

**β -NMR-Untersuchungen zum
Implantationsverhalten von ^{12}B in
amorphem und mikrokristallinem Silizium**

Dissertation

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

dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Frank Mai
aus Hildesheim

Marburg 1998

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als Dissertation
am 09.11.1998 angenommen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. H. Ackermann
Zweitgutachter:	Prof. Dr. W. Fuhs
Tag der mündlichen Prüfung:	20.11.1998

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird mit der Methode der β -strahlungsdetektierten Kernspinresonanz (β -NMR) das Verhalten von radioaktiven ^{12}B -Sondenkernen nach der Implantation in amorphes und mikrokristallines Silizium untersucht.

In beiden Materialien zeigen die β -NMR-Spektren des ^{12}B sehr breite Strukturen. Insbesondere werden keine Linien gefunden, die aus Untersuchungen an ^{12}B in kristallinem Silizium bekannt sind. Neben den breiten Linienstrukturen treten Resonanzübergänge zweiter Ordnung auf, die eindeutig belegen, daß den Meßsignalen breite Verteilungen quadrupolarer Störungen, verursacht durch elektrische Feldgradienten am jeweiligen Sondenort, zugrundeliegen. Das Entstehen dieser quadrupolaren Störungen resultiert aus struktureller Unordnung, die zu einer nicht-kubischen Symmetrie der atomaren Umgebung führt.

Aus den Messungen an ^{12}B in amorphem und hydrogeniertem amorphem Si folgt ein bevorzugter Einbau der Sondenkerne in verspannter 4fach koordinierter Si-Umgebung. Für dieses System mit einer hochverdünnten Sondenkonzentration findet man damit nach Implantation ein qualitativ anderes Ergebnis als es aus Untersuchungen an aus der Gasphase hoch B-dotiertem hydrogeniertem amorphem Si bekannt ist. Dort liegt B bevorzugt in 3fach koordinierter Si-Umgebung vor. Aus den β -NMR-Messungen kann ausgeschlossen werden, daß der Einbau des ^{12}B strukturelle Änderungen verursacht, die die Entstehung von dangling-bonds in unmittelbarer Nähe des ^{12}B induzieren. Linienverbreiterungen lassen auf eine Wechselwirkung des ^{12}B mit H schließen. Inwieweit die entstehenden ^{12}B -H-Abstände die stochastische Verteilung des H in den Proben widerspiegeln, oder eventuell zu einer den ^{12}B -Akzeptor passivierenden Konfiguration gehören, kann aus den Messungen nicht gefolgert werden.

Die Messungen an ^{12}B in hydrogeniertem mikrokristallinem Si belegen, daß die Sondenkerne nach der Implantation nicht in ungestört kristalliner Umgebung eingebaut werden, trotz des überwiegenden Volumenanteils der kristallinen Phase. Dieses Verhalten wird mit dem Einfang aller Sondenkerne direkt nach der Implantation in den Korngrenzen zwischen den Kristalliten erklärt. Durch das Auftreten dieses Einfangs in den Korngrenzen bei Implantationstemperaturen zwischen 50 und 500K muß diesem Effekt ein athermischer Mechanismus zugrundeliegen. Vermutlich handelt es sich hierbei um einen Gitterführungseffekt während des Implantationsvorgangs, der erst bei stark abgebremsten ^{12}B -Ionen wirksam wird.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimentelle Grundlagen	4
2.1. Polarisationsnachweis	4
2.2. Besonderheiten der β -NMR	6
2.3. Experimenteller Aufbau	7
3. Linienanalyse und Einbauplätze	10
4. Die Proben	14
4.1. Präparation	14
4.2. Charakterisierung	17
4.2.1. Optische Absorption	19
4.2.2. Raman-Spektroskopie	22
4.2.3. ERDA-Messungen	24
4.3. Strukturmodell amorphes Silizium	26
4.4. Strukturmodell mikrokristallines Silizium	29
5. Messungen	31
5.1. ^{12}B in $\mu\text{c-Si:H}$	31
5.1.1. Probe D22	31
5.1.1.1. Satelliten-Verteilung	31
5.1.1.2. Doppelquanten-Übergänge	33
5.1.1.3. $\Delta m=2$ -Übergänge	35
5.1.1.4. Temperaturabhängigkeit	36
5.1.1.5. Interstitielles ^{12}B	37
5.1.1.6. Substitutionelles ^{12}B	38
5.1.1.7. Einfluß der Ausheiztemperatur	42
5.1.2. Probe D24	43
5.1.3. Probe D86/700	45
5.2. ^{12}B in a-Si	48
5.2.1. Satelliten-Übergänge	48
5.2.2. $\Delta m=2$ -Übergänge	52
5.2.3. Doppelquanten-Übergänge	53
5.2.4. Temperaturabhängigkeit	54
6. Defektmodelle des ^{12}B in c-Si	55

1. Einleitung

Hydrogeniertes mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) und hydrogeniertes amorphes Silizium (a-Si:H) sind Materialien, die großflächig und bei niedrigen Temperaturen als dünne Schichten abgeschieden werden können. Im Vergleich zum kristallinen Silizium (c-Si) bietet sich auf dem Wege der Abscheidung aus der Gasphase ein sehr kostengünstiges und einfaches Herstellungsverfahren an. Der Durchbruch in der technologischen Anwendbarkeit des a-Si:H gelang, nachdem Spear und LeComber im Jahr 1975 erkannten, daß durch Beimischung von Diboran oder Phosphin zum Prozeßgas Silan die entstehenden amorphen Schichten p- und n-dotierbar sind. Aufgrund der direkten Bandlücke ist a-Si:H besonders für optoelektronische Anwendungen geeignet. Die prominentesten Vertreter unter den Bauelementen sind daher die Solarzellen aus amorphem Si, aber auch Dünnschicht-Transistoren lassen sich auf großflächigen Schichten herstellen, was zu Anwendungsmöglichkeiten für Flachbildschirme führt (s. z.B. Madan und Shaw, 1988). Neben weiteren Anwendungen in der Sensortechnik gibt es auch Ansätze, a-Si:H Photodioden in das menschliche Auge zu implantieren, um degenerierte Photorezeptoren einer geschädigten Netzhaut zu ersetzen (Schubert et al., 1997). Durch Beimischung eines sehr hohen H_2 -Gehaltes zum Prozeßgas Silan wird die amorphe Si-Phase während der Deposition immer wieder abgeätzt, so daß $\mu\text{c-Si:H}$ entsteht. Im Unterschied zu polykristallinem Si haben die entstehenden Kristallite je nach Prozeßbedingung aber sehr kleine Abmessungen im Bereich 3-30nm. Dadurch bedingt findet sich in dem Material ein hoher Volumenanteil an Korngrenzbereichen zwischen den Kristalliten, auch können dort noch amorphe Bereiche existieren. $\mu\text{c-Si:H}$ ist ebenso wie a-Si:H während der Gasphasendeposition durch B oder P dotierbar, man erreicht allerdings sehr viel höhere Leitfähigkeiten durch stark erhöhte Dotiereffizienzen. Damit findet auch $\mu\text{c-Si:H}$ Anwendung bei Dünnschicht-Transistoren, z.B. als niederohmige Schicht zwischen source- und drain-Kontakten und a-Si:H -Schichten (Kanicki et al., 1989). Solarzellen aus $\mu\text{c-Si:H}$ weisen eine deutlich verbesserte Stabilität im Gegensatz zu reinen a-Si:H -Zellen auf (Meier et al. 1994). Dort tritt bei Lichtbestrahlung durch den Staebler-Wronski-Effekt eine reversible Degradation auf (Staebler und Wronski, 1980). In der technologischen Anwendung kommt c-Si noch immer die größte Bedeutung in der Herstellung von Bauelementen zu. Die Ionenimplantation ist hier ein sehr wichtiger Prozessschritt zur Ausbildung von flachen p- und n-leitenden Bereichen.

Über die Implantationsenergie kann sehr empfindlich die Tiefe der dotierten Schichten im Bauelement eingestellt werden. Als Nachteil muß jedoch in Kauf genommen werden, daß bei jeder Implantation stets ein erheblicher Strahlenschaden erzeugt wird, der nachträglich bei hohen Temperaturen ausgeheilt werden muß, damit die angestrebten Leitfähigkeiten erreicht werden.

Da der Strahlenschaden aus einer Störung der geordneten kristallinen Struktur resultiert, ist nicht unbedingt zu erwarten, daß Implantation in bereits amorphes Material zu vergleichbaren Schädigungen führt. Müller und LeComber (1981) zeigten, daß bei niedrigen Implantationsdosen in a-Si:H der Strahlenschaden durch Ausheizen oder Implantation bei derselben Temperatur, die während der Herstellung als Substrattemperatur eingestellt war, bereits vollständig entfernt, bzw. unterdrückt werden kann. Allerdings finden Kalbitzer et al. (1980), daß die Dotiereffizienzen des a-Si:H bei Implantation gegenüber der Dotierung aus der Gasphase deutlich reduziert sind. Aus diesem Grund sind sehr hohe Dosen erforderlich, so daß auch nicht-reversible Strahlenschäden verstärkt auftreten. Anders als im Falle des c-Si läßt sich dieses Problem bei a-Si:H nicht mit höheren Ausheiztemperaturen lösen. Bei weiterer Erhöhung der Ausheiltemperatur beobachtet man das Einsetzen der H-Effusion aus den Proben und schließlich die Rekristallisation.

Neben den Strahlenschäden ist natürlich das lokale Einbauplatzverhalten der Dotieratome von entscheidender Bedeutung für die Dotiereffizienzen. In hochdotierten Proben folgern Greenbaum et al. (1982) und Boyce und Ready (1988) aus NMR-Untersuchungen, daß B und P in amorpher Umgebung bevorzugt in elektrisch inaktiver 3fach-Koordinierung auftreten, anstelle der elektrisch aktiven 4fach koordinierten Plätze, die in c-Si eingenommen werden.

μ c-Si:H ist aus der Gasphase mit sehr viel höheren Effizienzen als a-Si:H dotierbar (Willeke, 1991). Bislang liegen jedoch keine Untersuchungen zur lokalen Struktur der Akzeptoren und Donatoren vor, ebenso ist m.W. eine Implantationsdotierung dieses Materials noch nicht versucht worden.

Für die Dotierbarkeit durch Implantation ist natürlich, wie oben ausgeführt, das gesamte Verhalten des Systems bzgl. Einbau der Fremdatome auf elektrisch aktive Plätze, Akkumulation von Strahlenschäden und deren nachfolgende Ausheilbarkeit entscheidend. Ohne die Möglichkeit definierte Störstellenniveaus (mit scharfem Energieabstand zu den Bandkanten wie in kristallinen Halbleitern, oder auch unscharfen Niveaus wie in amorphen Halbleitern) durch eine geeignete atomare Umgebung der Dotieratome zu erzeugen, ist jedoch eine technologische Anwend-

barkeit der Implantationsdotierung ausgeschlossen.

Die in der vorliegenden Arbeit angewandte Methode der β -strahlungsdetektierten NMR (β -NMR) an radioaktiven Sondenkernen liefert Informationen über die atomare Umgebung des ^{12}B , die sich direkt nach der Implantation einstellt. Während die Messung makroskopischer Parameter (z.B. Leitfähigkeiten) der Proben den integrierten Effekt der Strahlenschäden grundsätzlich mitberücksichtigen, ist die β -NMR wie die konventionelle NMR als mikroskopische Methode nur auf Strahlenschäden sensitiv, die sich in unmittelbarer Umgebung der untersuchten Kerne bemerkbar machen. Da die β -NMR im Gegensatz zur konventionellen NMR mit einer um mehrere Größenordnungen erhöhten Polarisation arbeitet, ist die Untersuchung der Sondenkerne in so starker Verdünnung möglich, daß Dotierungs- und Verunreinigungskonzentrationen der Proben nicht verändert werden, und eine Wechselwirkung der Sonden untereinander ausgeschlossen ist. Mit der β -NMR ist das System ^{12}B in c-Si bereits intensiv untersucht worden. Der substitutionelle Einbauplatz des B-Akzeptor wurde mit dieser Methode erstmals von McDonald und McNab (1976) nachgewiesen. Metzner et al. (1990) finden, daß der Anteil der implantierten ^{12}B -Kerne auf diesem Platz eine Dotier- und Temperaturabhängigkeit zeigt. Eine hochmobile interstitielle ^{12}B -Konfiguration wird von Fischer et al. (1992) beschrieben. Ausgehend von den Erkenntnissen des Einbauplatzverhaltens des ^{12}B nach der Implantation in die reine kristalline, bzw. amorphe Si-Phase, liegt ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit auf dem Vergleich des ^{12}B -Einbauplatzverhaltens im mikrokristallinen Si-Mischphasensystem mit diesen Grenzfällen.

2. Experimentelle Grundlagen

Die Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung, deren Nachweis Wu et al. (1957) gelang, ermöglicht es, die Kernspinpolarisation β -aktiver Sondenkerne durch die anisotrope Zerfallscharakteristik nachzuweisen: der β -Zerfall erfolgt bevorzugt parallel oder antiparallel zur Polarisationsrichtung.

Dieser Polarisationsnachweis wurde erstmals von Connor (1959) in einem NMR-Experiment zur Bestimmung des g-Faktors von ^8Li angewendet.

Eine ausführliche Beschreibung der Methode der β -NMR und der verschiedenen Arten der Erzeugung der kernspinpolarisierten radioaktiven Sonden findet sich bei Ackermann et al. (1983). Einen umfassenden Überblick zur Anwendung dieser Methode in der Untersuchung von Punktdefekten in Halbleitern geben Ittermann et al. (1993).

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich ^{12}B als Sonde verwendet: der β -aktive Kern entsteht aus der Kernreaktion $^{11}\text{B}(d,p)^{12}\text{B}$, die Selektion der Rückstoßkerne, die in einem engen Winkelbereich das Target verlassen, führt zu einem kernspinpolarisierten Ensemble, dessen Polarisationsrichtung senkrecht zu der von Strahl- und Rückstoßrichtung aufgespannten Ebene steht. Die Rückstoßenergie wird genutzt, um die Kerne in einen Wirtsfestkörper zu implantieren.

Die Methode der Winkelselektion im Anschluß an eine Kernreaktion wurde erstmals von Chase und Igo (1959) verwandt, die Parameter zur Erzeugung maximaler Kernspinpolarisation der hier zu Anwendung kommenden Reaktion wurden von Pfeiffer und Madansky (1967), sowie Tanaka et al. (1976) ermittelt: Beschuß eines ^{11}B -Targets mit 1,5 MeV unpolarisierten Deuteronen und anschließende Ausblendung der unter 45° emittierten ^{12}B -Kerne führt zu einer ca. 10%igen Polarisation des Ensembles.

2.1. Polarisationsnachweis

Die Winkelverteilung $W(\alpha)$ der β -Zerfallstrahlung ist nach Wu (1959) korreliert zur dipolaren Polarisation der implantierten Sondenkerne:

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

- mit \bar{v} : mittlere Elektronengeschwindigkeit
 c : Lichtgeschwindigkeit
 A : Asymmetriefaktor des Zerfalls ($A = -1$ für ^{12}B)
 f_1 : dipolare Kernspinpolarisation
 α : Winkel zwischen β -Emissions- und Polarisationsrichtung

Dabei ist die dipolare Polarisation f_1 des Kernensembles definiert durch

$$f_1 = \frac{1}{I} \sum_{m=-I}^I m \cdot p_m \quad (2.2)$$

für Kerne mit Spin I und magnetischen Quantenzahlen m . Mit $\sum p_m = 1$ der relativen Besetzungszahlen p_m ergibt sich für ^{12}B (Spin $I=1$):

$$f_1 = -p_{-1} + p_1 \quad (2.3)$$

Die β -Asymmetrie wird definiert als

$$a_\beta = \frac{W(0^\circ) - W(180^\circ)}{W(0^\circ) + W(180^\circ)} \quad (2.4)$$

wodurch mit (2.1) folgt

$$a_\beta = \frac{\bar{v}}{c} \cdot A \cdot f_1 \quad (2.5)$$

Meßgröße im Experiment ist die Anzahl $Z(\alpha)$ der Kernzerfälle, so daß sich die gemessene Asymmetrie a ergibt als

$$a = \frac{Z(0^\circ) - Z(180^\circ)}{Z(0^\circ) + Z(180^\circ)} \quad (2.6)$$

Durch den endlichen Öffnungswinkel der Szintillationsdetektoren sind a und a_β nicht identisch, sondern es gilt bei Vernachlässigung der apparativen Asymmetrie

$$a \propto a_\beta \propto f_1 \quad (2.7)$$

Die aus der Präparation des Ensembles resultierende dipolare Polarisation ist also direkt proportional zur β -Zählratenasymmetrie als Meßgröße. Polarisation und Asymmetrie werden daher im folgenden nicht mehr unterschieden.

Um den hohen γ -Untergrund aus dem Targetbereich zu unterdrücken, wird der Strahl periodisch getaktet. Jeweils 5ms liegt der Strahl auf dem Target, in den folgenden 5ms werden bei ausgetastetem Strahl die Zerfälle der in die Probe implantierten Kerne gezählt. Die Hochfrequenz (HF) wird während der gesamten Zeit kontinuierlich eingestrahlt, das Fortschalten der HF erfolgt alle 2 Sekunden. Der Einfluß der apparativ verursachten Asymmetrie (bedingt durch unterschiedliche Ansprechwahrscheinlichkeiten der Zähler, Schwankungen der Strahllage auf dem Target, Targetqualität etc.) kann unterdrückt werden, indem nach jedem zweiten Meßpunkt die Gesamtasymmetrie gemessen wird. Dazu wird die HF auf einen Wert von typisch 1MHz oberhalb der Larmorfrequenz gesetzt, ein Bereich, in dem keine Linien mehr nachzuweisen sind. Dieses Verfahren kann analog zur Bestimmung der Gesamtasymmetrie ohne HF-Einstrahlung angewandt werden. Differenzbildung von Spektrum und Gesamtasymmetrie ergibt dann eine gemessene Asymmetrie von 0% direkt nach der Implantation und ca. -10% maximale Linientiefe bei gesättigter HF-Einstrahlung. Die relative Linientiefe ist unabhängig davon, ob die Messung mit oder ohne Elimination der apparativen Asymmetrie durchgeführt wird.

2.2. Besonderheiten der β -NMR

Im Unterschied zur konventionellen NMR ist der Polarisationsgrad der Kernspins direkt nach der Implantation unabhängig von der Stärke des äußeren Magnetfeldes B_0 und der Temperatur der Probe. Die sehr hohe Polarisation erlaubt es weiterhin, mit extremer Sondenverdünnung zu arbeiten. Bei den realisierten Bedingungen am

Experiment (s. Kap 2.3.), befinden sich max $\approx 10^4$ ^{12}B -Kerne gleichzeitig in der Probe, im effektiven Probenvolumen entspricht das einer Dichte von $\approx 10^8$ / cm^3 . Wechselwirkungen der Sonden untereinander können damit ausgeschlossen werden. Die gesamte benötigte Implantationsdosis für die Aufnahme eines Spektrums beträgt typisch $\approx 10^{10}$ ^{12}B -Kerne.

Insbesondere für die Messungen mit $\mu\text{c-Si:H}$ (typisch: $\geq 10^{13}$ Kristallite im effektiven Probenvolumen, vgl. Kap. 4.) kann daher ebenfalls ausgeschlossen werden, daß in einen einzelnen Kristallit mehr als einmal während der gesamten Meßdauer mit einem ^{12}B Kern implantiert wurde.

Der fehlende Überlapp der Defektkaskaden verhindert so eine Amorphisierung von kristallinen oder mikrokristallinen Material. Eine strahlenschadeninduzierte Rekristallisation von amorphen Material wird ebenso vermieden. Jedoch muß berücksichtigt werden, daß die Sonden mit dem von ihnen selbst verursachten Strahlenschaden wechselwirken können.

Durch die geringe Sondenkonzentration ist auch die in der Probe zurückbleibende Konzentration des Zerfallsproduktes ^{12}C weit unterhalb der intrinsischen Verunreinigungskonzentrationen (s. auch die ERDA-Spektren, Kap. 4.2.3.).

Die Lebensdauer der ^{12}B -Sonden $\tau_\beta=29,4\text{ms}$ läßt ein Ausheilen der Probe durch Temperprozeduren zwischen Implantation und Messung nicht zu, Implantations- und Meßtemperatur sind immer identisch. Somit sind nur Wechselwirkungsprozesse beobachtbar, die sich bei der gewählten Temperatur innerhalb dieser Lebensdauer einstellen.

Eine Abklingen der Asymmetrie ist beobachtbar, wenn die Kernspinpolarisation durch Relaxationsprozesse mit dem Wirtsgitter mit Relaxationszeiten im Bereich zwischen $0,1 \tau_\beta$ und $10 \tau_\beta$ wechselwirkt. Derartige Polarisationstransienten sind bei den Messungen an den in dieser Arbeit untersuchten Proben nicht festgestellt worden.

2.3. Experimenteller Aufbau

Das β -NMR-Spektrometer befindet sich am Tandembeschleuniger des Strahlencentrums der Justus-Liebig-Universität, Gießen.

Die dort eingesetzte EZR-(Elektron-Zyklotron-Resonanz-) Ionenstrahlquelle wird

von Keil (1996) beschrieben: Positiv geladene Deuteronen werden aus dem mittels EZR erzeugten Plasma auf eine mit Kr-Gas gefüllte Umladestrecke beschleunigt. Das dort einfach negativ ionisierte Deuterium wird mit ca. 15 keV in den Tandem-Beschleuniger (General Ionex-Corp.) eingeschossen, dort umgeladen zu D^+ , und trifft anschließend mit 1,5 MeV auf das Target.

Als Targets finden ca. 150 μg dicke ^{nat}B -Schichten (^{nat}B : 80% ^{11}B , 20% ^{10}B) Verwendung, die auf ca. 150 - 200 μg starke Al-Folien aufgedampft werden.

Das aus der Kernreaktion $^{11}\text{B}(d,p)$ entstehende β -aktive Isotop ^{12}B wird mit einer Energie von maximal 500 keV in die Probe implantiert. Bei Strahlströmen zwischen 1 und $4\mu\text{A}$ werden β -Zählraten von 5000 bis 20000/s erreicht.

Der Ausblendwinkel relativ zur Strahlachse beträgt, abhängig von der Primärstrahlablenkung im Magnetfeld, zwischen 43° und 49° ($\pm 8^\circ$ Öffnungswinkel). In diesem Winkelbereich hat die Kernspinpolarisation ein breites Maximum bei 45° mit einem Polarisierungsgrad von 10% (vgl. Tanaka et al. (1976)), so daß Magnetfeldänderungen die gemessene Asymmetrie nur unwesentlich beeinflussen. Ittermann (1989) hat nachgewiesen, daß unter diesen Bedingungen der Polarisationsgrad aus einer Besetzungswahrscheinlichkeit der m-Unterstufen der Kernspins von

$$p_{+1} : p_0 : p_{-1} = 0,3 : 0,3 : 0,4$$

direkt nach der Implantation resultiert.

Je nach Erzeugungstiefe der ^{12}B -Sonden erfahren die Rückstoßkerne einen Energieverlust bei Verlassen des Targets. Da weiterhin ^{12}B -Kerne nicht nur im Grundzustand, sondern auch im ersten angeregten Zustand entstehen, führt dieses zusammen mit der Energieverteilung über den Öffnungswinkel zu einer breiten Verteilung der Implantationsenergie. Diese Verteilung resultiert in einem nahezu homogenen Implantationsprofil bei einer maximalen Tiefe von ca. $1\mu\text{m}$ (^{12}B in Si: $\approx 1,2\mu\text{m}$, Northcliffe und Schilling, 1969)

Die räumliche Anordnung der verschiedenen Komponenten ist in der Prinzipskizze des Experiments (Abb. 2.1.) gezeigt.

In der Meßkammer sind Target- und Probenbereich durch eine 11mm starke Cu-Abschirmung getrennt, das ist ausreichend, um die Zerfalls- β 's, die von den Kernen mit max. 13,4 MeV emittiert werden, vollständig zu stoppen (vgl. Meier, 1996). Die sich außerhalb der Kammer befindenden Szintillatorteleskope sind

zusätzlich noch mit Blei gegen γ -Untergrund (Bremsstrahlung, Zerfallsstrahlung der angeregten Kerne etc.) aus dem Targetbereich abgeschirmt.

Die Probe wird zwischen den gezeigten Hochfrequenzspulen gehalten, die senkrecht zum äußeren Magnetfeld und der Implantationsrichtung angeordnet sind. Die Probenormale befindet sich in Implantationsrichtung. Zur Kühlung kann die Probe in einem von Weißenmeyer (1993) konstruierten Kryo-Aufbau, basierend auf einem Closed-Cycle Kryostaten montiert werden. Zur Probenheizung steht ein Aufbau mit analoger Geometrie und einem Koaxial-Heizdraht als Strahlungsheizung zur Verfügung, so daß ein Temperaturbereich von 50K bis 1000K zugänglich ist.

Die den Szintillationsdetektoren nachgeschaltete Ausleseelektronik, ebenso wie die Experimentsteuerung beschreibt Welker (1991).

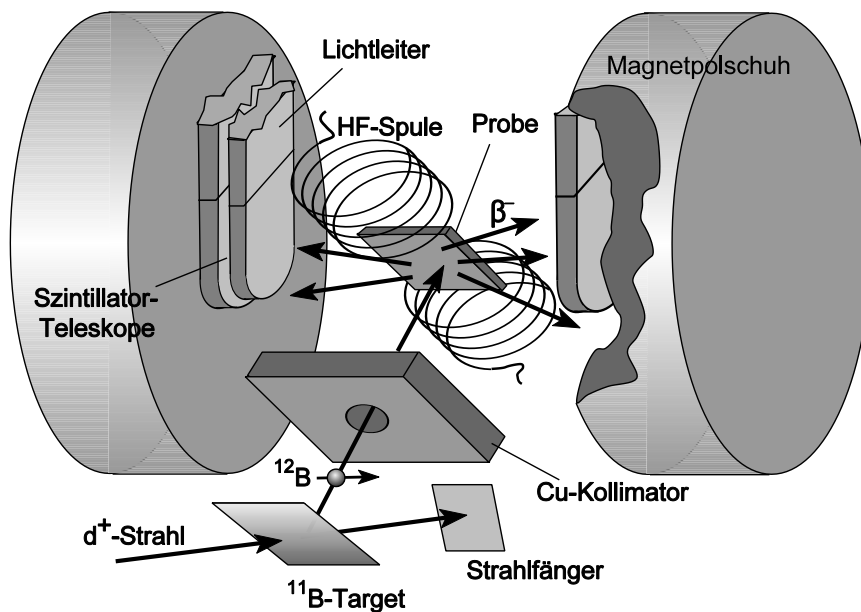


Abb. 2.1. *Prinzipische Skizze des Experimentaufbaus*

3. Linienanalyse und Einbauplätze

Die Wechselwirkung implantierter Sonden mit Kernspin $I \geq 1$ mit äußerem B_0 -Haltefeld und inneren vom Wirtsfestkörper verursachten magnetischen und elektrischen Feldern beschreibt nach Abragam (1961) der folgende Hamilton-Operator im Hauptachsensystem des Feldgradiententensors:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \vec{B} \vec{I} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3.1)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ :

$$\gamma = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \quad (3.2)$$

Es bezeichnen:

- g_I : Kern-g-Faktor der Sonde;
 $g(^{12}\text{B}) = +1,003$ nach Sugimoto et al. (1968)
- μ_N : Kernmagneton
- B : Gesamtmagnetfeld am Kernort
- eq : Komponente des Feldgradiententensors am Kernort in Richtung der größten Hauptachse in kartesischen Koordinaten:
 $eq = V_{zz}$
- η : Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten (EFG),
definiert als $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$
- Q : Kernquadrupolmoment
- I_z : z-Komponente des Kernspins
- I_{\pm} : $I_x \pm I_y$.

Transformation von (3.1) in Magnetfeldkoordinaten, wobei z die Richtung des zylindersymmetrisch angenommenen Magnetfeldes angibt, führt in erster Ordnung Störungstheorie auf die energetische Lage der m-Niveaus:

$$E_m(\theta, \phi) = -g_I \mu_N m B + \frac{3}{8} \frac{e^2 q Q}{I(2I-1)} \left[(3\cos^2 \theta - 1) + \eta \cos 2\phi \sin^2 \theta \right] \left(m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \quad (3.3)$$

mit θ : Winkel zwischen größter Hauptachse des EFG und Magnetfeld
 ϕ : Winkel zwischen der Projektion der Magnetfeldrichtung in die xy-Ebene und der x-Achse in EFG-Koordinaten
 $e^2 q Q/h$: Quadrupolkopplungskonstante (QKK) des Defektes

Die detaillierte Herleitung von (3.3) findet sich im Anhang 1.

