

Fremdatome in Silizium-Kavitäten  
untersucht mit der gestörten Winkelkorrelation

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Jörn Bartels

aus

Bonn

Bonn 2002

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

1. Referent: PD Dr. Reiner Vianden
2. Referent: Prof. Dr. Manfred Forker

Tag der Promotion:

<b>I</b>	<b>Einführung.....</b>	<b>7</b>
<b>II</b>	<b>Das Messverfahren: die gestörte <math>\gamma\gamma</math>-Winkelkorrelation .....</b>	<b>9</b>
II.1	<i>Konzept der gestörten <math>\gamma\gamma</math>-Winkelkorrelation .....</i>	9
II.2	<i>Die ungestörte Winkelkorrelation .....</i>	12
II.3	<i>Störung der Winkelkorrelation durch einen elektrischen Feldgradienten</i>	14
II.3.1	Der polykristalline Fall .....	18
II.3.2	Der Fall eines kubischen Einkristalls .....	19
II.4	<i>Das Auswertverfahren .....</i>	22
II.4.1	Die Bildung der R-Werte.....	22
II.4.2	Anpassungen an theoretische Störfunktion.....	24
II.4.3	Das Programm NNfit.....	28
II.4.4	Die Fourieranalyse.....	29
II.5	<i>Der Aufbau der Messapparatur.....</i>	30
II.6	<i>Anforderungen an Sondenkerne .....</i>	35
<b>III</b>	<b>Silizium.....</b>	<b>37</b>
III.1	<i>Verwendung und Veredelung von Silizium.....</i>	37
III.2	<i>Herstellung von Silizium.....</i>	39
III.3	<i>Eigenschaften von Silizium.....</i>	40
III.3.1	Kristallstruktur des Silizium .....	40
III.3.2	Das Probenmaterial.....	41
III.4	<i>Ionen-Implantation des Probenmaterials.....</i>	42
III.4.1	Wahl der Implantationsenergien .....	42
III.4.2	Wahl der Implantationsdosen .....	44
III.5	<i>Beobachtungen über die Kavitätenbildung nach Heliumimplantation .....</i>	46
<b>IV</b>	<b>PAC-Messungen mit dem Radioisotop <math>^{111}\text{In}</math>.....</b>	<b>51</b>
IV.1	<i>Eigenschaften von <math>^{111}\text{In}</math> .....</i>	51
IV.2	<i>Verarbeitung von <math>^{111}\text{In}</math>.....</i>	53
IV.3	<i>Das Messprogramm.....</i>	55
IV.3.1	Der Ausgangspunkt: $^{111}\text{In}$ in Silizium ungestört eingebaut .....	55
IV.3.2	Das Ergebnis: $^{111}\text{In}$ in (mit Kavitäten versetztem) Silizium eingebaut .....	56
IV.4	<i>Variation von Dosis sowie Implantations- und Temper-Folge .....</i>	59
IV.4.1	Vorüberlegung .....	59
IV.4.2	Spektren und Fitergebnisse.....	60
IV.4.3	Diskussion .....	62
IV.5	<i>Orientierungsmessungen .....</i>	63
IV.5.1	Vorüberlegung .....	63
IV.5.2	Messergebnisse und Auswertung .....	65
IV.5.3	Diskussion .....	68

IV.6	<i>Temperprogramme</i> .....	68
IV.6.1	Si:He:In: Vorüberlegung.....	68
IV.6.2	Si:He:In: Fit-Ergebnisse .....	69
IV.6.3	Si:He:In: Diskussion.....	70
IV.6.4	Si:He:900°C:In: Vorüberlegung .....	71
IV.6.5	Si:He:900°C:In: Fit-Ergebnisse .....	72
IV.6.6	Si:He:900°C:In: Interpretation.....	73
IV.7	<i>Variation des Edelgases: Messung nach Argon-Implantation</i> .....	74
IV.7.1	Vorüberlegung und Probenpräparation.....	74
IV.7.2	Ergebnisse.....	76
IV.7.3	Diskussion.....	77
IV.8	<i>Variation des Probenmaterials</i> .....	78
IV.9	<i>Variation der Implantationstiefe</i> .....	81
IV.9.1	Vorüberlegung .....	81
IV.9.2	Fit-Ergebnisse .....	83
IV.9.3	Interpretation.....	85
<b>V</b>	<b>Ergänzende Messungen und Interpretation.....</b>	<b>87</b>
V.1	<i>Diffusion der Indium-Atome: Konzentrationsverteilung gemessen mit <math>^{114m}\text{In}</math></i> .....	87
V.2	<i>TEM-Bild einer Messprobe</i> .....	92
V.3	<i>Form von Kavitäten</i> .....	96
V.4	<i>Vergleich PAC-Messungen mit <math>^{111}\text{In}</math> auf externen Si-Oberflächen</i> .....	99
V.4.1	Indium auf Si(111)-Oberflächen.....	99
V.4.2	Indium auf Si(100)-Oberflächen.....	100
V.5	<i>Spezielle Eigenschaften der Silizium(100)-Oberfläche</i> .....	102
V.5.1	Si(100)-Oberflächendefekte.....	102
V.5.2	Kanten von Si(100)-Oberflächen.....	104
V.5.3	Indium-Atome auf Si(100).....	105
V.6	<i>Interpretation der PAC-Messreihen</i> .....	107
<b>VI</b>	<b>PAC-Messungen mit dem Radioisotop <math>^{77}\text{Br}</math> .....</b>	<b>111</b>
VI.1	<i>Einführung</i> .....	111
VI.2	<i>Eigenschaften von <math>^{77}\text{Br}</math></i> .....	112
VI.3	<i>Das Messprogramm</i> .....	114
VI.4	<i>Spektren</i> .....	115
VI.5	<i>Ergebnisse</i> .....	117
VI.6	<i>Interpretation</i> .....	119

<b>VII Messungen mit den Radioisotopen <math>^{103}\text{Pd}</math> und <math>^{100}\text{Pd}</math> .....</b>	<b>121</b>
VII.1 Einführung .....	121
VII.2 Herstellung .....	122
VII.3 Verarbeitung .....	125
VII.4 PAC-Messungen .....	129
VII.5 Diffusionsmessungen .....	129
VII.5.1 Probenpräparation .....	129
VII.5.2 Ergebnisse .....	131
VII.6 Fazit .....	132
<b>VIII Co-Implantationen .....</b>	<b>133</b>
VIII.1 Einführung .....	133
VIII.2 Kupfer .....	136
VIII.2.1 Einführung .....	136
VIII.2.2 Spektren .....	137
VIII.2.3 Fit-Ergebnisse .....	138
VIII.2.4 Interpretation .....	140
VIII.2.5 Weitere Messungen .....	141
VIII.3 Silber .....	143
VIII.3.1 Einführung .....	143
VIII.3.2 Spektren .....	144
VIII.3.3 Fit-Ergebnisse .....	145
VIII.3.4 Interpretation .....	146
VIII.4 Gold .....	148
VIII.4.1 Einführung .....	148
VIII.4.2 Spektren .....	149
VIII.4.3 Fit-Ergebnisse .....	150
VIII.4.4 Interpretation .....	151
<b>IX Zusammenfassung .....</b>	<b>155</b>

<b>X</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>157</b>
X.1	Spektren des Temperprogramms Si_A13 (siehe IV.6.2) .....	157
X.2	Spektren des Temperprogramms Si_A18 (siehe IV.6.5) .....	158
X.3	Spektren des Temperprogramms Si_E4 (siehe IV.7.2).....	159
X.4	Spektren des Temperprogramms Si_E3 (siehe IV.9.2) .....	160
X.5	Spektren des Temperprogramms Si_E1 (siehe IV.9.2) .....	161
X.6	Anisotropiekoeffizienten für $^{111}\text{In}$ .....	162
X.7	Anisotropiekoeffizienten für $^{77}\text{Br}$ .....	164
X.8	Geometrie von Orientierungsmessungen.....	166
X.9	Ermittlung des Asymmetrie-Parameter $\eta$ .....	169
<b>XI</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>173</b>
<b>XII</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>175</b>
<b>XIII</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>179</b>
<b>XIV</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>185</b>
<b>XV</b>	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>187</b>

## I Einführung

Die stetige Verkleinerung der elektronisch aktiven Strukturen in integrierten Halbleiterbauelementen macht diese in zunehmendem Maße anfällig für den Einfluss von metallischen Verunreinigungen im Halbleitermaterial. Das Vorhandensein von schnell diffundierenden Metallatomen, die mit den vorsätzlich eingebrachten Dotierungsatomen in Wechselwirkung treten und in der Regel deren Wirkung neutralisieren, führt mittlerweile zu einer wesentlichen Limitierung der Lebenszeit und Leistung von Halbleiterchips.

Zum Einfangen (Gettern) dieser metallischen Verunreinigungen bedient man sich Methoden, bei denen das Metall in einem inaktiven Teil des Halbleiter-Wafers ausfällt, wozu z.B. die Rückseite des Wafers präpariert wird. Es hat sich gezeigt, dass in Silizium durch Helium-Implantation und anschließendes Ausheizen des implantierten Heliums Kavitäten (cavities, Hohlräume) entstehen, die als sehr effektive Getterzentren für Übergangsmetalle wirken.

Die Entstehung dieser Kavitäten ist mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) und mit Positronen-Annihilation-Spektroskopie (PAS) beobachtet worden, während das Ausdiffundieren der Heliumatome mit Thermischer-Desorptions-Spektroskopie (TDS) und Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) gemessen wurde.

Mit der Methode der Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) wurde der Einfang von Übergangsmetallen wie Kupfer und Gold in Kavitäten, die im Halbleiter Silizium erzeugt worden waren, beobachtet.

Auch die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode gestörten Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation=PAC) ist zur Untersuchung solcher Kavitäten geeignet, wie von [SCHUM87] gezeigt wurde. In Kupfer waren durch die Implantation von Edelgasen Kavitäten erzeugt worden. Der Einbau von  $^{111}\text{Indium}$ -Atomen in diese Kavitäten konnte mit der PAC-Methode genau verfolgt werden.

In dieser Doktorarbeit wurden für den Halbleiter Silizium geeignete Bedingungen zur Herstellung von Kavitäten und den Einbau der PAC-Sonde  $^{111}\text{Indium}$  in diese Kavitäten untersucht (Kapitel IV). Ebenfalls wird über die Versuche berichtet, die PAC-Sonden  $^{77}\text{Brom}$  und  $^{100}\text{Palladium}$  in die Kavitäten einzubauen (Kapitel VI bzw. VII).

Im Unterschied zu den oben aufgezählten makroskopischen Methoden (TEM, PAS, TDS, ERDA und RBS) liefert ein PAC-Atom Informationen über seine unmittelbare mikroskopische Umgebung. Dieses nutzt man z.B., um mit PAC-Messungen die Positionen und das Verhalten von einzelnen Atomen auf Oberflächen zu erkennen. Analog kann mit PAC-Atomen in Kavitäten das Verhalten auf den inneren Oberflächen dieser Kavitäten untersucht werden.

Von besonderem Interesse im Silizium sind Verunreinigungen durch Übergangsmetallen. Handelt es sich bei der verwendeten PAC-Sonde um ein Übergangsmetall (wie z.B. Palladium), so erhält man direkte Informationen über den Einbau des Übergangsmetalls in die Kavitäten.

Aber auch bei der Verwendung von anderen PAC-Sonden wie  $^{111}\text{In}$  Indium kann man bei geschickter Handhabung mit der Methode der PAC den Einbau von Übergangsmetallen beobachten. Dazu muss man es schaffen, die  $^{111}\text{In}$ -Atome in den Kavitäten einzubauen und zu halten, bevor die Metallatome in den Kavitäten gefangen werden. Ändert sich durch den Einbau der Metallatome die Umgebung der PAC-Sonden, kann dieses durch eine Veränderung des PAC-Spektrum gemessen werden (Kapitel VIII).

Die Untersuchung dieser Möglichkeiten ist ebenfalls Gegenstand dieser Doktorarbeit.

## II Das Messverfahren: die gestörte $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

Die meisten Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit der Methode der gestörten  $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (engl.: **Perturbed Angular Correlation**, kurz PAC) durchgeführt. Dabei werden radioaktive Sondenkerne, welche eine geeignete  $\gamma\gamma$ -Kaskade mit bekanntem Zwischenniveau in ihrem Zerfallsschema aufweisen, in den zu untersuchenden Festkörper eingebracht. Durch die Messung und Auswertung der räumlichen Verteilung der emittierten  $\gamma$ -Quanten kann die Art und Stärke der Wechselwirkungen errechnet werden, welche die Sondenkerne mit der umgebenden Festkörperstruktur erfahren. Dieses wiederum lässt einen Rückschluss auf die Struktur zu, welche die Sondenatome umgibt.

Im Folgenden soll zuerst kurz das Prinzip der Messmethode schrittweise dargestellt werden. In den nächsten Abschnitten wird die dazu gehörige Theorie der ungestörten und darauf aufbauend der gestörten Winkelkorrelation aufgezeigt. Anschließend werden kurz das Auswertverfahren sowie die experimentelle Hardware und Software beschrieben. Zum Schluss soll noch auf die praktischen Anforderungen eingegangen werden, die sich aufgrund des Messverfahrens an die Sondenkerne ergeben.

### II.1 Konzept der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation

Die PAC-Messmethode ist eine der Standardmethoden der nuklearen Festkörperphysik und in der Literatur ausführlich dargestellt [FRAU65, STEF75, BUTZ89a, BUTZ89b]. Bevor auf die Theorie eingegangen wird, soll in einem kurzen Ablaufplan die Idee der Messmethode skizziert werden. Ausführliche Formeln zu den einzelnen Schritten dieses Ablaufplanes finden sich in den daran anschließenden Abschnitten.

Die Idee und der Ablauf des Vorgangs ist wie folgt:

1. Ein geeignetes radioaktives Sondenatom wird in dem Festkörper, die Probe, eingebaut. Dieses geschieht durch Implantation, durch Eindiffundieren oder indirekt indem Atome in der Probe durch Kernreaktionen in Sondenatome umgewandelt werden (Reaktoraktivierung, Rückstoßimplantation u.a.).

2. Der Sondenkern zerfällt über eine geeignete  $\gamma\gamma$ -Kaskade mit bekannten elektrischen bzw. magnetischen Kernmomenten  $Q$  bzw.  $\mu$ .

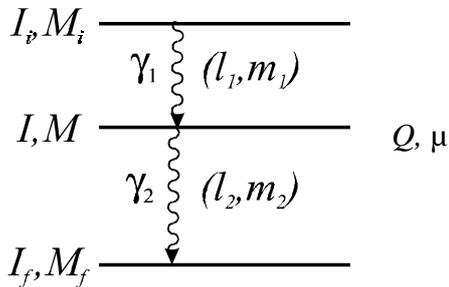


Bild II-1: Zerfall über eine  $\gamma\gamma$ -Kaskade

3. Die räumliche Emissionswahrscheinlichkeit des zweiten  $\gamma$ -Quants ist bezüglich der Richtung, in die das erste  $\gamma$ -Quant emittiert wurde, anisotrop.
4. Erfährt der Kern im Zwischenniveau, also nach der Aussendung des ersten und vor der Aussendung des zweiten  $\gamma$ -Quants, eine Hyperfeinwechselwirkung elektrischer oder magnetischer Art, so kommt es zu einer zeitlichen Störung der Emissionswahrscheinlichkeit, einer Präzession. In diesem Fall spricht man von gestörter Winkelkorrelation. Im elektrischen Fall kommt es dabei zu einer Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment  $Q$  des Kernes mit dem am Kernort herrschenden elektrischen Feldgradienten (kurz EFG), der durch die umgebende Ladungsverteilung des Festkörpers erzeugt wird.
5. Wirken keine elektrischen oder magnetischen Felder, bleibt die zeitliche Störung aus: es liegt der Fall der ungestörten Winkelkorrelation vor, bei der es lediglich zu einer räumlichen Schwankung der Emissionswahrscheinlichkeit, nicht aber zu einer zeitlichen kommt.
6. Im Experiment wird natürlich nicht ein Sondenkern, sondern eine große Anzahl von Sondenkernen des gleichen Typs eingebaut (typischerweise  $10^{10}$  bis  $10^{12}$  Atome pro Probe).
7. Mit mindestens zwei ortsfesten Detektoren wird nun jeweils die Zeit  $t$  zwischen dem Nachweis eines  $\gamma_1$ -Quants im ersten (Start-) bis zum Nachweis eines  $\gamma_2$  Quants im zweiten (Stop-)Detektor gemessen. Trägt man die Anzahl  $N$  dieser Ereignisse gegen die jeweils zugehörige Zeit  $t$  auf, so sieht man einen exponentiellen Abfall gemäß der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  des Zwischenniveaus. Im ungestörten Fall ist diese Lebensdauer unmoduliert:

$$N(t, 180^\circ) = N(0, 180^\circ) \times \exp(-t \times \ln 2 / t_{1/2})$$

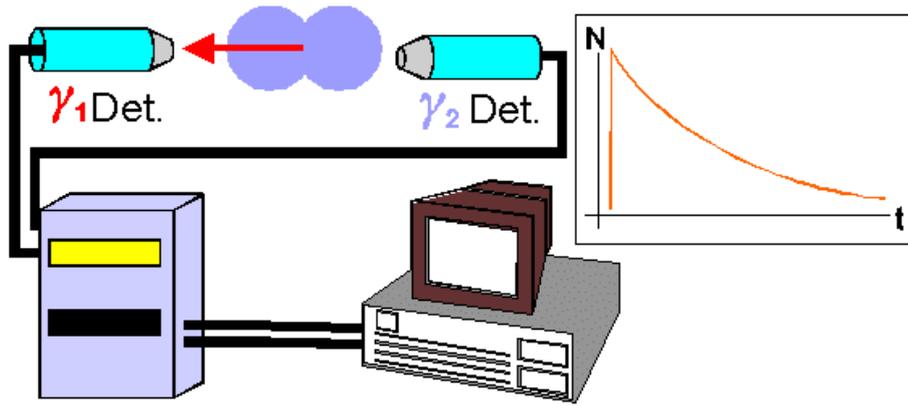


Bild II-2: Ein 2-Detektor-System zur Messung der Lebensdauer des Zwischenniveaus in einer  $\gamma\gamma$  Kaskade. Die räumliche Emissionswahrscheinlichkeit des  $\gamma_2$  Quant ist bezüglich der Emissionsrichtung (Pfeil) des  $\gamma_1$  Quant durch eine Keule angedeutet.

8. Im gestörten Fall kommt es zu einer Modulation der Lebensdauerkurve mit der Präzessionsfrequenz:

$$N(t, 180^\circ) = N(0, 180^\circ) \times \exp(-t \times \ln 2 / t_{1/2}) \times g(t, 180^\circ) \quad g(t): \text{Störfunktion}$$

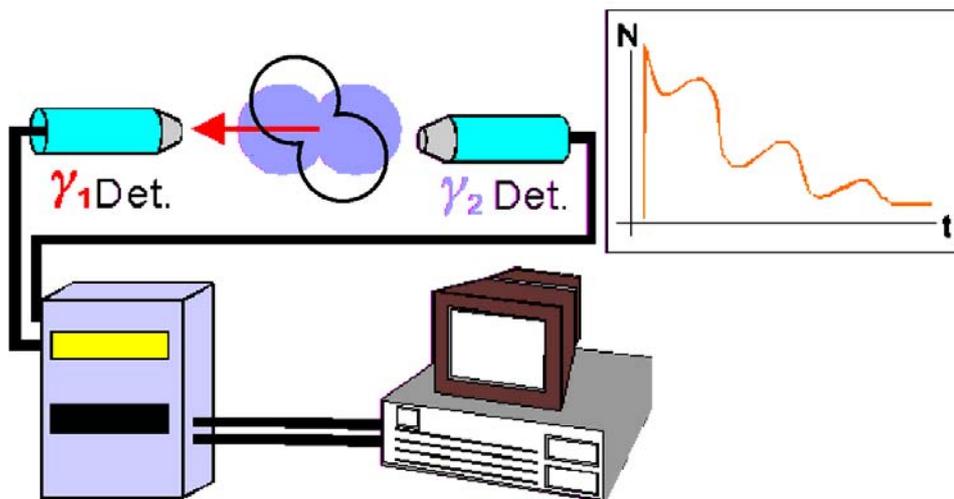


Bild II-3: Zum Zeitpunkt  $t_1$  hat sich die Emissionswahrscheinlichkeit gegenüber dem Zeitpunkt  $t=0$  geändert. Diese periodische Änderung kann als Oszillationsfrequenz im Spektrum abgelesen werden.

9. In den gängigen Messanordnungen werden mehrere, typischerweise vier  $\gamma$ -Detektoren unter  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  zueinander angeordnet und an eine gemeinsame Auswertelektronik gekoppelt. Hierbei kann jeder Detektor als Start- sowie als Stop-Detektor dienen, allerdings nicht für dasselbe Ereignis.

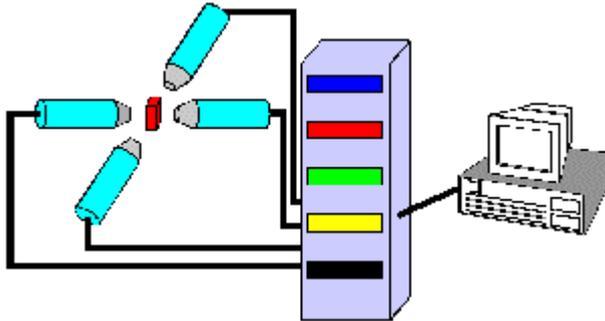


Bild II-4: Schema einer 4-Detektor-Messapparatur: Von links nach rechts: Vier  $\gamma$ -Detektoren, um die radioaktive Probe angeordnet. Diese sind verbunden mit der signalverarbeitenden Auswertelektronik. Im Computer werden die gemessenen Lebensdauerspektren (siehe Bild II-3) gespeichert und verrechnet.

10. Durch die Verrechnung der unter  $90^\circ$  und unter  $180^\circ$  aufgenommenen Spektren läßt sich der exponentielle Teil der Spektren eliminieren, die neu erhaltene Funktion  $R(t)$  ist nur noch von den Hyperfeinwechselwirkungen abhängig. Die Präzession der Sondenkerne im Zwischenniveau der  $\gamma\gamma$ -Kaskade läßt sich jetzt direkt als Oszillationsbewegung im  $R$ -Wert-Spektrum erkennen.
11. Mit Hilfe eines Fit-Programmes wird per Computer ermittelt, wieviel Prozent der Sondenkerne der gleichen Wechselwirkung unterworfen sind und wie stark diese Wechselwirkung jeweils ist. Bei bekanntem Kristallgitter kann darüber hinaus die Orientierung des elektrischen bzw. magnetischen Feldes im Gitter ermittelt werden.

In den folgenden Abschnitten soll nun die Theorie zu dieser Methode soweit wiedergegeben werden, wie sie für das Verständnis der Messungen und ihrer Auswertungen benötigt wird.

## II.2 Die ungestörte Winkelkorrelation

Eine notwendige Voraussetzung für die Beobachtung der gestörten Winkelkorrelation ist die deutliche räumliche anisotrope Emission des  $\gamma_2$ -Quant bzgl. der Emissionsrichtung  $\gamma_1$ -Quants. Die Stärke der Anisotropie ist ein Auswahlkriterium für die Eignung eines Radionuklids als PAC-Sonde. Bei einem Ensemble radioaktiver Kerne ist jedoch normalerweise keine Spinrichtung bevorzugt, die Emission der  $\gamma_1$ -Quanten erfolgt in alle Richtungen, so dass auch die Emission der  $\gamma_2$ -Quanten isotrop, also in alle Richtungen gleich verteilt erfolgt. Zerfällt der Sondenkern jedoch über eine  $\gamma\gamma$ -Kaskade in seinen Grundzustand, so wird durch den Nachweis des  $\gamma_1$ -Quants in der Rich-

tung  $\vec{k}_1$  eine Teilmenge von Kernen ausgewählt, bei denen der Kernspin  $I$  des Zwischen-niveaus bezüglich dieser Richtung orientiert ist. Im quantenmechanischen Bild bedeutet dies, dass die magnetischen Unterzustände des Zwischen-niveaus  $|I, M\rangle$  nicht mehr gleichmäßig besetzt werden. Dieses Alignment des Zwischenzustandes führt aufgrund der Drehimpulserhaltung zu einer bezüglich der Richtung  $\vec{k}_1$  anisotropen Aus-sendung des zweiten Quants  $\gamma_2$ .

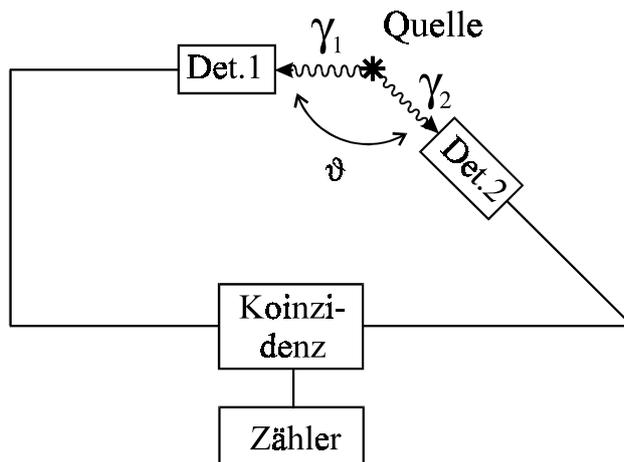


Bild II-5: Der Fall der ungestörten Winkelkorrelation: durch einen beweglichen Stop-Detektor lässt sich die räumliche Anisotropie von  $\gamma_2$  bezüglich der Emissionsrichtung von  $\gamma_1$  ermitteln.

Wird also die Emission von  $\gamma_2$  in Koinzidenz mit  $\gamma_1$  gemessen, wie in Bild II-5 schematisch dargestellt, so wird eine räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$  beobachtet. Wegen der Zylindersymmetrie bezüglich  $\vec{k}_1$  reicht zur Beschreibung dieser Winkelkorrelation der Winkel  $\vartheta$  zwischen den Emissionsrichtungen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  aus, so-lange keine weitere Achse ausgezeichnet ist. Diese Winkelkorrelationsfunktion  $W(\vartheta)$  lässt sich nach den Legendre-Polynomen  $P_k(\cos\vartheta)$  entwickeln:

$$W(\vartheta) = \sum_{\substack{k=0 \\ k \text{ gerade}}}^{k_{\max}} A_{kk} P_k(\cos\vartheta) \tag{Gleichung II-1}$$

Die Koeffizienten  $A_{kk}$  in dieser Reihe sind die sogenannten Anisotropiekoeffizienten, die durch den Kernspin  $I$  und die Multipolaritäten  $l_1, l_2$  der beteiligten  $\gamma$ -Übergänge festgelegt sind. Die Werte sind in der Literatur zu finden [FRAU65, STEF75]. Auf-grund der Paritätserhaltung nimmt der Index  $k$  nur gerade Werte an. Weiterhin gilt die Normierungsbedingung  $A_{00}=1$ . Für den Maximalwert  $k_{\max}$ , bis zu dem die Summe läuft, gilt infolge der Drehimpulserhaltung:

$$k_{\max} \leq \text{Min}(2I, 2l_1, 2l_2) \tag{Gleichung II-2}$$

Die meisten im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sondenkerne besitzen den Spin  $5/2$ , so dass der Index  $k$  keine Werte größer als 4 annimmt. Die auftretenden Legendre-Polynome lauten somit:

$$\begin{aligned} P_0(\cos\vartheta) &= 1 \\ P_2(\cos\vartheta) &= 1/2 \cdot (3 \cdot \cos^2\vartheta - 1) \\ P_4(\cos\vartheta) &= 1/8 \cdot (35 \cdot \cos^4\vartheta - 30 \cdot \cos^2\vartheta + 3) \end{aligned} \quad \text{Gleichung II-3}$$

### II.3 Störung der Winkelkorrelation durch einen elektrischen Feldgradienten

Tritt am Ort des Sondenkerns ein EFG auf, so führt die elektrische Quadrupolwechselwirkung mit dem Kernquadrupolmoment  $Q$  zu einer zeitabhängigen Störung der  $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation. Anschaulich kommt es zu einem Kreiseln (Präzession) des Kernspins  $I$  um die Richtung des EFG. Dieses Kreiseln überträgt sich auf die räumliche Anisotropie der korrelierten Emissionen von  $\gamma_2$  zu  $\gamma_1$  und wird somit im Messspektrum sichtbar. Im quantenmechanischen Bild entspricht die Präzession des Spins um den EFG einer zeitlich periodischen Umbesetzung der durch den EFG energetisch aufgespalteten  $M$ -Unterszustände.

Ein EFG tritt bei Abweichungen von einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung um den Sondenkern auf. Er ist als zweite partielle Ableitung des elektrostatischen Potentials  $V(\vec{r})$  nach den Ortskoordinaten definiert:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \cdot \partial x_j} \quad \text{mit } i, j = 1, 2, 3 \quad \text{Gleichung II-4}$$

Durch eine Koordinatentransformation auf das Hauptachsensystem kann dieser Tensor auf die drei Diagonalelemente  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  und  $V_{zz}$  reduziert werden. Da sich am Kernort keine Ladung befindet, die zum EFG beiträgt, gilt die Laplace-Gleichung:

$$\Delta V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad \text{Gleichung II-5}$$

welche man z.B. nach

$$V_{zz} = -V_{xx} - V_{yy} \quad \text{Gleichung II-6}$$

auflösen kann.

Somit ist der EFG durch Angabe zweier Größen eindeutig bestimmt. Konventionsgemäß werden die Koordinatenachsen so gewählt, dass  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$  gilt. Durch die

Definition des Asymmetrieparameter  $\eta$  wird eine weitere Verknüpfung zwischen den drei Komponenten erstellt:

$$\eta := \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (0 \leq \eta \leq 1) \quad \text{Gleichung II-7}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung II-6 und II-7 genügen also die Maximalkomponente  $V_{zz}$  und der Asymmetrieparameter  $\eta$ , um den EFG vollständig zu beschreiben. Die Verwendung von  $\eta$  vereinfacht stark die mathematische Problemstellung.

Anstelle von  $V_{zz}$  wird häufig die sogenannte Quadrupolkopplungskonstante  $\nu_Q$  angegeben, da zu ihrer Messung das elektrische Quadrupolmoment  $Q$  des Zwischenzustandes nicht bekannt sein muss:

$$\nu_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{h} \quad \text{Gleichung II-8}$$

Durch die Wechselwirkung des Quadrupolmoment  $Q$  mit dem EFG wird die Entartung der  $M$ -Unterzustände im Zwischenzustand des Sondenkernes aufgehoben. Diese elektrische Quadrupolwechselwirkung kann im Hauptachsensystem des EFG durch folgende Hamiltonoperatoren beschrieben [GERD69, BUTZ89a] werden:

$$H_{M,M}^{el} = \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3M^2 - I(I+1)) \quad \text{Gleichung II-9}$$

$$H_{M,M\pm 1}^{el} = 0$$

$$H_{M,M\pm 2}^{el} = \frac{1}{2} \cdot \hbar \cdot \omega_Q \cdot \eta \cdot \sqrt{(I \mp M - 1) \cdot (I \mp M) \cdot (I \pm M + 1) \cdot (I \pm M + 2)} \quad \text{Gleichung II-10}$$

wobei die Quadrupolwechselwirkungsfrequenz  $\omega_Q$  definiert ist durch:

$$\omega_Q := \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4I \cdot (2I - 1) \cdot \hbar} \quad \text{Gleichung II-11}$$

Ist der EFG axialsymmetrisch, d.h.  $\eta=0$ , so werden die Matrixelemente in Gleichung II-10 ebenfalls Null, der Hamiltonoperator ist diagonal und besitzt die Energieeigenwerte:

$$E_M = \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3M^2 - I(I+1)) \quad \text{Gleichung II-12}$$

Somit gilt für die niedrigste Übergangsfrequenz  $\omega_0$  zwischen zwei  $M$ -Unterzuständen:

$$\omega_0 = 3 \cdot \omega_Q \quad \text{für ganzzahligen Kernspin } I$$

$$\omega_0 = 6 \cdot \omega_Q \quad \text{für halbzahligen Kernspin } I$$

$$\text{Gleichung II-13}$$

Ist der EFG nicht axialsymmetrisch, so ist die Berechnung der Matrixelemente  $E_M$  in der Regel nicht mehr analytisch möglich und der Hamiltonoperator (Gleichung II-9 bis II-10) muss numerisch diagonalisiert werden.

Für Sondenkerne mit Spin  $I = 5/2$  kann jedoch ein geschlossener Ausdruck für die Quadrupolaufspaltung als Funktion des Asymmetrieparameters  $\eta$  und der Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  angegeben werden [GERD69]:

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= E_0 + 2\alpha\hbar\omega_Q \cos\left(\frac{1}{3}\arccos\beta\right) \\ E_{\pm 3/2} &= E_0 - 2\alpha\hbar\omega_Q \cos\left(\frac{1}{3}(\pi + \arccos\beta)\right) \\ E_{\pm 1/2} &= E_0 - 2\alpha\hbar\omega_Q \cos\left(\frac{1}{3}(\pi - \arccos\beta)\right) \end{aligned} \quad \text{Gleichung II-14}$$

mit

$$\alpha = \sqrt{\frac{28}{3}(3+\eta^2)} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^3} \quad \text{Gleichung II-15}$$

Aus den Energiedifferenzen der  $M$ -Unterstufen errechnen sich mit diesen Formeln folgende Wechselwirkungsfrequenzen:

$$\omega_1 = E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2} = 2\sqrt{3}\alpha\omega_Q \sin\left(\frac{1}{3}\arccos\beta\right) \quad \text{Gleichung II-16}$$

$$\omega_2 = E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2} = 2\sqrt{3}\alpha\omega_Q \sin\left(\frac{1}{3}(\pi - \arccos\beta)\right) \quad \text{Gleichung II-17}$$

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = 2\sqrt{3}\alpha\omega_Q \sin\left(\frac{1}{3}(\pi + \arccos\beta)\right) \quad \text{Gleichung II-18}$$

Der Verlauf der Energieeigenwerte  $E_M$  sowie der zugehörigen Wechselwirkungsfrequenzen ist in Bild II-6 in Abhängigkeit von dem Asymmetrieparameter  $\eta$  dargestellt. Bei axialsymmetrischem EFG ( $\eta=0$ ) ist die Aufspaltung der  $M$ -Unterstufen gleichgroß und es gilt  $\omega_n = n \cdot \omega_0$  mit  $n = 1, 2, 3$ .

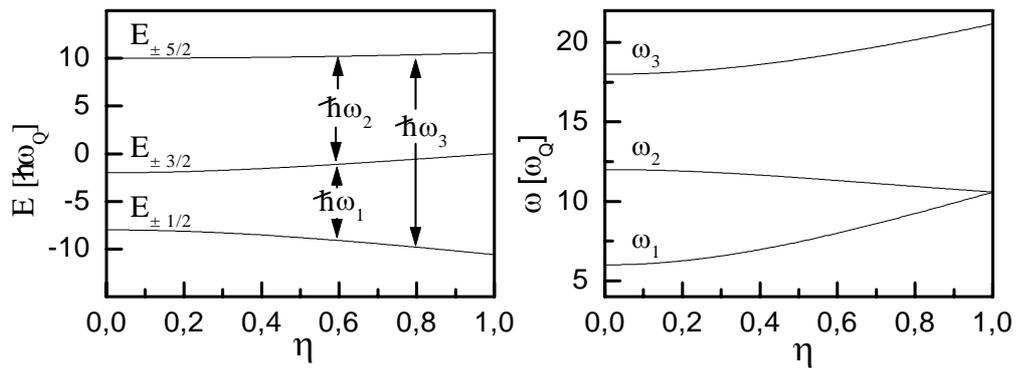


Bild II-6: Über dem Asymmetrieparameter  $\eta$  aufgetragen: links die Energieniveaus eines Kernzustandes mit einem Spin von  $I=5/2$ , rechts die Übergangsfrequenzen  $\omega_1$  bis  $\omega_3$ .

Für die experimentelle Versuchsdurchführung und Auswertung bedeutet dies: im Messspektrum finden sich für jeden EFG die Frequenzen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$  wieder. Wie stark die Amplituden zu den einzelnen Frequenzen sind, hängt im wesentlichen von der Frage ab, ob es sich um eine polykristalline oder eine einkristalline Probe handelt.

### II.3.1 Der polykristalline Fall

Durch den Einfluss eines EFG erfährt die  $\gamma\gamma$  Winkelkorrelation eine zeitabhängige Störung, um welche Gleichung II-1 erweitert werden muss. In polykristallinem Material ist aufgrund der statistischen Gleichverteilung der Mikrokristalle bei der Messung der  $\gamma_1$  zu  $\gamma_2$  Koinzidenz keine Richtung neben der Emissionsrichtung von  $\gamma_1$  ausgezeichnet. Somit bleibt die Zylindersymmetrie der Emissionswahrscheinlichkeit von  $\gamma_2$  um  $\vec{k}_1$  erhalten. In diesem Fall hängt die gestörte Winkelkorrelation weiterhin nur vom Winkel  $\vartheta$  zwischen den Emissionsrichtungen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  der  $\gamma$ -Quanten ab. Die Störung äußert sich als eine zeitliche Modulation mit der Störfunktion  $G_{kk}(\eta, t)$ :

$$W(\vartheta, t) = \sum_{\substack{k=0 \\ k \text{ gerade}}}^{k_{\max}} A_{kk} G_{kk}(\eta, t) P_k(\cos\vartheta) \quad \text{Gleichung II-19}$$

Die Störfunktion  $G_{kk}(\eta, t)$  kann im Fall  $I=5/2$  und für eine rein elektrostatische Wechselwirkung als Summation von Cosinustermen basierend auf den in Gleichung II-16 bis II-18 angegebenen Wechselwirkungsfrequenzen  $\omega_n$  dargestellt werden:

$$G_{kk}(\eta, t) = \sum_{n=0}^3 s_{kn}(\eta) \cdot \cos(\omega_n(V_{ZZ}, \eta) \cdot t) \quad \text{Gleichung II-20}$$

Wie für den bei PAC-Messungen am häufigsten eingesetzten Sondenkern  $^{111}\text{In}$ , können auch für  $^{111}\text{Ag}$  und für  $^{77}\text{Br}$  jeweils der Anisotropiekoeffizient  $A_{44}$  vernachlässigt werden. Damit vereinfacht sich Gleichung II-19 zu:

$$W(\vartheta, t) = 1 + A_{22} \cdot G_{22}(\eta, t) \cdot P_2(\cos\vartheta) \quad \text{Gleichung II-21}$$

Die Koeffizienten  $s_{2n}$  hängen nur von dem Asymmetrieparameter  $\eta$  ab und lassen sich für eine polykristalline Probe und im Fall von  $I=5/2$  in guter Näherung als Polynom angeben [PÜTZ82]:

$$\begin{aligned} s_{20} &= 0.20018 - 0.00642 \cdot \eta + 0.33630 \cdot \eta^2 - 0.42682 \cdot \eta^3 + 0.15533 \cdot \eta^4 \\ s_{21} &= 0.37294 - 0.03492 \cdot \eta - 0.15689 \cdot \eta^2 + 0.11476 \cdot \eta^3 \\ s_{22} &= 0.28595 - 0.00472 \cdot \eta - 0.00837 \cdot \eta^2 + 0.02186 \cdot \eta^3 \\ s_{23} &= 0.14318 - 0.00167 \cdot \eta + 0.05591 \cdot \eta^2 - 0.06813 \cdot \eta^3 + 0.02376 \cdot \eta^4 \end{aligned}$$

$$\text{Gleichung II-22}$$

Im Fall einer statischen Wechselwirkung zwischen einem EFG und einem Kernquadrupolmoment sinkt  $G_{kk}(\eta, t)$  nicht unter einen Grenzwert, den sogenannten „hard core“-Wert  $G_{kk}^{hc}$ , der durch den Term zu  $s_{k0}$  in Gleichung II-20 gegeben ist. Für axialsymmetrische EFG nimmt er sein Minimum an mit:

$$G_{kk}^{hc}(t) = \frac{1}{2k+1} \quad \text{Gleichung II-23}$$

### II.3.2 Der Fall eines kubischen Einkristalls

Im Gegensatz zu per se polykristallinen Proben weist ein intakter Einkristall durch seine Gitterstruktur Symmetrieachsen auf, bezüglich derer das Hauptachsensystem des EFG eine feste Orientierung besitzen kann.

Dadurch wird neben der Emissionsrichtung  $\vec{k}_1$  von  $\gamma_1$  eine weitere Raumrichtung ausgezeichnet und die Zylindersymmetrie des Systems ist aufgehoben. Die Störfunktion hängt dann von der Orientierung der Detektoren relativ zu den Kristallachsen ab. Dadurch kann die Lage der Symmetrieachse des EFG im Kristallgitter bestimmt werden, woraus Rückschlüsse auf die Struktur des zugrundeliegenden Sonde-Defekt-Komplexes gezogen werden können.

Die Winkelkorrelationsfunktion nimmt folgende allgemeine Form an [FRAU65]:

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

Gleichung II-24

Hierbei sind  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$  die Störfunktionen und  $Y_k^N(\theta, \phi)$  die Kugelflächenfunktionen.

Die Winkel  $\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2$ , welche die Lage der Nachweisrichtungen  $\vec{k}_1$  bzw.  $\vec{k}_2$  der  $\gamma$ -Quanten im Hauptachsensystem des EFG beschreiben, werden in Bild II-7 definiert.

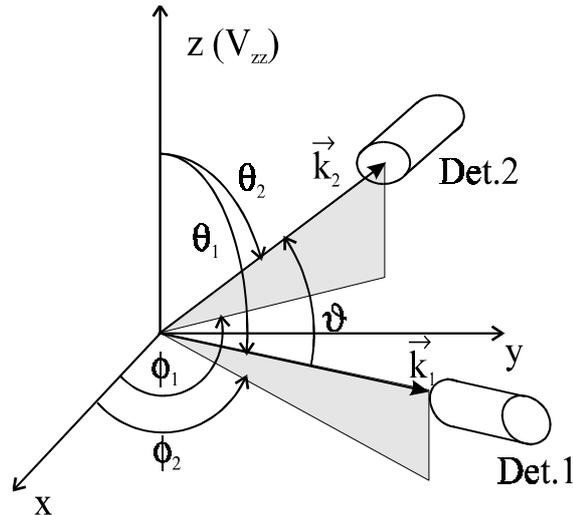


Bild II-7: Nomenklatur zur Beschreibung der Anordnung der Detektoren im Hauptachsensystem des EFG

Für den Spezialfall  $I = 5/2$  kann Gleichung unter Verwendung effektiver  $s_n$ -Koeffizienten auf eine der Quadrupolwechselwirkung in polykristallinen Proben analoge Form gebracht werden [WEGN85]:

$$W(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t) = 1 + A_{22} \cdot G(\vartheta, t) \quad \text{mit}$$

$$G(\vartheta, t) = \sum_{n=0}^3 s_n^{\text{eff}}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, \eta, \frac{A_{24}}{A_{22}}, \frac{A_{42}}{A_{22}}, \frac{A_{24}}{A_{22}}, \frac{A_{44}}{A_{22}}) \cdot \cos(g_n(\eta)\omega_Q t) \quad \text{Gleichung II-25}$$

Die Fourierkoeffizienten  $s_n^{\text{eff}}$  enthalten alle Informationen über die Geometrie des EFG und die Anordnung der Detektoren relativ zum Kristallgitter. Das Verfahren zur Berechnung dieser Koeffizienten ist in [WEGN85] ausführlich dargestellt. Ein geschlossener Ausdruck für die  $s_n^{\text{eff}}$  läßt sich nur für axialsymmetrische EFG angeben [PÜTZ82], für  $\eta \neq 0$  muss die Störfunktion für jeden Wert von  $\eta$  neu berechnet werden.

Weiterhin ist bei Winkelkorrelationsmessungen am Einkristall zu berücksichtigen, dass es für jede Sonde-Defekt-Konfiguration mehrere kristallographisch äquivalente Anordnungen gibt, für die die Detektoren im Hauptachsensystem des EFG jeweils unterschiedlich orientiert sind. Lagert sich beispielsweise in einem kubischen Gitter eine Leerstelle auf einem [111]-Nachbarplatz an einen substitutionellen Sondenkern an, so ist dieser Platz physikalisch äquivalent zu den Positionen [-1-1-1], [-111], [1-1-1], [11-1], [-1-11], [1-11], und [-11-1]. Diese unter dem Symbol  $\langle 111 \rangle$  zusammengefaßten acht Positionen führen jedoch zu verschiedenen Richtungen der Symmetrieachse des EFG bezüglich der Detektor-Anordnung. Da die  $\gamma\text{-}\gamma$  Winkelkorrelation nicht auf das Vorzeichen des EFG sensitiv ist, sind die  $s_n^{\text{eff}}$ -Koeffizienten für äquivalente Lagen, die sich nur durch ihr Vorzeichen unterscheiden, gleich. Für alle übrigen äquivalenten Ori-

entierungen müssen die zugehörigen  $s_n^{eff}$ -Koeffizienten jedoch gesondert berechnet werden. Unter der Annahme, dass alle äquivalenten Plätze mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden, geht in Gleichung II-25 ein Mittelwert über diese verschiedenen  $s_n^{eff}$ -Koeffizienten ein.

## II.4 Das Auswertverfahren

Bei einer typischen Verwendung von vier rechtwinklig zueinander angeordneten  $\gamma$ -Detektoren (siehe z.B. Bild II-4), bei der jeder Detektor mit jedem in Koinzidenz geschaltet werden könnte, ist die Aufnahme von zwölf verschiedenen Spektren möglich. Einerseits 4 Spektren, bei denen jeder Detektor mit dem gegenüberliegenden Detektor in Koinzidenz ist ( $180^\circ$ -Spektren). Andererseits kann man jeden Detektor mit seinen beiden Nachbarn in Koinzidenz schalten, woraus sich weitere 8 Spektren ergeben ( $90^\circ$ -Spektren). Bei der in dieser Arbeit verwendeten 4-Detektor-Anlage wurden immer nur 8 Spektren aufgenommen, nämlich die vier  $180^\circ$ -Spektren sowie vier dazu passende  $90^\circ$ -Spektren.

### II.4.1 Die Bildung der R-Werte

Ein so aufgenommenes Koinzidenzspektrum  $N(\vartheta, t)$ , wobei  $\vartheta$  den Winkel zwischen den beiden  $\gamma$ -Detektoren angibt (also i.A.  $180^\circ$  bzw.  $90^\circ$ ), stellt die Lebensdauerkurve des Zwischenniveaus der  $\gamma\gamma$ -Kaskade dar, welche mit der gestörten Winkelkorrelationsfunktion  $W(\vartheta, t)$  moduliert ist:

$$N(\vartheta, t) = N_0 \cdot \exp(-t/\tau) \cdot W(\vartheta, t) + C \quad \text{Gleichung II-26}$$

Hier steht  $C$  für den noch zu korrigierenden Untergrund und  $\tau = t_{1/2} / \ln 2$  für die Lebensdauer des Zwischenniveaus der  $\gamma\gamma$ -Kaskade.

Dies lässt sich unter Verwendung von Gleichung II-21 und nach Korrektur des Untergrundes umformen zu

$$N(\vartheta, t) = N_0 \cdot \exp(-t/\tau) \cdot (1 + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos \vartheta)) \quad \text{Gleichung II-27}$$

Durch die Verrechnung der unter  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  aufgenommenen, untergrundkorrigierten Spektren zu dem sogenannten R-Wert können der Lebensdauerterm eliminiert sowie das Legendre-Polynom  $P_2$  aufgelöst werden:

$$R(t) := 2 \cdot \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2 \cdot N(90^\circ, t)} = A_{22} \cdot G_{22}(t) \quad \text{Gleichung II-28}$$

und man erhält eine direkte Darstellung der Störfunktion  $G_{22}(t)$ .

Auch der Ausdruck  $N_0 \exp(-t/\tau) =: A_0(t)$ , bei dem die Störfunktion eliminiert wurde, und welcher als  $A_0$ -Term bezeichnet wird, lässt sich direkt aus der Verrechnung von zwei Spektren erhalten:

$$A_0(t) := \frac{N(180^\circ, t) + 2 \cdot N(90^\circ, t)}{3} = N_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad \text{Gleichung II-29}$$

Da zum Errechnen der  $R$ -Werte der Untergrund  $C$  (siehe Gleichung II-26) abgezogen werden muss, lässt sich die logarithmische Darstellung des  $A_0$ -Plots zur Kontrolle der Untergrundkorrektur verwenden. Wurde zu wenig oder zuviel Untergrund abgezogen, zeigt sich eine Abweichung der gemessenen Lebensdauerspektren von der Geraden, welche in der logarithmischen Darstellung die Lebensdauer wiedergibt.

Zur Eliminierung der verschiedenen Ansprechwahrscheinlichkeiten der verwendeten Detektoren bei der Aufnahme der oben erwähnten vier  $90^\circ$ - bzw. vier  $180^\circ$ -Spektren wird jeweils der Mittelwert gebildet:

$$\bar{N}(\vartheta, t) = \left( \prod_{i=1}^4 (N_i(\vartheta, t) - C_i) \right)^{1/4} \quad \text{mit } \vartheta = 90^\circ \text{ oder } 180^\circ \quad \text{Gleichung II-30}$$

Die sich so ergebenden Spektren  $\bar{N}(\vartheta, t)$  werden nach Gleichung II-28 verrechnet.

Unter Einbeziehung der Gleichung II-25 erhält man für  $R(t)$  eine Fitfunktion der Form

$$R(t) = A_{22} \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{\text{eff}}(\eta) \cdot \cos(\omega_n(\eta, V_{ZZ}) \cdot t) =: A_{22} \cdot G(t) \quad \text{Gleichung II-31}$$

mit der Störfunktion

$$G(t) = \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{\text{eff}}(\eta) \cdot \cos(\omega_n(\eta, V_{ZZ}) \cdot t) \quad \text{Gleichung II-32}$$

und somit eine Entwicklung nach Cosinus-Termen.

Dabei werden die Entwicklungskoeffizienten durch (a) die Eigenschaften der Probe (polykristallin oder als Einkristall), (b) die Orientierung des EFG's in der Struktur der Probe sowie (c) die Orientierung der Probe im Detektorsystem festgelegt. Auf eine explizite Behandlung der Berechnung dieser Koeffizienten soll an dieser Stelle verzichtet werden. In der Praxis werden sie durch das jeweils verwendete Fitprogramm nach Angabe der Parameter für (a), (b) und (c) errechnet.

### II.4.2 Anpassungen an theoretische Störfunktion

Im Folgenden soll hingegen auf einen anderen Aspekt der Auswertung eingegangen werden, nämlich die Tatsache, dass sich in den seltensten Fällen alle Sondenatome in gleichartigen Umgebung befinden. Dieses führt dazu, dass die Störfunktion  $G(t)$  sich in der Regel aus mehreren Komponenten zusammensetzt.

Man stelle sich z.B. folgende Situation vor: nach einer Implantation des Radionuklids  $^{111}\text{In}$  in kristallines Silizium ist der Siliziumkristall (im weiteren auch als Probe bezeichnet) zum Ausheilen der implantationsbedingten Strahlenschäden kurzzeitig erhitzt worden. Ein vollständiges Ausheilen hätte normalerweise zur Folge, dass 100% der  $^{111}\text{In}$ -Atome substitutionell auf Silizium-Gitterplätzen sitzen und von einer perfekten Gitterstruktur umgeben sind. Davon abweichend mag man nun von einem nicht vollständigen Ausheilprozess ausgehen (z.B.): 35% der  $^{111}\text{In}$ -Atome sitzen substitutionell, sind jedoch von einer Gitterstruktur mit vielen Fehlstellen umgeben (Fall A). Weitere 25% sitzen substitutionell, haben jedoch als nächsten Nachbarn in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung einen Leerstellendefekt (Fall B). Die restlichen 40% sitzen auf substitutionellen Plätzen in einer weitestgehend ausgeheilten Schicht (Fall C), dem Idealfall (s.o.) entsprechend.

Um das  $R$ -Wertspektrum dieser Situation zu beschreiben, ist also eine Summation der Fälle nötig, wobei jeder Fall durch eine eigene Störfunktion beschrieben wird:

$$G(t) = \sum_i f_i \cdot G_i(t) \text{ mit der Normierungsbedingung } \sum_i f_i = 1 \quad \text{Gleichung II-33}$$

und würde in unserem Fall lauten:

$$G(t) = f_A \cdot G_A(t) + f_B \cdot G_B(t) + f_C \cdot G_C(t) \quad \text{mit } f_A=0,35, f_B=0,25 \text{ und } f_C=0,4.$$

Im kubischen Einkristall können folgende Anteile unterschieden werden:

**0)** Für einen Anteil  $f_0$  von substitutionellen Sonden, deren Umgebung auch im Abstand einiger Gitterkonstanten nicht gestört ist, tritt am Sondenort kein EFG auf und für ihren Anteil an der Störfunktion gilt:

$$f_0 \cdot \hat{G}_0(t) = f_0 \cdot 1 \quad \text{Gleichung II-34}$$

(Vergleiche Fall C unseres Beispiel, hier gilt somit  $f_0=f_A=0,4$ )

**1)** Ein Anteil  $f_I$  von Sonden, der einer einheitlichen Wechselwirkung mit einem statischen EFG mit Asymmetrieparameter  $\eta$  unterliegt, wird gemäß Gleichung II-32 beschrieben durch die Störfunktion:

$$f_1 \cdot \hat{G}_1(t) = f_1 \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff}(\eta) \cdot \cos(g_n(\eta) \cdot \omega_Q \cdot t) \quad \text{Gleichung II-35}$$

Eine einheitliche Wechselwirkung tritt z.B. auf, wenn sich an ein substitutionell eingebautes Sondenatom ein Defekt (Leerstelle, Fremdatom oder Zwischengitteratom) in definierter Weise (d.h. ausschließlich in Richtung gleich indizierter Achsen und stets in gleichem Abstand zur Sonde) anlagert. (Vergleiche Fall B unseres Beispiels)

Ist der EFG axialsymmetrisch ( $\eta = 0$ ), so gilt speziell

$$f_1 \cdot \hat{G}_1(t) = f_1 \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff} \cdot \cos(n \cdot 6\omega_Q \cdot t) \quad \text{Gleichung II-36}$$

2) Unterscheiden sich die einzelnen Sondenumgebungen durch weiter entfernte Gitterfehler jedoch geringfügig, so tritt keine einheitliche Störung auf. Ein solcher uneinheitlicher EFG führt zu einer lorentzförmigen Verteilung der Wechselwirkungsfrequenz um einen Mittelwert  $\bar{\omega}_Q$  mit der Halbwertsbreite  $\delta$ . Dies äußert sich in einer exponentiellen Dämpfung der Störfunktionen II-35 bzw. II-36 mit dem Dämpfungsparameter  $\delta$ . Für den allgemeinen Fall  $\eta \neq 0$  gilt für einen solchen Anteil  $f_2$ :

$$f_2 \cdot \hat{G}_2(t) = f_2 \cdot \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff}(\eta) \cdot \cos(g_n(\eta) \cdot \bar{\omega}_Q \cdot t) \cdot \exp(-g_n(\eta) \cdot \bar{\omega}_Q \cdot \delta \cdot t) \quad \text{Gleichung II-37}$$

Bei geringen Abweichungen von einer regelmäßigen Gitterstruktur, wie z.B. bei Verunreinigungen, ist der Dämpfungsparameter  $\delta$  klein (typisch einige Prozent von  $\bar{\omega}_Q$ ). Bei starker Gitterstörung, die beispielsweise unmittelbar nach der Ionenimplantation auftritt, treten stark uneinheitliche EFG auf. Der Dämpfungsparameter  $\delta$  ist in diesem Fall so groß, dass das Wechselwirkungsmuster direkt exponentiell auf den sogenannten „Hard-Core“ Wert abfällt, der durch  $\sigma_0^{eff}(\eta)$  bestimmt ist (den Grenzwert der Störfunktion aus Gleichung II-37 für  $t \rightarrow \infty$ ).

3) Sind die den EFG erzeugenden Gitterdefekte weiter von der Sonde entfernt, so ist  $\bar{\omega}_Q \approx 0$  und eine solche Teilmenge  $f_3$  von Kernen läßt sich beschreiben durch:

$$f_3 \hat{G}_3(t) = f_3 \sum_{n=0}^3 \sigma_n^{eff}(\eta) \cdot \exp(-n \cdot \delta \cdot t) \quad \text{Gleichung II-38}$$

(Vergleiche mit Fall A unseres Beispiels)

PAC-Spektren, die diesen verschiedenen Anteilen entsprechen, sind in Bild II-8 dargestellt. Diese Spektren wurden mit Hilfe der Fitfunktion erzeugt, wobei ein axialsymmetrischer EFG angenommen wurde.

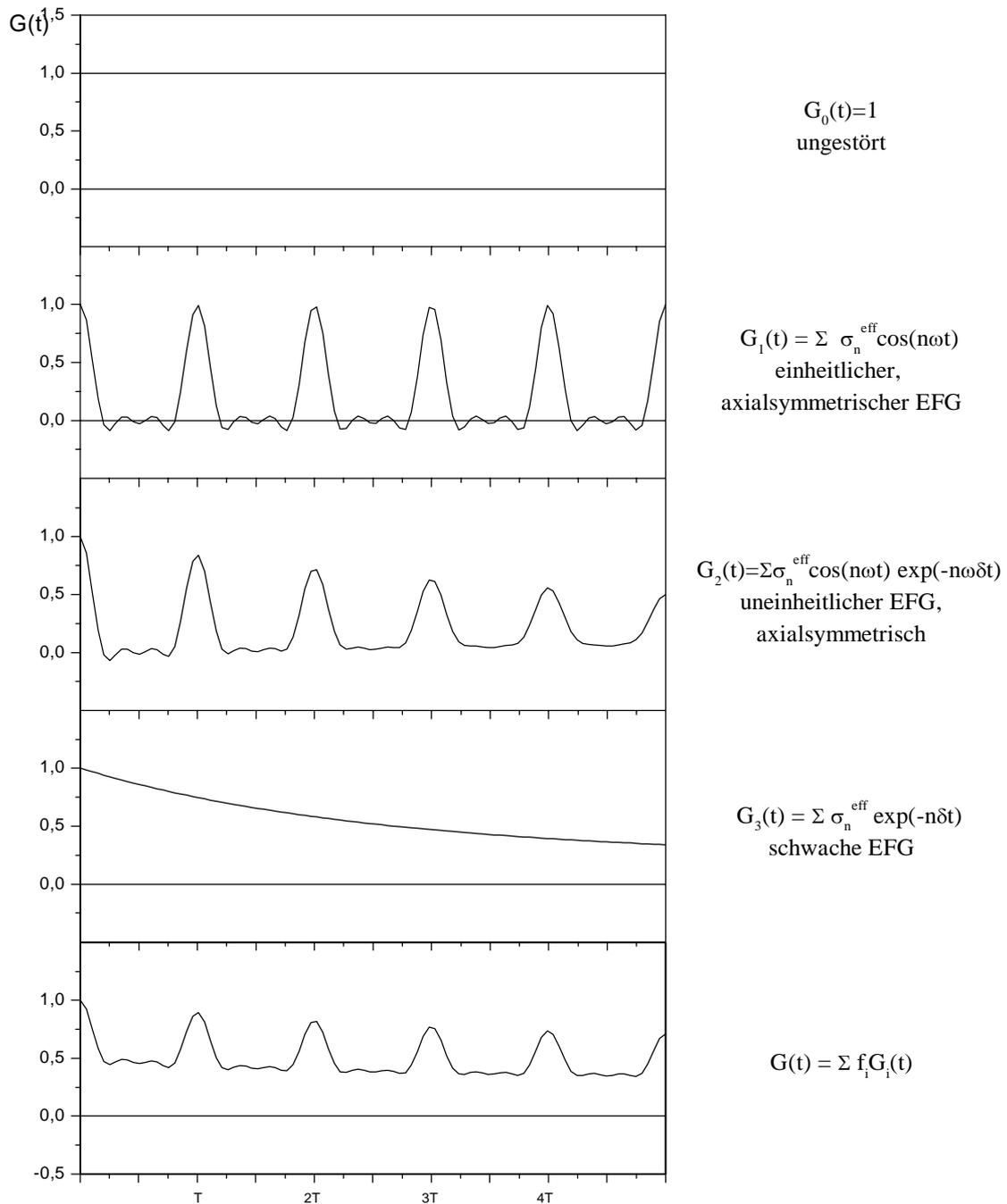


Bild II-8: PAC-Spektren für Sondenkerne in typischen Umgebungen eines kubischen Gitters

Bei der Berechnung der Störfunktionen als Fitfunktion für ein gemessenes Spektrum muss berücksichtigt werden, dass die Szintillationsdetektoren über einen gewissen Raumwinkel integrieren. Dies führt zu einer Abschwächung der theoretischen An-

isotropiekoeffizienten  $A_{kl}$ . Daher werden die apparativen Anisotropiekoeffizienten  $A_{kl}^{app}$  verwendet, welche sich als Produkt der theoretischen Koeffizienten mit Dämpfungskoeffizienten berechnen lassen:

$$A_{kl}^{app} = A_{kl} \cdot Q_{kl} \quad \text{Gleichung II-39}$$

mit  $A_{kl} = A_k(\gamma_1) \cdot A_l(\gamma_2)$  und  $Q_{kl} = Q_k(\gamma_1) \cdot Q_l(\gamma_2)$

Die Dämpfungskoeffizienten  $Q_k$  und  $Q_l$  werden numerisch berechnet. Allgemein gilt [YATE65]:

$$Q_k = \frac{\int_0^\alpha P_k(\cos \beta) \cdot \varepsilon(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta}{\int_0^\alpha \varepsilon(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta} \quad \text{Gleichung II-40}$$

Hierin bezeichnet der Winkel  $\beta$  den Azimutwinkel der Richtung des nachgewiesenen  $\gamma$ -Quants in Bezug auf die Detektorachse und  $\varepsilon(\beta)$  gibt die Nachweiswahrscheinlichkeit für diesen Eintrittswinkel an. Für konische Kristalle kann die Winkelabhängigkeit von  $\varepsilon$  vernachlässigt werden, sofern sich die Probe am Ort der Spitze des Konus befindet. Die an der 4-Detektor-Apparatur eingesetzten Kristalle besitzen einen Öffnungswinkel  $\alpha/2=36,25^\circ$  und eine Basisbreite von 44 mm, so dass diese Bedingung bei einem Abstand von 10 mm zwischen Probe und Detektor erfüllt ist. In diesem Fall können die Dämpfungskoeffizienten analytisch berechnet werden (siehe z.B. [MARX95]).

Wird der Abstand zwischen Probe und Detektor vergrößert, so ist die Nachweiswahrscheinlichkeit nicht mehr unabhängig von der Ausbreitungsrichtung des  $\gamma$ -Quants. Die Berechnung der  $Q_k$ -Koeffizienten ist dann nicht mehr analytisch möglich, sondern i.A. wird eine Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Hierbei wird für einzelne zufallsgenerierte  $\gamma$ -Quanten einer festen Energie auf Basis der Wirkungsquerschnitte für Photoeffekt, Comptoneffekt und Paarbildung berechnet, ob diese zum Photopeak beitragen oder nicht. Der Abschwächungskoeffizient kann dann durch Summation über die simulierten Einzelprozesse berechnet werden gemäß:

$$Q_k = \frac{\sum_{i=1}^{i_{ges.}} \varepsilon_i \cdot P_i(\cos \beta)}{\sum_{i=1}^{i_{ges.}} \varepsilon_i}$$

Gleichung II-41

mit

$$\varepsilon_i = \begin{cases} 1 & \text{für im Photopeak registriertes } \gamma \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Eine solche Monte-Carlo-Simulation wurde von W. Knichel für verschiedene Kristallformen und die Energien der  $\gamma\gamma$  Kaskaden einiger PAC-Sondenkerne durchgeführt, so auch für die Nuklide  $^{111}\text{In}$  und  $^{77}\text{Br}$ , welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Die für die 4-Detektor-Apparatur in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Probe und Detektor berechneten effektiven Anisotropiekoeffizienten finden sich im Anhang (Abschnitt X.6 und X.7).

### II.4.3 Das Programm NNfit

An das aus den gemessenen Koinzidenzspektren berechnete  $R$ -Wert-Spektrum wird eine theoretische Störfunktion angepasst, die sich aus den (im vorhergehenden Abschnitt aufgeführten) Anteilen zusammensetzt. Dazu wurde das unter MS-DOS laufende Programm NNfit benutzt, das speziell für die Analyse von PAC-Daten entwickelt und in FORTRAN-77 geschrieben [BARR93, BARR94, BARR96] wurde. Durch numerische Diagonalisierung des die betrachtete Wechselwirkung beschreibenden Hamiltonoperators wird eine theoretische  $R$ -Wert-Funktion für drei in einer Ebene liegende Detektoren berechnet. Diese Funktion wird dann durch Variation bestimmter Wechselwirkungsparameter (z.B. der Quadrupolwechselwirkungsfrequenz, Dämpfungskonstanten, Orientierung des EFG etc.) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen  $R$ -Werte angepasst. Die wichtigsten Eigenschaften des Programms sind im Folgenden kurz zusammengestellt:

- Vollständige Berechnung des Hamiltonoperators für Sondenkerne mit beliebigem Spin des Zwischenniveaus bis  $I = 5$ .
- Numerische Diagonalisierung des Hamiltonoperators mit einem relativen Fehler von besser als  $10^{-6}$ .
- Berechnung der Winkelkorrelationsfunktion  $W(\vartheta, t)$  für magnetische, elektrische oder kombinierte Hyperfeinwechselwirkung in polykristallinen Proben, in Einkristallen sowie in dünnen magnetischen Schichten. Es können bis zu 7 verschiedene Umgebungen mit kombinierter Wechselwirkung und bis zu 3 ver-

schiedene Umgebungen mit rein magnetischer Wechselwirkung vorgegeben werden. Da im Rahmen dieser Arbeit magnetische Wechselwirkung nicht untersucht wurde, wird auf diese Programmspezifikation nicht weiter eingegangen.

