

Implantationsschäden in polaren und unpolaren ZnO Einkristallen

Patrick Keßler

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

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

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 selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 31. August 2008

gewidmet

Hermann Josef Keßler

Karl Schäfer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Eigenschaften von Zinkoxid ZnO	3
2.1	Kristallstruktur	3
2.2	Herstellung	4
2.3	Polare und unpolare Orientierungen der Kristalle	5
3	Messverfahren	7
3.1	Theorie der gestörten γ - γ - Winkelkorrelation	7
3.1.1	Allgemeine Theorie	7
3.1.2	Elektrischer Feldgradient (EFG) als Störung	9
3.2	Die Sonde ^{111}In	12
3.2.1	Implantation der Sonden	13
3.2.2	Gitterführung	13
3.3	Realisierung des Versuchsaufbaus	14
3.3.1	4-Detektor-Aufbau	14
3.3.2	Temperaturabhängige Messungen	16
3.4	Auswertung der Daten	16
3.4.1	$R(t)$ Wert	16

3.4.2	Parameter der Anpassung	18
3.4.3	Öffnungswinkelkorrekturen	18
4	Messungen	21
4.1	Vorbereitung der Proben	21
4.2	Orientierungsmessung	23
4.3	Ausheilverhalten	23
4.4	Temperaturabhängige Messungen des elektrischen Feldgradienten	27
4.5	Defekt	34
4.5.1	Langzeiterhitzen	34
4.5.2	Verschiedene Ausheilbedingungen	35
5	Ergebnisse	41
A	Anhang	43
	Literaturverzeichnis	51

Kapitel 1

Einleitung

ZnO ist schon lange Gegenstand der Festkörperforschung und erhielt unterschiedliches Interesse seit den ersten Untersuchungen in den 30er Jahren. Seit etwa fünf Jahren wird wieder intensiv an ZnO geforscht. Als Halbleiter mit einer großen Bandlücke von 3,3 eV weist ZnO ähnlich Eigenschaften wie das industriell genutzte GaN auf. Dies erlaubt es ZnO als Material für blaue und ultraviolette LEDs zu nutzen. Der Vorteil gegenüber GaN ist die hohe Qualität der Einkristalle die kostengünstig hergestellt und verarbeitet werden können. Zusätzlich ist es, bis zu einem hohen Fremdatomanteil, transparent und kann damit durch n-Dotierung als transparenter Kontakt eingesetzt werden. Die Hauptnutzung dieser Eigenschaft ist in der Solar- und Flachbildschirmtechnik zu sehen. Zusätzlich ist ZnO unempfindlicher gegenüber ionisierender Strahlung und könnte deshalb in der Raumfahrt genutzt werden.

Ein großer Nachteil ist die Schwierigkeit ZnO p-leitend herzustellen. Dies wird durch die natürliche n-Leitung des ZnOs erschwert. Es sind schon einige Erfolge auf diesem Gebiet erzielt worden [ÖAL⁺05], aber für eine industrielle Herstellung sind die Verfahren noch nicht nutzbar.

In der Wurtzit Struktur bildet sich ein internes Feld entlang der c-Achse aus, welches mit der Dicke des Kristalls skaliert. Dieses wird durch unterschiedlich geladene Ionen an den Oberflächen erzeugt. Diese Eigenschaft wirkt sich negativ auf die LED-Effizienz aus. Zusätzlich ändert sich die Wellenlänge des emittierten Lichtes mit dem an der LED angelegten Strom. Deshalb wird versucht LEDs in einer unpolaren Orientierung herzustellen, um das interne Feld zu begrenzen. Kürzlich ist es gelungen unpolare GaN-LEDs mit vergleichsweise hoher Effizienz herzustellen [LLR⁺08]. Dies ist erst seit wenigen Jahren durch die zunehmende Qualität der Kristalle möglich.

Durch die Ionenimplantation kann Konzentration und Tiefe der Dotierung kontrolliert werden. Dies ermöglicht eine gezielte Strukturierung der Halbleiter. Ein Nachteil sind die Strahlenschäden die durch die hochenergetischen Ionenstrahlen verursacht werden. In Si wird dabei eine Abhängigkeit des Ausheilverhaltens von der Implantationsrichtung festgestellt [JT78]. Die Schäden müssen anschließend durch eine Wärmebehandlung ausgeheilt werden.

Das Ausheilverhalten und die Abhängigkeit der Schäden von der Implantationsrichtung werden in der vorliegenden Arbeit mit der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (PAC) untersucht. Als PAC-Sonde wird ^{111}In in ZnO implantiert und erzeugt dadurch die zu untersuchenden Implantationsschäden. Die verwendete Methode aus der nuklearen Festkörperphysik liefert Informationen über die direkte Umgebung der radioaktiven Sonde. Als Basis für diese Arbeit liegen PAC-Mesungen von [For87] und [Néd07] vor.

Kapitel zwei beschreibt die Materialeigenschaften und die Kristallorientierungen des verwendeten Zinkoxids. In Kapitel drei werden die theoretischen Grundlagen der genutzten Messmethode PAC sowie die Datenanalyse zusammengefasst. Die Ergebnisse der Untersuchungen an polaren und unpolaren ZnO Einkristallen werden in Kapitel vier vorgestellt und diskutiert. Kapitel fünf fasst die Ergebnisse zusammen.

Kapitel 2

Eigenschaften von Zinkoxid ZnO

2.1 Kristallstruktur

ZnO kristallisiert unter normalen Bedingungen in einer Wurtzit-Struktur aus. Unter hohem Druck von 10 GPa [GO95] bildet es eine Zinkblende oder Kochsalz-Struktur aus. Der aktuelle Stand der Forschung ist in [ÖAL⁺05] zusammengefasst.

Die ideale Wurtzit Struktur besteht aus einer hexagonalen Einheitszelle mit den beiden Gitterparametern a und c , deren Verhältnis $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ beträgt (Abbildung 2.1.). Zwei hexagonal dicht gepackte Untergitter aus Zink- bzw. Sauerstoffatomen sind in Richtung der c -Achse um $u = 3/8 = 0,375$ gegeneinander verschoben.

Der u -Parameter gibt die Länge der Bindung parallel zur c -Achse in Einheiten von c an. Jedes Untergitter besteht aus vier Atomen pro Einheits-

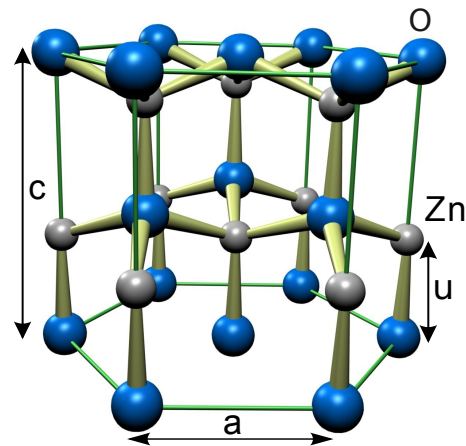


Abbildung 2.1: Hexagonale Wurtzit Struktur des ZnO. Zwei hexagonal dicht gepackte hexagonale Sauerstoff (blau)- bzw. Zinkuntergitter (grau) sind gegeneinander entlang der c -Achse verschoben.

Bandlücke [eV]	3,3
Schmelztemperatur [K]	2248
Dichte [g/cm ³]	5,61
Gitterkonstante a [nm]	0,325
Gitterkonstante c [nm]	0,521
c/a Verhältniss	1,60
u - Parameter [nm]	0,38

Tabelle 2.1: Gitterparameter und Eigenschaften von ZnO aus [ÖAL⁺05]

zelle und jedes Atom ist von vier Atomen des anderen Elements umgeben. Diese sitzen auf den Ecken eines Tetraeders. Experimentell bestimmte Gitterparameter von ZnO sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

2.2 Herstellung

Die Proben wurden von der Firma Crystec¹ und Surface Preparation Laboratory² hydrothermal gezüchtet. Dabei werden an Platindrähten hängende ZnO-Kristalle als Keime benutzt. Gesinterte Zn Drähte in einer KOH und LiOH wässrigen Lösung dienen als Nährmittel für das Kristallwachstum. Die Keime und das Nährmittel werden in einen Platin-Schmelztiegel eingeschweißt. Dieser wird in einem Druckbehälter platziert, der sich in einem zwei Zonen Ofen befindet. Das Zn wird von dem Nährmittel in der wärmeren Temperaturzone in die niedrigere mit den Keimen transportiert und lagert sich an diesen an. Innerhalb von zwei Wochen wachsen die Kristalle auf etwa 10 mm Durchmesser. Die Wachstempertur liegt zwischen 600 K und 700 K bei Druck von 70 MPa bis 100 MPa. Aufgrund der Nährlösung enthält der Kristall Li und K sowie weitere metallische Unreinheiten [SMO⁺00].

Die gewachsenen Kristalle werden in Größen von 10x5 mm² und 10x10 mm² bei einer Dicke von 0,5 mm zugeschnitten und einseitig poliert geliefert.

¹Crystec GmbH, Köpenicker Straße 325, 12555 Berlin

²Surface Preparation Laboratory, Penningweg 69 F, 1507 DE Zaandam, Niederlande

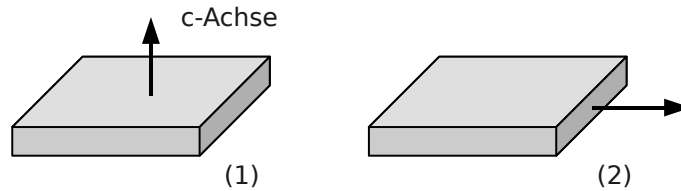


Abbildung 2.2: Bei c-orientierten Kristallen **c** (1) ist die c-Achse senkrecht auf der großen Fläche, bei den **m** **a** orientierten (2) senkrecht auf einer der Seitenflächen.

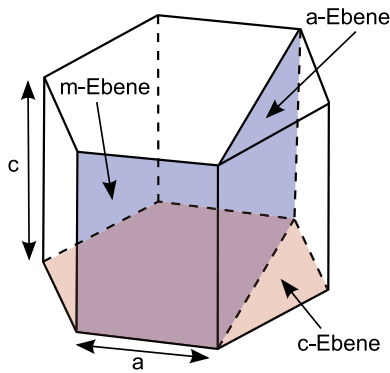


Abbildung 2.3: Die drei Orientierungen der verwendeten Kristalle: die Flächennormale ist senkrecht zur a-Ebene, c-Ebene und zur m-Ebene. Der elektrische Feldgradient (EFG) steht dabei immer senkrecht auf der c-Ebene.

2.3 Polare und unpolare Orientierungen der Kristalle

In c-Richtung bildet sich ein elektrisches Feld aus, da sich aus Stöchiometriegründen auf der einen Seite negativ geladene Sauerstoff- auf der anderen positiv geladene Zinkatome befinden. Im ebenfalls in Wurtzit Struktur vorkommenden GaN werden Felder bis 10^7 V/cm gemessen [SAE⁺01]. Verwendet werden drei unterschiedlich orientierte Kristalle (Abbildung 2.3). Bei den c-orientierten, polaren Kristallen (0001) ist die c-Achse senkrecht auf der großen Fläche. Bei den unpolaren m ($10\bar{1}0$)- und a ($11\bar{2}0$)-orientierten ist die c-Achse parallel zu einer Seitenfläche des zugeschnittenen Kristalls (Abbildung 2.2). Bei diesen Orientierungen sind auf der Fläche abwechselnd Zink und Sauerstoffatome angeordnet (Abbildung 2.4). Dadurch bildet sich kein elektrisches Feld aus. Im folgenden werden diese mit **a**, **c**, und **m** bezeichnet.

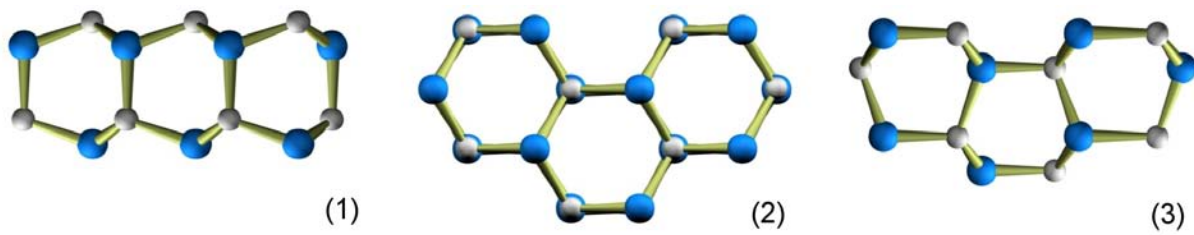


Abbildung 2.4: Die Oberflächen der unpolaren c-Ebene (1) mit Zink-Atomen auf der Oberseite. (2) und (3) sind die unpolaren Oberflächen der m- bzw. a-orientierten Kristalle. Dort Wechseln sich Zink und Sauerstoffatome ab und es bildet sich keine Ladung auf der Oberfläche.

Kapitel 3

Messverfahren

3.1 Theorie der gestörten γ - γ - Winkelkorrelation

3.1.1 Allgemeine Theorie

Die gestörte γ - γ Winkelkorrelation beschreibt die zeitliche Veränderung der Ausstrahlcharakteristik der Zerfälle eines radioaktiven Kerns durch eine Hyperfeinwechselwirkung. Das Messprinzip basiert auf einer γ - γ -Kaskade eines radioaktiven Zerfalls, deren kurzlebiges Zwischenniveau durch einen elektrischen Feldgradienten (EFG) gestört wird. Der Anfangszustand I_a, M_a des Mutterkerns zerfällt zunächst, durch Emission von γ_1 , in den Zwischenzustand I, M mit endlicher Lebensdauer und dann, durch Aussenden vom γ_2 , in den Endzustand I_e, M_e . Genauer kann dies in [Sie65] und [SW97] nachgelesen werden. Im folgenden wird ein kurzer Abriss der theoretischen Beschreibung dargestellt.

γ_1 besetzt nach dem Zerfall aus M_a den Unterzustand M_i . Die Hyperfeinwechselwirkung mit dem EFG sorgt nun für eine Umbesetzung der magnetischen Unterzustände.

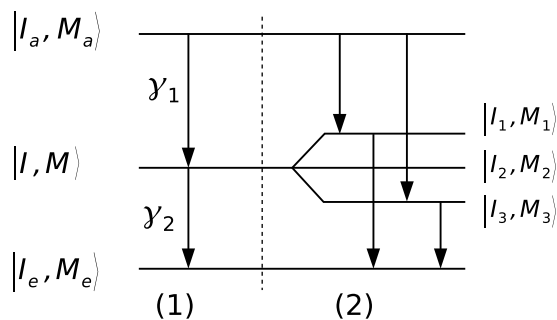


Abbildung 3.1: (1) γ - γ Kaskade. Aus dem Zustand I_a, M_a zerfällt der Mutterkern unter Aussenden von γ_1 über den Zwischenzustand I, M in den Grundzustand I_e, M_e . Dabei wird γ_2 ausgesendet. (2) Durch das elektrische Feld wird die Entartung des Zwischenzustands aufgehoben und in die Unterzustände I_i, M_i aufgespalten.

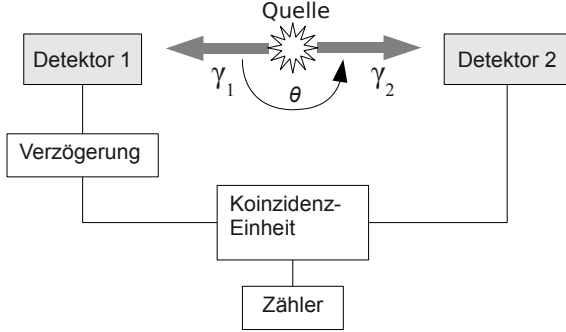


Abbildung 3.2: Schematische Winkelkorrelationsmessung. Das Quant γ_1 startet die Lebensdauermessung. Das unter dem Winkel θ ausgesendete γ_2 stoppt die Messung.