Im folgenden werden zur Vereinfachung alle Asymmetrien der EFG vernachlässigt, so daß $\eta=0$ gesetzt werden kann. Der Winkel ϕ ist dann nicht mehr von Relevanz, da V_{xx} und V_{yy} keine ausgezeichneten Achsen mehr darstellen. (Folglich entfällt der $\cos 2\phi$ -Term sofort bei verschwindendem η .)

Der einfachste Fall bei Betrachtung von (3.3) ergibt sich bei kubischer Symmetrie des ^{12}B -Einbauplatzes im Wirtsgitter. Am Kernort verschwinden alle EFG, so daß allein die WW mit dem Magnetfeld zur reinen Zeeman-Aufspaltung der Niveaus führt:

$$E_m = -g_I \mu_N m B \quad (3.4)$$

Aufgrund der Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ treten alle Übergänge bei der Larmorfrequenz ν_L auf:

$$\nu_L = g_I \mu_N \frac{B}{h} \quad (3.5)$$

Während im reinen Zeeman-Fall die Eigenfunktionen des Operators I_z die Eigenfunktionen des Ensembles darstellen, gilt dieses im Falle zusätzlich auftretender WW mit EFG nicht mehr. Die neuen Eigenzustände sind jetzt Mischungen aus den ungestörten m -Zuständen. Die Bezeichnung der neuen verschobenen Eigenzustän-

de mit m , bedeutet, daß die m keine guten Quantenzahlen mehr darstellen. Insbesondere entfällt damit die Beschränkung, daß nur Übergänge zwischen Niveaus erlaubt sind, für die die Auswahlregeln $\Delta m = \pm 1$ gelten. Im Falle des ^{12}B mit Spin $I=1$ werden damit auch Einquanten-Übergänge zwischen den $m = \pm 1$ -Niveaus ($\Delta m = \pm 2$ -Übergänge) und Doppelquanten- (DQ-) Übergänge zwischen den $m = \pm 1$ -Niveaus möglich. Bei den DQ-Übergängen wird kurzzeitig ein virtuelles Niveau in der Mitte zwischen den Zuständen mit Abstand ΔE zum $m=0$ -Niveau besetzt. Im reinen Zeeman-Fall sind diese DQ-Übergänge mit den Larmor-Übergängen identisch. Die energetische Lage der Niveaus und die jeweils erlaubten Übergänge sind in Abb. 3.1. dargestellt.

Tritt als einziges B-Feld nur das äußere Magnetfeld B_0 auf, so ist bei den Linien rein homogene HF-Verbreiterung zu beobachten (vorausgesetzt, die durch HF verursachte Verbreiterung ist groß gegen die Lebensdauererbreiterung, vgl. z.B. Stöckmann (1991). Zur Berechnung von Linienbreiten vgl. Anhang 3. Erfährt die Sonde zusätzlich statistisch verteilte Dipol-Dipol-WW mit Nachbarspins, so werden alle Linien zusätzlich inhomogen verbreitert.

Bei gegenüber der HF-Verbreiterung verbreiterten Linien ist die Beobachtung von DQ- und $\Delta m = \pm 2$ -Übergängen der Nachweis, daß keine reine Dipol-Dipol-Verbreiterung vorliegt, sondern daß sich Sonden auf Plätzen mit statistisch verteilten EFG befinden.

Bei der Betrachtung der DQ- und $\Delta m = \pm 2$ -Übergänge wird sich die Beschränkung auf die Verschiebung der Energieniveaus in erster Ordnung Störungstheorie als nicht ausreichend erweisen.

Wieder unter Vernachlässigung der Asymmetrie des EFG ergibt sich die zusätzliche Verschiebung $E_m^{(2)}$ der m -Niveaus für einen Spin $I=1$ in zweiter Ordnung Störungstheorie zu:

$$E_0^{(2)} = 0$$

$$E_{\pm 1}^{(2)} = \mp \frac{3}{16} \frac{(e^2 q Q)^2}{h \nu_L} \left[\frac{3}{2} (1 - \cos^2 \theta) \cos^2 \theta + \frac{3}{8} (1 - \cos^2 \theta)^2 \right] \quad (3.6)$$

In zweiter Ordnung verschieben die resonanten Übergänge also immer zu höheren Frequenzen. Das bedeutet, daß winkelmittelte EFG bei $\Delta m = \pm 2$ - und DQ-Über-

gängen durch ein scharfes Einsetzen der Resonanz bei $2\nu_L$, bzw. ν_L , charakterisiert sind, und zu hohen Frequenzen asymmetrisch verbreitern.

Details zu den DQ- und $\Delta m = \pm 2$ -Übergängen finden sich in Anhang 3.

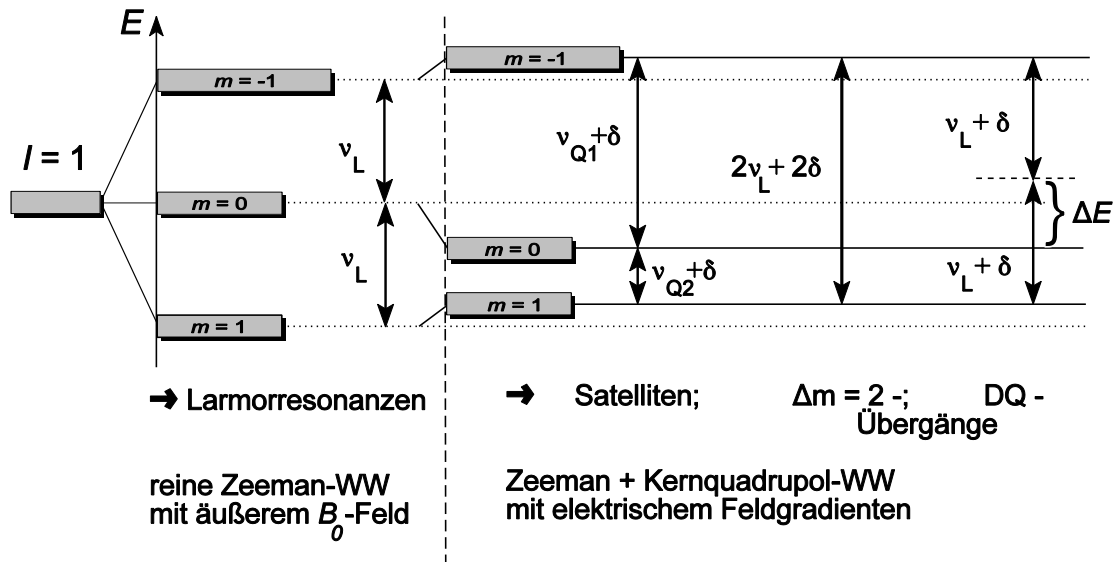


Abb. 3.1. Aufspaltung der Energieniveaus eines Kernes mit Spin $I=1$ im äußeren Magnetfeld B_0 , und unter Einfluß eines elektrischen Feldgradienten.

(Besetzungswahrscheinlichkeit: $0,4 : 0,3 : 0,3$)

Dargestellt sind die erlaubten Übergänge, dabei muß beachtet werden, daß aufgrund der Anfangsbesetzung Übergänge zwischen den $m=0$ und $m=1$ -Niveaus erst beobachtet werden können, wenn eine Ungleichbesetzung erreicht wurde. Für $\eta=0$ ergeben sich die Übergangsfrequenzen der Satelliten ν_{Q1} und ν_{Q2} in erster Ordnung Störungstheorie zu

$$\nu_{Q1,2} = \nu_L \pm \frac{3}{8} \frac{e^2 q Q}{h} [3 \cos^2 \theta - 1]$$

Da $\nu_{Q1,2}$ in erster Ordnung symmetrisch zur Larmorfrequenz ν_L liegen, bezeichnet man ν_{Q2} als Spiegelfrequenz von ν_{Q1} und umgekehrt.

Die Verschiebung δ folgt aus zweiter Ordnung Störungstheorie zu

$$\delta = \frac{3}{16} \frac{(e^2 q Q)^2}{h^2 \cdot \nu_L} \left[\frac{3}{2} (1 - \cos^2 \theta) \cos^2 \theta + \frac{3}{8} (1 - \cos^2 \theta)^2 \right]$$

so daß alle Übergänge zu höheren Frequenzen verschoben werden.

4. Die Proben

4.1. Präparation

Bei den Proben handelt es sich um dünne amorphe und mikrokristalline Si-Schichten, die auf Substrate aufgebracht sind. Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden von Dr. H. Mell am Fachbereich Physik, Universität Marburg, präpariert. Die Mehrzahl der Proben (Ausnahme: a-Si_{sputter}, s.u.) wurde mittels konventioneller PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) hergestellt. Bei diesem Verfahren befinden sich die geheizten Substrate in einem Diodenreaktor gegenüber einer mit 13,56MHz angesteuerten Elektrode. Als Prozeßgas wird eine Mischung aus SiH₄ und H₂ durch den Reaktorraum geleitet, so daß bei Drücken von typisch 0,4 bis 2 mbar eine Gasenladung gezündet wird, und sich aus dem dabei entstehenden Plasma eine Si-Schicht auf den Substraten abscheidet. Durch den hohen H-Anteil in den Prozeßgasen entstehen Schichten mit sehr hohem H-Gehalt, zusätzliche Kontaminationen der Schichten resultieren aus den Vakuumverhältnissen des Reaktors, s. dazu Kap. 4.2.3.

Der Anteil des H₂ im Prozeßgas bestimmt die sich ausbildende Struktur der Schichten: bei Prozeßgas aus 100% SiH₄ entsteht bei den hier eingestellten Substrattemperaturen amorphes Si (a-Si:H) mit optimierten elektronischen Eigenschaften. Ein hoher zusätzlicher H₂-Anteil im Prozeßgas verhindert die Ausbildung dieser amorphen Strukturen, und es bilden sich kristalline Bereiche mit Abmessungen von wenigen nm ($\mu\text{c-Si:H}$).

Die Schichten wachsen mit Raten von ca. 1,5Å/s, die erreichten Schichtdicken betragen bei den hier untersuchten Proben $\approx 2\mu\text{m}$, so daß ausgeschlossen ist, daß bei der Implantation ¹²B-Sonden das Substrat erreichen (s. Kap. 2.3.).

Eine Übersicht über die verwendeten Proben, sowie die eingestellten Prozeßbedingungen gibt Tab. 4.1. Einige Proben wurden nach der Herstellung für jeweils 1h bei 550°C, bzw. 700°C ausgeheizt. Proben mit derselben Anfangsbezeichnung wurden dabei jeweils in der gleichen Charge (u.U. auf unterschiedlichen Substraten, vgl. Tab. 4.2.) hergestellt.

Die einzige Ausnahme bei der Präparation bildet die Probe a-Si_{sputter}. Diese Probe wurde mittels Argon-Ionen-Sputtern hergestellt, die sich bildende amorphe Struktur ist daher H-frei (a-Si). Die entstandene Schichtdicke betrug 3 μm .

Als Substrate wurden verwendet:

- Si-Wafer (B-dotiert, 5-15 Ω cm, $\langle 100 \rangle$ -Oberfläche)
- Corning-Glas 7059 (CG)
- Quarz, glatt (Q) oder rau (Q,r), Herasil I

Alle Substrate waren auf eine Größe von $12 \times 12 \text{ mm}^2$ geschnitten.

Proben	Struktur ¹	SiH ₄ : H ₂	Substrattemp.	ausgeheizt
D22	$\mu\text{c-Si:H}$	1 : 100	280°C	—
D22 / 550	"	"	"	1h bei 550°C
D22 / 700	"	"	"	1h bei 700°C
D24	$\mu\text{c-Si:H}$	5 : 100	"	—
D27	a-Si:H	100 : 0	"	—
D29	a-Si:H	5 : 100	"	—
D86	a-Si:H	100 : 0	250°C	—
D86 / 550	"	"	"	1h bei 550°C
D86 / 700	"	"	"	1h bei 700°C
a-Si _{sputter} ²	a-Si	—	30°C	—

Tab. 4.1: Die verwendeten Proben und Prozeßbedingungen bei der Herstellung

¹ entstehende Struktur nach Präparation *ohne* nachträgliches Ausheizen

² hergestellt durch Argon-Ionen-Sputtern, vgl. Text

Proben	Substrate			
	Corning-Glas	Quarz, glatt	Quarz, rauh	Silizium
D22	β -NMR PDS Raman X-Ray ERDA			IR
D22 / 550		β -NMR		
D22 / 700			β -NMR	
D24	β -NMR PDS Raman X-Ray ERDA			IR
D29		β -NMR		
D27			β -NMR	
D86	PDS ERDA		β -NMR	IR
D86 / 550	PDS		β -NMR	IR
D86 / 700	PDS		β -NMR	
a-Si _{Sputter}			β -NMR	

Tab. 4.2.: Übersicht über die angewandten Meßmethoden. Es bezeichnen:

PDS: *Photothermal Deflection Spectroscopy* (s. Kap. 4.2.1.)

Raman: *Raman-Spektroskopie* (s. Kap. 4.2.2.)

ERDA: *Elastic Recoil Detection Analysis* (s. Kap. 4.2.3.)

X-Ray: *Röntgenbeugung*

IR: *Infrarot-Spektroskopie*

4.2. Charakterisierung

Eine Übersicht über die angewandten Charakterisierungsmethoden gibt Tab.4.2. Die wichtigste Eigenschaft der untersuchten Proben ist die vorwiegend kristalline oder amorphe Struktur. Dieser Unterschied zeigt sich deutlich in den PDS- (Kap. 4.2.1.) und Raman-Messungen (Kap. 4.2.2.). Über die Raman-Spektroskopie erhält man Aussagen über die Volumenanteile der verschiedenen Phasen, die PDS-Messungen können zwischen direkten und indirekten optischen Übergängen unterscheiden, und liefern Informationen über Bandabstände und Defektdichten. Bedingt durch die Herstellung haben die Proben einen sehr hohen Verunreinigungsgehalt. Diese Verunreinigungsanteile im Prozentbereich wurden mit ERDA (Kap. 4.2.3.) analysiert.

Zur Bestimmung der Korngrößen der $\mu\text{-Si:H}$ -Proben wurden Röntgenbeugungsmessungen von D. Ruff, Fachbereich Physik, Universität Marburg, durchgeführt. Während in einkristallinem Material die Periodizität der Gitterstruktur ein Beugungsspektrum der interferierenden Strahlen mit scharfen Maxima liefert, führt die begrenzte räumliche Ausdehnung der Gitterebenen sehr kleiner Kristallite dazu, daß die Beugungsmaxima verbreitern und so ein Maß für die Kristallitgröße liefern.

Infrarotmessungen (IR) an einigen der hier untersuchten Proben wurden von M. Poschenrieder (HMI Adlershof, Berlin) durchgeführt. Aus den Intensitäten der IR-Absorptionen bei 660cm^{-1} (Si-H Wipp-Schwingung) und 2000cm^{-1} (Si-H Streck-Schwingung) kann man auf den H-Gehalt der Proben schließen. Eventuell in einer Probe enthaltenes H_2 wurde bei den Messungen nicht erfaßt. Das kann eine Ursache dafür sein, daß die IR- und ERDA-Messungen etwas unterschiedliche H-Gehalte ergeben.

In der nachfolgenden Kapiteln werden PDS, Raman und ERDA ausführlicher dargestellt. Eine Zusammenfassung aller gemessenen Charakteristika gibt Tab. 4.3.

	D22	D24	D86	D86/550	D86/700
<i>X-Ray:</i> Korn-Ø / nm	22	8			44
<i>Raman:</i> krist.Vol / %	≥76	≥69			
<i>ERDA:</i> C-Geh. / %	0,5	≤0,5	0,5		
O-Geh. / %	1	1	1		
H-Geh. / %	2,5	5,5	7		
<i>IR:</i> H-Geh. / %	1,6	2,4	7	1,1	
<i>PDS:</i> Bandlücken: optisch / eV			1,78	1,64	
Bewegl.keit / eV			1,7	1,55	
DB-Dichte / cm ³			10 ¹⁷	10 ¹⁸	

Tab. 4.3.: Charakteristika einiger Proben

Details zu PDS, Raman und ERDA finden sich in den nachfolgenden Kapiteln.

4.2.1. Optische Absorption

Die Absorptionskurven sind mit der Methode der Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS) aufgenommen worden. Durchgeführt wurden die Messungen von H. Mell und D. Ruff am Fachbereich Physik, Universität Marburg.

Bei diesem Verfahren können sehr kleine Absorptionskoeffizienten α aufgelöst werden. Die absorbierte Energie führt zu einer Temperaturerhöhung in der Probe und das diese umgebende Medium. Ein parallel zur Probenoberfläche geführter Laserstrahl wird aufgrund der dadurch verursachten Änderung des Brechungsindex abgelenkt, so daß über diese Ablenkung ein Maß für den Absorptionskoeffizienten zur Verfügung steht.

Kristallines Si ist ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g=1,12$ eV bei 300K. Die Absorptionskurven zeigen den prinzipiell gleichen Verlauf wie bei den $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben D22 und D24 in Abb. 4.1.a), bis auf die Ausläufer unterhalb E_g , die wie beim a-Si:H durch tiefe Defekte, denen hier die strukturelle Unordnung in den Korngrenzen zugrunde liegt, verursacht werden.

Die Absorptionskurven D22 und D24 zeigen, daß es sich bei den Proben um überwiegend kristallines Material handelt.

Wie in Kap. 4.3. ausgeführt, ist a-Si:H ein direkter Halbleiter. Anders als in kristallinen direkten Halbleitern sieht man jedoch in amorphem Material keine scharfe Absorptionskante. Die Absorptionskurven können in drei Bereiche unterteilt werden (vgl. z.B. Madan u. Shaw, 1988):

Beginnend im Hochenergiebereich zeigt sich die bekannte direkte optische Absorption, der sich unterhalb der Bandlücke ein Bereich mit exponentiellem Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit der Energie anschließt. Diese Region resultiert aus Übergängen zwischen den Band-Tails und wird als "Urbach-Tail" bezeichnet (Urbach, 1953). Die Lage der Bandlücke und die Steigung des Urbach-Tails sind ein Maß für die Unordnung in der Probe: Mit zunehmender Unordnung wird der Urbach-Tail flacher, und E_g verschiebt zu niedrigeren Energien.

Dieses Verhalten zeigt sich in den Absorptionskurven der a-Si:H-Proben D86 und D86/550 (Abb. 4.1.b)). Das Ausheilen bei 550°C bewirkt eine teilweise H-Effusion (Fuhs, 1992). Da der Wasserstoff Verspannungen ausgleicht, nimmt die Unordnung bei H-Verlust zu, und E_g wird geringer.

Eine alternative Erklärung für die Änderung der Bandlücke geben Roedern et al. (1977). In a-Si:H-Proben, hergestellt durch Sputtern in Ar / H₂-Atmosphäre be-

obachten die Autoren in sehr hoch H-beladenen Proben (bis 50%) eine Verminderung der Zustände an der Valenzbandkante, verursacht durch die weitgehende Zerstörung des Si-Netzwerkes durch das vermehrte Auftreten von SiH_3 -Konfigurationen.

Im dritten sich an den Urbach-Tail anschließenden Bereich wird die Absorptionskurve wieder flacher. Jackson et al. (1982) zeigen, daß aus dem Verlauf dort die Defektdichte innerhalb der Bandlücke bestimmt werden kann. Zur Defektdichte korreliert ist die Anzahl der Dangling-Bonds (DB) in der Probe. Für D86 ergibt sich damit eine DB-Dichte von $\approx 10^{17}/\text{cm}^3$, nach Ausheizen bei 550°C wächst die DB-Dichte auf $\approx 10^{18}/\text{cm}^3$ an, da die Passivierung der offenen Si-Bindungen durch Wasserstoff nach H-Effusion verringert sein muß.

D86/700 zeigt einen weitgehend kristallinen Charakter der Absorptionskurve. Ausheizen bei $580\text{-}600^\circ\text{C}$ führt bei a-Si:H zur Rekristallisation.

Bis auf eine erhöhte Defektdichte ist die Absorptionskurve der D86/700 der $\mu\text{-Si:H}$ -Probe D22 vergleichbar (s. Abb. 4.1.c).

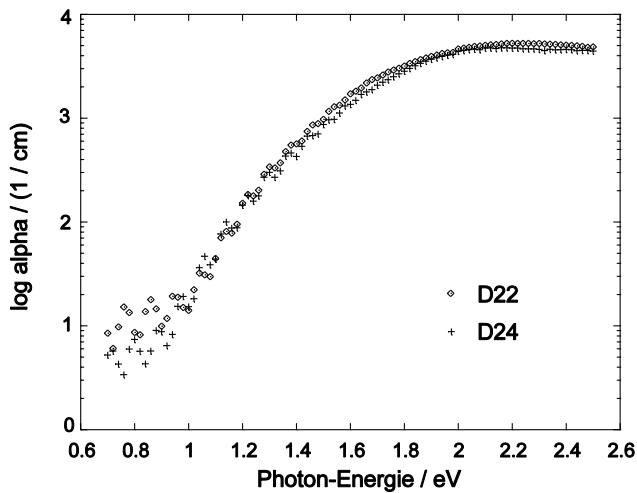


Abb. 4.1. a)
Vergleich der Absorptionskurven der $\mu\text{-Si:H}$ -Proben D22 und D24.
Die Absorption wird von kristallinem Material dominiert.

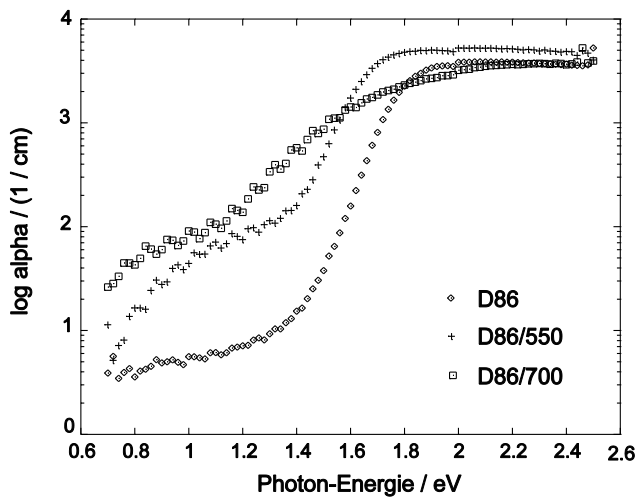


Abb. 4.1.b)
Absorptionskurven der a-Si:H -Proben D86, vor und nach Ausheizen bei 550°C , bzw. 700°C (je 1h).
Die Struktur ändert sich von amorph zu (poly-) kristallin nach Ausheizen bei 700°C .

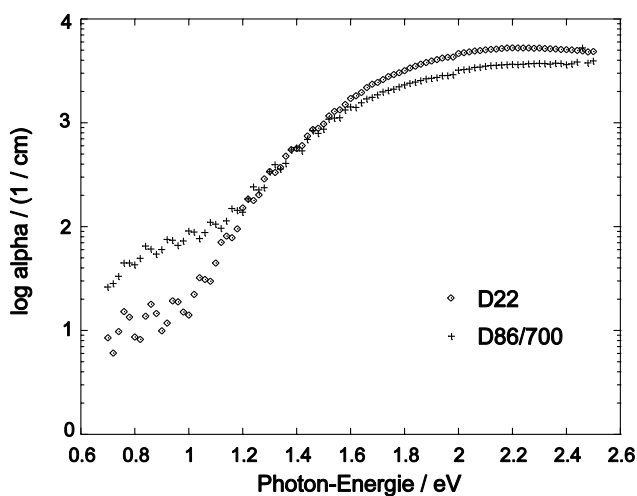


Abb. 4.1.c)
Vergleich der $\mu\text{-Si:H}$ -Probe D22 und der a-Si:H -Probe D86 nach der Rekristallisation

4.2.2. Raman-Spektroskopie

Die Abschätzung des kristallinen Volumenanteils in einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Probe geschieht gewöhnlich mittels Raman-Spektroskopie. Bei diesem Verfahren wird die Modulation der dielektrischen Suszeptibilität durch Phononen ausgenutzt. Die makroskopische Polarisation, hervorgerufen durch Ankopplung des elektromagnetischen Feldes an Valenzelektronen und Atomrümpfe, oszilliert nicht nur mit der Frequenz des einfallenden Lichtes, sondern es tauchen im Streuspektrum auch zusätzliche Komponenten auf.

Ein Ramanprozeß erster Ordnung bezeichnet die Absorption eines einfallenden Photons mit der Frequenz ω_i , bei gleichzeitiger Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons der Frequenz ω_{ph} , so daß für die Frequenz des Streulichtes $\omega_s = \omega_i \pm \omega_{\text{ph}}$ gilt. Die Forderung nach Impulserhaltung läßt nur Phononen aus dem Zentrum der Brillouin-Zone mit kleinem k für diesen Streuprozeß zu.

Raman-Linien bei 480 und 520 cm^{-1} können den transversal optischen (TO) Moden in amorphem, bzw. kristallinem Si zugeordnet werden. Während eine kristalline Linie sehr scharf ist, zeigt eine amorphe Linie eine starke Verbreiterung, da durch den Wegfall der k -Erhaltung alle Phononenmoden am Streuprozeß teilnehmen können.

Die Linienintensität im Mischphasensystem ist dann proportional dem differentiellen Streuquerschnitt und dem Volumenanteil der jeweiligen Phase.

Die Lokalisierung der optischen Phononen auf kleine Kristallite ($<100\text{ \AA}$) bewirkt, daß im Fourierspektrum weitere Komponenten auftreten. Aufgrund der Dispersionsrelation der TO-Phononen sind diese zu niedrigeren Energien verschoben (s. z.B. Hapke, 1995, und Zitate hierin).

Die Kristallitgröße des $\mu\text{c-Si:H}$ zeigt sich also als Verbreiterung und geringe Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen der kristallinen Raman-Linie, wobei die Verschiebung nur durch die kleineren Kristalliten verursacht wird.

Eine dritte in den $\mu\text{c-Si:H}$ -Raman-Spektren beobachtete Linie bei $\approx 500\text{ cm}^{-1}$ kann entstehen, wenn aufgrund von Stapelfehlern im Kristall Wurzitstruktur auftritt (Koblinska und Solin, 1973).

Die Intensitäten der Linien bei 500 und 520 cm^{-1} müssen daher beide dem kristallinen Anteil zugerechnet werden. Da auch Korngrenzbereiche im Spektrum als amorpher Peak erscheinen, muß die Angabe des kristallinen Anteils aus den Intensitätsverhältnissen der Linien als untere Abschätzung gelten.

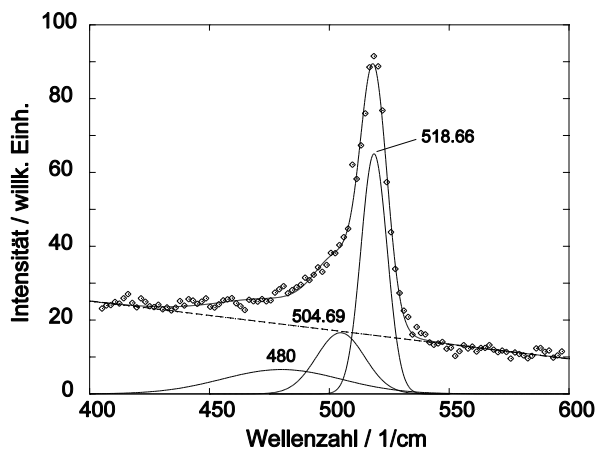


Abb. 4.2.a):
Raman-Spektrum und Fitkurven der
 $\mu\text{-Si:H}$ -Probe D22.
Kristalliner Mindestanteil: 76%

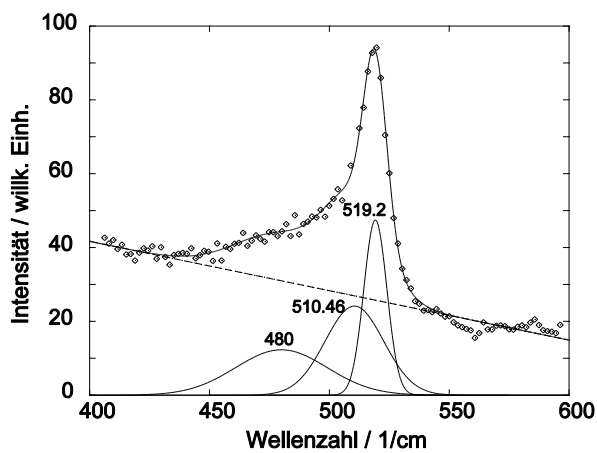


Abb. 4.2.b):
Raman-Spektrum und Fitkurven der
 $\mu\text{-Si:H}$ -Probe D24.
Kristalliner Mindestanteil: 69%

Die Ramanspektren der Proben D22 und D24 wurden aufgenommen von D. Ruff, Fachbereich Physik, Universität Marburg. Die Abb. 4.2.a) und b) zeigen, daß beide Proben einen hohen kristallinen Anteil besitzen. Im Falle der D22 ergibt sich aus den Intensitätsverhältnissen als untere Grenze ein kristalliner Anteil von 76%, für die D24-Probe liefert der Fit einen Wert von 69% als untere Abschätzung. Der lineare Intensitätsabfall in den Spektren ist apparativ bedingt.

