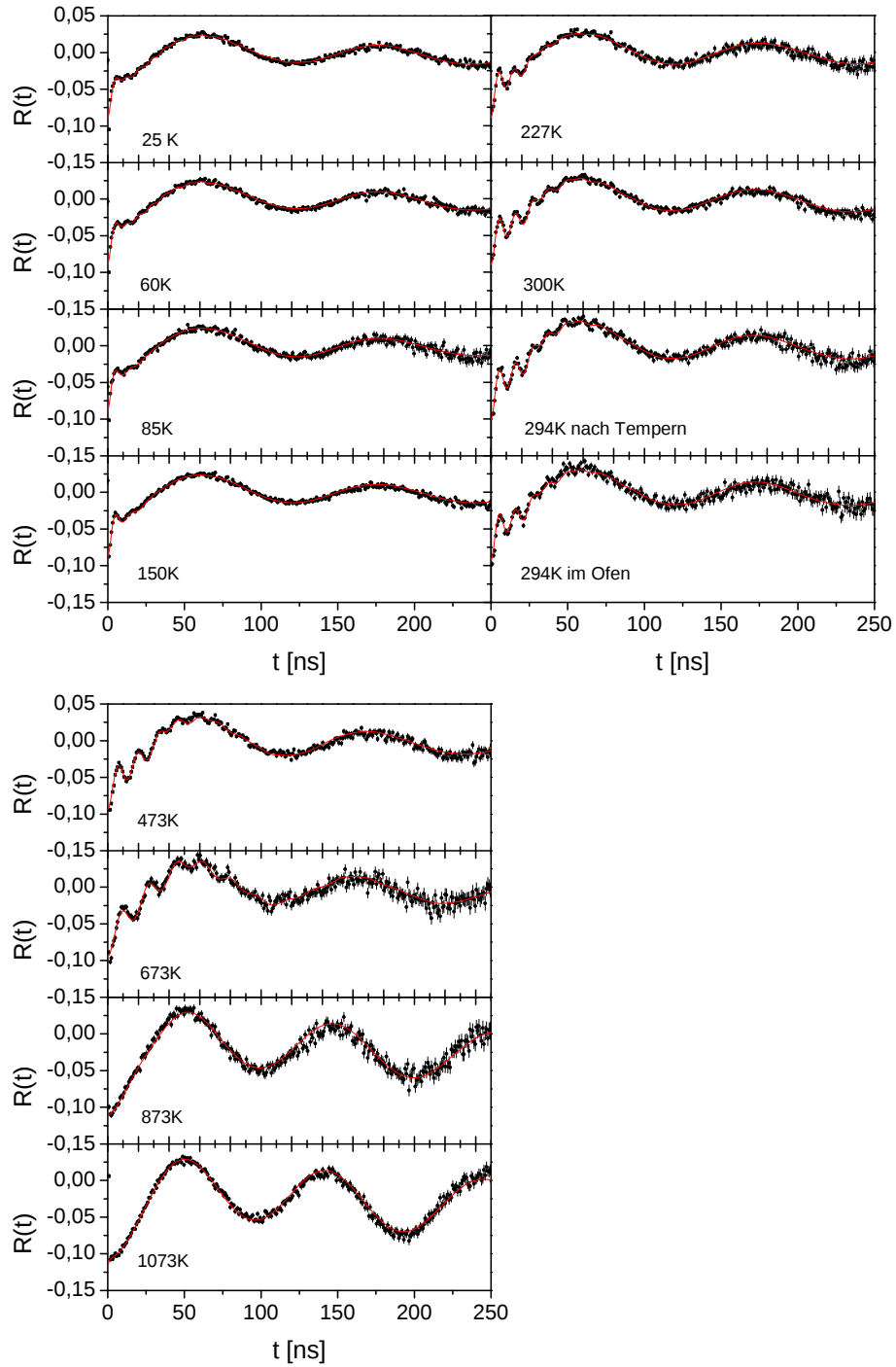


Abbildung A.9: R-Wert-Spektren der temperaturabhängigen Messungen an AlN.