- Vollständige Berechnung der theoretischen Winkelkorrelationsfunktion, es werden also neben  $G_{22}$  auch die Terme  $G_{24}$ ,  $G_{42}$  und  $G_{44}$  herangezogen.
- Neben einer lorentzförmigen Verteilung kann auch eine gaußförmige Verteilung des EFG angenommen werden.
- Ein Asymmetrieparameter  $\eta$  als Fitparameter steht zur Verfügung.
- Die Orientierung der Hauptkomponente  $V_{zz}$  des EFG-Tensors kann durch Angabe von drei Winkeln ( $\theta$ : Neigung zur Detektorebene,  $\phi$ : Winkel zw. Projektion auf die Detektorebene und Start-Detektor,  $\rho$ : Winkel zw.  $V_{xx}$  und  $V_{yy}$ , für  $\eta \neq 0$ ) relativ zu drei in einer Ebene liegenden Detektoren (dem Start-Detektor und zwei Stop-Detektoren) definiert werden.
- Die Parameter von verschiedenen Anteilen können derart verknüpft werden, dass sie gleiche Werte annehmen. Welche Fitparameter in welchen Anteilen vom Fitprogramm gleichgehalten werden, kann frei festgelegt werden. Diese Funktion erlaubt beispielsweise die Auswertung von  $R$ -Wert-Summenspektren von mehr als drei Detektoren oder die Berücksichtigung äquivalenter EFG-Orientierungen.
- An die berechnete gesamte  $R(t)$ -Funktion kann eine additive sowie eine multiplikative Konstante angepasst werden, so dass Dejustierungsfehler und ungenau bestimmte experimentelle Anisotropiekoeffizienten ausgeglichen werden können.
- Die Lage des Zeitnullpunktes kann angefitet werden.
- Um die endliche Zeitauflösung der Apparatur zu berücksichtigen, muss die theoretische Funktion mit der prompten Kurve  $P(t)$  gefaltet werden:

$$R(t) = A_{22} \cdot \int_0^{\infty} P(t-t') \cdot \hat{G}(t) \cdot dt \quad \text{Gleichung II-42}$$

Dies geschieht im Programm unter der Annahme, dass die prompte Kurve durch eine Gaußverteilung beschrieben werden kann. Die Zeitauflösung der Apparatur kann dabei frei vorgegeben werden.

#### II.4.4 Die Fourieranalyse

Ergänzend zu der beschriebenen Anpassung einer theoretischen Störfunktion mit NNfit wurde zum Teil eine Fourieranalyse der experimentellen  $R$ -Wert-Spektren vorgenommen. Das verwendete Programm [CORR92] berechnet zunächst die Autokorrelations-

funktion des  $R(t)$ -Spektrums, wodurch nichtperiodische Anteile eliminiert werden. Die Fouriertransformierte dieser Autokorrelationsfunktion stellt die relativen Amplituden  $\sigma_n^{eff}$  als Funktion der Wechselwirkungsfrequenz  $\omega$  dar. Anhand des Fourier-Spektrums kann z.B. direkt festgestellt werden, ob ein EFG axialsymmetrisch ist, da für  $I = 5/2$  drei Frequenzen im Verhältnis 1:2:3 zueinander auftreten. Bei Messungen am Einkristall zeigt sich im Frequenzspektrum eine Unterdrückung der Amplituden der Oberfrequenzen  $\omega_2$  und  $\omega_3$ , wenn die Detektoren entlang der Achse der Hauptkomponente des EFG orientiert sind. Das Fourier-Spektrum erlaubt also bereits Rückschlüsse auf die Orientierung des EFG im Gitter.

## II.5 Der Aufbau der Messapparatur

Zur Durchführung der meisten Messungen wurde eine 4-Detektor-Apparatur verwendet. Eine zweite wurde im Verlauf dieser Arbeit von mir zusammengebaut und zum Einsatz gebracht. Die Signalverarbeitung bei beiden Apparaturen beruht auf unterschiedlichen Wegen bei den logischen Verknüpfungen der verschiedenen Detektorsignale. Im folgenden wird auf das Prinzip der ersten 4-Detektor-Apparatur eingegangen. Ausführliche Beschreibungen über das Prinzip der Fast-Slow-Koinzidenz finden sich in der Literatur [WREDE86, KOCH90, SCHAEF92].

Das Schaltprinzip dieser Apparatur findet sich in Bild II-9 dargestellt.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten 4-Detektor-Anlage wurden immer nur 8 Spektren aufgenommen, nämlich die vier Spektren der einander gegenüberliegenden Detektoren ( $180^\circ$ ) sowie vier dazu passenden Spektren benachbarter Detektoren. Bei polykristallinen Proben sowie bei der Messung von Einkristallen mit kubischer Gitterstruktur entlang der  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 100 \rangle$ -Kristallachsen betragen die Winkel zwischen den benachbarten Detektoren jeweils  $90^\circ$ . Bei diesen Winkeln sind die Werte für  $P_2(\cos\vartheta)$  maximal, womit sich die Störfunktion im Koinzidenzspektrum nach Gleichung II-27 besonders deutlich absetzt.

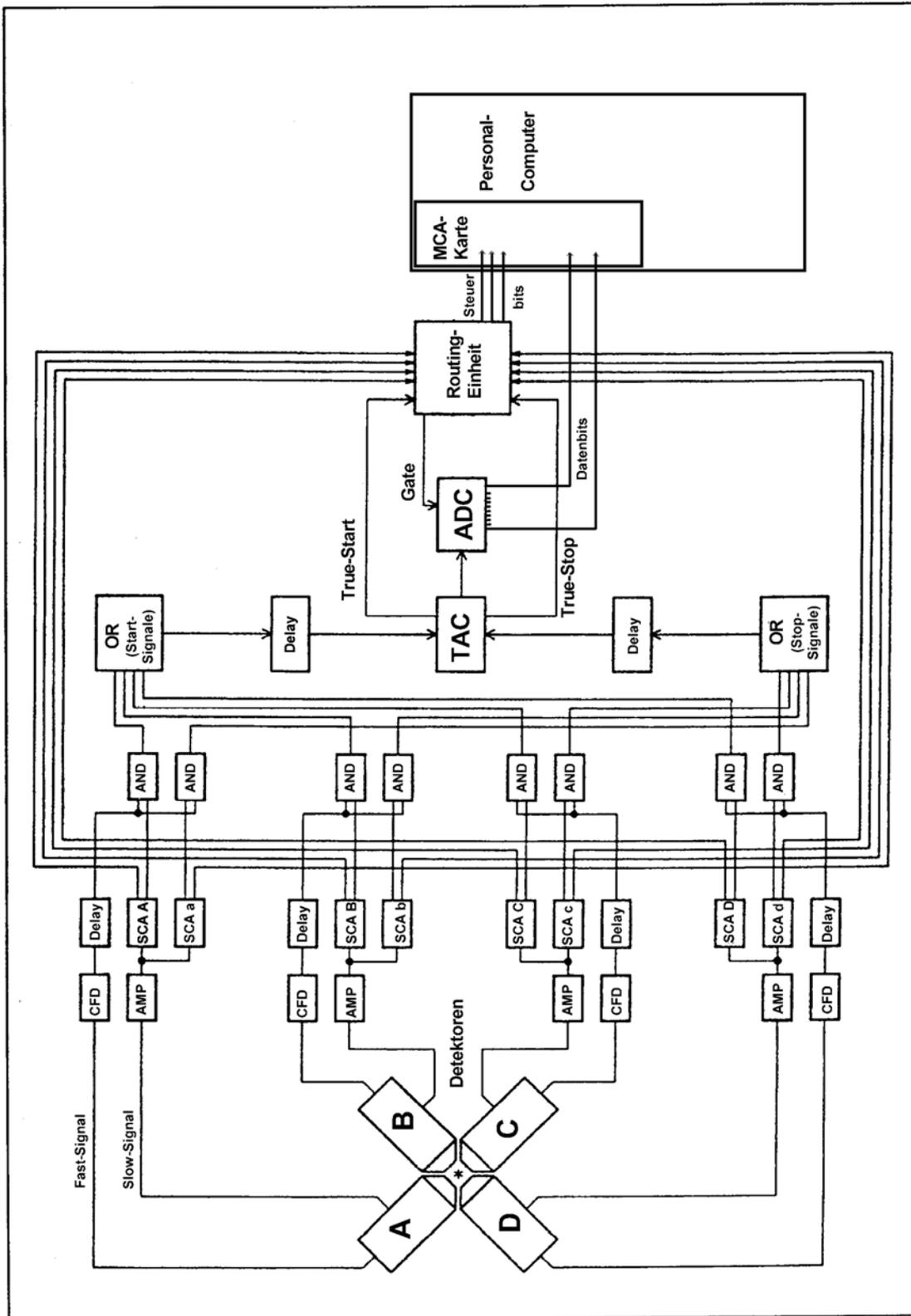


Bild II-9: Schematische Darstellung der Elektronik einer 4-Detektor PAC Apparatur

Um die  $\gamma$ -Emissionen der Probe in einem möglichst großen Raumwinkel zu erfassen, wurde für die Szintillationskristalle eine konische Form gewählt. Auf diese Weise wird auch erreicht, dass die geometrische Absorptionswahrscheinlichkeit der von der Probe ausgesandten  $\gamma$ -Quanten durch die Detektoren weitestgehend isotrop ist.

Als Szintillationsmaterial wird  $\text{BaF}_2$  verwendet, da dieses eine sehr gute Zeitauflösung und eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit besitzt. Eine ausreichend gute Energieauflösung reicht für die Identifikation und Trennung der meisten  $\gamma$ -Energien aus.

Die von der Probe emittierten  $\gamma$ -Quanten erzeugen (ausgehend vom Photoeffekt) im  $\text{BaF}_2$ -Kristall Lichtblitze, deren Intensität proportional zur Energie der jeweiligen  $\gamma$ -Quanten ist. Mit dem  $\text{BaF}_2$ -Kristall optisch verbunden ist ein Photomultiplier (hier: XP2020Q von Philips). An dessen Photokathode löst ein Lichtblitz einen Schwall von Elektronen aus, die über 12 Dynoden, die in Reihe geschaltet sind, vervielfältigt werden. Über die Dynodenreihe liegt eine Hochspannung von typisch 2,4–2,7 kV an (siehe Bild II-10).

Von diesem Photomultiplier werden zwei Signale abgegriffen: Das Zeitsignal, welches an der 9. Dynode ausgekoppelt wird, dient zur Feststellung der Zeit, die zwischen dem Nachweis eines Start ( $\gamma_1$ )- und eines Stop ( $\gamma_2$ )-Quants der  $\gamma\gamma$ -Kaskade (vergleiche Bild II-1) vergeht. Es wird aufgrund seiner Verwendung sowie seiner schmalen Peakbreite (typisch 10-20 ns) auch als FAST-Signal bezeichnet.

Die 11. und 12. Dynode sind mit der Anode zusammengeschlossen. Hier wird der verstärkte Elektronenschwarm gesammelt und als Energiesignal abgegriffen. Das Integral über diesen Impuls ist proportional zur Energie des auslösenden  $\gamma$ -Quant und dient somit zu dessen Identifizierung. Diese Signale werden auch als SLOW-Signale bezeichnet. Ihre Dauer liegt in der Größenordnung von Mikrosekunden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Detektoren zu Beginn der Messungen mit einer neuen Basis (Spannungsversorgung und Signalabgriff am Multiplier) ausgestattet, deren Schaltbild in Bild II-10 zu sehen ist.

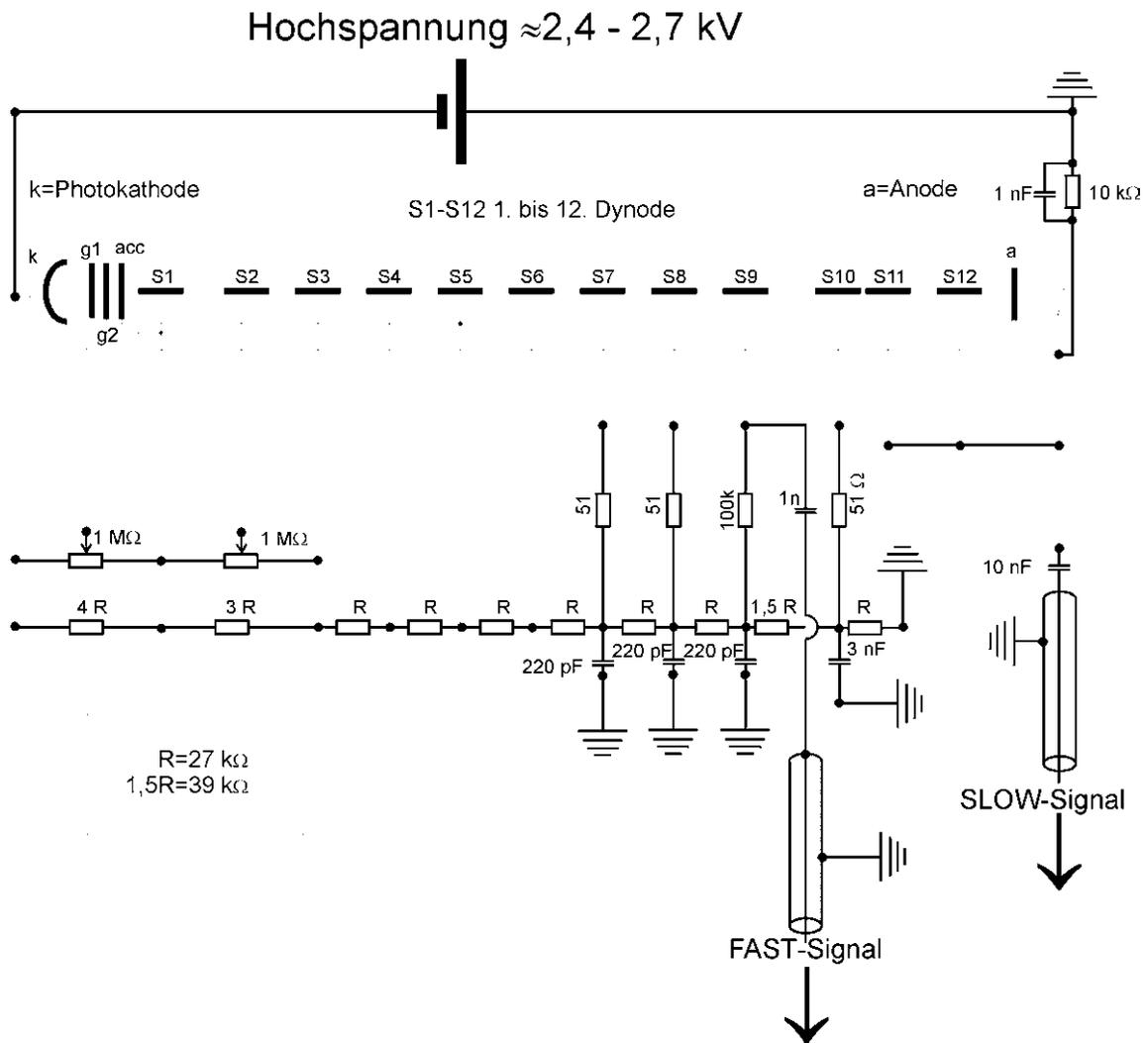


Bild II-10: Schematische Darstellung eines XP2020Q Photomultipliers (großes Oval, die Anschlusspins sind durch dünne Striche angedeutet) und der angelöteten Elektronikbauteile, welche als Basis bezeichnet werden (dicke Striche). Der Elektronenschwall wird an der Photokathode (links) initialisiert. Über die Dynodenkaskade (S1 bis S12) wird der Elektronenschwall kaskadenartig vergrößert. An der 9. Dynode (S9) wird das FAST- oder Zeit-Signal, an der Kathode das SLOW- oder Energie-Signal ausgekoppelt. Durch die Basis werden einerseits die Potentiale so eingestellt, dass die Elektronen von Dynode zu Dynode weitergeleitet werden. Zum Anderen werden die Elektronen, die an jeder Dynode durch den auftreffenden Elektronenschwarm ausgelöst werden, als elektrischer Strom nachgeliefert.

Die Zeitsignale gelangen auf **Constant-Fraction-Diskriminatoren (CFD)**, die sie in negative Nadelimpulse umwandeln, welche unabhängig von der Eingangsamplitude sind. Durch das Einstellen einer Mindestschwelle werden störende Ereignisse mit niedriger  $\gamma$ -Energie (Bremsstrahlung u.ä.) unterdrückt.

Parallel zum abgegriffenen FAST-Signal wird das korrespondierende SLOW-Signal über einen Verstärker geleitet, dessen Ausgangssignal auf zwei Einkanalanalysatoren (Single Channel Analysator, kurz SCA) gesplittet wird. Hier wird festgestellt, ob das auslösende  $\gamma$ -Quant energetisch als Start- oder Stop-Quant der in Frage kommenden

$\gamma\gamma$ -Kaskade (siehe Bild II-1) identifiziert werden kann, indem überprüft wird, ob es in ein vom Experimentator eingestelltes Energiefenster passt. Ist dieses der Fall, wird durch das negative Ausgangssignal des jeweiligen (Start bzw. Stop) SCA über eine AND-Verknüpfung das korrespondierende FAST-Signal freigeschaltet. (Das positive SCA-Ausgangssignal wird weiter unten behandelt). Über eine OR-Verknüpfung werden alle FAST-Startsignale zusammengefasst, eine andere OR-Verknüpfung fasst alle FAST-Stopsignale zusammen.

Diese FAST-Signale starten oder stoppen den **Time to Amplitude Converter (TAC)**, der ein Ausgangssignal erzeugt, dessen Amplitude proportional zur Zeitspanne zwischen den beiden Impulsen ist. Nach einer Digitalisierung der Höhe dieses Signales durch den **Analog Digital Converter (ADC)** wird diese Information über einen Datenbus von 10 Datenbits ( $2^{10}=1024$  Kanäle/Spektrum) auf die Vielkanalkarte (**Multi Channel Analyser**, kurz **MCA**) des Personal Computer (PC) geleitet.

Um nun festzustellen, in welches der acht zu messenden Spektren das Ereignis geschrieben wird, dient die **Routing Einheit (Routing Unit, RU)**. Sie verarbeitet die bereits oben erwähnten positiven Ausgangssignale der SCA's und ermittelt aus der jeweiligen Kombination, ob es sich um eine gültige oder ungültige Koinzidenz handelt, wobei auch der Status der TAC-Einheit überprüft wird. Bei einer gültigen Kombination wird über drei Steuerbits (=acht Möglichkeiten) dem PC mitgeteilt, in welches Spektrum das Ereignis geschrieben wird.

Auf der meistens benutzten 4-Detektor-Apparatur sieht die Zuordnung z.B. so aus:

Start-Det.	Stop-Det.	Winkel	Spektrum-Nr.
A	c	180°	1
C	a	180°	2
A	d	90°	3
D	a	90°	4

Start-Det.	Stop-Det.	Winkel	Spektrum-Nr.
B	c	90°	5
C	b	90°	6
B	d	180°	7
D	b	180°	8

Tabelle II-1: Spektrenzuordnung anhand der Detektorkombinationen für die 4-Detektor-Apparatur

## II.6 Anforderungen an Sondenkerne

Abschließend soll nun aus den bisherigen Ausführungen abgeleitet werden, über welche Eigenschaften ein Radioisotop verfügen soll, um als PAC-Sonde einsetzbar zu sein:

1. Der Zerfall muss eine  $\gamma\gamma$ -Kaskade enthalten.
2. Der zugehörige Anisotropiekoeffizient  $A_{22}$  der Winkelkorrelation muss möglichst groß sein, damit nach Gleichung II-27 die Störfunktion deutlich messbar ist.
3. Das Kernquadrupolmoment  $Q$  sollte so groß sein, dass die zugehörige Wechselwirkungsfrequenz innerhalb des Beobachtungszeitraums, der durch die Lebensdauer des Zwischenniveaus der  $\gamma\gamma$ -Kaskade vorgegeben wird, verifiziert werden kann. Da die in Festkörpern auftretenden EFG in der Größenordnung von  $V_{zz} \approx 10^{17 \pm 1} \text{ V/cm}^2$  liegen, sollte  $Q \geq 0.1 \text{ barn}$  sein. Die beobachteten Wechselwirkungsfrequenzen liegen im MHz-Bereich.
4. Analog dazu muss auch die Lebensdauer des Zwischenniveaus lang genug sein. Andererseits darf sie jedoch auch nicht zu groß sein, da sonst zufällige Koinzidenzen dominieren. Die Lebensdauer sollte zwischen einigen ns bzw.  $\mu\text{s}$  liegen.
5. Die Halbwertszeit des Mutterisotops sollte im Bereich einiger Stunden bis Tage liegen um die Probenpräparation und ein ausreichendes Messprogramm zu ermöglichen. Die Dauer einer PAC-Messung liegt bei einigen Stunden.
6. Die  $\gamma$ -Energien der Kaskade sollten gut mit Szintillationsdetektoren nachweisbar sein. Außerdem sollten sie ca. 80 keV nicht unterschreiten, damit Selbstabsorption in der Probe vernachlässigt werden kann.

Die einzelnen Sondenkerne, und wie weit sie die jeweiligen Anforderungen erfüllen, werden zusammen mit den Messungen vorgestellt, die mit ihnen durchgeführt wurden.



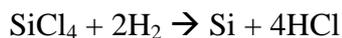
### III Silizium

#### III.1 Verwendung und Veredelung von Silizium

Im Jahr 2000 wurden 99% aller Halbleiterbauteile aus einkristallinem Silizium hergestellt. In der heutigen Zeit arbeiten fast alle Maschinen und Apparaturen nicht mehr ohne steuernde oder kontrollierende Elektronik. Dabei ist für die meisten der Halbleiterbauteile die Verwendung von versetzungsfreiem, einkristallinem Silizium mit hoher *Kristallinität* und *Homogenität* zwingend notwendig. Ein weiteres wesentliches Kriterium ist die *Reinheit* des verwendeten Kristalls.

Der Name Silizium leitet sich aus dem lateinischen Begriff „Silex“ für Feuerstein (im wesentlichen amorphes SiO<sub>2</sub>) ab. Zur Zeit werden etwa 1 Millionen Tonnen metallurgisch reines Silizium pro Jahr produziert. Davon werden etwa 60% in der Metallurgie eingesetzt, ca. 35% dienen als Ausgangsmaterial für weitere Siliziumverbindungen (Silikon,...) und ungefähr 5% für die Produktion von Halbleiterbauelementen. Die häufigsten Verunreinigungen in Silizium von metallurgischer Qualität sind Eisen, Aluminium, Magnesium und Calcium (Fe, Al, Mg, Ca). Für die Halbleitertechnik sind diese Verunreinigungen noch viel zu hoch konzentriert: die Gesamtkonzentration aller Elemente außer den elektrisch inaktiven Elementen wie Kohlenstoff und Sauerstoff muss unter 10<sup>-9</sup> liegen [ZULEH00].

Durch das CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition = Chemische Gasphasenabscheidung) gemäß der Reaktion



Gleichung III-1

wird seit 1943 (Verfahren nach Teal und Storkes) reines Silizium veredelt. Mittlerweile ist darüber hinaus SiCl<sub>4</sub> durch SiHCl<sub>3</sub> (Trichlorsilan) ersetzt worden, welches leichter zu reduzieren und zu zersetzen ist.

Eine weitere Veredelung findet bei der Herstellung der Einkristalle, aus denen die Halbleiterbauteile fabriziert werden, statt, da die meisten Verunreinigungen in flüssigem Silizium wesentlich löslicher sind denn im festen Silizium. So wird beim Ziehen eines Siliziumkristalls aus einer flüssigem Siliziumschmelze (z.B. Czochralski-Verfahren, kurz CZ) nur eines von 150.000 Eisenatomen in den Kristall eingebaut. Die anderen verbleiben in der Schmelze.

Diesem naturgegebenen Veredelungseffekt steht jedoch die Tatsache gegenüber, dass die Siliziumschmelze Atome von fast jedem Material aufnimmt, aus dem der umgeben-

de Behälter gefertigt ist. Daher werden die Schmelzkessel aus Silikaten gefertigt, die ebenfalls möglichst frei von Verunreinigungen gehalten werden.

Einen weiteren Schritt zur Reduzierung der enthaltenen Fremdatome erreicht man durch die Anwendung des Float-Zone Verfahren (siehe Bild III-1). Dabei wird der Silizium-einkristall durch eine umgebende Heizspule in einem schmalen Bereich geschmolzen. Die Schmelzzone wird vom einen Ende des Kristalls bis zum anderen geführt, wobei sich die Verunreinigungen in der Schmelze sammeln und mit dieser mitwandern. Zum Schluss dieses Verfahren frieren die Verunreinigungen mit der erstarrenden Schmelze am Ende des Kristalls aus. Durch mehrmalige Wiederholung des Verfahrens kann die Anzahl der Fremdatome weiter verringert werden. Durch Verwendung einer kristallinen Siliziumkeimzelle kann das FZ-Verfahren auch zum Herstellen einkristalliner großer Siliziumkristalle modifiziert werden.

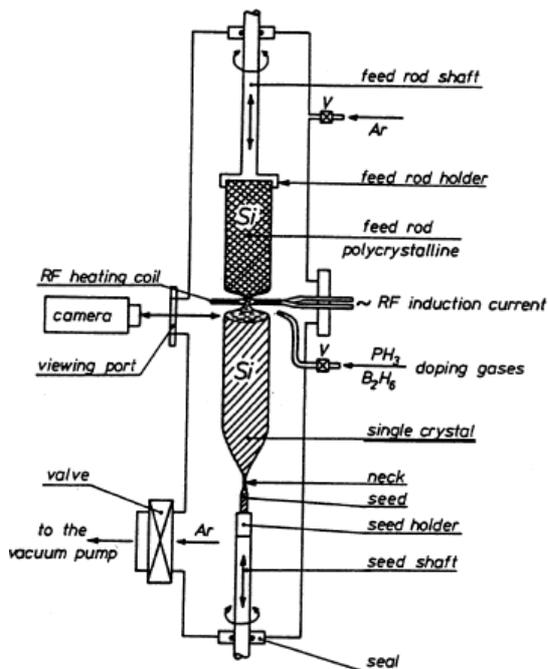


Bild III-1: Floating-Zone Verfahren

Beim **Floating-Zone (FZ)**-Verfahren wird polykristallines hochreines Silizium in Kontakt mit einem Siliziumeinkristall (seed) gebracht.

Das polykristalline Material wird durch eine Heizspule (heating coil) ausgehend vom seed erhitzt. Beim Abkühlen rekonstruiert sich das Silizium in einkristalliner Form. Durch die Zuführung von Gasen wie  $\text{PH}_3$  oder  $\text{B}_2\text{H}_6$  kann der entstehende Halbleiterkristall mit Donatoren (hier Phosphor) oder Akzeptoren (hier Bor) gedopt werden.

Das zugeführte Argon dient als Schutzgas.

## III.2 Herstellung von Silizium

Si-Halbleiterelemente werden industriell auf Siliziumwafern hergestellt. Diese runden, üblicherweise circa 0,5 mm dicken Scheiben werden aus Einkristallen geschnitten, die derzeit entweder über das Czochralski- oder das Float-Zone-Verfahren fabriziert werden.

Bei beiden Verfahren wird als Keimzelle einkristallines Silizium (bezeichnet mit engl. seed) verwendet, an welchem aus einer Schmelze Silizium ausfriert und sich dabei ebenfalls in kristalliner Form anlagert. Beim CZ-Verfahren wird der Kristall aus der Schmelze gezogen (siehe Bild III-2), beim FZ-Verfahren wird die Schmelze als schmale Zone durch das Siliziummaterial gezogen, wobei sich die polykristalline Struktur in ein einkristallines Gitter (siehe Bild III-1) umwandelt.

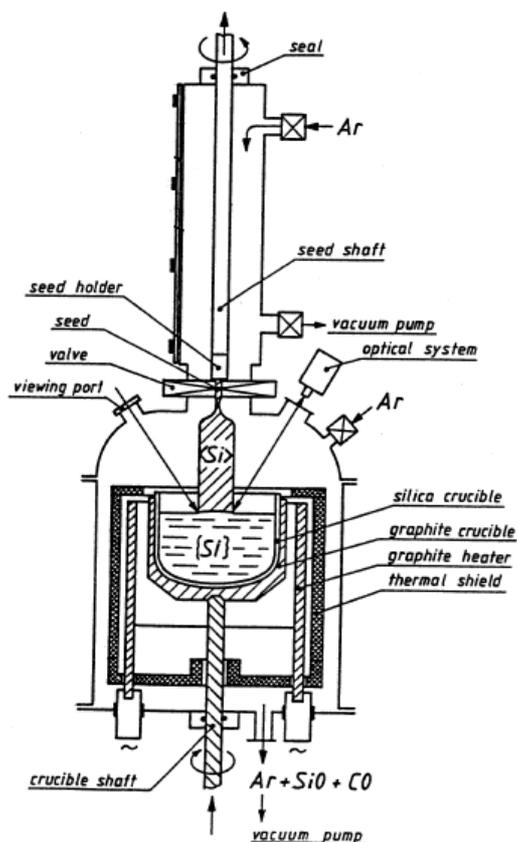


Bild III-2: Czochralski-Verfahren

Beim **Czochralski (CZ)**-Verfahren wird aus einer Silizium-Schmelze ein Einkristall gezogen. Wie beim FZ-Verfahren wird als Keimzelle für die Bildung der Kristallstruktur ein kleiner Siliziumeinkristall (genannt seed) verwendet.

Die Dopingatome, die zur Steuerung der Leitfähigkeit des Halbleiterbaumaterials in den Kristall eingebaut werden sollen, befinden sich dabei bereits in der Schmelze.

Das zugeführte Argon dient als Schutzgas und zur Abführung des aus der Schmelze austretenden CO und SiO.

### III.3 Eigenschaften von Silizium

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Daten des Werkstoffs Silizium aufgelistet, die u.a. für die Probenpräparation wichtig sind (aus [SCHAU91, PSE-VCH] ).

ausgewählte physikalische Eigenschaften bei Raumtemperatur von 300 K	
Konzentration	$5,0 \times 10^{22}$ Atome/cm <sup>3</sup>
Kristallstruktur	Diamant
PSE	IV. Hauptgruppe
Atomgewicht	28,09 u
Dichte	2,33 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt	1415°C
Gitterkonstante	5,43 Å
Bandabstand	1,12 eV
intrinsische Ladungsträgerkonzentration	$1,45 \times 10^{10}$ /cm <sup>3</sup>
intrinsischer spezifischer Widerstand	$2,3 \times 10^5$ Ω·cm

Tabelle III-1: Eigenschaften von Silizium

#### III.3.1 Kristallstruktur des Silizium

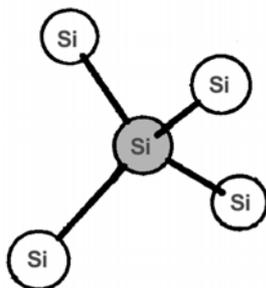


Bild III-3: Si-Atom mit Bindung zu den vier nächsten Nachbarn

Das Siliziumatom im Kristallgitter liegt im Zustand der  $sp^3$ -Hybridisierung vor, wodurch es von den Orbitalen seiner vier Valenzelektronen tetraedisch umgeben ist. Diese Struktur setzt sich auf die Anlagerung der Gitteratome fort: jedes Si-Atom ist tetraedisch von vier Nachbaratomen umgeben. Bei der Bindung handelt es sich aufgrund der Homogenität der Atome um eine kovalente Bindung, wodurch sich die große Härte des Materials erklärt.

Die so entstehende Gitterstruktur tritt auch im Diamant auf, welcher durch  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff gebildet wird, und trägt daher die Bezeichnung **Diamantstruktur**.

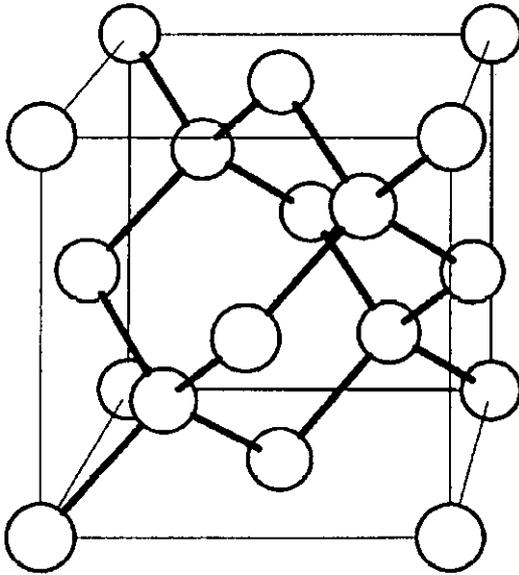


Bild III-4: Diamantstruktur

Bei der Diamantstruktur handelt es sich um ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit zweiatomiger Basis. Dabei ist das zweite Basisatom gegenüber dem ersten entlang der Raumdiagonale um ein Viertel dieser verschoben.

### III.3.2 Das Probenmaterial

Für die meisten Messungen wurde hochreines Silizium der Firma Silchem, Dresden, verwendet. Dabei handelt es sich um nominell undotiertes, intrinsisches Material (spezifische Widerstand war nach Herstellerangaben größer als  $5 \text{ k}\Omega\text{cm}$ ), welches mit dem FZ-Verfahren hergestellt wurde. Die gelieferten Wafer verfügten über eine (100)-Oberfläche und wurden mit Hilfe einer Diamant-Drahtsäge entlang bekannter  $\langle 110 \rangle$ -Kristallachsen in Proben mit jeweiligen Größen von typischerweise  $4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  oder  $9 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  zersägt.

Zu Referenzzwecken wurde ebenfalls in Silizium gemessen, welches mit Bor bzw. mit Phosphor dotiert war:

Bezeichnung	Dotierung	Typ	Orientierung der Oberfläche	spezifischer Widerstand	Herstellung
u-Si	– keine – undotiert	intrin- sisch	100	$>5 \text{ k}\Omega\text{cm}$	FZ
p-Si	Bor	p	100	$>100 \Omega\text{cm}$	CZ
n-Si	Phosphor	n	110	k.A.	CZ

Tabelle III-2: Auflistung der Probenmaterialien

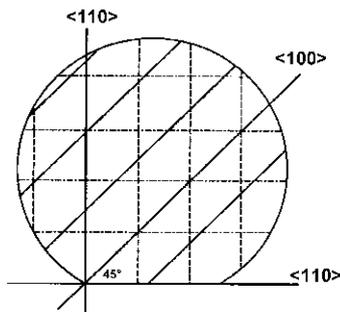


Bild III-5: Waferstruktur  
Lage der Kristallachsen in der Ebene eines Wafers mit (100)-Oberfläche

Die kommerziell erhältlichen, an sich kreisrunden Wafer sind zur Kennzeichnung der Kristallachsen üblicherweise entlang einer  $\langle 110 \rangle$ -Achse angeschnitten.

Im Falle eines (100)-Wafers liegen die  $\langle 100 \rangle$  und die  $\langle 110 \rangle$ -Hauptachsen in der Oberflächenebene (siehe Bild).

Im Falle eines (110)-Wafers (ohne Bild) liegen die drei Hauptachsen  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  in der Oberflächenebene.

Entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Achsen lassen sich Si-Wafer aufgrund ihrer Diamantstruktur besonders leicht spalten.

Für die PAC-Orientierungsmessungen eignen sich aufgrund der Detektor- und Kristallachsengeometrien besonders Proben mit einer (100)-Oberfläche und  $\langle 110 \rangle$ -Längskanten.

### III.4 Ionen-Implantation des Probenmaterials

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von verschiedenen Isotopen in die Proben implantiert: stabiles Helium zur Erzeugung von Kavitäten, radioaktive Isotope als PAC- oder Diffusionstracer-Sonden zur Untersuchung der Kavitäten, sowie diverse stabile Isotope als bewusst eingebrachte Verunreinigungen, deren Einfangen (Gettern) durch die Helium-induzierten Kavitäten beobachtet werden sollte.

Fast alle Implantationen wurden am Bonner Radioisotopenseparator [FREI77] durchgeführt, einige  $^{111}\text{In}$ -Implantationen wurden (aufgrund von Umbauarbeiten in Bonn) am Radioisotopen-Implanter in Göttingen durchgeführt. Das Radioisotop  $^{77}\text{Br}$  wurde an der ISOLDE in CERN implantiert.

#### III.4.1 Wahl der Implantationsenergien

Im Folgenden wird die Wahl der Implantationsenergie für  $^{111}\text{In}$  und  $^4\text{He}$  erläutert, da mit dieser Kombination die grundlegenden und die meisten Messungen durchgeführt wurden.

Die in Bonn mögliche, maximale Einschussenergie für einfach geladene Ionen liegt bei 155-160 keV. Nach Berechnungen mit dem Simulationsprogramm TRIM [BIER80] ergibt eine Implantation von  $^{111}\text{In}$ -Atomen in Silizium mit einer Energie von 160 keV

eine etwa Gaußförmige Verteilung, deren Konzentrationsmaximum in einer Tiefe von 810 Å liegt mit einer Standardabweichung von  $\pm 244$  Å (siehe Bild III-6).

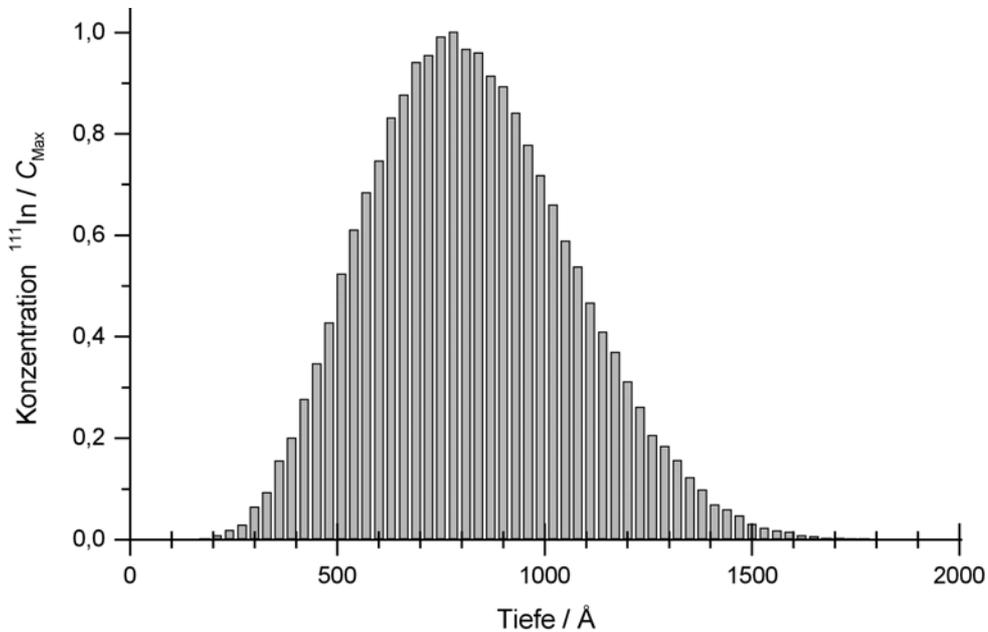


Bild III-6: Grafische Darstellung einer TRIM-Kalkulation für die Implantation von  $^{111}\text{In}$ -Atomen mit einer Energie von 160 keV. Kalkulationsergebnisse laut TRIM:  
Ion Average Range = 810 Å    Stragglng = 244 Å

Da die leichten Heliumatome ( $A=4$ ) bereits mit geringen Implantationsenergien in wesentlich größere Tiefen zur Ruhe kommen werden, muss ihre Einschussenergie so angepasst werden, dass es zu einem maximalen Überlapp zwischen der Region mit den Radioisotopen und dem Entstehungsbereich der Kavitäten kommt.

Die Konditionen für das Entstehen von Kavitäten nach Heliumimplantation sind von mehreren Arbeitsgruppen bereits untersucht worden [RAINERI00, FICHT97, MEYERS95]. Dabei wurde vorwiegend mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) gearbeitet. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung, dass die Kavitäten nicht am Implantationsmaximum, sondern näher zur Oberfläche entstehen [RAINERI00a] (siehe auch Abschnitt III.5, speziell Bild III-10).

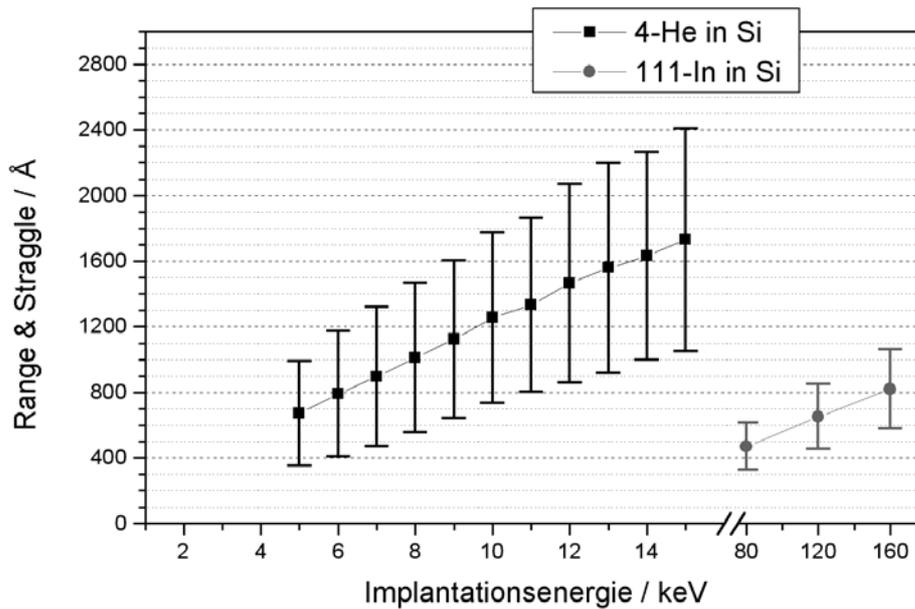


Bild III-7: Für die verschiedene Energien wurden jeweils die Implantationsreichweite und -streuung von 4-Helium-Atomen (links, Symbol ■) und von  $^{111}\text{In}$ -Atomen (rechts, Symbol ●) mit TRIM kalkuliert.

Zur Vermeidung von Interaktionen mit der Oberfläche ist eine möglichst große Implantationstiefe erwünscht, d.h. für  $^{111}\text{In}$  wird auf die maximale Energie von 155-60 keV zurückgegriffen. Wie aus Bild III-7 ersichtlich wird, ist daher eine Implantationsenergie von 10-11 keV für die Heliumatome ideal. Zur besseren Vergleichbarkeit mit bereits erfolgten Untersuchungen wurde 10 keV gewählt.

### III.4.2 Wahl der Implantationsdosen

#### ...bei Radioisotopen:

Bei den Implantationen von radioaktiven Isotopen, die als Messsonden dienen, ist der maßgebende Parameter in erster Linie die Aktivität, die in eine Probe implantiert wird. Die Implantationsdosis sollte dabei möglichst niedrig sein, um Strahlenschäden gering zu halten und so ein möglichst vollständiges Ausheilen des Siliziumkristalls durch späteres Erhitzen zu erlauben. Oft wird daher nur eine nicht zu überschreitende Dosis als Obergrenze für die Implantation angegeben. Bei den 160 keV  $^{111}\text{In}$ -Implantationen wurde z.B.  $D^{111} \leq 2 \times 10^{13}$  Ionen/cm<sup>2</sup> als Richtwert. Typischerweise lagen hier die Dosen zwischen  $D^{111} = 1 \times 10^{12}$  Ionen/cm<sup>2</sup> und  $D^{111} = 15 \times 10^{12}$  Ionen/cm<sup>2</sup> für die  $^{111}\text{In}$ -Implantation.

#### ...bei stabilen Atomen:

Hier legt die gewünschte maximale Konzentration bei gegebener Implantationsenergie die Anzahl der Ionen fest, die pro cm<sup>2</sup> in den Siliziumkristall implantiert werden sollen.

Für die Bildung von Kavitäten nach der Implantation von Helium hat sich gezeigt [RANERI95], dass eine Mindestkonzentration im Implantationspeak von

$C_P=(3,5\pm 1)\times 10^{20}$  He/cm<sup>3</sup> zur Bildung von kleinen Bubbles (gasgefüllte Höhlen), aus denen sich dann die Kavitäten bilden, nötig ist.

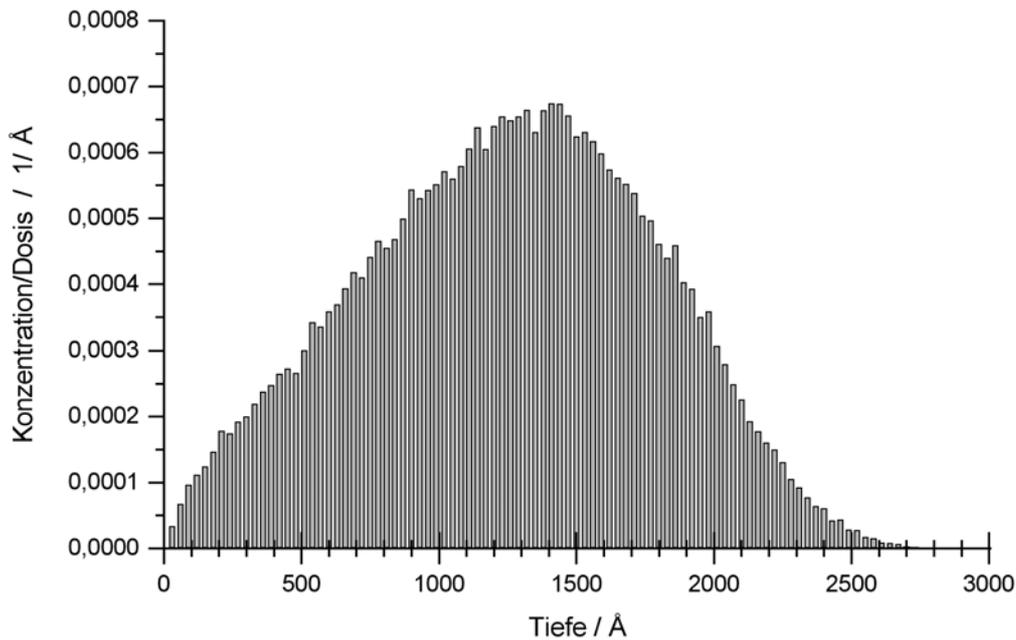


Bild III-8: Grafische Darstellung einer TRIM-Kalkulation für die Implantation von 4-Helium-Atomen mit einer Energie von 10 keV.

Kalkulationsergebnisse laut TRIM:

Ion Average Range = 1239 Å; Stragling = 529 Å

Für eine Implantationsenergie von 10 keV ergibt sich nach TRIM-Kalkulation im Implantationspeak ein Verhältnis von Konzentration  $C_P$  zur Dosis  $D$  der Größe  $Y_P=C_P/D=6,5\times 10^{-4}$  Å<sup>-1</sup> =  $6,5\times 10^{+4}$  cm<sup>-1</sup>. Damit berechnet sich die nötige minimale Helium-Dosis bei 10 keV zu:

$$D_{\min}=C_P/Y_P=((3,5\pm 1)\times 10^{20}\text{ Atome/cm}^3)/(6,5\times 10^4\text{ cm}^{-1})\approx 0,6\times 10^{16}\text{ Atome/cm}^2.$$

Neben dieser He-Minimaldosis wurden darüber hinaus Proben mit  $D_{\text{mitt}}=2\times 10^{16}$  Atomen/cm<sup>2</sup> und mit  $D_{\text{max}}=6\times 10^{16}$  Atomen/cm<sup>2</sup> implantiert, um den quantitativen Einfluss des Helium zu verifizieren.

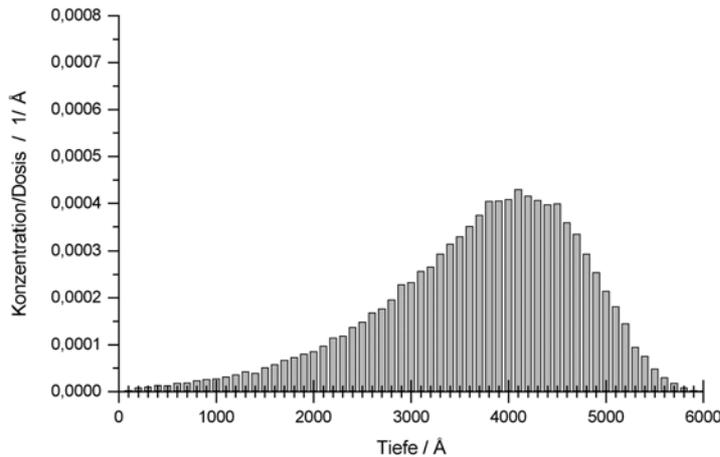


Bild III-9:

Grafische Darstellung einer TRIM-Kalkulation für die Implantation von 4-Heliumatomen mit einer Energie von 40 keV.

Kalkulationsergebnisse laut

TRIM:

Ion Average Range = 3649 Å;

Stragglng = 1023 Å

Für eine He-Implantationsenergie von 40 keV kann analog eine untere Grenze von  $D_{\min} = 0,9 \times 10^{16}$  Atome/cm<sup>2</sup> für die Dosis errechnet werden (siehe Messungen in Abschnitt 0).

### III.5 Beobachtungen über die Kavitätenbildung nach Heliumimplantation

Aufgrund des großen Interesses an der Getterfähigkeit von Helium-induzierten Kavitäten finden sich in der Fachliteratur mannigfaltige Berichte über Untersuchungen, die sich mit dem Verhalten von Helium in Silizium befassen.

Dabei wurden viele dieser Untersuchungen mit höheren Helium-Implantationsenergien als für diese Arbeit möglich durchgeführt. Typische Energien sind dabei 20, 40 und 100 keV. Daher lassen sich die entsprechenden Ergebnisse nur qualitativ, selten jedoch quantitativ verwenden.

Ab Initio Molekular-Dynamik-Computerberechnungen, durchgeführt von Alatalo et al. [ALATA92], weisen auf folgendes Verhalten hin:

1. Helium löst sich im Silizium unter Besetzung der T<sub>d</sub>-Plätze (tetraedische Zwischengitterplätze). Der Prozess ist endotherm mit einer Enthalpie von  $\Delta H = +0,82$  eV.
2. Helium diffundiert entlang eines Zick-Zack-Pfades über hexagonale und tetraedische Plätze. Die Aktivierungsenergie beträgt  $\epsilon = 0,96$  eV.
3. Die Heliumdiffusion interagiert mit dem Siliziumgitter nicht wesentlich.
4. Helium auf benachbarten T<sub>d</sub>-Plätzen hat die Tendenz zum Clustern, mit einem Energiegewinn von  $W = -0,04$  eV pro Helium-Atom.

5. Helium in einer Leerstelle ( $V = \text{Vacancy}$ ) verlässt diese und geht auf einen Zwischengitterplatz, der nicht in der unmittelbaren Nachbarschaft einer Leerstelle liegt.
6. Hingegen löst sich He exotherm in einer Doppelleerstelle [ESTREI97].

Die Werte der Punkte 1 bis 4 wurden empirisch bestätigt [CERO00].

Die Entstehung von Kavitäten nach He-Implantation ist ein Wechselspiel zwischen dem eingebrachten Helium und den dabei erzeugten Leerstellen. Die Lösung von Gasen in Festkörpern ist stark endotherm. Besteht gleichzeitig ein großer Überschuss an Leerstellenartigen-Defekten, so ist es energetisch günstiger, dass sich diese zu Kavitäten zusammenfinden, in welchen das Gas aufgenommen wird.

Die implantationsbedingte Erzeugungsrate von Frenkelpaaren, wobei ein Si-Gitter-Atom auf einen Zwischengitterplatz geht und eine Leerstelle entsteht, ist relativ groß: bei einer Einschussenergie von 10, 20 oder 40 keV beträgt sie 79, 108 oder 133 pro He-Atom [CERO00].

Dabei liegen die Zentren der jeweiligen Leerstellenkonzentrationen nach TRIM etwa bei 860 Å, 1760 Å oder 3170 Å für 10, 20 oder 40 keV.

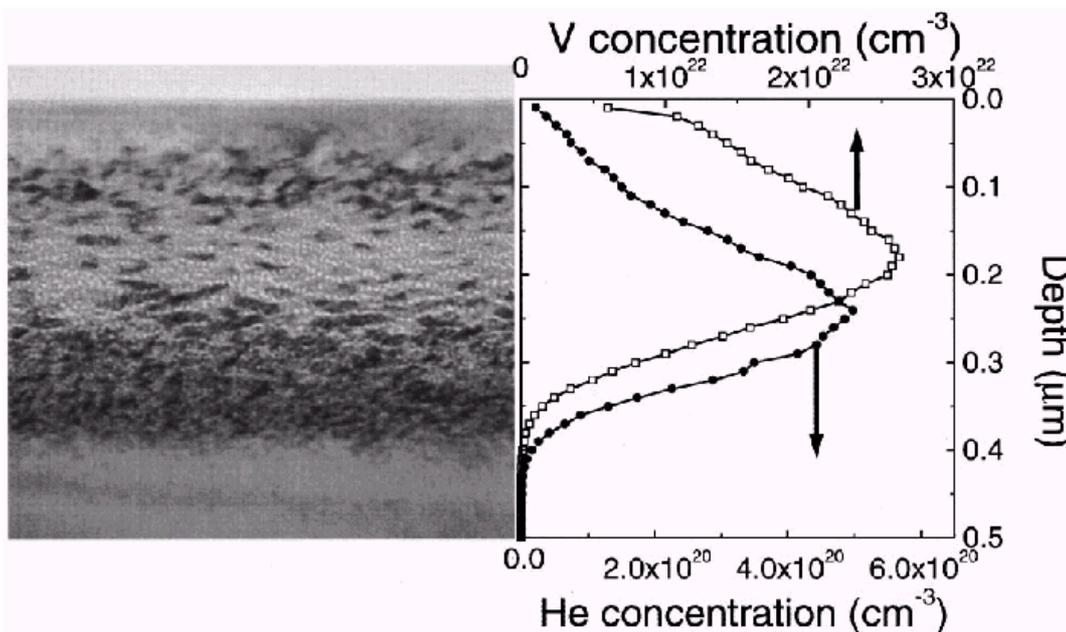


Bild III-10: TEM-Bild einer Probe direkt nach Helium-Implantation mit 20 keV und einer Dosis von  $1 \times 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup>. Rechts die kalkulierte Verteilung von Helium und Leerstellen. [RAINER100a]

Thermal-programmed-Desorption (Spectra) Messungen [CORNI97], bei denen die Desorption des Helium nach unterschiedlich stark dosierten Implantationen gemessen

wurde, lassen zwei unterschiedliche Effusionsphänomene erkennen: bei allen außer bei einer stark implantierten Probe findet zwischen 250°C und 450°C die erste Effusion von Helium statt. Zu einer zweiten Effusion kommt es ab 550°C nur bei den stark mit Helium implantierten Proben (Daten siehe Bild III-11).

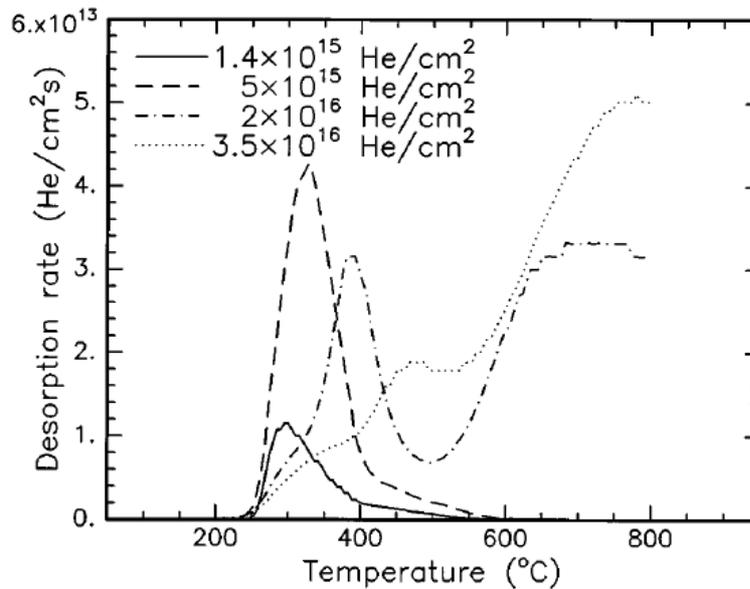


Bild III-11: TPD-Spektrum für Si:He-Proben nach der Implantation verschieden starker Dosen mit  $E=20$  keV. Während bei niedrig implantierten Proben ( $D=1,4$  und  $2 \times 10^{15}$  Ion/cm<sup>2</sup>) nur im Temperaturbereich zwischen 250-450°C Helium freigesetzt wird, ist dieses bei höher implantierten Proben ( $2$  und  $3,5 \times 10^{16}$  Ion/cm<sup>2</sup>) noch einmal bei hoher Temperatur ( $>550^\circ\text{C}$ ) der Fall [CORNI97].

Aus diesen Beobachtungen lässt sich dreierlei ableiten:

1. Das Helium diffundiert aus zwei unterschiedlichen Umgebungen aus. Zwischen 250–450°C verlässt das im Zwischengitter befindliche Helium die Proben. Höhere Temperaturen sorgen für ein Ausdiffundieren von Helium, das in Kavitäten eingebaut wurde.
2. Bei niedrigen He-Dosen kommt es zu keiner Bildung von Kavitäten, wie bei den ersten beiden Proben zu erkennen ist.
3. Bei zunehmender Dosis tritt der Anteil von Helium im Zwischengitter gegenüber dem Anteil an He in Kavitäten immer stärker zurück.

Dementsprechend kann bei weiteren Betrachtungen unterschieden werden zwischen **niedriger** und **hoher** Heliumdosis. Für beide Bereich gelten folgende Mechanismen [CERO00]:

1. Mobiles Helium driftet zu Leerstellenclustern, während im Gegenzug mobile Einfach- und Doppel-Leerstellen zu den Heliumclustern driften. Diese Driftbewegungen kommen zustande durch die gegenseitige Anziehung, die aus dem zusammengedrückten Siliziumgitter um das Helium (atomar oder geclustert) herum und dem gedehnten Gitter um die Leerstellen (einzeln oder geclustert) herum entsteht.
2. Unabhängig von der He-Dosis ist die mittlere Eindringtiefe des Heliums größer als das Maximum der Leerstellen.
3. Der erzeugte Strahlenschaden steigt mehr als linear mit der Dosis.

Bei **niedriger Dosis** ist die Menge der erzeugten Leerstelle zum Gettern des Heliums nicht ausreichend. Helium und Leerstellen formen ihre Cluster in räumlich getrennten Tiefen.

Mit steigender Temperatur verschwinden kleinere Leerstellencluster, vor allem im Bereich der Oberfläche, während im Bereich der maximalen Leerstellenproduktion die Größe der Cluster zunimmt (PAS-Messungen).

Bei weiter zunehmender Temperatur zersetzen sich die Heliumcluster und das Helium driftet zu den relativ stabilen Leerstellencluster (zu sehen mit ERDA, RBS und XRD). Diese Strukturen sind Positronen-blind, d.h. das entsprechende PAS-Signal verschwindet.

Wird die Temperatur weiterhin erhöht, so kommt es zur Ausdiffusion des Helium und einer Reduktion der Gitterspannung (ERDA, RBS und XRD-Messungen), während leere Leerstellencluster zurückbleiben. Zuletzt verflüchtigen sich die Leerstellencluster über die Oberfläche unter Zurücklassung eines perfekten Kristalls (PAS und TEM).

Bei **hoher Dosis** steigt die Konzentration der Leerstellencluster im Bereich der Heliumkonzentration so stark an, dass eine ausreichende Zahl von Leerstellencluster mit einer Heliumatmosphäre umgeben sind. Dadurch kommt es bereits vor thermisch bedingten Prozessen zu einer Dekorierung von Leerstellenclustern mit Helium (Bild III-12 a).

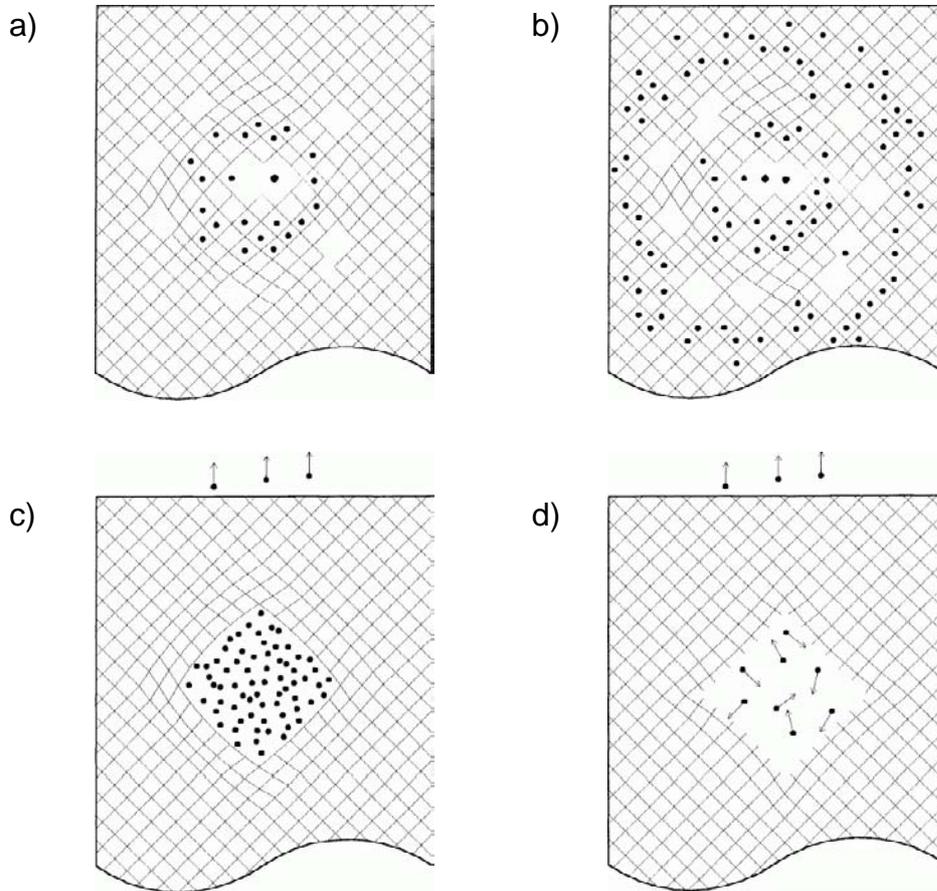


Bild III-12: Skizzenhafter Ablauf der Kavitätenbildung [CERO00]

Wird die Probe dann geheizt, lösen sich kleinere Leerstellencluster in der Nähe der Oberfläche auf, während Einzel- und Doppelleerstellen zu den Helium-dekorierten Clustern diffundieren und dort eine Schale um diese formen (Bild III-12 b).

Weiteres Heizen erzeugt zuerst die Auflösung der Heliumcluster, gefolgt von der Auflösung der größeren, nicht mit Helium dekorierten Leerstellencluster. Dadurch entstehen möglicherweise verschiedene Schalen um die ursprünglichen, Helium-dekorierten Leerstellencluster. Diese Schalen bestehen abwechselnd aus gestauchten und gedehnten Spannungsbereichen (Bild III-12 c), wohingegen der Kern mechanisch schwach ist.

Ab einem gewissen Punkt ist zu erwarten, dass es zu einem Zusammenbruch dieser Struktur kommt, welcher in einer Umformung des Leerstellen-Clusters zu einer Kavität resultiert (Bild III-12 d).



In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten nuklearen Eigenschaften von  $^{111}\text{In}$  noch einmal dargestellt:

Mutterisotop	$^{111}\text{In}$	
Tochterisotop	$^{111}\text{Cd}$	
Halbwertszeit des Mutterisotop	$T_{1/2}=2,8 \text{ d}$	[FIRE96]
Halbwertszeit des Zwischenniveaus	$t_{1/2}=85 \text{ ns}$	[FIRE96]
Spin und Parität des Zwischenniveaus	$5 / 2 +$	[FIRE96]
Quadrupolmoment des Zwischenniveaus	$Q=0,83(13) \text{ barn}$	[SCH-WEI97]
Energien der Kaskade	$E(\gamma_1)=171 \text{ keV}$ $E(\gamma_2)=245 \text{ keV}$	[FIRE96]
Anisotropiekoeffizienten der Kaskade	$A_{22}=-0,180$ $A_{44}=+0,002$ $A_{24}=-0,204$ $A_{42}=-0,001$	[SCH-WEI97]

Tabelle IV-1: Eigenschaften der PAC-Sonde  $^{111}\text{Indium}$

Angenehm ist auch, dass im Zerfallsspektrum des  $^{111}\text{In}$  keine weiteren Zerfälle mit großer Intensität oder (zur  $\gamma\gamma$ -Kaskade) benachbarten Energien auftreten. Durch ersteres wird eine Blockierung des Detektorsystems durch nicht relevante Ereignisse ausgeschlossen. Durch zweites wird das Entstehen der zufälligen bzw. falschen Koinzidenzen vermindert bzw. verhindert. Diese Effekte spielen z.B. bei der Messung mit  $^{77}\text{Br}$  (siehe S. 111ff) eine nicht zu vernachlässigende Rolle.