Dies kann in folgender Form für den Zwischenzustand M_i mit dem Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ ausgedrückt werden:

$$M_i \quad \Lambda(t) M_i = \sum_{M_j} M_j \quad M_j \Lambda(t) M_i \quad (3.1)$$

Nach der Umbesetzung der Unterzustände zerfällt der Zwischenzustand aus dem Unterzustand M_i nach M_e . Für die Winkelkorrelation, der Wahrscheinlichkeit, dass γ_1 in Richtung $\vec{k}_1$ und γ_2 in Richtung $\vec{k}_2$ abgestrahlt wird, erhält man:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{M_a, M_e, \sigma_1, \sigma_2} \left| \sum_M M_e H_2 \Lambda(t) M \quad M H_1 M_a \right|^2 \quad (3.2)$$

H_1 und H_2 sind die Wechselwirkungsoperatoren der einzelnen Übergänge sowie σ_1 bzw. σ_2 die Polarisation der Quanten. Für den zeitunabhängigen Teil dieser Gleichung kann man die Matrixelemente mit Légendre Polynomen $P_k(\cos \theta)$ ausdrücken, die von dem Winkel θ abhängen, den $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ einschließen:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_{k_{gerade}}^{k_{max}} A_k(1) A_k(2) P_k(\cos \theta) \quad (3.3)$$

Es gilt: $0 \leq k \leq \text{Min } 2I, l_1 + l_1, l_2 + l_2$. Wegen der Paritätserhaltung ist k gerade. I ist der Kernspin des Zwischenzustands. Die l_1, l_2, l_1, l_2 sind Multipolaritäten der gemischten Übergänge. Der Koeffizient $A_k(1)$ hängt vom ersten, $A_k(2)$ vom zweiten Übergang ab. Setzt man nun den zeitunabhängigen Teil (Gleichung 3.3) in Gleichung 3.2 ein, so ergibt sich für die Winkelkorrelation:

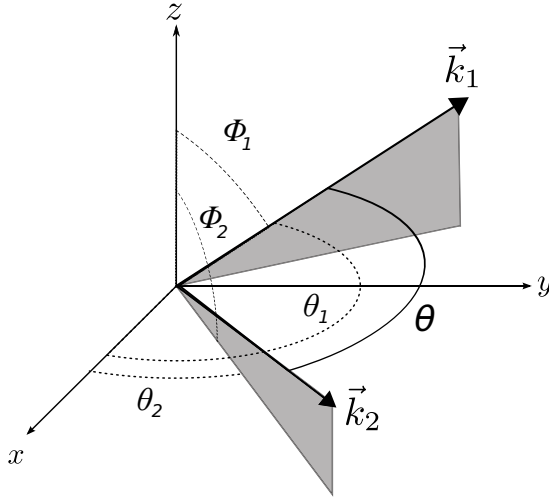


Abbildung 3.3: Darstellung der in Formel 3.4 verwendeten Winkel im Bezug auf die Austrahlrichtungen $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ der γ -Quanten

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_k(1) A_k(2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \frac{Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \quad (3.4)$$

mit $N_i \leq k_i$ und dem normalisierten allgemeinen Störfaktor:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{M_i, M_j} (-1)^{2I+M_i+M_j} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \quad (3.5)$$

$$\times \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ M_i & -M_i & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ M_j & -M_j & N_2 \end{pmatrix} M_j \Lambda(t) M_i \quad M_j \Lambda(t) M_i^*$$

Mit den Kugelflächenfunktionen $Y_{k_1}^{N_1*}$ und $Y_{k_2}^{N_2}$ können die Dichtematrizen des ungestörten Anteils von $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ ausgedrückt werden. Die Winkel $\theta_{1,2}$ und $\phi_{1,2}$ sind in Abbildung 3.3 skizziert. Dadurch kann die externe Störung komplett durch den Störfaktor beschrieben werden.

3.1.2 Elektrischer Feldgradient (EFG) als Störung

Für den Spezialfall einer elektrischen Quadrupolwechselwirkung, unter der Voraussetzung, dass der EFG axialsymmetrisch ist lassen sich die beiden Ausdrücke 3.6 und 3.4 vereinfachen. Das statische Feld der, den wechselwirkenden Kern umgebenden, Ladungsverteilungen kann nach Multipolen entwickelt werden. Der erste relevante Term ist das

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

$$E_Q = \sum_{ij} Q_{ij} V_{ij} \quad (3.6)$$

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

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \quad (3.7)$$

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

$$\eta := \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \text{ mit } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3.8)$$

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

$$E_M = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3M^2 - I(I+1)] \quad (3.9)$$

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

$$E_Q(M) - E_Q(M') = 3 |M^2 - M'^2| \hbar \omega_Q \quad (3.10)$$

mit der Quadrupolfrequenz ω_Q

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (3.11)$$

Das Koordinatensystem kann nun so gewählt werden, dass

$$M := M_i = M_j ; \quad M' := M_i = M_j$$

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

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_{nN} s_{nN}^{k_1 k_2} \cos(n\omega_Q^0 t) \quad (3.12)$$

mit

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

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

$$\begin{aligned} \omega_Q^0 &= 3\omega_Q \quad \text{und} \quad n = M^2 - M'^2 \quad \text{für ganzzahlige } I \\ \omega_Q^0 &= 6\omega_Q \quad \text{und} \quad n = \frac{1}{2} M^2 - M'^2 \quad \text{für halbzahlige } I \end{aligned} \quad (3.13)$$

Damit lässt sich also die Störung als Summe von Cosinusfunktionen beschreiben, die von den n_{max} Übergangsfrequenzen ω_Q abhängen und durch $s_{nN}^{k_1 k_2}$ gewichtet werden. Die ω_Q kann man sich anschaulich als Präzessionsfrequenz des Kernspins um die Richtung des EFG vorstellen. Im Fall von ^{111}In mit dem Spin $I = 5/2$ des Zwischenniveaus sind die ω_i im Verhältnis 1:2:3 zueinander:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 6\omega_Q, \\ \omega_2 &= 12\omega_Q, \\ \omega_3 &= 18\omega_Q \end{aligned} \quad (3.14)$$

In der Literatur wird die Quadrupolwechselwirkungskonstante ν_q angegeben, die auch in den folgenden Kapiteln verwendet wird:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (3.15)$$

Die Winkelkorrelation lässt sich für ^{111}In noch weiter vereinfachen zu [Weg85]:

$$W(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t) = 1 + A_{22} G_{k_1 k_2}^{NN}(t) \quad (3.16)$$

mit

$$G_{k_1 k_2}^{NN} = \sum_{n=0}^3 s_{kn}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, \eta) \cos(\omega_n(\eta, V_{zz})t) \quad (3.17)$$

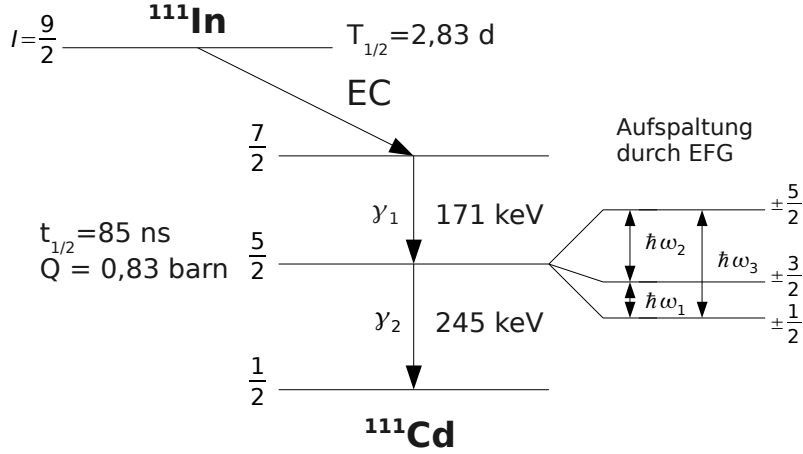


Abbildung 3.4: Zerfallsschema von ^{111}In . ^{111}In zerfällt durch Elektroneneinfang über eine γ - γ -Kaskade in ^{111}Cd . Die Entartung des Zwischenzustands durch einen elektrischen Feldgradienten ist hier stark vergrößert dargestellt.

3.2 Die Sonde ^{111}In

Die bei der PAC verwendbaren Sonden müssen bestimmte Anforderungen erfüllen. Man benötigt eine γ - γ -Kaskade mit möglichst großer Anisotropie, die über ein isomeres Zwischeniveau, mit einer Halbwertszeit im 10 ns Bereich, zerfällt. Der limitierende Faktor hierfür ist die Zeitauflösung der Messapparatur und bei einer großen Lebensdauer der Untergrund, der durch zufällige Koinzidenzen entsteht. Zusätzlich sollte das isomere Niveau ein Quadrupolmoment $\geq 0,1$ barn besitzen, damit eine Periode der Wechselwirkungsfrequenz noch messbar ist.

Diese Anforderungen werden besonders gut von der PAC Standardsonde ^{111}In erfüllt. Diese zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2,83 Tagen, nach einem Elektroneneinfang, in angeregtes ^{111}Cd , welches wiederum über eine γ - γ -Kaskade in den Grundzustand übergeht. Das Zwischeniveau der Kaskade mit Spin $5/2$ hat eine Lebensdauer von 85 ns und ein Quadrupolmoment von 0,83 barn. Die Energien der beiden γ -Zerfälle betragen 171 keV bzw. 245 keV und sind somit gut trennbar. Mit γ_1 wird eine Korrelationsmessung (Abbildung 3.2) gestartet und mit γ_2 gestoppt. Die größten Beiträge der Kaskaden-Anisotropie sind $A_{22} = -0,17$ und $A_{24} = -0,204$ [SW97].

Ein weiterer Vorteil im Hinblick auf ZnO ist, dass die Sonde nach der Implantation substitutionell auf einen Zink Gitterplatz eingebaut wird [ÖAL⁺05]. Das Zerfallsprodukt ^{111}Cd verbleibt isoelektronisch zum Zink im Gitter.

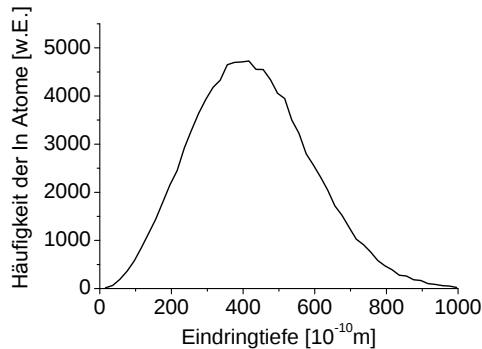


Abbildung 3.5: SRIM-Simulation eines Implantationsprofils von ^{111}In in ZnO , mit einer Implantationsenergie von 160 keV. Die mittlere Eindringtiefe ist 42,5 nm mit einer Standardabweichung von 16,5 nm. Hierbei wird keine Gitterführung berücksichtigt.

3.2.1 Implantation der Sonden

Die Ionenimplantation der Proben wurde am Bonner Isotopenseparator vorgenommen. Das In, aus einer $^{111}\text{InCl}$ -Lösung der Firma Covidien¹, kann mit einer Energie von bis zu 160 keV und unter verschiedenen Winkeln implantiert werden. Dazu wird die Lösung verdampft, das Indium ionisiert und in einem elektrischen Feld beschleunigt. Durch ein Magnetfeld wird die Masse der Ionen selektiert. Beachtet werden muss hierbei, dass ein geringer Anteil des stabilen Zerfallsprodukts ^{111}Cd mit eingebracht wird. Typische Dosen aller implantierten Ionen sind $1 \cdot 10^{13} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$. Um eine möglichst homogene Verteilung über die Probe zu gewährleisten wird der Ionenstrahl mit einer Zitterbewegung über die komplette Probenfläche bewegt.

Das Simulationsprogramm SRIM 2008 [BH80] berechnet die theoretische Eindringtiefe. Es basiert auf einer Monte-Carlo Simulation die keine Gitterstruktur berücksichtigt und somit auch keine Gitterführung. Berechnet wird die mittlere Eindringtiefe (42,5 nm) und deren Standardabweichung (16,5 nm) der implantierten Ionen (Abbildung 3.5).

3.2.2 Gitterführung

Achse	c	a	m
d [10^{-10}m]	2,63	1,63	2,82
α [°]	14,4	18,4	14,0

Tabelle 3.1: Theoretisch berechnete maximale Implantationswinkel α für die drei Kristallorientierungen, ab denen Gitterführung auftritt. Diese sind abhängig vom mittleren Atomabstand d entlang der jeweiligen Kristallachse (Gleichung 3.18).

Bei der Implantation unter kleinen Eintrittswinkeln entlang der Kristallachsen tritt Gitterführung auf. Ein Ion erfährt dabei, durch die Gitteratome, viele Kleinwinkelstreu-

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

ungen entlang einer Kristallachse oder einer Ebene. Dadurch dringen die Ionen tiefer in den Kristall ein und verursachen Schädigungen über einen größeren Bereich im Kristall als nicht gittergeführte Ionen. Der maximale Winkel, bis zu dem entlang einer Achse Gitterführung auftritt, ist der Lindhard-Winkel α [SW97]:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{2 Z_P Z_T e^2}{(4\pi\epsilon_0) E \cdot d}} \quad (3.18)$$

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

Um die Gitterführung abzuschätzen genügt es, wenn man den mittleren Atomabstand der Achsen vergleicht (Tabelle 3.1). Setzt man hier die Werte für die c -Achse ein, so ergibt sich ein theoretischer Wert von etwa 14° .

Wenn das Ion einen minimalen Radius um eine Atomreihe der Gitterachse unterschreitet, wird es aus dem Gitterkanal herausgestreut. Deshalb tritt immer ein Ionenanteil auf, der nicht der Gitterführung unterliegt.

3.3 Realisierung des Versuchsaufbaus

3.3.1 4-Detektor-Aufbau

Verwendet werden für diese Arbeit verschiedene Versuchsanlagen [Koc92], die alle nach einem ähnlichen Prinzip funktionieren. Die zu messende Probe befindet sich mittig zwischen vier Detektoren, die unter einem Winkel von 90° und in einer Ebene angeordnet sind. Als Szintillatormaterial werden BaF_2 und LSO Kristalle verwendet. Um einen möglichst geringen Abstand zur Probe zu gewährleisten, sind die Kristalle kegelförmig ausgeführt.