A.9 Abstand verschiedener N-Gitterplätze von der Sonde

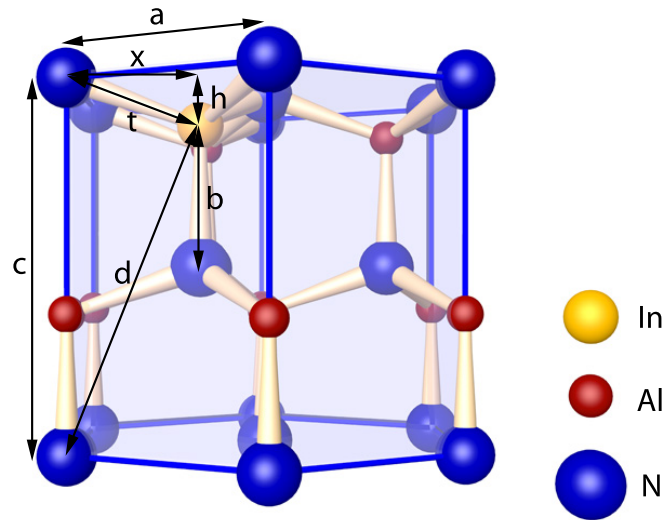


Abbildung A.10: Abstände b , t und d verschiedener Stickstoff-Gitterplätze von der Sonde am Al-Gitterplatz.

Die Gitterkonstante c setzt sich aus zwei Bindungslängen b in c -Richtung zusammen. Dazu kommt noch zweimal das Stück h , um das das Al- oder Sondenatom aus der $\langle 0001 \rangle$ -Stickstoffebene herausgehoben ist. Es gilt also

$$c = 2(b + h) \Leftrightarrow h = \frac{c}{2} - b$$

Bei AlN ist $c = 4,982 \text{ \AA}$ und $b = 1,903 \text{ \AA}$. Damit wird $h = 0,588 \text{ \AA}$. Die Länge x erhält man aus dem Schwerpunkt eines gleichseitigen Dreiecks mit Seitenlänge $a = 3,112 \text{ \AA}$.

$$x = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Damit ist $x = 2,158 \text{ \AA}$ und für den Abstand d des übernächsten N-Gitterplatzes gilt nach Pythagoras

$$d = \sqrt{x^2 + (2b + h)^2}$$

Also ist $d = 4,895 \text{ \AA}$.

Mit dem Pythagorassatz lässt sich nun auch die größere Bindungslänge t in der c -Ebene berechnen. Es ist

$$t = \sqrt{x^2 + h^2}$$

Durch Einsetzen ergibt sich $t = 2,237 \text{ \AA}$.

A.10 Reversibilität der temperaturabhängigen Messungen an AlN

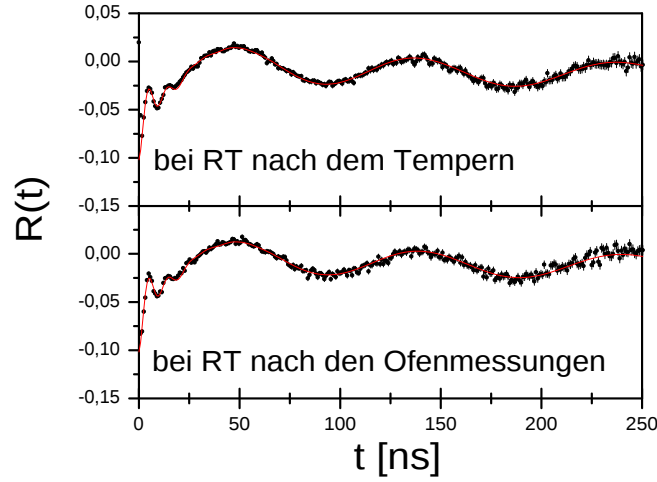


Abbildung A.11: R-Wert-Spektren von Raumtemperaturmessungen an AlN.