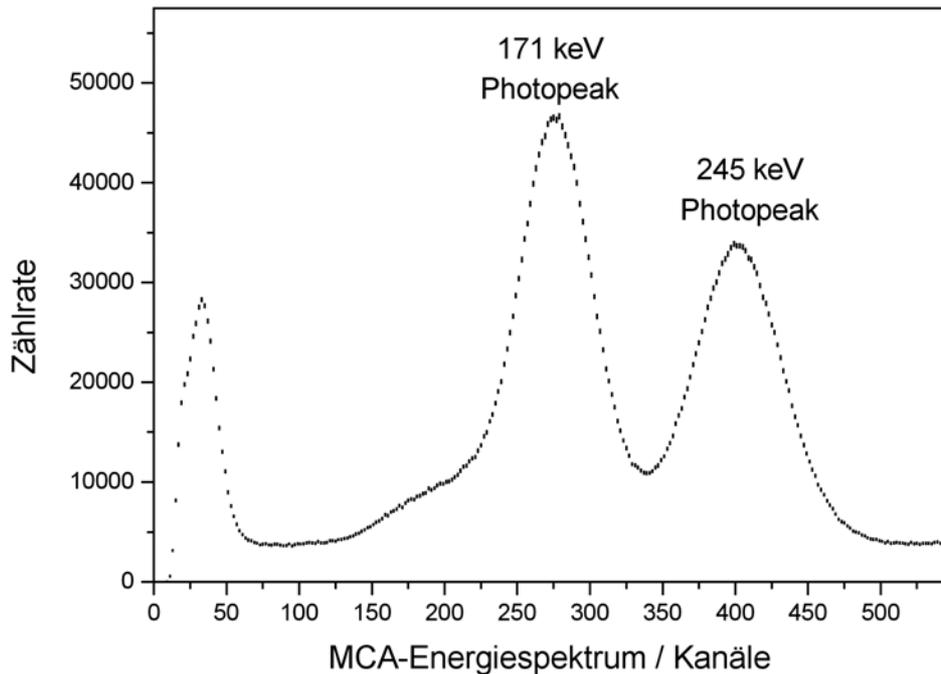


Bild IV-2: Energiespektrum des Radioisotops  $^{111}\text{In}$  aufgenommen mit einem  $\text{BaF}_2$ -Szintillationsdetektor. Da die Photopeaks der  $\gamma$ -Kaskade getrennt und ohne Konkurrenz auftreten, erübrigt sich beim Indium zum Einstellen der PAC-Messgrenzen eine Energieeichung (hier  $E=0,592 \text{ keV/ch} \cdot \text{Kanal-Nr.} - 7,6 \text{ keV}$ ).

## IV.2 Verarbeitung von $^{111}\text{In}$

Bei der Implantation von  $^{111}\text{In}$  am Bonner Isotopenseparator wurden zwei mögliche Produktionswege beschrieben:

1. Das  $^{111}\text{In}$  wurde in Form von trägerfreiem  $^{111}\text{InCl}_3$  von NEN-Life Science gekauft. In einer Ionen-Plasma-Quelle zersetzt sich dieses, wobei die  $^{111}\text{In}$ -Atome durch Stoßionisation im Plasma positiv geladen werden. durch die anliegenden Hochspannung werden diese  $^{111}\text{In}^+$ -Ionen extrahiert und beschleunigt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass dabei auch ein hoher Prozentsatz von (herstellungsbedingt vorhandenem)  $^{111}\text{Cd}$  ionisiert und implantiert wird, da  $^{111}\text{Cd}^+$ - und  $^{111}\text{In}^+$ -Ionen aufgrund ihrer identischen Massenzahl vom Separator nicht getrennt werden können. Dadurch wird eine hohe Implantationsdosis bzgl. der Masse 111 erreicht, wobei aber nur ein geringer Prozentsatz aus radioaktive  $^{111}\text{In}$ -Atome besteht. Diese wiederum führt einerseits zu einer Kontamination der Probe durch Cadmium, andererseits wird dadurch die zulässige Implantationsdosis, unterhalb derer Strahlenschäden i.A. noch ausheilbar sind, in Relation zur nötigen Aktivität früher erreicht.

Daher wurde von mir nach Möglichkeit ein anderer Produktionsweg genutzt:

2. Durch die Bestrahlung einer Silberfolie (typische Dicke von  $100\ \mu\text{m}$ ) mit  $\alpha$ -Teilchen kommt es bei den  $^{109}\text{Ag}$ -Atomen, aus denen Silber zu 48,2% besteht, zu einer Kernreaktion gemäß



Die so mit  $^{111}\text{In}$  versetzte Silberfolie wird nun in den Ofen einer Oberflächen-Ionenquelle eingefüllt. Beim Erhitzen tritt das Indium aus der Folie aus und wird durch den Kontakt mit den heißen Wolframflächen der Ionenquelle positiv ionisiert (Oberflächen-Ionisation). Da die Ionisierungsenergie von Cadmium (8,993 eV, [PSE-VCH]) höher als die von Indium (5,786 eV, [PSE-VCH]) ist, wird die Bildung von Cd-Ionen bei der Oberflächenionisation stark diskriminiert.

Durch diesen Produktionsweg konnten Proben von hoher Aktivität mit geringer Implantationsdosis hergestellt werden.

Neben dem physikalischen Vorteil der Cd-Diskriminierung war ein nicht unerhebliches Plus die angenehmere und sicherere Handhabung der wischfesten, Indiumversetzten Silberfolie gegenüber dem Umgang mit der flüssigen, radioaktiven  $^{111}\text{InCl}_3$  Lösung. Dieses ins Besondere unter dem Aspekt, dass im Rahmen dieser Arbeit fast alle Präparations- und Produktionsschritte von mir selbst durchgeführt wurden.

Die  $\alpha$ -Bestrahlung der Silberfolie wurde am Bonner Isochronzyklotron des ISKP's durchgeführt ( $E_\alpha=33\ \text{MeV}$ ,  $t=84\ \text{h}$ ,  $I_\alpha=1,5 - 2,5\ \mu\text{A}$  (gewünscht  $2,5\ \mu\text{A}$ ), Ende der Bestrahlung ca. 2,5 Tage vor Weiterverarbeitung der Silberfolie). Leider stand das Zyklotron jedoch aufgrund von gelegentlichen technischen Störungen nicht fortwährend zur Verfügung.

## IV.3 Das Messprogramm

### IV.3.1 Der Ausgangspunkt: $^{111}\text{In}$ in Silizium ungestört eingebaut

Sind bei einer Implantation von Indium in einen Siliziumkristall die Strahlenschäden nicht zu groß, so kann der Kristall durch Erhitzen (Tempern) zur Rekristallisation der zerstörten Implantationsbereiche gebracht werden (Annealing). Dabei werden die Indiumatome auf substitutionellen Gitterplätzen eingebaut, auf denen sie aufgrund der Gittersymmetrie keinen EFG erfahren. Geeignete Temperbedingungen für Silizium sind z.B. eine Erhitzung auf  $900^\circ\text{C}$  für einen Zeitraum von 30 sec (oder mehr). Während des Temperns wird die Probe mit dem Schutzgas Stickstoff umspült. Für dieses Tempern steht eine Rapid-Thermal-Annealing (RTA)-Anlage zur Verfügung [MARX90, MÖLL92].

Wird eine derartige Prozedur mit  $^{111}\text{In}$  durchgeführt und die Silizium-Probe nach dem Annealing in einer PAC-Apparatur gemessen, so zeigt sich die Güte des Ausheilens im PAC-Spektrum wie folgt:

- Wiggles (also eine Frequenzmodulation) sind nicht zu beobachten, da aus  $\text{EFG}=0$  und somit  $V_{zz}=0$  die Störfrequenz  $\omega=0$  MRad/s folgt (siehe Theorie)
- wenn alle  $^{111}\text{In}$ -Atome in eine ungestörte Gitterumgebung eingebaut sind, wird die effektive Anisotropie erreicht und über das ganze Spektrum beibehalten (sogenannte Flat-Line, vergleiche Fall 1 in Bild II-8, S. 26)
- sind jedoch einige oder alle  $^{111}\text{In}$ -Atome in gestörten Gitterumgebungen eingebaut, was z.B. bei einem nicht vollständigen Ausheilen aufgrund zu großer Strahlenschäden zustande kommen kann, so kommt es im Spektrum zu einem exponentiellen Absinken der Anisotropie mit der Zeit (vgl. Fall 3 in Bild II-8).

Ein reales Beispiel für den mittleren Fall findet sich in Bild IV-3.

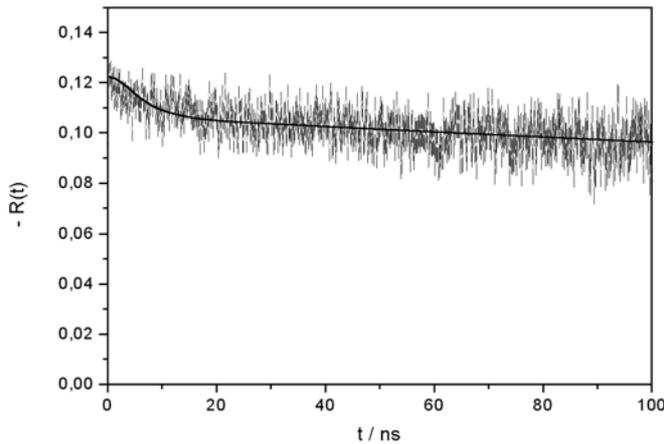


Bild IV-3: u-Si mit  $^{111}\text{In}$  implantiert, bei  $900^\circ\text{C}$  für 30 sec unter  $\text{N}_2$  annealed. Mit 4-Detektoranlage in  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung gemessen, Abstand Probe-Detektor 1,5 cm.

Der Fit ergibt, dass auf 85(2)% der  $^{111}\text{In}$ -Atome eine EFG=0 mit verschwindender Dämpfung einwirkt, auf die restlichen 15(2)% wirkt eine Frequenzverteilung um Null.

Kommt es nun zu einer Interaktion zwischen den Indium-Atomen und den Helium-induzierten Kavitäten, so sollte sich dieses als deutliche Abweichung von obigem Trivialfall bemerkbar machen.

#### IV.3.2 Das Ergebnis: $^{111}\text{In}$ in (mit Kavitäten versetztem) Silizium eingebaut

Um es gleich vorwegzunehmen, bei den durchgeführten Probenpräparationen und PAC-Messungen konnte nach die  $^{111}\text{In}$ -Atome so in das mit Kavitäten versetzte Silizium eingebaut werden, dass sich zwei verschiedene EFGs und daraus folgenden zwei verschiedene neue Umgebungen der Indiumatome erkennen ließen.

Diese beiden Umgebungen werden im folgenden mit A und B bezeichnet.

Für Platz A ergeben die Fit's folgende feststehenden Größen

$\omega_A=394 \text{ MRad/s}$	$\nu_{QA}=418 \text{ MHz}$	$V_{zzA}=2,08 \times 10^{15} \text{ V/cm}^2$	$\eta_A=0,17$
-------------------------------	----------------------------	----------------------------------------------	---------------

und für Platz B analog

$\omega_B=381 \text{ MRad/s}$	$\nu_{QB}=404 \text{ MHz}$	$V_{zzB}=2,01 \times 10^{15} \text{ V/cm}^2$	$\eta_B=0,44$
-------------------------------	----------------------------	----------------------------------------------	---------------

Mit Platz C und  $\omega_C=0$  wird im weiteren der substitutionelle Gitterplatz von Indiumatomen bezeichnet.

Ein typisches Messspektrum, in dessen Fit sich die beiden Frequenzen wiederfinden, ist in Bild IV-4 dargestellt.

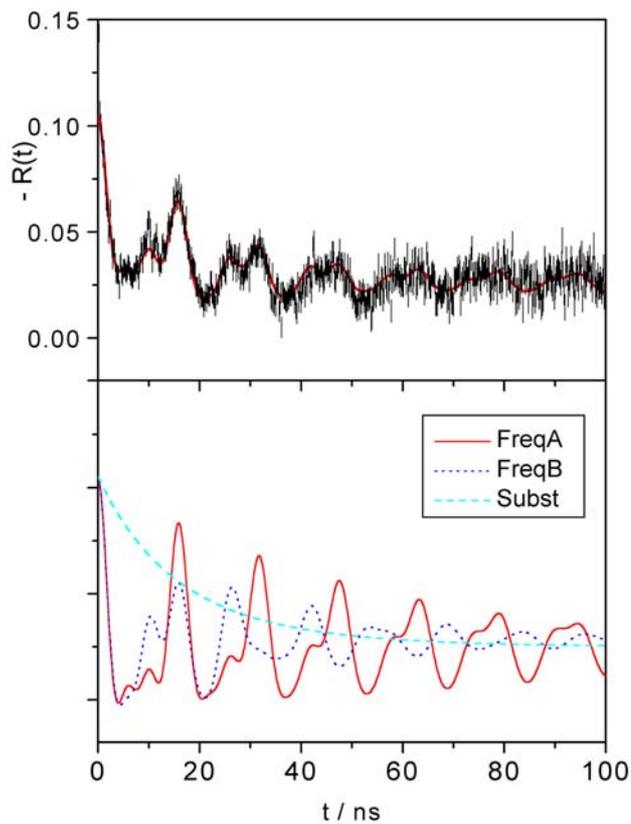


Bild IV-4: u-Si

- mit  $^{111}\text{In}$ , 160 keV, implantiert
- getempert  $900^\circ\text{C}$ , 10min,  $\text{N}_2$
- $6 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ , 10 keV implantiert
- getempert  $900^\circ\text{C}$ , 10min,  $\text{N}_2$
- mit 4-Detektor-App.,  
Abstand Probe–Det. = 1 cm,  
Orientierung  $\langle 110 \rangle$  gemessen.

Fitergebnis:

zu A: Anteil: 41%, Dämpfung=3%

zu B: Anteil: 37%, Dämpfung=5%

ungestört 22%, Dämpfung 5 MRad/s

Im oberen Graph sind die Messdaten und als durchgezogene Linie der gesamte Fit aufgetragen.

Im unteren Graph finden sich die nicht normierten Fitlinien zu A, B und den substitutionell eingebauten Atomen getrennt wieder.

In diesem Fall sitzen 41% der Sondenatome auf Plätzen des Typs A, 37% auf B-Plätzen und 22% auf substitutionellen Gitterplätzen.

Auf dem Weg zu diesem Ergebnis (und darüber hinaus) wurden eine Reihe von Messprogrammen durchgezogen, u.a. mit den folgenden Zielen

- Variation der He-Dosis und gleichzeitig
- Variation der Implantations- und Annealing-Reihenfolge (siehe S. 59ff.)
- Überprüfung der Orientierung der EFGs im Probe-Detektor-System (siehe S. 63ff)
- Temperprogramme (siehe S.68ff)
- Verifizierung der Ergebnisse durch die Verwendung von Argon anstelle von Helium (siehe S. 74ff)
- Verifizierung der Ergebnisse durch die Verwendung von n-Si und p-Si anstelle von undotiertem u-Si (siehe S. 78ff)
- Variation des Implantationsüberlapps (siehe S. 81ff).

Im Folgenden soll über die Ergebnisse dieser Programme berichtet werden.

## IV.4 Variation von Dosis sowie Implantations- und Temper-Folge

### IV.4.1 Vorüberlegung

Ziel dieses Teils der Arbeit war es zu ermitteln, ob sich die Bildung von Helium-induzierten Kavitäten in Silizium prinzipiell mit PAC beobachten lässt. Ideal wäre es, wenn die Sondenatome  $^{111}\text{In}$  bei oder nach der Bildung der Kavitäten auf deren inneren Wänden zur Ruhe kämen.

Nach den Überlegungen zu den Implantationsenergien (siehe S. 44) haben wir aus der Literatur die minimal notwendige Heliumdosis  $D_{\min}=0,6\times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> (bei  $E=10$  keV) errechnet. Da jedoch über die Interaktion zwischen Kavitäten und Indium-Atomen in Silizium keine Informationen vorliegen, wurden zudem weitere Proben mit jeweils um den Faktor 3 höheren Heliumdosen implantiert. Die vorgesehenen He-Dosen lauten somit

1.  $D_{\min}=0,6\times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup>
2.  $D_{\text{mitt}}= 2\times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> und
3.  $D_{\max}= 6\times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup>.

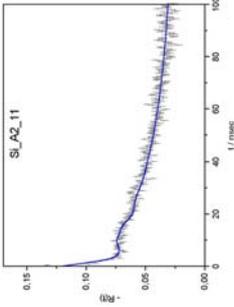
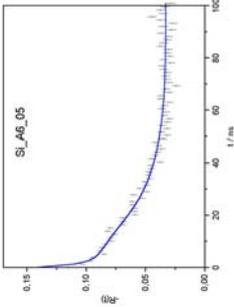
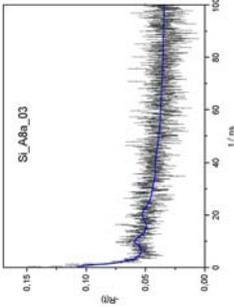
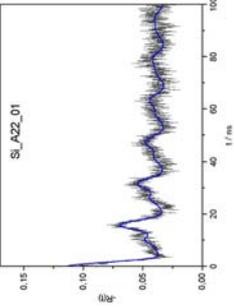
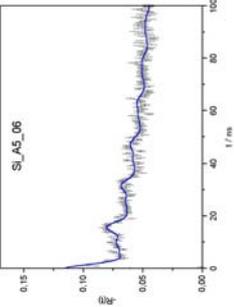
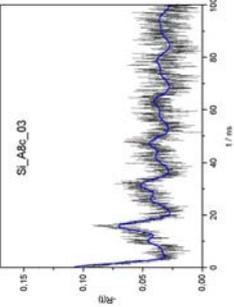
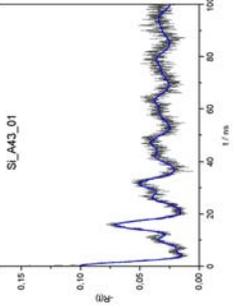
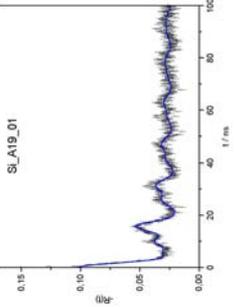
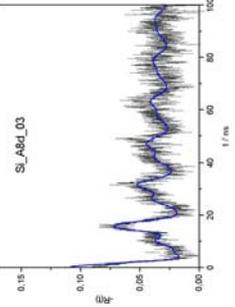
Bei der einfachsten Messung wurde erst Helium und dann  $^{111}\text{In}$  implantiert. Anschließend wurde der Kristall bei 900°C getempert, wodurch zum einen die Bildung der Kavitäten erreicht wurde [RANERI95], zum anderen wurden die implantationsbedingten Strahlenschäden ausgeheilt (vergl. Abschnitt IV.3.1).

Um weitere Informationen über die Mechanismen der Interaktion zwischen den sich bildenden bzw. den bereits gebildeten Kavitäten und den  $^{111}\text{In}$ -Atome erhalten, wurden Proben mit zwei weiteren Reihenfolgen aus Implantations- und Temperschritten behandelt und vermessen. Somit ergeben sich drei verschiedene Reihenfolgen:

1. Erst Helium-Implantation, kein Tempern (also noch keine Kavitätenbildung), dann In-Implantation, anschließend Tempern zur Kavitätenbildung (kurz He: $^{111}\text{In}$ :A).
2. Erst Helium-Implantation, dann Tempern (zur Kavitätenbildung) bei 900°C, dann Indium-Implantation, anschließend Tempern zum Ausheilen der Strahlenschäden (kurz He:A: $^{111}\text{In}$ :A).
3. Erst Indium-Implantation, dann Tempern zum Ausheilen der Strahlenschäden, dann Helium-Implantation, dann Tempern (zur Kavitätenbildung) bei 900°C (kurz  $^{111}\text{In}$ :A:He:A).

Mit den drei verschiedenen Dosen (s.o.) und den drei verschiedenen Sequenzen ergeben sich somit neun Kombinationen. Repräsentative Messungen und ihre Auswertungen sind im folgenden aufgeführt.

## IV.4.2 Spektren und Fitergebnisse

	Erst Helium, <b>kein</b> Indium, dann Tempern	Erst Helium, Tempern, dann Indium, Tempern	Erst Indium, Tempern, dann Helium, Tempern
Dosis Helium	$\text{Si:}^4\text{He:}^{111}\text{In:A}$	$\text{Si:}^4\text{He:A:}^{111}\text{In:A}$	$\text{Si:}^{111}\text{In:A:}^4\text{He:A}$
$6 \times 10^{15} \text{ He/cm}^2$			
$2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$			
$6 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$			

Dosis Helium	Erst Helium, <b>kein</b> Tempern, dann Indium, dann Tempern	Erst Helium, Tempern, dann Indium, Tempern	Erst Indium, Tempern, dann Helium, Tempern
	Si: <sup>4</sup> He: <sup>111</sup> In	Si: <sup>4</sup> He:A: <sup>111</sup> In	Si: <sup>111</sup> In:A: <sup>4</sup> He
$6 \times 10^{15}$ He/cm <sup>2</sup>	900°C 10 min $\omega_A$ und $\omega_B$ <b>nicht erkennbar</b> $\omega_C=0, f_C=64\%$ $\omega_I=382$ MRad/s, $f=32\%$ , $\delta=24\%$	900°C 10 min $\omega_A$ und $\omega_B$ <b>nicht erkennbar</b> $\omega_C=0, f_C=52\%$ $\delta_C=36$ MRad/s $\omega_I=0$ MRad/s, $f=48\%$ $\delta_I=500$ MRad/s	900°C 10 min $\omega_A$ und $\omega_B$ <b>nicht erkennbar</b> $\omega_C=0, f_C=26\%$ $\delta_C=26$ MRad/s $\omega_I=288$ MRad/s, $f=19\%$ $\delta_I=23\%$ $\omega_2=600$ MRad/s, $f=35\%$ $\delta_I=19\%$
$2 \times 10^{16}$ He/cm <sup>2</sup>	900°C 30 sec Site A: $f=32\%$ $\delta=3\%$ Site B: $f=41\%$ $\delta=15\%$ A+B: $f=73\%$	900°C 10 min Site A: $f=17\%$ $\delta=4\%$ Site B: $f=27\%$ $\delta=28\%$ A+B: $f=44\%$	900°C 10 min Site A: $f=34\%$ $\delta=3\%$ Site B: $f=38\%$ $\delta=10\%$ A+B: $f=72\%$
$6 \times 10^{16}$ He/cm <sup>2</sup>	900°C 10 min Site A: $f=51\%$ $\delta=3\%$ Site B: $f=32\%$ $\delta=6\%$ A+B: $f=83\%$	900°C 10 min Site A: $f=27\%$ $\delta=5\%$ Site B: $f=35\%$ $\delta=12\%$ A+B: $f=62\%$	900°C 10 min Site A: $f=48\%$ $\delta=5\%$ Site B: $f=40\%$ $\delta=8\%$ A+B: $f=88\%$

### IV.4.3 Diskussion

Bei keiner der Proben, die mit der minimalen Heliumdosis ( $0,6 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ ) bestrahlt worden sind, kann ein eindeutiger Einbau von  $^{111}\text{In}$ -Atomen auf wohldefinierten Plätzen beobachtet werden. Zu beobachten sind hingegen Frequenzverteilungen um  $\omega_C=0$ , was auf  $^{111}\text{In}$ -Atome in substitutionellen Gitterplätzen mit einer gestörten Umgebung schließen lässt. Außerdem treten weitere Verteilungen um Frequenzen auf, die auf stark gestörte Umgebungen schließen lassen.

Entweder reicht die Heliumdosis bei dem hier benutzten Silizium-Material nicht zur Erzeugung von Kavitäten aus, oder die Anzahl und Größen der so erzeugten Kavitäten genügt nicht zu einer Interaktion mit den  $^{111}\text{In}$ -Atomen. Ersteres ist wahrscheinlich, da die minimal notwendige Konzentration  $C_P=(3,5 \pm 1) \times 10^{20} \text{ He/cm}^3$ , aus der die Heliumdosis errechnet wurde (siehe S. 44f), mit einem großen Fehler behaftet ist.

Bei den höheren Dosen hingegen ist neben dem Einbau auf substitutionellen Gitterplätzen (bezeichnet mit C) der Einbau auf zwei weiteren Plätzen (bezeichnet mit A und B, siehe auch IV.3.2, S.56) zu beobachten. EFGs dieser Größenordnung und mit ähnlichen Asymmetrieparametern sind charakteristisch für  $^{111}\text{In}$ -Atome auf Si-Oberflächen ([KRAUSCH93], näheres in Abschnitt V.4). Daher gehen wir davon aus, dass hier die  $^{111}\text{In}$ -Atome auf inneren Oberflächen der Kavitäten sitzen, wobei sie zwei unterschiedliche Plätze einnehmen.

Dieser Effekt wurde in Metallen bereits beobachtet: die Kavitätenbildung wird hier durch In-Atome gefördert, die In-Atome lagern sich auf deren inneren Oberflächen ab [SCHUM87].

Die Variation von Implantations- und Temperreihenfolge ergibt, dass der Einbau der  $^{111}\text{In}$  auf den Plätzen A und B vor allem dann stattfindet, wenn die Indiumatome bei der Entstehung der Kavitäten bereits im Entstehungsbereich präsent sind. Dieses sind die Fälle Si:In:A:He:A sowie Si:He:In:A. Bei der Reihenfolge Si:He:A:In:A hingegen, bei der die Indiumatome erst nach der Kavitätenbildung implantiert werden, sind die entsprechenden Anteile  $f_A$  und  $f_B$  wesentlich geringer. Weitere Aufschlüsse gibt die Beobachtung, dass auch bei der Reihenfolge Si:He:A:In:A ein hoher Anteil von Indium-Atomen in die Kavitäten eingebaut werden kann, in dem man mit höheren Temperaturen ( $1000^\circ\text{C}$  bzw.  $1100^\circ\text{C}$ ) temperiert (siehe Abschnitt IV.6.4 bis IV.6.5). Dieses lässt auf unterschiedliche Mechanismen schließen: Einerseits diffundiert das Indium in die Kavitäten, andererseits wird Indium, welches beim Formierungsprozess der Kavitäten, wie er in Abschnitt III.5 auf S. 46 beschrieben ist, bereits an Ort und Stelle ist, mit eingebaut. Bei vorhandenen Kavitäten und somit bei der Reihenfolge Si:He:A:In:A spielt nur der erste Prozess eine Rolle, bei entstehenden Kavitäten (Si:He:In:A und Si:In:A:He:A) tragen beide Mechanismen bei. Daher wird im letzteren Fall das Indium bei niedrigeren

Temperaturen im größerem Umfang eingebaut als im ersten Fall, wie auf Seite 60f. zu sehen ist.

Auf die Einbaumechanismen wird nach der Durchführung von Temperprogrammen (Abschnitt IV.6), die weitere Informationen liefern, noch ausführlicher eingegangen.

Dass sich das Indium auf zwei unterschiedlichen Plätzen im Inneren der Kavitäten anlagert, ist auch nicht weiter überraschend. Nach TEM-Untersuchungen wachsen die Kavitäten senkrecht zu den  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen. Dadurch sind innere Oberflächen mit  $\{111\}$  und  $\{100\}$ -Struktur zu erwarten. Darüber hinaus bilden sich auf derartigen Oberflächen Versetzungen (Kanten) und Ecken, so dass den Indiumatomen eine Vielfalt von möglichen Positionen angeboten wird. Es ist davon auszugehen, dass die Indiumatome die bei Raumtemperatur energetisch stabilsten Plätze einnehmen (mehr dazu in Kapitel V).

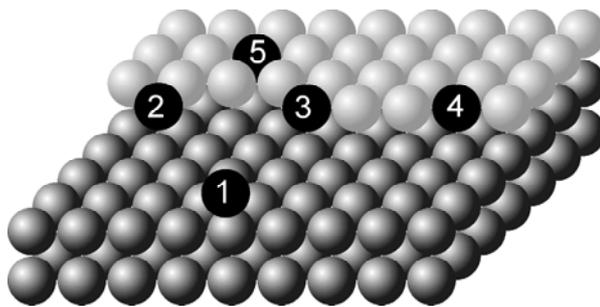


Bild IV-5:

Schematische Darstellung der verschiedenen Anlagerungsmöglichkeiten für Indiumatome (schwarz) auf einer beliebigen Si-Oberfläche:

- auf der Oberfläche (1)
- an einer Kante (2)
- an einer Ecke (3)
- in einer Kante (4)
- in der oberen Oberflächenschicht (5)
- usw.

## IV.5 Orientierungsmessungen

### IV.5.1 Vorüberlegung

Silizium besitzt drei einfachindizierte Kristallachsenscharen:  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  (siehe auch Kapitel Silizium, S. 40).  $(110)$ -Ebenen haben dabei den größten Abstand zueinander, gefolgt von den  $(100)$ -Ebenen. Die  $(111)$ -Ebenen liegen am dichtesten aufeinander. Es wird daher erwartet und auch beobachtet [RANERI95, EAGLE93], dass bei der Bildung der Kavitäten die Höhlenwände entlang der  $\langle 111 \rangle$  und der  $\langle 100 \rangle$ -Kristallachsen wachsen, da hier am schnellsten die Silizium-Atome untergebracht werden können, während die Kanten und Ecken entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen liegen.

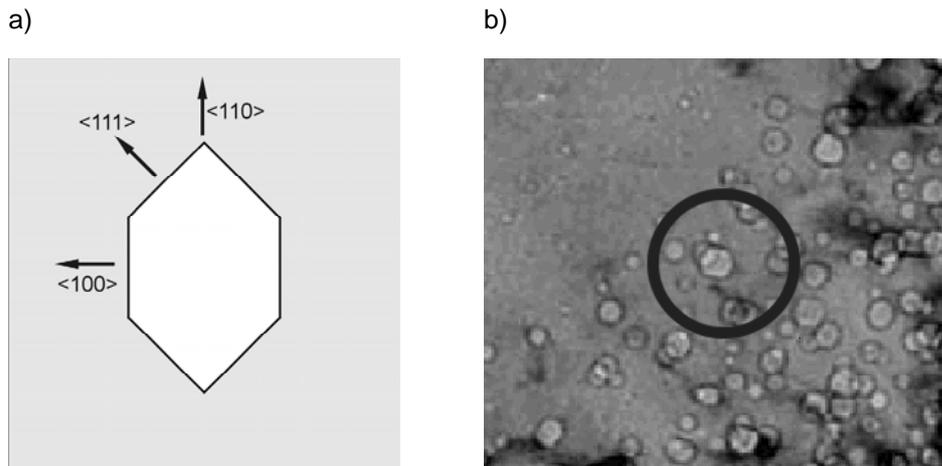


Bild IV-6: Kavitätenform

- a) Bei der Bildung der Kavitäten wird erwartet, dass bevorzugt senkrecht zu den  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Kristallachsen Oberflächen entstehen.
- b) Transmission-Elektronen-Mikroskopie-Bild einer Kavitätenschar [GODEY00]. Eingekreist eine Kavität mit deutlicher Oberflächenausprägung.

Wo können nun die Indium-Atome sitzen und wie äußert sich das:

- $^{111}\text{In}$ -Atome auf *glatten* Oberflächen (Fall 1 in Bild IV-5) und in diesen Oberflächen (Fall 5 in Bild IV-5) erfahren aufgrund der Symmetrieverhältnisse einen EFG senkrecht zur jeweiligen Oberfläche. Somit wäre der jeweilige EFG entlang der entsprechenden Kristallachsenschar (hier  $\langle 100 \rangle$  bzw.  $\langle 111 \rangle$ ) ausgerichtet. Weiterhin kann von einer Gleichverteilung der Oberflächen bzgl. der jeweiligen Kristallachsen einer Schar ausgegangen werden. Somit kann das gemessene PAC-Spektrum durch ein einkristallines Modell (siehe Abschnitt II.3.2, S. 19) gefittet werden.
- Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die  $^{111}\text{In}$ -Atome an oder in Kanten und Ecken (siehe Fall 2, 3 und 4 in Bild IV-5), sitzen. In diesen Positionen erfahren sie EFGs, deren Richtungen schräg zur Oberfläche und zur Flächennormale liegen. Darüber hinaus kann jede Kante in verschiedenen Orientierungen auf der Oberfläche verlaufen, so gibt es auf der glatten (100)-Oberfläche 4 Positionen für Kanten. Die Normale der  $\{100\}$ -Oberflächen können in 6 verschiedene Richtungen zeigen, bei den  $\{111\}$ -Oberflächen in acht. Auf diese Weise werden die nicht korrelierten EFGs in verschiedene Richtungen vervielfacht. Aufgrund der vielfältigen Orientierung der EFGs kommt es zu einer quasi-isotropen Verteilung des jeweiligen EFG über den gesamten Ortsraum. Ein derartiger Effekt kann mit einem Fit-Modell für den polykristallinen Fall berechnet werden (siehe II.3.1).

Um diese Möglichkeiten zu verifizieren, wurden Orientierungsmessungen durchgeführt und die Auswertbarkeit der Messergebnisse mit verschiedenen Kombinationen von Fit-Modellen getestet.

### IV.5.2 Messergebnisse und Auswertung

Der folgende Ablauf zeigt die Messungen einer u-Si Probe sowie die zugehörigen PAC-Spektren.

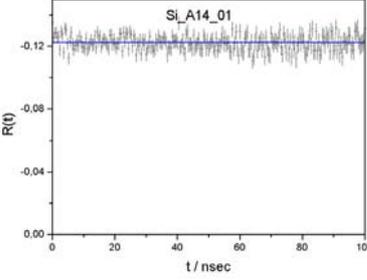
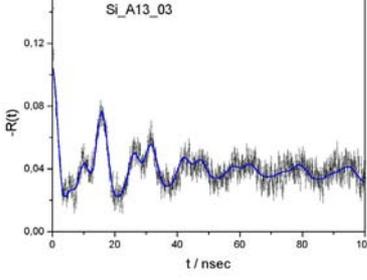
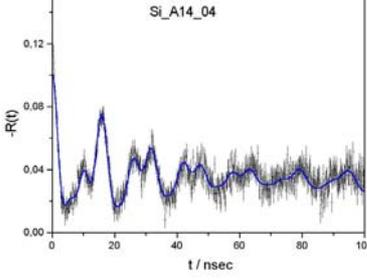
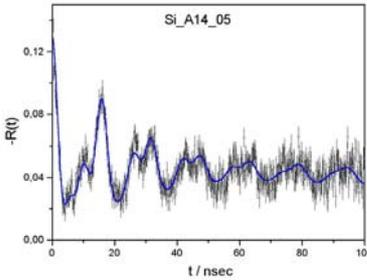
Experimentelle Daten	Spektren	Bemerkung
Probe u-Si#52: FZ-Material mit (100)-Oberfläche, <110>-Längskanten; <ul style="list-style-type: none"> <li>mit <math>^{111}\text{In}</math>, <math>E=160\text{ keV}</math>,  <math>D=2\times 10^{12}\text{ Ionen/cm}^2</math> implantiert</li> <li>bei <math>900^\circ\text{C}</math>, für 120 sec unter <math>\text{N}_2</math> getempert</li> </ul> Probe wurde in <110>-Orientierung gemessen. Abstand Probe-Detektor 1cm		Es zeigt sich ein vollständiges Ausheilen des Silizium: 100(5)% sitzen in einer ungestörten Umgebung mit EFG=0.
<ul style="list-style-type: none"> <li>mit <math>^4\text{He}</math>, <math>E=10\text{ keV}</math>, <math>D=6\times 10^{16}\text{ Ionen/cm}^2</math> implantiert</li> <li>bei <math>900^\circ\text{C}</math>, für 10 min unter <math>\text{N}_2</math> getempert</li> </ul>		
<b>- Orientierungsmessungen -</b>		
Probe wurde in <110>-Orientierung gemessen. Abstand Probe-Detektor 1cm		
Probe wurde in <100>-Orientierung gemessen. Abstand Probe-Detektor 1cm		
Probe wurde in <111>-Orientierung gemessen. Abstand Probe-Detektor 1,5 cm		

Bild IV-7: Orientierungsmessungen:  $^{111}\text{Indium}$  in Silizium-Kavitäten

Qualitativ ist kein Unterschied zwischen den einzelnen Spektren der Orientierungsmessungen zu erkennen, womit sich auf eine räumliche Isotropie, also auf eine „quasi polykristalline“ Gleichverteilung schließen lässt. Eine durchgeführte Fast-Fourier-Transformation zeigt ebenfalls eine Frequenzverteilung, wie sie für den polykristallinen Fall typisch ist:

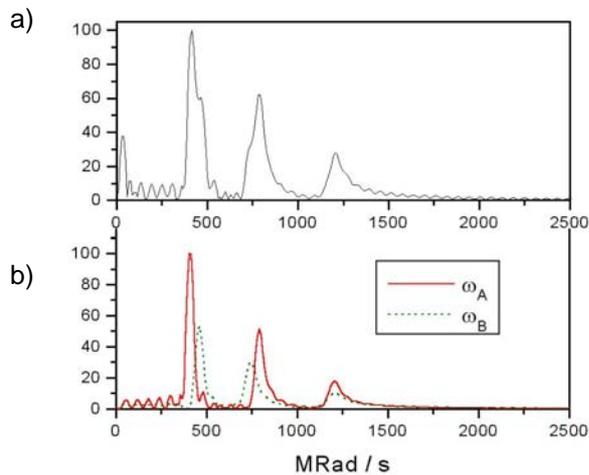


Bild IV-8: Fast-Fourier-Transformation

a) FFT der Messung in  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung

b) Darstellung der beiden beiden Frequenztripletts  $\omega_{A1}$ ,  $\omega_{A2}$ ,  $\omega_{A3}$  bzw.  $\omega_{B1}$ ,  $\omega_{B2}$ ,  $\omega_{B3}$  zu den Frequenzen  $\omega_A$  und  $\omega_B$ .

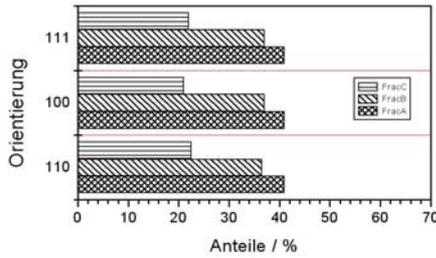
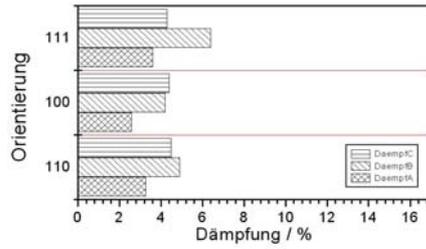
Um diesen Ansatz quantitativ zu überprüfen, wurde das polykristalline Modell sowie die möglichen Kombinationen aus EFGs entlang der  $\langle 111 \rangle$ - bzw.  $\langle 100 \rangle$ -Kristallachsen als Fit-Ansatz benutzt. Die Ergebnisse (Anteil und Dämpfung zu  $\omega_A$ ,  $\omega_B$  und  $\omega_C=0$ , siehe IV.3.2, S. 56) wurden für die drei verschiedenen Orientierungsmessungen verglichen.

Dargestellt finden sich auf S. 67 in Bild IV-9 die Ergebnisse von folgenden Modellen:

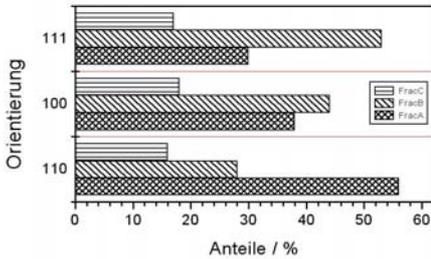
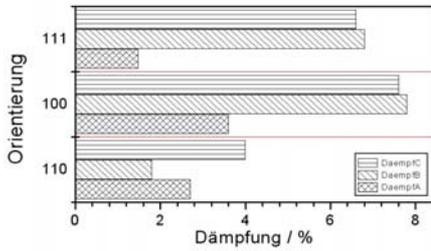
- a) Modell Poly: EFG( $\omega_A$ ) und EFG( $\omega_B$ ) polykristallin verteilt.
- b) Modell 1: EFG( $\omega_A$ )  $\parallel \langle 111 \rangle$  und EFG( $\omega_B$ )  $\parallel \langle 111 \rangle$
- c) Modell 2: EFG( $\omega_A$ )  $\parallel \langle 111 \rangle$  und EFG( $\omega_B$ )  $\parallel \langle 100 \rangle$
- d) Modell 3: EFG( $\omega_A$ )  $\parallel \langle 100 \rangle$  und EFG( $\omega_B$ )  $\parallel \langle 111 \rangle$
- e) Modell 4: EFG( $\omega_A$ )  $\parallel \langle 100 \rangle$  und EFG( $\omega_B$ )  $\parallel \langle 100 \rangle$

Da die Ergebnisse bei einem korrekten geometrischen Ansatz für jede Probe-Detektor-Orientierung das Gleiche ergeben, müssen beim richtigen Modell die Anteile und Dämpfungen zu den drei Frequenzen  $\omega_A$ ,  $\omega_B$  und  $\omega_C=0$  (dargestellt durch Balken gleicher Schraffur) jeweils gleich sein. Dieses ist lediglich beim Modell Poly weitestgehend der Fall.

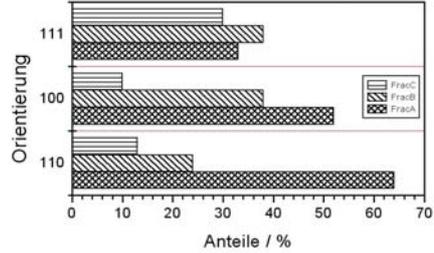
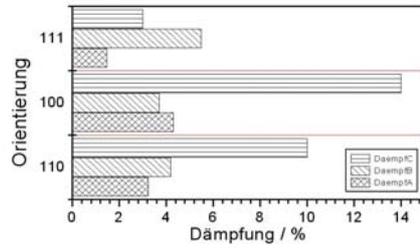
**a) Modell Poly**



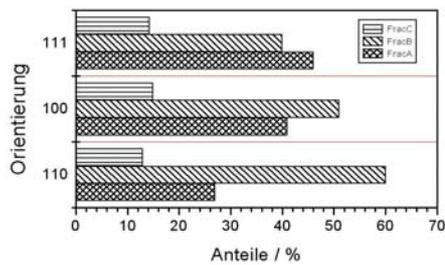
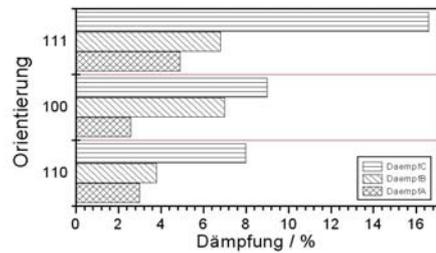
**b) Modell 1**



**c) Modell 2**



**d) Modell 3**



**e) Modell 4**

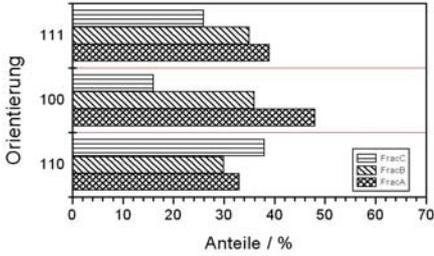
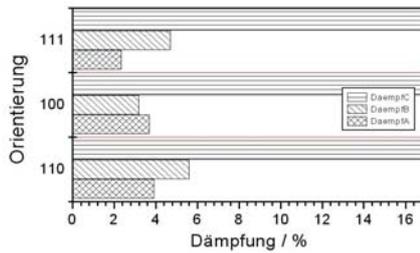


Bild IV-9: Grafische Darstellung der verschiedenen Ergebnisse zu den auf S. 66 erörterten Fitmodellen.

### IV.5.3 Diskussion

Eine Ausrichtung der EFGs zu den Frequenzen  $\omega_A$  und  $\omega_B$  bezüglich der Siliziumkristallachsen konnte nicht festgestellt werden. Die EFGs sind gleichmässig in alle Raumrichtungen verteilt und lassen sich nur mit Fitmodellen und Koeffizienten für polykristalline Fälle fitten.

Dieses Ergebnis lässt auf  $^{111}\text{In}$ -Positionen auf den inneren Oberflächen der Kavitäten gemäß der Fälle 2, 3 und 4 in Bild IV-5 schließen: die  $^{111}\text{In}$  sitzen an Ecken, Kanten oder Versetzungen, nicht jedoch auf oder in glatten Oberflächenbereichen.

Die genaue Einbauposition der  $^{111}\text{In}$  lässt sich jedoch hier nicht weiter verifizieren. Aufgrund der Beobachtung von Indium auf externen Oberflächen mit verschiedenen Messmethoden werden in Kapitel V die Positionen der Indium-Atome abgeleitet.

## IV.6 Temperprogramme

Um das temperaturabhängige Verhalten der Kavitätenbildung bzw. den Einbau von Indium in die Kavitäten zu beobachten, wurden die in Abschnitt IV.4 vorgestellten Präparationsreihenfolgen Si:He:In:A und Si:He:A:In:A dahingehend modifiziert, dass der jeweils letzte Tempersschritt (mit A gekennzeichnet) durch ein isochrones Temperprogramm ersetzt wurde. Aus diesen Messungen sollen im folgenden zwei Proben vorgestellt werden.

### IV.6.1 Si:He:In: Vorüberlegung

Hier wurde eine Probe erst mit Helium ( $E=10\text{ keV}$ ,  $D=6\times 10^{16}\text{ Ionen/cm}^2$ ) und dann mit  $^{111}\text{In}$  ( $E=160\text{ keV}$ ,  $D=2\times 10^{12}\text{ Ionen/cm}^2$ ) implantiert. Zwischenzeitlich wurde **kein** Tempern zum Beseitigen der Implantationsschäden durchgeführt, die Implantationen selbst wurden bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$  bis  $25^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

Die Probe wurde direkt nach der Bestrahlung sowie nach Tempern bei  $500^\circ\text{C}$  bis  $1100^\circ\text{C}$  (je 10 min unter  $\text{N}_2$ , RTA) gemessen, die Messungen selbst fanden bei Raumtemperatur statt.

Die Messergebnisse finden sich in der folgenden Abbildung wieder (siehe Bild IV-10, S. 69).

IV.6.2 Si:He:In: Fit-Ergebnisse

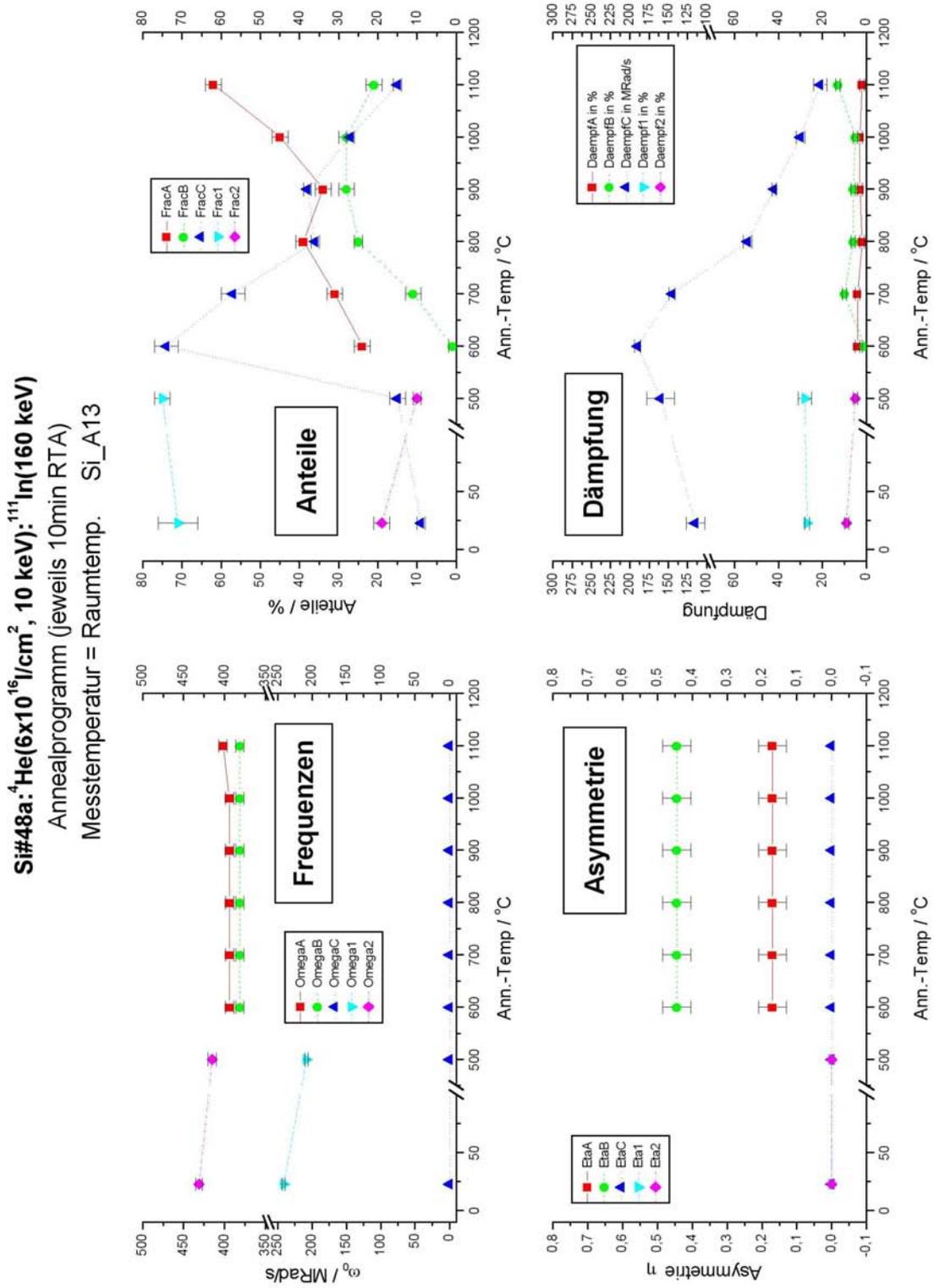


Bild IV-10: Fit-Ergebnisse zu den Messungen eines Temperprogramms nach Helium und Indiumimplantation (Messreihe Si\_A13, ProbeSi#48a)

### IV.6.3 Si:He:In: Diskussion

Alle Messungen konnten ab  $600^\circ\text{C}$  mit den Frequenzen  $\omega_A$ ,  $\omega_B$  und  $\omega_C$  (siehe S. 56) gefittet werden.

Bei der Messung "wie implantiert" (siehe Temperaturpunkt  $23^\circ\text{C}$ ) und bei  $500^\circ\text{C}$  tritt neben einer stark gedämpften Verteilung ( $\omega_1=230$  MRad/s,  $FracI$ ) aufgrund der Strahlenschäden noch eine Frequenz von  $\omega_2=423(18)$  MRad/s und  $\eta=0$  auf, die einem Indium-Leerstellen-Komplex zugeordnet wird [WICH89].

$\omega_1$  und  $\omega_2$  verschwinden nach dem  $600^\circ\text{C}$  Temperschritt.

Von  $600^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$  zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg der Anteile zu  $\omega_A$  und  $\omega_B$  auf Kosten der substitutionell eingebauten In-Atome ( $\omega_C$ ). Gleichzeitig heilt deren Umgebung aus, was sich in einem Rückgang der Dämpfung ( $Daempfc$ ) bemerkbar macht.

Die hohe He-Implantationsdosis von  $D=6\times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> erzeugt bereits im "wie implantierten" Material Helium-Bubbles. Durch das Ausheizen verlässt einerseits das Helium die Kavitäten, andererseits verbinden sich diese mit anderen Kavitäten zu größeren Kavitäten. Bei  $900^\circ\text{C}$  ist das Helium innerhalb einiger Sekunden ausdiffundiert [RANERI95]. Bei unserer Temperzeit (30 bis 600 sec) ist dieses immer der Fall.

Da sich in den ersten Messungen ("wie implantiert" und  $500^\circ\text{C}$ ) keine Kavitäten-Frequenzen erkennen lassen, kann ein direkter Einbau von Indium in den Kavitäten ausgeschlossen werden. Dieser würde stattfinden, wenn die Indium-Atome als Keimzellen für die Bubble-Bildung dienen würden. Erst ab  $600^\circ\text{C}$  treten  $\omega_A$  und  $\omega_B$  auf. Hier werden die Indium-Atome durch die beweglichen kleinen Bubbles eingefangen oder diffundieren in die Kavitäten hinein.

Von  $800^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  stagniert der Einbau in die Kavitäten und somit die Zunahme der Anteile  $FracA$  und  $FracB$ . Das Ausheilen des Kristalls und somit das Absinken von  $Daempfc$  setzt sich weiter fort. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Ausbildung der Kavitäten bei diesen Temperaturen bereits stattgefunden hat und das Helium ausdiffundiert ist [RANERI95]. Dabei sind bei der Bildung der Kavitäten alle in der näheren Umgebung befindlichen Indium-Atome eingebaut worden.

Eine deutliche Verlagerung der Indiumatome aus der substitutionellen Umgebung (C) in die Kavitäten (A) findet dann bei  $1000^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  statt, so dass zum Ende des Temperprogramms lediglich 15(2)% der Atome in einer substitutionellen Umgebung sitzen. Durch die erhöhte Temperatur und die ausgeheilte Kristallstruktur wird die Diffusion der Indium-Atome verstärkt, so dass jetzt auch die  $^{111}\text{In}$ -Atome in die Kavitäten eindiffundieren, welche sich zuvor in weiterer Entfernung befunden hatten.

#### IV.6.4 Si:He:900°C:In: Vorüberlegung

Um diese Ergebnisse zu verifizieren, wurde die Reihenfolge der Proben-Implantation und -Präparation geändert. Nach der Implantation von Helium ( $E=10$  keV,  $D=6\times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup>) wurde die Probe für 10 min bei 900°C getempert und dann erst mit den radioaktiven PAC-Sondenatomen <sup>111</sup>In ( $E=160$  keV,  $D=4\times 10^{12}$  Ionen/cm<sup>2</sup>) implantiert.

Durch diesen Temper-Zwischenschritt wurde folgendes erreicht:

1. das Helium verlässt den Kristall,
2. die Kavitäten bilden sich vor der <sup>111</sup>In-Implantation und
3. die Strahlenschäden, die durch die <sup>4</sup>He-Implantation verursacht wurden, sind bereits ausgeheilt.

Auch hier wurde die Probe direkt nach der Bestrahlung sowie nach Tempern bei 500°C bis 1100°C (je 10 min unter N<sub>2</sub>, RTA) gemessen, die Messungen selbst fanden bei Raumtemperatur statt.

Die Ergebnisse der Fits dieser Messungen finden sich auf der Seite 72 grafisch dargestellt. Eine kurze Diskussion findet sich auf Seite 73, eine ausführliche in Kapitel V, speziell in Abschnitt V.6.

IV.6.5 Si:He:900°C:In: Fit-Ergebnisse

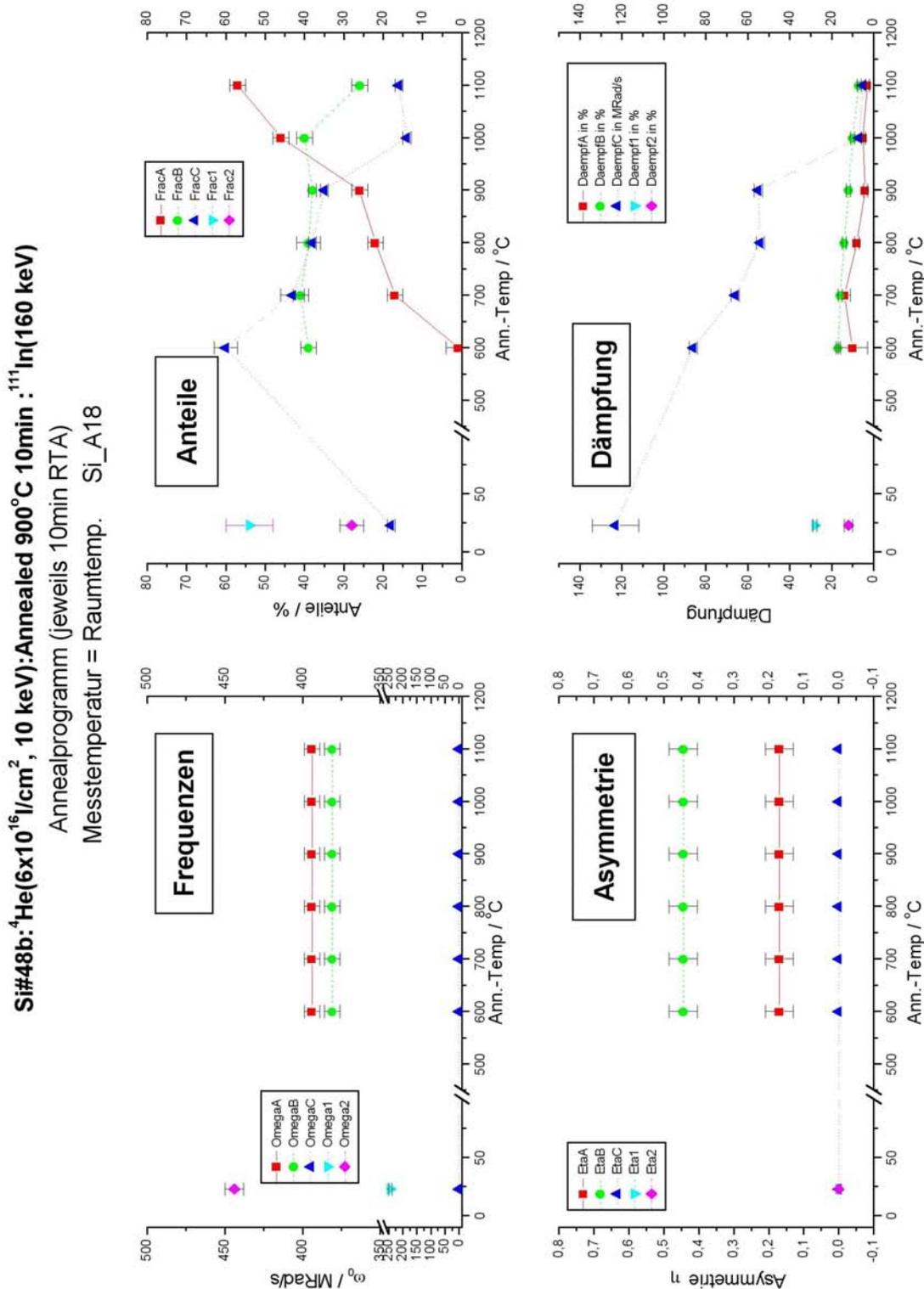


Bild IV-11: Fit-Ergebnisse zu den Messungen eines Temperprogramms nach Heliumimplantation, Zwischentempern und Indiumimplantation (Messreihe Si\_A18, Probe Si#48b)

### IV.6.6 Si:He:900°C:In: Interpretation

Wie bei der Messreihe Si:He:In:Temperprogramm (siehe IV.6.3) konnten alle Messungen ab 600°C mit den Frequenzen  $\omega_A$ ,  $\omega_B$  und  $\omega_C$  (siehe S. 56) gefittet werden.

Auch hier tritt bei der Messung "wie implantiert" (siehe Temperaturpunkt 23°C) neben einer stark gedämpften Verteilung (1) aufgrund der Strahlenschäden noch eine Frequenz von 444(20) MRad/s und  $\eta=0$  auf (2), die einem Indium-Leerstellen-Komplex zugeordnet wird [WICH89].

Beide Frequenzen verschwinden wieder nach dem 600°C Temperschritt.

Im Unterschied zu IV.6.1 - IV.6.3 lässt sich jedoch ab 600°C ein hoher, bis 1000°C weitgehend konstanter Anteil *FracB* von 35–40% zu  $\omega_B$  beobachten. Der Anteil *FracA* zu  $\omega_A$  hingegen fängt bei Null an und steigt kontinuierlich, bis er sein Maximum bei 1100°C erreicht. Die zugehörigen Indium-Atome werden weitestgehend aus substitutionellen Gitterpositionen ( $\omega_C$ ) übernommen. Gleichzeitig heilt der Kristall aus, wodurch die Dämpfung *Daempfc* sinkt.

Eine ausführliche Interpretation findet sich in Kapitel V, speziell in Abschnitt V.6.

## IV.7 Variation des Edelgases: Messung nach Argon-Implantation

### IV.7.1 Vorüberlegung und Probenpräparation

ERDA<sup>1</sup>-Messungen [FICHT97] haben ergeben, dass das Helium nach dem Ausheizen die Kavitäten nicht vollständig verlässt. Daher besteht die Möglichkeit, dass die beobachteten Feldgradienten durch Wechselwirkung zwischen den  $^{111}\text{In}$ -Atomen und den Heliumatomen zustande kommen. Um dieses zu verifizieren, wurde das Edelgas Argon anstelle von Helium zur Kavitätsenerzeugung benutzt. Da Argon aufgrund seiner höheren Masse zu stärkeren Strahlenschäden führt, wurde das Edelgas in größere Tiefe implantiert um so eine breitere Verteilung zu erreichen. Dazu wurde eine Energie von 125 keV und eine Dosis von  $1 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> gewählt.

Um einen besseren Überlapp mit dem implantierten  $^{111}\text{In}$ -Atomen zu gewährleisten, wurden diese am Göttinger Radioisotopen-Implanter mit einer Energie von 400 keV implantiert.

Nach TRIM-Berechnungen ergeben sich somit in Silizium folgende Verteilungen nach den Implantationen:

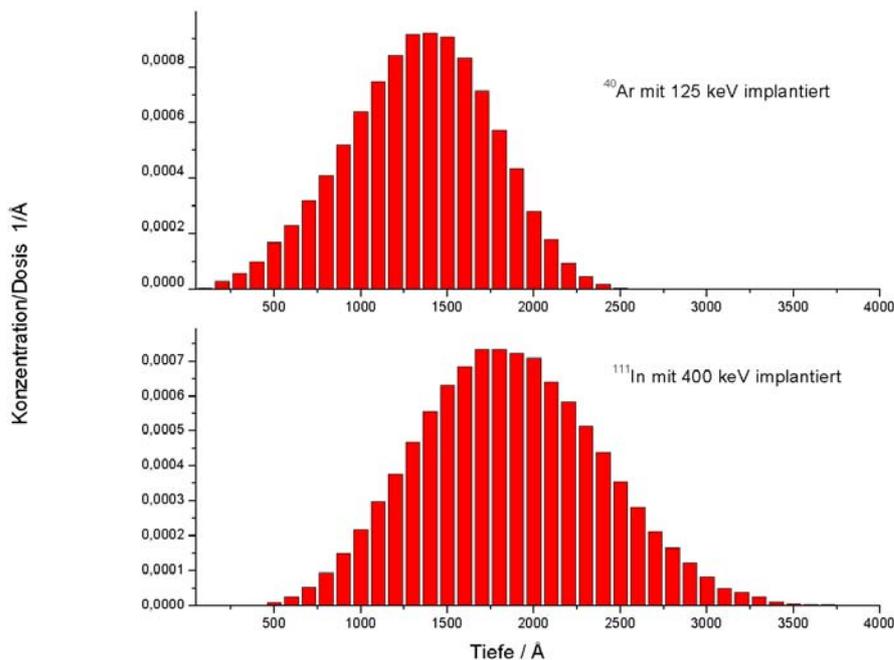


Bild IV-12: Grafische Darstellung einer TRIM-Kalkulation für die Implantation von  $^{40}\text{Ar}$ -Atomen mit einer Energie von 125 keV (oben) und für  $^{111}\text{In}$ -Atome mit 400 keV (unten).

Kalkulationsergebnisse laut TRIM:

Für  $^{40}\text{Ar}$  bei 125 keV: Ion Average Range = 1285 Å Stragglng = 415 Å

Für  $^{111}\text{In}$  bei 400 keV: Ion Average Range = 1813 Å Stragglng = 523 Å

<sup>1</sup> Elastic Recoil Detection Analysis

Die Probe, deren Messergebnisse hier vorgestellt werden, wurde erst mit Argon ( $E=125$  keV,  $D=1\times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup>), dann ohne Zwischentempere mit <sup>111</sup>In ( $E=160$  keV,  $D=1\times 10^{13}$  Ionen/cm<sup>2</sup>) implantiert. Anschließend wurde ein isochrones Temperprogramm (analog zu IV.6) von 600 bis 1000°C durchgeführt.

Gemessen wurde direkt nach der Implantation und nach jedem Tempersschritt jeweils bei Raumtemperatur.

Die Messwerte wurden mit NNFit analysiert und die theoretische Störfunktion wurde angefitet. Die sich dabei ergebenden Fitparameter sind in Bild IV-13 dargestellt.