4.2.3. ERDA-Messungen

Die ERDA-Untersuchungen dienen der Feststellung der Verunreinigungsanteile durch leichte Fremdatome in den a-Si:H- und μ c-Si:H-Schichten. Die Messungen wurden durchgeführt von Dr. O. Kruse am Forschungszentrum Rossendorf.

Die ERDA-Technik (elastic recoil detection analysis) ist eine Methode der Ionenstrahlanalytik (Schatz und Weidinger, 1992), und beruht auf dem Prinzip der Rutherford-Rückstreuung, der elastischen Streuung von Projektil-Ionen an den Atomkernen im Festkörper. Im Gegensatz zur Rutherford-Streuung (Nachweis der gestreuten leichten Projektile) wird bei ERDA ein leichtes Targetatom nachgewiesen, das von einem schweren Projektil angestoßen wurde. Die Methode eignet sich besonders für leichte Elemente (^1H bis ^{16}O). Die Identifizierung der Streuatome gelingt mit einem energieauflösenden Detektorteleskop. Über den Energieverlust im vorderen Detektor läßt sich außerdem auf die Schichttiefe schließen, in der das Targetatom angestoßen wurde. Auf diese Weise erhält man das Tiefenprofil der Targetatome.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit hochgeladenen Cl^{7+} -Ionen als Projektil (35 MeV) durchgeführt. Die Nachweisgrenze bei den Messungen lag bei ca. $10^{20}\text{at}/\text{cm}^3$.

Die Tiefenprofile für die Proben D22 (μ c-Si:H, 22nm), D24 (μ c-Si:H, 8nm) und D86 (opt. a-Si:H) sind in Abb. 4.3.a)-c) dargestellt. Es wurde jeweils nur H, C und O nachgewiesen. Die Konzentration von N liegt in allen Proben unter der Nachweisgrenze.

Alle Schichten sind an der Oberfläche oxidiert, und enthalten dort auch viel Kohlenstoff. In den tieferen Schichten findet sich in allen Proben eine O-Konzentration von ca. 1%, und eine C-Konzentration von ca. $\leq 0,5\%$.

Unterschiede finden sich im H-Gehalt, der in allen Proben über die gemessene Schichtdicke konstant ist. Danach ist der H-Gehalt in der D22 ca. 2,5%, in der D24 ca. 5,5% und in der D86 ca. 7%.

Alle Werte sind auf die Si-Konzentration in kristallinem Si bezogen:

Si: $5 \cdot 10^{22}$ Atome / cm^3 .

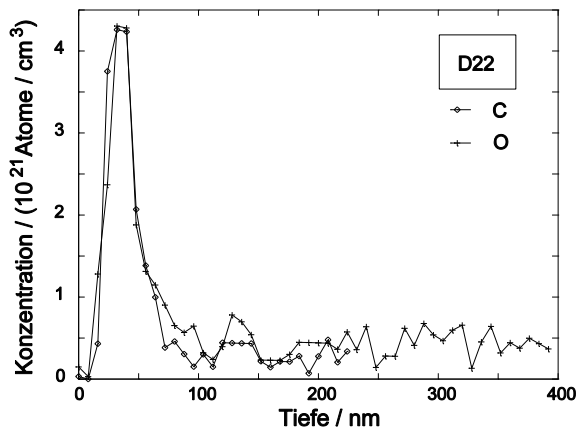


Abb. 4.3.a)

ERDA-Spektrum D22

 $(\mu\text{c-Si:H}, 22\text{nm})$

Die C- und O-Konzentration an der Oberfläche beträgt ca. 9%.

Im Volumen findet man ca. 1% O und ca. 0,5% C. Der H-Gehalt beträgt konstant 2,5%.

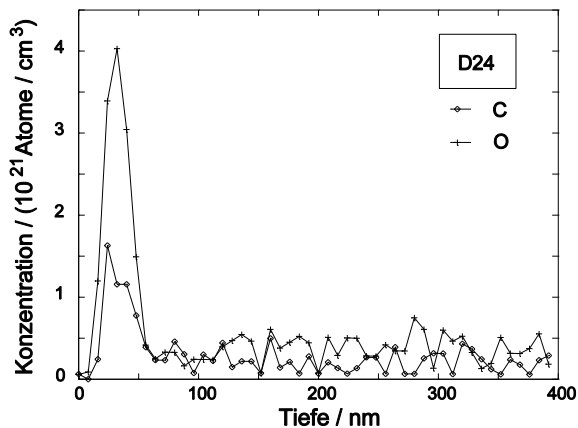


Abb. 4.3.b)

ERDA-Spektrum D24 $(\mu\text{c-Si:H}, 8\text{nm})$

Die O-Konzentration an der Oberfläche beträgt ca. 8%, die C-Konzentration dort ca. 3%.

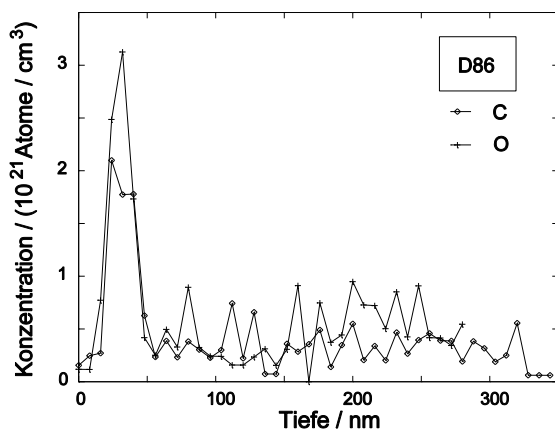
Im Volumen findet man ca 1% O und $\leq 0,5\%$ C. Der H-Gehalt beträgt konstant 5,5%.

Abb. 4.3.c)

ERDA-Spektrum D86 (opt. a-Si:H)

Die O-Konzentration an der Oberfläche beträgt ca. 6%, die C-Konzentration dort ca. 4%.

Im Volumen findet man ca 1% O und ca. 0,5% C. Der H-Gehalt beträgt konstant 7%.

4.3. Strukturmodell amorphes Silizium

Im Gegensatz zu kristallinem Si ist a-Si:H ein metastabiles System, das sich nicht im thermodynamischen Grundzustand befindet. Ausführlich dargestellt werden die Eigenschaften von a-Si:H z.B. von Fuhs (1992), Madan und Shaw (1988) und Street und Winer (1991). Die in Verbindung mit dotiertem a-Si:H auftretenden Effekte behandeln Stutzmann et al. (1987). Hier sollen nur kurz die wesentlichen Merkmale des Materials hervorgehoben werden.

Amorphe Festkörper zeichnen sich durch den Verlust der translatorischen Invarianz aus. So ist im a-Si:H die nahreichweitige tetraedrische Anordnung der Atome wie im c-Si im wesentlichen erhalten, mit kovalenten Bindungen, bei denen sich die Elektronen in sp^3 -Hybridorbitalen befinden. Der Verlust der langreichweitigen Ordnung ist erkennbar z.B. in den radialen Verteilungsfunktionen von a-Si:H wie sie aus Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimenten erhalten werden (Madan u. Shaw, 1988).

Dabei zeigt sich, daß die kristalline Ordnung bereits bei Abständen oberhalb 10\AA nicht mehr erhalten ist. Dieses kann alleine durch Bindungslängenvariationen innerhalb 1% vom kristallinen Bindungsabstand $2,35\text{\AA}$ und Abweichungen vom tetraedrischen Bindungswinkel 109° von im Mittel 10° erreicht werden. Dadurch auftretende Netzwerkverspannungen können durch das Aufbrechen von Si-Si-Bindungen, und Absättigung der entstehenden offenen Bindungen durch H deutlich reduziert werden. In Filmen mit optimierten elektronischen Eigenschaften findet man den Wasserstoff bevorzugt in Si-H-Konfiguration (Fuhs, 1992). Boyce und Stutzmann (1985) finden weiterhin H_2 , das in Hohlräumen (mittl. Durchmesser 20\AA) angereichert ist.

Die relativ geringen Verspannungen sind verantwortlich für das Auftreten lokalisierter elektronischer Zustände in der Bandlücke. Durch den Verlust der langreichweitigen Ordnung existieren keine ausgedehnten Bloch-Zustände, sondern es resultiert durch Unordnung verursachte Streuung. Der damit einhergehende Verlust der k -Erhaltung läßt das aus der E - k -Dispersionsrelation hervorgehende Bändermodell übergehen in eine Zustandsdichte-Verteilung $N(E)$, bei der Valenz- und Leitungsband durch die Beweglichkeitslücke getrennt sind. Anderson (1958) zeigt, daß an Orten mit stärkerer Unordnung lokalisierte Zustände entstehen. Durch den unterschiedlichen Grad der Unordnung existieren so ausgedehnte Zustände in den Bändern neben lokalisierten Band-Tail-Zuständen, die aus schwa-

chen Si-Si-Bindungen hervorgehen und als Ausläufer der Bänder in die Lücke hineinragen.

Das Fehlen der Translationssymmetrie und der ausgeprägten Bandstruktur führt dazu, daß elektronische Übergänge nicht von Auswahlregeln und Impulserhaltung wie im kristallinen Zustand bestimmt werden. Daher ist a-Si:H ein Gegensatz zu c-Si ein direkter Halbleiter (s. z.B. Street u. Winer, 1991). Neben der Beweglichkeitslücke, mit der die elektrische Leitfähigkeit korreliert, werden die optischen Eigenschaften durch die im allgemeinen etwas größere optische Bandlücke (typisch 1,7-1,8 eV für optimierte amorphe Strukturen) beschrieben (Madan u. Shaw, 1988).

Die wichtigste Folge der strukturellen Verspannung ist das Entstehen nicht-binderender sp^3 -Zustände von 3fach-koordinierten Si-Atomen, die in der Bandlücke tiefe lokalisierte Defekt-Zustände bilden. Diese sog. Dangling-Bonds (DB) agieren im nicht abgesättigten paramagnetischen Zustand als Ladungsträgerfallen und bewirken ein Pinning des Fermi-Niveaus in undotiertem a-Si:H in der Mitte der Bandlücke. Ein schematisches Molekül-Orbital-Modell des a-Si:H und der Zustandsdichte zeigt Abb. 4.4. Filme mit optimierter Qualität weisen DB-Defektdichten bis zu $N_D < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf.

1975 gelang Spear und LeComber erstmals die Dotierung von a-Si:H in relevantem Umfang durch Beimischung von Phosphin (PH_3) und Diboran (B_2H_6) zum für die Deposition genutzten SiH_4 . Dabei wird allerdings nur ein sehr geringer Anteil der Dotieratome 4fach-koordiniert in das amorphe Netzwerk eingebaut. Stutzmann et al. (1987) erklären anhand eines "tight-binding"-Modells, daß 3fach-Koordinierung der Dotieratome in amorpher Umgebung energetisch bevorzugt ist, im Gegensatz zur kristallinen Umgebung, wo die 4fach-Koordinierung den energetisch tiefsten Zustand darstellt.

Kalbitzer et al. zeigten 1980, daß auch Dotierung nach Implantation möglich ist. p- und n-Leitung können über denselben Bereich kontrolliert eingestellt werden wie bei der Gasphasendotierung, dort ist die erreichbare Dotiereffizienz jedoch um einen Faktor 50 - 100 höher. Hier ergibt sich die weiter verringerte Dotiereffizienz u.a. aus zusätzlichen Defekten die durch die Strahlenschädigung erzeugt werden, und Kompensation erfordern.

Die allgemein geringe Dotiereffizienz in a-Si:H rührt dabei nicht nur von der Koordinierung der Mehrzahl der Dotieratome her. Die Valenzband-Tailzustände, hervorgegangen aus schwachen Si-Si-Bindungen, bilden durch Locheinfang aus

dem Valenzband DBs, und bewirken so eine Kompensation der Akzeptoren und das oben beschriebene Pinning des Fermi-niveaus. Entsprechend können die antibindenden Leitungsband-Tailzustände der schwachen Si-Si-Bindungen durch Elektroneneinfang aus dem Leitungsband die n-typ Dotiereffizienz herabsetzen. Diese Überlegungen von Street (1982) beruhen auf einer Erweiterung der "8-N"-Regel von Mott (1967). Nach dieser Regel wird die Koordinationszahl Z eines Atoms von der Zahl der Valenzelektronen N bestimmt: $Z = \min(N, 8 - N)$. Daraus leitet sich direkt die bevorzugte 3fach-Koordinierung von P und B in a-Si:H ab. Street modifiziert diese Regel dahingehend, daß auch zusätzliche Ladungen bei der Zahl N berücksichtigt werden müssen, danach relaxiert ein einfach geladenes Si-Atom auf einen 3fach-koordinierten Platz, so daß ein DB entsteht. Dieser Effekt des ladungsträgerinduzierten Aufbrechens schwacher Si-Si-Bindungen ist bei jeder Verschiebung des Fermi-niveaus zu beobachten, z.B. durch Lichtbestrahlung (Staebler und Wronski, 1980) oder durch Ladungsträgerakkumulation in a-Si:H-Dünnschichttransistoren (Nickel et al. 1990, Hepburn et al., 1986). Im Falle der E_F -Verschiebung durch Dotierung, setzt dabei die Erzeugung der zusätzlichen tiefen Fallen die Dotiereffizienz erheblich herab. Die Frage der Dotiereffizienzen, insbesondere im Hinblick auf die auftretenden Koordinierungen der Dotieratome und Effekte der Ionenimplantation, wird noch einmal im Kap. 7.1. für die Diskussion der β -NMR-Ergebnisse aufgegriffen.

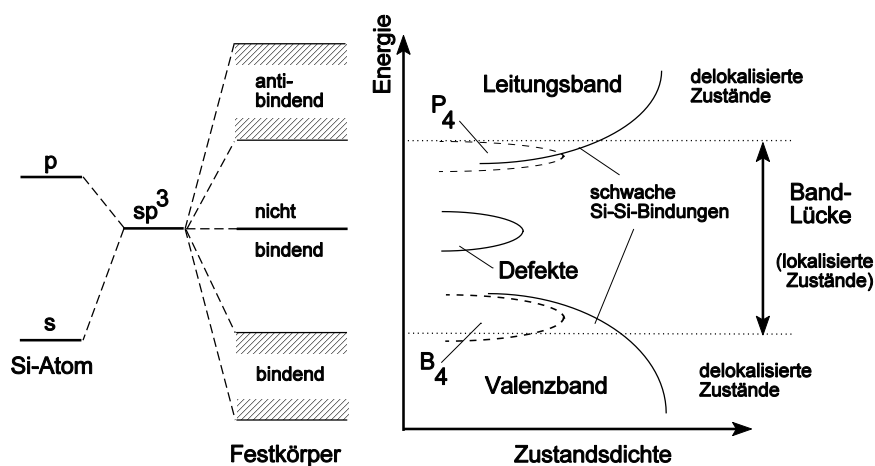


Abb. 4.4.: Schematisches Molekül-Orbital Modell und daraus resultierende Zustandsdichte $N(E)$ der elektronischen Struktur von a-Si:H (nach Street und Winer, 1991). Die Band-Tails entstehen aus durch Unordnung verursachten schwachen Si-Si-Bindungen, die Zustandsdichte in der Mitte der Bandlücke wird den DB zugeordnet. Im Falle von p- oder n-Dotierung mit B, bzw. P, ist die Lage der entsprechenden Störstellenniveaus in der Zustandsdichteverteilung angedeutet.

4.4. Strukturmodell mikrokristallines Silizium

Die Präparation mikrokristalliner Si-Schichten gelang erstmals Vepřek und Mareček (1968).

Für die Herstellung der hier untersuchten $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben wird derselbe Reaktor verwendet wie für das a-Si:H. Durch den hohen Wasserstoffanteil im Plasma (vgl. Tab. 4.1.) wird jedoch die amorphe Phase während des Wachstums permanent wieder effektiv abgetragen, so daß sich, abhängig von den eingestellten Prozeßparametern, sehr kleine Kristallite bilden.

Diese Kristallite ordnen sich zu Säulen an, die vom Substrat bis zur Oberfläche reichen können, innerhalb der Säulen sind die Kristallite nur durch Korngrenzen getrennt. Diese Strukturen sind z.B. in Raster-Elektronenmikroskop- (REM), Transmissions-Elektronenmikroskop- (TEM) und hochauflösenden TEM-Bildern (HRTEM) klar zu erkennen. (ein typisches Beispiel einer HRTEM-Aufnahme findet sich z.B. bei Finger et al. 1994). In Abb. 4.5. ist die REM-Aufnahme einer Bruchkante abgebildet.

Zwischen den einzelnen Säulen kann noch eine amorphe Matrix existieren, der kristalline Anteil in der Schicht kann dabei zwischen wenigen Prozent bis zu 70-

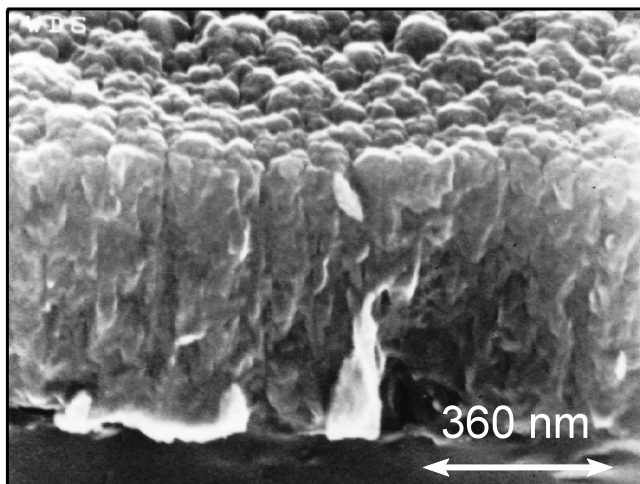


Abb. 4.5.:
REM-Aufnahme einer
Bruchkante einer $\mu\text{c-Si:H}$ -
Schicht. Klar zu erkennen sind
die kolumnaren Strukturen, die
senkrecht auf dem Substrat
stehen.

Aufnahme:
I. Sieber, HMI Berlin

90% variieren. Der maximale kristalline Anteil hängt von der mittleren Korngröße ab, da bei den vorliegenden Kristallitdurchmessern eine beträchtliche Anzahl Si-Atome an den Kristallitoberflächen und damit in den Korngrenzen lokalisiert ist (bei 5nm Durchmesser befinden sich ca. 16% der Atome an der Oberfläche eines Kristalliten). Durch den hohen Korngrenzenanteil weist das $\mu\text{c-Si:H}$ eine erhebli-

che Anzahl elektronischer Oberflächen- und Grenzflächenzustände auf. Diese Zustände können zu einem großen Teil durch Wasserstoff passiviert werden, trotzdem resultiert aus der effektiven Oberflächenzustandsdichte von typisch $10^{11}/\text{cm}^2 \text{ eV}^{-1}$ eine effektive Volumenzustandsdichte der Ladungsträgerfallen von ca. $10^{17}/\text{cm}^3 \text{ eV}^{-1}$ bei einer angenommenen mittleren Korngröße von 10nm (Willeke, 1992).

Der gebundene Wasserstoff tritt hauptsächlich in Form von SiH_2 auf, das sich als eine Art Gewebe um den Säulen befindet (Mishima et al. 1982). Hayashi et al. (1987) zeigen bei NMR-Experimenten an ^{29}Si und ^1H , daß die Kristallite selber wasserstofffrei sind, und vermuten, daß sich bewegliche SiH_2 -Ketten zwischen Kristalliten und amorpher Matrix befinden. Johnson et al. (1988) weisen bei NMR-Untersuchungen nach, daß ein wesentlicher Teil des inkorporierten Wasserstoffs (30-40%) als mobiles H_2 vorliegt.

Intrinsisches $\mu\text{c-Si:H}$ (d.h. undotiert) ist n-leitend. Durch Beimischung von PH_3 , bzw. B_2H_6 zum $\text{SiH}_4:\text{H}_2$ -Prozeßgas läßt sich das Material wie im Falle des a-Si:H dotieren. Willeke (1992) erhält für P sehr hohe Dotiereffizienzen von 50% für alle Dotierkonzentrationen. Dagegen erscheint die Dotiereffizienz von B stark verringert, da die intrinsische n-Leitung der Proben erst kompensiert werden muß, bevor sich das Fermi-niveau in den unteren Bereich der Bandlücke schieben läßt. Bei $\approx 10^{-3}$ at% B in der Gasphase findet Willeke minimale Leitfähigkeit und bestimmt dort die Dotiereffizienz zu ca. 0,04%, bei $\approx 10^{-2}$ at% B erhöht sich die Leitfähigkeit um 10 Größenordnungen und die Dotiereffizienz ergibt sich zu 0,8%.

5. Messungen

Die β -NMR-Spektren von ^{12}B zeigen sowohl in $\mu\text{c-Si:H}$ als auch in a-Si:H sehr breite Strukturen. Es können in beiden Fällen aus den Spektren keine wohldefinierten Einbauplätze des ^{12}B bestimmt werden, vielmehr zeigt sich, daß den Meßsignalen eine breite Verteilung quadrupolarer Störungen durch EFG am Ort der ^{12}B -Kerne zugrunde liegt. Eine Entstehung der breiten Strukturen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit zu den Sonden benachbarten Spins kann ausgeschlossen werden (Ausnahme: in a-Si:H zeigt sich eine leichte Dipol-Dipol-WW im kHz-Bereich, s. u.). Eindeutig belegt wird dieses durch den Nachweis von $\Delta m=2$ -Übergängen, die erst in zweiter Ordnung erlaubt werden, sobald eine quadrupolare Störung am ^{12}B -Kernort vorliegt. Auch die bereits in erster Ordnung erlaubten DQ-Übergänge treten als scharfe Linien auf. Wäre die breite Verteilung von einer Dipol-Dipol-WW (also einer reinen Zeeman-WW) verursacht, so würden auch die Überlagerung der DQ-Übergänge dieselbe Breite zeigen.

Die Angabe der Hochfrequenzfeldstärke B_{rot} bezeichnet die effektiv wirkende rotierende Komponente des depolarisierenden magnetischen HF-Feldes.

Alle Spektren, deren Grundlinie bei einer Asymmetrie von 0% liegt, wurden durch Unterdrückung der apparativen Asymmetrie aufgenommen. Dazu wurde von dem im gezeigten Frequenzfenster gemessenen Spektrum die Gesamtasymmetrie abgezogen. Zur Bestimmung der Gesamtasymmetrie wurde das Spektrum in dem um 1MHz verschobenen Frequenzbereich zeitgleich mit der eigentlichen Messung aufgenommen (vgl. auch Kap.2.1.).

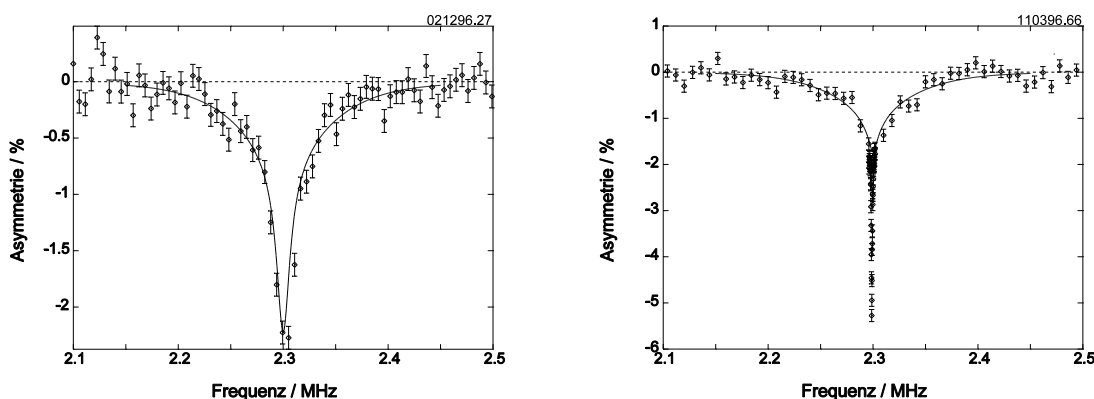
5.1. ^{12}B in $\mu\text{c-Si:H}$

5.1.1. Probe D22

5.1.1.1. Satelliten-Verteilung

Die Abb. 5.1. zeigt typische Spektren von ^{12}B in $\mu\text{c-Si:H}$. Die hier untersuchte D22-Probe weist nach den in Kap. 4. dargestellten Charakterisierungen eine mittlere Korngröße von 22nm bei einem Volumenanteil der kristallinen Phase von 76% auf. Die breite Struktur der Resonanzverteilung entsteht aus der EFG-indu-

zierten Verschiebung der Übergangsfrequenzen von der Larmorfrequenz in erster Ordnung Störungstheorie. Die Spektren sind symmetrisch und um die Larmorfrequenz zentriert, dies deutet darauf hin, daß Quadrupolkopplungskonstanten (QKK) mit positiven und negativen Vorzeichen gleichermaßen auftreten. Die in Abb 5.1. gezeigten durchgezogenen Linien sind berechnet worden unter der Annahme einer Gaussverteilung der QKK ($\sigma=150$ kHz, das entspricht einer Halbwertsbreite von 353 kHz). Bei der scharfen Linie in b) handelt es sich um die Überlagerung der DQ-Übergänge der individuell gestörten Kerne. Nach Kap. 3. finden diese Übergänge in erster Ordnung Störungstheorie bei der Larmorfrequenz statt (zweite Ordnung s.u.). Bei HF-Feldstärken von $B_{1rot} \geq 1G$ werden diese DQ-Übergänge angeregt. Unterhalb dieser Feldstärke verschwindet die Linienintensität sehr schnell. Der gleiche Effekt wird durch Frequenzmodulation der eingestrahlten HF erzielt: in a) ist durch die Modulation die Intensität der resonanten Frequenzkomponente nicht ausreichend für die Anregung des DQ-Überganges.



a) $T = 300K$
 $B_{1rot} = 1.0G$
 HF: $\pm 10kHz$ moduliert

b) $T = 360K$
 $B_{1rot} = 2.5G$
 HF: unmoduliert

Abb. 5.1.a) u. b): $D22 (\mu c-Si:H)$, breite Resonanzverteilung bei $B_0 = 3kG$, resultierend aus der quadrupolaren Verschiebung in erster Ordnung. Den durchgezogenen Linien liegt die Annahme einer Gaussverteilung der QKK mit $\sigma=150kHz$ zugrunde. Die scharfe Linie in b) sind die Doppelquantenübergänge (siehe auch Abb. 5.2.b).

Bei der Berechnung der Resonanzlinien muß beachtet werden, daß durch die 0,4:0,3:0,3 – Besetzungswahrscheinlichkeit der m-Unterstufen der ^{12}B -Kern-

spins nur bei einem larmorresonanten Übergang die Polarisation der Kerne vollständig zerstört wird. Bei nicht larmorresonanten Übergängen wird die Polarisation dagegen nur auf den halben Wert verringert. Erreicht man jedoch durch Frequenzmodulation, daß während der Lebensdauer des Kernes nacheinander beide Satellitenfrequenzen eingestrahlt werden, so verschwindet auch hier die Polarisation vollständig. In Abb. 5.1.a) erscheint die aus der Verteilung der QKK resultierende Linie deshalb schmaler als in Abb. 5.1.b) (ohne Berücksichtigung des schmalen DQ-Übergangs). Ohne Frequenzmodulation werden grundsätzlich nur larmorresonante Kerne vollständig depolarisiert, die aus diesen Übergängen entstehende Linie geht aber in b) in den gleichzeitig angeregten DQ-Übergängen unter. Details zu den Berechnungen finden sich im Anhang 2.

Aus den Spektren der Abb. 5.1. kann die Anzahl der Kerne bestimmt werden, deren Signal detektiert wird. Die gesamte nachweisbare Polarisation beträgt nach der Präparation des Ensembles aufgrund der gewählten Winkelselektion ca. 10%. Dieser Wert kann abhängig von der Targetqualität und der Strahlage leicht schwanken. Eine 10%ige Asymmetrie wird deshalb üblicherweise einem 100%-Anteil der ^{12}B -Kerne zugeordnet.

Bei der in Abb. 5.1.a) gezeigten Messung war die HF-Feldstärke ausreichend, um alle Satelliten- und Larmorübergänge zu sättigen. Durch die Modulation der HF um $\pm 10\text{kHz}$, gibt jeder einzelne Messpunkt die integrierte nachweisbare Polarisation in dem entsprechenden Frequenzbereich an. Unter Berücksichtigung der maximal 50%igen Depolarisation nicht larmorresonanter Kerne und des Effekts der durch die Modulationsbreite zusätzlich eingestrahlt Spiegel Frequenz, kann man dem Integral über den gesamten gezeigten Frequenzbereich einen 100%-Anteil der ^{12}B -Kerne entnehmen. Das heißt, daß außer durch Effekte höherer Ordnung (z.B. $\Delta m=2$ -Übergänge, s.u.) keinerlei Linien mehr in anderen Frequenzbereichen nachweisbar sein können.