Das erste Spektrum wurde nach dem 1273 K-Tempersschritt gemessen, das zweite nach vorangegangenen temperaturabhängigen Messungen im Ofen, die bis 1073 K gingen.

A.11 Bestimmung der Bindungsenergie des Defektes an die Sonde

Die Bindungsenergie E_B des Defektes an die Sonde lässt sich Abschätzen unter der Annahme, dass der Defekt sich mit einem Sprung von der Sonde löst. Unter dieser Voraussetzung gilt

$$1 = \nu_0 t \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (\text{A.11.1})$$

Dabei ist ν_0 eine Frequenz, die die Häufigkeit der Versuche pro Sekunde beschreibt, mit denen der Defekt die Potentialbarriere zu überwinden versucht. Sie wird im Wesentlichen durch die Debyefrequenz $\nu_D = \frac{k_B \Theta_D}{h}$ realisiert. Für AlN ist $\Theta_D = 1150 \text{ K}$ [IOFFE]. Damit erhält man $\nu_D = 2,4 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{s}}$.

Die für die Ablöseversuche zur Verfügung stehende Zeit t ist die Temper- oder Messzeit bei der Temperatur T . In diesem Ausdruck taucht auch die Boltzmannkonstante k_B und das Plancksche Wirkungsquantum h auf.

Umgeformt erhält man die Bindungsenergie:

$$E_B = -k_B T \ln \frac{1}{\nu_0 t} \quad (\text{A.11.2})$$

Wir wissen, dass der Defekt sich weder nach 120 s Tempern bei 1273 K noch während der ca. zwei Tage (ca. 170000 s) dauernden Messung bei 1073 K von der Sonde gelöst hat.

Verwendet man die Werte vom Tempern, erhält man $E_B > 3,9 \text{ eV}$, bei der temperaturabhängigen Messung $E_B > 4,0 \text{ eV}$.