Das Signal der jeweiligen Detektoren wird in einen schnellen Zeitkreis und einen langsamen Energiekreis aufgespalten. Das Zeitsignal wird in einem CFD (**C**onstant **F**raction **D**iscriminator) in einen Normpuls umgewandelt und verzögert. Das Energiesignal wird verstärkt und danach aufgespalten. Zwei Einkanaldiskriminatoren (SCA) selektieren nun die Energie des detektierten Quants nach den Start- und Stoppenergien. Danach werden die Start und Stopp-Signale in einem AND-Gatter auf ihre Koinzidenz geprüft und

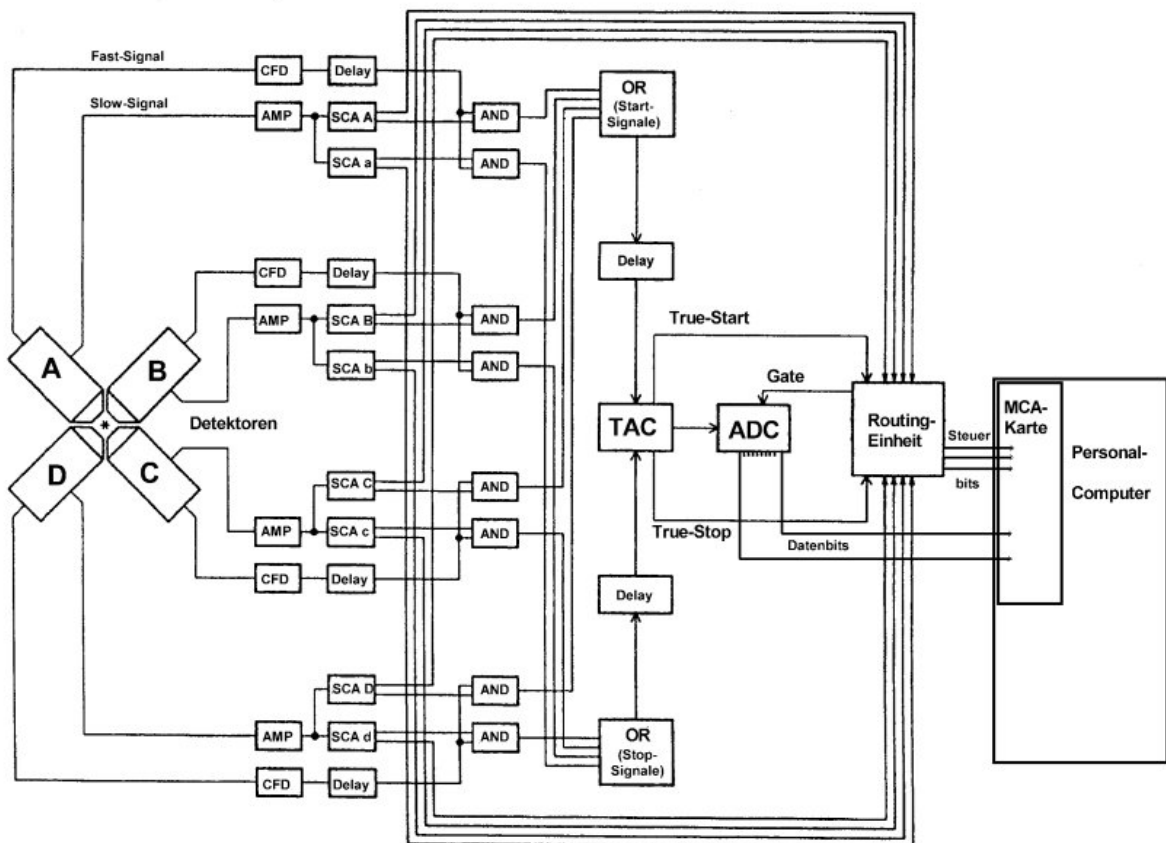


Abbildung 3.6: Versuchsaufbau mit Zeitkreis (Fast) und Energiekreis (Slow). Die Probe wird zwischen den vier senkrecht zueinander angeordneten Detektoren platziert. Deren Signale werden auf Koinzidenz überprüft und nach Zeit und Detektorkombination sortiert. Die Datenaufnahme übernimmt eine MCA-Karte. Damit können die Spektren direkt am Bildschirm eines PC's beobachtet und überprüft werden. [Koc92]

über zwei OR-Gatter auf den TAC (Time to Amplitude Converter) gegeben. Das Signal des TAC wird dann auf einen Analog - Digital Wandler (ADC) gegeben, der durch ein Gate geschaltet wird. Das Gate wird durch eine Routing-Einheit geschaltet, sobald eine gewünschte Koinzidenz auftritt. Die nun erzeugten Signale werden von einer Multikanal-Analysator Karte (MCA) nach Zeit zwischen der Detektion von γ_1 und γ_2 und den zwölf Detektorkombinationen sortiert. Mit den vier Detektoren werden zwölf Spektren gemessen: vier 180° und acht 90° Spektren, bezeichnet nach dem Winkel θ zwischen Start und Stopdetektor.

3.3.2 Temperaturabhängige Messungen

Durch eine Heizvorrichtung [SR93], die zwischen den Detektoren platziert wird, kann die Temperatur zwischen Raumtemperatur und 1300 K geregelt werden. Der Messvorgang kann damit, automatisiert durch ein Steuerprogramm [Ste07], bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen werden.

Die Probe wird dazu in einem Quarzrohr, in das eine Aussparung eingelassen ist, mit einem Stück Draht fixiert. Das Rohr mit der Probe wird dann in einen zylinderförmigen Graphitheizer gesteckt, der mittig aufgebohrt ist. Der Heizer ist zusätzlich in Längsrichtung eingesägt. Dadurch kann durch zwei Elektroden Strom durch den Heizer geleitet werden. Die damit erzeugte Wärme wird durch eine Spannung geregelt. Um die Detektoren vor der entstehenden Hitze zu schützen ist ein Kühlkreislauf vorhanden, der die Elektroden und die Ummantelung der Heizvorrichtung kühlt.

Alle Messungen in dieser Arbeit werden unter Vakuum vorgenommen. Es ist aber auch möglich unter Stickstoffatmosphäre zu messen.

3.4 Auswertung der Daten

3.4.1 $R(t)$ Wert

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

$$N_{ij}(\theta, t) = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \cdot W(\theta, t) + U \quad (3.19)$$



Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der Heizvorrichtung. Der braun dargestellte Graphitheizer, in den das Glasröhrchen mit der Probe eingeführt wird, ist an zwei Elektroden befestigt (orange). Um die Detektoren vor Hitzeabstrahlung zu schützen wird die Aluminium-Ummantelung durch einen Wasserkreislauf (blau) gekühlt. Damit der Abstand der Detektoren zur Probe gering ist, wird die Aluminiumhülle möglichst dünn gehalten.

Mit der genäherten Winkelkorrelationsfunktion für einen axialsymmetrischen, statistisch orientierten Feldgradienten:

$$W(\theta, t) \approx 1 + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos(\theta)) \quad (3.20)$$

τ_n ist die Lebensdauer des Zwischenniveaus. Die Spektren enthalten durch zufällige Koinzidenzen einen konstanten Untergrund U . Dieser wird korrigiert und die aufgenommenen 180° und 90° Spektren werden vom exponentiellen Anteil getrennt. Die zwölf korrigierten Spektren werden dann folgendermaßen zum $R(t)$ -Wert berechnet:

$$R(t) = 2 \cdot \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2 \cdot N(90^\circ, t)} \quad (3.21)$$

Eine weitere Näherung kann für $A_{22} \ll 1$ gemacht werden. Damit ist der R -Wert:

$$R(t) \approx A_{22} \cdot G_{22}(t) \quad (3.22)$$

Die Untergrundkorrektur und die R -Wert Bildung wird mit dem Programm Showfit [Rus01] vorgenommen nachdem die Zeitnullpunkte der Spektren durch eine ^{60}Co -Quelle bestimmt werden. Dabei laufen die zufälligen Koinzidenzen in eine prompte Kurve ein, deren Kanal in der MCA-Karte denn Zeitnullpunkt bestimmt.

3.4.2 Parameter der Anpassung

Im allgemeinen besteht ein R-Wert Spektrum aus mehreren verschiedenen Frequenzanteilen. An diese wird folgende Störfunktion angepasst:

$$G(t) = \sum_i f_i \cdot G_i(t) \quad (3.23)$$

mit

$$G_i(t) = \sum_{n=0}^3 s_n(\theta) \cdot \cos(\omega_n(\eta, \theta)t) \cdot e^{\omega_n(\eta)\delta t} \quad (3.24)$$

Die Summe der verschiedenen Anteile f_i ist auf eins normiert. Angepasst werden können folgende Größen:

Die **Frequenz der Spinpräzession** ω_O [MHz] liefert eine Information über die Stärke der Quadrupolwechselwirkung.

Die **Dämpfung** δ [%]: Durch eine räumliche Verteilung oder einer zeitlichen Inhomogenität des Feldgradienten wird die Amplitude im R(t)-Wert Spektrum gedämpft. Dies kann durch Gitterverzerrungen oder entfernte Defekte ohne einheitlichen EFG verursacht werden.

Der **Asymmetrieparameter** η beschreibt den Grad der Asymmetrie eines nicht axial-symmetrischen Feldgradienten.

Der **Winkel** θ des EFG bezüglich des Startdetektors gibt die Richtung des Feldgradienten an.

Das Anpassen erfolgt mit dem in [Néd07] beschriebenen Programm Nightmare, das auf dem Code von NNFit [Bar92] basiert.

3.4.3 Öffnungswinkelkorrekturen

Bei der Bestimmung der theoretischen Anisotropiekoeffizienten A_{ij} des Kernzerfalls geht man von punktförmigen Detektoren aus. Dies ist im verwendeten Versuchsaufbau nicht der Fall. Die Koeffizienten erfahren, abhängig von der Szintillatorgeometrie und dem Abstand der Detektoren zur Probe, eine Abschwächung. Die Korrekturen werden mit Hilfe einer Monte-Carlo Simulation bestimmt [Kni95] und einer Tabelle entnommen.

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

Kapitel 4

Messungen

4.1 Vorbereitung der Proben

Die Proben werden vor der Implantation mit einer Diamantdrahtsäge zugeschnitten. Dazu werden sie mit der unpolierten Seite auf einen Glasträger geklebt. Die Proben besitzen dann eine Dicke von 0,5 mm und eine Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Nach dem Sägen werden die Proben abgelöst und mit destilliertem Wasser und Ethanol gereinigt.

Nach der Implantation (Abschnitt 3.2.1) wird eine direkte Messung vorgenommen (wie implantiert) und die Proben orientiert (Abbildung 4.1.) Das anschließende Ausheilverfahren erfolgt in einer Kurzzeit-Temper Anlage (RTA - Rapid thermal annealing) [Mar90]. Dabei wird die Probe zwischen zwei Graphit-Streifen gelegt, welche zwischen zwei Elektroden befestigt sind. Auf die Probe wird zusätzlich ein Proximity Cap gelegt. Dies ist ein weiterer ZnO-Kristall, der verhindert, dass Material beim Erhitzen ausdifundiert. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, welches über eine Bohrung in einem der Graphitstreifen an die Probe geführt wird. Die Wärme wird durch den Stromfluss einer angelegten Spannung erzeugt. Dadurch erhitzen sich die Graphitstreifen und die Probe. Die Temperatur wird durch die Spannung geregelt.

Die gesamte Vorrichtung befindet sich in einer, zunächst evakuierten, Glocke. Diese wird anschließend mit Stickstoff gespült. Das Erhitzen der Probe erfolgt nach einer weiteren Evakuierung unter Vakuum oder Stickstofffluss von 75 l/h für 120 s

In der RTA ist es nicht möglich unter Luft auszuheilen. Deshalb werden einige Proben in einem Rohrofen ausgeheilt. Dazu wird die Probe in ein Glasrohr gelegt und ein Thermoelement an die Probe geschoben. Um Konvektion zu verhindern wird das offene Ende des Glasrohres mit Quarzwolle verschlossen. Nachdem der Ofen die gewählte Tempe-

ratur erreicht hat, wird das Glasrohr hineingeschoben. Dadurch kann die Zeit, bis die Probe auf Temperatur ist, kurz gehalten werden. Sobald sich die Temperatur an der Probe nicht mehr signifikant ändert, wird eine Stoppuhr gestartet. Nach 120 s wird das Glasrohr zum Abkühlen herausgezogen.

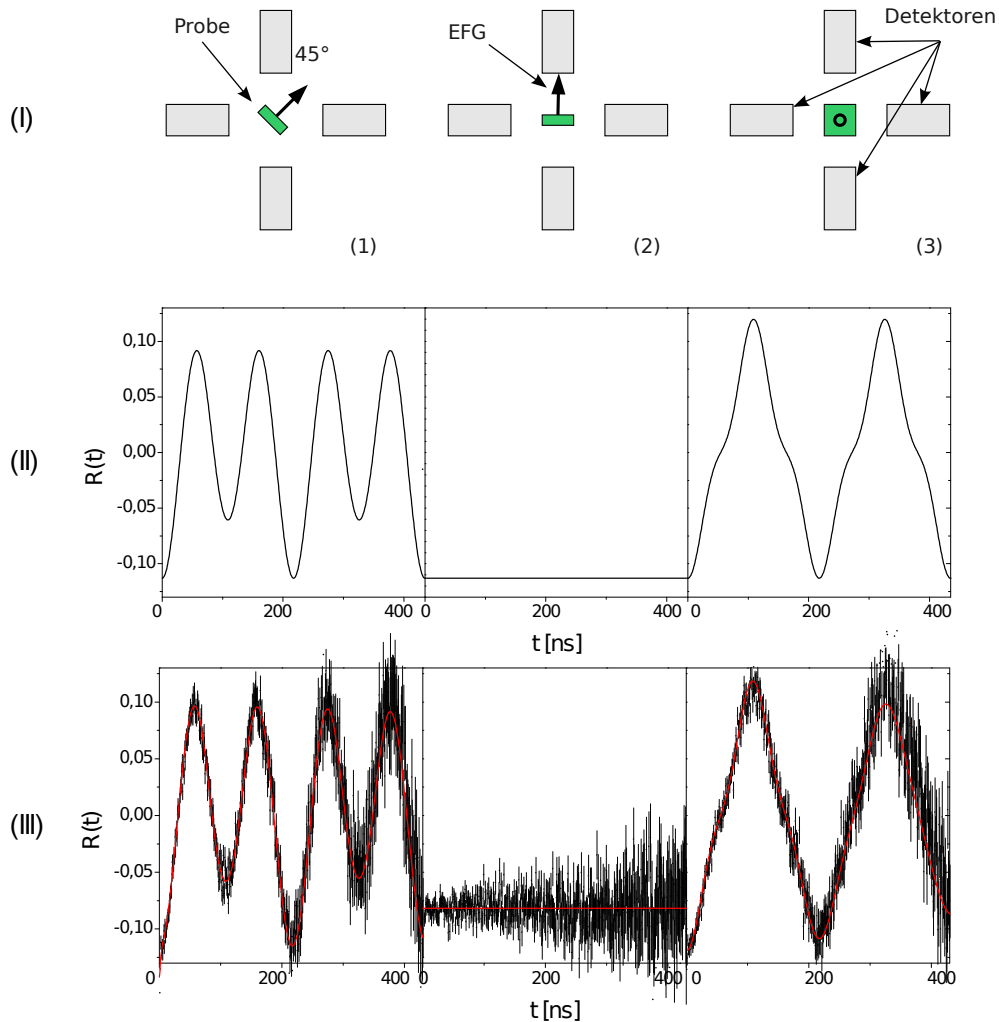


Abbildung 4.1: Vergleich der Simulierten Spektren und deren Messungen. (1) ist die Raghavangeometrie, bei der der EFG um 45° in der Detektorebene bezüglich des Start-Detektors gedreht ist. In (2) zeigt der EFG auf den Detektor, in (3) senkrecht zur Detektorebene. (II) zeigt die Simulation dieser Orientierungen und (III) die Messungen von c-orientiertem ZnO.

4.2 Orientierungsmessung

Die verschieden gewachsenen Kristalle sollen im folgenden verglichen werden. Dazu ist es nötig, den EFG der Proben immer gleich auszurichten

Aus vorhergehenden Simulationen und Messungen an c-orientiertem ZnO sind die zu erwarteten Spektren bekannt [For87]. Aus dem besonderen Zuschnitt 2.2 der Kristalle ist damit die genaue Ausrichtung des Gitters durch die Bestimmung der EFG-Richtung möglich

Bei den c-orientierten Kristallen steht der EFG senkrecht auf den beiden großen Flächen. Dies kann überprüft werden, indem man die Probe senkrecht zu einem Detektor ausrichtet und den R-Wert misst. Dieser sollte dann eine zeitlich konstante Winkelkorrelationsfunktion ergeben, da die Austrahlcharakteristik um die c-Achse präzediert und sich somit keine zeitliche Veränderung ergibt. (Abbildung 4.1.(2)).

Bei den beiden anderen Kristallorientierungen **a** und **m** ist nun der Kristall so zugeschnitten, dass der EFG senkrecht zu einer Seitenfläche der Proben ist (Abbildung 2.2). Die Probe wird aufrecht stehend zwischen den Detektoren in Raghavan-Geometrie zentriert. Es ergeben sich also zwei mögliche Richtungen des EFG. Entweder ist der EFG senkrecht zur Detektorebene oder parallel dazu. Deshalb kann die gewünschte Orientierung relativ schnell bestimmt werden, da sich scheinbar die Frequenz der Sonden in ungestörter Umgebung in der Raghavan-Orientierung im Vergleich zu (c) in Abbildung 4.1 verdoppelt, da die erste Oberfrequenz sichtbar wird (Abbildung 4.1(1) und (3)).

