

Implantationsstudien an Gruppe-III-Nitriden

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität Bonn

vorgelegt von

Katharina Lorenz

aus

Moskau

Bonn (Juli) 2002

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

| | |
|--------------------|-------------------------------|
| 1. Referent: | Priv. Doz. Dr. Reiner Vianden |
| 2. Referent: | Prof. Dr. Manfred Forker |
| Tag der Promotion: | 17. Juli 2002 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Einleitung | 5 |
| 1 Überblick: | |
| Die Gruppe-III-Nitridhalbleiter | 7 |
| 1.1 Physikalische Eigenschaften | 7 |
| 1.2 Anwendungen | 9 |
| 1.3 Herstellung | 9 |
| 1.4 Implantation | 11 |
| 1.5 Thermisches Ausheilen der Implantationsschäden | 11 |
| 1.6 Seltene Erden in GaN | 13 |
| 2 Die Methoden | 15 |
| 2.1 Die PAC-Methode | 15 |
| 2.1.1 Die Theorie | 16 |
| 2.1.2 Der Aufbau der Messapparatur | 23 |
| 2.1.3 Die Datenanalyse | 26 |
| 2.1.4 Das Punktladungsmodell | 34 |
| 2.2 Die RBS/Channeling-Methode | 36 |
| 2.2.1 Die RBS-Methode | 36 |
| 2.2.1.1 Das Prinzip der Rückstreuung | 36 |
| 2.2.1.2 Der Energieverlust in Materie | 38 |
| 2.2.1.3 Die Quantitative Analyse | 40 |
| 2.2.2 Die Channeling-Methode | 41 |
| 2.2.3 Der Aufbau der Messapparatur | 44 |
| 2.2.4 Die Datenanalyse | 46 |
| 2.2.4.1 Die Analyse der RBS-Daten | 46 |
| 2.2.4.2 Die Analyse der Channeling-Daten | 47 |
| 3 Die Probenpräparation | 49 |
| 3.1 Das Probenmaterial | 49 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.2 | Die Implantation | 50 |
| 3.3 | Das Ausheilen der Implantationsschäden | 54 |
| 4 | RBS/Channeling-Messungen | 55 |
| 4.1 | Implantation von In in GaN | 55 |
| 4.2 | Gitterplatzbestimmung von Hf und In in GaN und AlN | 58 |
| 5 | PAC-Messungen | 63 |
| 5.1 | PAC-Messungen in GaN | 63 |
| 5.1.1 | Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{181}Hf | 63 |
| 5.1.2 | Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In | 71 |
| 5.1.3 | Vergleich der Messungen mit ^{181}Hf und ^{111}In | 75 |
| 5.1.4 | Dosisabhängige Messungen | 77 |
| 5.1.4.1 | Diskussion | 79 |
| 5.1.5 | Temperaturabhängige Messungen | 84 |
| 5.1.5.1 | Messungen mit ^{181}Hf | 84 |
| 5.1.5.2 | Messungen mit ^{111}In | 87 |
| 5.1.5.3 | Diskussion | 90 |
| 5.2 | PAC-Messungen in AlN | 101 |
| 5.2.1 | Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{181}Hf | 101 |
| 5.2.2 | Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In | 108 |
| 5.2.3 | Temperaturabhängige Messungen | 113 |
| 5.2.3.1 | Messungen mit ^{181}Hf | 113 |
| 5.2.3.2 | Messungen mit ^{111}In | 115 |
| 5.2.3.3 | Diskussion | 118 |
| 5.3 | PAC-Messungen in InN | 122 |
| 5.3.1 | Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{181}Hf | 122 |
| 5.3.2 | Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In | 123 |
| 5.4 | Diskussion | 126 |
| 6 | Seltene Erden in GaN | 133 |
| 6.1 | Einleitung | 133 |
| 6.2 | Dotierung mit Er während des Wachstums | 134 |
| 6.2.1 | Probenmaterial | 134 |
| 6.2.2 | RBS | 135 |
| 6.2.3 | Channeling | 138 |
| 6.2.4 | PAC an Er-dotierten Proben | 139 |
| 6.2.5 | Diskussion | 141 |
| 6.3 | Dotierung mit Seltenen Erden durch Implantation | 142 |

| | |
|--|------------|
| <i>Inhaltsverzeichnis</i> | 3 |
| 6.3.1 Probenpräparation | 142 |
| 6.3.2 Dosis und Profilbestimmung | 142 |
| 6.3.3 Ausheilverhalten | 145 |
| 6.3.4 Gitterplatzbestimmung | 146 |
| 6.3.5 Photolumineszenz Messungen | 149 |
| 6.3.6 Diskussion | 151 |
| Zusammenfassung | 155 |
| A PAC-Messungen in Saphir | 161 |
| A.1 Ausheilverhalten | 161 |
| A.2 Temperaturabhängigkeit | 165 |
| B PAC-Orientierungsmessungen | 167 |
| Tabellenverzeichnis | 172 |
| Abbildungsverzeichnis | 172 |
| Literaturverzeichnis | 178 |
| Danksagung | 190 |
| Lebenslauf | 192 |

Einleitung

Die Gruppe-III-Nitride, vor allem Galliumnitrid (GaN), gewannen in den letzten zehn Jahren eine große Bedeutung. Es entwickelte sich eines der aktivsten Forschungsgebiete im Halbleitersektor. Aufgrund der vielfältigen Anwendungsgebiete in der Optoelektronik sowie in der Hochleistungs- und Hochtemperaturelektronik wurden zahlreiche Untersuchungen an Halbleitern mit großer Bandlücke, neben den Nitriden z.B. auch Siliziumkarbid (SiC) und Diamant, angestellt. Dabei gilt das Forschungsinteresse gleichermaßen den technologischen Anwendungen wie auch grundsätzlichen physikalischen Fragestellungen.

Der Erfolg der Nitride liegt in ihrer großen direkten Bandlücke sowie in der Möglichkeit begründet, diese durch Mischen der Nitride zu AlGaN oder InGaN zu ändern, um unterschiedliche Emissionswellenlängen zu erreichen. LEDs (Light Emitting Diodes) und Laser im blauen und ultravioletten Wellenlängenbereich sind bereits entwickelt und kommerzialisiert [NAKA97]. Trotzdem sind viele physikalische Fragen immer noch ungeklärt. So z.B. die Frage wie die große Effizienz der LEDs und Halbleiterlaser, trotz der hohen Defektdichte der GaN-Materialien, die in anderen Halbleitern wie GaAs bereits eine hohe Degradation der Bauelemente bewirkt, möglich ist.

Die meisten heute produzierten Bauelemente auf GaN-Basis fallen in den optoelektronischen Bereich und beruhen auf epitaktisch gewachsenen Schichtsystemen. Zur Herstellung von Hochtemperatur- und Hochleistungsbauelementen und deren Einsatz in integrierten Schaltkreisen wird jedoch eine laterale Strukturierungsmethode benötigt. Für diese Zwecke wird in der Si-Technologie und auch in den Halbleitern GaAs und InP hauptsächlich die Ionenimplantation eingesetzt. Die Dotierung von GaN durch Diffusion ist wegen der geringen Diffusivität von Fremdatomen in GaN nahezu unmöglich.

Die Ionenimplantation bietet die Möglichkeit, nahezu alle gewünschten Dotieratome unter genauer Kontrolle der Konzentration und Tiefe in einen Wirtskristall einzubringen. Dazu treffen hochenergetische Ionenstrahlen auf das Wirtsmaterial und dringen in dieses ein. Das größte mit dieser Methode verbundene Problem liegt in der Erzeugung von Strahlenschäden, die bei hohen Dosen bis zur Amorphisierung des Wirtsmaterials führen können. Diese Implantationsschäden müssen anschließend durch eine geeignete Wärmebehandlung ausgeheilt werden. Dieses Ausheilen erweist sich jedoch in den Gruppe-III-Nitriden als schwierig. Wegen ihrer hohen Schmelzpunkte setzt das thermische Ausheilen der Gitterschäden erst

bei sehr hohen Temperaturen ein, bei denen der Kristall sich bereits zu zersetzen beginnt. Stickstoff diffundiert aus der Oberfläche. Es ist deshalb wichtig, die Mechanismen des Schadensaufbaus während der Implantation und des anschließenden Ausheilens zu verstehen, geeignete Ausheilmethoden zu entwickeln und die bei der Implantation entstehenden Defekte genauer zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zum Implantations- und Ausheilverhalten von Aluminiumnitrid (AlN), Galliumnitrid (GaN) und Indiumnitrid (InN) mit den Methoden der PAC (Perturbed Angular Correlation) und der RBS- (Rutherford Backscattering Spectroscopy) und Channeling-Methode durchgeführt. Die PAC ist eine Methode der Nuklearen Festkörperphysik, die Informationen über die direkte Gitterumgebung eines radioaktiven Sondenatoms liefert. Hier wurden die Sonden ^{181}Hf und ^{111}In durch Implantation in die Proben eingebracht. Durch Messungen nach isochronen Ausheilsschritten oder Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen kann ein mikroskopisches Bild von dem Verhalten der Sonde im Festkörper und von in der Nähe der Sonde befindlichen Defekten gewonnen werden. Die Sonde ^{111}In ist besonders gut für die Untersuchung von Gruppe-III-Nitriden geeignet, da In isoelektronisch zu Ga und Al bzw. selbst Bestandteil in InN ist. Die Störung der Sonde als Fremdatom ist also minimal. Auch in Hinsicht auf die Herstellung von InGaN durch Implantation sind PAC-Messungen mit ^{111}In sehr interessant.

Bei der RBS/Channeling-Methode wird die Rückstreuung von α -Teilchen beobachtet, die auf die Probe beschleunigt werden. Sie liefert Informationen über das Konzentrationsprofil der Elemente innerhalb der Probe, über das Ausmaß von Implantationsschäden sowie über den Gitterplatz von Fremdatomen.

Nach einer kurzen Einleitung über die physikalischen Eigenschaften der Nitride und den Stand der Untersuchungen über Implantation in Nitride in Kapitel 1 werden in Kapitel 2 die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden und die Datenanalyse vorgestellt. Kapitel 3 beschreibt die verwendeten Materialien und die Probenpräparation. Die RBS/Channelingmessungen zum Ausheilverhalten nach Implantation und zur Gitterplatzbestimmung der Elemente In und Hf sind in Kapitel 4 beschrieben. Kapitel 5 beinhaltet die PAC-Messungen zum Ausheilverhalten von AlN, GaN und InN nach Implantation sowie dosis- und temperaturabhängige PAC-Messungen. In Kapitel 6 werden RBS/Channeling-Messungen an GaN, welches mit Seltenen Erden dotiert wurde, diskutiert. Am Ende werden die wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammengefasst. Die Anhänge beschreiben PAC-Messungen in Saphir und Orientierungsmessungen in GaN.

Kapitel 1

Überblick: Die Gruppe-III-Nitridhalbleiter

1.1 Physikalische Eigenschaften

Die Gruppe-III-Nitride AlN, GaN und InN kristallisieren hauptsächlich in einer Wurtzitstruktur wie in Abbildung 1.1 dargestellt. Das Wurtzitgitter besteht aus

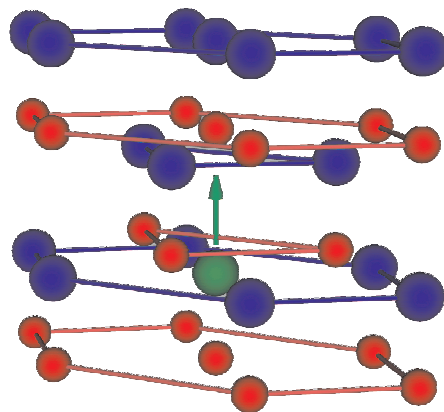


Abbildung 1.1: Wurtzitstruktur der Gruppe-III-Nitride (blau: Ga, Al, In; rot: N). Der Pfeil weist entlang der \hat{c} -Achse, die Symmetrieachse ist und entlang derer auch der elektrische Feldgradient liegt.

zwei hexagonalen Untergittern: eines, das mit den Gruppe-III-Atomen, und eines,

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

Obwohl auch eine metastabile Zinkblendestruktur unter bestimmten Bedingungen hergestellt werden kann, werden in dieser Arbeit nur Wurtzit-Materialien untersucht. Diese sind mit der PAC-Methode einfacher zu handhaben, da sie einen intrinsischen Gitterfeldgradienten besitzen (Abb. 1.1), der mit der PAC bestimmt werden kann. In kubischem Material kann dagegen kein elektrischer Feldgradient (EFG) gemessen werden.

Die Gruppe-III-Nitride gehören zu den III-V-Halbleitern und zeichnen sich durch ihre große, direkte Bandlücke aus (s. Abb. 1.2). Interessant für technische Anwendungen ist dabei die Möglichkeit, die Bandlücke von GaN durch das Wachsen von ternären Systemen wie InGaN oder AlGaIn zu verschmälern oder zu verbreitern.

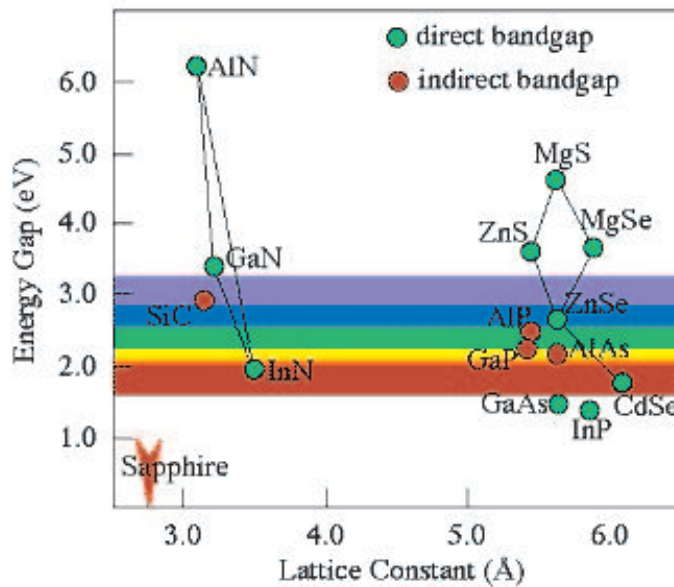


Abbildung 1.2: Bandlücken der Gruppe-III-Nitride und einiger anderer Halbleiter mit großer Bandlücke, aufgetragen gegen ihre Gitterparameter a .

AlN und GaN sind thermisch und chemisch sehr stabil und haben eine starke Bindung mit einem großen ionischen Anteil.

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Nitride sind in Tabelle 1.1 zu-

sammengefasst.

| | AlN | GaN | InN |
|------------------------------------|-------------|-------------|---------------------|
| Gitterparameter a [\AA] | 3,111 | 3,189 | 3,544 |
| Gitterparameter c [\AA] | 4,978 | 5,185 | 5,718 |
| u-Parameter | 0,382 | 0,377 | 0,3792 ¹ |
| Dichte [g/cm^3] | 3,23 | 6,15 | 6,81 |
| Bandlücke [eV] | 6,2 | 3,4 | 1,9 |
| Schmelzpunkt [K] | ~ 3500 | ~ 2800 | ~ 2200 |
| Ionizität ² | 0,499 | 0,500 | 0,578 |

¹Dies ist ein theoretischer Wert, da keine experimentellen vorliegen.

²aus <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond>

Tabelle 1.1: *Einige physikalische Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride [NAKA97, EDGA99].*

1.2 Anwendungen

Die meisten technologischen Anwendungen beruhen auf der großen direkten Bandlücke und der Möglichkeit, die Emissionswellenlänge durch das Herstellen von ternären Systemen wie InGaN zu anderen Werten zu verschieben. Dies macht die Nitride zu einem idealen Material für die Optoelektronik, aber auch für Hochleistungs- und Hochtemperaturbauelemente. Anwendungen reichen von LEDs (Light Emitting Diodes), Lasern im blauen Wellenlängenbereich, UV-Detektoren bis zur Elektronik für Mikrowellenanwendungen z.B. in der Satellitenkommunikation. Einen Überblick über potentielle und bereits kommerzialisierte Anwendungen von GaN und anderen Nitriden befindet sich z.B. in [DUBO99, NAGA01, PEAR99a].

1.3 Herstellung

Das Ziehen von Einkristallen der Gruppe-III-Nitride aus einer Schmelze wie beim Czochralski- oder Bridgmanverfahren ist aufgrund der hohen Schmelztemperaturen und der hohen Zersetzungsrate bei diesen Temperaturen nicht möglich. Die Gruppe-III-Nitride und ihre ternären Mischungen werden hauptsächlich durch

heteroepitaktisches Wachstum hergestellt. Dazu gibt es unterschiedliche Methoden, von denen sich in der Industrie hauptsächlich die MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) durchgesetzt hat. Die Gase aus einer Quelle aus metallorganischen Verbindungen (z.B. Trimethylgallium) und Ammoniak werden in einem Reaktor über das auf hohe Temperaturen geheizte Substrat geleitet. Die Gase dissoziieren dort und gehen die gewünschte Verbindung ein. Aber auch mit der MBE- (Molecular Beam Epitaxy) und der HVPE-Methode (Halide Vapor Phase Epitaxy) wurden Nitridfilme mit hoher Kristallqualität hergestellt. Bei der MBE werden ein Atom-Strahl aus einer elementaren Gruppe-III Quelle und ein N-Strahl aus einer Plasmaquelle auf die Probe gelenkt. Da hier keine Molekülverbindungen mehr aufgebrochen werden müssen, sind die Wachstumstemperaturen sehr viel kleiner als bei der MOCVD. Die HVPE eignet sich vor allem zum Wachstum dicker Schichten. Die Kristallqualität ist jedoch schlechter als für MOCVD- und MBE-Schichten. Die Deposition auf einem geheizten Substrat erfolgt aus einer Mischung von GaCl_3 und Ammoniak.

Das größte Problem beim Wachstum epitaktischer Nitridschichten ist die Wahl des Substrats. Da freistehende GaN-Schichten zur Zeit nicht in der erforderlichen Größe hergestellt werden können, sind die am häufigsten verwendeten Substratmaterialien SiC und Saphir. Erhebliche Probleme bereiten die große Gitterfehl-anpassung und unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Epitaxieschicht. Diese führen zu Spannungen in der Schicht, welche durch den Einbau von Defekten wie Versetzungslinien relaxiert werden. Außerdem kommt es beim Abkühlen der Probe nach dem Wachstum zu Verspannungen und Rissen wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. SiC hat in dieser Hinsicht etwas bessere Substrateigenschaften als Saphir. Die Gitterfehl-anpassung von SiC zu GaN beträgt $\sim 3,1\%$ ($\sim 13\%$ für Saphir), es besitzt eine gute thermische Leitfähigkeit und das Kontaktieren auf der Rückseite von Bauelementen ist möglich, da es sich um einen Halbleiter handelt und nicht um einen Isolator wie Saphir. Allerdings sind die Kosten für SiC sehr hoch.

Für diese Arbeit wurden hauptsächlich MOCVD-Materialien auf Saphir-Substrat verwendet. Einige MBE-Proben (vgl. Kapitel 6) waren auf (111)-Si-Substrat gewachsen. Die Realisierung von GaN Schichten hoher Qualität auf Si-Substrat ist von großer technologischer Bedeutung, da sich neben den wesentlich geringeren Kosten im Vergleich zu den anderen Substratmaterialien die Integration der GaN-Bauelemente in die herkömmliche Si-Elektronik sehr vereinfachen würde.

1.4 Implantation

Die meisten bis heute hergestellten Bauelemente auf GaN-Basis wurden durch Dotierung während des Epitaxieverfahrens realisiert. Dies ist jedoch sehr aufwendig, und kleine laterale Strukturen können nur schwer hergestellt werden. Die Ionenimplantation ist eine leistungsstarke Strukturierungsmethode, wie sie z.B. zur Herstellung integrierter Schaltkreise benötigt wird. Während epitaktische Verfahren für die Konstruktion komplizierter Schichtsysteme, wie sie z.B. in Halbleiterlasern benötigt werden, geeignet sind, bietet sich die Ionenimplantation für eine laterale Strukturierung an. Sie findet in der Si-Technologie weit verbreitete Anwendung. Mit ihr kann ein breites Spektrum an Elementen mit hohen Konzentrationen in ein Wirtsgitter eingebracht und die Tiefe und laterale Ausdehnung der implantierten Ionen genau kontrolliert werden. Sie ist außerdem eine relativ schnelle und preiswerte Methode im Vergleich zur Epitaxie. Ein Problem ist jedoch die Erzeugung von Strahlenschäden, die anschließend ausgeheilt werden müssen.

In GaN wurden bereits einige Untersuchungen zur Dotierung durch Implantation durchgeführt (s. z.B. [KUCH01, ZOLP97a, RONN01]), während der Kenntnisstand über AlN und InN noch sehr gering ist. GaN zeigte sich sehr resistent gegenüber Strahlenschäden und wies eine große Kapazität für dynamisches Ausheilen während der Implantation auf, vor allem bei Implantation bei höheren Temperaturen.

Die Ionenimplantation kann ähnlich wie in der Si-Technologie die Herstellung von Bauelementen auf GaN-Basis sehr bereichern, vorausgesetzt, dass die Implantations- und Aktivierungsprozesse in Gruppe-III-Nitriden optimiert werden können.

1.5 Thermisches Ausheilen der Implantationsschäden

Implantationsschäden in Halbleitern werden im allgemeinen durch eine geeignete Wärmebehandlung („Tempern“) ausgeheilt. In Si kann dadurch quasi der gesamte Schaden behoben werden. Bei den III-V-Halbleitern besteht das Problem, dass die Gruppe-V-Komponente auf Grund ihres höheren Dampfdrucks bereits bei Temperaturen aus der Oberfläche hinaus zu diffundieren beginnt, die kleiner sind

als sie für ein gutes Ausheilen notwendig wären. Es ist deshalb nötig, geeignete Schutzschichten und Tempermethoden zu entwickeln, die zwar die Rekrystallisation des Gitters, jedoch nicht die Dissoziation des Materials bewirken. Für GaAs kann dazu z.B. eine Si_3N_4 -Schutzschicht aufgebracht werden, die die Oberfläche hinreichend schützt [RISS00].

Die hohen Temperaturen, die für das Ausheilen der Gruppe-III-Nitride notwendig sind, liegen in ihren hohen Schmelzpunkten begründet. Eine empirische Faustformel besagt, dass die Temperatur, die zum Ausheilen von Gitterschäden notwendig ist, etwa zwei Drittel der Schmelztemperatur in Kelvin entspricht. Dies bedeutet, dass für GaN Temperaturen von ca. 1600°C , für AlN von 2000°C und für InN von 1200°C erreicht werden müssten (Schmelztemperaturen aus Tab. 1.1 [EDGA99]). Diese liegen jedoch weit über der Temperatur, bei der Stickstoff auszudiffundieren beginnt. Dies wird aus dem Gleichgewichtsdampfdruck für N_2 in den Gruppe-III-Nitriden deutlich (Abb.1.3). InN beginnt schon bei Temperaturen weit unterhalb von 1000°C zu dissoziieren. GaN zersetzt sich bei Temperaturen größer als 1000°C , während AlN selbst bei 2000°C noch stabil bleiben sollte. Es

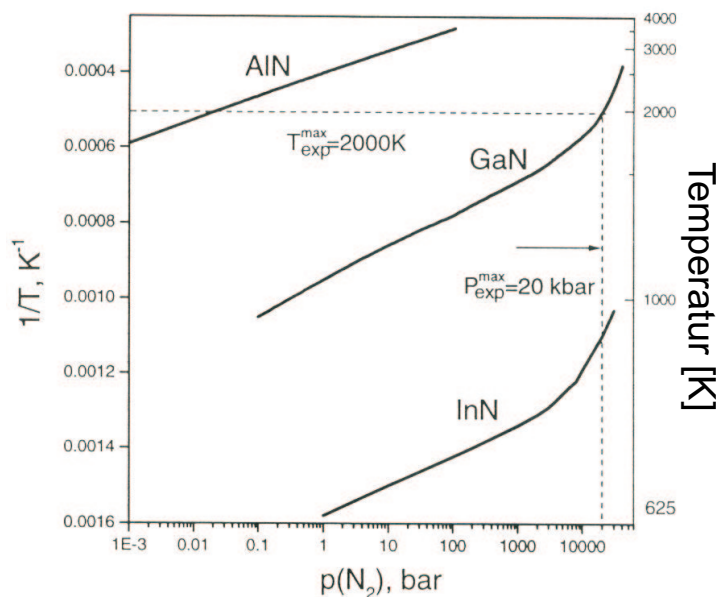


Abbildung 1.3: Der N_2 Gleichgewichtsdampfdruck aufgetragen gegen die Temperatur für InN, GaN und AlN [EDGA99]. Die gestrichelten Linien bezeichnen die maximal experimentell erreichbaren Werte für den Druck und die Temperatur.

sollte jedoch beachtet werden, dass das Ausheilen im Allgemeinen in einer RTA-Anlage (Rapid Thermal Annealing) außerhalb des thermodynamischen Gleich-

gewichts geschieht und deshalb eine Zersetzung des Materials erst bei höheren Temperaturen beginnt.

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

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

Einen guten Überblick geben z.B. Kucheyev et al. [KUCH01].

Die letzten zwei Methoden zeigten die größten Erfolge. Cao et al. [CAO99] erreichten mit Hilfe einer AlN-Schutzschicht eine elektrische Aktivierung von 90 % implantierter Si-Atome nach Tempern bei 1400°C. Zolper et al. [ZOLP97b] berichten über ein fast vollständiges Ausheilen der Implantationsschäden in GaN durch Tempern bei 1500°C und 1,5 GPa N_2 -Überdruck. Auch Strite et al. [STRI97] berichten über gute Erfolge im Ausheilen nach Implantation mit Zn bei 1 GPa N_2 -Überdruck. Diese Methode ist allerdings experimentell sehr aufwendig und für industrielle Anwendung nicht geeignet.

1.6 Seltene Erden in GaN

Wegen ihrer interessanten Emissionseigenschaften haben die Seltenen Erden (SE) ein großes Anwendungspotential in photonischen Bauelementen wie Halbleiterlasern und LEDs sowie in der Telekommunikation bei der optischen Informationsübertragung. Die charakteristischen Eigenschaften der SE beruhen auf ihrer nur teilweise gefüllten, inneren $4f^n$ Atomschale, die von den völlig gefüllten äußeren Schalen abgeschirmt wird. Dies führt zu sehr scharfen optischen Emissionslinien im sichtbaren und infraroten Bereich bei Übergängen zwischen inneren Atomniveaus.

Die Emissionswellenlänge ist dabei weitgehend unabhängig vom Grundmaterial, in das die Seltene Erde eingebaut wird. Viele Versuche wurden deshalb unternommen, Emissionen aus Silizium oder Silikatgläsern zu erhalten, die mit SE, hauptsächlich Erbium, dotiert wurden [POLM97]. Die Fabrikation optischer Bauelemente auf Halbleiterbasis ist sehr interessant, um die bereits weit entwickelten Technologien der Halbleiterindustrie in den Gebieten der Optoelektronik oder der optischen Informationsverarbeitung einsetzen zu können. Emission von solchem Er-dotierten Si konnte bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden, allerdings wird sie bei Raumtemperatur stark unterdrückt, dies wird „Quenching“ genannt. Für GaN konnte gezeigt werden, dass dieses Quenching aufgrund der großen Energielücke wesentlich kleiner ist als bei den konventionellen Halbleitern mit kleiner Bandlücke wie Si oder GaAs [STEC99a].

LEDs finden immer mehr Bedeutung in der Beleuchtungs- und Display-Technologie, z.B. in Flachbildschirmen oder der Gebäudebeleuchtung. Allerdings bringt das Mischen von roten, grünen und blauen LEDs, die heute im Allgemeinen auf verschiedenen Grundmaterialien basieren, Probleme bei der Integration der verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen elektrischen Anforderungen mit sich. LEDs auf GaN-Basis, die mit SE dotiert sind, könnten dieses Problem lösen. Tatsächlich wurde für entsprechend dotiertes GaN Lichtemission in allen drei Grundfarben beobachtet. So wurde rote Lichtemission mit Europium und Praseodym, blaue Lichtemission mit Thulium und grüne Emission mit Erbium realisiert, alle mit GaN als Basismaterial. Mischfarben konnten durch Mischung der inkorporierten SE erreicht werden. Diese Untersuchungen beschränken sich hauptsächlich auf GaN, welches während des Wachstums mit SE dotiert wurde. Interessant wäre natürlich auch eine Dotierung von GaN mit SE durch Ionenimplantation. Dadurch könnten auf dem gleichen GaN-Wafer kleinste Strukturen für LEDs oder Bildschirme integriert werden. Der Produktions- und Kostenaufwand könnte stark gesenkt werden im Vergleich zu den bisher verwendeten, sehr komplizierten LED-Schichtstrukturen. Untersuchungen zum Ausheilverhalten von GaN nach Implantation von SE und ihrer optischen Aktivierung sind also von großer technologischer Relevanz.

Kapitel 2

Die Methoden

2.1 Die PAC-Methode

Die PAC-Methode und deren Anwendung in der Festkörperphysik beruht auf der Hyperfeinwechselwirkung radioaktiver Sondenkerne mit einem magnetischen Feld oder einem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Ort der Sonde. In der vorliegenden Arbeit wurden nur elektrische Wechselwirkungen untersucht, und im Folgenden sollen auch nur diese betrachtet werden. Solche EFG können z.B. durch die Kristallstruktur des Wirtsgitters selber erzeugt werden. So wird in den Nitriden, wenn sich die Sonde auf einem substitutionellen Gitterplatz befindet, aufgrund der Symmetrie der Wurtzitstruktur ein axialsymmetrischer Feldgradient entlang der \hat{c} -Achse des Kristalls erwartet. Außerdem können EFG durch Defekte in der Umgebung der Sonde, wie Leerstellen oder angelagerte Zwischengitteratome erzeugt werden. Die Wechselwirkung bewirkt eine Änderung der Winkelkorrelation zweier von der Sonde ausgesandter γ -Quanten, die gemessen werden kann. Daraus können Schlüsse auf die Ladungsverteilung in unmittelbarer Umgebung der Sonde gezogen werden. Aus der Tatsache, dass der EFG mit dem Kehrwert der dritten Potenz des Abstandes zwischen Sonde und Defekt abnimmt, wird verständlich, dass nur Defekte in nächster Nachbarschaft der Sonde messbar zum EFG beitragen. Dies macht den mikroskopischen Charakter der Messmethode aus. So können die unmittelbare Umgebung der Sonde und eventuelle Veränderungen der Ladungsverteilung, z.B. bewirkt durch das Ausheilen eines Defektes im Zuge eines isochronen Ausheilprogramms, untersucht werden.

Die Theorie der Methode und Anwendungen in der Festkörperphysik sind z.B. in [SCHA92, FRAU65, BUTZ89] beschrieben. Hier sollen die Grundlagen nur kurz zusammengefasst werden.

2.1.1 Die Theorie

Die ungestörte Winkelkorrelation

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregter Kern ein γ -Quant emittiert, ist abhängig von dessen Emissionsrichtung relativ zum Kernspin I . Da der Spin eines Ensembles mehrerer Kerne normalerweise keine Vorzugsrichtung besitzt, ist die Aussendung von γ -Quanten einer radioaktiven Probe isotrop.

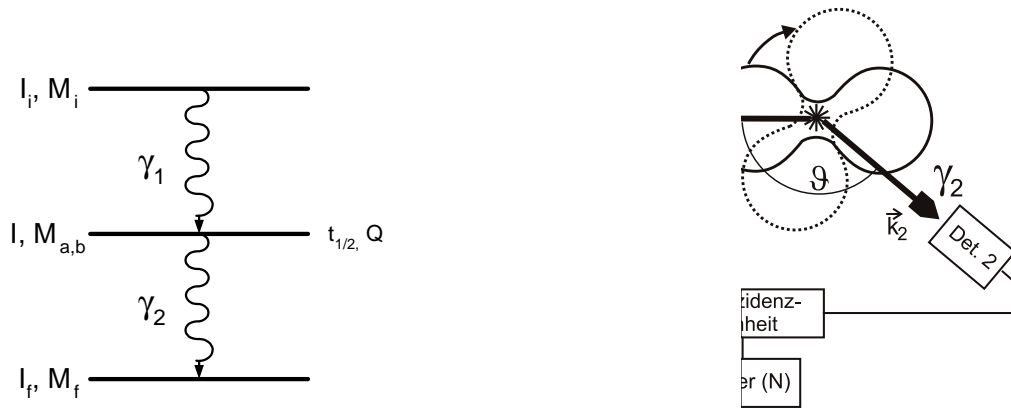


Abbildung 2.1: Zerfallskaskade, wie sie typischerweise für Winkelkorrelationsmessungen verwendet wird (links). Prinzip einer PAC-Messung (rechts).

In Winkelkorrelationsmessungen wird im Allgemeinen eine $\gamma\gamma$ -Kaskade ausgenutzt, wie sie in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Der Anfangszustand $|I_i, M_i\rangle$ zerfällt unter Emission von γ_1 in den Zwischenzustand $|I, M\rangle$ und dieser unter Emission von γ_2 in den Endzustand $|I_f, M_f\rangle$. Gemessen wird die Lebensdauer des Zwischenlevels durch koinzidente Messung von γ_1 und γ_2 . Durch den Nachweis von γ_1 in einer festen Richtung \vec{k}_1 wird ein Ensemble von Kernen ausgewählt, deren Spin gleich orientiert ist. Dies bewirkt eine ungleiche Besetzung der M -Unterniveaus des Zwischenzustands, und die Ausstrahlcharakteristik für γ_2 wird anisotrop bezüglich \vec{k}_1 . Für die Wahrscheinlichkeit einer Emission von γ_2 in Richtung \vec{k}_2 gilt

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

wobei \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 in den Übergangsmatrixelementen die Wechselwirkungsoperatoren für die Emission von γ_1 und γ_2 und $\sigma_{1,2}$ die Polarisation der γ -Quanten

darstellen. Berechnung der Matrixelemente und Ausführung der Summationen führt nach Frauenfelder zu folgender Winkelkorrelation [FRAU65]

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

Der Laufindex k kann die Werte $0 \leq k \leq \min(2I, l_1 + l'_1, l_2 + l'_2)$ annehmen, wobei I der Kernspin des Zwischenzustandes und $l_{1,2}$ bzw. $l'_{1,2}$ die Multipolaritäten der Übergänge darstellen. Dies folgt aus der Drehimpulserhaltung. Aufgrund der Paritätserhaltung kann k nur gerade Werte annehmen. Der Koeffizient $A_k(1)$ ist nur vom ersten und $A_k(2)$ nur vom zweiten Übergang abhängig. Für $I = 5/2$ und $l_{1,2}=1$ oder 2 , wie es für die in dieser Arbeit verwendeten Sonden (s. Abb. 2.5) gilt, ist $k_{max} = 4$.

Die Störung der Winkelkorrelation durch einen elektrischen Feldgradienten

Obige Betrachtung gilt nur, wenn sich die Besetzung der M -Unterstufen des Zwischenzustandes während seiner Lebensdauer nicht ändert. Dies ist jedoch nicht gegeben, wenn z.B. ein elektromagnetisches Feld am Ort des Kerns eine periodische Umbesetzung der M -Unterstufen bewirkt. Ein magnetisches Feld verursacht eine Larmorpräzession des magnetischen Momentes um die Richtung des magnetischen Feldes und somit eine Präzession der Ausstrahlcharakteristik (vgl. Abb. 2.1 rechts). Diese ist durch die periodische Änderung der Koinzidenzzählrate messbar, und es kann die Frequenz und die Stärke der Wechselwirkung bestimmt werden.

In Gleichung 2.1 wird diese Wechselwirkung durch den Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t)$ eingeführt

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

Daraus erhält man folgende allgemein gültige Form der zeitabhängigen $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation [FRAU65]

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(1)A_{k_2}(2) G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) \frac{Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} \quad (2.3)$$

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

$$G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_{M_a, M_b} (-1)^{2I+M_a+M_b} \sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)} \times \quad (2.4)$$

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

mit dem Zwischenzustand $|M_a\rangle$ direkt nach dem Aussenden von γ_1 und dem Zustand $|M_b\rangle$, aus dem γ_2 ausgesendet wird. Es gelten die Nebenbedingungen $k_i=0,2,\dots,\min(2I, l_i + l'_i)$ und $|N_i| \leq k_i$, wobei $N_i = M'_i - M_i$. Die Winkel θ_i und ϕ_i sind in Abbildung 2.2 definiert. $Y_{k_i}^{N_i}$ sind Kugelflächenfunktionen.

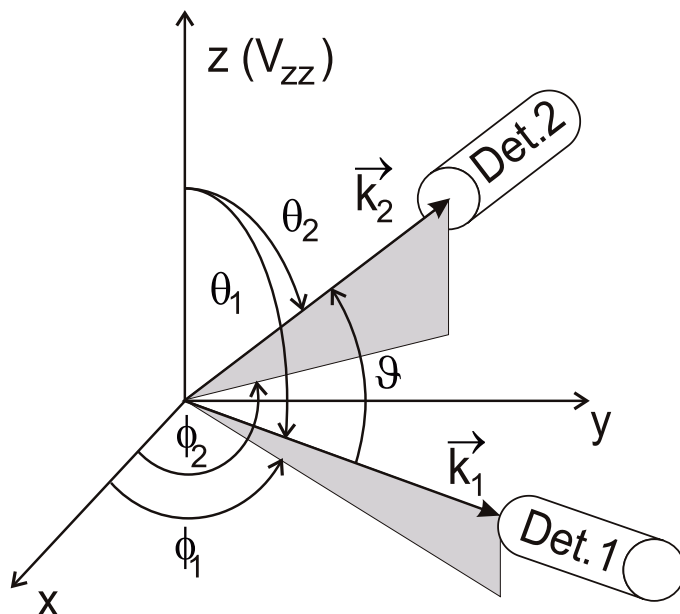


Abbildung 2.2: Allgemeines Koordinatensystem zur Beschreibung der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation. \vec{k}_1 und \vec{k}_2 bezeichnen die Emissionsrichtungen von γ_1 bzw. γ_2 .

In der vorliegenden Arbeit wird die Störung der Winkelkorrelation ausschließlich durch elektrische Quadrupolwechselwirkungen hervorgerufen. Der wechselwirkende Kern befindet sich in dem statischen Potential der ihn umgebenden Ladungsverteilung. Dieses Potential kann in Multipole entwickelt werden. Der erste Entwicklungsterm repräsentiert die Coulombenergie einer Punktladung im Feld. Er ist unabhängig von der Quantenzahl M und bewirkt deshalb keine Aufspaltung sondern nur eine Verschiebung der Unterniveaus. Der zweite Term verschwindet, da Kerne aufgrund der Paritätserhaltung kein beobachtbares elektrisches Dipolmoment besitzen. Der erste relevante Term ist somit der Quadrupolterm, der als Produkt zweier Tensoren zweiter Ordnung beschrieben werden kann

$$E_Q = \sum_{ij} Q_{ij} V_{ij}. \quad (2.5)$$

Q_{ij} ist der Operator für das Kernquadrupolmoment. Der Ausdruck 2.5 enthält auch den Wert Q , der im Allgemeinen Kernquadrupolmoment genannt wird. V_{ij} ist der Tensor des elektrischen Feldgradienten (EFG). Er ist die zweite partielle Ableitung des klassischen elektrostatischen Potentials Φ am Kernort

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (2.6)$$

Aus der Laplace Gleichung $\Delta \Phi = 0$ kann unter Ausschluss der Elektronen mit sphärischer Ladungsverteilung am Kernort (z.B. s-Elektronen), die keinen Beitrag zum EFG leisten, darauf geschlossen werden, dass V_{ij} spurlos ist ($\sum V_{ii} = 0$). Ein solcher Tensor kann durch eine geeignete Hauptachsentransformation diagonalisiert werden. Die Achsen werden im Allgemeinen so gewählt, dass $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. V_{ij} kann dann vollständig durch seine Hauptkomponente V_{zz} und den Asymmetrieparameter η

$$\eta := \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad \text{mit } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (2.7)$$

beschrieben werden. Aus $\sum V_{ii} = 0$ ergibt sich, dass für kubische Punktsymmetrie, wie sie in kubischen Kristallen vorliegt, in denen die Richtungen x, y und z äquivalent sind, keine Wechselwirkung auftritt. Im axialsymmetrischen Fall sind x und y äquivalent, und es folgt $\eta = 0$. Für geringere Symmetrien ist $V_{xx} \neq V_{yy}$ und η nimmt Werte zwischen null und eins an. V_{zz} wird normalerweise in den Einheiten V/cm² angegeben und hat eine Größenordnung von $10^{16} - 10^{18}$ V/cm² in Festkörpern.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem EFG lässt sich aus dem Hamiltonoperator

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_x^2 + I_y^2) \right\} \quad (2.8)$$

ableiten mit den Drehimpulsoperatoren I_z , I_x und I_y . Für den Spezialfall eines axialsymmetrischen EFG ($\eta = 0$) wird bei Wahl der z-Achse als Quantisierungsachse der Hamiltonoperator diagonal. Die Energieeigenwerte eines Kernzustandes mit Spin I und dessen z-Komponente M sind

$$E_M = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \{ 3M^2 - I(I+1) \} \quad (2.9)$$

und die Aufspaltung zwischen zwei Unterniveaus M und M' ist

$$E_M - E_{M'} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} 3|M^2 - M'^2| = 3|M^2 - M'^2| \hbar \omega_Q \quad (2.10)$$

mit der Quadrupolfrequenz

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}. \quad (2.11)$$

Die Aufspaltung eines Kernniveaus durch die Quadrupolwechselwirkung ist also abhängig vom Spin I des Zustandes. Die Niveaus für $\pm M$ bleiben entartet. Für ein Kernniveau mit $I = 5/2$ erhält man die Übergangsfrequenzen

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 6\omega_Q, \\ \omega_2 &= 12\omega_Q, \\ \omega_3 &= 18\omega_Q, \end{aligned} \quad (2.12)$$

(siehe auch Abb.2.3). Die minimale Übergangsfrequenz zweier M -Niveaus mit halbzahligen Spin ist

$$\omega_0 = \min_{M,M'} \left\{ \frac{|E_M - E_{M'}|}{\hbar} \right\} = 6\omega_Q \quad (2.13)$$

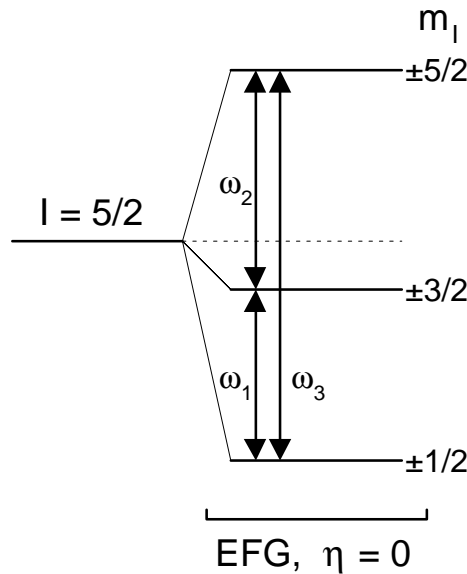


Abbildung 2.3: Energieaufspaltung eines $I = \frac{5}{2}$ Kernniveaus unter dem Einfluss einer axialsymmetrischen Quadrupolwechselwirkung [RUSK01].

Für Feldgradienten mit $\eta \neq 0$ muss der Hamiltonoperator im Allgemeinen numerisch diagonalisiert werden. Für den Fall $I = 5/2$ kann jedoch ein geschlosse-

ner Ausdruck für die Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit des Asymmetrieparameters η und der Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ω_Q angegeben werden [GERD69]. Bei einem axialsymmetrischen EFG ($\eta = 0$) gilt $\omega_n = n\omega_0$ mit $n = 1, 2, 3$. Mit den Gleichungen 2.11, 2.13 und 2.14 folgt

$$\nu_Q = \frac{20}{\pi}\omega_Q = \frac{10}{3\pi}\omega_0.$$

Die Aufspaltung eines $I = 5/2$ Zustandes in Abhängigkeit des Asymmetrieparameters η ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

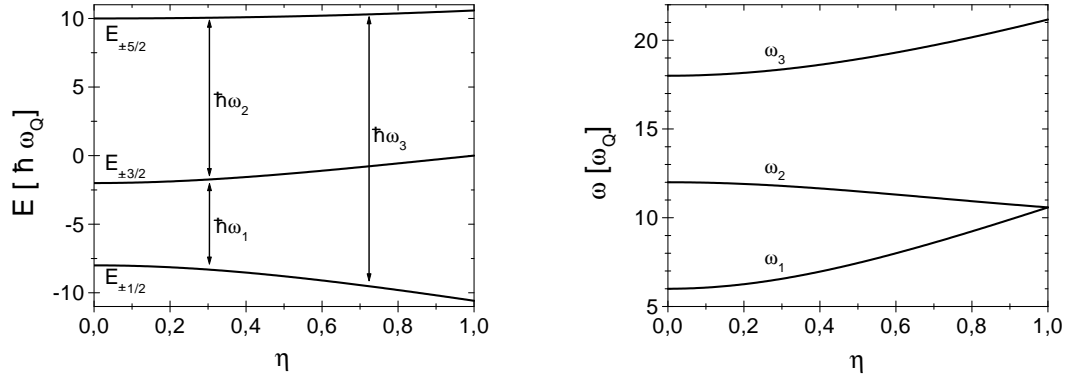


Abbildung 2.4: Aufspaltung eines $I = \frac{5}{2}$ Zwischenniveaus in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter η . Die Abhängigkeit der Energieeigenwerte E_M (links). Die Aufspaltung der zugehörigen Wechselwirkungsfrequenzen (rechts) [RISS00].

Meist wird statt ω_Q die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q angegeben

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}. \quad (2.14)$$

Für den Fall $I = 5/2$ kann die Gleichung 2.3 in die Form

$$W(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t) = 1 + A_{22} \cdot G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) \quad (2.15)$$

gebracht werden, mit

$$G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_n s_{kn} \left(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, \frac{A_{24}}{A_{22}}, \frac{A_{42}}{A_{22}}, \frac{A_{44}}{A_{22}} \right) \cos(n\omega_Q(\eta, V_{zz})t) \quad (2.16)$$

Die s_{kn} -Koeffizienten sind durch die Anisotropiekoeffizienten A_{kl} , den Asymmetrieparameter η und die Richtungen, in die γ -Quanten nachgewiesen werden

(Winkel definiert in Abb. 2.2), bestimmt. Sofern der EFG nicht axialsymmetrisch ist, muss die Störfunktion für jeden Wert von η neu berechnet werden.

Die Sonden ^{181}Hf und ^{111}In

Einige wichtige Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit eine radioaktive Quelle als PAC-Sonde eingesetzt werden kann:

- Der Kern muss über eine $\gamma\gamma$ -Kaskade zerfallen, deren Zwischenniveau eine Lebensdauer zwischen ungefähr 10 ns und einigen μs hat. Für kurze Beobachtungszeiträume wird die Anwendbarkeit durch die Zeitauflösung der Apparatur begrenzt. Bei zu langen Zeiträumen nimmt der Untergrund wegen der zufälligen Koinzidenzen zu.
- Die Anisotropiekoeffizienten A_{kl} sollten möglichst groß sein.
- Das Kernquadrupolmoment sollte so groß sein, dass die Wechselwirkungsfrequenz während des Beobachtungszeitraums, der durch die Lebensdauer des Zwischenniveaus vorgegeben ist, beobachtet werden kann.
- Die Energie der γ -Quanten sollte größer sein als etwa 100 keV, damit die Selbstabsorption in der Probe vernachlässigt werden kann. Die γ -Quanten sollten mit Szintillationsdetektoren gut nachgewiesen werden können.
- Die Lebensdauer des Mutterisotops sollte groß genug sein, um die Probenpräparation und evtl. längere Messreihen zu ermöglichen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die PAC-Sonden ^{181}Hf (^{181}Ta) und ^{111}In (^{111}Cd) verwendet, deren Zerfallsschemata und Kernparameter in Abbildung 2.5 dargestellt sind. Beim Vergleich der gemessenen EFG mit unterschiedlichen Sonden muss neben den unterschiedlichen Kernparametern auch die Polarisation der Elektronenhülle des Sondenatoms beachtet werden. Deshalb wird zur Berechnung von V_{zz} ein Korrekturfaktor eingeführt, der sogenannte Sternheimerfaktor $(1 - \gamma_\infty)$ [FEIO69]. Für die Berechnung der EFG wurden die Werte $(1 - \gamma_\infty^{Cd})=30$, $(1 - \gamma_\infty^{Ta})=62$ und $(1 - \gamma_\infty^{Ga})=11$ verwendet.

Hinsichtlich der oben genannten Kriterien handelt es sich bei den Sonden ^{181}Hf und ^{111}In um ideale PAC-Sonden, die häufig zu Untersuchungen in der Festkörperphysik genutzt werden. Besonders ^{111}In ist für die Untersuchungen in den Gruppe-III-Nitriden geeignet, da es selbst ein Gruppe-III-Element ist. In InN ist es sogar direkter Bestandteil des zu untersuchenden Materials und bewirkt somit keine

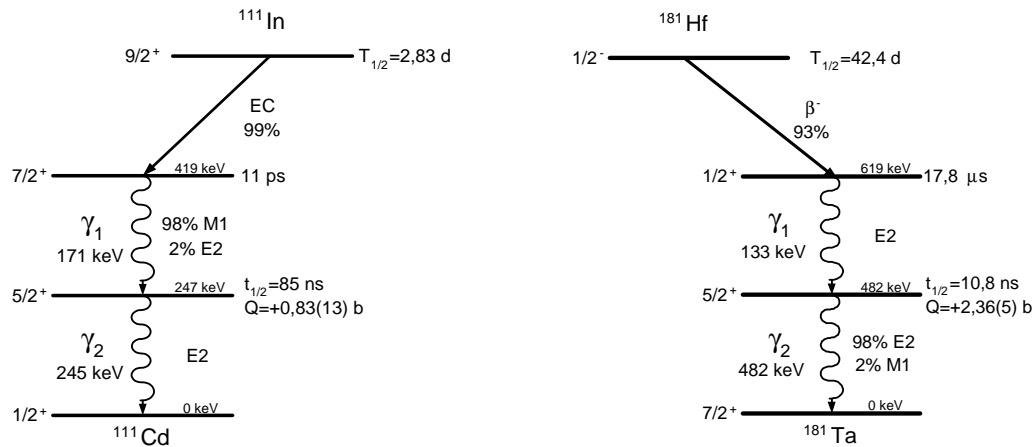


Abbildung 2.5: Zerfallsschemata der PAC-Sonden ^{111}In und ^{181}Hf .

zusätzliche Störung. In AlN und GaN ist die Störung minimal, denn In ist isoelektronisch zu Ga und Al. Die chemischen Eigenschaften sind ähnlich, und als einzige Störung treten die unterschiedlichen Atomradien auf. Die Untersuchung von ^{181}Hf in Gruppe-III-Nitriden ist wegen der ähnlichen Eigenschaften von Hf und den Elementen der Seltenen Erden interessant. Implantation und optische Aktivierung von Seltenen Erden in GaN wurden viel untersucht. Die PAC-Studien mit der Sonde ^{181}Hf können wichtige Informationen zum Implantations- und Ausheilverhalten liefern (s. auch Kapitel 6).

2.1.2 Der Aufbau der Messapparatur

Für die Messungen dieser Arbeit wurde hauptsächlich eine 4-Detektoranlage verwendet, die im Folgenden beschrieben wird. Für Raumtemperaturmessungen wurde ein Probenhalter entwickelt, der fest mit den Detektoren verbunden ist und eine genaue Justierung der Probe ermöglicht. Für temperaturabhängige Messungen standen ein Graphitheizer-Ofen und ein Kryo-Refrigerator zur Verfügung, welche die Temperatur über mehrere Stunden bis Tage konstant halten können. Sie können in der Mitte zwischen den vier Detektoren eingebaut werden.

Die Messapparatur

Den Aufbau der verwendeten 4-Detektoranlage zeigt Abbildung 2.6. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage befindet sich in [KOCH92]. Die Apparatur besteht aus vier BaF_2 Szintillationsdetektoren, die in einem Winkel von 90° zueinander

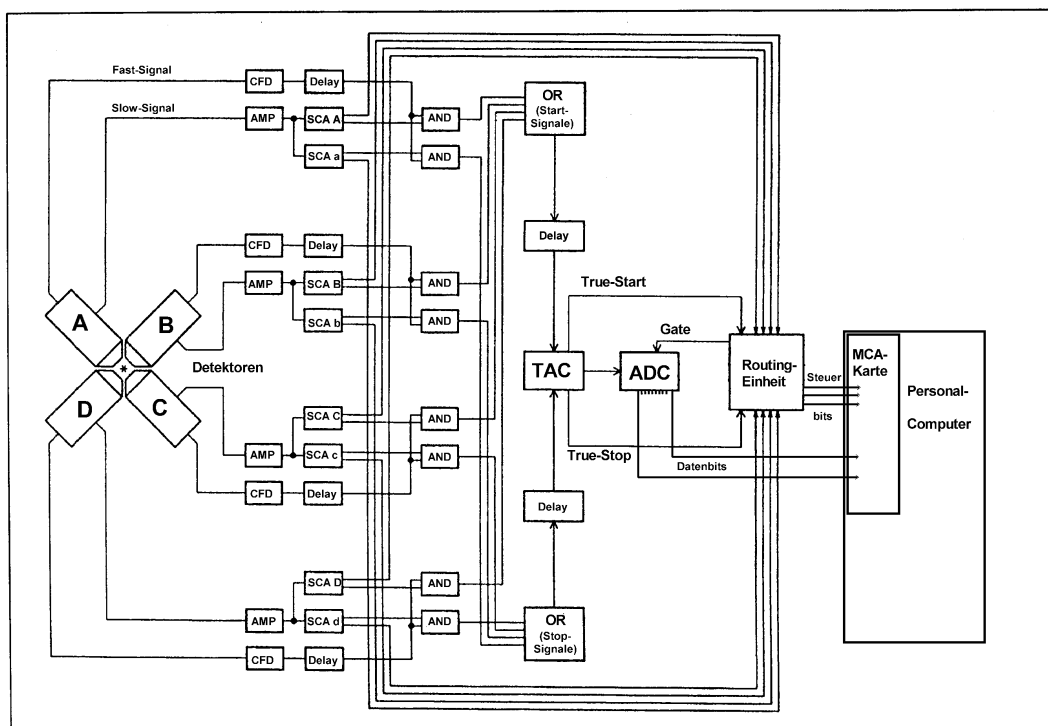


Abbildung 2.6: Aufbau der 4-Detektor-Apparatur

in einer Ebene angeordnet sind. Um einen möglichst kleinen Abstand zwischen Probe und Detektoren zu gewährleisten sind die BaF_2 -Kristalle wie ein Kegelstumpf zugeschnitten, mit einem Durchmesser der Basisfläche von 44 mm, einem Durchmesser der vorderen Fläche von 15 mm und einer Kristalldicke von 20 mm. Den Szintillationskristallen sind Photomultiplier (PM) und eine „fast-slow“ Koinzidenzelektronik angeschlossen.

Das Zeit(fast)-Signal wird an der neunten Dynode des PM abgegriffen, verzögert und in einem CFD (Constant Fraction Discriminator) in einen Normpuls umgewandelt. Das dazugehörige Energie(slow)-Signal wird an der Anode abgegriffen, verstärkt und die Start- und Stoplinien der verwendeten PAC-Sonde in zwei Einkanaldiskriminatoren (SCA) ausgewählt. Die fast und slow Signale werden bereits dann durch ein elektronisches AND-Gatter auf ihre Koinzidenz hin überprüft. Über zwei OR-Gatter werden die Start- und Stoppsignale der vier Detektoren auf die jeweiligen Eingänge des TAC (Time to Amplitude Converter) gegeben, wo die Zeit zwischen der Aussendung von γ_1 und γ_2 gemessen wird. Das TAC-Ausgangssignal wird in einem ADC (Analog to Digital Converter) digitalisiert und zum MCA (Multichannel Analysier) weitergeleitet, wenn ein entsprechendes Gatesignal vorliegt. Dieses Gate liefert die Routing Einheit. Ihr werden alle

SCA-Signale zugeführt. Wenn eine gewünschte Koinzidenz auftritt, sendet sie das Gatesignal und sorgt dafür, dass das Ereignis einem von acht Lebensdauerspektren entsprechend der angesprochenen Detektorkombination zugeordnet wird. Es werden jeweils vier Spektren aufgenommen mit Start- und Stopdetektor in einem Winkel von 90° bzw. 180° .

Der PAC-Ofen

Der verwendete PAC-Ofen ist in [SCHU93] genau beschrieben. Ein Graphitheizer mit der Form eines geschlitzten Rohrs befindet sich innerhalb einer Ofenkammer, welche evakuiert werden kann und zum Schutz der Detektoren von außen mit Wasser gekühlt wird. Durch den Graphitheizer wird ein bestimmter Strom geschickt, der eine Aufheizung bewirkt. Die Probe wird senkrecht auf einem Quarzglasröhrchen befestigt, in welches zu diesem Zweck eine Ausbuchtung gefräst wurde. Das Glasröhrchen wird dann in den Graphitheizer eingeführt und berührt die Spitze eines Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelementes, welches zum Einsatz von Raumtemperatur bis etwa 1100°C geeignet ist. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Steuercomputer [WEIN93]. Zum besseren thermischen Kontakt zwischen dem Thermoelement und der Probe wurde in die Ofenkammer etwas Stickstoff eingelassen. Obwohl die relative Temperaturänderung innerhalb einer Messung sehr klein bleibt ($< 0,5^\circ\text{C}$), ist der Absolutwert der Temperatur mit einem großen Fehler behaftet (wahrscheinlich $> 20^\circ\text{C}$). Dieser beruht auf dem Abstand des Probenortes zum Thermoelement und des unzureichenden thermischen Kontakts. Besonders groß ist der Hitzegradient im Graphitröhrchen bei hohen Temperaturen. Für die Auswertung der hier durchgeführten Messungen ist die absolute Temperatur jedoch weniger wichtig. Es wird vor allem die relative Temperaturänderung betrachtet.

Der Kryo-Refrigator

Für die Messungen unterhalb der Raumtemperatur wurde ein Kryo-Refrigator der Firma Leybold-Heraeus verwendet. Er beruht auf einem geschlossenen Heliumzyklus. In dem Prozess wird in isobaren und isochoren Einzelschritten Helium bei hohem Druck von einem Kompressor an einen Kaltkopf geführt. Dieser wird durch die Expansion des Heliums gekühlt. Das Helium wird bei niedrigem Druck zurück zum Kompressor geleitet [LEYB]. Die Probe wird zum besseren thermischen Kontakt in eine Kupferfolie eingeschlagen und senkrecht in einen Probenhalter aus Kupfer eingebaut. Dieser wird durch ein Aluminiumröhrchen nach außen gegen Wärmestrahlung abgeschirmt. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe einer speziellen Temperaturmessdiode, die durch Widerstandsmessung Temperaturen zwischen 1,4 und 475 K bestimmen kann. Die Diode wurde direkt

am Probenhalter mit Kryofett befestigt und mit Teflonband nach außen abgeschirmt. Die Zuleitungskabel der Diode wurden durch mehrere Umwicklungen um den Kaltkopf gekühlt. Die tiefste Temperatur, die mit diesem Aufbau erreicht wurde, betrug ca. 16,5 K. Höhere Temperaturen konnten mit Hilfe einer Stromheizung realisiert werden.

2.1.3 Die Datenanalyse

Die Berechnung der R-Werte

Theoretisch können mit einem Aufbau aus vier Detektoren bis zu zwölf Lebensdauerspektren mit unterschiedlichen Kombinationen von Start- und Stopdetektoren aufgenommen werden. In unserem Fall werden davon nur acht Spektren verwendet, jeweils vier, bei denen die zwei Detektoren in 180° bzw. 90° zueinander stehen. Diese Spektren werden in geeigneter Weise miteinander verrechnet, um die sogenannten R-Werte, die eigentlichen PAC-Spektren, zu bilden.