A.12 Ausheilprogramm an InN

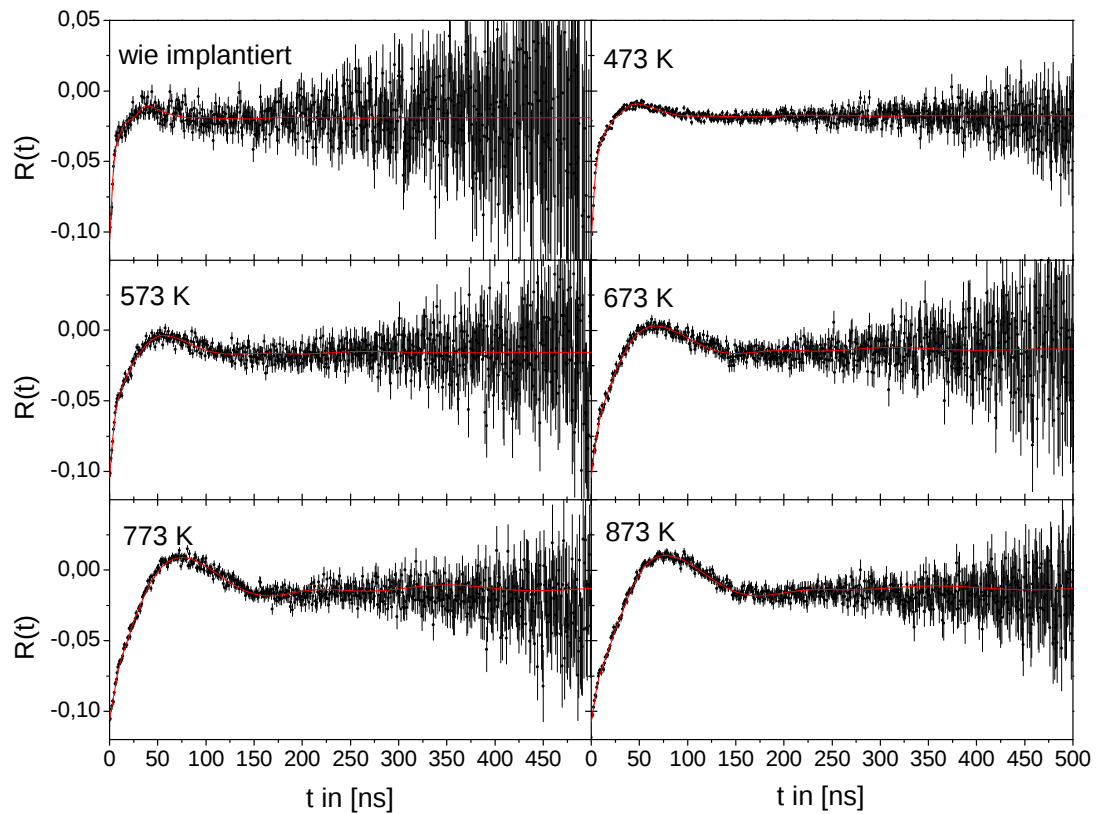


Abbildung A.12: R-Wert-Spektren des Ausheilprogramms an der InN-Probe mit GaN-Pufferschicht.

A.13 Ausheilprogramm an GaN

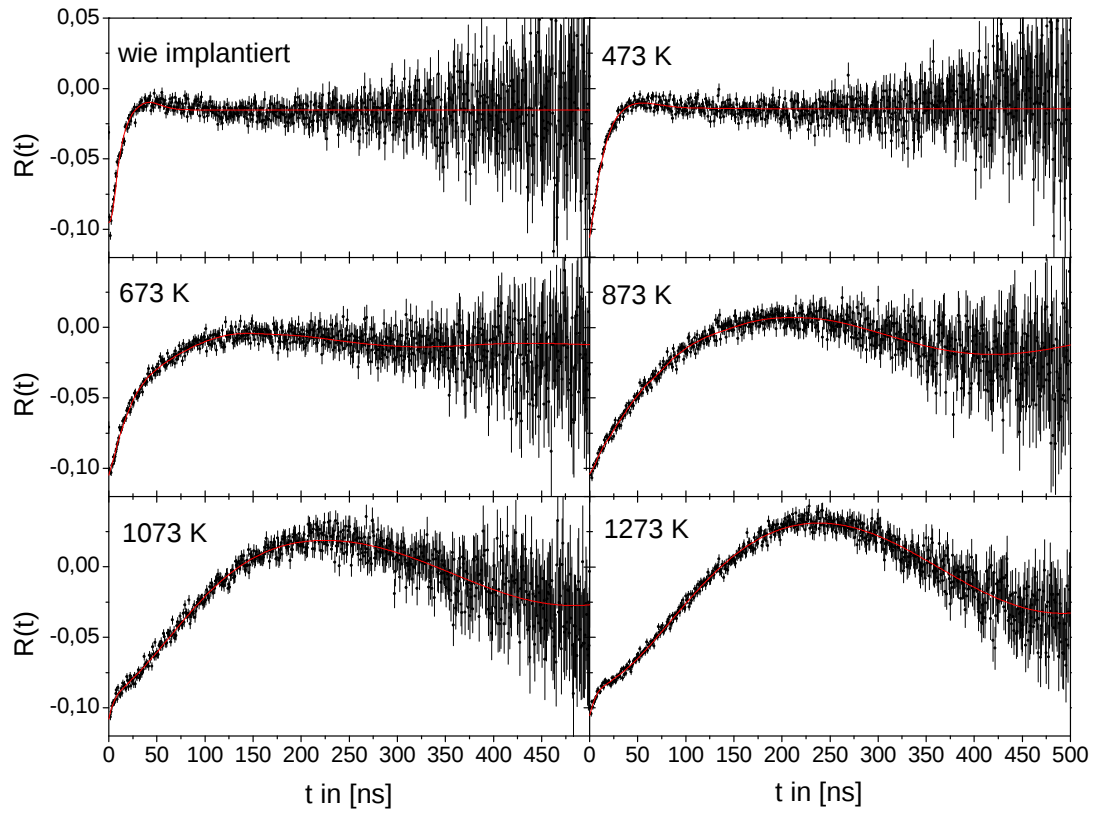


Abbildung A.13: R-Wert-Spektren des Ausheilprogramms von GaN.

