

**Untersuchung von N-korrelierten Defekten  
in ZnSe nach Implantation von N**

**Dissertation**

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt

von  
**Nikolaus Marbach**  
aus Trier

Marburg / Lahn 1997

Vom Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation  
angenommen am 27.11.1997

Erstgutachter:	Prof. Dr. H. Ackermann
Zweitgutachter:	Priv.-Doz. Dr. W. Stolz
Tag der mündlichen Prüfung:	04.12.1997

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden der Einbauplatz und das Ausheilverhalten N-korrelierter Punktdefekte in ZnSe mit der  $\beta$ -strahlungsdetektierten Kernresonanz ( $\beta$ -NMR) in undotierten, epitaktisch hergestellten ZnSe-Einkristallen an implantierten, kernspinpolarisierten  $^{12}\text{N}$ -Ionen untersucht.

Ein Teil der implantierten  $^{12}\text{N}$ -Sonden wurde im ZnSe-Kristall auf Gitterplätzen mit kubischer Symmetrie in einem diamagnetischen Ladungszustand durch die Beobachtung einer Larmorresonanz in den  $\beta$ -NMR Spektren nachgewiesen. In ZnSe besitzen die substitutionellen Plätze auf einem der beiden Untergitter und die Zwischengitterplätze mit einer Tetraederumgebung aus Zn bzw. Se Atomen kubische Symmetrie. Als wahrscheinlichster dieser vier Einbauplätze wurde der substitutionelle Platz auf dem Se-Untergitter im einfach negativen Ladungszustand ermittelt. Neben dieser N-Konfiguration, die einen Akzeptor bildet, kann allerdings auch der Zwischengitterplatz mit einer Tetraederumgebung aus Zn im Ladungszustand 3- nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Der Anteil der Sonden auf Einbauplätzen mit kubischer Umgebung zeigt eine starke Abhängigkeit von der Proben temperatur, die sich in einem Anstieg der Amplitude der Larmorresonanzen mit der Temperatur manifestiert. Für Temperaturen  $T < 500$  K sind etwa 8 % der Sonden auf kubischen Plätzen eingebaut. Dieser Anteil steigt für  $T > 500$  K an und erreicht für  $T > 950$  K einen Sättigungswert von ca. 57 %. Neben der kubischen Konfiguration existieren noch mindestens zwei weitere N-Konfigurationen in der Probe, von denen eine durch eine paramagnetische Wechselwirkung depolarisiert wird und sich bei steigender Temperatur vollständig in die kubische Konfiguration umwandelt, während zu der anderen Konfiguration keine weiteren Informationen vorliegen. Der Anstieg des kubischen Anteils, der das Ausheilen aus dem paramagnetischen Anfangszustand widerspiegelt, kann gut durch ein Zweizustandsmodell angepaßt werden, bei dem durch einen thermisch aktivierten Prozeß eine Umwandlung von Sondenkernen aus dem depolarisierenden Zustand in den kubischen Zustand mit einer Aktivierungsenergie von 0.51 eV stattfindet.

Aus dem Vergleich der gemessenen Daten mit bekannten Eigenschaften von N in ZnSe aus der Literatur ergibt sich folgendes Ausheilenszenario: Ein Teil der N-Ionen befindet sich nach der Implantation im Zwischengitter in einem paramagnetischen Ladungszustand und re-kombiniert mit einer Se-Leerstelle zu substitutionellem N im diamagnetischen Ladungszustand, nachdem eine von beiden Spezies zur anderen diffundiert ist. Das Ausheilen beruht dann auf der thermisch aktivierten Überwindung einer Diffusions- oder Rekombinationsbarriere. Dieser thermisch aktivierte Prozeß muß so schnell erfolgen, daß die Rekombination vor der Depolarisation durch die paramagnetische Wechselwirkung stattfindet.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Experimentelle Grundlagen</b>	3
2.1 Erzeugung und Polarisierung von $^{12}\text{N}$	4
2.2 Der Polarisationsnachweis	5
2.3 Verfahren zur Korrektur der apparativen Asymmetrie	7
2.4 Besonderheiten der Methode	8
2.5 Die Proben	9
<b>3. Die Leerstellenverteilung nach der Implantation</b>	12
3.1 Reichweitenverteilung der implantierten N-Ionen	12
3.2 Lokale Leerstellenverteilung	17
<b>4. Defekte in ZnSe</b>	21
4.1 Intrinsische Defekte	21
4.2 N-korrelierte Defekte	24
4.3 Eigenschaften möglicher Defekte in der untersuchten Probe	26
<b>5. Bestimmung des Einbauplatzes von <math>^{12}\text{N}</math></b>	27
5.1 Kernresonanzspektren und die Symmetrie des Einbauplatzes	27
5.2 $\beta$ -NMR-Messungen für $^{12}\text{N}$ auf Plätzen mit kubischer Symmetrie	31
5.3 Suche nach Einbauplätzen mit nichtkubischer Symmetrie	34
<b>6. Ausheilverhalten</b>	37
6.1 Temperaturabhängigkeit des kubischen $^{12}\text{N}$ -Anteils	37
6.2 Kalibrierung der Polarisation	38
6.3 Zweizustandsmodell	44
6.4 Diskussion	50
6.4.1 Paramagnetischer Komplex mit N als einem der Konstituenten	50
6.4.2 N in der Nachbarschaft eines paramagnetischen Defektes	52
6.4.3 Isolierter N im paramagnetischen Ladungszustand	53
<b>Literaturverzeichnis</b>	55

# 1. Einleitung

Die Herstellung von Leuchtdioden (LED) und Laserdioden, die im grünen und blauen Spektralbereich emittieren, ist von großem technischen und kommerziellen Interesse, da sich hierdurch sowohl die Möglichkeit eröffnete, sehr flache Bildschirme herzustellen als auch die Speicherdichte optischer Speichermedien maßgeblich zu erhöhen. Die aussichtsreichsten Materialien zur Herstellung dieser Bauelemente sind zur Zeit der II-VI-Halbleiter ZnSe und der III-V-Halbleiter GaN. Während LED's auf GaN-Basis im Gegensatz zu solchen aus ZnSe bereits kommerziell vertrieben werden, sind ZnSe-Laserdioden bisher hergestellten Laserdioden aus GaN in ihren Betriebsparametern überlegen.

ZnSe ist aufgrund seiner direkten Bandlücke von 2.70 eV bei  $T = 300$  K und seiner sonstigen optischen Eigenschaften gut zur Herstellung von optischen Bauelementen mit einer Emission im blau-grünen Spektralbereich geeignet. Obwohl diese Eigenschaften schon lange bekannt waren, ist ZnSe erst seit 1989 wieder in den Mittelpunkt des Forschungsinteresses getreten, nachdem es möglich wurde, mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) qualitativ hochwertige, p-dotierte epitaktische Schichten abzuscheiden und erste LED's<sup>1,2,3</sup> und Laserdioden<sup>4</sup> herzustellen. Der technischen Anwendung steht jedoch bisher noch die begrenzte Lebensdauer der Laser im Wege. Die bisher längste Lebensdauer wurde bei grünen Laserdioden der Firma Sony mit mehr als 100h im CW-Betrieb bei Zimmertemperatur erreicht.<sup>5</sup>

Seit einigen Jahrzehnten werden schon Untersuchungen an II-VI Halbleitern durchgeführt, aber ein technologischer Durchbruch zum kommerziellen Einsatz scheiterte immer an der schlechten Materialqualität und insbesondere an dem Problem, in diesen Materialien eine ausreichende p- oder n-Dotierung zu erreichen, da sich bis auf CdTe alle II-VI Halbleiter entweder nur gut n- oder gut p-dotieren lassen.<sup>6</sup> ZnTe z. B. kann zwar leicht p-dotiert werden, eine hohe n-Dotierung wurde jedoch bisher nicht erreicht. Im Gegensatz hierzu läßt sich ZnSe insbesondere mit den Halogenen Cl, J und Br gut n-dotieren, während eine ausreichende p-Dotierung bis heute ein ungelöstes Problem darstellt. Nachdem zunächst die Gruppe-V Elemente P und As als aussichtsreiche Akzeptoren untersucht worden waren,<sup>7,8,9</sup> gefolgt von Versuchen mit den Gruppe-I Elementen Li und Na, hat sich schließlich N als das vielversprechendste Element für die p-Dotierung erwiesen. Allerdings wird auch mit N, der beim Einbau auf dem Se-Untergitter einen Akzeptor mit einem Energieniveau 110 meV über der Valenzbandkante ( $E_V$ ) bildet,<sup>10</sup> trotz wesentlich höherer N-Konzentrationen nur eine maximale Löcherkonzentration von ca.  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erreicht.<sup>10,11</sup> Da man zur Kontaktierung von ZnSe auf Schottky-Kontakte angewiesen ist, weil aufgrund der Lage des Leitungs- und Valenzbandes relativ zum Vakuumniveau die Herstellung von ohmschen Kontakten nicht

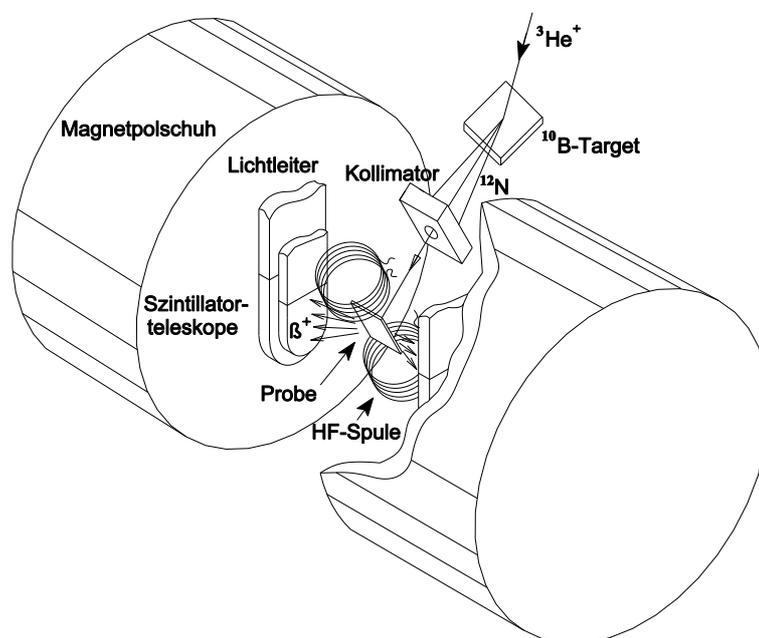
möglich ist, ist man bestrebt eine möglichst hohe Löcherkonzentration im p-dotierten ZnSe zu erreichen, um den für den Laserbetrieb erforderlichen Schwellenstrom möglichst gering zu halten. Ein hohe Strombelastung führt nämlich zu einer Verringerung der Lebensdauer durch Degradation aufgrund einer Erwärmung des gesamten Bauteils.<sup>12,13</sup>

In den 60er und 70er Jahren wurden als Ursache des Kompensationsmechanismus die Bildung von kompensierenden intrinsischen Defekten bei der Herstellung der II-VI-Halbleiter diskutiert, die für die Dotierprobleme in allen diesen Materialien verantwortlich sein sollten.<sup>14</sup> Heute untersucht man dagegen jedes Material und jeden Herstellungsprozess separat, da der frühere Ansatz die auftretende Kompensation nicht erklären konnte. Die Herstellung von ZnSe mittels metallorganischer Dampfphasenepitaxie (MOVPE), einem Verfahren, das sich zur Herstellung epitaktischer III-V Halbleiterschichten bewährt hat, scheitert bei der Herstellung von ZnSe an der Kompensation der Akzeptoren durch H, der bei der Herstellung methodisch bedingt miteingebaut wird,<sup>15,16</sup> so daß sich die Herstellung mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) als das zur Zeit am besten geeignete Verfahren etabliert hat. Die N-Dotierung durch Implantation führt ebenfalls nicht zu niederohmigen p-leitenden Proben, obwohl Akimoto *et al.*<sup>1</sup> bereits 1989 eine blaue LED auf der Basis von N-implantierten MBE-Proben herstellten. Als mögliche Ursachen der Kompensation in N-dotiertem ZnSe werden die Bildung von kompensierenden Donatoren, Passivierung durch interstitiellen N ( $N_i$ ), N-Cluster oder die Bildung von Komplexen mit intrinsischen Defekten und eine begrenzte Löslichkeit von N auf dem Se-Untergitter angeführt. Einen Überblick über diese Modelle geben die Übersichtsartikel von Allen<sup>17</sup>, Prior<sup>18</sup> und Marfaing<sup>19</sup>.

Zur Erklärung der Kompensation sind mikroskopische Informationen über den Einbauplatz und die lokale Umgebung des N im ZnSe von entscheidender Bedeutung, da nur so zwischen den verschiedenen Kompensationsszenarien unterschieden werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird die Bildung von Defekten in ZnSe untersucht, die sich im Zusammenhang mit der p-Dotierung durch N ergeben. Zur Erzeugung und Untersuchung der sich bildenden Defekte wurde das kurzlebige Radioisotop  $^{12}\text{N}$  in epitaktisch hergestellte ZnSe-Einkristalle implantiert. Informationen auf atomarer Skala über den Einbauplatz, die lokale Umgebung und das temperaturabhängige Verhalten des N wurden durch die Methode der  $\beta$ -strahlungsdetektierten Kernresonanz ( $\beta$ -NMR) gewonnen, die in unserer Gruppe schon zur Untersuchung von mikroskopischen Eigenschaften in anderen Halbleitern mehrfach eingesetzt wurde ( $\text{Si}^{20,21,22}$ ,  $\text{GaAs}^{23}$ ,  $\text{ZnSe}^{24}$ ). Im Rahmen dieser Arbeit wurden undotierte ZnSe-Proben verwendet, um das Verhalten von Schichten mit einer niedrigen N-Konzentration zu untersuchen und eine Basis für weitergehende Arbeiten an N-vordotierten Proben zu legen.

## 2. Experimentelle Grundlagen

Die  $\beta$ -NMR-Technik, die kurz nach der Entdeckung der Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung durch Wu *et al.*<sup>25</sup> durch Connor<sup>26</sup> als Methode zur Bestimmung von Kernmomenten eingeführt wurde, benutzt zum Nachweis der Kernspinpolarisation die Asymmetrie des  $\beta$ -Zerfalls der Sondenkerne. Eine ausführliche Darstellung der Methode und ihrer Varianten findet sich bei Ackermann *et al.*<sup>27</sup> und ihre Anwendung auf Halbleiter wird in Ittermann *et al.*<sup>28</sup> diskutiert. In der vorliegenden Untersuchung wurde die von Sugimoto *et al.*<sup>29</sup> etablierte Beschleuniger- $\beta$ -NMR eingesetzt, bei der die Sondenkerne in einer durch hochenergetische Ionen induzierten Kernreaktion erzeugt und durch Rückstoßimplantation in die Probe eingebracht werden. In der Probe wechselwirken die Kerne dann mit inneren und von außen angelegten Feldern (statisches Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  und Hochfrequenzfeld  $\mathbf{B}_1$ ), bevor die Restpolarisation durch die Asymmetrie der  $\beta$ -Zerfallsstrahlung detektiert wird. Das statische Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  dient als Quantisierungsachse des Kernspins und  $\mathbf{B}_1$  wird zum Abbau der Kernspinpolarisation in der NMR verwendet. Der prinzipielle Aufbau des Experimentes ist in Abb. 2.1 dargestellt.



**Abb. 2.1**  
Prinzip des Experimentaufbaus

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen wurden am  $\beta$ -NMR-Spektrometer des Ionenstrahllabors (ISL) im Hahn-Meitner-Instituts (HMI) in Berlin durchgeführt. Eine allgemeine Beschreibung des Spektrometers am ISL findet sich im HMI-Jahresbericht<sup>30</sup>, die verwendete Experimentkammer und der  $\beta$ -Strahlungsnachweisbereich werden in Welker<sup>24</sup> beschrieben, genauere Angaben zum Target- und zum Probenbereich sind in Mai<sup>31</sup> enthalten.

### 2.1 Erzeugung und Polarisierung von $^{12}\text{N}$

Die in dieser Arbeit ausschließlich verwendete Sonde  $^{12}\text{N}$  ist ein  $\beta^+$ -Strahler mit einer Lebensdauer  $\tau_{\beta} = 15.9$  ms, einem Kernspin  $I = 1$  und einer maximalen Energie der emittierten Positronen von  $E_{\beta\text{max}} = 16.4$  MeV.  $^{12}\text{N}$  wird durch Beschuß eines Targets aus  $^{10}\text{B}$  (Anreicherungsgrad 80 %, Schichtdicke ca.  $80 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), das auf ein Ta-Blech aufgedampft wurde, mit einem 3.0 MeV  $^3\text{He}$ -Strahl mittels der Kernreaktion  $^{10}\text{B}(^3\text{He},n)^{12}\text{N}$  erzeugt. Die  $^{12}\text{N}$ -Kerne verlassen das Target dann unter einem Winkel  $\phi \leq 43^\circ$  zur Strahlachse und mit einer kinetischen Energie  $E_{\text{impl}} \leq 1.81$  MeV.<sup>32</sup> Durch die Kernreaktion ergibt sich eine Kernspinpolarisation der Reaktionsprodukte senkrecht zu der von Strahlachse und Rückstoßrichtung aufgespannten Ebene, die aber erst durch das Ausblenden einer festen Rückstoßrichtung genutzt werden kann, da die Integration über alle Rückstoßrichtungen keine Polarisation liefert.

Die Größe der Polarisation hängt stark von der Einschußenergie des Heliums und vom Ausblendwinkel ab. Für die obige Reaktion erhält man eine maximale Kernspinpolarisation von 22 - 25 % für eine Heliumenergie  $E_{\text{He}} = 3.0$  MeV und einen Ausblendwinkel  $\phi = 17\text{-}25^\circ$ .<sup>33,34</sup>

Die Reaktionskinematik und verschiedene Weglängen des  $^{12}\text{N}$  beim Verlassen des Targets aufgrund unterschiedlicher Reaktionstiefen führen dazu, daß die ausgeblendeten Rückstoßkerne kinetische Energien zwischen 0 und 1.81 MeV besitzen. Diese Energieverteilung ist durchaus erwünscht, da sie zu einem annähernd homogenen Implantationsprofil der  $^{12}\text{N}$ -Kerne innerhalb der Probe bis zur maximalen Eindringtiefe von  $2 \mu\text{m}$  führt (s. Kap. 3.1).

Ein besonderes Problem der Erzeugung des  $^{12}\text{N}$  mittels dieser Kernreaktion liegt in der gleichzeitigen Produktion von  $^{11}\text{C}$  und  $^{14}\text{O}$  mit hohen Wirkungsquerschnitten in den Konkurrenzreaktionen  $^{10}\text{B}(^3\text{He},d)^{11}\text{C}$  und  $^{12}\text{C}(^3\text{He},n)^{14}\text{O}$ .<sup>35</sup> Die  $^{11}\text{C}$ -Produktion kann zwar nicht verhindert werden, da ihr Ausgangsprodukt ebenfalls  $^{10}\text{B}$  ist, aber wegen der niedri-

geren Maximalenergie der Zerfallspositronen können deren Signale elektronisch von denen des  $^{12}\text{N}$  diskriminiert werden.  $^{14}\text{O}$  entsteht dagegen aus der Reaktion des  $^3\text{He}$  mit  $^{12}\text{C}$ , der sich aus dem Restgas auf dem Target abscheidet, und kann wegen höherer Zerfallsenergien der Positronen nicht diskriminiert werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß sich der Untergrund auf 10 % begrenzen läßt, wenn das Target nicht wie ursprünglich vorgesehen gekühlt wird, sondern thermisch isoliert gegen die Umgebung befestigt und so durch den  $^3\text{He}$ -Strahl auf hohen Temperaturen gehalten wird.

Mit den zur Zeit am ISL zur Verfügung stehenden  $^3\text{He}^+$ -Strahlströmen von 8 - 10  $\mu\text{A}$  werden mit dem verwendeten Targetaufbau  $\beta$ -Zählraten von ca. 600 - 800  $\text{s}^{-1}$  erreicht, was eine Gleichgewichtskonzentration von  $[^{12}\text{N}] = 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  in der Probe ergibt.

### 2.2 Der Polarisationsnachweis

Die Winkelverteilung  $W(\delta)$  der  $\beta$ -Zerfallselektronen eines polarisierten Kernspinensembles ist nach Wu<sup>36</sup> gegeben durch

$$W(\delta) = 1 + \frac{\bar{v}}{c} A f_1 \cos(\delta) , \quad (2.1)$$

mit  $\delta$ : Winkel zwischen Elektronenimpuls und Polarisation,  
 $\bar{v}$ : mittlere Positronengeschwindigkeit,  
 $c$ : Lichtgeschwindigkeit,  
 $A$ : Asymmetriefaktor des  $\beta$ -Zerfalls ( $A = +1$  für  $^{12}\text{N}$ ),  
 $f_1$ : dipolare Kernspinpolarisation.

Die  $\beta$ -Asymmetrie  $a_\beta$  ist dann definiert als

$$a_\beta = \frac{W(0^\circ) - W(180^\circ)}{W(0^\circ) + W(180^\circ)} = \frac{\bar{v}}{c} A f_1 . \quad (2.2)$$

Die experimentelle Meßgröße ist die Zahl  $Z$  der unter  $\delta \approx 0^\circ$  und  $\delta \approx 180^\circ$  emittierten

Zerfallspositronen, die mit zwei Szintillatorteleskopen gemessen wird, die an den Stirnflächen der Polschuhe des NMR-Magneten angebracht sind. Hieraus ergibt sich die experimentelle Asymmetrie  $a$  zu

$$a = \frac{Z_N - Z_S}{Z_N + Z_S}, \quad (2.3)$$

mit  $Z_N$ : Zahl der im Zähler Nord ( $\delta = 0^\circ$ ) nachgewiesenen Positronen,  
 $Z_S$ : Zahl der im Zähler Süd ( $\delta = 180^\circ$ ) nachgewiesenen Positronen.

Für  $a$  gilt nach der Korrektur der apparativen Asymmetrie, die durch zeitliche Schwankungen der Strahlage des Primärstrahls und durch unterschiedliche Ansprechwahrscheinlichkeiten des Zählsystems verursacht wird,

$$a \sim a_\beta \sim f_1. \quad (2.4)$$

Im weiteren wird nicht mehr zwischen Asymmetrie und Polarisation unterschieden, da unsere Meßgröße  $a$  direkt proportional zu der in der Kernreaktion erzeugten dipolaren Kernspinpolarisation  $f_1$  ist.