Die Zählrate in den einzelnen Koinzidenzspektren mit dem Winkel ϑ zwischen den zwei angesprochenen Detektoren ist:

$$N(\vartheta, t) = D \cdot (N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot W(\vartheta, t) + Z). \quad (2.17)$$

Dabei beschreibt die e-Funktion den exponentiellen Zerfall der Sonde mit der Zählrate N_0 im Zeitnullpunkt und der Lebensdauer τ des Zwischenniveaus. Diese Lebensdauerkurve ist mit der Winkelkorrelationsfunktion $W(\vartheta, t)$ moduliert. Z ist der konstante Untergrund der zufälligen Koinzidenzen und D ein Dejustierungsfaktor. Er berücksichtigt die Dejustierung der Probe relativ zu den Detektoren sowie eine richtungsabhängige Absorption von γ -Quanten in der ausgedehnten Probe. Der Dejustierungsfaktor D wird aus dem Verhältnis der Zufälligenzählraten ermittelt. Die Zufälligenzählrate kann entweder in einem Teil des Spektrums bestimmt werden, in dem die echten Koinzidenzen keine Rolle mehr spielen, also entweder vor dem Zeitnullpunkt oder ganz am Ende des Spektrums oder wie hier geschehen, durch einen Fit der Lebensdauerkurve an das Spektrum. Zur Kontrolle dieser Bereinigung der Einzelspektren wird die wechselwirkungsfreie Größe A_0 gebildet, deren halblogarithmische Darstellung nach der Zählratenkorrektur eine Gerade ergibt

$$A_0(t) = \frac{2N(90^\circ, t) + N(180^\circ, t)}{3} = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2.18)$$

Aus den untergrundkorrigierten Einzelspektren wurde dann der sogenannte R-Wert nach

$$R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2 \cdot N(90^\circ, t)} \quad (2.19)$$

gebildet. Eine Diskussion über verschiedene Methoden zur Bildung des R-Werts befindet sich in [AREN80]. Für polykristalline Proben ist aufgrund der statistischen Orientierung der einzelnen Kristallite neben \vec{k}_1 keine andere Richtung ausgezeichnet. Die Zylindersymmetrie um \vec{k}_1 bleibt erhalten, und die Winkelkorrelation hängt nur vom Winkel ϑ zwischen \vec{k}_1 und \vec{k}_2 ab. Es gilt unter Vernachlässigung des A_{44} -Terms und ohne Korrektur der Zufälligenzählrate

$$N(\vartheta, t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} (1 + A_{22} G_{22}(t) \cdot P_2(\cos \vartheta)). \quad (2.20)$$

Mit

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

folgt daraus

$$R(t) = A_{22} G_{22}(t). \quad (2.21)$$

Die Größe $R(t)$ enthält also nur noch den gewünschten Störfaktor. Wird von allen 180° - und 90° -Spektren das geometrische Mittel gebildet, so fallen neben dem exponentiellen Term für die Lebensdauer bei der R-Wert-Bildung auch die Ansprechwahrscheinlichkeit und der Raumwinkel jedes einzelnen Detektors heraus.

Für einkristalline Proben erhält man analog

$$N(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} (1 + A_{22} G(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t)), \quad (2.22)$$

mit $G(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t)$ definiert wie in 2.16. Für ^{111}In ist jedoch

$$s_n(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t/\theta_1 = 90^\circ) = -\frac{1}{2} s_n(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2, t/\theta_2 = 180^\circ).$$

Deshalb gilt in diesem Fall ebenfalls Gleichung 2.21. Für Messungen mit dem Isotop ^{181}Hf gilt sie nur näherungsweise, da A_{44} nicht vernachlässigbar ist.

Die Anpassung der Störfunktion an die Daten

Oft besteht die Störfunktion aus unterschiedlichen Anteilen f_i , da Teilmengen der Sondenatome unterschiedlichen Wechselwirkungen unterliegen können. Die Anteile werden auf eins normiert,

$$\sum_i f_i = 1.$$

Die Störfunktion, die den experimentellen Daten angepasst wird, hat dann die Form

$$G(t) = \sum_i f_i \cdot G_i(t), \quad (2.23)$$

wobei $G_i(t)$ die Störfunktionen für die folgenden möglichen Anteile der Sondenatome beschreibt:

- Anteil f_1 , der einem axialsymmetrischen EFG unterliegt mit der minimalen Übergangsfrequenz ω_0 (s. Gleichung 2.13):

$$G_1(t) = \sum_{n=0}^3 s_n \cdot \cos(n\omega_0 t),$$

- Anteil f_2 , der einer lorentzförmigen Verteilung axialsymmetrischer EFG unterliegt, die durch eine mittlere Frequenz $\bar{\omega}$ und die Breite δ gekennzeichnet ist. Dies führt zu einer Dämpfung des Wechselwirkungsmusters:

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^3 s_n \cdot \cos(n\bar{\omega}t) \cdot e^{-\bar{\omega}\delta t},$$

- Anteil f_3 , der einem nicht axialsymmetrischen EFG unterliegt, evtl. mit einer Verteilung:

$$G_3(t) = \sum_{n=0}^3 s_n(\eta) \cdot \cos(\omega_n(\eta)t) \cdot e^{-\omega_n(\eta)\delta' t},$$

- Anteil f_4 , der einem schwachen EFG unterliegt ($\bar{\omega}=0$ MHz):

$$G_4(t) = \sum_{n=0}^3 s_n \cdot e^{-n\delta'' t},$$

- Anteil f_5 , der einem sehr hohen EFG unterliegt, der zu groß ist für die Zeitauflösung der Apparatur. Die Störfunktion fällt auf ein fünftel der Anisotropie A_{22} , den sogenannten Hardcore-Wert, ab:

$$G_5(t) = \frac{1}{5},$$

- Anteil f_6 , der keiner Wechselwirkung unterliegt:

$$G_6(t) = 1.$$

Die Anpassung der theoretischen Störfunktion an die experimentellen R -Wertspektren erfolgt mit dem Programm NNfit [BARR92, BARR93] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Es berechnet den Hamiltonoperator, diagonalisiert ihn numerisch und bestimmt die Winkelkorrelation $W(\vartheta, t)$ für drei in einer Ebene liegende Detektoren. Dazu wird die gesamte Störfunktion bis zum Term G_{44} bestimmt. $R(t)$ wird dann nach Gleichung 2.19 gebildet. Die Zeitauflösung der Apparatur wird durch die Faltung der theoretischen Funktion mit einer prompten gaußförmigen Kurve berücksichtigt. Für den Fit können bis zu sieben unabhängige Anteile für die Quadrupolwechselwirkung angenommen werden. Die anpassbaren Parameter sind die Anteile f_i , die Frequenz ω_0 und ihre Dämpfung δ , der Asymmetrieparameter η sowie die Winkel des EFG relativ zum Startdetektor. Es können auch magnetische und kombinierte Wechselwirkungen behandelt werden.

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

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

Die apparative Anisotropie

Die theoretischen Anisotropiekoeffizienten der Kernzerfälle gelten nur für punktförmige Detektoren und müssen entsprechend der Geometrie der Detektoren korrigiert werden. Durch die Integration der Detektoren über einen bestimmten Raumwinkel wird die Anisotropie geschwächt. Sie ist u.a. vom Abstand der Probe zum Detektor abhängig. Es gilt

$$A_{kl}^{app} = A_{kl} \cdot Q_{kl} \quad (2.24)$$

mit

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

Die Dämpfungskoeffizienten sind numerisch berechenbar nach [YATE65]:

$$Q_k = \frac{\int_0^\alpha P_k(\cos \beta) \cdot \varepsilon(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta}{\int_0^\alpha \varepsilon(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta}, \quad (2.25)$$

mit dem Winkel β zwischen der Emissionsrichtung des γ -Quants und der Detektorachse. Der maximal mögliche Winkel ist α . $\varepsilon(\beta)$ ist die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors für einen bestimmten Eintrittswinkel des γ -Quants.

Die apparativen Anisotropiekoeffizienten der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur wurden mit Hilfe von Monte Carlo Simulationen bestimmt [KNIC94]. Für einzelne zufallsgenerierte γ -Quanten einer festen Energie wird berechnet, ob sie zum Photopeak beitragen oder durch Comptoneffekt oder Paarbildung absorbiert wurden. Die Abschwächungskoeffizienten werden dann durch Summation über die simulierten Einzelprozesse bestimmt. Die so bestimmten apparativen Anisotropiekoeffizienten für die Sonden ^{181}Hf und ^{111}In für die in dieser Arbeit verwendete 4-Detektoranlage sind in Abbildung 2.7 als Funktion des Probe-Detektorabstands aufgetragen.

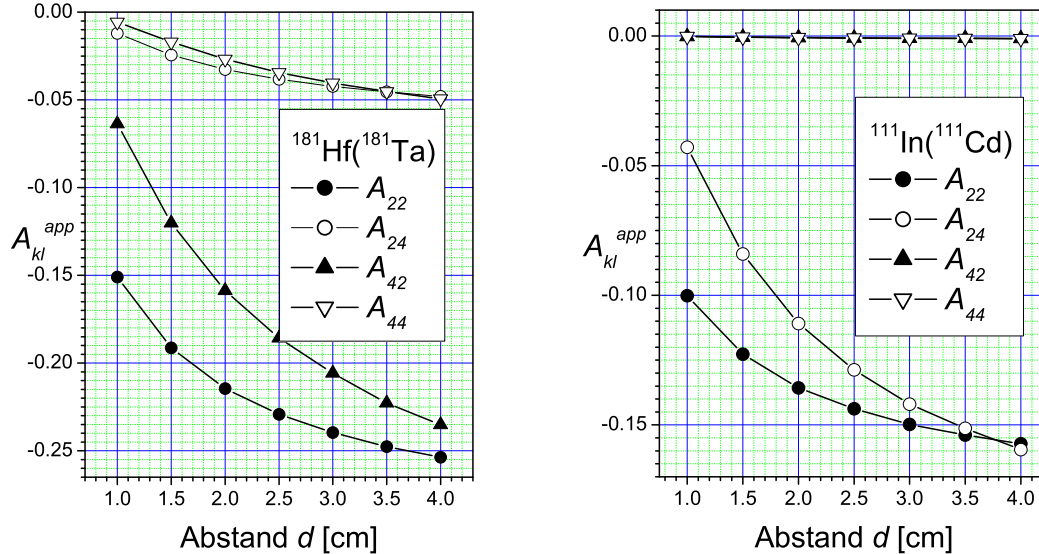


Abbildung 2.7: Apparative Anisotropiekoeffizienten A_{kl}^{app} der 4-Detektor-Apparatur für die Sonden ^{181}Hf (^{181}Ta) und ^{111}In (^{111}Cd) in Abhängigkeit des Probe-Detektor-Abstandes.

Für die Sonde ^{111}In wurden die apparativen Anisotropiekoeffizienten A_{22}

im Raumtemperaturprobenhalter, im PAC-Ofen und im Kryostaten gemessen [RUSK01]. Dazu wurde eine Silberfolie am Bonner Isochron-Zyklotron für einige Minuten mit α -Teilchen der Energie 33 MeV bestrahlt und anschließend in der RTA für 120 s bei 500°C ausgeheilt. Durch die Reaktion $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ wurde die Sonde ^{111}In hergestellt. Der Temperschnitt diente dem Ausheilen der Strahlenschäden und dem Einbau der Sonden auf kubischen Gitterplätzen. Die Sonden unterliegen also keiner Wechselwirkung, und bei gutem Ausheilen der Silberfolie zeigt das PAC-Spektrum eine flache Linie bei der Anisotropie A_{22} . Durch die vermehrte Streuung an den Außenverkleidungen und dem Probenhalter im PAC-Ofen und Kryostaten ist die effektive Anisotropie kleiner als im Raumtemperaturprobenhalter. Für diesen wurde eine gute Übereinstimmung mit den berechneten A_{22} aus Abbildung 2.7 gemessen. Die erhaltenen Spektren wurden unter Verwendung der berechneten Anisotropiekoeffizienten mit einer multiplikativen Konstante α gefittet. Aus dieser Konstanten und den angenommenen Anisotropiekoeffizienten können dann die effektiven Anisotropiekoeffizienten berechnet werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

| | d | $A_{22}^{erw.}$ | α | $A_{22}^{gem.}$ |
|----------|-------|-----------------|----------|-----------------|
| Ofen | 14 mm | -0,1230 | 0,818736 | -0,1007 |
| Kryostat | 10 mm | -0,0980 | 0,796426 | -0,0780 |

Tabelle 2.1: Durch Messung von ^{111}In in Silber ermittelte effektive Anisotropiekoeffizienten für Messungen im Ofen und im Kryostaten mit dem Probe-Detektor-Abstand d .

Für die Messungen mit der Sonde ^{181}Hf im PAC-Ofen und Kryostaten wurden die Spektren mit Hilfe einer multiplikativen Konstante angepasst und diese zur Auswertung der gesamten Messreihe festgehalten.

Orientierungsmessungen

Durch einen EFG im Einkristall ist im Gegensatz zu einer polykristallinen Probe eine weitere Raumrichtung neben der Emissionsrichtung von γ_1 ausgezeichnet. Die Zylindersymmetrie des Systems ist damit aufgehoben. Die Störfunktion hängt dann von der Orientierung der Detektoren relativ zu den Kristallachsen ab. Die Lage der Symmetrieachse eines axialsymmetrischen EFG kann in einem Einkristall also durch Orientierungsmessungen bestimmt werden. Für einen axialsymmetrischen EFG sind alle Informationen über die Richtung des EFG in den s_{kn} -Koeffizienten (Gleichung 2.16) enthalten. Durch eine Fourieranalyse eines PAC-Spektrums erhält man eine Darstellung der relativen Amplituden s_{kn}

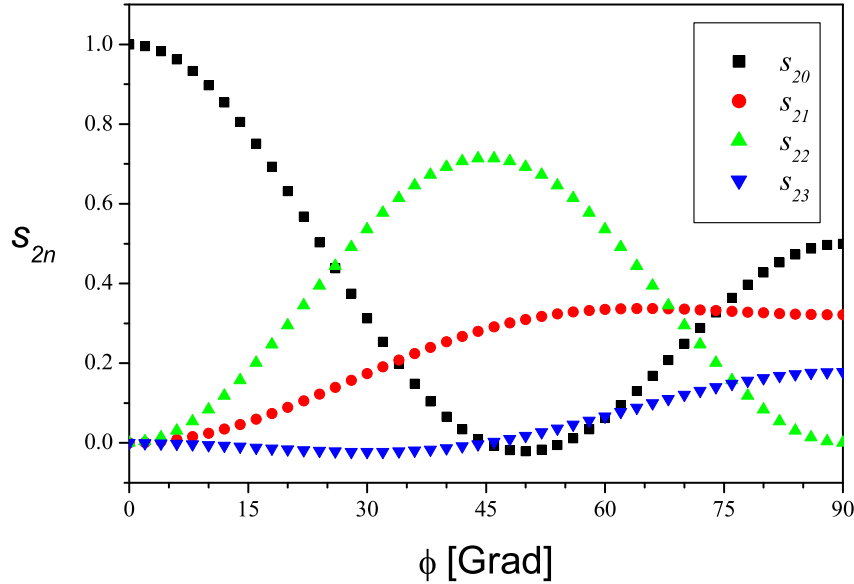


Abbildung 2.8: s_{2n} -Koeffizienten für unterschiedliche Orientierungen eines axialsymmetrischen EFG in der Detektorebene. Zu sehen ist der Beitrag der einzelnen s_{2n} -Koeffizienten und damit der Wechselwirkungsfrequenzen ω_n zum PAC-Spektrum. Der Winkel ϕ ist der Winkel zwischen EFG und Startdetektor.

als Funktion der Wechselwirkungsfrequenz. Für einen axialsymmetrischen EFG, bei dem die Frequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 aus Gleichungen 2.12 ein Verhältnis von 1:2:3 zueinander haben, sind in Abbildung 2.8 die s_{2n} -Koeffizienten als Funktion des Winkel ϕ dargestellt. Dabei ist ϕ der Winkel zwischen dem EFG und dem Startdetektor, und es wurde angenommen, dass der EFG in der Detektorebene liegt. s_{20} bestimmt den Hardcore und s_{21} bis s_{23} die Anteile der drei Wechselwirkungsfrequenzen ω_n . Es ist deutlich zu sehen, dass für $\phi = 0$ keine Frequenz im Spektrum zu sehen ist, der Hardcore beträgt eins. Für kleine ϕ ($\phi < 60^\circ$) überwiegt ω_2 . Für größere ϕ ($\phi > 60^\circ$) nimmt der Einfluss von ω_2 ab und ω_1 und ω_3 nehmen zu. Bei $\phi = 90^\circ$ überwiegt ω_1 .

In den Gruppe-III-Nitriden ist der erwartete Gitterfeldgradient entlang der \hat{c} -Achse des Wurtzitgitters ausgerichtet. Diese Orientierung wurde in Messungen mit drei verschiedenen Geometrien überprüft. Diese sind in Abbildung 2.9 dargestellt. In der Raghavangeometrie liegt die Oberflächennormale und damit der erwartete EFG in der Detektorebene in einem Winkel von 45° zu den Startdetektoren. Weitere Messungen wurden mit der \hat{c} -Achse auf den Startdetektor zeigend

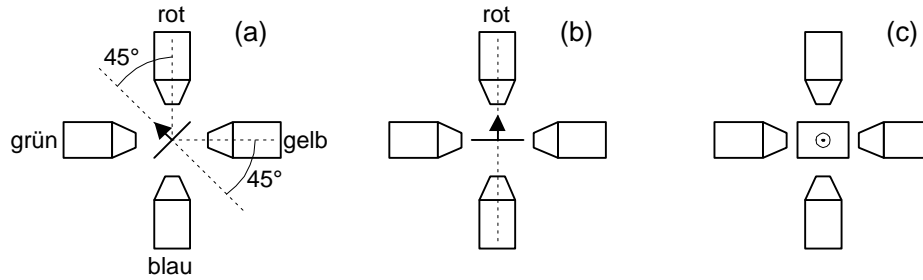


Abbildung 2.9: Unterschiedliche verwendete Orientierungen des Feldgradienten V_{zz} (\uparrow) relativ zum Detektorsystem: Raghavan-Geometrie (a), auf Startdetektor (b) und senkrecht zur Detektorebene (c) [RUSK01].

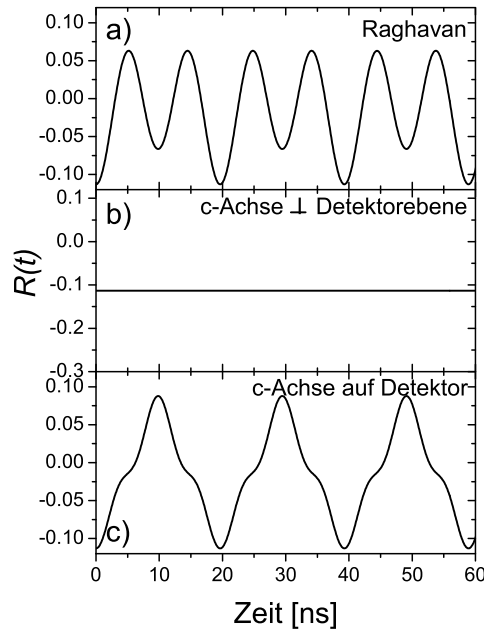


Abbildung 2.10: Simulation der PAC-Spektren für unterschiedliche Orientierungen des Feldgradienten V_{zz} (\uparrow) relativ zum Detektorsystem (vgl. Abb. 2.9): Raghavan-Geometrie (a), auf Startdetektor (b) und senkrecht zur Detektorebene (c).

und mit der \hat{c} -Achse senkrecht zur Detektorebene aufgenommen. Simulationen der PAC-Spektren für diese Geometrien für einen axialsymmetrischen EFG mit $\omega_1 = 300$ Mrad/s sind in Abbildung 2.10 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in Raghavangeometrie die Wechselwirkungsfrequenz ω_2 überwiegt. Mit dem

EFG senkrecht zum Detektor ist vor allem ω_1 sichtbar. Zeigt der EFG auf den Startdetektor, so ist keine Wechselwirkung zu beobachten. Bei der Auswertung der Spektren ist darauf zu achten, dass bei vier Detektoren jeweils zwei Startdetektoren entweder in 180° oder 90° zueinander stehen. Zeigt der EFG auf einen Startdetektor, so steht er gleichzeitig in 90° zu zwei anderen Detektoren. Um die typische flache Linie wie in Abbildung 2.9b zu erhalten, wurden nur vier der sonst acht Spektren verwendet. Es werden nur zwei Detektoren als Startdetektor verwendet, deren Verbindungslinie parallel zur Richtung des EFG liegt. Für den Fall in Abbildung 2.9, bei dem die \hat{c} -Achse der Probe und damit der EFG auf den roten Detektor zeigt, werden die START/STOP-Kombinationen (rot/blau | rot/grün und blau/rot | blau/gelb) verwendet. Für die Kombinationen (gelb/grün | gelb/blau und grün/gelb | grün/rot) wird die Frequenz ω_1 beobachtet, allerdings mit einer auf die Hälfte verringerten Amplitude verglichen mit der Geometrie, in der die \hat{c} -Achse senkrecht zur Detektorebene steht.

2.1.4 Das Punktladungsmodell

Das Punktladungsmodell wird zur Abschätzung von EFG verwendet. Eine Beschreibung geben z.B. Schatz und Weidinger in [SCHA92]. Normalerweise werden die gemessenen EFG durch zwei Anteile beschrieben:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty)V_{zz}^{ion} + (1 - R)V_{zz}^{el}, \quad (2.26)$$

wobei der Gitteranteil V_{zz}^{ion} von den Ionenrümpfen erzeugt wird und der elektronische Anteil V_{zz}^{el} die nicht sphärische Verteilung der Leitungselektronen innerhalb der zu berechnenden Zelle beschreibt. Die Verstärkungsfaktoren $(1 - \gamma_\infty)$ und $(1 - R)$ beschreiben die Polarisation der Elektronenhülle um den radioaktiven Sondenkern. Der Faktor $(1 - \gamma_\infty)$ wird Sternheimerfaktor genannt. Er kann auf Basis von Hartree-Fock-Wellenfunktionen für die Hüllenelektronen berechnet werden. Die Rechnungen gehen allerdings davon aus, dass sich die Quellen des EFG außerhalb der Elektronenhülle im Unendlichen befinden. Diese Voraussetzung ist im Festkörper nur begrenzt erfüllt. Werte für $(1 - \gamma_\infty)$ liegen in der Größenordnung 10 bis 100 [FEIO69]. Während für die Berechnung von V_{zz}^{el} die Wellenfunktionen aller Elektronen bekannt sein müssen, sind diese für die Berechnung von V_{zz}^{ion} weniger relevant. V_{zz}^{ion} kann leicht berechnet werden, wenn die Gitterionen durch Punktladungen repräsentiert werden. Dabei müssen die Beiträge aller Gitteratome außer dem Aufpunkt aufsummiert werden. Der EFG-Tensor ist als die zweite

Ableitung des Potentials Φ am Punkt r definiert:

$$\Phi(r) = \int \frac{\rho(r')d^3r'}{|r - r'|} \quad (2.27)$$

mit der Ladungsdichte $\rho(r)$. Der gesamte Feldgradienttensor lautet dann [SCHA92]

$$V_{\alpha\beta}^{ion} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq 0} \frac{1}{r_i^5} \begin{pmatrix} 3x_i^2 - r_i^2 & 3x_i y_i & 3x_i z_i \\ 3x_i y_i & 3y_i^2 - r_i^2 & 3y_i z_i \\ 3x_i z_i & 3y_i z_i & 3z_i^2 - r_i^2 \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

mit dem Vektor \vec{r}_i vom Aufatom zur Punktladung i .

Diese Summen werden in geeigneter Weise umgeformt und durchgeführt [DEWE61]. Ein Problem stellt dabei ihre schlechte Konvergenz dar.

Das Punktladungsmodell wurde zur Bestimmung von V_{zz}^{ion} in ionischen Kristallen und in Metallen entwickelt. Es geht davon aus, dass in Metallen der EFG von den positiv geladenen Rumpfonen des Gitters erzeugt wird, während die Leitungselektronen eine gleichmäßig verteilte Hintergrundladung bilden, die keinen EFG erzeugen. Ionenkristalle werden in Untergitter aufgeteilt, auf deren Gitterpunkten Ionen gleicher Ladung sind. Ihre Beiträge zum EFG werden schließlich addiert.

Die Berechnungen der EFG wurden in dieser Arbeit mit Hilfe eines FORTRAN-Programms durchgeführt, welches von Aßmann [ASSM85] genauer beschrieben wird. Es berechnet Feldgradienten für beliebige Gitter und an einem frei wählbaren Punkt. Die Gruppe-III-Nitride haben einen sehr großen ionischen Anteil an der Bindung und wurden deswegen für die hier durchgeführten Rechnungen wie ein ionischer Kristall mit der Ladung (+1) für das Kation und (-1) für das Anion betrachtet.

2.2 Die RBS/Channeling-Methode

2.2.1 Die RBS-Methode

Die Analyse durch Rückstreuung von Ionen, bekannt unter dem Namen RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), erlaubt die Bestimmung des Tiefenprofils der Elementverteilung einer Probe bis in eine Tiefe von einigen zehn Nanometern bis zu einigen Mikrometern. Ein monoenergetischer Ionenstrahl trifft auf die Probe. Die rückgestreuten Ionen werden unter einem bestimmten Winkel detektiert. Ihre Energie ist dabei charakteristisch für die Masse und die Tiefe des streuenden Targetatomkerns. Durch eine Ausrichtung einkristalliner Proben entlang bestimmter Kristallrichtungen kann in sogenannten Channeling-Experimenten auch die Kristallqualität und der Gitterplatz von Fremdatomen bestimmt werden.

Die Methode basiert auf zwei Prinzipien:

- Der elastischen (Rutherford-) Streuung von Atomkernen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung.
- Dem Energieverlust der Teilchen beim Durchgang durch Materie.

2.2.1.1 Das Prinzip der Rückstreuung

Ein Ion mit der Masse M_1 und der Ladung Z_1 trifft auf einen Targetkern der Masse M_2 und der Ladung Z_2 (Abb. 2.11). Es wird unter dem Winkel θ mit der Energie E_1 rückgestreut, die kleiner ist als die Energie E_0 vor der Streuung, da beim Stoß die Rückstoßenergie E_r auf die Masse M_2 übertragen wird. Dabei gilt die Einschränkung, dass $M_1 < M_2$ ist, da sonst keine Rückstreuung auftritt.

Solange die Energie beim Stoß noch nicht so groß ist, dass Kernkräfte zum Tragen kommen, wirkt zwischen den zwei Atomkernen nur die Coulomb-Kraft. Das Verhältnis der Projektilenergie E_1 nach der Streuung zur Energie E_0 vor der Streuung definiert den sogenannten kinematischen Faktor K

$$K := \frac{E_1}{E_0}. \quad (2.29)$$

Dieser lässt sich aus dem Energie- und Impulserhaltungssatz für den elastischen Stoß berechnen

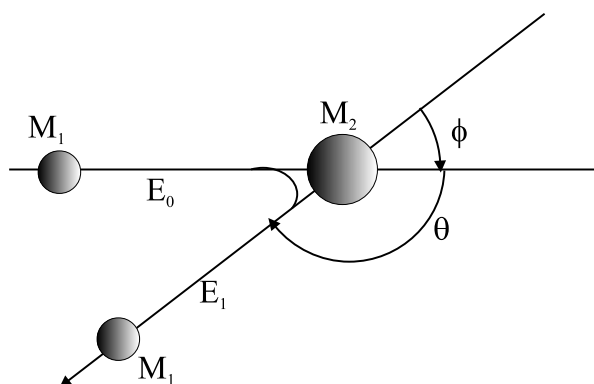


Abbildung 2.11: Schema einer elastischen Rückstreuung.

$$K = \left[\frac{\sqrt{1 - [(M_1/M_2) \sin \theta]^2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2. \quad (2.30)$$

Der kinematische Faktor hängt nur von dem Verhältnis der beteiligten Massen M_1/M_2 und vom Streuwinkel θ ab.

Die günstigste experimentelle Situation würde bei Rückstreuung ($\theta = 180^\circ$) vorliegen, da dort bei gegebenem Verhältnis M_1/M_2 und fester Einschussenergie E_0 der kinematische Faktor K am kleinsten ist. In dieser Geometrie ist der Energieübertrag des Projektils auf das Targetatom am größten und der Energieverlust des Projektils kann optimal bestimmt werden. Es gilt dann

$$K_{M_2}(\theta = 180^\circ) = \left[\frac{1 - (M_1/M_2)}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2. \quad (2.31)$$

Eine optimale Unterscheidung von zwei Atomsorten mit den Massen M_2 und $M_2 + \Delta M$ wird erreicht, wenn die Änderung von K als Funktion von M_2 maximal wird. Dies ist für Massenunterschiede ($M_2/M_1 \geq 3$) ebenfalls bei $\theta = 180^\circ$ der Fall.

Die bevorzugte Detektorstellung wäre daher bei $\theta = 180^\circ$ gegeben. In der Praxis kann allerdings nur etwa $\theta \approx 170^\circ$ realisiert werden, da der einfallende Teilchenstrahl nicht behindert werden darf.

Mit Hilfe der beiden Formeln 2.29 und 2.30 kann M_2 als Funktion von mehreren Variablen geschrieben werden:

$$M_2 = f(E_0, M_1, E_1, \theta). \quad (2.32)$$

M_1 , E_0 und θ sind durch die experimentellen Bedingungen fest vorgegeben, so dass sich M_2 durch die Messung der Energie E_1 nach dem Stoß bestimmen lässt.

2.2.1.2 Der Energieverlust in Materie

Geladene Teilchen verlieren beim Durchgang durch Materie Energie. Bei den Energien, die für RBS-Analysen typischerweise verwendet werden (≈ 2 MeV), geschieht dies vorwiegend durch elektronisches Bremsen. Die Strahlionen werden an den Elektronen der Targetatome gestreut, diese werden angeregt oder ionisiert. Das nukleare Bremsen, d.h. die Streuung an Targetkernen, kann bei Energien oberhalb von 1 MeV vernachlässigt werden. Außerdem kommt es zu einer Energie- und Winkelauffächerung des Strahls durch Vielfachstreuung, genannt „straggling“.

Das Bremsvermögen, d.h. der Energieverlust pro Weglänge für das elektronische Bremsen, wird durch die Gleichung von Bethe und Bloch beschrieben:

$$-\frac{dE}{dx} = n \frac{Z_1^2 Z_2 e^4}{4\pi \varepsilon_0^2 v^2 m_e} \left[\ln \frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle} - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right]. \quad (2.33)$$

Z_1 ist dabei die Kernladungszahl, v die Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen und n die Anzahldichte der Targetatome mit Kernladungszahl Z_2 . Die Größe $\langle I \rangle$ beschreibt das mittlere Ionisationspotential der Elektronen. ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante, c die Lichtgeschwindigkeit und m_e die Elektronenruhemasse.

Bei RBS-Experimenten werden Projektilgeschwindigkeiten $v \ll c$ verwendet, so dass die beiden letzten Terme der Gleichung 2.33 vernachlässigt werden können. Für kleinere Energien weicht das Bremsvermögen von der Bethe-Bloch-Formel ab, da sie Wechselwirkungen der Projektile mit schwach gebundenen Elektronen sowie das nukleare Bremsen nicht berücksichtigt. Das Bremsvermögen für verschiedene Projektil-Target-Kombinationen ist in dem Tabellenwerk von J. Ziegler [ZIEG77] zusammengestellt.

Betrachtet wird der Fall eines Projektils der Masse M_1 und der Energie E_0 , das unter einem Winkel θ_1 auf ein dünnes Target aus Atomkernen der Masse M_2 trifft. θ ist hierbei der Streuwinkel (s. Abb. 2.12).

Die Teilchen, die an der Oberfläche gestreut werden, haben die Energie KE_0 , während die, welche in einer Tiefe x mit der Energie E im Winkel θ_2 gestreut werden, das Target mit einer geringeren Energie E_1 verlassen, da sie beim Durchgang durch das Target Energie verlieren. Es gilt

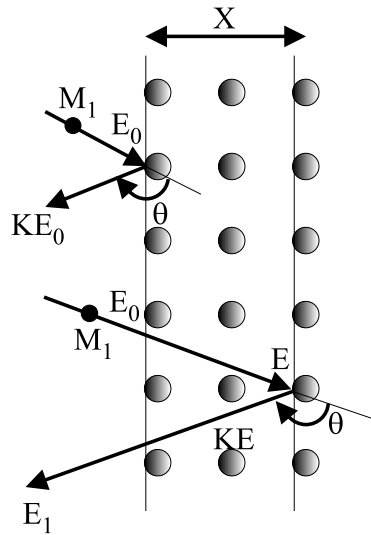


Abbildung 2.12: Streuung eines Teilchens an einem dünnen Target.

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} S_a, \quad (2.34)$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} S_r, \quad (2.35)$$

mit

S_a : Bremsvermögen der Targetatome bei der Energie E_0 , das auf dem gesamten Hinweg als konstant angenommen wird,

S_r : Bremsvermögen der Targetatome bei der Energie KE , das auf dem gesamten Rückweg als konstant angenommen wird.

Die Energiedifferenz ΔE zwischen den Teilchen, die an der Oberfläche und denen, die in einer Tiefe x gestreut werden ist

$$\Delta E = KE - E_1 = [S]x, \quad (2.36)$$

mit dem Energieverlustfaktor $[S]$, der folgendermaßen geschrieben wird

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} S_a + \frac{1}{\cos \theta_2} S_r. \quad (2.37)$$

Die in verschiedenen Tiefen der Probe rückgestreuten Teilchen verlassen die Probe mit Energien zwischen KE_0 und Null (Das ist der Fall, in dem die Energie eines in einer bestimmten Tiefe gestreuten Teilchens gerade noch ausreicht, um die Probe zu verlassen).

Für Proben, die aus mehreren verschiedenen Atomsorten aufgebaut sind, gilt näherungsweise die Regel von Bragg und Kleemann. Sie geht von der Additivität der auf die Atomdichte normierten Bremsquerschnitte aus, die nach der Konzentration der zugehörigen Atomsorte gewichtet werden. Bezeichnet man mit A und B die Elemente und mit α und β deren relativen Anteil in der Substanz, so gilt für das Bremsvermögen des zusammengesetzten Materials

$$S^{A\alpha B\beta} = n(A_\alpha B_\beta) \left[\frac{\alpha}{n(A)} S^A + \frac{\beta}{n(B)} S^B \right]. \quad (2.38)$$

2.2.1.3 Die Quantitative Analyse

Die quantitative Bestimmung des Konzentrationsprofils basiert auf drei Punkten:

- Der Detektion und der Zählung der rückgestreuten Teilchen,
- der Messung der Energie dieser Teilchen,
- der Kenntnis des differentiellen Wirkungsquerschnitts für elastische Streuung.

Für jedes rückgestreute Teilchen liefert der Detektor ein elektrisches Signal, das je nach seiner Höhe in Kanäle der Breite C eingeordnet wird. Die Anzahl an Ereignissen in einem Kanal kann berechnet werden nach

$$H_i = \frac{N}{\cos \theta_1} \Phi t \frac{C}{S_{E_i}} \frac{S_{KE_i}}{[S_E]} \frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega} d\Omega \quad (2.39)$$

N : Anzahl der streuenden Atome pro cm^3 ,

Φt : Anzahl der einfallenden Teilchen,

C : Breite eines Kanals (keV pro Kanal),

S_{E_i} : Bremsvermögen für die Energie E_i direkt vor der Streuung,

S_{KE_i} : Bremsvermögen für die Energie KE_i direkt nach der Streuung,

$[S_E]$: Energieverlustfaktor definiert nach 2.37,

$\frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega}$: differentieller Wirkungsquerschnitt in cm sr^{-1} ,

$d\Omega$: Detektorraumwinkel.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist durch die Rutherford-Formel gegeben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (2.40)$$

Sie gilt in dieser Form im Schwerpunktsystem sowie für den hier gegebenen Fall $M_1 \ll M_2$, in dem Schwerpunkt- und Laborsystem annähernd identisch sind. Aus dieser Formel können zwei wichtige Folgerungen abgeleitet werden. Erstens ist der Wirkungsquerschnitt proportional zu $(Z_1 Z_2)^2$, d.h. bei gegebenen Targetatomen ist es günstig, Projektile mit höherer Kernladungszahl zu verwenden. Zweitens ist der Wirkungsquerschnitt umgekehrt proportional zum Quadrat der Projektilenergie ($\propto E^{-2}$). Bei höheren Einschussenergien fällt die Streurrate erheblich ab.

Im gemessenen Spektrum ist die Anzahl der rückgestreuten Teilchen als Funktion ihrer Energie bzw. der Kanalnummer dargestellt. Bei bekanntem Wirkungsquerschnitt kann man mit der Gleichung 2.39 die Konzentration eines Elementes bestimmen. Mit Hilfe eines Simulationsprogramms, das auf Gleichung 2.39 basiert, kann man aus dem experimentellen Spektrum auf das Tiefenprofil, d.h. auf den prozentualen Anteil eines Elements als Funktion der Tiefe schließen. Auf dieses Programm wird später in diesem Kapitel noch eingegangen (Abschnitt 2.2.4).

2.2.2 Die Channeling-Methode

Die Methode des Channelings beruht auf dem selben Prinzip wie die RBS, nur, dass die Probe so ausgerichtet wird, dass die Richtung des einfallenden Ionenstrahls mit einer Kristallachse der Probe übereinstimmt. Aufgrund der periodischen Anordnung der Gitterbausteine treten in Monokristallen Ebenen und Achsen auf, entlang derer eingeschossene Ionen geführt werden können. Das Projektil dringt tief in den Kristall ein. Im Allgemeinen werden Random- und Channeling-Spektren aufgenommen. Für die Random-Spektren wird die Probe während der

Messung um eine Achse gedreht, die keine Gitterachse ist, um Gitterführung der Projektilteilchen zu vermeiden. Für Channeling-Spektren wird die Probe entlang einer Kristallachse ausgerichtet. Channeling eignet sich zur Bestimmung der Gitterplätze von Fremdatomen in Einkristallen. Zum Nachweis der Gitterführung werden Rutherford-Rückstreuexperimente durchgeführt. Es werden dabei Rückstreuenspektren für verschiedene Winkel in Bezug auf eine Kristallachse aufgenommen. Es wird dann ein Fenster auf den Bereich im Spektrum gesetzt, der das zu untersuchende Element in der gewünschten Tiefe enthält. Die Zählraten innerhalb dieser Fenster für verschiedene Winkel werden dann verglichen. Üblicherweise wird die auf den Randomwert normierte Zählrate gegen den Winkel aufgetragen, die sogenannten Channeling-Dips. Bei perfekter Ausrichtung eines Kristalls entlang einer Hauptachse werden die Atome im Inneren des Kristalls durch die Atome an der Oberfläche abgeschattet. Die Rückstreurrate nimmt einen minimalen Wert ein. Der theoretische Minimum Yield χ_{min}^{theor} eines perfekten Kristalls ist gegeben durch

$$\chi_{min}^{theor} = \frac{\pi r_{min}^2}{A}, \quad (2.41)$$

mit der Fläche A einer Atomreihe und dem minimalen Abstand r_{min} , bei dem noch keine Großwinkelstreuung auftritt. Trifft der Ionenstrahl auf eine Kreisfläche πr_{min}^2 um eine Atomreihe, so tritt Großwinkelstreuung auf. Der Minimum Yield χ_{min} ist ein Maß für die Güte des Kristalls. Je kleiner χ_{min} , desto besser ist die Kristallqualität. χ_{min}^{theor} kann z.B. durch das Programm FLUX (s. Abschnitt 2.2.4) simuliert werden. Typische Werte liegen zwischen 1 % und 3 %. Durch Imperfektion des Gitters, z.B. bewirkt durch Implantationsschäden, wird die Zählrate erhöht. Ein Ausheilen des Gitters kann durch das Messen der Rückstreu-Zählrate beobachtet werden. Fremdatome können auf unterschiedlichen Plätzen interstitiell oder substitutionell eingebaut und ganz oder teilweise von den übrigen Gitteratomen abgeschattet werden. Aus den unterschiedlich hohen Zählraten für verschiedene Einfallsrichtungen des Ionenstrahls kann dann auf den besetzten Gitterplatz zurückgeschlossen werden. Abbildung 2.13 zeigt dies für das Beispiel eines zweidimensionalen Gitters.

Zur Untersuchung der Kristallqualität muss nicht immer ein ganzer Scan durchgeführt werden. Aus der Aufnahme von Random-Spektren und Channeling-Spektren, bei denen der Strahl in Richtung einer Hauptkristallachse orientiert wird, kann auf die Kristallqualität der Probe geschlossen werden. Je kleiner die Rückstreurrate in den Channeling-Spektren, desto höher ist die Qualität des Einkristalls. So kann auch die Wirkung eines Temperprogramms oder anderer Prozessschritte auf die Probe untersucht werden.

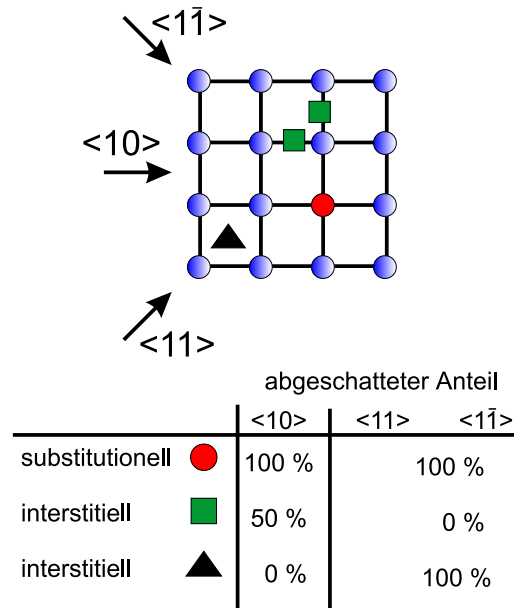


Abbildung 2.13: Prinzip der Gitterplatzbestimmung durch Channeling. Abschätzung von Fremdatomen durch die Gitteratome beim Channeling am Beispiel eines zweidimensionalen Gitters.

Zur Gitterplatzbestimmung von Fremdatomen in GaN wurden für diese Arbeit jeweils Scans durch die $\langle 0001 \rangle$ - und die $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse gemessen. Zwei Scans sind notwendig, um zwischen dem substitutionellen Ga- und dem substitutionellen N-Platz zu unterscheiden. Dies verdeutlichen die Projektionen der Gitter entlang der zwei Achsen in Abbildung 2.14. Es wird deutlich, dass die α -Teilchen bei Eintreten entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse auf gemischte Reihen von Ga und N treffen, während sie beim Auftreffen entlang der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse auf reine N- bzw. reine Ga-Reihen stoßen. Der große Unterschied der Ordnungszahlen bewirkt ein stark unterschiedliches Steuerungspotential der einzelnen Reihen und somit verschiedene Breiten der Scans. Die Breiten können mit dem Programm FLUX (s. Abschnitt 2.2.4) simuliert werden. Die Simulationen für die $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse sind in Abbildung 2.15 dargestellt. Die erwarteten Scans für N sind wesentlich schmaler als für Ga. Für die $\langle 0001 \rangle$ -Achse erhält man die gleiche Breite des Scans für den Ga- und den N-Platz.

χ_{min}^{theor} für beide untersuchten Achsen wurden für GaN mit dem Programm FLUX unter der Annahme bestimmt, dass keine Vibrationen im Gitter vorhanden sind. Es gilt $\chi_{min}^{theor}(\langle 0001 \rangle) = 0,002$ und $\chi_{min}^{theor}(\langle 10\bar{1}1 \rangle) = 0,19$. Unter realistischeren Annahmen mit Berücksichtigung der Vibration der Atome ergibt sich $\chi_{min}^{theor}(\langle 0001 \rangle) = 0,015$ und $\chi_{min}^{theor}(\langle 10\bar{1}1 \rangle) = 0,23$. Für Scans an dem in dieser Ar-

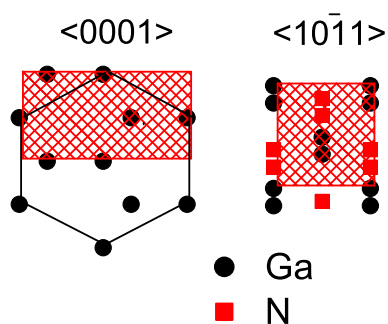


Abbildung 2.14: Gitterprojektionen für GaN entlang der $\langle 0001 \rangle$ - und der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse in GaN.

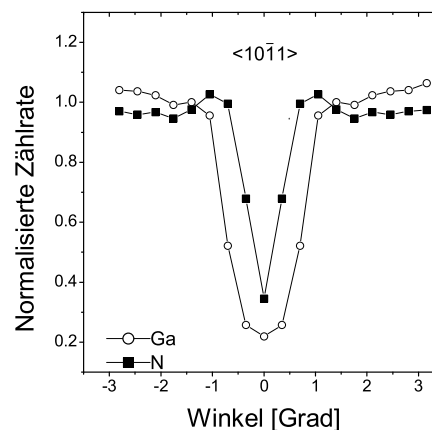


Abbildung 2.15: Simulationen mit dem Programm FLUX für die Channeling-Scans entlang der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse für Ga- und N-Plätze.

beit verwendeten Material werden ohne Implantation $\chi_{min}(\langle 0001 \rangle)$ von etwa 2 % erreicht. Das Material hat also eine sehr gute Qualität.

2.2.3 Der Aufbau der Messapparatur

Die RBS/Channeling-Messungen wurden am ITN in Sacavém¹ durchgeführt. Dort steht ein 3 MV Van-de-Graaff Teilchenbeschleuniger zur Verfügung, der drei Strahlplätze versorgt (Abb. 2.16):

1. PIXE - Particle Induced X-ray Emission,
2. NRA/ μ -Probe - Nuclear Reaction Analysis und Mikrosonde,
3. RBS/Channeling.

Für RBS/Channeling stehen zwei Kammern zur Verfügung. Für diese Arbeit wurde ausschließlich Kammer I verwendet, die aus folgenden Bestandteilen aufgebaut ist:

¹ Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém, Portugal

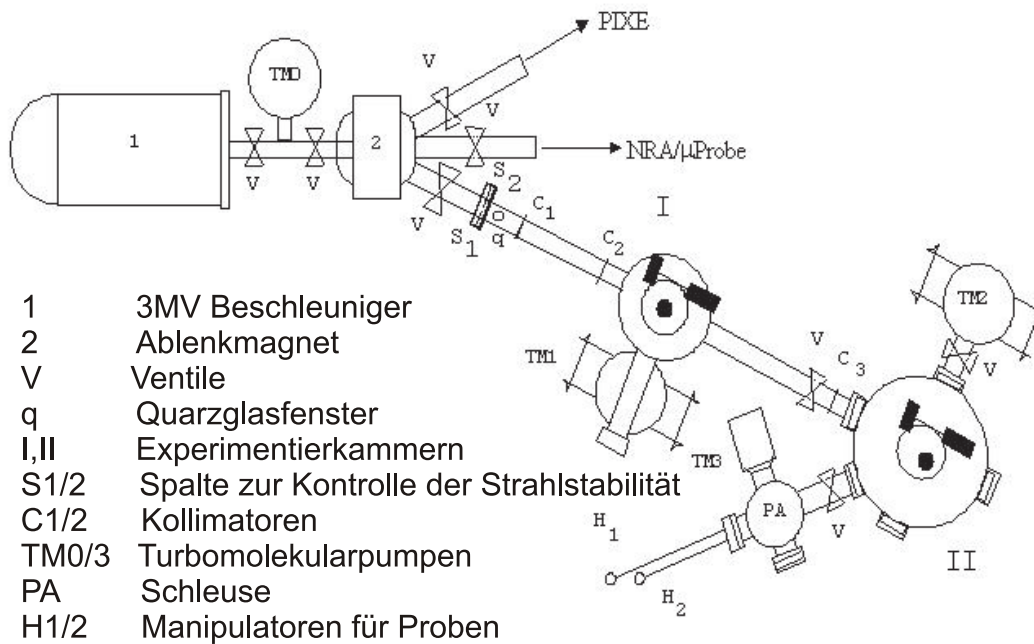


Abbildung 2.16: Aufbau des Van-de-Graaff Beschleunigers mit den Strahlplätzen und Experimentierkammern für die RBS und Channeling Experimente am ITN/Sacavém.

- Siliziumdetektor, positioniert in einem Winkel von 140° zur Richtung des Strahls und mit einer Energieauflösung von 13 keV (definiert für α -Teilchen von 5,485 MeV aus dem Zerfall von ^{241}Am). Die aktive Detektorfläche beträgt 50 mm^2 und der abgedeckte Raumwinkel, bestimmt durch zwei Kollimatoren, 3,4 mstr.
- Silizium-Ringdetektor in einem Winkel von fast 180° , der um den einfallenden Teilchenstrahl herum angeordnet ist mit einer Auflösung von 16 keV, einer aktiven Fläche von 180 mm^2 und einem abgedeckten Raumwinkel von 18 mstr.
- Ein Zwei-Achsen-Goniometer zur genauen Ausrichtung der Proben zum Strahl. Es erlaubt die Drehung der Probe um eine vertikale, zum Strahl orthogonale Achse um den Winkel θ_1 in Schritten größer als $0,02^\circ$ und die Drehung um eine horizontale Achse um den Winkel ϕ in Schritten von $0,04^\circ$. Die Reproduzierbarkeit des Goniometers ist besser als $0,01^\circ$. Der Nullpunkt der Drehung θ_1 entspricht der Position, in der die Flächennormale der Probe mit dem Strahl zusammen fällt, während für ϕ der Nullpunkt willkürlich

gewählt wird.

- Eine Turbomolekularpumpe, die in der Kammer ein Vakuum der Größenordnung $5 \cdot 10^{-6}$ hPa gewährleistet.

Der 140° -Detektor steht in der sogenannten IBM-Geometrie, bei der der einfallende Strahl, die Detektionsrichtung und die Normale zur Probenoberfläche in einer Ebene liegen.

Der Strom wird direkt an der Probe gemessen. Dazu wird diese auf ein positives Potential gelegt (+200 V), um die Emission von Sekundärelektronen, die die Strommessung verfälschen würden, zu verhindern.

Für die Channeling-Scans wird der Ringdetektor verwendet, da er eine höhere Zählrate liefert, während der 140° -Detektor eine bessere Auflösung besitzt, die zur Bestimmung der Konzentrationsprofile wichtig ist.

2.2.4 Die Datenanalyse

2.2.4.1 Die Analyse der RBS-Daten

Eine quantitative Interpretation von RBS-Spektren ist komplex und lässt sich mit analytischen Mitteln oft nicht zufriedenstellend lösen. Die Berechnung der Amplitude der Rückstreuung an einem gegebenen Element bei einer gegebenen Energie als Funktion der Tiefe basiert auf der Kenntnis des kinematischen Faktors, des Wirkungsquerschnitts und des Bremsvermögens der Ionen in dem zu analysierenden Material. Die Hauptschwierigkeit bei dieser Berechnung ist die Variation des Bremsvermögens mit der Energie der α -Teilchen, die mit der Eindringtiefe abnimmt. Eine analytische Berechnung nach Formel 2.39 ist deshalb nur bei sehr dünnen Schichten möglich, bei denen man den Energieverlust der Teilchen vernachlässigen und das Bremsvermögen als konstant annehmen kann. Um diese Einschränkung zu umgehen, wird eine reale Probe als eine Folge von genügend dünnen Schichten angenommen. Sind die Elemente in der Schicht und ihre relativen Konzentrationen bekannt, so kann die Energie der Teilchen am Eingang jeder Schicht berechnet werden. Das Bremsvermögen des Projektils für jedes Element der Probe wird nach der Methode von Ziegler [ZIEG77] bestimmt. Mit der Regel der Additivität von Bragg und Kleemann kann das Bremsvermögen des Probenmaterials und daraus die Energie der Teilchen beim Ausgang aus jeder Schicht berechnet werden. Es ist möglich, für jedes Element und für jede Schicht

die Energie KE der Rückstreuung zu berechnen, wobei K der kinematische Faktor der Streuung ist. Die Energie des rückgestreuten Projektils kann dann unter Berücksichtigung des Energieverlustes in allen durchquerten Schichten bestimmt werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Programm RUMP [DOOL85] beruht auf diesen Berechnungen und arbeitet nach folgendem Prinzip:

Es simuliert RBS-Spektren nach den ihm vorgegebenen Daten. Hierzu gehören die experimentellen Parameter wie Streuwinkel θ , Detektorraumwinkel Ω , die Art der eingestrahlten Teilchen und ihre Energie E_0 , die Energie-Kanal-Eichung, die Energieauflösung des Detektors, sowie die vermutete Zusammensetzung der Probe. Dazu wird die Probe in verschiedene Schichten zerlegt, in denen die Zusammensetzung der Probe jeweils als konstant angenommen wird. Für jede Schicht errechnet das Programm den Energieverlust $\frac{dE}{dx}$ anhand tabellierter Werte und der Bragg-Kleemann-Regel für Proben aus mehreren Elementen. Das Programm zerlegt dann die vorgegebenen Schichten in viele dünne Unterschichten, in denen der Energieverlust als konstant angenommen werden kann. Zu jedem Element jeder dieser Unterschichten wird nun ein Teilspektrum erstellt. D.h., es werden die Energien der an den Vorder- und Rückseiten der Unterschichten gestreuten Teilchen berechnet. Mit der Formel 2.39 wird die Anzahl der Streuereignisse in den Schichten bestimmt und den einzelnen Kanälen zugeordnet. Die Teilspektren werden zum Gesamtspektrum überlagert und mit der Auflösung des Detektors gefaltet. Das simulierte Spektrum wird dann mit dem experimentellen verglichen und die Zusammensetzungen der einzelnen Schichten solange korrigiert, bis eine optimale Übereinstimmung gefunden ist.

2.2.4.2 Die Analyse der Channeling-Daten

Zur Analyse der Channeling-Dips wurde ein Programmpaket verwendet, welches von Smulders et al. [SMUL87] zur Auswertung von Channeling-Profilen in Silizium entwickelt und für GaN angepasst wurde.

Das Programm FLUX, basierend auf der Monte Carlo Technik, berechnet den Weg schneller Teilchen in einer Gitterführungsrichtung oder nahe einer solchen. Channeling-Profile werden erhalten durch die Wiederholung dieser Simulationen für eine größere Anzahl an verschiedenen Orientierungen des Kristalls zum Strahl. Das Programm kombiniert ein binäres Kollisionsmodell, bei dem ein Ion einer Reihe von Stößen unterliegt, die jeweils nur vom nächsten Atom verursacht werden und ein Kontinuumsmodell, in dem eine uniforme Ladungsverteilung in lateraler

Richtung angenommen wird. Ersteres erlaubt die Einführung thermischer Vibrationen, während die Kontinuumstheorie den Effekt von mehreren Atomreihen leicht beschreiben kann. Zusätzlich werden die Beiträge von Energieverlust durch Wechselwirkung mit Elektronen, thermische Vibration, ungeordnete Oberflächenschichten und von einer Winkelverteilung des einfallenden Strahls berücksichtigt.

Die Rückstreuozählrate wird dann von dem Programm YIMP berechnet, das den von FLUX simulierten Teilchenfluss und die Positionen der zu betrachteten Fremdatome berücksichtigt. Abbildung 2.15 zeigt den so erhaltenen Scan entlang der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse in GaN für Fremdatome auf substitutionellen Gitterplätzen des Ga- und des N-Gitters.

Schließlich können mit dem Programm FITYIM experimentelle und simulierte Daten verglichen werden und Modelle mit unterschiedlichen Gitterplätzen und Anteilen von Fremdatomen getestet werden.

Kapitel 3

Die Probenpräparation

3.1 Das Probenmaterial

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

CREE¹ MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 1,3 μm GaN auf Saphir; nominell undotiert; n-leitend mit einer Ladungsträgerkonzentration $N_D - N_A < 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Global Light² MOCVD; GaN auf Saphir; nominell undotiert; keine weiteren Angaben

TDI³ HVPE (Halide Vapor Phase Epitaxy); 0,2–0,3 μm AlN auf Saphir; isolierend

Pearton et al.⁴ MOCVD; 0,3 μm GaN(Mg) p-dotiert auf 1 μm GaN undotiert; keine weiteren Angaben

A. J. Steckl et al.⁵ MBE (Molecular Beam Epitaxy); ca. 2,5 μm GaN(Er) auf Silizium; nähere Details siehe Kapitel 6.

O. Ambacher et al.⁶ PIMBE (Plasma Induced Molecular Beam Epitaxy); 150 nm InN auf Saphir; nominell undotiert; n-leitend mit einer Ladungsträgerkonzentration $N_D - N_A < 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; Elektronenbeweglichkeit

750 cm²/Vs; Gitterparameter $a = 3,54 \text{ \AA}$ und $c = 5,705 \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur.

Alle epitaktisch gewachsenen Schichten haben Wurtzitstruktur. Ihre Oberflächen sind unbehandelt. Mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge wurden die Wafer in ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große Proben geschnitten, in Azeton und Äthanol gereinigt und implantiert.

3.2 Die Implantation

Die Ionenimplantation bietet die Möglichkeit, ohne Beschränkung durch die Löslichkeit ein breites Spektrum der Elemente des Periodensystems in ein Wirtsgitter einzubringen. Sie wird in der Industrie vor allem zur Dotierung und Strukturierung von Halbleitern eingesetzt. Ihr Vorteil besteht in einer sehr guten Kontrolle der Tiefe und Konzentration der eingebrachten Fremdatome und somit in einer sehr guten Reproduzierbarkeit. Eine laterale Strukturierung kann durch die Benutzung von Strahlen mit geringem Durchmesser oder durch Maskierung leicht erreicht werden. Ihr Nachteil liegt in der Produktion von Defekten, die bei hohen Implantationsdosen zur Amorphisierung des Wirtsgitters führen kann. Diese Strahlungsschäden müssen nach der Implantation durch geeignete Methoden ausgeheilt werden (siehe Abschnitt 3.3). Außerdem ist die Implantationstiefe von der Leistungsfähigkeit des verwendeten Implanters abhängig und beschränkt sich bei niederenergetischen Implantern (bis einige 100 keV) auf oberflächennahe Bereiche. Die Tiefe und Breite der Verteilung wird mit zunehmender Implantationsenergie größer. Die Profile sind typischerweise gaußförmig, wenn keine zusätzlichen Phänomene wie z.B. Gitterführung auftreten. Die Verbreiterung der Implantationspeaks kommt durch die zunehmende Auffächerung der Energie der Ionen zustande. Die Implantationsprofile können mit dem Monte Carlo Simulationsprogramm TRIM (Transport of Ions in Matter) [BIER80] berechnet werden. Dieses Programm ist jedoch nicht auf Einkristalle abgestimmt, und Effekte wie

¹ CREE, Inc., 4600 Silicon Drive, Durham, NC 27703, USA

² Global Light Industries GmbH, Carl-Friedrich-Gauß-Str. 1, 47475 Kamp-Lintfort

³ Technologies and Devices International, 8660 Dakota Drive, Gaithersburg, MD 20877, USA

⁴ University of Florida, Department of Materials Science and Engineering, Gainesville, FL 32611, USA

⁵ Nanoelectronics Laboratory, University of Cincinnati, 899 Rhodes Hall, Cincinnati, OH 45221-0030, USA

⁶ TU München, Walter Schottky Institut, Am Coulombwall, D-85748 Garching

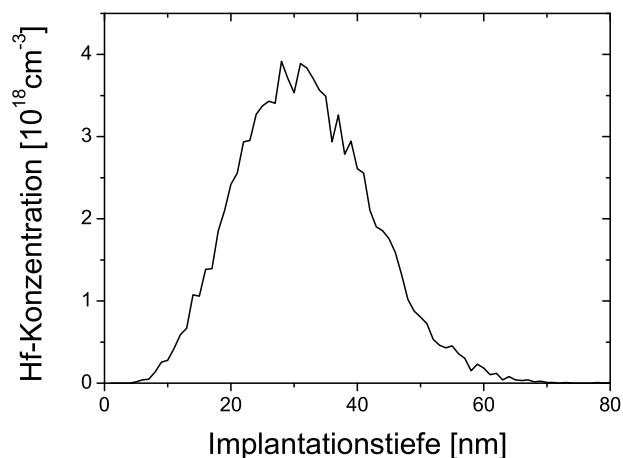


Abbildung 3.1: TRIM-Simulation für die Konzentrationsverteilung von Hf implantiert in GaN mit einer Implantationsenergie von 160 keV und der Dosis $1 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^{-2}$.

Gitterführung können nicht berücksichtigt werden. Trotzdem geben die Simulationen einige wichtige Anhaltspunkte über die Implantationstiefen und Konzentrationen. Das Beispiel eines Implantationsprofils simuliert mit dem Programm TRIM für Hf implantiert in GaN bei einer Energie von 160 keV und einer Dosis von $1 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^{-2}$, hier typischerweise verwendete Implantationsparameter, ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Ergebnisse von TRIM-Simulationen in AlN, GaN und InN nach Implantation von In und Hf sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Berechnet wurde die mittlere Eindringtiefe der Ionen (Range) und die halbe Halbwertsbreite des Implantationspeaks (Straggle).

| Wirt | Hf | | In | |
|------|------------|---------------|------------|---------------|
| | Range [nm] | Straggle [nm] | Range [nm] | Straggle [nm] |
| AlN | 46,0 | 9,9 | 56,3 | 15,1 |
| GaN | 31,4 | 10,3 | 39,6 | 15,5 |
| InN | 33,3 | 13,5 | 42,8 | 19,5 |

Tabelle 3.1: Ergebnisse der TRIM-Simulationen für die Implantation von In und Hf in AlN, GaN und InN bei einer Energie von 160 keV.