Literaturverzeichnis

- [ARE80] **A. R. Arends, C. Hohenemser, F. Pleiter, H. de Waard, L. Chow, R. M. Suter:** *Data reduction methodology for perturbed angular correlation experiments*; Hyp. Int., vol. 8, pp. 191-213 (1980)
- [BAR92] **N. Barradas:** *NNFIT the PAC MANual*; Lissabon (1992)
- [BIE80] **J. P. Biersack, L. G. Haggmark:** *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*; Nucl. Instr. Meth., vol. 174, 257-269 (1980)
- [BLU68] **M. Blume:** *Stochastic theory of line shape: generalization of the Kubo-Andersen model*; Phys. Rev., vol. 174, pp. 351-358 (1968)
- [DEI93] **M. Deicher:** *Dynamics of defects in semiconductors*; Hyp. Int., vol. 79, pp. 681-700 (1993)
- [DOG05] **R. Dogra, S. K. Shrestha, A. P. Byrne, M. C. Ridgway, A. V. J. Edge, R. Vianden, J. Penner, H. Timmers:** *Evidence for atomic scale disorder in indium nitride from perturbed angular correlation spectroscopy*; J. Phys.: Condens. Matter, vol. 17, pp. 6037-6046 (2005)
- [EVE90] **W. E. Evenson, J. A. Gardner, R. Wang, H. T. Su, A. G. McKale:** *PAC analysis of defect motion by Blume's stochastic model for $I=\frac{5}{2}$ electric quadrupole interactions*; Hyp. Int., vol. 62, pp. 283-300 (1990)
- [FEI69] **F. D. Feiock, W. R. Johnson:** *Atomic susceptibilities and shielding factors*; Phys. Rev., vol. 187, pp. 39-50 (1969)
- [FRA79] **H. Frauenfelder, R. M. Steffen:** *Angular distribution of nuclear radiation*; in [SIE79], pp. 997-1198 (1979)
- [GAL07] **M. Galtrey, R. Oliver, C. Humphreys:** *Atom probe provides evidence to question InGaN cluster theory*; Comp. Semicond., vol. 13, pp. 27-30 (2007)

- [GAN06] **M. G. Ganchenkova, R. M. Nieminen:** *Nitrogen Vacancies as Major Point Defects in Gallium Nitride*; Phys. Rev. Lett., vol. 96, pp. 196402-1-196402-4 (2006)
- [IOFFE] **Ioffe Physico-Technical Institute:** *New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties*; Electronic archive, <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/>
- [KEI01] **M. Keiser:** *Aluminiumnitrid-Schutzschichten auf Galliumnitrid - Herstellung und Charakterisierung*; Diplomarbeit Universität Bonn (2001)
- [KNI95] **W. Knichel:** *Monte-Carlo-Simulation der Öffnungswinkelkorrektur der Detektoren der Zwölf-Detektor-Apparatur*; VAX Quellcode Version vom 09. Oktober 1995
- [KOC92] **H. Koch:** *Defekt-Fremdatom Wechselwirkungen in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium*; Dissertation Universität Bonn (1992)
- [LEY] Kryo-Refrigeratoren; Gebrauchsanweisung; Leybold-Heraeus GmbH
- [LOR02] **K. Lorenz:** *Implantationsstudien an Gruppe-III-Nitriden*; Dissertation Universität Bonn (2002)
- [MAR90] **G. Marx:** *Aufbau und Test einer RTA - Kurzzeit-Temper-Anlage*; Diplomarbeit Universität Bonn (1990)
- [MOR99] **H. Morkoç:** *Nitride Semiconductors and Devices*; Springer Berlin Heidelberg (1999)
- [NED07] **R. Nédélec:** *PAC-Untersuchungen mit Seltenen Erden Sonden in Halbleitern mit großer Bandlücke*; Dissertation Universität Bonn (2007)
- [PEN03] **J. Penner:** *Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes für ^{111}In in Al_2O_3 (Saphir)*; Diplomarbeit Universität Bonn (2003)
- [PEN07] **J. Penner:** *private Mitteilungen*
- [PER06] **M. Peres, A. Cruz, M. J. Soares, A. J. Neves, T. Monteiro, K. Lorenz, E. Alves:** *Optical and structural studies in Eu-implanted AlN films*; Superlattices and Microstructures, vol. 40, pp. 537-544 (2006)
- [RUS01] **F. Ruske:** *Indiumimplantation in Galliumnitrid untersucht mit der γ - γ -Winkelkorrelationsmethode*; Diplomarbeit Universität Bonn (2001)
- [SCH93] **M. Schulz-Rojahn:** *Aufbau und Test eines PAC-Messofens und TDPAC-Messungen am System ^{111}In in AgGaS_2* ; Diplomarbeit Universität Bonn (1993)