IV.7.2 Ergebnisse

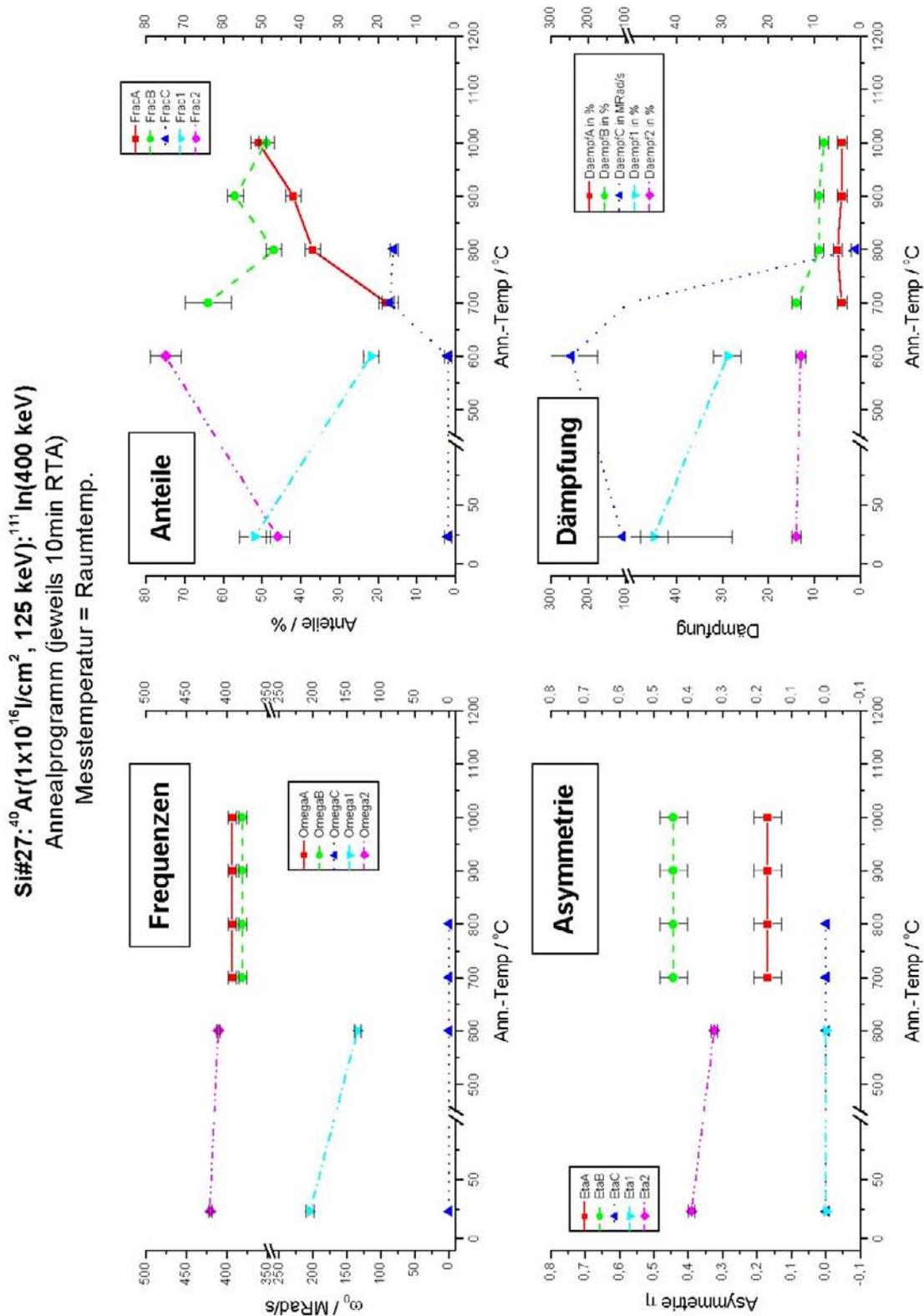


Bild IV-13: Fit-Ergebnisse zu den Messungen eines Temperprogramms nach Argon- und Indiumimplantation (Messreihe Si\_E4, Probe Si#27)

### IV.7.3 Diskussion

Aufgrund der Strahlenschäden treten bei der Messung "wie implantiert" (siehe Temperaturpunkt 23°C) und nach dem ersten Tempersschritt von 600°C eine stark gedämpfte Verteilung ( $\omega_1=230$  MRad/s, *FracI*) sowie eine Frequenzverteilung um  $\omega_2=425(16)$  MRad/s und  $\eta=0$  auf. Letztere wird einem Indium-Leerstellen-Komplex zugeordnet [WICH89], ersteres ergibt sich aus der zerstörten Gitterstruktur.

Ab 700°C finden sich bei Vermessen der Argon-Probe die gleichen Frequenzen  $\omega_A$  und  $\omega_B$  wie in den Messungen mit den Helium-Proben wieder. Damit steht fest, dass es sich nicht um EFGs handeln, die durch Interaktionen mit den Gasen zustande kommen, da Argon aufgrund seiner größeren Kernladung einen anderen EFG erzeugen würde als Helium.

Im Unterschied zu den Temperprogrammen mit Helium verschwindet hier ab 900°C der substitutionelle Anteil der  $^{111}\text{In}$  im Siliziumgitter vollständig. Die  $^{111}\text{In}$ -Atome sind zu 100% in den Kavitäten eingebaut. Dieses ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass durch die  $^{40}\text{Ar}$ -Implantation bei vergleichbarer Dosis aufgrund der höheren Leerstellenproduktion ein wesentlich größeres Kavitätenvolumen erzeugt wird. Auch sind die Strahlenschäden viel größer, was sich in der starken Dämpfung (*Daempfc*) der substitutionell sitzenden  $^{111}\text{In}$ -Atome und dem Ausheilen erst bei 700°C bemerkbar macht.

Wie bei den bisherigen Tempermessungen (siehe IV.6) steigt der Anteil *FracA*. Der Anteil *FracB* hingegen sinkt von einem hohen Anfangswert von 64(6)% auf 49(2)%.

## IV.8 Variation des Probenmaterials

Die bisherigen Messungen wurden mit undotiertem Silizium durchgeführt, welches im Float-Zone Verfahren (siehe S. 38f) hergestellt worden ist. Um die Möglichkeit auszuschließen, dass es sich bei den auftretenden EFGs um materialbedingte Erscheinungen handelt, wurden Messungen mit n-Typ- und p-Typ-Silizium durchgeführt, welche Phosphor bzw. Bor enthielten (siehe Angaben in Abschnitt III.3.2, S. 41) und im Czochralski-Verfahren hergestellt worden sind. Außerdem wurde eine Referenzprobe aus dem bisher verwendeten, undotierten FZ-Silizium mitimplantiert.

Aus technischen Gründen war es nur möglich das Indium mit 80 keV zu implantieren. Auch wurden leider hohe Dosen der Masse 111 implantiert. Um die Einflüsse des geänderten Materials auf den Einbau der Indium-Atome besser beobachten zu können, wurde zuerst das Indium in die Proben implantiert. Danach wurden die Proben bei  $900^\circ\text{C}$  für 10 min annealed (ausgeheilt). Anschließend wurde das Helium einimplantiert und es wurde erneut bei  $900^\circ\text{C}$  für 10 min getempert.

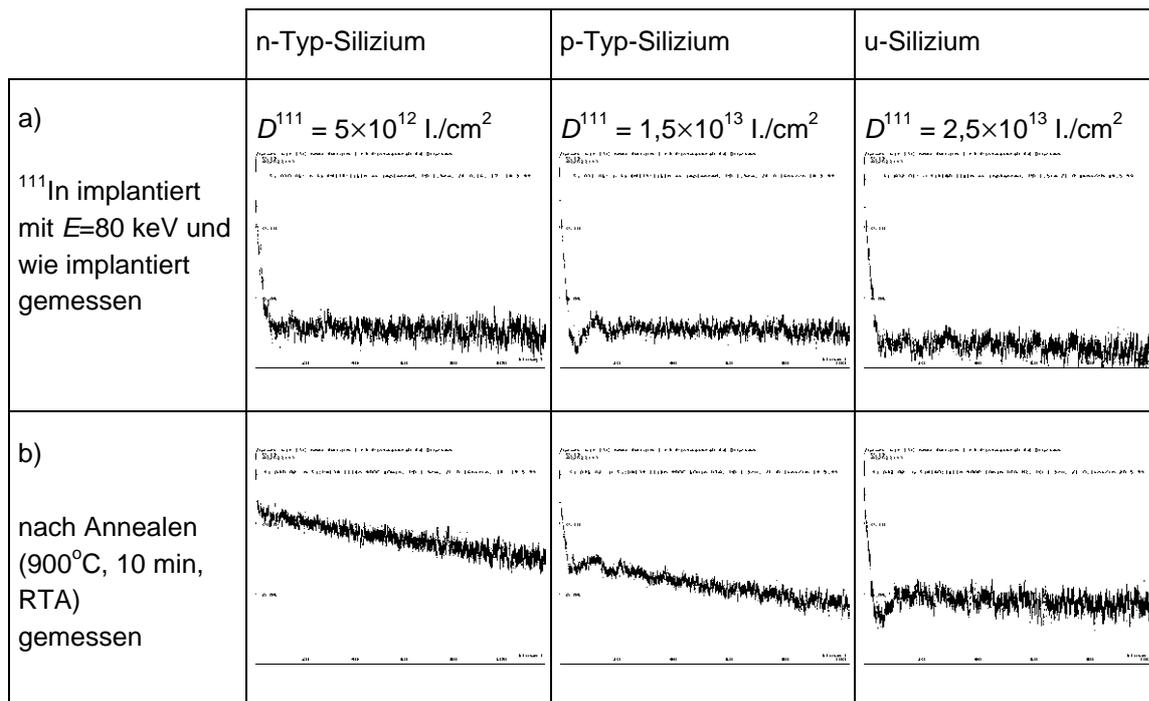


Bild IV-14: PAC-Messungen in unterschiedlichen Siliziummaterialien.

Drei verschiedene Silizium-Materialien wurden (a) direkt nach der  $^{111}\text{In}$  Indium-Implantation und (b) nach einem Temperschritt mit PAC vermessen

Wie man an den  $R$ -Werten in Bild IV-14 bereits per Augenmass erkennen kann, findet nur unvollständiges Ausheilen statt. Im Gegensatz zu den auf der Seite 56 in Bild IV-3 dargestellten Spektrum einer ausgeheilten Probe mit  $R$ -Werten über 0,1 fallen hier die  $R$ -Werte stark ab, speziell bei der zweiten und dritten Probe, bei denen die Dosen sehr hoch waren.

Anschließend folgte die Implantierung mit Helium und das Tempern zur Bildung der Kavitäten.

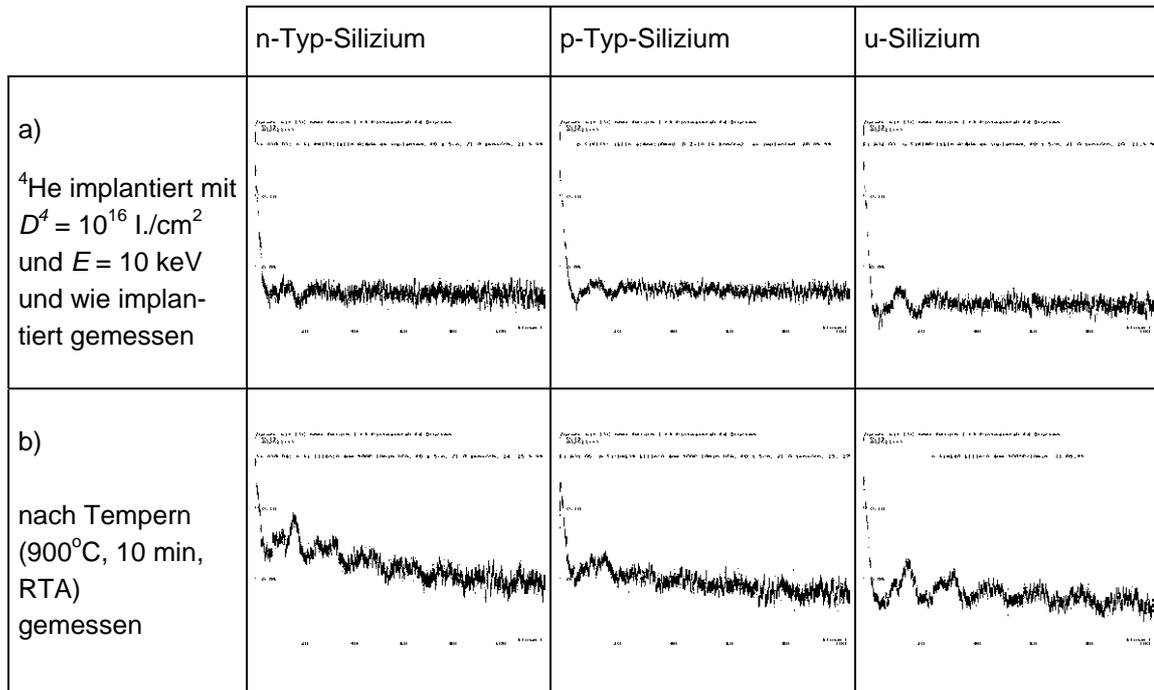


Bild IV-15: PAC-Messungen in unterschiedlichen Siliziummaterialien mit Kavitäten.

Die gleichen Proben wie in Bild IV-14 wurden (a) direkt nach der  $^4\text{He}$ -Implantation und (b) nach einem Tempersschritt mit PAC vermessen

Direkt nach der Helium-Implantation ist das Gitter wieder zerstört, die  $R$ -Werte liegen an der Hard-Core Schwelle.

Nach dem Tempern und der damit verbundenen Bildung der Kavitäten zeigen sich in allen Proben die bereits bekannten Frequenzen, die den Einbau der Indium-Atome in die Kavitäten anzeigen.

Da die  $^{111}\text{In}$ -Atom nur mit 80 keV anstelle der üblichen 160 keV implantiert worden waren, kam es zu einem geringeren Überlapp zwischen dem Einzugsbereich der Kavitäten und den  $^{111}\text{In}$ -Atomen. Dieses zeigt sich darin, dass wesentlich mehr  $^{111}\text{In}$ -Atome auf substitutionellen Plätzen sitzen ( $FracC$ ) und wesentlich weniger in den Kavitäten auf Plätzen der Typen (A) und (B) eingebaut wurden, als bei Messungen, die mit einer Indium-Implantationsenergie von  $E=160 \text{ keV}$  durchgeführt worden waren (siehe Abschnitt IV.4 auf S. 59).

Dass dies eine Folge der Implantation war und nicht am Probenmaterial liegt, sieht man an der unter gleichen experimentellen Bedingungen implantierten undotierten Referenzprobe, in der ebenfalls wesentlich weniger  $^{111}\text{In}$ -Atome in die Kavitäten eingebaut worden sind als bei vergleichbaren Messungen.

Die Fit-Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen wieder:

n-Si:P#138: $^{111}\text{In}$ : $^4\text{He}$ bei $900^\circ\text{C}$ für 10min getempert (n-Typ-Material)			
$\omega_A$	$\omega_B$	$\omega_C$	
$\text{FracA}=12(1)\%$ $\text{Daempfa}=3(1)\%$	$\text{FracB}=40(1)\%$ $\text{Daempfb}=19(3)\%$	$\text{FracC}=48(1)\%$ $\text{Daempfc}=11 \text{ Mrad/s}$	

p-Si:B#139: $^{111}\text{In}$ : $^4\text{He}$ bei $900^\circ\text{C}$ für 10min getempert (p-Typ-Material)			
$\omega_A$	$\omega_B$	$\omega_C$	
$\text{FracA}=17(1)\%$ $\text{Daempfa}=9(1)\%$	$\text{FracB}=43(1)\%$ $\text{Daempfb}=42(4)\%$	$\text{FracC}=40(1)\%$ $\text{Daempfc}=9(1) \text{ Mrad/s}$	

u-Si#140: $^{111}\text{In}$ : $^4\text{He}$ bei $900^\circ\text{C}$ für 10min getempert (undotierte Referenzprobe)			
$\omega_A$	$\omega_B$	$\omega_{C(1)}$	$\omega_{C(2)}$
$\text{FracA}=21(1)\%$ $\text{Daempfa}=4(1)\%$	$\text{FracB}=38(1)\%$ $\text{Daempfb}=19(2)\%$	$\text{FracC}=23(1)\%$ $\text{Daempfc}=6 \text{ Mrad/s}$	$\text{FracC}=17(1)\%$ $\text{Daempfc}=187(10) \text{ Mrad/S}$

Bei der Auswertung der Referenzprobe musste sogar mit zwei Verteilungen um Null gefittet werden ( $\omega_{C(1)}$  und  $\omega_{C(2)}$ ), wobei eine als stark und eine als schwach gedämpft angenommen wurde. Dieses erklärt sich durch Indium-Atome, die substitutionell im Bulk eingebaut sind, wobei der eine Teil in einer weitestgehend ausgeheilten und unge störten Umgebung sitzt, während der andere Teil in einer gestörten Umgebung sitzt.

## IV.9 Variation der Implantationstiefe

### IV.9.1 Vorüberlegung

Um weitere Informationen bezüglich des Einbauverhaltens der Indium-Atome in die Kavitäten zu erhalten, wurden die Implantationsenergien des Indiums auf 400 keV und des Heliums auf 40 keV verifiziert.

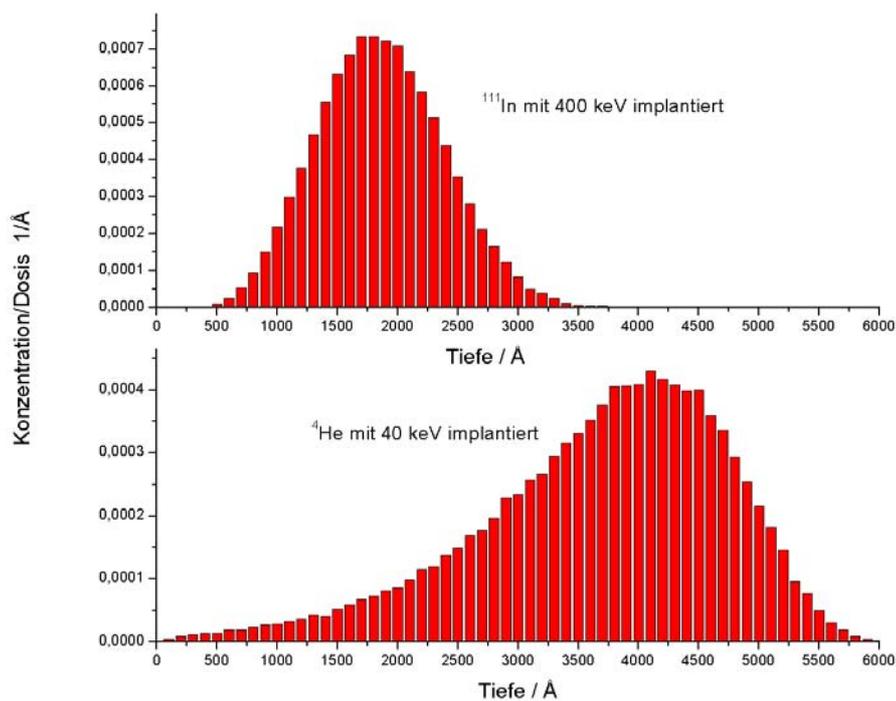


Bild IV-16: Grafische Darstellung von TRIM-Kalkulationen für die Implantation von  $^{111}\text{In}$  mit 400 keV (oben) und von  $^4\text{He}$ -Atomen mit einer Energie von 40 keV (unten).

Oben: Ion Average Range = 1813 Å Straggling = 523 Å

Unten: Ion Average Range = 3649 Å Straggling = 1023 Å

Dadurch kommt es zu einer Entzerrung: das implantierte Indium liegt nicht mehr im unmittelbaren Entstehungsbereich der Kavitäten. Der Vergleich mit den Informationen aus den Temperprogramm-Messungen mit den Implantationsenergien  $E(^{111}\text{In})=160$  keV und  $E(^4\text{He})=10$  keV (IV.6, S. 68-72) sollte somit weitere Aufschlüsse über den Einbau-mechanismus der  $^{111}\text{In}$ -Atome in die Kavitäten geben.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse zweier Messreihen vorgestellt werden:

1. u-Si#75 mit  $5 \times 10^{16}$  He-Ionen/cm<sup>2</sup> bei 40 keV und anschließend mit  $^{111}\text{In}$  bei 400 keV implantiert.
2. u-Si#77 mit  $2,5 \times 10^{17}$  He-Ionen/cm<sup>2</sup> bei 40 keV und anschließend mit  $^{111}\text{In}$  bei 400 keV implantiert.

Bei der zweiten Implantation wurde eine hohe Heliumdosis gewählt, um so das Kavitätensvolumen die Wahrscheinlichkeit einer Interaktion zu erhöhen.

Nach der „wie implantiert“ Messung wurde jeweils ein Temperprogramm von 600 bis 1000°C (10 min RTA) in 100°C-Schritten vermessen.

IV.9.2 Fit-Ergebnisse

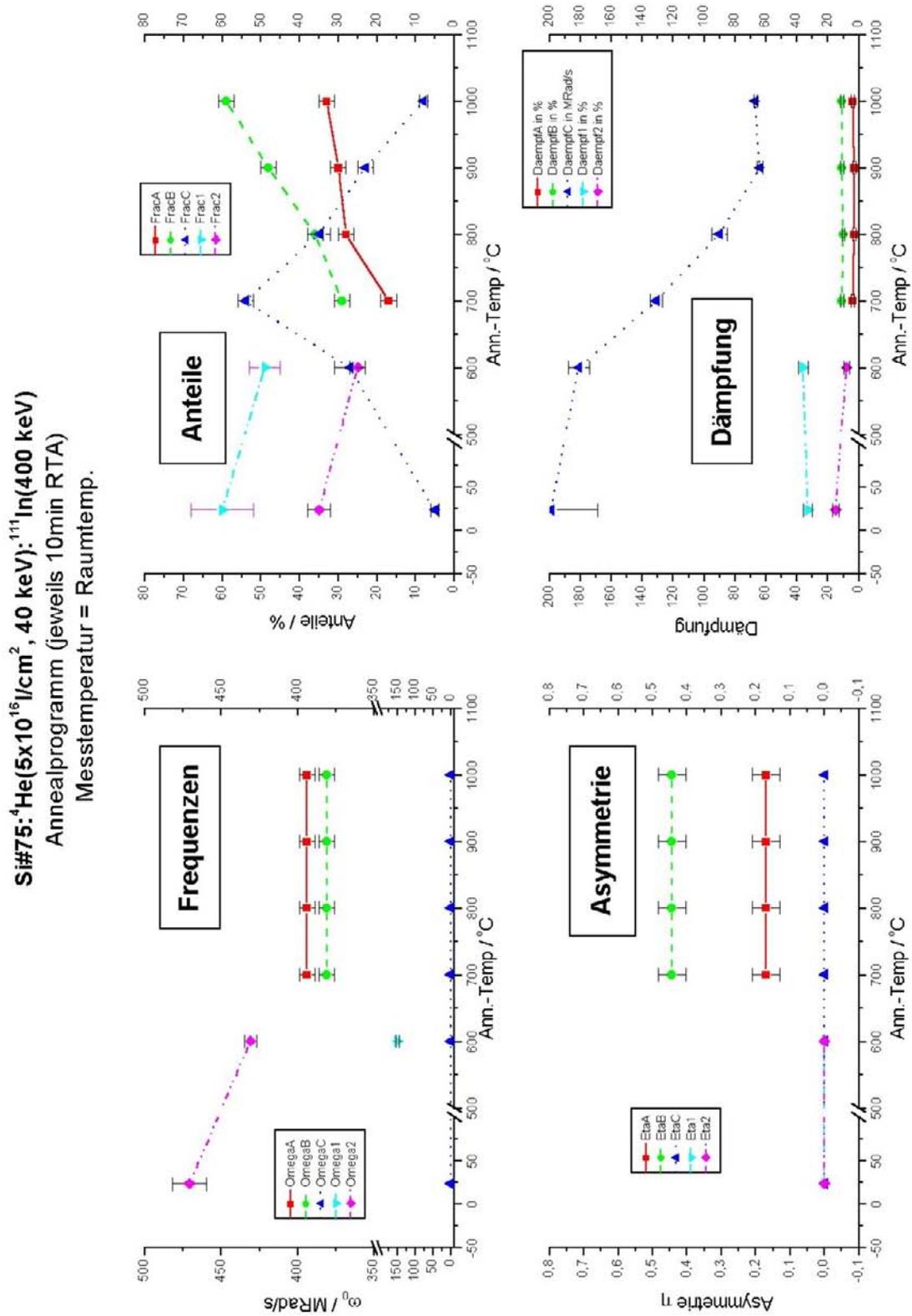


Bild IV-17: Fit-Ergebnisse zu den Messungen eines Temperprogramms nach Helium- und Indium-Implantation bei 40 keV bzw. 400 keV mit normaler Heliumdosis ( $5 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup>) (Messreihe Si\_E3, Probe Si#75)

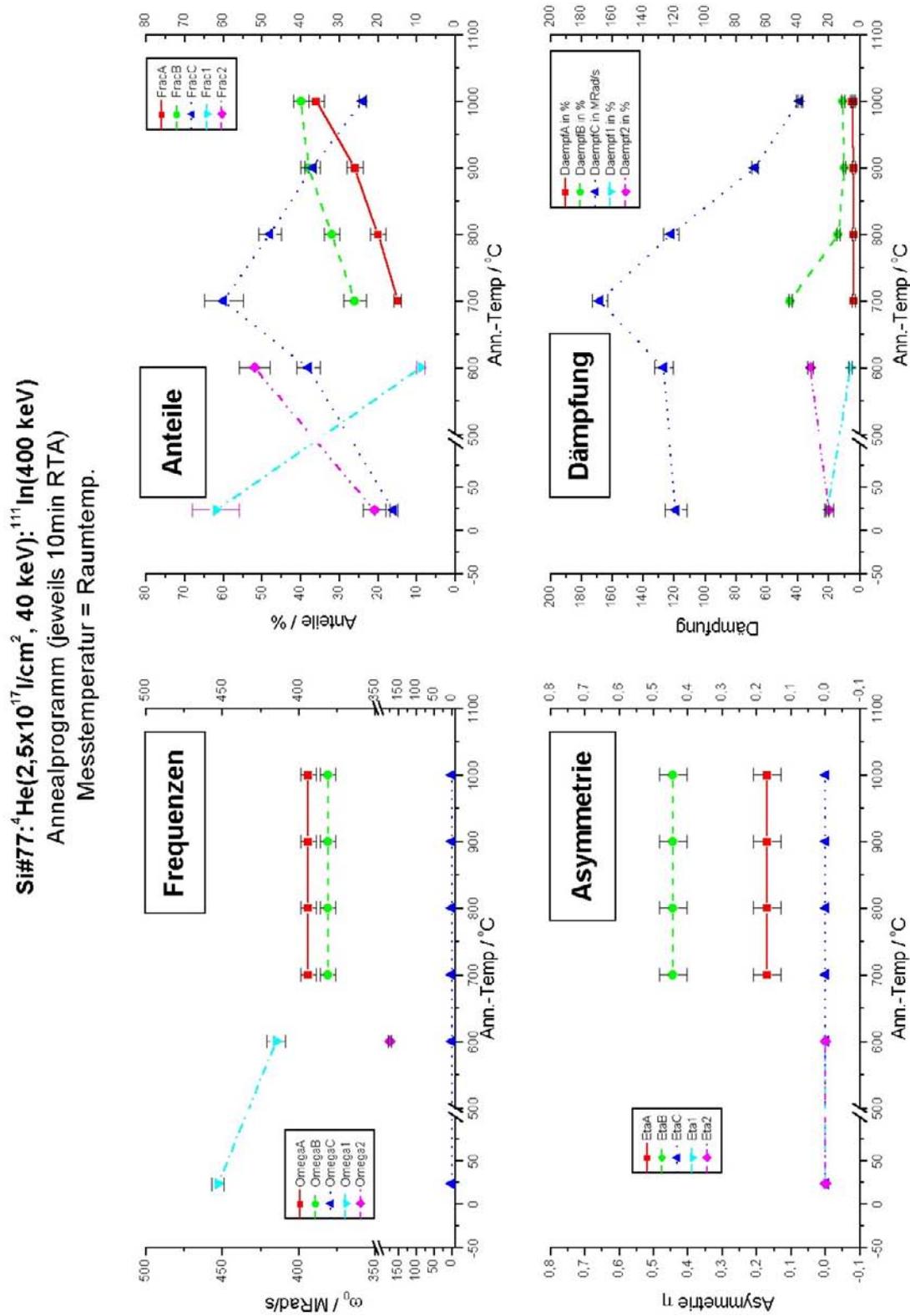


Bild IV-18: Fit-Ergebnisse zu den Messungen eines Temperprogramms nach Helium- und Indium-Implantation bei 40 keV bzw. 400 keV mit hoher Heliumdosis ( $2,5 \times 10^{17}$  Ionen/cm $^2$ ) (Messreihe Si\_E1, Probe Si#77)

### IV.9.3 Interpretation

In beiden Messreihen lässt sich das gleiche qualitative Verhalten beobachten. Ab 700°C treten die Kavitätenfrequenzen  $\omega_A$  und  $\omega_B$  auf. Die Anteile *FracA* und *FracB* steigen bis 1000°C stetig an, womit sich ihr Verhalten von den Messreihen, die nach 10 keV Helium-Implantationen durchgeführt wurden, unterscheidet. Dieses lässt darauf schließen, dass hier das Angebot an Plätzen des Typs A sowie des Typs B so groß ist, dass es durch die  $^{111}\text{In}$ -Atome nicht abgesättigt wird. Die  $^{111}\text{In}$ -Atome werden aus dem Bulk in die Kavitäten eingebaut, wie man am stetigen Rückgang des Anteils *FracC* erkennt. Dabei treffen sie auf ein nicht abgesättigtes Angebot von Plätzen A und B, welches sie annehmen. Die Tatsache, dass dieses Angebot größer als bei den 10 keV Helium-Implantationen ist, erklärt sich durch die auf S. 47 erörterte erhöhte Leerstellenproduktion durch die mit 40 keV implantierten He-Atome. Dadurch erhöht sich auch das Kavitätenvolumen und somit die Gesamtfläche der inneren Oberflächen.

Auffallend ist darüber hinaus, dass bei der Messreihe mit der höheren Helium-Dosis (Bild IV-18) der Gesamt-Anteil der in Kavitäten eingebauten Indium-Atome (*FracA* + *FracB*) jeweils geringer ist als bei der entsprechenden Messung der Probe mit niedriger Helium-Dosis (Bild IV-17). Gleiches gilt für die Zuwächse der Anteile von Tempersschritt zu Tempersschritt. Aufgrund der Tatsache, dass mehr Helium auch mehr Kavitätenvolumen bedeuten sollte, wäre eigentlich die umgekehrte Situation zu erwarten, wie sie ja in Abschnitt IV.4.2 beobachtet wurde: höhere Helium-Dosis führte zu höheren Anteilen der eingebauten  $^{111}\text{In}$ -Atome.

Die Umkehrung dieser Situation lässt sich durch die räumlich entzerrte Lage der Implantationsprofile von Helium und  $^{111}\text{Indium}$  erklären. Bei den Implantationen mit 10 keV für Helium und 160 keV für Indium ist das Indium genau dort wo die Kavitäten entstehen, und kann dadurch während der Entstehung eingebaut werden. Bei den Implantationen mit 40 keV für Helium und 400 keV für Indium liegt das Maximum der Indium-Konzentration etwa 1400 Å vor dem Entstehungsbereich der Kavitäten und kann nur durch Diffusion oder durch das Zusammentreffen mit wandernden Kavitäten in diese aufgenommen werden. Da Indium bei niedrigen Temperaturen kaum über diese Distanz diffundiert, ist der zweite Mechanismus bestimmend. Die Mobilität der Kavitäten ist wiederum umso größer, je kleiner die Kavitäten bzw. Leerstellencluster sind. Mit zunehmender Helium-Dosis steigt jedoch die Bildung großer Kavitäten, die ebenfalls als Getterzentren für kleine Kavitäten dienen (siehe auch Abschnitt III.5). Somit ist bei einer Helium-Dosis von  $5 \times 10^{16}$  I./cm<sup>2</sup> eine höhere Anzahl an kleinen mobilen Kavitäten zu erwarten, während bei der hohen Helium-Dosis von  $2,5 \times 10^{17}$  I./cm<sup>2</sup> die entstehenden Kavitäten sich zu großen, weniger beweglichen Kavitäten zusammenfinden und nur wenige kleine Kavitäten verbleiben. Dadurch kann im ersten Fall mehr Indium aufgenommen werden als im zweiten Fall.

Hiermit ist die Vorstellung der Helium-Indium-Messungen in Silizium vorerst abgeschlossen. Im nächsten Kapitel folgen ergänzende Untersuchungen mit anderen Messmethoden, sowie Erkenntnisse aus der Fachliteratur, die zu einer Interpretation der Umgebungen A und B führen. Die praktischen und theoretischen Erkenntnisse aus diesen Messungen werden Verwendung in Kapitel VIII finden, in dem der Einbau von nachträglich implantierten Metallen in Kavitäten untersucht wird, wobei in die Kavitäten bereits  $^{111}\text{In}$ -Atome als Sonden eingebaut wurden.

## V Ergänzende Messungen und Interpretation

Bei den in Kapitel IV vorgestellten PAC-Messungen mit  $^{111}\text{In}$  in Silizium wurde neben anderen Erkenntnissen folgende Beobachtung gemacht:

Immer, wenn durch die Implantation von Helium mit einer Dosis von  $2 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> oder mehr und durch geeignetes Tempern Kavitäten gebildet wurden, traten neben einem ungestörten Anteil für  $^{111}\text{In}$  auf substitutionellen Gitterplätzen noch zwei weitere (Quadrupol Interaction) QI-Frequenzen auf.

Die Schlussfolgerung über die mikroskopische Umgebung dieser Indium-Atome lautete, dass es sich hierbei um  $^{111}\text{In}$  in den Kavitäten handelt (siehe Kapitel IV).

Im Rahmen des folgenden Kapitels werden zuerst Ergebnisse vorgestellt, die mit anderen Messmethoden gewonnen wurden. Erkenntnisse aus der Fachliteratur, die für eine Interpretation wichtig sind, werden zusammengefasst. Danach werden aus den PAC-Messungen weitere Rückschlüsse über das Verhalten der Indium-Atome gezogen.

### V.1 Diffusion der Indium-Atome: Konzentrationsverteilung gemessen mit $^{114m}\text{In}$

Um über den Bewegungsmechanismus der  $^{111}\text{In}$ -Atome zu den Kavitäten und umgekehrt weitere Informationen zu erhalten, wurde das Diffusionsverhalten von implantiertem Indium in Silizium mit und ohne Kavitäten gemessen.

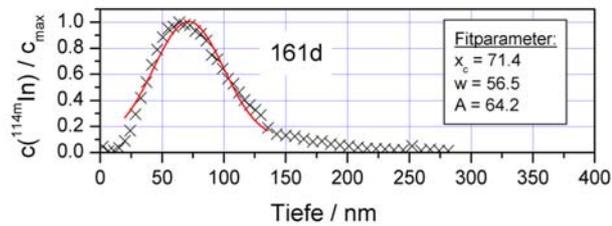
Zu diesem Zweck wurde in zwei Sätze à vier Proben der Radiotracer Indium-114m ( $T_{1/2} = 49,5$  d) mit 160 keV implantiert, also unter den gleichen Bedingungen wie die PAC-Sonden-Atome  $^{111}\text{In}$ . Dabei war in die Proben Si#149a-d vorher  $^4\text{He}$  bei 10 keV und einer Dosis von  $6 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> implantiert worden. Um ein typisches Annealprogramm nachzuvollziehen, wurden die Proben wie folgt in der RTA-Anlage getempert:

Probe mit He	RTA Behandlung	Referenz-Probe
Si#149d: $^4\text{He}:$ $^{114}\text{In}$	keine Behandlung (as implanted)	Si#161d: $^{114}\text{In}$
Si#149c: $^4\text{He}:$ $^{114}\text{In}$	500°C 10min	Si#161c: $^{114}\text{In}$
Si#149b: $^4\text{He}:$ $^{114}\text{In}$	500°C 10min + 700°C 10 min	Si#161b: $^{114}\text{In}$
Si#149a: $^4\text{He}:$ $^{114}\text{In}$	500°C 10min + 700°C 10 min + 900°C 10 min	Si#161a: $^{114}\text{In}$

Tabelle V-1: Temperprogramm für mit  $^{114m}\text{In}$  implantierte Referenzproben

Die Proben des Satzes Si#161 dienen als Referenzproben und zeigen das Diffusionsverhalten des Indiums im reinen Silizium. Der Probensatz Si#149 soll Aufschluss darüber geben, wie sich das Diffusionsprofil des Indiums ändert, wenn sich gleichzeitig Kavitäten aufgrund des mitimplantierten Helium bilden.

Nach dem Annealprogramm wurden die Proben schichtweise abgesputtert. Anschließend wurde die Aktivität des jeweils abgesputterten Materials bestimmt. Somit konnte die relative Konzentrationsverteilung gegen die Tiefe bestimmt und grafisch aufgetragen werden (siehe Bild V-1). Die Messungen wurden von Stefan Matics in Stuttgart am Institut für Theoretische und Angewandte Physik (ITAP) durchgeführt. Leider wurden nicht alle Proben vermessen.

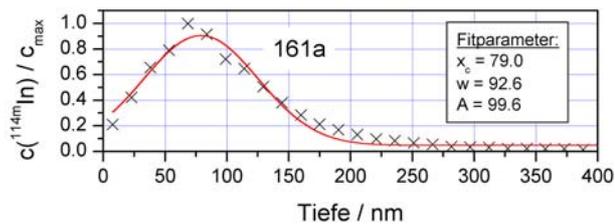
(a) Si:  $^{114m}\text{In}$  as implanted

Zentrum der Gaussverteilung:

$x_{\text{center}}=71 \text{ nm}$

Weite:

$w_{\text{gauss}}=56 \text{ nm}$

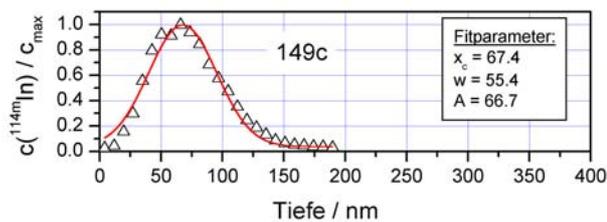
(b) Si:  $^{114m}\text{In}$  500°C:700°C:900°C (je 10min)

Zentrum der Gaussverteilung:

$x_{\text{center}}=79 \text{ nm}$

Weite:

$w_{\text{gauss}}=93 \text{ nm}$

(c) Si:He:  $^{114m}\text{In}$  500°C:700°C (je 10min)

Zentrum der Gaussverteilung:

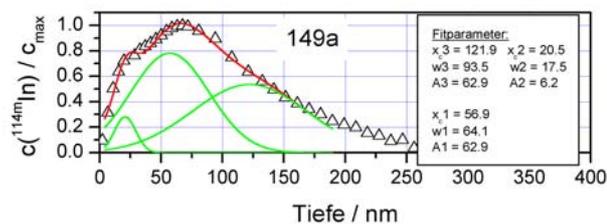
$x_{\text{center}}=67 \text{ nm}$

Weite:

$w_{\text{gauss}}=55 \text{ nm}$

(d) Si:He:  $^{114m}\text{In}$  500°C:700°C:900°C (je 10min)

Hier werden drei Gaussverteilungen zum Fitten gebraucht (durchgezogene Linien unter den Dreiecken)



Zentrum der Gaussverteilung:

$x_{\text{center}}= 21 \text{ nm} / 57 \text{ nm} / 122 \text{ nm}$

Weite:

$w_{\text{gauss}}=18 \text{ nm} / 64 \text{ nm} / 93 \text{ nm}$

Bild V-1 (a) – (d): Konzentrationsverteilungen von  $^{114m}\text{In}$  in Silizium nach verschiedenen Behandlungsprozeduren.

In den von Helium bzw. von Kavitäten freien Proben Si#161a-d entspricht die Verteilung einer, sich mit zunehmender Temperatur verbreitenden Gaußverteilung (siehe Bild V-1 a) und b)). Bei den mit Helium vorimplantierten Proben tritt bei niedrigen Temperaturen ebenfalls eine Gaußverteilung auf. Durch die Amorphisierung des Siliziums vor der  $^{114m}\text{In}$ -Implantation ist darüber hinaus in den Proben Si#149a-d verhindert worden, dass die  $^{114m}\text{In}$ -Ionen entlang den Kristallachsen channeln, wie es bei den Proben

Si#161a-d der Fall war. Dieses erkennt man an dem Vorhandensein eines Implantationsschwanzes der reinen Si:<sup>114m</sup>In-Proben, während bei Si#149c die Konzentration in vergleichbarer Tiefe bereits unter 5% des Maximumwertes gesunken ist.

Im Vergleich zu allen anderen Konzentrationsverteilungen weist die Analyse von Si#149a die Eigenheit auf, dass sie nicht mit einer, sondern mit drei Gaußverteilungen gefittet werden muss: es findet anscheinend ein deutlicher Transport sowohl in tieferen Regionen ( $x_{\text{center}} = 122 \text{ nm}$ ) als auch zur Oberfläche hin ( $x_{\text{center}} = 21 \text{ nm}$ ) statt.

Aus diesen Messungen lassen sich zwei Beobachtungen ableiten:

1. Aus der Verbreiterung des Indiumprofils in den Proben ohne Helium kann man erkennen, dass das Indium trotz seines an sich niedrigen Diffusionskoeffizienten Wegstrecken in der Größenordnung von 10-20 nm zurücklegt.
2. Zwischen den Indiumprofilen der beiden bis zu 900°C getemperten Proben mit und ohne Kavitäten (siehe Bild V-1 b) und d)) besteht ein deutlicher Unterschied. Die mit Kavitäten versetzten Probe zeigt eine deutliche Abweichung von einer normalen Gauß-Verteilung. Daher muss hier noch ein anderer Transportmechanismus eine Rolle spielen, der das Diffusionsverhalten der Indium-Atome beeinflusst.

Auf den ersten Punkt wird im Folgenden eingegangen. Zur Erklärung des zweiten Punktes werden im nächsten Abschnitt (V.2) noch ein TEM-Bild sowie Erkenntnisse aus der Fachliteratur vorgestellt, bevor er erklärt wird.

Bekannt ist, dass Indium in Silizium in der Nähe einer Oberfläche ausdiffundiert. So findet sich in [ALVES91] die Beobachtung, dass Indium, welches bis zu 20 nm unterhalb einer Silizium-Oberfläche implantiert wurde, bei einer Erhitzung des Silizium ab 550°C (20 min) austritt. [NODA00, NODA02] berichtet von einer verstärkten (Transient enhanced) Diffusion aufgrund der durch die Implantation hervorgerufenen Schäden (End of Range dislocation loops). [SUZUKI99] ermittelt für Indium in Silizium einen Diffusionskoeffizienten von

$$D(T) = 1,44 \times \exp(-3,5645 \text{ eV}/(k_B T)) \text{ cm}^2/\text{s}$$

Gleichung V-1

Nach einem analytischen Modell ist die ausdiffundierende Dosis  $Q_{\text{Verlust}}$  bei konstanter Annealtemperatur  $T$  zu beschreiben über

$$Q_{\text{Verlust}} = \Phi \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{R_p}{\sqrt{2(2D \cdot t + \Delta R_p^2)}}\right) \quad \text{Gleichung V-2}$$

Dabei ist  $R_p$  die Tiefe des Implantationspeaks,  $\Delta R_p$  seine Streuung,  $D$  die Diffusionskonstante zur Temperatur  $T$  und  $t$  die Zeit.  $\Phi$  ist die implantierte Dosis und  $\operatorname{erfc}$  ist die Error-Funktion.

Somit gilt, dass  $Q_{\text{Verlust}}$  größer als 16% von  $\Phi$  ist, wenn die Bedingung

$$R_p \leq \sqrt{2(2D \cdot t + \Delta R_p^2)} \quad \text{Gleichung V-3}$$

erfüllt ist.

Bei einer Temperzeit von  $t=600$  s kann der Term  $2D \cdot t$  für die Temperaturschritte 600 bis 800°C gegenüber  $\Delta R_p^2$  vernachlässigt werden. Daher lautet die Bedingung nun

$$R_p \leq \Delta R_p \sqrt{2} \quad \text{Gleichung V-4}$$

Hier handelt es sich bei  $R_p$  nicht mehr um den Abstand zwischen Peak und Oberfläche, sondern vielmehr auf den Abstand zwischen Peak und Kavitätenoberflächen. Geht man nach den Vorüberlegungen von Abschnitt III.4.1 und den Simulationen der Implantationstiefen (siehe Bild III-7) davon aus, dass  $R_p$  maximal bei 400 Å (=40 nm) liegt, und setzt  $\Delta R_p$  mit 50 nm an, so ist die Bedingung der Gleichung V-4 erfüllt. Es ergibt sich aus Gleichung V-2

$$Q_{\text{Verlust}} = \Phi \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{40 \text{ nm}}{50 \text{ nm} \sqrt{2}}\right) = \Phi \cdot \operatorname{erfc}(0,566) = \Phi \cdot 0,42 \quad \text{Gleichung V-5}$$

Implantiert man also Indium mit 160 keV in eine Probe mit Kavitäten, und ist der Abstand zwischen dem Indiumpeak und den Oberflächen der Kavitäten kleiner als 40 nm, so kann man damit rechnen, dass mindestens 42% der Indiumatome beim ersten Tempern in die Kavitäten eindiffundieren. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Kavitäten den diffundierenden Indiumatomen eine Oberfläche anbieten, die mindestens so groß ist wie die Probenoberfläche.

Eine derartige PAC-Messreihe ist in Abschnitt IV.6.4 beschrieben. In Bild IV-11 sieht man, dass die Anteile der Indiumatome, die Kavitätenfrequenzen erfahren, bei  $f_A=1\%$  plus  $f_B=39\%$  liegen. Dieses liegt in guter Übereinstimmung mit den vorangegangenen Überlegungen, allerdings wird der Minimalwert von 42% leicht unterschritten. Eine Erklärung hierfür findet sich im nächsten Abschnitt.

## V.2 TEM-Bild einer Messprobe

Um die Verteilung der Kavitäten, ihre Größe und die Größe ihrer inneren Oberfläche näher zu verifizieren, wurde freundlicherweise von Mark Ridgway (Australian National University of Canberra) eine nicht mehr radioaktive Probe nach der Durchführung einer PAC-Anneal-Messreihe mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie untersucht. Die Probe war im Verlaufe einer Messreihe schrittweise bis 1000°C (10 min) getempert worden, nachdem sie zuvor mit Helium ( $D^4=6\times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup>,  $E=10$  keV) und <sup>111</sup>In ( $D^{111}=10^{13}$  Ionen/cm<sup>2</sup>,  $E=160$  keV) implantiert worden war.

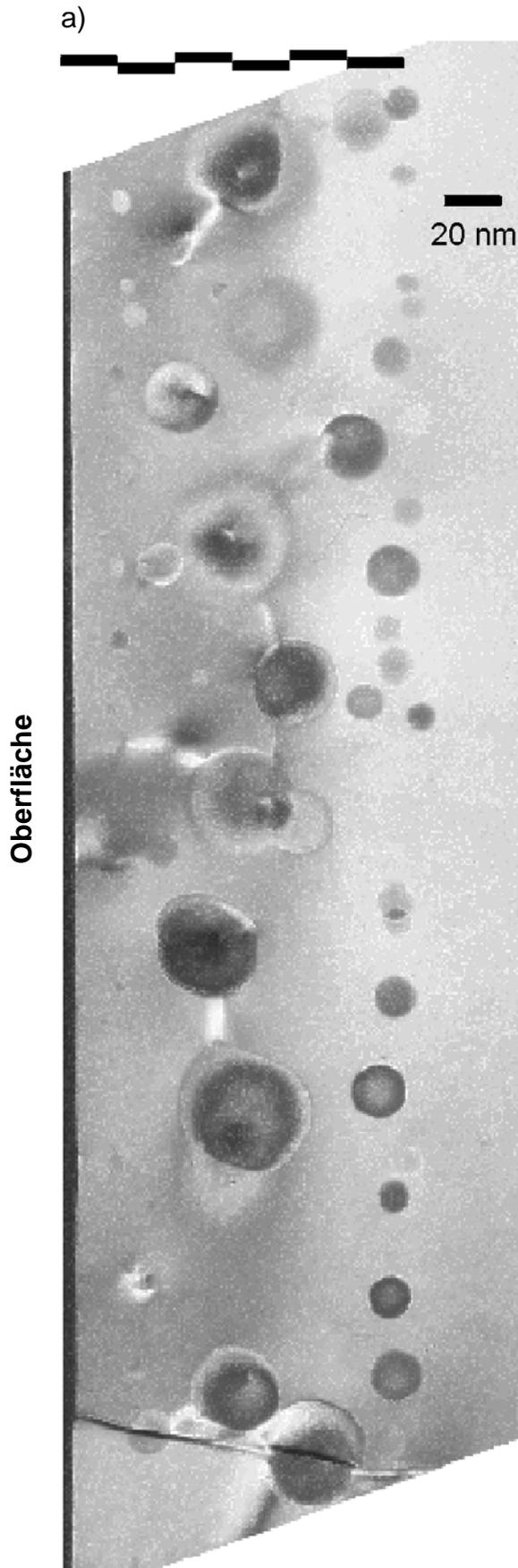
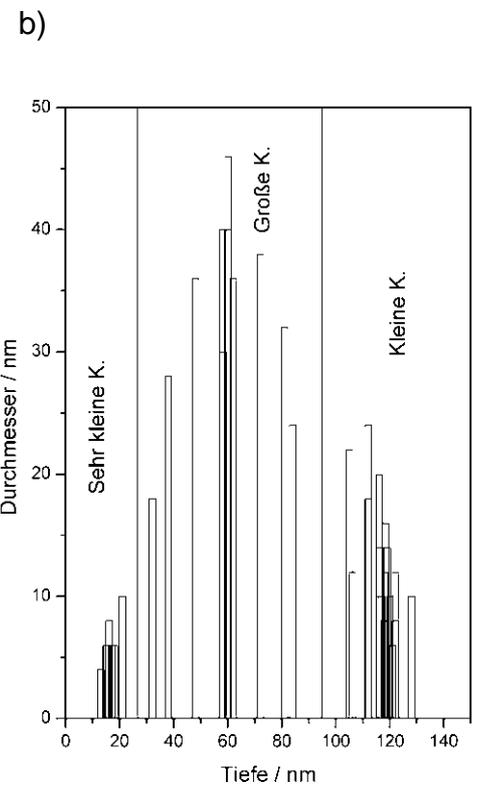


Bild V-2

Links: TEM-Aufnahme einer mit Kavitäten versetzten Si-Probe mit (100)-Oberfläche. die Kavitäten wurden erzeugt durch He-Implantation mit  $E = 10 \text{ keV}$ ,  $D = 6 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ , Temperprogramm bis  $T_{\text{max}}=1000^\circ\text{C}$  in  $100^\circ$ -Schritten für je 10min.

Unten: Die Durchmesser der Kavitäten als Balkendiagramm gegen die Tiefenposition der jeweiligen Mittelpunkte aufgetragen.



Im TEM-Bild (Bild V-2 a) erkennt man drei Bereiche:

1. in der Mitte ein Band von extrem großen Kavitäten,
2. zwischen diesem und der Oberfläche sind (schwach) eine Reihe von sehr kleinen Kavitäten zu erkennen, während
3. in größerer Tiefe ein weiteres Band von Kavitäten verläuft, deren Radien klein bis mittelgroß sind.

Zur besseren Veranschaulichung wurden auch die Durchmesser gegen die Tiefenpositionen der einzelnen Kavitäten als Balkendiagramm aufgetragen (siehe Bild V-2 b). Von diesen drei Verteilungen wurden die Mittelpunkte errechnet, wobei die einzelnen Positionen mit den errechneten Oberflächen der Kavitäten gewichtet wurden.

Für den Bereich (1) ergibt sich  $\bar{x}_1 = 60$  nm, für (2)  $\bar{x}_2 = 17$  nm und für (3)  $\bar{x}_3 = 115$  nm. Vergleicht man dieses mit den Mittelpunkten der Verteilungen, die in der Probe Si#149a in die Messungen gefittet wurden,  $\bar{x}_{c1} = 57$  nm,  $\bar{x}_{c2} = 21$  nm und  $\bar{x}_{c3} = 122$  nm, so beobachtet man eine gute qualitative Übereinstimmung.

Die leichten quantitativen Abweichungen ergeben sich durch die unterschiedlichen Temperprozeduren, denen die Proben unterworfen wurden, und vor allem durch die Tatsache, dass bei der TEM-Untersuchung die Probe nur stichprobenartig (anhand einer Querschnittfläche) untersucht wurde.

Aus Bild V-2 a ist weiterhin zu erkennen, dass die Kavitäten nicht so dicht liegen, dass sie einen durchgehende Diffusionsbarriere bilden. So gibt es Bereiche senkrecht zur Oberfläche, in denen das Indium diffundieren kann ohne in die Nähe einer Kavität zu gelangen. Dadurch erklärt sich die Tatsache, dass anstelle der abgeschätzten minimalen 42% anfänglich nur 39% in die Kavitäten eindiffundieren.

Befinden sich In-Atome auf Metalloberflächen wie Silber, Kupfer oder Palladium, so beobachtet man mit zunehmender Temperatur des Metalls ein Eindiffundieren des Indiums in den Bulk unter der Oberfläche [ROSU01, LAU97, FINK93, FINK93a]. Bei Indium auf Silizium-Oberflächen ist dieses Eindringen nicht beobachtet worden, hingegen kommt es mit zunehmender Temperatur zu einer Desorption des Indiums [KRAUSCH92a, KIM98, KNALL89]. Bei freien, also externen Oberflächen verlässt das Indium somit die Siliziumfläche und schlägt sich auf anderen, i.A. kälteren Oberflächen der umgebenden Vakuumkammer nieder. Befindet sich das Indium jedoch in einer Kavität, so wird es zwar während eines Temperschnitts bei ausreichender Temperatur die innere Oberfläche verlassen, bleibt jedoch innerhalb der Kavität und schlägt sich während des Abkühlvorgangs, der dem Tempern folgt, wieder auf der inneren Oberfläche nieder.

Aus TEM-Beobachtungen von He-implantierten Siliziumproben wurde festgestellt, dass bei den Kavitäten mit zunehmender Anneal-Temperatur der Durchmesser wächst, während ihre Anzahl und ihr Verteilungsbereich abnimmt (Bild V-3).

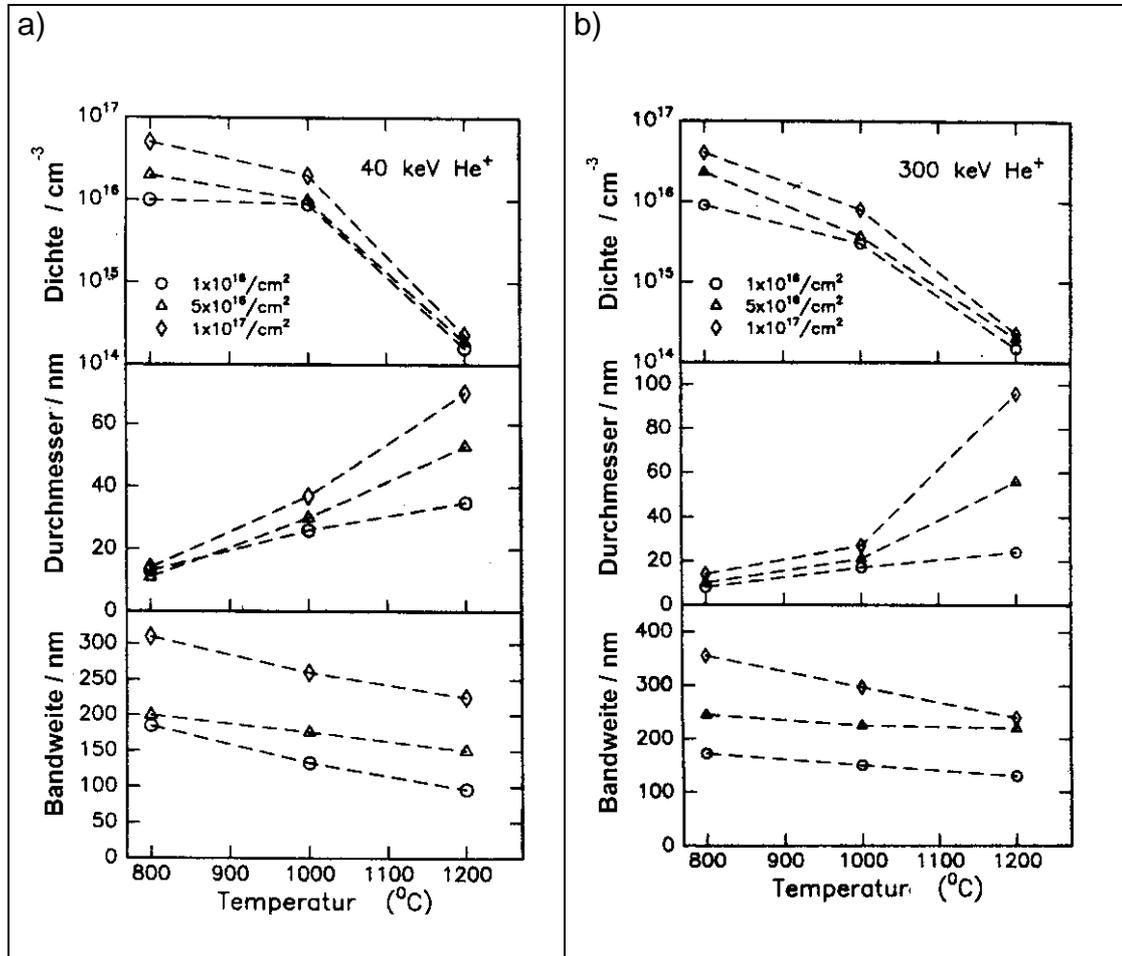


Bild V-3: Entwicklung von Kavitätendurchmesser und Breite des Kavitätenbands im Silizium. Die folgenden Dosen

$$\circ \quad D=1 \times 10^{16} / \text{cm}^2 \qquad \triangle \quad D=5 \times 10^{16} / \text{cm}^2 \qquad \diamond \quad D=1 \times 10^{17} / \text{cm}^2$$

wurden mit a)  $E=40$  keV und b)  $E=300$  keV implantiert.

Die Proben wurden bei den angegebenen Temperaturen für jeweils 1 h getempert.

[RANER195]

Diese Beobachtungen lassen auf einen Bewegungsmechanismus der Kavitäten schließen, bei dem sich die kleinen Kavitäten schneller als die großen Kavitäten bewegen. Durch das Zusammentreffen der kleinen Kavitäten mit anderen kleinen oder großen Kavitäten bilden sich dann immer größere Kavitäten. In unserer TEM-Aufnahme (Bild V-2) sieht man daher in der Mitte eine Reihe von großen Kavitäten, die durch Zusammenklumpen entstanden sind. Kleinere Kavitäten sind zur Oberfläche bzw. in die Tiefe des Bulks entkommen.

Da das eindiffundierte Indium aus einer Kavität nicht mehr hinaus kommt, wird es während des Bewegungsvorganges einer Kavität von dieser mitgenommen. Dieser zweite Transportmechanismus des Indiums im Silizium mit Kavitäten erklärt die in Bild V-1 d auftretende Abweichung der Indiumkonzentration von einer einzelnen Gauß-Verteilung.

### V.3 Form von Kavitäten

Auf TEM-Aufnahmen ist zu sehen, dass sich die Oberflächen von Kavitäten senkrecht den  $\langle 111 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -Kristallachsen des Siliziums bilden, während entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Achsen die Kanten entstehen. Dieses wird hervorgerufen durch die niedrigeren Oberflächenenergien für die ersten beiden Fälle [EAGLE93].

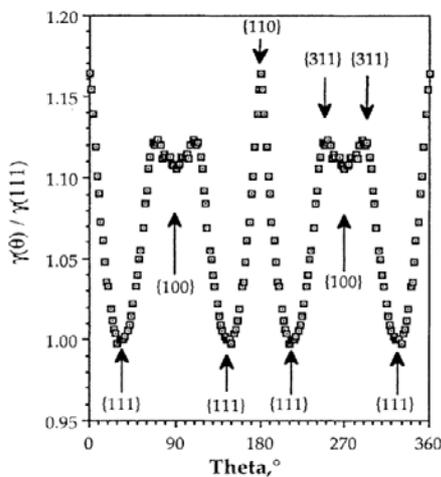


Bild V-4: Bildungsenergie für verschiedene Oberflächen des Silizium (aus [EAGLE93])

Somit bestehen die inneren Kavitätenwände aus Si(100)- und Si(111)-Oberflächen.

Bei  $\{100\}$ -Ebenen ist der Abstand von Ebene zu Ebene mit  $a/4$  am kleinsten. Bei  $\{111\}$ -Ebenen beträgt er  $a/\sqrt{3}$ , während  $\{110\}$ -Ebenen mit  $a/\sqrt{2}$  am weitesten voneinander entfernt sind. Daher ist schon rein geometrisch ein Wachstum entlang der  $\{100\}$ - und  $\{111\}$ -Ebenen zu erwarten, da hier die Si-Atome am schnellsten untergebracht werden können..

Weiterhin ist bei hochauflösenden TEM-Bildern zu erkennen [EAGLE93], dass die  $\{100\}$ -Oberflächen nicht durchgehend flach sind, sondern teilweise gerundet (siehe Bild V-5). Somit liegt hier eine Treppenstruktur vor, in der neben (100)-Plateaus eine Anzahl von Kanten zu finden sind.

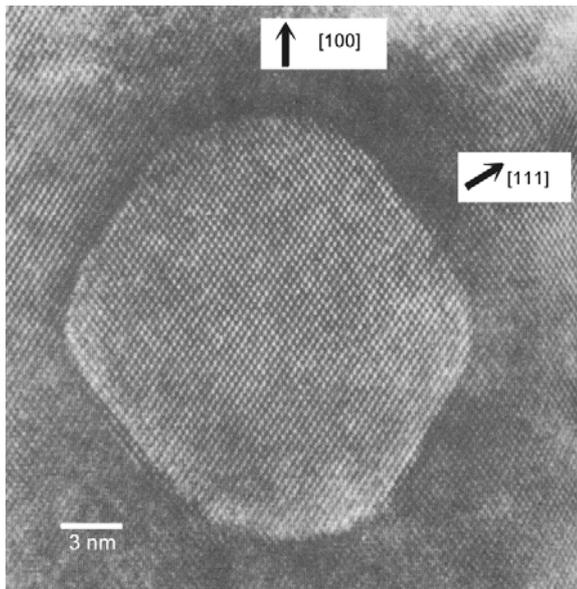


Bild V-5: Hochauflösende Elektronen-Transmissionsaufnahme einer Kavität (aus [EAGLE93])

Freie Silizium-Oberflächen rekonstruieren durch die Verbindung der freien Atomorbitale (dangling bonds). Dadurch kommt es zu einer lokal anisotropen Anordnung der Siliziumatome in der obersten Schicht des Kristalls.

Bei Si(100)-Oberflächen kommt es unter Normalbedingungen zur Ausbildung einer (1×2)-Silizium-Struktur. Dieses äußert sich in der Ausbildung von Si-Si-Paaren, auch Dimere genannt. Diese wiederum ordnen sich in langen Dimer-Reihen an (siehe Bild V-6 und Bild V-11).

a)

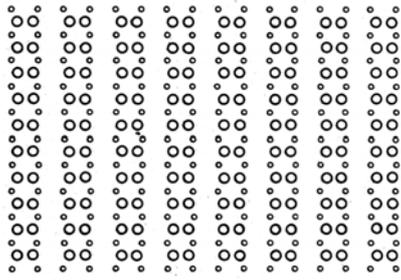
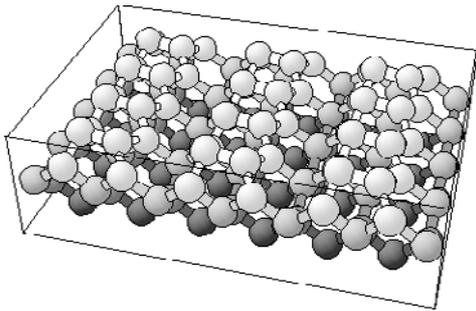


Bild V-6:

a) Schematische Darstellung der Aufsicht auf eine  $(2 \times 1)$  rekonstruierte Si(100)-Oberfläche. Die Si-Atome der obersten Schicht sind als große Kreise dargestellt, die der darunterliegenden Schicht als kleine Kreise. Während die tieferliegenden Atome gleichmäßige Abstände zu jedem Nachbarn beibehalten, sind die Atome der obersten Schicht paarweise zusammengedrückt.

b)



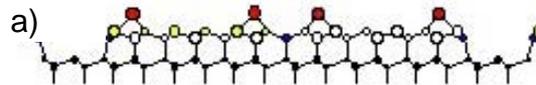
b) räumliche Darstellung der oberen Schichten einer Si(100)-Oberfläche mit Atomen und Bindungen.

Die Si(111)-Fläche hingegen rekonstruiert unter Normalbedingungen zu einer komplexeren  $(7 \times 7)$ -Struktur.

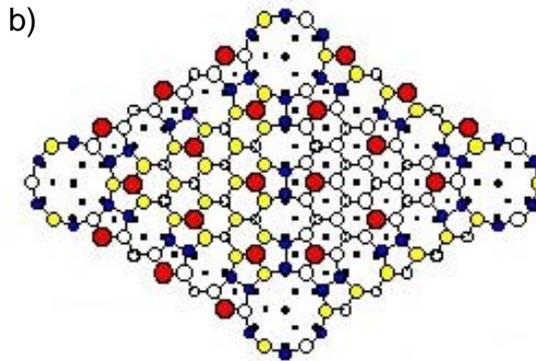
Bild V-7:

Darstellung einer  $(7 \times 7)$  rekonstruierten (111)-Oberfläche.