Die Implantationen für diese Arbeit wurden am Bonner Isotopenseparator (schematische Skizze in Abb. 3.2) durchgeführt, der speziell für die Implantation ra-

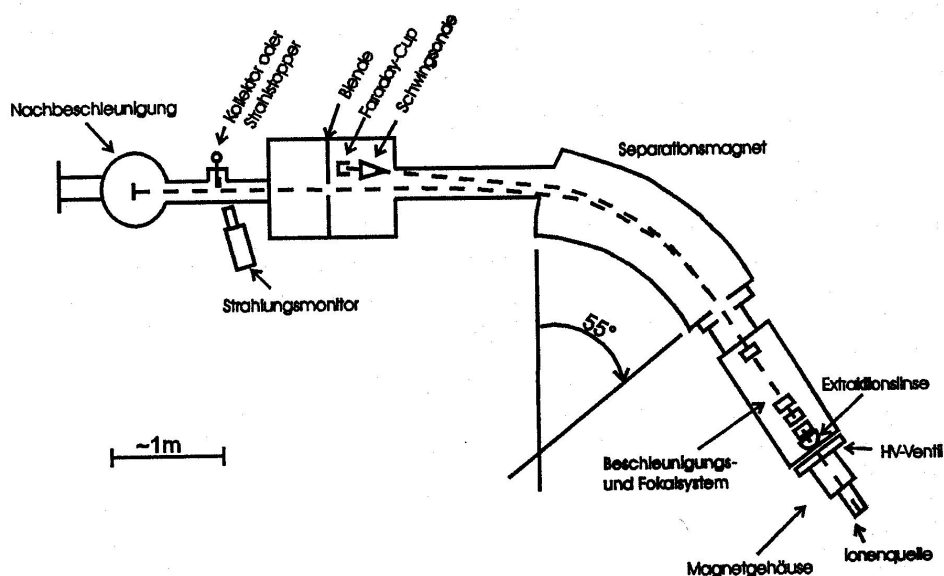


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Isotopenseparators.

dioaktiver Isotope ausgerüstet ist. In der Ionenquelle werden die Atome eines geeigneten Quellmaterials durch Verdampfung und anschließenden Elektronenbeschuss oder durch Oberflächenionisation ionisiert. Die Ionen werden durch eine Hochspannung von maximal 80 kV beschleunigt, mit Hilfe eines Magnetfeldes nach ihrer Masse getrennt und auf die zu implantierende Probe gelenkt. Eine Nachbeschleunigung ermöglicht es, Implantationsenergien von 160 keV für einfach geladene Ionen zu erreichen. Der Strahl kann in X- und Y-Richtung abgelenkt werden und garantiert so eine homogene Implantation über die gesamte Probenfläche.

Für diese Arbeit wurden die radioaktiven Isotope ^{181}Hf und ^{111}In sowie die stabilen Isotope ^{115}In , ^{180}Hf und einige stabile Isotope von Seltenen Erden implantiert.

Zur Herstellung des radioaktiven Isotops ^{181}Hf werden 5 mg Hafniumoxid (HfO_2) im Reaktor in Geesthacht⁷ mit thermischen Neutronen bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer beträgt etwa drei Wochen bei einer Neutronenflussdichte von $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Natürliches Hf besteht zu etwa 35,4 % aus dem Isotop ^{180}Hf . Die Kernreaktion $^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$ wird zur Herstellung der PAC-Sonde ^{181}Hf ausgenutzt. Das aktivierte Pulver mit einer Aktivität von ca. 40 mCi wird in einen Graphitheizer gefüllt und kann dort nach einer internen Chlorierung, die für schwer verdampfbare Stoffe eingesetzt wird, verdampft werden. Dazu wird CCl_4 -Dampf

⁷ GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Max-Planck-Straße, D-21502 Geesthacht

in den Ofen geleitet und es bildet sich flüchtiges HfCl_4 , welches in der Entladungskammer überwiegend in das gewünschte, einfach geladene Hf^+ dissoziiert. Die totale Substanzausbeute ist allerdings sehr niedrig. Die Implantationsdosis rührt dabei vorwiegend aus der Koimplantation von ^{180}Hf und ^{181}Ta aus dem Zerfall des Isotops ^{181}Hf sowie ^{182}W , das aus der Katodenoberfläche stammt, her. Nur etwa 30 % der Implantationsdosis ist tatsächlich das Isotop ^{181}Hf [FREI77].

Das Isotop ^{111}In wird aus InCl_3 gewonnen, welches von der Firma NEN⁸ und der Firma tyco⁹ bezogen wurde. Es wird durch die Reaktion $^{\text{nat}}\text{Cd}(p, xn)^{111}\text{In}$ produziert und das ^{111}In chemisch absepariert. Die Chloridlösung mit einer Aktivität von ca. 3 mCi wird in einen Graphitofen eingefüllt und unter einer Heizlampe eingedampft. Der Graphitofen wird dann in die Ionenquelle eingebaut. Bei der Implantation wird neben dem Isotop ^{111}In auch ^{111}Cd implantiert, das aus dem Zerfall des Indiums während des Transports herrührt. Bei einigen wenigen Proben, für die eine geringe Implantationsdosis wichtig war, wurde deshalb das ^{111}In durch die Reaktion $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ am Bonner Isochronzyklotron durch Bestrahlung einer Silberfolie mit 33 MeV α -Teilchen hergestellt. Diese wird direkt in eine Oberflächenionisationsquelle eingebaut, die sich zu Nutze macht, dass auf bestimmten Metalloberflächen (z.B. Wolfram) Metallatome ionisiert werden können. Im Ofen dampft das In aus der Silberfolie aus und wird an einer Wolframoberfläche ionisiert. Der ^{111}In -Strahl wird dabei kaum mit anderen Isotopen gleicher Masse kontaminiert, da die Ionisationsenergie für In kleiner ist als für den potentiellen Kontaminanten ^{111}Cd . Implantationen können daher mit geringerer Dosis bei gleicher Aktivität durchgeführt werden.

Die Implantationen der stabilen Isotope ^{180}Hf und ^{115}In wurden auf die gleiche Weise mit Indiumchlorid und Hafniumoxid durchgeführt. Die Isotope ^{141}Pr , ^{164}Dy , ^{175}Lu , ^{140}Ce , ^{151}Eu und ^{169}Tm wurden entweder aus ihren Chloriden gewonnen und nach Verdampfung chloriert und ionisiert oder direkt aus den elementaren SE mit der Oberflächenionisationsquelle.

Die Implantationen für diese Arbeit wurden überwiegend mit einer Implantationsenergie von 160 keV bei normalem Einfall des Strahls auf die Probe durchgeführt. Nur für einige Proben, für die die Dicke der Nitrid-Schichten bekannt und kleiner war als die Implantationstiefen bei 160 keV, wurde die Energie verringert. Implantationen bei einem Einfallswinkel, der um 7° gegen die Normale verkippt war, eine gängige Methode um Gitterführung in Einkristallen zu verhindern, wiesen keinen signifikanten Unterschied in den PAC-Ergebnissen auf. Zudem ha-

⁸ NEN Life Science Products GmbH

⁹ tyco Healthcare Deutschland GmbH

ben einige Studien gezeigt, dass die Strahlenschäden minimiert werden können, wenn die Implantation entlang einer Hauptkristallachse erfolgt [VANT01]. Typische Dosen für die radioaktiven Implantationen lagen zwischen $5 \cdot 10^{12}$ und $5 \cdot 10^{13}$ at/cm⁻².

3.3 Das Ausheilen der Implantationsschäden

Implantationsschäden in Halbleitern werden im allgemeinen durch eine geeignete Wärmebehandlung ausgeheilt. Die in dieser Arbeit verwendete Tempermethode wurde aufgrund von Studien von J. Bartels et al. [BART99] und der Zusammenarbeit mit M. Keiser [KEIS01] ausgewählt. Es wurden die Vorteile gezeigt, die Kurzzeittempern (RTA- (Rapid Thermal Annealing)) gegenüber Tempern in einem Rohrofen für längere Zeiten hat. Bei Kurzzeittempern konnten die GaN-Proben auf über 1000°C erhitzt werden, während die Probe, die im Rohrofen erhitzt wurde, bei diesen Temperaturen bereits zerstört wurde. Zwei Schutzschichten wurden miteinander verglichen. Ein isochrones Temperprogramm wurde durchgeführt an Proben mit einer AlN-Schutzschicht und an Proben deren Oberfläche mit einem Proximity Cap geschützt wurde. Die AlN-Schicht wurde durch reaktives Sputtern von Aluminium mit einem Stickstoffstrahl hergestellt. Das Ausheilverhalten wurde mit der PAC-Methode untersucht. Beide Cap-Arten zeigten ähnlich gute Ergebnisse und einen guten Schutz der Oberfläche bis zu Temperaturen zwischen 1000 und 1100°C. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde die Oberfläche der Proben mit einem Proximity Cap geschützt, da diese Methode wesentlich einfacher und schneller ist als die Beschichtung der Proben durch reaktives Sputtern.

Zum Ausheilen der Proben stand eine RTA-Anlage zur Verfügung, bei der die Probe zwischen zwei Graphitstreifen gelegt wird, die in zwei wassergekühlten Kupferelektroden eingeklemmt werden [MARX90, MÖLL92]. Durch Anlegen einer Spannung erreicht die Temperatur in der Mitte der Graphitstreifen innerhalb weniger Sekunden hohe Werte. Die Temperatur wird bis 1100°C von einem Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelement gemessen, welches durch eine Bohrung in den Graphitstreifen nahe an die Probenposition herangeführt wird. Für die Messung höherer Temperaturen wurde ein Pyrometer verwendet. Das Tempern kann in Vakuum oder unter Stickstofffluss erfolgen. Hier wurde nach Evakuierung und Spülen des Rezipienten ein Stickstofffluss von 75 l/h eingestellt. Typische Temperzeiten betragen 120 s.

Kapitel 4

RBS/Channeling-Messungen

Die RBS/Channeling-Methode eignet sich zur Untersuchung der Kristallqualität und der Schädigung des Gitters durch Implantation sowie zur Bestimmung des Gitterplatzes von Fremdatomen. Zur Interpretation der PAC-Messungen ist es wichtig, den Gitterplatz zu kennen, den die Sonden nach Implantation einnehmen. Die Gitterplätze der Sonden ^{181}Hf und ^{111}In in GaN und AlN waren teilweise schon aus der Literatur bekannt, teilweise wurden noch zusätzliche Channeling-Experimente durchgeführt. Hier soll ein Überblick darüber gegeben werden.

4.1 Implantation von In in GaN

Als Vorarbeit zu den dosisabhängigen PAC-Messungen aus Kapitel 5.1.4 wurde GaN mit unterschiedlichen In-Dosen implantiert und mit RBS untersucht. Dabei wurden jeweils zwei Proben gleichzeitig implantiert, von denen eine bei 1000°C für 120 s ausgeheilt wurde. Abbildung 4.1 zeigt Channeling-Spektren entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse aller ungetemperten Proben im Vergleich zu einem Random-Spektrum. In den meisten Spektren ist deutlich die überhöhte Rückstreurrate in der Oberflächenschicht zu erkennen, die mit der Implantationsdosis zunimmt. Nur bei der kleinsten Dosis ($5 \cdot 10^{13}$ at/cm $^{-2}$) ist noch kein Oberflächenpeak ausgebildet. Bei einer Dosis von $5 \cdot 10^{15}$ at/cm $^{-2}$ erreicht die Zählrate in diesem Peak die gleiche Größe wie für das Random-Spektrum. Dies ist ein Zeichen für die Amorphisierung der Probe. Für die höchste Dosis ($3,5 \cdot 10^{16}$ at/cm $^{-2}$) ist die Probenoberfläche ebenfalls amorphisiert, aber auch das restliche Spektrum zeigt eine Verformung auf, die auf eine Zerstörung und Erosion der Probe hinweist. Frühere Untersuchungen (z.B. von Kucheyev et al. [KUCH01]) haben gezeigt,

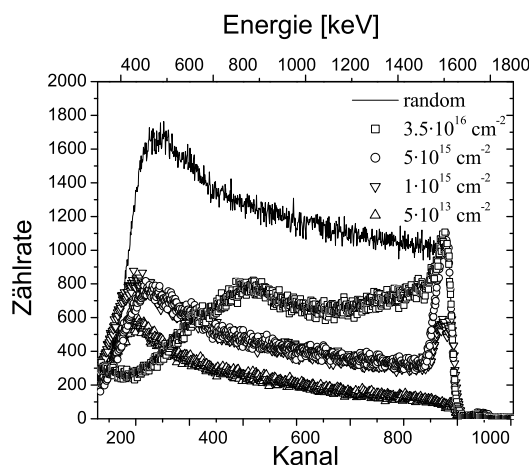


Abbildung 4.1: Random- und Channeling-Spektren entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse für In-implantiertes GaN direkt nach der Implantation mit verschiedenen Dosen.

dass durch Implantation amorphisiertes GaN durch Tempern nicht wieder epitaktisch aufwächst, sondern vielmehr polykristallin kristallisiert oder sogar Krater und Blasen bildet. Die Spektren für zwei Implantationsdosen vor und nach Ausheilen sind in Abbildungen 4.2 und 4.3 dargestellt. Die Probe mit der Dosis $1 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^{-2}$ lässt noch keine vollständige Amorphisierung erkennen. Tempern bei 1000°C bewirkt ein deutliches Ausheilen der Gitterschäden (Abb.4.2). Dies äußert sich in der deutlichen Abnahme der Rückstreurrate vor allem der implantierten Schicht. Trotzdem ist die Zählrate gegenüber einer unimplantierten Probe noch stark erhöht und auch später durchgeführte PAC-Messungen an der nicht ausgeheilten Probe ergaben, dass irreparable Gitterschäden verursacht wurden (vgl. Abschnitt 5.1.4). Die Probe mit der Dosis $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^{-2}$ weist nur einen geringen Ausheileffekt auf (Abb. 4.3). Das Spektrum für die höchste Dosis zeigt nach Tempern keine Änderung. Die Probe ist irreparabel geschädigt, weist jedoch auch keine zusätzliche Zersetzung durch die Wärmebehandlung auf wie es in der Literatur berichtet wird [KUCH00b, KUCH00c]. Die Amorphisierungsdosis für GaN bei In-Implantation kann somit als ca. $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^{-2}$ angegeben werden. Aber auch bei niedrigeren Dosen können Gitterschäden mit der verwendeten Tempermethode nicht vollständig ausgeheilt werden. Die Amorphisierungsdosis ist im Vergleich zu anderen Halbleitern sehr hoch. Für GaAs ist diese z.B. $8 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^{-2}$ für Implantation von Si [TAN95], während für GaN Si-Dosen größer $1 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^{-2}$ benötigt werden [TAN96]. Dies zeigt die hohe Resistenz des GaN-Gitters gegen Implantationsschäden. Die Untersuchungen zeigen aber

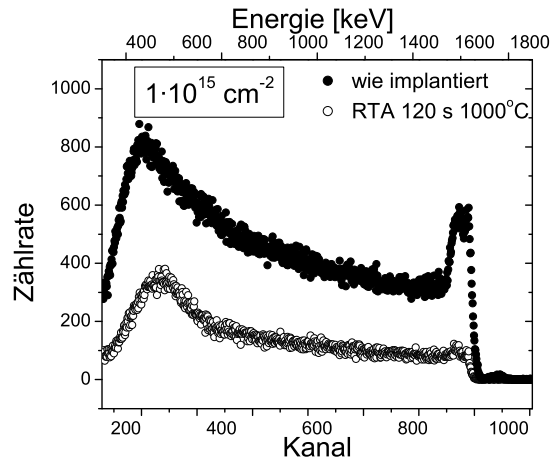


Abbildung 4.2: Channeling-Spektren entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse von GaN direkt nach Implantation mit $1 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^{-2}$ und nach Ausheilen bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

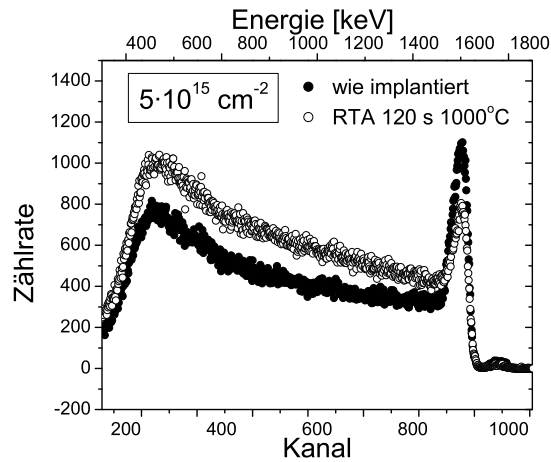


Abbildung 4.3: Channeling-Spektren entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse von GaN direkt nach Implantation mit $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^{-2}$ und nach Ausheilen bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

auch die Schwierigkeiten, die entstandenen Gitterschäden effektiv auszuheilen.

4.2 Gitterplatzbestimmung von Hf und In in GaN und AlN

Aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ist es wahrscheinlich, dass ^{111}In und ^{181}Hf auf dem Kation-Platz in den Nitriden eingebaut wird. Indium befindet sich im Periodensystem in der gleichen Hauptgruppe wie Ga und Al, hat demnach ähnliche chemische Eigenschaften und ist isoelektronisch. Ternäre Materialien wie InGaN können durch Epitaxie hergestellt werden. Indium nimmt dort den Ga-Platz ein. Ein weiteres Indiz für den Einbau auf dem Kation-Platz gibt die Betrachtung der kovalenten Radien. Während sie für Al ($r_c = 1,18 \text{ \AA}$), In ($r_c = 1,44 \text{ \AA}$), Hf ($r_c = 1,44 \text{ \AA}$) und Ga ($r_c = 1,26 \text{ \AA}$) ähnliche Größen besitzen, ist er für N ($r_c = 0,75 \text{ \AA}$) wesentlich kleiner. Dies macht den Einbau der Sonden auf dem N-Platz unwahrscheinlich.

GaN wurde mit $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^{-2}$ In implantiert und Channeling-Scans entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse vor und nach Ausheilen bei 600°C für 120 s aufgenommen (Abb. 4.4) [ALVE01b]. Bereits direkt nach der Implantation überlappen die Scans für

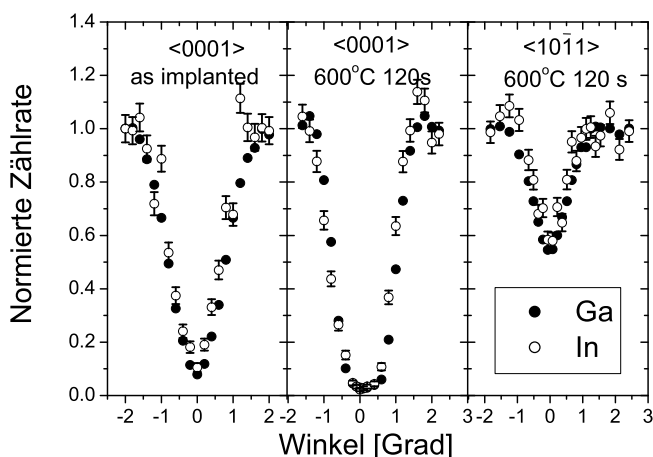


Abbildung 4.4: Channeling-Scans entlang der $\langle 0001 \rangle$ - und der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse in GaN nach Implantation von $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^{-2}$ In, vor und nach Ausheilen bei 600°C [ALVE00].

In mit denen für Ga. Die Simulation mit dem in Abschnitt 2.2.4.2 beschriebenen Programm FLUX ergaben einen substitutionellen In-Anteil von 95 %. Tempern bei 600°C erniedrigt zwar den Minimum Yield χ_{min} , ändert jedoch nichts mehr am

Anteil der substitutionellen Atome. χ_{min} erreichte Werte von ca. 2 %. Dies liegt im gleichen Bereich wie χ_{min} einer unimplantierten Probe. Die Strahlenschäden konnten also durch den Tempersschritt vollständig ausgeheilt werden. Dies ist für Implantationen in GaN nicht die Regel. Im Allgemeinen bleiben bei der gleichen Ausheiltechnik selbst für höhere Temperaturen Defekte zurück, die nicht ausgeheilt werden können (vgl. z.B. Kapitel 6 und [ALVE01b]). Alves et al. begründen dies mit der guten Löslichkeit von In in GaN und die Bildung von einer InGaN-Schicht in der implantierten Zone. Der vorangegangene Abschnitt zeigte jedoch auch Probleme beim Ausheilen von In-implantiertem GaN auf. Die dort untersuchten Dosen waren aber größer als bei den hier beschriebenen Messungen.

Die Unterscheidung zwischen dem Ga- und dem N-Platz geschah durch die Aufnahme eines Scans entlang der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse (vgl. Abschnitt 2.2.2). Auch hier stimmen die Scans für In und für Ga gut überein. Dies bestätigt die Vermutung, dass In in GaN auf dem Ga-Platz eingebaut wird.

Dieses Ergebnis wird durch Emissions-Channeling-Messungen bestätigt [RONN97], die einen Anteil von 90 % substitutionellen Indiums erreichen. Allerdings kann mit dieser Technik nicht zwischen dem Ga- und dem N-Platz unterschieden werden. Andererseits ist sie sensitiver auf kleine Verschiebungen der Fremdatome vom idealen substitutionellen Platz. Eine Relaxation des In-Atoms von mehr als 0,05 Å kann so ausgeschlossen werden.

Der Gitterplatz von Hf wurde nur mit der RBS/Channeling-Methode bestimmt [ALVE99a]. Direkt nach der Implantation von $5 \cdot 10^{14}$ at/cm⁻² Hf bei 100 keV befindet sich bereits ein großer Anteil der Hf Atome auf substitutionellen Ga-Plätzen, wie es durch Scans durch die $\langle 0001 \rangle$ - und die $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achsen gezeigt wurde. Tempern bis 900°C erhöht diesen Anteil auf fast 100 %. Gitterschäden können nicht ganz ausgeheilt werden, aber ein guter Minimum Yield von $\chi_{min} = 10$ % wurde erreicht. Es befinden sich also noch 10 % der Ga und der Hf Atome auf zufällig verteilten Plätzen. Dabei ist zu beachten, dass der substitutionelle Anteil immer aus dem Vergleich der Scans von Ga mit dem des implantierten Elements bestimmt wird, die beide aus den Rückstreuraten der gleichen Probe in der gleichen Tiefe gewonnen werden. Ein Vergleich mit dem Scan einer unimplantierten Probe würde einen kleineren Anteil ergeben entsprechend der unterschiedlichen Minimum Yields.

Zur Gitterplatzbestimmung in AlN sind wesentlich weniger Untersuchungen durchgeführt worden. Emissions-Channeling-Messungen [RONN00] zeigen, dass sich 90 % der implantierten In-Atome direkt nach der Implantation auf substitutionellen Gitterplätzen befanden. Tempern bis 1000 °C ändert nichts an der Form

des Spektrums. Wiederum kann nicht zwischen dem Al- und dem N-Platz unterschieden werden. Der Al-Platz ist jedoch aus den eingangs genannten Gründen und wegen der Analogie zu GaN wahrscheinlicher.

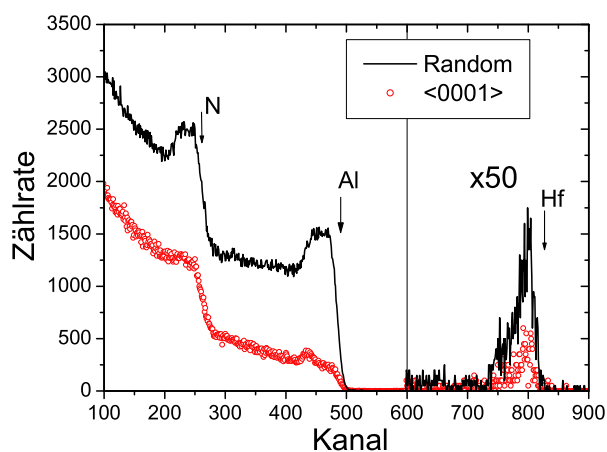


Abbildung 4.5: Random- und Channeling-Spektren entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse in AlN direkt nach Implantation von $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^{-2}$ Hf [ALVE00].

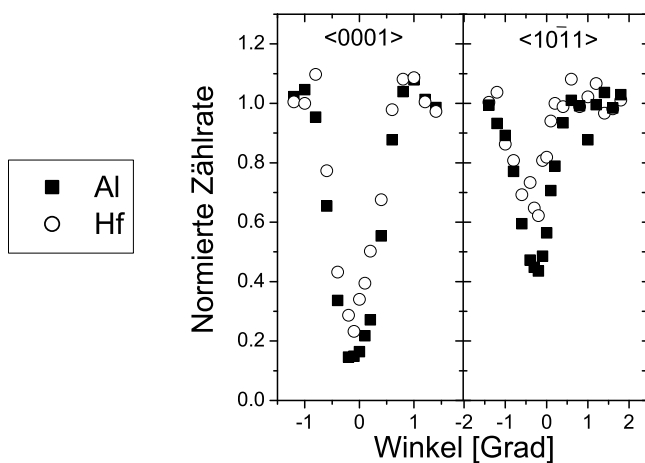


Abbildung 4.6: Channeling-Scans entlang der $\langle 0001 \rangle$ - und der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse in AlN nach Implantation von $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^{-2}$ Hf direkt nach der Implantation [ALVE00].

RBS/Channeling-Messungen an Hf-implantiertem AlN werden zur Zeit am ITN/Sacavém durchgeführt. Hier sollen die Ergebnisse der Messungen an einer Probe, die mit $5 \cdot 10^{14}$ at/cm⁻² Hf implantiert und nicht ausgeheilt wurde, beschrieben werden. Abbildung 4.5 zeigt das Random- und das Channeling-Spektrum entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse. Aus dem Random-Spektrum konnte die Dicke des Films zu ca. 160 nm bestimmt werden. Außerdem ist im Spektrum zu sehen, dass das Implantationsprofil nicht gaußförmig ist. Das Profil ist zum Probeninneren hin abgeflacht und reicht mit geringerer Konzentration bis etwa 220 nm in die Probe hinein.

Die Scans für Al und Hf entlang der zwei untersuchten Achsen haben gleiche Breiten (Abb. 4.6). Hf befindet sich zu 70-80 % auf substitutionellen Al-Plätzen. Weitere Messungen müssen zeigen, ob sich der substitutionelle Anteil durch Ausheilen erhöht. Der Minimum Yield des Scans entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse ist mit ca. 15 % sehr niedrig für eine unausgeheilte Probe und bezeugt die gute Kristallqualität des AlN-Films.

Kapitel 5

PAC-Messungen

5.1 PAC-Messungen in GaN

5.1.1 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{181}Hf

^{181}Hf wurde mit 160 keV und einer Dosis von $7 \cdot 10^{12}$ at/cm $^{-2}$ in p-GaN:Mg implantiert und ein isochrones Temperprogramm bis 1100°C durchgeführt. Direkt nach der Implantation ist das Spektrum stark gedämpft, und es ist nur der Ansatz einer Frequenz erkennbar. Dies ist typisch für Sonden, die sich nach der Implantation in einer stark geschädigten Kristallumgebung befinden. Durch Ausheilen bei höheren Temperaturen bildet sich nach und nach eine einheitliche Frequenz heraus (Abb. 5.1). Durch Orientierungsmessungen kann die Orientierung des Feldgradienten bestimmt werden (s. Abschnitt 2.2.4). Dafür wurden, neben den Standardmessungen, die in Raghavan Geometrie durchgeführt wurden (also mit der \hat{c} -Achse in der Detektorebene mit einem Winkel von 45° zu den Detektoren), auch Messungen durchgeführt, bei der die \hat{c} -Achse senkrecht zur Detektorebene steht bzw. auf den Startdetektor zeigt (Abb. 5.1). Die unterschiedlichen Spektren lassen sich mit der Annahme, dass der Gitter-EFG in Richtung der \hat{c} -Achse zeigt, gut mit identischen Parametern fitten.

Die Spektren lassen sich mit drei Anteilen von Sonden in verschiedenen Gitterumgebungen beschreiben (Abb. 5.2 c). Der ungestörte Anteil f_u beschreibt Sonden, die einem einheitlichen symmetrischen ($\eta = 0$) Feldgradienten V_{zz} unterliegen. Die zugehörige Frequenz ν_u beträgt direkt nach der Implantation $\nu_u = 352(4)$ MHz, fällt beim nächsten Tempersschritt auf 325(3) MHz ab, um dann nach Tempern bei 1100°C langsam wieder auf einen Wert von 334(2) MHz zu steigen (Abb. 5.2 a).

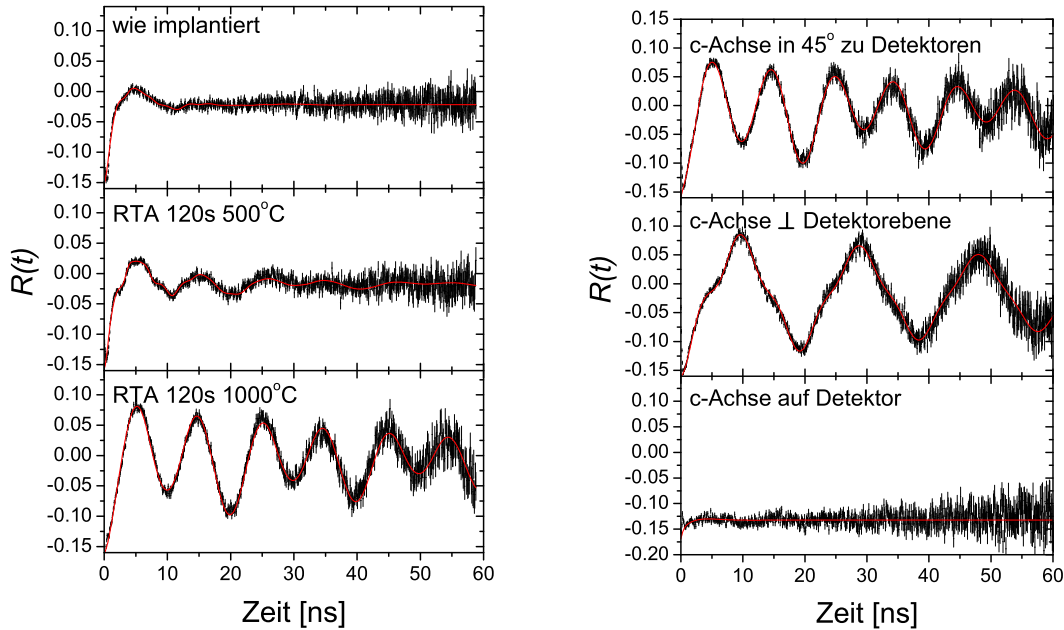


Abbildung 5.1: Ausheilverhalten von GaN implantiert mit der Sonde ^{181}Hf : PAC-Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 500 °C und 1100 °C (links). Orientierungsmessungen nach Ausheilen bei 1100 °C (rechts).

In diesem Temperaturbereich steigt f_u kontinuierlich an, zunächst langsam und nach 800°C steiler von 21 % nach der Implantation auf 76 % nach Tempern bei 1100°C (Abb. 5.2 c). Bei anderen Proben wurde bis zu 80 % erreicht bei qualitativ gleichem Verlauf. Die Dämpfung dieser Frequenz beträgt direkt nach der Implantation 25 %. Sie fällt zunächst schnell und dann langsamer auf Werte unter 3 % bei hohen Temperaturen (Abb. 5.2 d).

Der Anteil f_g beträgt nach der Implantation 67 % und fällt mit der Temperatur ab. Die zugehörige Frequenz hat eine große Verteilung ($\delta = 40 - 50$ %) um 500 MHz und bewirkt den schnellen Abfall der Anisotropie in den ersten Kanälen der Spektren. f_g wird polykristallin beschrieben, da dies einer Verteilung von vielen Defekten im Umkreis der Probe am nächsten kommt.

Alle untersuchten Proben unterschiedlicher Hersteller und Dotierung zeigen qualitativ die gleichen Ergebnisse. Kleine Unterschiede der Anteile beruhen auf einer unterschiedlichen Kristallqualität der GaN-Wafer und verschiedenen Implantationsdosen. Abweichungen in der Frequenz ν_u von etwa 3 % können auch von der unterschiedlichen Kristallqualität, aber auch durch Fehler in der Justierung der

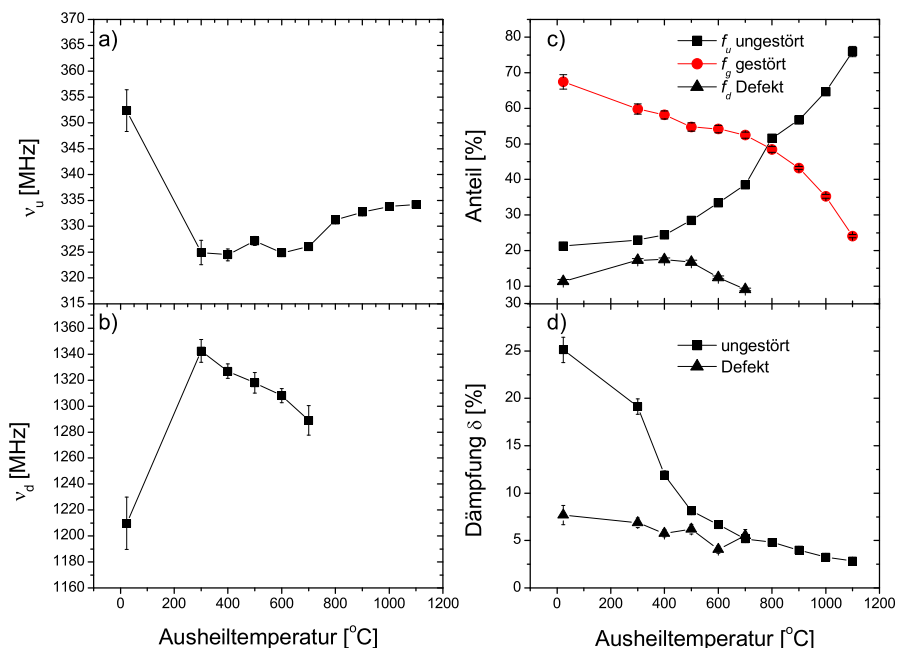


Abbildung 5.2: Ausheilverhalten von GaN implantiert mit der Sonde ^{181}Hf : Ergebnisse der PAC-Messungen.

Probe, bei der Bestimmung der Zeitnullpunkte und in der Zeiteichung verursacht werden (vgl. Abschnitt 5.4).

Die Nomenklatur f_u für ungestörte Sonden und f_g für gestörte Sonden wird in der gesamten Arbeit zur besseren Übersicht beibehalten, obwohl die Art der Störung von f_g für verschiedene Materialsysteme unterschiedlich sein kann.

Bei niedrigen Ausheiltemperaturen ist im Spektrum eine dritte Frequenz sichtbar. Ihr Anteil f_d steigt beim ersten Temperschnitt etwas an auf maximal 17,5 %, fällt dann langsam ab und verschwindet ganz nach Tempern bei 800°C. Die Frequenz ν_d springt nach dem ersten Ausheilschritt nach oben und fällt dann von 1342(10) MHz auf 1289(10) MHz bei 800°C (Abb. 5.2 b). Die Dämpfung beträgt nach Implantation 8 % und fällt dann etwas mit der Temperatur. Der zugehörige EFG wurde ebenfalls entlang der \hat{c} -Achse orientiert angenommen, da die Frequenz zu schnell und der Anteil zu klein ist, um aus Orientierungsmessungen Aussagen über die Richtung des EFG treffen zu können. Der Asymmetrieparameter beträgt laut Fit $\eta = 0,67$.

Diskussion

Der ungestörte Anteil

RBS/Channeling-Messungen zeigten, dass Hf nach Implantation zu fast 100 % auf Ga-Plätzen eingebaut wird [ALVE99a]. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem ungestörten Anteil f_u um Sonden handelt, die auf einem Ga-Platz eingebaut sind ohne Defekte in der nächsten Umgebung. Sie unterliegen also dem dort herrschenden Gitterfeldgradienten. Dies steht in Übereinstimmung mit Messungen in verschiedenen Probe-Detektor-Geometrien (s. auch Abschnitt 2.2.4), die eindeutig zeigen, dass der Feldgradient entlang der \hat{c} -Achse orientiert ist, wie es für hexagonale Gitter erwartet wird. So verdoppelt sich die Periode in der Raghavangeometrie, verglichen mit der Messung, bei der die \hat{c} -Achse senkrecht zur Detektorebene zeigt, und sie verschwindet ganz, wenn die \hat{c} -Achse auf den Startdetektor gerichtet ist (Abb.5.1). Auch der Verlauf von f_u unterstützt die Annahme, dass es sich bei f_u um ungestörte substitutionelle Sonden handelt. Direkt nach der Implantation ist f_u noch relativ klein und die Dämpfung gross. Diese weist auf Defekte in der weiteren Umgebung der Sonde hin, z.B. in der zweiten oder dritten Nachbarschale.

Obwohl die Channeling-Messungen bereits direkt nach der Implantation einen hohen substitutionellen Anteil zeigen, befinden sich laut PAC fast 70 % der Sonden in einer stark gestörten Umgebung. Der Grund für diesen Unterschied liegt in der geringeren Sensitivität der RBS auf Defekte in der direkten Sondenumgebung. Außerdem ist der Wert von χ_{min} relativ zu sehen zu der Anzahl der Sonden, die sich in einer Kristallumgebung mit Channeling-Qualität befinden, denn normalerweise wird der Channeling-Dip der implantierten Atome mit dem von Ga in der implantierten Schicht verglichen. Das Ga-Gitter unterliegt jedoch auch der durch die Implantation verursachten Unordnung. Demgegenüber berücksichtigt die PAC die absolute Anzahl der Sondenatome.

Bis 600°C wächst f_u langsam an, während die Dämpfung von ν_u stark abfällt. Es ist wahrscheinlich, dass der Abfall der Dämpfung mit dem Ausheilen des Stickstoffuntergitters einhergeht, denn bei diesen niedrigen Temperaturen setzt zwar die Diffusion des Stickstoffs ein, aber Diffusion im Ga-Untergitter benötigt höhere Temperaturen.

Für Temperaturen kleiner als 800°C ist im Spektrum die Frequenz ν_d sichtbar, die möglicherweise von einer der Sonde angelagerten N-Leerstelle V_N erzeugt wird (s. nächster Abschnitt). Mit Ausheilen des Anteils f_d wächst der ungestörte Anteil f_u , gleichzeitig nimmt auch der gestörte Anteil f_g etwas ab. Erst bei höheren

Temperaturen ($> 800^\circ\text{C}$), vermutlich wegen des Einsetzens der Diffusion im Ga-Untergitter, fällt f_g stärker ab zu Gunsten von f_u , bis der maximal erreichte Anteil von Sonden auf ungestörten Plätzen bei einer Ausheiltemperatur von 1100°C etwa 80 % beträgt. Dies geht einher mit einem langsamen Abfall der Dämpfung von ν_u , also nur noch ein langsames Ausheilen der Gitterschäden im weiteren Umkreis der Sonde. Bei höheren Temperaturen nimmt f_u aufgrund der Zersetzung der Probenoberfläche stark ab.

Aus der Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ν_u kann der Gitterfeldgradient nach Gleichung 2.14 berechnet werden. Unter Berücksichtigung des Sternheimerfaktors von $(1 - \gamma_\infty) = 62$ [FEIO69] ergibt sich $V_{zz} = 9,8 \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$. Dies stimmt gut mit dem Wert $V_{zz}(\text{Ga}) = 6,5 \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$ überein, der auf dem gleichen Weg (Korrektur mit $(1 - \gamma_\infty) = 11$ für Ga) aus NMR Messungen für den Ga-Platz in GaN gewonnen wurde [DENN97].

Die Defektfrequenz

In dem gleichen Temperaturbereich, in dem der starke Abfall der Dämpfung von ν_u zu beobachten ist, tritt auch die schnelle Frequenz ν_d auf. Der große Wert von ν_d ist charakteristisch für eine Abweichung von der regulären Gitterstruktur in unmittelbarer Umgebung zur Sonde und die geringe Dämpfung für eine Abweichung mit einer definierten Struktur. Wahrscheinlich handelt es sich um eine substitutionelle Sonde mit einem definierten Punktdefekt in unmittelbarer Nachbarschaft, wie es auch in anderen Halbleitern mit der PAC beobachtet werden konnte [WICH87]. Die Natur dieses Defektes konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Es kann sich möglicherweise um eine Stickstoffleerstelle handeln, die sich wegen der leichten Übergröße der Sonde an sie anlagert. Leerstellen sind in allen Kristallen enthalten und können zusätzlich durch die Implantation entstehen. Es ist ein vollständiges Ablösen dieses Defektes von der Sonde (Detrapping) bei 800°C zu beobachten. Diese Temperatur fällt zusammen mit dem oben besprochenen Bereich für die Diffusion des Stickstoffs, also ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um einen Defekt im N-Untergitter handelt.

Der Versuch N-Leerstellen gezielt herzustellen und damit die Natur des Defektes eindeutig festzustellen ist nicht geglückt. Eine Probe wurde mit ^{181}Hf implantiert und bei 1000°C für 120 s ausgeheilt. Anschließend wurde sie am Stuttgarter Dynamitron¹ für 24 h mit 1 MeV Elektronen bestrahlt. Es ist bekannt, dass Elektronen dieser Energie gezielt N-Leerstellen erzeugen [LOOK99]. Ein Elektron pro cm^{-2} produziert eine Leerstelle pro cm^{-3} . Demnach sollten während der

¹ Institut für Strahlenphysik der Universität Stuttgart

Bestrahlung ca. $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ N-Leerstellen erzeugt worden sein, dies ist etwa zehnmal größer als die Anzahl der radioaktiven ^{181}Hf -Atome in der Probe². Allerdings ist die Erzeugung der Leerstellen durch Elektronenbestrahlung unkorreliert zu den PAC-Sonden, im Gegensatz zu der oben beschriebenen Leerstelle, die durch die Implantation erzeugt wird und sich demnach von vornherein nahe der Sonde befindet und leicht eingefangen werden kann. Mit ähnlichen Messungen in Ge konnte ein Einfang von durch e^- -Bestrahlung erzeugten Leerstellen an der PAC-Sonde erreicht werden [FEUS90].

PAC-Messungen an der bestrahlten GaN-Probe zeigten jedoch keine Änderung zu den Spektren vor der Bestrahlung. Auch anschließendes, zehnmütiges Tempern zwischen 100 und 700°C zeigte ebenfalls keinen Effekt.

Halleffektmessungen zeigten ein Ausheilen der N-Leerstellen nach Elektronenbestrahlung bei 350°C [LOOK99]. Diese niedrige Temperatur gegenüber den mit PAC beobachteten 800°C widerspricht jedoch nicht der Annahme, dass es sich bei dem Defekt um eine N-Leerstelle handeln kann, denn durch das Anlagern der Leerstelle an das Sondenatom wird ihre Diffusivität herabgesetzt und der Sonde-Leerstelle-Defektkomplex ist deutlich temperaturstabiler als die einfache Leerstelle.

Ein Einfangen der erzeugten Leerstellen an der PAC-Sonde konnte also nicht erreicht werden. Dies könnte einerseits an einer zu geringen Konzentration der Leerstellen oder aber an ihrem Ausheilprozess liegen. Es ist möglich, dass beim Ausheilen nicht die Leerstellen diffundieren sondern die interstitiellen N-Atome, die schließlich mit den Leerstellen rekombinieren, ohne dass diese von einer Sonde eingefangen werden können.

Um weitere Informationen über das Verhalten des Anteils f_d zu erhalten, wurde eine Probe bei 500 °C für unterschiedliche Zeiten zwischen 2 und 120 min getempert. Bei dieser Temperatur ist die Frequenz am besten im Spektrum sichtbar und der Anteil fängt noch nicht an abzunehmen. Freie Leerstellen sollten also leicht diffundieren können, während die gebundenen Leerstellen sich noch nicht lösen. Das Spektrum zeigt jedoch keine signifikante Veränderung nach der maximalen Temperdauer von 120 min.

Schließlich wurden zwei unterschiedlich vordotierte Proben mit der gleichen Dosis

² Die Anzahl der ^{181}Hf -Atome wurde aus den Lebensdauerspektren nach folgender Formel berechnet: $N_0 = \frac{T_{1/2}}{R \cdot t_{1/2}}$, mit der Halbwertszeit von ^{181}Hf $T_{1/2}$ in Tagen, der Halbwertszeit des Zwischenzustandes $t_{1/2}$ in ns und dem Verhältnis R von wahren zu zufälligen Koinzidenzen im Zeitnullpunkt.

implantiert und gemessen. Es handelt sich um eine mit Mg, also positiv dotierte Probe und eine ohne absichtliche Dotierung n-leitende Probe. Abbildung 5.3 zeigt die Spektren nach dem Temperschnitt bei 500°C. Beide zeigen die gleiche

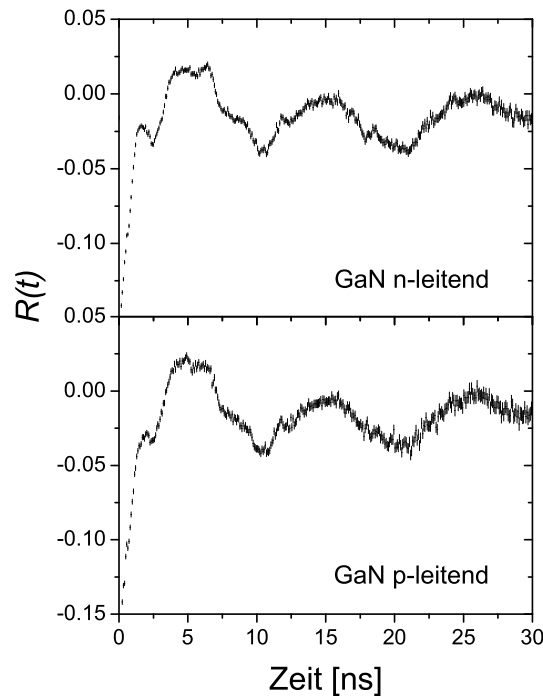


Abbildung 5.3: PAC-Spektren mit der Sonde ^{181}Hf einer p-dotierten und einer n-leitenden GaN-Probe nach Ausheilen bei 500 °C.

Frequenz ν_d , aber unterschiedliche Anteile f_d . f_d beträgt für die p-leitende Probe 20 % und für die n-leitende 30 %. Auch für eine andere n-leitende Probe eines anderen Wafers betrug f_d 30 %. Nach einem Ausheilschritt bei 1000°C sind die zwei Spektren im Rahmen der Fehler identisch. Es ist jedoch eher unwahrscheinlich, dass der Unterschied von f_d mit der Dotierung korreliert ist, da der Defekt mit großer Wahrscheinlichkeit während der Implantation erzeugt wird. Die Erzeugung hängt dann hauptsächlich von den kristallinen Eigenschaften der Probe und den Implantationsparametern ab. Experimentell könnte dies einfach überprüft werden, indem eine Probe schon vor der Implantation getempert wird und so bereits existierende Leerstellen ausgeheilt werden. Für n-Typ Material ist die Formation von N-Leerstellen während des Wachstums eher unwahrscheinlich [EDGA99]. Da das Ausheilverhalten qualitativ gleich ist für beide Dotierungen, so z.B. das komplette Ausheilen von f_d bei 800°C, ist ein Einfluss der Dotierung

jedoch auszuschließen.

Insgesamt kann die Annahme, dass es sich bei f_d um Sonden handelt, denen eine N-Leerstelle angelagert ist weder bestätigt noch widerlegt werden. Eventuell könnten Positronenvernichtungsmessungen diese Frage klären, da diese Methode sensitiv ist auf verschiedene Arten von Leerstellen aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauern der Positronen z.B. in unterschiedlich gebundenen oder freien Leerstellen.

Eine Bemerkung zu der Art des Fits dieses Anteils ist noch wichtig. Der Anteil f_d wurde entlang der \hat{c} -Achse und mit den Parametern δ und η beschrieben. Wenn es sich tatsächlich um eine Stickstoffleerstelle handelt, ist diese Beschreibung physikalisch eigentlich nicht sinnvoll. Für V_N gibt es nämlich in der nächsten Umgebung eines Ga-Platzes vier tetraedrisch angeordnete Plätze, einen entlang der \hat{c} -Achse und drei, die in einem bestimmten Winkel zur \hat{c} -Achse stehen. Die drei dadurch erzeugten EFG haben den gleichen Wert aber verschiedene Orientierungen. Da diese EFG nicht wie der EFG in \hat{c} -Richtung bei Raghavan Geometrie zu allen Detektoren den gleichen Winkel haben, müssten diese eigentlich mit jeweils zwei Anteilen mit zwei unterschiedlichen Winkeln zu den jeweiligen Startdetektoren beschrieben werden. Ein Fitten dieser Spektren müsste insgesamt acht Anteile beinhalten und ist mit dem verwendeten Fitprogramm NNfit nicht realisierbar. Außerdem ist die Orientierung der Proben in der Ebene senkrecht zur \hat{c} -Achse und damit die Richtungen der EFG nicht bekannt. Erschwerend kommt hinzu, dass GaN meist ein kolumnares Wachstum aufweist, und die einzelnen hexagonalen Säulen noch gegeneinander verdreht sein können. Weiterhin machen der geringe Anteil und die schnelle Frequenz das Testen dieses Modells der N-Leerstelle durch den Fit unmöglich. Insgesamt ist also nur der Anteil und die Größenordnung des EFG aussagekräftig, während η und δ ein Artefakt der Fitmethode sind. Eigentlich müssten die EFG für einzelne Leerstellen axialsymmetrisch sein. Das große η ($\eta = 0,67$) kommt durch den Fit der eigentlich vier EFG durch einen einzigen zustande. Zusätzlich beeinflussen sich die Fitparameter η und δ gegenseitig (s. Abschnitt 5.4), und an einer Sonde können auch mehrere Leerstellen eingefangen werden.

Die Größe des EFG wird auch durch Simulationen im Punktladungsmodell gut reproduziert. Zur Simulation einer Leerstelle wurde in dem Programm angenommen, dass sich auf einem bestimmten Gitterplatz ein Defekt befindet, der gerade die umgekehrte Ladung des sich dort befindlichen Ions besitzt. Auf diese Weise heben sich die Ladungen auf diesem Platz auf. Die Simulationen liefern für eine N-Leerstelle in \hat{c} -Richtung $V_{zz} = 0,38 \cdot 10^{17}$ V/cm² und $\eta = 0$ und

für die drei anderen äquivalenten EFG $V_{zz} = 0,39 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$ und $\eta = 0,009$ ($V_{zz}^{exp} = 0,37 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$). Der Wert für η ist jedoch auch nicht aussagekräftig, weil der Wert für den Gitterfeldgradienten selbst vom Punktladungsmodell erheblich unterschätzt wird ($V_{zz}^{sim} = 0,37 \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$ und $V_{zz}^{exp} = 9,8 \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$). Simulationen einer Ga-Leerstelle ergeben $V_{zz} = 0,8 \cdot 10^{16} \text{ V/cm}^2$ und $\eta = 0,281$ für eine Leerstelle, die in der gleichen Ga-Ebene (Ebene senkrecht zur \hat{c} -Achse) liegt und $V_{zz} = 0,98 \cdot 10^{16} \text{ V/cm}^2$ und $\eta = 0,007$ für eine Leerstelle, die in einer benachbarten parallelen Ga-Ebene liegt. Die Resultate sind also etwas niedriger als die experimentellen Werte und unterstützen somit die Annahme, dass ν_d von einer N-Leerstelle erzeugt wird.

Mit Hilfe eines einfachen Modells kann die Bindungsenergie der Leerstelle an die Hf-Sonde abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass sich die Leerstelle in einem einzigen Schritt von der Sonde löst kann folgende Formel verwendet werden:

$$\frac{1}{\tau} = \omega_0 \cdot e^{-\frac{E_B}{kT}},$$

wobei τ die mittlere Verweilzeit der Leerstelle im Potentialtopf der Sonde, hier die Temperzeit, also 120 s, und ω_0 die Sprungfrequenz aufgrund der Gitterschwingung beschreibt. Letztere ist gegeben durch $k_B \theta_D = \hbar \omega_0$ mit k_B der Boltzmannkonstante, und θ_D der Debye-Temperatur (hier $\theta_D = 586 \text{ K}$ [CHEN99]). Damit ergibt sich mit $T = 800^\circ\text{C}$ für die Bindungsenergie $E_B = 3 \text{ eV}$.

5.1.2 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In

^{111}In wurde mit 160 keV und einer Dosis von $1 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^{-2}$ in GaN (CREE, n-leitend) implantiert und ein isochrones Temperprogramm bis 1100°C durchgeführt. Nach der Implantation weist das PAC-Spektrum eine starke Dämpfung und einen schnellen Abfall der Anisotropie auf. Erst nach Tempern bildet sich eine sehr langsame Frequenz heraus. Die Orientierungsmessungen können mit nahezu identischen Parametern befriedigend gefittet werden und zeigen eine Orientierung des EFG entlang der \hat{c} -Achse.

Die Spektren lassen sich unter der Annahme von zwei Anteilen reproduzieren. Ein stark gedämpfter Anteil f_g mit einer großen Verteilung um etwa 13 MHz und ein ungestörter Anteil f_u , dessen Verlauf in Abbildung 5.5 dargestellt ist. Erst nach Tempern bei 300°C lässt sich dieser Anteil im Spektrum eindeutig finden, und

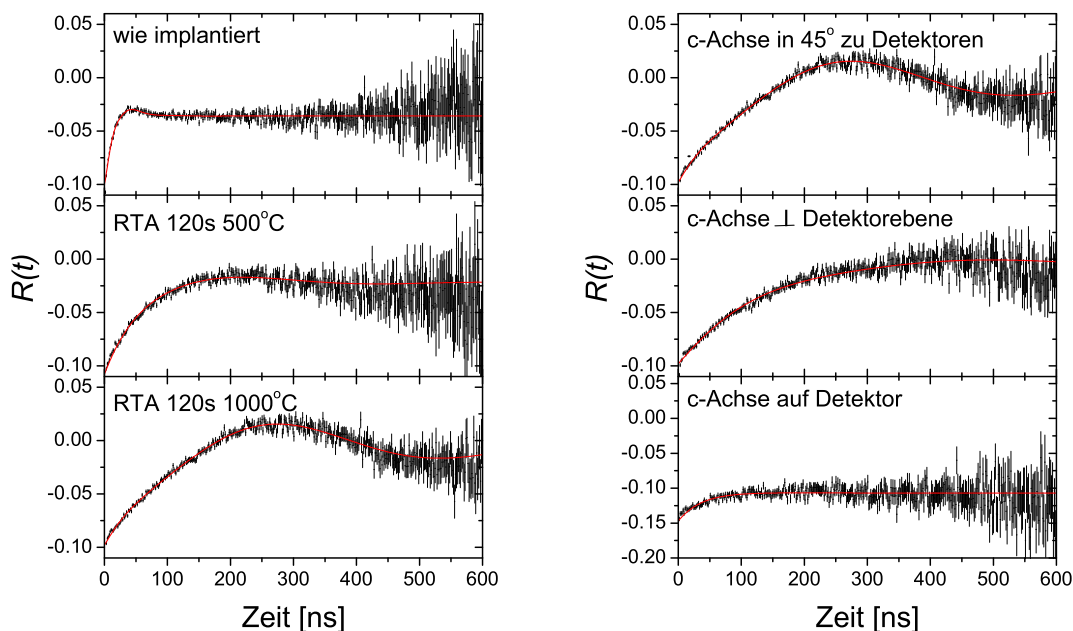


Abbildung 5.4: Ausheilverhalten von GaN implantiert mit der Sonde ^{111}In : PAC-Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 500 °C und 1000 °C (links). Orientierungsmessungen nach Ausheilen bei 1000 °C (rechts).

er beträgt etwa 11 %. Weitere Ausheilsschritte lassen f_u ansteigen bis bei 1000°C ein Maximum von 60(5) % erreicht wird. Die zugehörige Frequenz ν_u ändert sich relativ stark mit der Ausheiltemperatur. Im Bereich zwischen 400 und 1000°C, also dem Bereich, in dem die Frequenz schon deutlich im Spektrum zu sehen ist, fällt sie um 24 %. Gleichzeitig fällt die Dämpfung von 30 % auf 16 % bei 900°C ab. Bei 1000°C nimmt die Dämpfung schon wieder etwas zu und bei höheren Temperaturen nimmt f_u sehr stark ab (Abb. 5.5).

Für andere Proben wurden auch höhere Tempertemperaturen untersucht [KEIS01]. Nach Tempern bei 1300°C ist nur noch ein völlig ungestörtes Spektrum ($V_{zz} = 0$) sichtbar (Abb.5.6). Diese Probe wurde anschließend für eine Minute in flüssigem Stickstoff gekühlt und erneut gemessen. 60 % der Sondenatome zeigen nun eine deutliche Frequenz mit $\nu_Q = 136(2)$ MHz und einer geringen Dämpfung von 5 %.

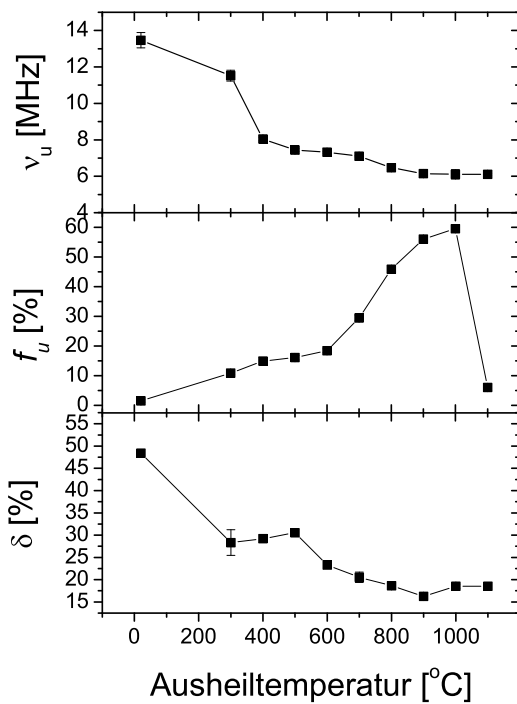


Abbildung 5.5: Ausheilverhalten von GaN implantiert mit der Sonde ^{111}In : Verlauf des Anteils f_u sowie der zugehörigen Frequenz ν_u und ihrer Dämpfung.

Diskussion

Anders als bei der Implantation von ^{181}Hf befinden sich nach der Implantation von ^{111}In keine Sonden in einer ungestörten Umgebung. Dies könnte auf eine größere Schädigung des Gitters während der Implantation hinweisen. Es ist aber auch möglich, dass der ungestörte Anteil wegen seiner langsamen Frequenz bei gleichzeitig hoher Dämpfung und kleinem Anteil im Spektrum schwieriger zu beobachten ist als die wesentlich schnellere Frequenz mit ^{181}Hf .

Emissions-Channeling und RBS/Channeling-Messungen zeigen jedoch bereits nach Implantation einen substitutionellen Einbau der In-Atome auf Ga-Plätzen von 90-95 % [RONN97, ALVE01b]. Dies unterstreicht noch einmal die sehr viel höhere Sensitivität der PAC auf Gitterschäden im Gegensatz zu den Channeling-Methoden.

Wie bei den Messungen mit ^{181}Hf nimmt f_u bei niedrigen Ausheiltemperaturen zunächst nur langsam und erst bei Temperaturen größer als 700°C schneller zu. Dies kann wieder mit den verschiedenen Ausheilregimen erklärt werden,

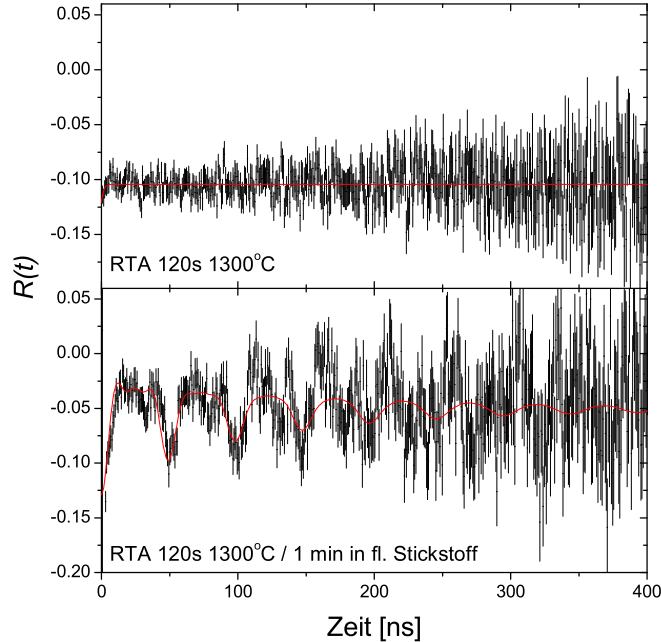


Abbildung 5.6: PAC-Spektren von GaN mit ^{111}In nach Tempern bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und nach anschließendem Abkühlen in flüssigem Stickstoff für eine Minute (unten).

bei denen zunächst ein Ausheilen im Stickstoffuntergitter erfolgt und erst bei höheren Temperaturen ein Effekt im Ga-Untergitter. f_u wird wieder als Anteil der Sonden, die sich auf ungestörten substitutionellen Ga-Plätzen befinden, angenommen. Während mit ^{181}Hf ein ungestörter Anteil von 80 % erreicht wird, der relativ nah an der mit Channeling bestimmten Substitutionalität oder den erwünschten 100 % liegt, konnte mit In nur $f_u = 60\%$ erreicht werden. Ähnliche Ergebnisse erhielten auch andere Gruppen ([BURC97, RONN97]), die anderes Material und unterschiedliche Ausheilmethoden verwendeten. Ein Defekt, wie er mit ^{181}Hf nachgewiesen wurde, der bei Tempertemperaturen kleiner als $800\text{ }^\circ\text{C}$ an der Sonde eingefangen wird, konnte hier nicht beobachtet werden.