- [SCH97] **G. Schatz, A. Weidinger:** *Nukleare Festkörperphysik*; Teubner Stuttgart (1997)
- [SIE79] **Ed.: K. Siegbahn:** *Alpha-, beta- and gamma-ray Spectroscopy*; North-Holland Publ. Comp. Amsterdam (1979)
- [VAN04] **C. G. Van de Walle, J. Neugebauer:** *First-principles calculations for defects and impurities: Application to III-nitrides*; J. Appl. Phys., vol. 95, pp. 3851-3879 (2004)
- [VIA90] **R. Vianden:** *Electric field gradients in metals*; Hyp. Int., vol. 35, pp. 1079-1118 (1987)
- [WAL06] **W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, Z. Liliental-Weber, J. Wu, S. X. Li, R. E. Jones, J. D. Denlinger:** *Structure and electronic properties of InN and In-rich group III-nitride alloys*; J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 39, pp. R83-R99 (2006)
- [WEI96] **S.-H. Wei, A. Zunger:** *Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN and InN*; Appl. Phys. Lett., vol. 69, pp. 2719-2721 (1996)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen ganz herzlich danken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit danke ich Herrn Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden ganz besonders. Danke für die gute Betreuung und Unterstützung bei der Interpretation der Messergebnisse.

Herrn Prof. Dr. Karl Maier danke ich sehr für die Übernahme des Koreferates.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich ganz herzlich für die nette Aufnahme, das angenehme Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft.

Bei der Einarbeitung in die Probenpräparation, Messtechnik und Datenauswertung waren mir Nicole Santen, Thomas Geruschke und Jakob Penner große Hilfen, dafür danke ich ihnen sehr. Auch Ronan Nédélec und Michael Steffens danke ich für ihre Hilfsbereitschaft, vor allem in Computerbelangen. Hier war auch Riccardo Valentini eine große Hilfe, zusätzlich danke ich ihm für seine unterstützenden Aufmunterungen. Bettina Steitz und Makhsud Rasulbaev gilt ein herzliches Dankeschön für ihren Beitrag zur angenehmen Atmosphäre in der Arbeitsgruppe.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern des Isotopenseparators für die Indiumimplantationen. Durch den Arbeitseinsatz von Herrn Priv. Doz. Dr. Paul-Dieter Eversheim und besonders von Cornelia Noll, Siegfried Hinderlich und Albert Dahl wurden die Messungen für diese Arbeit erst ermöglicht.

Auch bei den vielen Helfern in den feinmechanischen und elektronischen Werkstätten und den Sekretariaten bedanke ich mich. Ebenso danke ich allen anderen Mitarbeitern des HSKP, deren Unterstützung ich in Anspruch nehmen durfte.

Katharina Lorenz danke ich für ihr Interesse an meiner Arbeit und ihre Hilfsbereitschaft.

Für die Bereitstellung zweier InN-Proben bedanke ich mich bei Massimo Drago.

Ganz besonders danke ich meinem Mann Markus, meiner Familie und meinen Freunden, die mich während des Studiums begleitet haben und mir jeder auf seine Weise eine große Unterstützung waren.