4.3 Ausheilverhalten

Implantiert werden vergleichbare Dosen von etwa $3 \times 10^{12} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$ in **a**, **c** und **m** mit einer Energie von 160 KeV. Um das Ausheilverhalten der Proben zu bestimmen werden nach der Implantation Messungen bei Raumtemperatur nach verschiedenen Ausheiltemperaturen vorgenommen. Diese werden von 600 K bis 1300 K in 100 K Schritten erhöht. Bei allen Kristallorientierungen wird gleich vorgegangen (wie in 4.1 beschrieben). Die Proben werden mit aufgelegtem Proximity Cap in der RTA unter Stickstoff-Fluss für 120 s auf konstanter Temperatur gehalten. Im folgenden werden die Parameter der Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen ν_Q der Sonden in ungestörter Umgebung der einzelnen Kristallorientierungen untersucht und verglichen.

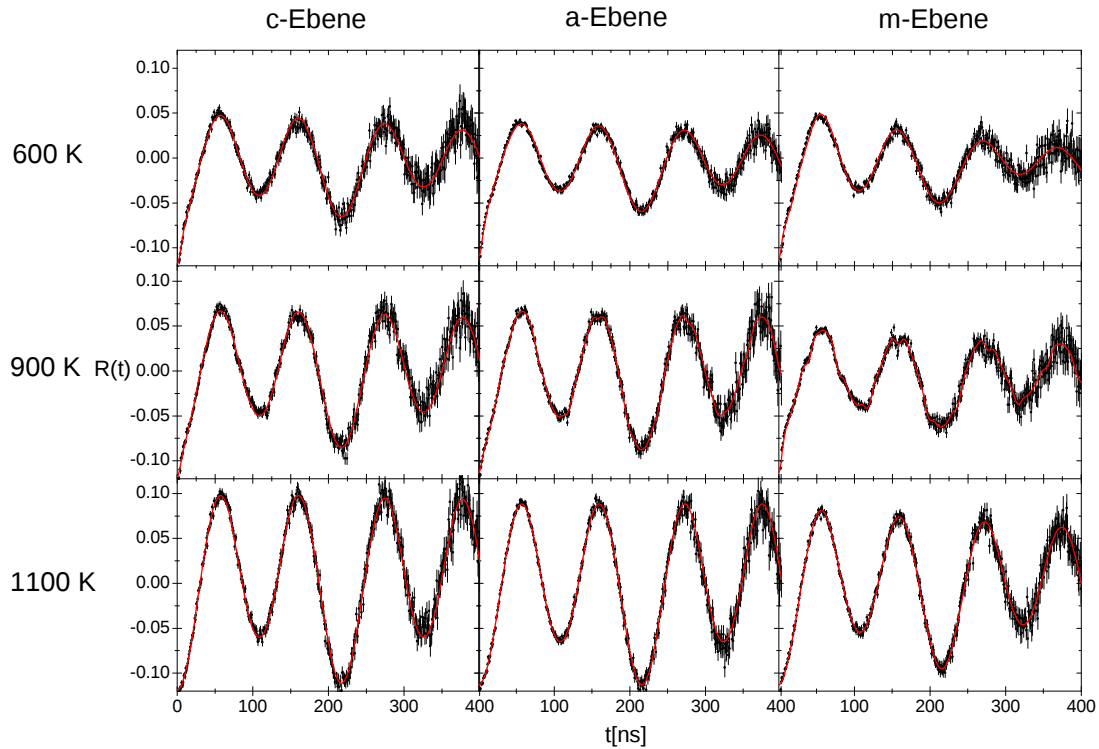


Abbildung 4.2: Vergleich der R-Wert Spektren der unterschiedlichen Kristallorientierungen bei ausgewählten Ausheilschritten. Die Frequenzen aller drei Ausrichtungen ist gleichbleibend bei etwa 31 MHz. Bei 900 K kann man, besonders bei **m**, eine überlagerte Defektfrequenz erkennen. Bei 1100 K sind alle Defekte ausgeheilt.

Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen ν_Q der Sonden in ungestörter Umgebung

Die ν_Q und damit die Gitterparameter ändern sich nicht mit der Ausheiltemperatur. Man erkennt dies bei **a** und **c** deren Frequenzen sich nach dem ersten Ausheilschritt bei 600 K nicht mehr verändern. Die Frequenzen von **a** und **c** bleiben konstant bei 30,9 MHz (**a**) bzw 30,6 MHz (**c**). Auffallend ist hier **m** wo die Frequenz ν_Q bei steigender Ausheiltemperatur kontinuierlich von 31,5 MHz nach 30,9 MHz abnimmt. Bei dem Vergleich der Frequenzen muss man berücksichtigen, dass **c** auf einer anderen Messapparatur gemessen wurde. Bei einer vergleichenden Messung von zwei Anlagen geht man von einem Fehler der Zeiteichung von einem Prozent aus. Damit liegen die Frequenzen aller Kristallorientierungen im Fehlerbereich.

Vergleich der Ausheilschritte

Ebene	Temp. [K]	impl.	600	773	900	1000	1100
a	ν_Q [MHz]	31,42(8)	30,89(3)	30,94(3)	30,90(3)	30,88(2)	30,86(2)
	f_U [%]	42,6(7)	57,0(4)	74(1)	80(2)	88(2)	98(3)
	δ [%]	5,7(4)	2,02(6)	1,00(7)	0,60(5)	0,22(3)	0,00(1)
m	ν_Q [MHz]	31,5(2)	31,22(4)	31,03(4)	31,00(3)	30,91(3)	30,90(2)
	f_U [%]	64(4)	67(1)	66(1)	61,7(7)	76(2)	94(3)
	δ [%]	10,2(5)	5,84(9)	2,9(9)	2,02(8)	1,63(6)	1,25(5)
c	ν_Q [MHz]	30,39(4)	30,67(4)	30,63(3)	30,63(3)	30,56(2)	30,64(2)
	f_U [%]	52,0(6)	56,4(8)	66,6(9)	69(1)	81(2)	97(3)
	δ [%]	8,9(2)	4,1(2)	2,6(2)	2,2(2)	1,7(2)	2,1(2)

Tabelle 4.1: Ausgewählte Schritte des Ausheilverhaltens. Angegeben sind die Parameter der angepassten Störfunktion, abhängig von den Kristallorientierungen **a**, **c**, **m** und der Ausheiltemperatur: die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ν_Q der Sonden in ungestörter Umgebung, deren Anteil f_U und die Dämpfung der Frequenz δ .

Anteil f_U der Sonden in ungestörter Umgebung

Aus vorherigen PAC-Messungen an ZnO ist bekannt [Néd07], dass eine komplette Ausheilung der Implantationsschäden bei 1100 K erfolgt. Dieses Verhalten zeigen auch alle gemessenen Kristallorientierungen. Die Anteile f_U erreichen nicht 100 %, da ein Fehler von etwa 3% bei der Bestimmung der effektiven Anisotropie angenommen wird (Abschnitt 3.4.3). Wichtig ist zu bemerken, dass **a** und **m** bei gleicher Implantationsdosis von $2,8 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$ unterschiedlich stark beschädigt werden. **c** und **a** zeigen einen ähnlichen Verlauf beim Ausheilungsprozess. Auffallend ist der Einknick von f_U aller Proben bei 900 K, der besonders in **m** sehr ausgeprägt ist. Möglicherweise wird dies durch einen Defekt **D₁** verursacht, der genau bei dieser Temperatur den EFG beeinflusst. Dies ist besonders gut am R-Wert Spektrum von **m** zu erkennen (Abbildung 4.3). An dieser Stelle sei schon einmal bemerkt, dass **m** besonders stark durch diesen Defekt beeinflusst wird. Hier nimmt sogar der Anteil $f_{U,m}$ ab. Zusätzlich zeichnet sich **m** durch sein zunächst schwaches Ausheilen bis 900 K und dem darauf folgenden abrupten Anstieg des $f_{U,m}$ von 61 % bei 900 K auf 94 % bei 1100 K aus. Eine genauere Betrachtung folgt

in Abschnitt 4.5.

Dämpfung

Bei der Dämpfung δ zeigt sich ein einheitliches Bild der Kristallorientierungen. δ nimmt mit der Temperatur kontinuierlich von etwa 8 % auf 1 % ab und ist bei der maximalen Ausheilung (1100 K) minimal. Ab 773 K sind die Dämpfungswerte von **c** und **m** bis zum Ausheilen gleich. Bei **a** ist die Dämpfung konstant um mindestens 2 Prozentpunkte niedriger und geht auf 0 % zurück.

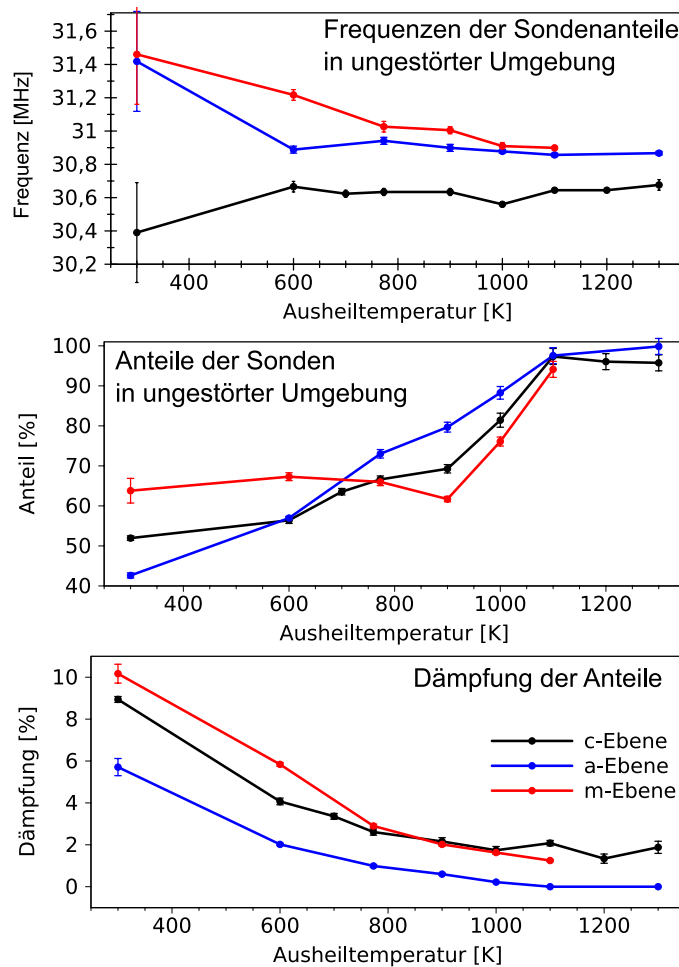


Abbildung 4.3: Vergleichendes Ausheilprogramm. Der Übersichtlichkeit halber ist bei den ν_Q der einzelnen Kristallorientierungen nur beim ersten Wert der Fehler angegeben. Gut zu erkennen ist der Einknick der ν_Q in ungestörter Umgebung bei 900 K, hervorgerufen durch den Defekt **D₁**.

Ergebnisse

Mit zunehmender Temperatur kann bei alle Kristallorientierungen ein Ausheilverhalten festgestellt werden. Bei 1100 K geht die Dämpfung auf ein Minimum zurück und f_U erreicht 100 %. Damit sollten alle Indium Atome auf einem Zink Platz eingebaut sein und durch keine umgebenden Defekte mehr beeinflusst werden.

Direkt nach der Implantation zeigt sich für **m** eine vergleichsweise hohe Dämpfung von 10,2 % und einem Anteil von Sonden in ungestörter Umgebung von 64 %. Der Kristall heilt abrupt zwischen 900 K und 1100 K aus. Das langsame Ausheilen von **m** zwischen 600 K und 900 K wird durch einen möglichen Defekt **D₁** verursacht, der schon bei 800 K zu beobachten ist und bei 1100 K komplett ausheilt. Dies gibt Anlass diesen Defekt genauer zu untersuchen. (siehe Abschnitt 4.5)

Die niedrige Dämpfung von **a** ist ein Hinweis für ein tiefes Eindringen der Ionen in den Kristall. Dadurch würden sie breiter verteilt Energie abgeben und den Kristall lokal nicht so stark beschädigen. Allerdings erwartet man dann bei der Messung nach der Implantation einen hohen Anteil $f_{U,a}$. Dieser ist aber mit 40 % im Vergleich eher niedrig. Bei **m** hingegen ist die Umgebung der Sonden dieser Proben stärker geschädigt. Zusätzlich beeinflusst der mögliche Defekt **D₁** $f_{U,m}$ am stärksten. Andererseits ist der Anteil der Sonden in ungestörter Umgebung $f_{U,m}$ bei dieser Kristallorientierung nach der Implantation am höchsten.

Dieses unterschiedliche Verhalten ist auf die Implantationsrichtung zurückzuführen, da Dosis und Energie in etwa gleich gehalten wurden. Die Implantation erfolgte entlang der Gitterachsen. Die daraus resultierende Gitterführung ist unterschiedlich stark ausgeprägt und wahrscheinlich somit auch die Schädigung und Eindringtiefe der Sonden (Tabelle 3.1).

4.4 Temperaturabhängige Messungen des elektrischen Feldgradienten

Für die temperaturabhängigen Messungen werden die Proben ausgeheilt und dann in einem Hochtemperaturmessplatz (Abschnitt 4.4) bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum gemessen. Messungen wurden nur an **a** und **m** orientierten Kristallen durchgeführt. Die Ergebnisse für **c** sind aus älteren Untersuchungen [For87] bekannt und werden zum Vergleich herangezogen. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden anders behan-

delt. Die Sonde wurde dort durch Diffusion unter Luft bei 1300 K eingebracht und somit entfiel ein Ausheilen. Die Messungen sind in den Abbildungen 4.5, 4.6 und in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ν_Q von Sonden in ungestörter Umgebung

Die ν_Q verhalten sich bei allen Kristallorientierungen gleich. Sie steigen von 30,8 MHz bis 32,6 MHz mit der Temperatur kontinuierlich an. Bei einer anschließenden Messung bei Raumtemperatur zeigt sich das Gitter komplett reversibel und die Frequenz liegt wieder bei 30,8 MHz.

Anteile der von Sonden in ungestörter Umgebung f_U

Hier werden nur **m** und **a** verglichen, da in [For87] die Anteile $f_{U,c}$ nicht bestimmt wurden. Anfangs sind die Kristalle vollständig ausgeheilt. Ab 700 K Messtemperatur nimmt der Anteil von **a** fast linear mit der Temperatur bis 31,2 % bei 1073 K ab. Im Vergleich nimmt **m** erst ab 900 K stark ab und erreicht 33,2% bei 1023 K. Bei noch höheren Temperaturen ändern sich die Anteile nicht mehr signifikant. Bei einer anschließende Messung bei Raumtemperatur ändert sich der Anteil nicht und bleibt bei etwa 30%. Damit ist f_U nicht reversibel. Anzumerken ist noch, dass ^{111}In ausdiffundiert ist und sich in der Apparatur niedergeschlagen hat. Dies wurde erst nach den Messungen festgestellt. Deshalb kann die Temperatur nicht angegeben werden, ab der das Indium ausdiffundiert. Das zum Vergleich aufgenommene Spektrum (Abbildung 4.4) bewirkt nur eine konstante Verschiebung des Spektrums; ein additiver Anteil, der keinen Einfluss auf ν_Q hat. Der Anteil f_U der Sonden in ungestörter Umgebung wird hierdurch beeinflusst, da zwangsweise der Anteil des an der Heizapparatur niedergeschlagenen Indiums mitgemessen wird. f_U sollte damit höher sein, allerdings lässt sich dies nicht mehr bestimmen.

Dämpfung

Die Dämpfung δ ist für alle drei Kristallorientierungen gering und liegt meist unter 1%. Ab 800 K zeigen **m** und **c** eine ansteigende Dämpfung bis 3% bei 1000 K, die bei 1100 K wieder unter 1% abfällt. Die niedrige Dämpfung ist ein Hinweis für eine ungestörte Umgebung der Sonden.

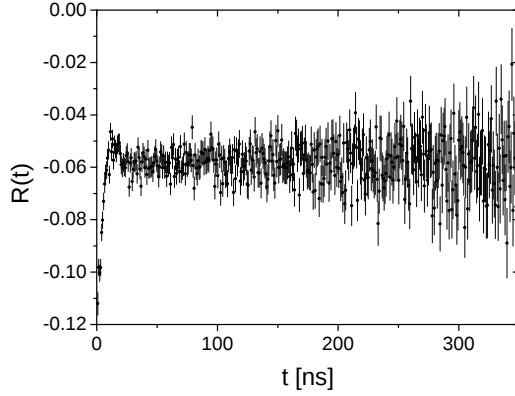


Abbildung 4.4: R-Wert Spektrum, des Indium Niederschlags auf der Heizvorrichtung bei Raumtemperatur. Es ist keine Frequenz mehr erkennbar, welche die Gitterfrequenz beeinflussen könnte.