Aus der Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ν_u kann der Gitterfeldgradient nach Gleichung 2.14 berechnet werden. Unter Berücksichtigung des Sternheimerfaktors von $(1 - \gamma_\infty) = 30$ [FEIO69] ergibt sich $V_{zz} = 1,02 \cdot 10^{15}\text{ V/cm}^2$, im Vergleich zu $V_{zz}(\text{Ga}) = 6,5 \cdot 10^{15}\text{ V/cm}^2$ auf dem Ga-Platz [DENN97].

Die Zersetzung der Probenoberfläche ist schon bei niedrigeren Temperaturen zu

beobachten, als es mit ^{181}Hf der Fall war. Bereits bei 1000°C nimmt die Dämpfung etwas zu und bei 1100°C fällt der ungestörte Anteil steil ab. Nach Tempern bei 1300°C ist im Spektrum nur eine flache Linie in Höhe der Anisotropie zu sehen. Das heißt, alle Sonden befinden sich in einer quasi kubischen Umgebung. Eine Erklärung dafür ist das Ausdiffundieren des Stickstoffs aus der Probe und die Bildung von flüssigem Gallium auf der Probe. Der Schmelzpunkt von Ga liegt bei $29,78^\circ\text{C}$. Nach Ausdiffusion des Stickstoffs während des Temprens liegt Ga also in flüssiger Form vor. Beim Abkühlen kann dann bei Raumtemperatur eine unterkühlte Schmelze entstehen, dessen Spektrum die charakteristische flache Form verursacht. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde die Probe in flüssigem Stickstoff gekühlt. Gallium sollte dann auch bei der Messung bei Raumtemperatur als festes Metall vorliegen. Tatsächlich wird nun eine Frequenz von $136(2)$ MHz beobachtet, die mit dem in der Literatur veröffentlichten Wert von $137,5$ MHz für ^{111}In in $\alpha\text{-Ga}$ übereinstimmt [VIAN87].

5.1.3 Vergleich der Messungen mit ^{181}Hf und ^{111}In

Obwohl das Ausheilen des Gitters nach Implantation der Sonden ^{181}Hf und ^{111}In qualitativ ähnlich verläuft, fallen einige quantitative Unterschiede auf. Die Ergebnisse der Messungen zum Ausheilverhalten von GaN nach Implantation von ^{181}Hf und ^{111}In und die Sternheimerfaktoren und Quadrupolkonstanten der Sonden sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

| Sonde | ^{181}Hf | ^{111}In | ^{69}Ga |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| ν_u [MHz] | 334(2) | 6,1(3) | 2,865(15) |
| V_{zz} [10^{15} V/cm 2] | 9,8(1) | 1,02(5) | 6,41(03) |
| $f_u(\text{max})$ [%] | 80(5) | 60(5) | - |
| Q [b] | (+)2,36(5) | (+)0,83(13) | 0,168 |
| $(1 - \gamma_\infty)$ | 62 | 30 | 11 |

Tabelle 5.1: Ergebnisse der PAC-Messungen zum Ausheilverhalten von GaN nach Implantation von ^{181}Hf und ^{111}In sowie die Sternheimerfaktoren und Quadrupolkonstanten der verwendeten Sonden. Die letzte Spalte enthält Ergebnisse von NMR-Messungen am Ga-Platz aus [DENN97].

Zunächst fällt der große Unterschied der Quadrupolfrequenzen auf. Die Frequenz gemessen mit ^{181}Hf ist über 50 mal größer als die mit ^{111}In gemessene. Bei Einbau der Sonden auf dem gleichen Gitterplatz sollte dieses Verhältnis nur durch die

Atom- und Kerneigenschaften der Sonden bestimmt sein. Gemäß der Unterschiede in den Quadrupolmomenten und im Sternheimerfaktor sollte sich für ^{181}Hf nur eine etwa 6 mal größere Quadrupolfrequenz ergeben. Ein Faktor zwischen 3 und 10 wurde in vielen Metallen gemessen, und auch im hexagonalen Einkristall Saphir erhält man einen Faktor 3 (Anhang A). Der Vergleich mit anderen Halbleitern ist nicht möglich, da die meisten Halbleiter kubische Kristallstruktur besitzen und außerdem ^{181}Hf oft nicht im Gitter eingebaut werden kann. Insgesamt stimmt der Wert für ^{181}Hf besser mit dem EFG überein, wie er mit NMR am Ga-Platz gemessen wurde ($V_{zz} = 6,5 \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$). Bei der Berechnung der Werte für V_{zz} wurden bereits die Korrekturen durch den Sternheimerfaktor der jeweiligen Sonde berücksichtigt.

Ein weiterer Unterschied liegt in der Diskrepanz des maximal erreichbaren, ungestörten Anteils. Dieser liegt für ^{181}Hf bei 80 %, während für ^{111}In nur 60 % erreicht werden, obwohl das gleiche Material und gleiche Implantations- und Ausheilbedingungen gewählt wurden und Channeling-Messungen für beide einen substitutionellen Anteil von über 90 % erwarten lassen.

Außerdem ist die Änderung der Gitterfrequenz ν_u zwischen den unterschiedlichen Ausheilschritten für ^{111}In sehr groß (24 % zwischen 400°C und 1000°C) im Gegensatz zu ^{181}Hf (nur 3 %).

Oben beschriebene Unterschiede weisen darauf hin, dass ^{111}In bei der Implantation in GaN ein unerwartetes Verhalten zeigt, während sich ^{181}Hf „normal“ verhält. Die Unterschiede können z.B. durch die Bildung von In-Clustern oder durch den Aufbau von Verspannungen im Kristall durch die Implantation erklärt werden. In-Cluster werden häufig beim Wachstum von InGaN-Schichten gebildet, allerdings bei sehr viel höheren In-Konzentrationen als bei der Implantation üblich. Die PAC-Frequenz für In in Indiummetall beträgt 17,85(10) MHz [VIAN87]. Sie ist also ebenfalls sehr klein und die niedrige Frequenz von In in GaN könnte durch einen Einbau der In-Sonden in oder auf der Oberfläche der In-Cluster erklärt werden. Die Ausbildung von mechanischer Spannung während der Implantation ist ein weiterer Ansatz zur Erklärung der oben beschriebenen Phänomene. Sie wurde schon vielfach beobachtet, z.B. mit XRD-Messungen [LIU00] oder durch direkte Messung der Verbiegung der Oberfläche während der Implantation [SIEN01].

Zur Klärung dieser offenen Fragen wurden in Zusammenarbeit mit Florian Ruske [RUSK01] sowohl dosis- als auch temperaturabhängige PAC-Messungen durchgeführt. Zusätzlich wurden die Unterschiede der mit Hf und In implantierten Proben mit XRD-Messungen untersucht.

5.1.4 Dosisabhängige Messungen

GaN-Proben (n-leitend) wurden mit unterschiedlichen Dosen zwischen $6 \cdot 10^{11}$ und $2 \cdot 10^{15}$ at/cm⁻² stabilen Indiums ¹¹⁵In vorimplantiert, bevor die radioaktive Sonde ¹¹¹In implantiert wurde. Die Ergebnisse der PAC-Messungen sind in Abbildun-

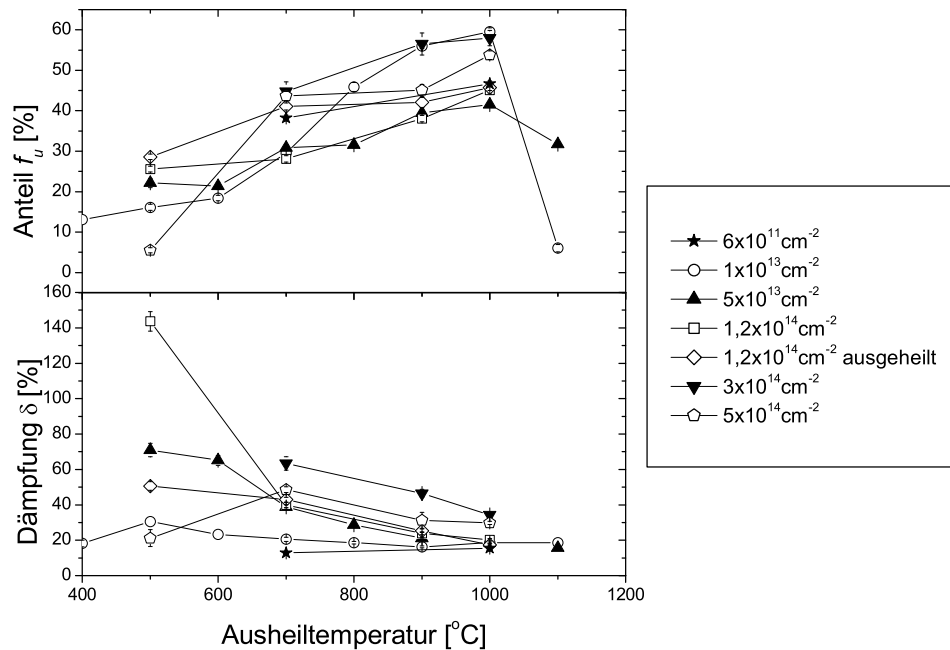


Abbildung 5.7: Ungestörter Anteil der ¹¹¹In-Sonden und Dämpfung für verschiedene In-Implantationsdosen in GaN.

gen 5.7 und 5.8 dargestellt. Angegeben sind die Gesamtindiumkonzentrationen der beiden Implantationen. Für die zwei niedrigsten Dosen wurde keine Vorimplantation durchgeführt. ν_u , f_u und δ zeigten qualitativ den gleichen Verlauf für alle untersuchten Proben. Während f_u mit der Temperatur steigt, fallen δ und ν_u monoton ab. Der quantitative Unterschied zwischen den verschiedenen Proben in f_u und δ ist nicht ganz eindeutig zu erkennen (Abb. 5.7). Aufgrund der größeren Schädigung des Gitters während der Implantation wird eine Abnahme des ungestörten Anteils und eine Zunahme der Dämpfung mit steigender Dosis erwartet. Dies bestätigend werden für die Proben ohne Vorimplantation (Dosen $6 \cdot 10^{11}$ at/cm⁻² und $1 \cdot 10^{13}$ at/cm⁻²) die größten Anteile bei gleichzeitig kleinster Dämpfung gemessen. Abweichungen von diesem Muster können

durch die fehlerhafte Bestimmung der Implantationsdosis und durch Schwierigkeiten bei der Datenanalyse erklärt werden. So zeigt z.B. die Probe mit der relativ niedrigen Dosis $5 \cdot 10^{13}$ at/cm⁻² eine kleine Dämpfung bei kleinem Anteil. Dies ist jedoch hauptsächlich auf die Schwierigkeiten beim Fitten der Spektren zurückzuführen (s. auch Abschnitt 5.4). So ist die Dämpfung bei dem kleinen im Spektrum zu beobachtenden Zeitraum von nur einer halben Periode nur schwer zu bestimmen. Dämpfung und Anteil beeinflussen sich stark, und eine höhere Dämpfung hat einen Anstieg des Anteils zur Folge. Außerdem wurden für die Messungen unterschiedliche GaN-Materialien und teilweise auch unterschiedliche PAC-Spektrometer verwendet. Trotzdem ist deutlich eine Korrelation der Dosis mit der Dämpfung zu erkennen. Die Proben mit Vorimplantation weisen bei niedrigen Ausheiltemperaturen eine deutlich höhere Dämpfung auf, die sich bei hohen Temperaturen durch den Ausheilprozess jedoch angleicht. Der maximale ungestörte Anteil liegt für alle Proben zwischen 40 und 60 %, ist jedoch mit einem großen Fehler behaftet.

Interessant ist ein Vergleich der zwei Proben, die mit der Dosis $1,2 \cdot 10^{14}$ at/cm⁻² implantiert wurden (\square und \diamond in Abb. 5.7). Sie wurden bei beiden Implantationen gleichzeitig implantiert, so dass exakt die gleiche Schädigung des Gitters bewirkt wurde. Eine Probe wurde nach der Vorimplantation bereits bei 1000°C ausgeheilt. Für die ausgeheilte Probe wächst der Anteil f_u bei niedrigen Ausheiltemperaturen zunächst stärker an, und auch δ ist direkt nach der radioaktiven Implantation deutlich kleiner als bei der Referenzprobe. Zu hohen Temperaturen nehmen diese Unterschiede jedoch ab, und beim letzten Ausheilschritt werden exakt die gleichen Werte für Anteil und Dämpfung erreicht.

Sehr viel deutlicher als bei f_u und δ ist die Abhängigkeit von der Dosis für ν_u (Abb. 5.8). ν_u kann auch relativ genau bestimmt werden. Während sich ν_u für die niedrigste Implantationsdosis ($6 \cdot 10^{11}$ at/cm⁻²) im Rahmen der Fehler nicht mit der Ausheiltemperatur ändert, ist für die höheren Dosen die Änderung von ν_u mit der Temperatur stark ausgeprägt. Die Dosis $5 \cdot 10^{14}$ at/cm⁻² bewirkt die größte Änderung von ν_u mit der Ausheiltemperatur. Sie beträgt im Bereich zwischen 500 und 1000°C fast 50 %. Für kleinere Dosen wird auch die relative Abnahme der Frequenz kleiner. Interessant ist auch hier wieder die Betrachtung des Probenpaares, das mit $1,2 \cdot 10^{14}$ at/cm⁻² implantiert wurde. ν_u ändert sich sehr viel weniger für die zwischendurch getemperte Probe, und die Werte sind fast gleich wie bei der Probe ohne Vorimplantation (Dosis $1 \cdot 10^{13}$ at/cm⁻²). Insgesamt nähern sich die Werte für alle Proben trotz der großen Unterschiede für die relativen Änderungen von ν_u mit der Temperatur dem gleichen Wert von etwa $\nu_u = 6$ MHz an.

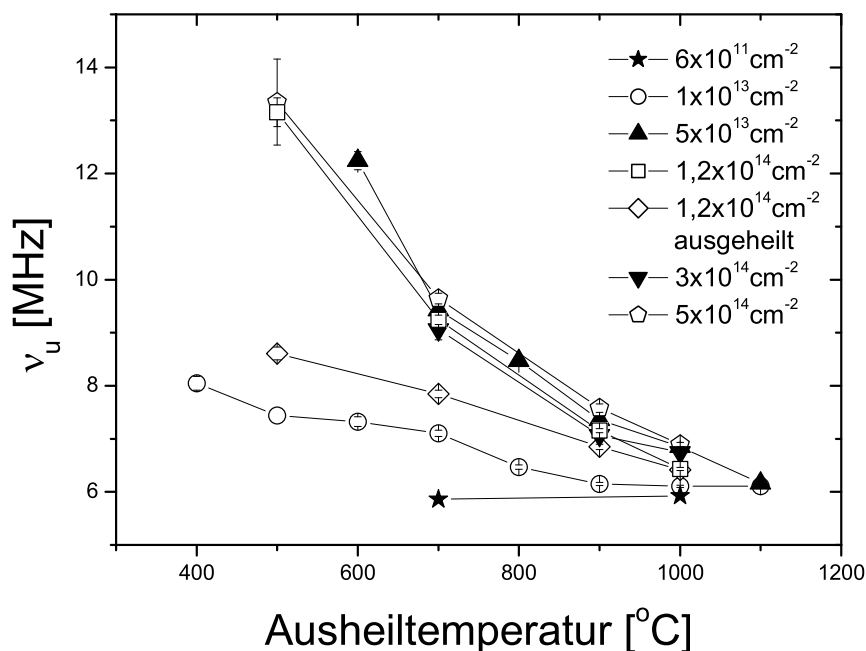


Abbildung 5.8: Entwicklung der Gitterfrequenz ν_u gemessen mit ^{111}In in GaN mit der Ausheiltemperatur für verschiedene Implantationsdosen.

Bei der nächst höheren implantierten Dosis von $1 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^{-2}$ konnte in der PAC trotz Tempern keine Ausbildung der typischen Gitterfrequenz beobachtet werden, obwohl RBS/Channeling-Messungen noch keine vollständige Amorphisierung der Probe zeigten (s. auch Kapitel 4.1 und [RUSK01]).

5.1.4.1 Diskussion

Die Resultate dieser Messreihe widerlegen die Annahme, dass die Unterschiede der Messungen mit ^{181}Hf und ^{111}In durch die Bildung von In-Clustern hervorgerufen werden. Zumindest die Ausbildung von makroskopischen In-Clustern ist auszuschließen, da sie von der Gesamtindiumkonzentration abhängen sollte. Die Messungen zeigen jedoch, dass die Ergebnisse für verschiedene Dosen qualitativ gleich sind, und auch die absoluten Werte für ν_u , f_u und δ nähern sich für die höchsten Ausheiltemperaturen gleichen Werten an. Weder der Unterschied der mit ^{181}Hf und ^{111}In gemessenen Frequenzen noch die große relative Änderung von ν_u mit der Temperatur bei den Messungen mit ^{111}In kann also mit der

Bildung von In-Clustern in Verbindung gebracht werden.

Ein weiterer Erklärungsversuch beruhte auf der Erzeugung von mechanischer Spannung im Kristall während der Implantation. Die PAC-Messungen scheinen diese Hypothese zu unterstützen.

Sienz et al. [SIEN01] bestimmten den Spannungsaufbau während Implantationen in GaN durch die Messung der Substratkrümmung. Die induzierten Spannungen nehmen bis $2 \cdot 10^{15}$ at/cm⁻² mit der Implantationsdosis zu. Bei höheren Dosen kommt es zu einer Spannungsrelaxation aufgrund der einsetzenden Amorphisierung. Die induzierte Spannung ist abhängig von der Elementmasse und weist nur eine geringe Energieabhängigkeit auf. Auch mit XRD-Messungen wurde die Induktion von Spannungen durch Implantation nachgewiesen. Liu et al. [LIU97, LIU00, LIU01] beobachteten nach Implantation von Ca, Ar und Fe die Ausbildung eines Satellitenpeaks im XRD-Spektrum. Dieser entspricht einer Expansion des Gitters in der implantierten Zone der Probe.

Eine Expansion des Gitters in der implantierten Zone kann eine große Änderung des gemessenen Feldgradienten hervorrufen. Der überhöhte Wert für ν_u nach der Implantation bei den Messungen mit ¹¹¹In kann also auf die Expansion des Gitters durch den Einbau von Fremdatomen und Gitterschäden zurückgeführt werden. Durch anschließendes Ausheilen der Gitterschäden werden die im Kristall induzierten Spannungen wieder abgebaut, die Expansion geht wieder zurück und der Gitterfeldgradient wird kleiner. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den XRD-Messungen, die einen Rückgang des Defektpeaks beim Tempern zeigen. Dieses Bild wird auch durch das Verhalten der zwei gleichzeitig mit $1,2 \cdot 10^{14}$ at/cm⁻² In vorimplantierten Proben bestätigt. Die Probe, die nach der Vorimplantation ausgeheilt wurde, zeigt eine viel kleinere relative Änderung von ν_u bei dem isochronen Temperprogramm nach der radioaktiven Implantation. Die Spannungen der ersten Implantation wurden bereits bei dem Zwischentempersschritt abgebaut, und die PAC-Ergebnisse sind ähnlich wie bei der Probe ohne Vorimplantation.

Bei hohen Ausheiltemperaturen nähert sich ν_u für alle Proben einem Wert von ca. 6 MHz an. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei allen Proben die Spannungen in gleichem Maße abgebaut werden, unabhängig von der ursprünglichen Schädigung des Gitters.

Zur genaueren Untersuchung dieses Sachverhalts wurden an der Universität Magdeburg³ XRD-Messungen durchgeführt. Während die RBS/Channeling-

³Institut für Experimentalphysik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 39016 Magdeburg

Messungen sensitiv auf die Anzahl der erzeugten Punktdefekte sind und die PAC Informationen über die direkte Gitterumgebung einer implantierten Sonde gibt, eignet sich die XRD um strukturelle Änderungen zu detektieren, wie die Änderung der Gitterparameter oder Verspannungen der Schichten.

Für diese Messungen wurden jeweils zwei Proben gleichzeitig mit stabilem In mit den Dosen $1 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^{-2}$ und $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^{-2}$ implantiert. Jeweils eine von ihnen wurde bei 1000°C für 120 s ausgeheilt. Anschließend wurden von allen Proben θ - 2θ -Scans aufgenommen (Abb. 5.9). Nach Implantation entsteht neben dem

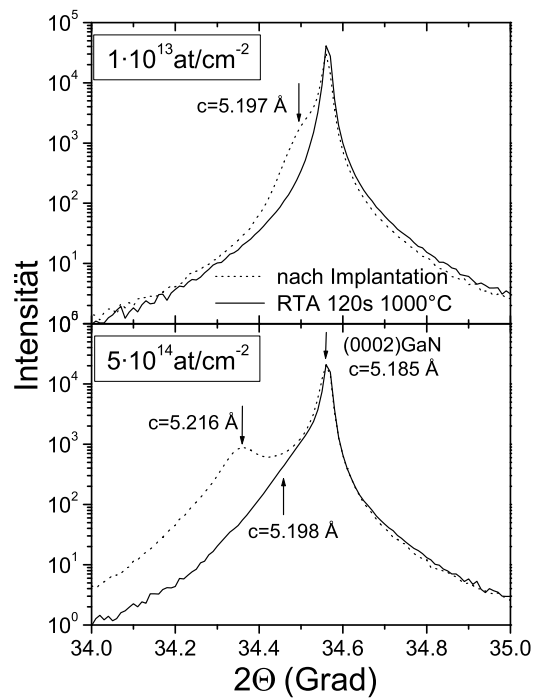


Abbildung 5.9: XRD-Messungen an GaN direkt nach der Implantation von In und nach anschließendem Ausheilen für 120 s bei 1000°C für zwei verschiedene Implantationsdosen.

(0002)-Reflex für GaN ein weiterer Peak bei kleineren Winkeln, also größeren c-Gitterkonstanten. Für die kleinere Dosis bedeutet dies eine Vergrößerung des c-Gitterparameters von $5,185 \text{ \AA}$ für unbehandeltes GaN auf $5,197 \text{ \AA}$ nach der Implantation. Nach dem Ausheilschritt ist dieser Defektpeak nicht mehr sichtbar. Für die höhere Dosis entspricht der Defektpeak einer Gitterkonstanten von $5,216 \text{ \AA}$. D.h., eine höhere Dosis ändert nicht etwa die Intensität des Defektpeaks

sondern sie verschiebt ihn weiter zu kleineren Winkeln, also größerem Gitterparameter. Nach dem Tempern ist dieser Defektpeak nicht vollständig ausgeheilt. Es ist immer noch eine Schulter im Spektrum zu erkennen, die einem Peak bei einer Gitterkonstanten von $5,198 \text{ \AA}$ entspricht. Es konnte also nicht alle Spannung abgebaut werden. Die typischen Dosen der PAC-Messungen ohne Vorimplantation entsprechen aber der kleineren Dosis, bei der laut XRD Spannungen ganz abgebaut werden können.

Vieles spricht also dafür, dass die Änderung von ν_u durch den Aufbau und anschließenden Abbau von mechanischen Spannungen verursacht wird. Unerklärlich ist jedoch, dass dieser Effekt für ^{181}Hf nicht auftritt bzw. die relative Änderung der PAC-Frequenz nur etwa 3 % beträgt. Die größere Masse von Hf sollte eigentlich einen noch größeren Spannungsaufbau bewirken als In.

Zur Überprüfung des Spannungsaufbaus während der Hf-Implantation wurde eine GaN-Probe des gleichen Materials wie für die oben beschriebenen XRD-Messungen mit $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^{-2}$ Hf implantiert. XRD Messungen wurden dieses Mal am ITN in Portugal durchgeführt. Aus den Abbildungen des reziproken Raums direkt nach der Implantation und nach Ausheilen bei 1000°C für 120 s (Abb. 5.10) sind beide Gitterparameter a und c bestimmbar. Nach Implantation

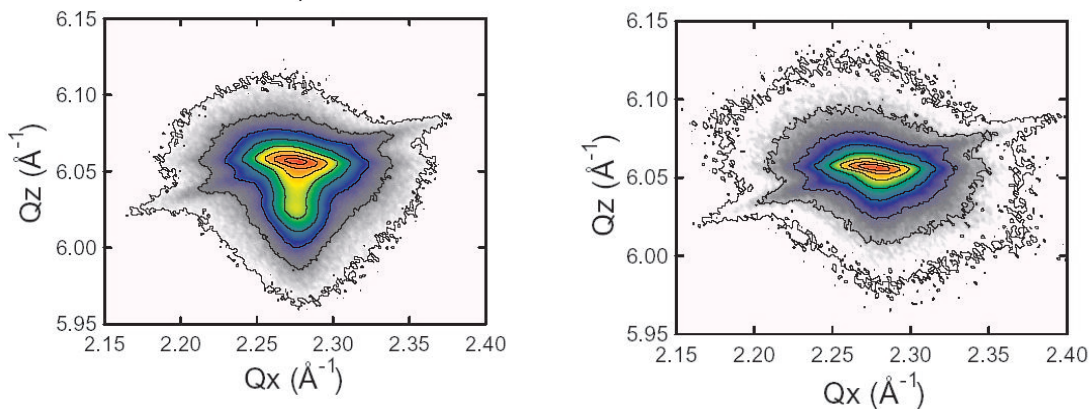


Abbildung 5.10: XRD-Messungen an GaN implantiert mit $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^{-2}$ Hf. Abbildung des reziproken Raums direkt nach der Implantation (links) und nach Ausheilen für 120 s bei 1000°C (rechts).

bildet sich wiederum ein Defektpeak aus, der durch den Tempersschritt völlig ausgeheilt wird. Die Gitterparameter für GaN betragen $a = 3,187 \text{ \AA}$ und $c = 5,187 \text{ \AA}$. Der c -Parameter stimmt also mit dem Wert, der in Magdeburg bestimmt wur-

de, gut überein. Für den Defektpeak gilt $a = 3,1874 \text{ \AA}$ und $c = 5,2135 \text{ \AA}$. Die Änderung des c -Parameters liegt also in der gleichen Größenordnung wie bei der Implantation mit der gleichen Dosis Indium. Die aufgebaute Spannung ist also für Hf und In identisch. Der a -Parameter ändert sich kaum, d.h. die Spannung in den implantierten Schichten wird hauptsächlich durch eine Expansion in \hat{c} -Richtung verursacht.

Schließlich wurden PAC-Messungen mit ^{181}Hf an einer Probe durchgeführt, die mit einer In-Dosis von $2 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^{-2}$ vordotiert war. Dies entspricht einer typischen Dosis für die PAC-Messungen bei der mit ^{111}In bereits eine große Änderung von ν_u mit der Tempertemperatur zu beobachten war. Die Messungen mit ^{181}Hf zeigen jedoch keinen signifikanten Unterschied zu den Messungen ohne Vorimplantation.

5.1.5 Temperaturabhängige Messungen

Um weitere Vergleiche zwischen ^{181}Hf und ^{111}In in GaN anstellen zu können und die Änderung des EFG bei Expansion des Gitters zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen im Temperaturbereich zwischen 16 und 1023 K durchgeführt. Dazu wurden die Proben mit der Sonde implantiert und anschließend für 120 s bei 1000°C ausgeheilt. Die Messungen wurden dann bei Temperaturen zwischen 16 und 1073 K durchgeführt.

5.1.5.1 Messungen mit ^{181}Hf

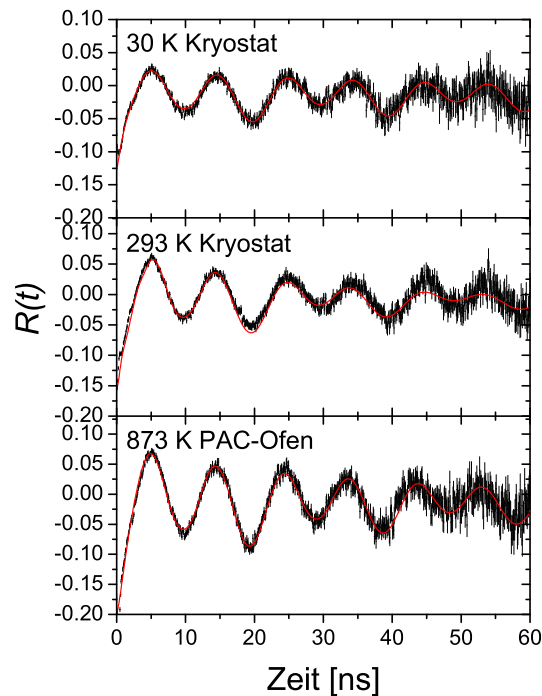


Abbildung 5.11: Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in GaN: PAC-Spektren.

Die Spektren für verschiedene Messtemperaturen sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die Fits wurden wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben durchgeführt. Es wurden drei Proben in unterschiedlichen Temperaturbereichen vermessen. Ihre Frequenzen bei Raumtemperatur unterscheiden sich leicht. Die Temperaturabhängigkeit von ν_u ist jedoch bei allen drei Proben gleich (Abb. 5.12). ν_u steigt

linear mit der Temperatur. Dies ist besser zu erkennen, wenn ν_u auf den Wert bei Raumtemperatur normiert aufgetragen wird (Abb. 5.13). Die Frequenz steigt linear mit der Temperatur an, um 3,6 % zwischen 30 K und 1073 K. Dieses Verhalten ist reversibel.

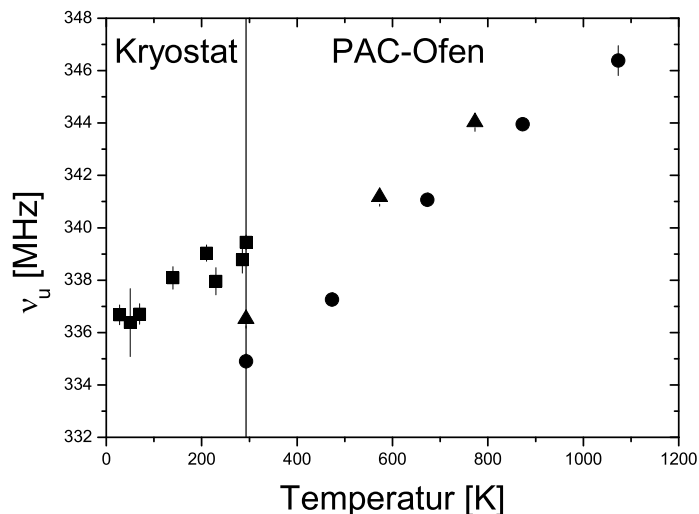


Abbildung 5.12: Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in GaN: Verlauf der Frequenz ν_u . Unterschiedliche Symbole entsprechen verschiedenen Proben.

Der Anteil f_u bleibt bei den Messungen über Raumtemperatur konstant (Abb.5.14). Er zeigt bei tiefen Temperaturen einen erstaunlichen Verlauf. f_u beträgt im Kryostat vor dem Abkühlen 67 % und nach Abkühlen auf 30 K nur noch 43 %. Bei langsam erhöhten Temperaturschritten steigt der Anteil wieder an, erreicht jedoch bei 285 K, also fast Raumtemperatur, nur 54 %. Bei einer Messung bei Raumtemperatur eine Woche später sind wieder die anfänglichen 67 % zu vermerken. Diese Messungen sollten wiederholt werden um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Dabei sollte die Probe während der Messreihe nicht ausgebaut werden und die Anisotropiekoeffizienten wenn möglich experimentell bestimmt werden. Die in Abb. 5.14 aufgetragenen Messpunkte sind alle unter diesen Bedingungen bestimmt worden, der letzte Messpunkt eine Woche nach der Temperaturmessreihe ist jedoch im normalen Probenhalter durchgeführt worden. Ein Fehler in der angenommenen Anisotropie würde also bewirken, dass diese Messung nicht mit den vorhergehenden zu vergleichen ist. Für den Fit wurde die simulierte Anisotropie (vgl. Abschnitt 2.1.3) für den gemessenen Probe-Detektorabstand verwendet.

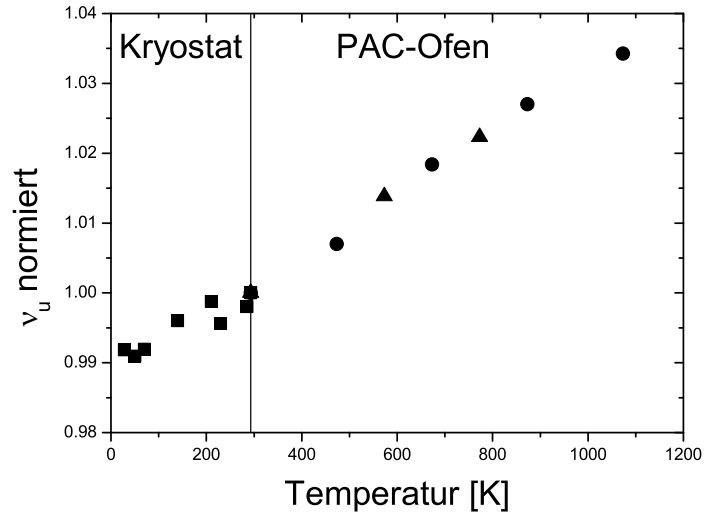


Abbildung 5.13: Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in GaN: Verlauf der Frequenz des ungestörten Anteils mit der Messtemperatur. Die Werte sind auf den Wert bei Raumtemperatur normiert. Unterschiedliche Symbole entsprechen verschiedenen Proben.

Durch Comptonstreuung der γ -Quanten am Kryostaten sinkt jedoch die experimentelle Anisotropie. Bei den Messungen im Kryostaten wurde für das Spektrum bei Raumtemperatur eine multiplikative Konstante von 0,9 angepasst, die dann für alle Messungen im Kryostaten beibehalten wurde. Die Spektren in Abbildung 5.11 lassen jedoch eine Änderung der Anisotropie beim Abkühlen vermuten. Dies ist erklärbar durch eine Kontraktion oder eine Verzerrung des Probenhalters und Kühlfingers bei tiefen Temperaturen, die die Absorption der γ -Quanten und damit die Anisotropie verändern können. Bei den Messungen mit ^{111}In und auch bei den Messungen in AlN (Abschnitt 5.2.3) ist ein solcher Effekt jedoch nicht bemerkt worden. Die Abnahme des Anteils bei tiefen Temperaturen könnte also durchaus charakteristisch sein für das Materialsystem Hf in GaN.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Correia [CORR00] bei der Messung von ^{181}Hf in GaN mit der Elektron-Gamma-Winkelkorrelation gemacht. Er beobachtet einen starken Rückgang des Anteils ungestörter Sonden wenn die Probe gekühlt wird und schreibt dies den so genannten „after effects“ [DEIC86] zu. Entstehen durch einen radioaktiven Zerfall Löcher in der Elektronenhülle, die anschließend von höheren Schalen aufgefüllt werden, so können durch die Elektronenhülle stark fluktuierende elektrische Felder am Kernort hervorgerufen wer-

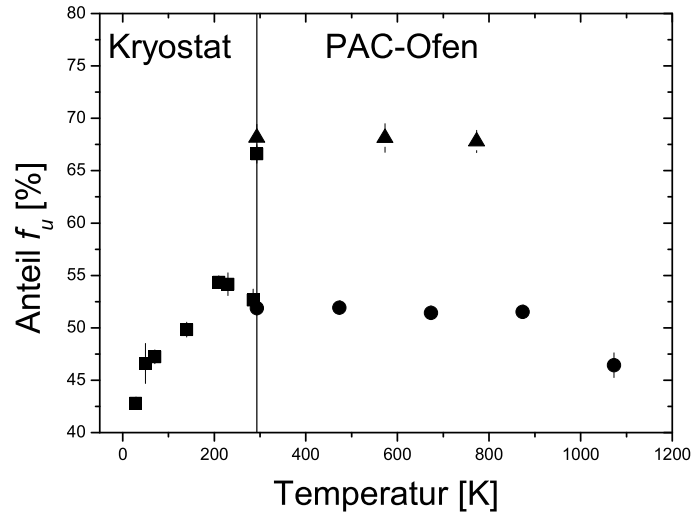


Abbildung 5.14: Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in GaN: Verlauf des ungestörten Anteils. Unterschiedliche Symbole entsprechen verschiedenen Proben.

den. Wenn das Abklingen dieser Effekte langsam genug ist, um in den Bereich der Zeitaufösung des Spektrometers zu fallen, so äußert sich dies in einem schnellen Abfall der Anisotropie, da die Winkelkorrelation der γ -Quanten verloren geht. Beim Zerfall der Sonde ^{181}Hf können Löcher in der Elektronenhülle durch das Aussenden von Konversionselektronen erzeugt werden. After effects sind also bei Messungen mit der Elektron-Gamma-Winkelkorrelation möglich, werden aber bei der herkömmlichen $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation nicht erwartet. Sie können daher den hier beobachteten Effekt des Rückgangs von f_u bei tiefen Temperaturen nicht erklären.

5.1.5.2 Messungen mit ^{111}In

Auf die gleiche Weise wie in den zuvor beschriebenen Messungen wurden Proben präpariert, die mit ^{111}In implantiert worden waren. Die Spektren zeigen eine interessante Temperaturabhängigkeit (Abb. 5.15). Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum den gewohnten Verlauf einer gut ausgeheilten Probe mit einem Anteil ungestörter Sonden von ca. 60 %. Charakteristisch ist die Frequenz von 6 MHz und der fast lineare Anstieg des Spektrums bei ca. 100 ns, der durch die zweite stark gedämpfte Frequenz von ca. 13 MHz bewirkt wird. Zu höheren Tempe-

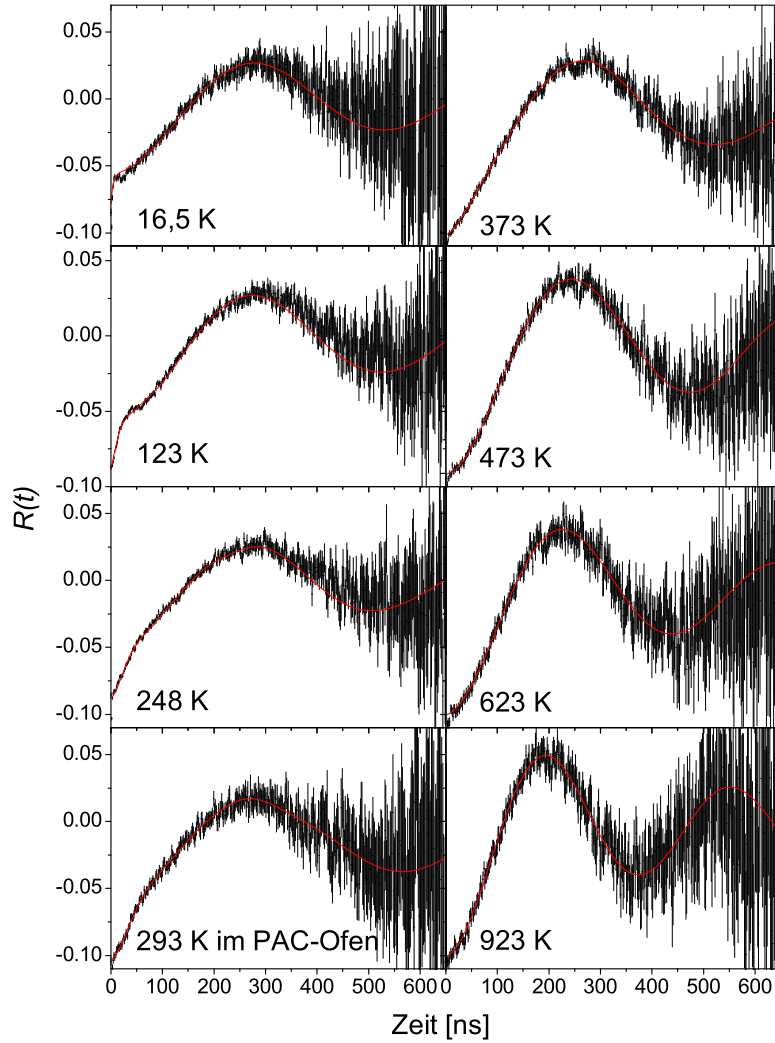


Abbildung 5.15: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: PAC-Spektren.

raturen wird einerseits die Frequenz ν_u schneller, andererseits wird der lineare Anstieg aufgehoben zu Gunsten einer kosinusförmigen Frequenz, wie man sie für nur *einen* einheitlichen EFG erwarten würde. Zu tiefen Temperaturen hin wird die zweite gestörte Frequenz ν_g schneller, bis sie bei 16,5 K einen sehr schnellen Abfall der Anisotropie innerhalb der ersten Kanäle des Spektrums bewirkt.

Die Fitergebnisse zeigen, dass ν_u zwischen 16,5 K und Raumtemperatur leicht ansteigt von 6,2(1) auf 6,4(1) MHz. f_u bleibt in diesem Temperaturbereich kon-

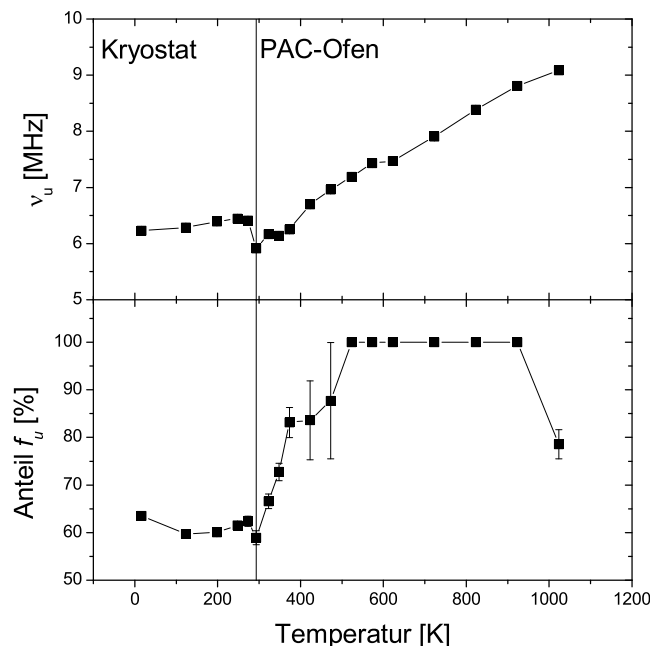


Abbildung 5.16: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: Verlauf der ungestörten Frequenz und ihres Anteils.

stant (Abb. 5.16). Bei Raumtemperatur ist in den Verläufen von ν_u und f_u ein Sprung zu erkennen, der auf den Wechsel vom Kryostaten zum PAC-Ofen zurückzuführen ist. Dabei spielen Fehler bei der Bestimmung der Anisotropie und bei der Orientierung der Probe in den unterschiedlichen Probenhaltern eine Rolle. Die absoluten Werte sollten also nicht miteinander verglichen werden, wohl aber der relative Verlauf der Kurven. Oberhalb der Raumtemperatur steigt ν_u stark an von 5,9 MHz bis 9,1 MHz bei 1023 K. Im Bereich zwischen Raumtemperatur und 500 K steigt der ungestörte Anteil f_u steil an bis sich die Spektren ab einer Temperatur von 500 K mit einer einzigen Frequenz gut fitten lassen. Beim Fit wurde hier der Anteil auf 100 % fixiert. Lässt man ihn frei, so passt das Fitprogramm einen zweiten stark gedämpften Anteil von etwa 5 % an, der einen leicht besseren Wert für den χ^2 -Test ergibt. In manchen weniger gut ausgeheilten Proben wurde dieser Anteil mitgefittet und betrug dann zwischen 5 und 10 %. In allen gemessenen Proben wurde aber ein deutlicher Anstieg von f_u verzeichnet. Sowohl die Werte für ν_u als auch die für f_u sind völlig reversibel. Bei einer Probe (gan#60) wurde nach der Messung bei 873 K eine Messung bei 573 K

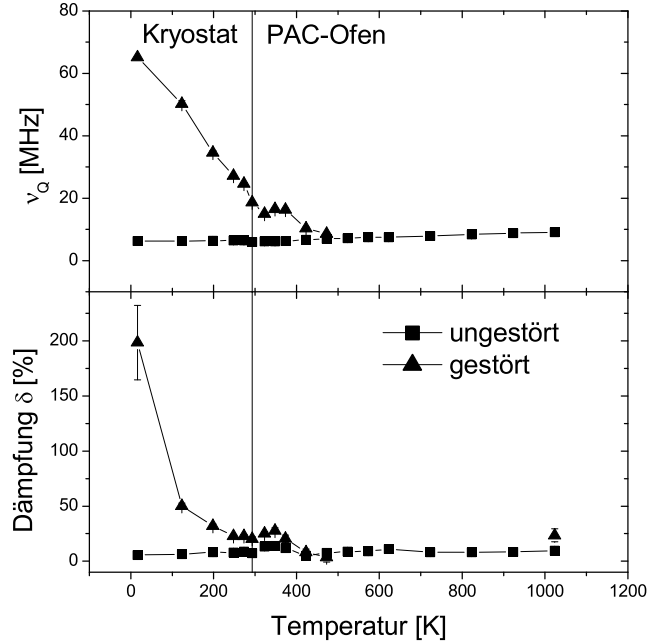


Abbildung 5.17: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: Verlauf der Frequenz und Dämpfung des gestörten und des ungestörten Anteils.

und dann bei Raumtemperatur durchgeführt. Letztere stimmt exakt überein mit der anfänglichen Messung bei 293 K, und auch die 573 K-Messung passt gut in die gemessene Kurve hinein (Abb. 5.18). Abbildung 5.18 zeigt den Verlauf von ν_u aller fünf untersuchten Proben. Sie zeigt eine im Rahmen der Fehler gute Reproduzierbarkeit der Daten.

Die Frequenz ν_g des nur bei Temperaturen unter 500 K auftretenden gestörten Anteils f_g hat bei 16,5 K einen Wert von 65(10) MHz und eine hohe Dämpfung von 198(50) %. Sowohl ν_g als auch die zugehörige Dämpfung fallen zu höheren Temperaturen hin stark ab, bis sie bei ca. 500 K mit den Werten für den ungestörten Anteil zusammenfallen (Abb. 5.17).

5.1.5.3 Diskussion

Temperatur-Abhängigkeit des Gitter-EFG

In der Literatur existieren nur wenige Daten über die Temperaturabhängigkeit des EFG in Halbleitern, denn es gibt nur wenige mit hexagonaler bzw. nicht kubi-

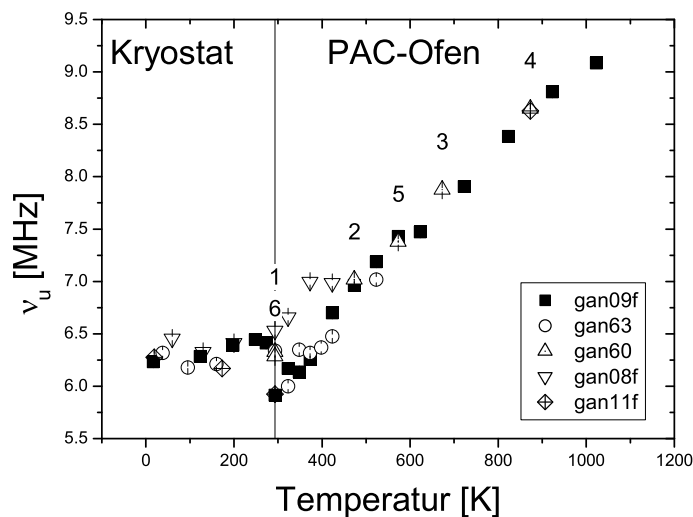


Abbildung 5.18: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: Gitterfrequenz aller gemessenen Proben. Die Zahlen geben die Reihenfolge der Messungen für Probe gan#60 an.

scher Kristallstruktur. In nichtkubischen Metallen existieren jedoch umfangreiche Untersuchungen. Sie zeigen, dass in fast allen Fällen die Temperaturabhängigkeit des EFG durch die einfache Relation

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

beschrieben werden kann [CHRI76]. Werte für B liegen zwischen $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ und $7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$. Sie sind bis auf wenige Ausnahmen positiv und unabhängig von der verwendeten Sonde. Diese Abhängigkeit wird in Metallen jedoch nicht allein durch den ionischen Anteil am EFG bewirkt. Zusätzliche Effekte wie Gittervibration und die Leitungselektronen können den EFG ebenfalls beeinflussen.

Witthuhn [WITT85] beschreibt die Temperaturabhängigkeit in einigen halbleitenden Verbindungen wie InSe , Bi_2Te_3 und In_2Te_3 und sieht große Unterschiede in ihrem Temperaturverhalten. Einige Verbindungen verhalten sich wie die Metalle mit einer $T^{3/2}$ -Abhängigkeit (As , InSe). Bei anderen steigt der EFG mit der Temperatur (Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , InTe), oder er ist temperaturunabhängig (In_2Te_3). Einige zeigen sehr komplexe Abhängigkeiten (In_2Se_3 , $\text{Sb}_{1-x}\text{M}_x$ mit $\text{M}_x = \text{Ag}$, Cd , Sn , In). Als Grund wird die unterschiedliche Leitungselektronendichte für unterschiedlich große Energielücken angegeben. Für GaN ist der Beitrag der intrinsischen Ladungsträger im Leitungsband wegen der großen Bandlücke

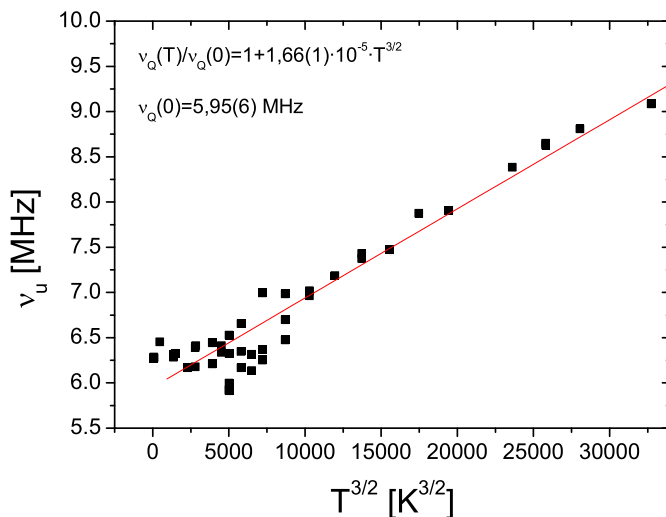


Abbildung 5.19: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: Verlauf der Gitterfrequenz mit der Messtemperatur für alle gemessenen Proben aufgetragen gegen $T^{3/2}$.

zu vernachlässigen. Bei 1000 K ist die berechnete intrinsische Ladungsträgerkonzentration⁴ nur $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3$ und damit um fünf Größenordnungen kleiner als die ohnehin vorhandene Ladungsträgerkonzentration des von uns verwendeten n-Materials.

$T^{3/2}$ -Abhängigkeit des EFG

Zunächst wurden die Werte für alle mit ^{111}In gemessenen ν_u gegen $T^{3/2}$ aufgetragen (Abb. 5.19) und die Funktion 5.1 angepasst. Der Fit stimmt gut mit den Daten überein und die erhaltenen Fitparameter sind:

$$\nu_u(0) = 5,95(6) \text{ MHz und } B = -1,66(1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}.$$

Der Parameter B liegt in der gleichen Größenordnung wie sie für Metalle gefunden wurde, ist jedoch negativ, da der EFG mit der Temperatur steigt. Die

⁴ Für die intrinsische Ladungsträgerkonzentration gilt nach Sze [SZE81]

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} = 4,9 \cdot 10^{15} \left(\frac{m_e m_l}{m_0^2} \right)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}.$$

Mit der freien Elektronenmasse m_0 , den effektiven Massen der Elektronen $m_e = 0,19 \cdot m_0$ und Löcher $m_l = 0,6 \cdot m_0$ aus [SZE81], der Energielücke E_g , der Temperatur T und der Boltzmannkonstante k . N_C und N_V sind die Zustandsdichten im Valenzband und im Leitungsband.

Daten können jedoch auch durch zwei lineare Bereiche beschrieben werden mit einer kleinen Steigung unter Raumtemperatur und einer größeren bei höheren Temperaturen (Abb. 5.18).

Der EFG gemessen mit ^{181}Hf zeigt eine andere Temperaturabhängigkeit im Gegensatz zu Beobachtungen in Metallen, wo die Änderung des EFG weitgehend unabhängig von der Sonde ist. Der EFG nimmt hier im gesamten Temperaturbereich linear zu (Abb. 5.14), allerdings mit einer wesentlich geringeren Steigung als bei ^{111}In . Der Unterschied wird in Abbildung 5.20 deutlich, in der die gemessenen EFG für ^{181}Hf und ^{111}In normiert auf den Wert für Raumtemperatur aufgetragen sind. Mit eingetragen sind Werte aus Berechnungen mit dem Punktladungsmodell für konstanten u -Parameter (s. Abschnitt 2.1.4).

Punktladungsmodell

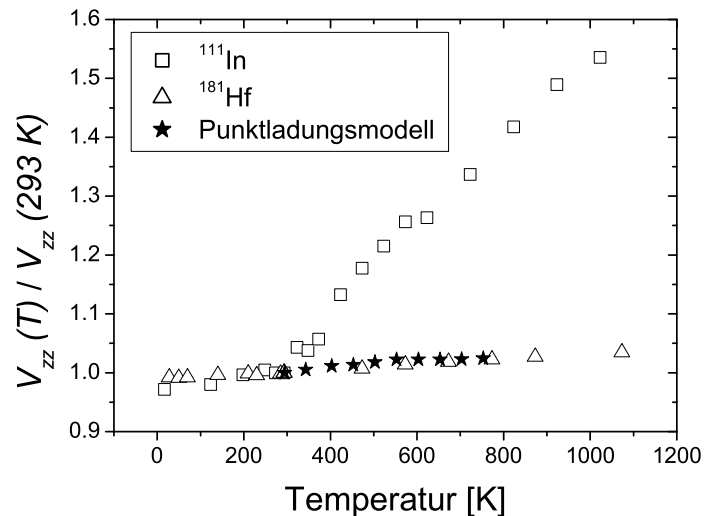


Abbildung 5.20: Verlauf des Gitter-EFG in GaN mit der Messtemperatur für ^{181}Hf und ^{111}In , normiert auf den Wert bei Raumtemperatur und Vergleich mit Berechnungen mit dem Punktladungsmodell bei konstantem u -Parameter.

Für die Simulationen im Punktladungsmodell wurden die Werte für die Gitterparameter bei unterschiedlichen Temperaturen aus XRD-Messungen übernommen, wie sie von Leszczyński et al. [LESZ94] veröffentlicht wurden. Während die Gitterparameter a und c sehr genau bestimmt werden können, ist dies für den Parameter u nicht der Fall. Dies ist auch das Problem für die wesentlich

genaueren Berechnungen des EFG mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie wie z.B. mit dem Simulationsprogramm WIEN95 [BLAH95]. Alonso [ALON99] erhielt bei seinen ab-initio Rechnungen mit u-Parametern $u=0,375$ und $u=0,378$ eine große Änderung des EFG und sogar ein Vorzeichenwechsel, obwohl der Unterschied der berechneten totalen Energien sehr klein war. Damit stößt er an die Genauigkeitsgrenze der Rechenmethode. Weitere Versuche wären allerdings wünschenswert.

Die Simulationen im Punktladungsmodell wurden einmal für die Annahme durchgeführt, dass der u-Parameter konstant beim Wert für ein ideales Wurtzitgitter $u=0,375$ bleibt. Für andere Simulationen wurde angenommen, dass sich u gemäß der Formel

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad (5.2)$$

ändert. Diese Formel gilt, wenn die Bindungslängen im Tetraeder gleich groß sind. Dies ist für viele Wurtzitgitter gegeben, und für GaN stimmt der so bestimmte Wert bei Raumtemperatur gut mit den experimentellen Daten von u überein [EDGA99].

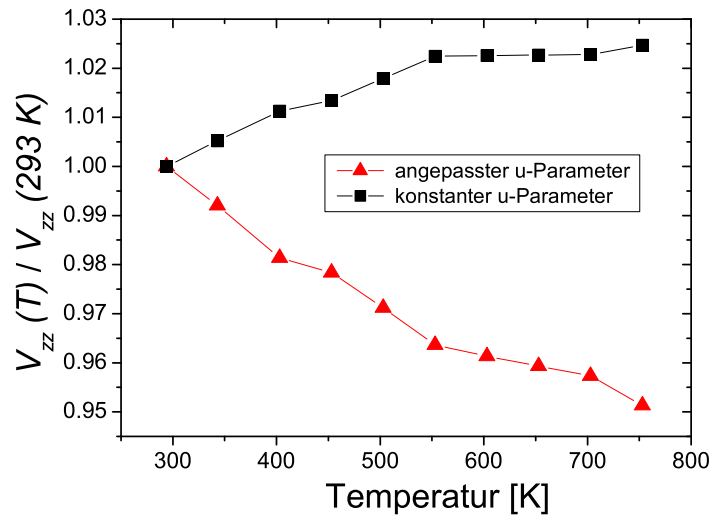


Abbildung 5.21: Verlauf der Hauptkomponente des Gitter-EFG in GaN mit der Messtemperatur normiert auf den Wert bei Raumtemperatur, berechnet mit dem Punktladungsmodell für die Annahme eines konstanten u-Parameters und für angepasste u-Parameter nach Formel 5.2.

Abbildung 5.21 zeigt die Ergebnisse der Simulationen. Der EFG wurde auf

den Wert bei Raumtemperatur normiert. Dieser hatte für $u=0,375$ den Wert $-1,4771 \cdot 10^{15}$ V/cm² und für das nach 5.2 berechnete $u=0,3759$ den Wert $-0,90542 \cdot 10^{15}$ V/cm². Die Änderungen mit der Temperatur für beide Modelle sind entgegengesetzt. Für konstantes u steigt der EFG bis etwa 300°C an und bleibt dann konstant, da sich auch das c/a -Verhältnis in diesem Temperaturbereich nicht mehr ändert. Für die Simulationen mit dem angepassten u -Parameter fällt der EFG über den gesamten betrachteten Temperaturbereich ab. Beiden Modellen gemeinsam ist eine kleine relative Änderung des Feldgradienten mit der Temperatur von 5 % bzw. 2 %. Dies liegt in der Größenordnung der für ¹⁸¹Hf beobachteten Änderung des EFG mit der Temperatur. Im Gegensatz dazu wurden mit ¹¹¹In im Temperaturbereich zwischen 293 und 750 K 34 % Änderung gemessen. Dies zeigt, dass die Größenordnung der Änderung des EFG mit der Temperatur für ¹⁸¹Hf durch eine reine Gitterexpansion beschrieben werden kann. Für ¹¹¹In ist diese Änderung sehr viel größer, und es müssen weitere Effekte am EFG beteiligt sein.

Diskussion des gestörten Anteils f_g

Neben dem Verlauf von ν_u für ¹¹¹In ist auch der Verlauf der Anteile sehr ungewöhnlich. Der gestörte Anteil f_g hat bei tiefen Temperaturen eine schnelle Frequenz und starke Dämpfung. Beides nimmt mit steigender Temperatur ab und fällt bei ca. 500 K mit dem ungestörten Anteil f_u zusammen (Abb. 5.17).

Zunächst würde man auf eine Diffusion der Sonden in gut ausgeheilte Gebiete oder auf weiteres Ausheilen des Gitters schließen. Doch die Reversibilität des Temperaturverhaltens schließt diese Möglichkeit aus. Zudem stehen dieser Erklärung die bisherigen Untersuchungen zum Ausheilverhalten und zur Diffusion in GaN entgegen, die ein Ausheilen und eine Diffusion erst bei wesentlich höheren Temperaturen gezeigt haben.

Dies lässt auf einen definierten Defekt schließen, der bei tiefen Temperaturen an die Sonde angelagert ist und sich bei hohen Temperaturen von der Probe löst oder sich so schnell um sie herum bewegt, dass der Spin der Sonde ihm nicht folgen kann und im Mittel nur noch der Gitter-EFG eine Wechselwirkung erzeugt. Dieser Effekt ist in der NMR unter dem Namen „motional narrowing“ bekannt. Die bisherige Annahme, dass es sich bei dem gestörten Anteil um Sonden handelt, die sich in einer von der Implantation noch stark geschädigten Umgebung befinden, muss damit revidiert werden.

Auch die Diskrepanz zwischen den maximal erreichbaren Anteilen f_u mit ¹⁸¹Hf und ¹¹¹In wird dadurch erklärt. Laut Channeling-Messungen werden fast alle

Sondenatome ^{181}Hf und ^{111}In auf substitutionellen Ga-Plätzen eingebaut. Die PAC-Messungen bestätigten dies für ^{181}Hf . Für ^{111}In wurden aber nie mehr als $f_u=65\%$ beobachtet. Die PAC ist im Gegensatz zu den Channeling-Methoden sensitiv auf an die Sonde angelagerte Punktdefekte. Der mit PAC beobachtete Defekt ist daher in RBS/Channeling-Messungen nicht sichtbar. Die Natur dieses Defektes ist jedoch nicht geklärt. Im Folgenden werden einige Möglichkeiten diskutiert.