Da die Polarisation durch Relaxationsprozesse in der Probe abgebaut werden kann, wurden zeitabhängige Messungen der Polarisation zur Bestimmung der diesen Prozeß beschreibenden Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  durchgeführt. In diesen Messungen wird eine andere Definition für die experimentelle Asymmetrie verwendet, um die durch andere Kernreaktionen hervorgerufene Untergrundzählrate zu eliminieren. Die Asymmetrie  $a^*$  ist definiert als

$$a^* = (Z_N^{HF} - Z_N^0 - Z_S^{HF} + Z_S^0) \exp(t / \tau_\beta), \quad (2.5)$$

mit  $Z_N^{HF}$ : Zahl der im Zähler Nord bei HF-Einstrahlung nachgewiesenen Positronen,  
 $Z_N^0$ : Zahl der im Zähler Nord ohne HF-Einstrahlung nachgewiesenen Positronen.  
 $Z_S^{HF}$ : Zahl der im Zähler Süd bei HF-Einstrahlung nachgewiesenen Positronen,  
 $Z_S^0$ : Zahl der im Zähler Süd ohne HF-Einstrahlung nachgewiesenen Positronen.

Für die Zeitabhängigkeit der Polarisierung gilt dann

$$a^*(t) = a^*(0) \exp(-t / T_1) , \quad (2.6)$$

mit  $a^*(t)$ : zeitabhängige Asymmetrie,

$a^*(0)$ : Anfangsasymmetrie zum Zeitpunkt  $t = 0$ .

In allen anderen Messungen wurde die über die  $^{12}\text{N}$ -Lebensdauer gemittelte Gleichgewichtsasymmetrie  $\bar{a}$  nachgewiesen, für die im Fall kontinuierlicher Aktivierung gilt:

$$\bar{a} = \frac{1}{\tau_\beta} \int_0^\infty a(0) \exp(-t / T_1) \exp(-t / \tau_\beta) dt = \frac{a(0)}{1 + (\tau_\beta / T_1)} , \quad (2.7)$$

mit  $a(0)$ : Anfangsasymmetrie zum Zeitpunkt  $t = 0$ .

### 2.3 Verfahren zur Korrektur der apparativen Asymmetrie

Die gemessene Asymmetrie enthält zunächst auch die apparative Asymmetrie, die jedoch in vielen Messungen störend ist, da sie durch zeitliche Schwankungen den Nachweis schwacher Signale erschweren oder sogar unmöglich machen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Korrektur der apparativen Asymmetrie ein Hochfrequenzreferenzverfahren angewendet, bei dem periodisch die eingestrahlte Hochfrequenz (HF) ein- und und ausgeschaltet wird (typische Periode: 2 s), und sowohl die bei ausgeschalteter HF gemessene Gesamtasymmetrie, als auch die bei eingeschalteter HF gemessene Restasymmetrie, gespeichert werden. Durch die Bildung der Differenz der beiden Asymmetrien werden dann die apparative Asymmetrie und alle langsamen Fluktuationen ( $t > 2$  s) apparativer Größen eliminiert.

Ein anderes Korrekturverfahren, bei dem die Polarisationsrichtung in jedem zweiten Meßdurchlauf durch geeignete HF-Einstrahlung ('adiabatic fast passage' (AFP)<sup>37</sup>) umgekehrt, und die korrigierte Asymmetrie aus den Einzelmessungen durch Differenzbildung bestimmt

wird, konnte nicht eingesetzt werden, da aufgrund der kurzen Lebensdauer des  $^{12}\text{N}$  die erforderliche HF-Feldstärke mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau nicht erreicht werden konnte.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Amplitude von Resonanzen wird eine Erweiterung des HF-Referenzverfahren verwendet, bei dem die HF auf die Resonanzfrequenz gesetzt und mit einem Hub frequenzmoduliert wird, der sicherstellt, daß alle resonanten Kerne depolarisiert werden, während die Temperatur der Probe gleichmäßig variiert wird (typische Temperaturvariation:  $dT / dt = 0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Um eine bessere statistische Mittelung zu erhalten, wird innerhalb einer Messung der zu untersuchende Temperaturbereich mehrmals in auf- und absteigender Richtung durchlaufen. Aus dem Vergleich der einzelnen Temperaturdurchläufe kann dann auch der Einfluß von Fluktuationen auf die absoluten Größen Gesamtasymmetrie und Restasymmetrie abgeschätzt werden.

### 2.4 Besonderheiten der Methode

Da die  $\beta$ -NMR bestimmte spezifische Merkmale aufweist, die für das Verständnis der Messungen und einiger auftretender Probleme essentiell sind, sollen die Besonderheiten der Methode hier kurz zusammengefaßt werden:

#### ☞ Strahlenschäden durch die Implantation

Die Implantation des  $^{12}\text{N}$ , die mit Energien von bis zu 1.81 MeV erfolgt, erzeugt eine gewisse Zahl intrinsischer Fehlstellen, mit denen die N-Ionen wechselwirken können, und deren thermische Stabilität und lokale Verteilung maßgeblichen Einfluß auf den Einbauplatz und das Ausheilverhalten der N-Ionen haben können.

#### ☞ nur diamagnetische $^{12}\text{N}$ -Ionen detektierbar

Die Sondenkerne können nur dann nachgewiesen werden, wenn sie sich nach der Implantation in einem diamagnetischen Ladungszustand befinden, denn nur dann kann eine sehr schnelle Depolarisation durch die Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen verhindert werden.

#### ☞ niedrige $^{12}\text{N}$ -Konzentration

Im Probenvolumen sind aufgrund der niedrigen Produktionsrate nur ca. 100 Sondenkerne gleichzeitig vorhanden ( $[^{12}\text{N}] = 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ). Dadurch kann eine Wechselwirkung sowohl der Sonden untereinander, als auch der verschiedenen Defektkaskaden, ausge-

geschlossen werden. Aufgrund der niedrigen Bestrahlungsdosis kann außerdem der Einfluß des aus dem  $\beta$ -Zerfalls des  $^{12}\text{N}$  entstehenden  $^{12}\text{C}$  vernachlässigt werden, da pro Meßtag lediglich  $5 \times 10^8$  C-Atome gebildet werden.

### ☞ hohe Polarisation

Die Erzeugung der Polarisation aus der Kernreaktion liefert für  $a$  Werte von ca. 20 %, die unabhängig von der thermischen Gleichgewichtspolarisation und der Stärke des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  sind.

### ☞ 'in beam'-Methode

Implantations-, Ausheil- und Meßtemperatur stimmen überein, da aufgrund der kurzen Sondenlebensdauer keine Probenmanipulationen zwischen Implantation und Messung möglich sind. Das Ausheilen bezeichnet normalerweise eine Temperaturbehandlung zum Beseitigen von Defekten nach der Implantation und findet in Zeiträumen von mehreren Sekunden bis ca. 15 min statt. In diesem Experiment werden dagegen temperaturabhängige Prozesse nur dann beobachtet, wenn sie in der Lebensdauer des  $^{12}\text{N}$  ablaufen. Daraus folgt sofort, daß zur Beobachtung eines temperaturabhängigen Prozesses in der  $\beta$ -NMR höhere Temperaturen als bei normalen Ausheilexperimenten erforderlich sind.

Das Zeitfenster  $T_{\text{WW}}$  für Wechselwirkungen der Sonde mit ihrer Umgebung wird ebenfalls durch deren Lebensdauer auf  $0.1 \cdot \tau_{\beta} \leq T_{\text{WW}} \leq 10 \cdot \tau_{\beta}$  begrenzt.

## 2.5 Die Proben

Die verwendete Probe ist ein epitaktisch gewachsener ZnSe-Einkristall der von H. Wenisch (AG Prof. Hommel, Physikalisches Institut der Universität Würzburg) mittels MBE auf einem p-dotierten GaAs:Zn Substrat hergestellt wurde. Auf dem 350  $\mu\text{m}$  dicken Substrat wurde zunächst eine 200 nm dicke GaAs-Pufferschicht aufgewachsen bevor die 2.9  $\mu\text{m}$  dicke ZnSe-Schicht abgeschieden wurde. Aufgrund ihrer Dicke ist die Probe relaxiert, denn Verspannungen aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen GaAs-Substrat und ZnSe-Schicht werden für Probendicken  $> 1500 \text{ \AA}$  durch die Bildung von Versetzungen abgebaut. Beim Wachstum des ZnSe wurde ein Zn/Se-Verhältnis ('beam equivalent pressure' (BPE)) von 0.34 benutzt, das eine stöchiometrische, nominell undotierte Schicht liefert, deren Fermi-Energie  $E_F$  in der Mitte der Bandlücke liegt. Zur Charakterisierung der Probe wurde eine Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt, die eine für heteroepitaktische Proben typische Linienbreite des (004)-Bragg-Reflexes von 142 " ergab.<sup>38</sup>

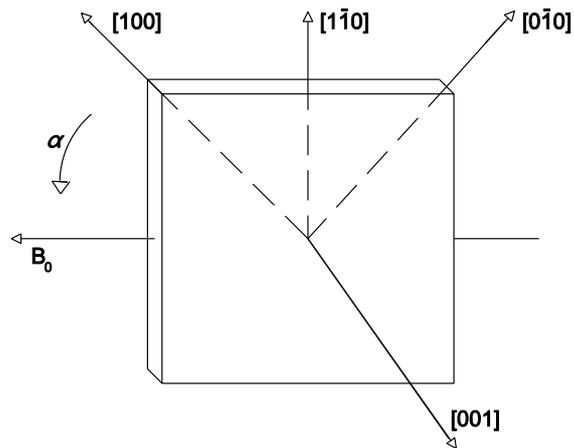
## 2.5 Die Proben

Die Probe, deren große Fläche eine (001)-Fläche ist, hat eine Größe von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  und ist auf einer Drehdurchführung so montiert, daß die Drehachse mit der Oberflächennormalen zusammenfällt und senkrecht zum äußeren Magnetfeld steht. Dadurch liegt  $\mathbf{B}_0$  immer in einer (001)-Ebene und die Probenorientierung ergibt sich aus Abb. 2.2. Die genaue Orientierung der Probe auf dem Halter wurde durch Laue-Aufnahmen im montierten Zustand verifiziert.

Da die Messungen bei Temperaturen bis zu 950 K durchgeführt wurden, muß die thermische Stabilität der Proben beachtet werden, da beim Ausheizen von ZnSe die Gefahr des Ausgasens der Konstituenten aufgrund ihres hohen Dampfdruckes und die dadurch verursachte Entstehung von intrinsischen Fehlstellen besteht. Eine thermische Zersetzung der Proben wurde von Shin *et al.*<sup>39</sup> zwar erst bei 1050 °C festgestellt, aber Chen *et al.*<sup>40</sup> haben beim Ausheilen bei

600 °C mittels 'Rapid Thermal Annealing' (RTA) die Eindiffusion von Zink-Leerstellen ( $V_{\text{Zn}}$ ) von der Oberfläche nachgewiesen. Deneuille *et al.*<sup>41</sup> haben in N-implantierten und unter Zn-Überdruck mittels RTA getemperten Proben mit Raman-Spektroskopie Gitterverspannungen beobachtet, die der thermischen Bildung von  $V_{\text{Zn}}$  zugeschrieben werden. Um ein Ausgasen sicher zu verhindern, wurden die großen Oberflächen der Probe von Dr. J. Sacher, Sacher Lasertechnik Marburg, mit einer ca. 25 nm dicken  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schutzschicht mittels Plasmadeposition beschichtet, wobei ein Ausgasen während dieses Präparations-schrittes durch das Kühlen der Probe verhindert wurde. Diese Art der Probenversiegelung, die in III-V-Halbleitern ein Standardverfahren ist<sup>42</sup>, wird von Georgobiani *et al.*<sup>43</sup> auch für II-VI-Halbleiter angegeben. In unserer Gruppe wurde dieses Verfahren schon zur Abdeckung von GaAs- und ZnSe-Volumeneinkristallen eingesetzt und für GaAs wurde in vergleichenden Messungen gezeigt, daß die Deckschicht keinen Einfluß auf das Meßergebnis hat.<sup>23,24</sup>

Bei hohen Probentemperaturen muß außerdem die Möglichkeit der Interdiffusion an der Grenzschicht zwischen ZnSe und GaAs beachtet werden. Geurts *et al.*<sup>44</sup> haben nach einem Ausheilen von 20 s bei 900 °C in Infrarotreflektionsspektren eine hoch p-dotierte Schicht im GaAs an der Grenzfläche zum ZnSe beobachtet. Dieser sich 1.2  $\mu\text{m}$  in das GaAs er-



**Abb. 2.2**  
Orientierung der epitaktischen Probe,  $\alpha = \angle (\mathbf{B}_0, [100])$

streckende Bereich wird durch das Eindiffundieren von Zn in das GaAs-Substrat erklärt, da Zn einen hohen Diffusionskoeffizienten in GaAs besitzt<sup>45</sup> und in diesem einen Akzeptor bildet. In den hier durchgeführten Messungen tritt diese Diffusion wahrscheinlich ebenfalls auf, da die Proben zwar nicht bis auf 900 °C aufgeheizt wurden, aber dafür nicht nur einige Sekunden, sondern kumuliert einige Stunden bei Temperaturen über 800 K vermessen wurden. Diese Interdiffusion sollte allerdings die Messungen nicht beeinflussen, da sich zum einen die dotierte Schicht im GaAs bildet und zum anderen die sich möglicherweise an der Grenzschicht im ZnSe bildende Schicht mit Zn-Leerstellen einen Abstand von ca. 1 µm vom N-Implantationsbereich besitzt und diesen nicht beeinflussen sollte.

Neben epitaktisch hergestellten Proben wurde auch ein ZnSe-Volumeneinkristall zu Vergleichszwecken verwendet. Es handelt sich hierbei um einen über chemischen Transport aus der Gasphase gezogenen Einkristall, der von der Firma Crystal GmbH, Berlin erworben wurde. Der 10 x 10 mm<sup>2</sup> große und ca. 1.3 mm dicke Kristall besitzt eine (110)-Oberfläche und wurde drehbar so montiert, daß  $\mathbf{B}_0$  immer in einer (110)-Ebene lag (vgl. auch Abb. 2.2). Die Probe war, wie die epitaktische Schicht, mit einer 25 nm dicken Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht belegt worden, um ein Ausgasen der Konstituenten zu verhindern.

Zur Kalibration der Polarisation wurde außerdem noch ein runder Cu-Einkristall mit einem Durchmesser von 12 mm und einer (110)-Oberfläche verwendet, der ebenfalls entsprechend Abb. 2.2 so montiert wurde, daß beim Drehen des Kristalls  $\mathbf{B}_0$  immer in der (110)-Ebene liegt.

## 3. Die Leerstellenverteilung nach der Implantation

In unserem Experiment werden durch die Implantation der N-Ionen zusätzliche intrinsische Defekte erzeugt, so daß die lokale Defektkonzentration in der Umgebung jedes N-Ions nicht mehr nur durch die bereits in der Probe enthaltenen Defekte bestimmt wird. Um eine Abschätzung der lokalen Leerstellenkonzentration zu gewinnen, wurde deshalb die Implantation mit einer Monte-Carlo-Simulation auf dem Computer simuliert.

Es wurde das auf Biersack und Haggmark<sup>46</sup> zurückgehende Simulationsprogramm 'TRIM' (Transport of Ions in Matter) in einer von Ziegler weiterentwickelten und unter dem Namen 'SRIM' (Stopping and Range of Ions in Matter) als Public Domain Programm vertriebenen Version benutzt.<sup>47</sup>

Dieses Programm simuliert jeweils ein Implantationsereignis in dem es, von einer amorphen Materialmatrix bestehend aus zufällig verteilten Zn- und Se-Atomen ausgehend, den elektronischen und nuklearen Energieverlust des implantierten Ions berechnet. Eine ausführliche Beschreibung der zugrundegelegten Wechselwirkungspotentiale und des verwendeten Algorithmus findet sich in Ziegler, Biersack, Littmark.<sup>48</sup> Als Ergebnis der Simulation erhält man die Reichweite des Ions, die dreidimensionale Darstellung aller Stoßpositionen des implantierten Ions in der Probe und die Kaskaden, die durch einen Primärstoß des N-Ions angestoßen werden. Man erhält also neben der Ruheposition des N-Ions auch die Positionen aller erzeugten Leerstellen und Ersetzungsstöße und somit Informationen über die gesamte Implantationskaskade. Außerdem enthalten die Ausgabedaten Informationen über den elektronischen und phononischen Energieverlust sowie den Energieverlust durch Stöße. Als Eingangsparameter müssen neben den Materialparametern die Art und Energie des implantierten Ions und die Versetzungsenergie der Atome des Probenmaterials angegeben werden. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, müssen dann mehrere einzelne Implantationsereignisse simuliert und zusammengefaßt werden.

### 3.1 Reichweitenverteilung der implantierten N-Ionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die, insbesondere im Bereich der Datenausgabe weiterentwickelte, Version 97.06 des Programmes SRIM-97 verwendet, um 100 Implantationsereignisse für die in Tab. 4.1 angegebenen Eingangsparameter zu simulieren. Da die Reichweitenergebnisse für 100 und für 1000 Implantationsereignisse nur sehr geringe Abweichungen voneinander zeigen, wurden nur 100 Ereignisse weiter ausgewertet, um zu

### 3. Die Leerstellenverteilung nach der Implantation

---

große Datenmengen zu vermeiden.

<b>Eingangsparameter für die Monte-Carlo-Simulation</b>							
Target				Ion			
Material	Dichte g / cm <sup>3</sup>	Dicke µm	Versetzungs- energie / eV	Element	Masse au	Energie MeV	Anzahl
ZnSe	5.27	2.9	15	N	12	1.81	100

**Tab. 3.1**

Eingangsparameter für die mit dem Programm SRIM-97 durchgeführte Monte-Carlo-Simulation der Implantation. Bei der Versetzungsenergie handelt es sich um die mittlere Energie, die aufgebracht werden muß, um ein Zn- oder Se-Atom von seinem regulären Gitterplatz zu entfernen.

Zunächst wurde die maximale projizierte Reichweite  $R_p$ ,

$$R_p = \sum_i \frac{x_i}{N}, \quad (3.1)$$

mit  $x_i$  : Projektion der Endposition des Ions auf die x-Achse (Einschußrichtung),  
 $N$  : Zahl der implantierten Ionen,

der implantierten N-Ionen für deren maximale Implantationsenergie von 1.81 MeV berechnet. Neben der Reichweite selbst wurde auch deren Verteilung  $\sigma$  (Straggling) bestimmt,

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - R_p)^2}{N}}, \quad (3.2)$$

die darauf beruht, daß der Energieverlust aufgrund statistischer Fluktuationen in der Zahl der Kollisionen einer statistischen Verteilung unterliegt. Neben dieser longitudinalen Aufweitung entsteht auch eine transversale Aufweitung  $R_r$  des Strahles,

$$R_r = \frac{\sum_i r_i}{N}, \quad (3.3)$$

mit  $r_i$  : radiale Projektion der Endposition des Ions,  
 $N$  : Zahl der implantierten Ionen,

da auf die Ionen durch die Stöße mit den Targetatomen im allgemeinen auch eine transversale Impulskomponente übertragen wird. Für das Stragglings  $\sigma_r$  der radialen Reichweite  $R_r$  gilt

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{\sum_i (r_i^2 - R_r^2)}{N}}. \quad (3.4)$$

Aus der Simulation erhält man eine Reichweite  $R_p = 1.694 \mu\text{m}$  mit einem longitudinalen Stragglings  $\sigma = 0.191 \mu\text{m}$  und eine radiale Ausbreitung  $R_r = 0.414 \mu\text{m}$  mit einem Stragglings  $\sigma_r = 0.216 \mu\text{m}$ .

Bei den anschließenden Untersuchungen wurde dann nur noch mit 400 keV Implantationsenergie gerechnet, um eine höhere Ortsauflösung der Ionen- und Leerstellenpositionen zu erreichen, was mit der vorliegenden Programmversion nur für eine Eindringtiefe von weniger als  $1 \mu\text{m}$  möglich war. Da allerdings nur der Endbereich der Implantationskaskade, an dem das N-Ion zur Ruhe kommt, von Interesse ist, stellt dieses keine wirkliche Einschränkung dar und führt auch nicht zur Verfälschung der extrahierten Ergebnisse.