Temperaturabhängige Messungen

Ebene	Temp. [K]	300	573	773	873	973	1173
m	$\nu_{Q,m}$ [MHz]	30,85(2)	31,10(3)	31,43(2)	31,61(3)	32,00(4)	32,72(3)
	$f_{U,m}$ [%]	89(3)	88(3)	88(2)	79(2)	32,6(4)	32,2(3)
	$\delta_{U,m}$ [%]	0,28(5)	0,02(6)	0,26(4)	0,09(6)	0,00(1)	0,49(8)
a	$\nu_{Q,a}$ [MHz]	30,88(2)	31,15(2)	31,49(3)	31,88(3)	32,00(6)	32,56(5)
	$f_{U,a}$ [%]	82,3(9)	82(2)	68(1)	62,2(8)	45,7(5)	32,5(5)
	$\delta_{U,a}$ [%]	0,27(3)	0,27(4)	0,40(6)	0,23(6)	0,53(8)	0,4(2)
	Temp. [K]	300	610	800	900	1000	1200
c	$\nu_{Q,c}$ [MHz]	31,04(8)	31,17(8)	31,4(2)	31,6(4)	31,8(2)	32,65(5)
	$f_{U,c}$ [%]	-	-	-	-	-	-
	$\delta_{U,c}$ [%]	0,4(6)	0,0(7)	0,1(7)	1(2)	3(3)	1,0(3)

Tabelle 4.2: Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ν_Q , Anteil der Sonden in ungestörter Gitterumgebung f_U und der Dämpfung δ der temperaturabhängigen Messungen von ausgewählten Messtemperaturen der verschiedenen Kristallorientierungen. Die Parameter von **c** sind aus [For87] entnommen. Dort wurde der Anteil $f_{U,c}$ nicht bestimmt.

Ergebnisse

Der Verlauf der ν_Q mit der Temperatur kann nicht durch die Ausdehnung des Gitters beschrieben werden (Abbildung 4.8). Die Änderung des EFG mit der Gitterausdehnung kann berechnet werden [Pen07]. Dafür werden Messungen der Gitterparameter herangezogen [Kha68]. Die resultierenden theoretischen Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen

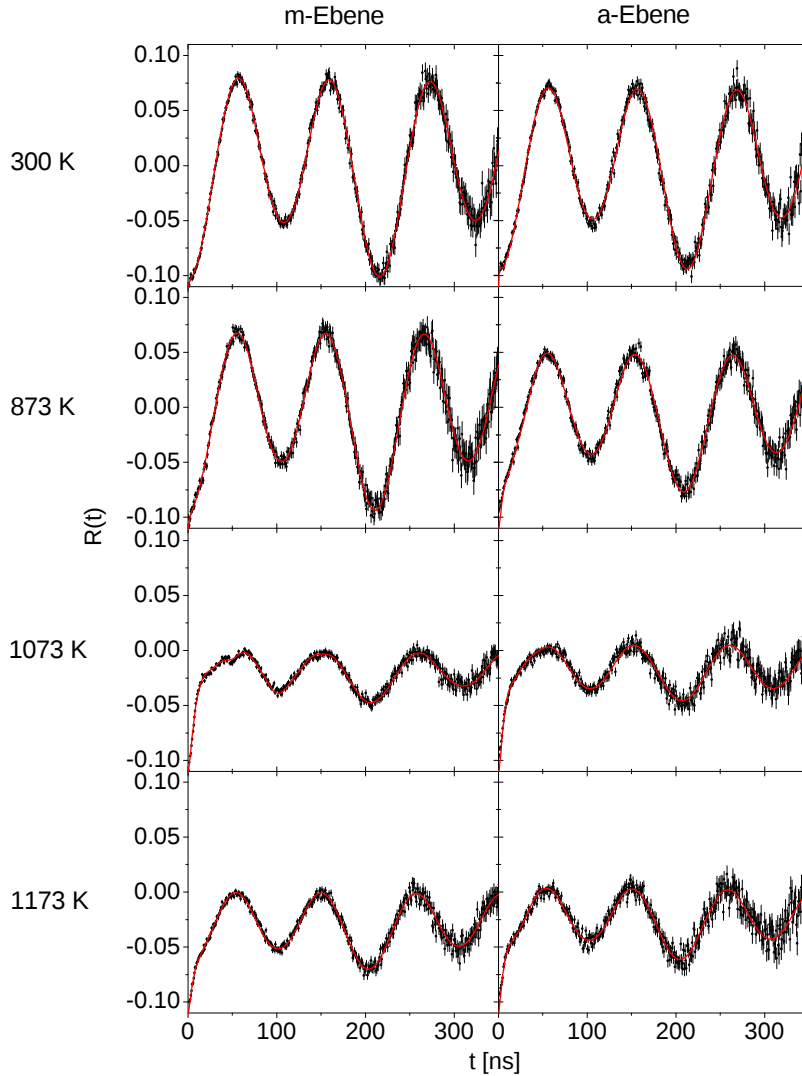


Abbildung 4.5: Ausgewählte $R(t)$ -Spektren von **a** und **m**. Die bei Raumtemperatur 300 K vollständig ausgeheilten Spektren zeigen bei 1073 K einen Defekt D_2 und eine starke Abnahme von ν_Q . Bei 1173 K tritt der Defekt nicht mehr auf. f_U erhöht sich wieder leicht. Es zeigt sich kein Unterschied zwischen den Kristallorientierungen.

sind in Abbildung 4.7 grün dargestellt.

Für nicht-kubische Gitter, vor allem bei Metallen wird eine $T^{3/2}$ - Abhängigkeit des EFG festgestellt [CHK⁺76]. Dies ist im Fall von ZnO nur bei höheren Temperaturen ab 800 K gegeben (Abbildung 4.7). Zusätzlich fällt die dort beobachtete Quadrupolwechselwirkungsfrequenz von Sonden in ungestörter Umgebung mit $T^{3/2}$.

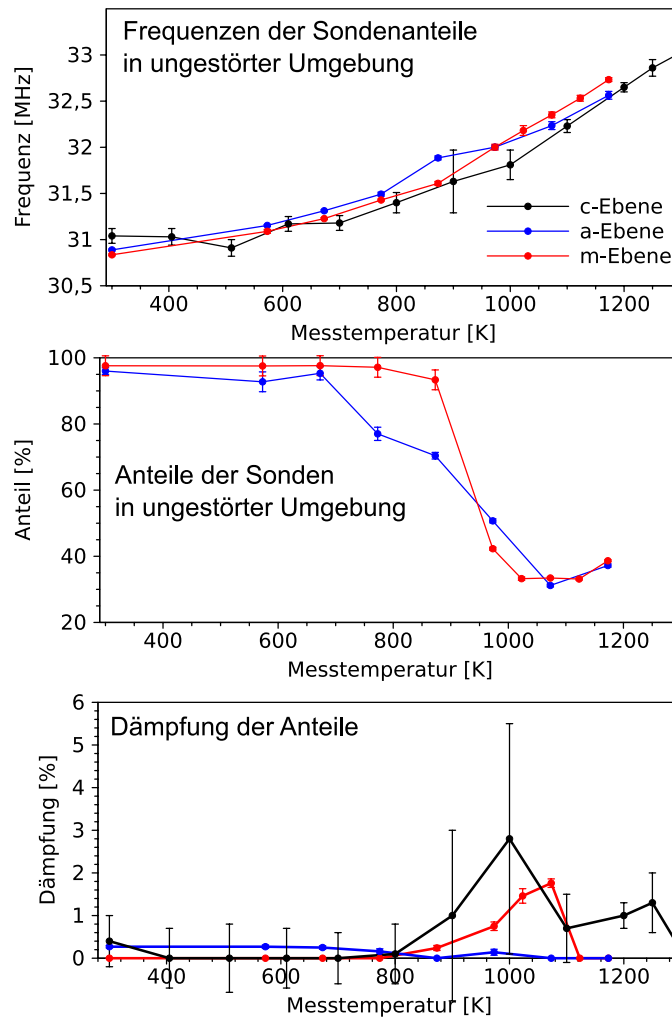


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen von Sonden in ungestörter Umgebung ν_Q , deren Anteile f_U und Dämpfung δ von der Messtemperatur. Die Frequenzen steigen kontinuierlich mit der Temperatur an, unabhängig von der Gitterorientierung. Der Anteil der Frequenz $f_{U,a}$ von **a** nimmt ab 700 K linear ab. Im Gegensatz zum Anteil von **m**, welcher erst ab 900 K abrupt abnimmt. Die Gitterfrequenzen sind schwach gedämpft um 0 %. **m** und **c** steigen bis auf 3 % bei 1100 K an. Die Daten von **c** stammen aus [For87]. Dort wurden keine Anteile $f_{U,c}$ bestimmt.

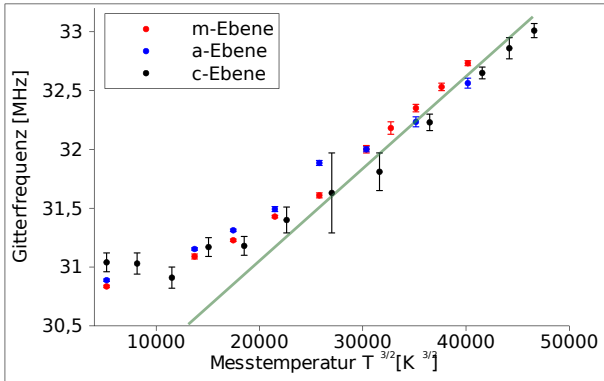


Abbildung 4.7: Durch eine $T^{3/2}$ Abhängigkeit, die empirisch bei Metallen festgestellt wird, kann der Temperaturverlauf nicht beschrieben werden.

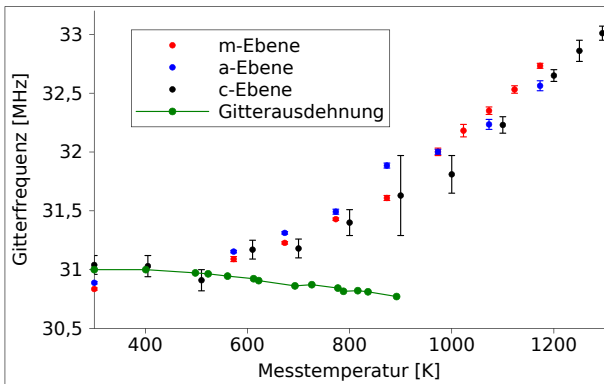


Abbildung 4.8: Die durch die Gitterausdehnung errechneten Frequenzen (grün) können den Verlauf mit ansteigender Temperatur nicht beschreiben.

Nach [For87] kann der Temperaturverlauf des EFG durch einen funktionalen Zusammenhang der Form

$$V_{zz}(T) = V_{zz}^{Gitter} \cdot (1 + \alpha e^{-E_f/kT}) \quad (4.1)$$

beschrieben werden. Dies berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Konzentration geladener Defekte mit der mittleren Formationsenergie E_f . V_{zz}^{Gitter} ist der Gitterfeldgradient, zu dem keine geladenen Defekte beitragen. α ist eine Proportionalitätskonstante die eine Information über die möglichen Gitterpositionen pro Defekt und Volumeneinheit und über mögliche äquivalente Konfigurationen dieser Defektposition enthält. α ist bei der Anpassung (Abbildung 4.9) auf eins gesetzt, da eine freie Anpassung einen Wert von etwa eins ergibt und $\alpha \approx N$. Das Ergebnis der Anpassung für E_f liegt in **c** bei 0,304(5) eV und für $\nu_Q(V_{zz}^{Gitter})$ bei 31,08(5) MHz.

Die Annahme hier ist, dass durch die mit der Temperatur ansteigende Anzahl der geladenen Fehlstellen das Gitter verzerrt wird und dadurch die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz zunimmt. Den α -Wert von eins könnte man so interpretieren, dass es einen dominierenden geladenen Defekt gibt, der auf einer bevorzugten Gitterposition entsteht. Nach theoretischen Berechnungen von [ZZL⁺06] und [EAK06] könnte es sich um Zink-Leerstellen handeln, die in n-leitendem ZnO als negative Ladungsträger dienen.

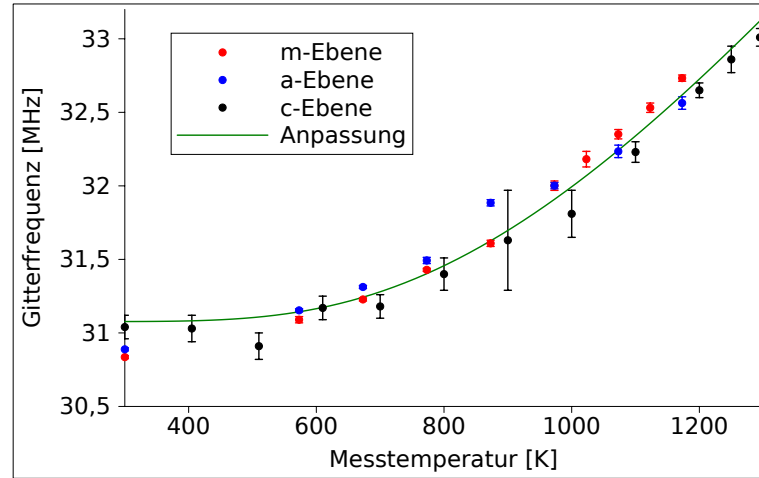


Abbildung 4.9: Anpassung der Funktion 4.1 an die Messwerte aller drei Kristallorientierungen. Die Formationsenergie für geladene Defekte E_F wird zu $0,304(5)$ eV und die defektunabhängige Gitterfrequenz $\nu_Q(V_{zz}^{Gitter})$ zu $31,08(5)$ MHz bestimmt. Damit kann das Temperaturverhalten des EFG mit der zunehmenden Konzentration geladener Defekte besser beschrieben werden.

Die Niveaubildung von etwa 30 % bei hohen Temperaturen könnte damit zusammenhängen, dass ein Teil der Sonden aus dem Kristall herausdiffundiert. Schon ab 900 K beobachtet man bei einer Langzeiterhitzung von 8 bzw. 52 Stunden die Ausdiffusion eines Anteils der Sonden und einen Gitterfrequenzanteil von etwa 30 % (Abschnitt 4.5.1). In Langzeit-Tempermessungen von [For87] wird sogar beobachtet, dass sich keine Sonden mehr auf ungestörten Gitterplätzen befinden. Zusätzlich lagert sich dort ein Defekt D_F mit einer Frequenz $\nu_{Q,D_F} = 185$ MHz an. Dies könnte durch in den Kristall eindiffundierendes Chlor verursacht werden, dass sich an das Indium anlagert, da die Sonden nicht durch Implantation, sondern durch Diffusion einer InCl-Lösung eingebracht werden. Dieser Defekt D_F wird bei den Messungen dieser Arbeit nicht beobachtet.

Einer Erläuterung bedarf der rasche Abfall des ungestörten Anteils bei **m**. Ein Zusammenhang mit der Messdauer und der damit verbundenen Möglichkeit der Ausdiffusion von Indium ist auszuschließen, da die Messung bei **a** im Bereich von 700 K bis 900 K sogar länger als bei **m** dauerte. Gleichzeitig nahm die Dämpfung zu. Die schnelle Abnahme erfolgt im gleichen Temperaturbereich wie der des beobachteten Defektes. Ob ein Zusammenhang besteht ist unklar.