Die dynamische Störstelle

Zunächst soll das Modell einer dynamischen Störstelle diskutiert werden. Bei tiefen Temperaturen, im statischen Bereich, wird ein an der Sonde eingefangener Defekt „eingefroren“. Er bewirkt also einen statischen EFG. Bevorzugt der Defekt keine bestimmte Kristallrichtung, so sind die Richtungen der EFG verteilt, und man erhält ein quasi polykristallines Spektrum mit einer statischen Dämpfung δ und einem bestimmten Wert für den Hardcore (Abb. 5.22). Bei höheren Temperaturen beginnt die Störstelle zu springen. Finden solche Sprünge innerhalb des Beobachtungszeitraums, also während der Lebensdauer des Zwischenzustandes, statt, so folgt der Spin der Sonde dem fluktuierenden EFG, und die Richtungskorrelation von γ_1 und γ_2 geht verloren. Das Signal wird dann auf Null abfallen (Abb. 5.23). Bei noch höheren Temperaturen beginnt der quasistatische Grenzfall. Die Sprungfrequenz des Defektes wird so groß, dass die Sonde ihm nicht mehr folgen kann. Bewegt sich der Defekt auf äquivalenten Plätzen, so mittelt sich der induzierte EFG weg, und die Sonde unterliegt nur noch dem EFG des Kristallgitters (Abb. 5.24). Evenson et al. [EVEN90] berechneten die Form der PAC-Spektren basierend auf der Blume-Theorie [BLUM68]. Ihre Resultate für ein XYZ+Z-Modell, also unter der Annahme, dass ein statischer EFG entlang der z-Achse wirkt und ein fluktuierender EFG gleicher Größe mit gleichen Wahrscheinlichkeiten zwischen der x-, y- und z-Richtung springt, sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Aufgetragen ist die Störfunktion $G_2(t)$ als Funktion der auf die Wechselwirkungsfrequenz normierten Sprungrate w und des Beobachtungszeitraums t . Für niedrige Sprungraten erwartet man ein Muster bewirkt durch das Zusammenwirken des statischen und relativ zum Beobachtungszeitraum statischen langsam fluktuierenden EFG. Für höhere Sprungfrequenzen beobachtet man eine starke Dämpfung des Spektrums. Diese Dämpfung wird in der Störfunktion durch einen weiteren exponentiellen Term mit dem Relaxationsparameter λ_k beschrieben:

$$G_{kk}(t) = \sum_i \Gamma_{kk} \exp(-\lambda_k t), \quad (5.3)$$

wobei die Form von Γ_{kk} von der Sprungrate und dem Größenverhältnis zwischen

dem statischen und dem fluktuierenden EFG abhängt. Ein solches dynamisches Verhalten wurde z.B. für Wasserstoff in Silizium beobachtet [DEIC93]. Bei noch höheren Sprungraten ist nur noch die Wechselwirkung des statischen EFG in z-Richtung sichtbar.

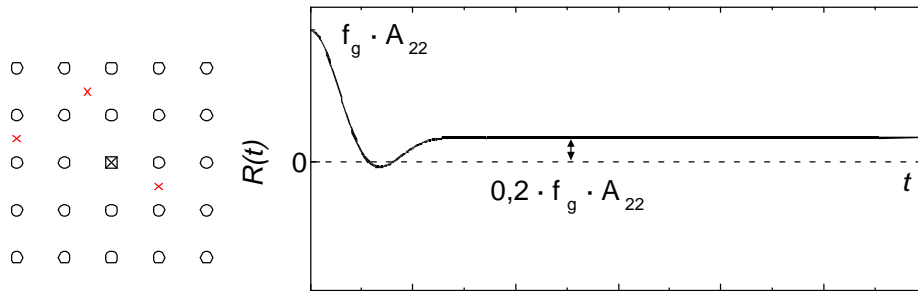


Abbildung 5.22: *Statischer Grenzfall: Die Störstelle ist an einem von mehreren möglichen Orten eingefroren, die Sonden unterliegen einer statischen Verteilung von Feldgradienten, die ein quasi polykristallines Spektrum erzeugen [RUSK01].*

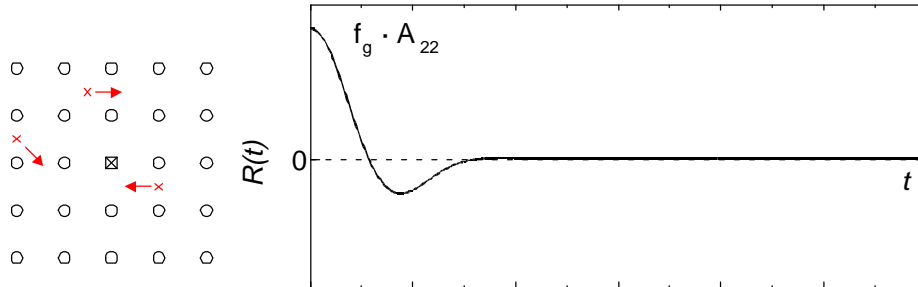


Abbildung 5.23: *Dynamischer Bereich: Die Störstelle erreicht eine Sprungfrequenz, bei der die Aufenthaltsdauer an einem Ort in den Bereich der Lebensdauer des Zwischenniveaus des Sondenkerns kommt. Die Anisotropie fällt auf Null ab [RUSK01].*

Dieses Modell kann erklären, warum der Anteil der gestörten Sonden bei hohen Temperaturen dem gleichen EFG unterliegt wie die ungestörten Sonden. Auch die Reversibilität des Prozesses wird gut beschrieben. Das Modell ist in diesem Fall jedoch schwer zu überprüfen. Da sowohl δ als auch λ eine Dämpfung des PAC-Spektrums bewirken, ist die einzige Möglichkeit, beide zu unterscheiden, die Messung des Hardcores. Dies ist jedoch in unserem Fall sehr schwierig, da aufgrund der sehr langsamen Frequenz nur wenig von der Schwingungsperiode im Spektrum zu sehen ist und die Statistik bei hohen Zeiten zu schlecht ist, um den

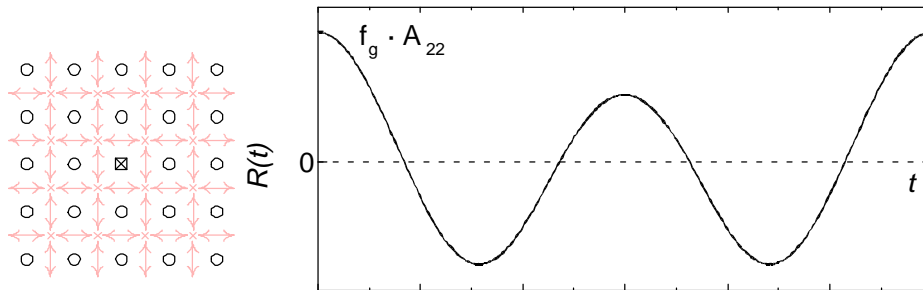


Abbildung 5.24: Quasistatischer Grenzfall: Im quasistatischen Grenzfall unterliegen die Sonden dem zeitlichen Mittel des elektrischen Feldgradienten. Beträgt der Beitrag der Störstelle im Mittel Null, so wird nur der Gitterfeldgradient, wie ihn die ungestörte Sonde erfährt, beobachtet [RUSK01].

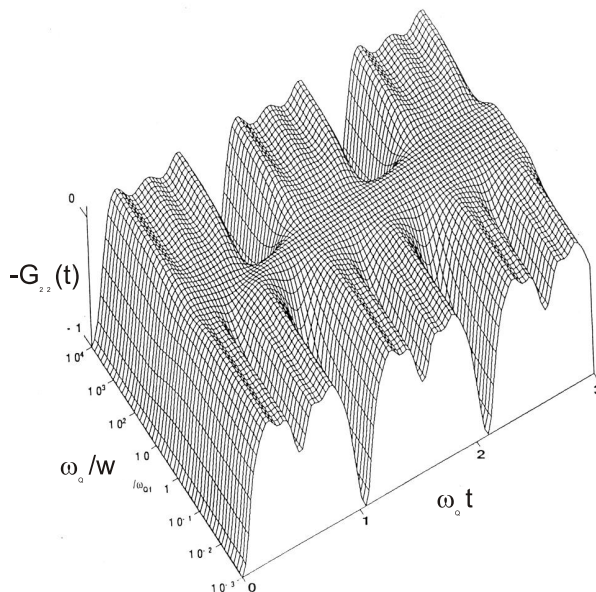


Abbildung 5.25: Form der PAC-Spektren, berechnet nach dem XYZ+Z-Modell für einen statischen EFG in z-Richtung und einen fluktuierenden EFG gleicher Größe ($\gamma = V_{zz}^{stat}/V_{zz}^{flukt} = 1$), der mit gleichen Wahrscheinlichkeiten zwischen den Richtungen x , y und z mit der Sprungrate w springt [EVEN90].

relativ kleinen Unterschied im Hardcore bestimmen zu können. Hinzu kommt der kleine Anteil von nur 35 % der betroffenen gestörten Sonden und die bereits sehr starke statistische Dämpfung bei tiefen Temperaturen. Denn der gestörte Anteil f_g weist bei 16,5 K eine sehr hohe Dämpfung von $\delta = 198$ % auf. Da bei diesen

kleinen Temperaturen keine Sprünge von Defekten zu erwarten sind, handelt es sich hierbei vermutlich um eine statische Dämpfung. Sie kann z.B. durch eine unterschiedliche Anzahl von Defekten an verschiedenen Sonden oder durch nicht äquivalente Plätze, an denen der Defekt „eingefroren“ ist, bewirkt werden. Die Spektren bei allen Temperaturen wurden hier nur unter der Annahme statischer Dämpfung gefittet, und es wurde eine gute Reproduktion der Daten erreicht. Es ist aber nicht auszuschließen, dass ebenfalls eine dynamische Dämpfung auftritt, deren Relaxationsparameter λ dann mit der Temperatur zunächst steigen und nach dem Übergang in den dynamischen Bereich wieder fallen müsste. Die Überprüfung ist allerdings aus oben genannten Gründen hier nicht möglich.

„after effects“

Eine andere mögliche Erklärung für das Verhalten der gestörten Sonden sind die sogenannten „after effects“. Diese werden durch den Zerfall des ^{111}In zum ^{111}Cd durch Elektroneinfang verursacht. Das zurückbleibende Loch in der inneren Elektronenschale wird schnell durch Röntgen- und Augerprozesse aufgefüllt. Letztere verursachen weitere Löcher und hochionisierte Cd-Atome. Die Löcher werden letztlich mit Elektronen aus dem umgebenden Gitter aufgefüllt. Im allgemeinen geschieht dies jedoch so schnell, dass die Zeitauflösung des PAC-Spektrometers eine Detektion nicht zulässt. Außerdem würde man diesen Effekt für alle Sonden erwarten und nicht nur für 30 %, es sei denn es ist noch ein zusätzlicher Defekt an diesem Prozess beteiligt.

Wasserstoff

Eine häufige Verunreinigung in GaN ist Wasserstoff, der in relativ großen Mengen ($10^{18} - 10^{19} \text{cm}^{-3}$) während des MOCVD-Wachstums bzw. während des Abkühlens nach dem Wachstum eingebaut wird. Auch in weiteren Prozessschritten kann Wasserstoff selbst bei niedrigen Temperaturen (100°C) in den Kristall gelangen wie z.B. beim Ätzen in wasserstoffhaltigen Säuren oder Basen (NaOH, KOH), beim Erhitzen in einer H_2 oder NH_3 -Atmosphäre oder beim Kochen in Wasser. Wasserstoff wird vorwiegend in p-dotiertem Material eingebaut, da es eine große Affinität besitzt mit Akzeptoren wie Mg, Zn, C, Ca oder Cd, Pärchen zu bilden, wobei die Akzeptoren passiviert werden. Wasserstoff-Donor-Pärchen sind bisher nicht beobachtet worden [PEAR00]. Die Wasserstoff-Akzeptor-Pärchen können durch Ausheilen bei 700°C aufgebrochen werden und der Wasserstoff aus der Probe diffundieren. Dies bewirkt die Aufhebung der Passivierung und das Material wird p-leitend [GÖTZ96]. In n-leitendem Material setzt die Diffusion von H erst bei höheren Temperaturen ein. Pearton et al. [PEAR99b] beobachteten keine

Veränderung des Profils von implantiertem H^+ bis zu Temperaturen von 800°C . Bei 900°C sehen sie jedoch einen Verlust von 80 % des Wasserstoffs in der Probe.

Den temperaturabhängigen Messungen ist ein Temperschnitt bei 1000°C vorausgegangen. Selbst bei dem verwendeten undotierten, n-leitendem Material kann davon ausgegangen werden, dass dabei aller Wasserstoff aus der Probe diffundiert. Selbst wenn dies nicht der Fall ist, ist es wegen der geringen Diffusion von Wasserstoff unterhalb von 800°C unwahrscheinlich, dass sich der an den PAC-Sonden eingefangene Wasserstoff bei den verwendeten Messtemperaturen von der Sonde löst.

EL2/DX

Weitere in Halbleitern häufig auftretende Defekte sind die „EL2-Defekte“ und „DX-Zentren“. Beides sind metastabile Zustände, die bei geeigneter Anregung in eine andere Konfiguration überführt werden können. Dazu wird ein Umschalten zwischen zwei wohl definierten Zuständen erwartet. Dies ist jedoch nicht in Einklang zu bringen mit der starken Dämpfung der PAC-Spektren bei niedrigen Temperaturen.

Geometrischer Defekt

Auffällig ist das stets konstante Verhältnis von f_u zu f_g von 2:1, wie es für alle Messungen gefunden wurde, unabhängig vom Material und der Ausheilmethode. Dies lässt auf einen geometrischen Defekt schließen. Denkbar ist z.B. eine Verbindung dreier In-Atome, von denen sich zwei gleich verhalten, während eines eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit aufweist. Interessant wäre diese Bildung von „Nanoclustern“ im Hinblick auf die Herstellung von InGaN-Materialien durch Implantation aber auch durch Wachstum. Bei der Herstellung von InGaN-Schichten während des Wachstums treten bei höheren In-Konzentrationen ab etwa 20 % makroskopische In-Cluster auf, die z.B. mit XRD oder TEM beobachtet wurden. Mit optischer Transmissionsspektrometrie wurden sogar bei kleinerem In-Anteil Anzeichen einer Phasenseparation gefunden [ROBI99]. Die Untersuchung des Zusammenschlusses von In-Atomen bei so geringen Dosen, wie hier mit der PAC beobachtet, kann nützliche Informationen liefern über das Entstehen dieser Phasenseparationen während des Wachstums.

5.2 PAC-Messungen in AlN

5.2.1 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{181}Hf

AlN wurde mit 160 keV ^{181}Hf -Ionen bei einer Dosis von $2 \cdot 10^{13}$ at/cm $^{-2}$ implantiert, und es wurde ein isochrones Temperprogramm durchgeführt. In Abbildung 5.26 ist exemplarisch ein Spektrum dargestellt nach Ausheilen bei 900°C für 120 s in der Geometrie, in der die \hat{c} -Achse senkrecht zur Detektorebene steht. An dem Spektrum lässt sich erkennen, dass zwei relativ nah beieinander liegende Frequenzen beteiligt sind. Dies ist in dieser Geometrie besser zu sehen als in den Spektren in Raghavan Geometrie, da dort die sichtbare Frequenz kleiner ist. Ein

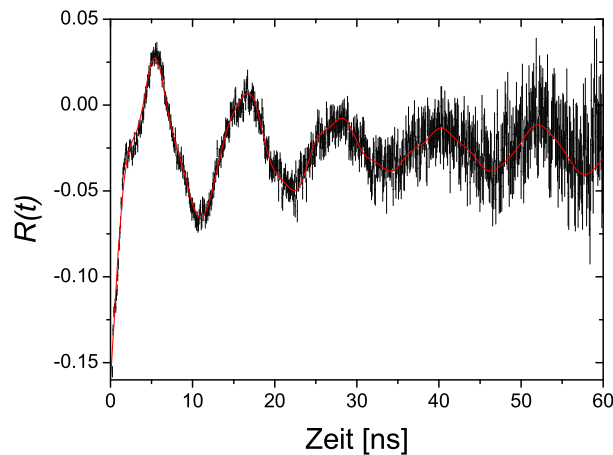


Abbildung 5.26: PAC-Spektrum von AlN nach Implantation mit 160 keV ^{181}Hf und Ausheilen bei 900 °C, aufgenommen mit der \hat{c} -Achse senkrecht zu der Detektorebene.

Fit zeigt, dass sich die Daten mit vier Anteilen beschreiben lassen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.28 zusammengefasst. Zwei der vier Anteile entsprechen den Frequenzen für ^{181}Hf in Saphir, wie sie in Anhang A beschrieben werden. Die Implantationsenergie war also so hoch, dass ein Teil der Sonden die AlN-Schicht durchquerte und erst im Saphir-Substrat gestoppt wurde. Die RBS-Spektren (vgl. Kapitel 4) zeigen, dass das Implantationsprofil für Hf nicht symmetrisch ist und dass ein Teil in das Substrat hineinreicht.

Die anderen zwei Anteile können unterschiedlichen Umgebungen im AlN-Kristall

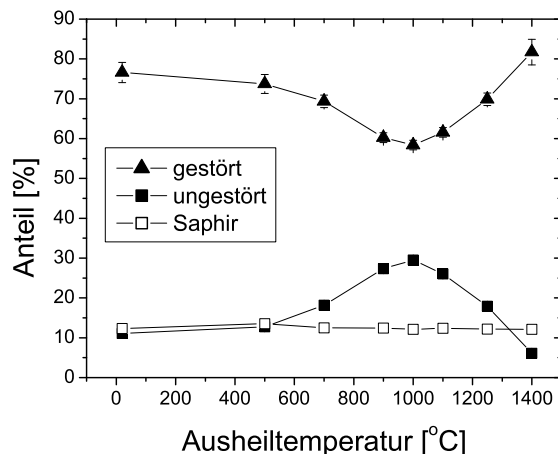


Abbildung 5.27: Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{181}Hf nach Implantation bei 160 keV: Anteile der Sonden in gestörter und ungestörter AlN-Umgebung und in Saphir.

zugeschrieben werden. Ein ungestörter Anteil f_u beschreibt Sonden, die einem einheitlichen Feldgradienten unterliegen, welcher entlang der \hat{c} -Achse orientiert ist. Ein gestörter Anteil f_g weist eine große Frequenzverteilung um den Wert $\nu_g = 800(50)$ MHz ($\delta = 50(10)$ %) auf. In Abbildung 5.27 ist der Verlauf dieser Anteile mit der Ausheiltemperatur dargestellt. Dabei wurden die zwei Anteile im Saphir addiert. Der Anteil der Sonden im Saphir bleibt im untersuchten Temperaturbereich im Rahmen der Fehler konstant bei ca. 14 %. f_u wächst auf Kosten von f_g mit der Temperatur an.

Abbildung 5.28 zeigt den Verlauf von ν_u , f_u und δ mit der Ausheiltemperatur. Für den Anteil wurden hier nur die Sonden berücksichtigt, die sich in der AlN-Schicht befanden. f_u beträgt direkt nach der Implantation 13 % und steigt bei dem nächsten Temperschritt bei 500°C nur leicht an. Danach steigt der Wert für f_u auf einen maximalen Wert von 34 % bei 1000°C. Bei höheren Temperaturen beginnt die Zerstörung des Kristalls, erkennbar an der starken Abnahme von f_u . Die gemessene Frequenz beträgt direkt nach der Implantation $\nu_u = 560(2)$ MHz. Sie steigt dann mit der Temperatur leicht an und beträgt für die gut ausgeheilten Spektren nach Tempern zwischen 500 und 1000°C etwa 570(2) MHz. Bei höheren Temperaturen steigt die Frequenz noch etwas an, ist allerdings aufgrund des kleinen Anteils von Sonden, die diesen Wert zeigen, mit einem großen Fehler behaftet. Die Dämpfung fällt mit Tempern ab von 5 % direkt nach der Implantation auf

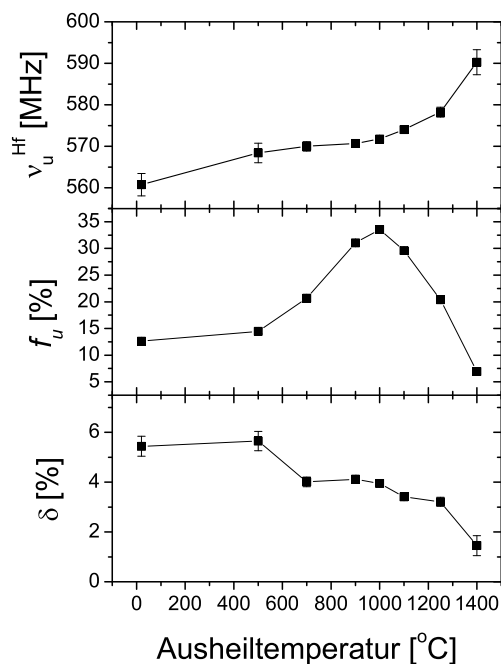


Abbildung 5.28: Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{181}Hf : Frequenz ν_u , Anteil f_u und Dämpfung δ der ungestörten ^{181}Hf -Sonden nach Implantation bei 160 keV und isochronem Ausheilen.

3,9 % bei 1000°C.

Um zu verhindern, dass die Sonden aufgrund der dünnen AlN-Schichten bis in das Saphirsubstrat und die Zwischenschicht zwischen Substrat und Film gelangen, wurden obige Messungen mit einer geringeren Implantationsenergie von 80 keV und einer Dosis von $3 \cdot 10^{13}$ at/cm $^{-2}$ wiederholt. Spektren nach verschiedenen Temperschritten und Orientierungsmessungen (Abb. 5.29) zeigen die Zunahme des ungestörten Anteils und die Orientierung des Feldgradienten entlang der \hat{c} -Achse.

Die Daten können jetzt mit nur den zwei oben genannten Frequenzen für AlN beschrieben werden. Den Verlauf von ν_u , f_u und δ zeigt Abbildung 5.30. Es wurden auch einige Spektren mehr im Bereich niedriger Ausheiltemperaturen aufgenommen, die ebenfalls einen interessanten Verlauf zeigen.

ν_u beträgt direkt nach der Implantation $\nu_u = 557(4)$ MHz mit einer starken Dämpfung ($\delta = 18$ %, $\eta = 0$). Bis 300°C bleibt dieser Wert konstant und steigt dann bis 500°C auf den Wert $\nu_u = 572(2)$ MHz an, der dann bis 1000°C konstant bleibt.

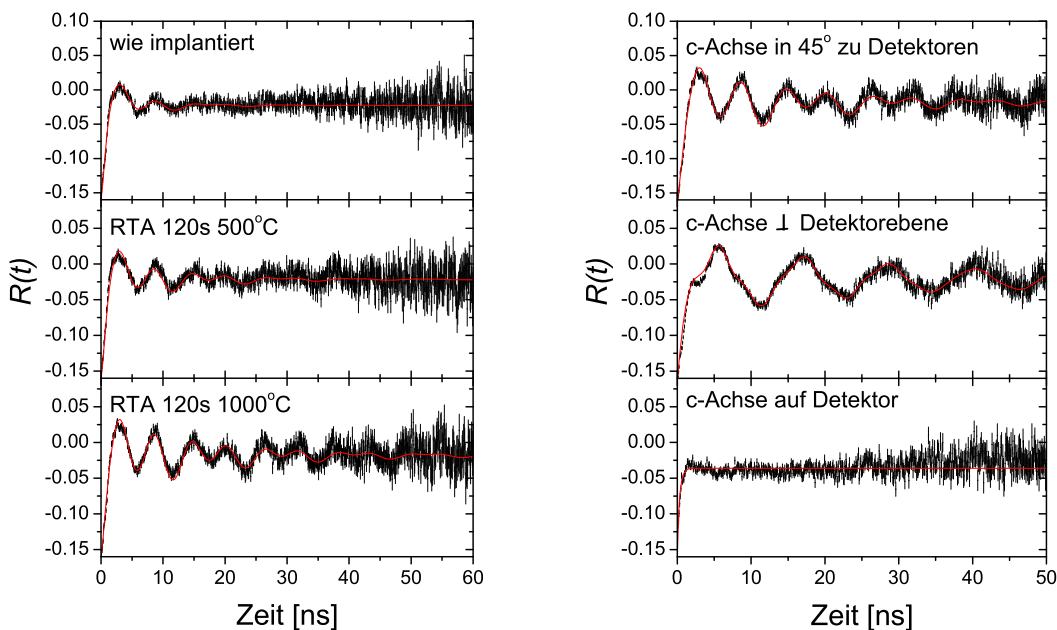


Abbildung 5.29: Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{181}Hf : PAC-Spektren nach Implantation mit ^{181}Hf bei 80 keV. Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 500 °C und 1000 °C (links). Orientierungsmessungen nach Ausheilen bei 1000 °C (rechts).

f_u steigt von 30 % direkt nach der Implantation zunächst an auf 33 % nach Ausheilen bei 500°C, fällt bei höheren Temperaturen jedoch wieder ab. Erst bei Tempern über 600°C lässt sich wieder ein Anwachsen von f_u erkennen, bis 43 % bei 1000°C. Die Dämpfung nimmt insgesamt von $\delta = 18$ % nach der Implantation auf $\delta = 6,5$ % bei 1000°C ab. Im Bereich um 400°C steigt δ jedoch nach dem anfänglichen Abfall nochmals an und zwar in dem gleichen Temperaturbereich, in dem auch der Rückgang von f_u einsetzt. Auch die Änderung von ν_u zu höheren Frequenzen vollzieht sich in diesem Temperaturbereich.

Abbildung 5.31 zeigt das PAC-Spektrum nach Ausheilen bei 500°C, aufgenommen mit der \hat{c} -Achse senkrecht zu der Detektorebene. Am Anfang des Spektrums ist eine zusätzliche, sehr schnelle Frequenz ($\nu_Q \approx 2100(100)$ MHz) zu sehen, die in den Spektren, die in Raghavan-Geometrie aufgenommen wurden, nicht aufgelöst werden kann. Sie wurde deshalb bei der Auswertung der Daten nicht berücksichtigt. Es fällt jedoch auf, dass diese Frequenz nach Tempern bei 1000°C nicht mehr zu erkennen ist. Es könnte sich also bei dieser Frequenz um einen Defekt

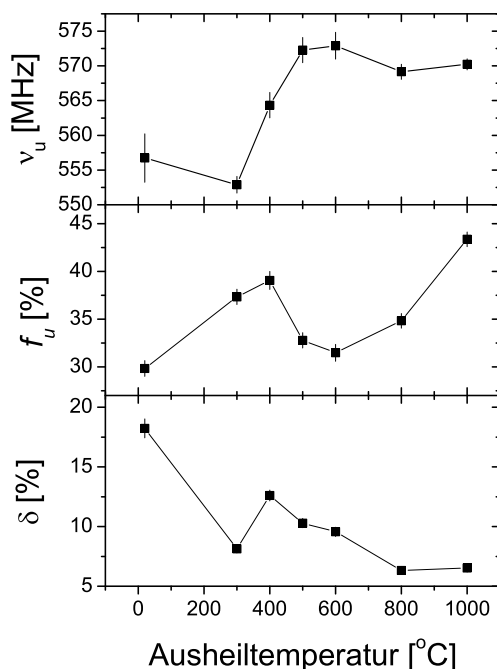


Abbildung 5.30: Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{181}Hf : Ergebnisse der PAC-Messungen. Gezeigt ist die Frequenz ν_u , der Anteil f_u und die Dämpfung δ der ungestörten Sonden.

handeln, analog zu der schnellen Defektfrequenz, die in GaN beobachtet wurde (s. Abschnitt 5.1.1). Dort wurde der Defekt als Stickstoffleerstelle interpretiert, die bei 800°C ausgeheilt werden konnte.

Diskussion

Channeling-Messungen zeigten, dass sich Hf direkt nach der Implantation zu 70-80 % auf substitutionellen Al-Plätzen befindet (Kapitel 4). Über den Effekt der Temperschnitte liegen bisher keine Ergebnisse vor. Die erwartete Analogie zu GaN, der Verlauf des ungestörten Anteils und die Orientierung des zugehörigen EFG sprechen ebenfalls für einen substitutionellen Einbau. Wie für substitutionelle Sonden erwartet ist der EFG parallel zur \hat{c} -Achse ausgerichtet und axial-symmetrisch ($\eta = 0$).

Die erste Messung mit der Implantationsenergie von 160 keV zeigt, dass die Dicke der AlN-Schicht vom Hersteller zu groß angegeben worden ist. Nach TRIM Simulationen sollte der Schwerpunkt des Implantationsprofils bei 46 nm liegen. Die angegebene Dicke von 0,2 – 0,3 μm müsste also ausreichend sein, um alle im-

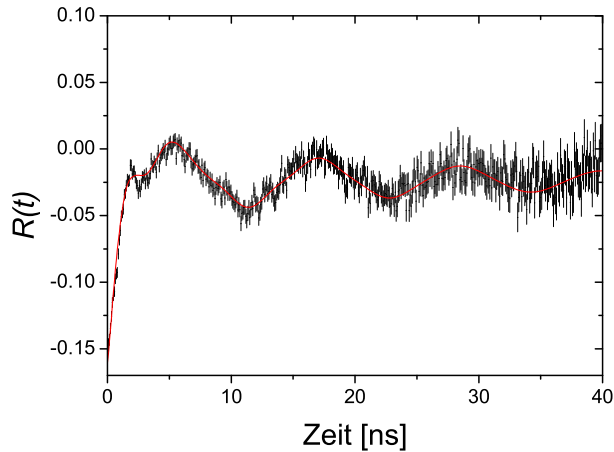


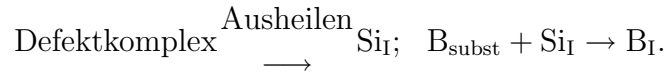
Abbildung 5.31: PAC-Spektrum von AlN nach Implantation mit 80 keV ^{181}Hf und nach Ausheilen bei 500 °C, aufgenommen mit der \hat{c} -Achse senkrecht zu der Detektorebene, gemessen mit der Sonde ^{181}Hf .

plantierten Sonden im AlN zu stoppen. Trotzdem dringen 14 % der Hf-Atome in das Substrat ein. RBS-Messungen zeigten eine Dicke der Schicht von 160 nm. Für 80 keV Implantationsenergie liegt nach TRIM der Schwerpunkt bei 28,5 nm, jedoch auch hier zeigen RBS-Messungen (vgl. Kapitel 4), dass das Hf-Profil bis zu 220 nm tief in die Probe reicht.

Direkt nach der Implantation zeigt das Spektrum eine stark gedämpfte Frequenz wie auch bei GaN. Der Prozess des Ausheilens nimmt jedoch einen anderen Verlauf. Nachdem zunächst bei tiefen Temperaturen eine Verbesserung der Kristallqualität zu verzeichnen ist, gibt es einen Temperaturbereich zwischen 300 und 500°C, in dem der Anteil der ungestörten Sonden f_u wieder abnimmt und die Dämpfung erneut steigt. Dies geht einher mit der Änderung der Gitterfrequenz ν_u . Das gleiche Phänomen ist für das Ausheilen von Silizium nach Implantation beobachtet worden und ist unter dem Begriff „reverse annealing“ bekannt.

Bei elektrischen Messungen in Si wurde beobachtet, dass die Anzahl der freien Ladungsträger z.B. nach Implantation von Bor nicht monoton mit der Ausheiltemperatur anstieg. Stattdessen gibt es einen Temperaturbereich, in dem sie nach anfänglichem Anstieg wieder fiel [GREG85]. In dem gleichen Temperaturbereich beschreiben Kaufmann et al. [KAUF77] nach Implantation von ^{111}In den Rückgang des Anteils substitutioneller ungestörter PAC-Sonden und einen Anstieg der Dämpfung. Sie erklären dies mit einer Diffusion der Sonden in Gebiete mit

großer Defektdichte. Diese Diffusion kann durch Wechselwirkung mit anderen Strahlenschäden angeregt werden. Für Bor wird der Prozess vorgeschlagen:



Während des Ausheilprozesses werden große Defektkomplexe aufgelöst und sehr mobile, interstitielle Siliziumatome werden frei. Diese wechselwirken mit substitutionellem Bor und vergrößern so die interstitielle Borkonzentration.

Bei weiteren Temperschritten über 500°C nimmt f_u wieder monoton zu bis bei 1000°C, dem letzten Ausheilschritt, ein ungestörter Anteil von etwa 45 % erreicht wird. Die Dämpfung fällt zwischen 500 und 1000°C wieder auf 6 % ab. Die Werte für die Dämpfung in dieser Messreihe sind etwas größer als in der Reihe mit 160 keV Implantationsenergie. Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen ist bei der niedrigen Energie das Implantationsprofil schmäler und höher. Da die Konzentration im Peak also zunimmt, werden auch mehr Strahlenschäden induziert. Ein anderer Grund liegt in der Unsicherheit des Fits für die 160 keV Messung. Da die Frequenzen von AlN und Saphir sehr ähnlich sind, ist es nicht auszuschließen, dass die Fitparameter sich gegenseitig beeinflussen und die Dämpfung zu klein angenommen wird. Auch f_u ist in den zwei Messreihen unterschiedlich. Während nach der 80 keV Implantation durch Ausheilen 45 % der Sonden auf ungestörten substitutionellen Plätzen eingebaut werden können, beträgt f_u für die 160 keV nur ca. 35 %. Auch dies ist wahrscheinlich ein Fitartefakt aufgrund der ähnlichen Frequenzen und der Ungenauigkeit in der Bestimmung des Anteils der Sonden, die sich im Saphirsubstrat befinden. Auch Dämpfung und Anteil können sich gegenseitig beeinflussen.

Insgesamt ist der Anteil f_u der ungestörten Hf-Sonden sehr viel kleiner als der Anteil, der für Hf in GaN erreicht wurde. Für eine genauere Untersuchung wären weitere Channeling-Messungen geeignet, um den genauen Gitterplatz und den substitutionellen Anteil auch nach Tempern zu bestimmen. Der geringe Anteil an ungestörten Sonden könnte an einer zu geringen Ausheiltemperatur liegen, da man für AlN aufgrund des hohen Schmelzpunktes (~ 3500 K [EDGA99]) sehr hohe Anlasstemperaturen für das Ausheilen der Gitterschäden erwartet. Der niedrige Minimum Yield der Channeling-Scans direkt nach der Implantation (vgl. Kapitel 4) lassen für AlN eine ähnlich gute Resistenz gegen Implantationsschäden erkennen wie für GaN.

Die höchste Temperatur für die 80 keV Messreihe betrug 1000°C, da die 160 keV Messreihe bei höheren Temperaturen bereits eine Zersetzung der Oberfläche zeigte. Diese niedrigen Zersetzungstemperaturen für AlN sind erstaunlich, da gerade

AlN-Schichten erfolgreich als Cap für das Tempern von GaN bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Dabei werden sowohl amorphe Cap-Schichten, die durch reaktives Sputtern aufgebracht werden, als auch epitaktisch aufgewachsene Cap-Schichten verwendet. Aufgrund des geringen N-Dampfdrucks (s. Abb. 1.3) wird eigentlich eine größere Temperaturstabilität für AlN erwartet. Aber auch Ronning et al. [RONN00] sehen eine Zersetzung von AlN bei diesen Temperaturen trotz der Verwendung eines anderen AlN-Materials und einer unterschiedlichen Tempermethode. Sie führen den Rückgang des ungestörten Anteils bei PAC-Messungen mit der Sonde ^{111}In auf die Bildung von polykristallinen oder amorphen AlO_x -Verbindungen zurück. Hier stellt sich also die Frage, ob die guten Erfolge der AlN-Schutzschichten nicht auch auf der Bildung von Oxidschichten beruhen.

5.2.2 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In

AlN wurde mit 160 keV ^{111}In -Ionen bei einer Dosis von $2 \cdot 10^{12}$ at/cm $^{-2}$ implantiert. Direkt nach der Implantation zeigt das Spektrum eine schnelle Frequenz, die der von ^{111}In in Saphir entspricht (s. Anhang A). Ein Teil der Sonden hat also die AlN-Schicht durchquert und ist im Substrat gestoppt worden. Die Spektren der ausgeheilten Proben zeigen einen Rückgang dieser Frequenz, und eine weitere langsame Frequenz wird sichtbar (Abb. 5.32).

Die Spektren der Orientierungsmessungen zeigen wiederum deutlich eine Orientierung des zugehörigen EFG parallel zur \hat{c} -Achse.

Die Spektren können mit vier unterschiedlichen Anteilen angepasst werden. Zwei davon sind die in Anhang A beschriebenen Anteile für ^{111}In in Saphir, die hier auf die gleiche Weise gefittet wurden. Desweiteren gibt es wieder einen ungestörten Anteil f_u und einen gestörten f_g in AlN. Ihr Verlauf mit der Ausheiltemperatur ist in Abbildung 5.33 gezeigt. Die zwei Anteile in Saphir sind hier addiert. Der gestörte Anteil f_g wird durch eine Frequenz von etwa 145(50) MHz mit einer großen Dämpfung ($\delta = 50(20)\%$) beschrieben. Er fällt entsprechend der Zunahme von f_u , während der Anteil der Sonden im Saphir im Rahmen der Fehler konstant bleibt bei ca. 40%. f_u bezogen auf den Anteil der Sonden, die im AlN gestoppt wurden und die zugehörige Frequenz ν_u und Dämpfung δ sind in Abbildung 5.34 dargestellt.

ν_u hat nach der Implantation einen Wert von 37(1) MHz, nimmt aber gleich nach dem ersten Temperschritt bei 300°C seinen endgültigen Wert von 33(1) MHz an.

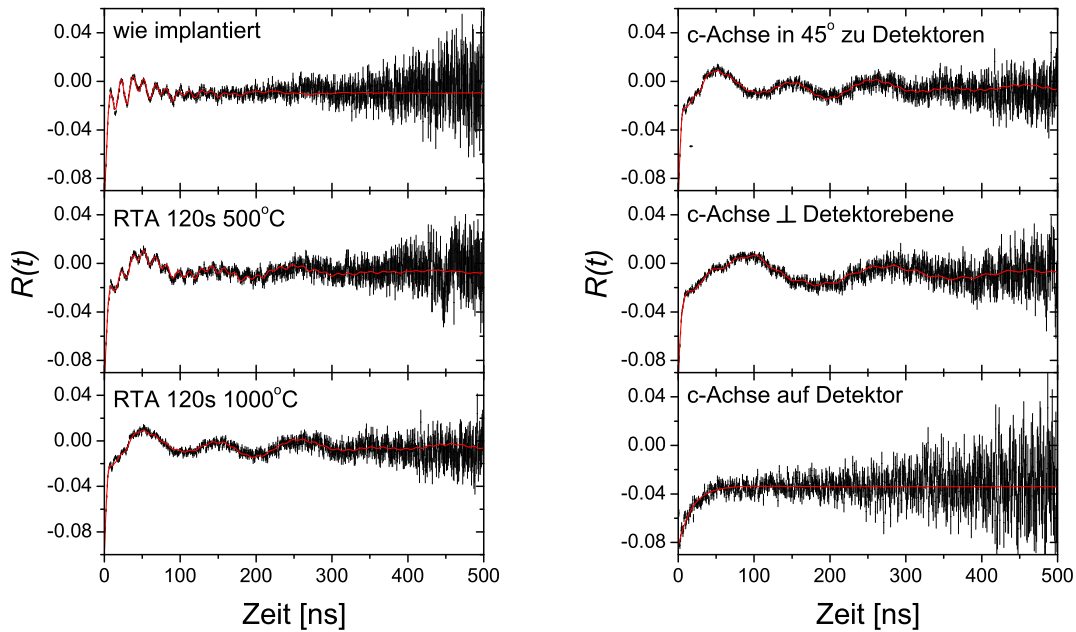


Abbildung 5.32: Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{111}In : PAC-Spektren nach Implantation von ^{111}In bei 160 keV. Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 500 °C und 1000 °C (links). Orientierungsmessungen nach Ausheilen bei 1000 °C (rechts).

η wurde für den Fit konstant als Null angenommen, wie es für substitutionelle Sonden im Wurtzitgitter zu erwarten ist. Ein freier Fit lieferte einen etwas besseren Fit mit η zwischen 0,2 und 0,4. Die Verläufe und Größen der anderen Parameter blieb gleich. Ein η ungleich Null könnte in der Schicht z.B. durch eine Verspannung des Gitters aufgrund der Gitterfehlanpassung zum Substrat entstehen.

Direkt nach der Implantation beträgt f_u 21 % und steigt dann durch Tempern steil an auf 42 % bei 400°C. Danach nimmt f_u nur noch langsam zu und wird maximal 50 % bei 1000°C. Die Dämpfung fällt während des Temperprogramms kontinuierlich ab von 21 auf etwa 13 %. Der Abfall vollzieht sich zunächst schnell unter 600°C und bleibt über dieser Temperatur etwa gleich.

Für die temperaturabhängigen Messungen im nächsten Kapitel wurde AlN mit einer Energie von 60 keV ^{111}In implantiert, um zu verhindern, dass In bis in das Substrat gelangt. Das Spektrum bei Raumtemperatur ist in Abbildung 5.35 gezeigt.

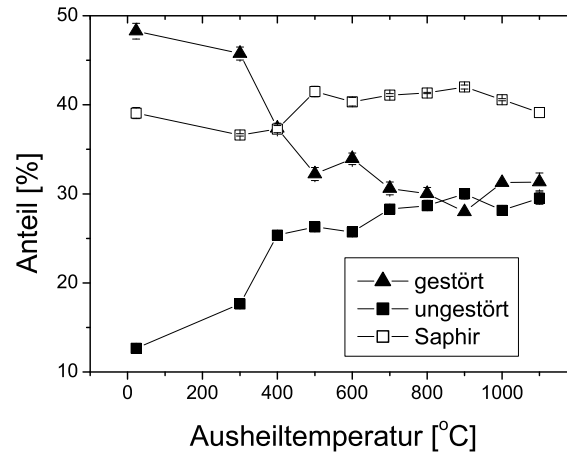


Abbildung 5.33: Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{111}In : Anteile der Sonden in gestörter und ungestörter AlN-Umgebung und in Saphir.

Im Spektrum ist eine weitere schnelle Frequenz zu sehen mit $\nu_Q=300(10)$ MHz, also etwas schneller, als die typische Frequenz in Saphir. Sie war jedoch in den anderen Spektren von der Saphirfrequenz überdeckt.

Diskussion

Für implantiertes In in AlN ist aus Emissions-Channeling-Messungen bekannt, dass etwa 90 % auf substitutionellen Plätzen eingebaut wird [RONN00]. Dabei konnte jedoch nicht zwischen den Al- und den N-Plätzen unterschieden werden, aber der Einbau auf dem Al-Platz ist wahrscheinlich (vgl. Kapitel 4). Die Annahme der Substitutionalität der Sonden wird durch das Verhalten des ungestörten Anteils f_u und der Orientierung des EFG unterstützt.

Bemerkenswert sind die relativ niedrigen Ausheiltemperaturen ($< 500^\circ\text{C}$), bei denen bereits ein deutlicher Anstieg von f_u zu beobachten ist. Ein „reverse annealing“-Effekt wie bei ^{181}Hf tritt hier nicht auf. Der maximal erreichte ungestörte Anteil beträgt 50 % und ist damit etwa gleich dem Anteil, der für ^{181}Hf erreicht wird. Ein temperaturabhängiger Defekt, wie er bei den Messungen mit In in GaN beobachtet wurde, lässt sich hier also zunächst nicht vermuten. Die schnelle Frequenz $\nu_Q=300(10)$ MHz, die bei Implantation mit 60 keV auftritt, muss noch näher untersucht werden. Sie ist nicht einfach zu bestimmen wegen ihrer großen Dämpfung, scheint aber schneller zu sein als die typische Frequenz für Saphir. Es kann sich aber um Sonden handeln, die durch Gitterführung trotz der geringen Implantationsenergie bis zum Substrat oder in die Zwischenschicht zum Film

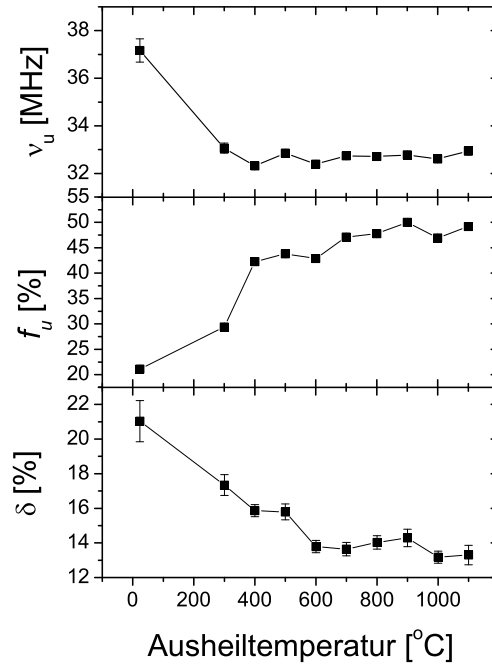


Abbildung 5.34: Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{111}In : Frequenz ν_u , Anteil f_u und Dämpfung δ des ungestörten Anteils von In-Sonden nach Implantation bei 160 keV und isochronem Ausheilen. Der Anteil ist dabei nur auf Sonden, die sich in der AlN-Schicht befinden, bezogen.

gelangt sind.

Insgesamt ist der ungestörte Anteil in AlN kleiner als der, der in GaN erreicht wurde. Dies kann an der schlechteren Kristallqualität der AlN-Filme liegen. Ein Hinweis darauf ist bereits die geringere Dicke der Schichten im Gegensatz zu den Angaben des Herstellers. Verspannungen aufgrund der Gitterfehlpassung mit dem Substrat erzeugen eine größere Defektdichte in dünnen Schichten. Von Ronning et al. [RONN00] wurde für unterschiedliches Material auf SiC-Substrat jedoch ebenfalls nur ein ungestörter Anteil von ca. 50 % erreicht, und die Zersetzung der Schicht beginnt auch bei 1100°C. Ein anderer Erklärungsansatz ist eine unzureichende Ausheiltemperatur. Nach der empirischen Regel, dass ein effektives Ausheilen erst bei zwei Drittel der Schmelztemperatur in Kelvin stattfindet, müssten für AlN 2000°C erreicht werden. Da aber die Oberfläche bereits bei Temperaturen von über 1000°C sich zu zersetzen beginnt, wird hier die Notwendigkeit eines effektiven Schutzes der Oberfläche während des Temperns deutlich.

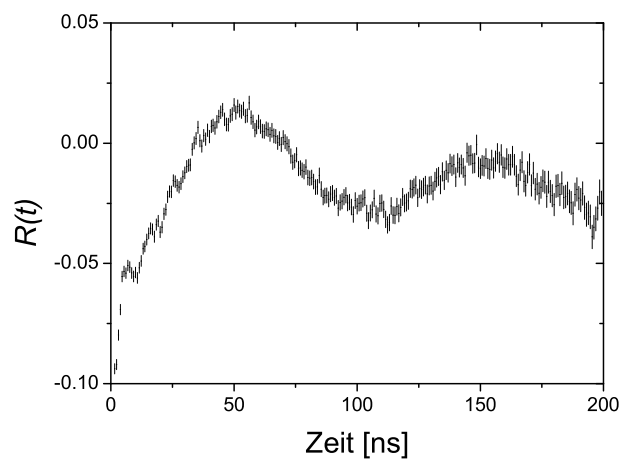


Abbildung 5.35: PAC-Spektrum von AlN implantiert mit ^{111}In bei 60 keV nach Ausheilen bei 1000 °C.

5.2.3 Temperaturabhängige Messungen

5.2.3.1 Messungen mit ^{181}Hf

AlN wurde mit $3 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^{-2}$ ^{181}Hf mit einer Energie von 80 keV implantiert. Anschließend wurde die Probe bei 1273 K ausgeheilt. PAC-Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 25 und 1193 K durchgeführt. Rein optisch zeigen die Spektren keine großen Unterschiede (Abb. 5.36), diese werden erst durch den Fit deutlich.

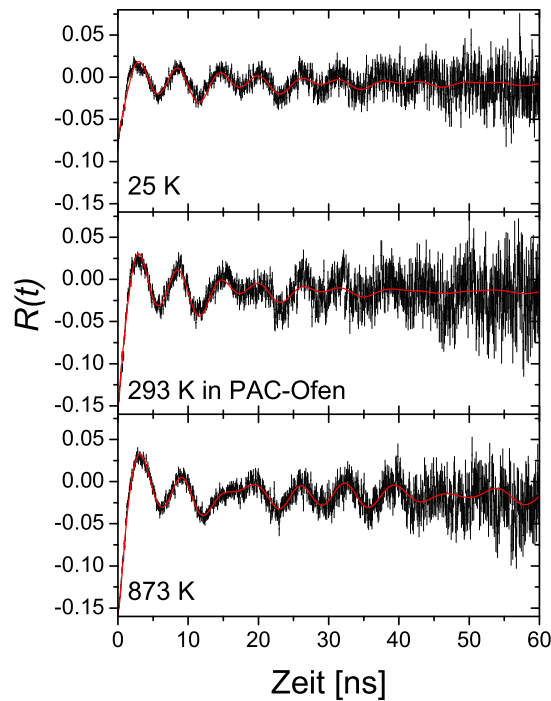


Abbildung 5.36: Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in AlN: PAC-Spektren einer gut ausgeheilten AlN-Probe bei verschiedenen Messtemperaturen.

Wie bei den vorhergehenden Messungen zum Ausheilverhalten wurden zunächst zwei Anteile, ein gestörter f_g und ein ungestörter f_u benötigt, um die Spektren zu reproduzieren. Nach dem Ausheilen betragen beide etwa 50 %, und sie bleiben bis etwa 700 K konstant. Die Frequenz ν_u nimmt mit der Temperatur ab von 576(2) MHz bei 25 K auf 560(2) MHz bei 900 K. Ab 700 K tritt eine dritte Frequenz ν_d auf mit 459(2) MHz und geringer Dämpfung ($\delta = 2$ %) (Abb. 5.37).

Sie wurde einkristallin beschrieben mit dem axialsymmetrischen EFG entlang der \hat{c} -Achse. Es wurden jedoch keine Orientierungsmessungen bei hohen Temperaturen durchgeführt, um diese Orientierung des EFG zu bestätigen. Die Zunahme

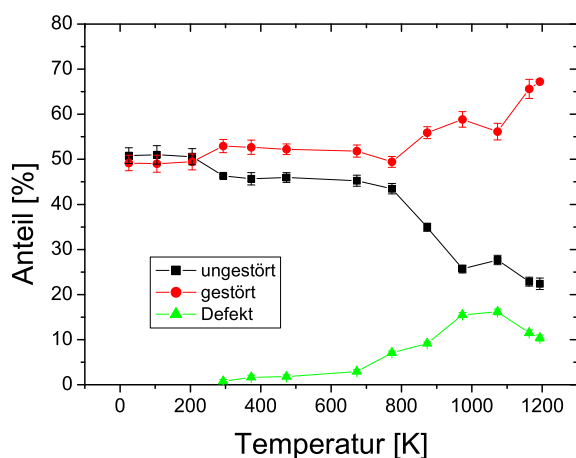


Abbildung 5.37: Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in AlN: Verlauf der verschiedenen Anteile.

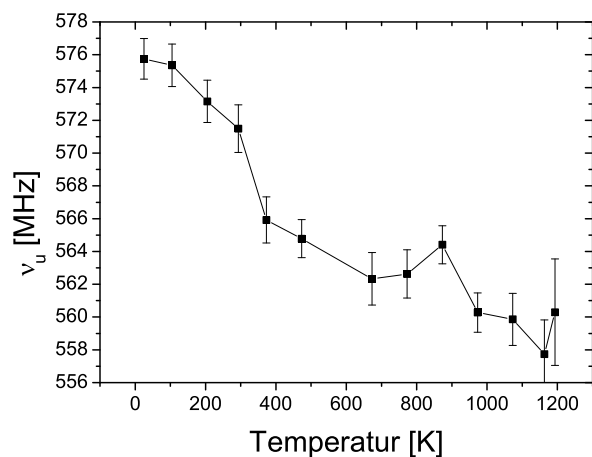


Abbildung 5.38: Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in AlN: Verlauf der Frequenz des ungestörten Anteils mit der Messtemperatur.

von f_d geht zunächst einher mit der Abnahme des ungestörten Anteils f_u bei

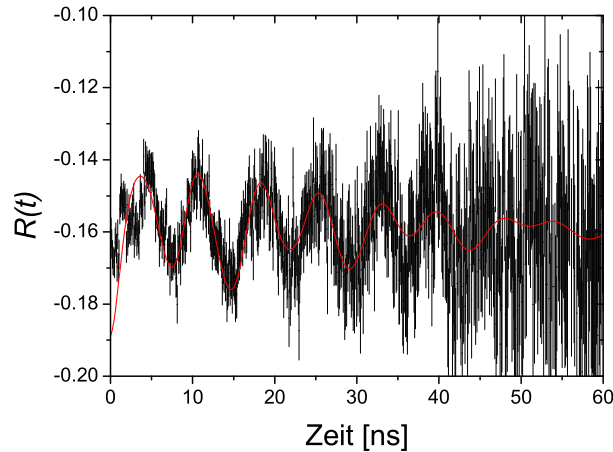


Abbildung 5.39: Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in AlN: Differenz der PAC-Spektren bei den Messtemperaturen 873 K und 293 K. Bei hohen Temperaturen tritt eine neue Frequenz auf.

gleichbleibendem gestörten Anteil f_g . Ab etwa 900 K beginnt eine Zunahme von f_g , zunächst auf Kosten von f_u , schließlich nimmt aber auch der Anteil f_d wieder ab bei Temperaturen über 1100 K. Sowohl der Verlauf von ν_u als auch die Anteile aller Frequenzen sind reversibel bis mindestens 873 K. Dies wurde getestet, indem nach der Messung bei 873 K eine zweite Messung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, welche gut mit der Messung direkt nach dem ersten Ausheilen übereinstimmt. Ein zweiter Test der Reversibilität nach der Messung bei 1073 K zeigte Abweichungen zu den vorhergehenden Messungen bei Raumtemperatur aufgrund der beginnenden Zersetzung des Kristalls. Das Auftreten und Verschwinden der dritten Frequenz ν_d konnte jedoch auch hier beobachtet werden. Besonders deutlich wird die Existenz der dritten Frequenz bei hohen Temperaturen in Abbildung 5.39. Hier wurde von dem Spektrum bei 873 K das Spektrum bei Raumtemperatur abgezogen. Dabei wurde die Frequenz ν_u durch die gemessene Frequenz bei 873 K ersetzt, sonst aber alle Parameter gleich gelassen wie für den Fit bei Raumtemperatur. Im Differenzspektrum (Abb. 5.39) ist deutlich eine verbleibende Frequenz mit dem gleichen Wert wie ν_d zu beobachten.

5.2.3.2 Messungen mit ^{111}In

Eine AlN-Probe wurde mit $8 \cdot 10^{13} \text{at/cm}^{-2}$ ^{111}In implantiert und für 120 s bei 1000°C ausgeheilt. Die Implantationsenergie wurde mit 60 keV so gewählt, dass

nach TRIM-Simulationen die Tiefe der Implantation weniger als 60 nm betrug. Es sollten damit alle Sonden in der AlN-Schicht gestoppt werden. Die Spektren für Messungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 40 und 1200 K sind in Abbildung 5.40 gezeigt.

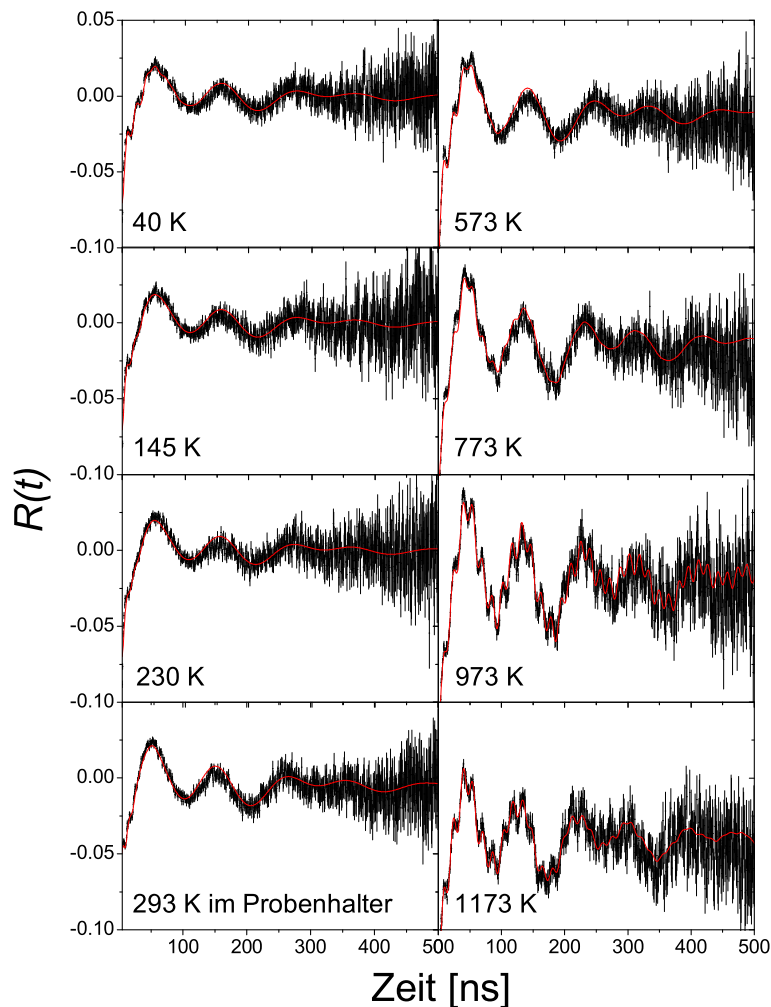


Abbildung 5.40: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in AlN: PAC-Spektren einer gut ausgeheilten AlN-Probe bei verschiedenen Messtemperaturen.

Neben der Gitterfrequenz, die von ungestörten Sonden gemessen wird, ist eine schnelle Frequenz sichtbar, die in Abschnitt 5.2.2 bereits erwähnt wurde. Sie ist bei tiefen Temperaturen stark gedämpft. Ab einer Temperatur von 373 K wird sie

deutlich im Spektrum sichtbar und ihre Dämpfung nimmt mit der Temperatur ab.

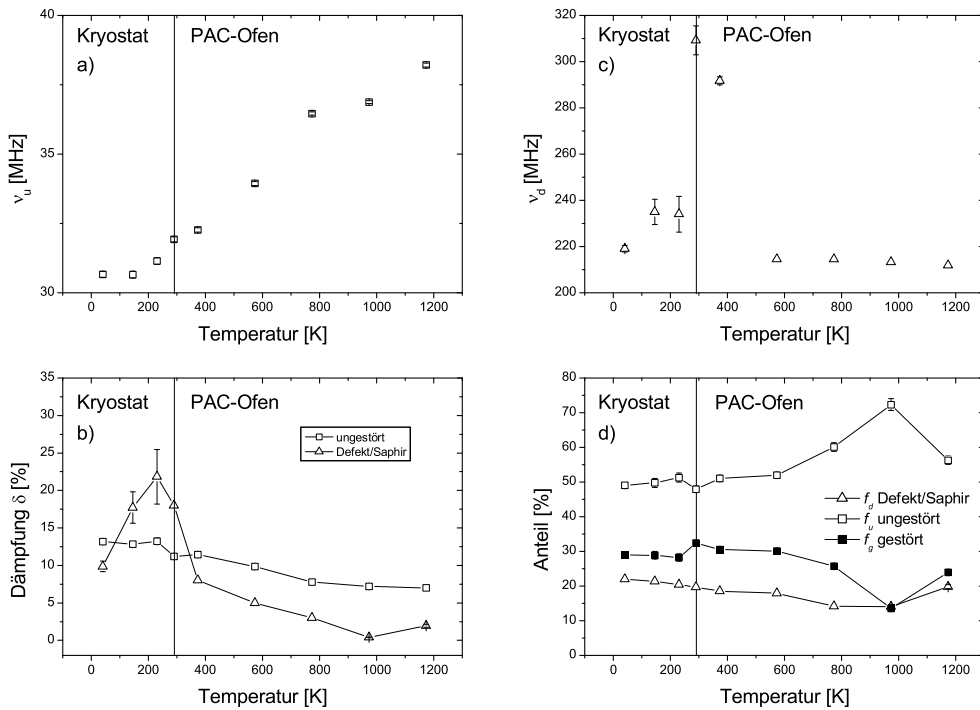


Abbildung 5.41: Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in AlN: Ergebnisse der PAC-Messungen an einer gut ausgeheilten AlN-Probe bei verschiedenen Messtemperaturen.