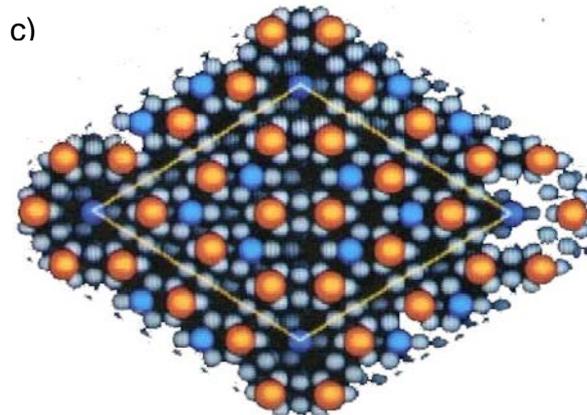
a) Seitenansicht der obersten Atomlagen



b) Aufsicht in schematischer Zeichnung



c) 3D-Falschfarbenaufsicht



## V.4 Vergleich PAC-Messungen mit $^{111}\text{In}$ auf externen Si-Oberflächen

Die QI-Frequenz  $\nu_Q$  von  $^{111}\text{In}$  auf Si(111)- und Si(100)-Oberflächen wurde durch Georg Krausch (und die Arbeitsgruppe von Prof. Günter Schatz der Universität Konstanz) et al. Anfang der 90 Jahre [KRAUSCH93, KRAUSCH92, KRAUSCH92a] mit der Methode der PAC gemessen. Dabei lässt sich die Temperaturabhängigkeit der beobachteten QI-Frequenzen durch die Formel

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0\text{ K}) (1 - B^n T) \quad \text{Gleichung V-6}$$

ausdrücken. Die Größen  $\nu_Q(0\text{ K})$ ,  $B$  und  $n$  finden sich in [KRAUSCH93]. In Tabelle V-2 wurden die entsprechenden Werte der QI-Frequenzen für Raumtemperatur ausgerechnet, um sie direkt mit den Ergebnissen der Messungen dieser Arbeit zu vergleichen.

Silizium-Oberfläche	Rekonstruktion der Si-Oberfläche	Anteil	$\nu_Q$	$\eta$	
(111)	$7 \times 7$	1	218(2) MHz	0,20(3)	
(111)	$7 \times 7$	2	251(3) MHz	0,25(4)	
(111)	$2 \times 1$	1	180(3) MHz	0,22(3)	
(111)	$2 \times 1$	2	210(4) MHz	0,22(4)	
(100)	$2 \times 1$	a	393(5) MHz	0,23(2)	< 620 K, $2 \times 2$ In-superstructure
(100)	$2 \times 1$	b	494(9) MHz	0,23(4)	> 620 K, $4 \times 3$ In-superstructure

Tabelle V-2: QI-Frequenzen von  $^{111}\text{In}$  auf Si-Oberflächen, übernommen bzw. errechnet für  $T_{\text{mess}}=300\text{ K}$  aus [KRAUSCH93].

### V.4.1 Indium auf Si(111)-Oberflächen

Durch den Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Frequenzen  $\nu_{Q,A}=418\text{ MHz}$  und  $\nu_{Q,B}=404\text{ MHz}$  kann man davon ausgehen, dass die  $^{111}\text{In}$ -Atome nicht auf den glatten {111}-Oberflächen der Kavitäten sitzen, da sich die Werte um einen Faktor 2 unterscheiden.

Darüber hinaus ist beobachtet worden [KRAUSCH92a], dass Indium-Atome auf der {111}-Oberfläche mit einer relativ geringen Bindungsenergie von  $E_a=1,93\text{ eV}$  gehalten werden, so dass bei einer Annealtemperatur von  $650\text{ K}$  ( $377^\circ\text{C}$ ) 100% der Indiumatome desorbiert sind. Diese Beobachtung gilt nur für geringste Konzentrationen des Indiums auf der Si-Oberfläche. Wird die Indium-Konzentration durch die Zugabe von weiterem Indium erhöht, verschiebt sich der Desorptionsvorgang zu höheren Temperaturen (siehe Bild V-8). Da jedoch die Anzahl von eingebrachten Indium-Atomen pro Kavität gering

ist (durchschnittlich 3 Indiumatome pro Kavität, s.u.), ist auch hier vom ersten Fall auszugehen.

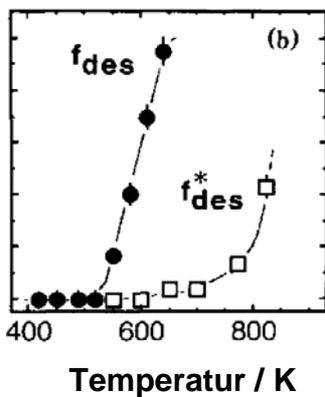


Bild V-8: Desorption von <sup>111</sup>In auf einer Si(111)-Oberfläche

$f_{des}$ : Anteil der desorbierten <sup>111</sup>In-Atome bei geringster experimentelle Konzentration ( $10^{-4}$  Monolayer).

$f^*_{des}$ : Anteil der desorbierten <sup>111</sup>In-Atome bei einer Konzentration von 0.05 ML Indium, erzielt durch die Zugabe von stabilem Indium.

[KRAUSCH92a]

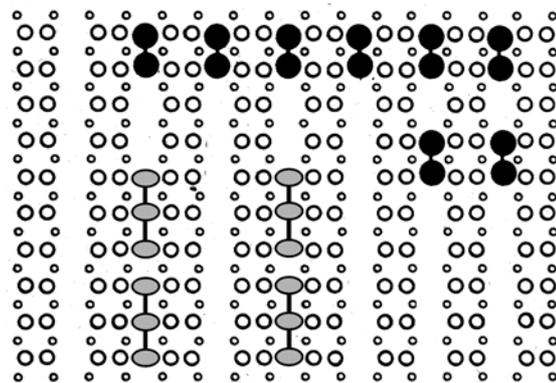
Somit kann die Si(111)-Oberfläche als Aufenthaltsort der Indium-Atome ausgeschlossen werden. Es bleibt noch der Vergleich mit der Si(100)-(2×1)-Oberfläche übrig.

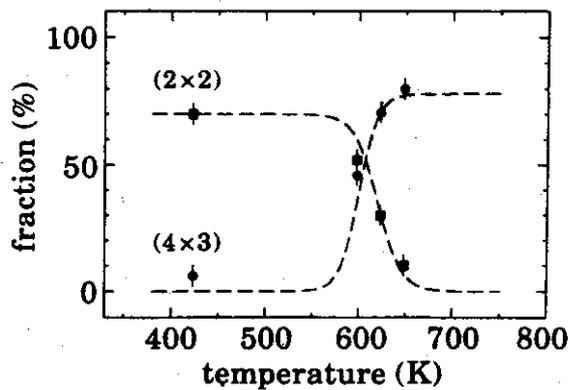
### V.4.2 Indium auf Si(100)-Oberflächen

Für <sup>111</sup>In auf externen Si(100)-Oberflächen finden sich in Tabelle V-2 zwei Werte für die QI-Frequenz  $\nu_Q$ , die von der Größenordnung passend mit unseren Messergebnissen sind. Sie wurden bei einer Bedeckung der Si-Oberfläche mit 0,05 Monolayer (ML) Indium [KRAUSCH92] ermittelt. Dabei bildet sich bis zu einer kritischen Temperatur  $T_c$  auf der (2×1)-rekonstruierten Silizium-Oberfläche eine (2×2)-Indium-Struktur (superstructure), die beim Überschreiten von  $T_c$  irreversibel in eine (4×3)-Indium-Struktur übergeht. Bei 0,05 ML wurde der Übergang von (2×2) nach (4×3) im Bereich von 300°C bis 400°C beobachtet (siehe Bild V-10).

Bild V-9: Indium-Anordnung auf einer Si(100)-Oberfläche nach [KRAUSCH93] und [BASKI91]:

Schematische Darstellung einer (2×2)-Indium-Bedeckung (oben rechts, schwarze Kreise) und einer (4×3)-Indium-Bedeckung (unten links, graue Ovale) auf einer (2×1) rekonstruierten Si(100)-Oberfläche. Die Silizium-Atome sind durch große leere Kreise in der ersten Schicht und durch kleine leere Kreise in der zweiten Schicht dargestellt.



Bild V-10:  $^{111}\text{In}$  auf einer Si(100)-Oberfläche:

Mit PAC beobachtet wurde der nicht reversible Übergang von  $^{111}\text{In}$ -Atomen in einer (2x2)-Bedeckung zu einer (4x3)-Bedeckung auf einer Si(100)-Oberfläche. [KRAUSCH92]

Da hierbei mit der Sonde  $^{111}\text{In}$  gemessen wurde, während sie gebunden an ein anderes Indium in Form von Indiumpäarchen vorlag, stellt sich an dieser Stelle die Frage, welche typischen Verhältnisse zwischen der Anzahl der  $^{111}\text{In}$ -Atome und der Anzahl der Kavitäten in unseren Proben vorliegt. Daher der folgende Einschub:

### Wieviele $^{111}\text{In}$ -Atome kommen in den Messproben typischerweise auf eine Kavität?

In [RANERI95] wird für eine Dosis von  $5 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$  und eine Energie von 40 keV die Dichte der Kavitäten bis zu einer Annealtemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  mit  $10^{16}/\text{cm}^3$  angegeben. Daraus ergibt sich für ein Band von Kavitäten mit einer Weite von  $0,2 \mu\text{m}$  die Anzahl von  $2 \times 10^{11}$  Kavitäten pro  $\text{cm}^2$  (Probenoberfläche).

Die Auswertung einer TEM-Aufnahme einer eigenen Probe (siehe Bild V-2), implantiert mit  $6 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$  bei 10 keV ergibt einen ähnlichen Wert von  $0,5 \times 10^{11}$  bis  $7 \times 10^{11}$  Kavitäten pro  $\text{cm}^2$ . Demgegenüber liegt die Dosis der implantierten  $^{111}\text{In}$ -Atome, ermittelt über Aktivitätsmessungen der Proben, typischerweise bei  $1,4 \times 10^{11}$  bis  $20 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ . Die Anzahl der mit-implantierten  $^{111}\text{Cd}$ -Atome liegt um ein Faktor 6 höher.

Auf jede Kavität kommen also durchschnittlich 3 Indiumatome. Daraus lassen sich zwei Überlegungen ableiten.

1. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Indium-Atome einen Komplex bilden, ist minimal. Eher ist zu erwarten, dass sich das Indium an einer Kante oder an einem Oberflächendefekt anlagert, da von diesen wesentlich mehr in jeder Kavität vorhanden sind.
2. Der Aufbau einer (4x3)-Indium-Superstruktur oberhalb einer Annealtemperatur von etwa  $350^\circ\text{C}$ , zu der sich mindestens drei Indiumatome zusammenfinden müssen, ist noch unwahrscheinlicher.

Eine konkrete (2×2)- oder (4×3)-Indium-Superstruktur kann sich also aufgrund der geringen Anzahl der Indium-Atome auf den inneren Kavitätenwänden nicht ausbilden.

**Fazit:** Die quantitative Übereinstimmung zwischen unseren Messergebnissen  $\nu_{Q,A}=418$  MHz und  $\nu_{Q,B}=404$  MHz mit der QI-Frequenz von 393 MHz, die für Indium auf der Si(100)-Oberfläche gemessen wurde, lässt darauf schließen, dass das Indium in den Kavitäten ebenfalls auf einer (100)-Oberfläche sitzt. Allerdings nicht in Form von In-In-Paaren, da hierfür zuwenig Indium vorhanden ist.

Möglich wäre stattdessen die Bildung anderer Indium-X-Komplexe, die Anlagerung der Indium-Sonde an eine Kante oder der Verbleib des Indiums als Atom auf der ersten Siliziumschicht. In allen drei Fällen sieht die Sonde Indium eine asymmetrische Umgebung, wodurch sich erklärt, dass immer ein von Null verschiedener Asymmetrieparameter beobachtet wird.

Diese drei Möglichkeiten sollen in dem nächsten Abschnitt erläutert werden.

## V.5 Spezielle Eigenschaften der Silizium(100)-Oberfläche

### V.5.1 Si(100)-Oberflächendefekte

Von glatten Si(100)-Oberflächen ist bekannt, dass auch auf den saubersten Oberflächen Dimer-Vacancies (DV) mit einer Häufigkeit von 1-10% pro Si-Dimer auftreten (siehe Bild V-11) [KOO98]. So wurde selbst bei einer hochrein präparierten externen Silizium-Oberfläche von Koo et al. ein Prozentsatz von 2% an Dimer-Vacancies gezählt. Diese verfügen mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A=1,7(4)$  eV (Arrhenius -Vorfaktor  $10^{16\pm4}$  Hz [KITA93]) über eine hohe Beweglichkeit. Schätzt man mit den oberen und unteren Werten die Beweglichkeit für die Dimer-Vacancies ab, so zeigt sich, dass sie bei Raumtemperatur nicht oder nur minimal beweglich sind, während ihre Beweglichkeitsrate bei 600°C bei 80% pro Sekunde liegt (siehe Bild V-12).

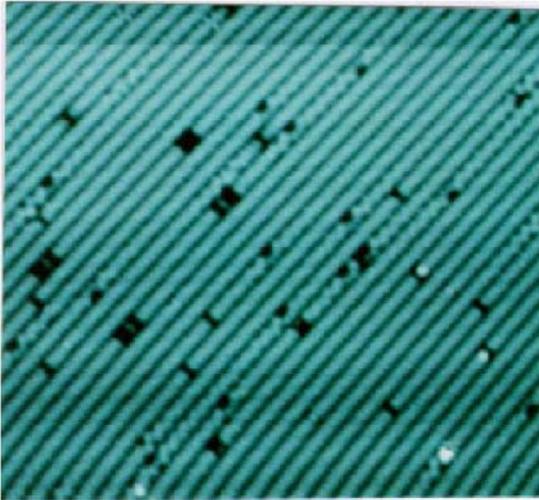


Bild V-11: STM – (Scanning Tunnel Microscopy)-Aufnahme einer hochreinen Si(100)-(2×1)-Oberfläche. Zu erkennen ist die Reihenstruktur des Si-Dimere sowie das Vorhandensein von Dimer-Leerstellen (dunkel).

[KOO98]

Da die PAC-Messungen bei Raumtemperatur stattfanden, wäre ein Einfluss der Dimer-Vacancies während einer Messung nicht zu beobachten. Während der einzelnen Annealschritten, bei denen die Proben typischerweise mit 600 – 1000°C erhitzt wurden, ist aufgrund der hohen Beweglichkeit der Dimer-Vacancies ein Zusammentreffen und eine Komplexbildung mit den Indium-Atomen möglich.

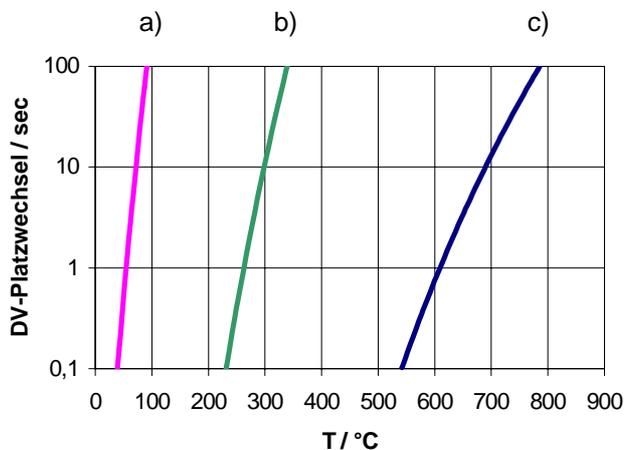


Bild V-12: Platzwechselraten von Dimer-Vacancies auf (100)-Si-Oberflächen, berechnet für

- a)  $E_A = 1,3 \text{ eV}$  ,  $\nu = 10^{20} \text{ Hz}$   
höchste Beweglichkeit
- b)  $E_A = 1,7 \text{ eV}$  ,  $\nu = 10^{16} \text{ Hz}$   
mittlere Beweglichkeit
- c)  $E_A = 2,1 \text{ eV}$  ,  $\nu = 10^{12} \text{ Hz}$   
geringste Beweglichkeit

Eine andere Möglichkeit wäre der einer Dimer-Vacancy entgegengesetzte Fall, nämlich die Komplexbildung eines Indium-Atoms mit einem Si-Adatom. Die Bindungsenergie eines Si-Atom als Adatom auf der (100)-Oberfläche ist mit  $E_A=3,0 \text{ eV}$  hoch [ROLAND92]. Da jedoch die Aktivierungsenergien für Bewegungen auf der Oberfläche gering sind, nämlich entlang der Si-Dimer-Ketten  $0,67(4) \text{ eV}$  und beim Kreuzen einer Kette  $0,76(4) \text{ eV}$ , sind die Si-Adatome bei Raumtemperatur so beweglich, dass sie bis zu einer Kante laufen, an der sie hängen bleiben. Ein Komplex In + Si-Adatom kann daher ausgeschlossen werden, da einzelne Si-Atome längst an Kanten eingebaut sind, bevor die In-Atome in die Kavitäten gelangen.

### V.5.2 Kanten von Si(100)-Oberflächen

Wie sich anhand von TEM-Aufnahmen der Kavitäten gezeigt hat, ist von dem Vorhandensein einer Treppenstruktur der Si(100)-Oberflächen auszugehen. Die dabei entstehenden Terrassen sind teilweise nur wenige Atomreihen tief. Bei externen Si(100)-Oberflächen mit  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion treten zwei Arten von Kanten (Steps) auf: mit  $S_A$  werden Kanten bezeichnet, bei denen die Dimer-Reihen parallel zur Kante verlaufen (Bild V-13 a). Bei  $S_B$ -Stufen liegen die Dimer-Reihen senkrecht zur Kante.

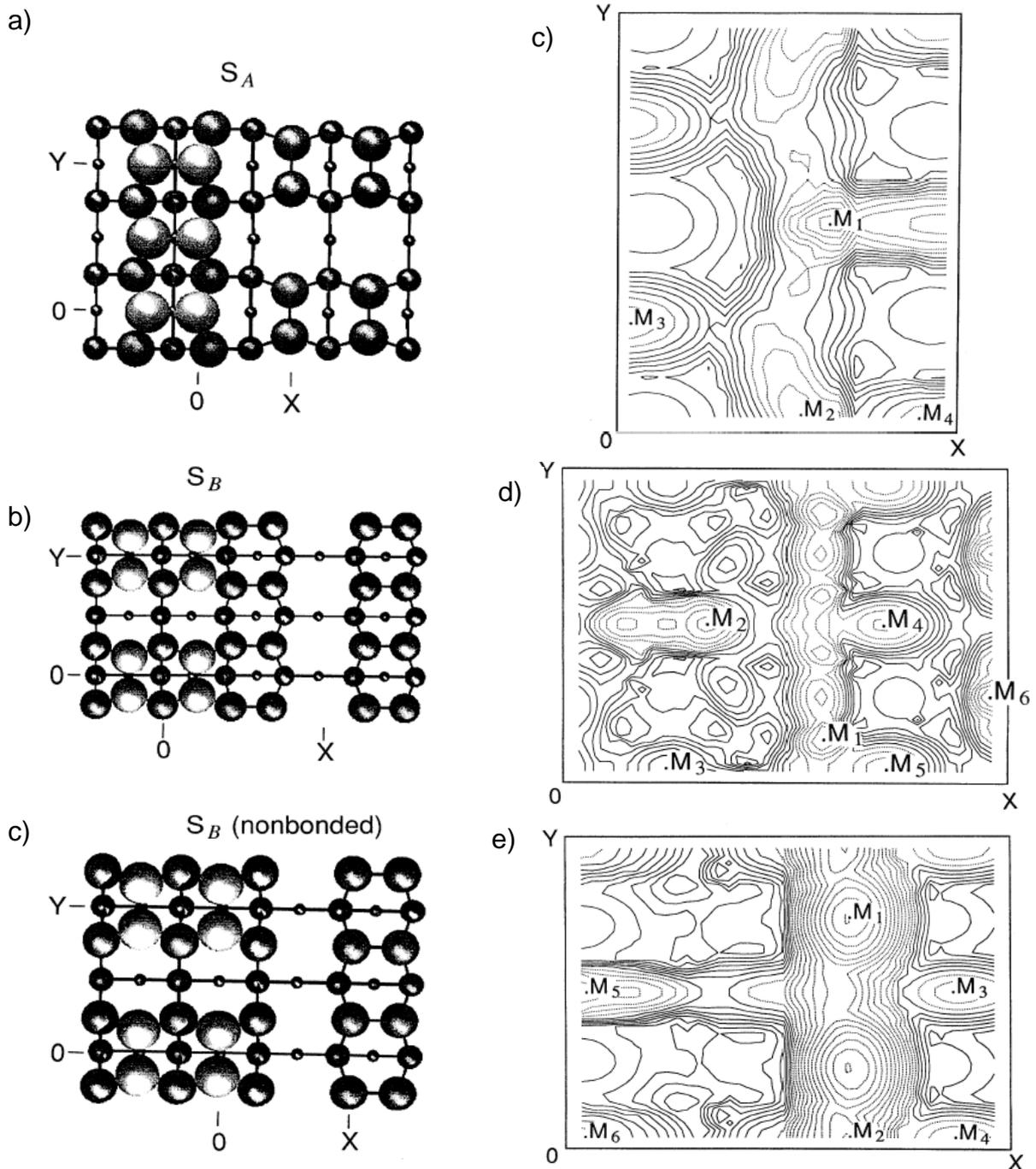


Bild V-13: Kanten von Terrassen auf Si(100)- $(2 \times 1)$ -Oberflächen [ROLAND91], weitere Erklärung siehe Text.

Die Stufen der Art  $S_B$  können wiederum in zwei Fälle unterteilt werden. Bei den rebonded Stufen reichen die Dimer-Reihen der oberen Lage nicht bis an die Kante heran (Bild V-13 b). Bei den nonbonded Stufen reichen die Dimer-Reihen bis an die Kante (Bild V-13 c).

Molekular-Dynamik-Berechnungen von Christopher Roland et al. [ROLAND91] haben ergeben, dass für Si-Adatome lediglich bei den  $S_B$ -nonbonded-Kanten tiefe Potentialsenken ( $E_{M1}=3,81$  eV bzw.  $E_{M2}=3,60$  eV) auftreten, während an den  $S_A$ -Kanten und den  $S_B$ -rebonded-Kanten nur flache Potentialmulden zu finden sind ( $E=3,16$  eV) (Bild V-13 d-e). Dabei bezieht sich die Tiefe auf die oben erwähnte Bindungsenergie ( $E_A=3,0$  eV) des Si-Adatoms auf der Si(100)-Terrasse. Obwohl diese Berechnungen für Si-Atome auf Silizium gemacht worden sind, lassen sie sich aufgrund der ähnlichen Elektronegativitäten ( $EN_{In}=1,7$  eV bzw.  $EN_{Si}=1,8$  eV) für Indium qualitativ übernehmen. So liegt die Bindungsenergie von In-Atomen auf der Si(100)-(2×1)-Oberfläche in der gleichen Größenordnung wie die eines Si-Atoms, wie im nächsten Abschnitt berichtet wird.

### V.5.3 Indium-Atome auf Si(100)

Die Adsorption und Desorption von Indium auf einer externen Si(100)-Oberfläche ist u.a. von J. Knall (Linköping, Schweden) untersucht worden [KNALL89]. Dabei ergab sich bei geringer Bedeckung der Oberfläche ( $<0,07$  Monolayer) durch das Indium eine Bindungsenergie von 2,8 eV, bei höherer Bedeckung stieg diese etwas auf  $E=2,85$  eV an. Bei geringer Bedeckung gehorcht die Desorption einer Arrhenius-Gleichung erster Ordnung. Die Wahrscheinlichkeit einer Desorption aus Sicht eines einzelnen Indium-Atoms kann also beschrieben werden mit

$$p(T) = \nu \cdot \exp(-E_a / kT) \quad \text{Gleichung V-7}$$

Der präexponentielle Arrhenius-Faktor  $\nu$  wird in [KNALL89] mit  $3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  angegeben.

Trägt man die Desorptionswahrscheinlichkeit gegen die Temperatur der Si(100)- bzw. Si(111)-Oberfläche auf, so ergibt sich Bild V-14.

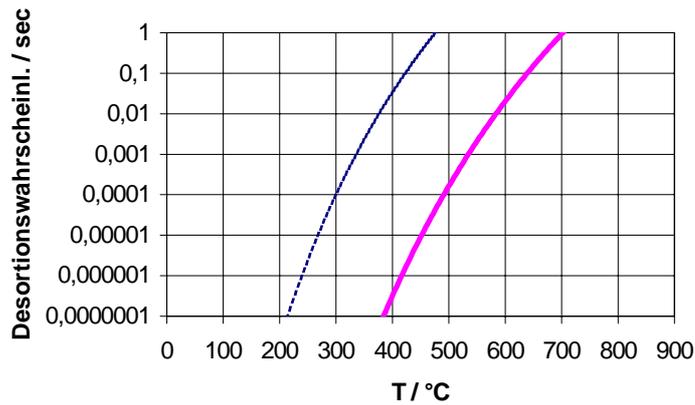


Bild V-14

Dicke Linie (rechts):  
Desorptionswahrscheinlichkeit eines In-Atoms auf einer Si(100)-(2×1)-Oberfläche.

Dünne Linie (links):  
Desorptionswahrscheinlichkeit eines In-Atoms auf einer Si(111)-(7×7)-Oberfläche.

Aufgrund der geringeren Bindungsenergie desorbiert ein Indium-Atom auf einer Si(111)-Oberfläche bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

Über ein Eindiffundieren des Indiums in das Silizium ist, wie bereits auf S. 94 erwähnt, in der Fachliteratur nicht berichtet worden.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen: Auf der Si(100)-Oberfläche, speziell beim Vorhandensein von Kanten, gibt es mehrere mögliche Aufenthaltsorte für ein Indium-Atom. Es kann sich als Adatom auf der Si-Oberfläche befinden, es kann an eine Kante anlagern oder sich ähnlich wie an eine Kante in eine Dimer-Vacancy anlagern.

Welcher Defekt jetzt welcher der beobachteten Frequenzen entspricht, kann durch die Messungen natürlich nicht festgestellt werden. Jedoch ist zu sehen, dass bei unterschiedlichen Probenpräparationen die Anteile zu den Frequenzen unterschiedlich anwachsen. Im nächsten Abschnitt wird versucht, aus diesem Verhalten Rückschlüsse zu ziehen.

## V.6 Interpretation der PAC-Messreihen

Vergleichen wir nun die im Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Messungen Si\_A13 und Si\_A18, bei denen nach der  $^{111}\text{In}$ -Implantation im gleichen Temperaturrahmen (23°C bis 1100°C) gemessen wurde (siehe Bild V-15).

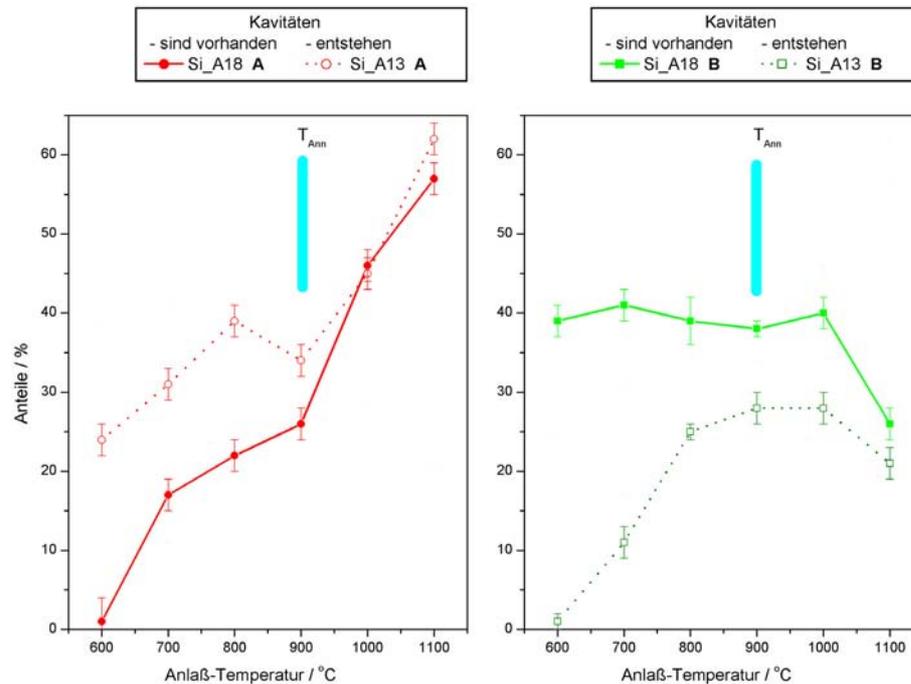


Bild V-15: Vergleich der Anteile der Kavitätenfrequenzen aus den Messreihen Si\_A18 und Si\_A13, siehe auch S. 72 und S. 69

In der Messreihe Si\_A18 wurden die Kavitäten durch Tempern bei  $T_{\text{Ann}}=900^\circ\text{C}$  (10 min) erzeugt, bevor das Indium implantiert wurde. In der Messreihe Si\_A13 bilden sich die Kavitäten erst im Verlaufe des Temperprogramms.

Während bei Si\_A18 (Kavitäten vorhanden) die Anteile  $f_B$  (Symbol -■-, durchgezogene Linie rechtes Bild) ab dem ersten Tempersschritt hoch sind, beginnt der Anteil  $f_A$  (Symbol -●-, durchgezogene Linie, linkes Bild) niedrig und steigt erst im Verlaufe des Temperprogramms. Bei Si\_A13 (Kavitäten bilden sich) sind die Verhältnisse umgekehrt, hier beginnt  $f_B$  (Symbol -□-, gestrichelte Linie, rechtes Bild) niedrig, während  $f_A$  (Symbol -○-, gestrichelte Linie, rechtes Bild) von Beginn an hoch ist.

In beiden Messreihen stagniert  $f_B$  ab etwa  $800^\circ\text{C}$  und sinkt bei  $1100^\circ\text{C}$  ab.

Ebenfalls ist zu beobachten, dass oberhalb von  $900^{\circ}\text{C}$  die Anteile  $f_A$  in beiden Messreihen fast identisch sind, während die Anteile  $f_B$  zumindest das gleiche Verhalten zeigen. Dieses lässt sich durch die Tatsache erklären, dass in Si\_A18 die Kavitäten durch Tempern bei  $900^{\circ}\text{C}$  erzeugt worden sind. Erreicht die Messreihe Si\_A13 diese  $900^{\circ}\text{C}$ -Grenze, so kann man von identischen Verhältnissen bezüglich der Kavitäten in beiden Proben ausgehen.

Betrachtet man die Messreihe Si\_A18 (Kavitäten vorhanden, siehe auch S. 72) so zeichnet sich folgendes Bild ab: durch die Helium-Implantation und das Tempern sind die Kavitäten entstanden bevor das  $^{111}\text{In}$  in die Probe implantiert wurde. Direkt nach der Implantation befinden sich keine Indiumatome in den Kavitäten. Bereits nach dem ersten Temperschnitt ( $600^{\circ}\text{C}$ ) sind ca. 40% der Indiumatome in die Kavitäten eindiffundiert, in Übereinstimmung mit Untersuchungen über das Ausdiffundieren von Indium in der Nähe von Si-Oberflächen. Diese 40% sehen den gleichen EFG ( $\omega_B$ ), befinden sich somit in gleichen Umgebungen (B). Bei höheren Temperaturen werden weitere Indium-Atome in den Kavitäten eingefangen, entweder durch das Eindiffundieren weiter entfernter Indiumatome oder durch die Eigenbewegung der Kavitäten. Die neu eingebauten Indiumatome scheinen jedoch in eine andere Umgebung (A) eingebaut zu werden als die beim ersten Temperschnitt eingebauten Atome, deren Anteil ( $f_B$ ) gleich bleibt. Dieses lässt darauf schließen, dass alle vorhandenen Plätze der Umgebung (B) durch die eindiffundierten Atome besetzt worden sind. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass im ersten Temperschnitt gerade so viele Indium-Atome eindiffundiert sind wie Plätze der Umgebung (B) vorhanden waren. Im Verlauf des ersten Temperschnitts muss also das Angebot zum Einbau in Position (B) besonders groß gewesen sein, während es mit höherer Temperatur zerstört wurde, so dass sich dann  $^{111}\text{In}$ -Atome nur noch in Position (A) begeben konnten. Eine Erklärung liefert die Tatsache, dass durch die Indium-Implantation sowohl Gitterleerstellen im Silizium als auch Schäden an den inneren Oberflächen der Kavitäten entstanden sind. Als Modell kann man sich nun vorstellen, dass durch das Eindiffundieren der Leerstellen oder durch die direkten Implantationsschäden Dimer-Vacancies entstehen. Diese bilden nun Komplexe mit den gleichzeitig eindiffundierenden Indiumatomen, soweit vorhanden. Dadurch findet im ersten Temperschnitt jedes Indiumatom eine Umgebung des Types (B). Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Dimer-Vacancies heilen jedoch die nicht mit Indium abgesättigten Dimer-Vacancies aus, bevor während des nächsten Temperschnitts neue Indiumatome in die Kavitäten gelangen. Daher können sich diese nur noch mit den verbleibenden Möglichkeiten begnügen, also entweder als Adatom auf der Si-Oberfläche oder, was wohl wahrscheinlicher ist, sie lagern sich an eine Kante an. Dieses ist die Umgebung (A). Da hiervon reichlich Plätze vorhanden sind, kann der Anteil von  $f_A$  kontinuierlich durch die eingefangenen bzw. eindiffundierten Indium-Atome erhöht werden.

Bei  $1100^{\circ}\text{C}$  beginnt der In-DV-Komplex zu zerfallen, und die dadurch freien Indiumatome lagern sich ebenfalls an Kanten an. Diese erkennt man am Absinken von  $f_B$  zu-

gunsten von  $f_A$ . Aus dem Bulk werden dabei keine weiteren Indiumatome mehr eingefangen, wie in Bild IV-11, S. 72 zu sehen ist.

In der Messreihe Si\_A13 entstehen die Kavitäten erst im Verlauf des Temperprogramms. Daher wird das Angebot an Plätzen des Typs (A) ebenso kontinuierlich vergrößert wie an Plätzen des Typs (B). Übernimmt man das obige Modell für (A)=Kantenplätze und (B)=Dimer-Vacancies-In-Komplex, so sieht man, dass in Si\_A13 die anfängliche Ausbildung von Dimer-Vacancies unterdrückt wird. Dieses wird durch das noch vorhandene Helium erreicht, welches das Diffusionsverhalten der Leerstellen und die Rekonstruktion der Kavitätenoberflächen beeinflusst (siehe Abschnitt III.5, S. 46ff). Mit dem zunehmenden Ausdiffundieren des Heliums aus Kavitäten und Leerstellen können sich daher bei höheren Temperaturen noch Dimer-Vacancies bilden, so dass die Indiumatome in zunehmendem Masse in Umgebungen des Typs (B) gelangen können. Mit 800°C ist bekanntlich das Ausdiffundieren des Indiums abgeschlossen, daher wächst ab diesem Temperschnitt  $f_B$  kaum merklich.

Da die Entstehung von Dimer-Vacancies von Anfang an diskriminiert wurde, haben sich die Indium-Atome bevorzugt an Kanten anlagern können. Daher ist  $f_A$  von Anfang an hoch und wächst fast kontinuierlich.

Ab 900°C ist das Verhalten wieder gleich dem der Messreihe Si\_A18. Da jedoch im Verlaufe des vorangegangenen Temperprogramms bei Si\_A13 nicht so viele DV-In-Komplexe entstanden sind wie in Si\_A18, und nach dem Model bei höheren Temperaturen sich keine weiteren Dimer-Vacancies mehr bilden, kann  $f_B$  in der Messreihe Si\_A13 auch nicht auf den gleichen Anteil wie in Si\_A18 anwachsen. Der Anteil  $f_A$  kann dieses jedoch, da reichlich Kanten vorhanden sind.

Mit diesem hypothetischem Model möchte ich die Interpretation abschließen. Eine Möglichkeit zur Verifizierung wäre das Durchführen von PAC-Messungen mit  $^{111}\text{In}$  auf externen Si(100)-Oberflächen, die über Terrassen-Struktur und somit über Kanten verfügen. Diese Möglichkeit stand aber im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht zur Verfügung.



## VI PAC-Messungen mit dem Radioisotop $^{77}\text{Br}$

### VI.1 Einführung

Um die Anwendbarkeit der PAC-Messmethode zur Untersuchung von Kavitäten zu erproben, wurden neben der am häufigsten genutzten PAC-Sonde  $^{111}\text{In}$  auch die PAC-Sonde  $^{77}\text{Br}$  ( $^{77}\text{Se}$ ) verwendet.

Obwohl unseres Wissens bisher keine Messungen von  $^{77}\text{Br}$  in Silizium veröffentlicht worden sind, und es somit keine Referenzdaten gibt, wurden aufgrund der Verfügbarkeit von  $^{77}\text{Br}$  zwei Messreihen durchgeführt. Das Brom wurde am ISOLDE-Separator in CERN (Genf, Schweiz) implantiert. Dafür stand eine maximale Energie von 60 keV zur Verfügung.

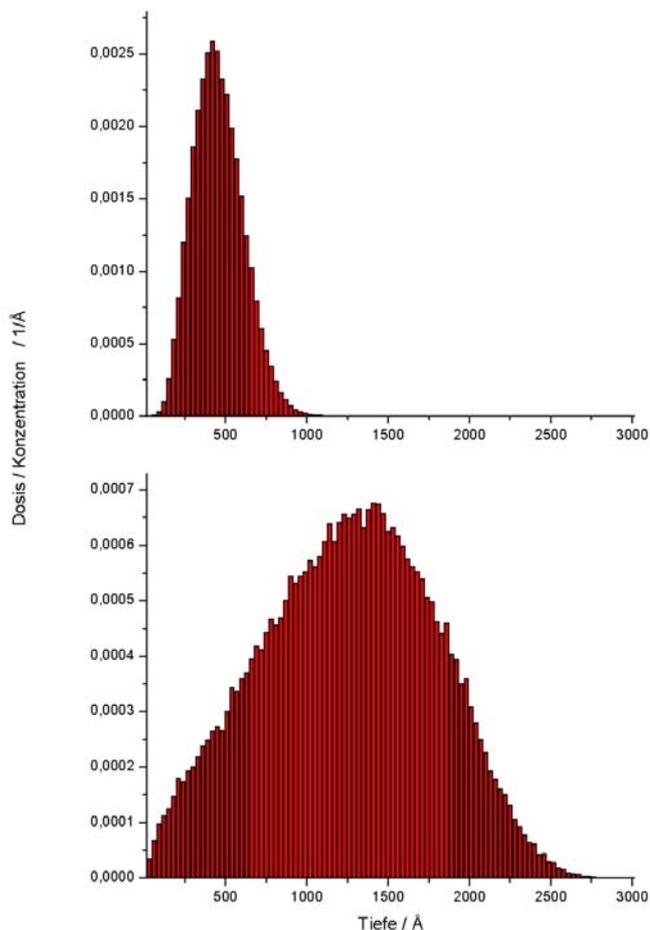


Bild VI-1: Grafische Darstellung von TRIM-Kalkulationen für die Implantation von  $^{77}\text{Br}$  mit 60 keV (oben) und von  $^4\text{He}$  Atomen mit einer Energie von 10 keV (unten).

Kalkulationsergebnisse laut TRIM:

Oben:

Average Range = 441 Å  
Straggling = 154 Å

Unten:

Average Range = 1239 Å  
Straggling = 529 Å

Um mit dem Helium-Peak nicht zu dicht unter der Oberfläche zu sein, wurde trotz der geringeren Tiefe des Br-Peaks die Implantationsenergie von 10 keV für Helium beibehalten.

### VI.2 Eigenschaften von <sup>77</sup>Br

<sup>77</sup>Brom geht durch einen EC/ $\beta^+$ -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 57 h in den Tochterkern <sup>77</sup>Selen über. Die Winkelkorrelationsmessung wird durch die in Bild VI-2 dargestellte 755 keV – 250 keV  $\gamma\gamma$ -Kaskade im <sup>77</sup>Se ermöglicht. Diese Kaskade besitzt mit  $A_{22} = -0,454$  [MOHS88] eine große Anisotropie. Das 5/2<sup>-</sup>-Zwischenniveau besitzt ein Quadrupolmoment von  $Q = 1,1$  barn [FIRE96] und eine Lebensdauer von  $t_{1/2} = 9,68(6)$  ns [FIRE96], was die Beobachtung der im Festkörper auftretenden elektrischen Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen erleichtert.

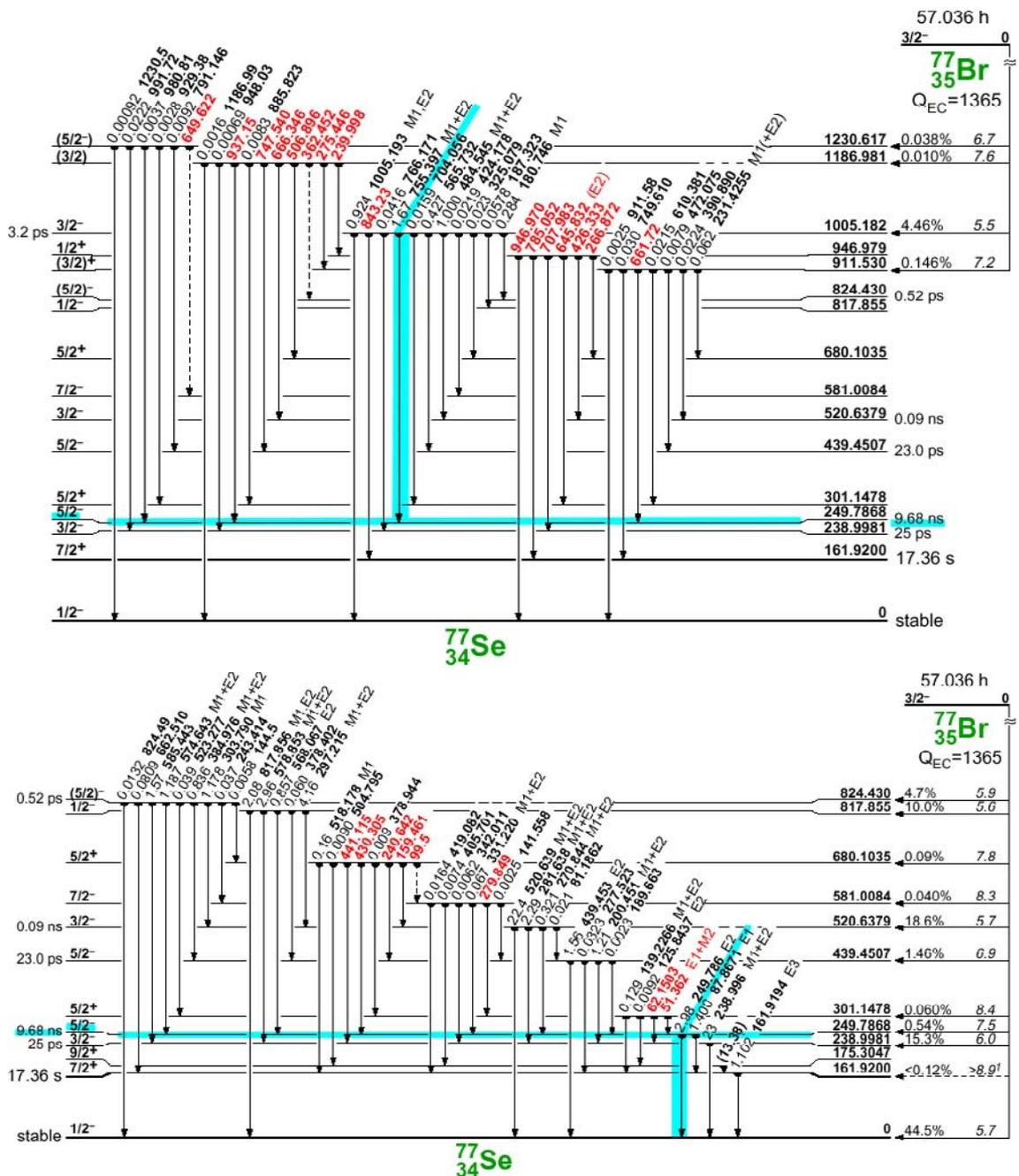


Bild VI-2: Das Termschema des Zerfalls von <sup>77</sup>Brom zu <sup>77</sup>Selen (stabil) ist der Übersichtlichkeit halber in zwei Teile aufgesplittert. Oben (hinterlegt) der  $\gamma_1$ -Zerfall, unten der vom identischen Zwischenniveau startende  $\gamma_2$ -Zerfall. (Nach Table of Isotops-CD [FIRE96])

Wie sich direkt aus dem umfangreichen Termschema ersehen lässt, handelt es sich bei der in Frage kommenden  $\gamma\gamma$ -Kaskade um einen Weg, über den nur ein geringer Teil (etwa 1,2%) aller Zerfälle erfolgt. Die übrigen Zerfälle führen u.a. zu einer starken Zählratenbelastung der Messapparatur und somit zu einem hohen Anteil zufälliger, meist prompter Koinzidenzen.

Die für die PAC-Messmethode wichtigen Eigenschaften des Sondenkerns sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Dabei wurden die Anisotropiekoeffizienten  $A_{24}$  und  $A_{42}$  aus den Spins der beteiligten Kernzustände, den Multipolaritäten der Übergänge sowie ihren Mischungsverhältnissen  $\delta$  auf die in [FRAU65] dargestellte Weise berechnet.

Mutterisotop	$^{77}\text{Br}$	
Tochterisotop	$^{77}\text{Se}$	
Halbwertszeit des Mutterisotop	$T_{1/2}=57\text{ h}$	[FIRE96]
Halbwertszeit des Zwischenniveaus	$t_{1/2}=9,68\text{ ns}$	[FIRE96]
Spin und Parität des Zwischenniveaus	$5 / 2 -$	[FIRE96]
Quadrupolmoment des Zwischenniveaus	$Q=1,1(5)\text{ barn}$	[FIRE96]
Energien der Kaskade	$E(\gamma_1)=755\text{ keV}$ $E(\gamma_2)=250\text{ keV}$	[FIRE96]
Anisotropiekoeffizienten der Kaskade	$A_{22} = -0,454(9)$ $A_{24} = -0,525$ $A_{42} = 0,031$ $A_{44} = -0,036$	[MOHS88]

Tabelle VI-1: Eigenschaften der PAC-Sonde  $^{77}\text{Br}$

### VI.3 Das Messprogramm

Da bisher keine Messungen mit  $^{77}\text{Br}$  in Silizium veröffentlicht worden sind, wurde neben einer Probe, welche Helium enthielt, auch eine reine Siliziumprobe bestrahlt und als Referenzprobe vermessen. Beide Proben bestanden aus dem bisher weitestgehend verwendeten undotierten Silizium.

Die erste Probe wurde mit Helium bei einer Energie von  $E=10\text{ keV}$  (s.o.) und einer Dosis von  $D^4=6\times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> implantiert. Nach der Helium-Implantation fand kein Tempern der Probe statt. Erst nach der Implantation des  $^{77}\text{Br}$  ( $E=60\text{ keV}$ ) wurden die Proben getempert. Dadurch bilden sich in der mit Helium versetzten Probe die Kavitäten in der Anwesenheit des Broms. Bei Indium hat sich gezeigt, dass mit dieser Präparationsreihenfolge der Einbau der PAC-Sonden in die Kavitäten gefördert wird. Bei Brom wird daher das gleiche erwartet.

Die zweite Probe wurde lediglich mit  $^{77}\text{Br}$  ( $E=60\text{ keV}$ ) implantiert.

Beide Proben wurden wie implantiert und nach isochronen Temperschritten bei  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  vermessen. Die Temperzeit lag jeweils bei 10 min, die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Aufgrund der ungünstigen Zerfallseigenschaften des  $^{77}\text{Br}$  waren die Messzeiten so lange, dass (im Vergleich mit Indium) nur wenige Messungen durchgeführt werden konnten, bevor die Aktivität der Probe zu schwach für eine aussagekräftige Datenaufnahme wurde. Daher wurde hier in  $200^\circ\text{C}$ -Schritten und nur bis  $900^\circ\text{C}$  gemessen.

Auf den folgenden Seiten werden die Spektren, die Fitergebnisse und eine kurze Interpretation wiedergegeben.

## VI.4 Spektren

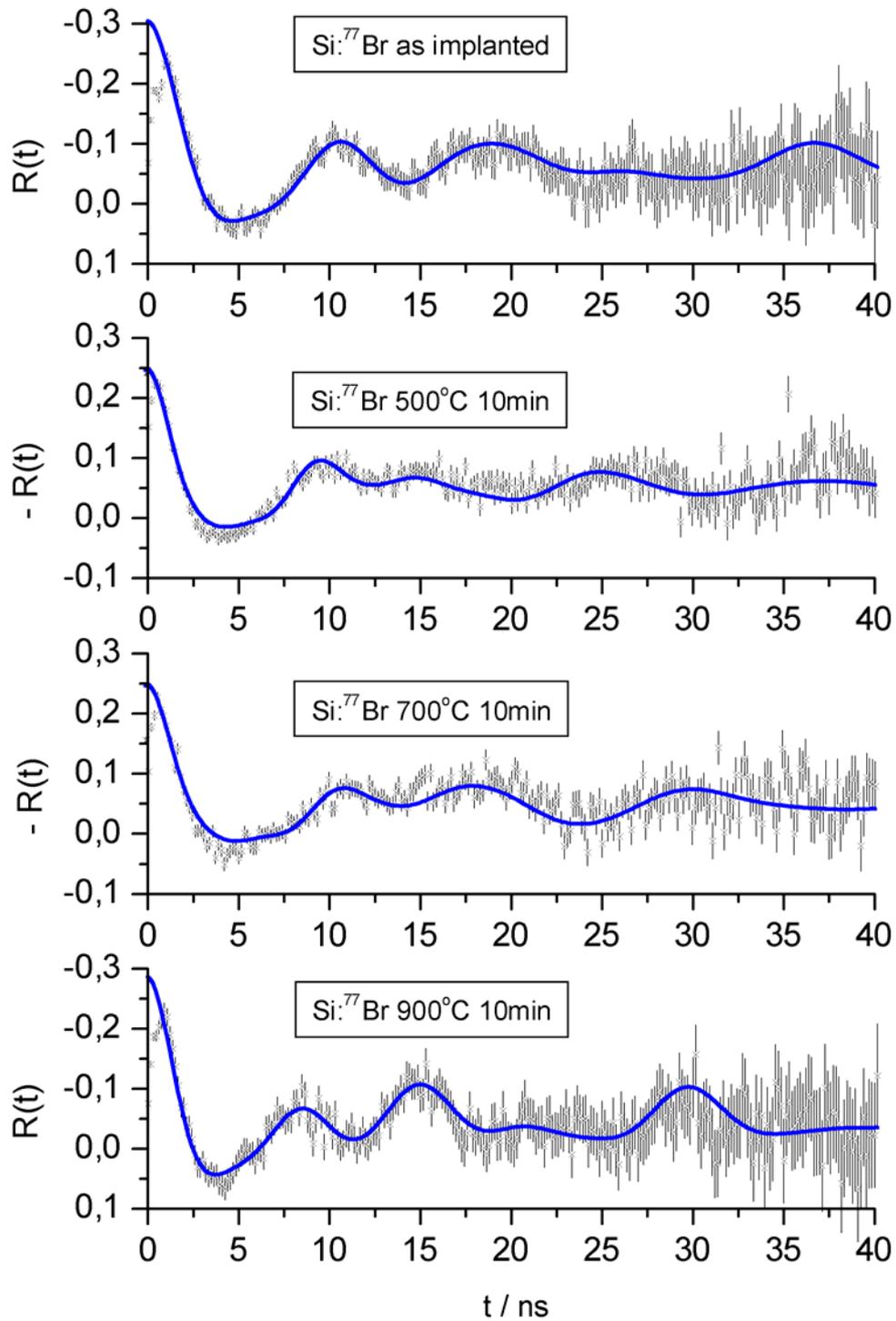


Bild VI-3: PAC-Spektren: Brom in Silizium, wie implantiert und nach verschiedenen Anheilschritten

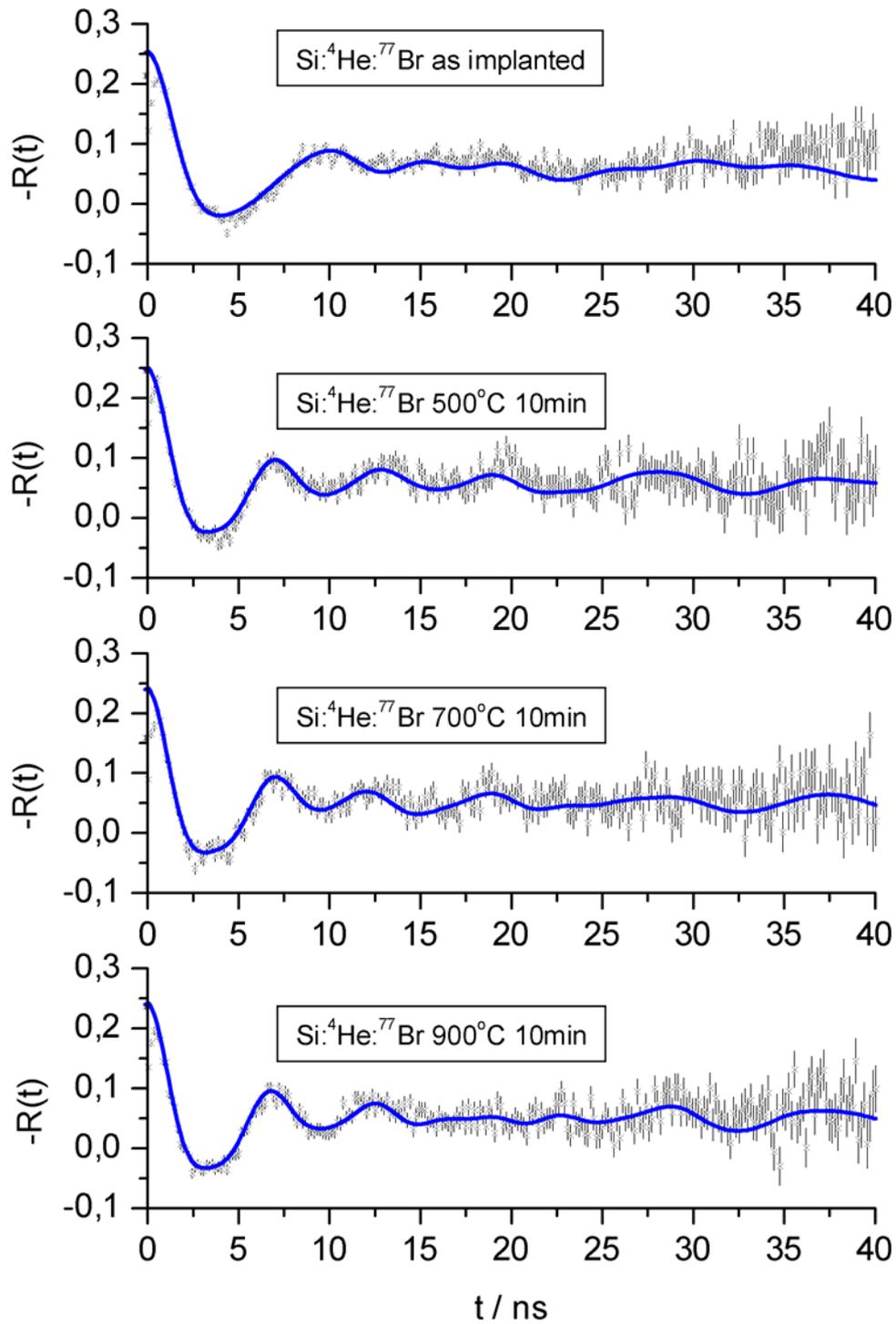


Bild VI-4: PAC-Spektren: Brom in Helium-versetztem Silizium, wie implantiert und nach verschiedenen Annealschritten

## VI.5 Ergebnisse

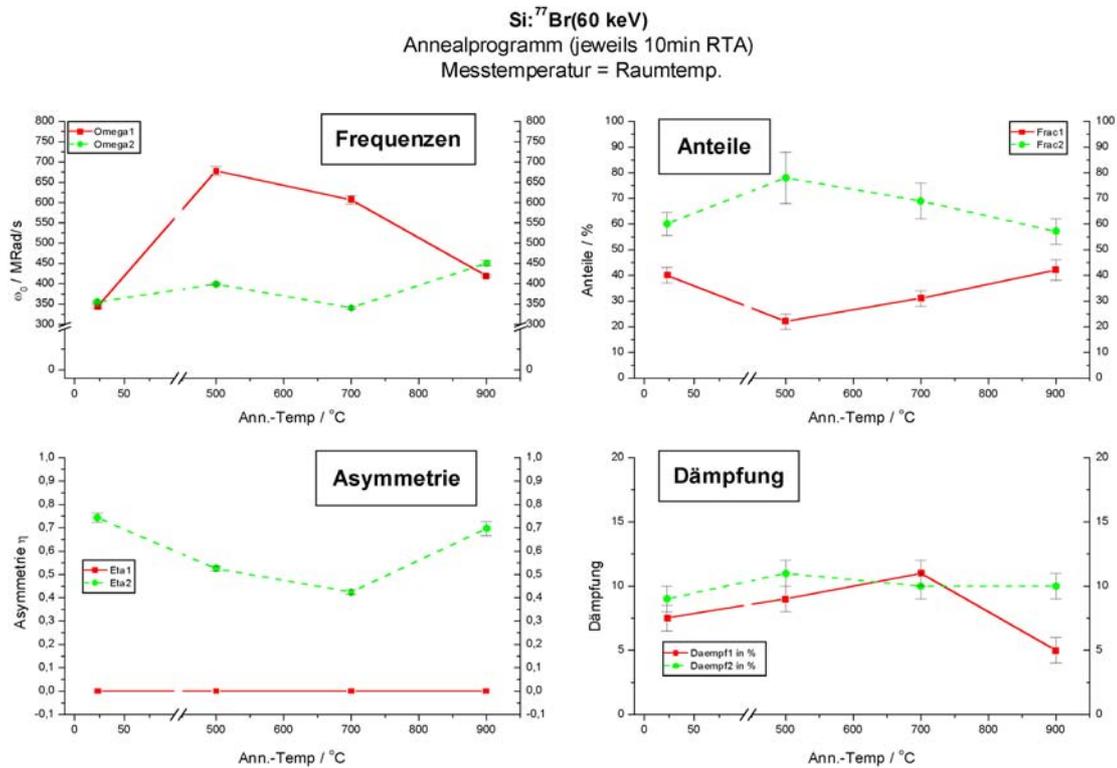


Bild VI-5: Referenzprobe ohne Kavitäten. Fit-Ergebnisse zu den Messungen eines Temperprogramms nach 60 keV Brom-Implantation in Silizium

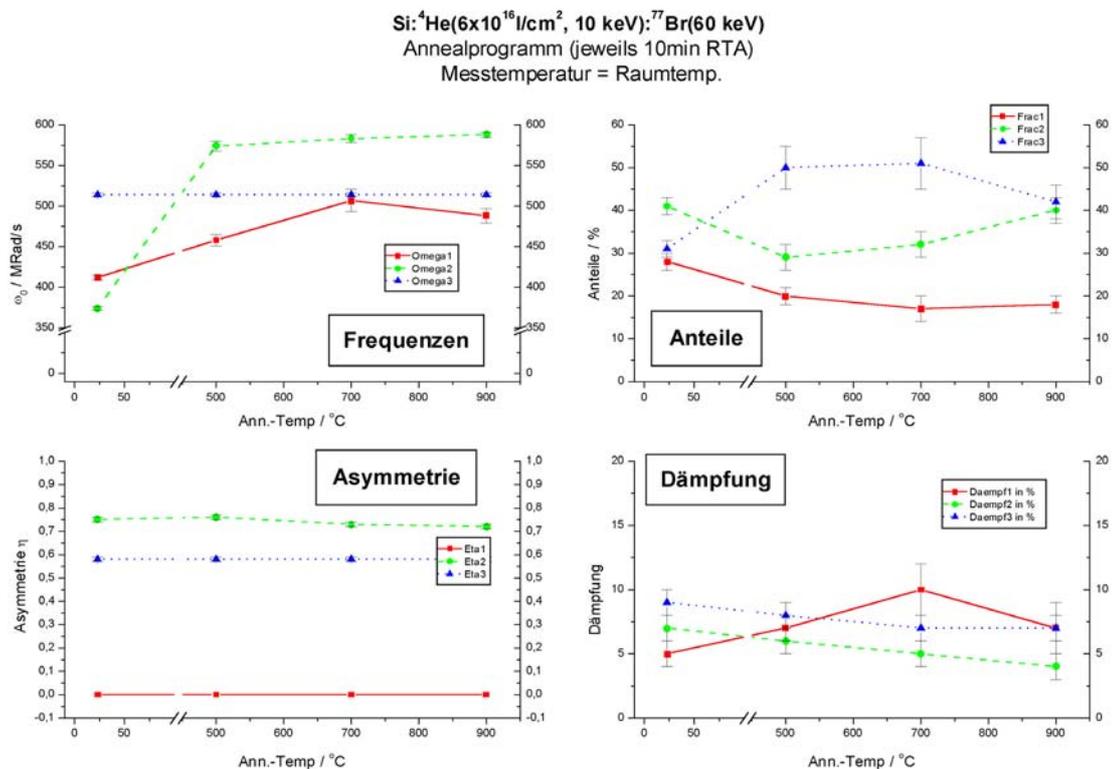


Bild VI-6: Fit-Ergebnisse zu den Messungen eines Temperprogramms nach 60 keV Brom-Implantation in Silizium, welches zuvor mit Helium (10 keV) implantiert wurde

:

Temp	$\omega_1$	d1	eta1	frac1	$\omega_2$	d.2	eta2	frac2
23	344	7,5	0	40	355	9	0,743	60
500	678	9	0	22	399	11	0,525	78
700	607	11	0	31	341	10	0,425	69
900	420	5	0	42	450	10	0,696	57
°C	MRad/s	%		%	MRad/s	%		%

Tabelle VI-2: Fit-Daten der Messung Si:Br

Temp	$\omega_1$	d.1	eta1	frac1	$\omega_2$	d.2	eta2	frac2	$\omega_3$	d.3	eta3	frac3
23	412	5	0	28	374	7	0,75	41	514	9	0,58	31
500	458	7	0	20	574	6	0,76	29	514	8	0,58	50
700	507	10	0	17	583	5	0,73	32	514	7	0,58	51
900	488	7	0	18	588	4	0,72	40	514	7	0,58	42
°C	MRad /s	%		%	MRad /s	%		%	MRad /s	%		%

Tabelle VI-3: Fit-Daten der Messung Si:He:Br

## VI.6 Interpretation

Der Einbau von Brom auf substitutionellen Gitterplätzen oder auf Zwischengitterplätzen mit einer symmetrischen Umgebung lässt sich in keiner der beiden Messreihen beobachten. Hierbei würde ein EFG=0 wirken, so dass sich ein Anteil der Brom-Atome mit einer Fit-Frequenz von  $\omega=0$  MRad/s beschreiben lassen müsste. Dieses ist aber nicht der Fall. Alle Brom-Atome im Helium-freien Silizium lassen sich in zwei nicht triviale Umgebungen einordnen, alle Bromatome im Helium-versetzten Silizium in drei verschiedene Umgebungen.

Dabei sind die Fitfrequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  sowohl für die erste wie auch für die zweite Messreihe ähnlich und deuten auf zwei verschiedene Positionen des  $^{77}\text{Brom}$  im Silizium-Bulk hin, die sich temperaturbedingt verändern. Die genaue Art dieser Positionen ist ohne weitere Messungen (Orientierungsmessungen mit PAC sowie Positionsmessungen mit RBS-Channeling) nicht weiter einzugrenzen. Da an Brom in Silizium kein großes Interesse besteht, werden derartige Messungen wohl in absehbarer Zeit nicht erfolgen.

Die Fit-Frequenz  $\omega_3$ , die nur bei der Helium-versetzten Siliziumprobe auftritt, ist jedoch bereits aus der Literatur bekannt. [LOHM96] berichtet von Messungen mit  $^{77}\text{Brom}$  auf externen {111}-Oberflächen, bei denen diese beobachtet wurde. Dabei wurde ein Wert von  $\omega=524$  MRad/s mit  $\eta=0,58$  bei Raumtemperatur (entsprechend den hier durchgeführten Messungen) ermittelt.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Brom teilweise in die entstehenden Kavitäten aufgenommen wurde, wobei es sich auf den inneren {111}-Oberflächen (s.a. Abschnitt V.3) ablagert.





Neben der Herstellung, chemischen Separation (s.u.) und den PAC-Messungen mit <sup>100</sup>Pd wurde darüber hinaus das Radioisotop <sup>103</sup>Palladium erstmalig am Bonner Zyklotron erzeugt und separiert. Das so gewonnene Material wurde als Radiotracer für die Messungen von Diffusionsprofilen von Palladium in Silizium mit und ohne Kavitäten benutzt.