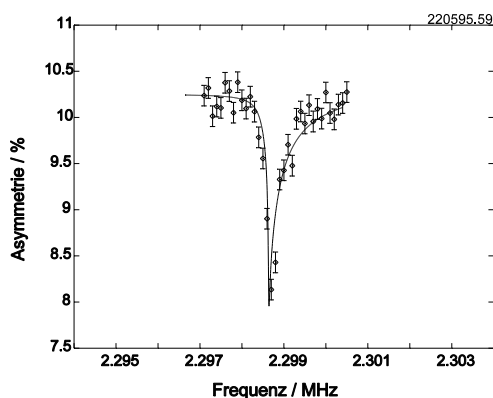
5.1.1.2. Doppelquanten-Übergänge

In Abb. 5.2. sind die DQ-Übergänge, gemessen bei $B_{\text{rot}} = 1.0\text{G}$ und 2.5G , jeweils ohne Frequenzmodulation, dargestellt. Den gerechneten Linien liegt auch hier die oben erwähnte QKK-Verteilung zugrunde. Insbesondere erkennt man, daß die

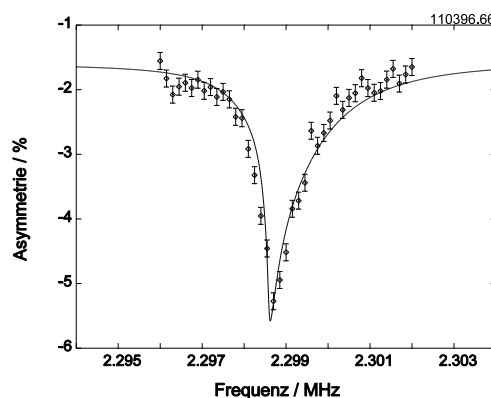
Breite der Linien sich allein aus der jeweiligen HF-Breite erklärt, eine zusätzliche inhomogene Verbreiterung liegt nicht vor. (Einschränkung: die inhomogene Verbreiterung, die durch die Spins benachbarter ^{29}Si -Kerne verursacht wird, beträgt in kristallinem Si ca. 100-200Hz, vgl. hierzu auch Kap. 7.2. Auf eine Faltung der Spektren mit Gausskurven dieser Breite wurde verzichtet.)

Dieses läßt sich auch an einer weiteren Kurve, gemessen bei $B_{\text{rot}} = 3.6\text{G}$ verifizieren (hier nicht gezeigt). Daraus folgt direkt, daß die ^{12}B -Kerne keine nachweisbare Dipol-Dipol-WW mit benachbarten Spins erfahren, also weit entfernt von H-Atomen oder Dangling-Bonds eingebaut werden (vgl. dazu Kap. 7.2). Die Asymmetrie der Linien ergibt sich aus den unterschiedlichen Lagen und Intensitäten der individuellen DQ-Übergänge in 2. Ordnung (vgl. Kap 3.). Die Berechnung der Linien wird ausführlich in Anhang 3. erläutert.

Abb. 5.2.b) zeigt die herausvergrößerte Messung der DQ-Linie aus Abb. 5.1.b). Aus diesen Abbildungen wird deutlich, daß das Spektrum in Abb. 5.1.b) tatsächlich aus zwei separaten Effekten entsteht.



a) $T = 360\text{K}$
 $B_{\text{rot}} = 1.0\text{G}$



b) $T = 360\text{K}$
 $B_{\text{rot}} = 2.5\text{G}$

Abb. 5.2.a) u. b): D22 ($\mu\text{c-Si:H}$), Doppelquantenübergänge bei $B_0 = 3\text{kG}$.

In beiden Fällen wurde die HF nicht moduliert.

Den durchgezogenen Linien liegt die Annahme einer Gaussverteilung der QKK mit $\sigma = 150\text{kHz}$ zugrunde, unter Berücksichtigung der HF-Verbreiterung.

Die Linie in b) ist der Messung aus Abb. 5.1.b) entnommen.

Ein in der Linientiefe gesättigter DQ-Übergang, überlagert von dem Signal eventuell kubisch eingebauter larmorresonanter Kerne, würde den gesamten Anteil an

nachweisbarer Polarisation widerspiegeln. Die mit dem verwendeten Hochfrequenzaufbau erreichbaren Feldstärken waren jedoch nicht ausreichend, die Linie zu sättigen, so daß die gemessenen Linientiefen keine unmittelbaren Aussagen über den an der Resonanz teilnehmenden Anteil der Sondenkerne gestatten.

5.1.1.3. $\Delta m=2$ -Übergänge

Neben den DQ-Übergängen werden die erst in zweiter Ordnung erlaubten $\Delta m=2$ -Übergänge detektiert (Abb. 5.3.). Der asymmetrischen Linienform liegt dieselbe Verschiebung der m -Niveaus in zweiter Ordnung zugrunde wie bei den DQ, allerdings muß im Vorfaktor der Resonanzfrequenzen ein zusätzlicher Faktor 2 durch die doppelte Energiedifferenz und das bei diesen Messungen eingestellte äußere Magnetfeld $B_0=1\text{kG}$ bei der Bestimmung der Larmorfrequenz berücksichtigt werden (vgl. Abb. 3.1.). Zusätzlich treten durch die quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeiten beim $\Delta m=2$ -Übergang größere Verschiebungen, die durch stärkere QKK verursacht werden, mit höherer Intensität auf, da der Übergang erst bei quadrupolarer Störung vorkommt. Insgesamt erscheint das Spektrum der $\Delta m=2$ -Übergänge damit sehr viel breiter als die DQ-Linien.

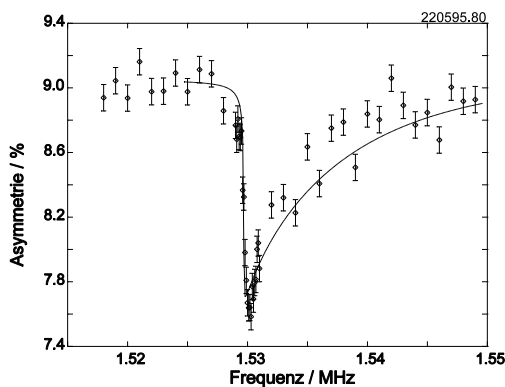


Abb. 5.3.: $D22$ ($\mu\text{c-Si:H}$),
 $\Delta m=2$ -Übergänge bei $B_0=1\text{kG}$
 $T=330\text{ K}$
 $B_{\text{rot}}=3,3\text{G}$ (ohne Frequenzmodulation)

Die durchgezogene Linie ist wiederum auf der Grundlage der oben angegebenen QKK-Verteilung berechnet worden. Details hierzu sind in Anhang 3 zu finden. Im Vergleich zu den DQ-Übergängen nach Abb. 5.2. erscheint die gerechnete Kurve in Abb. 5.3. etwas zu breit. Wahrscheinlich ist die Ursache hierzu in der Abweichung der wahren QKK-Verteilung von einer Gaussverteilung zu suchen. Da im

$\Delta m=2$ -Spektrum die Linienintensität mit zunehmender QKK anwächst, muß als tatsächliche QKK-Verteilung vermutlich eine angenäherte Gaussverteilung mit leichter Überhöhung in den Ausläufern angenommen werden. In den Satelliten- und DQ-Spektren macht sich so ein Effekt kaum bemerkbar.

5.1.1.4. Temperaturabhängigkeit

Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Messung des Spektrums in Abb. 5.1.a) wurde die Temperaturabhängigkeit des ^{12}B -Einbauplatzverhaltens untersucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.4.

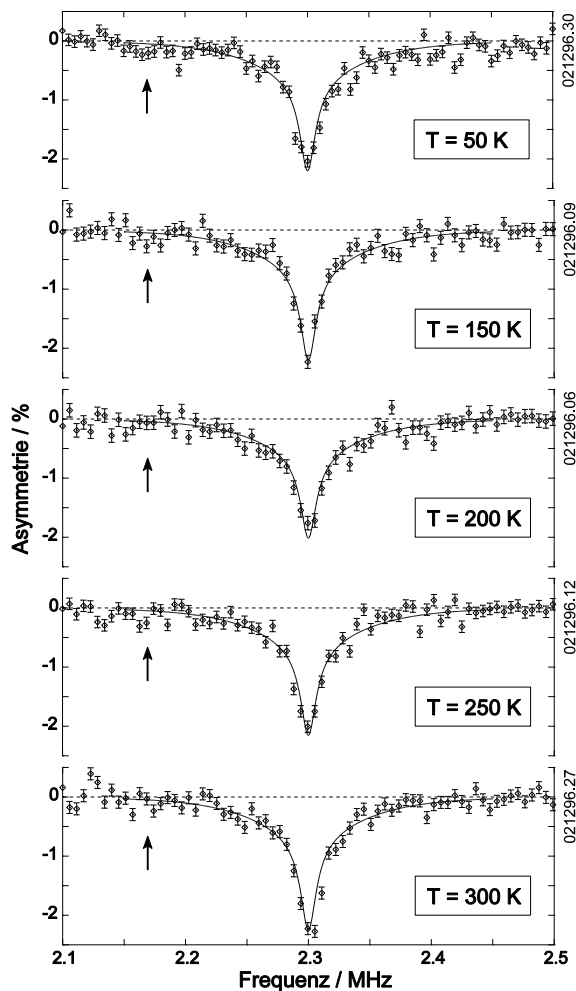


Abb. 5.4.:
 D22 ($\mu\text{c-Si:H}$), $B_0 = 3\text{kG}$
 Temperaturabhängigkeit der
 Spektren unter den gleichen
 Meßbedingungen wie in
 Abb. 5.1.a).
 Alle Kurven können unter
 Annahme der selben Gauss-
 verteilung der QKK mit
 $\sigma = 150\text{ kHz}$ beschrieben werden.
 Der Pfeil bei $\nu_L - 135\text{ kHz}$ zeigt den
 Punkt, wo sich das Maximum eines
 B_i -Pulvermittelspektrums befände.
 (vgl. Kap. 5.1.1.5. und Abb. 5.5.)

Von $T=50\text{ K}$ bis $T=300\text{ K}$ ist keinerlei Änderung der Spektren zu erkennen. Die Messungen lassen sich alle unter der Annahme der gleichen QKK-Verteilung beschreiben. Lediglich eine leichte Schwankung der Linientiefe ist zu beobachten,

deren Ursache aber den oben genannten Gründen zugeordnet werden kann, und im Rahmen der Schwankungsbreite der Messpunkte in den einzelnen Spektren liegt.

5.1.1.5. Interstitielles ^{12}B

Besonderes auffällig ist dabei, daß sich keine eindeutige Signatur zeigt, die dem aus dem einkristallinen Si (c-Si) bekannten interstitiellen B (B_i) zugeordnet werden kann. Dort findet sich in hoch p-dotierten ($5 \cdot 10^{18} \text{ B/cm}^3$) bis leicht n-dotierten ($9 \cdot 10^{14} \text{ P/cm}^3$) Si-Proben das B_i im Temperaturbereich von 50 bis ca. 350 K. Der detektierte Anteil von der Gesamtzahl der ^{12}B -Kerne beträgt dabei konstant ca. 20% (Frank, 1994). Dieser Defekt weist einen B-Gitterplatz mit nicht-kubischer Symmetrie auf, so daß am Sondenort ein EFG entsteht. Im Zeitfenster der β -Lebensdauer ist das B_i bis ca. 200K immobil. Der EFG hat eine $\langle 111 \rangle$ -Achse als größte Hauptachse, die QKK beträgt $e^2qQ/h = 360 \text{ kHz}$ mit dem Asymmetrieparameter $\eta=0$ (Fischer et al., 1992). Nach Kap. 3. findet man daher die Satelliten je nach Orientierung des Feldgradienten zum äußeren Magnetfeld im Frequenzbereich von -135 kHz bis $+270 \text{ kHz}$ um die Larmorfrequenz. Ohne ausgezeichnete Orientierung tritt der Winkel $\theta=90^\circ$ am häufigsten auf, das entspricht also einer Verschiebung von $\Delta\nu=-135 \text{ kHz}$. Die integrierte nachweisbare Asymmetrie betrage im Maximum dieses Pulvermittelspektrums bei Modulation der eingestrahnten Frequenz von $\pm 10 \text{ kHz}$ mindestens 0,25%, bestimmt durch den relativen Anteil der EFG-Orientierungen, die im Maximum an der Resonanz teilnehmen, von allen möglichen Orientierungen. (In einkristallinem Si wurden die Satelliten grundsätzlich deutlich breiter gemessen, als es der HF-Linienbreite entsprechen würde, so daß die integrierte Linienintensität einen zu hohen B_i -Anteil vermuten lassen würde. Dieser Effekt ist noch nicht verstanden. Wenn hier ein ähnlicher Effekt auftreten würde, müßte die Intensität im Maximum zusätzlich zunehmen.) Dieser Wert folgt aus der Annahme, daß nach Implantation in $\mu\text{c-Si:H}$ derselbe Anteil ^{12}B -Kerne auf interstitiellen Plätzen nachgewiesen werden würde, wie in einkristallinem Si.

Die Streuung der Meßpunkte der in Abb. 5.4. gezeigten Spektren, läßt keine sichere Aussage darüber zu, ob neben der durchgezogenen Kurve ein B_i -Spektrum auftritt (s. Abb. 5.5.). Um zu eindeutigeren Aussagen zu gelangen, wurde die Asymmetrie im erwarteten Maximum des B_i -Pulverspektrums mit sehr viel besse-

rer Statistik separat gemessen. Dabei ergab sich für z.B. $T=50$ K eine Asymmetrie von 0,12(5)%. Dieser Wert weicht deutlich von der Linien"tiefe", die nach Abb. 5.5. vermutet werden könnte, ab. Ähnliche Ergebnisse zeigten alle weiteren analogen Messungen bei verschiedenen Temperaturen, so daß festgestellt werden muß, daß eine dem c-Si vergleichbare B_i -Spezies höchstwahrscheinlich nicht auftritt.

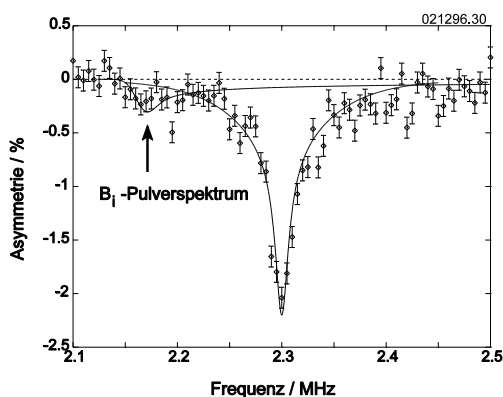


Abb. 5.5.:

*D22 (μ c-Si:H), $B_0=3$ kG, $T=50$ K
(Messung aus Abb. 5.4.)*

Zusätzlich zum Spektrum, das aus einer Gaussverteilung der QKK folgt, ist das Pulverspektrum gezeigt, daß das aus dem c-Si bekannte interstitielle B liefern würde.

Aus diesem Grunde wird geschlossen, daß bereits bei 50 K alle implantierten ^{12}B -Kerne einen Einbauplatz erreichen, der zu der Defektverteilung gehört, aus der die durchgezogenen Linien in Abb. 5.4. resultieren.

5.1.1.6. Substitutionelles ^{12}B

In den in den Abb. 5.1. und 5.4. gezeigten Spektren kann prinzipiell auch ein Anteil kubisch eingebauter ^{12}B -Kerne enthalten sein. Deren Signal würde bei der Larmorfrequenz (ν_L) auftauchen, und die für Larmorlinien bekannte HF-Verbreiterung aufweisen (vgl. Anhang 2). In c-Si können die Larmorresonanzen nach Seelinger et al. (1992) substitutionell eingebauten ^{12}B -Kernen zugeordnet werden. Bei den hier verwendeten HF-Feldstärken sind Larmor- und Satellitenlinien gesättigt, so daß aus der Linientiefe bei ν_L direkt auf den substitutionellen Anteil geschlossen werden kann. Die in Abb. 5.1.b) und 5.2.b) gezeigte schmale Linie ist eindeutig als Überlagerung der DQ-Übergänge zu identifizieren (s.o.), Larmorresonanzen hätten bei der dort eingestellten HF-Feldstärke von $B_{\text{rot}}=2,5$ G eine Breite von ca. 3,8kHz. Diese DQ-Linientiefe darf also nicht zur Bestimmung substitutioneller Anteile herangezogen werden. Da in Abb. 5.4. alle Linien gesättigt sind,

gibt die Linientiefe bei ν_L direkt den maximalen Anteil ^{12}B -Kerne an, die sich auf einem kubischen Platz (nicht notwendigerweise substitutionell) befinden könnten. Dabei ist aber zu beachten, daß auch Kerne auf einem EFG-behafteten Platz unter der Orientierung $\theta=54,7^\circ$ bei der Larmorfrequenz nachgewiesen werden. Nach Abb. 5.4. erklärt die Annahme einer einfachen Gaussverteilung der QKK ohne zusätzlichen kubischen Anteil die Spektren zufriedenstellend.

Ähnlich gute Resultate kann man allerdings unter Zugrundelegung einer QKK-Verteilung erreichen, die als Überlagerung zweier Gaussverteilungen gleicher Breite, die jeweils um den gleichen Betrag zu positiven, bzw. negativen Werten verschoben sind, dargestellt werden kann (vgl. dazu in Kap. 5.2. auch die QKK-Verteilungen, die für die Beschreibung der a-Si:H-Spektren verwendet werden müssen). Derartig konstruierte Verteilungen erlauben es weiterhin, auch einen zusätzlichen kubischen Anteil mit zu berücksichtigen. Abb. 5.6. gibt hierzu ein Beispiel:

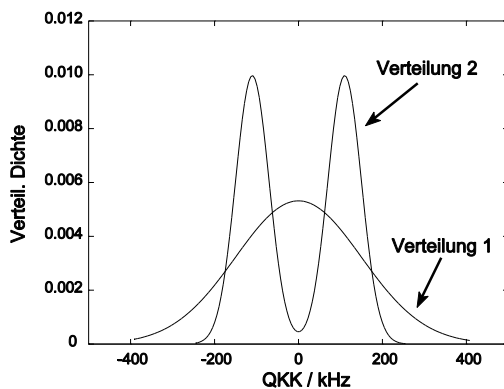


Abb. 5.6.:
 QKK-Verteilungen zur Beschreibung der D22-Spektren.
Verteilung 1: Gaussverteilung mit $\sigma=150$ kHz, (vgl. Abb. 5.1. u.5. 4.);
Verteilung 2: Zwei Gaussverteilungen mit jeweils $\sigma=40$ kHz,
 Verschiebung der Gausskurven gegen $QKK=0$: ± 110 kHz, (vgl. Abb. 5.7.)

In Verteilung 2 finden sich jetzt nur sehr wenige Kerne mit $QKK=0$ kHz, so daß die Linientiefe der Spektren bei der Larmorfrequenz nur unter Annahme einer zusätzlichen kubischen ^{12}B -Spezies beschrieben werden kann. Das aus Verteilung 2 zu berechnende resultierende Spektrum zeigt Abb. 5.7. Die durchgezogene Linie enthält einen integrierten Anteil ^{12}B -Kerne von ca. 90% vom Gesamtanteil, der verbleibende Rest von 10% kann durch einen kubischen Anteil repräsentiert werden, die dazu korrelierte Linientiefe beträgt dann folglich die fehlenden 1% in der Asymmetrie.

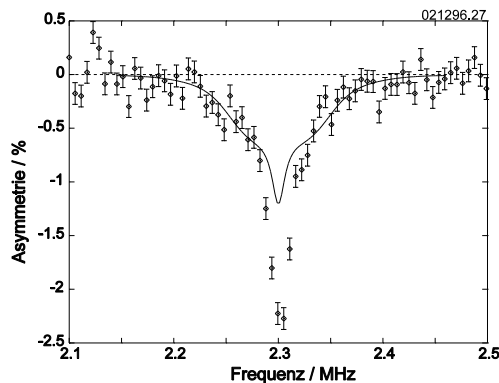


Abb. 5.7.:
 D22-Spektrum aus Abb. 5.1.a)
 Die durchgezogene Linie ist aus
 Verteilung 2 (Abb. 5.6.) berechnet
 worden.
 Der fehlende Rest könnte durch eine
 modulationsverbreiterte Larmorlinie
 eines kubischen ^{12}B -Anteils beschrieben
 werden.

Die Messung der $\Delta m=2$ -Übergänge liefert nun einen zuverlässigen Nachweis, daß eine Interpretation der Spektren gemäß Verteilung 2 und kubischem Anteil *nicht* zulässig ist. In Verteilung 2 erhalten die QKK um ± 110 kHz ein deutlich zu hohes Gewicht, so daß die berechnete $\Delta m=2$ -Linienform stark von der gemessenen abweicht. In Abb. 5.8. ist das $\Delta m=2$ -Spektrum aus Abb. 5.3. zusammen mit der aus Verteilung 2 resultierenden Linie abgebildet.

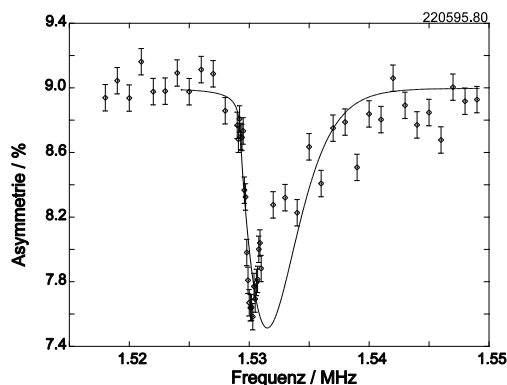


Abb. 5.8.:
 D22, $\Delta m=2$ -Spektrum aus Abb. 5.3.
 Die durchgezogene Linie ist aus
 Verteilung 2 (Abb. 5.6.) berechnet
 worden.

Obwohl die Spektren der ersten Ordnung mit dieser gleichzeitigen Annahme von quadrupolar gestörten und ungestört kubischen Einbauplätzen beschrieben werden können, versagt diese Beschreibung bei Linien, die erst in zweiter Ordnung erlaubt werden. Im Spektrum der $\Delta m=2$ -Übergänge tauchen die kubisch eingebauten ^{12}B -Kerne nicht auf. Jede angenommene QKK-Verteilung, die in Abweichung zu Verteilung 1 QKK, die betragsmäßig >0 kHz sind, zu stark gewichtet, führt zu einer Aufweichung des scharfen Einsetzens der Resonanz der $\Delta m=2$ -Spektren. Diese Ausführungen machen deutlich, daß ein angenommener kubischer Anteil von 10% einen eventuellen Anteil ungestört substitutionell eingebauter ^{12}B -Kerne

schon weit überschätzt.

Zusätzlich existiert ein direkterer Nachweis für das Fehlen kubisch eingebauter Kerne. Die Larmorlinien derartiger ^{12}B -Kerne wären bei einer HF-Feldstärke $B_{\text{rot}}=0,5\text{G}$ und $\pm 2\text{kHz}$ Frequenzmodulation bereits vollständig gesättigt. Abb. 5.9. zeigt ein unter diesen Bedingungen bei $B_0=1\text{kG}$ und Raumtemperatur aufgenommenes Spektrum. Aus der dort maximal fitbaren Linientiefe von 0,35% ergibt sich ein eventuell vorhandener kubischer Anteil von 3,5%. Die apparative Asymmetrie betrug bei dieser Messung ca. 8,4%, so daß neben der in der Abbildung gezeigten Linie keine Polarisation außerhalb der Schwankungsbreite der Meßfehler nachgewiesen wird.

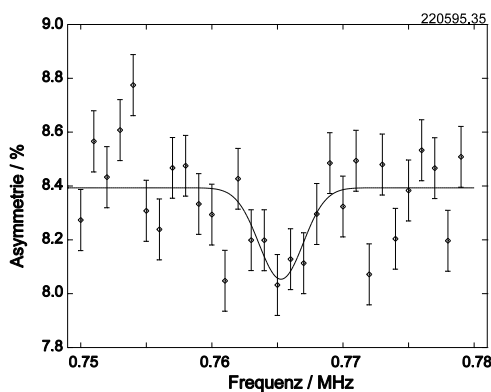


Abb. 5.9.:
D22-Larmorlinie, $B_0 = 1\text{kG}$
 $B_{\text{rot}} = 0,5\text{G}$ ($\pm 2\text{kHz}$ Frequenz-
modulation), $T = 300\text{K}$.
Eine bei dieser Frequenzmodulation
ca. 4kHz breite Linie kann mit maximal
 $0,35\%$ Tiefe nachgewiesen werden.

Wie oben ausgeführt, ist in dieser Linie durch die Frequenzmodulation auch die integrierte nachweisbare Polarisation der höchstens $\pm 2\text{kHz}$ quadrupolar verschobenen Satelliten, weiterhin aller Satelliten, deren größte EFG-Hauptachse unter $54,7^\circ$ zum äußeren B_0 -Feld steht, enthalten. (Resonanzen, die weiter als die Modulationsbreite von der Larmorlinie entfernt liegen, zeigen aufgrund der Besetzungswahrscheinlichkeit der m-Niveaus wiederum nur 50%ige Depolarisation, so daß diese Ausläufer hier nicht mehr außerhalb des Fehlers detektiert werden können.) Die Obergrenze von 3,5% muß daher einen in der Linie enthaltenen kubischen Anteil bereits überschätzen.

Insgesamt kann daher festgestellt werden, daß ein kubischer und damit substitutioneller Anteil ^{12}B -Kerne in kristalliner Umgebung nach der Implantation nicht nachgewiesen werden kann. Die Nachweisgrenze liegt nach diesen Ausführungen bei einem ca. 2-3%igen Anteil.

5.1.1.7. Einfluß der Ausheiztemperatur

Nach Abb. 5.4 zeigt sich keine signifikante Änderung des Spektrums bei Variation der Implantationstemperatur zwischen 50K und 300K. Wie in Abb. 5.1 gezeigt, beschreibt die dort zugrundegelegte QKK-Verteilung die Spektren bei Messung mit und ohne Frequenzmodulation, das gleiche gilt für die DQ- und $\Delta m=2$ -Übergänge.

Abb. 5.10. zeigt das D22-Spektrum bei 500 K, gemessen unter den gleichen Bedingungen wie in Abb. 5.1.b). Auch hier kann die Linie mithilfe der bekannten QKK-Verteilung beschrieben werden. Der gleiche Befund trifft auf das Spektrum der $\Delta m=2$ -Übergänge zu (nicht dargestellt). Eine Änderung des Einbauplatzverhaltens wird demnach zwischen 50 und 500 K nicht beobachtet.

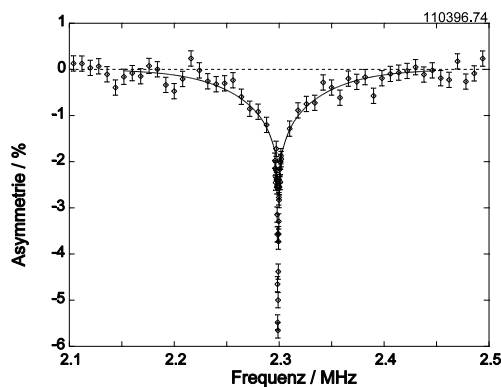


Abb. 5.10.:
D22, breite Resonanzverteilung bei
 $B_0=3\text{kG}$, $T=500\text{K}$, $B_{\text{rot}}=2,5\text{G}$
vgl. Abb. 5.1.b) ($T=360\text{K}$):
das Einbauplatzverhalten bleibt
unverändert

Um strukturelle Veränderungen in der Probe während der Messung zu vermeiden, wurde die Meßtemperatur nicht weiter erhöht. Statt dessen wurden Proben aus derselben Charge für jeweils 1 h bei 550°C , bzw. 700°C ausgeheizt. Ausheizen bei 550°C bewirkt H-Effusion. Bei 700°C findet in amorphem Si Rekristallisation statt. Sollte auch in mikrokristallinem Si bei dieser Temperatur eine strukturelle Veränderung der Korngrenzen oder ein Kornwachstum auftreten, dann wären diese Veränderungen auch bei niedrigen Implantationstemperaturen detektierbar, sofern sie das Einbauplatzverhalten des ^{12}B beeinflussen.

In Abb. 5.11. sind die Spektren der ausgeheizten Proben im Vergleich zum Spektrum der Probe nach Präparation dargestellt. Die Meßtemperatur betrug 200K, da hier ein dem c-Si entsprechendes B_i immobil wäre. Aus der Abb. ist ersichtlich, daß die Annahme der unveränderten gaussförmigen QKK-Verteilung auch für die ausgeheizten Proben weiterhin gerechtfertigt bleibt.