Als erstes wurde die Implantationsspur der N-Ionen genauer untersucht, um zu bestimmen wie die Bewegung bei geringen Restenergien abläuft. Abb. 3.1 zeigt den Verlauf der Implantationsspur eines N-Ions und in Abb. 3.2 sind die Ionenpositionen für die letzten a) fünf, b) dreißig und c) hundert Stöße für 100 implantierte Ionen dargestellt. Man erkennt, daß sich für a) und b) eine ungerichtete Bewegung, die durch einen 'random walk' beschrieben werden kann, ergibt, während für die letzten hundert Stöße eine eindeutige Vorzugsrichtung in Richtung des Einschusses zu erkennen ist. Betrachtet man nur die letzten fünf Stöße, so findet die gesamte Bewegung in einer Wolke mit einem mittleren Radius von ca.  $40 \text{ \AA}$  statt. Der Energieverlust der nicht auf Versetzungsstöße zurückgeht, also elektronischer und phononischer Energieverlust, nimmt einen konstanten Wert von ca.  $2 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$  an,

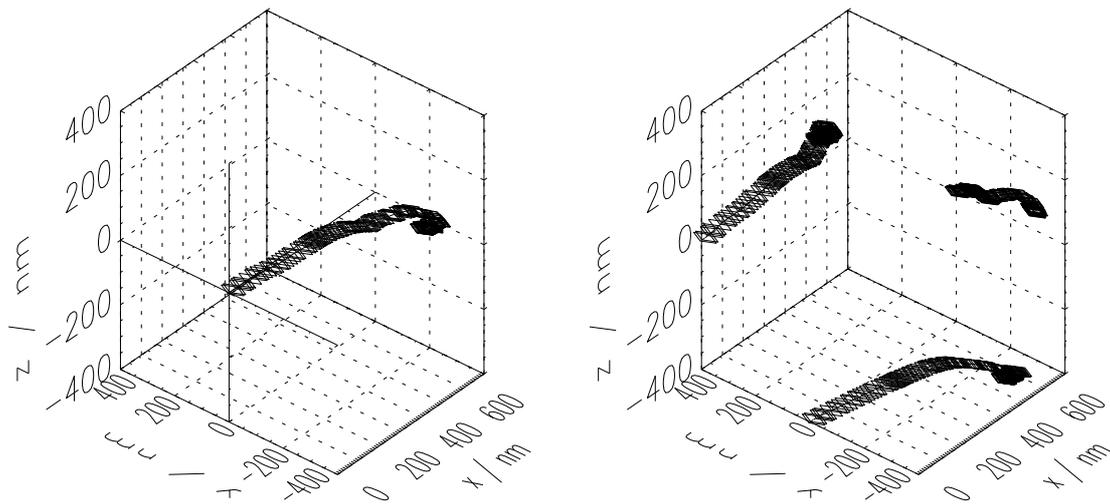
### 3. Die Leerstellenverteilung nach der Implantation

wenn man ihn auf den Abstand zweier aufeinanderfolgender Stöße normiert. Um nun abzuschätzen, wie weit sich das implantierte Ion noch von seiner letzten Stoßposition aufgrund seiner Restenergie entfernt, wird angenommen, daß der Verlust dieser Energie, der nur auf elektronischem und phononischem Wege erfolgt, mit  $2 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$  abläuft. Geht man nun von einem 'random walk' der N-Ionen durch das ZnSe-Kristallgitter aus, so ergibt sich mit einem nächsten Nachbarabstand  $d_{NN} = 2.45 \text{ Å}$  und einer mittleren Restenergie von  $57 \text{ eV}$ , die sich aus den Simulationsdaten extrahieren läßt, die Zahl der Sprünge  $n_N$ , die die N-Ionen benötigen, um diese Restenergie an das Gitter abzugeben, ein Wert von  $n_N = 11.6$ . Mit der Annahme, daß für den zurückgelegten Weg beim 'random walk' gilt,

$$\bar{d} = \sqrt{n_N} \cdot d_{NN} , \quad (3.5)$$

mit  $\bar{d}$ : mittlerer zurückgelegter Weg beim 'random walk' für gegebene Sprungzahl,  
 $n_N$ : Zahl der Sprünge des N,  
 $d_{NN}$ : nächster Nachbarabstand im ZnSe,

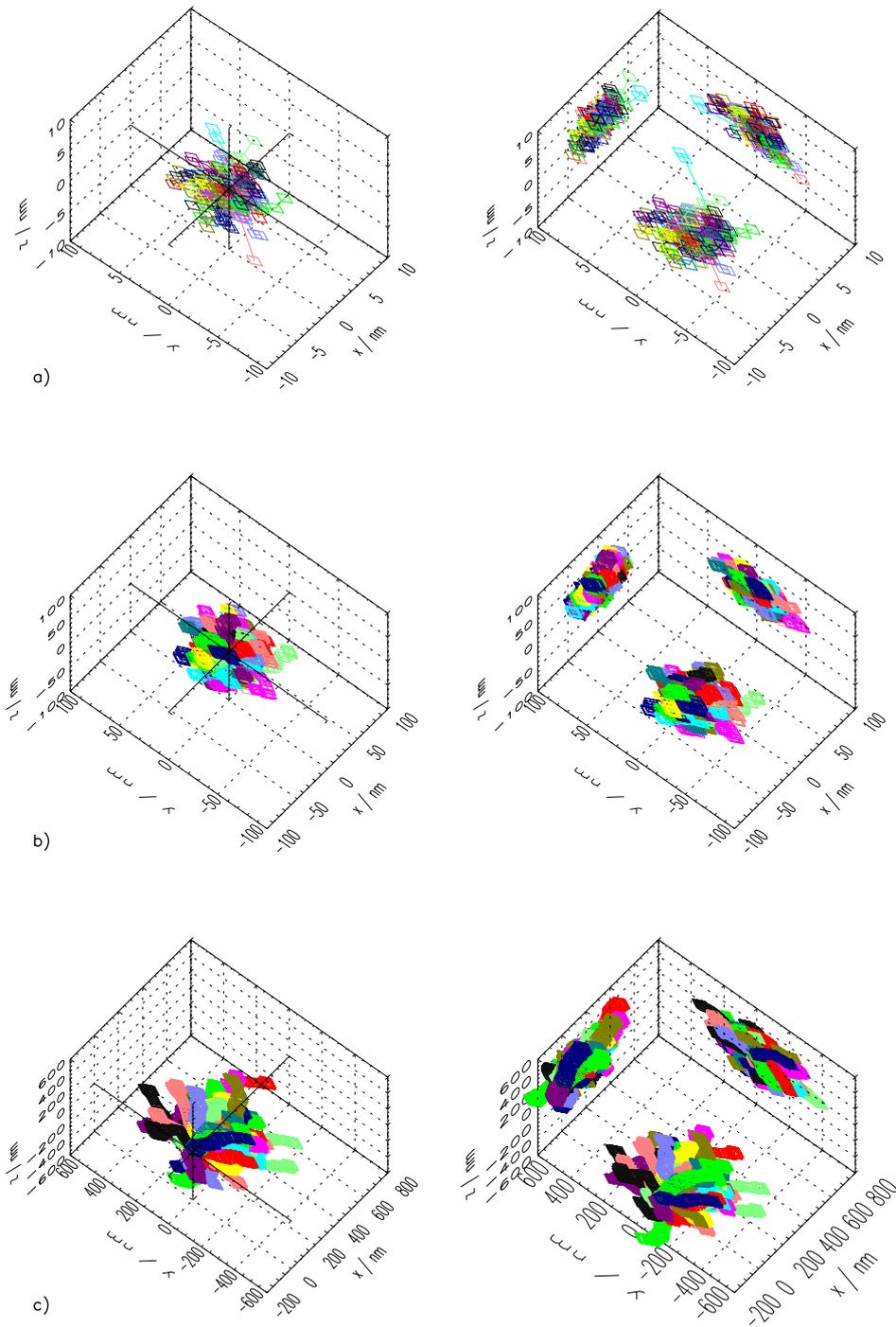
liegt die Ruheposition des Ions dann ca.  $8.5 \text{ Å}$  von der letzten Stoßposition entfernt.



**Abb. 3.1**

Räumliche Darstellung (links) und Projektion auf die Koordinatenebenen (rechts) der Implantationsspur eines N-Ions. Die einzelnen Punkte markieren die Positionen von Stößen des N mit einem Zn- oder Se-Atom. Man erkennt an der Bildung einer kleinen Wolke am Ende der Implantationsspur, daß der N dort auf kleinem Raum eine vergleichsweise große Zahl von Stößen ausführt.

### 3.1 Reichweitenverteilung der implantierten N-Ionen



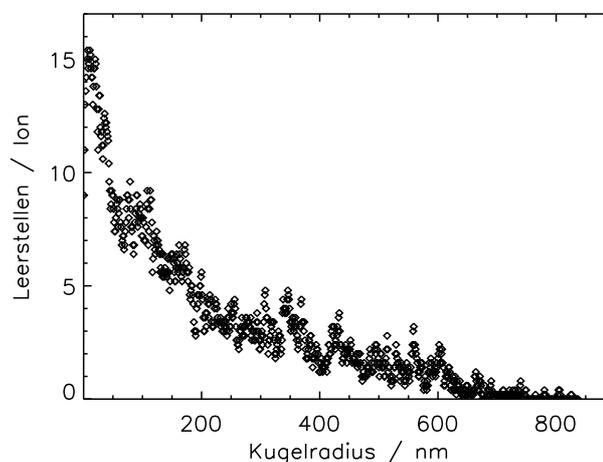
**Abb. 3.2**

Ergebnisse der Simulation der N-Implantation in ZnSe. Es sind ausgehend von der letzten Stoßposition, die auf die Koordinaten (0,0,0) normiert wurde, die Positionen der letzten a) 5, b) 30 und c) 100 Ionenstöße des N-Ions für 100 Implantationsereignisse dargestellt. Die x-Achse stimmt mit der Einschubrichtung der implantierten Ionen überein.

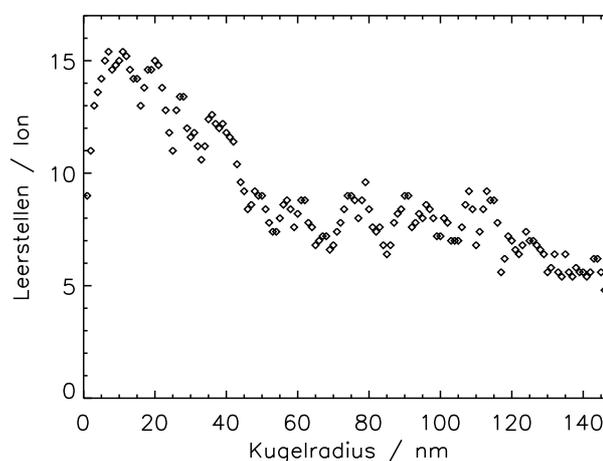
Links: räumliche Darstellung, rechts: Projektion auf die Koordinatenebenen. Es ist zu beachten, daß in a), b) und c) verschiedene Skalen verwendet werden.

### 3.2 Lokale Leerstellenverteilung

Bei der Untersuchung der Leerstellenkaskaden für verschiedene Abstände der Leerstellen von der Ruheposition des N-Ions, zeigt sich, daß in der näheren Umgebung der N-Sonden eine erhöhte Leerstellenkonzentration vorliegt. In Abb. 3.3 (s. S. 18) ist die räumliche Verteilung der Leerstellen in einer Kugel um die Ruheposition des N mit einem Radius von a) 10 nm, b) 50 nm und c) 100 nm dargestellt. Die Leerstellen erscheinen als Wolke, die aus einem Kernbereich hoher Leerstellenkonzentration und einem Außenbereich mit verringerter Konzentration besteht. Um einen besseren Überblick über die Abhängigkeit der Leerstellenverteilung vom Abstand von der Ruheposition zu erhalten, ist in Abb. 3.4 und 3.5 die lokale Leerstellendichte, die die Zahl der Leerstellen pro implantiertem Ion in einer Kugelschale um die Ruheposition angibt, aufgetragen. Für beide Abbildungen wurden Kugelschalen von 15 nm Dicke im Abstand von 10 nm untersucht. In Abb. 3.4 erkennt man im Bereich bis ca. 50 nm einen starken Abfall der Leerstellendichte, der sich für größere Abstände abschwächt. In Abb. 3.5, die den Bereich bis 150 nm aus Abb. 3.4 herausvergrößert, erkennt man zunächst einen Anstieg der Leerstellenzahl bis zu einem Kugelradius von 10 nm, dann ein ca. 10 nm breites Plateau konstanter Leerstellenzahl und schließlich im Bereich von 20 - 40 nm eine Hal-

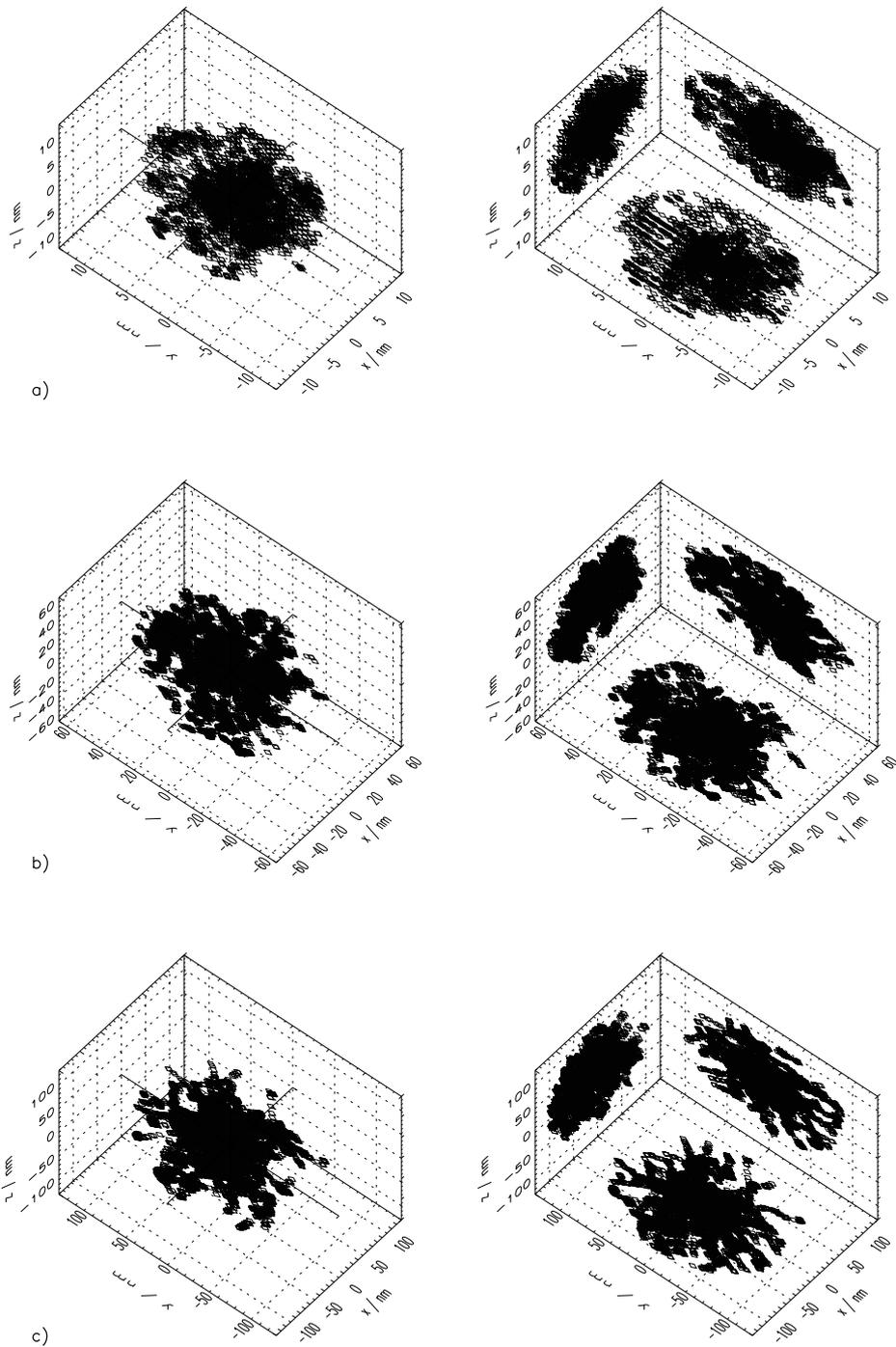


**Abb. 3.4** Lokale Leerstellenzahl pro implantiertem N-Ion in einer Kugelschale um die Ruheposition des N als Funktion des Radius  $R_k$  der Kugelschale für den Bereich von 0-900 nm. Die lokale Leerstellenzahl gibt die Zahl der Leerstellen in einer Kugelschale mit Abstand  $R_k$  von der Ruheposition des N und einer Dicke von 15 nm an.  $R_k$  wurde in Schritten von 10 nm inkrementiert. Es wurden die Daten für 500 Implantationsereignisse ausgewertet.



**Abb. 3.5** Lokale Leerstellenzahl pro implantiertem N-Ion in einer Kugelschale um die Ruheposition des N als Funktion des Radius  $R_k$  der Kugelschale für den Bereich von 0-150 nm. Die lokale Leerstellenzahl gibt die Zahl der Leerstellen in einer Kugelschale mit Abstand  $R_k$  von der Ruheposition des N und einer Dicke von 15 nm an.  $R_k$  wurde in Schritten von 10 nm inkrementiert. Es wurden die Daten für 500 Implantationsereignisse ausgewertet.

### 3.2 Lokale Leerstellenverteilung



**Abb. 3.3**

Leerstellenverteilung in einer Kugel um die Ruheposition des N aus der Simulation der N-Implantation in ZnSe. Es sind ausgehend von der Ruheposition des N, die auf die Koordinaten (0,0,0) normiert wurde, die Leerstellenpositionen für die Kugelradien a) 10 nm, b) 50 nm und c) 100 nm für 50 Implantationsereignisse dargestellt.

Links: räumliche Darstellung, rechts: Projektion auf die Koordinatenebenen. Es ist zu beachten, daß in a), b) und c) verschiedene Skalen verwendet werden.

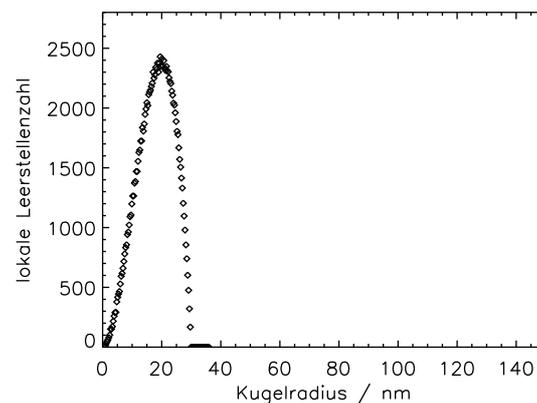
### 3. Die Leerstellenverteilung nach der Implantation

bierung des Plateauwertes. Für größere Kugelradien ergibt sich dann ein weiterer schwacher Abfall der Leerstellenzahl.

Um die Konzentration der Leerstellen zu bestimmen wird nun davon ausgegangen, daß sich am Ende der Implantationsspur eine kugelförmige Leerstellenwolke konstanter Leerstellenkonzentration mit einem charakteristischen Radius  $r_{\text{leer}}$  bildet. Um diesen Radius, der zur Bestimmung der Leerstellenkonzentration aus den simulierten Daten benötigt wird, aus Abb. 3.5 zu bestimmen, wurden verschiedene Szenarien für die Lage der Leerstellenwolke relativ zur Ruheposition des N-Ions simuliert. Abb. 3.6 zeigt die lokale Leerstellenzahl für eine Konfiguration bei der die Ruheposition des N-Ions am Rand einer Leerstellenwolke mit  $r_{\text{leer}} = 15$  nm liegt. Man beobachtet zunächst einen Anstieg der Leerstellenzahl bis zu einem Maximum bei ca. 20 nm und anschließend einen Abfall bis bei  $2 \cdot r_{\text{leer}} = 30$  nm die Leerstellenzahl null wird. In Abb. 3.5 erkennt man einen ähnlichen Verlauf der lokalen Leerstellenzahl, allerdings mit einem ausgeprägteren Plateau als in Abb. 3.6, wenn man sich auf den Bereich von 0 - 40 nm beschränkt und die Restleerstellenzahl, die für größere Kugelradien beobachtet wird von der Leerstellenzahl in diesem Bereich abzieht. Für eine Ruheposition im Mittelpunkt der Leerstellenwolke erhält man dagegen ein anderes Verhalten. Aus dem Vergleich von Abb. 3.5 und 3.6 erhält man dann für  $r_{\text{leer}}$  einen Wert von 10 - 20 nm.

**Abb. 3.6**

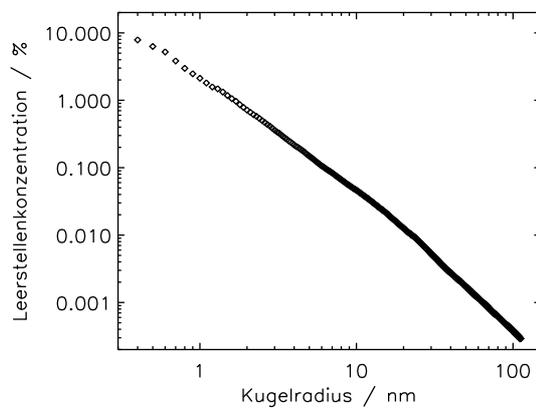
Lokale Leerstellenzahl in einer Kugelschale um die Ruheposition des N-Ions als Funktion des Radius der Kugelschale für eine Konfiguration bei der die Ruheposition des N am Rand der Leerstellenkugel liegt. Die Daten wurden durch eine numerische Simulation für einen Radius der Leerstellenkugel  $r_{\text{leer}} = 15$  nm berechnet, wobei die Leerstellenkonzentration in der Kugel konstant und außerhalb null angenommen wurde. Anschließend wurde die Zahl der Leerstellen in einer Kugelschale um die Ruheposition des N der Dicke 1.5 nm für ein Radiusinkrement von 1.5 nm ermittelt.



Die Leerstellenkonzentration in der in Abb. 3.4 dargestellten Leerstellenwolke kann Abb. 3.7 entnommen werden, in der die Leerstellenkonzentration in einer Kugel um die Ruheposition des N in Abhängigkeit vom Radius dieser Kugel dargestellt ist. Aus Abb. 3.7

### 3.2 Lokale Leerstellenverteilung

kann man dann für  $r_{\text{leer}} = 10 - 20 \text{ nm}$  eine Leerstellenkonzentration von  $1.5 - 4 \cdot 10^{-2} \%$  ablesen. Die tatsächliche Leerstellenkonzentration ist allerdings wesentlich geringer, da ein großer Teil der durch die Implantation erzeugten Frenkel-Paare wieder rekombiniert und somit keinen Defekt hinterläßt. In ZnSe wurde dieses Verhalten für Zn-Frenkelpaare von Watkins<sup>49</sup> beim Ausheilen nach Elektronenbestrahlung in ESR-Messungen beobachtet. Die Zahl der tatsächlich überlebenden Leerstellen und interstitiellen Atome wird hier mit 10 % der Ausgangskonzentration angenommen, so daß man eine lokale Leerstellenkonzentration von  $1.5 - 4 \cdot 10^{-3} \%$  erhält.



**Abb. 3.7**  
Leerstellenkonzentration in einer Kugel um die Ruheposition des N als Funktion des Radius der Kugel.

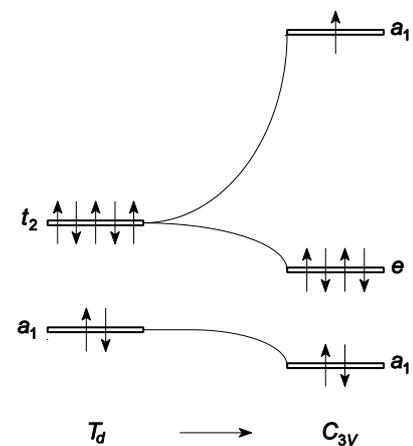
## 4. Defekte in ZnSe

In den verschiedenen Modellen zur Erklärung der Kompensation von p-dotiertem ZnSe spielen Kristalldefekte eine entscheidende Rolle. Es soll deshalb hier ein kurzer Überblick über die für diese Arbeit wichtigen Defektkonfigurationen gegeben werden. Zunächst muß man zwischen intrinsischen Defekten, und Defekten an denen Fremdatome beteiligt sind, unterscheiden. Die Defekte bilden sich bereits bei der Herstellung der Kristalle und ihre Konzentrationen werde durch die Wahl der Herstellungsparameter stark beeinflusst. Insbesondere die Substrattemperatur und die Zusammensetzung der Probe, ob stöchiometrisch oder nicht-stöchiometrisch, sind in diesem Zusammenhang von entscheidender Bedeutung. Außerdem werden bei der Implantation durch Stöße zwischen dem implantierten Ion und den Kristallatomen Defekte erzeugt, die sich zum Teil auch in der Nähe der Ruheposition des implantierten Ions befinden (vgl. Kap. 3).