4.5 Defekt

Um den Defekt $\mathbf{D}_1$, der nach einer Anlasstemperatur von 900 K auftritt, genauer untersuchen zu können, ist es nötig, den Anteil des Defektes zu erhöhen. Gelungen ist dies durch eine Implantation unter einem Winkel von 7° mit einer Dosis von etwa $2,2 \cdot 10^{12} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$. Bei diesem Winkel vermeidet man den in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Gitterführungseffekt. Dies könnte nun eine genauere Beschreibung des Defektes mit Hilfe von Orientierungsmessungen erlauben, wie bei einem ähnlichen Defekt, der in AlN auftritt [Sch07]. Um einen Einfluss der Ausheilbedingungen auszuschließen, werden danach Messungen an Proben durchgeführt, die bei verschiedenen Atmosphären ausgeheilt wurden. Zusätzlich werden Proben nach einer Langzeiterhitzung bei 900 K von acht bzw. 52 Stunden auf den Defekt $\mathbf{D}_1$ hin untersucht.

Ausgangspunkt ist die Untersuchung des Ausheilverhaltens von $\mathbf{m}$ (Abschnitt 4.3). In Abbildung 4.10 sind nun alle angepassten Anteile f_i dargestellt. Die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ν_Q der Sonden in ungestörter Umgebung nimmt zugunsten des Defektanteils f_D ab 800 K ab und steigt oberhalb 900 K bis auf 100 % an. Der Defekt $\mathbf{D}_1$ wird schon bei 700 K beobachtet und ist ab 1100 K nicht mehr messbar, bei verschwindend geringer Dämpfung.

Frequenz 2 beschreibt mehrere unbestimmbare gestörte Anteile, die durch eine starke Korrelation von Frequenz und Dämpfung charakterisiert sind. Aus diesen Parameter kann deshalb keine physikalisch relevante Information erhalten werden. Der Anteil von Frequenz 2 wird im Gegensatz zur ν_Q von $\mathbf{D}_1$ nicht beeinflusst. Nur die Dämpfung nimmt im Temperaturbereich von 800 K bis 1000 K zu.

4.5.1 Langzeiterhitzen

Zuerst werden die Proben vollständig bei 1100 K ausgeheilt. Anschließend wird 8 h bzw. 52 h lang die Temperatur bei 900 K gehalten. Bei der folgenden Messung bei Raumtemperatur verbleiben etwa 30 % Sonden in ungestörter Umgebung. Der Defekt $\mathbf{D}_1$ tritt nach dem Tempern nicht auf. Der zusätzlich auftretende Defekt $\mathbf{D}_2$ ist stark gedämpft. Deshalb sind dessen Parameter schwer zu bestimmen und mit einem großen Fehler behaftet.

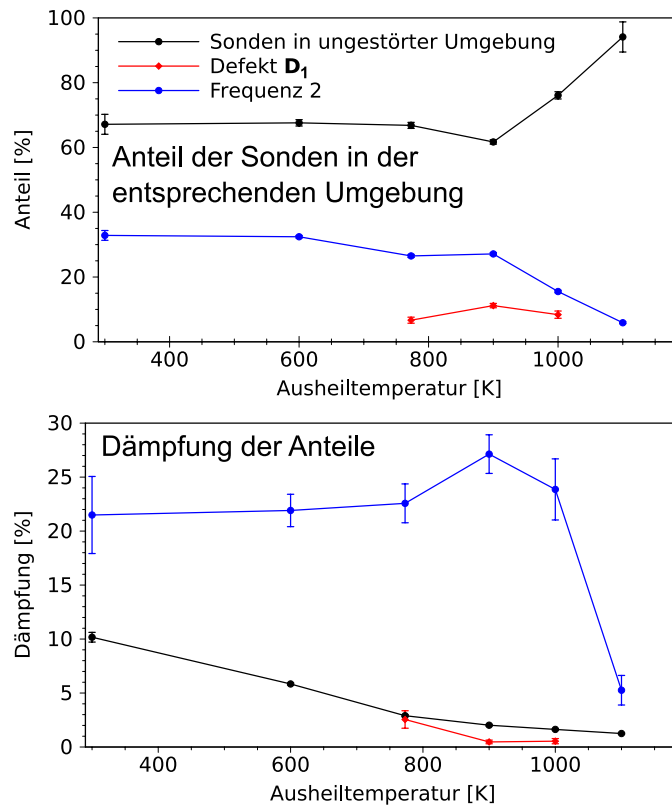


Abbildung 4.10: Anteile f_i und Dämpfungen δ der angepassten Parameter. Die in rot markierte zu untersuchende Defektfrequenz tritt bei 700 K auf und überlagert die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz der Sonden in ungestörter Umgebung. Dabei nimmt die Dämpfung des Defekts D_1 mit steigender Temperatur ab. Frequenz 2 ist ein nicht näher bestimmbarer Anteil mit starker Korrelation von Dämpfung und Frequenz.

4.5.2 Verschiedene Ausheilbedingungen

Um den Einfluss der Ausheilbedingungen auszuschließen, werden Messungen an derselben Probe durchgeführt. Zuerst wird die Probe in einem Rohrofen bei 900 K für zwei Minuten erhitzt. Dafür wird die Probe wie in Abschnitt 4.1 behandelt. Nach der erfolgten Messung wird die Probe in der RTA-Anlage mit Proximity Cap erneut für zwei Minuten erhitzt, danach für zwei Minuten unter Vakuum und ohne Proximity Cap.

Da der ursprüngliche Anteil f_D der Defektfrequenz von D_1 schon gering ist, ist kein großer Einfluss messbar. So nimmt diese von 4,8 % unter Luft auf 6,8% in Stickstoff bzw. 6,1% im Vakuum zu. Eine zusätzliche Fragestellung ist, ob der Kohlenstoff aus den Graphitstreifen einen Einfluss auf D_1 hat. Dies scheint nicht der Fall zu sein, da dadurch bei der Vakuum-Messung ohne Cap der größte Anteil zu erwarten wäre.

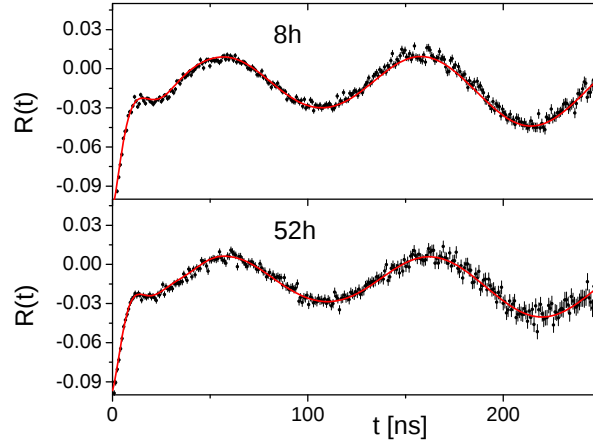


Abbildung 4.11: R-Wert Spektren nach Langzeiterhitzen von 8 h und 52 h unter Luft bei 900 K. Der Anteil von f_U ändert sich mit längerem Erhitzen nicht merklich. Der Defekt $\mathbf{D}_1$ tritt nicht auf, sondern ein zusätzlicher, stark gedämpfter Defekt mit hoher Frequenz, der nicht genauer bestimmbar ist.

Orientierungsmessung

Bei der ersten Messung nach der Implantation ist die Probe stark zerstört (Abbildung 4.13). Zwischen 120 ns und 220 ns ist die Anpassungskurve gestrichelt dargestellt, da ein elektronisches Rauschen das Signal überlagert, welches bei den anschließenden Messungen dieser Probe behoben wurde. ν_Q ist stark gedämpft mit einem Anteil von 23,2(3)%. Der Defekt $\mathbf{D}_1$ zeigt eine Richtungsabhängigkeit. Um diese besser darstellen zu können wird ein Differenzspektrum erstellt. Dazu werden ν_Q und Frequenz 2 vom $R(t)$ -Wert abgezogen (Abbildung 4.15). Die nun bestimmte Frequenz von $\mathbf{D}_1$ liegt bei 171 MHz mit einem Anteil von 12,0(1)%.

Am Ende der Messreihe wird die Probe bei 1100 K getempert, um zu überprüfen, ob der Defekt ausheilt. f_U heilt nicht mehr komplett aus ($f_U=32,5(4)\%$). Möglicherweise wurde die Probe bei der Implantation zu stark geschädigt.

Die Probe wird nun unterschiedlich zu den Detektoren orientiert. Die c -Achse und damit der EFG wird dazu senkrecht zur Detektorebene, auf den Startdetektor, senkrecht zum Startdetektor und im 45° Winkel zum Startdetektor ausgerichtet. Für die Anpassung der Spektren wird angenommen, dass es sich um eine ideale Wurtzit Struktur handelt. Deshalb wurde ein $109,5^\circ$ Winkel zwischen der Bindungslänge t und der c -Achse angenommen (Abbildung 4.14). Die Orientierungsmessungen zeigen (Abbildung 4.15),

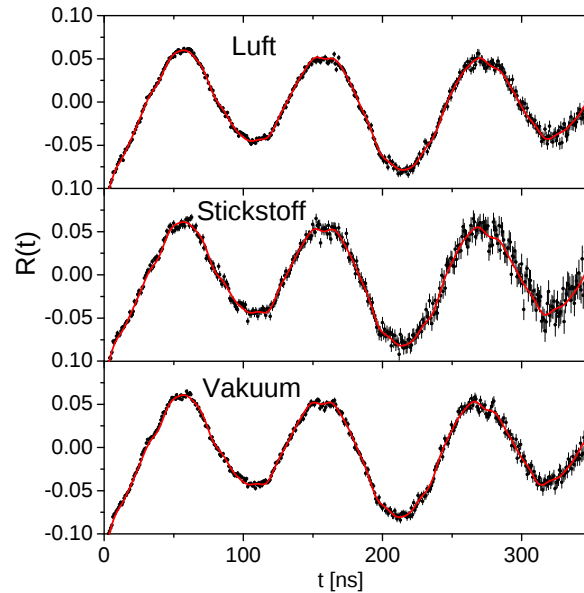


Abbildung 4.12: Vergleich verschiedener Ausheilbedingungen: im Rohrofen unter Luft, in der RTA unter Stickstoff mit Proximity Cap und in der RTA unter Vakuum ohne Proximity Cap. Es ist kein signifikanter Einfluss der unterschiedlichen Verfahren messbar.

dass der Defekt $\mathbf{D}_1$ wahrscheinlich auf Position 2 mit der Bindungslänge t (265 pm) an die Sonde angelagert wird. Denn nur mit der Simulation dieser Position können die Differenzspektren gut beschrieben werden. Die Position 1 mit der Bindungslänge b (198 pm) dagegen kann nach der ersten Orientierungsmessung ausgeschlossen werden. Zusätzlich sollte ein Anteil des Defektes bei der Orientierung der c -Achse auf den Startdetektor ausbleiben, da der EFG des Defektes in Richtung der c -Achse orientiert wäre.

Ergebnisse

Der Defekt $\mathbf{D}_1$ tritt zwischen 700 K und 1000 K auf, am stärksten bei 900 K. Einmal ausgeheilt ist er nicht wieder reproduzierbar, auch nicht nach einer Langzeiterhitzung von 52h. Die Ausheilbedingungen haben keinen signifikanten Einfluss auf den Defektanteil. Dies würde für einen mit der Implantation korrelierten Defekt sprechen, der sich bei 900 K an die Sonde anlagert. Dies führt zur Annahme, dass es sich um Sauerstoffleerstellen handeln könnte. Dabei könnten diese eine der drei äquivalenten Plätze von Position

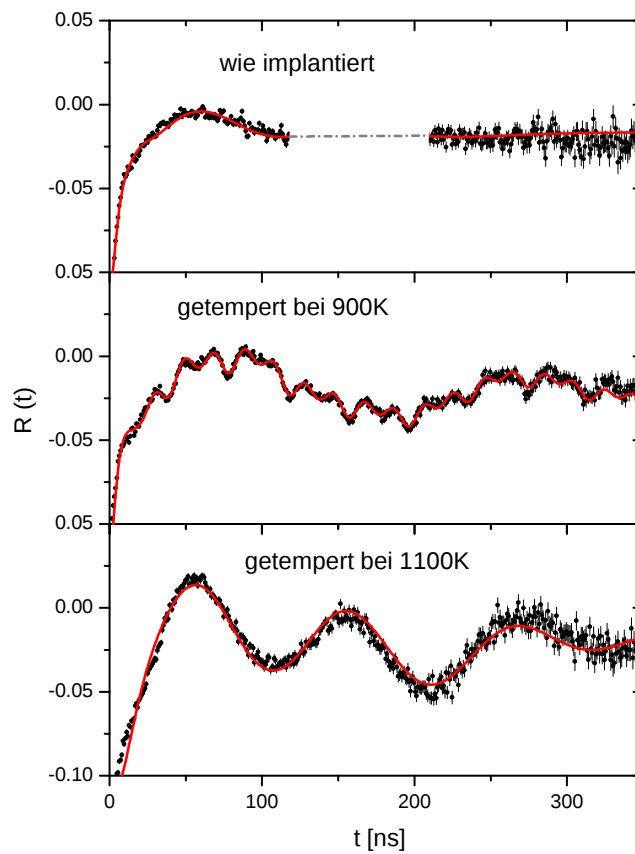


Abbildung 4.13: R-Wert Spektren von **m** nach der Implantation unter 7° . Der gewählte Winkel soll Gitterführung vermeiden. Die Probe ist nach der Implantation stark geschädigt und die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz der Sonden in ungestörter Umgebung ν_Q stark gedämpft. Nach dem ersten Tempern bei 900 K ist der Defektanteil von $\mathbf{D}_1$ bei 12,0 %. Beim letzten Tempersschritt bei 1100 K ist der Defekt komplett ausgeheilt und ν_Q stark gedämpft.

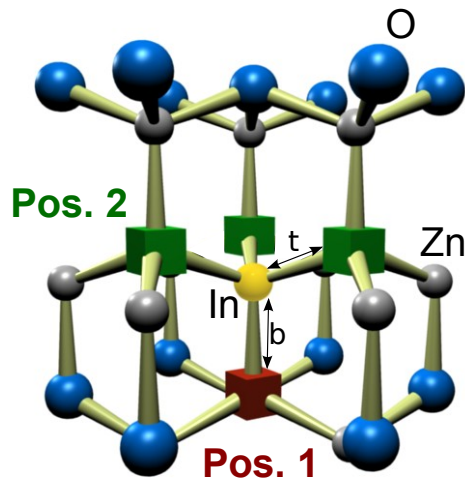


Abbildung 4.14: Positionen der möglichen Sauerstoffleerstellen. **Position 1** (roter Quader) ist ausgezeichnet, da dort der Bindungsabstand geringer ist. Die drei Stellen bei **Position 2** (grüne Quader) sind äquivalent und unterscheiden sich nur durch den Winkel bezüglich der c-Achse.