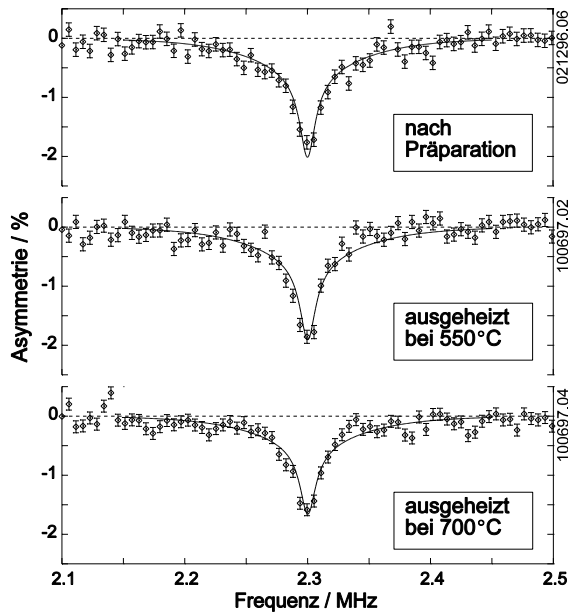


Abb. 5.11.:
 D22, $B_0=3\text{kG}$, $B_{1rot}=1\text{G}$ (mod.)
 Meßtemperatur $T=200\text{K}$
 Vergleich der Spektren der Probe
 nach Präparation, bzw. nach Aus-
 heilen.
 Die obere Kurve ist der Abb. 5.4.
 entnommen.

Die oben getroffenen Feststellungen, insbesondere das Fehlen von substitutionellem ^{12}B in kristalliner Umgebung, treffen als Befund somit auch hier zu.

5.1.2. Probe D24

Nach Kap. 4. handelt es sich bei der Probe D24 ebenfalls um mikrokristallines Material. Der aus dem Raman-Spektrum bestimmte kristalline Volumenanteil beträgt 69%, der mittlere Korndurchmesser ergibt sich aus der Röntgenbeugungsmessung zu ca. 8nm.

Die β -NMR-Spektren zeigen vergleichbare Charakteristika zur Probe D22, aus diesem Grunde wurde diese Probe nicht so ausführlich vermessen. In Abb. 5.12. sind die breiten Resonanzverteilungen der überlagerten Satellitenlinien dargestellt, gemessen bei 361K und 500K. Analog zu den Messungen in D22 zeigen sich schmale DQ-Übergänge und $\Delta m=2$ -Übergänge (s. Abb. 5.13.), die wiederum nur durch die Annahme einer breiten Verteilung quadrupolarer Störungen erklärt werden können. Die Satellitenspektren sind auch hier symmetrisch um die Larmorfrequenz.

Die Spektren lassen sich wie im Falle der D22 unter der Annahme einer Gaussverteilung der Quadrupolkopplungskonstanten darstellen. Diese Verteilung wird

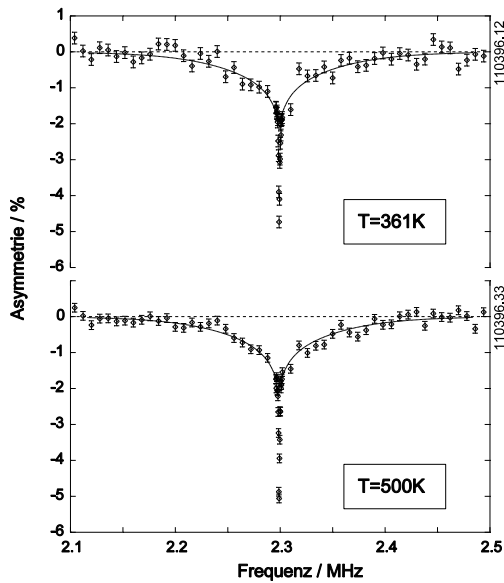


Abb. 5.12.:

D24 ($\mu\text{c-Si:H}$), breite Resonanzverteilung bei $B_0=3\text{kG}$, $B_{\text{rot}}=2,7\text{G}$ (unmoduliert), resultierend aus der quadrupolaren Verschiebung in erster Ordnung. Den durchgezogenen Linien liegt die Annahme einer Gaussverteilung der QKK mit $\sigma=185\text{kHz}$ zugrunde. Durch die hohe HF-Feldstärke werden auch die DQ-Übergänge angeregt (bei der durchgezogenen Linie nicht berücksichtigt).

lediglich etwas breiter: $\sigma=185\text{kHz}$, entsprechend einer Halbwertsbreite von 435kHz . Ein Unterschied zwischen 361K und 500K Meßtemperatur ist nicht zu erkennen.

In Abb. 5.13. ist die Überlagerung der $\Delta m=2$ -Übergänge, die aus dieser Verteilung resultieren, dargestellt. Ebenso wie bei den Spektren der Probe D22 ist das scharfe Einsetzen der Resonanz ein Indiz dafür, daß neben den quadrupolar gestörten ^{12}B -Einbauplätzen keine kubischen Plätze vorkommen.

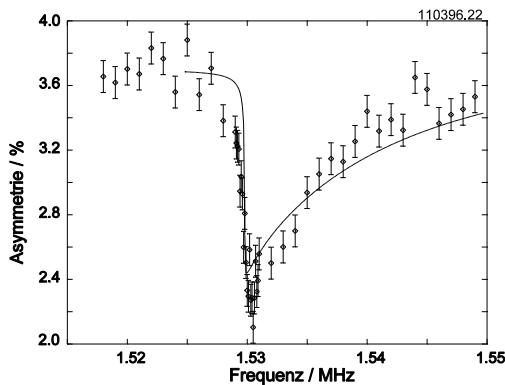


Abb. 5.13.:

D24, $\Delta m=2$ -Übergänge bei $B_0=1\text{kG}$
 $T=362\text{K}$
 $B_{\text{rot}}=3,3\text{G}$ (unmoduliert)

Ebenso wie im Falle der D22-Probe ist die berechnete $\Delta m=2$ -Linie etwas breiter als die Messung. Als Ursache kommt auch hier vermutlich eine leichte Abweichung der Flankenausläufer von einer Gaussverteilung in Frage.

5.1.3. Probe D86/700

Bei amorphen Proben setzt oberhalb 550°C Ausheiltemperatur die Rekristallisation der Struktur ein. Die vorliegende nach Präparation optimierte a-Si:H-Probe D86 ist nach Ausheizen bei 700°C vollständig durchkristallisiert, wie die PDS-Spektren im Vergleich zu den $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben zeigen (s. Kap. 4.2.1). Mittels Röntgenbeugung wird eine mittlere Kristallitgröße von 44nm bestimmt. Die β -NMR-Spektren am implantierten ^{12}B zeigen auch hier nicht das aus dem kristallinen Si bekannte Verhalten. Nach Abb. 5.14 muß zur Beschreibung der Messung wieder eine Verteilung der QKK angenommen werden. Wie im Falle des direkt nach der Herstellung in der mikrokristallinen Phase vorliegenden $\mu\text{c-Si:H}$ kann zur Beschreibung der QKK-Verteilung in erster Näherung eine Gaußverteilung angenommen werden. Die Verbreiterung ist jedoch schon erheblich schmalere, die durchgezogene Linie in Abb. 5.14. erhält man für eine Gaußverteilung mit $\sigma=65\text{kHz}$ (das entspricht einer Halbwertsbreite von 153kHz).

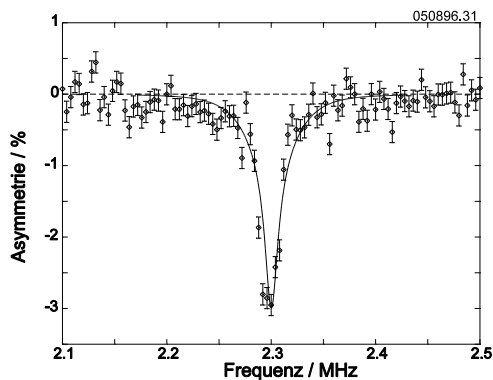


Abb. 5.14.:
D86/700 (a-Si:H, ausgeheizt bei 700°C)
breite Resonanzverteilung bei $B_0=3\text{kG}$,
 $B_{\text{rot}}=1,0\text{G}$ ($\pm 10\text{kHz}$ moduliert), $T=\text{RT}$.
Der durchgezogenen Linie liegt die
Annahme einer Gaußverteilung der QKK
mit $\sigma=65\text{kHz}$ zugrunde.

Während der Unterschied in den QKK-Verteilungsbreiten, die für die $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben D22 und D24 zur Beschreibung der Spektren verwendet wurden, nur sehr gering ist, ergibt sich für die D86/700 eine signifikant schmalere QKK-Verteilungsbreite. Das wird besonders deutlich beim Vergleich der nicht frequenzmoduliert gemessenen Satellitenspektren. In Abb. 5.15. ist das entsprechende D86/700-Spektrum gezeigt, gleichzeitig mit einer berechneten Linie resultierend aus einer Gaußverteilung mit $\sigma=65\text{kHz}$, und der für die D22 verwendeten Verteilung ($\sigma=150\text{kHz}$, vgl. Abb. 5.1.b). Die Auflösung bei der Messung wurde so gewählt,

daß der DQ-Übergang nur durch einen Punkt im Spektrum repräsentiert wird.

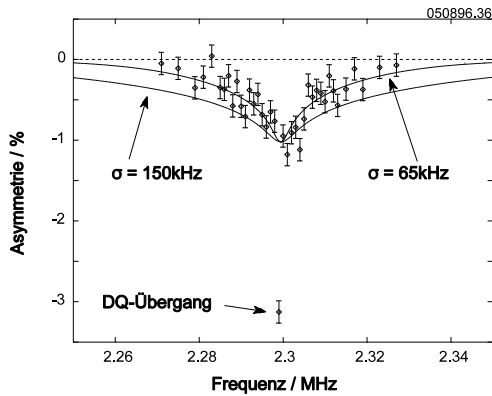


Abb. 5.15.:

D86/700 (*a*-Si:H, ausgeheizt bei 700 °C) breite Resonanzverteilung bei $B_0=3\text{kG}$, $B_{1\text{rot}}=1,0\text{G}$ (unmoduliert), $T=RT$.

Der durchgezogenen Linie liegt eine Gaußverteilung der QKK mit $\sigma=65\text{kHz}$ zugrunde.

Zum Vergleich: Gaußverteilte QKK mit $\sigma=150\text{kHz}$, das entspricht der QKK-Verteilung der D22-Probe ($\mu\text{c-Si:H}$, 22nm, vgl. auch Abb. 5.1.b).

Der Unterschied der beiden gerechneten Spektren der QKK-Verteilungen zeigt sich insbesondere im Erreichen der Grundlinie.

Die $\sigma=65\text{kHz}$ -QKK-Verteilung bestätigt sich auch bei der Messung der DQ-Übergänge. In Abb. 5.16. ist das DQ-Spektrum dargestellt, gleichzeitig mit der gerechneten Linie unter Annahme dieser Verteilung. Auch hier beschreibt die Simulation sehr gut das Experiment. Nicht berücksichtigt ist wiederum eine Dipol-Dipol-Linienverbreiterung durch WW mit ^{29}Si -Spins, die in der Größenordnung 100-200Hz liegt. Zusätzliche Verbreiterungen durch WW mit H-Atomen oder Dangling Bonds treten nicht auf. (vgl. dazu Kap. 7.2.). Diese Linie hat unzweifelhaft ihren Ursprung in DQ-Übergängen quadrupolar gestört eingebauter ^{12}B -Kerne und nicht in Larmor-Übergängen kubisch eingebauter Kerne. In diesem Falle wäre die Linienbreite erheblich größer als die gemessene $\text{FWHM} \approx 400\text{Hz}$ und betrüge bei der HF-Feldstärke $B_{1\text{rot}}=1,0\text{G}$ ungefähr 1,5kHz.

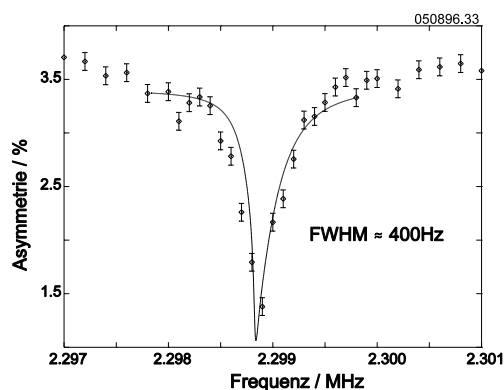


Abb. 5.16.:

D86/700: Doppelquanten-Übergänge bei $B_0=3\text{kG}$, $B_{1\text{rot}}=1,0\text{G}$ (unmoduliert), $T=RT$

Die durchgezogene Linie beschreibt die Übergänge bei einer QKK-Verteilung mit $\sigma=65\text{kHz}$. Nicht berücksichtigt ist eine Linienverbreiterung durch Dipol-Dipol-WW mit ^{29}Si -Spins.

Analog zu dem Ergebnis der β -NMR-Messungen an den $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben folgt hieraus, daß trotz des vorwiegend kristallinen Volumenanteils der Einbau des ^{12}B nicht auf ungestört kristallinen Gitterplätzen beobachtet wird. Allerdings nimmt die quadrupolare Störung mit zunehmender Korngröße ab.

5.2. ^{12}B in a-Si

Ebenso wie die β -NMR-Spektren in $\mu\text{c-Si:H}$ zeigen auch die Messungen in a-Si:H und in wasserstofffreiem a-Si sehr breite Strukturen, die auf eine Verteilung der quadrupolaren Störungen zurückzuführen sind.

Als Proben lagen zwei amorphe Si-Schichten mit optimierten elektronischen Parametern vor (D27, D86). Vergleichsproben der D86 aus der gleichen HerstellungschARGE wurden vor den β -NMR-Messungen ausgeheizt, um den Einfluß des Wasserstoffgehaltes und struktureller Veränderungen auf das ^{12}B -Implantationsverhalten zu untersuchen.

Eine amorphe Probe (D29) wurde mit Gasdrücken, die denen bei der Herstellung von $\mu\text{c-Si:H}$ -Schichten vergleichbar sind, präpariert.

Alle diese Proben wurden mittels PECVD im selben Reaktor hergestellt. Als Vergleichsprobe kam noch eine wasserstofffreie a-Si-Schicht zum Einsatz, die mittels Argon-Ionen-Sputtern präpariert wurde. (Zu Präparationsbedingungen und Charakterisierungen der Proben vgl. Kap. 4.)

Ein wesentliches Ergebnis der β -NMR-Untersuchungen ist, daß die breiten Resonanzstrukturen in allen Proben unabhängig vom Herstellungsprozeß auftreten. Das Einbauplatzverhalten des ^{12}B wird also nicht von den Präparationsbedingungen beeinflusst.

5.2.1. Satelliten-Übergänge

Alle β -NMR-Spektren der Satellitenverteilung in erster Ordnung sind ebenso wie die $\mu\text{c-Si:H}$ -Spektren symmetrisch um die Larmorlinie zentriert, so daß auch hier QKK mit positivem und negativem Vorzeichen gleichermaßen auftreten. Nach Abb. 5.17. können die Spektren alle relativ gut mit derselben zugrundegelegten QKK-Verteilung beschrieben werden. Die integrierte Polarisation beträgt in allen Spektren gleichbleibend ca. 10%, entsprechend 100% der implantierten Kerne, so daß außerhalb des gezeigten Frequenzfensters keinerlei Linien erster Ordnung mehr zu erwarten sind. Die etwas flachere Struktur im D29-Spektrum kann auf normale apparative Schwankungen der Polarisation, verursacht durch nicht optimale Strahlage und Targetqualität, zurückgeführt werden. Weiterhin war bei dieser Messung die Probe im Kryo-Aufbau montiert. Dort befand sich zu diesem

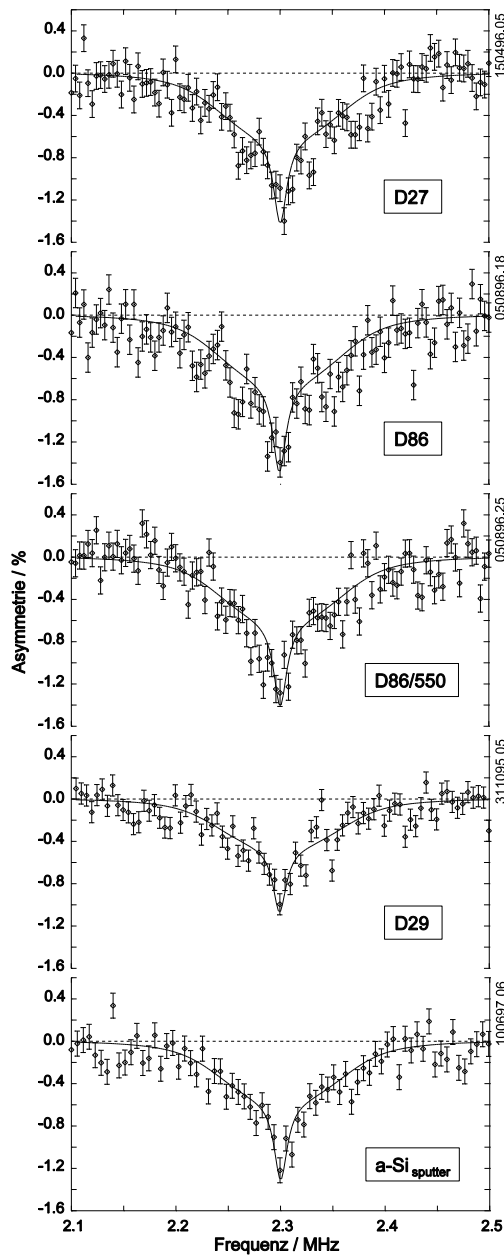


Abb. 5.17.:
 breite Resonanzverteilungen der
 verschiedenen amorphen Schichten.
 $B_0=3\text{kG}$,
 $T=\text{RT}$,
 $B_{\text{rot}}=1\text{G}$ ($\pm 10\text{kHz}$ moduliert).

D27, D86: optimiert amorphe Si-Schicht,
 D86/550: D86 nach Ausheizen bei 550°C ,
 D29: nicht optimiert amorphe Si-Schicht,
 $a\text{-Si}_{\text{sputter}}$: $a\text{-Si}$ -Schicht nach Sputtern.

Den durchgezogenen Linien liegt die in
 Abb. 5.18. gezeigte QKK-Verteilung
 zugrunde. Die integrierte Polarisation
 beträgt in allen Spektren gleichbleibend
 ca. 10%.

Die etwas flachere Struktur im D29-
 Spektrum ist apparativ bedingt (vgl. Text).

Zeitpunkt in Probennähe ein 2mm starkes gekühltes Cu-Kühlschild, das bei Kaltmessungen als Kryopumpe arbeitet. Erhöhte Streuung der Zerfalls-Betas an diesem Kühlschild führt zwangsläufig zu einer Abnahme der Asymmetrie und damit zu einer Unterschätzung der Gesamtpolarisation.

Im Gegensatz zum $\mu\text{-Si:H}$ lassen sich in den amorphen Schichten die ^{12}B -Einbauplätze nicht über normalverteilte QKK beschreiben (vgl. dazu auch Abb. 5.19). Stattdessen muß eine Verteilung angenommen werden, die Kopplungskonstanten mit stärkerer Quadrupolwechselwirkung höher gewichtet. Der einfachste Ansatz

für eine derartige Verteilung ist die Annahme der Überlagerung zweier Gaussverteilungen, die symmetrisch zu positiven und negativen Werten der QKK verschoben sind. In Abb. 5.18. ist die hier verwendete Verteilung dargestellt. Im Vergleich dazu findet sich dort auch die QKK-Gaussverteilung, die sich aus den D22-Spektren ergab. (Die Annahme einer Verteilung aus zwei Gausskurven ist natürlich nicht zwingend. Die Statistik in den in Abb. 5.17. gezeigten Spektren läßt aber eine genauere Modellierung der Verteilung als nicht sinnvoll erscheinen. Dies würde auch die wesentlichen Schlüsse daraus nicht nachhaltig beeinflussen.)

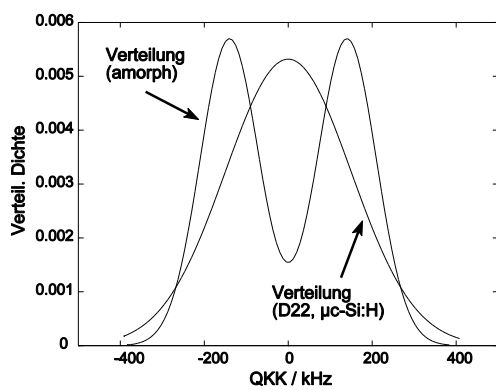


Abb. 5.18.: QKK-Verteilung zur Beschreibung der Spektren der amorphen Proben.

Verteilung (amorph): Überlagerung aus 2 Gausskurven, jeweils $\sigma=70$ kHz, zentriert um ± 140 kHz.

Zum Vergleich: Die QKK-Verteilung zur Beschreibung der D22-Spektren (vgl. Abb. 5.6.): Gausskurve mit $\sigma=150$ kHz

Die Anwendbarkeit dieser QKK-Verteilung zur Beschreibung der a-Si-Spektren bestätigt sich auch bei nicht-frequenzmodulierter Messung. In Abb. 5.19. ist als Beispiel das Spektrum der D27-Probe, aufgenommen bei RT und $B_{1rot}=1,4$ G, gezeigt. Da wiederum nur larmorresonante Kerne zu 100% depolarisiert werden, erscheint das Spektrum insgesamt flacher als bei modulierter Messung (s. Abb. 5.17.).

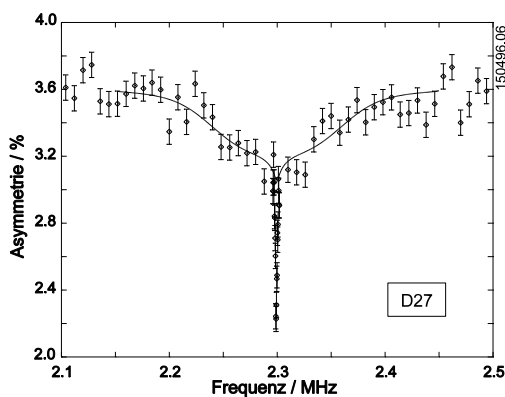


Abb. 5.19.:

D27: optimierte a-Si:H-Schicht, $B_0=3$ kG, $T=RT$, $B_{1rot}=1,4$ G.

Der durchgezogenen Linie liegt die QKK-Verteilung aus Abb. 5.18. zugrunde.

Der DQ-Übergang wird bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Es zeigt sich aus Abb. 5.18., daß die in amorphem und mikrokristallinem Si auftretenden ^{12}B -Defekte ungefähr den gleichen Bereich an auftretenden Quadrupolkopplungskonstanten überdecken. Das läßt vermuten, daß vergleichbare Defektstrukturen auftreten, wenn auch mit unterschiedlicher Häufigkeit.

Diese signifikante QKK-Verteilung legt die Annahme nahe, daß in amorphem Si zwei dominierende Defekte mit $\text{QKK} \approx +140\text{kHz}$, bzw. -140kHz vorkommen, die allerdings durch die Bindungslängen- und -winkelvariationen zusätzliche individuelle Modifizierungen erfahren.

In Abb. 5.20. ist versucht worden, die Spektren durch normalverteilte QKK zu beschreiben. Aus der $\sigma=150\text{kHz}$ -Verteilung wird der Unterschied zu der D22-Probe ($\mu\text{-Si:H}$, 22nm) deutlich. Eine einfache Verbreiterung der Verteilung wirkt sich in erster Linie auf den Verlauf der Flanken aus: Wie die $\sigma=480\text{kHz}$ -Verteilung zeigt, wird das Erreichen der Grundlinie dann nicht zutreffend beschrieben. Die schmale Spitze der Linie entsteht auch hier wieder durch die doppelt so hohe Depolarisierung der Kernspins bei modulationsbedingtem gleichzeitigem Einstrahlen der Spiegelfrequenz im Bereich um ν_L .

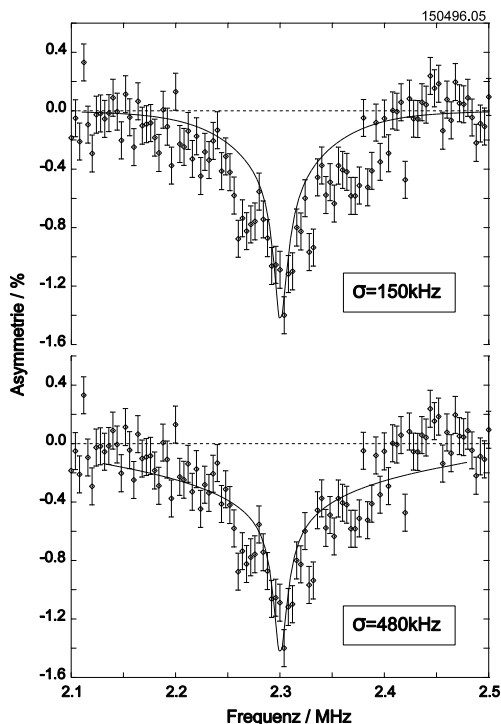


Abb. 5. 20.:
Spektrum D27 aus Abb. 5.17.:
Eine Beschreibung der QKK-Verteilung durch einfache Gausskurven ist nicht angemessen.

Obere Abb.: $\sigma=150\text{kHz}$, dieses ist die Verteilung, die aus den D22-Spektren ($\mu\text{-Si:H}$, 22nm) resultiert, (vgl. Abb. 5.1a).

Untere Abb.: $\sigma=480\text{kHz}$: Eine ausschließliche Verbreiterung der Gausskurve wird dem Spektrum nicht gerecht.

5.2.2. $\Delta m=2$ -Übergänge

Sehr viel signifikanter als die Spektren der Satellitenverteilung zeigt jedoch die Überlagerung der $\Delta m=2$ -Übergänge, daß die Verteilung aus Abb. 5.18. die auftretenden Defekte zutreffender als eine einzelne Gausskurve erfaßt. Eine Gaussverteilung hätte analog zur $\Delta m=2$ -Linie der D22 ($\mu\text{c-Si:H}$, 22nm) aus Abb. 5.3. ein scharfes Einsetzen der Resonanz zur Folge. Die höhere Gewichtung größerer QKK weicht diese scharfe Stufe auf. In Abb. 5.21. sind die $\Delta m=2$ -Übergänge der D27 und D86 (beide optimiert amorph) dargestellt. Die Rechnung unter Zugrundelegung der Verteilung aus Abb.5.18. zeigt weitgehende Übereinstimmung mit dem Experiment.

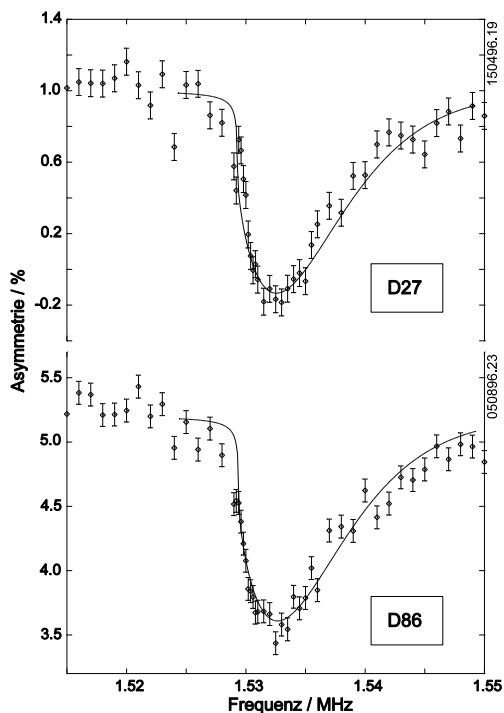


Abb.5.21.:
D22, D86 (optimiert amorph),
 $\Delta m=2$ -Spektren bei $B_0=1\text{kG}$, $B_{\text{rot}}=3,1\text{G}$.

Die Messtemperaturen wurden nicht stabilisiert. Aufgrund der hohen HF-Leistung ergab sich eine Aufheizung der Proben über die Meßdauer (jeweils ca. 2,5h):

D27: $T=375\text{-}455\text{K}$,
D86: $T=323\text{-}361\text{K}$.

Die angenommene QKK-Verteilung bei der Berechnung der durchgezogenen Linien ist die Überlagerung zweier Gausskurven mit $\sigma=70\text{kHz}$, die um $\pm 140\text{kHz}$ zentriert sind (vgl. Abb. 5.18).

5.2.3. Doppelquanten-Übergänge

In den Spektren der vorangegangenen Abbildungen sind die DQ-Übergänge durch die modulationsbedingte geringe HF-Intensität nicht angeregt worden. Bei unmodulierter HF-Einstrahlung zeigt sich, daß die DQ der PECVD-gewachsenen Proben inhomogen verbreitern. Dieses bewirkt, daß die eingestrahlte HF-Feldstärke höher gewählt werden muß als beim Nachweis der unverbreiterten $\mu\text{-Si:H}$ -DQ. In Kap. 7.2. wird gezeigt, daß Dipol-Dipol-WW mit H-Kernspins die Ursache der Verbreiterung darstellt.

In Abb. 5.22. sind die DQ-Übergänge der Proben D86, D86/550 und $a\text{-Si}_{\text{sputter}}$ dargestellt.