### 4.1 Intrinsische Defekte

In binären Halbleitern gibt es strukturell sechs verschiedene intrinsische Punktdefekte, nämlich die Leerstellen und Antistrukturdefekte auf den beiden Untergittern, sowie Atome beider Elemente auf Zwischengitterplätzen (eine Übersicht geben Watkins,<sup>49</sup> Allen<sup>17</sup> und Laks *et al.*<sup>50</sup>). Neben diesen einfachen Defekten gibt es auch noch die Möglichkeit, daß sich mehrere dieser Defekte zusammenlagern und sich so z. B. Frenkel-paare oder Komplexe bilden. Die Konzentrationen der intrinsischen Defekte sind zwar nach theoretischen Berechnungen von Laks *et al.*<sup>50</sup> zu gering, um die Kompensation zu erklären ( $< 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ), aber andere Untersuchungen kommen hier auch zu anderen Schlußfolgerungen.<sup>51</sup> In dieser Arbeit muß außerdem der Einfluß der Implantation berücksichtigt werden, durch die in der Umgebung der N-Sonden intrinsische Defekte in höheren Konzentration vorliegen.

Ein einfaches Einelektronen-Modell zur Beschreibung der Symmetrie von Punktdefekten wurde z.B. von



**Abb. 4.1**

Darstellung des Watkins-Einelektronen-Modells zur Beschreibung von Punktdefekten am Beispiel der Zn-Leerstelle  $V_{\text{Zn}}^-$  (nach Watkins<sup>49</sup>). Das Beispiel demonstriert eine Symmetrierniedrigung von  $T_d$ - zu  $C_{3v}$ -Symmetrie, indem durch den Jahn-Teller Effekt die Entartung des teilbesetzten  $t_2$ -Niveaus aufgehoben und damit eine Energieabsenkung des vollbesetzten  $e$ -Niveaus erreicht wird.

Watkins vielfach erfolgreich angewandt (Abb. 4.1).<sup>49</sup> In diesem Modell wird davon ausgegangen, daß ein Defekt mit tetraedrischer Symmetrie ( $T_d$ ) einen zweifach entarteten Zustand  $a_1$  und einen sechsfach entarteten Zustand  $t_2$  besitzt (Spinentartung mit eingerechnet), von denen  $a_1$  normalerweise niederenergetischer ist. Diese Zustände, deren Niveaus, je nach betrachtetem System, in der Bandlücke oder in den Bändern liegen können, werden nun sukzessive mit den zur Verfügung stehenden Elektronen des Defektes aufgefüllt. Die Symmetrie des Defektes in einem bestimmten Ladungszustand hängt dann davon ab, ob der  $t_2$ -Zustand ganz, teilweise oder gar nicht besetzt ist. Bei teilweise besetztem  $t_2$ -Zustand reduziert der Defekt im allgemeinen seine Energie durch eine Jahn-Teller Verzerrung, die zu einer Aufspaltung des  $t_2$ -Niveaus und einer Reduktion der Defektsymmetrie führt.

Die bekanntesten intrinsischen Defekte in ZnSe sind die Zn-Leerstelle und das interstitielle Zn. Die Zn-Leerstelle ( $V_{Zn}$ ), die durch das Entfernen eines Zn-Atoms von seinem regulären Gitterplatz entsteht, ist je nach Ladungszustand ein Einfach- oder Doppelakzeptor,<sup>52</sup> deren Doppelakzeptorniveau (2-/1-) von Rong *et al.*<sup>53</sup> bei  $E_V + 0.66$  eV nachgewiesen wurde. Im diamagnetischen (2-)-Ladungszustand besitzt die Zn-Leerstelle eine tetraedrische Symmetrie ( $T_d$ ), während im paramagnetischen (1-)-Zustand eines der benachbarten Se-Atome durch eine trigonale Jahn-Teller Verzerrung zur Leerstelle verschoben wird, so daß die Leerstelle dann  $C_{3v}$ -Symmetrie besitzt. Die  $V_{Zn}$ , die oberhalb 400 K mobil wird und deren Aktivierungsenergie für die Diffusion  $E_A = 1.26$  eV beträgt,<sup>53</sup> kann als Akzeptor jedoch nicht für die Kompensation von p-Dotanden verantwortlich sein.

Beim interstitiellen Zn ( $Zn_i$ ) handelt es sich um ein Zn-Atom, das sich innerhalb des Kristallgitters auf einem nicht von regulären Gitteratomen besetzten Platz befindet. Vielfach nehmen interstitielle Atome Plätze mit tetraedrischer Symmetrie ein, von denen in binären Halbleitern durch die Möglichkeit unterschiedlicher nächster Nachbaratome zwei unterschiedliche Typen existieren. Für das  $Zn_i$  haben Rong und Watkins<sup>54</sup> durch Elektronenspinresonanz (ESR)- Untersuchungen nach Elektronenbestrahlung den Tetraederplatz mit vier Se-Atomen als nächsten Nachbarn (NN) als die stabile Konfiguration nachgewiesen, während  $Zn_i$  auf dem Tetraederplatz mit vier Zn-Atomen als NN sich als instabil erwies.  $Zn_i$  kann einen Einfach- oder Doppeldonor bilden, dessen Doppeldonorniveau (1+/2+) in der Bandlücke 0.9 eV unter der Leitungsbandkante ( $E_C$ ) liegt. Oberhalb von 260 K verschwindet sein Signal in der optisch detektierten magnetischen Resonanz (ODMR) aufgrund des Einsetzens der Diffusion, für die eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 0.6 - 0.8$  eV angegeben wird.<sup>53</sup> In diesen Untersuchungen wurde außerdem gezeigt, daß diejenigen  $Zn_i$ , die in  $V_{Zn}$ - $Zn_i$  Frenkelpaaren gebunden waren, mehrere Diffusionssprünge durchführen, bevor sie Ausheilen.<sup>54</sup> Yao *et al.*<sup>55</sup> haben in teilcheninduzierten Röntgenemissions (PIXE)- Gitterführungsuntersuchungen an N-dotierten Proben jedoch kein  $Zn_i$  nachweisen können.

Zu den entsprechenden Defekten auf dem Se-Untergitter, nämlich der Se-Leerstelle ( $V_{\text{Se}}$ ) und dem interstitiellen Se ( $\text{Se}_i$ ), liegen bisher nur sehr wenige experimentelle Ergebnisse und theoretische Berechnungen vor. Die  $V_{\text{Se}}$  bildet einen Einfach- (1+) oder Doppeldonor (2+) und der paramagnetische (1+)-Ladungszustand wurde von Gorn *et al.*<sup>56</sup> mit ESR beobachtet. Setzler *et al.*<sup>57</sup> haben ebenfalls mit ESR in Zn-reichen und in stöchiometrischen, hoch N-dotierten Proben ein von den Ergebnissen Gorns abweichendes Signal beobachtet, das sie der  $V_{\text{Se}}$  zuordnen und das in stöchiometrischen, undotierten und niedrig N-dotierten Proben nicht auftritt. Da die Zuordnung zur  $V_{\text{Se}}$  jedoch nur indirekt erfolgt und keine Signale einer Hyperfeinwechselwirkung der  $V_{\text{Se}}$  mit ihren nächsten Zn- und Se-Nachbarn beobachtet wurden, ist diese Zuordnung etwas spekulativ. Diese Beobachtung des  $V_{\text{Se}}^+$  paßt jedoch nicht zu den Ergebnissen von 'first principle'-Pseudopotentialrechnungen in der lokalen Dichtnäherung von Garcia und Northrup<sup>51</sup>, die für die  $V_{\text{Se}}$  die Bildung eines 'negative U'-Systems postulieren, in dem der (1+)-Zustand nicht stabil ist. Nach dieser Theorie liegt die  $V_{\text{Se}}$  für ein Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke als  $V_{\text{Se}}^{2+}$  vor und ist in diesem Ladungszustand der häufigste intrinsische Defekt in ZnSe, da die Se-Leerstelle in diesem Ladungszustand eine starke Gitterrelaxation erfährt, die zu einer entsprechenden Absenkung ihrer Bildungsenergie führt. Genauere Angaben über die Lage der Umladungsniveaus sind bis auf eine DLTS-Untersuchung, die ein Niveau bei  $E_C - 0.34$  eV der  $V_{\text{Se}}$  zuordnet,<sup>58</sup> ebensowenig bekannt, wie Daten zum Ausheilverhalten dieses Defektes.

Zum interstitiellen Se existieren bisher nur theoretische Untersuchungen,<sup>51,59</sup> die zu dem Schluß kommen, daß der Tetraederplatz mit vier Zn-NN energetisch günstiger ist als der Tetraederplatz mit vier Se-NN, und daß alle Ladungszustände von (0) bis (4+) Umladungsniveaus in der Bandlücke besitzen. Auch hier gilt wieder, daß die Suche nach  $\text{Se}_i$  von Yao *et al.*<sup>55</sup> mit PIXE an N-dotierten Proben erfolglos war.

Für die beiden Antistrukturdefekte Zn auf Se ( $\text{Zn}_{\text{Se}}$ ) und Se auf Zn ( $\text{Se}_{\text{Zn}}$ ), die durch das Ersetzen eines Atoms des einen Untergitters durch eines des anderen Untergitters entstehen, liegen noch weniger Informationen vor. Diese beschränken sich im wesentlichen auf aus der Theorie abgeleitete Angaben zu den möglichen Ladungszuständen.<sup>50</sup> Experimentell ist meines Wissens noch kein Antistrukturdefekt in einem II-VI-Halbleiter nachgewiesen worden, weshalb sie hier keine weitere Berücksichtigung mehr finden werden.

## 4.2 N-korrelierte Defekte

Der zu Dotierzwecken in das ZnSe eingebrachte N kann prinzipiell in verschiedenen Konfigurationen eingebaut werden, wobei der substitutionelle Einbau auf dem Se-Untergitter, zu einem Akzeptor mit einer Ionisationsenergie von 110 meV führt.<sup>10</sup> Andere Konfigurationen, die teilweise als Ursache für die beobachtete Kompensation bei hohen N-Konzentrationen diskutiert werden, sind N auf dem Zn-Untergitter ( $N_{Zn}$ ) oder einem interstitiellen Gitterplatz ( $N_i$ ) und die Bildung von N-N-Komplexen oder Komplexen des N mit intrinsischen Defekten oder anderen Verunreinigungen.

Kwak *et al.*<sup>60,61</sup> haben mit Pseudopotentialrechnungen in lokaler Dichtenäherung für die verschiedenen N-Konfigurationen mit  $T_d$ -Symmetrie die Stabilität und Symmetrie der unterschiedlichen Ladungszustände untersucht. Die wichtigen Ergebnisse in diesem Zusammenhang und die sich daraus ergebenden Folgerungen sind:

- $N_{Se}$  bildet den Akzeptor in ZnSe. Theorie und Experiment geben  $T_d$ -Symmetrie für diese Konfiguration an, die in unserer Probe aufgrund der Lage des Fermi-Niveaus als diamagnetisches  $N_{Se}^-$  vorliegt.
- $N_{Zn}$ , dessen (0/1-)-Donator-Niveau bei  $E_V + 1.1$  eV liegt, kann in der hier verwendeten Probe nur im negativen Ladungszustand vorkommen. In diesem Ladungszustand erfährt  $N_{Zn}$  eine Jahn-Teller Verzerrung, die zu einer  $C_{3v}$ -Symmetrie für  $N_{Zn}^-$  führt, da der  $t_2$ -Zustand nur teilweise besetzt ist.
- Der Einbau des N auf dem Zwischengitterplatz mit einer Tetraederumgebung aus vier Zn-Atomen ( $N_i(T_{Zn})$ ) ist energetisch wesentlich günstiger als der Einbau auf dem Tetraederplatz mit vier Se-Atomen als nächsten Nachbarn ( $N_i(T_{Se})$ ). Da die beiden Konfigurationen in der Zinkblendestruktur geometrisch gleich häufig vorkommen, kann davon ausgegangen werden, daß der N nur den energetisch günstigeren Platz besetzt und deshalb wird im weiteren nur noch  $N_i(T_{Zn})$  betrachtet.
- Die Akzeptor-Niveaus des  $N_i$  liegen alle nahe am Valenzband und aufgrund der Lage des (2-/3-)-Niveaus bei  $E_V + 0.30$  eV wird angenommen, daß  $N_i(T_{Zn})$  in dieser Probe im dreifach negativen Ladungszustand vorliegt und  $T_d$ -Symmetrie besitzt, da der  $t_2$ -Zustand vollbesetzt ist.

Andere Konfigurationen für den interstitiellen N werden von Chadi und Troullier<sup>62</sup> in Anlehnung an Untersuchungen an III-V-Halbleitern vorgeschlagen. Eine Variante bildet die 'broken bond'-Konfiguration, bei der der N zwischen einem Zn und einem Se eingebaut wird (Zn- $N_i$ -Se) und die einen flachen Akzeptor bildet. Außerdem werden zwei 'split interstitial'

Konfigurationen diskutiert, von denen die  $\langle 110 \rangle$ -Variante einen flachen Akzeptor bildet, während die  $\langle 100 \rangle$ -Variante als flacher Donator fungiert und für die Kompensation verantwortlich gemacht wird.

Hauksson *et al.*<sup>63</sup> haben aus Photolumineszenz (PL)- Untersuchungen die Existenz eines Komplexes aus einem substitutionellen N und einer Se-Leerstelle  $(V_{\text{Se}}\text{-Zn-N}_{\text{Se}})^+$  geschlossen, der einen tiefen Donator bildet und auch in Untersuchungen mit optisch detektierter magnetischer Resonanz (ODMR) nachgewiesen wurde.<sup>64</sup> In der PL wird dieser Komplex erst für N-Konzentrationen  $> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  beobachtet, während bei niedrigeren Konzentrationen ein flacher Donator auftritt,<sup>65,66</sup> der Cl- oder Ga-Verunreinigungen zugeschrieben wird.<sup>67</sup> Das gleiche konzentrationsabhängige Verhalten der Signale des flachen und tiefen Donators wird auch in ODMR-Messungen beobachtet.<sup>68</sup> Yao *et al.*<sup>55</sup> geben nach Untersuchungen mit PIXE-Gitterführung, resonanter  $^{15}\text{N}$ -Kernreaktion und Rutherford-Rückstreuung (RBS) an hoch N-dotierten Proben, ebenfalls diesen Komplex als eine mögliche Ursache der Kompensation an. Die Bildung dieses Komplexes würde jeweils zwei N-Akzeptoren kompensieren, denn der im Komplex enthaltene  $\text{N}_{\text{Se}}$  ist passiviert und zusätzlich kann der Komplex als Donator noch ein weiteren  $\text{N}_{\text{Se}}$  kompensieren.

Ebenfalls als Donator wirkt der von Van de Walle *et al.*<sup>69</sup> vorgeschlagene und von Garcia und Northrup<sup>51</sup> genauer untersuchte  $(\text{Zn}_i\text{-N}_{\text{Se}})$ -Komplex. Letztere erhalten für diesen Defekt eine niedrigere Bildungsenergie und eine höhere Kompensationseffizienz, die zu einer maximalen Löcherkonzentration von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  führt, als für den  $(V_{\text{Se}}\text{-Zn-N}_{\text{Se}})$ -Komplex.

Desweiteren wird auch die Bildung von N-Paaren oder Clustern als mögliche Ursache der Kompensation diskutiert. Yao *et al.*<sup>55</sup> haben, nach resonanten  $^{15}\text{N}$  Kernreaktions- und PIXE-Gitterführungsuntersuchungen an hoch N-dotierten Proben, N-Paare aus N auf dem Se- und dem Zn-Untergitter  $(\text{N}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{Se}})$ , die einen Donator bilden, und Cluster aus N auf dem Se-Untergitter,  $(\text{N}_{\text{Se}})_n$  (insbesondere  $(\text{N}_{\text{Se}}\text{-Zn-N}_{\text{Se}})$ ), die als tiefe Akzeptoren wirken, als kompensierende Defekte vorgeschlagen. Zhu *et al.*<sup>70</sup> geben aus PL-Messungen für den Donator ein Niveau bei  $E_C - 88 \text{ meV}$  und für den tiefen Akzeptor bei  $E_V + 170 \text{ meV}$  an. Auch bei diesen Konfigurationen entsteht die elektrische Neutralisierung des N sowohl durch die Passivierung als auch durch die Kompensation des eingebrachten N. In neuesten Untersuchungen konnten Kimura *et al.*<sup>71</sup> nachweisen, daß eine vollständige Aktivierung des eingebrachten N bis zu Konzentrationen von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  möglich ist, wenn man die Bildung von  $\text{N}_2$  in der N-Plasmaquelle vollständig unterbinden kann.

### 4.3 Eigenschaften möglicher Defekte in der untersuchten Probe

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in Tab. 4.1 nochmals die Eigenschaften der bisher besprochenen intrinsischen Defekte und N-Konfigurationen in der untersuchten Probe zusammengestellt.

Defekt	Ladungszustand	dia- / paramagnetisch	Aktivierungsenergie / eV
$V_{Zn}$	2-	d	1.26
$Zn_i$	2+	d	0.6-0.8
$V_{Se}$	2-	d	?
$Se_i$	?	?	?
$N_{Zn}$	1-	d	?
$N_{Se}$	1-	d	?
$N_i$	3-	d	?

**Tab. 4.1**

Ladungszustand und magnetische Eigenschaft der intrinsischen Defekte und der N-Konfigurationen in der untersuchten Probe.

## 5. Bestimmung des Einbauplatzes von $^{12}\text{N}$

Die  $\beta$ -NMR bietet die Möglichkeit den Einbauplatz der implantierten Ionen auf verschiedenen Wegen zu bestimmen. Hier soll nur auf die Extraktion aus den Kernresonanzspektren eingegangen werden, da die alternative Methode der Kreuzrelaxation, die sich in anderen Systemen bewährt hat,<sup>72</sup> für ZnSe nicht angewendet werden kann, weil sie eine hohe Konzentration an Probenisotopen mit Quadrupolmoment erfordert, was für ZnSe nicht gegeben ist ( $^{67}\text{Zn}$ : 4.1 % natürliche Isotopenhäufigkeit).

### 5.1 Kernresonanzspektren und die Symmetrie des Einbauplatzes

Aus der Struktur der Kernresonanzspektren kann sofort eine Unterscheidung der Einbauplätze nach kubischer und nichtkubischer Symmetrie erfolgen.

Auf Einbauplätzen mit kubischer Symmetrie unterliegen die Sondenkerne nur der Kern-Zeeman Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$ , die für Kerne mit Kernspin  $I > 0$  die  $m$ -Niveaus in  $(2I + 1)$  äquidistante Zustände aufspaltet und durch den Operator der magnetischen Dipolwechselwirkung  $\mathcal{H}_D$  beschrieben wird,

$$\mathcal{H}_D = - g_I \mu_N B_0 I_z , \quad (5.1)$$

mit  $g_I$  : g-Faktor der Sonde,  $g_I(^{12}\text{N}) = 0.4571(5)$ ,<sup>73</sup>

$\mu_N$  : Kernmagneton,

$I_z$  : z-Komponente des Kernspins, festgelegt durch  $I_z \parallel \mathbf{B}_0$ .

Für  $^{12}\text{N}$  mit einem Kernspin  $I = 1$  ergeben sich also drei äquidistante Niveaus (Abb. 5.1a), die aufgrund der Auswahlregel  $\Delta m = 1$  zu nur einer Übergangsfrequenz, der Larmorfrequenz  $\nu_L$ , führen:

$$\nu_L = g_I \mu_N B_0 / h . \quad (5.2)$$

Ein Einbau der Sondenkerne auf Gitterplätzen mit nichtkubischer Symmetrie führt wegen der an diesen Plätzen vorhandenen elektrischen Feldgradienten (EFG) für Kerne mit  $I \geq 1$  zu einer zusätzlichen Quadrupol-Wechselwirkung (QWW). Diese bewirkt eine Verschiebung der m-Niveaus und führt somit mit zu Resonanzlinien die im allgemeinen nicht bei der Larmorfrequenz liegen (Abb. 5.1b). Der Gesamthamiltonoperator ergibt sich jetzt als Summe der Operatoren der magnetischen und der elektrischen Wechselwirkung:

$$\mathcal{H}_{ges} = \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_Q . \quad (5.3)$$

Für den Operator der elektrischen Wechselwirkung  $\mathcal{H}_Q$  gilt in Störungstheorie 1. Ordnung und unter der Annahme eines axialsymmetrischen Feldgradienten

$$\mathcal{H}_Q(\theta) = \frac{e^2 q Q}{8 I (2 I - 1)} (3 \cos^2 \theta - 1) (3I_z^2 - I^2) , \quad (5.4)$$

mit  $\theta$ : Winkel zwischen  $\mathbf{B}_0$  und der Richtung der größten Hauptachse  $V_{zz}$  des EFG,  
 $eq$ : größte Hauptachse des EFG-Tensors,  
 $Q$ : Quadrupolmoment des  $^{12}\text{N}$ ,  $Q = +26$  mbarn,<sup>74</sup>  
 $e^2 q Q$ : Quadrupolkoppelungskonstante.