Abbildung 5.41 fasst die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen zusammen. Die Spektren wurden mit drei Anteilen gefittet (Abb. 5.41d), dem ungestörten Anteil f_u , einem gestörten Anteil f_g mit $\nu_g = 100(20)$ MHz und $\delta = 25\%$ und einem dritten Anteil f_d . f_u und f_d sind axialsymmetrisch, und die zugehörigen EFG weisen entlang der \hat{c} -Achse des Kristalls. ν_u wird mit der Temperatur größer und steigt zwischen 40 K und 1200 K um 25 % von 30,6(5) MHz auf 38,2(5) MHz an (Abb. 5.41a). Der zugehörige Anteil verhält sich ähnlich wie für ^{111}In in GaN. Zwischen 40 K und 573 K bleibt f_u konstant bei etwa 50 %. Zu höheren Temperaturen steigt f_u bis 72 % bei 973 K. Bei 1173 K fällt f_u wieder ab auf 56 %. Das Spektrum bei 973 K lässt sich auch gut mit nur den zwei Anteilen $f_u = 80\%$ und $f_d = 20\%$ fitten.

f_d bleibt im Rahmen der Fehler im gesamten Temperaturbereich konstant, während f_g entsprechend dem Anstieg von f_u bei hohen Temperaturen sinkt und erst bei der höchsten Temperatur wieder zunimmt.

Die Frequenz ν_d ist bei den Temperaturen unter 573 K nur schlecht sichtbar und ihr Wert, Dämpfung und Anteil daher mit großen Fehlern behaftet. Die Werte für ν_d liegen unter Raumtemperatur zwischen 220 und 240 MHz. Zwischen Raumtemperatur und 400 K steigt ν_d auf etwa 300 MHz und fällt dann bei höheren Temperaturen auf etwa 212 MHz ab und bleibt dann konstant (Abb. 5.41c). Die Dämpfung steigt zunächst von 13 % bei 40 K auf 21 % bei 230 K an. Zu höheren Temperaturen nimmt δ kontinuierlich ab und erreicht sehr kleine Werte unter 1 %. Bei der höchsten Temperatur steigt δ wieder leicht an (Abb. 5.41b).

Die Werte für die Anteile weisen beim Wechsel vom Kryostaten zum PAC-Ofen einen Sprung auf. Dies ist wieder auf die nicht genau bekannten Anisotropiekoefizienten und eine ungenaue Justierung der Probe zurückzuführen, und die Werte sollten nicht direkt miteinander verglichen werden.

Die Messungen sind wie für GaN völlig reversibel. Dies wurde mit einem Messpunkt bei Raumtemperatur nachgeprüft, der nach der Messung bei 973 K eingeschoben wurde. Das Spektrum stimmt mit der Raumtemperaturmessung, die direkt nach dem der Messreihe vorausgehenden Ausheilschritt durchgeführt wurde, überein.

5.2.3.3 Diskussion

Temperaturabhängigkeit des EFG

Auffallend ist direkt, dass ν_u und damit der EFG in AlN mit der Temperatur für ^{181}Hf abnimmt während er für ^{111}In zunimmt. Dies steht im Gegensatz zu den Messungen in GaN, bei denen zwar die Änderung des EFG mit der Temperatur für die zwei Sonden stark unterschiedlich ist, beide jedoch eine Zunahme des EFG mit der Temperatur zeigten. Die relative Änderung liegt jedoch in der gleichen Größenordnung von 3 % für ^{181}Hf und 25 % für ^{111}In in beiden Materialien. Die Änderung des EFG mit der Temperatur in AlN kann nicht allein durch die thermische Gitterexpansion erklärt werden, da diese für beide Sonden gleich sein sollte. Trotzdem werden im Folgenden einige Simulationen mit dem Punktladungsmodell vorgestellt.

Das Punktladungsmodell

Leider stehen für Simulationen im Punktladungsmodell keine XRD-Daten von temperaturabhängigen Messungen an epitaktischen AlN-Schichten zur Verfügung. Stattdessen wurden Daten aus Pulverdiffraktometriemessungen von Iwanaga et al. [IWAN00] verwendet. Wie für GaN (Abschnitt 5.1.5.3) wurden Simulationen für einen konstanten u-Parameter und für einen aus a und c berechneten variierenden u-Parameter durchgeführt. Allerdings zeigt der berechnete u-Parameter bereits für Raumtemperatur eine Abweichung von etwa 0,002 zu den gemessenen Werten, da das AlN-Gitter merkliche Abweichungen vom idealen Wurtzitgitter aufweist [EDGA99].

Die Werte von V_{zz} wurden wiederum auf den Wert bei Raumtemperatur normiert (Abb. 5.42). Wie für GaN ist der Verlauf von V_{zz} für die zwei Simulationen ent-

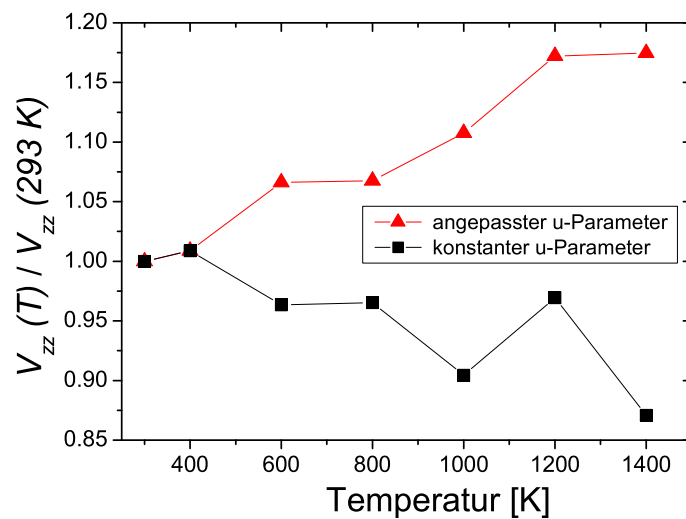


Abbildung 5.42: Verlauf des Gitter-EFG von AlN mit der Messtemperatur normiert auf den Wert bei Raumtemperatur, berechnet mit dem Punktladungsmodell für die Annahme eines konstanten u-Parameters und für angepasste u-Parameter nach Formel 5.2.

gegengesetzt. Hier steigen jedoch die Werte für die Simulation mit angepasstem u-Parameter an, umgekehrt zu den Ergebnissen in GaN. Die relative Änderung des EFG in der Simulation beträgt bis zu 17 % im Temperaturbereich zwischen 300 und 1400 K und stimmt damit mehr mit den gemessenen Werten für ^{111}In überein.

Defektfrequenz

Ein weiterer Unterschied zu den Messungen in GaN ist das Auftreten einer dritten Frequenz ν_d für beide Sonden.

Für ^{181}Hf geht die Zunahme dieser Frequenz zunächst einher mit der Abnahme des ungestörten Anteils f_u bei gleichbleibendem f_g . Ab etwa 900°C beginnt ein Wachsen von f_g , zunächst auf Kosten von f_u . Schließlich nimmt aber auch der Anteil f_d wieder ab bei Temperaturen über 1100 K. Bei diesen hohen Temperaturen beginnt sich jedoch der Kristall bereits zu zersetzen, und die Messungen sind nicht mehr reversibel. Bis 873 K wurde jedoch eine völlige Reversibilität nachgewiesen. Die geringe Dämpfung von ν_d lässt auf einen definierten Punktdefekt in der Nähe der Sonde schließen. Eine mögliche Erklärung ist das Generieren solcher Defekte bei hohen Temperaturen, so z.B. Stickstoffleerstellen. Ein Stickstoffatom verlässt seinen Gitterplatz, rekombiniert jedoch bei Abkühlen der Probe wieder mit einer Leerstelle. Für höhere Temperaturen werden so viele Leerstellen erzeugt, dass nicht alle beim Abkühlen der Probe wieder rekombinieren können. Durch Ausdiffusion der Stickstoffatome aus der Oberfläche beginnt die Zersetzung des Kristalls. Es bleiben irreversible Schäden, die sich in einem Anstieg des gestörten Anteils f_g niederschlagen.

Auch für ^{111}In tritt eine weitere Frequenz ν_d auf, die aufgrund ihrer geringen Dämpfung zunächst ebenfalls einem Punktdefekt in der Nachbarschaft der Sonde zugeordnet wurde. Auffallend ist jedoch, dass die Frequenz ν_d bei hohen Temperaturen genau der Frequenz für ^{111}In in Saphir bei Raumtemperatur von ca. 213 MHz entspricht. Daraufhin wurde die Rückseite einer AlN-Probe, also das Saphirsubstrat mit ^{111}In implantiert und anschließend wie die AlN-Proben bei 1000°C getempert. Direkt nach diesem Temperschnitt zeigt das Spektrum einen sehr schnellen Abfall der Anisotropie und nur eine stark gedämpfte Frequenz. Anschließend wurde eine Messung bei 700°C durchgeführt. Das Spektrum zeigt eine fast ungedämpfte Frequenz mit einem Anteil von 100 %. Die Spektren sind in Anhang A gezeigt. Dies legt also nahe, dass es sich bei dem Anteil f_d nicht wie zunächst angenommen um Sonden mit einem angelagerten Punktdefekt, sondern um Sonden handelt, die sich im Saphir befinden.

Nicht geklärt ist jedoch, warum die Frequenz ν_d und ihre Dämpfung im Temperaturbereich von 230 K bis 373 K zunehmen, da dieser Effekt bei den Messungen in reinem Saphir nicht auftritt. Dies müsste mit weiteren Untersuchungen in Saphir und AlN genauer betrachtet werden. Dann kann auch der Effekt, den die AlN-Schicht bei diesem Verhalten spielt, geklärt werden.

Eine AlN-Probe, die mit 80 keV ^{111}In implantiert wurde, zeigte das gleiche Verhalten. Erstaunlicherweise ist auch der Anteil der Sonden, der Frequenz ν_d zeigt, gleich gross, obwohl man bei der höheren Energie auch eine größere Eindringtiefe der Sonden erwartet. Dies kann einerseits daran liegen, dass der Wafer, aus dem die Proben geschnitten wurde, an verschiedenen Stellen eine unterschiedliche Schichtdicke haben kann. Eine andere Möglichkeit wäre, dass Gitterführung der Ionen entlang der \hat{c} -Achse auftritt und auf diese Weise immer eine ähnliche Anzahl der Ionen bis in das Substrat gelangen. Selbst eine Implantation unter einem Winkel ungleich Null zur \hat{c} -Achse kann dies in diesen dünnen Schichten nicht verhindern.

Die gestörten Sonden

Für ^{181}Hf ändert sich das Verhältnis der Anteile bis etwa 700 K kaum. Eine Abnahme von f_u bei tiefen Temperaturen wie in GaN konnte also nicht beobachtet werden. Mit zunehmender Schädigung des Kristalls nimmt f_g zu.

Die gestörten ^{111}In Sonden verhalten sich ähnlich wie in GaN. Dies ist an der Zunahme des ungestörten und dem Rückgang des gestörten Anteils bei hohen Temperaturen zu erkennen. Der typische Verlauf von ν_g mit der Temperatur wie bei GaN mit einer Abnahme der Frequenz und der Dämpfung zu hohen Temperaturen konnte jedoch nicht beobachtet werden. ν_g kann im gesamten Temperaturbereich mit der gleichen Frequenz und einer hohen Dämpfung beschrieben werden. Zum Fitten des Spektrums bei 973 K ist f_g dann nicht mehr unbedingt nötig, um einen guten Fit zu erhalten. Eventuell liegt die Übergangsphase in dem Bereich zwischen 773 K und 973 K, in dem keine Messung gemacht wurde, oder die Entwicklung von ν_g ist wegen der überlagerten und dominanten Frequenz ν_d nicht zu erkennen. Die Messungen sollten mit mehr Messpunkten und besserem, d.h. dickerem, AlN-Material wiederholt werden.

Stabilität der Proben

Obwohl die Untersuchungen zum Ausheilverhalten eine Zersetzung von AlN bei der gleichen Temperatur wie für GaN zeigten (ca. 1300 K), ist die Langzeitstabilität von AlN sehr viel besser. Nach einer Messung über 48 h bei 1193 K ist zwar eine Veränderung des Raumtemperaturspektrums nach Abkühlen zu verzeichnen, die Gitterfrequenz ist jedoch immer noch deutlich zu erkennen. GaN zeigte bereits nach 8 h bei 1024 K eine deutliche Abnahme des ungestörten Anteils, und bei längerem Messen bei dieser Temperatur ging f_u auf Null zurück.

5.3 PAC-Messungen in InN

5.3.1 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{181}Hf

^{181}Hf wurde mit 160 keV und einer Dosis von $3 \cdot 10^{13}$ at/cm $^{-2}$ in InN implantiert und ein isochrones Temperprogramm bis 600°C durchgeführt. Direkt nach der

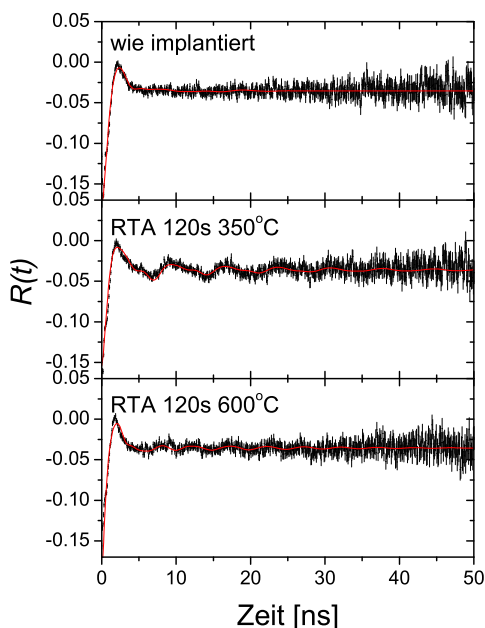


Abbildung 5.43: Ausheilverhalten von InN mit der Sonde ^{181}Hf : PAC-Spektren nach Implantation mit ^{181}Hf bei 160 keV. Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 350 °C bzw. 600 °C.

Implantation weist das Spektrum eine starke Dämpfung auf. Bei etwas höheren Ausheiltemperaturen tritt eine schwache Frequenz auf, die bei 600°C wieder verschwindet. Die Spektren der Orientierungsmessungen zeigen keine signifikanten Unterschiede, und sie lassen sich nach Tempern zwischen 300 und 600°C mit zwei polykristallinen Anteilen beschreiben, ein Anteil $\nu_Q(1) = 848(10)$ MHz mit einer starken Dämpfung ($\delta = 33\%$) und $\eta = 0,5$ und ein zweiter Anteil $\nu_Q(2) = 937(10)$ MHz und $\eta = 0,2$. Der Verlauf dieses Anteils und seiner Dämpfung ist in Abbildung 5.44 dargestellt. Der Anteil tritt nach Tempern bei 300°C auf mit 13% und bleibt im Rahmen der Fehler konstant, bis er bei 600°C wieder verschwindet. δ nimmt zunächst mit der Temperatur von 5,3% bei 300°C auf

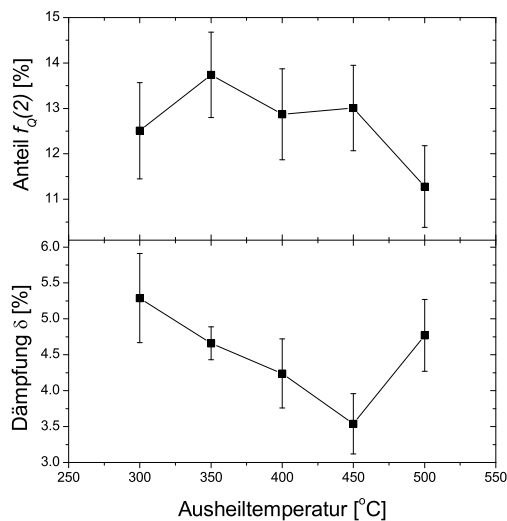


Abbildung 5.44: Ausheilverhalten von InN mit der Sonde ^{181}Hf : Anteil und Dämpfung zur Frequenz $\nu_Q(2)$.

3,5 % bei 500°C ab. Danach steigt δ wieder an. Aufgrund der kleinen Dämpfung könnte es sich bei der Frequenz $\nu_Q(2)$ um Sonden handeln, die auf einem substitutionellen In-Platz eingebaut wurden analog zu den Messungen in AlN und GaN. Der EFG wäre dann $V_{zz}=2,6 \cdot 10^{16}$ V/cm². Die Polykristallinität der Probe und der geringe Anteil erschweren eine Interpretation der Ergebnisse jedoch stark.

5.3.2 Ausheilverhalten nach Implantation der Sonde ^{111}In

Nach der Implantation der Sonde ^{111}In zeigt das Spektrum bereits eine sehr schnelle und eine langsame Frequenz. Bei höheren Ausheiltemperaturen scheint die langsame Frequenz zu verschwinden und eine weitere Wechselwirkung tritt hinzu (Abb. 5.45). Orientierungsmessungen zeigen wie bei ^{181}Hf keine signifikanten Veränderungen der Spektrenform. Kleinere Unterschiede werden vermutlich durch einkristalline Einschlüsse oder kleine einkristalline Körner erzeugt, die jedoch unterschiedlich orientiert sind. Für einen guten Fit werden mindestens vier Anteile benötigt. Die direkt nach der Implantation sichtbare schnelle Frequenz entspricht der Frequenz, die für ^{111}In in Saphir beobachtet wurde. Sie ist $\nu_Q(1) = 214(3)$ MHz und verhält sich wie in Anhang A beschrieben. Desweiteren beinhaltet der Fit drei polykristalline Anteile. $\nu_Q(2) = 196(3)$ MHz mit $\eta = 0,3$,

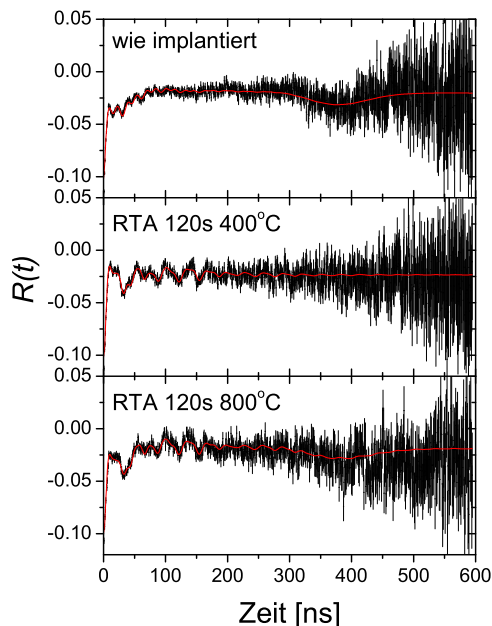


Abbildung 5.45: Ausheilverhalten von InN mit der Sonde ^{111}In : PAC-Spektren nach Implantation mit ^{111}In bei 160 keV. Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 400 °C bzw. 800 °C.

$\nu_Q(3) = 17,0(5)$ MHz mit $\eta = 0$ und $\nu_Q(4) = 153(3)$ MHz mit $\eta = 0,3$. Ihre Anteile und Dämpfung sind in Abbildung 5.46 dargestellt. Die Zuordnung dieser Frequenzen gestaltet sich schwierig. Die Frequenz $\nu_Q(1) = 214$ MHz ist eindeutig den substitutionellen Gitterplätzen im Saphir zuzuschreiben. Die Frequenz $\nu_Q(3) = 17$ MHz entspricht der Frequenz, die für ^{111}In in In-Metall angegeben wird. Nach Vianden [VIAN87] beträgt diese $\nu_Q(\text{In}) = 17,85(10)$ MHz. Es ist bekannt, dass die Herstellung von InN große Schwierigkeiten bereitet, da das In Cluster bildet. Es ist also anzunehmen, dass ein Teil der In Sonden in solchen In-Clustern eingebaut wird und so dem EFG für In-Metall unterliegt. Bei Temperaturen zwischen 400 und 800°C nimmt dieser Anteil etwas ab, und seine Dämpfung nimmt zu. Der Grund dafür könnte die Diffusion des Indiums und somit eine teilweise Auflösung der Cluster sein. Bei 800°C wird die Frequenz wieder deutlich in den Spektren sichtbar. Ihr Anteil steigt und die Dämpfung fällt. Bei diesen hohen Temperaturen beginnt das Gitter bereits zu dissoziieren, der Stickstoff diffundiert aus der Probe heraus, und es können sich In-Agglomerate auf der Oberfläche bilden. Die Frequenz $\nu_Q(3) = 17$ MHz wird wieder stärker.

Die Frequenz $\nu_Q(2) = 196$ MHz ähnelt der von ^{111}In in Saphir, ist jedoch polykri-

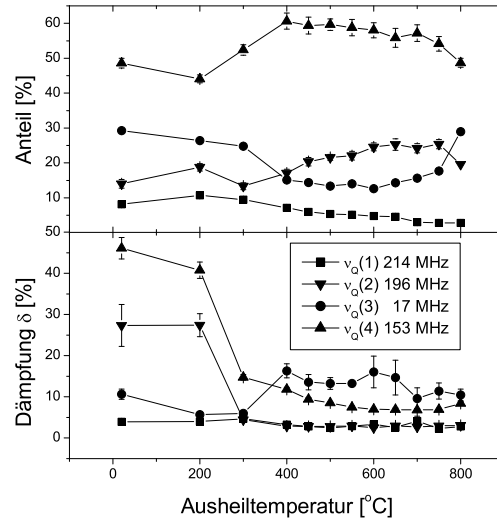


Abbildung 5.46: Ausheilverhalten von InN mit der Sonde ^{111}In : Anteile und Dämpfung.

stallin. Es könnten Sonden sein, die in der Zwischenschicht im Übergang zwischen InN und Saphir gestoppt werden.

Bei der im Spektrum gut sichtbaren Frequenz $\nu_Q(4) = 153$ MHz kann es sich dann eventuell um Sonden handeln, die im InN auf substitutionellen In Plätzen eingebaut sind, analog zu den Messungen in GaN und AlN. Der Gitter-EFG betrüge dann $V_{zz} = 2,5 \cdot 10^{16}$ V/cm². Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Wert aus den Messungen mit ^{181}Hf überein, anders als in den Messungen in GaN und AlN. Um dies zu verifizieren sind jedoch Messungen in Proben mit besserer Kristallqualität notwendig.

5.4 Diskussion

Vergleich der Messungen

In diesem Kapitel wurden PAC-Messungen zum Ausheilverhalten der Gruppe-III-Nitride AlN, GaN und InN mit den Sonden ^{181}Hf und ^{111}In diskutiert. Mit den gleichen Sonden sind temperaturabhängige Messungen in AlN und GaN durchgeführt worden. Für GaN wurden außerdem die Auswirkungen verschiedener In-Implantationsdosen untersucht.

Die Resultate für die Untersuchungen des Ausheilverhaltens sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Eingetragen sind die Gitterfrequenzen ν_u , die Sonden zuge-

| Wirt | AlN | | GaN | | InN | |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Sonde | ^{181}Hf | ^{111}In | ^{181}Hf | ^{111}In | ^{181}Hf | ^{111}In |
| ν_u [MHz] | 572(3) | 33(1) | 334(2) | 6,1(3) | 937(10) | 153(3) |
| V_{zz}^{exp} [10^{15} V/cm 2] | 16,1(1) | 5,5(2) | 9,8(1) | 1,02(5) | 26(0,5) | 25(0,5) |
| $f_u(\text{max})$ [%] | 43(5) | 50(5) | 80(5) | 60(5) | 14(5) | 60(5) |
| V_{zz}^{sim} [10^{15} V/cm 2] | 0,43 | | 0,27 | | 1,56 | |

Tabelle 5.2: Ergebnisse der PAC-Messungen zum Ausheilverhalten von AlN, GaN und InN nach Implantation von ^{181}Hf und ^{111}In und Werte für V_{zz} aus Simulationen mit dem Punktladungsmodell.

ordnet wurden, die ohne Störung auf substitutionellen Kation-Plätzen eingebaut sind. Desweiteren sind die maximal erreichten ungestörten Anteile f_u zusammengestellt und die aus ν_u bestimmten Werte für die Hauptkomponente des EFG V_{zz} sowie Berechnungen von V_{zz} mit dem Punktladungsmodell. Beim Vergleich der Werte muss jedoch darauf geachtet werden, dass die InN-Proben eine sehr schlechte Kristallqualität besaßen und die erhaltenen Werte daher mit einer großen Unsicherheit behaftet sind.

Das Punktladungsmodell unterschätzt den Gitterfeldgradienten in allen drei Fällen um etwa eine Größenordnung. Die Simulationen geben aber richtig wieder, dass die Größe von V_{zz} von GaN über AlN zu InN ansteigt. Werden die relativen Unterschiede betrachtet, so stimmen die Messungen mit ^{181}Hf und die Simulationen gut überein. Der Wert für AlN ist in Experiment und Simulation 1,6 mal größer als der für GaN. Dieser Faktor beträgt für InN 2,6 im Experiment und für die Simulation 5,8. Die Messungen mit ^{111}In zeigen viel größere Diskrepanzen zu den Simulationen.

Der Unterschied zwischen den Werten von V_{zz} , die im gleichen Material mit unterschiedlichen Sonden gemessen wurden, ist für GaN bereits besprochen worden (Abschnitt 5.1.3). Das Verhältnis der zwei Werte ist für GaN am größten (Faktor 10) und beträgt für AlN nur 3. In InN sind die gemessenen EFG gleich groß. Die Ursache der Unterschiede in GaN und AlN konnte bisher nicht vollkommen geklärt werden. Da die Sonden auf dem gleichen Gitterplatz eingebaut werden, sollten die EFG, wenn sie mit den entsprechenden Parametern für die verwendete Sonde bestimmt wurden, gleich groß sein.

Mit Hilfe der dosisabhängigen Messungen (Abschnitt 5.1.4) konnte ausgeschlossen werden, dass die langsame Frequenz, die mit ^{111}In in GaN gemessen wird, durch die Bildung von makroskopischen In-Clustern erzeugt wird. Proben, die mit unterschiedlichen In-Dosen vorimplantiert waren, zeigten qualitativ das gleiche Verhalten. Nach Ausheilen bei 1000°C wurde für alle Proben eine innerhalb der Fehler gleiche Frequenz ν_u und Dämpfung beobachtet, und auch die maximalen ungestörten Anteile f_u hatten etwa die gleiche Größe und überschritten nie 65 %. Bei der Bildung von In-Clustern sollten sich diese mit der Implantationsdosis entweder vergrößern, oder es sollte eine größere Anzahl gebildet werden. Eine Änderung des maximalen Anteils f_u und eventuell auch der Frequenz wären dann zu erwarten.

Das Temperverhalten und die Dosisabhängigkeit von ν_u wiesen auf einen Aufbau mechanischer Spannung im Kristall während der Implantation hin. Der Aufbau dieser Spannungen konnte auch durch XRD-Messungen bestätigt werden. XRD zeigte jedoch auch einen Spannungsaufbau bei Implantation mit Hf, der mit der PAC nicht so stark beobachtet werden konnte. Auch eine Koimplantation von In und ^{181}Hf zeigte keinen Effekt in den PAC-Messungen, obwohl die ^{181}Hf -Sonden dort den gleichen Spannungen ausgesetzt sein sollten wie die ^{111}In -Sonden bei reiner In-Implantation. Es zeigte sich also, dass die ^{181}Hf -Sonden weniger sensitiv auf Verspannung des Gitters reagieren als ^{111}In . Dies könnte durch die unterschiedlich starken Bindungen zum Stickstoff erklärt werden. Da der Elektronegativitätsunterschied zum Stickstoff für Hf größer ist als für In, ist eine stärkere Bindung anzunehmen, die unter äußerer Spannung weniger verformt wird. Da die PAC besonders auf die direkte Sondenumgebung reagiert, ist der Einfluss der Verspannung auf PAC-Messungen klein, obwohl aus XRD-Messungen ein Spannungsaufbau hervorgeht.

Genauso wie die durch die Implantation aufgebaute Spannung keine starken Auswirkungen auf die Sonde ^{181}Hf zeigt, wird diese auch auf Spannungen in der Schicht, die von der Gitterfehlanpassung des Films zum Substrat und durch

deren unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten verursacht werden, weniger stark reagieren als ^{111}In . Dies könnte also die großen Unterschiede der Gitterfrequenzen bei Raumtemperatur, aber auch deren unterschiedliches Temperaturverhalten erklären. Allerdings sollte diese Spannung bei dicken Schichten durch die Bildung von Versetzungslinien und Rissen abgebaut und das Gitter relaxiert sein. Mit Messungen in freistehenden Proben könnten diese Einflüsse der Epitaxie auf gitterfehlangepasstem Material genauer untersucht werden.

Die temperaturabhängigen Messungen für GaN und AlN zeigen ein ähnliches Verhalten. Für ^{181}Hf sind die Änderungen in ν_u mit der Temperatur klein (etwa 3 %). Sie sind für GaN und AlN entgegengesetzt. In den Messungen in AlN tritt bei hohen Temperaturen ein weiterer Defekt auf, der bis 873 K reversibel wieder bei Abkühlen der Probe verschwindet, bei höheren Temperaturen jedoch zunimmt und zur Zersetzung der Schicht beiträgt. Es könnte sich dabei um N-Leerstellen handeln, die bei hohen Temperaturen vermehrt erzeugt werden. Zunächst können sie beim Abkühlen der Probe mit interstitiellem N rekombinieren. Ab einer bestimmten Temperatur treten jedoch irreversible Schäden im Kristall auf, die auf die Ausdiffusion von Stickstoff aus der Oberfläche zurückzuführen sind. Ein anderer häufig vorkommender Punktdefekt ist Sauerstoff. Sauerstoff könnte bei hohen Temperaturen aus der Ofenatmosphäre in den Kristall eingebaut werden. Allerdings sollte er dann auch bei tiefen Temperaturen sichtbar sein. Gleiches gilt für andere Verunreinigungen wie C und Si, die aus dem Graphitofen oder aus dem Quarzröhrchen stammen können.

Die temperaturabhängigen Messungen mit ^{111}In zeigen ein sehr ähnliches Verhalten für GaN und AlN. In beiden Fällen ist der Anteil der ungestörten Sonden bei Raumtemperatur nach dem besten Ausheilschritt nur 50-60 %. Ab einer bestimmten Temperatur (323 K für GaN, 773 K für AlN) steigt dieser Anteil an, bis die Spektren mit einem Anteil f_u von 100 % der Sonden im Film gefittet werden können. In AlN ist jedoch ein Anteil der Sonden bis in das Substratmaterial gelangt, da es bei den dünnen Schichten leicht zu Gitterführungseffekten kommt. Sie bewirken ein unsymmetrisches Implantationsprofil, das weit in den Kristall hinein reicht.

Diese Ergebnisse belegen, dass das Ausheilen der In-implantierten Schicht eigentlich viel besser gelingt als aus den Messungen zum Ausheilverhalten bei Raumtemperatur zu entnehmen ist. Der gestörte Anteil beschreibt nicht, wie zunächst angenommen, Sonden, die sich in stark geschädigtem Material befinden, sondern vielmehr substitutionelle Sonden, denen ein temperaturabhängiger Defekt angelagert ist. Es kann sich um einen an die Sonde angelagerten Punktdefekt oder um

einen geometrischen Defekt handeln. Kann die Bildung dieses Defekts vermieden oder eine geeignete Methode gefunden werden, ihn nach der Implantation auszuheilen, so stellt die Implantation eine effektive Methode zur Herstellung von AlInGaN Mischsystemen dar. Eine Identifizierung und Vermeidung des Defekts wäre also von großer technologischer Bedeutung.

Der mit ^{181}Hf erreichte ungestörte Anteil ist in GaN nach Ausheilen mit 80 % bereits relativ groß, während für AlN nur 50 % erreicht werden. Auch für Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen bleiben diese Anteile unverändert. Für AlN bedeutet dies, dass entweder das Gitter bei den für AlN niedrigen Temperaturen nicht ausgeheilt werden kann. Dem widerspricht jedoch das gute Ausheilen nach Implantation mit ^{111}In . Oder aber, dass Hf nicht vollständig auf substitutionellen Plätzen eingebaut werden kann. Mit zusätzlichen Channeling-Messungen könnte dies jedoch relativ einfach geklärt werden.

Fehlerbetrachtung

Bei der Bestimmung der Fehler für die PAC-Messungen spielen unterschiedliche Effekte eine Rolle. In den Graphen sind die Fehler der Fits angegeben, die im allgemeinen jedoch viel kleiner sind als der absolute Fehler, da viele Effekte nicht berücksichtigt werden. Die im Text angegebenen Fehler wurden unter Berücksichtigung dieser Effekte abgeschätzt.

Die Fitergebnisse ändern sich teilweise erheblich, wenn der Fit mit einem anderen Parametersatz begonnen wird. Dies ist besonders für Wechselwirkungen der Fall, die durch langsame Frequenzen oder eine große Dämpfung ausgezeichnet sind. So sind z.B. die Werte, die für ^{111}In in GaN bestimmt wurden, unsicherer als die für ^{181}Hf . Die Frequenz muss hier aus nur einer halben Periode abgelesen werden. Der Anteil und die Dämpfung können sich leicht gegenseitig beeinflussen. Der Anteil kann z.B. sehr leicht zu groß abgeschätzt werden, wenn die Dämpfung als groß angenommen wird. Auch das Vorhandensein vieler Frequenzen kann das Fitten erschweren, besonders wenn die Frequenzen nahe beieinander liegen, wie es z.B. für die mit ^{181}Hf gemessenen Frequenzen in AlN und Saphir der Fall war (Abschnitt 5.2.1).

Der Fehler durch die Änderung der Zeiteichung der Apparatur während einer Messreihe ist sehr gering. Während einer ^{181}Hf -Messreihe von sechs Wochen änderte sie sich z.B. um 0,1 %. Die Zeitauflösung kann je nach dem wie genau die Apparatur eingestellt wurde variieren. Sie wurde mit Hilfe einer ^{60}Co -Quelle gemessen. Die Halbwertsbreite der Prompts betrug etwa 0,4 ns. Sie limitiert die maximal beobachtbare Frequenz. Eine fehlerhafte Bestimmung der Zeitnullpunkte ändert vor allem die ersten Punkte und den Anstieg am Anfang des Spektrums.

In GaN wurden in gut ausgeheilten Proben bei Raumtemperatur mit ^{181}Hf Unterschiede in ν_u von bis zu 3 % gemessen. Diese können auch von der unterschiedlichen Kristallqualität bewirkt werden. Allerdings zeigen zwei Proben unterschiedlicher Wafer, die unter gleichen Bedingungen mit ^{181}Hf implantiert, ausgeheilt und direkt hintereinander gemessen wurden, eine Abweichung kleiner als 1 % in ν_u .

Unsicherheiten in den effektiven Anisotropien bewirken vor allem einen Fehler in den Anteilen. Die Anisotropie kann durch vielerlei Effekte beeinflusst werden. Ausgegangen wurde hier von Anisotropiekoeffizienten, die durch ein Simulationsprogramm bestimmt worden sind, welches den Abstand der Probe zum Detektor und die spezielle Geometrie der Szintillationskristalle berücksichtigt. Messungen im Kryostaten und PAC-Ofen zeigten jedoch, dass die so ermittelten Werte dort nicht gültig sind. Die Streuung der γ -Quanten an Probenhalter und umgebenden Komponenten bewirkt eine Verkleinerung der Anisotropie. Für ^{111}In sind die Anisotropiekoeffizienten für alle drei verwendeten Probenhalter experimentell bestimmt worden (s. Abschnitt 2.1.3). Jedoch auch diese experimentelle Bestimmung ist mit einem Fehler behaftet, da neben den Fehlern im Fit auch die verwendete Silberfolie eventuell nicht ganz ausgeheilt war. Für den Probenhalter für die Raumtemperaturmessungen stimmt der Wert aber gut mit den Simulationen überein. Für ^{181}Hf existieren keine experimentellen Werte für die Anisotropie und für die Messungen im Kryostaten und PAC-Ofen wurden ihre Werte mit Hilfe einer multiplikativen Konstante im Fit angepasst. Die Anisotropie kann außerdem durch die Absorption innerhalb der Probe, einen nicht genau messbaren Abstand zwischen Probe und Detektor und eine Dejustierung der Detektoren beeinflusst werden.

Fehler können auch durch eine ungenaue Ausrichtung der Probe verursacht werden. Eine fehlerhafte Ausrichtung ändert die s_{kn} -Koeffizienten und bewirken so bei der Auswertung fehlerbehaftete Werte für die Frequenz und die Anteile sowie eine Änderung des Hardcore-Wertes. Bei den Raumtemperaturmessungen konnte der Winkel der Oberflächennormale zu den Detektoren sehr genau eingestellt werden. Im Kryostaten ist eine Abweichung von der idealen Raghavangeometrie von bis zu $\pm 5^\circ$, im PAC-Ofen sogar bis zu $\pm 10^\circ$ möglich. Hinzu kommt, dass die Richtung der \hat{c} -Achse des Kristalls nicht immer mit der Oberflächennormalen zusammenfällt. Winkelabhängige PAC-Messungen zeigten eine Kippung der \hat{c} -Achse von einigen Grad (s. Anhang B). Der aus diesen Unsicherheiten resultierende Fehler wird in Anhang B genauer diskutiert. Er wirkt sich vor allem auf den bestimmten Anteil aus. Sein absoluter Fehler kann bis zu 10 % betragen,

doch der relative Fehler zwischen Messungen einer Messreihe wurde minimiert, indem die Probe für jede Messung in genau der gleichen Position eingebaut, bzw. zwischen den Messungen gar nicht bewegt wurde.

Insgesamt sind also die Unsicherheiten der Anteile und der Dämpfung relativ groß, während die Frequenzen relativ genau bestimmt werden konnten.

Kapitel 6

Seltene Erden in GaN

6.1 Einleitung

Wie schon in Kapitel 1 erwähnt, verspricht die Dotierung von Halbleitern mit großer Bandlücke mit Seltenen Erden (SE) viele interessante Anwendungsmöglichkeiten in der Optoelektronik und in der Telekommunikation. Zahlreiche Photolumineszenz- und Katodolumineszenzstudien wurden an GaN-Proben durchgeführt, die hauptsächlich während des Wachstums mit SE dotiert wurden [STEC00]. Photoemission von angeregten SE Zuständen überdecken das gesamte sichtbare Spektrum: Lichtemission im grünen (Erbium (Er) [STEC98, BIRK98, GART99]), roten (Praseodym (Pr) [BIRK99, HEIK99]) und blauen (Thulium (Tm) [STEC99b]) Wellenlängenbereich wurden beobachtet. Emissionen im infraroten Bereich erhält man von Tm [STEC99b], Er [GART99] und Pr [BIRK99].

Bei der Dotierung während des Wachstums ist es wichtig, die Wachstumsparameter zu kontrollieren. Es ist von Interesse wie hoch die Löslichkeit der SE im Basismaterial ist, also welche Konzentrationen erreicht werden können und auf welchen Plätzen die Fremdatome eingebaut werden. Außerdem sollte eine gute Kristallqualität der gewachsenen Filme gegeben sein. Abschnitt 6.2 beschreibt RBS/Channeling-Messungen an einem Satz Proben, die während des MBE-Wachstums mit Er dotiert wurden. Freier Parameter war hier die Ga-Zelltemperatur, also der Ga-Fluss während des Wachstums. Das Ändern des Ga-Flusses bewirkt eine Veränderung des Gleichgewichts der Ga- und N-Leerstellen im Gitter und kann somit bewirken, dass das Er bevorzugt auf einem bestimmten Gitterplatz eingebaut wird. Mit RBS/Channeling wurde die Qualität und Dicke der Filme sowie der Gitterplatz und die Konzentration des Erbiums in Abhängig-

keit der Ga-Zelltemperatur untersucht. Bei dem untersuchten Probenatz handelte es sich um GaN-Filme, die auf Silizium-Substrat aufgewachsen wurden. Im Zuge der Bestrebungen, bessere und billigere Substrate für das Nitridwachstum zu entwickeln, waren diese Untersuchungen besonders interessant.

Eine andere Möglichkeit zur Dotierung von GaN mit SE ist die Ionenimplantation. Wie bereits diskutiert (Abschnitt 3.2), bietet sie die Möglichkeit, kleine Strukturen herzustellen und große Mengen von Fremdatomen in präzise kontrollierbarer Tiefe in den Wirtskristall einzubringen. Einige Photolumineszenz- (PL) und Katodolumineszenz- (CL) Untersuchungen wurden bereits an SE-implantiertem GaN veröffentlicht. Lozykowski et al. beobachteten Katodolumineszenz von Dy, Er, Tm, Sm (Samarium) und Ho (Holmium) und sowohl Katodolumineszenz als auch Photolumineszenz von Pr implantiert in GaN [LOZY99a, LOZY99b, LOZY00]. Eine erfolgreiche optische Aktivierung der implantierten Atome hängt empfindlich davon ab, auf welchem Gitterplatz die Fremdatome eingebaut werden und ob Implantationsschäden effektiv ausgeheilt werden können. Abschnitt 6.3 beschreibt RBS/Channeling-Messungen an mit verschiedenen SE implantiertem GaN. Untersucht wurden der Einbau der SE in das Wirtsgitter und das Ausheilverhalten des Gitters bei Kurzzeit-Tempem.

6.2 Dotierung mit Er während des Wachstums

6.2.1 Probenmaterial

Das Probenmaterial für diese Untersuchungen wurde in der Gruppe von A. J. Steckl¹ durch MBE Wachstum auf zwei Zoll p-Silizium hergestellt. Dazu wurde ein Riber MBE-32 System mit festen Quellen für Ga und Er und einer RF Plasmaquelle für atomaren Stickstoff verwendet. Eine genauere Beschreibung des Systems wurde von Birkhahn et al. gegeben [BIRK98]. Die Proben wurden direkt während des Wachstums mit Er dotiert. Eine Reihe von acht Proben wurde unter Variation der Ga-Zelltemperatur von 865°C bis 922°C bei sonst unveränderten Wachstumsbedingungen auf ein $\langle 111 \rangle$ -Si Substrat abgeschieden. Die RF Leistung betrug 400 W und ein N₂-Fluss von 1,5 sccm wurde eingestellt und damit ein Druck von ca. $7 \cdot 10^{-3}$ Pa in der Wachstumskammer. Zunächst wurde während zehn Minuten eine GaN Pufferschicht bei 500°C abgeschieden. Das Wachstum

¹ Nanoelectronics Laboratory, University of Cincinnati, Cincinnati, OH, USA

der Er-dotierten GaN-Schicht dauerte typischerweise drei Stunden bei einer Substrattemperatur von 650°C und einer konstanten Er-Zelltemperatur von 1100°C . Die nominelle Dicke der Schichten betrug $2,4\text{--}2,6\ \mu\text{m}$ mit Er-Konzentrationen zwischen $0,2$ und $0,3\ \text{at}\%$. Zur Charakterisierung der Schichten wurden von Steckl et al. bereits SIMS- und XRD-Messungen durchgeführt [STEC99c]. Ihre Ergeb-

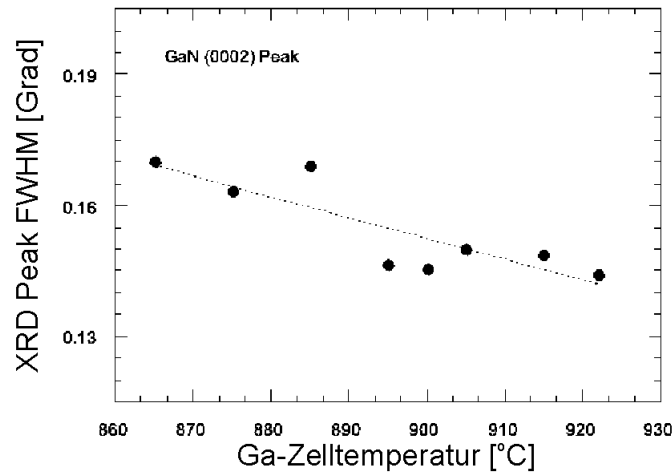


Abbildung 6.1: XRD-Messungen an mit Er dotierten MBE GaN-Filmen. Linienbreite des GaN-Peaks bei Reflektion an der (0002)-Ebene in Abhängigkeit der Ga-Zelltemperatur [STEC99c].

nisse sind in den Abbildungen 6.1 und 6.5 dargestellt. Die XRD-Messungen zeigen einen einzelnen starken Peak für die (0002)-Reflexion für alle Temperaturen bei kaum veränderter Peakposition. Dies lässt auf eine gute Kristallqualität schließen. Abbildung 6.1 zeigt die Linienbreiten der (0002)-Signale für die unterschiedlichen Ga-Zelltemperaturen. Eine deutlich verbesserte Qualität des Gitters bei den höheren Temperaturen ist erkennbar. Die Ergebnisse der SIMS-Messungen zur Bestimmung der Er-Konzentrationen sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

6.2.2 RBS

RBS Messungen wurden mit $2,8\ \text{MeV}$ Protonen und $1,6\text{--}2,5\ \text{MeV}$ He^+ durchgeführt. Zunächst wurde die Dicke der Filme bestimmt. Dazu wurden Protonen verwendet, da sie die untersuchten Schichten vollständig durchdringen und so-

mit die Dickenbestimmung ermöglichen. Es zeigt sich ein linearer Anstieg der Dicke mit der Zelltemperatur (Abb. 6.2). Es wurden Dicken zwischen 2,0 und 5,5 μm gemessen. Für die Messungen, bei denen das vollständige Durchdringen

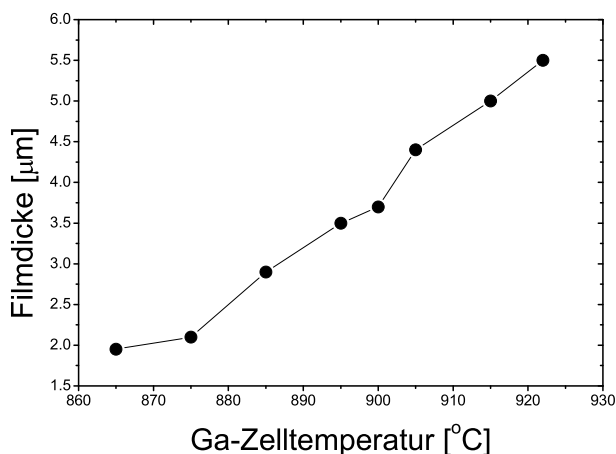


Abbildung 6.2: GaN-Filmdicke in Abhängigkeit der Ga-Zelltemperatur gemessen mit 2,8 MeV Protonen.

der Schicht nicht nötig ist, wurden He^+ Teilchen verwendet, da für sie die Streuquerschnitte besser bekannt und in dem betrachteten Energiebereich konstant sind. Abbildung 6.3 zeigt das Random-Spektrum und das Channeling-Spektrum entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse für den Film mit der besten Kristallqualität, der bei einer Ga-Zelltemperatur von 915°C abgeschieden wurde. In dem Channeling-Spektrum ist entlang der gesamten Dicke, die von dem He-Strahl durchdrungen wird (ca. 2 μm) eine gleichmäßig geringe Rückstreurrate zu erkennen. Dies belegt die sehr gute Kristallqualität des Films entlang der Wachstumsrichtung. Abbildung 6.4 zeigt die Abhängigkeit des Minimum Yields χ_{min} (s. Abschnitt 2.2.2) von der Ga-Zelltemperatur. Es zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Kristallqualität mit steigender Temperatur. Unterhalb von 980°C zeigen die Spektren entlang der erwarteten Achsen keine Anzeichen eines Channeling-Effekts. Ab einer Temperatur von 900°C zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Kristallqualität, und χ_{min} des besten Films liegt bei unter 10 % für eine Temperatur von 915°C. Ein zusätzlicher Versuch, die Qualität des Gitters durch Ausheilen für 120 s bei 900°C zu verbessern, zeigte keinen Effekt auf χ_{min} . Schließlich wurde die Er-Konzentration in den Filmen bestimmt. Das rechteckige Profil des RBS-Spektrums (s. Abb. 6.3) für Er zeigt die homogene Verteilung des Erbiums in

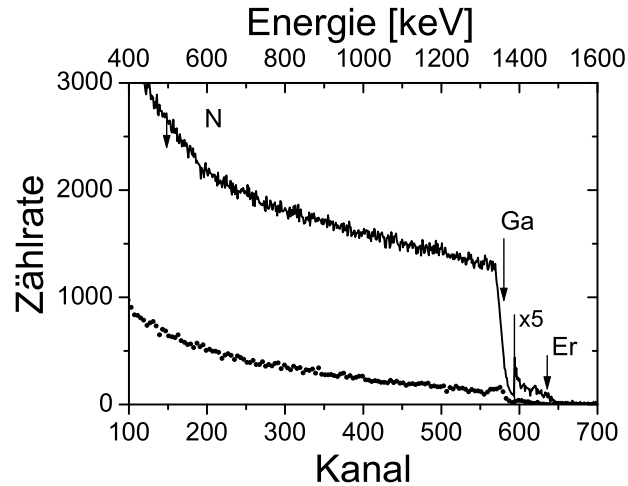


Abbildung 6.3: Random- und Channeling-Spektrum für GaN:Er entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse des Films mit der besten Kristallqualität.

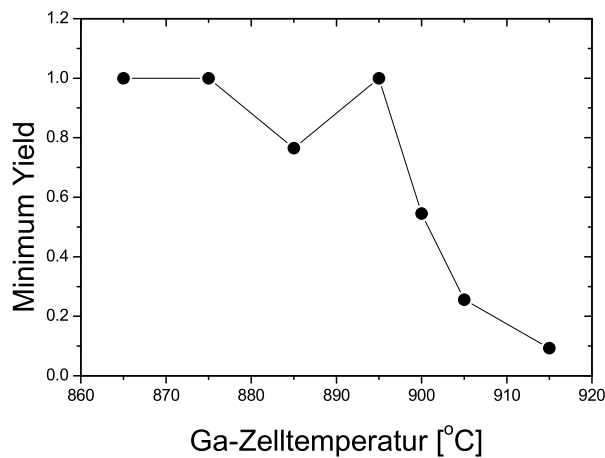


Abbildung 6.4: Minimum Yield χ_{min}^{theor} der GaN:Er-Filme in Abhängigkeit der Ga-Zelltemperatur.

der Schicht. Die maximale Konzentration beträgt 0,35 at% in dem Film mit der niedrigsten Ga-Zelltemperatur und nimmt zu höheren Temperaturen hin ab. Messungen mit PIXE (Proton Induced X-ray Emission) [CERQ99], die ebenfalls am ITN in Lissabon sowie mit SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) [STEC99c],

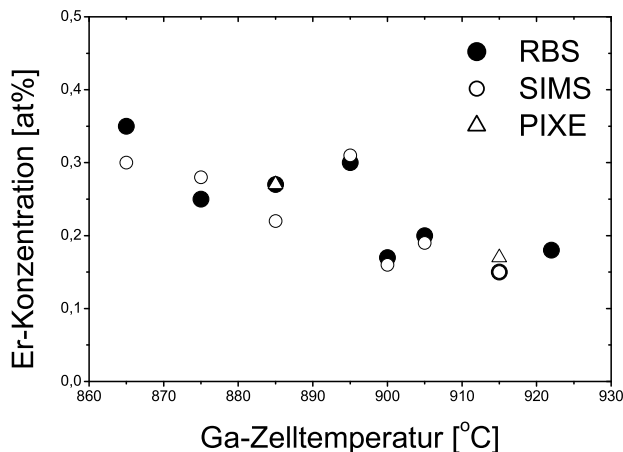


Abbildung 6.5: *Er-Konzentration in Abhängigkeit der von Ga-Zelltemperatur.*

die am Nanoelectronics Laboratory der Universität Cincinnati durchgeführt wurden, bestätigen diese Ergebnisse. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse mit allen drei Methoden befindet sich in Abbildung 6.5.

6.2.3 Channeling

Bereits aus der Verringerung der Er-Rückstreurrate bei Ausrichtung entlang der \hat{c} -Achse (s. Abb. 6.3) kann auf eine Substitutionalität der Er-Atome geschlossen werden. Zur genauen Gitterplatzbestimmung wurden für die drei besten Filme, bei denen ein Channeling-Effekt auftrat (vgl. Abschnitt 6.2.2), genaue Scans durch die $\langle 0001 \rangle$ - und die $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achsen aufgenommen. In den Einzelspektren wurde für Ga und Er jeweils ein Fenster definiert, das einer Rückstreuung in einer Tiefe von 5 bis 80 nm entsprach. Die Scans durch beide Achsen sind für den besten Film in Abbildung 6.6 dargestellt. Fehler sind nur für Er eingezeichnet. Für Ga sind diese aufgrund der besseren Statistik sehr klein.

Die Scans für Ga und Er zeigen einen guten Überlapp. Bereits aus dem Scan entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse kann somit auf eine fast vollständige Substitutionalität der Er-Atome geschlossen werden. Der gute Überlapp der Er-Scans mit den Ga-Scans entlang der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse zeigt, dass sich die Er-Atome auf Ga-Plätzen befinden. Die experimentellen Daten wurden wiederum mit dem Programm FLUX simuliert. Die beste Anpassung an die Daten der $\langle 0001 \rangle$ -Scans wurde mit der Annahme erreicht, dass sich 88 % der Ga-Atome auf regulären Ga-Gitterplätzen befinden,

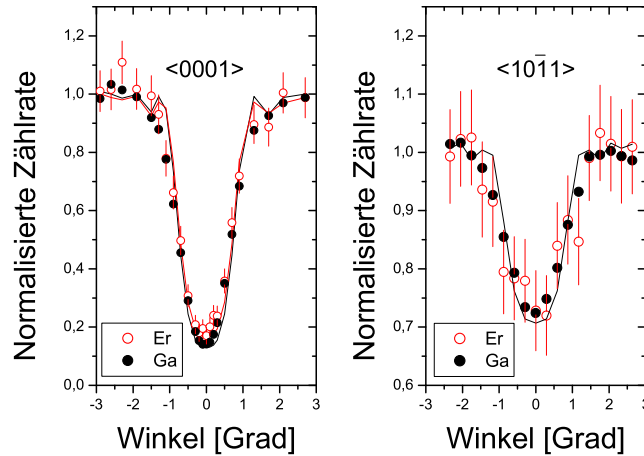


Abbildung 6.6: Channeling-Scans entlang der $\langle 0001 \rangle$ - und der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse für den besten Film, der bei einer Ga-Zelltemperatur von 915 °C abgeschieden wurde.

während die restlichen unregelmäßig im Gitter verteilt sind. Für Er beträgt dieses Verhältnis 84 % zu 16 %. Es kann also gesagt werden, dass bei Berücksichtigung des nicht idealen Gitters ca. 95 % der Er- Atome auf substitutionellen Ga-Plätzen eingebaut wird. Auffallend ist der Unterschied der Minimum Yields für die Scans entlang der zwei Kristallrichtungen. Die Scans entlang der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse können mit der Annahme simuliert werden, dass sich ca. 30 % der Ga und Er Atome auf regulären Gitterplätzen befinden. Die schlechte Channeling-Qualität der Filme entlang der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse kann durch eine schlechte Oberflächenbeschaffenheit der Probe oder durch kolumnares Wachstum der Schichten verursacht werden. Kolumnares Wachstum wird häufig in GaN beobachtet. Es entstehen hexagonale Säulen, die gegeneinander gedreht sein können. Dies bewirkt zwar ein gutes Channeling-Verhalten entlang der Wachstumsrichtung, entlang anderer Richtungen kann jedoch ein starker „Dechanneling“-Effekt auftreten.

6.2.4 PAC an Er-dotierten Proben

An dem Film mit der besten Kristallqualität (Ga-Zelltemperatur 915°C) wurden auch PAC-Messungen durchgeführt. Dazu wurde wie in Abschnitt 5.1.1 die Probe mit dem radioaktiven Isotop ^{181}Hf bei einer Energie von 160 keV und einer Dosis von $7,5 \cdot 10^{12}$ at/cm $^{-2}$ implantiert. Anschließend wurden Ausheilsschritte in

der RTA bei 700°C, 800°C und 1000°C durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Für 700°C und 800°C gleichen die Spektren denen von

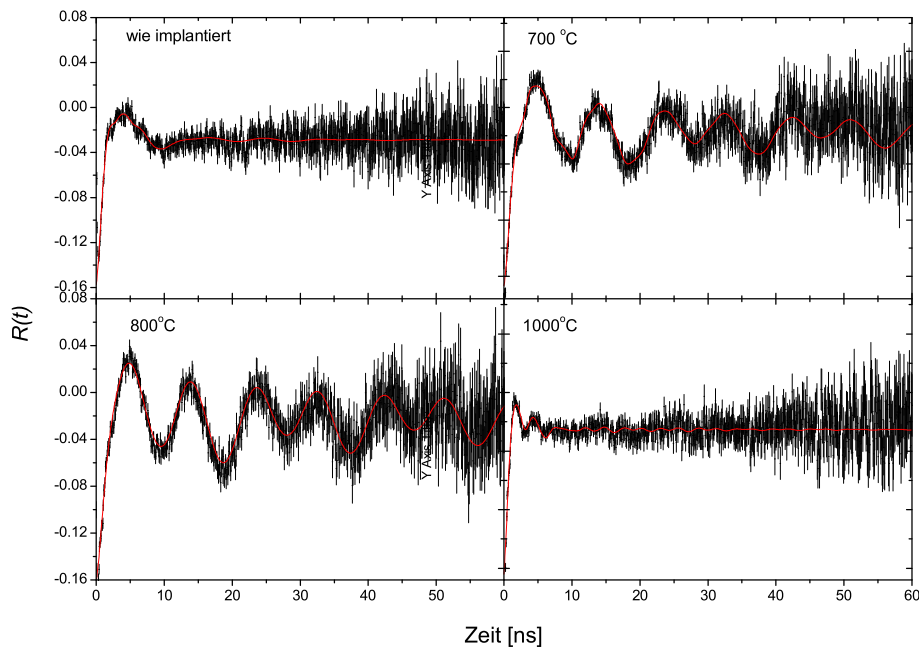


Abbildung 6.7: PAC-Spektren nach Implantation des besten MBE-Films mit ^{181}Hf und nach Ausheilen bei 700 °C, 800 °C und 1000 °C.

MOCVD-Material auf Saphir (vgl. Abschnitt 5.1.1). Die beobachtete Gitterfrequenz ν_u ist 356(1) MHz und damit etwas größer als bei den MOCVD-Proben, vermutlich wegen leicht unterschiedlicher Gitterkonstanten aufgrund der verschiedenen Wachstumsarten, vor allem der unterschiedlichen Wachstumstemperatur. Der Anteil der Sonden auf ungestörten, substitutionellen Gitterplätzen beträgt nach Tempern bei 800°C 30 % mit einer Dämpfung von 2,3 %. Im Vergleich zu der MOCVD-Probe auf Saphir-Substrat, deren Ausheilverhalten in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde, ist der Anteil zwar kleiner, aber die Dämpfung dafür etwas geringer. Auch die schnelle Defektfrequenz ν_d ist hier sichtbar und mit $\nu_d = 1378(30)$ MHz innerhalb der Fehler gleich mit den MOCVD-Proben. Der Defekt wird ebenfalls bei Tempern bei 800°C völlig ausgeheilt. Das Spektrum nach Tempern bei 1000°C zeigt jedoch bereits die typischen Eigenschaften einer zerstörten Probe mit einer starken Dämpfung. Es zeigt sich also, dass trotz der

guten Kristallqualität und des ähnlichen Verhaltens bei niedrigen Temperaturen die untersuchten MBE-Proben nicht so temperaturstabil sind wie die untersuchten, kommerziell vertriebenen MOCVD-Proben.

6.2.5 Diskussion

Mit Hilfe der RBS/Channeling-Methode konnte die Dicke und die Kristallqualität der Filme und der Einbau des Erbiums untersucht werden. Es zeigt sich, dass die Filme nur bei den Ga-Zelltemperaturen höher als 880°C Channeling-Qualität besitzen. Dies ist erstaunlich, da die XRD-Messungen (Abschnitt 6.2.1) relativ gute kristalline Eigenschaften implizieren. Sie zeigen starke (0002)-Reflexionen für alle Filme. Diese Peaks sind schmaler für die hohen Temperaturen und unterstützen somit die Resultate der RBS. Allerdings lassen sie auch für die niedrigeren Temperaturen relativ gute Kristallinität vermuten. Die Diskrepanz zwischen den beiden Messmethoden lässt sich durch ein überwiegend polykristallines Kristallwachstum bei niedrigeren Temperaturen erklären, worauf die XRD weniger sensitiv ist. Für höhere Ga-Zelltemperaturen zeigen die Filme jedoch eine gute Kristallqualität vor allem entlang der \hat{c} -Achse (siehe Abschnitt 6.2.3). Die starke Verbesserung der Kristallqualität bei hohen Ga-Zelltemperaturen ist zunächst unerwartet, da die restlichen Wachstumsbedingungen, vor allem die Substrattemperatur, bei allen Filmen gleich waren. Der Unterschied lässt sich allerdings auf die größere Dicke der Schichten und damit die größere Entfernung vom fehlangepassten Substrat und auf die etwas geringere Er-Konzentration zurückführen. Die gute Kristallqualität entlang der Wachstumsrichtung trotz der großen Gitterfehlpassung von über 17 % der GaN-Filme zum Si-Substrat ist sehr bemerkenswert. Sie lässt auf weitere Verbesserung der Kristalle z.B. durch Verwendung von Pufferschichten hoffen und zeigt das Potential von Si als angemessenes und billiges Substrat für industrielle Anwendungen. Allerdings zeigen PAC-Messungen (vgl. Abschnitt 6.2.4), dass die untersuchten MBE-Proben bei hohen Temperaturen nicht so stabil sind wie die sonst in dieser Arbeit verwendeten MOCVD-Proben.