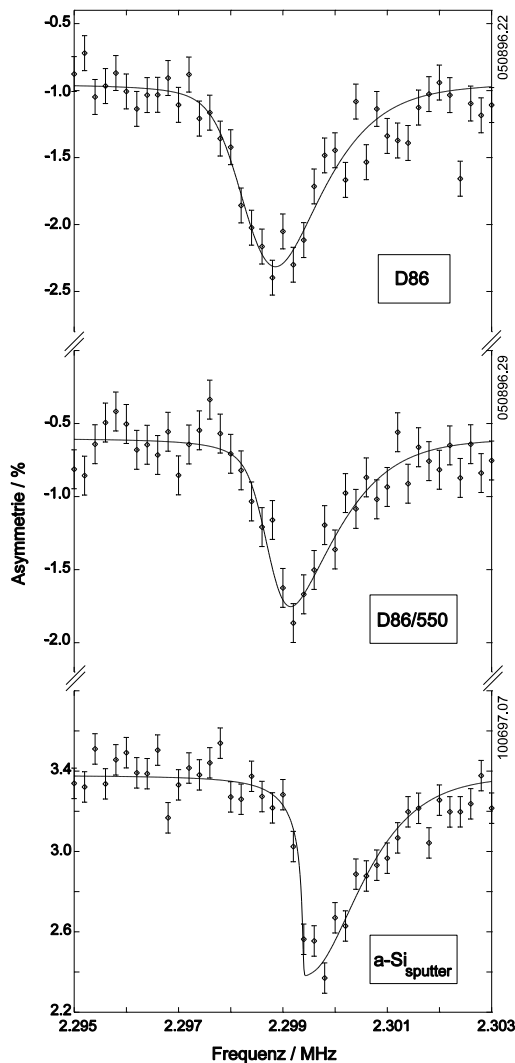


Abb. 5.22.:

Doppelquantenübergänge in den amorphen Proben bei $B_0=3\text{kG}$, $B_{\text{rot}}=1,7\text{G}$, $T=\text{RT}$.
Den durchgezogenen Linien liegt die QKK-Verteilung aus Abb. 5.18. zugrunde. (Die Linienverschiebung ist apparativ bedingt.)

D86 (optimiert amorph):
Inhomogene Verbreiterung der DQ-Linien: $\Delta\nu=1000\text{Hz}$.

D86/550 (ausgeheizt bei $550\text{ }^\circ\text{C}$):
Inhomogene Verbreiterung der DQ-Linien: $\Delta\nu=600\text{Hz}$.

$a\text{-Si}_{\text{sputter}}$:
Reine Hochfrequenzverbreiterung.

Bei der eingestrahlten HF-Feldstärke $B_{1rot}=1,7G$ spiegelt das Spektrum der $a\text{-Si}_{sputter}$ die Resonanzverschiebung zweiter Ordnung der pulvergemittelten QKK-Verteilung nach Abb. 5.18. wider, und zeigt reine HF-Verbreiterung. Das DQ-Spektrum der D86 läßt sich mit reiner HF-Verbereitung nicht beschreiben. Für die Proben D86, D27 und D29 findet man übereinstimmend eine inhomogene Verbreiterung von 1kHz, die bei 550°C für 1h ausgeheizte Probe D86/550 weist eine etwas geringere Verbreiterung von ca. 600Hz auf.

5.2.4. Temperaturabhängigkeit

Neben der in Abb. 5.16. gezeigten Unabhängigkeit der Spektren bei Raumtemperaturimplantation gegenüber Ausheilen unterhalb der Kristallisationstemperatur, findet man ebenso keine Änderung des ^{12}B -Einbauplatzverhaltens in den nicht ausgeheizten Proben bei Variation der Implantationstemperatur (s. Abb. 5.21.). Zwischen 300 und 700K können die gemessenen Spektren der opt. $a\text{-Si:H}$ -Probe D27 zufriedenstellend mit einer Verteilung der QKK nach Abb. 5.18. beschrieben werden.

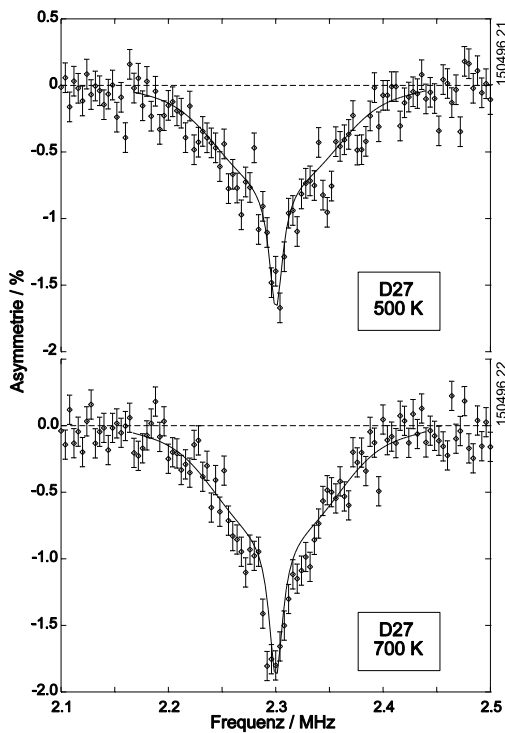


Abb. 5.21:
Breite Resonanzverteilung, gemessen in der optimierten $a\text{-Si:H}$ -Probe D27 bei 500 und 700K Implantationstemperatur. $B_0=3kG$, $B_{1rot}=1G$ ($\pm 10kHz$ moduliert).

vgl. Abb. 5.16:
Im Temperaturbereich 300-700K bleibt das ^{12}B -Einbauplatzverhalten unverändert.
Die durchgezogenen Linien sind wieder auf der Grundlage der QKK-Verteilung nach Abb. 5.18. berechnet worden.

6. Defektmodelle des ^{12}B in c-Si

In kristallinem Si wurden mit der β -NMR zwei Einbauplätze des ^{12}B nachgewiesen. McDonald und McNab (1976) und Metzner et al. (1990) finden einen larmorresonanten Einbauplatz, der substitutionellem B zugeordnet werden kann. Außerdem wird ein interstitieller Platz detektiert, der $\langle 111 \rangle$ -Defekt-Symmetrie aufweist, und mit einer QKK von $e^2qQ/h = +360\text{kHz}$ verknüpft ist (Fischer et al., 1992). Für den interstitiellen Platz (B_i) existieren zwei Modelle. Der erste Nachweis gelang Watkins (1975). Da das B_i in c-Si als "negative-U-System" identifiziert werden konnte (Harris et al., 1982), liegt das B_i^- -Akzeptor-Niveau unterhalb des B_i^+ -Donator-Niveaus in der Bandlücke. Rechnerisch erhält man also eine negative e^- - e^- -Korrelationsenergie, wenn dem neutralen B_i^0 ein zweites Elektron hinzugefügt wird. Durch dieses "negative-U"-Verhalten ist die B_i^0 -Konfiguration metastabil. Bei Umladung vom B_i^+ zum B_i^- stellt sich eine geänderte Defektstruktur ein. Troxell und Watkins, (1980), geben für den Defekt ein Strukturmodell an, das das B_i^+ auf einen Bond-Center Platz zwischen zwei regulären Si-Atomen plaziert (s. Abb. 6.1.a).

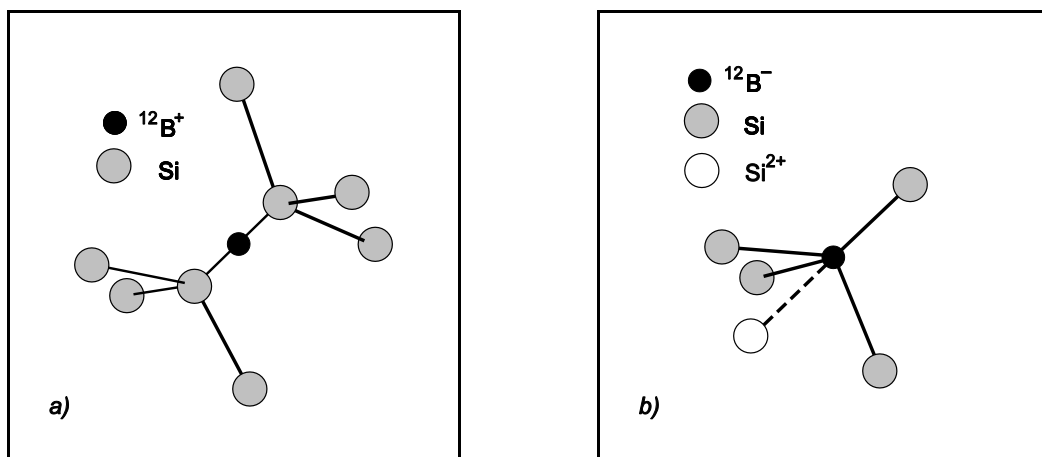


Abb. 6.1.: B_i^+ -Modelle in c-Si

a) Bond-Center Position

nach Troxell und Watkins

b) $\text{B}_{\text{subst.}} + \text{Si}_{\text{antib.}}$ nach Tarnow

Die Rechnungen von Tarnow (1991) finden als Zustand der niedrigsten Energie hingegen ein substitutionelles B auf einem Si-Platz im negativen Ladungszustand,

in Verbindung mit einem 2fach positiven interstitellen Si auf einem der vier antibindenden Plätze, so daß die Atome einer attraktiven Coulombanziehung unterliegen (s. Abb. 6.1.b). Die Gesamtladung des Defekts ist wieder einfach positiv.

Da hiernach die Abstände des B zu den beiden Si auf der $\langle 111 \rangle$ -Defektachse ca. 11% gegenüber den kristallinen Nächste-Nachbarabständen ($2,35\text{\AA}$) verkürzt sind, kommt diese Konfiguration nach Tarnow der Beobachtung entgegen, daß eine unter Druck stehende $\langle 111 \rangle$ -Achse bevorzugt als Defektachse eingenommen wird. Beide möglichen Konfigurationen sollen im folgenden kurz als interstitielles B (B_i) bezeichnet werden, jeweils mit der Angabe des zugrundegelegten Modells. Aus der Lage des Fermi-Niveaus der mit β -NMR untersuchten *c*-Si-Proben ergibt sich, daß es sich bei dem detektierten interstitiellen Defekt um das B_i^+ handelt. Das paramagnetische B_i^0 kann in der NMR nicht nachgewiesen werden, der diamagnetische Defekt B_i^- wurde bislang noch nicht beobachtet.

In den nachfolgenden Kapiteln wird auf diese kristallinen ^{12}B -Konfigurationen bezug genommen, und untersucht, inwieweit die in *a*-Si:H und μc -Si:H auftretenden ^{12}B -Konfigurationen aus diesen Modellen abgeleitet werden können.

7. Defektmodelle des ^{12}B in a-Si und a-Si:H nach Implantation

7.1. Der Einfluß der Defektstruktur auf die Dotiereffizienzen

In kristallinem Si können Dotiereffizienzen von 100% erreicht werden, d.h. alle eingebrachten Dotieratome nehmen 4fach koordinierte substitutionelle Plätze ein, und sind als Akzeptor oder Donator elektrisch aktiv.

In a-Si:H sind die Dotiereffizienzen sehr viel geringer und abhängig von der Art des Einbringens der Fremdatome, sowie vom Dotierniveau und einer eingestellten Kompensation. Stutzmann et al. (1987) zeigen, daß im Falle der B-Dotierung aus der Gasphase die Dotiereffizienz kontinuierlich von ca. 3% bei 10^{-2} at% B-Gehalt auf ca. 0,2% bei 0,2 at% B-Gehalt zurückgeht. Bei kompensierten Proben mit gleichem Dotierniveau von B und P finden die Autoren eine bis zu 2 Größenordnungen höhere Dotiereffizienz.

Die geringe Dotiereffizienz wird erklärt mit einem bevorzugt 3fach koordinierten elektrisch inaktivem Einbau sowohl des B als auch des P. Weiterhin bewirkt ein Verschieben des Fermi-Niveaus ein Aufbrechen schwacher Si-Si-Bindungen (vgl. Kap. 4.3.). Durch den geringeren Überlapp der sp^3 -Orbitale liegen hier die aus der Überlagerung entstehenden bindenden und antibindenden Zustände in der Bandlücke und bilden die Tail-Zustände. Werden durch Absenken des Fermi-Niveaus Valenzband-Tailzustände unbesetzt, so wirkt das Aufbrechen der Si-Si-Bindung als die p-Dotierung kompensierender Donator und es entstehen zwei unbesetzte Dangling-Bonds (DB). Analog kompensieren Leitungsband-Tailzustände nach Aufbrechen einer schwachen Bindung als Akzeptoren die n-Dotierung.

Kalbitzer et al. (1980) zeigen, daß durch Fremdatomimplantation in a-Si:H das Fermi-Niveau über den gleichen Bereich verschoben werden kann wie bei der Gasphasendotierung. Allerdings erreichen die Autoren im Falle der B-, bzw. P-Implantation gegenüber der Gasphasendotierung nur eine um den Faktor 50-100 reduzierte Dotiereffizienz.

Dieser Effekt wird erklärt durch das Einbringen zusätzlicher Defekte in der Bandlücke. Dabei handelt es sich sowohl um tiefe Zustände, als auch um Zustände in der Nähe des Valenz- und Leitungsbandes.

Aus den jetzt etablierten Modellen der Zustandsdichte muß gefolgert werden, daß es sich dabei um DB und Tailzustände handelt. Das ist sinnvoll, da zu erwarten ist, daß die durch den Implantationsprozeß in die Probe eingebrachte Energie durch Gitterrelaxation schwache Bindungen produzieren kann, bzw. Bindungen aufbricht, so daß DB entstehen.

Die Niveaus der Akzeptor-, bzw. Donatorzustände finden sich im Bereich der jeweiligen Bandtails (vgl. Kap. 4.3.). Aus Experimenten mit Si-Implantation zur ausschließlichen Strahlenschadenproduktion folgern Kalbitzer et al., daß sowohl Valenz- als auch Leitungsband-Tailzustände entstehen. In nicht vordotierten Proben bleibt das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke liegen, die zusätzlichen Zustände bleiben neutral. Implantation elektrisch aktiver Atome hingegen verschiebt das Fermi-Niveau in Richtung der Bandkanten. Im Falle der P-Implantation kompensieren nun die Leitungsbandtail-Akzeptoren die P-Donatoren. Das Besetzen der Tailzustände läßt die schwache Bindung aufbrechen, und es entstehen zusätzliche DB^- -Zustände in der Bandlücke. Obwohl elektrisch aktive 4fach koordinierte P_4^+ -Zustände vorliegen, bewirkt die zusätzliche Zustandsdichte in der Mitte der Bandlücke ein Pinning des Fermi-Niveaus, so daß die Dotiereffizienz herabgesetzt wird.

Analog werden durch Implantation eingebrachte B-Akzeptoren durch tiefer liegende Valenzbandtail-Zustände kompensiert. Diese Zustände verschwinden aus der Zustandsdichte, gleichzeitig bewirken erneut zusätzliche DB-Zustände das Pinning des Fermi-Niveaus. Wiederum ist die Dotiereffizienz geringer als aus der Anzahl der elektrisch aktiven B_4^- -Zustände allein gefolgert werden könnte.

Diese grundsätzlich zu beobachtende Kompensation durch Tailzustände bei E_F -Verschiebung (Stutzmann et al., 1987) wird im Falle der Implantation durch das Erzeugen zusätzlicher Zustände in der Bandlücke noch erheblich verstärkt.

Müller und LeComber (1981) finden in implantiertem $a\text{-Si:H}$ einen starken Rückgang der Raumtemperaturleitfähigkeit. Für eine bei 280°C aus der Gasphase P-dotierte Probe verringert sich die Leitfähigkeit um 5 Größenordnungen bei Raumtemperaturbestrahlung bei einer Ne-Dosis von $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ausheizen bei 280°C stellt den ursprünglichen Wert vor der Bestrahlung wieder her. Die Implantation von Ne dient dabei ausschließlich der Produktion von Strahlenschäden. Oberhalb dieser Dosis läßt sich auch nach Ausheizen der ursprüngliche Wert der Leitfähigkeit nicht reproduzieren, so daß hier ein irreversibler Prozeß einsetzt.

Offenbar findet bei hohen Dosen eine Kumulation der Strahlenschäden statt, die

durch Ausheilen nur noch zum Teil wieder entfernt werden können. Dieses hat natürlich Konsequenzen für die Interpretation der β -NMR-Experimente mit den extrem niedrigen Bestrahlungsdosen. Kalbitzer et al. schlossen, daß bei hohen Dosen sehr viele strukturelle Änderungen der individuellen Bindungsanordnung aller Atome stattfinden, so daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein in kristallinem Si elektrisch aktives Atom in a-Si:H eine nicht dotierende Konfiguration eingeht, gegenüber der Gasphasendotierung erhöht sein sollte.

Die von Müller und LeComber beobachtete Schwelle der Strahlenschadenskumulation kann damit vermutlich auf ein Einsetzen des Überlapps der Implantationskaskaden zurückgeführt werden: oberhalb einer kritischen Dosis erfährt ein einmal implantiertes Atom nachfolgend erneute strahlenschadenbedingte Bindungsänderungen.

7.2. Linienverbreiterung durch Dipol-Dipol-WW

Wie in Kap. 5 gezeigt, können in allen hier untersuchten amorphen Si-Proben, unabhängig von den verwendeten Präparationsbedingungen und Ausheilschritten (sofern diese nur eine H-Effusion, aber keine Rekristallisation bewirken) die gleichen QKK-Verteilungen zur Beschreibung der Spektren herangezogen werden. Diese QKK-Verteilungen weisen zwei charakteristische Maxima bei ± 140 kHz auf. Das läßt vermuten, daß B im wesentlichen in zwei verschiedenen Konfigurationen in die Si-Umgebung eingebaut wird. Durch die aus dem amorphen Netzwerk resultierende Unordnung sind diese QKK jeweils um ca. 165 kHz (FWHM) verbreitert. Durch die r^{-3} -Abhängigkeit der Feldgradienten (r : Abstand der felderzeugenden Ladung vom Kernort), spielt dabei im wesentlichen die Unordnung in der nächsten Umgebung der ^{12}B -Kerne bei der Entstehung des EFG eine Rolle (vgl. Kap. 7.3).

Aus den DQ-Übergängen (Kap. 5.2.3.) folgt, daß außer bei der H-freien Probe a-Si_{sputter} Elektronen- oder Kernspins in der Nähe des ^{12}B lokalisiert sind, die durch Dipol-Dipol-WW die Linien verbreitern.

Aus den ERDA-Spektren (Kap. 4.2.3.) ergab sich, daß neben Si als relevante Verunreinigungen nur H, O und C in den mittels PECVD präparierten Proben nachzuweisen sind. Die Si-Isotope ^{28}Si und ^{30}Si haben Spin $I=0$, der Kern ^{29}Si hat Spin $I=1/2$ (natürliche Häufigkeit: 4,7%). Dieses geringe Vorkommen führt in c-Si

zu Verbreiterungen der Linien von typisch 100-200 Hz. Diese geringen Linienbreiten konnten von McDonald und McNab (1976) zur Bestimmung des larmorresonanten ^{12}B -Einbauplatzes genutzt werden. Für die Verbreiterung der hier detektierten DQ-Übergänge kann die WW mit Si-Spins folglich nicht als dominanter Effekt in Frage kommen. Das Isotop ^{17}O (Spin $I=5/2$) kann aufgrund seiner relativen Häufigkeit von 0,04% vernachlässigt werden. Das gleiche gilt analog für das Isotop ^{13}C (Spin $I=1/2$, rel. Häufigkeit: 1.11%). Da der Verunreinigungsgehalt (Ausnahme H) aus den Vakuumverhältnissen des Reaktors bei der Probenpräparation resultiert, wäre zu erwarten gewesen, daß auch N in nennenswerten Anteilen in den Proben vorliegt. Mit der angewandten ERDA-Methode konnte jedoch kein Stickstoff nachgewiesen werden. Nimmt man daher die ERDA-Nachweisgrenze von ca. 0,2% als obere Grenze des möglicherweise vorliegenden Stickstoffgehalts, so kann daraus die mögliche Verbreiterung durch B-N-Dipol-Dipol-WW, verursacht durch das Isotop ^{14}N (Spin $I=1$, rel. Häufigkeit: 99,6%) bestimmt werden. Die von einem Spin induzierte magnetische Flußdichte läßt sich nach

$$B_{spin}(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\mu \cdot \langle I_z \rangle}{r^3} \cdot (3\cos^2\theta - 1) \quad (7.1)$$

mit $\mu = g \cdot \mu_N \cdot I$ für Kernspin I ;
 oder $\mu = g \cdot \mu_B \cdot S$ für Elektronenspins $S=1/2$, (in diesem Fall muß in (7.1) $\langle I_z \rangle$ durch $\langle S_z \rangle$ ersetzt werden)

bestimmen, wobei

- μ_0 : magnetische Feldkonstante ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Tm/A}$)
- μ_N : Kernmagneton ($\mu_N = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$)
- g : g-Faktor des Kerns, bzw. g-Faktor des Elektrons: $g \approx 2$
- μ_B : Bohrsches Magneton ($\mu_B = -9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$)
- θ : Winkel zwischen Abstandsvektor r und äußerem B -Feld

Der g-Faktor von ^{14}N beträgt $g = 0,404$, so daß sich für den wahrscheinlichsten Einstellwinkel $\theta = 90^\circ$ und einen B-N-Abstand von $r \approx 1,4\text{\AA}$ (Handbook of Chemistry and Physics, 1984) ein zusätzliches B-Feld am ^{12}B -Kernort von $B = 0,75\text{G}$ ergebe. Das entspräche für diesen ^{12}B -Kern einer Linienverschiebung von

$\Delta \nu \approx \pm 600 \text{ Hz}$. Dieser Wert liegt damit nahe an der in der Probe D86 beobachteten mittleren Verschiebung von $\Delta \nu \approx \pm 500 \text{ Hz}$. Für den Fall, daß alle ^{12}B -Kerne enge Paare mit N bilden, würde sich keine Linienverbreiterung, sondern ein Pulvermittelspektrum mit relativ scharfen Maxima bei diesen Verschiebungen zeigen (vgl. Anhang 2). Erst unter der Annahme einer Verteilung von B-N-Abständen auch mit größeren Werten, kann die Pulvermittelung der Überlagerung der verschiedenen Konfigurationen eine Linienform, die einer angenähert homogenen Verbreiterung entspricht, ergeben. Um auf die beobachtete Breite zu gelangen, muß aber mindestens ein Anteil von 50% der ^{12}B -Kerne im Abstand $r \approx 1,4 \text{ \AA}$ zum N liegen. Eine so enge Nachbarschaft hätte aber einen maßgeblichen Einfluß auf den EFG am ^{12}B -Kernort, so daß in den Spektren der breiten QKK-Verteilung das Pulvermittelspektrum dieses Komplexes erscheinen müßte. Ein dominierender Einfluß des N auf die ^{12}B -Einbauplätze kann also ausgeschlossen werden.

Der g-Faktor von Protonen beträgt $g=5,59$. Für B-H-Paare, die in c-Si den den B-Akzeptor passivierenden Defekt bilden, berechnen Chang und Chadi (1987) Bindungsabstände von $r=1,6 \text{ \AA}$. In dieser Konfiguration befindet sich das H auf einem Bond-Center-Platz zwischen dem substitutionell eingebauten B und einem der nächsten Si-Nachbarn. Mit (7.1) ergibt sich daraus für die Orientierung $\theta=90^\circ$ ein zusätzliches B-Feld am ^{12}B -Kernort von $B=3,44 \text{ G}$, und damit eine Linienverschiebung von $\Delta \nu = \pm 2,63 \text{ kHz}$. Die verschiedenen Möglichkeiten der B-H-WW, die zu der beobachteten Linienverbreiterung führen können, werden in Kap. 7.2.2. diskutiert.

Neben Dipol-Dipol-WW mit Verunreinigungen tritt ebenfalls Dipol-Dipol-WW auf, wenn der ^{12}B -Kern in der Nähe eines Elektronenspins eingebaut wird. Im Falle des amorphen Si kommen hierfür die einfach besetzten DB in Frage. Unbesetzte oder negativ geladene DB sind nicht paramagnetisch, und haben daher keinen resultierenden Elektronenspin. Betrachtet man z.B. die Möglichkeit, daß ein ^{12}B nach der Implantation einen substitutionellen Platz einnimmt, danach aber in eine 3fach koordinierte Umgebung relaxiert, da eine schwache B-Si-Bindung aufbricht, so wäre im Abstand $r \approx 2,5 \text{ \AA}$ ein Si mit einfach besetztem DB entstanden. Dazu korreliert wäre also nach (7.1) ein zusätzliches B-Feld am ^{12}B -Kernort (wiederum unter Annahme $\theta=90^\circ$) von $B \geq 593 \text{ G}$, also eine Linienverschiebung von $\geq 450 \text{ kHz}$. Anders als die oben errechneten Verschiebungen bei Dipol-Dipol-

WW mit Kernspins, ist eine Verschiebung in dieser Größenordnung nicht mehr klein gegen die Resonanzverschiebungen, die durch die Quadrupol-WW induziert werden. Läge ein derartiger Defekt als dominierende Konfiguration vor, könnten die in Abb. 5.17. gezeigten Spektren der Satellitenverteilungen nicht entstehen. Die Spektren wären in der Größenordnung der Dipol-Dipol-WW verbreitert. Die Messungen zeigen jedoch, daß die Verschiebungen im wesentlichen maximal $\pm 100\text{kHz}$ betragen. Doppelquanten-Übergänge (vgl. Abb. 5.22.) wären bei einer inhomogenen Verbreiterung dieser Größenordnung nicht mehr nachweisbar, da sie die gleiche Verbreiterung zeigen.

Neben einer möglichen Verbreiterung ist aber der Effekt der ^{12}B -Spinrelaxation für ein ^{12}B , das in der Nähe eines paramagnetischen Defekts eingebaut wird, von größerer Bedeutung. Ist die Relaxationsrate groß gegen die reziproke Lebensdauer des Kernes, so ist der Kern bis zum Zerfall vollständig depolarisiert, so daß im Spektrum keine Linie mehr nachzuweisen wäre. Der Fall, daß sich das ^{12}B selbst im paramagnetischen Zustand befindet, soll hier nicht betrachtet werden, da dann immer von sofortiger Depolarisation ausgegangen werden kann. Im folgenden wird daher untersucht, wie schnell die dipolare Relaxation, verursacht durch Spinflips der DB-Elektronen, ist, wenn ein bestimmter Abstand zwischen ^{12}B und DB angenommen wird. Vereinfachend wird wiederum auf eine Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der Dipol-Dipol-WW verzichtet. Für alle auftretenden Abstände werden die Werte für $\theta=90^\circ$ berechnet.

Analog zum Hyperfein-Intervallfaktor A , der die Hyperfeinaufspaltung bestimmt, und nach Abragam (1961) quadratisch als Vorfaktor in die Berechnung der paramagnetischen Relaxationsraten eingeht, kann man einen Faktor A^* einführen. Dann gilt, daß $A^*/2\pi$ die Differenz der Übergangsfrequenzen des ^{12}B für die Zeeman-Aufspaltung der Niveaus, verursacht durch die zwei möglichen Elektronenspineinstellungen, beschreibt.

Für die Relaxationsrate T_1^{-1} ergibt sich daraus

$$T_1^{-1} = A^{*2} \frac{2 \tau_e}{1 + \omega_L^2 \tau_e^2} \quad (7.2)$$

wobei τ_e : reziproke Spinflip-Rate des Elektronenspins
 ω_L : Larmor-Kreisfrequenz des ^{12}B im äußeren B_0 -Feld

Die maximale Relaxationsrate findet man nach (7.2) für $\omega_L \tau_e = 1$, somit gilt dort $T_1^{-1} = A^{*2} / \omega_L$.

Für ein DB, das sich im Abstand $r = 2\text{\AA}$ vom ^{12}B befindet, errechnet man so aus (7.1) eine Frequenzverschiebung von ca. 890kHz, daraus ergibt sich $A^{*2} = 1,2 \cdot 10^{14} / \text{s}^2$. Da alle DQ-Übergänge bei $B_0 = 3\text{kG}$ vermessen worden, beträgt $\omega_L = 2\pi \cdot 2,3 \cdot 10^6$ Hz, so daß man für die maximale Relaxationsrate findet $T_{1\text{max}}^{-1} = 8,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Diese Rate führt zur sofortigen Depolarisation der ^{12}B -Spins. Da die Relaxation durch die DB-Spinflips verursacht wird, ist deren Fliprate der limitierende Faktor. Nimmt man als eine maximale Relaxationszeit T_1 , ab der die Depolarisation nachläßt, die Lebensdauer der ^{12}B -Kerne an, so kann man aus (7.2) als zulässigen Bereich für die reziproke DB-Fliprate $1,3 \cdot 10^{-13} \text{ s} < \tau_e < 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ bestimmen. Diese Spanne sollte alle sinnvoll anzunehmenden Werte für τ_e umfassen, so daß für derart enge ^{12}B -DB-Abstände immer eine vollständige Depolarisation auftritt und deshalb kein Signal der betreffenden ^{12}B -Kerne in den Spektren auftauchen würde. Insbesondere kann aus (7.2) auch ein kritischer Abstand r_{krit} bestimmt werden, so daß für $r > r_{\text{krit}}$ keine Relaxation mehr zu beobachten ist. Wiederum mit der Lebensdauer der ^{12}B -Kerne als Maß für eine maximale Relaxationszeit ergibt sich für $r_{\text{krit}} = 12,6\text{\AA}$ ein $T_{1\text{max}}^{-1} = 33 \text{ s}^{-1}$. Mögliche Einflüsse der Dipol-Dipol-WW des ^{12}B mit DB auf die Spektren werden im Anschluß in Kap. 7.2.1. untersucht.