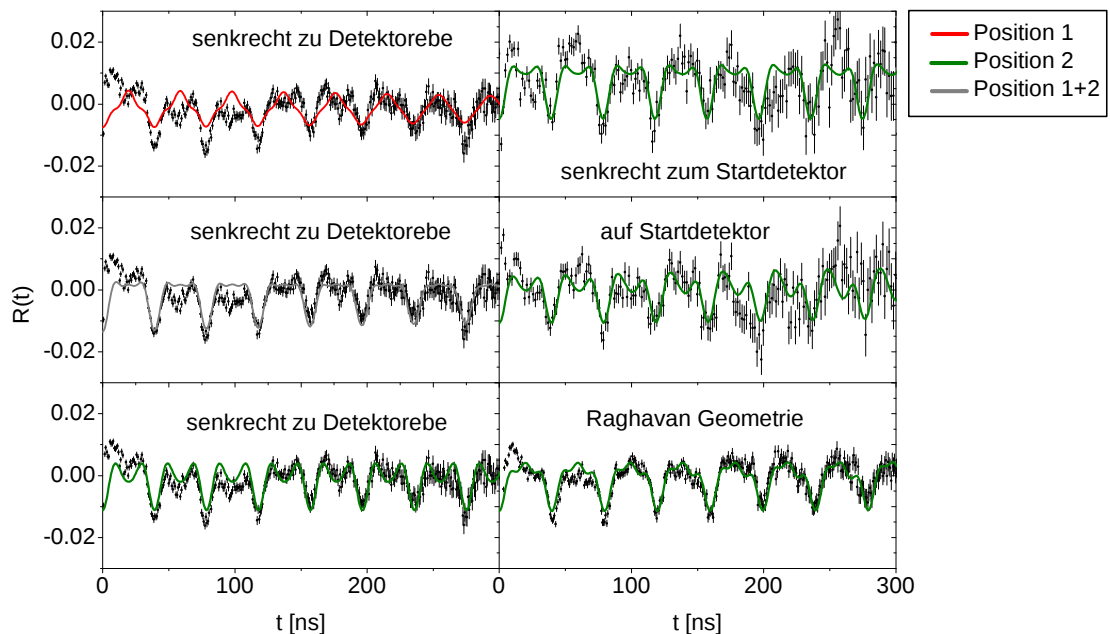


Abbildung 4.15: Vergleich der Simulation mit den gemessenen Differenzspektren. Position 1 oder eine Kombination aus den Positionen 1 und 2 sind auszuschließen. Nur durch Defekte an Position 2 lassen sich die R-Werte der vier verschiedenen Messgeometrien beschreiben

2 besetzen, wie die Orientierungsmessungen zeigen. Der Grund für die Anlagerung an die Sonde könnte der größere kovalente Radius des Indiums (144 pm) im Gegensatz zu

	AlN	ZnO
ν_Q [MHz]	318	171(1)

Tabelle 4.3: Vergleich der Defektfrequenzen der Leerstellen der negativ geladenen Ionen von AlN (N^{3-}) aus [Sch07] und ZnO (O^{2-}).

dem von Zink (131 pm) sein [AF81]. Dabei würde das Gitter verzerrt werden und es wäre energetisch günstig, eine Leerstelle anzulagern. Dieses Verhalten wird auch bei GaN beobachtet [Sch07]. Dort lagert sich eine Stickstoffleerstelle in Position 1 an die Sonde.

Nach dem Einbau auf einem Zink-Gitterplatz würde das Indium aus Hauptgruppe III ein zusätzliches Elektron abgeben und verbliebe einfach positiv geladen im Kristall. Im Gegensatz zu Indium in GaN, wo dieses isoelektronisch zum Gallium im Gitter eingebaut werden würde. Dies könnte erklären, warum die Leerstelle im Fall von ZnO auf der entfernteren Position 2 eingefangen wird. Denn die Leerstelle wäre positiv geladen und würde durch den Sondenkern eine Coulomb-Abstoßung erfahren.

Bei den [For87] Messungen wurde nach Implantation mit Zn eine ähnliche Frequenz von 171 MHz gemessen. Gegenteilig zur damaligen Interpretation, es handele sich um Zink auf Zwischengitterplätzen, könnte man den auftretenden Defekt auch mit Sauerstoffleerstellen erklären. Diese könnten durch den Zinküberschuss im Gitter entstehen. Der leichte Anstieg des Defektanteils f_{D_1} beim Tempern mit aufgelegtem Proximity Cap von 4,8 % auf 6,1 % (Abschnitt 4.5.2) könnte damit durch eine Eindiffusion von Zink aus dem aufgelegten Proximity Caps erklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Defekt D_1 wahrscheinlich mit der Implantation korreliert ist, sich möglicherweise zwischen 800 K und 1000 K an die Sonde in Position 2 anlagert und bei 1100K komplett und irreversibel ausheilt. Hierbei könnte es sich um Sauerstoffleerstellen handeln.

Kapitel 5

Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit untersucht das Ausheilverhalten von Implantationsschäden und die Temperaturabhängigkeit von polaren und unpolaren ZnO Einkristallen.

Als Halbleiter mit einer großen Bandlücke von 3,3 eV weist ZnO ähnlich Eigenschaften wie das industriell genutzte GaN auf.

In der Wurtzit Struktur des ZnO und des GaN bildet sich ein internes Feld entlang der c-Achse aus, welches mit der Dicke des Kristalls skaliert. Diese Eigenschaft wirkt sich negativ auf die LED-Effizienz aus. Die Ionenimplantation wird zur Strukturierung von Halbleitern genutzt und erzeugt Kristallschäden. Außerdem wird bei Si beobachtet, dass es eine Abhängigkeit der Strahlenschäden von der Implantationsrichtung gibt. [JT78]

Deshalb werden a-, m- und c-orientierte Kristalle mit der Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (PAC) untersucht. Als PAC-Sonde wird ^{111}In in ZnO implantiert und erzeugt dadurch die zu untersuchenden Implantationsschäden. Es werden Informationen über die direkte Umgebung der radioaktiven Sonde gewonnen. Damit kann nun der Einfluß der Kristallorientierung auf das Ausheilverhalten untersucht werden. Als Basis für diese Arbeit liegen PAC-Mesungen von [For87] und [Néd07] vor, die bestätigt werden können.

Es wird zuerst ein isochrones Ausheilprogramm durchgeführt um das Ausheilverhalten des Gitters in der Nähe der Sonden zu untersuchen. Dazu wird nach jedem Temperaturschritt ein PAC-Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur bei alle Kristallorientierungen ein Ausheilverhalten festgestellt werden kann. Bei 1100 K sind alle Kristallschäden in der Sondenumgebung ausgeheilt. Die unpolare Kristallorientierung **m** zeigt im Gegensatz zu **c** und **a** ein verzögertes Ausheilen, welches dann zwischen 900 K und 1100 K sehr abrupt geschieht. Zusätzlich wird

m durch einen bei 900 K auftretenden Defekt am stärksten gestört.

Anschließend wird die Temperaturabhängigkeit des EFG am Sondenort ermittelt. Hierbei zeigt sich ein einheitliches Verhalten der EFG der einzelnen Kristallorientierungen, die mit steigender Temperatur zunehmen. Die Messergebnisse der polaren Orientierung **c** werden aus [For87] übernommen. und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den, im Zuge dieser Arbeit, durchgeführten Messungen. Mit der Annahme aus [For87], dass der EFG mit der Konzentration geladener Defekte, wahrscheinlich Zink Leerstellen, korreliert ist, kann das Temperaturverhalten der Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen der Sonden in ungestörter Umgebung beschrieben werden. Mit der Anpassung der Funktion 4.1 kann eine mögliche Formationsenergie von 0,3 eV der geladenen Leerstellen bestimmt werden.

Nach einer Anlasstemperatur von 900 K tritt ein Defekt **D₁** auf, der in der c-Orientierung am ausgeprägtesten ist. Mit einer Quadrupolwechselwirkungsfrequenz von 171 MHz und einer zu vernachlässigenden Dämpfung könnte es sich um Sauerstoffleerstellen handeln. Eine Simulation der erwarteten und ein Vergleich mit den gemessenen R-Wert Spektren zeigt, dass die Leerstellen sich an drei äquivalenten Stellen an die Sonde anlagern könnten. Nach einer Anlasstemperatur von 1100 K ist dieser Defekt **D₁** irreversibel ausgeheilt. Ein Einfluss der Ausheilatmosphären ist nicht messbar. Damit könnte es sich um einen mit der Implantation korrelierten Defekt handeln.

Als abschließendes Ergebnis der vorliegenden Arbeit kann eine Empfehlung für die a-orientierten unpolaren ZnO Einkristalle ausgesprochen werden.

Anhang A

Anhang

Vollständige Spektren und Tabellen aller Messungen

Tabellen der Messwerte

Vergleich der Ausheilschritte

Ebene	Temp. [K]	impl.	600	700	773	
m	ω_0 [MHz]	31,42(8)	29,14(2)	-	29,19(2)	
	f_U [%]	42,6(7)	57,0(4)	-	74(1)	
	δ [%]	5,7(4)	2,02(6)	-	1,07(7)	
a	ω_0 [MHz]	29,7(2)	29,45(3)	-	29,27(3)	
	f_U [%]	67(3)	67(1)	-	66(1)	
	δ [%]	10,2(5)	5,84(9)	-	2,9(9)	
c	ω_0 [MHz]	28,60(3)	28,91(3)	28,88(2)	28,90(3)	
	f_U [%]	52,0(6)	45,5(5)	51,6(5)	53,5(5)	
	δ [%]	8,7(2)	4,1(2)	3,3(2)	2,4(2)	
Ebene	Temp. [K]	900	1000	1100	1200	1300
m	ω_0 [MHz]	29,15(2)	29,13(1)	29,15(1)	-	-
	f_U [%]	80(2)	88(2)	94(3)	-	-
	δ [%]	0,60(5)	0,22(3)	1,25(5)	-	-
a	ω_0 [MHz]	29,25(2)	29,16(2)	29,15(1)	-	29,12(1)
	f_U [%]	61,7(7)	76(2)	94(5)	-	100(3)
	δ [%]	2,02(8)	1,63(6)	1,25(5)	-	0,00(1)
c	ω_0 [MHz]	28,90(2)	28,90(1)	28,90(1)	28,91(1)	28,93(1)
	f_U [%]	58,2(7)	72(1)	80(2)	81(2)	79(3)
	δ [%]	2,2(2)	1,7(2)	1,8(2)	1,4(3)	1,5(4)

Tabelle A.1: Ausgewählte Schritte des Ausheilverhaltens

Ebene	Temp. [K]	300	573	673	773	873
m	ν_Q [MHz]	30,85(2)	31,10(3)	32,2(2)	31,43(2)	31,61(3)
	f_U [%]	98(3)	98(3)	98(3)	97(3)	94(3)
	δ [%]	0,28(5)	0,02(6)	0,00(1)	0,26(4)	0,09(6)
a	ν_Q [MHz]	30,88(2)	31,15(2)	31,31(2)	31,49(3)	31,88(3)
	f_U [%]	96(3)	93(3)	95(2)	77(2)	70(1)
	δ [%]	0,27(3)	0,27(4)	0,25(4)	0,40(6)	0,23(6)
	Temp. [K]	300	610	700	800	900
c	ν_Q [MHz]	31,04(8)	31,17(8)	31,18(8)	31,4(2)	31,6(4)
	f_U [%]	-	-	-	-	-
	δ [%]	0,4(6)	0,0(7)	0,0(6)	0,1(7)	1(2)
Ebene	Temp. [K]	973	1023	1073	1123	1173
m	ν_Q [MHz]	32,00(4)	32,18(6)	32,35(4)	32,53(4)	32,72(3)
	f_U [%]	42,3(5)	33,2(3)	33,4(4)	33,1(4)	32,2(3)
	δ [%]	0,8(1)	1,5(2)	1,8(1)	0,00(1)	0,49(8)
a	ν_Q [MHz]	32,00(6)	-	32,23(5)	-	37,2(5)
	f_U [%]	50,7(6)	-	31,2(5)	-	32,5(5)
	δ [%]	0,53(8)	-	0,00(1)	-	0,4(2)
	Temp. [K]	1000		1100		1200
c	ν_Q [MHz]	31,8(2)	-	32,23(7)	-	32,65(5)
	f_U [%]	-	-	-	-	-
	δ [%]	3(3)	-	0,7(8)	-	1,0(3)

Tabelle A.2: Parameter der Anpassung an die temperaturabhängigen Messungen der drei Kristallorientierungen. Die Daten für die c-orientierte Probe sind von [For87] übernommen.