Mutterisotop	100-Pd
Tochterisotop	100-Rh
Halbwertszeit des Mutterisotop	$T_{1/2}=3,63$ d
Halbwertszeit des Zwischenniveaus	$t_{1/2}=214$ ns
Spin und Parität des Zwischenniveaus	2 +
Quadrupolmoment des Zwischenniveaus	$Q= 0,076(20)$ barn
Energien der Kaskade	$E(\gamma_1)=84$ keV $E(\gamma_2)=75$ keV
Anisotropiekoeffizienten der Kaskade	$A_{22}= +0,175$

Tabelle VII-1: Eigenschaften des Nuklids <sup>100</sup>Pd(<sup>100</sup>Rh) mit Bedeutung für die gestörte Winkelkorrelation aus [SCH-WEI97] und [FIRE96].

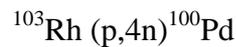
### VII.2 Herstellung

Beim Kern des <sup>100</sup>Pd (3. Zeile, 2. Spalte in Bild VII-2) handelt es sich um einen neutronenarmen Nukleus. Der Mangel an stabilen Nachbarn erschwert die Herstellung durch einfache Teilchenreaktionen.

<b>Cd101</b> 1.2 m (5/2+) EC	<b>Cd102</b> 5.5 m 0+ EC	<b>Cd103</b> 7.3 m (5/2+) EC	<b>Cd104</b> 57.7 m 0+ EC	<b>Cd105</b> 55.5 m 5/2+ EC	<b>Cd106</b> 0+ 1.2s * EC	<b>Cd107</b> 6.50 h 5/2+ EC	<b>Cd108</b> 0+ 0.80 * EC	<b>Cd109</b> 462.6 d 5/2+ EC
<b>Ag100</b> 2.01 m (5+) EC *	<b>Ag101</b> 11.1 m 9/2+ * EC	<b>Ag102</b> 12.9 m 5+ * EC	<b>Ag103</b> 65.7 m 7/2+ * EC	<b>Ag104</b> 69.2 m 5+ * EC	<b>Ag105</b> 41.29 d 1/2- * EC	<b>Ag106</b> 23.96 m 1+ * EC,β *	<b>Ag107</b> 1/2- * 51.839 EC,β *	<b>Ag108</b> 2.37 m 1+ * EC,β *
<b>Pd99</b> 21.4 m (5/2)+ EC	<b>Pd100</b> 3.63 d 0+ EC	<b>Pd101</b> 8.47 h (5/2+) EC	<b>Pd102</b> 0+ 1.02 * EC	<b>Pd103</b> 16.991 d 5/2+ EC	<b>Pd104</b> 0+ 11.14 * EC	<b>Pd105</b> 5/2+ * 22.33 * EC	<b>Pd106</b> 0+ 27.33 * β *	<b>Pd107</b> 6.5E16 y 5/2+ * β *
<b>Rh98</b> 8.7 m (2)+ * EC	<b>Rh99</b> 16.1 d (1/2-) EC *	<b>Rh100</b> 20.8 h 1- * EC	<b>Rh101</b> 3.3 y 1/2- * EC	<b>Rh102</b> 207 d (1-,2-) EC,β *	<b>Rh103</b> 1/2- * 100 * EC,β *	<b>Rh104</b> 42.3 s 1+ * EC,β *	<b>Rh105</b> 35.36 h 7/2+ * β *	<b>Rh106</b> 29.80 s 1+ * β *
<b>Ru97</b> 2.9 d 5/2+ EC	<b>Ru98</b> 0+ 1.88 * EC	<b>Ru99</b> 5/2+ 12.7 * β	<b>Ru100</b> 0+ 12.6 * β	<b>Ru101</b> 5/2+ * 17.0 * β	<b>Ru102</b> 0+ 31.6 * β	<b>Ru103</b> 39.26 d 3/2+ * β	<b>Ru104</b> 0+ 18.7 * β	<b>Ru105</b> 4.44 h 3/2+ * β
<b>Tc96</b> 4.28 d 7+ * EC	<b>Tc97</b> 2.6E6 y 9/2+ * EC	<b>Tc98</b> 4.2E16 y (6)+ * β	<b>Tc99</b> 2.11E15 y 9/2+ * β	<b>Tc100</b> 15.8 s 1+ * β	<b>Tc101</b> 14.22 m (9/2)+ * β	<b>Tc102</b> 5.28 s 1+ * β	<b>Tc103</b> 54.2 s 5/2+ * β	<b>Tc104</b> 18.3 m (3+) β

Bild VII-2: Ausschnitt aus der Nuklidkarte mit <sup>100</sup>Pd (3. Zeile, 2. Spalte). Stabile Kerne sind schwarz hinterlegt [FIRE96].

Hier wurde der Weg über die Reaktion



gewählt. Um diesen Reaktionskanal ausreichend zu bevölkern, ist jedoch eine Energie des Protonenstrahls nötig, die vom Bonner Zyklotron nicht geliefert werden kann. Dieses erreicht bei Protonen 14 MeV, bei Deuteronen 28 MeV und bei Alpha-Teilchen 56 MeV als nominale Maximalenergie. Die minimal notwendige Energieschwelle für obige Reaktion liegt bei  $E_{\text{Thr}}=30,1$  MeV, die günstigste Energie für die Reaktion ist  $E_{\text{Proj-max}}=48$  MeV (siehe Bild VII-3).

Daher wurde eine 100  $\mu\text{m}$  dicke Rhodiumfolie mit den Abmessungen 1,2 cm  $\times$  1,2 cm am Paul-Scherrer-Institut [www.psi.ch] (kurz PSI) in der Schweiz bestrahlt. Dort steht für diese Art von Isotopenproduktion eine maximale Protonenenergie von 72 MeV zur Verfügung, die durch Moderatoren gesenkt werden kann.

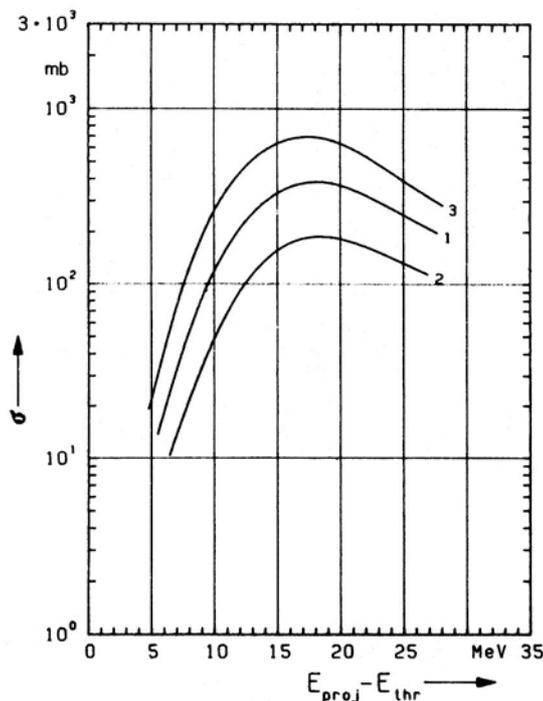


Bild VII-3: Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  für eine (p,4n)-Reaktion.

Für den Kern Rh ( $Z=45$ ) ist Kurve 1 relevant. Aufgetragen ist der Wirkungsquerschnitt gegen die Energiedifferenz zwischen der Schwellenenergie  $E_{\text{Thr}}$  und der Projektilenergie  $E_{\text{Proj}}$  da.

Für die fragliche Reaktion beträgt die Schwellenenergie  $E_{\text{Thr}}=30,1$  MeV. Das Maximum des Wirkungsquerschnitt liegt in der Grafik bei 18 MeV, somit bei  $E_{\text{Proj-max}}=48,1$  MeV.

Aus: [LB5c]

Für die Bestrahlung wurde eine Energie von 49 MeV gewählt. Bei dieser Energie verliert ein Proton beim Durchgang durch die 100  $\mu\text{m}$  dicke Rh-Folie im Mittel 1 MeV, somit liegt die Projektilenergie im Durchschnitt dicht über  $E_{\text{proj-max}}$  und somit Bild VII-3 immer im Bereich des höchsten Wirkungsquerschnitts.

Bild VII-4: Zyklotronanlage des Paul-Scherrer-Institut

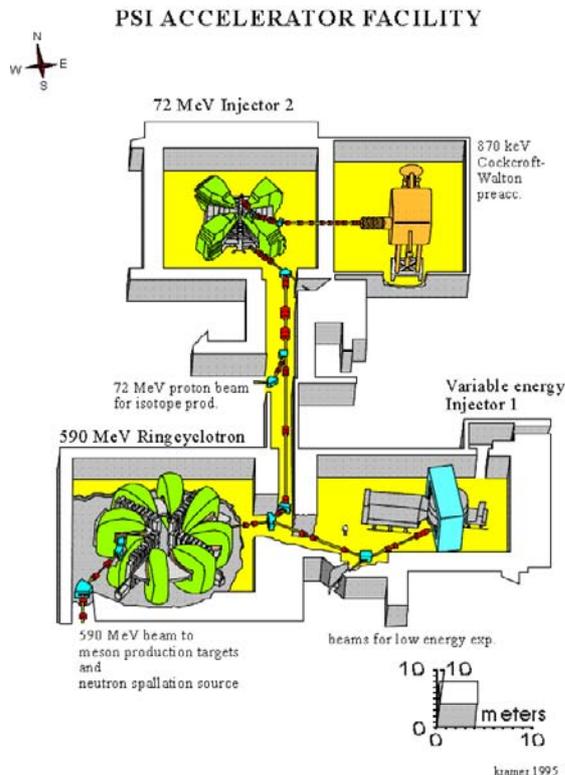
In das 590 MeV Ringzyklotron des Paul-Scherrer-Instituts können Ionen von zwei Injektoren eingespeist werden.

Injektor 1 (Philips Zyklotron, rechts unten) kann Protonen und Ionen mit variabler Energie liefern.

Injektor 2 (Ring Zyklotron, links oben) liefert Protonen mit hoher Intensität ( $I_{\text{max}}=1,85 \text{ mA}$ ) bei einer Energie von 72 MeV.

Dieser Protonenstrahl kann für Experimente wie z.B. Isotopenproduktion umgeleitet und genutzt werden.

aus [www.psi.ch]



Durch den hochenergetischen Protonenstrahl werden neben dem  $(p,4n)$ -Kanal noch eine Reihe von anderen Kanälen bevölkert. Dabei entstehen weitere Radioisotope, welche einerseits bei der Weiterverarbeitung des bestrahlten Materials und der Gewinnung des  $^{100}\text{Pd}$  zu beachten sind. Andererseits ist ihr Einfluss auf die Messungen zu überprüfen.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die möglichen Reaktionskanäle.

Reaktion	Produkt	WQ [barn]	$t_{1/2}$ [h]	A(t=0h) [MBq]	A(t=8h) [MBq]	A(t=24h) [MBq]
$^{103}\text{Rh} (p,4n)$	$^{100}\text{Pd}$	0,3	88,8	68,48	64,33	56,78
$^{103}\text{Rh} (p,n)$	$^{103}\text{Pd}$	< 0,1	408	< 4,97	< 4,90	< 4,77
$^{103}\text{Rh} (p,2n)$	$^{102}\text{Pd}$	< 0,1	stabil			
$^{103}\text{Rh} (p,3n)$	$^{101}\text{Pd}$	< 0,1	8,5	< 238,47	< 124,20	< 33,69
$^{103}\text{Rh} (p,5n)$	$^{99}\text{Pd}$	< 0,01	0,3	< 675,66	0,00	0,00
$^{103}\text{Rh} (p,pn)$	$^{102}\text{Rh}$	< 0,1	26280	< 0,08	< 0,08	< 0,08
$^{103}\text{Rh} (p,p2n)$ (+ $^{101}\text{Pd}$ -Zerfall)	$^{101}\text{Rh}$	0,3	104,2	< 58,38	< 64,68	< 66,47
$^{103}\text{Rh} (p,p3n)$ (+ $^{100}\text{Pd}$ -Zerfall)	$^{100}\text{Rh}$	< 0,1	21	< 96,52	< 90,85	< 93,18
				$\Sigma A(t) =$ 1142,56	$\Sigma A(t) =$ 349,04	$\Sigma A(t) =$ 254,97

Tabelle VII-2: Unter Annahme eines Strahlstroms von 1  $\mu\text{A}$  und einer Dauer von 10 h sowie unter Berücksichtigung der geometrischen Verteilung des Protonenstrahls und anderer Faktoren wurde die jeweilige Anzahl (hier nicht angegeben) sowie die Einzelaktivitäten der Reaktionsprodukte direkt nach der Bestrahlung sowie 8 bzw. 24 h später abgeschätzt.

Neben dem gewünschten  $^{100}\text{Pd}$  entstehen weitere Palladium-Radioisotope, die jedoch nur schwach ( $^{103}\text{Pd}$ ) oder kurzlebig ( $^{101}\text{Pd}$  bzw.  $^{99}\text{Pd}$ ) zur Gesamtaktivität beitragen. Kritisch sind hingegen die Rhodium-Isotope, welche bis zu 2/3 der Aktivität ausmachen. Nach einer Abkling- und Verarbeitungszeit von mehreren Tagen sind im Wesentlichen nur noch  $^{100}\text{Pd}$ ,  $^{100}\text{Rh}$  und  $^{101}\text{Rh}$  zu beobachten.

### VII.3 Verarbeitung

Für den Fall einer Probenpräparation auf dem Wege einer Implantation durch den Bonner Radio-Isotopenseparator würden die Isotope mit  $A \neq 100$  durch die Massenseparation von den Isotopen mit  $A = 100$  getrennt. Die Freisetzung von  $^{100}\text{Rh}$  in einer typischen Hochtemperatur-Ionenquelle wäre ebenfalls gegenüber  $^{100}\text{Pd}$  diskriminiert, da Rhodium über einen höheren Schmelz- und Verdampfungspunkt als Palladium verfügt. Bei der Wahl geeigneter Temperatur und Plasmaverhältnissen in der Ionenquelle kann daher ein Masse-100 Strahl erzeugt werden, der größtenteils aus  $^{100}\text{Pd}$  besteht.

Leider stand zum damaligen Zeitpunkt der Implanter nicht zur Verfügung. Daher wurde der Weg einer chemischen Separation gewählt. Das Ziel dieses Verfahren war und ist es, das reine Palladium zu separieren. Gelöst in HCl sollte es dann auf die Silizium-Proben aufgeträufelt werden und eindiffundieren. Da jedoch Rhodium ein chemisch

sehr inertes Material ist, sind eine Reihe von Schritten nötig, um dieses Ziel zu erreichen.

Nötige Zutaten:

a) Chemikalien

1. Rh-Folie (radioaktiv),  $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 0,1\text{ mm}$  ( $\approx 0,18\text{ g}$ )
2. Zn: Zinkkörner, einen kleinen Tiegel voll (ca. 35 g)
3. HCl: konzentrierte Salzsäure (ca 200 ml)
4.  $\text{KHSO}_4$ , Kaliumhydrogensulfat, ca 35 mg
5. heißes destilliertes Wasser, ca. 125 ml
6. 1 ml Ethanol gesättigt mit Dimethylglyoxim, kurz  $\text{DH}_2$
7. Königswasser, bestehend aus HCl und  $\text{HNO}_3$  im Verhältnis 3:1
8. Chloroform:  $\text{CHCl}_3$ ,  $2 \times 50\text{ ml}$
9. Destilliertes Wasser und Aceton zum Waschen

b) Gerätschaften

1. 2 kleine Schmelztiegel, ein Deckel
2. zwei ineinander passende Bechergläser (400 ml + 600 ml)
3. Pipette (besser: mehrere Einwegpipetten)
4. Zentrifuge + passende Reagenzgläser
5. 250 ml und 400 ml Becherglas
6. Bunsenbrenner + Dreifuß + Auflagegitter
7. 250 ml Abscheidetrichter + Halter
8. elektrische Heizplatte
9. Bleiabschirmung + Schutzkleidung usw.

- I. Zuerst werden die Zinkkörner in einem kleinen Tiegel zum Schmelzen gebracht.
- II. Die bestrahlte Rh-Folie wird im ganzen in das Zink eingetaucht, der Tiegel bleibt zehn Minuten auf der Flamme.
- III. Der Tiegelinhalt wird in ein doppelwandiges Becherglas gekippt. Dabei ist zu kontrollieren, ob sich die Folie auch ganz im Zink aufgelöst hat. Ansonsten müssen übriggebliebene Rh-Teile erneut in Zink aufgelöst werden.
- IV. Zu dem geschmolzenen Zink im Becherglas wird konzentrierte Salzsäure gegeben. In dieser gehen Zink, Rhodium und Palladium in Lösung. Es entstehen  $\text{ZnCl}$  und  $\text{RhZn}_4$  bzw.  $\text{PdZn}_4$ . Dabei kommt es zur Bildung von  $\text{H}_2$ , als starke Rauchentwicklung zu beobachten.
- V. Das  $\text{ZnCl}$  liegt im flüssigen HCl in Lösung vor, während die  $\text{RhZn}_4(\text{PdZn}_4)$ -Teile ausgeflockt sind und sich auf dem Boden abgesetzt haben. Die  $\text{HCl} + \text{ZnCl}$ -Lösung wird vorsichtig mit einer Pipette abgenommen.

- VI. Die verbleibenden  $\text{RhZn}_4(\text{PdZn}_4)$ -Flocken werden in ein Reagenzglas überführt. Dort werden sie erneut mit  $\text{HCl}$  gewaschen und anschließend zentrifugiert. Das  $\text{HCl}$  wird abpipetiert und verworfen. Diese Prozedur wird nun noch zweimal mit Wasser und zum Schluss mit Aceton durchgeführt.
- VII. Das mit Aceton versetzte  $\text{RhZn}_4(\text{PdZn}_4)$  wird mit Hilfe einer Pipette in einen offenen kleinen Tiegel überführt. Dieser wird mit einem Busenbrenner erhitzt, um das Aceton abzukochen.
- VIII. Nach dem Abkochen des Acetons wird der Tiegel mit  $\text{KHSO}_4$  aufgefüllt und erneut erhitzt. Dabei entsteht Wasser (Dampfentwicklung) und das Gemisch wirft Blasen, bis die Reaktion abgeschlossen ist. Es bildet sich eine bräunliche Flüssigkeit.
- IX. Diese wird in ein Becherglas überführt und unter Umrühren in warmem Wasser aufgelöst. Das Ganze wird in einen Scheidetrichter überführt. Dabei verbleiben nicht gelöste Reste im Becherglas. Nun liegen Palladium und Rhodium in ionisierter Form vor.
- X. In den Scheidetrichter werden 1 ml reines Ethanol, gesättigt mit Dimethylglyoxim, zugegeben. Das Palladium bildet mit  $\text{DH}_2$  Komplexe (D-P), das Rhodium jedoch nicht.
- XI. Weiterhin werden 50 ml Chloroform in den Scheidetrichter hinzugegeben. Die organischen D-Pd-Komplexe gehen in Chloroform in Lösung, das Rhodium nicht. Um eine gute Vermischung zu erreichen, wird der geschlossene Scheidetrichter ca. 5 min gut durchgeschüttelt und dann abgestellt. Chloroform ist schwerer als Wasser und sinkt nach unten.
- XII. Die untere, organische Phase, welche das Palladium enthält, wird in ein Becherglas abgelassen. In die restliche wässrige Phase wird erneut  $\text{DH}_2$  und Chloroform gegeben. Durch die Wiederholung der vorangegangenen Prozedur wird das bisher nicht gelöste Palladium separiert.
- XIII. Das abgezogene organische Gemisch wird mit Wasser gewaschen und dann auf einem elektrischen Kocher erhitzt, um das Wasser, Ethanol und Chloroform zu verdampfen. Übrig bleiben die D-Pd-Komplexe.
- XIV. Dieses wird nun Königswasser zugesetzt, welches die D-Pd-Komplexe zerstört. Das Gemisch wird erneut erhitzt, so dass nur trägerfreies Palladium übrigbleibt.
- XV. Zur besseren Handhabung wird dieses in verdünnter Salzsäure gelöst.

Bei der hier angewandten chemischen Separation wurden die Schritte IV bis Ende erst fünf Tage nach Bestrahlung in Angriff genommen, u.a. um sicher zu stellen, dass die Umwandlung von  $^{101}\text{Pd}$  in  $^{101}\text{Rh}$  abgeschlossen war. Eine Probe der in Schritt IX hergestellten Lösung (Pd+Rh) als auch eine PAC-Probe, die mit dem in Schritt XV gewonne-

nen Endprodukt (=trägerfreies Palladium) behandelt wurde, kurz (A) und (B) genannt, wurden mit einem Germanium-Detektor vermessen.

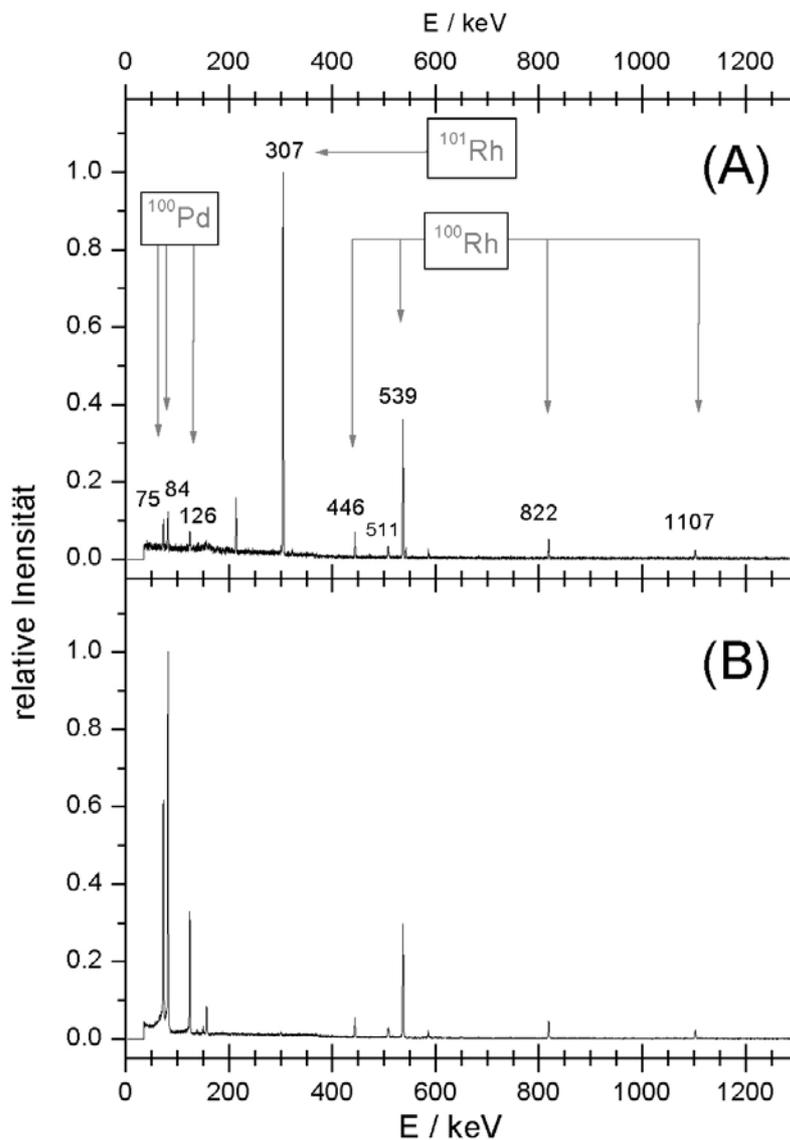


Bild VII-5: Gamma-spektren, vor und nach der  $^{100}\text{Pd}$  Separation aufgenommen.

In (A) wurde die Lösung aus Rhodium und Palladium mit einem Germaniumdetektor gemessen. Die relative Intensität der  $^{101}\text{Rh}$  und der  $^{100}\text{Rh}$   $\gamma$ -Linien überwiegt gegenüber der Linien des  $^{100}\text{Pd}$ .

In (B) ist die trägerfreie Palladium-Lösung nach der Separation vermessen worden. Hier sind lediglich die  $\gamma$ -Linien von  $^{100}\text{Rh}$ , welches als Zerfallsprodukt des  $^{100}\text{Pd}$  entsteht, sowie des  $^{100}\text{Pd}$  selbst zu erkennen.

Qualitativ erkennt man anhand der  $\gamma$ -Spektren (Bild VII-5), dass die Separation des Palladium vom Rhodium gelungen ist: die im Spektrum der Probe (A) vor der Separation auftretende 307 keV-Linie des  $^{101}\text{Rh}$  ist im Spektrum der Probe (B) (nach der Separation präpariert) fast auf Null zurückgegangen. Neben dem gewünschten Palladium ist lediglich  $^{100}\text{Rh}$  ist zu erkennen, welches jedoch durch den Zerfall von  $^{100}\text{Pd}$  entstanden ist.

Quantitativ ergibt die Auswertung der Spektren folgende Verhältnisse: in der Probe (A) kommen auf 100 Atome des  $^{100}\text{Pd}$  etwa 2300 Atome  $^{101}\text{Rh}$  und 890 Atome  $^{100}\text{Rh}$ . In der Probe (B) hingegen kommen auf 100  $^{100}\text{Pd}$ -Atome etwa 2-3 Atome  $^{101}\text{Rh}$  und 80 Atome  $^{100}\text{Rh}$ .

## VII.4 PAC-Messungen

Zur Durchführung der PAC-Messungen mit  $^{100}\text{Pd}$  in Silizium wurde in mehrere Silizium-Proben in erprobter Weise (siehe III.4) jeweils  $5 \times 10^{16}$  Helium-Atomen/cm<sup>2</sup> mit 40 keV implantiert und dann bei 900°C für 10 min annealed, so dass es zur Kavitätenbildung kam. Durch die Wahl der höheren Implantationsenergie wurde eine breitere Verteilung und eine tiefere Lage der Kavitäten erreicht. Diese Proben wurden dann mit Fluss-Säure behandelt, um die SiO<sub>2</sub>-Oberfläche abzutragen. Teilweise wurde die SiO<sub>2</sub>-Schicht auch durch massives mechanisches Einwirken zerstört. Die trägerfreie Palladium-Lösung wurde anschließend mit einer Pipette aufgeträufelt und mit Hilfe eines Oberflächenverdampfers auf den Proben eingetrocknet. Anschließend wurden die Proben in der Rapid-Thermal-Annealing-Anlage bei unterschiedlichen Temperaturen aufgeheizt, um so ein Eindiffundieren zu erwirken. Gewählt wurden unter anderem 200°C, 400°C und 700°C bei einer Zeit von 120 sec bis zu 30 min.

Bei keiner PAC-Messung ließ sich jedoch eine signifikante Störung beobachten. Eine Erklärung lässt sich in den im nächsten Abschnitt referierten Diffusionsmessungen finden.

## VII.5 Diffusionsmessungen

### VII.5.1 Probenpräparation

Um die Wahrscheinlichkeit des Einbaus von Palladium in die Kavitäten zu untersuchen, wurde das chemisch identische Radioisotop  $^{103}\text{Pd}$  über die Bestrahlung einer Rhodiumfolie mit Deuteronen bei  $E_d=16,5$  MeV gemäß der Reaktion



erzeugt. Auf die in Abschnitt VII.3 beschriebenen Weise wurde aus der Rhodiumfolie das trägerfreie  $^{103}\text{Pd}$  in Salzsäure (HCl) separiert.  $^{103}\text{Pd}$  ist ein Radioisotop mit einer Halbwertszeit von 17 Tagen [LEDERER]. Es emittiert im wesentlichen niederenergetische Elektronen und ist ein gefragter Radiotracer für Diffusionsmessungen. Im Rahmen der Erprobung der chemischen Separation wurden für die Diffusionsgruppe des Stuttgarter Institut für Theoretische und angewandte Physik (ITAP) ca. 1,5 mCi  $^{103}\text{Pd}$  in HCl zum Testen eines neuen Probenpräparationsverfahren hergestellt.

Darüber hinaus wurden 3 Sätze von jeweils 4 Siliziumproben (2 Sätze mit und 1 Satz ohne Kavitäten) mit HCl( $^{103}\text{Pd}$ ) behandelt. Dabei waren die Kavitäten in bewährter Weise durch die Implantation von Helium mit  $E=10$  keV bei einer Dosis von

$D=6 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> sowie anschließendem Tempern bei 900°C für 10 min hergestellt worden.

Jeweils eine Referenzprobe wurde nicht weiter behandelt (a), die weiteren bei 900°C für 1 min (b), für 10 min (c) und für 100 min (d) getempert. Die Verfahrensweise für die Probenpräparation selbst war wie folgt: Die Probe wurde mit Flußsäure gereinigt und mit der  $^{103}\text{Pd}$ -Lösung beträufelt. Unter einem Oberflächenverdampfer wurde die Lösung eingetrocknet. Die Aktivität der Probe wurde gemessen. Die Proben wurden getempert (siehe oben), wobei jeweils die (b)-, (c)- und (d)-Proben zusammen erhitzt wurden. Anschließend wurde die Aktivität der Proben erneut gemessen, wobei sich Verluste von ca. 30-50% zeigten. Dann wurden die Probenoberflächen mit Salzsäure gereinigt, um die nicht eindiffundierten  $^{103}\text{Pd}$ -Atome zu entfernen. Erneute Aktivitätsmessungen zeigten, dass jetzt die jeweiligen Aktivitäten auf ein Sechstel bis ein Siebtel des Ausgangswertes abgesunken waren.

Die so hergestellten Proben wurden in Stuttgart mit einer Argon-Sputter-Anlage schichtweise abgetragen. Das abgetragene Material wird mit einem  $\beta$ -Detektor auf die jeweilige Radiotracer-Konzentration hin untersucht. Die genaue Arbeitsweise der Anlage findet sich z.B. in [RISSE99] und in [MAIER74] erklärt.

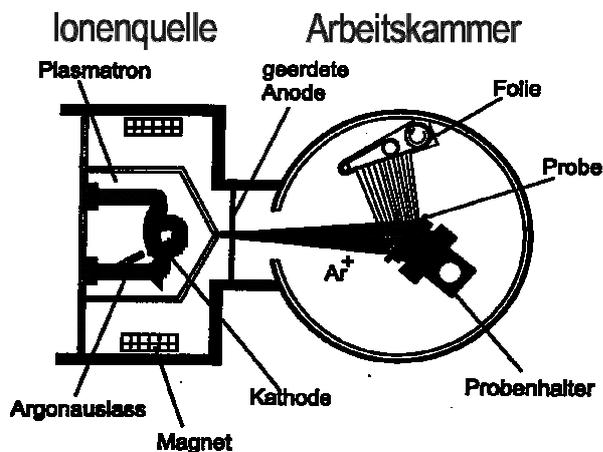


Bild VII-6: Schematische Darstellung der Argon-Sputter-Anlage.

Der in der Ionenquelle erzeugte  $\text{Ar}^+$ -Strahl ( $I=200-300 \mu\text{A}$ ) trifft auf die Probe und trägt sie schichtweise ab (Ionenzerstäubung).

Das abgesputterte Probenmaterial wird auf einer sich fortbewegenden Folie aufgefangen, so dass eine Zuordnung zwischen Schichttiefe und Folienposition möglich ist.

Die Folie wird stückweise mit einem Zählrohr untersucht (nicht im Bild).

Die Messungen wurden von Frau Renate Blührer vom ITAP Stuttgart durchgeführt. Als Ergebnis der Sputteruntersuchungen erhält man die Konzentrationsverteilung des Radiotracers gegen die Tiefe.

## VII.5.2 Ergebnisse

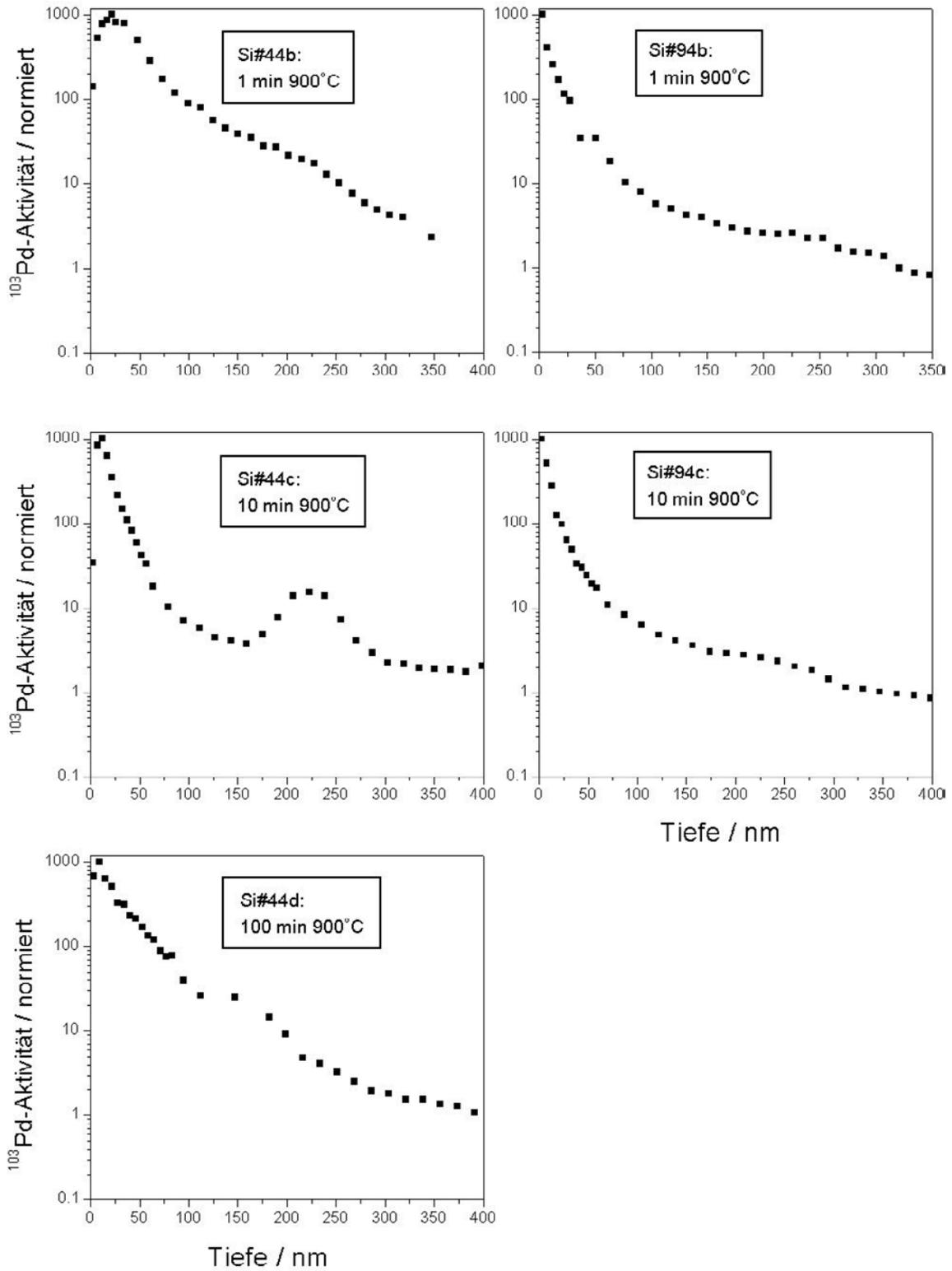


Bild VII-7: Konzentrationsmessungen des  $^{103}\text{Pd}$  in Silizium mit Kavitäten (links, Si#44) und Silizium ohne Kavitäten (rechts, Si#94).

Bei der Probe Si#44b, die Kavitäten enthält und für 10 min bei  $900^\circ\text{C}$  getempert worden ist, erkennt man deutlich eine Konzentrationsanhäufung zwischen 175 nm und 270 nm. Diese tritt bei der Kavitäten-freien Vergleichsprobe Si#94b, die unter gleichen Konditionen getempert wurde, nicht auf. Geht man zu längeren Temperzeiten (100 min) über, so ist die Anhäufung verschwunden. Zur Überprüfung wurde ebenfalls die mit Kavitäten versetzte Probe Si#45c gemessen, bei der sich das gleiche Verhalten zeigt.

Nun liegt jedoch die beobachtete Anhäufung tiefer als der Ort der Kavitäten. Auf einen direkten Zusammenhang zwischen Kavitäten und Konzentrationsanhäufung kann also nicht ohne weitere Erklärungsversuche geschlossen werden.

Eine quantitative Auswertung der Konzentration ergibt, dass weniger als 6% der eindiffundierten  $^{103}\text{Pd}$ -Atome im Bereich dieser Anhäufung liegen. Für PAC-Messungen mit  $^{100}\text{Pd}$  bedeutet dieses, dass selbst bei vollem Einbau dieser Atome in die Kavitäten sowie bei einem einheitlichen und weitestgehend ungedämpften EFG nur ein schwaches (6%) Signal über dem Signal-Untergrund der restlichen 94%  $^{100}\text{Pd}$ -Atome zu beobachten wäre. Es befinden sich einfach zu viele Atome dicht unter der Oberfläche (Bild VII-7) der Silizium-Proben, so dass die aussagekräftigen Signale der wenigen Atome in den Kavitäten durch die Signale der anderen Atome überlagert werden.

## VII.6 Fazit

Der Versuch,  $^{100}\text{Pd}$  für die PAC-Messmethode über Oberflächendiffusion in Silizium mit Kavitäten einzubringen, hat wegen des hohen, an der Oberfläche verbleibenden Anteiles an  $^{100}\text{Pd}$ -Atomen keinen messbaren Erfolg gezeigt.

Die chemische Separation konnte jedoch erfolgreich und nachweislich mit hoher Güte durchgeführt werden, und ermöglicht es somit, den PAC-Sondenkern  $^{100}\text{Pd}$  wie  $^{111}\text{In}$  über direkte Implantation in Silizium mit und ohne Kavitäten einzubauen.

## VIII Co-Implantationen

### VIII.1 Einführung

Basierend auf dem erfolgreichen Einbau von  $^{111}\text{In}$ -Sonden in Helium-induzierte Kavitäten (siehe Kapitel IV) wurde im Folgenden versucht, mit den Indium-Atomen als „Spionen“ den Einbau von Metallatomen in den Kavitäten zu beobachten. Lagern sich die Metallatome an den inneren Wänden der Kavitäten ab, so werden dadurch die Umgebungen der dort sitzenden  $^{111}\text{In}$ -Atome verändert, woraus sich wiederum Änderungen der elektrischen Feldgradienten am Ort der  $^{111}\text{In}$ -Kerne ergeben. Diese wären direkt in einer Änderung des PAC-Signals sichtbar.

Eine schwache Metall-Auskleidung der inneren Wänden würde sich in einer Dämpfung der bisher gemessenen Frequenzen äußern, da es hier nur zu gelegentlichen, statistisch verteilten Änderungen der EFGs kommt.

Bei einer starken Metall-Auskleidung der inneren Wänden ist eine Diskriminierung der Anteile  $f_A$  und  $f_B$  der bisher gemessenen Frequenzen  $\omega_A$  und  $\omega_B$  zu erwarten.

Als zu untersuchende Metalle wurden Kupfer, Gold und Silber ausgewählt.

Dabei sah die Präparations- und Implantations-Reihenfolge der Silizium-Proben wie folgt aus:

Zuerst wurde Helium mit 10 keV und einer Dosis von  $6 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> implantiert. Danach wurde  $^{111}\text{In}$  mit 160 keV und einer typischen Dosis von  $10^{13}$  Ionen/cm<sup>2</sup> implantiert. Die Probe wurde bei 900°C für 10 min getempert, so dass Kavitäten mit eingebauten  $^{111}\text{In}$ -Atomen entstanden (siehe auch Abs. IV.3.2, S. 56). An diesem Punkt wurde jeweils eine erste PAC-Messung durchgeführt, um die Güte des Einbaus quantitativ abzuschätzen.

Nun wurde das Metall in die Probe implantiert. Dabei wurde die Implantationsenergie so gewählt, dass das Maximum des Implantationsprofils zwischen den Kavitäten (ab 600-800 Å) und der Probenoberfläche liegt. Dabei galt es in erster Linie zu vermeiden, dass die Metall-Atome direkt in den Bereich der Kavitäten implantiert wurden. Andererseits durfte der Peak nicht zu dicht unter der Oberfläche liegen, da in diesem Fall ein Ausdiffundieren eher wahrscheinlich wäre als eine Getterung durch die Kavitäten.

Die gewählten Energien und die daraus resultierenden Implantationsprofile finden sich in Bild VIII-1.

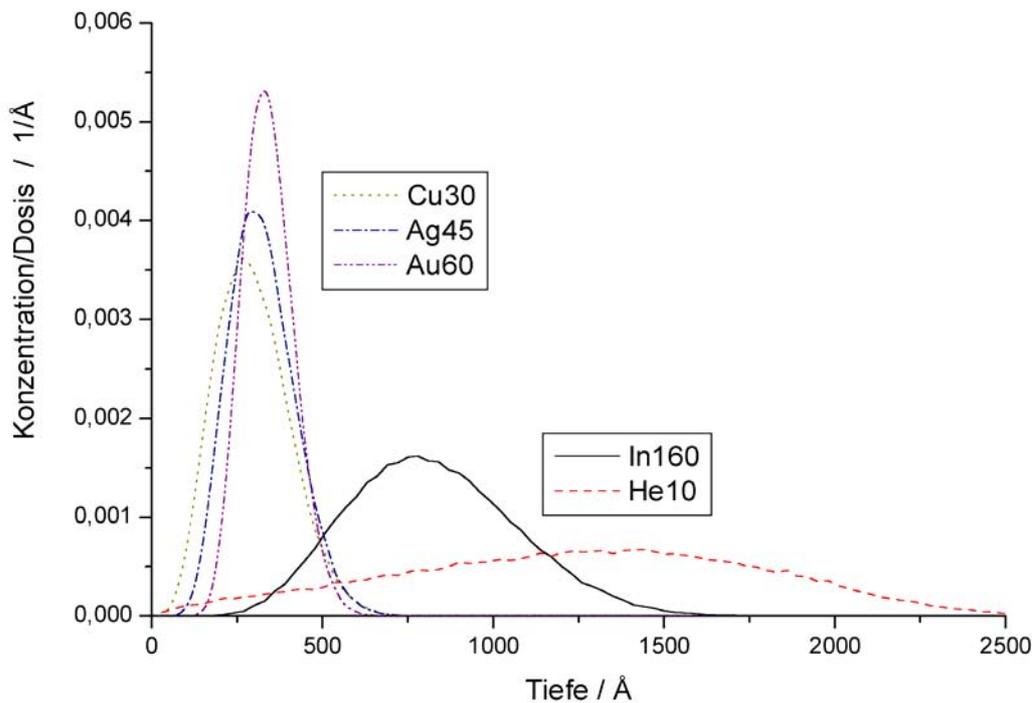


Bild VIII-1: Implantationsprofile in Silizium, mit TRIM simuliert.

Von Links nach Rechts:

$^{63}\text{Cu}$	E = 30 keV	Range = 286 Å	Str/2 = 108 Å	( $\Sigma$ 394 Å)
$^{109}\text{Ag}$	E = 45 keV	Range = 314 Å	Str/2 = 96 Å	( $\Sigma$ 410 Å)
$^{197}\text{Au}$	E = 60 keV	Range = 331 Å	Str/2 = 74 Å	( $\Sigma$ 405 Å)
$^{111}\text{In}$	E = 160 keV	Range = 810 Å	Str/2 = 244 Å	
$^4\text{He}$	E = 10 keV	Range = 1239 Å	Str/2 = 529 Å	

Wie zu sehen ist, wurden die Energien so gewählt, dass der Großteil der Atome innerhalb eines Bereiches von 200-400 Å liegt und somit nicht direkt mit den Kavitäten interagiert.

Die so implantierten Proben wurden jeweils „as implanted“ vermessen und dann einem Annealprogramm unterzogen, indem sie jeweils für 10 min bei 500°C, 600°C usw. getempert wurden, um eine Diffusion der implantierten Metalle zu bewirken. Nach jedem Temperschritt wurden die Proben bei Raumtemperatur vermessen.

Im Folgenden finden sich die Messungen zu Kupfer (S. 136), zu Silber (S. 143) und zu Gold (S. 148). Da sich das Verschwinden der signifikanten Frequenzen bereits am PAC-Spektrum gut erkennen lässt, sind auch diese Spektren tabellarisch dargestellt.

Daran schließt sich die grafische Darstellung der Auswertung an. Unter dem Temperaturpunkt 0°C findet sich jeweils die Messung, die nach der Indium-Implantation plus

anschließendem Ausheilen und vor der Metall Co-Implantation durchgeführt wurde. Bei Raumtemperatur (23°C) eingetragen findet sich dann die „as implanted“-Messung nach der Metallimplantation wieder.

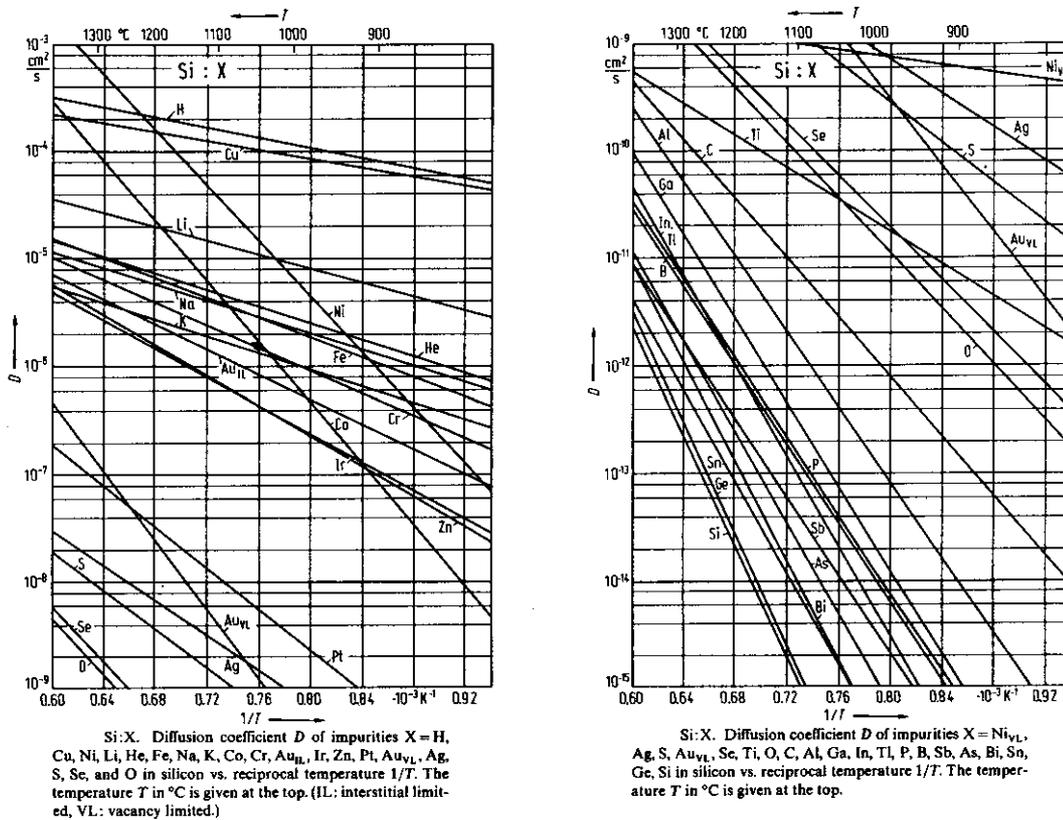


Bild VIII-2: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für verschieden Materialien in Silizium. Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au) -linker Graph- gehören zu den schnell diffundierenden Elementen. Indium -rechts- nicht (nach [LB17c]).

## VIII.2 Kupfer

### VIII.2.1 Einführung

Kupfer als bekanntermaßen in Silizium schnell diffundierendes Metall [LB33a] (siehe auch Bild VIII-2) sowie als immer wieder auftretende Verunreinigung ist schon mehrmals das Ziel von Getter-Untersuchungen gewesen [MEYERS95, HOELZL00], wobei generell ein Einfang von Kupferatomen durch Kavitäten oder Stacking-Faults festgestellt werden konnte. Daher, und aufgrund seiner einfachen Einbringung durch Implantation erschien es als geeigneter Kandidat für erste Metall-Co-Implantations-Messungen.

Bei diesen Kupfermessreihen wurde neben einer mit Helium implantierten Probe immer noch eine Referenzprobe ohne Helium hergestellt und vermessen, um so die mögliche Wechselwirkung zwischen dem  $^{111}\text{In}$ -Atomen und den  $^{63}\text{Cu}$ -Atomen ohne Einfluss der Kavitäten zu beobachten. Kupfer wurde mit zwei Dosen implantiert, mit  $D=5\times 10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup> und mit  $10\times 10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup>. Die Kavitäten-freien Referenzproben wurden immer identisch mit-implantiert, indem sie sich bei der  $^{111}\text{In}$  und der  $^{63}\text{Cu}$  Implantation den jeweiligen Strahlplatz mit der Helium/Kavitäten-versetzten Probe teilten.

Die erste Messreihe wurde mit einer etwas höheren als in den Vorüberlegungen veranschlagten Implantationsenergie durchgeführt (35 keV). Aus den obigen Überlegungen heraus wurde dann bei den weiteren Messungen aufgrund der erhöhten Dosis die Implantations-Energie und somit der Überlapp der Implantationsprofile reduziert (30 keV).

Die Spektren finden sich auf der nächsten Seite, dann folgen die Ergebnisse der Fit-Analysen und eine vorläufige Interpretation (S. 140), der sich jedoch eine weitere Messung anschließt.

## VIII.2.2 Spektren

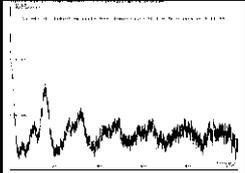
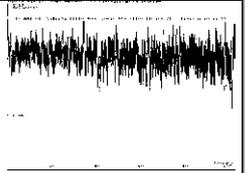
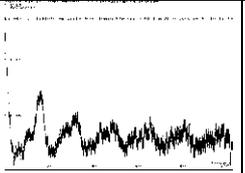
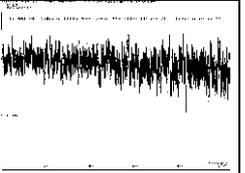
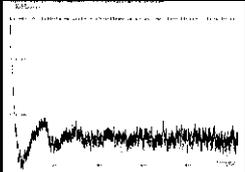
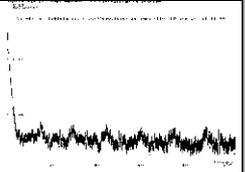
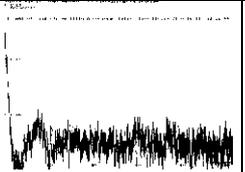
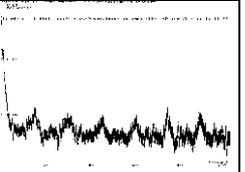
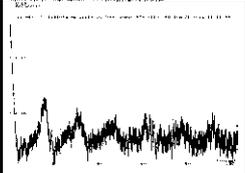
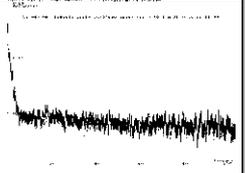
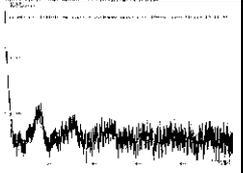
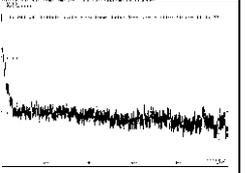
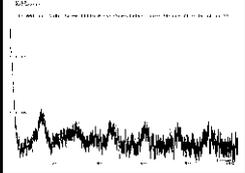
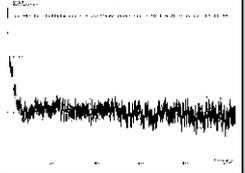
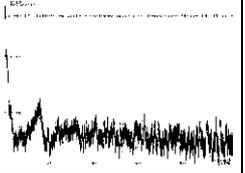
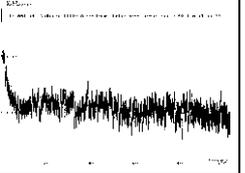
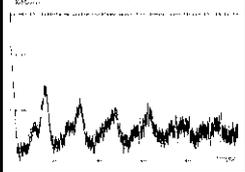
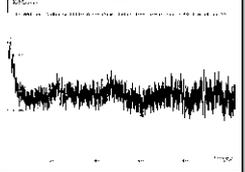
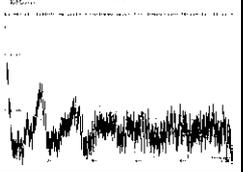
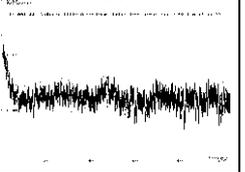
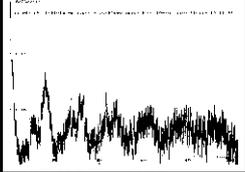
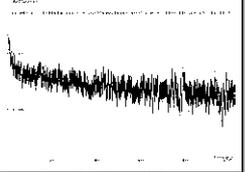
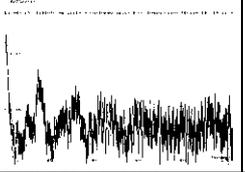
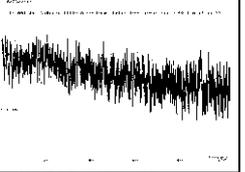
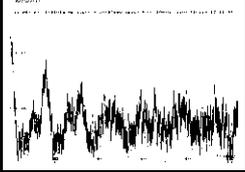
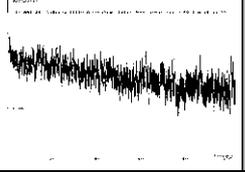
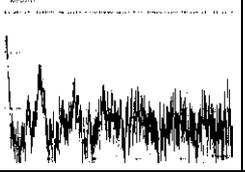
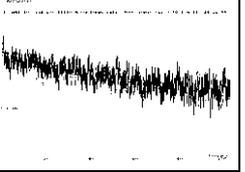
		A	B	C	D
1	Si_A43	Si#107a:He: <sup>111</sup> In Kavitätenprobe	Si:163a: <sup>111</sup> In Referenzprobe	Si#107c:He: <sup>111</sup> In Kavitätenprobe	Si:163c: <sup>111</sup> In Referenzprobe
2	Ausheilen: 900°C, 10min				
3	<sup>63</sup> Cu- Implantation	$D=5 \times 10^{15} \text{ I/cm}^2, E=35 \text{ keV}$		$D=1 \times 10^{16} \text{ I/cm}^2, E=30 \text{ keV}$	
		Range=320 Å, Str/2=120 Å		Range=286 Å, Str/2=108 Å	
4	as implanted				
5	500°C, 10min				
6	600°C, 10min				
7	700°C, 10min				
8	800°C, 10min				
9	900°C, 10min				

Bild VIII-3: Spektren der PAC-Messungen mit <sup>111</sup>In in Silizium, welches teilweise mit Helium vorimplantiert wurde (Spalte A und C). Die dazugehörigen, Helium/Kavitäten-freien Referenzproben finden sich jeweils rechts daneben (Spalten B und D). Nach dem ersten Ausheilen und der Bildung der Kavitäten (Zeile 2) wurde Kupfer nachimplantiert (Zeile 3), und nach „wie implantiert“ Messungen ein isochrones Temper-Programm durchgeführt.

VIII.2.3 Fit-Ergebnisse

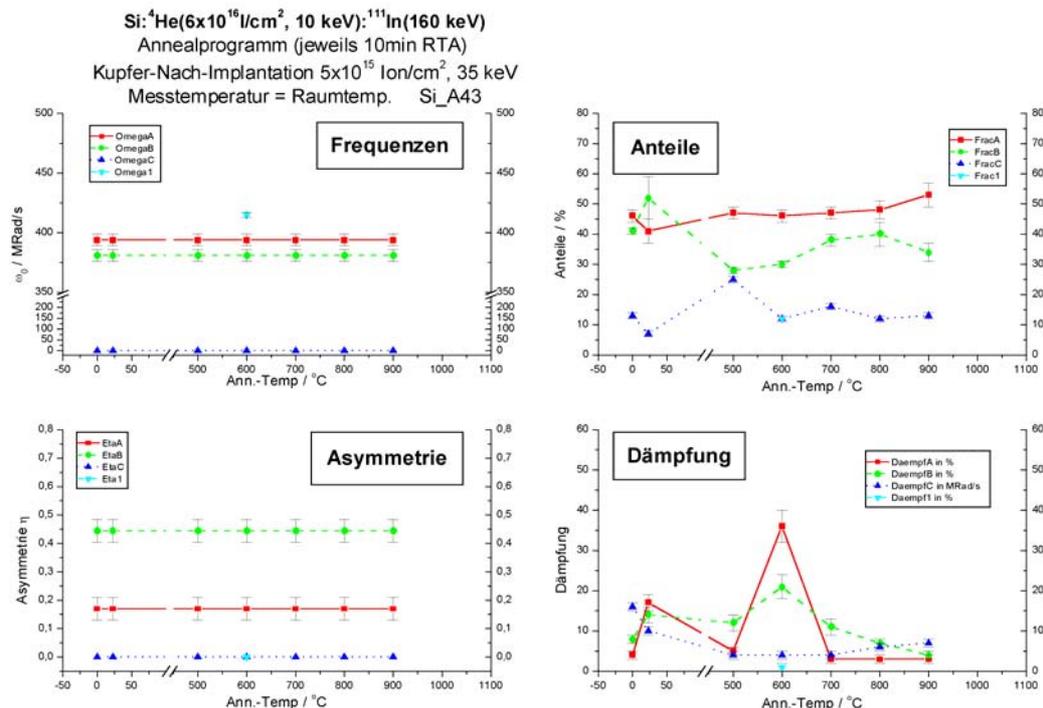


Bild VIII-4: Ergebnisse zur Messreihe A aus Bild VIII-3.

Probe mit Kavitäten, mit Kupfer nachimplantiert.

Bei allen Bildern entspricht der 0°C-Messpunkt der bei Raumtemperatur durchgeführten Messung vor der Nachimplantation des Kupfers.

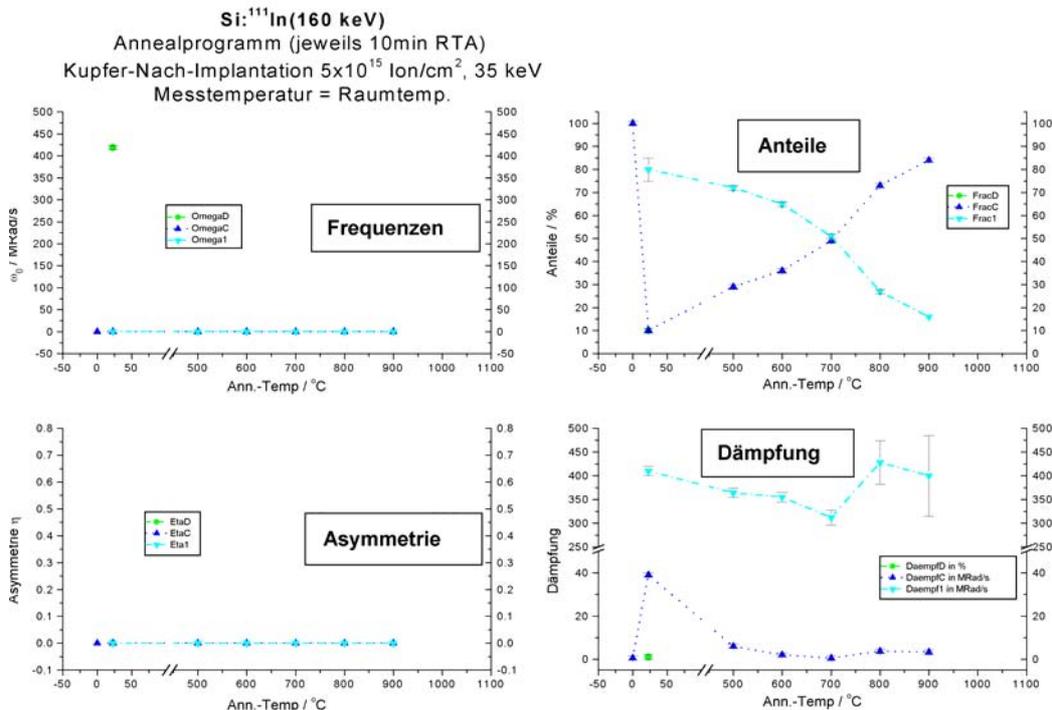


Bild VIII-5: Ergebnisse zur Messreihe B aus Bild VIII-3.

Referenzprobe ohne Kavitäten, mit Kupfer nachimplantiert.

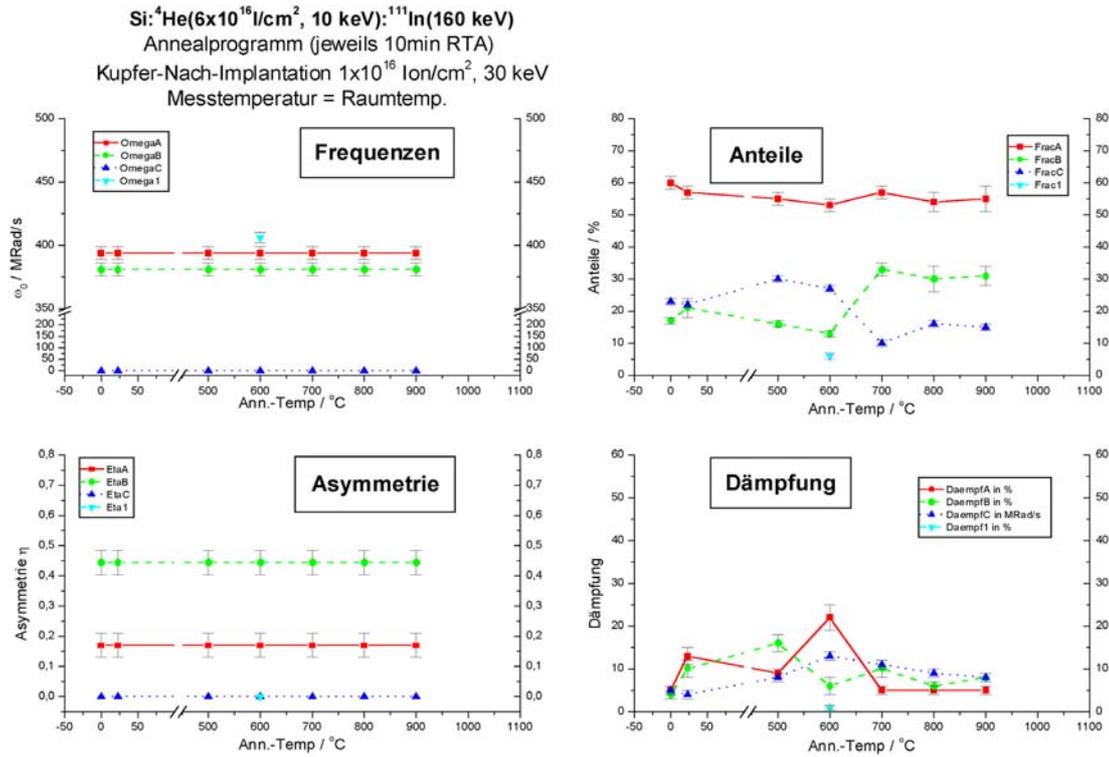


Bild VIII-6: Ergebnisse zur Messreihe C aus Bild VIII-3  
 Probe mit Kavitäten, mit Kupfer nachimplantiert.

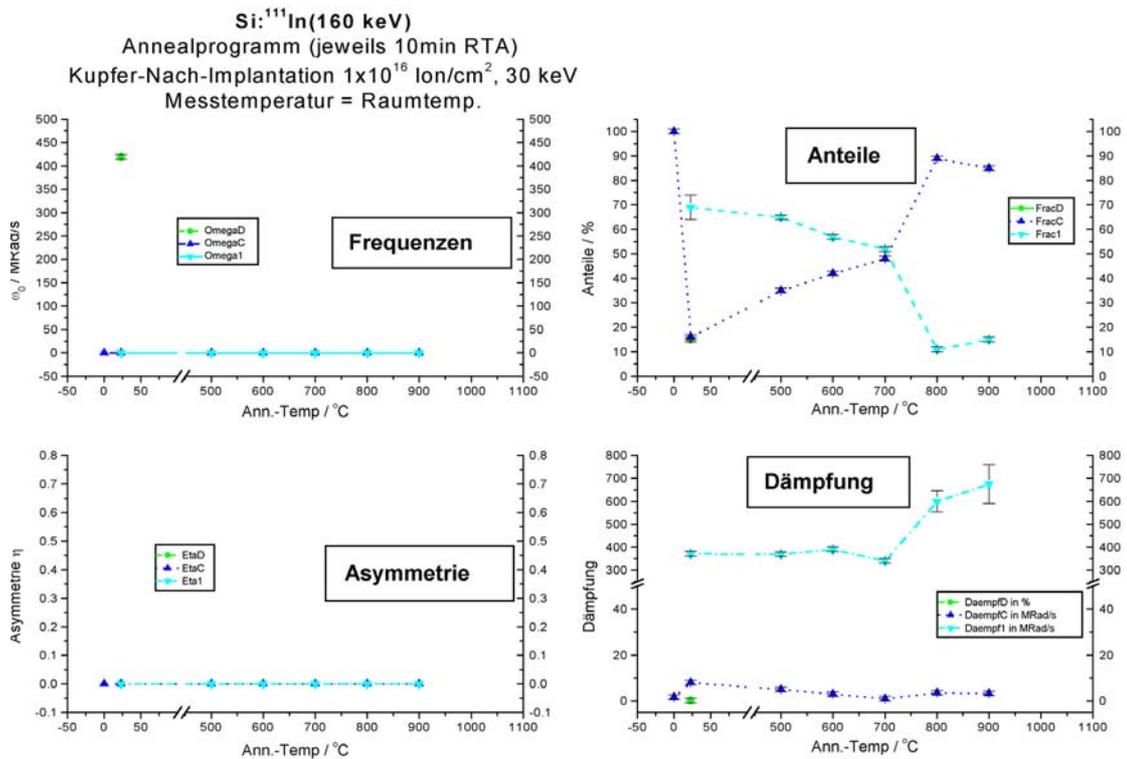


Bild VIII-7: Ergebnisse zur Messreihe D aus Bild VIII-3.  
 Referenzprobe ohne Kavitäten, mit Kupfer nachimplantiert.