7.2.1. Dipol-Dipol-WW: ^{12}B - Dangling-Bond

Die DB-Dichte der a-Si:H-Proben kann nach Kap. 4.2.1. aus dem Verlauf der Absorptionskurven unterhalb des Urbach-Tails bestimmt werden. Für die D86-Probe ergibt sich eine DB-Dichte von $\approx 10^{17} / \text{cm}^3$, nach Ausheizen bei 550°C (1h) erhöht sich die Dichte auf $\approx 10^{18} / \text{cm}^3$. Unter der Annahme einer vollständig zufälligen Verteilung der DB im Probenvolumen kann nach Anhang 4 über die Poisson-Verteilung auf das Volumen geschlossen werden, das gerade genau ein DB enthalten sollte. Wie in Anhang 4 für die H-Verteilung ausgeführt, wird auch hier ein kugelförmiges Volumen angenommen, das das ^{12}B im Zentrum enthält. Die oben angegebene DB-Dichte beschreibt analog danach den Parameter n , das Volumen ergibt sich aus dem Parameter V . Da das Volumen gerade ein DB enthalten soll,

muß der Erwartungswert $E(k)=\lambda=1$ ergeben. Aus $nV=\lambda$ folgt der Radius des Volumens für die DB-Dichte der Probe D86 zu $R=133\text{\AA}$. Nimmt man jeden Platz innerhalb eines Kugelvolumens als gleich wahrscheinlich an, so ergibt sich die normierte Wahrscheinlichkeitsdichte für den Abstand r zum Ursprung als $f(r)=4/R^4 \cdot r^3$. Daraus folgt der Erwartungswert für $h(r)=r^{-3}$ aus $E(h(r))=\int h(r)f(r)dr$, so daß sich ergibt $E(h(r))=0,63R=\bar{R}_{\text{eff}}$. Dieser mittlere effektive Radius \bar{R}_{eff} ist dann wegen der r^{-3} -Abhängigkeit für die mittlere Dipol-Dipol-WW einzusetzen.

Für die Bestimmung der effektiven paramagnetischen Relaxation, darf nun nicht eine effektive mittlere Relaxationzeit berechnet werden. Vielmehr muß unterschieden werden, ob ein Kern innerhalb seiner Lebensdauer depolarisiert wird oder nicht. Keinerlei Depolarisation ist demnach zu beobachten, wenn der Abstand zum paramagnetischen Zentrum größer als der kritische Radius $r_{\text{krit}}=12,6\text{\AA}$ ist. Über das Verhältnis der Volumenanteile im betrachteten Kugelvolumen, für die Relaxation auftritt bzw. nicht auftritt, läßt sich somit eine Obergrenze für den Anteil der Kerne, die einer Relaxation unterliegen können, angeben.

Für $R=133\text{\AA}$ ergibt sich ein effektiver mittlerer ^{12}B -DB-Abstand $\bar{R}_{\text{eff}}\approx 84\text{\AA}$. Für diesen Abstand wird nach (7.2) keine effektive Relaxationsrate mehr gefunden. Aus dem Volumenverhältnis $R^3/r_{\text{krit}}^3=9 \cdot 10^{-4}$ folgt, daß ein relaxierender Anteil nicht beobachtet werden kann. Ein DB-Spinflip führt daher nur zu einer Verbreiterung der ^{12}B -Resonanzen. Nach (7.1) erwartet man eine Verbreiterung von $\Delta\nu\approx 24\text{Hz}$. Bei einer vollständig zufälligen DB-Verteilung ist eine Dipol-Dipol-WW deshalb innerhalb der Meßgenauigkeit nicht nachzuweisen.

Für die DB-Dichte der D86/550-Probe ergibt eine analoge Rechnung ein Kugelvolumen mit $R=62\text{\AA}$, das gerade ein DB enthält. Der effektive mittlere ^{12}B -DB-Abstand ist dann $\bar{R}_{\text{eff}}\approx 39\text{\AA}$. Auch für diesen Abstand verschwindet die Relaxationsrate, ebenso ist der Volumenanteil, innerhalb dessen Relaxation auftreten könnte $<1\%$. Als mittlere Linienverbreiterung tritt daher $\Delta\nu\approx 240\text{Hz}$ auf. Aus den Spektren der DQ-Übergänge (Abb. 5.22.) wird klar, daß diese geringe Verbreiterung noch unterhalb der HF-Verbreiterung bei den verwendeten HF-Feldstärken liegt, und somit hier ebenfalls nicht nachzuweisen ist.

Wären die Linienverbreiterungen von ca. 1kHz (D86), bzw. ca. 600Hz (D86/550), die nach Kap. 5.2.3. auftreten, von einer ^{12}B -DB-Dipol-Dipol-WW verursacht, müßte die D86-Probe effektive mittlere ^{12}B -DB-Abstände von ca. 24\AA aufweisen, die D86/550-Probe mittlere Abstände von ca. 28\AA . Bei diesen Abständen wären ebenfalls noch keine Relaxationsraten nachzuweisen. Es erscheint allerdings

unplausibel, warum der Einbau des ^{12}B durch die Implantation eine lokale Störung verursachen soll, die erst in derart großen Entfernungen zu einer Gitterrelaxation führt, die das Entstehen eines DB begünstigt. Da die integrierte Polarisation in den Spektren stets ca. 10% aufweist, kann festgestellt werden, daß keinerlei Depolarisation durch paramagnetische Defekte auftritt. Das schließt wiederum aus, daß in größerer Nähe des ^{12}B durch die Implantation DBs erzeugt werden, da weder die damit einhergehende Verbreiterung noch die bei größerer Annäherung auftretende Relaxation beobachtet werden.

Damit scheiden die DB als Ursache für die beobachtete Verbreiterung in den β -NMR-Spektren dieser Proben aus.

Für die $\text{a-Si}_{\text{sputter}}$ -Probe bestimmt Mell (1996) eine DB-Dichte von ca. $10^{20}/\text{cm}^3$. Bei einer gleichmäßigen DB-Verteilung ergäbe sich aus der Poisson-Verteilung wiederum als Volumen, das gerade ein DB enthalten soll, eine Kugel mit Radius $R=13\text{\AA}$, und damit als mittlerer Abstand ^{12}B -DB ein Radius $\bar{R}_{\text{eff}}\approx 8,2\text{\AA}$. Über (7.1) errechnet man daraus ein $A^{*2}=2,6\cdot 10^{10}/\text{s}^2$, so daß nach (7.2) $T_1^{-1}_{\text{max}}=1820\text{ s}^{-1}$ folgt. Diese Relaxationsrate wäre nicht mehr zu vernachlässigen. Die zulässige reziproke DB-Spinfliprate, für die gerade noch $T_1 < \tau_\beta$ gilt, bewegt sich dann im Bereich $7,5\cdot 10^{-6}\text{ s} < \tau_e < 6,3\cdot 10^{-10}\text{ s}$, so daß fraglich ist, inwieweit tatsächlich Relaxation auftreten würde. Nach Abb. 5.17. findet man im $\text{a-Si}_{\text{sputter}}$ -Spektrum integriert über die Linienbreite die vollständige Gesamtpolarisation von 10%, so daß aus diesem Grunde ausgeschlossen werden muß, daß ein relevanter Anteil des ^{12}B eine Relaxation erfährt. Wie oben ausgeführt würde das Fehlen der Relaxation aber zu einer Linienverbreiterung führen. Für einen mittleren ^{12}B -DB-Abstand von ca. $8,2\text{\AA}$ ergibt sich so eine Verbreiterung von $\approx 25\text{kHz}$. Da im DQ-Spektrum keine inhomogene Verbreiterung beobachtet wird, kann zusammen mit der fehlenden Relaxation dieser enge ^{12}B -DB-Abstand ausgeschlossen werden.

Rübel et al. (1985) finden in a-Si:H -Proben, die durch Sputtern in Ar und H-Atmosphäre hergestellt wurden, bei einer Substrattemperatur $T_s=\text{RT}$ eine inhomogene Schichtstruktur und schließen aus den beobachteten Infrarot-Absorptionsspektren auf einen hohen H-Anteil an den inneren Oberflächen von Leerstellen-Clustern. Die in den β -NMR-Untersuchungen verwendete Probe wurde bei der gleichen Substrattemperatur hergestellt, allerdings in einer reinen Ar-Atmosphäre ohne H-Anteil. Die hohe DB-Dichte könnte danach hier vermutlich durch nicht abgesättigte offene Bindungen an inneren Oberflächen entstehen. Da sich die

induzierten B-Felder durch solche DB-"Cluster" am Sondenort aufgrund der beiden möglichen Spin-Einstellungen weitgehend aufheben, würde bei einem mittleren Abstand des ^{12}B von ca. 45\AA zum nächsten Hohlraum (das entspricht einer Hohlraumdicke von ca. $10^{18}/\text{cm}^3$) eine Linienverbreiterung von max. $\Delta\nu=200\text{Hz}$ beobachtet werden. Bei ca. 100 DB/Hohlraum ergäbe sich daraus die gemessene DB-Dichte. Das Fehlen einer Dipol-Dipol-WW mit den DB wäre bei Vorliegen einer derartigen Struktur plausibel.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die DB als strukturelle Defekte in den untersuchten *a-Si* und *a-Si:H*-Proben für das Einbauverhalten des ^{12}B keine Rolle spielen. Inwieweit die DB über die elektronische Struktur des Materials einen Einfluß auf das Implantationsverhalten des ^{12}B haben, kann aufgrund der fehlenden Abhängigkeit von den DB-Dichten der untersuchten Proben nicht gesagt werden.

7.2.2. Dipol-Dipol-WW: ^{12}B - H

Aus den vorhergehenden Ausführungen ergibt sich, daß die beobachtete Verbreiterung der DQ-Linien nur durch Dipol-Dipol-WW mit Wasserstoff erklärt werden kann. Für den Wasserstoffgehalt der optimiert amorphen Probe D86 bestimmen die ERDA- und IR-Messungen übereinstimmend $\approx 7\%$. Nimmt man eine vollständig homogene Verteilung des H über das Probenvolumen an, so ergibt sich daraus nach Anhang 4 eine Verteilung von ^{12}B -H-Abständen, die auf eine Linienverbreiterung von $\geq 660\text{Hz}$ führen. Dieser Wert deckt sich recht gut mit der nachgewiesenen Verbreiterung von ca. 1000Hz .

Im Falle der D86/550 (ausgeheizt bei 550°C für 1h) ergibt sich eine etwas geringere inhomogene Verbreiterung von ca. 600Hz . Aus den IR-Messungen kann der H-Gehalt im Falle der sich noch in Si-H-Konfiguration in der Probe befindenden H-Kerne auf $1,1\%$ bestimmt werden. Eine analoge Abschätzung wie für die Probe D86 ergibt nach Anhang 4 daraus resultierende Verbreiterungen unterhalb der HF-Verbreiterung. Ein homogen verteilter $1,1\%$ iger H-Anteil kann deshalb die beobachtete Verbreiterung nicht allein erklären. Auf diesen Punkt wird in der Diskussion (Kap. 7.4.) näher eingegangen.

Das DQ-Spektrum der H-freien Probe $\text{a-Si}_{\text{sputter}}$ zeigt nur noch die aus der QKK-Verteilung resultierende Asymmetrie und die Hochfrequenzverbreiterung, und

unterstützt damit die Annahme, daß die sonst beobachteten Verbreiterungen durch den Wasserstoff verursacht werden.

7.3. Die Entstehung der elektrischen Feldgradienten

Da nahezu alle ^{12}B -Kerne in nicht ungestört-kubischer Umgebung nachgewiesen werden, soll anhand eines einfachen Punktladungsmodells die Entstehung der elektrischen Feldgradienten und ihre Abhängigkeit von Änderungen der lokalen Umgebung dargestellt werden.

Bei diesem Punktladungsmodell wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen auf einen zentralen Punkt in der Bindung konzentriert angenommen, so daß die räumliche Ausdehnung der Orbitale (inklusive einer möglichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit sehr nahe am Kernort) vollständig vernachlässigt wird. Durch diese Vereinfachungen können daher nur relative Vergleiche der QKK-WW zwischen verschiedenen Konfigurationen, und grobe Abschätzungen der Größenordnung des Einflusses einer Störung auf einen EFG angegeben werden. Dieses Punktladungsmodell wird aufgrund seiner Ungenauigkeit (s.u. z.B. die Abschätzungen für den B_1^+ -Defekt) nur unterstützend zu Rate gezogen. Die entscheidenden Schlüsse werden in der anschließenden Diskussion bereits aus der Beobachtung von positiven oder negativen QKK gezogen werden können.

Wie in Kap. 3. dargestellt, folgt aus der QKK einer Defektkonfiguration die Größenordnung der Frequenzverschiebung gegen die Larmorfrequenz:

$$\Delta \nu = \frac{3}{8} \cdot \frac{e^2 q Q}{h} \cdot (3 \cos^2 \vartheta - 1) + H(\Delta \nu) \quad (7.3)$$

mit $H(\Delta \nu) =$ Terme höherer Ordnung, die für eine abschätzende Beurteilung der breit verteilten Satellitenspektren keine Rolle spielen. Ebenfalls vernachlässigt werden nicht-rotationssymmetrische Feldgradienten (Asymmetrieparameter $\eta \neq 0$). Für das felderzeugende Potential $\Phi(\mathbf{r}) = z \cdot e / (4\pi \epsilon_0 \cdot |\mathbf{r}|)$ ergibt sich im Hauptachsensystem des rotationssymmetrischen Feldgradienten:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i^2}(\mathbf{r}) = \frac{z \cdot e}{4\pi \epsilon_0} \frac{3x_i^2 - r^2}{r^5} = V_{x_i x_i} \quad (7.4)$$

mit der Tensorkomponente der größten Hauptachse (nach Def. in x_3 -Richtung):

$$V_{x_3 x_3} = e q \quad (7.5)$$

so daß mit dem elektrischen Quadrupolmoment eQ des ^{12}B -Kernes die Satellitenfrequenz nach (7.3) bestimmt werden kann. ($eQ(^{12}\text{B}) = 0,013 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ nach Raghavan, 1989)

Bei der Vereinfachung auf ein Punktladungsmodell kann zur Korrektur noch ein Abschirmeffekt durch die Polarisierung der nicht an der Bindung teilnehmenden inneren Elektronenschalen berücksichtigt werden. Dieses wird durch die Einführung des Sternheimer-Faktors γ erreicht (Kaufmann und Vianden, 1983). Damit berechnet sich der Feldgradient am Kernort aus dem durch die externe Ladungsverteilung erzeugten Feldgradienten $V_{x_3 x_3}^{ext}$ nach

$$V_{x_3 x_3} = (1 - \gamma) V_{x_3 x_3}^{ext} \quad (7.6)$$

Während bei Atomen mit hohem n (Quantenzahl der äußersten abgeschlossenen inneren Schale) eine Verstärkung des Feldgradienten und damit ein negatives γ zu beobachten ist, ergibt sich für Bor bei Betrachtung der nur gering polarisierbaren 1s-Schale noch eine geringe Abschirmwirkung. Feiock und Johnson (1969) berechnen einen Wert von $\gamma=0,145$. Aufgrund dieser geringen Korrektur kann der Sternheimer-Effekt für das ^{12}B wegen der grundsätzlichen Ungenauigkeit des Punktladungsmodells hier vernachlässigt werden.

Bei einem maßgeblichen Einfluß der C- oder O-Verunreinigungen auf die Entstehung der detektierten EFG, würde man enge Paare des B mit diesen erwarten. In den Spektren müßte folglich deutlich die Signatur des Pulvermittels dieser

Komplexe auftauchen. Trotz der Verbreiterung durch die amorphe Umgebung sollten daher asymmetrische EFG-Verteilungen dominieren, entgegen der Beobachtung. Diese Argumentation folgt der beim Ausschluß von B-N-Paaren in Kap. 7.2. Für die a-Si_{sputter}-Probe liegen keine Fremdatomanalysen vor, allerdings kann aufgrund der Präparationsbedingungen unter Argon-Atmosphäre ein den PECVD-Proben vergleichbarer Verunreinigungsgehalt ausgeschlossen werden. Ein Einfluß von C und O (und in diesem Sinne auch N) sollte also einen signifikanten Unterschied der ¹²B-Spektren in a-Si:H und a-Si_{sputter} liefern.

Nachfolgend werden durch die amorphe Umgebung gestörte substitutionelle Einbauplätze des ¹²B, und die beiden aus dem c-Si bekannten möglichen B_i-Einbauplatzkonfigurationen mit gestörter Umgebung untersucht. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei möglichen Einbauplätzen des H in unmittelbarer B-Umgebung.

7.3.1. Substitutionelles ¹²B in a-Si:H

In a-Si:H findet man mittlere Si-Si-Bindungswinkel, die dem kristallinen Tetraederwinkel von $\theta=109^\circ$ entsprechen, aber mit mittleren Abweichungen von $\pm 10^\circ$, und einer breiten Verteilung der Dihedralwinkel ϕ .

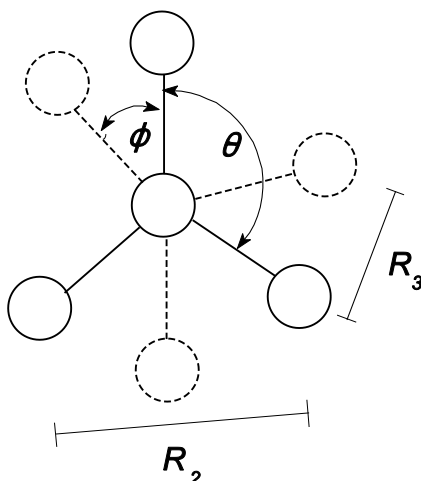


Abb. 7.2.:

Veranschaulichung der Bindungswinkel- und -längenvariation in a-Si:H.

Die Richtung senkrecht zur Zeichenebene entspricht in c-Si einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung.

Der kristalline Tetraederwinkel θ beträgt 109° , der Dihedralwinkel ϕ beträgt 60° . Durch die Winkelvariationen in der amorphen Struktur ergeben sich große Abweichungen der Zweite- und Dritte-Nachbar Abstände R_2 , bzw. R_3 gegenüber den kristallinen Werten.

Der Si-Si-Nächste-Nachbar Abstand variiert nur um 1%, der zweite und dritte

Nachbar findet sich durch die Winkelvariationen in einer sehr viel breiteren Abstandsverteilung (Street und Winer, 1991). (vgl. Abb. 7.2.)

Der substitutionelle Einbauplatz im c-Si ist kubisch und weist deshalb keinen EFG am ^{12}B -Kernort auf. Die Bindungsverkippung in $\alpha\text{-Si:H}$ induziert jedoch Feldgradienten.

Legt man eine ungestört kristalline Umgebung und die c-Si Bindungslängen für nächste Si-Si-Nachbarn ($r=2,35\text{\AA}$) zugrunde, so folgt aus dem Punktladungsmodell für ein substitutionelles ^{12}B (Bindungselektronen sind immer auf der Mitte des Verbindungsvektors der Nachbarn plaziert) für die Verkippung einer einzelnen Bindung um $\pm 10^\circ$ in einer $\langle 110 \rangle$ -Ebene eine QKK von ca. -220kHz . (vgl. Abb. 7.3.)

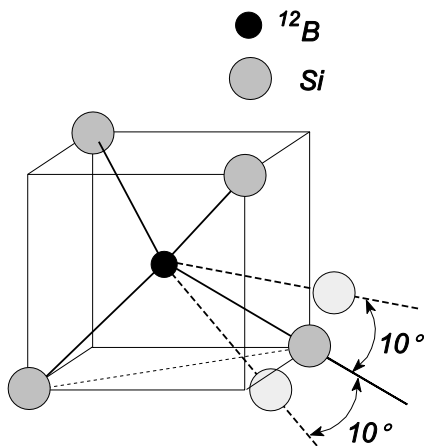


Abb. 7.3.:

Gestörte Tetraederumgebung eines subst. eingebauten ^{12}B -Kernes durch Verkippung eines Si-Nachbarn um $\pm 10^\circ$ in einer $\langle 110 \rangle$ -Ebene.
QKK $\approx -220\text{kHz}$

Befindet sich das ^{12}B in gestreckter oder gestauchter substitutioneller Umgebung, ergeben sich sowohl positive als auch negative QKK. Als Beispiele sind in Abb. 7.4. jeweils drei Bindungswinkel um $+5^\circ$ oder -5° gegen den Tetraederwinkel 109° verkippelt worden. Für die gestauchte ^{12}B -Umgebung berechnet man eine QKK von $\approx -230\text{kHz}$, für die gestreckte Konfiguration $\approx +180\text{kHz}$.

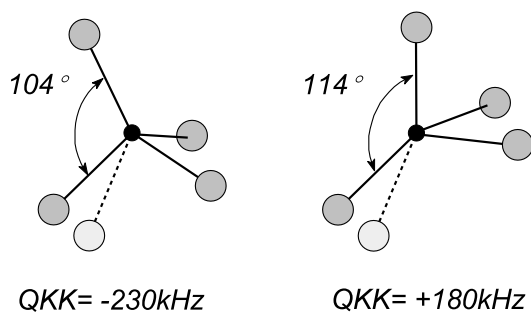


Abb. 7.4.:

Gestauchte (drei Bindungswinkel $= 104^\circ$) und gestreckte Konfiguration (drei Bindungswinkel $= 114^\circ$). Die Umgebungen unterscheiden sich im Vorzeichen der Quadrupolverschiebung. Die angedeutete zusätzliche Verkippung um 10° erhöht die Verschiebung nochmals um ca. 50%.

Zusätzliche Verkippung der B-Si-Bindung, die sich auf der Symmetrieachse der Verzerrung befindet, um 10° , erhöht die Absolutbeträge der QKK um ca. 50%, ändert aber nicht deren Vorzeichen (s. Abb. 7.4.).

Zum Vergleich wurde mit diesem Modell die QKK bei Einbau des ^{12}B in einer 3fach koordinierten planaren Umgebung bestimmt. Bei drei Bindungswinkeln von 120° ergibt sich für einen Bindungsabstand von $2,35\text{\AA}$ eine QKK von $\approx -1,6\text{MHz}$, für Bindungslängen von $1,5\text{\AA}$ erhöht sich der Wert auf eine QKK von $\approx -6\text{MHz}$. Typische Bindungslängen für 3fach koordiniertes Bor in Molekülen liegen zwischen $1,3$ und $1,9\text{\AA}$ (D'Ans-Lax, 1970). Trotz der Unzulänglichkeiten des Punktladungsmodells, kann man danach vermuten, daß die tatsächlich sich einstellenden Feldgradienten in 3fach koordinierter Umgebung erheblich größer sein werden als solche in lediglich verzerrter 4fach koordinierter Umgebung.

Dieser Punkt wird später in der Diskussion bestätigt.

Von diesen Größen ausgehend soll nun versucht werden, den Einfluß des Wasserstoffs in der Nähe eines substitutionell verzerrt eingebauten ^{12}B -Kernes abzuschätzen. Da sich der Wasserstoff bevorzugt in Si-H-Konfiguration in a-Si:H befindet, müßte bei der Implantation ein H aus dieser Bindung befreit werden und über eine attraktive Wechselwirkung in der Umgebung des Bors gebunden werden. Das setzt aber gleichzeitig voraus, daß trotz dieser Freisetzung keine DB in der Nähe des ^{12}B -Einbauplatzes entstehen, da, wie gezeigt wurde, die beobachtete Dipol-Dipol-WW nicht durch benachbarte DB verursacht werden kann.

7.3.1.1. Bond-Center-H auf einer B-Si-Bindung

Der in B-dotiertem kristallinen Si stabile H-Einbauplatz ist nach Chang und Chadi (1987) der Bond-Center Platz (BC) auf einer B-Si-Bindung mit einem B-H-Abstand von $1,6\text{\AA}$. Dieser Komplex passiviert den B-Akzeptor. Es bildet sich eine starke Si-H-Bindung mit H im neutralen Zustand. Das neutrale B bindet damit nur noch an drei Si-Nachbarn, und der flache Akzeptorzustand verschwindet. Stutzmann et al. (1991) finden diesen Komplex bis 150°C stabil, erst Ausheilen bei 250°C (1h) führt zur vollständigen Depassivierung.

Fedders und Drabold (1997), berechnen für den passivierenden Komplex in a-Si:H eine ähnliche Struktur, jedoch weicht das H von der B-Si-Achse ab, und rückt

näher an das Si. (Diese Konfiguration soll hier trotzdem unter der Kategorie BC-H behandelt werden.) Daraus kann vermutet werden, daß der B-H-Si-Komplex in $a\text{-Si:H}$ nicht unterhalb der kristallinen Ausheiltemperatur depassiviert werden kann. D.h. die β -NMR-Messungen bei RT sollten eine eventuell vorhandene enge B-H-Paarung nachweisen, sofern diese sich in der ^{12}B -Lebensdauer bildet.

Das Punktladungsmodell liefert für die nach Chang und Chadi sich einstellende stabile Umgebung eine QKK von $\approx -1,4\text{MHz}$. D.h., daß der EFG, der durch den BC-Wasserstoff verursacht wird, sehr viel größer sein sollte als ein aufgrund einer Gitterverzerrung auftretender EFG. Danach müßte jedoch ein signifikantes Übergewicht an ^{12}B -Kernen auf Plätzen mit negativer QKK beobachtet werden. Im Falle des wasserstofffreien $a\text{-Si}_{\text{sputter}}$ sollte das Spektrum somit eine drastische Veränderung erfahren.

Die enge B-H-Bindung sollte weiterhin ein ausgeprägtes Pulvermittelspektrum der Doppelquantenübergänge durch die Winkelmittelung über den $(3\cos^2\theta - 1)$ -Term der Spin-induzierten Magnetfelder in Gl. (7.1) liefern. Durch die zwei Einstellmöglichkeiten des H-Kernspins ergeben sich für $r=1,6\text{\AA}$ Maxima bei $\Delta\nu = \pm 2630\text{Hz}$, jeweils bei der Orientierung $\theta = 90^\circ$.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ein bevorzugter Einbau des H auf einen BC-Platz mit einem ^{12}B -Nachbarn nicht beobachtet wird.

7.3.1.2. Bond-Center-H auf Si-Si-Bindung des nächsten und übernächsten Si-Nachbarn des B

Der energetisch bevorzugte Platz des H in undotiertem c-Si ist die Bond-Center-Position zwischen zwei Si-Nachbarn mit hoher Ladungsdichte (van de Walle et al., 1988). Dies gilt sowohl für H^+ als auch H^0 , für beide Zustände berechnen van de Walle et al. Energiebarrieren für die Diffusion über die Plätze hoher Ladungsdichte in der (110)-Ebene von $\leq 0,2\text{eV}$. Die Rechnungen lassen die Möglichkeit, daß das H ein "negative-U-System" bildet, und der H^0 -Zustand damit metastabil ist und nicht auftritt. (Dieser H^0 -Zustand wäre mit einem ungepaartes Elektron verbunden, eine enge räumliche Nähe zu einem implantierten ^{12}B würde daher über die Dipol-Dipol-WW eine starke Resonanzverschiebung oder paramagnetische Relaxation bewirken. Damit kann das H^0 direkt als mögliche Konfiguration in den β -NMR-Experimenten ausgeschlossen werden.)

Street (1991) entwickelt ein H-Diffusionsmodell in a-Si:H, bei dem das H aus Si-H-Bindungen in das Zwischengitter auf BC-Plätze angeregt wird. Auf schwachen Si-Si-Bindungen erhöht sich jedoch die H-Bindungsenergie, und mit zunehmender Unordnung bricht die schwache Bindung auf, wobei eines der sich bildenden DB vom H abgesättigt wird. Die Rechnungen von Fedders und Drabold (1997) zeigen, daß in a-Si:H sowohl die BC-Position zwischen B und Si, als auch die BC-Position zwischen zwei Si, als nächsten und übernächsten Nachbarn des B, eingenommen wird. Dabei ergibt sich, daß beide Konfigurationen (B-H-Si und B-Si-H-Si) zu einer Akzeptorpassivierung führen.