Die Verschiebung der m-Niveaus ist orientierungsabhängig und führt zu zwei Übergangsfrequenzen  $\nu_L + \nu_Q^+$  und  $\nu_L + \nu_Q^-$  für die für  $^{12}\text{N}$  mit  $I = 1$  gilt

$$\nu_Q^\pm(\theta) = \pm \frac{3}{8} \frac{e^2 q Q}{h} (3 \cos^2 \theta - 1) . \quad (5.5)$$

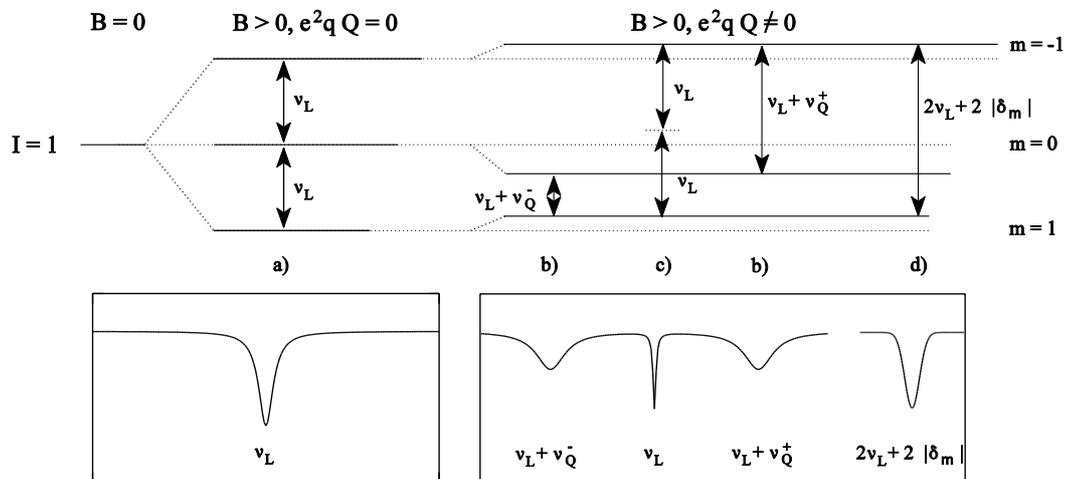
Bei Berücksichtigung der Störungstheorie 2. Ordnung muß noch ein Korrekturterm  $\delta_m$ ,

$$\delta_m = -m \frac{3}{16} \frac{1}{\nu_L} \left( \frac{e^2 q Q}{h} \right)^2 \left[ \frac{3}{2} \cos^2 \theta (1 - \cos^2 \theta) + \frac{3}{8} (1 - \cos^2 \theta)^2 \right], \quad (5.6)$$

mit  $m$  : magnetische Quantenzahl für Kernspin  $I$ ,

zu diesen Verschiebungen addiert werden,<sup>37</sup> der dazu führt, daß der Schwerpunkt der Quadrupolresonanzen nicht mehr genau bei der Larmorresonanz liegt.

Die QWW bewirkt noch zusätzliche Effekte aufgrund der dann eingeschränkten Gültigkeit der Auswahlregeln. In diesem Fall werden aufgrund der Beimischung der  $m = 0$ -Zustände zu den  $m = 1$ - und  $m = -1$ -Zuständen auch Übergänge, deren Frequenz oberhalb der doppelten Larmorfrequenz bei  $2\nu_L + 2|\delta_m|$  liegt und die eine weitere Möglichkeit zur Detektion



**Abb. 5.1**

Schema der Aufspaltung der Kernniveaus für die reine Zeemanwechselwirkung (a) und für eine zusätzliche Quadrupolwechselwirkung (b-d). Neben der Aufspaltung sind auch die Übergangsfrequenzen und die daraus resultierenden Kernresonanzspektren dargestellt, a) Larmorresonanz, b) Quadrupolresonanzen, c) Doppelquantenübergang, d)  $\Delta m = 2$ -Übergang. Die unterschiedlichen Längen der drei Niveaulinien sollen die unterschiedlichen Besetzungszahlen widerspiegeln. Die genaue Verteilung der Besetzungszahlen ist jedoch, im Gegensatz zum Fall des  $^{12}\text{B}$ , nicht bekannt.

von nichtkubischen Einbauplätzen bieten (Abb. 5.1d), möglich. Neben diesem Signal bei der doppelten Larmorfrequenz kann für hohe HF-Feldstärken durch Doppelquantenübergänge über virtuelle Zwischenniveaus auch bei der Larmorfrequenz ein Signal von nichtkubisch eingebauten Sonden beobachtet werden (Abb. 5.1c), das aber aufgrund der geringeren Linienbreite und unterschiedlicher HF-Intensitätsabhängigkeiten von der Larmorresonanz kubisch eingebauter Kerne diskriminiert werden kann.

Außerdem kann eine schnelle Diffusion der nichtkubischen Sonden ebenfalls zu Resonanzsignalen bei der Larmorfrequenz führen, da die QWW dann ausgemittelt wird. In diesem Fall werden zunächst die Quadrupolresonanzen zu einem breiten Spektrum bei der Larmorfrequenz ausgeschmiert, das sich bei weiter steigenden Sprungraten mehr und mehr einschnürt. Die vollständig verschmälerte Linie zeigt keine Orientierungsabhängigkeit mehr und ihre Breite ist, falls keine apparativen Verbreiterungen vorliegen, schließlich durch die natürliche Linienbreite für  $^{12}\text{N}$  begrenzt ( $\Delta \nu_{\text{nat}} = (\pi \cdot \tau_{\beta})^{-1} = 20 \text{ Hz}$ ).

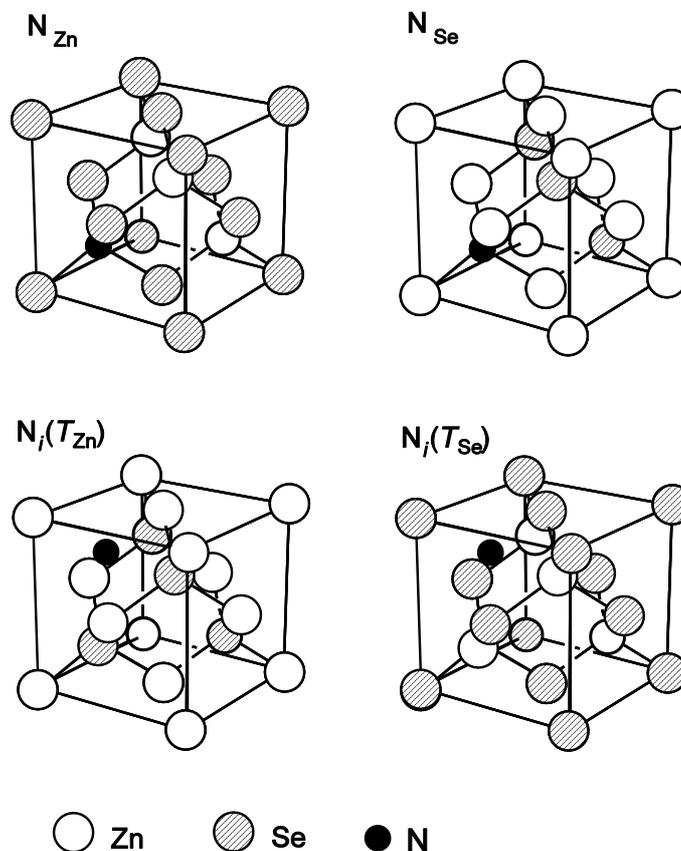
## 5.2 $\beta$ -NMR-Messungen für $^{12}\text{N}$ auf Plätzen mit kubischer Symmetrie

Da ZnSe in einer Zinkblende-Struktur kristallisiert, existieren vier verschiedene Gitterplätze mit kubischer Symmetrie ( $T_d$ ). Diese sind die regulären substitutionellen Gitterplätze auf dem Zn- bzw. Se-Untergitter und die zwei interstitiellen Plätze mit vier Zn- ( $\text{N}_i(T_{\text{Zn}})$ ) bzw. Se-Atomen ( $\text{N}_i(T_{\text{Se}})$ ) als nächsten Nachbarn, die tetraedrisch um den N angeordnet sind (Abb. 5.2).

**Abb. 5.2**

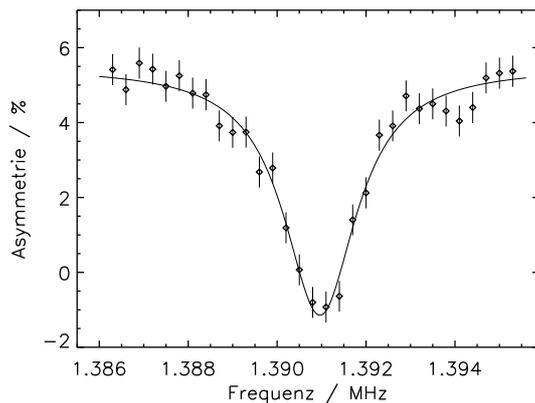
Einbauplätze mit kubischer Symmetrie ( $T_d$ ) für N in ZnSe:

- $\text{N}_{\text{Zn}}$ : regulärer Gitterplatz auf dem Zn-Untergitter
- $\text{N}_{\text{Se}}$ : regulärer Gitterplatz auf dem Se-Untergitter
- $\text{N}_i(T_{\text{Zn}})$ : Zwischengitterplatz mit Tetraederumgebung aus Zn
- $\text{N}_i(T_{\text{Se}})$ : Zwischengitterplatz mit Tetraederumgebung aus Se



In Abb. 5.3 ist ein  $\beta$ -NMR Spektrum für  $^{12}\text{N}$  dargestellt, das bei  $T = 800$  K und für  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 100 \rangle$  gemessen wurde. Da diese Resonanz bei der Larmorfrequenz zentriert ist und ihre gemessene Linienbreite von 1.995 kHz (FWHM, volle Breite bei der Hälfte der Maximalamplitude) gut mit der zu erwartenden HF-Verbreiterung für  $B_{\text{rot}} = 259$   $\mu\text{T}$  über-

einstimmt, stammt sie von  $^{12}\text{N}$ , der auf Plätzen mit  $T_d$ -Symmetrie und im diamagnetischen Ladungszustand eingebaut wurde. Die Möglichkeit, daß es sich bei dieser Linie, um Quadrupolresonanzen handelt, die für die eingestellte Kristallorientierung bei der Larmorlinie kollabieren, kann aus der aus Abb. 5.4 hervorgehenden fehlenden Orientierungsabhängigkeit der Resonanz ausgeschlossen werden.



**Abb. 5.3**

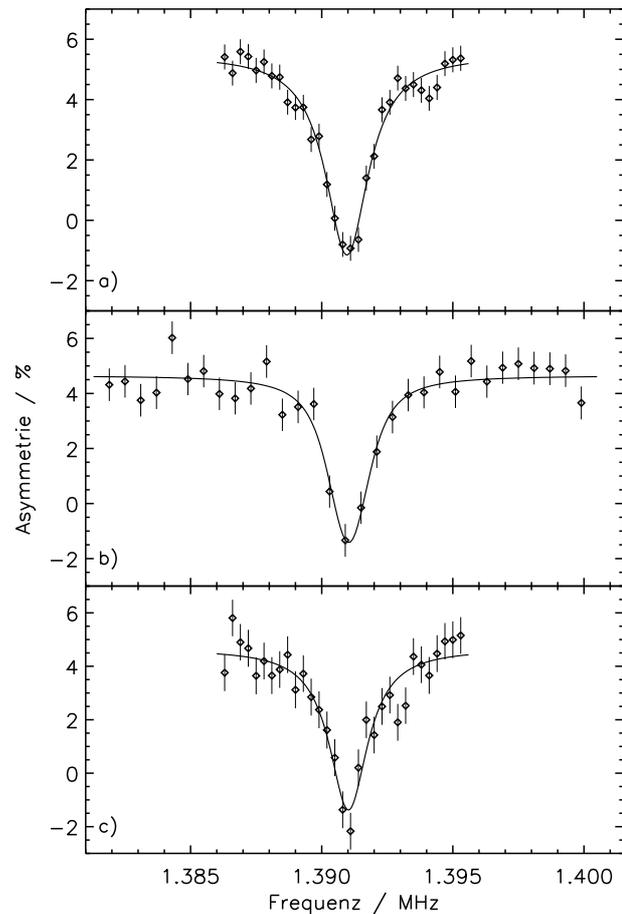
$\beta$ -NMR Spektrum von  $^{12}\text{N}$  in ZnSe bei  $T = 800\text{ K}$ ,  $B_0 = 0.4\text{ T}$ ,  $B_{\text{rot}} = 259\text{ }\mu\text{T}$  und für  $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$ . Die Resonanz ist bei der Larmorfrequenz zentriert und die Linienbreite ist durch die Hochfrequenzverbreiterung bestimmt. Die eingezeichnete Kurve zeigt eine angepaßte Lorentzkurve.

Eine experimentelle Identifizierung des genauen Einbauplatzes über eine Analyse der Dipollinienbreite, wie sie für  $^{12}\text{B}$  in ZnSe durchgeführt wurde,<sup>75</sup> war bisher mit der  $\beta$ -NMR noch nicht möglich. Bei dieser Analysemethode wird die Dipollinienbreite, deren Orientierungsabhängigkeit sich für die verschiedenen Einbauplätze unterscheidet, in Abhängigkeit von der Kristallorientierung relativ zu  $B_0$  vermessen. Da nur Unterschiede in der Linienbreite von weniger als 100 Hz zu erwarten sind, ist für eine aussagekräftige Auswertung eine hohe zeitliche Stabilität der Apparatur und eine sehr gute Statistik der Messungen erforderlich, die mit den momentan zur Verfügung stehenden begrenzten Zählraten nicht erzielbar ist. Eine Auswertung der Linienbreiten der in Abb. 5.4 dargestellten Resonanzlinien liefert keine Informationen über den Einbauplatz des  $^{12}\text{N}$ , da die Linienbreiten in diesem Fall aufgrund der hohen Feldstärke der eingestrahlten HF durch die HF-Verbreiterung bestimmt sind.

Der wahrscheinliche Einbauplatz kann allerdings aus der Information, daß N im diamagnetischen Ladungszustand vorliegt, der Nutzung von Ergebnissen theoretischer Untersuchungen und des in Kap. 4 bereits dargestellten allgemeinen Modells von Watkins<sup>49</sup> für Punktdefekte in Halbleitern bestimmt werden.

Die Forderung, daß N im diamagnetischen Ladungszustand vorliegen und sein Einbauplatz  $T_d$ -Symmetrie besitzen muß, schränken unter Anwendung des Watkins'schen Modells die möglichen Konfigurationen bereits auf  $\text{N}_{\text{Se}}^-$ ,  $\text{N}_{\text{Zn}}^+$ ,  $\text{N}_{\text{Zn}}^{3+}$ ,  $\text{N}_i^{3-}$  und  $\text{N}_i^{3+}$  ein, wobei für den interstitiellen N zunächst noch  $\text{N}_i(T_{\text{Zn}})$  und  $\text{N}_i(T_{\text{Se}})$  möglich sind. Mit den Ergebnissen von Kwak *et al.*<sup>60,61</sup> (s. Kap. 4.2) lassen sich die möglichen Einbauplätze weiter einschränken und es sind dann nur noch die Annahme von  $\text{N}_{\text{Se}}^-$  und  $\text{N}_i(T_{\text{Zn}})^{3-}$  mit der beobachteten Larmorresonanz verträglich.

Zur Diskriminierung der beiden verbliebenen Alternativen gilt es zu berücksichtigen, daß bei Temperaturen unter 500 K die Larmorresonanz eine um einen Faktor 5 geringere Amplitude als die in Abb. 5.2 dargestellte Resonanz bei 800 K besitzt. Bei Implantationsexperimenten spiegeln Messungen bei tiefen Temperaturen aber den Zustand kurz nach der Implantation wieder, während bei höheren Temperaturen auch die Einflüsse nachfolgender, thermisch aktivierter Prozesse beobachtet werden. Normalerweise wird das implantierte Ion zunächst auf interstitiellen oder niedersymmetrischen Plätzen gestoppt und erreicht erst über thermisch aktivierte Prozesse ungestörte substitutionelle Gitterplätze<sup>76,77,78</sup>. Der umgekehrte Fall, bei dem das implantierte Ion zunächst hauptsächlich ungestörte substitutionelle Plätze erreicht und dann über einen thermisch aktivierten Prozeß auf einen interstitiellen Platz wechselt, wurde bisher von uns noch nie beobachtet. Außerdem zeigen Ausheilexperimente (s. Kap. 6), daß nur ca. 57 % des N auf kubischen Plätzen eingebaut wird. Da die Bildung von  $\text{N}_{\text{Se}}^-$  die Existenz von  $V_{\text{Se}}$  in ausreichender Konzentration erfordert, würde sich der geringe kubische Anteil durch eine begrenzte  $V_{\text{Se}}$ -Konzentration erklären lassen, ein Verhalten das z.B. schon für die Implantation von  $^{12}\text{B}$  in Cu beobachtet wurde.<sup>77</sup> Da andererseits kein Grund ersichtlich ist, der

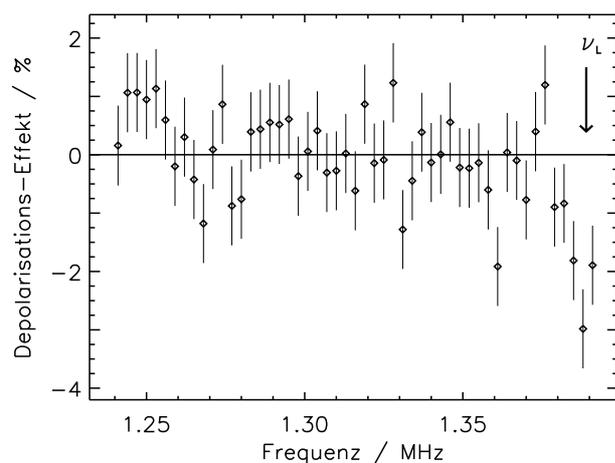


**Abb. 5.4** Orientierungsabhängigkeit der Larmorresonanz für drei verschiedene Kristallorientierungen, a)  $\langle 100 \rangle \parallel \mathbf{B}_0$ , b)  $\langle 100 \rangle + 5^\circ \parallel \mathbf{B}_0$  c)  $\langle 110 \rangle \parallel \mathbf{B}_0$  bei  $T = 800 \text{ K}$ ,  $B_0 = 0.4 \text{ T}$ ,  $B_{\text{rot}} = 259 \mu\text{T}$ .

die thermische Bildung von  $N_i(T_{Zn})$  auf 57 % limitieren könnte, wird die Larmorresonanz  $^{12}\text{N}$  zugeordnet, das auf einem ungestörten Se-Platz eingebaut wurde.

### 5.3 Suche nach Einbauplätzen mit nichtkubischer Symmetrie

Neben den hochsymmetrischen kubischen Einbauplätzen sind für N auch andere niedersymmetrische Einbauplätze denkbar. Diese Einbauplätze führen dann ebenso wie Komplexe aus kubisch eingebautem N mit anderen Defekten zu veränderten Spektren. Die reduzierte Symmetrie der lokalen Umgebung bedingt dann einen elektrischen Feldgradienten am Einbauplatz des N, der mit dessen Quadrupolmoment wechselwirkt und zu einem Quadrupolspektrum führt, wie es schematisch in Abb. 5.1.b) dargestellt ist. Da durch die Implantation Defekte erzeugt werden und der Einbau des N auf niedersymmetrischen Plätzen möglich ist, wurden Messungen zur Suche nach Quadrupolresonanzen durchgeführt.



**Abb. 5.5**  
Messung zum Nachweis von quadrupolar aufgespaltenen Resonanzen bei  $T = 900 \text{ K}$ ,  $B_0 = 0.4 \text{ T}$ ,  $\mathbf{B}_0 + 10^\circ \parallel \langle 100 \rangle$  in der epitaktischen ZnSe-Probe. Es wurden mit dem HF-Referenzverfahren zwei Frequenzen symmetrisch um  $\nu_L = 1.391 \text{ MHz}$  mit einer Frequenzmodulation von  $\pm 3 \text{ kHz}$  und  $B_{\text{rot}} = 184\text{-}256 \mu\text{T}$  (für  $\nu_{\text{min}}$  bzw.  $\nu_L$ ) eingestrahlt. Bei dem Signal am rechten Rand handelt es sich um die Larmorresonanz.

Diese Untersuchungen wurden an der epitaktischen Probe für  $\mathbf{B}_0 + 10^\circ \parallel \langle 100 \rangle$  (Abb. 5.5) und an einer Volumenkristallprobe für  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  durchgeführt (Abb. 5.6). In den Messungen wurden das HF-Referenzverfahren verwendet, um die apparative Asymmetrie und deren zeitliche Veränderungen zu eliminieren und auch schwache Resonanzen nachweisen zu können (durch die eingezeichnete Gerade sollen die Abweichungen von der Nulllinie besser erkennbar werden).

Die Messungen decken einen Frequenzbereich von  $\pm 150 \text{ MHz}$  um die Larmorfrequenz ab, da gleichzeitig zwei Frequenzen symmetrisch zur Larmorfrequenz eingestrahlt wurden. Ein Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der

Resonanzverstärkung für Quadrupollinien. Die Resonanzverstärkung beruht darauf, daß beim Einstrahlen nur einer Frequenz lediglich eine Reduktion der Polarisation auf ca. 25 % des Anfangswertes möglich ist (abhängig von der Anfangsbesetzung der m-Zustände), da

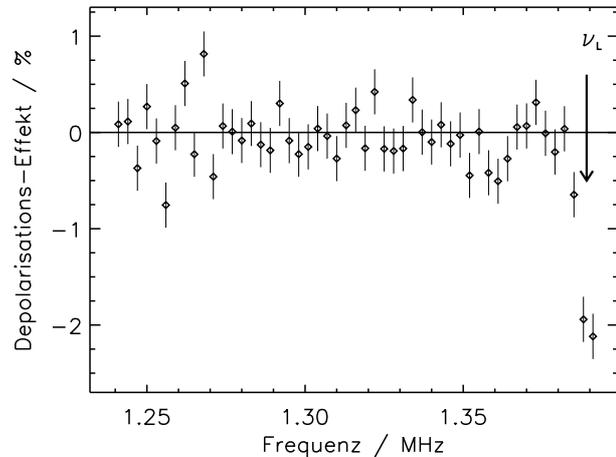
nur eine Gleichbesetzung zwischen zwei Kernniveaus erfolgt, während bei der zusätzlichen Einstrahlung der zweiten Übergangsfrequenz die Polarisation durch die Gleichbesetzung aller drei Kernniveaus vollständig abgebaut wird.

Bei der Wahl des Frequenzfensters von 150 kHz wurde die größte bisher in der  $\beta$ -NMR beobachtete Quadrupolkoppelungskonstante von 360 kHz, die für einen  $\langle 111 \rangle$ -Feldgradienten am System  $^{12}\text{B}$  in Si beobachtet wurde, zugrundegelegt. Aus der Winkelabhängigkeit der QWW würde man dann für eine ähnliche Konfiguration in der hier verwendeten  $\langle 100 \rangle$ -Probe eine maximale Aufspaltung von ca. 135 kHz für eine Probenorientierung  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$  erwarten und für alle

anderen Orientierungen eine entsprechend geringere Aufspaltung. Dieser Wert für die maximale Aufspaltung muß nun noch um das Verhältnis der Quadrupolmomente von  $^{12}\text{N}$  und  $^{12}\text{B}$  korrigiert werden, da im Wert für die Quadrupolkoppelungskonstante der Wert für  $^{12}\text{B}$  enthalten ist. Aus den Quadrupolmomenten  $Q(^{12}\text{N}) = 26$  mbarn und  $Q(^{12}\text{B}) = 13$  mbarn ergibt sich ein Korrekturfaktor 2, der zu einer zu erwartenden maximalen Aufspaltung der Quadrupolresonanzen von 270 kHz führt. Trotz dieser Abschätzung wurde nur ein Frequenzfenster von 150 MHz gewählt, da nur in diesem Intervall noch eine ungefähr konstante Hochfrequenzfeldstärke gewährleistet werden konnte. Zur Erweiterung dieses Intervalls muß der HF-Aufbau so modifiziert werden, daß bei geringer Dämpfung eine breitbandige Einkoppelung der HF aus dem Verstärker in den Schwingkreis möglich wird.