### VIII.2.4 Interpretation

Die Erwartung, das Auskleiden der Kavitäten durch eine signifikante Änderung des PAC-Spektrum beobachten zu können, wird in diesen Messreihen nicht erfüllt. Zwar lässt sich eine signifikante Änderung der PAC-Spektren in den Messreihen A und C (also den Kavitäten-Proben) direkt nach der Implantation bis hin zum 600°C Tempereschritt beobachten (siehe Zeile 4 bis Zeile 6 in Bild VIII-3 auf S. 137). Ab dem 700°C Temper-Schritt (Zeile 7) entspricht das Spektrum dann wieder der Messung vor der Kupfer-Implantation, welche in Zeile 1 zu sehen ist. Lediglich die Fehlerbalken sind größer geworden, da die letzten Messungen aufgrund des radioaktiven Zerfalls der  $^{111}\text{In}$ -Sondenatome mit weniger Statistik durchgeführt worden sind als die ersten.

In Bild VIII-3, Zeile 2 sieht man, dass die  $^{111}\text{In}$ -Atome in den Silizium-Proben, die mit Helium vorimplantiert waren, in die Kavitäten eingebaut wurden. Die Auswertung mit dem Programm NNFit ergibt dafür Anteile von 86% (Messreihe A) bzw. 78% (Messreihe C). Bei den entsprechenden Referenzproben (B und D), sitzt das  $^{111}\text{In}$  vor der Metallimplantation zu 100% auf ungestörten Plätzen.

Nach der Implantation des Kupfers (Daten siehe Zeile 3, Bild VIII-3), zeigt sich bei diesen Referenzproben eine deutliche Störung. Über 90(5)% (Messreihe B) bzw. 85(5)% (Messreihe D) der  $^{111}\text{In}$ -Atome sitzen nicht mehr ungestört auf Gitterplätzen. Dabei unterliegen 10(2)% bzw. 15(2)% einer kaum gedämpften Wechselwirkung mit  $\omega_D=419(5)$  MRad/s. Hierbei handelt es sich um das Auftreten eines In-Leerstellen-Komplexes, der bereits bekannt ist [WICH89]. In den Messspektren (Zeile 4, Spalte B und D des Bild VIII-3) ist sein Signal durch deutliche Zacken zu erkennen. Die weiteren, nicht ungestört sitzenden  $^{111}\text{In}$ -Atome lassen sich mit einer breiten Verteilung um 0 MRad/s fitten. Dieses lässt darauf schließen, dass sowohl durch die Strahlenschäden der Kupferimplantationen als auch durch die Anwesenheit des Kupfers selbst die Umgebungen der meisten Indium-Atome gestört sind. Ebenfalls durch die Strahlenschäden wurden die Leerstellen gebildet, die zur Entstehung der Indium-Leerstellen-Komplexe führen. Jedoch sind mehr  $^{111}\text{In}$ -Atome davon betroffen, als man aus den Profil-Simulationen (Bild VIII-1) erwarten würde. Daher kann man davon ausgehen, dass das Profil der Kupferkonzentration bereits durch Diffusion bei Raumtemperatur gegenüber dem simulierten Implantationsprofil so verbreitert ist, dass sich auch in der Umgebung des tiefergelegenen Indiums Kupferatome befinden.

Werden nun die Referenzproben steigenden Temperschritten unterworfen, heilen zum einen die Strahlenschäden aus, zum anderen wird das Kupfer sich aufgrund seiner guten Diffusionseigenschaften über das ganze Volumen der ca. 400.000 nm tiefe Probe verteilen. Daher sind nur noch wenige Cu-Atome im Bereich der bis zu 130 nm tief implantierten  $^{111}\text{In}$ -Sonden zu finden. Entsprechend ist auch in den Messreihen B und D zu beobachten, dass die Anteile der gestörten  $^{111}\text{In}$ -Atome zurückgehen und die der ungestörten  $^{111}\text{In}$ -Atome steigt.

Der beobachtete Indium-Leerstellen-Komplex zersetzt sich bereits während des ersten Temperschritts von 500°C und ist in den anschließenden PAC-Messungen (Zeile 5, Spalte B und D des Bild VIII-3) nicht mehr zu sehen.

Bei den Kavitäten-Proben sind direkt nach der Kupfer-Nachimplantation die Signale der <sup>111</sup>Indium-Atome stark gedämpft (Bild VIII-3, Zeile 4-9, Spalte A und C). Nach dem ersten Temperschritt geht diese Dämpfung zurück, wächst jedoch bei 600°C noch einmal stark an bevor sie ab 700°C verschwindet. Dabei spielen vermutlich zwei verschiedene Phänomene eine Rolle: das implantierte Kupfer und die durch die Implantation erzeugten Leerstellen.

Direkt nach der Implantation sind, wie in den Referenzproben, sowohl das Kupfer als auch die Leerstellen vorhanden. Die tiefer liegenden Kavitäten werden jedoch bei Raumtemperatur nur von den diffundierenden Kupferatomen erreicht, die Leerstellen bleiben in geringerer Tiefe zurück. Durch die Anwesenheit der Kupferatome, die sich in der Umgebung der Kavitäten und der dort eingebauten <sup>111</sup>Indium-Atome bewegen, kommt es zu einer Störung der EFGs, die sich in einer Dämpfung der Kavitätenfrequenzen äußert. Mit dem ersten Temperschritt werden die Kupferatome zu erhöhter Diffusion angeregt und fangen an sich im Bereich der ganzen Probe zu verteilen, analog zu den Referenzproben. Dadurch befinden sich weniger Kupfer-Atome in der Umgebung der Kavitäten, die Störung und somit die Dämpfung gehen zurück. Während der Einfluss der Kupferatome als Störfaktoren zurückgeht, fangen die Leerstellen an zu diffundieren und sich an die Kavitäten anzulagern bzw. von diesen aufgenommen zu werden. Die Diffusionsbewegung der Leerstellen benötigt jedoch höhere Temperaturen als das Kupfer, so dass die Leerstellen erst bei 600°C in die Nähe der Kavitäten gelangen, wodurch erneut die Umgebung der Indium-Atome gestört wird und die Kavitätenfrequenzen einer erneuten Dämpfung unterliegen (Bild VIII-3, Zeile 6, Spalte A und C). Beim nächsten Temperaturschritt sind die Leerstellen von den Kavitäten absorbiert und eingebaut worden und die Indium-Atome sitzen wieder in wohlgeformten Kavitäten, umgeben vom ungestörten Gitter des Silizium-Bulk. Dieses ergibt sich im erneuten Auftreten der jetzt nur noch schwach gedämpften Kavitätenfrequenzen (Zeile 7, A und C). Oberhalb von 700°C ist keine wesentliche Änderung mehr zu beobachten, der Zustand entspricht dem vor der Kupfer-Nachimplantation.

### VIII.2.5 Weitere Messungen

Da der Einbau von Kupfer in die Kavitäten nicht beobachtet werden konnte, vermutlich weil aufgrund der hohen Beweglichkeit des Kupfers im Silizium bereits bei Raumtemperatur die Kupferatome zu verteilt waren, um effektiv von den Kavitäten eingefangen zu werden, wurde ein andere Weg gewählt. Ausgehend von der Überlegung, dass mit einem erhöhten Angebot an Kupfer auch der Einbau in die Kavitäten beobachtet werden

könnte, wurde eine Probe, in der  $^{111}\text{In}$  bereits in Kavitäten eingebaut und vermessen war, in Kontakt mit einer Kupferfolie gebracht und getempert.

Als Probe wurde die in Abschnitt IV.8 vermessene n-Typ-Silizium-Probe benutzt. Sie war mit Helium ( $E=10\text{ keV}$ ,  $D=10^{16}\text{ Ionen/cm}^2$ ) implantiert und bei  $900^\circ\text{C}$  für 10 min getempert worden, so dass das vorher implantierte  $^{111}\text{In}$  ( $E=80\text{ keV}$ ) zu insgesamt 52(2)% in die Kavitäten eingebaut worden war. Das zugehörige PAC-Spektrum sieht man in Bild VIII-8 a).

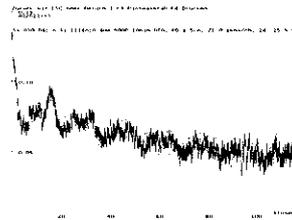
a) n-Typ-Silizium:P

$^{111}\text{In}$  ( $E=80\text{ keV}$ ,  $D^{111} = 5 \times 10^{12}\text{ I./cm}^2$ )

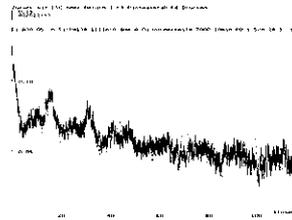
$900^\circ\text{C}$ , 10 min RTA

$^4\text{He}$  ( $E = 10\text{ keV}$ ,  $D^4 = 10^{16}\text{ I./cm}^2$ )

$900^\circ\text{C}$ , 10 min RTA



b) Mit Cu-Folie für 1h bei  $700^\circ\text{C}$  getempert



c)

Mit Cu-Folie für 1h bei  $800^\circ\text{C}$  getempert

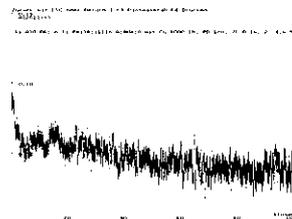


Bild VIII-8: Eindiffundieren von Kupfer in Kavitäten, mit PAC beobachtet

Anschließend war auf die Probe ein etwa  $3 \times 3\text{ mm}$  großes Stück Kupferfolie gelegt worden. Beides wurde jeweils für eine Stunde bei  $700^\circ\text{C}$  bzw.  $800^\circ\text{C}$  getempert. Während bei dem  $700^\circ\text{C}$  Schritt (Bild VIII-8 b)) keine wesentlichen Änderungen zu erkennen sind, sieht man nach dem  $800^\circ\text{C}$  (Bild VIII-8 c)) deutlich das Verschwinden des Kavitäten-Signals im PAC-Spektrum. Die Analyse mit dem Fitprogramm NNFit zeigt, dass dieses Verschwinden nicht durch eine Dämpfung der Kavitätensignale zustande kommt, sondern durch eine Reduzierung der Kavitätenanteile zugunsten der substitutionell sitzenden Anteile des Indiums, die von 48(1)% auf 60(2)% ansteigen. Das bedeutet, dass jetzt mehr  $^{111}\text{In}$ -Atome in einer kubischen Umgebung sitzen. Da jedoch  $^{111}\text{In}$  nicht in den Silizium-Bulk eindiffundiert, kann diesen nur dadurch zustande kommen, dass Kupfer in die Kavitäten eindringt, die inneren Oberflächen auskleidet und das auf den Oberflächen sitzende  $^{111}\text{In}$  Indium sich im Kupfer löst. Derartiges Eindiffundieren von Indium in Kupfer bei Raumtemperatur ist bereits von Laurens et al. mit PAC beobachtet worden [LAU97].

## VIII.3 Silber

### VIII.3.1 Einführung

Da das Kupfer nach der Implantation mit Dosen von  $5 \times 10^{15}$  bzw.  $1 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> wie beschrieben nicht eingebaut werden konnte, wurden für die Silber-Implantationen höhere Dosen gewählt. Dazu wurden  $6 \times 10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup> (Messreihe A),  $3 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> (Messreihe B) und  $1,5 \times 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> (Messreihe C) mit einer Energie von 45 keV implantiert.

Zuvor waren die Proben mit Helium ( $D=6 \times 10^{16}$  I./cm<sup>2</sup>,  $E=10$  keV) und ohne weitere Behandlung mit <sup>111</sup>In ( $D < 1 \times 10^{13}$  I./cm<sup>2</sup>,  $E=160$  keV) implantiert worden. Nach einem Tempersschritt von 900°C für 10 min wurden sie mit PAC vermessen (Bild VIII-9, Zeile 1).

Nach der Silber-Implantation wurden die drei Proben wie implantiert vermessen und durchliefen dann ein isochrones Annealprogramm von 500°C bis 1000°C (A und B) bzw. bis 900°C (Messreihe C).

Die Spektren finden sich auf der nächsten Seite, dann folgen die Ergebnisse der Fit-Analysen und die Interpretation.

VIII.3.2 Spektren

	Si_A46	A	B	C
1	He-Implantation, <sup>111</sup> In Implantation, Tempern bei 900°C, 10min			
2	<sup>109</sup> Ag-Implantation	$D=6 \times 10^{15} \text{ I./cm}^2,$ $E=45 \text{ keV}$	$D=3 \times 10^{16} \text{ I./cm}^2,$ $E=45 \text{ keV}$	$D=1,5 \times 10^{17} \text{ I./cm}^2,$ $E=45 \text{ keV}$
		Range=314 Å, Str/2=96 Å		
3	as implanted			
4	500°C, 10min			
5	600°C, 10min			
6	700°C, 10min			
7	800°C, 10min			
8	900°C, 10min			
9	1000°C, 10min			Bild VIII-9: PAC-Messungen mit Silber Co-Implantation.

## VIII.3.3 Fit-Ergebnisse

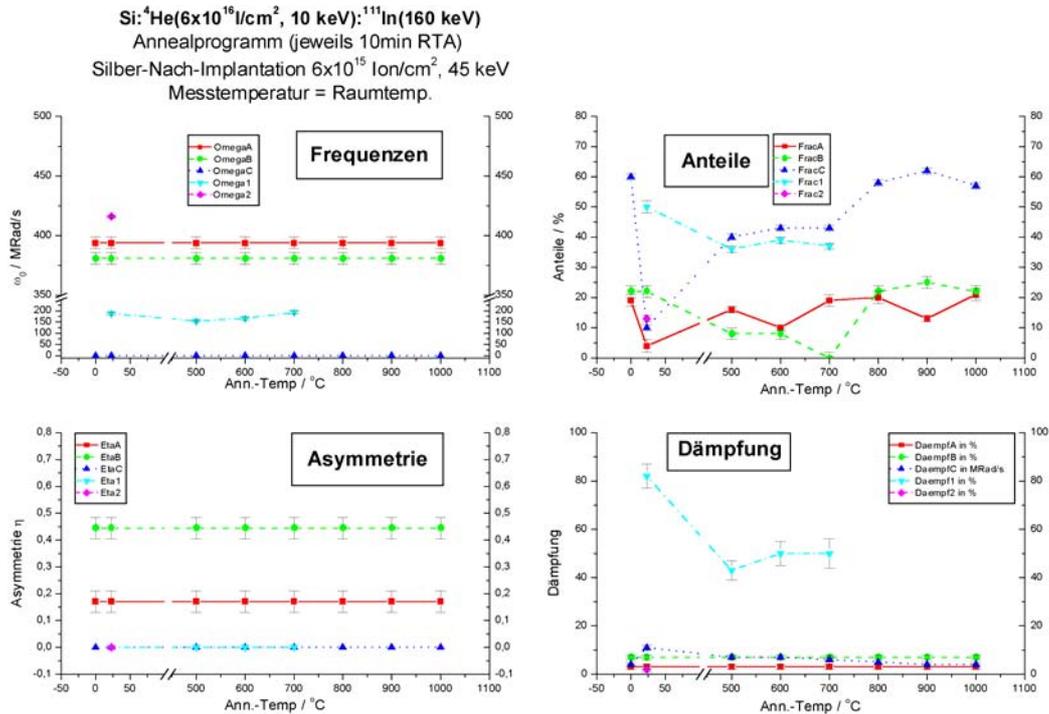


Bild VIII-10: Ergebnisse zur Messreihe A aus Bild VIII-9.

Probe mit Kavitäten, mit Silber nachimplantiert.

Bei allen Bildern entspricht der 0°C-Messpunkt der bei Raumtemperatur durchgeführten Messung vor der Nachimplantation des Silbers.

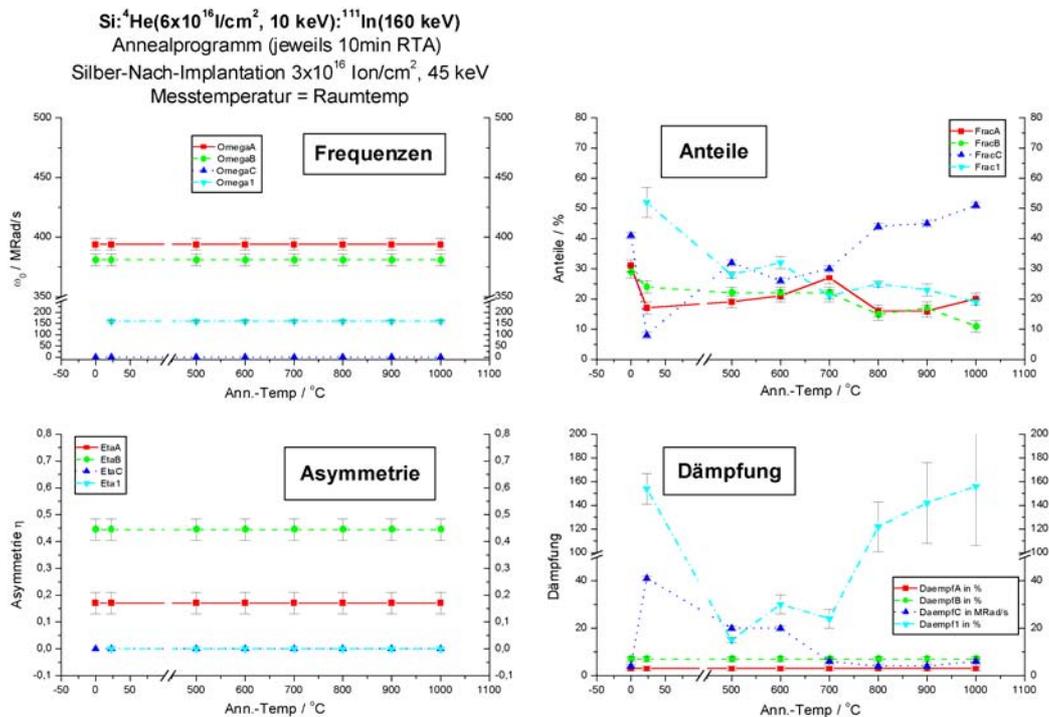


Bild VIII-11: Ergebnisse zur Messreihe B aus Bild VIII-9.

Probe mit Kavitäten, mit Silber nachimplantiert.

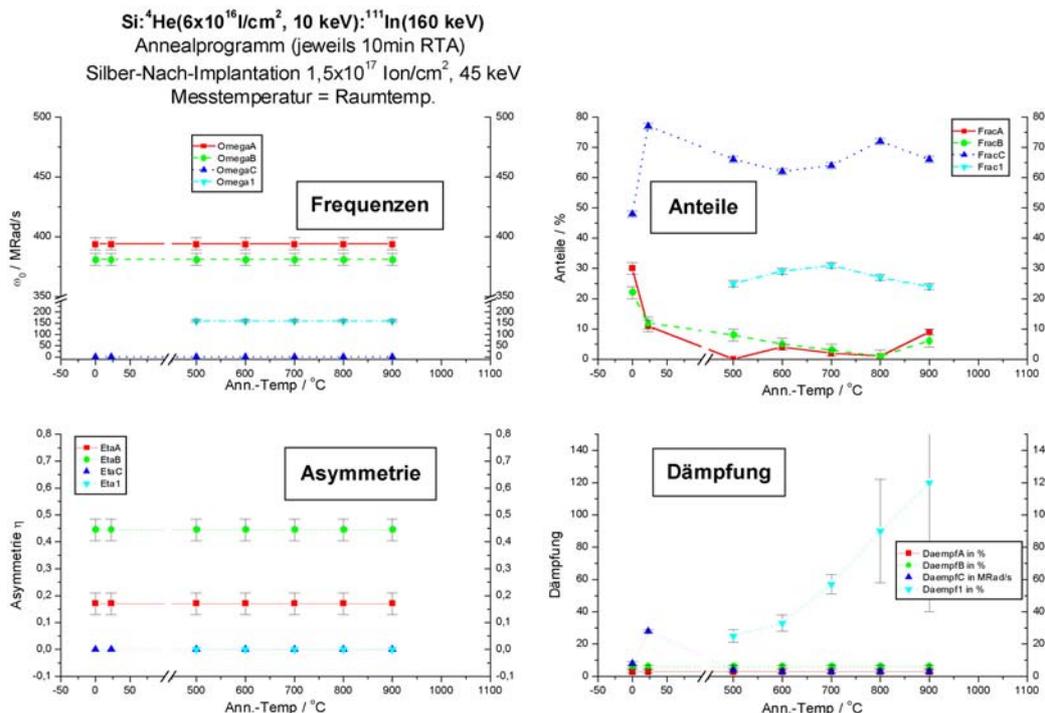


Bild VIII-12: Ergebnisse zur Messreihe C aus Bild VIII-9.  
 Probe mit Kavitäten, mit Silber nachimplantiert.

### VIII.3.4 Interpretation

Bei allen drei Messreihen tritt eine zusätzliche, in der Regel stark gedämpfte Frequenz ( $\omega_1=160(15)$  MRad/s,  $\eta=0$ ) auf.

In der Messreihe A, welche die geringste <sup>109</sup>Ag-Dosis aufweist, kann nach der Metall-Implantation darüber hinaus noch die Frequenz  $\omega_D=416(5)$  MRad/s beobachtet werden, wobei es sich um einen bereits bei Kupfer beobachteten, bekannten In-Leerstellen-Komplex handelt [WICH89]. Auch hier verschwindet diese Frequenz mit dem ersten Tempern (500°C, 10 min).

Anhand der Ausgangsmessungen, die vor der Metallimplantation durchgeführt wurden, sieht man, dass in der Messreihe A nur 40(4)% der <sup>111</sup>Indium-Atome in Kavitäten sitzen. In der Messreihe B ist der Ausgangspunkt mit 60(4)% am höchsten, in C sind 52(4)% in Kavitäten eingebaut.

Bei der Messreihe C mit der höchsten Dosis ist bereits direkt nach der Metallimplantation und noch stärker nach dem ersten Tempersschritt (500°C) der Anteil der <sup>111</sup>Indium-Atome auf den Kavitätenwänden (*Frac1* + *Frac2*) auf 20% bzw. dann auf 10% gesunken (siehe Bild VIII-12, Zeile 3, Sp. C). Davon profitieren die Anteile *FracC* und *Frac1*. Mit steigender Temperatur ändert sich daran wenig. Das Ansteigen von *FracC*,

also von  $^{111}\text{In}$  in symmetrischer Umgebung (=kein EFG) kann nur dadurch zustande kommen, dass jetzt Indium-Atome, die vorher auf den inneren Kavitäten-Oberflächen saßen, in einer Umgebung ohne EFG sitzen.

Dieses könnte entweder dadurch zustande kommen, dass die  $^{111}\text{In}$ -Atome wieder mehrere Schichten tief in das Gitter des Silizium-Bulks eindiffundieren und dort substitutionell eingebaut werden. Selbiges ist aber weder in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Temperprogrammen (siehe S. 69, S. 72, S. 76 oder S. 83), noch mit  $^{111}\text{In}$  auf externen Silizium-Oberflächen jemals beobachtet worden (siehe auch Abschnitte V.4 bis V.6). Tatsächlich ist in den hier durchgeführten Messreihen das Gegenteil beobachtet worden: mit höherer Temperatur werden immer mehr  $^{111}\text{In}$ -Atome in den Kavitäten eingebaut.

Die andere Möglichkeit ist, dass wie im Fall des Kupfers die Metall-Atome in die Kavitäten eindringen, die inneren Oberflächen auskleiden und die  $^{111}\text{In}$ -Atome im Metallgitter in eine symmetrische Umgebung eingebaut werden (i.A. auf einem substitutionellen Gitterplatz). Dadurch sehen sie den gleichen EFG=0 wie die  $^{111}\text{In}$ -Atome auf Silizium-Gitterplätzen. Der Anteil *FracC* umfasst dann  $^{111}\text{In}$  im Silizium und  $^{111}\text{In}$  im Metall.

Dieser Zuwachs von *FracC* ist auch in den Messreihen B und A, die jeweils schwächer dotiert sind, zu beobachten. In beiden Messreihen kann man in den Spektren zwar noch das typische Kavitäten-Signal-Pattern erkennen, gleichzeitig steigen die Offsets der *R*-Werte jedoch an, was durch die Signale der  $^{111}\text{In}$ -Atome mit EFG=0, die nur eine flat-Line erzeugen (siehe z.B. Bild IV-3, S. 56), erreicht wird.

Während bei der Messreihe C aufgrund der hohen Implantationsdosis das Silber direkt nach der Implantation die Kavitäten erreicht hat, ist für die beiden anderen Messreihen erst das Tempern der Proben notwendig, um die  $^{109}\text{Ag}$ -Atome in die Kavitäten eindiffundieren und *FracC* ansteigen zu lassen.

Die Bedeutung der im Rahmen der Kavitätenmessungen zum ersten Mal auftretenden, bereits oben erwähnten Frequenz  $\omega_1=160(15)$  MRad/s mit  $\eta=0$ , lässt sich nicht exakt ableiten. Aufgrund ihrer großen Dämpfung ist sie auch nicht besonders exakt zu fitten. Eine Frequenz von  $\omega_Q=141(1)$  MRad/s berichten [FINK90, LAU97] über  $^{111}\text{In}$  in der obersten Schicht von externen Silber-Oberflächen ( $^{111}\text{In}$  in substitutionell terrace sites, siehe auch Bild IV-5, Fall 5). Es besteht also die Möglichkeit, dass es sich bei dieser Frequenz um das Signal von  $^{111}\text{In}$ -Indium-Atomen handelt, die aus dem Silber herausdiffundiert sind, und auf den inneren Oberflächen der Silberschichten sitzen, welche die Kavitäten auskleiden.

Dem entgegen steht jedoch die Tatsache, dass  $\omega_1$  bzw. der zugehörige Anteil *FracI* bei der Messreihe A, bei der am wenigsten Silber vorhanden ist und die Kavitäten somit nur dünn ausgekleidet werden, ab 800°C verschwindet. Bei den anderen Messreihen hinge-

gen ist  $\omega_1$  bzw. der zugehörige Anteil *Frac1* auch bei höheren Temperaturen vorhanden. Daher ist es wahrscheinlicher, dass  $\omega_1$  die Störung von substitutionell im Silizium-Gitter sitzenden  $^{111}\text{In}$ -Atomen durch das implantierte Silber aufzeigt. Bei der niedrigen Implantationsdosis des  $^{109}\text{Ag}$  in Messreihe A kann alles Silber aus dem Bereich des Indiums wegdiffundieren bzw. von den Kavitäten aufgenommen werden. Bei den höheren Dosen (B und C) bleibt noch genug Silber in der Umgebung des  $^{111}\text{In}$  zurück, um zu einer Störung zu führen.

## VIII.4 Gold

### VIII.4.1 Einführung

Gold lässt sich aufgrund seines hohen Siedepunktes ( $2970^\circ\text{C}$ ) am Bonner Radioisotopenseparator nur mit einer Hochtemperatur-(Sidenius)-Ionenquelle implantieren. Diese ist aufgrund ihrer kleinen Abmessungen etwas empfindlicher und für die Implantation hoher Ströme nicht so geeignet wie die Oberflächen-Ionenquelle mit der z.B. Silber implantiert wurde.

Es wurden drei Proben präpariert. Diese durchliefen jeweils die Prozedur Helium-Implantation, Indium-Implantation, Tempern und 1. PAC-Messung. Dann wurden sie mit  $^{197}\text{Au}$  bei den Dosen  $5 \times 10^{13}$  Ionen/cm<sup>2</sup>,  $5 \times 10^{14}$  Ionen/cm<sup>2</sup> und  $2 \times 10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup> implantiert. Aufgrund der oben erwähnten technischen Gegebenheiten war eine angestrebte höhere Dosis von  $5 \times 10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup> für die dritte Probe nicht zu erreichen.

In gewohnter Weise finden sich wie in den beiden vorherigen Abschnitten die PAC-Spektren auf der nächsten Seite, dann folgen die Ergebnisse der Fit-Analysen und die Interpretation.

## VIII.4.2 Spektren

	Si_A44	A	B	C
1	He-Implantation, <sup>111</sup> In Implantation, Tempern bei 900°C, 10min			
2	<sup>197</sup> Au-Implantation	$D=5 \times 10^{13} \text{ Ion/cm}^2$ , $E=60 \text{ keV}$	$D=5 \times 10^{14} \text{ Ion/cm}^2$ , $E=60 \text{ keV}$	$D=2 \times 10^{15} \text{ Ion/cm}^2$ , $E=60 \text{ keV}$
		Range=331 Å, Str/2=74 Å		
3	as implanted			
4	500°C, 10min			
5	600°C, 10min			
6	700°C, 10min			
7	800°C, 10min			
8	900°C, 10min			
9	1000°C, 10min			

Bild VIII-13: PAC-Messungen mit Gold-Nachimplantation

VIII.4.3 Fit-Ergebnisse

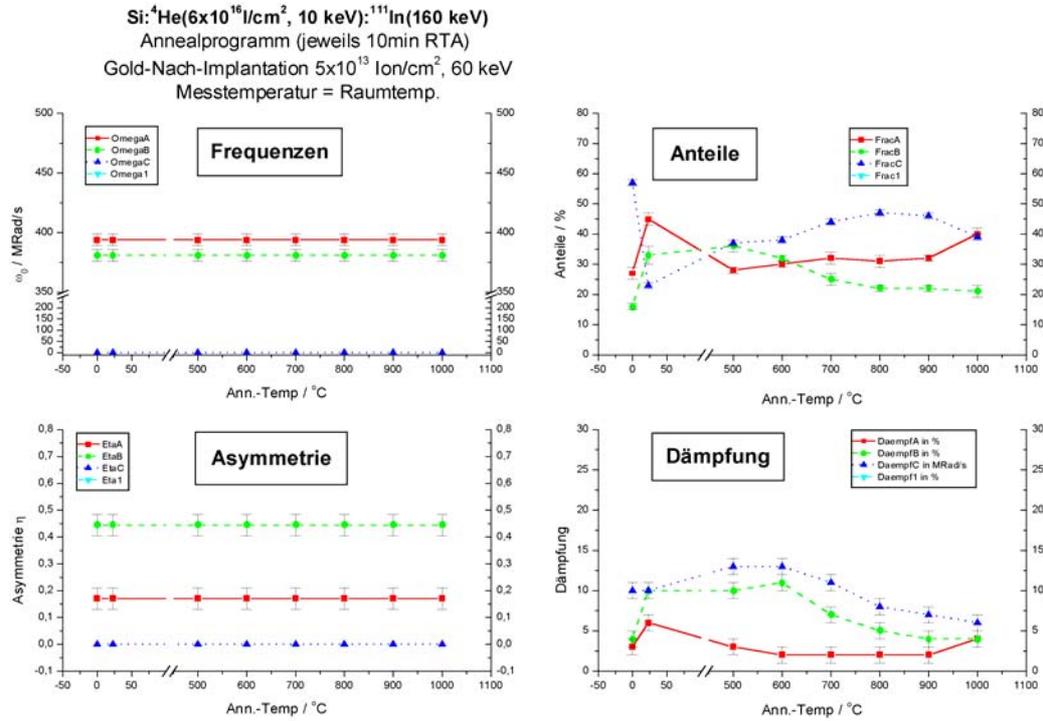


Bild VIII-14: Ergebnisse zur Messreihe A aus Bild VIII-13.

Probe mit Kavitäten, mit Gold nachimplantiert.

Bei allen Bildern entspricht der 0°C-Messpunkt der bei Raumtemperatur durchgeführten PAC-Messung vor der Nachimplantation des Goldes.

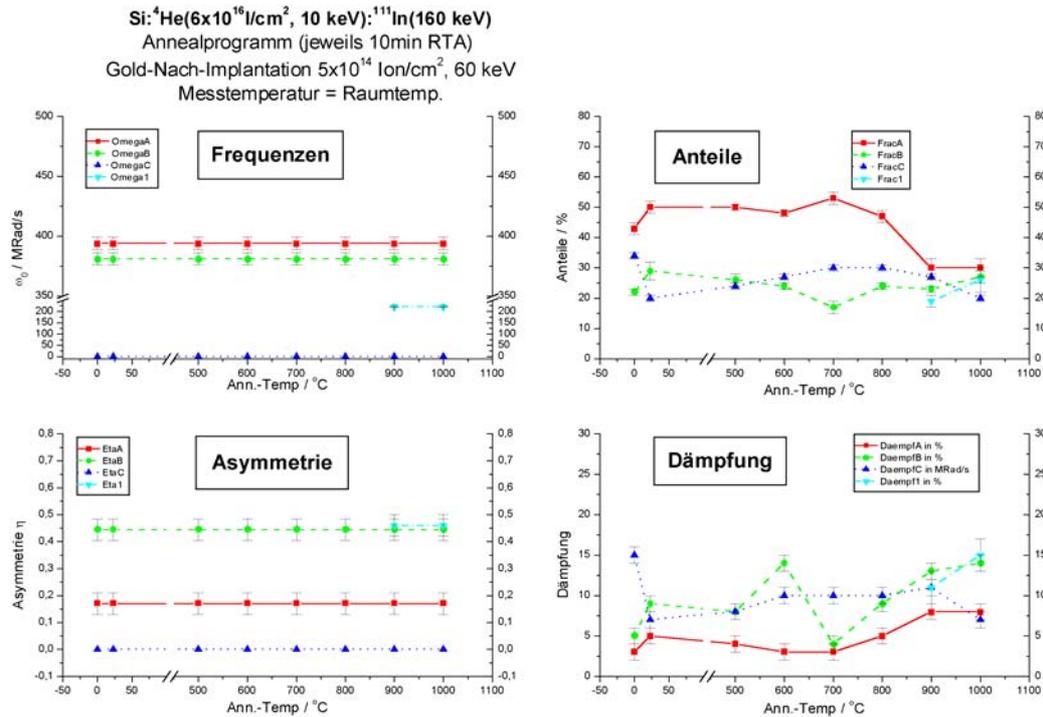


Bild VIII-15: Ergebnisse zur Messreihe B aus Bild VIII-13.

Probe mit Kavitäten, mit Gold nachimplantiert.

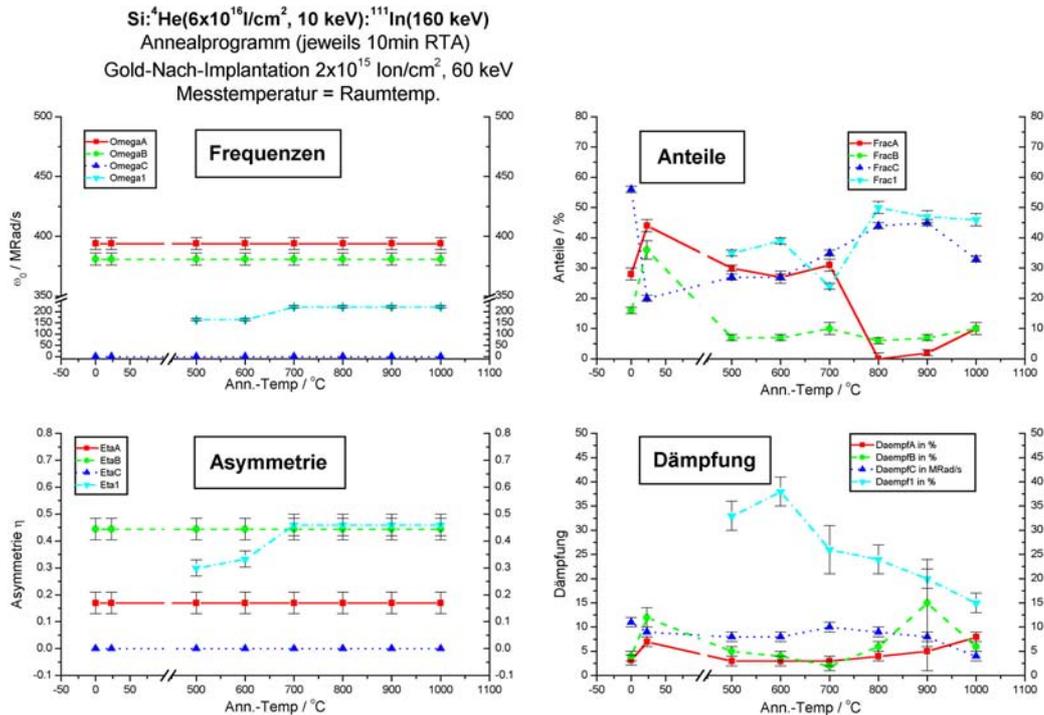


Bild VIII-16: Ergebnisse zur Messreihe C aus Bild VIII-13.  
 Probe mit Kavitäten, mit Gold nachimplantiert.

#### VIII.4.4 Interpretation

Bei allen drei Messreihen bleibt direkt nach der Metall-Implantation das typische Frequenz-Pattern erhalten. Der Anteil *FracC* der ungestört sitzenden <sup>111</sup>In-Atome ist jedoch stark zurückgegangen, was sich in allen drei Messreihen in einem Absinken der *R*-Werte bemerkbar macht (Bild VIII-13, S. 149, Zeile 3). Analog zur Interpretation der Kupfermessungen kann man davon ausgehen, dass die <sup>111</sup>In, die bereits vor der Gold-implantation auf substitutionellen Gitterplätzen sitzen, dieses auch weiterhin tun, ihre Umgebungen nun jedoch durch das Vorhandensein der Goldatome und sowie der implantationsbedingten Strahlenschäden gestört werden.

Bei der Messreihe A (niedrigste Dosis) bleiben ab 500°C die Anteile *FracA* und *FracB* weitestgehend konstant. Erst bei 1000°C ist ein Anwuchs von *FracA* auf Kosten von *FracB* zu beobachten. An diesem Temperaturpunkt, der beim Ausheilen der Probe vor der Gold-Implantation (Zeile 1, S. 149) nicht erreicht wurde, zerfallen die (möglichen) In-Di-Vacancy-Komplexe und die <sup>111</sup>In Atome lagern sich um.

Insgesamt ist jedoch kein signifikanter Rückgang der Anteile *FracA* und *FracB* (<sup>111</sup>Indium in Kavitäten) verglichen mit den Ausgangswerten vor der Metallimplantation zu beobachten. Die *R*-Werte insgesamt steigen in Messreihe A wieder an, was einen

Rückgang der Störung der substitutionell im Silizium-Gitter sitzenden Indium-Atome bedeutet. Dieses ist auch am Rückgang der Dämpfung in Bild VIII-14 zu erkennen. Durch das Temperprogramm heilen die Implantationsschäden in der Umgebung der substitutionell sitzenden  $^{111}\text{In}$ -Atome aus. Gleichzeitig diffundiert das Gold und verteilt sich so über einen weiteren Bereich, wobei es zur Ausdünnung im Bereich des Indiums kommt. dieses Verhalten ist analog zu dem des Kupfers, läuft jedoch aufgrund des niedrigeren Diffusionskoeffizienten langsamer ab.

Bei Messreihe B ist die Situation nach der Metall-Implantation ähnlich zur Messreihe A. Auch hier bleiben die Summe  $\text{FracA} + \text{FracB}$  weitestgehend konstant, allerdings nur bis  $800^\circ\text{C}$ . Ab  $900^\circ\text{C}$  ist das Auftreten einer weiteren Frequenz  $\omega_1=220(15)$  MRad/s mit  $\eta=0,46$  zu beobachten.

Anders als in Messreihe A erholen sich die substitutionell im Silizium-Gitter sitzenden Indium-Atome vor dem  $1000^\circ\text{C}$ -Temperschnitt nicht: die zugehörige Dämpfung steigt von 7% auf 10%. Vergleicht man die nebeneinander liegenden Spektren von Messreihe A und B, so erkennt man den geringeren Offset der R-Werte in Messreihe B. Durch die höhere Implantationsdosis werden hier mehr (10 mal so viele) Au-Atome eingebaut. Daher sind auch nach den Temperschnitten bei höheren Temperaturen noch ausreichend Au-Atome in der Nähe der substitutionell eingebauten Indiumatome, die deren kubisch-symmetrische Umgebung stören.

Ab  $900^\circ\text{C}$  gehen die Pattern der Kavitätenfrequenzen deutlich zurück. Dabei ist zu beobachten, dass die Anteile  $\text{FracA}$  zurückgehen, und die Frequenz  $\omega_A$  gedämpft wird. Die Anteile  $\text{FracB}$  gehen nicht zurück und bleiben auch bei  $900^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  über 20%. Die zugehörige Frequenz wird jedoch stärker gedämpft.

Auffällig ist, dass  $\text{FracA}$  um etwa die gleiche Größe (20%) diskriminiert wird, die der neu auftretende Anteil  $\text{FracI}$  beträgt. Geht man davon aus, dass das Auftreten von  $\omega_1$  und  $\text{FracI}$  durch das Gold in der Probe zustande kommt (Leerstellen fallen bei diesen hohen Temperaturen als Möglichkeit weg), und erinnert man sich der Diskussion über die Positionen A und B in den Kavitäten (Abschnitt V.6), welche da lautet:

(A) entspricht Indium an den Kanten der Terrassen der inneren  $\{100\}$ -Oberflächen und

(B) entspricht Indium-Di-Vacancy-Komplexen auf den inneren  $\{100\}$ -Oberflächen.

Dann kann man folgendes Bild von den inneren Vorgängen in den Kavitäten skizzieren: Gold diffundiert in die Kavitäten ein. Auf den  $\{100\}$ -Oberflächen ist es weitestgehend mobil (wie auch das Indium) und stört zwar die Umgebung der In-DV-Komplex (ggfs. auch dynamisch), bildet aber keine wohldefinierten Komplexe mit diesen. Anders an den Kanten. Hier lagert sich das Gold an die eingefangenen Indium-Atome an und bildet mit diesen einen Komplex, der in einem EFG mit  $\omega_1=220(15)$  MRad/s und  $\eta=0,46$

resultiert. Aufgrund der immer noch geringen Anzahl der eindiffundierten Goldatome sind nicht alle Indium-Atome in Umgebung (A) davon betroffen.

Mit diesem Modell im Hinterkopf wollen wir gleich von Messreihe B zu Messreihe C gehen. Hier werden ab 800°C die Anteile *FracA* vollständig zugunsten von *FracI* unterdrückt. Dies erklärt sich durch das höhere Angebot an Gold-Atomen, die mit den Indium-Atomen in Umgebung (A) einen Komplex eingehen. Die Positionierung von <sup>111</sup>Indium-Atomen in Positionen des Typs (B) ist von Anfang an diskriminiert, sehr wahrscheinlich durch die Anwesenheit des Golds auf den inneren Oberflächen, so dass die Dimer-Vacancies nicht zur Komplexbildung zur Verfügung stehen.

Bei Messreihe C kann man den Einbau der Goldatome in die Kavitäten besonders eindrucksvoll in den PAC-Spektren (Bild VIII-13, S. 149, Spalte C) verfolgen. Von 700°C auf 800°C (Zeile 6 und 7) verschwinden die vorher deutlich sichtbaren Frequenzen. Im Gegensatz zu der Silber-Messreihe C, bei der die Kavitätenfrequenzen von Anfang an nicht zu sehen sind, kann hier verfolgt werden, wie das Gold eindiffundiert, sich an das <sup>111</sup>Indium anlagert und mit diesem Komplexe eingeht. Dieser langsame, nachvollziehbare Übergang wird erreicht durch geringeren Diffusionskoeffizient des Golds verglichen mit Silber und Kupfer.

Mit dieser erfolgreichen Messreihe möchte ich dieses Kapitel abschließen.



## IX Zusammenfassung

Im Verlaufe dieser Arbeit wurde erstmalig der Einbau der radioaktiven PAC-Sonde  $^{111}\text{Indium}$  in Kavitäten im Elementhalbleiter Silizium durchgeführt. Mit der Messmethode der gestörten Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation=PAC) wurde festgestellt, dass das eingebaute  $^{111}\text{Indium}$  in den Kavitäten auf zwei verschiedenen Plätzen (Umgebung A und B) sitzt. Die entsprechenden Wechselwirkungs-Frequenzen lauten  $\nu_{QA}=418\text{ MHz}$  ( $V_{zz}=2,08\times 10^{15}\text{ V/cm}^2$ ) mit dem zugehörigen Asymmetrieparameter  $\eta_A=0,17$  sowie  $\nu_{QB}=404\text{ MHz}$  ( $V_{zz}=2,01\times 10^{15}\text{ V/cm}^2$ ) mit  $\eta_B=0,44$ .

Aus dem beobachteten Verhalten der  $^{111}\text{Indium}$ -Atome im Verlaufe vielfältiger verschiedener experimenteller Abläufe und der Auswertung der dabei aufgenommenen PAC-Messreihen, aus ergänzenden Diffusionsmessungen mit dem Radiotracer  $^{114m}\text{Indium}$  sowie dem Vergleich mit Literaturwissen über Indium auf externen Siliziumoberflächen können folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

1. Das  $^{111}\text{Indium}$  befindet sich in den Kavitäten auf deren inneren  $\{100\}$ -Oberflächen.
2. Ein Teil dieses Indiums lagert sich an Kanten der  $\{100\}$ -Strukturen an (Umgebung A).
3. Der andere Teil dieses  $^{111}\text{Indiums}$  bildet Komplexe mit Oberflächendefekten der  $\{100\}$ -Oberflächen. Bei diesen Defekten handelt es sich um Dimer-Vacancies, an welche sich das  $^{111}\text{Indium}$  wie an die Kanten anlagert (Umgebung B).

Die Kavitäten wurden erzeugt durch die Implantation von Helium-Atomen und ein anschließendes Tempern der Proben, bei dem das Helium größtenteils ausdiffundiert. Das  $^{111}\text{Indium}$  wurde vor dem Helium, zusammen mit dem Helium oder nach dem Ausdiffundieren des Heliums und der Bildung der Kavitäten implantiert. Verschiedene Variationen von Implantations- und Präparationsabläufen wurden untersucht. Als effektiv und vom Arbeitsablauf am einfachsten erwies es sich, erst das Helium und ohne Zwischentempeln das  $^{111}\text{Indium}$  zu implantieren. Beim anschließenden Tempern bilden sich die Kavitäten, wobei das Indium zu einem hohen Teil eingebaut wird.

Die Substitution des Edelgases Helium durch das Edelgas Argon bei der Erzeugung der Kavitäten führte zu denselben PAC-Frequenzen für die Sonde  $^{111}\text{Indium}$ . Somit konnte ein Einfluss des Edelgases auf die PAC-Messergebnisse und die Umgebungen der  $^{111}\text{Indium}$ -Sonden ausgeschlossen werden.

Ebenfalls durchgeführt wurde der Einbau der PAC-Sonde  $^{77}\text{Br}$  per Implantation in Helium-induzierte Kavitäten im Silizium. Hierbei konnte der Einbau von Brom auf den inneren  $\{111\}$ -Oberflächen abgeleitet werden.

Das Eindiffundieren der PAC-Sonde  $^{100}\text{Pd}$  führte zu keinen verwertbaren Messergebnissen, da prozentual zu wenig  $^{100}\text{Pd}$ -Atome in die Kavitäten eindringen und zu viele im Bulk verblieben. Dieses wurde durch Diffusionsmessungen mit dem Radiotracer  $^{103}\text{Pd}$  bestätigt. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte die chemische Separation des  $^{100}\text{Pd}$  mit hoher Güte durchgeführt und dokumentiert werden, was den Weg bereitet für die Durchführung von einfachen Implantationen des Isotops  $^{100}\text{Pd}$ .

Mit Hilfe der erarbeiteten experimentellen Parameter wurde  $^{111}\text{In}$  in Kavitäten eingebaut, um es als Spion in den Kavitäten zu nutzen. Das Ziel war es, den Einbau von Metallatomen in die Kavitäten mit Hilfe der  $^{111}\text{In}$ -Sonden zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurden die Metalle Kupfer, Silber und Gold mit unterschiedlichen Dosen zwischen die Silizium-Oberfläche und die Kavitäten nachimplantiert und anschließend durch Tempern zur Diffusion angeregt.

Bei Kupfer reichte die Dosis der implantierten Metallatome nicht aus, um ein Eindiffundieren zu beobachten. Bei einem erhöhten Angebot an Kupfer durch den Kontakt der Probe mit einem Kupferstück konnte jedoch ein Eindiffundieren von Kupfer in die Kavitäten beobachtet werden.

Bei Silber und Gold konnte der Einbau der Edelmetall-Atome in die Kavitäten anhand der Änderung der PAC-Spektren der  $^{111}\text{In}$ -Sonden beobachtet werden, sofern die Dosis der Metall-Nachimplantation ausreichend war. Die Daten lassen darauf schließen, dass die Metall-Atome die inneren Wände der Kavitäten auskleiden und dabei die  $^{111}\text{In}$ -Atome teilweise in das so entstandene Metallgitter eingebaut werden.

## X Anhang

### X.1 Spektren des Temperprogramms Si\_A13 (siehe IV.6.2)

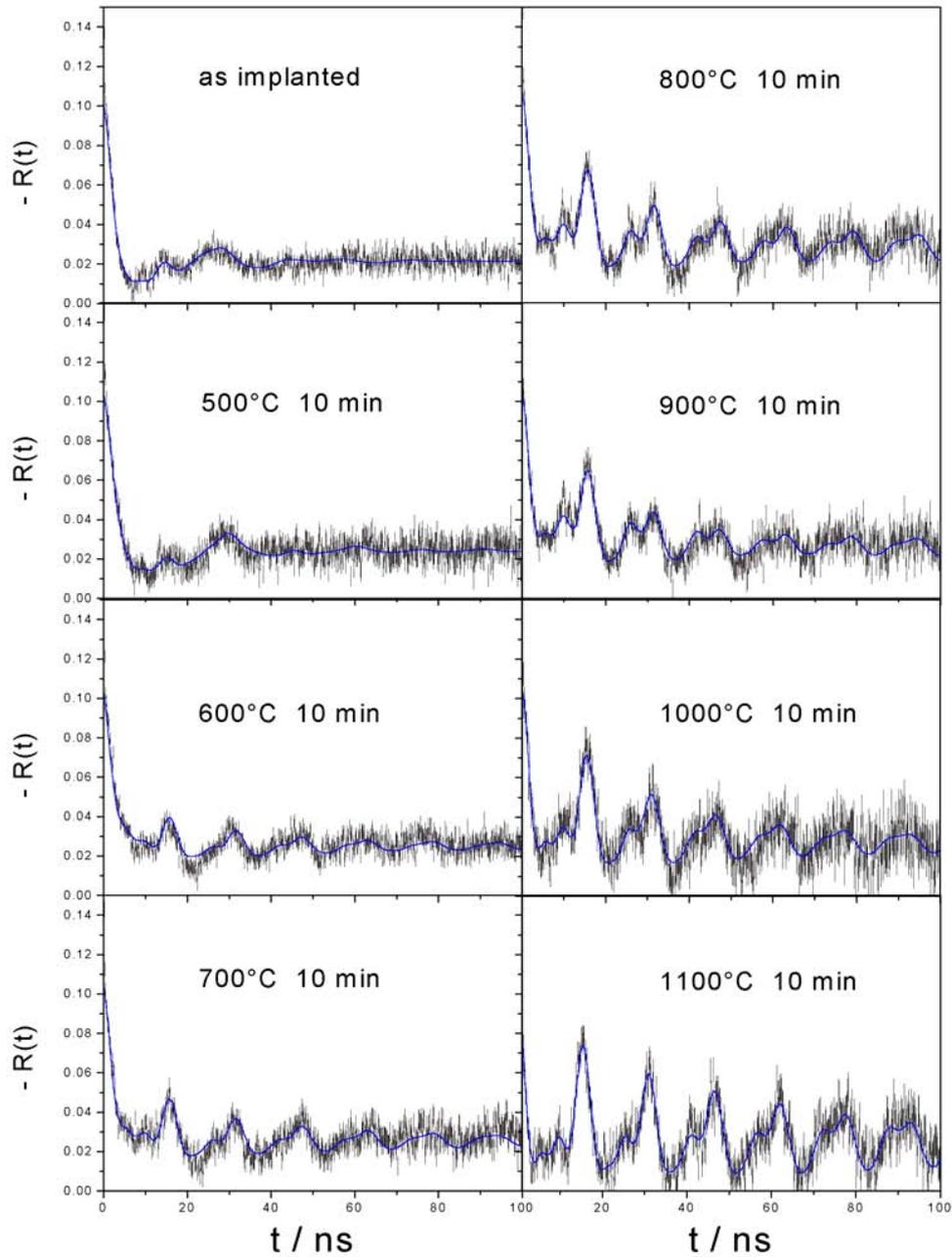


Bild X-1: PAC-Spektren zu siehe IV.6.2

## X.2 Spektren des Temperprogramms Si\_A18 (siehe IV.6.5)

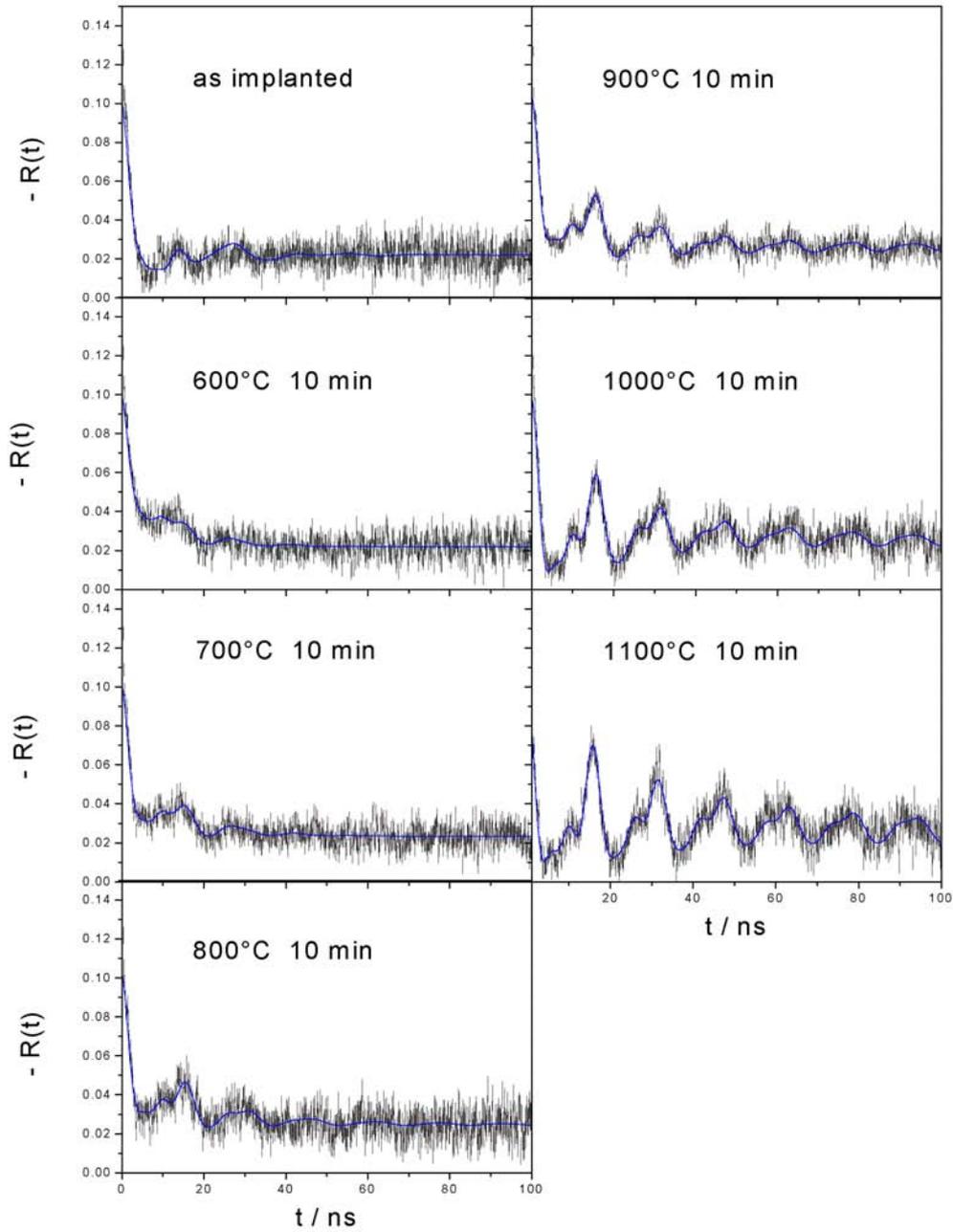


Bild X-2: PAC-Spektren zu IV.6.5

### X.3 Spektren des Temperprogrammes Si\_E4 (siehe IV.7.2)

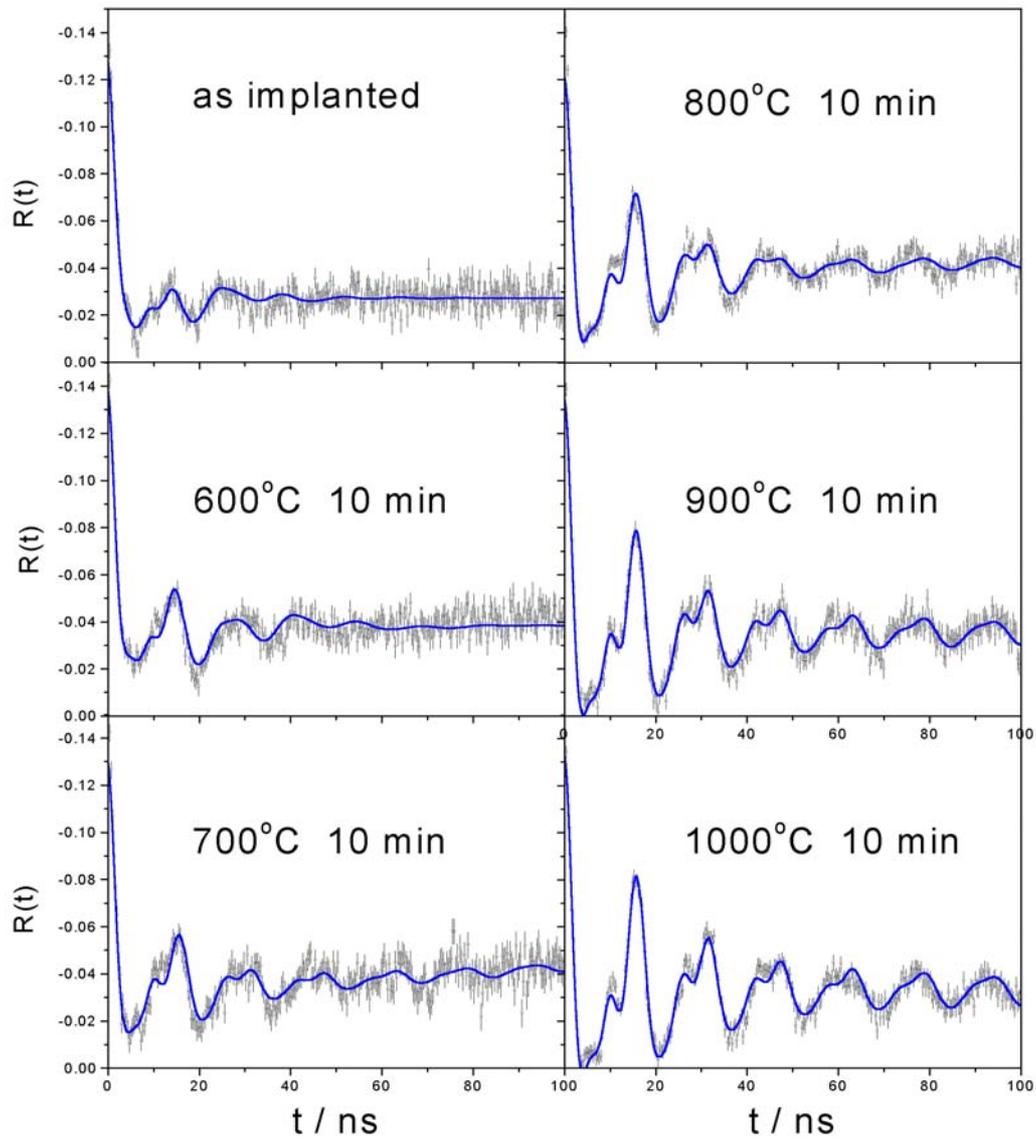


Bild X-3: PAC-Spektren zu IV.7.2

#### X.4 Spektren des Temperprogramms Si\_E3 (siehe IV.9.2)

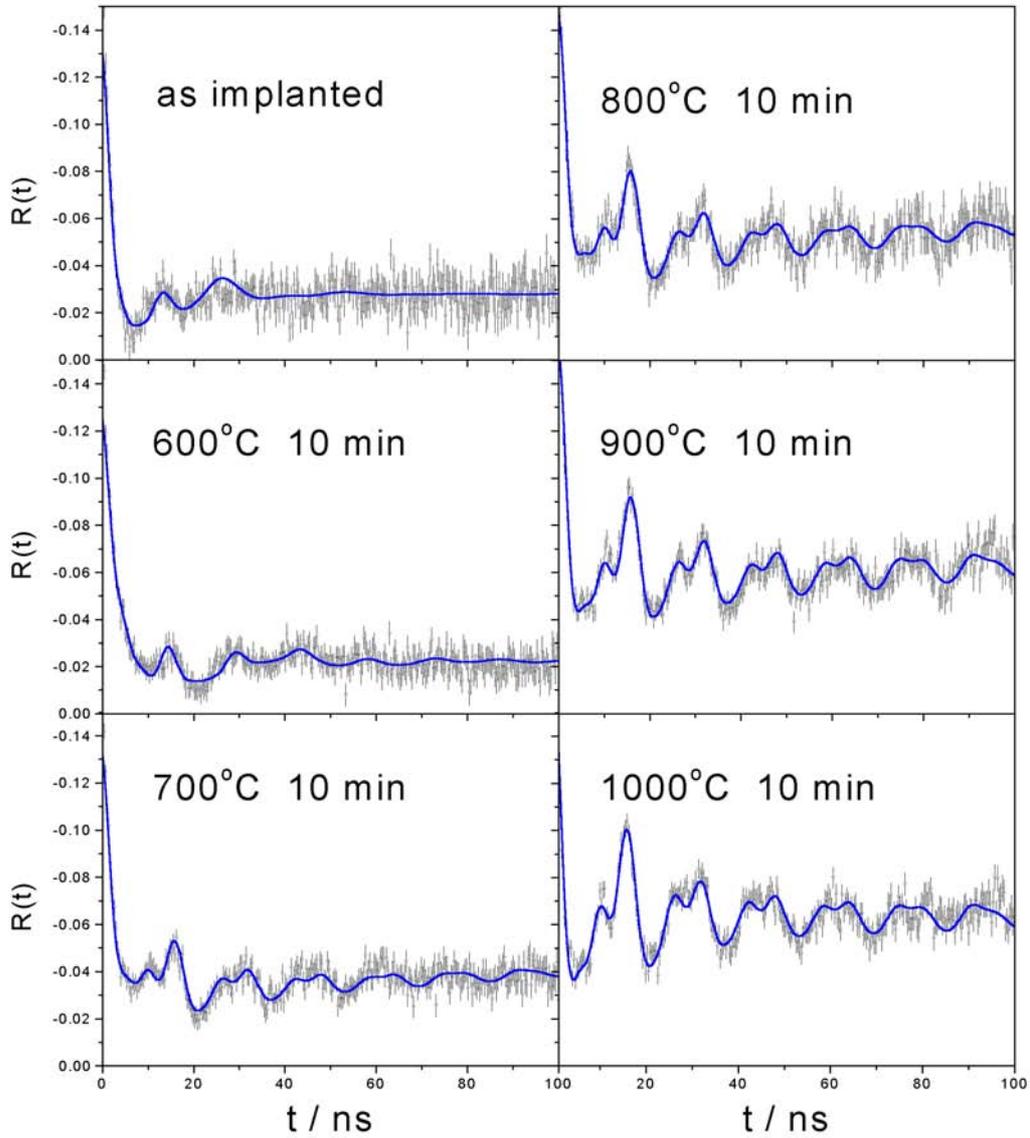


Bild X-4: PAC-Spektren zu IV.9.2

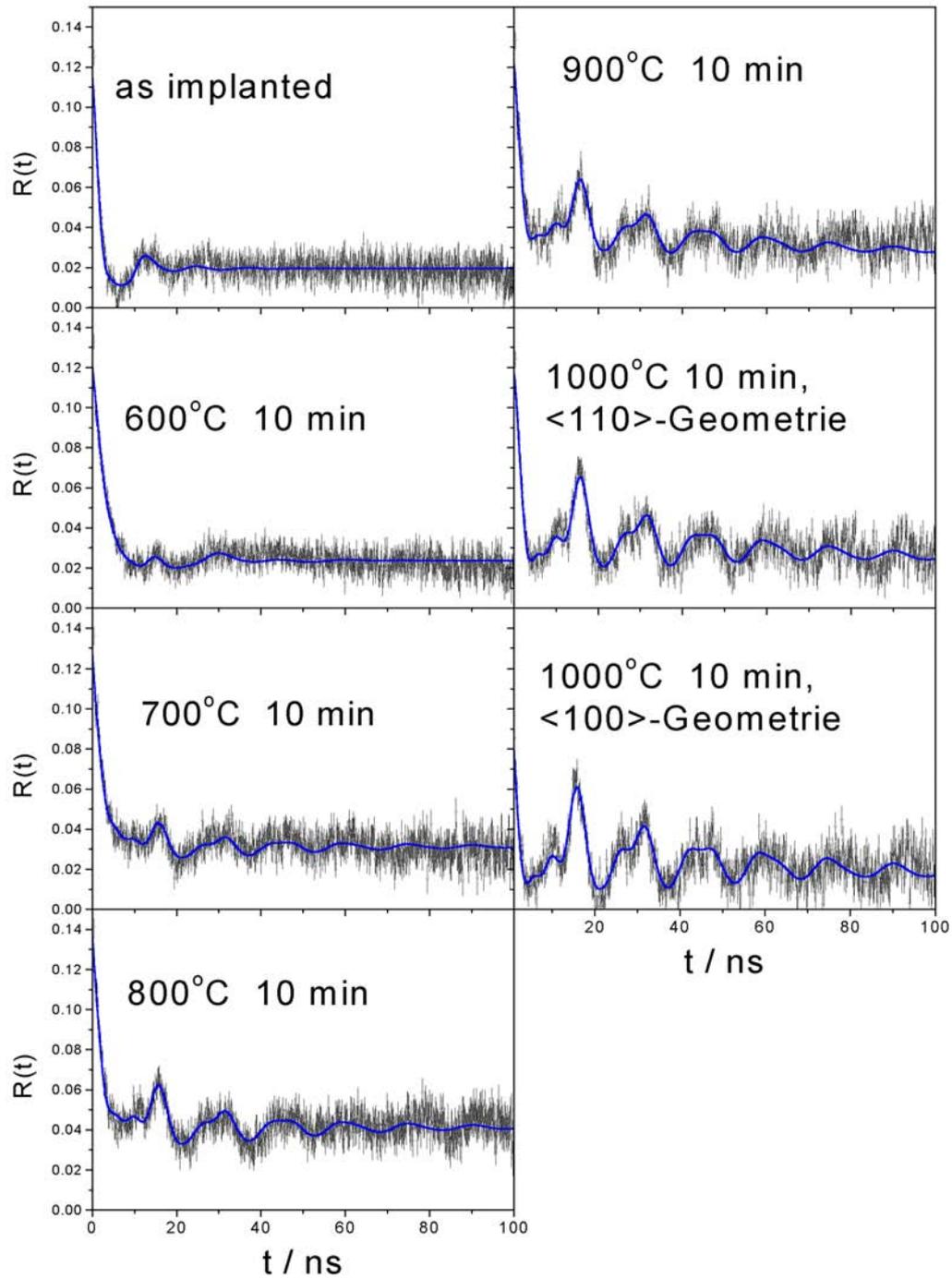
**X.5 Spektren des Temperprogramms Si\_E1 (siehe IV.9.2)**

Bild X-5: PAC-Spektren zu IV.9.2

## X.6 Anisotropiekoeffizienten für $^{111}\text{In}$

Die Abschwächungskoeffizienten  $Q_2$  und  $Q_4$  für die  $\gamma$ -Energien 172 keV und 245 keV der  $\gamma\gamma$ -Kaskade des  $^{111}\text{In}$  wurden gemäß Gleichung II-40 und Gleichung II-41 errechnet.