Weiterhin wurde ein fast vollständiger Einbau der Er-Atome auf substitutionellen Ga-Plätzen gezeigt. Dies ist vor allem für eine optische Aktivierung der Er-Atome wichtig. Birkhahn et al. [BIRK98] beobachteten grüne Photolumineszenz von Filmen, die in der gleichen Anlage bei gleichen Bedingungen abgeschieden wurden. Die Lichtemission war mit bloßem Auge sichtbar und ist vergleichbar mit Proben auf Saphirsubstrat.

6.3 Dotierung mit Seltenen Erden durch Implantation

6.3.1 Probenpräparation

GaN-Material von CREE wurde in $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große Proben gesägt und mit den Seltenen Erden Cer (Ce), Praseodym (Pr), Europium (Eu), Dysprosium (Dy), Thulium (Tm) und Lutetium (Lu) implantiert. Die Implantationsenergie betrug für alle Proben 160 keV. Jeweils zwei Proben wurden gleichzeitig mit einer Dosis von $5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^{-2}$ implantiert und eine davon bei 1000°C für 120 s unter Stickstofffluss und mit Proximity Cap in der RTA getempert. Eine dritte Probe wurde mit einer höheren Dosis von $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^{-2}$ implantiert. Die RBS- und Channeling-Messungen wurden mit 2 MeV α -Teilchen durchgeführt.

6.3.2 Dosis und Profilbestimmung

Zunächst wurden von allen Proben RBS-Random-Spektren aufgenommen, um die Dosen und die Konzentrationsverteilungen zu bestimmen. Ein typisches RBS-Spektrum ist in Abbildung 6.8 zu sehen.

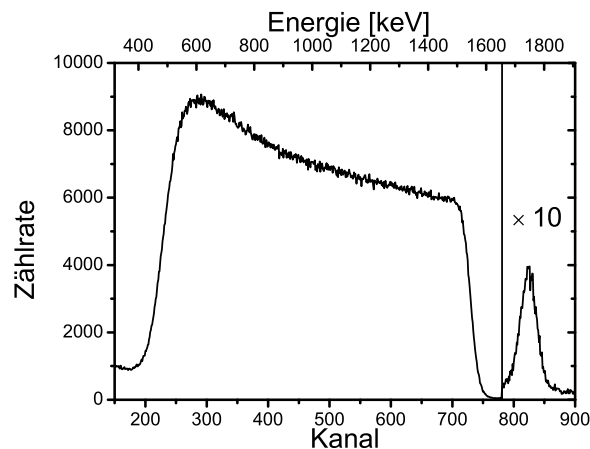


Abbildung 6.8: Typisches RBS-Spektrum einer implantierten GaN-Probe, aufgenommen mit dem Ringdetektor unter fast 180° Rückstreuung am Beispiel von Dysprosium.

| Element | niedrige Dosis [at/cm^{-2}] | hohe Dosis [at/cm^{-2}] |
|---------|---|---|
| Dy | $7,5 \cdot 10^{14}$ | $4,9 \cdot 10^{15}$ |
| Lu | $8,5 \cdot 10^{14}$ | $1,1 \cdot 10^{16}$ |
| Ce | $7,0 \cdot 10^{14}$ | $1,4 \cdot 10^{16}$ |
| Pr | $1,2 \cdot 10^{15}$ | $5,2 \cdot 10^{15}$ |
| Eu | $1,5 \cdot 10^{15}$ | $7,3 \cdot 10^{15}$ |

Tabelle 6.1: Implantationsdosen für die mit SE implantierten Proben, bestimmt mit RBS.

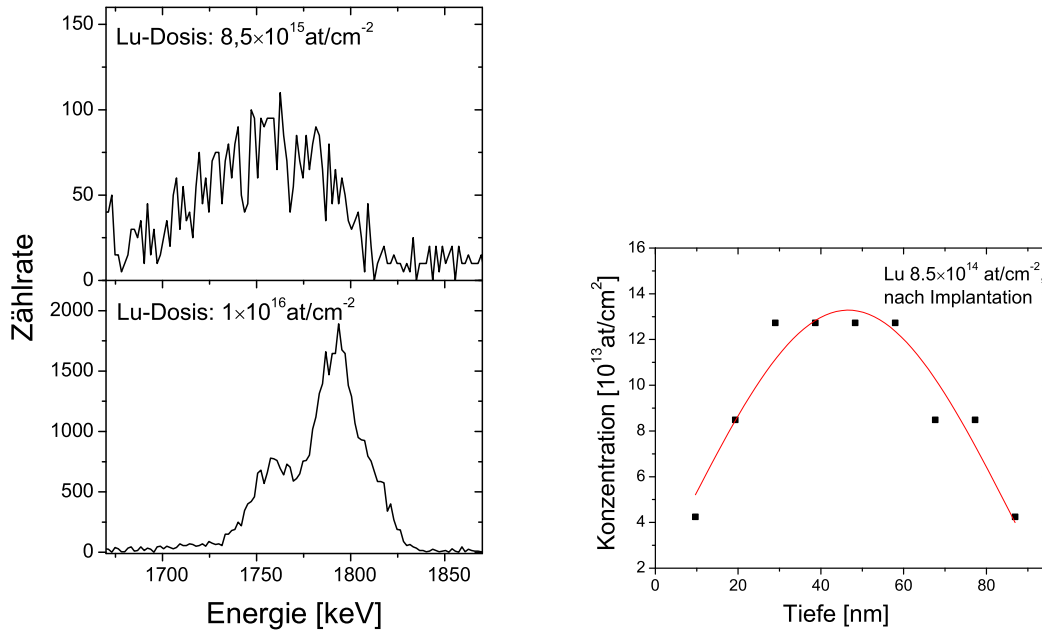


Abbildung 6.9: RBS-Spektren für den Bereich des Lutetiums. GaN implantiert mit $8,5 \cdot 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^{-2}$ und $1 \cdot 10^{16} \text{ at}/\text{cm}^{-2}$ Lu (links). Konzentrationsprofil von Lutetium implantiert in GaN mit einer Energie von 160 keV und einer Dosis von $8,5 \cdot 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^{-2}$ (rechts). Die durchgezogene Linie ist ein Gaußfit an die Daten.

Simulationen mit dem Programm TRIM 92 [BIER80] lassen gaußförmige Implantationsprofile mit dem Konzentrationsmaximum bei etwa 32 nm für alle implantierten SE erwarten. Anpassung der experimentellen Daten mit dem Programm RUMP ergeben hierfür jedoch Tiefen zwischen 40 und 45 nm. Die von TRIM

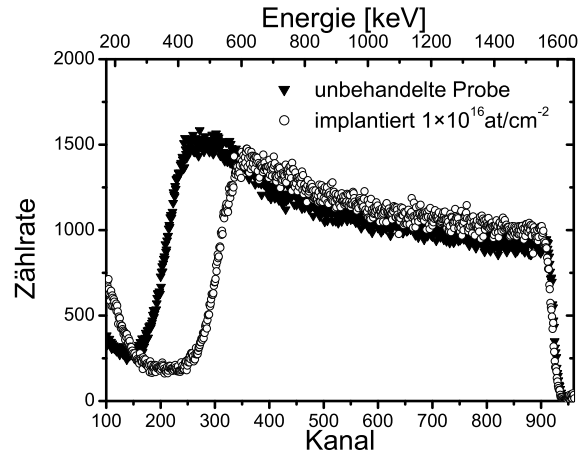


Abbildung 6.10: Anomaler Abtrag des GaN-Films am Beispiel des Lutetiums. Gezeigt sind die RBS-Spektren der mit hoher Dosis implantierten Probe im Vergleich zu einer unbehandelten Probe. Ein Abtrag der Oberfläche von 300 nm wird beobachtet.

angegebenen Werte unterschätzen die Implantationstiefe vermutlich wegen Gitterführungseffekten entlang der \hat{c} -Achse. Nach Wärmebehandlung der Proben in der RTA für 120 s bei 1000°C verschiebt sich das Maximum des Konzentrationsprofils zur Oberfläche der Probe hin. Genaue Werte können jedoch nicht angegeben werden, da dazu die gleiche Probe vor und nach Wärmebehandlung und mit einer sehr guten Statistik gemessen werden müsste. Auch die Implantationsdosen, wie sie während der Implantation bestimmt wurden, sind fehlerbehaftet. Sie sind systematisch um etwa einen Faktor zwei größer als die nominellen Werte. Tabelle 6.1 fasst die Ergebnisse der Dosisbestimmung zusammen.

Auffallend war auch das Implantationsprofil. Während für die kleinen Dosen das Implantationsprofil wie erwartet gaußförmig verlief (s. Abb. 6.9), befindet sich für die hohen Dosen der Hauptanteil der SE in einer oberflächennahen Schicht von ca. 10 nm. Für Lutetium erkennt man sogar einen Doppelpeak (Abb.6.9).

Der kleinere Peak liegt in der Tiefe, in der auch die mit niedrigerer Konzentration implantierte Probe ihr Maximum aufweist. Der höhere Peak liegt direkt in der oberflächennahen Schicht der Probe. Weiterhin weisen die Proben mit der höheren Dosis eine unerwartete Abnahme der Dicke des GaN-Films auf. Dies ist in Abbildung 6.10 für Lutetium gezeigt, für welches dieser Effekt am ausgeprägtesten ist. Man erkennt deutlich die unterschiedliche Dicke der Ga-Kante für die implantierte

im Gegensatz zu einer unbehandelten Probe. Der Fit zeigt, dass während der Implantation ein Abtrag von 300 nm des Probenmaterials stattgefunden hat. Gleiche Effekte zeigten sich für die hohen Dosen von Ce (70 nm), Pr (110 nm) und Eu (260 nm). Für Dy wurde dieser Abtrag nicht beobachtet. Hier liegen auch die Maxima der Implantationsprofile für die verschiedenen Dosen in der gleichen Tiefe.

6.3.3 Ausheilverhalten

Zur Untersuchung der Schädigung des Gitters durch die Implantation und des Ausheilprozesses nach Wärmebehandlung wurden Channeling-Spektren bei Orientierung entlang der \hat{c} -Achse aufgenommen. Diese Spektren werden mit dem Random-Spektrum und dem Channeling-Spektrum einer unbehandelten Probe verglichen. Abbildung 6.11 zeigt dies am Beispiel von Cer. Für die hohe Dosis

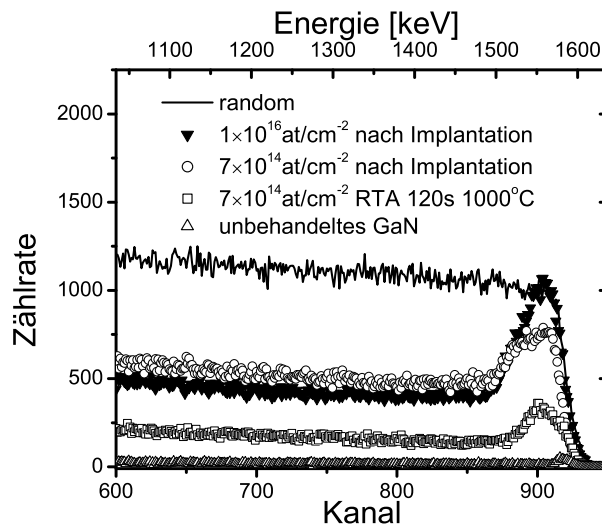


Abbildung 6.11: *Random- und Channeling-Spektren entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse am Beispiel von Cer.*

wurden nur Spektren direkt nach der Implantation aufgenommen. Die implantierte Schicht war bereits völlig amorphisiert, und vorangegangene Untersuchungen zeigten, dass amorphes GaN bei Wärmebehandlung nicht wieder epitaktisch aufwächst, sondern dass sich polykristallines Material bildet [KUCH01].

Nach Implantation der hohen Dosis ($1 \cdot 10^{16}$ at/cm⁻²) erreicht die Rückstreurate in der implantierten Oberflächenschicht die gleichen Werte wie bei dem Spektrum, das bei rotierender Probe aufgenommen wurde. D.h. in dieser Schicht ist die Probe vollständig amorphisiert. Für die niedrigere Dosis ($7 \cdot 10^{14}$ at/cm⁻²) ist die Zählrate zwar stark erhöht im Vergleich zu einer unbehandelten Probe des gleichen Materials, aber die Amorphisierungsschwelle wird nicht erreicht. Durch Ausheilen bei 1000°C für 120 s kann die Rückstreurate stark gesenkt werden, sie bleibt jedoch deutlich über der Rate für unimplantiertes GaN. Auch für die anderen untersuchten Proben wurden qualitativ die gleichen Ergebnisse gefunden.

6.3.4 Gitterplatzbestimmung

Zur Bestimmung des Gitterplatzes der implantierten Fremdatome wurden wiederum Channeling-Scans entlang der $\langle 0001 \rangle$ - und der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse für die Proben mit niedriger Implantationsdosis vor und nach Ausheilen aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6.12 für alle untersuchten Proben dargestellt. Um die Zählraten zu bestimmen, wurden in den RBS-Spektren Fenster gesetzt, die von 20 nm bis 90 nm reichen und somit alle implantierten Atome einschließen.

Wie auch für die Proben, die während des Wachstums dotiert wurden (Abschnitt 6.2.3), sieht man bereits direkt nach der Implantation eine gute Übereinstimmung der Scans für Gallium und für die SE entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse bei allen untersuchten Proben. Die Scans nach Ausheilen für 120 s bei 1000°C zeigen eine deutliche Verringerung der Minimum Yields für Ga. Allerdings ist für einige Proben die Übereinstimmung mit den Scans für die SE etwas schlechter als direkt nach der Implantation. Simulationen mit dem Programm FLUX wurden durchgeführt, um den Anteil der substitutionellen Atome zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Direkt nach der Implantation befinden sich je nach Probe 40 bis 57 % der Ga-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen. Die restlichen Atome sind auf undefinierten Plätzen verteilt. Dieser Anteil steigt nach Ausheilen bei 1000°C für 120 s auf Werte zwischen 57 und 78 %. Der Anteil von SE, die auf Ga-Plätzen eingebaut wurden, ist bereits nach der Implantation für alle Proben größer als 95 %. Nach dem Ausheilschritt nimmt dieser Anteil für Cer und Europium um 10 bzw. 20 % ab. Diese Werte sind jedoch mit einem zusätzlichen Fehler behaftet, da es sich bei den Messungen vor und nach dem Ausheilschritt zwar um gleichzeitig implantierte aber unterschiedliche Proben handelt.

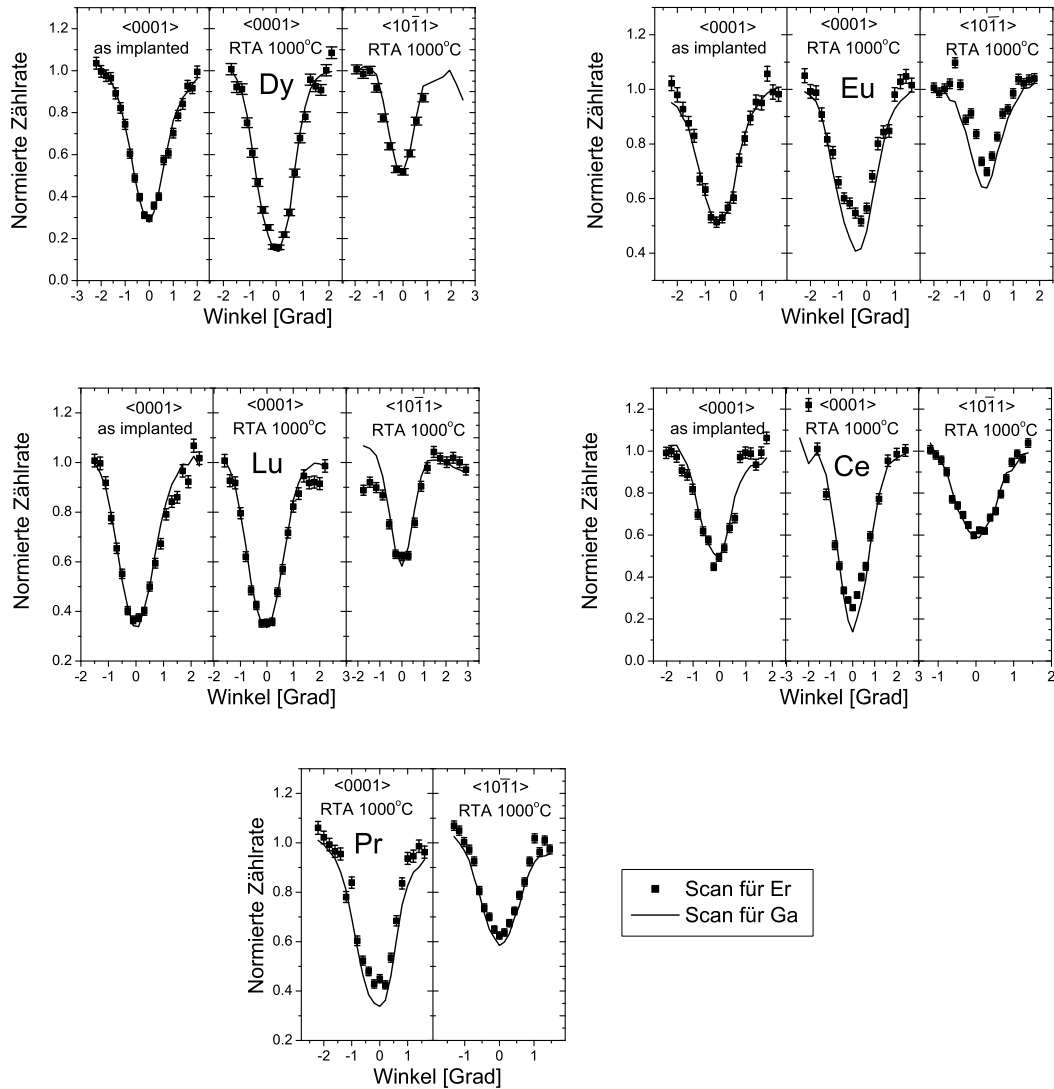


Abbildung 6.12: Channeling-Scans in GaN entlang der $\langle 0001 \rangle$ -Achse vor und nach Ausheilen und Scan entlang der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse für die ausgeheilte Probe für Dy, Eu, Lu, Ce und Pr.

Zur Unterscheidung des Ga- und des N-Platzes wurden Scans entlang der $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse aufgenommen (siehe Abb. 6.12). Die gute Übereinstimmung der Scans für Ga und die SE für diese Achse zeigen einen substitutionellen Einbau auf Ga-Plätzen für alle untersuchten Elemente mit Ausnahme von Eu. Für Eu ist der Scan etwas schmaler als der für Ga. Mit dem FLUX-Programm können diese

| Element | nach Implantation | | nach Ausheilen | |
|---------|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| | subst. Ga [%] | SE auf Ga-Platz [%] | subst. Ga [%] | SE auf Ga-Platz [%] |
| Dy | 56 | 100 | 77 | 100 |
| Lu | 57 | 96 | 58 | 96 |
| Ce | 40 | 100 | 78 | 89 |
| Pr | — | — | 57 | 92 |
| Eu | 39 | 100 | 49 | 80 |

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Simulationen zur Gitterplatzbestimmung mit dem Programm FLUX. Angegeben ist der Anteil der Ga-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen und der Anteil der SE-Atome auf Ga-Plätzen jeweils direkt nach der Implantation und nach Ausheilen der Probe für 120 s bei 1000 °C.

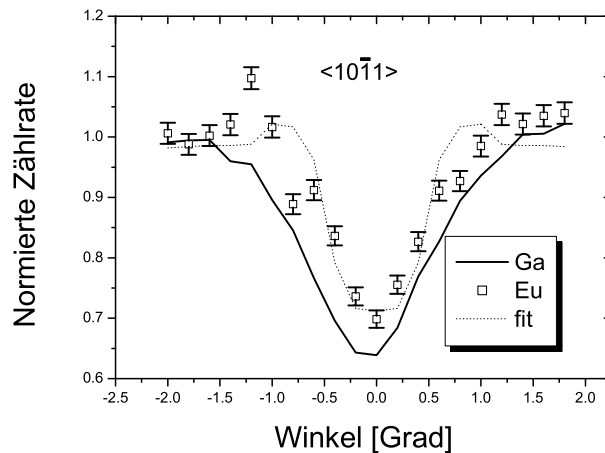


Abbildung 6.13: Channeling-Scan durch die $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Achse für die mit $1,5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^{-2}$ Eu implantierte GaN-Probe nach Ausheilen. Die durchgezogene Linie ist der Scan für Ga und die gestrichelte Linie ist der Fit aus der Monte Carlo Simulation.

Daten unter der Annahme simuliert werden, dass sich das Eu auf einem Platz befindet, der vom Ga-Platz um ca. $0,2 \text{ \AA}$ entlang der \hat{c} -Achse verschoben ist. Dies entspricht etwa 4 % der c-Gitterkonstante. Der Scan mit Simulation ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Eine Verschiebung in eine andere Richtung müsste ebenfalls eine Verengung des Scans durch die $\langle 0001 \rangle$ -Achse bewirken.

6.3.5 Photolumineszenz Messungen

An den ausgeheilten Proben wurden von R. Correia et al.² Photolumineszenz-Messungen (PL) durchgeführt. Bei PL-Messungen wird eine Lichtquelle (normalerweise ein Laser) auf die Probe fokussiert. Bei Halbleiteruntersuchungen ist die Energie des Laserlichtes normalerweise größer als die Bandlücke. Das von der angeregten Probe ausgehende Licht wird gesammelt und auf einen Monochromator fokussiert. Dieser dispergiert das Licht mit optischen Gittern, und das monochromatische Licht wird in einem Photodetektor nachgewiesen. Durch Drehen der Gitter im Monochromator können verschiedene Wellenlängen ausgewählt und so bei gleichzeitigem Speichern des Detektorsignals ein Spektrum aufgenommen werden. Eine genauere Beschreibung der Methode gibt z.B. Pankove [PANK71].

Zur Anregung der Niveaus wurde ein He-Cd-Laser mit einer Wellenlänge von 325 nm verwendet. Typische Leistungsdichten waren kleiner als $0,6 \text{ Wcm}^{-2}$. PL-Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 14 bis 300 K in einem He Kryostaten mit geschlossenem Kreislauf durchgeführt. Das Lumineszenzlicht wird nach einem Spex 1704 Monochromator von einem Hamamatsu R928 Photomultiplier detektiert. Für Pr und Eu konnte Photolumineszenz beobachtet werden. Die über die Hauptemissionslinien integrierte Intensität nimmt zwar mit steigender Temperatur um fast eine Größenordnung ab, aber selbst bei Raumtemperatur war die Photolumineszenz noch mit dem bloßen Auge zu sehen. Abbildung 6.14 zeigt die Spektren, die bei einer Temperatur von 14 K aufgenommen wurden. Die starken Linien konnten durch Vergleich mit Daten aus der Literatur inneratomaren Übergängen innerhalb der $4f$ -Schalen der SE zugeordnet werden [BIRK99, HEIK99]. Für Pr handelt es sich hierbei um die rote Emission bei einer Wellenlänge von etwa 650 nm des Übergangs $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$. Eu emittiert ebenfalls im roten Wellenlängenbereich um 620 nm. Die Emission konnte dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang zugeordnet werden. Daneben gibt es kleinere Linien mit Emissionen im roten bis grünen Bereich zwischen 540 und 670 nm. Die Energiebanddiagramme mit den für PL wichtigen Übergängen sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Abbildung 6.15 zeigt das PL-Spektrum der Eu-implantierten Probe im Vergleich zu einer Probe, die während des Wachstums mit Eu dotiert worden ist. Die Intensitäten können nicht verglichen werden, da die Anregungsenergien unterschiedlich waren, aber der Vergleich zeigt deutlich, dass die gleichen Übergänge angeregt wurden.

² Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

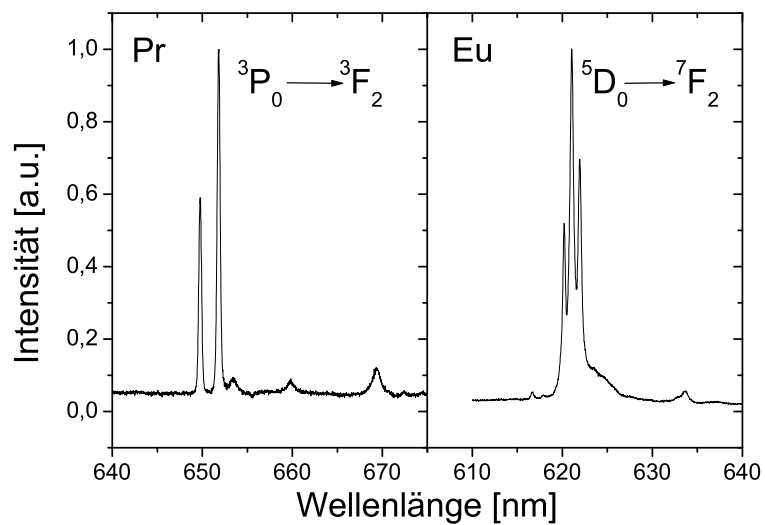


Abbildung 6.14: Photolumineszenzspektren für GaN implantiert mit Pr und Eu, aufgenommen bei 14 K [CORR01].

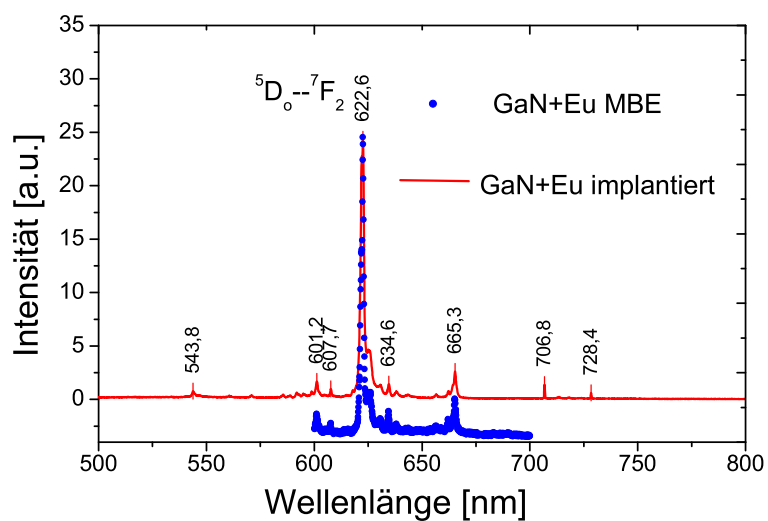


Abbildung 6.15: Photolumineszenz-Spektren für eine GaN-Probe, die während des Wachstums mit Eu dotiert wurde im Vergleich zu Eu-implantiertem GaN.

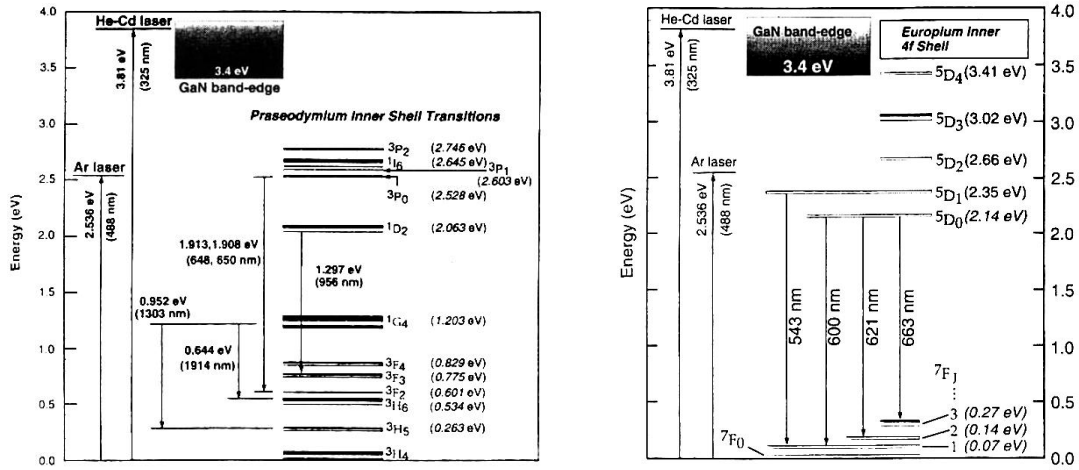


Abbildung 6.16: Energiebanddiagramm für Pr und Eu mit den für PL wichtigsten Übergängen innerhalb der 4f-Schale [BIRK99, HEIK99].

6.3.6 Diskussion

Mit der RBS/Channeling-Methode wurde der Einbau von verschiedenen Seltenen Erden durch Implantation sowie das nachfolgende Ausheilen der dadurch entstehenden Implantationsschäden untersucht. Außerdem wurden die Dosis und das Implantationsprofil bestimmt.

RBS-Spektren zeigen, dass durch die Implantation mit der niedrigen Dosis ($< 1 \cdot 10^{15}$ at/cm⁻²) die Amorphisierungsschwelle nicht überschritten wird. Der implantationsbedingte Gitterschaden kann durch einen Temperschritt von 120 s bei 1000°C zu großen Teilen ausgeheilt werden. Allerdings bleibt bei allen untersuchten Proben eine erhöhte Rückstreurrate erhalten. D.h., Gitterschäden können bei dieser Temperatur nicht vollständig ausgeheilt werden. Alves et al. [ALVE01a] zeigten mittels RBS-Messungen an GaN mit implantiertem Erbium, dass ein vollständiges Ausheilen nur nach einer Wärmebehandlung bei 1200°C für 20 min unter Stickstoffüberdruck von 1,2 GPa möglich war.

Implantation mit der höheren Dosis erzeugte in allen untersuchten Proben eine Amorphisierung der Oberflächenschicht, erkennbar an der hohen Rückstreurrate für Channeling-Messungen. Außerdem wurde bei einigen Proben ein Abtrag von bis zu 300 nm und damit einhergehend eine Anreicherung der Oberflächenschicht mit SE beobachtet. Ähnliche Effekte wurden auch von Kucheyev et al. [KUCH00a] beobachtet, allerdings nur bei Ionenbeschuss von bereits amphi-

siertem oder stark geschädigtem GaN mit 2 MeV Cu⁺-Ionen bei hohen Temperaturen. Nach Amorphisierung durch Au-Implantation wurde bei Cu-Beschuss und Temperaturen größer als 500 K eine anomale Erosion der Oberfläche beobachtet. Andere Veröffentlichungen [KUCH00b, KUCH00c] beschreiben das Anschwellen der implantierten GaN-Schicht durch das Formen von Blasen und Leerräumen in N-armem Material bei der Dissoziation des Kristalls. Wärmebehandlung bewirkt die Bildung von Kratern mit Durchmessern und Tiefen von etwa 2 μm . In den hier untersuchten Proben konnten im Lichtmikroskop jedoch keine solchen Krater beobachtet werden. Außerdem würde der RBS-Teilchenstrahl über Krater und den Rest der Oberfläche mitteln. Es muss also von einem gleichmäßigen Abtrag der Oberfläche ausgegangen werden. Dieser ist jedoch unerwartet groß, da eigentlich bei den verwendeten Dosen kleinere Sputterraten erwartet werden. Insgesamt sollte Amorphisierung vermieden werden, da bisher kein Weg gefunden worden ist, die defekten Schichten durch Rekristallisation wieder auszuheilen. Die oben beschriebene Messungen zeigen sogar eine völlige Zerstörung der Oberfläche schon während der Implantation bei Raumtemperatur.

Channeling-Scans zeigen einen nahezu kompletten Einbau von Dy, Lu, Pr und Ce auf Ga-Plätzen nach Implantation mit der niedrigen Dosis. Für Dy und Lu wurde ein fast vollständiger Überlapp des Ga- und des SE-Scans sowohl vor als auch nach dem Temperschnitt beobachtet. Dies zeigt, dass die SE in gleicher Weise der Schädigung und Unordnung des Gitters unterliegen, wie das Ga-Untergitter. Für Ce und Eu wurde eine leichte Abnahme des Anteils von SE-Atomen auf Ga-Plätzen nach Tempern gemessen. Dies kann einerseits ein Artefakt sein, da der Ausheileneffekt an zwei verschiedenen Proben untersucht wurde, von der eine direkt nach der Implantation gemessen wurde und die andere ausgeheilt wurde. Andererseits kann diese Abnahme mit der Beobachtung der Verschiebung des SE-Profiles zur Oberfläche nach Tempern in Zusammenhang stehen (vgl. Abschnitt 6.3.2). Während des Temperns wächst die GaN-Schicht von innen zur Oberfläche hin epitaktisch auf. Dabei können Defekte und SE-Atome vor der Aufwachsfront hergeschoben und die Atome auf nichtsubstitutionellen Plätzen eingebaut werden.

Ein substitutioneller Einbau von über 70 % wurde von Alves et al. auch für die Seltene Erde Erbium gezeigt [ALVE99b]. Die Schwelle für die Amorphisierung lag nahe $5 \cdot 10^{15}$ Er/cm². Tempern bei 900°C bewirkte das Ausheilen eines großen Anteils der Gitterschäden. Allerdings wurde auch hier ein kleiner Rückgang des substitutionellen Er-Anteils beobachtet, außer für eine Probe, die mit Sauerstoff koimplantiert wurde. Wahl et al. [WAHL00] zeigte mit der Methode des Emissions-Channeling, dass sich ein großer Anteil Pr-Atome auf einem re-

laxierten Ga-Platz befindet. Diese Methode ist sehr viel sensitiver auf geringe Verschiebungen vom substitutionellen Platz. Es ist jedoch aufwendiger zwischen Ga- und N-Platz zu unterscheiden als bei RBS/Channeling-Messungen. Außerdem wird nicht Pr direkt, sondern ^{143}Cs implantiert, das durch einige radioaktive Zerfälle in ^{143}Pr übergeht. Der Einbau ins Gitter ist damit von den Vorgängerisotopen bestimmt. Auch die Implantationsdosis, die für Emissions-Channeling geringer ist als für RBS-Messungen, kann den Gitterplatz beeinflussen. In Anbetracht der großen Unterschiede im Kovalenzradius zwischen Ga (1,26 Å) und N (0,75 Å) ist jedoch ein Einbau der SE auf Ga-Plätzen wahrscheinlich.

Nur für Eu wurde ein Platz gefunden, der vom Ga-Platz um ca. 0,2 Å entlang der (0001)-Achse verschoben ist. Dies könnte auf den größeren Kovalenzradius des Eu (1,56 Å) verglichen mit den anderen SE zurückzuführen sein.

Photolumineszenz-Messungen zeigten Lichtemission im sichtbaren Bereich für Pr und Eu bei Raumtemperatur. Es handelt sich um inneratomare Übergänge der $4f$ -Schale, wie sie auch für während des Wachstums dotierte Proben gefunden wurden. Diese Messungen zeigen, dass implantiertes Pr und Eu durch unser Ausheilverfahren erfolgreich optisch aktiviert werden kann. Für Ce, Lu und Dy wurde keine Photolumineszenz beobachtet. Emission von Dy wird in der Literatur beschrieben [LOZY99a], konnte jedoch in den hier untersuchten implantierten Proben nicht angeregt werden. Auch die SE Ce und Lu konnten nicht optisch aktiviert werden, obwohl die RBS/Channeling-Messungen einen substitutionellen Einbau und ein gutes Ausheilen der Gitterschäden implizieren. In der Literatur sind jedoch auch keine Hinweise auf Lichtemission von Ce und Lu vorhanden. In dieser Arbeit wurden sie vor allem aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeit als PAC-Sonde untersucht [KROL97, TULA99]. Zur Auswertung von PAC-Messungen ist es wichtig, den Gitterplatz der Sonde zu kennen.

Zusammenfassung

In den vergangenen Jahren stieg das Interesse an der Herstellung von Bauelementen auf Basis der Ionenimplantation in Gruppe-III-Nitride. Die Ionenimplantation ermöglicht eine präzise laterale Strukturierung, wie sie für kleinste Bauelemente und integrierte Schaltkreise notwendig ist. Das Implantationsverhalten der Nitride ist jedoch noch weitgehend unverstanden, und weitere Studien über die erzeugten Defekte und ihr Ausheilen sind notwendig.

Die vorliegende Arbeit behandelt das Implantations- und Ausheilverhalten der Gruppe-III-Nitride AlN, GaN und InN und stellt dazu Messungen mit den Methoden PAC (Perturbed Angular Correlation) und RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) vor.

Der erste Teil der Arbeit behandelt PAC-Messungen mit den Sonden ^{181}Hf und ^{111}In . Das Ausheilen der Gitter wurde nach Implantation der Sondenatome und nach isochronem Tempnern untersucht. Für GaN ist auch die Abhängigkeit des Ausheilverhaltens von der In-Implantationsdosis betrachtet worden. Schließlich wurden temperaturabhängige Messungen an gut ausgeheilten AlN- und GaN-Proben durchgeführt. Mit RBS/Channeling-Messungen konnte der Gitterplatz der Sonden bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die Sonden ^{181}Hf und ^{111}In nach Implantation in GaN und AlN vorwiegend auf substitutionellen Kation-Plätzen eingebaut werden.

Zunächst sollte das Ausheilverhalten nach Implantation der Sonden für alle drei Nitridmaterialien untersucht werden. Nach der Implantation wurde ein isochrones Ausheilprogramm durchfahren und nach jedem Tempersschritt ein PAC-Spektrum aufgenommen. Auf diese Weise kann ein mikroskopisches Bild davon gewonnen werden, wie sich die Umgebung der Sonde bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen ändert. Die Ausheilprozesse der drei Materialien zeigen einige Gemeinsamkeiten. So geht in fast allen Messprogrammen das Ausheilen in zwei Regimen vonstatten. Sie sind ausgezeichnet durch den Rückgang der Dämpfung der Gitterfrequenz bei niedrigen Ausheiltemperaturen. Erst bei höheren Temperaturen beginnt der substitutionelle Anteil zu wachsen. Dies ist für Messungen mit beiden Sonden in GaN der Fall sowie für ^{181}Hf in AlN und ^{111}In in InN. Für ^{111}In in AlN

wird ein anderes Verhalten beobachtet. Hier nimmt die Dämpfung zwar ebenfalls bei den niedrigeren Ausheiltemperaturen stark ab, aber gleichzeitig wächst auch der substitutionelle Anteil bereits auf den entgültigen Wert an. Für InN sind Aussagen wegen der schlechten Kristallqualität der Proben schwierig zu treffen. Alle anderen Messungen zeigen jedoch das oben beschriebene Verhalten. Es wurde darauf zurückgeführt, dass zunächst ein Ausheilen des Stickstoffuntergitters erfolgt und erst bei höheren Temperaturen eine Diffusion im Gallium-Untergitter einsetzt, die zu einer Erhöhung des substitutionellen Anteils führt. Diese Erklärung wird von einem zusätzlichen Effekt bei Messungen mit ^{181}Hf in GaN unterstützt. Hier tritt bei niedrigen Ausheiltemperaturen eine Defektfrequenz auf, die Stickstoffleerstellen zugeordnet wurde, die sich an die Sonde anlagern. Bei 800°C ist dieser Defekt aufgrund der Diffusion im N-Untergitter völlig ausgeheilt. Diffusion im Ga-Untergitter tritt erst bei höheren Temperaturen auf. Auch für ^{181}Hf in AlN tritt bei niedrigen Temperaturen ein weiterer Effekt auf. Nachdem der substitutionelle Anteil zunächst steigt und seine Dämpfung sinkt, tritt bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C ein „reverse annealing“ Effekt auf. Der substitutionelle Anteil fällt wieder ab und die Dämpfung steigt. Gleichzeitig ist eine Änderung der Gitterfrequenz zu beobachten.

PAC-Messungen in GaN mit verschiedenen In-Dosen weisen auf einen dosisabhängigen Aufbau von mechanischen Spannungen im Gitter während der Implantation hin. Sie wurden durch eine Aufweitung des Gitters durch den Einbau von Defekten erklärt. Diese Spannungen werden dann während des isochronen Temperns sukzessive abgebaut. Sowohl PAC als auch XRD-Messungen zeigen einen fast vollständigen Rückgang der implantationsinduzierten Spannungen. Die Bildung von makroskopischen In-Clustern konnte für die verwendeten In-Dosen ausgeschlossen werden. Mit der Sonde ^{181}Hf wurden die Veränderungen der Sondenumgebung aufgrund des Spannungsabbaus nicht beobachtet, obwohl XRD-Messungen einen etwa gleich großen Spannungsaufbau wie für In bezeugen. Dies wurde auf die starken Hf-N-Bindungen zurückgeführt, die eine starke Verformung der unmittelbaren Umgebung der Sonde verhindern.

Neben den Ausheilprozessen interessierten die Bestimmung der Größe des Gitter-EFG und der Vergleich der maximal erreichbaren substitutionellen Anteile. Die Ergebnisse der Messungen zum Ausheilverhalten sind noch einmal in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Mit eingetragen sind Simulationen, die mit dem Punktladungsmodell durchgeführt wurden. Wie auch in anderen Materialien beobachtet, unterschätzt das Punktladungsmodell die Größe des Gitter-EFG empfindlich. Es eignet sich jedoch dazu Verhältnisse abzuschätzen und liefert einige zusätzliche Informationen über den Betrag der EFG, die durch Defekte verursacht werden.

| Wirt | AlN | | GaN | | InN | |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Sonde | ^{181}Hf | ^{111}In | ^{181}Hf | ^{111}In | ^{181}Hf | ^{111}In |
| ν_u [MHz] | 572(3) | 33(1) | 334(2) | 6,1(3) | 937(10) | 153(3) |
| V_{zz}^{exp} [10^{15} V/cm 2] | 16,1(1) | 5,5(2) | 9,8(1) | 1,02(5) | 26(0,5) | 25(0,5) |
| $f_u(\text{max})$ [%] | 43(5) | 50(5) | 80(5) | 60(5) | 14(5) | 60(5) |
| V_{zz}^{sim} [10^{15} V/cm 2] | 0,43 | | 0,27 | | 1,56 | |

Tabelle 6.3: Ergebnisse der PAC-Messungen zum Ausheilverhalten von AlN, GaN und InN nach Implantation von ^{181}Hf und ^{111}In und Werte für V_{zz} aus Simulationen mit dem Punktladungsmodell.

In GaN stellte sich das Problem, warum die EFG, die mit den zwei unterschiedlichen Sonden gemessen wurden, so stark voneinander abweichen. Da beide Sonden auf dem gleichen Gitterplatz eingebaut werden, sollte der gemessene EFG nach Korrektur mit dem Sternheimerfaktor annähernd gleich sein, wie es für andere Materialien wie Metalle oder den Isolator Saphir beobachtet wurde. In AlN ist dieser Unterschied in V_{zz} ebenfalls vorhanden, wenn auch die Abweichung zwischen dem EFG gemessen mit ^{181}Hf und ^{111}In nur einem Faktor 3 entspricht und nicht 10 wie in GaN. Auch die Diskrepanz zwischen den ungestörten substitutionellen Anteilen f_u , gemessen mit den zwei Sonden, ist zunächst nicht verständlich, da RBS-Messungen zeigten, dass sich bereits direkt nach der Implantation in GaN über 90 % aller Sondenkerne auf substitutionellen Ga-Plätzen befinden.

Für die temperaturabhängigen Messungen wurden Spektren gut ausgeheilter Proben bei unterschiedlichen Messtemperaturen aufgenommen. Diese Messungen für GaN und AlN zeigen ein sehr ähnliches Verhalten.

Nach der Implantation mit ^{111}In und anschließendem Ausheilen liegt der ungestörte Anteil f_u sowohl in GaN als auch in AlN nur bei 50–60 %. Ab einer bestimmten Messtemperatur (323 K für GaN und 773 K für AlN) steigt dieser Anteil auf Kosten des gestörten Anteils f_g weiter an, bis die Spektren sich schließlich mit einem einzigen ungestörten Anteil fitten lassen. Dies zeigt, dass der gestörte Anteil nicht Sonden entspricht, die sich in stark beschädigtem Material befinden. Vielmehr ist einem Teil der Sonden (etwa ein Drittel) ein definierter temperaturabhängiger Defekt angelagert. Das Ausheilen der Implantationsschäden war also eigentlich effektiver als zunächst vermutet. Auch die große Abweichung von f_u für die zwei Sonden ist damit erklärt. Die Natur des Defektes konnte nicht geklärt werden. Einige Möglichkeiten wurden in Abschnitt 5.1.5.3 diskutiert, so z.B. das Modell der dynamischen Störstelle. Das stets konstante Verhältnis von f_u zu f_g von 2 zu 1 lässt auf einen geometrischen Defekt schließen, der z.B. aus einem Zu-

sammenschluss von drei In Atomen bestehen könnte. Zu klären bliebe dann noch die genaue Geometrie des Defektes und ob es sich um einen Komplex handelt, der spezifisch für die Implantation von In ist, oder ob er auch bei Material auftritt, in dem In während des Wachstums eingebaut wurde. Der Zusammenschluss von In-Atomen zu „Nano-Clustern“ könnte eine Art „Precursor“ darstellen für die Bildung von makroskopischen In-Clustern und Quantenpunkten, wie sie beim Wachstum von InGaN-Schichten beobachtet werden.

Für die Messungen mit ^{181}Hf konnte ein solcher temperaturabhängiger Defekt nicht gefunden werden. In GaN werden bereits nach dem besten Ausheilschritt 80 % der Sonden in ungestörter Umgebung detektiert. Für AlN ist dieser Anteil nur etwa 50 %. Tempern bei höheren Temperaturen könnte diesen Anteil evtl. vergrößern. Die PAC-Messungen zeigten jedoch, dass selbst bei dem thermisch sehr stabilen Material AlN bereits bei Tempern über 1000°C Schäden in dem Material verursacht wurden.

Der Verlauf des EFG mit der Temperatur ist für die verschiedenen Sonden wieder sehr unterschiedlich. In GaN steigt der EFG mit der Temperatur. Die Steigung beträgt jedoch gemessen mit ^{181}Hf nur etwa 3 % zwischen Raumtemperatur und 800°C , während mit ^{111}In eine Erhöhung um 30 % beobachtet wird. Unter Raumtemperatur ändert sich der EFG kaum, was auch mit der geringen Veränderung der Gitterparameter bei diesen Temperaturen übereinstimmt. Die Änderung des EFG gemessen mit ^{181}Hf lässt sich näherungsweise linear über den gesamten Temperaturbereich beschreiben. Für die Messungen mit ^{111}In können zwei lineare Bereiche unter und über Raumtemperatur die Daten gut beschreiben, aber auch die Auftragung gegen $T^{3/2}$ liefert eine gute Gerade, wie es auch für den EFG der meisten Metalle beobachtet wurde.

In AlN laufen die Temperaturabhängigkeiten der EFG für die beiden Sonden entgegengesetzt. Für ^{181}Hf fällt der EFG um 3 % im beobachteten Temperaturbereich, während er für ^{111}In um 25 % ansteigt. Dies beweist erneut, dass die Änderung des EFG nicht direkt mit der thermischen Expansion des Gitters in Verbindung gebracht werden kann. Andere Faktoren wie z.B. die Bindungslänge der Sonden zum nächsten N-Nachbar und Einflüsse der Leitungselektronen und Vibrationen müssen beachtet werden. Dies wird auch durch die Simulationen mit dem Punktladungsmodell bestätigt, die von der thermischen Expansion der Gitterparameter ausgehen und die Änderung des EFG nicht beschreiben können. Der Verlauf des EFG in AlN mit der Temperatur ist für beide Sonden annähernd linear. Für ^{181}Hf wurde bei Temperaturen über 773 K ein weiterer Punktdefekt gefunden, der zunächst bei Abkühlen reversibel verschwand, bei Temperaturen

ab etwa 1000 K jedoch zur Zersetzung des Materials beitrug. Vermutlich handelt es sich auch bei diesem Defekt um eine N-Leerstelle.

Für alle Messungen gilt, dass das Temperaturverhalten für beide Sonden völlig reversibel ist, bis es bei hohen Temperaturen (über etwa 1000 K) zu einer irreversiblen Schädigung des Kristalls durch Ausdiffusion von Stickstoff und Zersetzung kommt.

Die Ursache für den Unterschied der EFG für die verschiedenen Sonden, der etwas schwächer ebenfalls in AlN auftritt, konnte nicht genau geklärt werden. Ein möglicher Grund kann in der bereits erwähnten starken Bindung zwischen Hf und N im Vergleich zu der In-N-Bindung liegen. Die Sonde ^{111}In wird damit mehr durch Spannungen in dem Material beeinflusst. Solche Spannungen können durch die Gitterfehlpassung zum Substrat und durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Film hervorgerufen werden. Damit könnte also der große Unterschied der EFG bei Raumtemperatur sowie die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der EFG erklärt werden. Die kürzere Bindungslänge zwischen Hf und N könnte außerdem den größeren kovalenten Radius von Hf gegenüber Ga ausgleichen. Dies würde die bessere Übereinstimmung des EFG gemessen mit ^{181}Hf in GaN mit dem Wert aus NMR Messungen am Ga-Platz erklären. Zur genaueren Untersuchung dieser Effekte können z.B. EXAFS-Messungen Informationen über die Bindungslängen zwischen Hf bzw. In und N liefern. PAC-Messungen in frei stehenden Nitriden wären dazu geeignet, die Einflüsse der Gitterfehlpassung und der unterschiedlichen thermischen Expansionskoeffizienten von Substrat und Film zu bestimmen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit RBS/Channeling-Messungen an GaN, welches mit Seltenen Erden dotiert wurde. Zunächst wurde ein Satz von GaN-Proben untersucht, welche während des Wachstums mit Erbium dotiert wurden. Ziel der Untersuchungen waren die Bestimmung der Kristallqualität und des Gitterplatzes, auf dem Er eingebaut wird. Es wurde ein fast vollständiger Einbau des Er auf substitutionellen Ga-Plätzen gefunden. Die Kristallqualität hängt empfindlich von den Wachstumsparametern ab. Hier wurde die Ga-Zelltemperatur variiert. Als Substratmaterial diente Silizium. Trotz der großen Gitterfehlpassung konnten Schichten mit guter Kristallqualität hergestellt werden. Dies ist sehr viel versprechend im Hinblick auf die Suche nach billigem Substratmaterial und die einfache Kontaktierung und Integration in die weit verbreitete Si-Technologie.

Die Seltenen Erden Dy, Eu, Lu, Ce und Pr wurden in GaN implantiert. Bis auf Eu zeigten alle untersuchten Elemente bereits direkt nach der Implantation einen fast vollständigen substitutionellen Einbau auf Ga-Plätzen. Tempern bei 1000°C für

120 s reduziert den Gitterschaden, kann ihn jedoch nicht vollständig ausheilen. Der substitutionelle Anteil wird von der Wärmebehandlung kaum beeinflusst. Eu wird auf einem Gitterplatz eingebaut, der vermutlich um etwa $0,2 \text{ \AA}$ von dem Ga-Platz entlang der \hat{c} -Achse verschoben ist.

Photolumineszenzmessungen zeigten Lichtemission der Proben, die mit Pr und Eu dotiert waren. Es handelt sich um die gleichen atomaren Übergänge der $4f$ -Schale, die auch für Proben beobachtet wurden, die während des Wachstums dotiert wurden. Die Möglichkeit der optischen Aktivierung implantierter Seltener Erden bietet zahlreiche interessante Anwendungen wie z.B. in LEDs, da alle Farben erreicht werden können. Für hohe Implantationsdosen (größer als $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^{-2}$) wurde das GaN-Material jedoch amorphisiert und eine starke Erosion der Probenoberfläche beobachtet.

Insgesamt zeigen die Messungen an SE, dass einige Grundvoraussetzungen zur Herstellung von LEDs, Bildschirmen oder anderen optischen Bauelementen durch Implantation von SE in GaN erfüllt sind. Eine Weiterentwicklung derartiger Technologien kann eine erhebliche Vereinfachung z.B. von LED-Strukturen oder der Integration optischer Elemente in Schaltkreise bewirken und damit auch eine Reduktion der Produktionskosten.

Anhang A

PAC-Messungen in Saphir

Saphir wurde als Substratmaterial für fast alle in dieser Arbeit untersuchten Proben verwendet. Deshalb kann der Vergleich der Messungen in den Nitridproben mit Messungen in reinem Saphir wichtig sein für das Auswerten der Messungen in den Nitrid-Schichten. So können die implantierten Sonden je nach Implantationsenergie und Dicke des Nitridfilms im Übergangsbereich zwischen Schicht und Substrat oder sogar erst im Saphir selbst gestoppt werden. Saphir ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) hat die Struktur von Korund: Ein rhomboedrisches Gitter mit Al-Atomen aufgereiht entlang der [111]-Richtung. Jedes Al ist umringt von sechs O-Atomen, die ein asymmetrisches Oktaeder bilden. Es wird also ein axialsymmetrischer Feldgradient entlang der [111]-Richtung erwartet.

A.1 Ausheilverhalten

Saphirproben aus dem qualitativ hochwertigen Substratmaterial eines GaN-Wafers wurden mit ^{181}Hf und ^{111}In implantiert mit einer Energie von 160 keV und einer Dosis von $1 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^{-2}$. Anschließend wurde ein isochrones Temperprogramm bis 900°C durchgeführt und nach jedem Temperschritt ein PAC-Spektrum aufgenommen. Mit Messungen in verschiedenen Probe-Detektorgeometrien wurde die Orientierung des Feldgradienten bestimmt. Ausgewählte Spektren für das Ausheilprogramm und die Orientierungsmessungen für Hf und In sind in Abbildungen A.1 und A.2 dargestellt.

Direkt nach der Implantation mit Hf zeigt das Spektrum eine stark gedämpfte Schwingung mit der Quadrupolwechselwirkungsfrequenz (QWF) $\nu_u^{\text{Hf}} = 669(5) \text{ MHz}$ und einer Dämpfung $\delta = 13 \%$. Der Anteil f_u der Sonden,

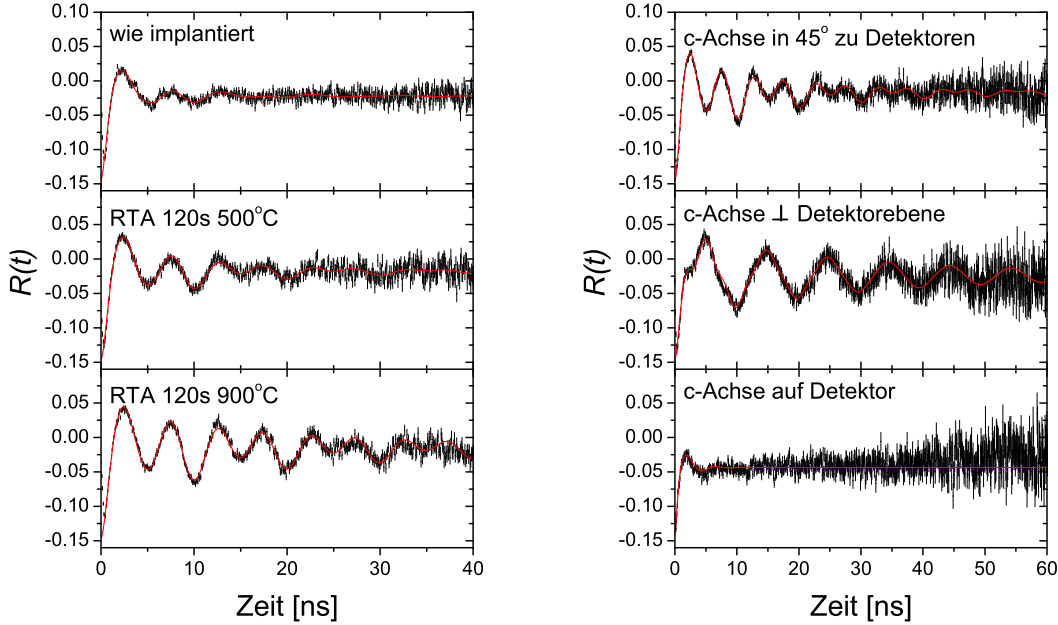


Abbildung A.1: PAC-Spektren von Saphir implantiert mit ^{181}Hf . Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 500 °C und 900 °C (links). Orientierungsmessungen nach Ausheilen bei 700 °C (rechts).

die dieser Wechselwirkung unterliegen, beträgt 19 %. Der Feldgradient ist wie erwartet axialsymmetrisch ($\eta = 0$) und entlang der [111]-Richtung orientiert. Die restlichen Sonden befinden sich in einer stark gestörten Umgebung, die sich durch eine Verteilung um $\nu_g^{\text{Hf}} = 950(50)$ MHz mit einer großen Dämpfung von über 20 % auszeichnet. Ausheilschritte bis 900 °C lassen den ungestörten Anteil f_u sukzessive auf Werte von fast 45 % steigen und die QWF fällt etwas auf $\nu_u^{\text{Hf}} = 661(5)$ MHz. Gleichzeitig bleibt die Dämpfung zunächst bis zu einer Temperatur von 300 °C etwa gleich hoch, fällt dann sehr schnell um fast die Hälfte ab bei 400 °C, um schließlich langsam weiter zu fallen, bis sie bei 900 °C einen Wert von nur 3,5 % erreicht. Die Ergebnisse der Datenauswertung sind in Abbildung A.3 zusammengefasst.

Marques et al. [MARQ95] zeigten mit RBS/Channeling-Messungen, dass sich Hf direkt nach der Implantation zu 92(2) % auf substitutionellen Gitterplätzen befindet. PAC-Messungen ergeben die gleiche WW-Frequenz, wenn auch ein etwas anderes Temperaturverhalten, vermutlich aufgrund des verschiedenen Ausheilverfahrens. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich bei beiden Anteilen,

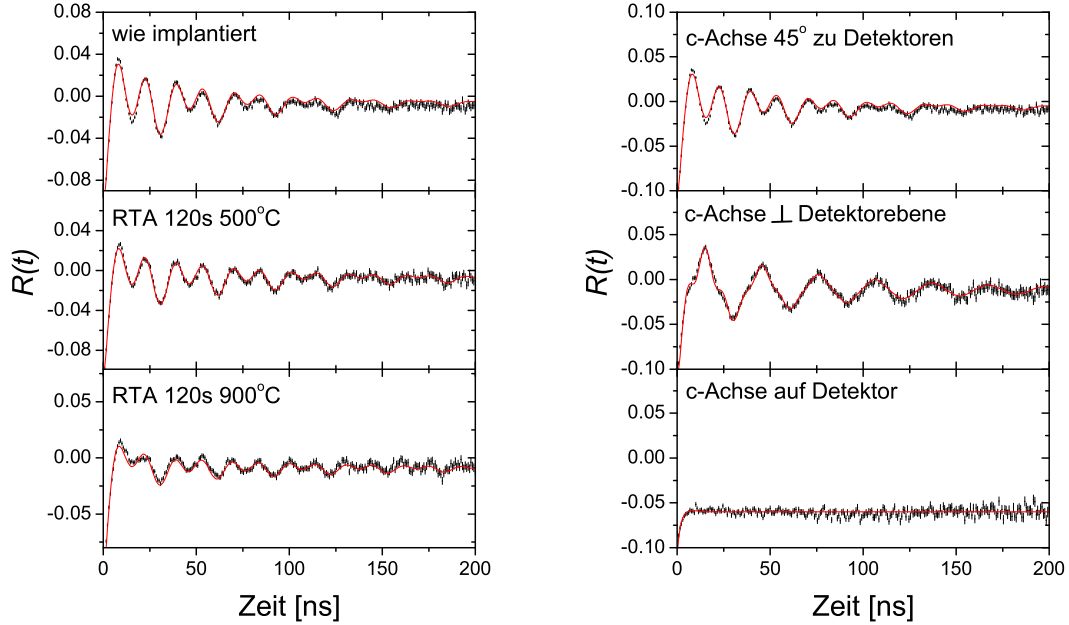


Abbildung A.2: PAC-Spektren von Saphir implantiert mit ^{111}In . Spektren nach Implantation und nach Ausheilen bei 500 °C und 900 °C (links). Orientierungsmessungen direkt nach der Implantation (rechts).

die zum Fitten der PAC-Spektren notwendig sind, um Sonden auf substitutionellen Al-Plätzen handelt. Der erste Anteil mit kleiner Dämpfung beschreibt Hf in einer gut ausgeheilten Umgebung. Beim zweiten stark gedämpften Anteil handelt es sich vermutlich um substitutionelles Hf, allerdings in einer durch die Implantation stark gestörten Umgebung.