Neben der am rechten Rand der beiden Abbildungen erkennbaren Larmorresonanz sind keine statistisch signifikanten Signale zu beobachten, so daß zum bisherigen Zeitpunkt die Existenz von polarisiertem N auf niedersymmetrischen Einbauplätzen ausgeschlossen werden kann. Diese Aussage gilt es allerdings noch endgültig zu verifizieren, da diese Messungen noch obengenannten Einschränkungen unterliegen.

Ein Problem bei diesen Messungen war die im Vergleich zu Messungen bei anderen Strahl-



**Abb. 5.6**

Messung zum Nachweis von quadrupolar aufgespaltenen Resonanzen im ZnSe-Volumenkristall bei  $T = 900$  K,  $B_0 = 0.4$  T,  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ .

Es wurden mit dem HF-Referenzverfahren zwei Frequenzen symmetrisch um  $\nu_L = 1.391$  MHz mit einer Frequenzmodulation von  $\pm 3$  kHz und  $B_{rot} = 184\text{--}256$   $\mu\text{T}$  (für  $\nu_{min}$  bzw.  $\nu_L$ ) und eingestrahlt. Bei dem Signal am rechten Rand handelt es sich um die Larmorresonanz.

zeiten geringe Polarisierung, was man an der Amplitude der Larmorresonanz erkennt, die nur etwa die Hälfte des Wertes beträgt, den man ansonsten beobachtet hat (s. Abb. 5.3 und 5.4). Um eine Probenabhängigkeit dieses Problems auszuschließen, wurde mit dem ZnSe-Volumenkristall eine Referenzmessung durchgeführt, da aus Untersuchungen am System  $^{12}\text{B}$  in ZnSe bekannt ist, daß man für epitaktische und Volumenkristallproben die gleiche Asymmetrie erhält. Weil diese Messungen die gleiche Asymmetrie lieferten (s. Abb. 5.6) wie die Untersuchungen an der epitaktischen Probe (Abb. 5.5) und andererseits eine verringerte Anfangspolarisation durch eine schlechte Targetqualität durch Referenzmessungen an der Cu-Probe ausgeschlossen wurden, bleibt eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Qualität der Daten bestehen, die erst durch zukünftige Messungen ausgeräumt werden kann. Die reduzierte Asymmetrie stellt insbesondere deshalb ein Problem dar, weil alle zu erwartenden Effekte mit der Gesamtpolarisation skalieren, während der Rauschpegel der Messungen hiervon unabhängig ist und sich somit ein schlechteres Signal/Rauschverhältnis ergibt. Insbesondere bei Konfigurationen mit sehr niedriger Symmetrie, die aufgrund vieler möglicher Defektorientierungen zu einer Aufteilung der gesamten Polarisierung auf viele einzelne Resonanzen mit entsprechend geringer Amplitude führen, ist aber ein gutes Signal/Rauschverhältnis zum Nachweis unentbehrlich, um in den zur Verfügung stehenden Messzeiten statistisch signifikante Ergebnisse zu erzielen. Außerdem muß in weiteren Messungen mit einem modifizierten HF-Aufbau ein größeres Frequenzfenster untersucht werden, um den gesamten Frequenzbereich der abgeschätzten Aufspaltung abzudecken.

## 6. Ausheilverhalten

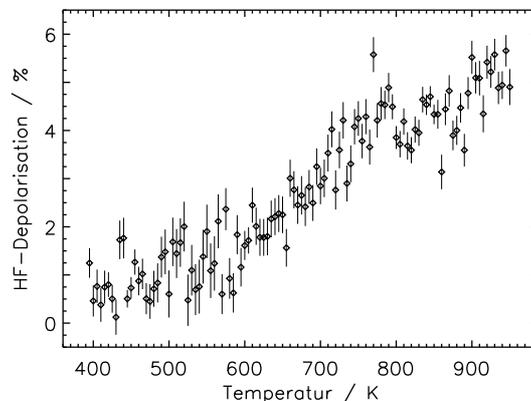
Bei der Herstellung und Bearbeitung und insbesondere nach der Implantation werden Halbleiter unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt, die entweder prozeßimmanent oder Teil einer Temperaturbehandlung sind, um Schädigungen auszuheilen oder gezielt bestimmte Dotierprofile durch Diffusion zu erreichen. Aus diesem Grunde ist es wichtig, zu wissen, ob und wie sich das Verhalten des N in Abhängigkeit von der Temperatur verändert. Außerdem erlauben diese Messungen Rückschlüsse auf die Entstehung, Existenz oder Dissoziation von Defekten oder Komplexen, die für die beim N beobachteten Kompensationsprobleme von Interesse sind. Nachdem bisher das Verhalten von N in ZnSe nur für 800 K und 900 K beschrieben wurde, soll jetzt das temperaturabhängige Verhalten genauer betrachtet werden. Dazu wurde der kubisch eingebaute  $^{12}\text{N}$  in einem Temperaturbereich von  $T = 400 - 950$  K untersucht.

### 6.1 Temperaturabhängigkeit des kubischen $^{12}\text{N}$ -Anteils

Im Bereich von 400 - 950 K wurde die Veränderung des Anteils des kubisch eingebauten  $^{12}\text{N}$  bestimmt. In Abb. 6.1 ist die Amplitude des Signals des kubischen  $^{12}\text{N}$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, die mit dem in Kap. 2.3 beschriebenen Referenzverfahren für temperaturabhängige Messungen ermittelt wurde. Dazu wurde mit einer Periode von 2 s zwischen HF-Einstrahlung bei der Larmorfrequenz und bei einer um 1 MHz verschobenen Referenzfrequenz, bei der die Polarisation nicht reduziert wird, hin und her geschaltet. Die eingestrahlte HF war mit  $\pm 3$  kHz frequenzmoduliert, um die Polarisation der larmorresonanten Kerne vollständig abzubauen.

**Abb. 6.1**

Temperaturabhängigkeit der Amplitude (HF-Depolarisation) des Signals des kubischen Anteils für  $T = 400 - 950$  K bei  $B_0 = 0.4$  T,  $B_0 \parallel \langle 100 \rangle$ ,  $B_1 = 388 \mu\text{T}$ . Die Messung wurde mit dem temperaturabhängigen HF-Referenzverfahren durchgeführt ( $\rightarrow$  Kap. 2.3), in dem mit  $\pm 3$  kHz frequenzmodulierte HF bei der Larmorfrequenz eingestrahlt wurde.



In der gemessenen Kurve erkennt man drei Temperaturbereiche mit unterschiedlichem Verhalten:

i)  $T \leq 500 \text{ K}$

In diesem Bereich zeigt sich nur eine geringe, temperaturunabhängige Amplitude des Signals des kubischen N.

ii)  $500 \text{ K} \leq T \leq 900 \text{ K}$

Hier findet eine temperaturabhängige Umwandlung des N aus einer Vorgängerkonfiguration oder das Entkommen aus einer depolarisierenden Umgebung statt, die sich in einem Anstieg der Amplitude des kubischen Signals um etwa einen Faktor fünf äußert.

iii)  $T > 900 \text{ K}$

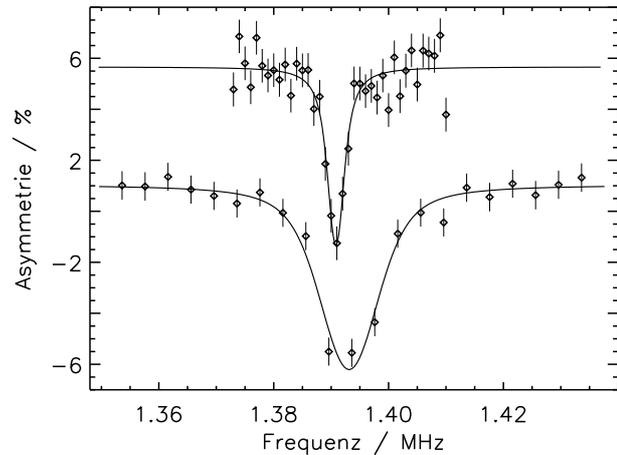
Oberhalb 900 K geht der Umwandlungsprozeß in die Sättigung über und bis zur beobachteten Maximaltemperatur von 950 K werden keine weiteren Ausheilprozesse beobachtet.

Die beobachtete Zunahme des larmorresonanten Signals bedeutet, entsprechend der Zuordnung dieses Signals zu  $N_{\text{Se}}$ , ein Anwachsen des N-Akzeptor-Anteils. Um eine Aussage darüber zu erhalten, welcher Anteil des implantierten N das Se-Untergitter erreicht, muß zunächst die beobachtete Asymmetrie mittels einer Referenzmessung kalibriert werden.

## 6.2 Kalibrierung der Polarisation

Da zunächst weder der Anteil des implantierten N, der den substitutionellen Platz erreicht, noch die Polarisation des N bei der Implantation bekannt ist, wird zur Bestimmung der Gesamtpolarisation eine Referenzmessung an einem anderen Material benötigt. Als Probe bietet sich hier Cu an, da aus  $\beta$ -NMR Messungen von Minamisono<sup>79</sup> bekannt ist, daß bei  $T = 100 \text{ K}$  in Cu 100 % des implantierten  $^{12}\text{N}$  auf Zwischengitterplätzen mit einer Oktaederumgebung eingebaut werden und wegen der kubischen Symmetrie dieses Einbauplatzes zu einer Larmorresonanz führen. Aus der Messung der Larmorresonanz in Cu kann also die Gesamtpolarisation des  $^{12}\text{N}$  in unserem Experiment ermittelt werden und dann zur Kalibrierung der Messungen am ZnSe verwendet werden.

Abb. 6.2 zeigt die in dem Cu-Einkristall gemessene Larmoresonanz zusammen mit der für die Kalibrierung verwendeten Larmorresonanz in ZnSe. Die Messung am Cu wurde bei  $T = 440$  K durchgeführt, da kein Aufbau zum Messen bei tiefen Temperaturen oder zum Ausgleich der Aufheizung der Probe durch die eingestrahlte HF zur Verfügung stand. In Abb. 6.2 erkennt man, daß die Cu-Resonanz wesentlich breiter ist als die Resonanz in ZnSe. Die Breite der Resonanz ist nicht durch die Hochfrequenzverbreiterung bestimmt, sondern es handelt sich um eine aufgrund der bei der Messung verwendeten Frequenzmodulation inhomogen verbreiterte Linie, die durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden kann. Aufgrund dieser inhomogenen Verbreiterung kann die Amplitude der Resonanz nicht als Maß für die Polarisation verwendet werden, wie es im Fall einer homogen verbreiterten Linie möglich wäre, sondern es muß die Fläche unter der Resonanzkurve herangezogen werden.



**Abb. 6.2** Larmorresonanzen für  $^{12}\text{N}$  in ZnSe (oben) und Cu (unten) bei  $B_0 = 0.4$  T und sättigender HF-Feldstärke für (ZnSe)  $T = 795$  K,  $B_1 = 257$   $\mu\text{T}$ ,  $\Delta v_{\text{FM}} = \pm 1$  kHz, (Cu)  $T = 440$  K,  $B_{1\text{rot}} = 386$   $\mu\text{T}$ ,  $\Delta v_{\text{FM}} = \pm 3$  kHz. Die Kurven zeigen Anpassungen an die Daten durch eine Lorentzfunktion für ZnSe und eine Gaußfunktion für Cu. Die Verschiebung der Linienlagen der beiden Resonanzen von ca. 1 kHz wird vermutlich durch eine Knight-Shift zwischen Cu und ZnSe verursacht. Eine Linienverschiebung aufgrund unterschiedlicher Werte für  $B_0$  kann ausgeschlossen werden, da mit einem NMR-Teslameter lediglich eine Differenz von 0.008 G für die beiden Magnetfelder gemessen wurde.

Als Referenz zur Bestimmung der Polarisation aus der Fläche der Resonanzkurve wird die Faltung einer homogen verbreiterten, gesättigten Resonanz mit einer um die Resonanz zentrierten Rechteckfunktion, die das Band der Frequenzmodulation simuliert, betrachtet. Die homogene Resonanz wird dabei so angesetzt, daß ihre halbe Linienbreite mit der in der Messung verwendeten Winkelfrequenz  $\omega_1$  im HF-Feld übereinstimmt und die einfache Breite des Rechtecks der Rechteckfunktion wird so gewählt, daß sie dem Modulationshub  $\Delta v_{\text{FM}}$  der in der Messung verwendeten Frequenzmodulation entspricht.

Für die Fläche unter dieser Faltungskurve gilt dann

$$I_0 = \frac{\pi \Delta v_{FM} \bar{a}}{\arctan(\Delta v_{FM} / \omega_1)}, \quad (6.1)$$

mit  $I_0$ : Fläche unter der Resonanzkurve,  
 $\bar{a}$ : Gleichgewichtsasymmetrie,  
 $\omega_1$ : Winkelfrequenz im HF-Feld.,  $\omega_1 = \gamma \cdot B_{1rot}$ ,  
 $\Delta v_{FM}$ : Modulationshub der Frequenzmodulation.

Die Polarisation  $\bar{a}$  ergibt sich bei gegebener Fläche  $I_0$  dann aus

$$\bar{a} = \frac{I_0 \arctan(\Delta v_{FM} / \omega_1)}{\pi \Delta v_{FM}}, \quad (6.2)$$

und für  $I_0 = 126.6 \text{ kHz} \cdot \%$  aus der numerischen Integration der Cu-Resonanzkurve erhält man eine Polarisation von 15.4(1.5) %.

Dieser Wert muß jetzt noch um den Zählratenuntergrund, der durch andere detektierte  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zerfälle verursacht wird, und die Spin-Gitter Relaxation korrigiert werden, um die Gesamtpolarisation zu erhalten.

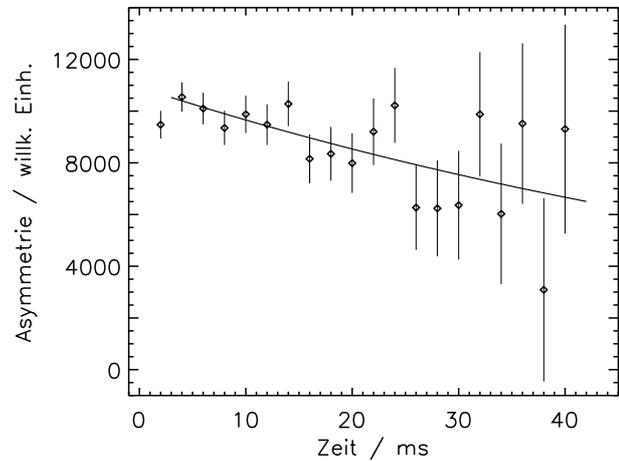
Der Zählratenuntergrund wurde aus zeitaufgelösten Messungen der Zählraten bestimmt und dann auf die Verhältnisse für die zeitgemittelten Messungen umgerechnet. Auf diese Weise wurde für die Messung am Cu eine Zählratenuntergrund von  $U = 6.29(0.18) \%$  bestimmt, der mit

$$\bar{a}_{k,U} = \frac{\bar{a}}{1 - U}, \quad (6.3)$$

mit  $\bar{a}_{k,U}$ : um Zählratenuntergrund korrigierte Polarisation,  
 $\bar{a}$ : unkorrigierte Polarisation,  
 $U$ : Zählratenuntergrund,  $U = U_{abs} / (Z_N + Z_S + U_{abs})$ ,

zu einer korrigierten Polarisation  $\bar{a}_{k,U} = 16.4(1.7) \%$  führt.

Bei den verwendeten Meßtemperaturen tritt in Cu eine Spin-Gitter Relaxation auf (Abb. 6.3), um die die gemessene Polarisation korrigiert werden muß. Aus einer exponentiellen Anpassung der Daten erhält man eine Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1 = 81.0(23.5)$  ms bei  $T = 350$  K, die aber noch auf die bei der Messung der Resonanz verwendete Temperatur von  $T = 440$  K korrigiert werden muß. Hierzu wird die Korringa-Relation verwendet, die allerdings nur gilt, wenn die Relaxation durch die Streuung von Leitungselektronen an den Kernspins dominiert. Mit



**Abb. 6.3** Zeitabhängige Messung der Polarisation bei  $T = 350$  K,  $B_0 = 0.4$  T zur Bestimmung der Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$  für  $^{12}\text{N}$  in Cu. Die dargestellten Daten wurden um die Lebensdauer des  $^{12}\text{N}$  korrigiert und die Untergrundzählrate wurde eliminiert ( $\rightarrow$  (2.5)). Die eingezeichnete Kurve zeigt eine exponentielle Anpassung der Daten.

$$T_1 \cdot T = \text{const.}, \quad (6.4)$$

erhält man dann eine Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1 = 64.4(23.5)$  ms für  $T = 440$  K. Für den Grenzfall quasikontinuierlicher Aktivierung ergibt sich hieraus mit

$$\bar{a}_{k,U,SGR} = \bar{a}_{k,U} \left( 1 + \frac{\tau_{\beta}}{T_1} \right), \quad (6.5)$$

mit  $\bar{a}_{k,U,SGR}$ : um Zählratenuntergrund und Spin-Gitter Relaxation korrigierte Polarisation,  
 $\bar{a}_{k,U}$ : um Zählratenuntergrund korrigierte Polarisation,  
 $\tau_{\beta}$ : Lebensdauer des  $^{12}\text{N}$ ,  
 $T_1$ : Spin-Gitter Relaxationszeit,

eine Gesamtpolarisation  $\bar{a}_{k,U,SGR} = 20.4(2.6) \%$ , die für die ZnSe Messungen im weiteren als Referenz benutzt wird.

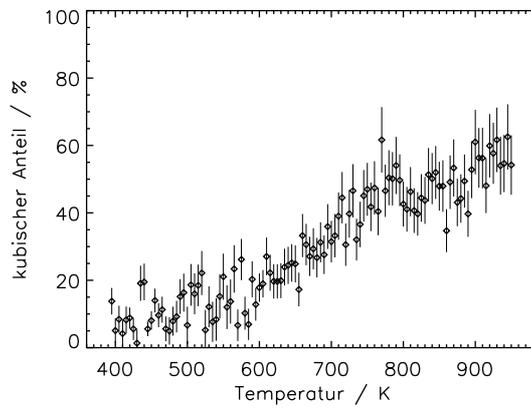
Der Referenzwert weist einen relativ großen Fehler auf, der auf die schlechte Statistik der verwendeten Daten zurückgeht, die sich, wegen der begrenzten zur Verfügung stehenden Meßzeit am ISL und der geringen Zählraten, zur Zeit nicht wesentlich verbessern läßt. Ein Problem stellt auch die Extrapolation der Literaturangabe für den Einbauplatz bei 100 K auf die Meßtemperatur von 440 K dar. Da jedoch eine Larmorresonanz beobachtet wurde, und die daraus ermittelte Gesamtpolarisation in etwa mit der in der Literatur angegeben übereinstimmt, wird hier davon ausgegangen, daß diese Extrapolation zulässig ist.

Die bekannte Gesamtpolarisation ermöglicht es nun aus der Asymmetrie des larmorresonanten N den Anteil des kubisch eingebauten N in ZnSe zu bestimmen (Abb. 6.4), da sowohl bei  $T = 390 \text{ K}$  (Abb. 6.5) als auch bei  $T = 890 \text{ K}$  (Abb. 6.6) keine Spin-Gitter Relaxation beobachtet wurde. Abb. 6.4 zeigt die aus Abb. 6.1 ermittelte Temperaturabhängigkeit der substitutionellen N-Fraktion, die in drei Bereiche mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit zerfällt.

Für  $T < 500 \text{ K}$  beobachtet man einen konstanten kubischen Anteil von ca. 10 %, der dann im Bereich  $500 \text{ K} < T < 900 \text{ K}$  ansteigt und für  $T > 900 \text{ K}$  gegen einen Sättigungswert von ungefähr 55 % strebt.

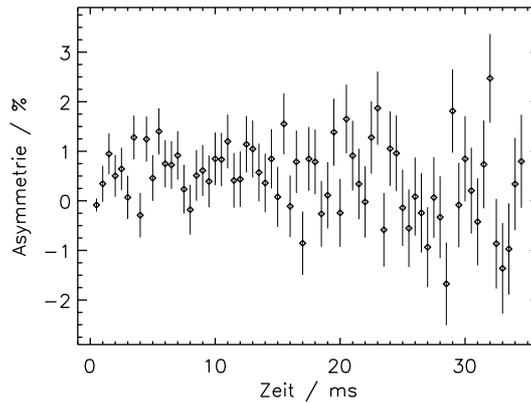
**Abb. 6.4**

Anteil des N der auf Plätzen mit kubischer Symmetrie eingebaut wird in Abhängigkeit von der Temperatur. Der kubische Anteil wurde mittels der im Text beschriebenen Kalibrierung aus den in Abb. 6.1 dargestellten Daten ermittelt.



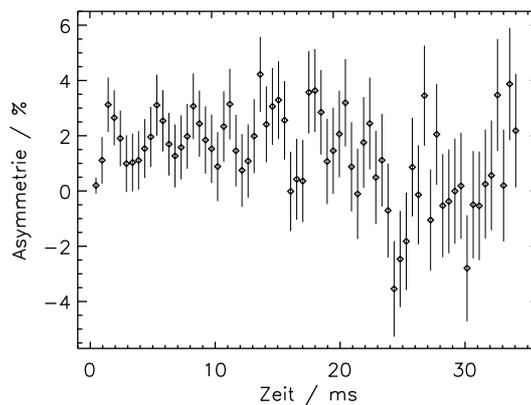
**Abb. 6.5**

Messung der Zeitabhängigkeit der Polarisation für  $^{12}\text{N}$  in ZnSe zur Bestimmung der Spin-Gitter Relaxation bei  $T = 390\text{ K}$ ,  $B_0 = 0.4\text{ T}$ ,  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ .



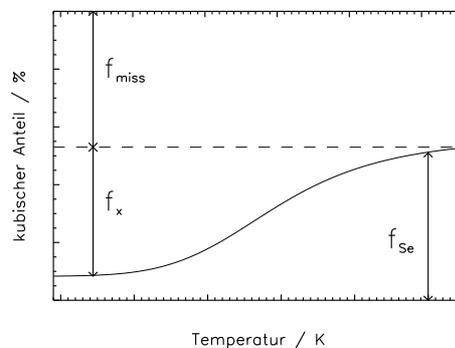
**Abb. 6.6**

Messung der Zeitabhängigkeit der Polarisation für  $^{12}\text{N}$  in ZnSe zur Bestimmung der Spin-Gitter Relaxation bei  $T = 890\text{ K}$ ,  $B_0 = 0.4\text{ T}$ ,  $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ .



### 6.3 Zweizustandsmodell

Aus der Temperaturabhängigkeit des kubischen N-Anteils, der in Abb. 6.4 dargestellt ist, folgt, daß neben den larmorresonanten Kernen  $N_{Se}$  noch mindestens zwei weitere N-Spezies existieren müssen (Abb. 6.7). Da keine Spin-Gitter Relaxation beobachtet wurde (Abb. 6.5 und 6.6), muß eine zweite Fraktion  $N_x$  existieren, die sich im Rahmen des beobachteten Ausheilprozesses in  $N_{Se}$  im diamagnetischen Ladungszustand umwandelt und für den Anstieg des kubischen Anteils  $f_{Se}$  verantwortlich ist. Da beim Ausheilen jedoch nicht der gesamte N kubische Plätze erreicht, was sich darin äußert, daß der Sättigungswert der kubischen Fraktion lediglich etwa 55 % beträgt, muß noch eine dritte Fraktion  $N_{miss}$  existieren, die an dem Ausheilprozeß nicht beteiligt ist und deswegen nicht mit  $N_x$  identisch ist. Da zu dieser Fraktion bisher keine weiteren Informationen vorliegen, wird sie im weiteren nicht mehr behandelt.



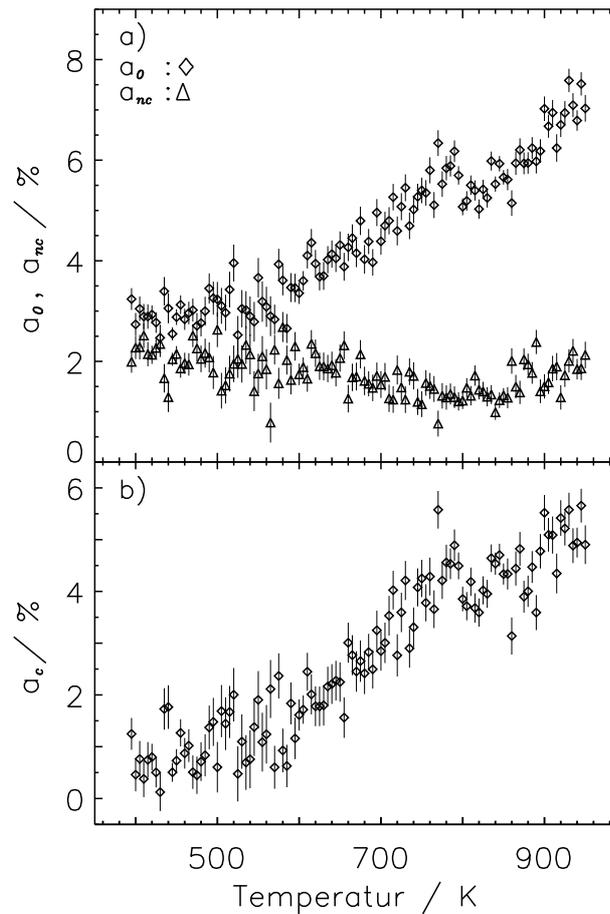
**Abb. 6.7**  
Schematische Darstellung der drei verschiedenen N-Anteile.

Abb. 6.4 zeigt bei tiefen Temperaturen den Zustand des Systems direkt nach der Implantation, während die bei hohen Temperaturen zu beobachtenden Veränderungen die Folge eines dynamischen Prozesses sind, der zur Umwandlung der Sondenfraktion  $N_x$  in die Fraktion  $N_{Se}$  führt.

Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit des kubischen Anteils wurde die Gesamtasymmetrie  $a_0$  bei ausgeschalteter HF und die Asymmetrie des nichtkubischen Anteils  $a_{nc}$  durch Einstrahlen von HF bei der Larmorresonanz bestimmt, und dann die Asymmetrie  $a_c$  des kubischen Anteils durch Differenzbildung ermittelt. Die drei Asymmetrien  $a_0$ ,  $a_{nc}$  und  $a_c$  sind in Abb. 6.8 dargestellt und man erkennt, daß  $a_{nc}$  im gesamten Temperaturbereich konstant bleibt, während  $a_0$  und  $a_c$  einen identischen Anstieg der Asymmetrie mit zunehmender Temperatur zeigen. Aus dem identischen Temperaturverhalten von  $a_0$  und  $a_c$  folgt, daß die Abnahme des Anteils  $f_x$  der Spezies  $N_x$  allein durch deren vollständige Umwandlung in  $N_{Se}$  verursacht wird, wie sich am Anwachsen von  $f_{Se}$  erkennen läßt. Außerdem muß  $f_x$  im gesamten Temperaturbereich einer Depolarisation mit einer Depolarisationsrate  $\lambda_x \gg \tau_p^{-1}$  unterliegen, da die Gesamtasymmetrie  $a_0$  anwächst und die nichtkubische Asymmetrie  $a_{nc}$  konstant bleibt.

## 6. Ausheilverhalten

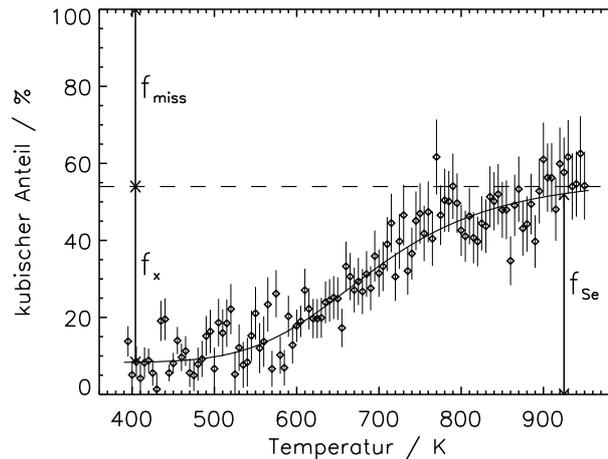
Eine Depolarisationsrate dieser Größe kann nur durch eine paramagnetische Relaxation des N hervorgerufen werden, so daß das Ausheilen das Entkommen des N von dieser paramagnetischen Störung beschreibt. Dieses Ergebnis ist von zentraler Bedeutung, da es einen entscheidenden Faktor zum Verständnis des mikroskopischen Bildes des Ausheilprozesses beiträgt. Auf die Natur dieser Störung wird im Rahmen der Diskussion noch näher eingegangen.



**Abb. 6.8** Temperaturabhängigkeit (a) der Gesamtasymmetrie  $a_0$  und der Asymmetrie  $a_{nc}$  des auf Plätzen mit nichtkubischer Symmetrie eingebauten N und (b) der kubischen Asymmetrie  $a_c = a_0 - a_{nc}$  für  $T = 400 - 950$  K bei  $B_0 = 0.4$  T. Die Asymmetrien in (a) sind nicht um die apparative Asymmetrie korrigiert, während in (b) die apparative Asymmetrie durch die Differenzbildung eliminiert wurde.

### 6.3 Zweizustandsmodell

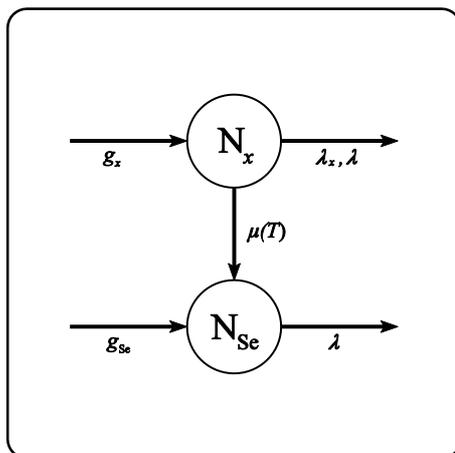
Die Temperaturabhängigkeit des kubischen N-Anteils ist in Abb. 6.9 nochmals zusammen mit einer Anpassung für die Umwandlung von  $N_x$  nach  $N_{Se}$  durch ein Zweizustandsmodell dargestellt. Dieses Modell, das auch schon zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des kubischen Anteils für die Systeme  $^{12}\text{B}$  in  $\text{Si}$ ,  $^{80}\text{GaAs}$ <sup>23</sup> und  $\text{ZnSe}$ <sup>24</sup> benutzt wurde und in Abb. 6.10 schematisch dargestellt ist, soll nun näher erläutert werden.



**Abb. 6.9**

Temperaturabhängigkeit des kubischen N-Anteils mit einer Anpassung an die Daten für das im Text beschriebene Zweizustandsmodell.

Außerdem sind die drei verschiedenen N-Anteile markiert;  $f_{Se}$ : kubischer Anteil,  $f_x$ : Anteil des Vorläuferzustandes  $N_x$ ,  $f_{miss}$ : bisher nicht detektierter Anteil  $N_{miss}$ .



**Abb. 6.10**

Schematische Darstellung des Zweizustandsmodells für das thermisch aktivierte Ausheilen der durch die paramagnetische Wechselwirkung depolarisierten Sondenkerne  $N_x$  zu  $N_{Se}$ . Die beiden Reservoirs werden mit den Generationsraten  $g_x$  und  $g_{Se}$  bevölkert. Das  $N_x$ -Reservoir wird durch die paramagnetische Relaxation mit der Rate  $\lambda_x$  und den  $\beta$ -Zerfall mit der Zerfallsrate  $\lambda = 1/\tau_\beta$  und das  $N_{Se}$ -Reservoir mit der  $\beta$ -Zerfallsrate  $\lambda$  entleert. Das Ausheilen wird dann durch die Umwandlung von  $N_x$  nach  $N_{Se}$  mit der Rate  $\mu(T)$  beschrieben, die das  $N_x$ -Reservoir entvölkert und das  $N_{Se}$ -Reservoir bevölkert.

In dem Zweizustandsmodell wird davon ausgegangen, daß durch die Implantation, neben dem unbekanntem Anteil  $f_{miss}$ , der larmorresonante Anteil  $f_{Se}$  und der der depolarisierenden Wechselwirkung unterliegende Anteil  $f_x$  mit den Generationsraten  $g_{Se}$  und  $g_x$  erzeugt werden. Der Abbau der Polarisation dieser Kerne erfolgt durch den  $\beta$ -Zerfall des  $^{12}\text{N}$  mit der Zerfallsrate  $\lambda = \tau_\beta^{-1}$  und durch Relaxationsprozesse. Während für die larmorresonanten Kerne  $N_{Se}$  keine Relaxation beobachtet wurde, unterliegen die Kerne in der Konfiguration  $N_x$  einer sehr schnellen Relaxation mit der Rate  $\lambda_x$  aufgrund einer paramagnetischen Wechselwirkung. Diese Relaxation ist allerdings experimentell nicht direkt zugänglich, da wegen  $\lambda_x \gg \lambda$   $\lambda_x$  nicht aus Messungen der Zeitabhängigkeit der Asymmetrie bestimmt werden kann. Die beobachtete Ausheilstufe spiegelt dann die Umwandlung von  $N_{Se}$  in  $N_x$  durch einen thermisch aktivierten Prozeß mit einer Rate  $\mu(T)$  wider. Die Umwandlungsrate  $\mu(T)$  muß groß im Vergleich zu  $\lambda_x$  sein, damit die Umwandlung stattgefunden hat, bevor die Polarisation der  $N_x$ -Kerne durch die paramagnetische Wechselwirkung abgebaut wurde.

Das Modell läßt sich durch das folgende Ratengleichungssystem ausdrücken:

$$\frac{df_{Se}}{dt} = g_{Se} - \lambda f_{Se} - \lambda_{Se} f_{Se} + \mu(T) f_x, \quad (6.6)$$

$$\frac{df_x}{dt} = g_x - \lambda f_x - \lambda_x f_x - \mu(T) f_x, \quad (6.7)$$

- mit  $f_{Se}$ : Anteil des N, der auf larmorresonanten Plätzen eingebaut wurde,  
 $f_x$ : Anteil des N, der auf Plätzen, die der paramagnetischen Wechselwirkung unterliegen, eingebaut wurde,  
 $g_{Se}$ : Generationsrate für Kerne der  $f_{Se}$ -Fraktion,  
 $g_x$ : Generationsrate für Kerne der  $f_x$ -Fraktion,  
 $\lambda$ :  $\beta$ -Zerfallsrate des  $^{12}\text{N}$ ,  
 $\lambda_{Se}$ : Relaxationsrate der larmorresonanten Sonden  
(wird hier nicht weiter berücksichtigt, da  $\lambda_{Se} \ll \lambda$ ),  
 $\lambda_x$ : paramagnetische Relaxationsrate für die  $N_x$ -Kerne,  
 $\mu(T)$ : temperaturabhängige Rate zur Beschreibung der Umwandlung der  $N_x$ - in die  $N_{Se}$ -Kerne.

Als stationäre Lösung des Ratengleichungssystems erhält man

$$f_{Se}(T) = f_{Se,0} + \frac{\mu(T) / (\lambda + \lambda_x)}{1 + (\mu(T) / (\lambda + \lambda_x))} \Delta f_{Se} , \quad (6.8)$$

- mit  $f_{Se}(T)$ : Anteil der larmorresonanten Kerne für gegebene Temperatur  $T$ ,  
 $f_{Se,0}$ : Anteil des direkt auf larmorresonante Plätze implantierten N  
 $(f_{Se,0} = g_{Se} / (g_{Se} + g_x + g_{miss}))$ ,  
 $\Delta f_{Se}$ : Stufenhöhe des Ausheilprozesses ( $\equiv f_x$ ).

Für die temperaturabhängige Umwandlungsrate  $\mu(T)$  wird ein thermisch aktivierter Prozeß nach einem Arrhenius-Ansatz angenommen:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp(-E_A / k_B T) , \quad (6.9)$$

- mit  $E_A$ : Aktivierungsenthalpie,  
 $\mu_0$ : Vorfaktor; für den gilt

$$\mu_0 = \frac{\mu_G}{N_J} \exp(\Delta S / k_B) , \quad (6.10)$$

- mit  $\mu_G$ : Versuchsrate zum Überwinden des lokalen Gitterpotentials,  
 $\mu_G \approx k_B \cdot \theta_D / h = 6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  mit  $\theta_D = 275 \text{ K}$  : Debyetemperatur des ZnSe<sup>81</sup>  
 $N_J$ : mittlere Zahl von Sprüngen, die für den Ausheilprozeß erforderlich sind,  
 $\Delta S$ : mit dem Sprungprozeß verknüpfte Entropieänderung.

## 6. Ausheilverhalten

---

In der Anpassung wird allerdings nicht  $\mu(T)$  verwendet, sondern eine, um den Einfluß der  $\beta$ -Zerfallsrate  $\lambda$  und der Relaxationsrate  $\lambda_x$ , erweiterte Funktion  $\mu^*(T)$ :

$$\mu^*(T) = \mu_0^* \exp(-E_A / k_B T) , \quad (6.11)$$

mit

$$\mu_0^* = \frac{\mu_0}{\lambda + \lambda_x} . \quad (6.12)$$

Als freie Parameter der Anpassung dienen dann der Basiswert  $f_{\text{Se},0}$ , die Stufenhöhe  $\Delta f_{\text{Se}}$ , die Aktivierungsenthalpie  $E_A$  und der dimensionslose Vorfaktor  $\mu_0^*$ . Das Ergebnis der Anpassung für dieses Modell ist in Abb. 6.9 als durchgezogene Kurve dargestellt, und die Werte der freien Parameter sind in Tab. 6.1 zusammengestellt.

<b>Ausheilstufe für <math>^{12}\text{N}</math> in ZnSe</b>			
$f_{\text{Se},0} / \%$	$(f_{\text{Se},0} + \Delta f_{\text{Se}}) / \%$	$E_A / \text{eV}$	$\log(\mu_0^* \cdot \lambda) / \text{s}^{-1}$
8.3 (6.8)	57.0 (4.6)	0.51 (0.06)	5.5 (0.5)

**Tab. 6.1**

Ergebnisse der Anpassung (6.8) an die Meßdaten der Ausheilkurve für  $^{12}\text{N}$  in ZnSe (Abb. 6.9) mit einem Zweizustandsmodell. Freie Parameter in der Anpassung waren der Anteil des direkt auf larmorresonante Plätze implantierten  $N f_{\text{Se},0}$ , die Stufenhöhe des Ausheilprozesses  $\Delta f_{\text{Se}}$ , die Aktivierungsenthalpie  $E_A$  und der Vorfaktor  $\mu_0^*$ .

Der ganze Ausheilprozeß und insbesondere die Sättigung finden bei für Halbleiter sehr hohen Temperaturen statt. Dieses liegt an der verwendeten Untersuchungsmethode, denn während bei normalen Ausheilexperimenten die Ausheilzeiten typischerweise 15 min betragen, ist das Ausheilen hier auf die Zeitskala der Lebensdauer des  $^{12}\text{N}$ , beschränkt. Im vorliegenden Fall liefert die Lebensdauer sogar nur eine obere Grenze für die Ausheilzeit, da die zum Ausheilen zur Verfügung stehende Zeit, d.h. die Zeit bis zur Depolarisation des Ausgangszustandes  $N_x$ , hier durch die Relaxationszeit der  $N_x$ -Sonden begrenzt wird.

Rechnet man die beobachtete Ausheiltemperatur von 900 K auf eine Ausheilzeit von 15 min um,<sup>23</sup> so erhält man unter der Annahme der  $\beta$ -Lebensdauer als der begrenzenden Zeit

als obere Grenze der Ausheiltemperatur 338 K. Eine Abschätzung der tatsächlich erforderlichen Ausheiltemperatur ergibt  $T = 186$  K, wenn man für die Relaxationszeit der  $N_x$ -Sonden eine typische paramagnetische Relaxationszeit von  $10^{-8}$  s ansetzt.

### 6.4 Diskussion

Der implantierte N zeigt eine temperaturabhängige Umwandlung aus einer Konfiguration, die einer Depolarisation durch eine paramagnetische Wechselwirkung unterliegt, in eine Konfiguration mit einer kubischen Umgebung in einem diamagnetischen Ladungszustand. Es gibt nun drei prinzipiell unterschiedliche Konfigurationen, die für die paramagnetische Relaxation verantwortlich sein können, nämlich

- i) ein paramagnetischer Komplex der den N enthält,
- ii) N in der Nähe eines paramagnetischen Defektes,
- iii) isolierter N im paramagnetischen Ladungszustand.

#### 6.4.1 Paramagnetischer Komplex mit N als einem der Konstituenten

Für den Fall eines paramagnetischen Komplexes, unter dem hier ein Paar verstanden wird, dessen Dissoziationsenergie groß im Vergleich zur Diffusionsenergie der beiden Einzelspezies ist, werden hier nur Konfigurationen betrachtet, die intrinsische Defekte enthalten. Diese Einschränkung ist dadurch gerechtfertigt, daß in der Umgebung des N eine erhöhte Konzentration an intrinsischen Defekten durch die Implantation erzeugt wird. Komplexe wie die von Yao *et al.*<sup>55</sup> vorgeschlagenen  $N_{Zn}-N_{Se}$  oder  $N_{Se}-Zn-N_{Se}$ , die mehr als ein N-Atom enthalten, können bei einer stationären N-Konzentration von  $< 10^{-6}$  cm<sup>-3</sup> ausgeschlossen werden.

In diesem Szenario beruht das Ausheilen auf der Dissoziation des Komplexes und dem Wegwandern von mindestens einem seiner Konstituenten. Dieser Prozeß muß dabei in einer Zeit ablaufen, die kurz im Vergleich zur paramagnetischen Relaxationszeit des N im Komplex ist. Die Aktivierungsenthalpie  $E_A$  entspricht in diesem Fall der Summe aus der Dissoziationsenergie des Komplexes und der Wanderungsenergie des mobilen Konstituenten. In der weiteren Betrachtung gilt es jetzt zu unterscheiden, welcher der beiden Konstituenten wegwandert.

Wenn der intrinsische Defekt mobil wird, müssen alle N-Kerne, die später auf dem substitutionellen Platz nachgewiesen werden, also 57 %, diesen Platz sofort nach der Implantation erreicht haben. Für die Implantation geht man jedoch davon aus, daß der überwiegende Teil der eingebrachten Ionen zunächst interstitielle Plätze erreicht. Aus dem Vorfaktor der thermischen Aktivierung,  $\mu_0^*$ , kann in diesem Szenario mit (6.10) und (6.12) eine Abschätzung über die Stärke der depolarisierende Hyperfeinwechselwirkung gewonnen werden. Mit der üblichen Annahme, daß die mit dem Sprungprozeß verknüpfte Entropieänderung klein ist, und der weiteren Annahme, daß bereits ein Sprung zur Dissoziation des Komplexes ausreicht, erhält man mit dem aus der Anpassung erhaltenen  $\mu_0^*$  für  $\lambda_x$  einen Wert von etwa 1.2 GHz. Für die Relaxationsrate gilt im Falle eines starken Hyperfeinfeldes, wie es für einen paramagnetischen Komplex zu erwarten ist,

$$\lambda_x \approx \omega_{HFW} \frac{\omega_{HFW} \tau}{1 + (\omega_{HFW} \tau)^2}, \quad (6.13)$$

mit  $\omega_{HFW}$ : Frequenz der Hyperfeinwechselwirkung,  
 $\tau$ : elektronischen Relaxationszeit.<sup>37</sup>

Für  $\omega_{HFW} \tau = 1$  wird der Lorentzfaktor in (6.13) maximal und man erhält mit  $\lambda_x = 1.2$  GHz einen sehr großen Minimalwert für  $\omega_{HFW}$  von 2.4 GHz. Eine obere Abschätzung für  $\omega_{HFW}$  ist dagegen nicht so einfach möglich, da man hierzu Informationen über die Größe der elektronischen Relaxationszeit  $\tau$  benötigt. Der hohe Wert für die Hyperfeinwechselwirkung und die Voraussetzung, daß alle später als  $N_{Se}$  nachgewiesene N-Sonden diesen Platz sofort nach der Implantation erreichen müssen, läßt dieses Bild unwahrscheinlich erscheinen.