Temperprogramm ZnO, c-orientiert

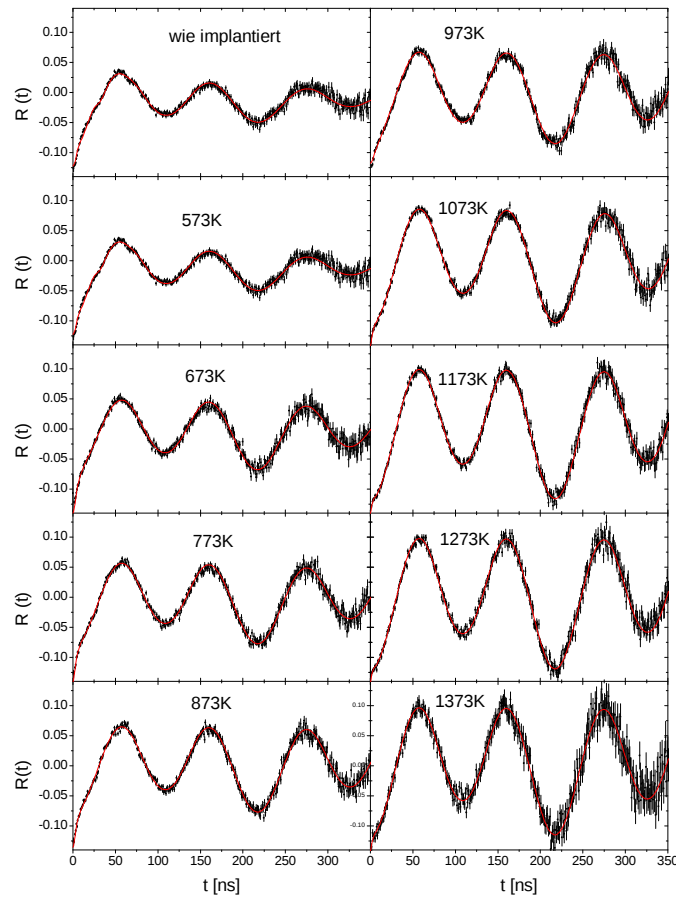


Abbildung A.1: R-Wert-Spektren des Temperprogramms des c-orientierten Kristalls

Temperprogramm ZnO, m-orientiert

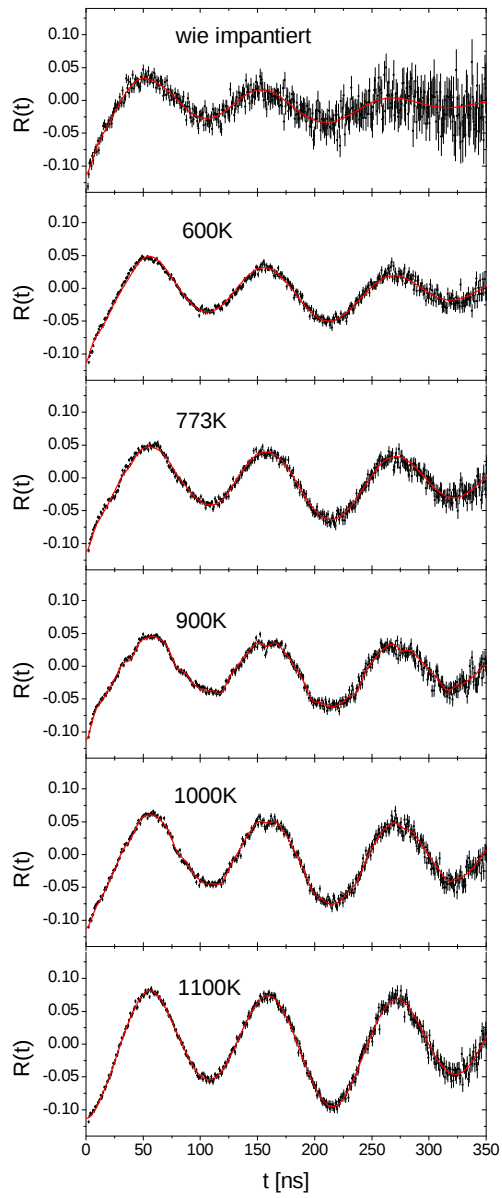


Abbildung A.2: R-Wert-Spektren des Temperprogramms des m-orientierten Kristalls

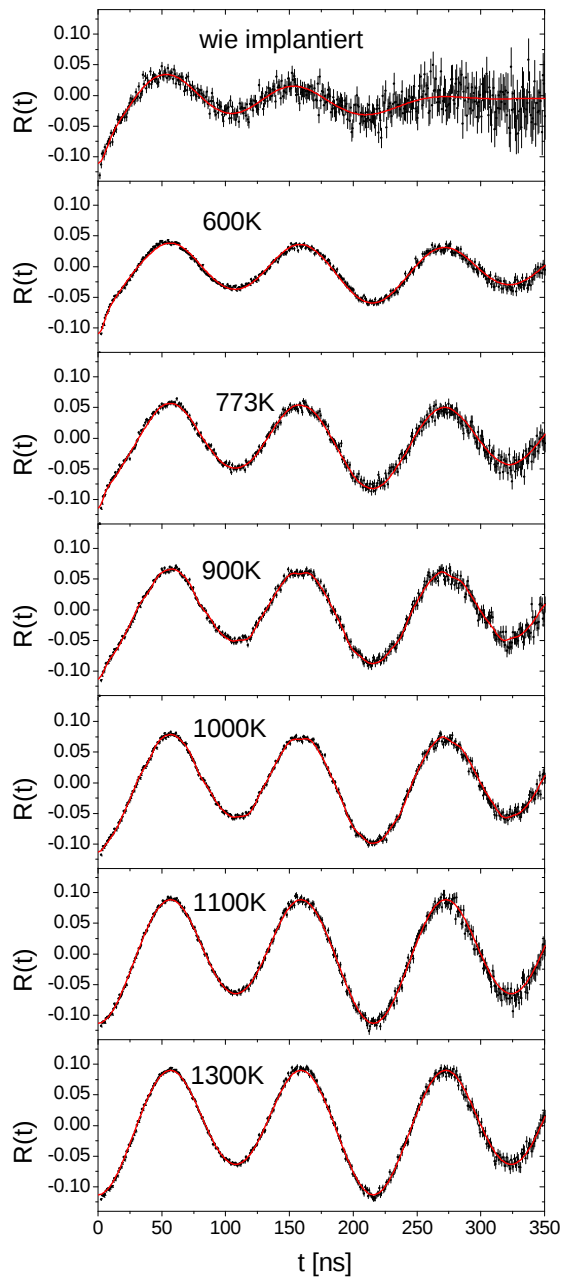
Temperprogramm ZnO, a-orientiert

Abbildung A.3: R-Wert-Spektren des Temperprogramms des m-orientierten Kristalls

Temperaturabhängigkeit des Gitter-EFG von ZnO, m-orientiert

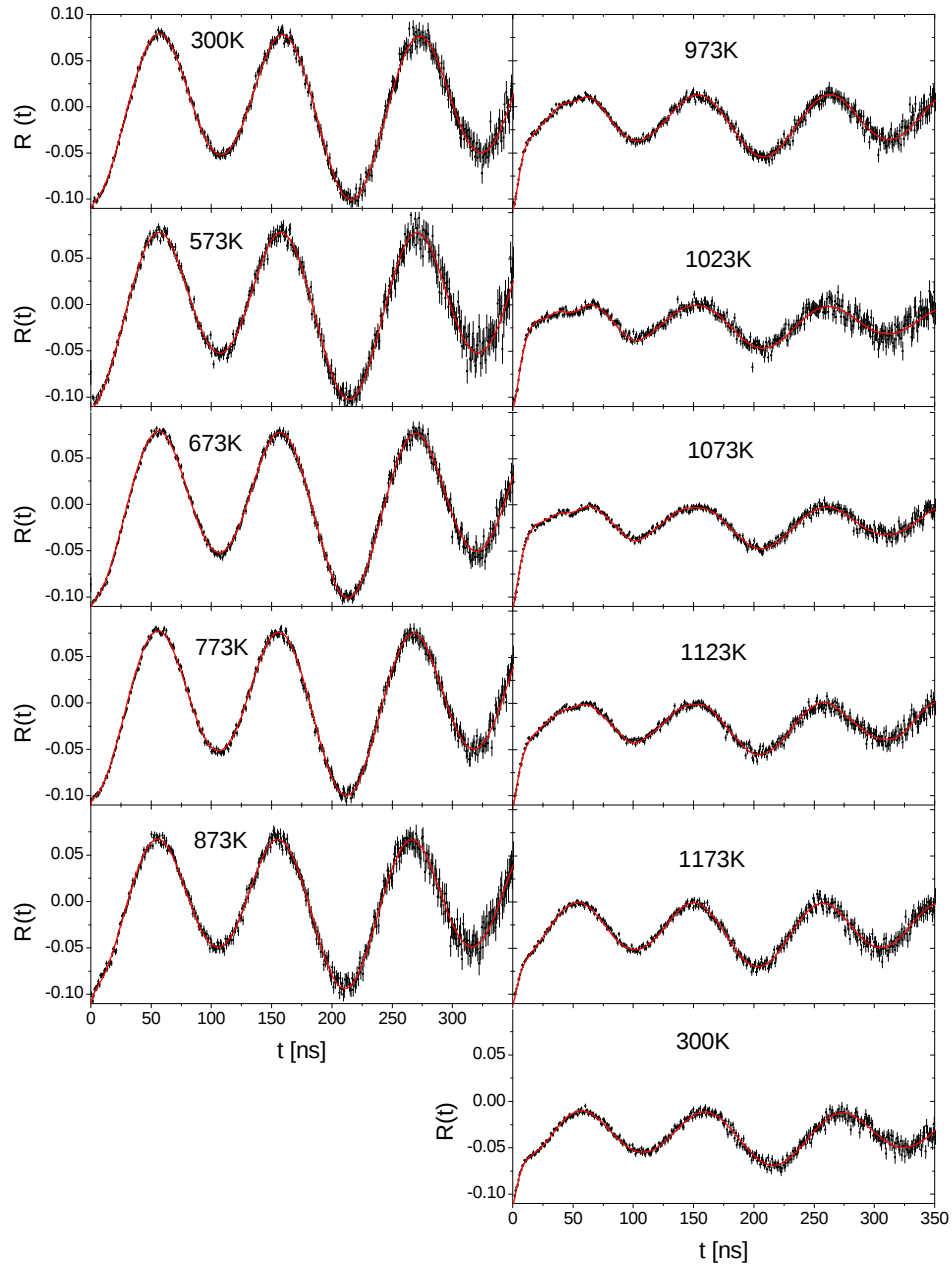


Abbildung A.4: R-Wert Spektren der temperaturabhängigen Messung des EFG des m-orientierten Kristalls. Die letzte Messung wird bei 300 K ausgeführt um die Reversibilität des Gitter-EFG zu überprüfen.

Temperaturabhängigkeit des Gitter-EFG von ZnO, a-orientiert

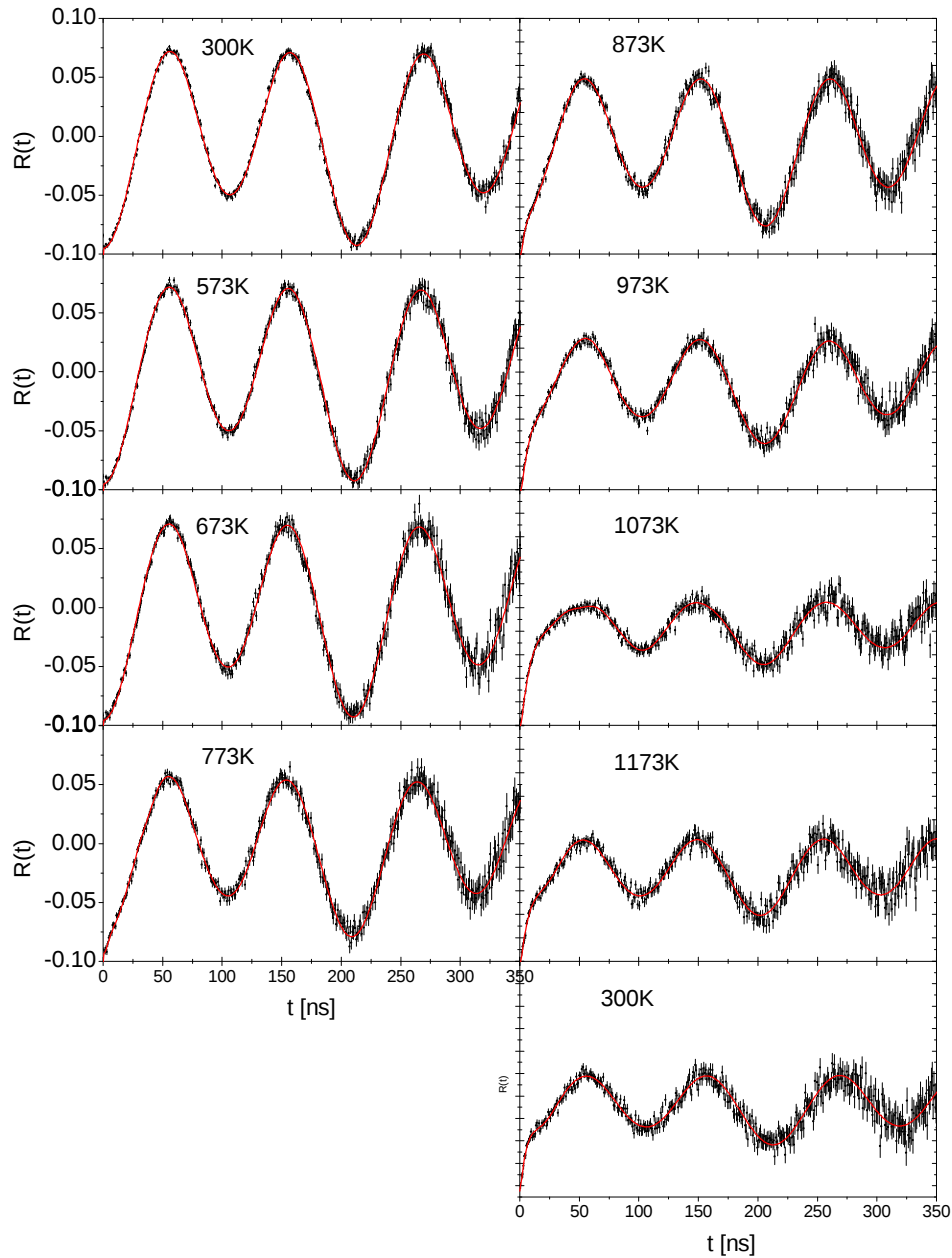


Abbildung A.5: R-Wert Spektren der temperaturabhängigen Messung des EFG des a-orientierten Kristalls. Die letzte Messung wird bei 300 K ausgeführt um die Reversibilität des Gitter-EFG zu überprüfen.

Literaturverzeichnis

- [AF81] AYLWARD, Gordon H. ; FINDLAY, Tristan J. V.: *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*. Wiley-VCH Verlag, 1981
- [Bar92] BARRADAS, N.: *NNFIT the PAC MANual*. Lissabon, 1992
- [BH80] BIRSACK, J. P. ; HAGGMARK, L. G.: A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. In: *Nucl. Instr. Meth* 174 (1980), S. 257–269
- [CHK⁺76] CHRISTIANSEN, J. ; HEUBES, P. ; KEITEL, R. ; KLINGER, W. ; LOEFFLER, W. ; SANDNER, W. ; WITTHUHN, W.: Temperature dependence of the electric field gradient in noncubic metals. In: *Z. Phys. B* 24 (1976), S. 177–187
- [EAK06] ERHART, Paul ; ALBE, Karsten ; KLEIN, Andreas: First-principles study of intrinsic point defects in ZnO Paul Erhart, Karsten Albe, and Andreas Klein. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), Nr. 205203
- [For87] FORKEL, Doris: *Die gestörte γ - γ Winkelkorrelation, eine mikroskopische Methode zur Untersuchung von Halbleitern*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 1987
- [GO95] GERWARD, L. ; OLSEN, J. S.: The High-Pressure Phase of Zincite. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 2 (1995), Sep, Nr. 5, S. 233–235
- [JT78] JOSQUIN, W. J. M. J. ; TAMMINGA, Y.: Rutherford backscattering study of crystal orientation dependent annealing effects in high-dose antimony implanted silicon. In: *Appl. Phys.* 15 (1978), S. 73–78
- [Kha68] KHAN, A. A.: X-ray determination of thermal expansion of zinc oxide. In: *Acta Crystallographica Section A* 24 (1968), May, Nr. 3, S. 403

- [Kni95] KNICHEL, W.: *Monte-Carlo-Simulation der Öffnungswinkelkorrektur der Detektoren der Zwölf-Detektor-Apparatur*. 1995. – VAX Quellcode Version vom 09. 10. 1995
- [Koc92] KOCH, H.: *Defekt-Fremdatom Wechselwirkungen in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium*, Universität Bonn, Diss., 1992
- [LLR⁺08] LIU, J. P. ; LIMB, J. B. ; RYOU, J.-H. ; YOO, D. ; HORNE, C. A. ; DUPUIS, R. D.: Blue light emitting diodes grown on freestanding (11-20) a-plane GaN substrates. In: *Appl. Phys. Lett* 92 (2008), Nr. 011123
- [Mar90] MARX, G.: *Aufbau und Test einer Kurzzeit-Temper-Anlage*, Universität Bonn, Diplomarbeit, 1990
- [Néd07] NÉDÉLEC, Ronan: *Seltene Erden in GaN und ZnO untersucht mit der PAC-Methode*, Universität Bonn, Diss., 2007
- [ÖAL⁺05] ÖZGÜR, Ü. ; ALIVOV, Y.I. ; LIU, C. ; TEKE, A. ; RESHCHIKOV, M.A. ; DOGAN, S. ; AVRUTIN, V. ; CHO, S.J. ; MORKOC, H.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), Nr. 42301
- [Pen07] PENNER, Jakob: *Lokale Gitterumgebung von Indium in GaN, AlN und InN*, Universität Bonn, Diss., 2007
- [Rus01] RUSKE, F.: *Indiumimplantation in Galliumnitrid untersucht mit der γ - γ Winkelkorrelationsmethode*, Universität Bonn, Diplomarbeit, 2001
- [SAE⁺01] STUTZMANN, M. ; AMBACHER, O. ; EICKHOFF, M. ; KARRER, U. ; PIMENTA, A. L. ; NEUBERGER, R. ; SCHALWIG, J. ; DIMITROV, R. ; SCHUCK), P. J. ; GROBER, R. D.: Playing with Polarity. In: *phys. stat. sol. (b)* 228 (2001), Nr. 2, S. 505–512
- [Sch07] SCHMITZ, Julianna: *PAC-Untersuchungen an Gruppe-III-Nitridhalbleitern mit der Sonde ^{111}In* , Universität Bonn, Diplomarbeit, 2007
- [Sie65] SIEGBAHN, Kai (Hrsg.): *ALPHA-, BETA- AND GAMMA-RAY SPECTROSCOPY*. North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1965
- [SMO⁺00] SEKIGUCHI, T. ; MIYASHITA, S. ; OBARAA, K. ; SHISHIDO, T. ; SAKAGAMIB, N.: Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization. In: *J. Cryst. Growth* 214-214 (2000), S. 72

- [SR93] SCHULZ-ROJAHN, M.: *Aufbau und Test eines PAC-Messofens und TDPAC-Messungen am System ^{111}In in AgGaS_2* , Universität Bonn, Diplomarbeit, 1993
- [Ste07] STEFFENS, Michael: *Hyperfeinwechselwirkung in dünnen Schichten des Gate-Dielektrikums HfO_2* , Universität Bonn, Diplomarbeit, 2007
- [SW97] SCHATZ, G. ; WEIDINGER, A.: *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner Stuttgart, 1997
- [Weg85] WEGNER, D.: Calculated perturbed angular correlations for ^{111}In doped cubic single crystals. In: *Hyperfine Interactions* 23 (1985), S. 179–210
- [ZZL⁺06] ZHAO, Jun-Liang ; ZHANG, Wenqing ; LI, Xiao-Min ; FENG, Ji-Wei ; SHI, Xun: Convergence of the formation energies of intrinsic point defects in wurtzite ZnO: first-principles study by projector augmented wave method. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006), S. 1495–1508

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei meinen “theoretischen” Messungen und dem Anfertigen dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden, der mindestens zweimal am Tag Zeit und Geduld gefunden hat Messergebnisse zu diskutieren und zu interpretieren - oder auch einfach nur um einen Kaffee zu trinken und Doppelkekse zu essen.

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

Meiner Arbeitsgruppe danke ich ganz besonders für die schöne Zeit und die vielen unterhaltsamen Stunden: Thomas Geruschke, Dr. Ronan Nédélec, Makhsud Rasulbaev, Nicole Santen, Bettina Steitz, Riccardo Valentini und Jens Niederhausen, Dr. Jakob Penner sowie Michael Steffens, die mir bei der Korrektur geholfen haben.

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

Ich danke auch den vielen Helfern im Institut.

Herrn Dr. Michael Neffgen danke ich für den spannenden Unterricht in der elften Klasse, der mich veranlasste Physik zu studieren.

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