Abstand / cm	$Q_2(172 \text{ keV})$	$Q_4(172 \text{ keV})$	$Q_2(245 \text{ keV})$	$Q_4(245 \text{ keV})$
1	0,7223	0,2679	0,78674	0,4053
1,5	0,82061	0,4866	0,84823	0,5545
2	0,87179	0,6167	0,88288	0,6474
2,5	0,90157	0,6993	0,90437	0,7066
3	0,92185	0,7572	0,92128	0,7554
3,5	0,93555	0,7966	0,93274	0,7886
4	0,9469	0,8317	0,94194	0,81634

Tabelle X-1: Abschwächungskoeffizienten zu  $^{111}\text{In}$

Aus diesen Werten wurden die effektiven Anisotropiekoeffizienten nach Gleichung II-39 ermittelt. Sie sind grafisch in Bild X-6 dargestellt.

Abstand / cm	$A_{22}$	$A_{24}$	$A_{42}$	$A_{44}$
1	-0,1002	-0,04292	-2,59107e-4	-1,54136e-4
1,5	-0,12274	-0,08404	-5,07413e-4	-3,83025e-4
2	-0,13572	-0,11086	-6,69347e-4	-5,66762e-4
2,5	-0,14377	-0,12877	-7,77473e-4	-7,01441e-4
3	-0,14976	-0,14204	-8,57586e-4	-8,11973e-4
3,5	-0,15387	-0,15129	-9,13432e-4	-8,91766e-4
4	-0,15727	-0,15951	-9,63087e-4	-9,6381e-4

Tabelle X-2: Öffnungswinkel-korrigierte, effektive Anisotropiekoeffizienten zu  $^{111}\text{In}$

Öffnungswinkelkorrigierte  
Anisotropiekoeffizienten  
( 4 - Det. Apparatur,  $^{111}\text{In}$ )

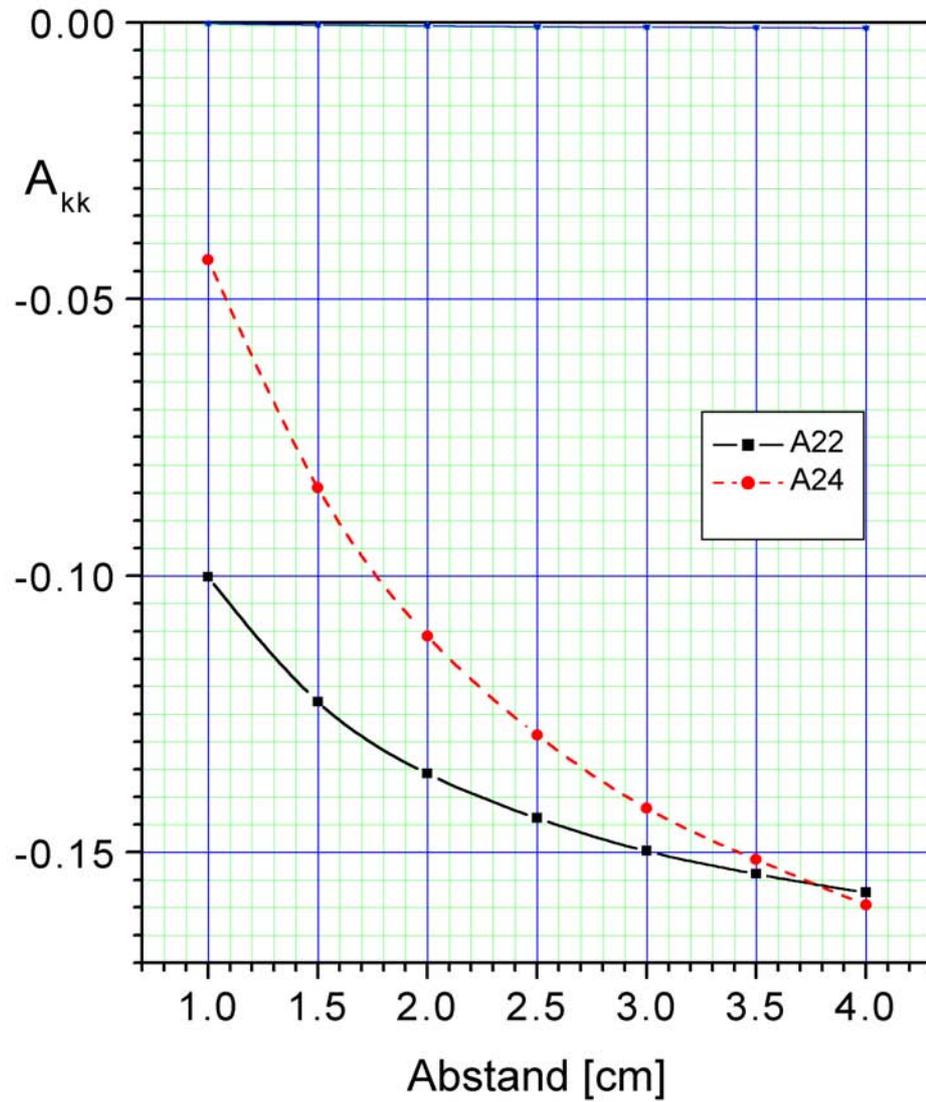


Bild X-6: Simulierte effektive Anisotropiekoeffizienten für  $^{111}\text{Indium}$

## X.7 Anisotropiekoeffizienten für $^{77}\text{Br}$

Die Abschwächungskoeffizienten  $Q_2$  und  $Q_4$  für die  $\gamma$ -Energien 755 keV und 250 keV der  $\gamma\gamma$ -Kaskade des  $^{77}\text{Br}$  wurden gemäß Gleichung II-40 und Gleichung II-41 errechnet.

Abstand / cm	$Q_2(755 \text{ keV})$	$Q_4(755 \text{ keV})$	$Q_2(250 \text{ keV})$	$Q_4(250 \text{ keV})$
1	0,7223	0,2679	0,78674	0,4053
1,5	0,82061	0,4866	0,84823	0,5545
2	0,87179	0,6167	0,88288	0,6474
2,5	0,90157	0,6993	0,90437	0,7066
3	0,92185	0,7572	0,92128	0,7554
3,5	0,93555	0,7966	0,93274	0,7886
4	0,9469	0,8317	0,94194	0,81634

Tabelle X-3: Abschwächungskoeffizienten zu  $^{77}\text{Br}$

Aus diesen Werten wurden die effektiven Anisotropiekoeffizienten nach Gleichung II-39 ermittelt. Sie sind grafisch in Bild X-7 dargestellt.

Abstand / cm	$A_{22}$	$A_{24}$	$A_{42}$	$A_{44}$
1	-0,25856	-0,11044	0,00653	-0,00391
1,5	-0,31671	-0,21628	0,0128	-0,00971
2	-0,35021	-0,2853	0,01688	-0,01437
2,5	-0,37099	-0,33139	0,01961	-0,01779
3	-0,38642	-0,36554	0,02163	-0,02059
3,5	-0,39704	-0,38934	0,02303	-0,02262
4	-0,40582	-0,41051	0,02429	-0,02444

Tabelle X-4: Auf Öffnungswinkel korrigierte, effektive Anisotropiekoeffizienten zu  $^{77}\text{Br}$

Öffnungswinkelkorrigierte  
Anisotropiekoeffizienten  
( 4 - Det. Apparatur,  $^{77}\text{Br}$ )

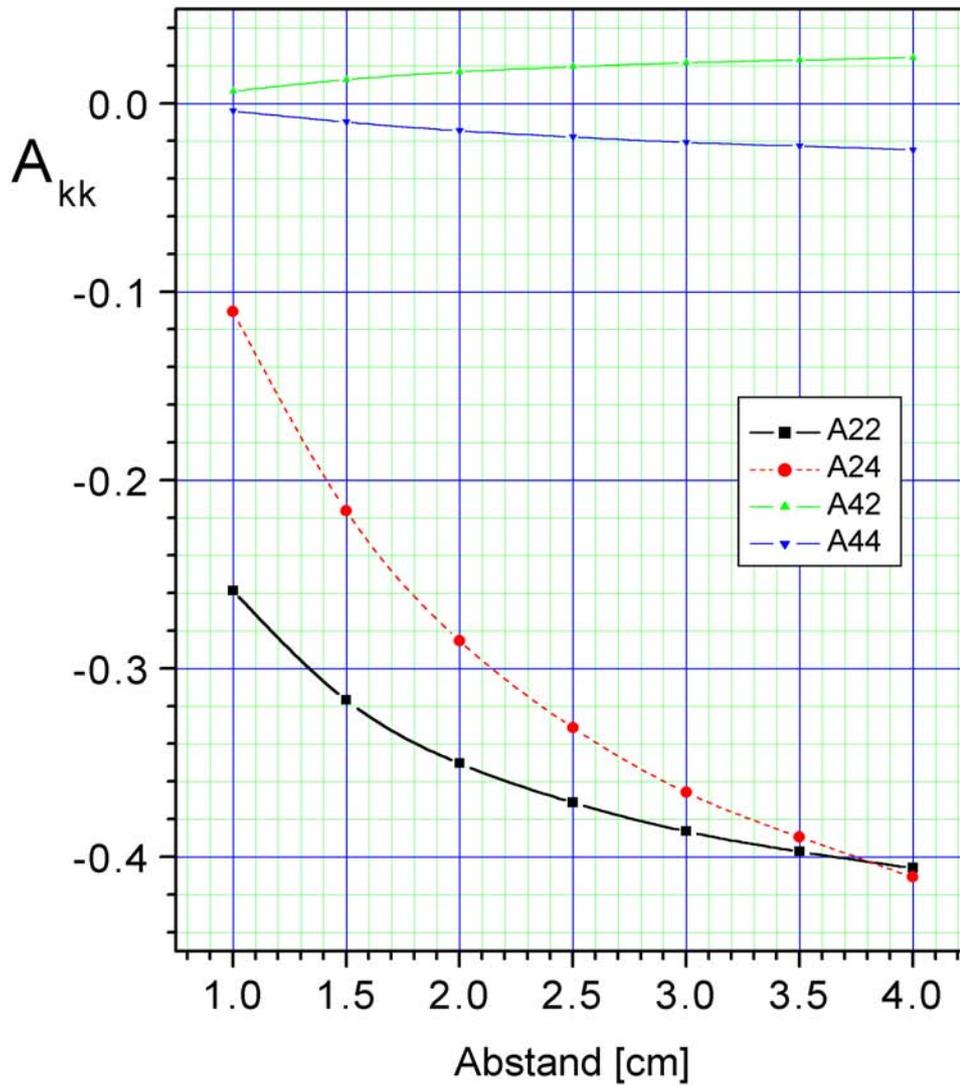


Bild X-7: Simulierte effektive Anisotropiekoeffizienten für  $^{77}\text{Br}$

## X.8 Geometrie von Orientierungsmessungen

Bei der Untersuchung von elektrische Feldgradienten in Kristallen wie Silizium kommt es oft vor, dass die Defekte (wie z.B. Leerstellen), durch welche die Feldgradienten erzeugt werden, entlang der Kristallachsen ausgerichtet sind. Dabei ist die Lage des EFGs im Detektorsystem für die Amplituden der Frequenzen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$ , die mit der gestörten Winkelkorrelation gemessen werden, verantwortlich. Die Lage der Kristallachsen kann man sich mit Hilfe eines Würfel verdeutlichen, (gezeichnet oder aus einer Over-Head-Folie gebastelt), bei welchem die Kanten die drei  $\langle 100 \rangle$ -Achsen, die Oberflächendiagonalen die sechs  $\langle 110 \rangle$ -Achsen und die Raumdiagonalen die vier  $\langle 111 \rangle$ -Achsen darstellen. Dabei ist zu beachten, dass die per Defekt erzeugten EFGs entlang aller in Frage kommenden Achsen ausgerichtet sind: ein Leerstellen-Indium-Defekt entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Achse verteilt sich also über alle vier Raumdiagonalen ( $[1\ 1\ 1]$ ,  $[-1\ 1\ 1]$ ,  $[-1\ -1\ 1]$  und  $[-1\ 1\ -1]$ ).

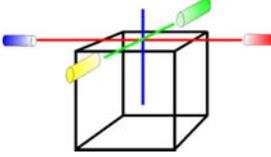
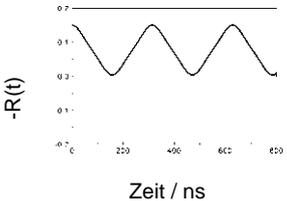
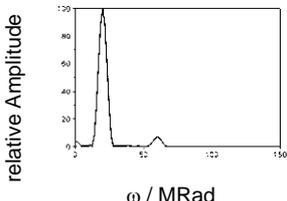
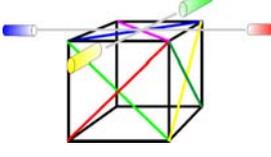
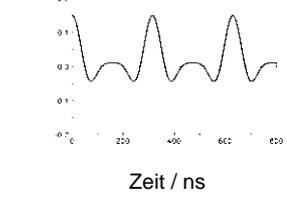
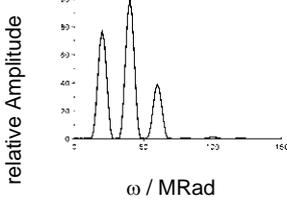
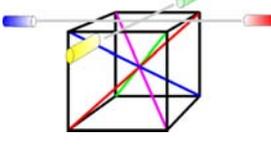
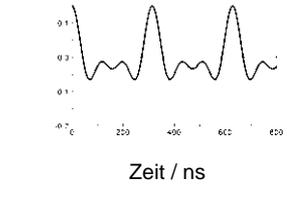
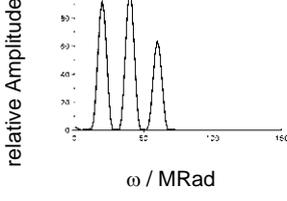
Für das Programm NNFit heißt das, dass bei Annahme eines EFGs in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung vier gleichstarke Anteile mit vier verschiedenen Winkelkombinationen zum Fitten des entsprechenden  $R(t)$ -Werte-Spektrum angesetzt werden müssen. Dabei hängen die Winkel natürlich von der Lage der Kristallachsen im Detektorensystem ab.

Auf den folgenden Seiten sind die drei hauptsächlich verwendeten Orientierungen der Kristallachsen im Detektorsystem (Detektoren entlang der  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$ -Achsen) dargestellt. Die  $R$ -Wert-Spektren und deren Fourier-Transformationen sind für den Fall, dass alle PAC-Sonden einen einheitlichen EFG sehen, angegeben, und zwar jeweils für die Möglichkeiten, dass  $V_{zz}$  entlang  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  liegt. Für den Fall, dass die Detektoren entlang zweier  $\langle 111 \rangle$ -Achsen schauen, verändert sich der Winkel zwischen dem Start-Detektor und dem benachbarten Stopdetektor von  $90^\circ$  auf  $70,52^\circ$ .

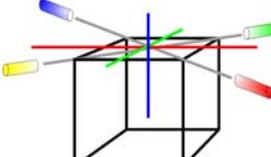
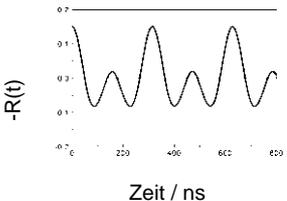
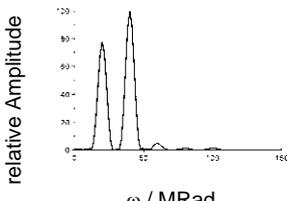
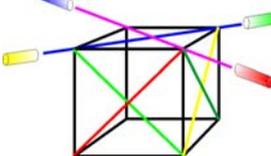
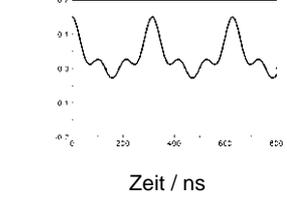
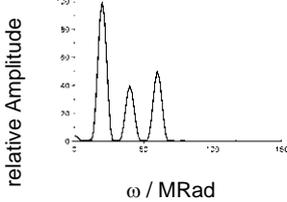
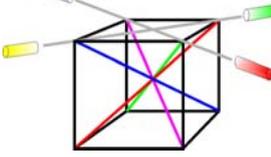
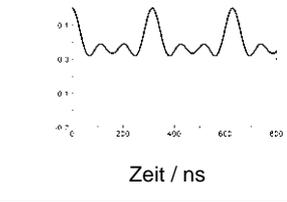
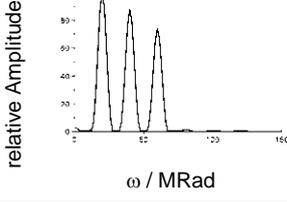
Der Startdetektor (rot) befindet sich rechts bzw. rechts unten in den Darstellungen. Dann kommen gegen den Uhrzeiger-Sinn der erste (grün) und der zweite (blau) Stopdetektor. Der zweite Startdetektor (gelb), der sich im Uhrzeigersinn neben dem Startdetektor befindet, ist der Vollständigkeit halber mit eingezeichnet.

Die  $R$ -Wert-Spektren wurden für  $^{111}\text{Indium}$  bei einem Probe-Detektor-Abstand von 2,5 cm simuliert. Die Fourier-Spektren wurden per Fast-Fourier-Transformation mit dem zu NNFit gelieferten Programm Afft erstellt.

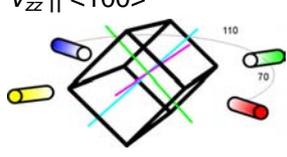
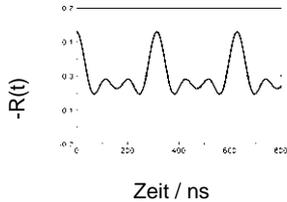
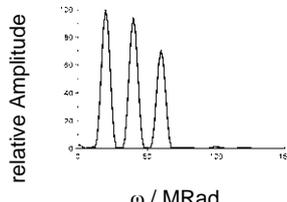
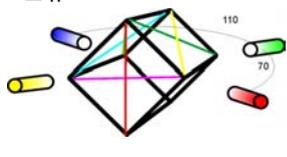
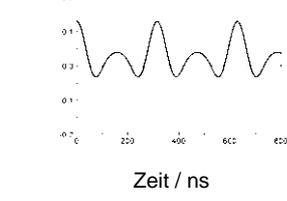
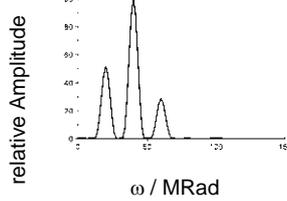
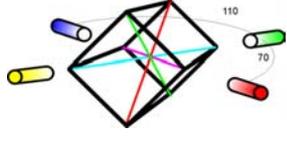
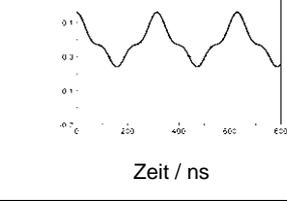
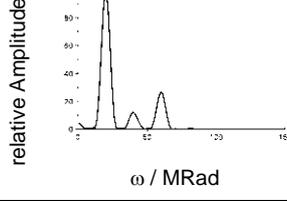
**Detektoren sind entlang von zwei der drei <100>-Kristallachsen ausgerichtet:**

EFG	Winkel		R-Wert-Spektrum	Fourier-Transformierte
	$\theta$	$\phi$		
$V_{zz} \parallel \langle 100 \rangle$ 	0°	0°		
	0°	90°		
	90°	0°		
$V_{zz} \parallel \langle 110 \rangle$ 	0°	45°		
	0°	135°		
	45°	0°		
	45°	180°		
	45°	90°		
	45°	270°		
$V_{zz} \parallel \langle 111 \rangle$ 	35,26°	45°		
	35,26°	135°		
	35,26°	225°		
	35,26°	315°		

**Detektoren sind entlang von zwei der sechs <110>-Kristallachsen ausgerichtet:**

EFG	Winkel		R-Wert-Spektrum	Fourier-Transformierte
	$\theta$	$\phi$		
$V_{zz} \parallel \langle 100 \rangle$ 	0°	45°		
	0°	45°		
	90°	0°		
$V_{zz} \parallel \langle 110 \rangle$ 	0°	0°		
	0°	90°		
	45°	45°		
	45°	135°		
	45°	225°		
	45°	315°		
$V_{zz} \parallel \langle 111 \rangle$ 	35,26°	180°		
	35,26°	270°		
	35,26°	90°		
	35,26°	0°		

**Detektoren sind entlang von zwei der vier <111>-Kristallachsen ausgerichtet:**

EFG	Winkel		R-Wert-Spektrum	Fourier-Transformierte
	$\theta$	$\phi$		
$V_{zz} \parallel \langle 100 \rangle$ 	$45^\circ$	$35,26^\circ$		
	$45^\circ$	$-35,26^\circ$		
	$0^\circ$	$-54,74^\circ$		
$V_{zz} \parallel \langle 110 \rangle$ 	$0^\circ$	$35,26^\circ$		
	$90^\circ$	$0^\circ$		
	$30^\circ$	$70,52^\circ$		
	$30^\circ$	$19,08^\circ$		
	$30^\circ$	$-70,52^\circ$		
$V_{zz} \parallel \langle 111 \rangle$ 	$0^\circ$	$0^\circ$		
	$0^\circ$	$70,52^\circ$		
	$54,74^\circ$	$125,26^\circ$		
	$54,74^\circ$	$-54,74^\circ$		

## X.9 Ermittlung des Asymmetrie-Parameter $\eta$

Beim Fitten mit NNFit ist es hilfreich, durch die Auswertung aus den Darstellungen der Fourier-Transformationen des  $R$ -Wert-Spektrums gute Startwerte für die Frequenz  $\omega_0$  und den dazugehörigen Asymmetrie-Parameter  $\eta$  (eta) zu finden. Je nachdem wie der Defekt (und somit der EFG) in welcher für einer Detektoranordnung es sich treten entsprechend den vorangegangenen Abbildungen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$  stärker oder gar nicht auf. Hierbei spielt auch die Dämpfung eine Rolle. Aus dem Verhältnis zweier Frequenzen kann wiederum gemäß den Gleichungen II-16 bis II-18 und unter Verwendung von II-15 ermittelt  $\eta$  werden. Über die folgende Tabelle kann aus dem Verhältnis zweier Frequenzen (Spalte 2 bis 4) der Asymmetrieparameter direkt nachgeschlagen werden.  $\omega_0$  kann mit Hilfe der Spalte 5 aus  $\omega_1$  errechnet werden.

$\eta$	$\omega_2 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_2$	$\omega_0 / \omega_1(\eta)$
0,000	2,0000	3,0000	1,5000	1,0000
0,005	1,9999	2,9999	1,5000	1,0000
0,010	1,9997	2,9997	1,5001	0,9999
0,015	1,9994	2,9994	1,5001	0,9998
0,020	1,9990	2,9990	1,5003	0,9996
0,025	1,9984	2,9984	1,5004	0,9993
0,030	1,9977	2,9977	1,5006	0,9990
0,035	1,9968	2,9968	1,5008	0,9987
0,040	1,9959	2,9959	1,5010	0,9983
0,045	1,9948	2,9948	1,5013	0,9978
0,050	1,9935	2,9935	1,5016	0,9973
0,055	1,9922	2,9922	1,5020	0,9967
0,060	1,9907	2,9907	1,5023	0,9961
0,065	1,9891	2,9891	1,5027	0,9954
0,070	1,9874	2,9874	1,5032	0,9947
0,075	1,9856	2,9856	1,5036	0,9939
0,080	1,9836	2,9836	1,5041	0,9931
0,085	1,9815	2,9815	1,5047	0,9922
0,090	1,9793	2,9793	1,5052	0,9913
0,095	1,9770	2,9770	1,5058	0,9903
0,100	1,9745	2,9745	1,5065	0,9893
0,105	1,9719	2,9719	1,5071	0,9882
0,110	1,9693	2,9693	1,5078	0,9870
0,115	1,9665	2,9665	1,5085	0,9859
0,120	1,9636	2,9636	1,5093	0,9846
0,125	1,9605	2,9605	1,5101	0,9834
0,130	1,9574	2,9574	1,5109	0,9820

$\eta$	$\omega_2 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_2$	$\omega_0 / \omega_1(\eta)$
0,135	1,9542	2,9542	1,5117	0,9807
0,140	1,9508	2,9508	1,5126	0,9793
0,145	1,9474	2,9474	1,5135	0,9778
0,150	1,9438	2,9438	1,5145	0,9763
0,155	1,9402	2,9402	1,5154	0,9748
0,160	1,9364	2,9364	1,5164	0,9732
0,165	1,9325	2,9325	1,5175	0,9715
0,170	1,9286	2,9286	1,5185	0,9699
0,175	1,9245	2,9245	1,5196	0,9682
0,180	1,9204	2,9204	1,5207	0,9664
0,185	1,9161	2,9161	1,5219	0,9646
0,190	1,9118	2,9118	1,5231	0,9628
0,195	1,9074	2,9074	1,5243	0,9609
0,200	1,9029	2,9029	1,5255	0,9590
0,205	1,8983	2,8983	1,5268	0,9571
0,210	1,8936	2,8936	1,5281	0,9551
0,215	1,8889	2,8889	1,5294	0,9531
0,220	1,8840	2,8840	1,5308	0,9510
0,225	1,8791	2,8791	1,5322	0,9490
0,230	1,8741	2,8741	1,5336	0,9469
0,235	1,8691	2,8691	1,5350	0,9447
0,240	1,8639	2,8639	1,5365	0,9425
0,245	1,8587	2,8587	1,5380	0,9403
0,250	1,8535	2,8535	1,5395	0,9381
0,255	1,8481	2,8481	1,5411	0,9359
0,260	1,8427	2,8427	1,5427	0,9336
0,265	1,8373	2,8373	1,5443	0,9313

$\eta$	$\omega_2 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_2$	$\omega_0 / \omega_1(\eta)$
0,270	1,8317	2,8317	1,5459	0,9289
0,275	1,8261	2,8261	1,5476	0,9265
0,280	1,8205	2,8205	1,5493	0,9242
0,285	1,8148	2,8148	1,5510	0,9217
0,290	1,8091	2,8091	1,5528	0,9193
0,295	1,8033	2,8033	1,5546	0,9169
0,300	1,7974	2,7974	1,5564	0,9144
0,305	1,7915	2,7915	1,5582	0,9119
0,310	1,7856	2,7856	1,5600	0,9094
0,315	1,7796	2,7796	1,5619	0,9068
0,320	1,7736	2,7736	1,5638	0,9043
0,325	1,7675	2,7675	1,5658	0,9017
0,330	1,7614	2,7614	1,5677	0,8991
0,335	1,7552	2,7552	1,5697	0,8965
0,340	1,7491	2,7491	1,5717	0,8939
0,345	1,7429	2,7429	1,5738	0,8912
0,350	1,7366	2,7366	1,5758	0,8886
0,355	1,7303	2,7303	1,5779	0,8859
0,360	1,7240	2,7240	1,5800	0,8832
0,365	1,7177	2,7177	1,5822	0,8805
0,370	1,7113	2,7113	1,5843	0,8778
0,375	1,7050	2,7050	1,5865	0,8751
0,380	1,6986	2,6986	1,5887	0,8724
0,385	1,6921	2,6921	1,5910	0,8696
0,390	1,6857	2,6857	1,5932	0,8669
0,395	1,6792	2,6792	1,5955	0,8641
0,400	1,6728	2,6728	1,5978	0,8614
0,405	1,6663	2,6663	1,6001	0,8586
0,410	1,6598	2,6598	1,6025	0,8558
0,415	1,6533	2,6533	1,6049	0,8531
0,420	1,6467	2,6467	1,6073	0,8503
0,425	1,6402	2,6402	1,6097	0,8475
0,430	1,6337	2,6337	1,6121	0,8447
0,435	1,6271	2,6271	1,6146	0,8419
0,440	1,6205	2,6205	1,6171	0,8391
0,445	1,6140	2,6140	1,6196	0,8363
0,450	1,6074	2,6074	1,6221	0,8335
0,455	1,6008	2,6008	1,6247	0,8307
0,460	1,5943	2,5943	1,6272	0,8279
0,465	1,5877	2,5877	1,6298	0,8251
0,470	1,5811	2,5811	1,6325	0,8223
0,475	1,5746	2,5746	1,6351	0,8194
0,480	1,5680	2,5680	1,6378	0,8166
0,485	1,5615	2,5615	1,6404	0,8138
0,490	1,5549	2,5549	1,6431	0,8110
0,495	1,5483	2,5483	1,6458	0,8082
0,500	1,5418	2,5418	1,6486	0,8054

$\eta$	$\omega_2 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_2$	$\omega_0 / \omega_1(\eta)$
0,505	1,5353	2,5353	1,6514	0,8026
0,510	1,5287	2,5287	1,6541	0,7998
0,515	1,5222	2,5222	1,6569	0,7970
0,520	1,5157	2,5157	1,6598	0,7942
0,525	1,5092	2,5092	1,6626	0,7914
0,530	1,5027	2,5027	1,6655	0,7886
0,535	1,4963	2,4963	1,6683	0,7858
0,540	1,4898	2,4898	1,6712	0,7830
0,545	1,4834	2,4834	1,6741	0,7803
0,550	1,4769	2,4769	1,6771	0,7775
0,555	1,4705	2,4705	1,6800	0,7747
0,560	1,4641	2,4641	1,6830	0,7720
0,565	1,4577	2,4577	1,6860	0,7692
0,570	1,4514	2,4514	1,6890	0,7665
0,575	1,4450	2,4450	1,6920	0,7637
0,580	1,4387	2,4387	1,6951	0,7610
0,585	1,4324	2,4324	1,6981	0,7583
0,590	1,4261	2,4261	1,7012	0,7556
0,595	1,4198	2,4198	1,7043	0,7529
0,600	1,4136	2,4136	1,7074	0,7502
0,605	1,4074	2,4074	1,7105	0,7475
0,610	1,4012	2,4012	1,7137	0,7448
0,615	1,3950	2,3950	1,7169	0,7421
0,620	1,3888	2,3888	1,7200	0,7394
0,625	1,3827	2,3827	1,7232	0,7368
0,630	1,3766	2,3766	1,7265	0,7341
0,635	1,3705	2,3705	1,7297	0,7315
0,640	1,3644	2,3644	1,7329	0,7288
0,645	1,3583	2,3583	1,7362	0,7262
0,650	1,3523	2,3523	1,7395	0,7236
0,655	1,3463	2,3463	1,7428	0,7210
0,660	1,3404	2,3404	1,7461	0,7184
0,665	1,3344	2,3344	1,7494	0,7158
0,670	1,3285	2,3285	1,7527	0,7132
0,675	1,3226	2,3226	1,7561	0,7106
0,680	1,3167	2,3167	1,7595	0,7081
0,685	1,3109	2,3109	1,7628	0,7055
0,690	1,3051	2,3051	1,7662	0,7030
0,695	1,2993	2,2993	1,7697	0,7005
0,700	1,2935	2,2935	1,7731	0,6979
0,705	1,2878	2,2878	1,7765	0,6954
0,710	1,2821	2,2821	1,7800	0,6929
0,715	1,2764	2,2764	1,7834	0,6904
0,720	1,2708	2,2708	1,7869	0,6880
0,725	1,2651	2,2651	1,7904	0,6855
0,730	1,2595	2,2595	1,7939	0,6830
0,735	1,2540	2,2540	1,7975	0,6806

$\eta$	$\omega_2 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_2$	$\omega_0 / \omega_1(\eta)$
0,740	1,2484	2,2484	1,8010	0,6782
0,745	1,2429	2,2429	1,8046	0,6757
0,750	1,2374	2,2374	1,8081	0,6733
0,755	1,2320	2,2320	1,8117	0,6709
0,760	1,2266	2,2266	1,8153	0,6685
0,765	1,2212	2,2212	1,8189	0,6662
0,770	1,2158	2,2158	1,8225	0,6638
0,775	1,2105	2,2105	1,8261	0,6614
0,780	1,2052	2,2052	1,8298	0,6591
0,785	1,1999	2,1999	1,8334	0,6568
0,790	1,1946	2,1946	1,8371	0,6544
0,795	1,1894	2,1894	1,8408	0,6521
0,800	1,1842	2,1842	1,8444	0,6498
0,805	1,1790	2,1790	1,8481	0,6475
0,810	1,1739	2,1739	1,8519	0,6453
0,815	1,1688	2,1688	1,8556	0,6430
0,820	1,1637	2,1637	1,8593	0,6407
0,825	1,1587	2,1587	1,8631	0,6385
0,830	1,1537	2,1537	1,8668	0,6363
0,835	1,1487	2,1487	1,8706	0,6340
0,840	1,1437	2,1437	1,8743	0,6318
0,845	1,1388	2,1388	1,8781	0,6296
0,850	1,1339	2,1339	1,8819	0,6274
0,855	1,1290	2,1290	1,8857	0,6253
0,860	1,1242	2,1242	1,8896	0,6231
0,865	1,1193	2,1193	1,8934	0,6210
0,870	1,1146	2,1146	1,8972	0,6188
0,875	1,1098	2,1098	1,9011	0,6167

$\eta$	$\omega_2 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_1$	$\omega_3 / \omega_2$	$\omega_0 / \omega_1(\eta)$
0,880	1,1051	2,1051	1,9049	0,6146
0,885	1,1004	2,1004	1,9088	0,6125
0,890	1,0957	2,0957	1,9127	0,6104
0,895	1,0911	2,0911	1,9165	0,6083
0,900	1,0864	2,0864	1,9204	0,6062
0,905	1,0819	2,0819	1,9243	0,6041
0,910	1,0773	2,0773	1,9283	0,6021
0,915	1,0728	2,0728	1,9322	0,6000
0,920	1,0683	2,0683	1,9361	0,5980
0,925	1,0638	2,0638	1,9400	0,5960
0,930	1,0593	2,0593	1,9440	0,5940
0,935	1,0549	2,0549	1,9479	0,5920
0,940	1,0505	2,0505	1,9519	0,5900
0,945	1,0462	2,0462	1,9559	0,5880
0,950	1,0418	2,0418	1,9598	0,5860
0,955	1,0375	2,0375	1,9638	0,5841
0,960	1,0333	2,0333	1,9678	0,5821
0,965	1,0290	2,0290	1,9718	0,5802
0,970	1,0248	2,0248	1,9758	0,5783
0,975	1,0206	2,0206	1,9798	0,5764
0,980	1,0164	2,0164	1,9839	0,5745
0,985	1,0123	2,0123	1,9879	0,5726
0,990	1,0082	2,0082	1,9919	0,5707
0,995	1,0041	2,0041	1,9960	0,5688
1,000	1,0000	2,0000	2,0000	0,5669

Tabelle X-5:  $\eta$  als Funktion der Frequenzverhältnisse



## XI Tabellenverzeichnis

Tabelle II-1:	Spektrenzuordnung der 4-Detektor-Apparatur .....	34
Tabelle III-1:	Eigenschaften von Silizium .....	40
Tabelle III-2:	Auflistung der Probenmaterialien .....	41
Tabelle IV-1:	Eigenschaften der PAC-Sonde $^{111}\text{In}$ .....	52
Tabelle V-1:	Temperprogramm für mit $^{114\text{m}}\text{In}$ implantierte Referenzproben .....	87
Tabelle V-2:	QI-Frequenzen von $^{111}\text{In}$ auf Si-Oberflächen .....	99
Tabelle VI-1:	Eigenschaften der PAC-Sonde $^{77}\text{Br}$ .....	113
Tabelle VI-2:	Fit-Daten der Messung Si:Br .....	118
Tabelle VI-3:	Fit-Daten der Messung Si:He:Br .....	118
Tabelle VII-1:	Eigenschaften des Nuklids $^{100}\text{Pd}(^{100}\text{Rh})$ .....	122
Tabelle VII-2:	Reaktionsprodukte nach Bestrahlung von Rhodium .....	125
Tabelle X-1:	Abschwächungskoeffizienten zu $^{111}\text{In}$ .....	162
Tabelle X-2:	Anisotropiekoeffizienten zu $^{111}\text{In}$ .....	162
Tabelle X-3:	Abschwächungskoeffizienten zu $^{77}\text{Br}$ .....	164
Tabelle X-4:	Anisotropiekoeffizienten zu $^{77}\text{Br}$ .....	164
Tabelle X-5:	$\eta$ als Funktion der Frequenzverhältnisse .....	171



## XII Abbildungsverzeichnis

Bild II-1:	Zerfall über eine $\gamma\gamma$ -Kaskade .....	10
Bild II-2:	2-Detektor-System .....	11
Bild II-3:	Oszillationsfrequenz .....	11
Bild II-4:	Schema einer 4-Detektor-Messapparatur.....	12
Bild II-5:	Ungestörten Winkelkorrelation.....	13
Bild II-6:	Energie und Frequenz als Funktion von $\eta$ .....	17
Bild II-7:	Winkel-Nomenklatur im Hauptachsensystem des EFG .....	20
Bild II-8:	Typische PAC-Spektren .....	26
Bild II-9:	Elektronik einer 4-Detektor PAC Apparatur .....	31
Bild II-10:	Darstellung eines XP2020Q Photomultipliers.....	33
Bild III-1:	Floating-Zone Verfahren .....	38
Bild III-2:	Czochralski-Verfahren.....	39
Bild III-3:	Si-Atom und vier Nachbarn.....	40
Bild III-4:	Diamantstruktur .....	41
Bild III-5:	Waferstruktur .....	42
Bild III-6:	Implantation von $^{111}\text{In}$ -Atomen mit 160 keV .....	43
Bild III-7:	Implantation von Helium- und Indium-Atomen.....	44
Bild III-8:	Implantation von $^4\text{He}$ -Atomen mit 10 keV .....	45
Bild III-9:	Implantation von $^4\text{He}$ -Atomen mit 40 keV .....	46
Bild III-10:	TEM-Bild nach Helium-Implantation .....	47
Bild III-11:	TPD-Spektrum für Si:He-Proben.....	48
Bild III-12:	Skizzenhafter Ablauf der Kavitätenbildung .....	50
Bild IV-1:	Termschema des Zerfalls von $^{111}\text{In}$ .....	51
Bild IV-2:	Energiespektrum des Radioisotops $^{111}\text{In}$ .....	53
Bild IV-3:	PAC-Spektrum von $^{111}\text{In}$ in u-Si ohne Kavitäten .....	56
Bild IV-4:	PAC-Spektrum von $^{111}\text{In}$ in u-Si mit Kavitäten.....	57
Bild IV-5:	Anlagerungsmöglichkeiten für Indium auf einer Si-Oberfläche .....	63
Bild IV-6:	Kavitätenform .....	64
Bild IV-7:	Orientierungsmessungen: $^{111}\text{In}$ in Silizium-Kavitäten .....	65
Bild IV-8:	Fast-Fourier-Transformation .....	66
Bild IV-9:	Fitmodellen .....	67
Bild IV-10:	Fit-Ergebnisse eines Temperprogramms .....	69
Bild IV-11:	Fit-Ergebnisse eines Temperprogramms .....	72
Bild IV-12:	Implantation von $^{40}\text{Ar}$ -Atomen mit 125 keV .....	74
Bild IV-13:	Fit-Ergebnisse eines Temperprogramms .....	76

Bild IV-14:	PAC-Messungen in unterschiedlichen Siliziummaterialien.....	78
Bild IV-15:	PAC-Messungen in unterschiedlichen Si-Mat. mit Kavitäten. ....	79
Bild IV-16:	Implantation von $^{111}\text{In}$ mit 400 keV und $^4\text{He}$ mit 40 keV .....	81
Bild IV-17:	Fit-Ergebnisse eines Temperprogramms.....	83
Bild IV-18:	Fit-Ergebnisse eines Temperprogramms.....	84
Bild V-1:	Konzentrationsverteilungen von $^{114\text{m}}\text{In}$ in Silizium .....	89
Bild V-2:	TEM-Bild von Kavitäten in Silizium.....	93
Bild V-3:	Kavitätendurchmesser u.a.in Silizium.....	95
Bild V-4:	Bildungsenergie für verschiedene Si-Oberflächen.....	96
Bild V-5:	Hochauflösende TEM-Aufnahme einer Kavität .....	97
Bild V-6:	Si(100)-Oberfläche.....	98
Bild V-7:	Si(111)-Oberfläche.....	98
Bild V-8:	Desorption von $^{111}\text{In}$ auf einer Si(111)-Oberfläche.....	100
Bild V-9:	Indium auf einer Si(100)- Oberfläche .....	100
Bild V-10:	$^{111}\text{In}$ auf einer Si(100)-Oberfläche .....	101
Bild V-11:	STM-Aufnahme einer hochreinen Si(100)-(2×1)-Oberfläche .....	103
Bild V-12:	Platzwechselraten von Dimer-Vacancies .....	103
Bild V-13:	Kanten von Terrassen auf Si(100)-(2×1)-Oberflächen .....	104
Bild V-14:	Desorptionswahrscheinlichkeiten von Indium auf Silizium .....	106
Bild V-15:	Vergleich von Temperprogrammen .....	107
Bild VI-1:	Implantation von $^{77}\text{Br}$ mit 60 keV .....	111
Bild VI-2:	Das Termschema des Zerfalls von $^{77}\text{Br}$ .....	112
Bild VI-3:	PAC-Spektren: Brom in Silizium.....	115
Bild VI-4:	PAC-Spektren: Brom in Helium-versetztem Silizium.....	116
Bild VI-5:	Fit-Ergebnisse: Referenzprobe ohne Kavitäten.....	117
Bild VI-6:	Fit-Ergebnisse: Probe mit Kavitäten .....	117
Bild VII-1:	Zerfall von $^{100}\text{Pd}$ .....	121
Bild VII-2:	Nuklidkarte um $^{100}\text{Pd}$ .....	122
Bild VII-3:	Der Wirkungsquerschnitt $\sigma$ für eine (p,4n)-Reaktion. ....	123
Bild VII-4:	Zyklotronanlage des Paul-Scherrer-Institut .....	124
Bild VII-5:	Gammaspektren, vor und nach der $^{100}\text{Pd}$ Separation aufgenommen. .	128
Bild VII-6:	Schematische Darstellung der Argon-Sputter-Anlage. ....	130
Bild VII-7:	Konzentrationsmessungen mit $^{103}\text{Pd}$ .....	131
Bild VIII-1:	Implantationsprofile in Silizium, mit TRIM simuliert. ....	134
Bild VIII-2:	Diffusion in Silizium.....	135
Bild VIII-3:	PAC-Messungen mit $^{111}\text{In} + \text{Cu}$ in Silizium. ....	137
Bild VIII-4:	Ergebnisse zur Messreihe A aus Bild VIII-3. ....	138
Bild VIII-5:	Ergebnisse zur Messreihe B aus Bild VIII-3.....	138
Bild VIII-6:	Ergebnisse zur Messreihe C aus Bild VIII-3.....	139

Bild VIII-7:	Ergebnisse zur Messreihe D aus Bild VIII-3.....	139
Bild VIII-8:	Eindiffundieren von Kupfer in Kavitäten, mit PAC beobachtet.....	142
Bild VIII-9:	PAC-Messungen mit $^{111}\text{In}$ + Ag in Silizium.....	144
Bild VIII-10:	Ergebnisse zur Messreihe A aus Bild VIII-9.....	145
Bild VIII-11:	Ergebnisse zur Messreihe B aus Bild VIII-9.....	145
Bild VIII-12:	Ergebnisse zur Messreihe C aus Bild VIII-9.....	146
Bild VIII-13:	PAC-Messungen mit $^{111}\text{In}$ + Au in Silizium.....	149
Bild VIII-14:	Ergebnisse zur Messreihe A aus Bild VIII-13.....	150
Bild VIII-15:	Ergebnisse zur Messreihe B aus Bild VIII-13.....	150
Bild VIII-16:	Ergebnisse zur Messreihe C aus Bild VIII-13.....	151
Bild X-1:	PAC-Spektren zu siehe IV.6.2.....	157
Bild X-2:	PAC-Spektren zu IV.6.5.....	158
Bild X-3:	PAC-Spektren zu IV.7.2.....	159
Bild X-4:	PAC-Spektren zu IV.9.2.....	160
Bild X-5:	PAC-Spektren zu IV.9.2.....	161
Bild X-6:	Simulierte effektive Anisotropiekoeffizienten für $^{111}\text{Indium}$ .....	163
Bild X-7:	Simulierte effektive Anisotropiekoeffizienten für $^{77}\text{Brom}$ .....	165



### XIII Literaturverzeichnis

- ALATA92 M. Alatalo, M.J. Puska und R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 46 (1992) 12806; *First-principles study of He in Si*
- ALVES91 E. Alves, M.F. Da Silva; J.C. Soares, A.A. Melo, J. May, V. Haslar, P. Seidel, U. Feuser and R. Vianden; NIM B 55 (1991) 580; *Epitaxial re-growth and lattice location of indium implanted in arsenic-preamorphized silicon*
- BARR92 N. P. Barradas, NNfit, the PAC MANual, Lissabon 1992
- BARR93 N.P. Barradas, M. Rots, A.A. Melo, J.C. Soares; Phys. Rev. B 47 (1993) 8763
- BARR94 N.P. Barradas, Dissertation, Universität Lissabon (1994)
- BARR96 N.P. Barradas, J.C. Soares; Hyp. Int. ( C) 1 (1996) 310
- BASKI91 A.A. Baski, J. Nogami und C.F. Quate; Phys. Rev. B 43 (1991) 9316; *Indium-induced reconstructions of the Si(100) surface*
- BIER80 J.P. Biersack, L.G. Haggmark; Nucl. Instr. Meth. 174 (1980) 257
- BUTZ89a T. Butz; Hyp.Int. 52 (1989), 189 T. Butz; Hyp. Int. 52 (1989) 189
- BUTZ89b T. Butz, S. Saibene, Th. Fraenzke, M. Weber; Nucl. Instr. a. Meth. A284 (1989) 417
- CERO00 G.F. Cerofolini, F. Corni, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini; Mat. Sci. Eng., 27 (2000) 1; *Hydrogen and helium bubbles in silicon*
- CORNI97 F. Corni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, G. Calzolari, G.F. Cerofolini und G. Queirolo; Phys. Rev. B 56 (1997) 7331; *Helium in silicon: Thermal-desorption investigation of bubble precursors*
- CORR92 J.G. Correia, Dissertation, Universität Lissabon (1992)

- EAGLE93 D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya and D.C. Jacobson; Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1643; *Equilibrium Shape of Si*
- ESTREI97 S.K. Estreicher, J. Weber, A. Derecskei-Kovacs and D. S. Marynick; Phys. Rev. B 55 (1997) 5037; *Noble-gas-related defects in Si and the origin of the 1018 meV photoluminescence line*
- FICHT97 P.F.P. Fichtner, J.R. Kaschny, R.A. Yankov, A. Mücklich, U. Kreibitz, und W. Skorupa; Appl. Phys. Lett 70 (1997) 732; *Overpressurized bubbles versus voids formed in helium implanted and annealed silicon*
- FINK93 R. Fink, B.-U. Runge, K. Jacobs, G. Krausch, J. Lohmüller, B. Luckscheiter, U. Wöhrmann und G. Schatz; J. Phys. Condens. Matter 5 (1993) 3837; *Indium adsorption sites at Pd(100) surfaces studied by PAC spectroscopy*
- FINK93a R. Fink, G. Krausch, B. Luckscheiter, R. Platzer, U. Wöhrmann und G. Schatz; Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 2455; *Microscopy Observation of Atomic Disorder near the Roughening Transition at Vicinal copper Surfaces*
- FINK90 R. Fink, X.L. Ding, G. Krausch, B. Luckscheiter, R. Platzer, J. Voigt, R. Wescher, U. Wöhrmann und G. Schatz; Surf. Sci. (1990) 331
- FIRE96 R.B. Firestone, V.S. Shirley; Table of the Isotopes, 8th Ed., Vol.1 (1996)
- FRAU65 H. Frauenfelder, R.M. Steffen; in [SIEG65], S. 997ff
- FREI77 K. Freitag, Dissertation Universität Bonn (1977)
- GAV97 Y.L. Gavriljuk, V.G. Lifshits, O.V. Bekhtereva, S.G. Azatyan, N. Enebish; Surf. Sci. 373 (1997) 173; *Coadsorption of Ag and In atoms on Si(111) surface*
- GERD69 E. Gerdau, J. Wolf, H. Winkle, J. Braunsfurth; Proc. Roy. Soc. A311 (1969) 197
- GODEY00 S. Godey, T. Sauvage, E. Ntsoenzok, H. Erramli, M. F. Beaufort, J.F. Barbot, und B. Leroy; J. Appl. Phys. 87 (2000) 2158; *Cavities and dislocations induced in silicon by MeV He implantation*
- HAMI75 Ed. W.D. Hamilton; „The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy“, North-Holland Publ. Comp., New York (1975)

- HOELZL00 R. Hoelzl, K.-J. Range, L. Fabry, J. Hage, V. Raineri; *Mat. Sci. & Eng. B73* (2000) 95; *Gettering efficiencies of polysilicon-, stacking fault- and He-implanted backsides for Cu and Ni*
- KIM98 K.-S. Kim, Y. Takakuwa, T. Abukawa, S. Kono; *Surf. Sci.* 410 (1998) 99; *RHEED-AES observation of In desorption on a single-domain Si(100)-(1×2) surface*
- KITA93 N. Kitamura, M.G. Lagally und M.B. Webb; *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2082; *Real-Time Observation of Vacancy Diffusion on Si(001)-(2×1) by Scanning Tunneling Microscopy*
- KNALL89 J. Knall, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren und J.E. Greene; *Surf. Sci.* 209 (1989) 314; *Adsorption and Desorption Kinetics of In on Si(100)*
- KOCH90 H. Koch; Dissertation, Universität Bonn, (1992)
- KOO98 J.Y. Koo, J.Y. Yi, C. Hwang, D.H. Kim, S. Lee, Y.J. Ko, K. J. Chang, D.-H. Shin; *Surf. Rev. & Lett.* 5 (1998) 1; *Atomic Structure Of Si(100) Surfaces*
- KRAUSCH92 G. Krausch, K. Jacobs, R. Fink, J. Lohmüller, B. Luckscheiter, B.-U. Runge, U. Wöhrmann und G. Schatz; *Europhys. Lett.* 18 (1992) 611; *Microscopic Observation of a Superstructure Phase Transition: In/Si(100)*.
- KRAUSCH92a G. Krausch, T. Detzel, R. Fink, B. Luckscheiter, R. Platzer, U. Wöhrmann und G. Schatz; *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 377; *Binding and Mobility of Isolated Indium Atoms on Si(111)7×7*
- KRAUSCH93 G. Krausch, R. Fink, K. Jacobs, B. Luckscheiter, J. Lohmüller, B.-U. Runge, U. Wöhrmann und G. Schatz; *Surf. Sci.* 285 (1993) 81; *Indium adsorption on silicon surfaces: a PAC study*
- LAU97 Chris Laurens; PhD-Thesis Universität Groningen; *Sites and diffusion of probes on surfaces measured after soft-landing ion deposition*
- LB17c Landolt-Börnstein; Group III, Vol. 17C; *Semiconductors*
- LB33a Landolt-Börnstein; Group III, Vol. 33A; *Diffusion in Semiconductors*
- LB5c Landolt-Börnstein; Group I, Vol. 5c; *Q-Values and Excitation Functions of Nuclear Reactions*
- LEDERER C. Michael Lederer & Virginia S. Shirley; *Table of Isotopes, 7th Edition* (1978); Wiley-Interscience Publication

- LOHM96 J. Lohmüller, H.H. Bertschat, H. Granzer, H. Haas, G. Schatz, W.-D. Zeitz and ISOLDE-Collaboration; Surf. Sci. 360 (1996) 213; *Chemisorption of isolated Br atoms on Si(100)-(2×1) studied by PAC*
- MAIER74 K. Maier und W. Schülle; Euratom Report EUR 5234d (1974)
- MARX90 G. Marx; Aufbau und Test einer RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage; Diplomarbeit, Universität Bonn (1990)
- MARX95 G. Marx, Dissertation, Universität Bonn, 1995
- MEYERS95 S.M. Meyers, D.M.Follstaedt, G.A. Petersen , C.H. Seager, H.J. Stein, W.R. Wampler; Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. B 106 (1995) 379; *Chemical and electrical properties of cavities in silicon and germanium*
- MOHS88 M. Mohsen und F. Pleiter; Hyp. Int. 39 (1988) 123
- MÖLL92 A. Möller; *Aufbau und Test eines elektronischen Temperaturreglers für RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage*; Diplomarbeit, Universität Bonn (1992)
- NODA00 T. Noda, S. Odanaka, H. Umimoto; 4981 J. Appl. Phys. 88 (2000) 4980; *Effects of end-of-range dislocation loops on transient enhanced diffusion of indium implanted in silicon*
- NODA02 T. Noda; J. Appl. Phys. (2002) 639; *Evolution of end-of-range damage and transient enhanced diffusion of indium in silicon*
- PSE-VCH VCH Verlagsgesellschaft; Periodensystem der Elemente 1988; Best.-Nr. 1010100
- PÜTZ82 U. Pütz, Dissertation, Universität Bonn (1982)
- RAINERI00 V. Raineri, M. Saggio, E. Rimini; J. of Mat. Research 15 (2000) 1449; *Voids in silicon by He implantation: from basic to*
- RAINERI00a V. Raineri, S. Coffa, E. Szilagy, J. Gyulai und E. Rimini; Phys. Rev. B 61 (2000) 937; *He-vacancy interactions in Si and their influence on bubble formation and evolution*
- RANERI95 V. Raineri, P.G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo und S.U. Campisano; J. Appl. Phys. 78 (1995) 3727; *Gettering of metals by voids in silicon*
- RISSE99 M. Risse, Dissertation, Universität Bonn (1999)
- ROLAND91 Ch. Roland und G.H. Gilmer; Phys. Rev. Let. 67 (1991) 3188; *Binding Sites and Diffusion Barriers of Single-Height Si(100)-Steps*

- ROLAND92 Ch. Roland und G.H. Gilmer; Phys. Rev B 46 (1992) 13428; *Epitaxy on surfaces vicinal to Si(100). I. Diffusion of Silicon adatoms over the terraces*; roland92.pdf
- ROSU01 M. F. Rosu, F. Pleiter und L. Niesen; Phys. Rev. B 63 (2001) 165425; *Interaction between Cu atoms and isolated <sup>111</sup>In probe atoms on a Cu(100) surface*
- SCH-WEI97 G.Schatz und A. Weidinger; *Nukleare Festkörperphysik*; Verlag: B.G. Teuner Stuttgart (1997)
- SCHAEF92 Th. Schaefer; Dissertation, Universität Bonn, (1992)
- SCHAU91 H. Schaumburg, Werkstoffe und Bauelemente der Elektronik, Teubner-Verlag Stuttgart (1991)
- SCHUM87 R. Schumacher und R. Vianden; Phys. Rev. B 36 (1987) 8258; *Influence of rare gases on cavity formation at indium impurities in copper*
- SIEG65 Ed. K. Siegbahn; „Alpha, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy“, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam (1965)
- STEF75 R.M. Steffen, K. Adler; in [HAMI75]
- SUZUKI99 K. Suzuki, H Tashiro, T. Aoyama; Solid-State Elect. 43 (1999) 27; *Diffusion coefficient of indium in Si substrates and analytical redistribution profile model*
- WEGN85 D. Wegner; Hyp. Int. 23 (1985) 197
- WICH89 Th. Wichert, M. Deicher, G. Grübel, R. Keller, N. Schulz und H. Skudlik; Appl. Phys. A 48 (1989) 59 (speziell S. 65); *Indium-Defect Complexes in Silicon Studied By Perturbed Angular Correlation Spectroscopy*
- WREDE86 U. Wrede; Dissertation, Universität Bonn, (1986)
- YATE65 M. J. L. Yates, Appendix 9 in [SIEG65], S. 1691
- ZULEH00 W. Zulehner; Mat. Sci. & Eng. B73 (2000) 7; *Historical overview of silicon crystal pulling development*



## XIV Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Entstehen und der Vollendung dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich meinen Eltern für ihre geduldige Unterstützung und Ermunterung.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden, der mir dieses Arbeit ermöglicht hat. Ohne seine Hilfe und sein Interesse in praktischen Fragen ebenso wie seine Diskussionsfreudigkeit bei der Interpretation der Ergebnisse wäre diese Arbeit undenkbar gewesen.

Herrn Prof. Dr. Manfred Forker danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Spezieller Dank für die gründliche Einarbeitung und lehrreiche Arbeitszeit am Bonner Radio-Isotopenseparator geht an Herrn Dr. Kristian Freitag. Ebenfalls danke ich meinen damaligen Arbeitskollegen Conny und Siggie für die konstruktive Zusammenarbeit und gleichzeitig lustige Zeit, die sich auch im privaten Rahmen fortsetzte.

Für das Einarbeiten in Durchführung und Auswertung von PAC-Messungen danke ich Maria Wehner sowie Peter Friedsam. Christoph von Nathusius und Ronan Nedelec danke ich für die Hilfe bei Computerproblemen aller Art.

Christoph Laurens, Monica Rosu und Prof. Dr. L. Niesen danke ich Möglichkeit, an der Universität Groningen mehrere Monate an „Soft-Landing“ PAC-Oberflächen-Messungen mitzuarbeiten.

Herrn Wolf und seinen Kollegen der Elektronik-Werkstatt des ISKP danke ich für die vielen Ratschläge und Arbeiten, die für mein Projekt wichtig waren.

Dem Team des ISKP-Zyklotron, den Hauptoperatoren sowie den studentischen Hilfsoperatoren danke ich für die vielen Schichten Strahlzeit, die zur Herstellung meiner radioaktiven Sonden nötig waren.

Bei Barbara Mosblech und Herrn Dr. Mertler bedanke ich mich für die Unterstützung bei bürokratischen Abläufen und den guten Zugang zu den Medientechnischen Ressourcen des Instituts.

Herrn Prof. Herzog danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft und seine motivierenden Zusprüche.

Stefan Matics und Renate Blüher vom ITAP Stuttgart danke ich für die Durchführung und Auswertung der Diffusionsmessungen.

Mark Ridgway danke ich für die Anfertigung von TEM-Aufnahmen einer Probe.

Marc Dietrich und der ISOLDE-Einrichtung am CERN danke ich für die Möglichkeit <sup>77</sup>Brom zu implantieren. Monika Risse danke ich für die Unterstützung bei der sich daraus ergebenden Messreihe ebenso wie für die insgesamt gute und humorvolle Zusammenarbeit.

Michael Uhrmacher und dem Göttinger Isotpenseparator danke ich für die Durchführung von <sup>111</sup>In-Implantationen. Bei Herrn Moritz möchte ich mich für den fachgerechten Transport der radioaktiven Materialien bedanken.

Bei allen Gruppenmitglieder, mit denen sich eine gute, stimmungsvolle und über den reinen Bürobetrieb hinaus gehende Zusammenarbeit ergeben hat, möchte ich mich für die schöne Zeit bedanken. Stellvertretend, in der Reihenfolge ihres Auftreten und ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien hier genannt: Maria, Peter, Christoph, Monika, Tanja, Katharina, Malte, Genene, Florian und Ronan. Den beiden letztgenannten und Katharina gebührt spezieller Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Bei Tanja bedanke ich mich für ihre Unterstützung beim Erforschen von Kinoangeboten.

Allen anderen, die mich im privaten und universitären Bereich auf die ein oder andere Weise unterstützt und motiviert haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Auch wenn Eure Namen hier nicht stehen, ist Eurer Beitrag nicht unvergessen.

## **XV Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name:	Jörn Bartels
Geburtsdatum:	16.08.1965
Geburtsort:	Bonn
Familienstand:	Ledig

### **Schulbildung**

Aug. 1971 - Juli 1975	Grundschule Bonn-Röttgen
Aug. 1975 - Juni 1984 08.06.1984	Gymnasium Röttgen der Stadt Bonn Abschluss Abitur

### **Wehrdienst**

Juli 1984 - Sep. 1985	Lingen / Bonn
-----------------------	---------------

### **Hochschulbildung**

Okt. 1985 – März 1995	Physik-Studium an der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
April 1995 – Juli 1996	Diplomarbeit in der Experimentalphysik am Institut für Strahlen- und Kernphysik (ISKP) der Universität Bonn bei Priv. Doz. Dr. R. Vianden. Thema der Arbeit: Bau eines Beta-Detektors und erste Beta-Gamma-Messungen an $^{111}\text{Ag}$ ( $^{111}\text{Cd}$ ) in Silizium
08.07.1996	Erlangung des Physik-Diploms
seit Dez.. 1996	Promotion in Experimentalphysik am ISKP bei Priv. Doz. Dr. R. Vianden

### **Berufliche Tätigkeiten**

- |                       |                                                                                                             |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Juni 1995 – Aug. 1996 | Betreuung physikalischer Lernversuche für Mediziner und Pharmazeuten als studentische Hilfskraft            |
| Sep. 1996 – Dez. 1997 | Betreuung physikalischer Lernversuche für Physikstudenten als wissenschaftliche Hilfskraft                  |
| Jan. 1998 – Aug. 2000 | Operateur am Bonner Radio-Isotopenseparator als wissenschaftliche Hilfskraft                                |
| Sep. 2000 – März 2001 | Zusammenbau, Programmierung und Test einer Winkelkorrelations-Messanlage als wissenschaftlicher Mitarbeiter |

### **Wissenschaftliche Auslandsaufenthalte**

- |                       |                                                                                                                             |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sep. 1996 – Dez. 1996 | Auslandsaufenthalt an der Universität Groningen, Niederlande; Mitarbeit in der „Nuclear Solid State Physics“ Gruppe (NVSF). |
| Juni 1997             | Einmonatiger Arbeitsaufenthalt am ITN (Instituto Tecnológico e Nuclear) Sacavém bei Lissabon, Portugal.                     |
| Sept. 1998            | einwöchiger Konferenzaufenthalt in Durban, Südafrika                                                                        |
| 1996 – 2000           | Mehrere einwöchige Strahlzeiten an der ISOLDE, CERN, Genf, Schweiz.                                                         |