Wandert dagegen der N weg, so muß man davon ausgehen, daß er als Zwischengitteratom wandert ( $N_{Se}$  wäre nicht beweglich) und deshalb innerhalb seiner Lebensdauer  $V_{Se}$  finden muß, um substitutionell zu werden.

Die in der Literatur am häufigsten zitierten N-korrelierten Komplexe sind ( $N_{Se}$ -Zn- $V_{Se}$ ) und ( $N_{Se}$ -Zn<sub>i</sub>), die beide als Einfach-Donatoren wirken. Der auf der  $V_{Se}$  basierende Komplex kann als Ursache für das beobachtete Ausheilen ausgeschlossen werden, da die  $V_{Se}$  in unserer Probe als diamagnetische  $V_{Se}^{2+}$  vorliegt.<sup>51</sup>

Der Komplex von  $N_{Se}$  mit Zn<sub>i</sub> kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da sich Zn<sub>i</sub> in unserer

Probe, aufgrund der Lage des Fermi-Niveaus in der Mitte der Bandlücke, im diamagnetischen (2+)-Ladungszustand, befindet (s. Kap. 4.1). Damit wäre ( $N_{Se}-Zn_i$ ) ein Komplex aus zwei diamagnetischen Konstituenten und sollte folglich ebenfalls in diesem Ladungszustand vorliegen, könnte also die beobachtete schnelle Kernspinrelaxation nicht erklären.

Die Bildung von Komplexen von  $N_{Se}$  mit  $V_{Zn}$  oder  $Se_i$  erscheinen aufgrund der Coulombabstoßung zwischen dem negativ geladenen  $N_{Se}$  und den negativ geladenen Defekten unwahrscheinlich.

N-Komplexe können also als verantwortliche Defekte für das beobachtete Ausheilen ausgeschlossen werden, da sie entweder nicht im paramagnetischen Ladungszustand vorliegen oder ihre Bildung bisher nicht beobachtet wurde.

#### 6.4.2 N in der Nachbarschaft eines paramagnetischen Defektes

In diesem Modell wird das Ausheilen durch eine mit steigender Temperatur auftretende schnelle Diffusion des N oder des paramagnetischen Defektes hervorgerufen, die die Wechselwirkungszeit zwischen beiden soweit reduziert, daß die Relaxation verhindert wird.

Wird N mobil, so müßte dieser als  $N_i$  durch das Zwischengitter wandern, bis er  $V_{Se}$  zum Rekombinieren findet. Der Ausheilprozeß kann dann entweder durch das Entkommen aus dem Wechselwirkungsbereich des Defektes oder durch das Erreichen der  $V_{Se}$  begrenzt werden. Die zweite Möglichkeit kann allerdings hier ausgeschlossen werden, da keine Temperaturverschiebung zwischen dem Anstieg der Gesamtasymmetrie  $a_0$ , der mit dem Entkommen des N aus der Umgebung des Defektes verbunden ist, und dem Anstieg der Asymmetrie  $a_c$  des kubischen N, der zusätzlich noch die Rekombination mit  $V_{Se}$  erfordert, beobachtet wurde. Somit ist der begrenzende Prozeß in diesem Bild das Entkommen des N aus der Umgebung des paramagnetischen Defektes und die Aktivierungsenthalpie gibt die Höhe der Diffusionsbarriere des  $N_i$  an. Im entgegengesetzten Fall der Diffusion des paramagnetischen Defektes würde die Aktivierungsenthalpie die Barriere für die Diffusion des Defektes angeben und außerdem müßte in diesem Fall der gesamte später auf dem substitutionellen Platz beobachtete N bereits am Ende der Implantation diesen Platz erreicht haben, was aber sehr unwahrscheinlich ist und dieses Bild ausschließt (s. Kap. 6.4.1).

Von den intrinsischen Defekten können  $V_{Se}$  und  $Zn_i$  als Verursacher der  $^{12}N$ -Depolarisation in diesem Szenario ausgeschlossen werden, da sie nicht im paramagnetischen Ladungs-

zustand in dieser Probe vorliegen (s. Kap. 4.1). Aus dem gleichen Grund scheidet auch  $V_{Zn}$  als verantwortlicher Defekt aus, da sich auch diese in der untersuchten Probe, aufgrund der Lage ihres (1-/2-)-Umladeniveaus bei  $E_V + 0.66$  eV,<sup>53</sup> im diamagnetischen Ladungszustand befindet.  $Se_i$  als letzter noch zu diskutierender Defekt ist ein Donator und im (1-)-Ladungszustand  $Se_i^-$  paramagnetisch.  $Se_i^-$  ist aufgrund der Zahl seiner Valenzelektronen ein sehr großes Ion mit einem Radius von  $2.32$  Å,<sup>82</sup> für das man eine wesentlich höhere Diffusionsenergie als die beobachteten  $0.51$  eV erwartet. Außerdem macht die Coulomb-Abstoßung zwischen  $Se_i^-$  und  $N_{Se}^-$  die Bildung eines nahen Paares aus diesen beiden Elementen eher unwahrscheinlich. Da desweiteren in der ESR oder verwandten Methoden, die Defekte im paramagnetischen Ladungszustand nachweisen, bisher noch kein  $Se_i$  beobachtet wurde, wird hier auch diese Konfiguration ausgeschlossen.

Die Depolarisation des  $N_{Se}$  durch benachbarte paramagnetische Defekte kann demnach auch ausgeschlossen werden, da die intrinsischen Defekte in der untersuchten Probe nicht im paramagnetischen Ladungszustand vorliegen.

### 6.4.3 Isolierter N im paramagnetischen Ladungszustand

In diesem Modell sind zunächst sowohl die substitutionellen Plätze auf den beiden Untergittern als auch N in unterschiedlichen Zwischengitterkonfigurationen mögliche Ausgangskonfigurationen.  $N_{Se}$ ,  $N_{Zn}$  und N auf dem Zwischengitterplätzen mit tetraedrischer Symmetrie, von denen nur der Platz mit Zn als nächsten Nachbarn stabil ist,<sup>60,61</sup> scheiden als Ausgangskonfigurationen aus, da sie sich für das in der Probe vorliegende Fermi-Niveau im diamagnetischen Ladungszustand befinden (s. Kap. 4.2).

Für die jetzt noch denkbaren anderen Zwischengitterkonfigurationen folgt aus den experimentellen Beobachtungen, daß  $N_i$  zu  $V_{Se}$  diffundiert und mit diesen zu  $N_{Se}$  rekombiniert, wobei der gesamte Prozeß schneller ablaufen muß als die paramagnetische Relaxation. Prinzipiell ist auch das umgekehrte Szenario denkbar, daß  $V_{Se}$  mobil wird und zum  $N_i$  wandert. Aufgrund der niedrigen gemessenen Aktivierungsenthalpie von nur  $0.51$  eV muß dieses jedoch als sehr unwahrscheinlich gelten, da die Aktivierungsenthalpie für die Leerstellenwanderung typischerweise ca.  $1 - 2$  eV beträgt. In diesem Bild gibt die beobachtete Aktivierungsenthalpie die Aktivierung für die Diffusion des  $N_i$  an und man erhält aus dem Vorfaktor eine untere Abschätzung für die Zahl der Sprünge bis zur Rekombination. Da für paramagnetischen  $N_i$  das Hyperfeinfeld am Kernort wesentlich größer ist als das äußere Magnetfeld, kann (6.13) angewendet werden und mit (6.10) und (6.12) erhält man unter der

Annahme einer typischen Hyperfeinwechselwirkung von 100 MHz, daß mindestens 20 Sprünge des N bis zur Rekombination erforderlich sein sollten.

Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, daß paramagnetischer  $N_i$  bereits sehr kurz nach der Implantation  $V_{se}$  findet, und lediglich die spontane Rekombination zum  $N_{se}$  durch eine Energiebarriere verhindert wird. In diesem Bild gibt die gemessene Aktivierungsenthalpie dann die Aktivierung für die Rekombination an und der Vorfaktor ermöglicht es, entsprechend dem Vorgehen in Kap. 6.4.1, die minimale Stärke der Hyperfeinwechselwirkung auf 2.4 GHz abzuschätzen.

Abschließend zeigt sich, daß das beobachtete Ausheilverhalten des N in ZnSe auf der Rekombination des  $N_i$  mit  $V_{se}$  zu  $N_{se}$  und der damit verbundenen Umladung des N aus dem paramagnetischen in den diamagnetischen Ladungszustand beruht. Die die Rekombination begrenzende Barriere, die durch thermische Aktivierung überwunden werden muß, kann entweder eine Diffusionsbarriere für den  $N_i$  sein, die das zueinander diffundieren dieser beiden Spezies behindert oder eine Rekombinationsbarriere, die die Rekombination der sich angenäherten Spezies bei tiefen Temperaturen verhindert.

## Literaturverzeichnis

1. K. Akimoto, T. Miyajima, and Y. Mori,  
Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L531 (1989).
2. R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt, and M. A. Haase,  
Appl. Phys. Lett. **57**, 2127 (1990).
3. K. Ohkawa, T. Karasawa, and T. Mituyu,  
J. Cryst. Growth **111**, 797 (1991).
4. M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng,  
Appl. Phys. Lett **59**, 1272 (1991).
5. Compd. Semicond. **2**, 7 (1996).
6. H. Kukimoto,  
Mat. Sci. Forum **143-147**, 385 (1994).
7. R. K. Watts, W.C. Holton, and M. de Witt,  
Phys. Rev. B **3**, 404 (1971).
8. K. Kosai, B. J. Fitzpatrick, H. G. Grimmeiss, R. N. Bhargava, and G. F. Neumark,  
Appl. Phys. Lett. **35**, 194 (1979).
9. J. E. Nicholls, and J. J. Davies,  
J. Phys. C **12**, 1917 (1979).
10. J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, and M. A. Haase,  
Appl. Phys. Lett. **59**, 2992 (1991).
11. C. T. Walker, J. M. DePuydt, M. A. Haase, J. Qiu, and H. Cheng,  
Physica **185B**, 27 (1993).
12. S. Guha, J. M. DePuydt, M. A. Haase, J. Qiu, and H. Cheng,  
Appl. Phys. Lett. **63**, 3107 (1993).
13. G. C. Hua, N. Otsuka, D. C. Grillo, Y. Fan, J. Han, M. D. Ringle, R. L. Gunshor,  
M. Hovinen, and A. V. Nurmikko,  
Appl. Phys. Lett. **65**, 1331 (1994).
14. G. Mandel,  
Phys. Rev. **134**, A1073 (1964).

15. P. J. Dean, W. Stutius, G. F. Neumark, B. J. Fitzpatrick, and R. N. Bhargava,  
Phys. Rev. B **27**, 2419 (1993).
16. J. A. Wolk, J. W. Ager III, K. J. Duxstad, E. E. Haller, N. R. Taskar, D. R. Dorman, and  
D. J. Olego,  
Appl. Phys. Lett. **63**, 2756 (1993).
17. J. W. Allen,  
Semicond. Sci. Technol. **10**, 1049 (1995).
18. K.A. Prior,  
Phys. Status Solidi (b) **187**, 379 (1995).
19. Y. Marfaing,  
J. Cryst. Growth **161**, 205 (1996).
20. B. Fischer,  
Dissertation, Marburg 1991.
21. W. Seelinger,  
Dissertation, Marburg 1992.
22. H.-P. Frank,  
Dissertation, Marburg 1994.
23. E. Diehl,  
Dissertation, Marburg 1995.
24. G. Welker,  
Dissertation, Marburg 1996.
25. C. S. Wu, E. Ampler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, and R. P. Hudson,  
Phys. Rev. **105**, 1419 (1957).
26. D. Connor,  
Phys. Rev. Lett. **3**, 429 (1959).
27. H. Ackermann, P. Heitjans, H.-J. Stöckmann,  
in *Hyperfine interactions of radioactive nuclei*, Topics in current physics, **Vol. 31**,  
ed. J. Christiansen, Springer, Berlin (1983).
28. B. Ittermann, H. Ackermann, E. Diehl, B. Fischer, H.-P. Frank, H.-J. Stöckmann,  
Hyp. Int. **79**, 591 (1993).
29. K. Sugimoto, A. Mizobuchi, K. Nakai, and K. Matuda,  
J. Phys. Soc. Jap. **21**, 213 (1966).

30. Jahresbericht Bereich Schwerionenphysik,  
Hahn-Meitner-Institut, Berlin (1992).
31. F. Mai,  
Diplomarbeit, Marburg (1992).
32. F. Ajzenberg-Selove, M. L. Bullock, and E. Almqvist,  
Nucl. Phys. **A 336**, 1 (1980).
33. Y. Nojiri, Y. Kumata, and T. Minamisono,  
Hyp. Int. **9**, 443 (1981).
34. T. Minamisono, K. Matuda, A. Mizobuchi, and K. Sugimoto,  
J. Phys. Soc. Jap. **30**, 311 (1971).
35. Th. Almeida Murphy,  
Diplomarbeit, HMI Berlin (1993).
36. C. S. Wu,  
Rev. Mod. Phys. **31**, 783 (1959).
37. A. Abragam,  
*The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford (1961).
38. H. Wensch,  
Private Mitteilung.
39. B. K. Shin, Y. S. Park, D. C. Look,  
Appl. Phys. Lett. **24**, 435 (1974).
40. A. L. Chen, W. Walukiewicz, K. Duxstad, E. E. Haller,  
Appl. Phys. Lett. **68**, 1522 (1996).
41. A. Deneuve, P. Ayyub, C. H. Park, T. Anderson, P. Lowen, K. S. Jones, and  
P. H. Holloway,  
MRS Proc. **209**, 457 (1990).
42. Landolt-Börnstein, O. Madelung (Edt.),  
*Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Vol. III / 17a,*  
*Halbleiter: Physik der der Elemente der IV. Gruppe und der III-V-Verbindungen,*  
Kap. 6.3.4.2.2 (Springer 1982).
43. A. N. Georgobiani, M. B. Kotlyareskii, B. P. Dement'ev, V. N. Mikhalenko,  
N. V. Serdyuk, B. G. Urusov, and N. I. Yakubovich,  
Sov. Phys. Journal **32**, 198 (1989).

44. J. Geurts, J. Hermans, G. Gleitsman, K. Geyzers, A. Schneider, M. Heuken, and K. Heime,  
Physica B **185**, 174 (1993).
45. A. H. van Ommen,  
J. Appl. Phys. **54**, 5055 (1983).
46. J. P. Biersack and L. G. Haggmark,  
Nucl. Instr. and Meth. **174**, 257 (1980).
47. J. F. Ziegler,  
Public Domain Programm 'SRIM-97' (Stopping and Range of Ions in Matter),  
Vers. 97.06, IBM-Research, 28-0 Yorktown, NY, 10598 USA.
48. J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark,  
*The Stopping and Range of Ions in Solids*,  
Pergamon Press, New York (1985).
49. G. Watkins,  
in *Electronic Structure and Properties of Semiconductors*, ed. W. Schröter,  
Material Science and Technology **Vol. 4**, (VCH Weinheim, 1991), S. 105ff.
50. D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, B. E. Blöchl and S. T. Pantelides,  
Phys. Rev. B **45**, 10965 (1992).
51. A. Garcia, and J. E. Northrup,  
Phys. Rev. Lett. **74**, 1131 (1995).
52. D. Y. Jeon, H. P. Gislason, and G. D. Watkins,  
Phys. Rev. B **48**, 7872 (1993).
53. F. C. Rong, W. A. Barry, J. F. Donegan, and G. D. Watkins,  
Phys. Rev. B, 7779 (1996).
54. F. Rong and G. D. Watkins,  
Phys. Rev. Lett. **58**, 1486 (1987).
55. T. Yao, T. Matsumoto, S. Sasaki, C. K. Chung, Z. Zhu, F. Nishiyama,  
J. Cryst. Growth **138**, 290 (1994).
56. I. A. Gorn, V. N. Martynov, E. S. Volkova, and V. I. Grinev,  
Sov. Phys. Semicond. **24**, 336 (1990).
57. S. D. Setzler, M. Moldovan, Z. Yu, T. H. Myers, N. C. Giles, L. E. Halliburton,  
Appl. Phys. Lett. **70**, 2274 (1997).

58. S. Venkatesan, R. F. Pierret, J. Qiu, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, and L. A. Kolodziejski, *J. Appl. Phys.* **66**, 3656 (1989).
59. R. W. Jansen, D. S. Wolde-Kidane, and O. F. Sankey, *J. Appl. Phys.* **64**, 2415 (1988).
60. K. W. Kwak, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **48**, 17827 (1993).
61. K. W. Kwak, D. Vanderbilt, and R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* **52**, 11912 (1995).
62. D. J. Chadi and N. Troullier, *Physica B* **185**, 128 (1993).
63. I. S. Hauksson, J. Simpson, S. Y. Wang, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2208 (1992).
64. B. N. Murdin, B. C. Cavenett, C. R. Pidgeon, J. Simpson, I. Hauksson, and K. A. Prior, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2411 (1993).
65. Z. Zhu, K. Takebayashi, K. Tanaka, T. Ebisutani, J. Kawamata, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 91 (1994).
66. Z. Zhu, G. D. Brownlie, P. J. Thompson, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3762 (1995).
67. T. A. Kennedy, E. R. Glaser, B. N. Murdin, C. R. Pidgeon, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1112 (1994).
68. D. J. Dunstan, B. C. Cavenett, R. F. Brunwin, and J. E. Nicholls, *J. Phys. C* **10**, L361 (1977).
69. C. G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **47**, 9425 (1993).
70. Z. Zhu, G. D. Brownlie, G. Horsburgh, P. J. Thompson, S. Y. Wang, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2167 (1995).
71. K. Kimura, S. Miwa, C. G. Jin, L. H. Kuo, T. Yasuda, A. Ohtake, K. Tanaka, T. Yao, and H. Kobayashi, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on II-VI Compounds*, *J. Cryst. Growth*, (1998), in press.

72. E. Jäger, B. Ittermann, H.-J. Stöckmann, K. Bürkmann, B. Fischer, H.-P. Frank, G. Sulzer, H. Ackermann, and P. Heitjans, *Phys. Lett.* **A123**, 39 (1987).
73. K. Sugimoto, K. Nakai, K. Matuda, and T. Minamisono, *J. Phys. Soc. Jap.* **25**, 1261 (1968).
74. P. Raghavan, *Tables of Nuclear Moments*, in *Atomic and Nuclear Data Tables* **42**, no.2 (1989).
75. B. Ittermann, G. Welker, F. Kroll, F. Mai, K. Marbach, H. Ackermann, H.-J. Stöckmann, E. Oldekop, and W.-D. Zeitz, *Proceedings of the International Conference on Defects in Semiconductors 19*, *Mat. Sci. Forum*, (1997), in press.
76. H.-P. Frank, E. Diehl, K.-H. Ergezinger, B. Ittermann, B. Fischer, F. Mai, K. Marbach, S. Weißenmayer, G. Welker, H. Ackermann, and H.-J. Stöckmann, *Mat. Sci. Forum* **143-147**, 135 (1993).
77. B. Ittermann, H. Ackermann, H.-J. Stöckmann, K.-H. Ergezinger, M. Heemeier, F. Kroll, F. Mai, K. Marbach, D. Peters, and G. Sulzer, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4784 (1996).
78. S. G. Jahn, U. Wahl, M. Restle, H. Quintel, H. Hofsäss, M. Wienecke, I. Trojahn, and ISOLDE-Collaboration, *Mat. Sci. Forum* **196-201**, 315 (1996).
79. T. Minamisono, *Hyp. Int.* **35**, 979 (1987).
80. H. Metzner, G. Sulzer, W. Seelinger, B. Ittermann, H.-P. Frank, B. Fischer, K.-H. Ergezinger, R. Dippel, E. Diehl, H.-J. Stöckmann, and H. Ackermann, *Phys. Rev.* **B42**, 11419 (1990).
81. Gumlich, Theis, Tschierse, in *Halbleiter: Physik der II-VI-Verbindungen*, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Vol III, Bd. 17b (Springer, Berlin, 1982), S. 126ff.
82. *Handbook of Chemistry and Physics*, edited by R. C. Weast, (CRC, Boca Raton, 1984), 64th edition.

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Ackermann danke ich für die Ermöglichung der Promotion und die intensive Betreuung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. H.-J. Stöckmann für die Anregungen und Diskussionen zu verschiedenen experimentellen und theoretischen Fragestellungen.

Diese Arbeit wäre aufgrund des experimentell erforderlichen Schichtbetriebs ohne das massive Engagement der Mitglieder der Arbeitsgruppe nicht möglich gewesen. Für diesen Einsatz sowie die sehr gute Atmosphäre danke ich:

Kalle Ergezinger, ohne den die HP-Rechner längst zusammengebrochen wären, Gerd Welker und Frank Mai, die mit ihren apparativen Entwicklungen diese Messungen erst ermöglicht haben, Frank Kroll, der auch in tiefster Nacht noch kleine Kunstwerke hervorbringen konnte, Philip Meier, Michael Heemeier, Dirk Peters, der sich doch immer wieder von seiner Quelle losreißen konnte, Martin Füllgrabe und Helge Thieß, der besonders in der Adventszeit für lustige Unterhaltung gesorgt hat. Besonders möchte ich dem Assistenten Dr. Bernd Ittermann für die anregenden Diskussionen danken, die oft in einem Abendessen in der Destille oder im Cafe Barfuß endeten.

Für die Messungen genossen wir die Gastfreundschaft des Hahn-Meitner-Instituts, Berlin. Besonderer Dank gilt hier Dr. W.-D. Zeitz für die zwar nicht immer einfache aber fruchtbare Zusammenarbeit.

Ebenso gebührt unseren feinmechanischen und elektronischen Werkstätten Dank für die Unterstützung bei eiligen oder schwierigen technischen Problemen.

Helmut Wenisch (AG Prof. Hommel, Universität Bremen) danke ich für die Herstellung der epitaktischen Proben, Dr. Joachim Sacher für die Beschichtung der Proben und Dr. W. Stolz und Dr. K. Wacker für die Probencharakterisierung.

Den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für die angenehme Atmosphäre und die interdisziplinären Diskussionen danken.

Schließlich danke ich Tanja für die lange aufgebrachte Geduld und Dagmar und Christina für die Versorgung mit Nervennahrung in Form von Tee und 'Milky Ways', die den Kampf mit dem Computer erleichtert haben.