Die Messungen mit der Sonde ^{111}In zeigen ein völlig anderes Verhalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung A.3 zusammengefasst. Direkt nach der Implantation befinden sich bereits 47 % der Sonden in einer ungestörten Umgebung, ausgezeichnet durch eine QWF von $\nu_u^{\text{In}} = 216(1)$ MHz bei einer relativ kleinen Dämpfung von $\delta = 5$ % und $\eta = 0$. Die Richtung des Feldgradienten liegt wiederum entlang der [111]-Achse. Die restlichen Sondenatome befinden sich in einer Umgebung, die eine zur ersten sehr ähnliche QWF $\nu_g^{\text{In}} = 212(10)$ MHz mit der gleichen Orientierung wie ν_u^{In} und mit einer starken Dämpfung von $\delta = 45$ % bewirkt. Während des isochronen Ausheilens der Probe wird eine Zunahme des gestörten Anteils f_g auf Kosten des ungestörten Anteils f_u beobachtet. Nach Tempern bei 900 °C beträgt ihr Anteil nur noch $f_u = 16$ %. Gleichzeitig fällt die Dämpfung dieser

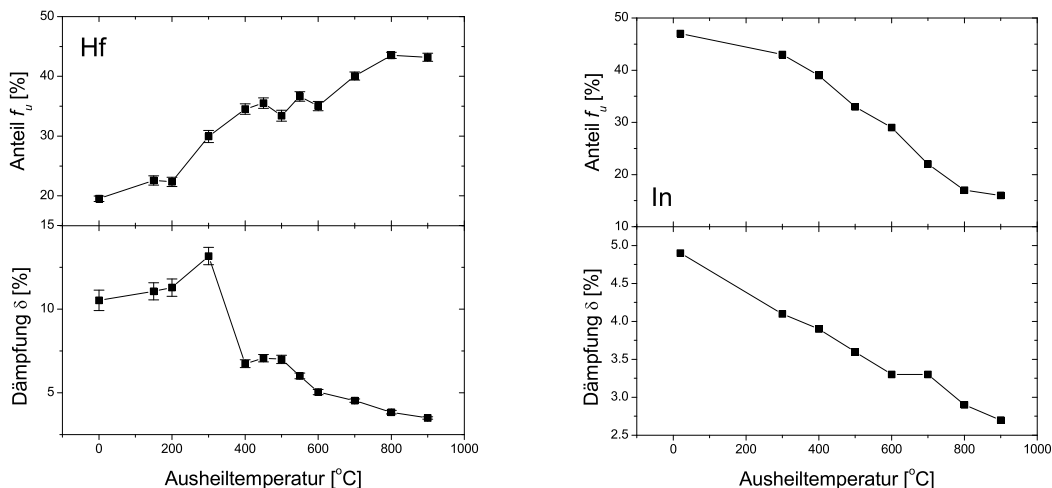


Abbildung A.3: Resultate der PAC-Messungen in Saphir mit der Sonde ^{181}Hf (links) und der Sonde ^{111}In (rechts). Anteile f_u der ungestörten Sonden und die Dämpfung der Frequenz.

Frequenz weiter ab, von 5 % bei Raumtemperatur auf 2,7 % nach dem höchsten Ausheilschritt.

Der Gitterplatz, den In in Saphir einnimmt, ist bisher nicht mit anderen Methoden untersucht worden. Jedoch weist der axialsymmetrische Feldgradient darauf hin, dass In substitutionell eingebaut ist. Aufgrund des kleinen kovalenten Radius von O verglichen mit Al und der chemischen Ähnlichkeit zwischen In und Al (beide in der gleichen Hauptgruppe des Periodensystems) ist ein Einbau von In auf Al-Plätzen zu erwarten. Die Ähnlichkeit der Frequenzen für den ungestörten und den gestörten Anteil lässt darauf schließen, dass es sich bei beiden Sondenpositionen um den gleichen Gitterplatz handelt. Die hohe Dämpfung der gestörten Frequenz weist dann auf Defekte hin, die sich in der Umgebung der Sonde befinden. Die Abnahme des ungestörten Anteils beruht also wahrscheinlich nicht auf einer Diffusion des In und einer Anlagerung oder Clustering im Zwischengitter. Eine mögliche Erklärung wäre, dass diffundierende Defekte (z.B. Leerstellen) sich in der Nähe der Sonden anlagern und somit zu einer Dämpfung der Frequenz führen. Für die Sonden, die sich nach Ausheilen immer noch auf einem ungestörten Platz befinden, nimmt die Dämpfung aufgrund des allgemeinen Ausheilens der Gitterschäden in ihrer Umgebung ab. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Kesten und Habenicht et al. [KEST89, HABE99] gemessen, allerdings

benötigt Kesten zum Anpassen der Daten einen weiteren Anteil, vermutlich wegen der schlechten Kristallqualität seiner Proben.

A.2 Temperaturabhängigkeit

Das Saphirsubstrat auf der Rückseite einer AlN-Probe wurde mit ^{111}In implantiert und die Probe anschließend bei 1000°C für 120 s getempert. Es wurden PAC-Spektren bei 293, 373 und 973 K aufgenommen, um die temperaturabhängigen Messungen in AlN (s. Abschnitt 5.2.3.2) besser interpretieren zu können.

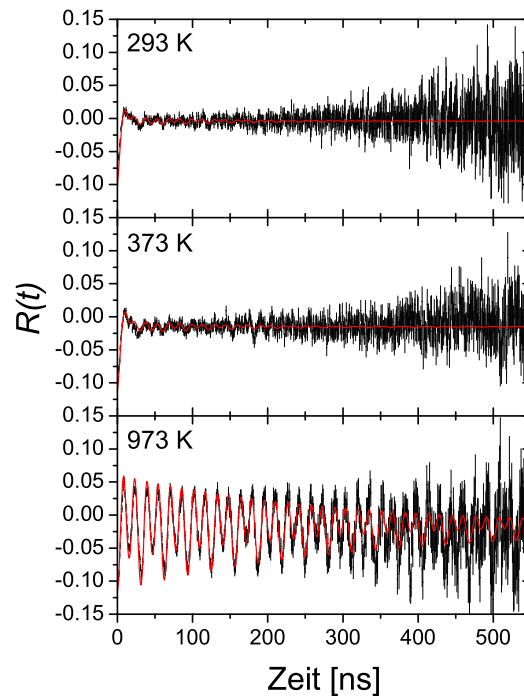


Abbildung A.4: PAC-Spektren bei unterschiedlichen Messtemperaturen für ^{111}In in Saphir. Die Rückseite einer AlN-Probe wurde mit ^{111}In implantiert und anschließend für 120 s bei 1000°C ausgeheilt.

Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum eine sehr starke Dämpfung. Nur ein Anteil von 8 % der Sondenatome zeigt eine für Saphir typische Frequenz von 219 MHz und eine Dämpfung $\delta = 2\%$. Das Spektrum bei 973 K zeigt jedoch eine kaum gedämpfte Frequenz. 100 % der Sonden weisen eine Frequenz von 213 MHz

mit einer Dämpfung von $\delta = 0,9 \%$ auf. Eine Erklärung dieses Phänomens ist schwierig, da nicht genügend Messpunkte aufgenommen wurden. Die Messungen zum Ausheilverhalten zeigten, dass die Saphirfrequenz direkt nach der Implantation mit einem großen Anteil vorhanden ist. Ihr Anteil nimmt dann während des isochronen Temperprogramms sukzessive ab. Die hohe Dämpfung wird also nicht durch Implantationsschäden erzeugt, sondern es muss sich um Defekte oder strukturelle Veränderungen handeln, die während des Temperschritts auftreten.

Anhang B

PAC-Orientierungsmessungen

Eine GaN Probe wurde mit ^{181}Hf implantiert und bei 1000°C ausgeheilt. Die Probe wurde für jede Messung in 5° -Schritten mit der Oberflächennormalen in der Detektorebene gedreht. $\phi = 0^\circ$ bedeutet, dass die Oberflächennormale auf einen Startdetektor zeigt. Die Probe wurde dann symmetrisch in beide Richtungen gedreht, bis die Raghavangeometrie ($\phi = 45^\circ$) erreicht war. Die PAC-Spektren für beide Drehrichtungen und eine Simulation für die jeweilige Geometrie sind in Abbildung B.1 und B.2 dargestellt. Die R-Werte wurden mit allen acht Einzelspektren gebildet. Es müssen also in der Simulation jeweils zwei identische Anteile mit unterschiedlichen Winkeln zwischen EFG und Startdetektor angenommen werden, da es bei acht Spektren jeweils zwei Startdetektoren gibt. Zeigt die Oberflächennormale auf einen Detektor, so heißt das, dass für die Hälfte der Sonden der EFG in einem Winkel von 0° und für die andere Hälfte in einem Winkel von 90° zum Startdetektor steht. Dies bedeutet, dass für die Hälfte keine Wechselwirkungsfrequenz auftritt, während für die andere ω_1 überwiegt (vgl. Abschnitt 2.1.3).

Die Spektren zeigen deutlich, wie bei zunehmendem Winkel ϕ der Einfluss der Grundfrequenz ω_1 abnimmt und der Anteil der zweiten Frequenz ω_2 zunimmt und schließlich überwiegt. Diese Veränderung geschieht jedoch nicht wie erwartet symmetrisch um die Stellung mit $\phi = 0^\circ$. Dies ist besonders deutlich für die Spektren bei $\phi = \pm 10^\circ$ und $\phi = \pm 15^\circ$. Während bei $\phi = +10^\circ$ noch ω_1 überwiegt, ist für $\phi = -10^\circ$ bereits der Einfluss von ω_2 zu erkennen. Da die Spektren für $\phi = +10^\circ$ und $\phi = -15^\circ$ identisch aussehen, kann davon ausgegangen werden, dass die \hat{c} -Achse der Probe um etwa 5° gegenüber der Oberflächennormalen verkippt ist.

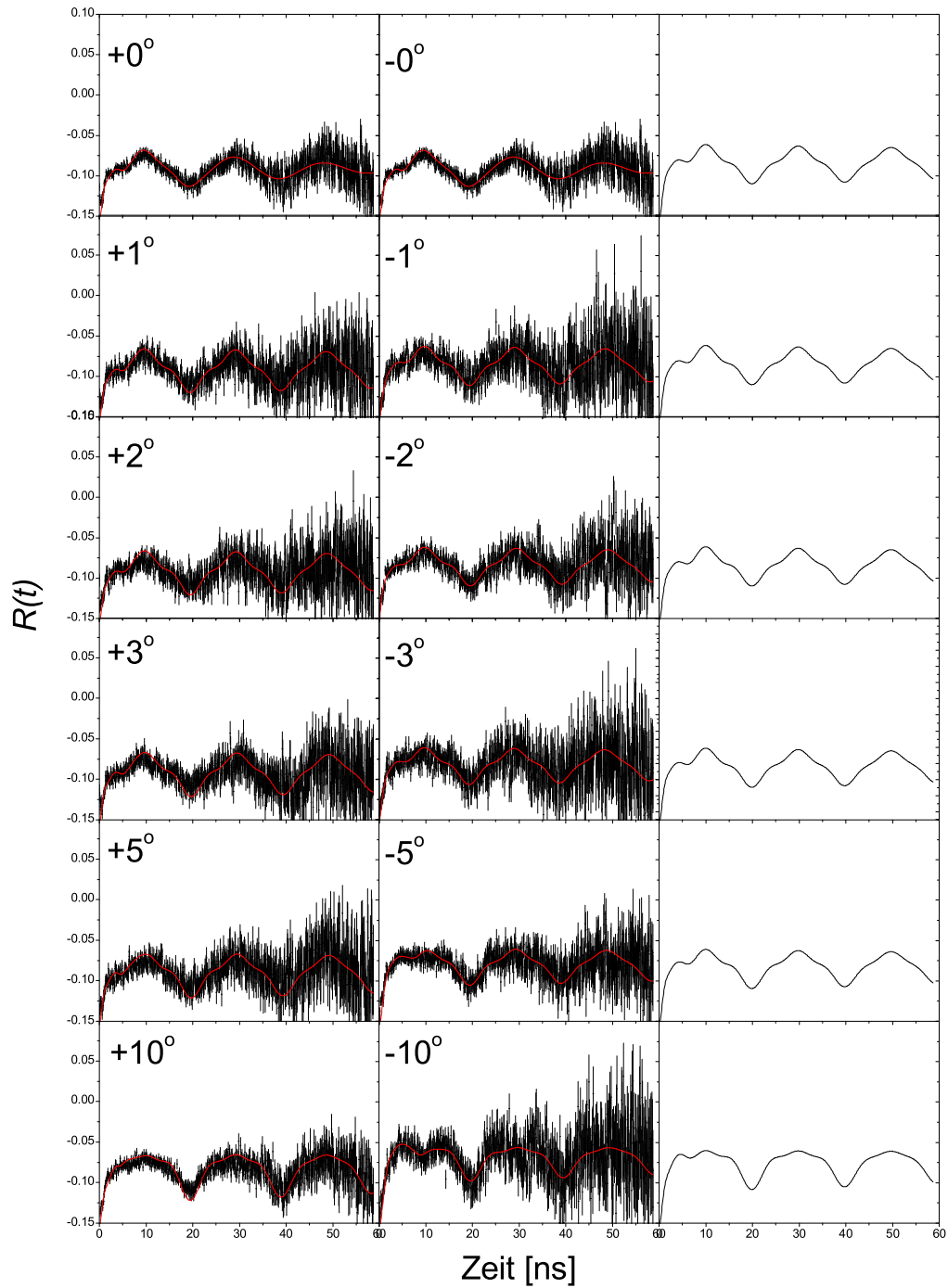


Abbildung B.1: PAC-Spektren einer gut ausgeheilten GaN-Probe für verschiedenen Winkel ϕ zu den Startdetektoren, gemessen mit der Sonde ^{181}Hf . In der rechten Spalte sind Simulationen mit dem Programm NNfit für den jeweiligen Winkel dargestellt.

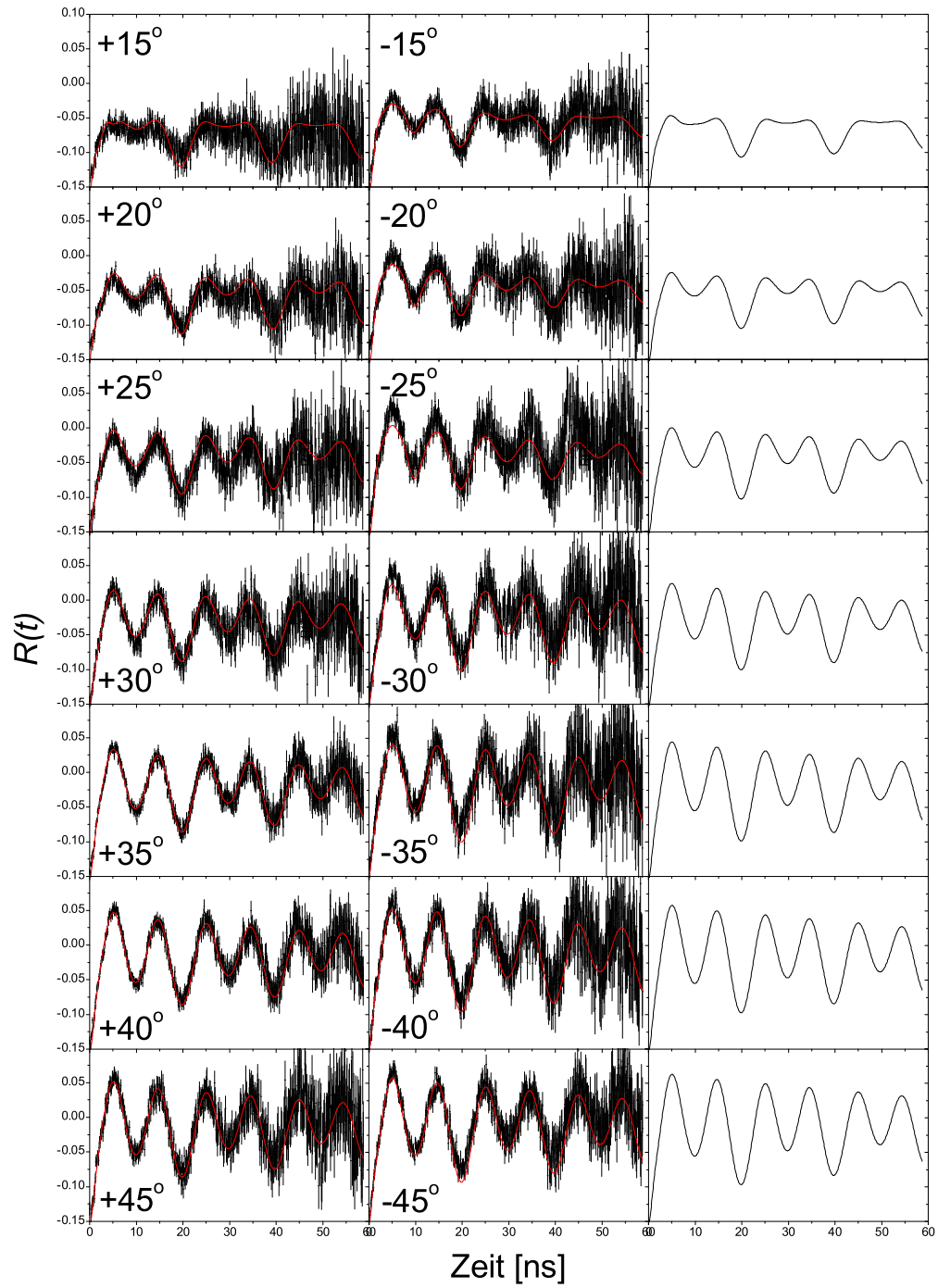


Abbildung B.2: Fortsetzung von Abbildung B.1.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, wie gross der Fehler ist, der durch diese Verkippung oder durch eine Fehljustierung der Probe und der Detektoren verursacht wird. Der Effekt, der von einer ungenauen Justierung der Probe verursacht wird, ist in Abbildung B.3 verdeutlicht. Mit dem Programm NNfit

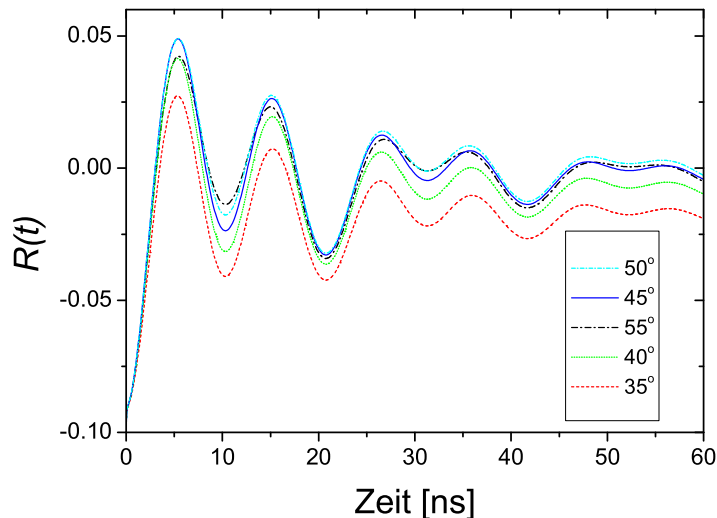


Abbildung B.3: Simulationen von PAC-Spektren mit $\omega_Q = 300$ Mrad/s, $\delta = 10$ %, $\eta = 0$ für verschiedene Winkel des EFG zum Startdetektor.

wurden Spektren für verschiedene Winkel ϕ zwischen dem EFG und dem Startdetektor in der Detektorebene simuliert. Sehr deutlich sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Geometrien, vor allem der Hardcore ändert sich signifikant. Die Änderung ist auch nicht symmetrisch zu dem Spektrum in perfekter Raghavangeometrie (Winkel zum Startdetektor 45°). Die Symmetrie, die in den PAC-Spektren um diese 45° -Achse zu sehen ist kommt erst durch das Zusammenspiel der zwei unterschiedlichen Winkel zu den Startdetektoren zustande. Für einen guten Fit müsste also sowohl die Dejustierung der Probe als auch die Verkippung der \hat{c} -Achse bekannt sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Deshalb wurde der Fehler abgeschätzt, der durch einen Fit mit dem falschen Winkel ϕ auftritt. Ein Fehler in θ zeigte wesentlich weniger Einfluss auf die Form des Spektrums, und diese Orientierung ist auch in der Apparatur genauer zu justieren. Zur Fehlerabschätzung wurde ein simuliertes Spektrum mit $\phi = 45^\circ$, $\omega_Q = 300$ Mrad/s, $\delta = 10$ %, $\eta = 0$ mit den Fehlern aus einer wirklichen Messung versehen. Das so konstruierte Spektrum wurde dann versucht mit einem Winkel $\phi = 40^\circ$ und

$\phi=50^\circ$ zu fitten. Die Abweichungen von den ursprünglichen Parametern bilden dann eine Abschätzung der Fehler. Für ω_Q und η ist dieser relativ klein $\Delta\omega_Q \approx 0,5$ (Fehler 0,2 %), $\Delta\eta \approx 0,09$. Für den Anteil ergeben sich jedoch für unterschiedliche Fits Abweichungen zwischen 3 und 10 % und für δ gilt $\Delta\delta \approx 0,7$ % (Fehler 8 %). Die besten Ergebnisse wurden erreicht, indem eine additive Konstante zur Anpassung des Hardcores verwendet wurde.

Auf diese Weise wurden dann auch die Messungen im Kryostaten und im PAC-Ofen ausgewertet. Wenn nötig wurde eine additive Konstante verwendet und der Winkel ϕ stattdessen bei 45° festgehalten. Da die Proben während der gesamten Messreihe in der gleichen Position geblieben sind, ist zwar der absolute Fehler aufgrund der ungenauen Justierung für den Anteil relativ gross (bis zu 10 %), die Werte können aber untereinander verglichen werden, da der relative Fehler zwischen den einzelnen Messungen viel kleiner ist. Außerdem kann durch den Vergleich mit der Raumtemperaturmessung in dem genau justierbaren Probenhalter dieser systematische Fehler durch eine Fehljustierung abgeschätzt werden.

Doch auch in dem Raumtemperaturprobenhalter ist eine Fehljustierung der Detektoren und der Probe nicht ganz auszuschließen. Es ist jedoch möglich, die Probe nach jedem Ausbau wieder in exakt der gleichen Position einzubauen. Dies macht die Messungen reproduzierbar und untereinander vergleichbar. Für die Verkippung der \hat{c} -Achse und die Dejustierung der Detektoren kann jedoch auch hier ein Fehler im Anteil von bis zu ca. 5 % abgeschätzt werden.

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Einige physikalische Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride | 9 |
| 2.1 | Effektive Anisotropiekoeffizienten für den Ofen und den Kryostaten | 31 |
| 3.1 | Ergebnisse der TRIM-Simulationen | 51 |
| 5.1 | Ergebnisse der PAC-Messungen zum Ausheilverhalten von GaN nach Implantation von ^{181}Hf und ^{111}In | 75 |
| 5.2 | Ergebnisse der PAC-Messungen zum Ausheilverhalten von AlN, GaN und InN und Werte für V_{zz} aus Simulationen mit dem Punkt- ladungsmodell | 126 |
| 6.1 | Implantationsdosen für die mit Seltenen Erden implantierten Pro- ben | 143 |
| 6.2 | Ergebnisse der Simulationen zur Gitterplatzbestimmung mit dem Programm FLUX | 148 |
| 6.3 | Ergebnisse der PAC-Messungen zum Ausheilverhalten von AlN, GaN und InN und Werte für V_{zz} aus Simulationen mit dem Punkt- ladungsmodell | 157 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Wurtzitstruktur der Gruppe-III-Nitride | 7 |
| 1.2 | Bandlücken der Gruppe-III-Nitride gegen ihre Gitterparameter a | 8 |
| 1.3 | N_2 -Gleichgewichtsdampfdruck der Gruppe-III-Nitride | 12 |
| 2.1 | Prinzip einer PAC-Messung | 16 |
| 2.2 | Allgemeines Koordinatensystem zur Beschreibung der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation | 18 |
| 2.3 | Energieaufspaltung eines $I = \frac{5}{2}$ Kernniveaus | 20 |
| 2.4 | Aufspaltung eines $I = \frac{5}{2}$ Niveaus in Abhängigkeit von η | 21 |
| 2.5 | Zerfallsschemata der PAC-Sonden ^{181}Hf und ^{111}In | 23 |
| 2.6 | Aufbau der 4-Detektor-Apparatur | 24 |
| 2.7 | Apparative Anisotropiekoeffizienten | 30 |
| 2.8 | s_{2n} -Koeffizienten für unterschiedliche Orientierungen des EFG | 32 |
| 2.9 | Orientierungen des Feldgradienten relativ zu den Detektoren | 33 |
| 2.10 | Simulation der PAC-Spektren für unterschiedliche Orientierungen des Feldgradienten | 33 |
| 2.11 | Schema einer elastischen Rückstreuung | 37 |
| 2.12 | Streuung eines Teilchens an einem dünnen Target | 39 |
| 2.13 | Prinzip der Gitterplatzbestimmung durch Channeling | 43 |
| 2.14 | Gitterprojektionen für GaN entlang $\langle 0001 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ | 44 |
| 2.15 | Simulationen der Channeling-Scans entlang $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ für Ga- und N-Plätze | 44 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.16 | Schematischer Aufbau der RBS/Channeling Apparatur | 45 |
| 3.1 | TRIM-Simulation für die Konzentrationsverteilung von Hf in GaN | 51 |
| 3.2 | Schematischer Aufbau des Isotopenseparators | 52 |
| 4.1 | Random- und Channeling-Spektren nach Implantation von GaN mit verschiedenen Dosen | 56 |
| 4.2 | Channeling-Spektren entlang $\langle 0001 \rangle$ in GaN direkt nach Implantation mit $1 \cdot 10^{15}$ at/cm ⁻² und nach Ausheilen bei 1000 °C | 57 |
| 4.3 | Channeling-Spektren entlang $\langle 0001 \rangle$ in GaN direkt nach Implantation mit $5 \cdot 10^{15}$ at/cm ⁻² und nach Ausheilen bei 1000 °C | 57 |
| 4.4 | Channeling-Scans in GaN nach Implantation von In | 58 |
| 4.5 | Random- und Channeling-Spektren in AlN nach Implantation von Hf | 60 |
| 4.6 | Channeling-Scans in AlN nach Implantation von Hf | 60 |
| 5.1 | Ausheilverhalten von GaN mit der Sonde ¹⁸¹ Hf: PAC-Spektren . . | 64 |
| 5.2 | Ausheilverhalten von GaN mit der Sonde ¹⁸¹ Hf: Ergebnisse der PAC-Messungen | 65 |
| 5.3 | PAC-Spektren von unterschiedlich dotiertem GaN implantiert mit ¹⁸¹ Hf | 69 |
| 5.4 | Ausheilverhalten von GaN mit der Sonde ¹¹¹ In: PAC-Spektren . . | 72 |
| 5.5 | Ausheilverhalten von GaN mit der Sonde ¹¹¹ In: Ergebnisse der PAC-Messungen | 73 |
| 5.6 | PAC-Spektren von GaN mit ¹¹¹ In nach Tempern bei hohen Temperaturen | 74 |
| 5.7 | Ungestörter Anteil der ¹¹¹ In-Sonden und Dämpfung für verschiedene In-Implantationsdosen in GaN | 77 |
| 5.8 | Abhängigkeit der Gitterfrequenz von der In-Dosis in GaN | 79 |
| 5.9 | XRD-Messungen an In-implantiertem GaN | 81 |
| 5.10 | XRD-Messungen an Hf-implantiertem GaN | 82 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.11 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in GaN: PAC-Spektren | 84 |
| 5.12 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in GaN: Verlauf der Frequenz ν_u | 85 |
| 5.13 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in GaN: Verlauf der normierten Frequenz ν_u | 86 |
| 5.14 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in GaN: Verlauf des ungestörten Anteils | 87 |
| 5.15 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: PAC-Spektren | 88 |
| 5.16 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: Verlauf der ungestörten Frequenz und ihres Anteils | 89 |
| 5.17 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: Verlauf der Frequenz und Dämpfung des gestörten und des ungestörten Anteils | 90 |
| 5.18 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: Gitterfrequenz aller gemessenen Proben | 91 |
| 5.19 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in GaN: Gitterfrequenz aller gemessenen Proben aufgetragen gegen $T^{3/2}$ | 92 |
| 5.20 | Verlauf des Gitter-EFG in GaN mit der Temperatur und Vergleich mit Berechnungen mit dem Punktladungsmodell | 93 |
| 5.21 | Simulationen von V_{zz} in GaN | 94 |
| 5.22 | Modell der dynamischen Störstelle: Statischer Grenzfall | 97 |
| 5.23 | Modell der dynamischen Störstelle: Dynamischer Bereich | 97 |
| 5.24 | Modell der dynamischen Störstelle: Quasistatischer Grenzfall | 98 |
| 5.25 | Berechnungen zur Form von PAC-Spektren für einen fluktuierenden EFG | 98 |
| 5.26 | PAC-Spektrum von AlN nach Implantation mit 160 keV ^{181}Hf | 101 |
| 5.27 | Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{181}Hf : Anteile | 102 |
| 5.28 | Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{181}Hf : Parameter des ungestörten Anteils | 103 |
| 5.29 | Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{181}Hf : PAC-Spektren | 104 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.30 | Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{181}Hf : Parameter des ungestörten Anteils | 105 |
| 5.31 | PAC-Spektrum von AlN gemessen mit der Sonde ^{181}Hf | 106 |
| 5.32 | Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{111}In : PAC-Spektren | 109 |
| 5.33 | Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{111}In : Anteile . | 110 |
| 5.34 | Ausheilverhalten von AlN gemessen mit der Sonde ^{111}In : Parameter des ungestörten Anteils | 111 |
| 5.35 | PAC-Spektrum von AlN gemessen mit der Sonde ^{111}In | 112 |
| 5.36 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in AlN: PAC-Spektren | 113 |
| 5.37 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in AlN: Verlauf der verschiedenen Anteile | 114 |
| 5.38 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in AlN: Verlauf der Frequenz ν_u | 114 |
| 5.39 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{181}Hf in AlN: Differenzspektrum | 115 |
| 5.40 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in AlN: PAC-Spektren | 116 |
| 5.41 | Temperaturabhängige Messungen mit ^{111}In in AlN: Ergebnisse der PAC-Messungen | 117 |
| 5.42 | Simulationen von V_{zz} in AlN | 119 |
| 5.43 | Ausheilverhalten von InN mit der Sonde ^{181}Hf : PAC-Spektren . . | 122 |
| 5.44 | Ausheilverhalten von InN mit der Sonde ^{181}Hf : Anteil und Dämpfung zur Frequenz $\nu_Q(2)$ | 123 |
| 5.45 | Ausheilverhalten von InN mit der Sonde ^{111}In : PAC-Spektren . . | 124 |
| 5.46 | Ausheilverhalten von InN mit der Sonde ^{111}In : Anteile und Dämpfung | 125 |
| 6.1 | XRD-Messungen an mit Er dotierten MBE GaN-Filmen | 135 |
| 6.2 | GaN-Filmdicke in Abhängigkeit der Ga-Zelltemperatur | 136 |
| 6.3 | Random- und Channeling-Spektrum für GaN:Er entlang $\langle 0001 \rangle$. | 137 |
| 6.4 | χ_{min}^{theor} der GaN:Er-Filme in Abhängigkeit von der Ga-Zelltemperatur | 137 |

| | | |
|------|---|-----|
| 6.5 | Er-Konzentration in Abhängigkeit von der Ga-Zelltemperatur . . . | 138 |
| 6.6 | Channeling-Scans entlang $\langle 0001 \rangle$ und $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ für den besten Film . | 139 |
| 6.7 | PAC-Spektren nach Implantation des besten MBE-Films mit ^{181}Hf | 140 |
| 6.8 | Typisches RBS-Spektrum einer implantierten GaN-Probe | 142 |
| 6.9 | RBS-Spektren für implantiertes Lu in GaN | 143 |
| 6.10 | Anomaler Abtrag des GaN-Films während Lu-Implantation | 144 |
| 6.11 | Random- und Channeling-Spektren am Beispiel von Cer | 145 |
| 6.12 | Channeling-Scans für GaN implantiert mit Seltenen Erden | 147 |
| 6.13 | Channeling-Scan und Simulation entlang $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ für Eu | 148 |
| 6.14 | Photolumineszenzspektren für GaN implantiert mit Pr und Eu . . | 150 |
| 6.15 | Photolumineszenz-Spektren für eine GaN-Probe, die während des Wachstums mit Eu dotiert wurde | 150 |
| 6.16 | Energiebanddiagramm für Pr und Eu | 151 |
| A.1 | PAC-Spektren von Saphir implantiert mit ^{181}Hf | 162 |
| A.2 | PAC-Spektren von Saphir implantiert mit ^{111}In | 163 |
| A.3 | Resultate der PAC-Messungen in Saphir | 164 |
| A.4 | Temperaturabhängige Messungen in Saphir | 165 |
| B.1 | Orientierungsmessungen an GaN mit ^{181}Hf | 168 |
| B.2 | Fortsetzung von Abbildung B.1 | 169 |
| B.3 | Simulationen von PAC-Spektren für verschiedene Winkel des EFG zum Startdetektor | 170 |

Literaturverzeichnis

- [ALON99] R. Alonso; Private Mitteilungen (1999)
- [ALVE99a] E. Alves, M.F. da Silva, J.G. Marques, J.C. Soares, K. Freitag; *Annealing behavior and lattice site location of Hf implanted GaN*; Mat. Sci. & Engineering B - Solid State Materials for Advanced Technology, vol. 59, pp. 207-210 (1999)
- [ALVE99b] E. Alves, M.F. da Silva, J.C. Soares, J. Bartels, R. Vianden, C.R. Abernathy, S.J. Pearton; *RBS lattice site location and damage recovery studies in GaN*; MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G11.2 (1999)
- [ALVE00] E. Alves; Private Mitteilungen (2000)
- [ALVE01a] E. Alves, T. Monteiro, J. Soares, M.F. da Silva, J.C. Soares, W. Lojkowski, D. Kolesnikov, R. Vianden, J.G. Correia; *High temperature annealing of Er implanted GaN*; Mat. Sci. & Engineering B - Solid State Materials for Advanced Technology, vol. B81, pp. 132-135 (2001)
- [ALVE01b] E. Alves, J.G. Marques, M.F. da Silva, J.C. Soares, J. Bartels, R. Vianden; *Heavy ion implantation in GaN epilayers*; Radiation Effects and Defects in Solids, vol.156, pp. 267-272 (2001)
- [AREN80] A.R. Arends, C. Hohenemser, F. Pleiter, H. de Waard, L. Chow, R.M. Suter; *Data reduction methodology for perturbed angular correlation experiments*; Hyperfine Interactions, vol. 8, pp. 191-213 (1980)
- [ASSM85] M. Aßmann; *Elektrische Feldgradienten in Metallen und geordneten intermetallischen Verbindungen berechnet im Punktladungsmodell*; Staatsexamensarbeit Universität Bonn (1985)

- [BARR92] N.P. Barradas; *NNFIT the PAC MANual*; Lissabon (1992)
- [BARR93] N.P. Barradas, M. Rots, A.A. Melo, J.C. Soares; *Magnetic anisotropy and temperature dependence of the hyperfine fields of ^{111}Cd in single crystalline cobalt*; Phys. Rev. B, vol. 47, pp. 8763-8768 (1993)
- [BART99] J. Bartels, K. Freitag, J.G. Marques, J.C. Soares, R. Vianden; *Incorporation of the transition metal Hf into GaN*; Hyperfine Interactions, vol. 120-121, pp. 397-402 (1999)
- [BIRK98] R. Birkhahn, A.J. Steckl; *Green emission from Er-doped GaN grown by molecular beam epitaxy on Si substrates*; Appl. Phys. Lett., vol. 73, pp. 2143-2145 (1998)
- [BIRK99] R. Birkhahn, M. Garter A.J. Steckl; *Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Pr-doped GaN on Si substrates*; Appl. Phys. Lett., vol. 74, pp. 2161-2163 (1999)
- [BIER80] J.P. Biersack, L.G. Haggmark; *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*; Nucl. Inst. Meth., vol. 174, pp. 257-269 (1980)
- [BLAH95] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, R. Augustyn; *WIEN 95*; Technische Universität Wien (1995)
- [BLUM68] M. Blume; *Stochastic theory of line shape: generalization of the Kubo-Anderson model*; Phys. Rev., vol. 174, pp. 351-358 (1968)
- [BURC97] A. Burchard, M. Deicher, D. Forkel-Wirth, E.E. Haller, R. Margerele, A. Prospero, A. Stoetzler; *Implantation doping and hydrogen passivation of GaN*; Trans. Tech. Publications. Material Science Forum, vol. 258-263, pp. 1099-1104 (1997)
- [BUTZ89] T. Butz; *Analytic perturbation functions for static interactions in perturbed angular correlations of γ -rays*; Hyperfine Interactions, vol. 52, pp. 189-228 (1989)
- [CAO99] X.A. Cao, S.J. Pearton, R.K. Singh, J. Han, C.R. Abernathy, R.J. Schul, D.J. Riegler, J.C. Zolper, R.G. Wilson, M.Fu, J.A. Sekhar, H.J. Guo, S.J. Pennycook; *Rapid thermal processing of implanted GaN up to 1500 °C*; MRS Internet. J. Nitride Semicond. Res., 4S1 G633 (1999)

- [CHEN99] X.L. Chen, J.K. Liang, Y.P. Xu, T.Xu, P.Z. Jiang, Y.D. Yu, K.Q. Lu; *Structure and Debye temperature of wurtzite GaN*; Modern Physics Letters B, vol. 9-10, pp. 285-290 (1999)
- [CERQ99] L. Cerqueira; Private Mitteilungen (1999)
- [CHRI76] J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner, W. Witthuhn; *Temperature dependence of the electric field gradient in noncubic metals*; Z. Physik, vol. B 24, pp. 177-187 (1976)
- [CORR00] J.G. Correia; Private Mitteilungen (2000)
- [CORR01] R. Correia; Private Mitteilungen (2001)
- [DEIC86] M. Deicher, G. Grubel, E. Recknagel, T. Wichert, D. Forkel; *Detection of electronic perturbations in silicon after EC decay of ^{111}In observed by PAC*; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, vol. B13, pp. 499-502 (1986)
- [DEIC93] M. Deicher; *Dynamics of defects in semiconductors*; Hyperfine Interactions, vol. 79, pp. 681-700 (1993)
- [DENN97] G. Denninger, D. Reiser; *Determination of electric-field gradients in semiconductors with high precision and high sensitivity*; Phys. Rev. B, vol. 55, pp. 5073-5078 (1997)
- [DEWE61] F.W. De Wette; *Electric field gradients in point-ion and uniform-background lattices*; Phys. Rev., vol. 123 pp. 103-112 (1961)
- [DOOL85] L.R. Doolittle; *Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra*; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, vol. 9, pp. 344-351 (1985)
- [DUBO99] J.Y. Duboz; *GaN as seen by the industry*; phys. stat. sol., vol. 176, pp. 5-14 (1999)
- [EDGA99] J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel; *Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors*; INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London (1999)

- [EVEN90] W.E. Evenson, J.A. Gardner, R. Wang, H.T. Su, A.G. McKale; *PAC analysis of defect motion by Blume's stochastic model for $I = 5/2$ electric quadrupole interactions*; Hyperfine Interactions, vol. 62, pp. 283-300 (1990)
- [FEIO69] F.D. Feiock, W.R. Johnson; *Atomic susceptibilities and shielding factors*; Phys. Rev., vol. 187, pp. 39-50 (1969)
- [FEUS90] U. Feuser; *Untersuchung defektinduzierter elektrischer Feldgradienten im Halbleiter Germanium*; Dissertation Universität Bonn (1990)
- [FIRE96] R.B. Firestone, V.S. Shirley; *Table of Isotopes*; eight Edition vol. 1 (1996)
- [FRAU65] H. Frauenfelder, R.M. Steffen; in [SIEG65] pp. 997-1198 (1965)
- [FREI77] K. Freitag; *Bestimmung des „Penetration“-Parameters λ der anomalen M1-Konversion des 482 keV-Übergangs in ^{181}Ta mit Hilfe der zeitlich differentiellen Beobachtung gestörter e^- - γ -Winkelkorrelation in Beryllium*; Dissertation Universität Bonn (1977)
- [GART99] M. Garter, J. Scofield, R. Birkhahn, A.J. Steckl; *Visible and infrared rare-earth-activated electroluminescence from indium tin oxide Schottky diodes to GaN:Er on Si*; Appl. Phys. Lett., vol. 74, pp. 182-184 (1999)
- [GERD69] E. Gerda, J. Wolf, H. Winkle, J. Braunsfurth; *Quadrupole interaction of ^{181}Ta in Hf compounds*; Proc. Roy. Soc. A, vol. 311, pp. 197-200 (1969)
- [GÖTZ96] W. Götz, N.M. Johnson, J. Walker, D.P. Bour, R.A. Street; *Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition*; Appl. Phys. Lett., vol. 68, pp.667-669 (1996)
- [GREG85] T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan; *Oxygen related mechanism of reverse annealing for boron implants in silicon*; Radiation Effects Letters, vol. 85, pp. 249-254 (1985)
- [HABE99] S. Habenicht, D. Lupascu, M. Neubauer, M. Uhrmacher, K.P. Lieb and the ISOLDE-Collaboration; *Doping of sapphire single crystals*

- with ^{111}In and $^{111\text{m}}\text{Cd}$ detected by perturbed angular correlation;* Hyperfine Interactions, vol. 120-121, pp. 445-448 (1999)
- [HEIK99] J. Heikenfeld, M. Garter, D.S. Lee, R. Birkhahn, A.J. Steckl; *Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Eu-doped GaN*; Appl. Phys. Lett., vol. 74, pp. 1189-1191 (1999)
- [IBAC95] H. Ibach, H. Lüth; *Festkörperphysik*; Springer Lehrbuch (1995)
- [IWAN00] H. Iwanaga, A. Kunishige, S. Takeuchi; *Anisotropic thermal expansion in wurtzite-type crystals*; Journal of Material Science, vol. 35, pp. 2451-2454 (2000)
- [KAUF77] E.N. Kaufmann, R. Kalish, R.A. Naumann, S. Lis; *Annealing behavior of In implanted in Si studied by perturbed angular correlation*; J. Appl. Phys., vol. 48, pp. 3332-3336 (1977)
- [KEIS01] M. Keiser; *Aluminiumnitrid-Schutzschichten auf Galliumnitrid - Herstellung und Charakterisierung*; Diplomarbeit Universität Bonn (2001)
- [KEST89] J. Kesten; *The electric field gradient of ^{111}Cd in an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystal*; Hyperfine Interactions, vol. 52, pp. 17-27 (1989)
- [KNIC94] W. Knichel; ISKP-interne Mitteilung (1994)
- [KOCH92] H. Koch; *Defekt-Fremdatom Wechselwirkungen in den hexagonalen Metallen Rhenium und Lutetium*; Dissertation Universität Bonn (1992)
- [KROL97] K. Królas, M. Rams, P. Bonville, F. Canepa, A. Ochiai; *Application of the ^{172}Yb PAC probe to the study of Yb atom charge states in solids*; Physika B, vol. 230-232, pp. 263-265 (1997)
- [KUCH00a] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, G. Li; *Ion-beam-induced dissociation and bubble formation in GaN*; Appl. Phys. Lett., vol. 77, pp. 3577-3579 (2000)
- [KUCH00b] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, G. Li; *Polycrystallization and surface erosion of amorphous GaN during elevated temperature ion bombardment*; J. Appl. Phys., vol. 88, pp. 5493-5495 (2000)

- [KUCH00c] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, V.S. Craig, G. Li; *Ion-beam-induced porosity of GaN*; Appl. Phys. Lett., vol. 77, pp. 1455-1457 (2000)
- [KUCH01] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, S.J. Pearton; *Ion implantation into GaN*; Materials Science & Engineering R, vol. R33, pp. 51-107 (2001)
- [LESZ94] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, T.D. Moustakas; *Thermal expansion of gallium nitride*; J. Appl. Phys., vol. 76, pp. 4909-4911 (1994)
- [LEYB] Kryo-Refrigeratoren; Gebrauchsanweisung; Leybold-Heraeus GmbH
- [LIU97] C. Liu, B. Mensching, K. Volz, B. Rauschenbach; *Lattice expansion of Ca and Ar ion implanted GaN*; Appl. Phys. Lett., vol. 71, pp. 2313-2315 (1997)
- [LIU00] C. Liu, M. Schreck, A. Wenzel, B. Mensching, B. Rauschenbach; *Damage buildup and removal in Ca-ion-implanted GaN*; Appl. Phys. A, vol. 70, pp. 53-57 (2000)
- [LIU01] C. Liu, E. Alves, A.D. Sequeira, N. Franco, M.F. da Silva, J.C. Soares; *Fe ion implantation in GaN: Damage, annealing, and lattice site location*; J. Appl. Phys., vol. 90, pp. 81-86 (2001)
- [LOOK99] D.C. Look, D.C. Reynolds, Z.Q. Fang, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove, R.L. Jones; *Point defect characterization of GaN and ZnO*; Mat. Sci. & Engineering B, vol. 66, pp. 30-32 (1999)
- [LOZY99a] H.J. Lozykowski, W.M. Jadwisienczak; *Visible cathodoluminescence of GaN doped with Dy, Er and Tm*; Appl. Phys. Lett., vol. 74, pp. 1129-1131 (1999)
- [LOZY99b] H.J. Lozykowski, W.M. Jadwisienczak, I. Brown; *Cathodoluminescence of GaN doped with Sm and Ho*; Solid State Communications, vol. 110, pp. 253-258 (1999)
- [LOZY00] H.J. Lozykowski, W.M. Jadwisienczak; *Photoluminescence of GaN doped with Pr*; J. Appl. Phys., vol. 88, pp. 210-222 (2000)
- [POLM97] A. Polman; *Erbium implanted thin film photonic materials*; J. Appl. Phys., vol. 82, pp. 1-39 (1997)

- [MARQ95] J.G. Marques, A.A. Melo, J.C. Soares, E. Alves, M.F. da Silva, K. Freitag; *The substitutionality of hafnium in sapphire by ion implantation and low temperature annealing*; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, vol. 106, pp. 602-605 (1995)
- [MARX90] G. Marx; *Aufbau und Test einer RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage*; Diplomarbeit Universität Bonn (1990)
- [MÖLL92] A. Möller; *Aufbau und Test eines elektronischen Temperaturreglers für die RTA-Kurzzeit-Temper-Anlage*; Diplomarbeit Universität Bonn (1992)
- [NAGA01] S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho, T. Yanamoto, T. Mukai; *GaN-Based light-emitting diodes and laser diodes, and their recent progress*; phys. stat. sol., vol. 188, pp. 1-7 (2001)
- [NAKA97] S. Nakamura, G. Fasol; *The blue laser diode - GaN based light emitters and lasers*; Springer-Verlag (1997)
- [PANK71] J.I. Pankove; *Optical processes in semiconductors*; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1971)
- [PEAR99a] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren; *GaN: Processing, defects, and devices*; J. Appl. Phys., vol. 86, pp. 1-78 (1999)
- [PEAR99b] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, R.G. Wilson, J.M. Zavada, C.Y. Song, M.G. Weinstein, M. Stavola, J. Han, R.J. Shul; *Effects of hydrogen implantation into GaN*; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, vol. 147, pp. 171-174 (1999)
- [PEAR00] S.J. Pearton, H. Cho, F. Ren, J.I. Chyi, J. Han, R.G. Wilson; *Properties and effects of hydrogen in GaN*; MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 5S, W10.6 (2000)
- [PONC97] F.A. Ponce, D.P. Bour; *Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices*; Nature, vol. 386, pp. 351-359 (1997)
- [PÜTZ82] U. Pütz; *Gitterdefekte in Wolfram und Platin nachgewiesen mit Hilfe der TDPAC-Methode*; Dissertation Universität Bonn (1982)

- [RISS00] M. Risse; *Das Verhalten von Brom in InAs und GaAs, untersucht mit den Sonden ^{77}Br (^{77}Se), ^{79}Br und ^{82}Br* ; Dissertation Universität Bonn (2000)
- [ROBI99] L.H. Robins, A.J. Paul, C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair, E.L. Piner, N.A. El-Masry; *Optical absorption, Raman, and photoluminescence excitation spectroscopy of inhomogeneous InGaN films*; MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G3.22 (1999)
- [RONN97] C. Ronning, M. Dalmer, M. Deicher, M. Restle, M.D. Bremser, R.F. Davis, H. Hofsäss; *Recovery of structural defects in GaN after heavy ion implantation*; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 468, pp. 407-412 (1997)
- [RONN00] C. Ronning, M. Dalmer, M. Uhrmacher, M. Restle, U. Vetter, L. Ziegeler, H. Hofsäss, T. Gehrke, K. Jarrendahl, R.F. Davis; *Ion implanted dopants in GaN and AlN: Lattice sites, annealing behavior, and defect recovery*; J. Appl. Phys., vol. 87, pp. 2149-2157 (2000)
- [RONN01] C. Ronning; *Ion implanted into Gallium Nitride*; Physics Reports, vol. 351, pp. 349-385 (2001)
- [RUSK01] F. Ruske; *Indiumimplantation in Galliumnitrid untersucht mit der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationsmethode*; Diplomarbeit Universität Bonn (2001)
- [SCHA92] G. Schatz, A. Weidinger; *Nukleare Festkörperphysik*; (Teubner Studienbücher) Teubner Stuttgart (1992)
- [SCHU93] M. Schulz-Rojahn; *Aufbau und Test eines PAC-Meßofens und TDPAC-Messungen am System ^{111}In in AgGaS_2* ; Diplomarbeit, Universität Bonn (1993)
- [SIEG65] Ed.K. Siegbahn; *Alpha-, beta- and gamma-ray Spectroscopy*; North-Holland Publ. Comp. Amsterdam (1965)
- [SMUL87] P.J.M. Smulders, D.O. Boerma; *Computer simulation of channeling in single crystals*; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, vol. 29, pp. 471-489 (1987)

- [STEC98] A.J. Steckl, M. Garter, R. Birkhahn, J. Scofield; *Green electroluminescence from Er-doped GaN Schottky barrier diodes*; Phys. Lett., vol. 73, pp. 2450-2452 (1998)
- [STEC99a] A.J. Steckl, J.M. Zavada; *Optoelectronic properties and applications of rare-earth-doped GaN*; MRS Bull., vol. 24, pp. 33-38 (1999)
- [STEC99b] A.J. Steckl, M. Garter, D.S. Lee, J. Heikenfeld, R. Birkhahn; *Blue emission from Tm-doped GaN electroluminescent devices*; Appl. Phys. Lett., vol. 275, pp. 2184-2186 (1999)
- [STEC99c] A.J. Steckl; Private Mitteilungen (1999)
- [STEC00] A.J. Steckl, J. Heikenfeld, M. Garter, R. Birkhahn, D.S. Lee; *Rare earth doped gallium nitride - Light emission from ultraviolet to infrared*; Compound Semiconductor, vol. 6, pp. 48-52 (2000)
- [SIEN01] S. Sienz, J.W. Gerlach, A. Wenzel, B. Rauschenbach, A. Lell, S. Bader, G. Brüderl, A. Weimar, V. Härle; *In-Situ-Messung mechanischer Spannungen während der Ionenimplantation in GaN-Schichten*; Beitrag zur Postersitzung des Fachverbands Dünne Schichten (DS 31.14) im Rahmen der DPG-Frühjahrstagung (2001)
- [STRI97] S. Strite, A. Pelzmann, T. Suski, M. Leszinyński, J. Jun, A. Rockett, M. Kamp, K.J. Ebeling; *Efficient optical activation of ion-implanted Zn acceptors in GaN by annealing under 10 kbar N₂ overpressure*; MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., vol. 2, (1997)
- [TAN95] H.H. Tan, C. Jagadish, J.S. Williams, J. Zou, D.J.H. Cockayne, A. Sikorski; *Ion damage buildup and amorphization processes in Al_xGa_{1-x}As*; J. Appl. Phys., vol. 77, pp. 87-94 (1995)
- [TAN96] H.H. Tan, J.S. Williams, J. Zou, D.J.H. Cockayne, S.J. Pearton, R.A. Stall; *Damage to epitaxial GaN layers by silicon implantation*; Appl. Phys. Lett., vol. 69, pp. 2364-2366 (1996)
- [TULA99] A.A. Tulapurkar, S.N. Mishra, Z. Hossain; *Local magnetism of Ce in CeNi₂B₂C: a PAC study*; Hyperfine Interactions, vol. 120-121, pp. 225-229 (1999)

- [VANT01] A. Vantomme, S.M. Hogg, M.F. Wu, B. Pipeleers, M. Swart, S. Goodman, D. Auret, K. Iakoubovski, G.J. Adriaenssens, K. Jacobs, I. Moerman; *Suppression of rare-earth implantation-induced damage in GaN*; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, vol. 175-177, pp. 148-153 (2001)
- [VIAN87] R. Vianden; *Electric field gradients in metals*; Hyperfine Interactions, vol. 35, pp. 1079-1118 (1987)
- [WAHL00] U. Wahl, A. Vantomme, G. Langouche, J.P. Araujo, J.G. Correia; *Emission channeling studies of Pr in GaN*; J. Appl. Phys., vol. 88, pp. 1319-1324 (2000)
- [WEIN93] A. Weingarten; *Optimierung einer computerunterstützten Temperaturregelung und Test mit Winkelkorrelationsmessungen am System ¹¹¹In:Zn*; Diplomarbeit, Universität Bonn (1993)
- [WICH87] T. Wichert; *Characterization of defect structures by perturbed angular correlation technique*; Characterization of Defects in Materials Symposium., Mater. Res. Soc., pp. 35-51 (1987)
- [WITT85] W. Witthuhn; *Electric field gradients in semiconducting alloys*; Hyperfine Interactions, vol. 24-26, pp. 547-564 (1985)
- [YATE65] M.J.L. Yates; *Finite solid angle corrections*; Appendix 9 in [SIEG65] pp. 1691 (1965)
- [SZE81] S.M. Sze; *Physics of semiconductor devices*; John Wiley & sons, New York (1981)
- [ZIEG77] J.F. Ziegler; *The stopping and ranges of ions in matter*; vol. 4, Pergamon Press, New York (1977)
- [ZIEG85] J.F. Ziegler, J.B. Biersack, U. Littmark; *The stopping and range of ions in solids*; Pergamon Press, New York (1985)
- [ZOLP97a] J.C. Zolper; *Ion implantation in group III-nitride semiconductors: a tool for doping and defect studies*; J. Crystal Growth, vol. 178, pp. 157-167 (1997)
- [ZOLP97b] J.C. Zolper et al.; in [EDGA99] pp. 462-465 (1997)

Veröffentlichungen zu dieser Arbeit

- [1] K. Lorenz, R. Vianden, R. Birkhahn, A.J. Steckl, M.F. da Silva, J.C. Soares, E. Alves;
RBS/channeling study of Er doped GaN films grown by MBE on Si(111);
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B 161-163** (2000) 946

- [2] K. Lorenz, R. Vianden, S.J. Pearton, Cammy R. Abernathy, J.M. Zavada;
Defect trapping and annealing for transition metal implants in group III nitrides;
MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **5S1** (2000)

- [3] K. Lorenz, F. Ruske, R. Vianden;
Annealing behaviour of GaN after implantation with Hafnium and Indium;
phys. stat. sol. **B 228** (2001) 331

- [4] E. Alves, K. Lorenz, R. Vianden, C. Boemare, M.J. Soares, T. Monteiro;
Optical doping of nitrides by ion implantation;
Mod. Phys. Lett. **B 15** (2001) 1281

- [5] T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, R.A. Sa-Ferreira, L.D. Carlos, K. Lorenz, R. Vianden, E. Alves;
Photoluminescence and lattice location of Eu and Pr implanted GaN samples;
Physica **B 308-310** (2001) 22

- [6] J. Bartels, K. Lorenz, F. Ruske, G. Tessema, R. Vianden;
Dopants in semiconductors studied by perturbed angular correlation;
Acta Physica Polonica **A100** (2001) 585

- [7] D. Wruck, K. Lorenz, R. Vianden, B. Reinhold, H.E. Mahnke, J.M. Baranowski, K. Pakula, L. Parthier, F. Henneberger;
Extended x-ray absorption fine structure and photoluminescence study of Er-implanted GaN films;
Semiconductor Science and Technology **16** (2001) L77

- [8] K. Lorenz, F. Ruske, R. Vianden;
Reversible changes in the lattice site structure for In implanted into GaN;
Appl. Phys. Lett. **in press** (2002)

- [9] K. Lorenz, R. Vianden;
Defect recovery in AlN and InN after heavy ion implantation;
phys. stat. sol. **submitted** (2002)

Danksagung

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. R. Vianden, der mir diese Arbeit ermöglicht und mir ein sehr interessantes Arbeitsgebiet erschlossen hat. Danke für die tatkräftige Unterstützung bei experimentellen Problemen und bei der Interpretation der Messergebnisse. Auch für das Ermöglichen der zahlreichen Reisen zu Forschungszwecken, Konferenzen und Schulen sei gedankt.

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

Herzlichen Dank an alle Mitglieder der Arbeitsgruppe. Ich danke Monika, Tanja, Jörn, Christoph, Genene, Malte, Florian, Ronan und den vielen Gästen für eine schöne Zeit, die gute Atmosphäre, die Kollegialität und viele gemeinsame Unternehmungen inner- und außerhalb des Instituts. Monika und Jörn danke ich für die Hilfe in der Anfangsphase dieser Arbeit, beim Erlernen der Techniken zur Probenpräparation und Messung. Ein besonderes Dankeschön gilt Malte und Florian für die gelungene Zusammenarbeit, die nicht nur viele interessante Experimente hervorgebracht sondern auch sehr viel Spaß bereitet hat. Bei Ronan bedanke ich mich für seine stete Hilfsbereitschaft, die Lösung zahlreicher Computerprobleme und das intensive Durchsehen meines Manuskripts.

Ich danke dem Team des Bonner Isotopenseparators, ohne das diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Mein Dank gilt Herrn Dr. Freitag, Herrn Priv. Doz. Dr. Eversheim und ganz besonders Conny und Sigggi, die nicht nur viel Zeit und Kraft in die zahlreichen Implantationen investierten und bei technischen Fragen mit Rat und Tat zur Seite standen, sondern auch für jeden Spaß zu haben sind.

Den vielen Helfern in der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt, am Zyklotron und in den Sekretariaten danke ich von ganzem Herzen. Ebenso allen Mitgliedern des ISKP für ihre Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. J. Soares und Frau Dr. M.F. da Silva danke ich für die Erlaubnis, die Forschungsanlagen des ITN in Portugal zu nutzen und Herrn Dr. Eduardo Alves für die gute Betreuung während der Durchführung und Auswertung der RBS/Channeling-Experimente.

Herrn Prof. Dr. Krost und Herrn Dr. Bläsing von der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg sowie Herrn Dr. Sequeira vom ITN/Portugal danke ich für die XRD-Messungen an meinen Proben und Herrn Cerqueira vom ITN/Portugal für die PIXE-Messung. Herrn Prof. Dr. Bolse vom Institut für Strahlenphysik an der Universität Stuttgart sei gedankt für das Ermöglichen der Elektronenbestrahlung.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die diese Arbeit auf ihre Weise unterstützten und für die notwendige Ablenkung sorgten. Gabi danke ich außerdem für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Meinen Eltern Heide und Hans danke ich dafür, dass sie immer für mich da sind und für die anstrengende Durchsicht meines Manuskripts.

Meinem lieben Freund José danke ich für meine erste NNfit-Stunde, für viele fruchtbare Diskussionen und Tipps sowie für den guten Zuspruch und die Unterstützung in schwierigen Phasen der Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts VI77/3-1. Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) danke ich für die Finanzierung der zwei Forschungsaufenthalte in Portugal (Projekt: 314-INIDA-DR). Der Firma Global Light Industries GmbH, Kamp-Lintfort, Herrn Prof. Dr. Pearton von der University of Florida, Herrn Prof. Dr. Steckl von der University of Cincinnati und Herrn Prof. Dr. Ambacher von der TU München danke ich für die freundliche Bereitstellung von Probenmaterial.

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

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Katharina Lorenz
 Geburtsdatum: 03.01.1974
 Geburtsort: Moskau
 Familienstand: ledig

Schulausbildung

Sept. 1980 - Aug. 1984 Grundschule Unkel
 Aug. 1984 - Juni 1993 Privates Gymnasium der Franziskanerinnen
 Insel Nonnenwerth im Rhein
 19.06.1993 Abschluss Abitur

Hochschulausbildung

Okt. 1993 - Dez. 1998 Studium der Physik an der Rheinischen
 Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
 Dez. 1997 - Dez. 1998 Diplomarbeit in Experimentalphysik am Institut
 für Strahlen- und Kernphysik (ISKP)
 der Universität Bonn bei
 Priv. Doz. Dr. R. Vianden zum Thema:
 Untersuchungen zur Joddiffusion in GaAs
 28. Dez. 1998 Erlangung des Physik-Diploms
 seit Feb. 1999 Promotion in Experimentalphysik am ISKP
 bei Priv. Doz. Dr. R. Vianden

Berufliche Tätigkeiten

Juli 1998 - Dez. 1998 Studentische Hilfskraft im ISKP
 seit Feb. 1999 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im ISKP

Wissenschaftliche Auslandsaufenthalte

Jan.-Juli 1998 Forschungsaufenthalt als Erasmusstudentin
 am „Institut de Physique Nucléaire“
 der Université Claude Bernard in Lyon
 Feb. 1999 Forschungsaufenthalt am ITN
 (Instituto Tecnológico e Nuclear), Sacavém, Portugal
 Sep.-Nov. 2000 Forschungsaufenthalt am ITN, Sacavém, Portugal