Der mittlere Abstand zwischen einem substitutionellen ^{12}B und einem H auf einer Si-Si-Bindung des nächsten und übernächsten Nachbarn in a-Si:H beträgt ungefähr $r \approx 3\text{\AA}$, wiederum bei Zugrundelegung von kristallinen Abständen und Vernachlässigung einer Bindungsaufweitung durch ein eingefügtes H. In dieser Konfiguration berechnet das Punktladungsmodell eine QKK von $\approx -55\text{kHz}$, die durch das H^+ auf der Si-Si-Bindung hervorgerufen wird. Die Größenordnung des EFG wäre damit deutlich kleiner als ein EFG, der aus der Gitterverzerrung durch Unordnung resultiert.

Für die Dipol-Dipol-WW des ^{12}B mit einem H^+ auf dieser Position errechnet man eine Frequenzverschiebung von ca. $\pm 400\text{Hz}$, jeweils wiederum für die Orientierung $\theta = 90^\circ$. Da hier schon eine breite Abstandverteilung zu erwarten ist, ergäbe sich kein wohldefiniertes Pulvermittelspektrum, sondern vermutlich nur eine Verbreiterung der scharfen Frequenzen mit einer Halbwertsbreite in dieser Größenordnung.

Diese Konfiguration könnte also zu der beobachteten Verbreiterung der Doppelquantenübergänge führen, ohne daß ein starker Einfluß auf die breite Verteilung der Satellitenlinien durch den Wasserstoff zu erwarten wäre.

7.3.1.3. H auf Zwischengitterplätzen in der ^{12}B -Umgebung

Als Zwischengitter (ZG) sollen alle Plätze bezeichnet werden, die nicht Bond-Center-Positionen entsprechen. Im kristallinen Si ergeben sich damit in der Umgebung eines substitutionellen Einbauplatzes die benachbarten Tetraederlücken (T), die Mittelpunkte auf den hexagonalen Ringen (Hex), und dagegen verschobene

Positionen, bei denen das H näher an den substitutionellen Platz heranrückt. Z.B. ist der Mittelpunkt aus drei benachbarten Si-Plätzen und dem aus dem nächsten T geformten Rhombus nach van de Walle et al. ein Platz mit hoher Elektronenladungsdichte und liegt auf dem Migrationspfad des BC-Wasserstoffs. Die T- und Hex-Positionen haben niedrige Ladungsdichte. Van de Walle et al. finden für negatives H den T-Platz als die energetisch bevorzugte Position, die Hex-Plätze liegen auf dem H^- -Migrationspfad bei einer Diffusionsbarriere von ca. 0,3eV.

In undotiertem c-Si berechnen Johnson et al. (1986) für den stabilen ZG-Platz des H eine antibindende Position am Si. Dieser Platz ist näher am Si als die nächste Tetraederlücke in Verlängerung einer (111)-Achse: der Si-H-Abstand beträgt hiernach 1,6Å, wo hingegen die T-Lücke 2,35Å entfernt liegt. In dieser Konfiguration wird das H zu einem Akzeptor und bindet daher in negativ geladenem Zustand an das Si.

Dieses ist in c-Si auch die Konfiguration, die den Donator-passivierenden Komplex bildet: Als energetisches Minimum finden Johnson et al. das H^- in der Verlängerung einer P-Si-Achse im Abstand von 1,6Å auf der antibindenden Si-Position.

Chang und Chadi (1988) berechnen für die Passivierung in P-dotiertem Si einen stabilen Platz für das H^- , der dem Ergebnis von Johnson et al. qualitativ entspricht, jedoch ist das H^- weiter vom Si weggerückt und befindet sich nahezu auf dem entsprechenden T-Platz.

In *a*-Si:H sind diese interstitiellen Plätze durch die Verteilung der Dihedralwinkel bereits sehr stark gestört, so daß sich keine wohldefinierten Konfigurationen und B-H-Abstände einstellen sollten.

Jackson (1990) schlägt eine H_2^* -Konfiguration vor, bei der sich ein H^+ auf einer BC-Position zwischen zwei Si befindet, und ein zweites H in negativ geladenem Zustand antibindend am Si auf der T-Lücke in Verlängerung der Si-H-Si-Achse positioniert ist. Dieser Komplex kann z.B. durch Ladungsträgereinfang ein $\text{H}^0(\text{BC})$ oder $\text{H}^0(\text{T})$ bilden, woraufhin diese Spezies mit Aktivierungsenergien $\leq 0,2\text{eV}$ auseinanderdiffundieren.

Vorstellbar wäre, daß ein H_2^* -Komplex in der Implantationskaskade des ^{12}B auseinanderbricht, und sich nachfolgend eine enge $\text{B}_{\text{subst}}\text{-H}_{\text{ZG}}$ -Konfiguration einstellt. Voraussetzung dafür wäre allerdings eine attraktive WW. Da sowohl substitutionelles B als Akzeptor negativ geladen ist, als auch das ZG-H negativ

geladen auftritt, würden die Coulomb-Abstoßung und die hohe Beweglichkeit der Zwischengitteratome vielmehr für eine Separierung der Partner sorgen, so daß die Bildung einer Paarkonfiguration nicht wahrscheinlich erscheint.

Im Punktladungsmodell errechnet man für ein H^- , das etwa einen Nächste-Nachbarabstand ($2,35\text{\AA}$) entfernt liegt, eine QKK von $\approx 110\text{kHz}$. Ein EFG in dieser Größenordnung wäre also etwa nur halb so groß wie ein durch die Gitterverzerrung verursachter. Durch die breite Abstandsverteilung würde das beobachtete symmetrische Satellitenspektrum der a-Si:H β -NMR-Linien daher weiterhin durch die Gitterverzerrung erklärbar bleiben. Bei Abständen $B_{\text{subst}}-H_{\text{ZG}}$ von ca. $1,6\text{\AA}$, entsprechend der in c-Si stabilen Si- H_{ZG} -Konfiguration, sollte jedoch der H-verursachte EFG dominieren und die Symmetrie des Spektrums verloren gehen.

Die Verbreiterung der Doppelquanten-Übergänge von ca. 1kHz , ist ebenfalls erst mit einer breiten Verteilung der Abstände oberhalb der Nächste-Nachbarabstände erklärbar.

Fedders und Drabold (1997) finden in ihren Rechnungen, daß ZG-H-Atome nicht auf antibindenden Plätzen des substitutionellen B oder Si stabil sind, sondern stets in die BC-Position zwischen einem B-Si- oder Si-Si-Paar relaxieren.

Zusammenfassend läßt sich damit feststellen, daß eine nicht zu enge $B_{\text{subst}}-H_{\text{ZG}}$ -Konfiguration aus den β -NMR-Daten zwar nicht ausgeschlossen werden, nach den aufgeführten Gründen jedoch als unwahrscheinlich verworfen werden kann.

7.3.2. ^{12}B auf interstitiellen Plätzen

Analog zu obiger Diskussion einer $B_{\text{subst}}-H$ -Paarung soll die Möglichkeit eines nicht-substitutionellen Einbaus des ^{12}B und die sich daraus ergebende B-H-WW untersucht werden. (Substitutionell bezeichne hier nur reguläre B_{Si} -Plätze, deren Umgebung lediglich Verzerrungen aufweisen darf.)

Mit der β -NMR ist der nicht-kubische ^{12}B -Einbauplatz in kristallinem Si identifiziert worden, der eine $\langle 111 \rangle$ -Defektsymmetrie aufweist (Fischer et al., 1992). Die QKK dieses Defektes beträgt $+360\text{kHz}$.

Die in Kap. 6 vorgestellten Modelle dieses Defektes nach Troxell und Watkins (1980), und nach Tarnow (1991), werden der Diskussion als Ausgangspunkt

zugrunde gelegt.

7.3.2.1. Bond-Center B_i^+ nach Troxell und Watkins

Das Punktladungsmodell liefert für diese Konfiguration eine QKK von $\approx 14\text{MHz}$. Dieser Wert muß die tatsächliche Verschiebung weit überschätzen. Die Annahme, daß die Elektronenladung auf einen Punkt in der Bindung konzentriert ist, sollte in diesem Fall sehr kurzer Bindungslängen einen größeren Fehler verursachen, als bei großen Bindungslängen, da durch die Coulombabstoßung der Elektronen quer zum Abstandsvektor eine höhere Ladungsdichte als bei großen Bindungslängen auftreten sollte. Dieses sollte zu einer Reduzierung der QKK in der Realität führen.

Bei der Berechnung des EFG mit dem Punktladungsmodell brauchen nur die beiden Si-Nachbarn des B_i berücksichtigt zu werden, da die zusätzliche Berechnung auch der übernächsten Nachbarn den Wert lediglich um ca. 5% erhöht.

Der Defekt ist verbunden mit einer tatsächlichen $\text{QKK} = +360\text{kHz}$. D.h., sollte das B_i als eine dominierende Konfiguration nach der Implantation im amorphen Si auftreten, so müßte sich zusammen mit den durch die Unordnung verursachten Feldgradienten ein stark unsymmetrisches $\beta\text{-NMR}$ -Spektrum zeigen, mit einem Maximum bei $-3/8 \cdot \text{QKK} = -135\text{kHz}$ unter der wahrscheinlichsten Orientierung $\theta = 90^\circ$, da sich die Größenordnung des EFG bei Übertragung der kristallinen Konfiguration in die amorphe Umgebung kaum ändern sollte. Geringere Feldgradienten könnten aus dieser Konfiguration entstehen, wenn das ^{12}B auf BC-Positionen schwacher Si-Si-Bindungen geht, so daß eine Erhöhung des Si-Si-Abstandes ermöglicht wird. Nach Tarnow werden jedoch in c-Si unter Kompressionsdruck stehende Bindungen bevorzugt.

Das bedeutet, daß zusätzlich durch B-H-Kopplung ein EFG entstehen müßte, der den c-Si B_i -EFG kompensiert. Da die QKK-Verteilung keine relevante Veränderung bei Implantation in die H-freie Probe $a\text{-Si}_{\text{sputter}}$ erfährt, kann das Auftreten eines EFG durch eine derartige Kopplung zwischen B und H ausgeschlossen werden, so daß die Symmetrie der Spektren eine dominierende B_i -Konfiguration wiederum sofort widerlegt.

Für mögliche Paarungen des ^{12}B mit H-Atomen sollen deshalb nur kurz wiederum

die BC- und ZG- Positionen diskutiert werden.

In der BC-Position zwischen zwei Si kann der Ladungszustand des H als positiv oder neutral angenommen werden. Die Abstoßung zwischen B_i^+ und H^+ , bzw. die fehlende Attraktivität bei H^0 , lassen eine enge räumliche Korrelation unwahrscheinlich erscheinen. Der Einfluß des H auf den EFG ist nach dem Punktladungsmodell sehr gering: ein H^+ auf BC-Position zwischen dem nächsten und übernächsten Si-Nachbarn des ^{12}B ändert den Wert der Quadrupolverschiebung um weniger als 5%.

Die Resonanzverschiebung durch Dipol-Dipol-WW beträgt für ein H^+ auf der nächsten Si-Si-Bindung ca. $\pm 1,5\text{kHz}$, für ein H^+ auf der übernächsten Si-Si-Bindung ca. $\pm 300\text{Hz}$.

Im Gegensatz zu einem BC- H^+ ergäbe sich für ein interstitielles H^- eine Coulombanziehung an das B_i^+ . Unter der Annahme, daß das H^- dadurch mindestens bis auf den in c-Si sich ergebenden Abstand $Si-H_{\text{int}}$ von $1,6\text{\AA}$ an das B_i^+ heranrücken kann, würde man wiederum eine Linienverbreiterung von $\Delta \nu \geq 5\text{kHz}$ durch Dipol-Dipol-WW erwarten.

Zusammenfassend kann ein verzerrter BC- B_i^+ -Defekt als Ursache der beobachteten QKK-Verteilung ausgeschlossen werden.

7.3.2.2. B_i^+ nach Tarnow

Die Abschätzung eines Feldgradienten für dieses B_i^- -Modell ist vermutlich mit noch größeren Unsicherheiten behaftet, als für einen substitutionellen oder Bond-Center-Einbau, da durch die Ladungsverzerrung, die das Si^{2+} in der antibindenden Position verursacht, eine "Bindungsrichtung", die die Lage der Punktladungen definieren könnte, deutlich weniger ausgeprägt ist. Das wird z.B. aus den von Tarnow berechneten Ladungsdichte-Verteilungen deutlich. Durch die größeren Abstände zwischen den am Komplex beteiligten Atomen ist aber zu vermuten, daß der EFG einen kleineren Wert als im BC-Modell annimmt. Modelliert man die Ladungsverteilung zu allen fünf Si-Bindungspartnern des B_s^- als Punktladungen, deren Betrag der Verteilung nach Tarnow ungefähr Rechnung trägt, so bestimmt man eine QKK von $\approx 2,6\text{MHz}$. Auch hier gilt wieder, sollte dieses Modell das gemessene B_i^+ beschreiben, so müßte eine korrekte Behandlung der Ladungsdichte-Verteilung auf die QKK=360kHz führen.

Der Einfluß, den die amorphe Struktur auf diese Konfiguration hätte, ist unklar. Einerseits könnte die amorphe Umgebung Möglichkeiten bereitstellen, das antibindende Si "regulär" einzubauen, so daß der Zerfall des B_i gefördert wird und ein substitutionelles B^- beobachtet wird.

Andererseits hingegen bietet die Gitterverzerrung die Möglichkeit, daß das Si^{2+} näher an das B^- heranrückt, wodurch die Bindungsenergie erhöht werden sollte. Damit ist fraglich, inwieweit ein derartiger Komplex im untersuchten Temperaturfenster von 300 bis 700K stabil wäre.

Im B_i -Modell nach Troxell und Watkins hat die amorphe Nahumgebung durch die sehr kurzen Bindungslängen und die Bindung an nur zwei Si-Nachbarn lediglich einen sehr geringen Einfluß auf den EFG am Kernort und insbesondere das Vorzeichen der daraus resultierenden QKK. Im Modell nach Tarnow hingegen würde der EFG stärker von der Unordnung beeinflusst werden. Eine so starke Kompensation, daß die resultierenden QKK wie gemessen symmetrisch um $\Delta\nu=0\text{kHz}$ verteilt sind, erscheint aber unwahrscheinlich.

Als mögliche B-H-Konfigurationen findet man wieder ein H^+ in BC-Position auf den B-Si-Bindungen, bzw. auf den Si-Si-Bindungen der nächsten Si-Nachbarn des ^{12}B . Auf den B-Si-Bindungen würde man vergleichbar kleine B-H-Abstände erwarten wie bei dem den B-Akzeptor passivierenden Komplex in c-Si, so daß die Dipol-Dipol-Verschiebungen bis $\Delta\nu=\pm 2,5\text{kHz}$ betragen sollten. Die Positionen, die dem antibindenden Si^{2+} benachbart liegen, wären durch die Coulombabstoßung energetisch höher als die dem antibindenden Si^{2+} gegenüberliegende Richtung. Das H^+ auf dieser Position würde den EFG nach dem Punktladungsmodell um ca. 30% verringern.

Auf BC-Position zwischen nächstem und übernächstem Si-Nachbarn wäre der Einfluß des H^+ auf den EFG vernachlässigbar. Die sich einstellenden B-H-Abstände würden zu einer Dipol-Dipol-Verbreiterung von $\leq 900\text{Hz}$ führen. Dieses ist mit der gemessenen Doppelquanten-Übergangsbreite konform, der fehlende Einfluß auf den EFG sollte jedoch in asymmetrischen β -NMR-Spektren resultieren.

Das H^- im Zwischengitter würde eine Coulombattraktion zum Si^{2+} aufweisen, durch die starke Störung der T- und Hex-Plätze würden sich keine wohldefinierten B-H-Abstände einstellen. Der Einfluß des H auf den EFG sollte auch bei dieser Konfiguration sehr gering sein, da sich das H^- auf den gestörten T- und Hex-

Positionen in Bereichen geringer Ladungsdichte befindet, so daß eine Beeinflussung der das B umgebenden hohen Ladungsdichte nicht stark ausgeprägt ist. Der minimal sich einstellende Abstand B-H sollte dem Abstand eines substituierten Platzes zur Hex-Position im c-Si entsprechen ($r=2,3\text{\AA}$). Die daraus folgende Verbreiterung von maximal 1,5kHz entspricht auch hier den gemessenen Dipol-Dipol-Breiten.

Zusammenfassend läßt sich damit sagen, daß die Beobachtung der Unabhängigkeit der breiten Satellitenspektren vom H-Gehalt der Proben mit dem fehlenden Einfluß des H auf ein B_i -Modell nach Tarnow verträglich ist, ebenso eine sich möglicherweise einstellende Dipol-Dipol-Verbreiterung für eine nicht zu enge B-H-Konfiguration. Die zu erwartende Asymmetrie der Spektren für den Fall, daß ein relevanter Anteil ^{12}B -Kerne auf interstitiellen Plätzen sitzt, widerspricht jedoch der Beobachtung.

Aus den Ausführungen der letzten beiden Kapitel ergibt sich, daß für eventuell entstehendes interstitielles ^{12}B keine enge Bindung an H auf BC-Positionen oder auf Zwischengitterplätzen nachzuweisen ist. Diese mangelnde Bindung jedoch bedingt, daß der EFG, der in c-Si mit dem B_i -Defekt verbunden ist, in amorphem Si höchstens durch Unordnung gestört sein sollte. Ein relevanter Anteil ^{12}B auf zum c-Si analogen B_i -Plätzen würde sich daher in asymmetrischen β -NMR-Spektren zeigen, so daß das B_i als vorherrschende Konfiguration nach beiden diskutierten Defektmodellen generell ausgeschlossen werden kann.

7.4. Diskussion ^{12}B in a-Si:H

In NMR-Messungen an ^{11}B in hoch B-dotierten a-Si:H-Proben (10 at% B-Gehalt, 10 at% H-Gehalt) finden Greenbaum et al. (1982) B in zwei unterschiedlichen 3fach koordinierten Umgebungen, hingegen kein 4fach koordiniertes B, und trotz des hohen B-Gehaltes kaum B-B-Bindungen. Die gemessenen QKK dieser Konfigurationen betragen $\approx 5,8$ (1,0) MHz, dieser Wert wird BSi_3 zugeordnet, und $\approx 3,5$ (1,0) MHz für Si_2BH .

Im β -NMR-Experiment an ^{12}B würde man entsprechend dem Verhältnis der Kernquadrupolmomente Kopplungskonstanten, deren Betrag gerade $1/3$ der von Green-

baum et al. gefundenen ausmacht, für das ^{12}B in diesen Konfigurationen erwarten. Die β -NMR-Spektren sind in undotierten Proben mit vergleichbarem H-Gehalt aufgenommen worden, jedoch mit sehr starker B-Verdünnung. Aus der Beobachtung der sehr viel geringeren Quadrupolverschiebungen muß geschlossen werden, daß das ^{12}B nicht in 3fach koordinierter Umgebung nachgewiesen wird. Vielmehr kann danach angenommen werden, daß das ^{12}B am Ende des Implantationsvorgangs durch einen direkten Ersetzungsstoß, einen Kick-out-Prozeß oder durch das Wegwandern des nach Tarnow antibindend an das B^- gebundene Si aus dem B_1 -Komplex, einen 4fach koordinierten substitutionellen Platz einnimmt. Interessanterweise folgt aus der in Kap. 5.2.1. gezeigten Verteilung der QKK, daß dabei kaum unverzerrte Plätze eingenommen werden. Das bedeutet, daß nach der Ersetzung eines Si durch das B in der unmittelbaren Umgebung eine Gitterrelaxation einsetzt, oder aber, daß das B bevorzugt Si-Atome von verzerrungsgestörten Plätzen verdrängt, da sich das kleine B besser als ein Si in die gestörte Umgebung einpassen kann. Weiterhin besteht aber auch die Möglichkeit, daß es kaum unverzerrte Plätze gibt, und die gemessenen QKK direkt die amorphen Gitterverzerrungen widerspiegeln.

Boyce und Ready (1988) bestätigen mit NMR-Messungen an 0,5 at% B-dotiertem *a*-Si:H (H-Gehalt 10 at%) die von Greenbaum et al. gefundenen Konfigurationen, und weisen zusätzlich nach, daß ca. 40% des B eine enge Bindung mit H-Atomen eingehen, mit einem Abstand von ca. $1,6\text{\AA}$, der Rest hat im Mittel einen Abstand von $3,1\text{\AA}$ zu H-Atomen. Aus NMR-Messungen am Wasserstoff finden Boyce und Ready (1991) eine verdünnte H-Phase, die etwa 40% des H-Gehaltes umfaßt und Si-H (d.h. abgesättigten DB) zugeordnet wird, das einen mittleren Abstand von 8\AA zueinander aufweist. Dies entspricht sehr gut dem mittleren Abstand, der sich bei einer vollständig zufälligen Verteilung über die Probe ergeben würde. Der Rest (ca. 60%) wird in H_2^* -Clustern mit 8 oder mehr H-Atomen vermutet. (H_2^* : ein H auf BC-Position zwischen 2 Si, das zweite in Verlängerung der Si-H-Si-Achse antibindend am Si.) Bei Ausheizen bis 450°C sehen die Autoren keine Änderung der H-Einbaustruktur. Die daraus zu folgernde Erwartung, daß im β -NMR-Experiment die Spektren der *a*-Si:H-Probe D27 zwischen 300 und 700K keine Veränderung erfahren sollten, wird auch beobachtet.

Die durch Dipol-Dipol-WW verursachten β -NMR-Linienbreiten der Doppelquantenübergänge weisen darauf hin, daß nach der Implantation keine direkten B-H-

Paare, wie sie von Boyce und Ready (1988) beobachtet werden, entstehen. Mit den β -NMR-Linienbreiten verträglich wären dagegen B-Si-H-Si-Komplexe, bei denen der B-H-Abstand ungefähr dem von Boyce und Ready für 60% der B-Atome gefundenen von 3,1Å entspricht.

Gleichzeitig liefert der H-Gehalt, der für die D86-Probe nachgewiesen wurde, bei einer vollständig zufälligen Verteilung von Si-H (bei 40% vom Gesamtanteil) und H_2^* -Clustern (bei 60% vom Gesamtanteil) mittlere Abstände des ^{12}B zum nächst gelegenen H von vergleichbaren Werten, so daß nicht unbedingt eine Freisetzung von H in der Implantationskaskade und anschließende Diffusion zum ^{12}B erforderlich ist. Aus der Poisson-Verteilung erhält man das Kugelvolumen, das gerade einen H_2^* -Cluster enthält, über $\lambda=1$ bei einem Radius $R=9,7\text{\AA}$. Daraus folgt ein effektiver Abstand des ^{12}B zum Cluster-Schwerpunkt $\bar{R}_{eff}\approx 6,1\text{\AA}$. Über die Ausdehnung des Clusters über ca. 6-8Å können so mittlere minimale Abstände zum nächst benachbarten H des H_2^* -Clusters von ca. 3-4Å abgeschätzt werden. Für die verbleibende Si-H-Dichte folgen analog effektive mittlere Abstände von $\bar{R}_{eff}\approx 3,5\text{\AA}$. Die sich daraus ergebenden Dipol-Dipol-Linienverbreiterungen liefern der Messung vergleichbare Werte.

Die Vermutung, daß keine direkten ^{12}B -H-Paare beobachtet werden, behält auch im Falle der bei 550°C (1h) ausgeheizten a-Si:H-Probe D86/550 ihre Gültigkeit. Die Infrarot-Messungen weisen zwar nur einen verbleibenden H-Gehalt von 1,1% nach, dabei werden jedoch nur H-Atome in Si-H-Konfiguration detektiert. Bei vollständiger Zufallsverteilung des H würde man somit β -NMR-Linienbreiten unterhalb der HF-Verbreiterung finden, dies ist nicht konform mit der Beobachtung, die Verbreiterungen von rund 600Hz nachweist. Asano und Stutzmann (1990) sehen in gasphasen-B-dotiertem a-Si:H (2 vol% B_2H_6 in SiH_4) einen Rückgang der Si-H-Dichte um 50% bei Ausheizen bei 220°C (100h). Damit verbunden ist aber nur eine H-Effusion aus der Probe von ca. 10%, der Rest verbleibt als H_2 in der Probe, und ist dort immobil bis ca. 400°C. Bei einem Effusionsexperiment, bei dem die Probe von RT bis 800°C in 40 min hochgeheizt wurde, findet oberhalb 550°C noch die Effusion von ca. 40% des ursprünglichen H-Gehaltes statt. Cull et al. (1997) finden in nicht ausgeheiztem a-Si:H sogar bis über 30% des H-Gehaltes in Form von isoliertem H_2 , das sie auf gestörten Tetraederplätzen vermuten.

Da der H_2 -Gehalt in den IR-Messungen nicht erfaßt wird, müssen diese Werte vermutlich korrigiert werden. Verbliebe innerhalb der Probe entsprechend den

Messungen von Asano und Stutzmann nur ein H_2 -Gehalt von ca. 30-40% des Anfangsgehalts von 7%, so würde sich bei vollständig zufälliger Si-H und H_2 -Verteilung ein effektiver mittlerer Abstand des ^{12}B zum nächsten H oder H_2 von $\bar{R}_{\text{eff}} \approx 4.4 \text{ \AA}$ einstellen. Zusammen mit der Tatsache, daß bei Dipol-Dipol-WW des B mit H_2 die Verbreiterung durch zwei eng benachbarte H-Kerne berücksichtigt werden muß, führt dies auf Linienbreiten von ca. 500Hz, was sich sehr gut mit der Beobachtung deckt.

Fuhs (1992) weist darauf hin, daß in PECVD-gewachsenen *a*-Si:H-Filmen eine Struktur aus amorphen Körnern und Korngrenzen zwischen diesen Körnern beobachtet wird. Der Wasserstoff in Si-H-Konfiguration wird dabei fast vollständig in den Korngrenzen eingebaut. Nach Cull et al. kann man allerdings auch in den amorphen Körnern einen hohen H_2 -Gehalt erhalten, so daß für die Interpretation der β -NMR-Doppelquantenlinienbreiten der bevorzugte Einbau des ^{12}B in den Korngrenzen nicht angenommen werden muß.

Fedders und Drabold (1997) finden die 4fach-Koordinierung des B als energetisch bevorzugt gegenüber 3fach koordiniertem B. Bei diesen Rechnungen sind in modellierten intrinsischen *a*-Si:H-Superzellen Si-Atome durch B-Atome ersetzt werden, anschließend wurde die Struktur relaxiert. (Die Modellierung durch Ersetzung sollte einen tatsächlich stattgefundenen Ersetzungsstoß am Ende eines Implantationsprozesses oder einen Kick-out-Prozess recht gut beschreiben.) Nach diesen Rechnungen passiviert sowohl die aus dem c-Si bekannte Konfiguration $\text{B}_{\text{subst}}\text{-H-Si}$, als auch eine $\text{B}_{\text{subst}}\text{-Si-H-Si}$ -Konfiguration, mit dem H auf der BC-Position am nächsten und übernächsten Nachbarn des B. Fedders und Drabold vermuten, daß diese Konfigurationen die NMR-Daten von Boyce und Ready (1988) erklären könnten, und damit automatisch die niedrigen Dotiereffizienten nach sich ziehen würden. Aus den DQ-Linienbreiten der β -NMR-Daten folgt nach Kap. 7.3.1.1, daß der $\text{B}_{\text{subst}}\text{-H-Si}$ -Komplex nach der Implantation nicht beobachtet wird. Der $\text{B}_{\text{subst}}\text{-Si-H-Si}$ -Komplex (Kap. 7.3.1.2.) hingegen ist denkbar. Da die β -NMR-Daten jedoch für diese 4fach koordinierte $\text{B}_{\text{subst}}\text{-Si-H-Si}$ -Konfiguration sehr viel geringe QKK als die B-Konfigurationen aufweisen, die Boyce und Ready finden, kann dieser passivierende Komplex dort nicht aufgetreten sein. Damit bleibt der Schluß von Boyce und Ready, daß das B in ihren Messungen 3fach koordiniert auftritt, weiterhin plausibel. Die dortigen niedrigen Dotiereffizienzen können also nicht ausschließlich auf H-Passivierung zurückgeführt werden.

Durch die Art des Einbringens der Dotieratome ergibt sich damit für Gasphasendotierung nach den NMR-Daten eine bevorzugte 3fach Koordinierung des B und relevante direkte B-H-Paarung. Bei Einbringen des B durch Implantation bei niedrigen Dosen findet man jedoch 4fach Koordinierung mit möglicherweise rein zufälliger B-H-Korrelation. (Hierbei ist zu beachten, daß Konfigurationen, die sich nicht innerhalb der Lebensdauer des ^{12}B bilden können, mit der β -NMR nicht beobachtet werden können.) Nicht ausgeschlossen werden kann jedoch, daß durch eine B-Si-H-Si-Konfiguration auch bei der Implantation schon weitgehende Passivierung auftritt. Zu erwarten ist jedoch auch bei der β -NMR in jedem Fall eine zusätzliche Kompensation durch Strahlenschaden-induzierte Defekte, wie sie Müller und LeComber (1981) beobachten. Die von Kalbitzer et al. (1980) gezeigte gegenüber der Gasphasendotierung deutlich verringerte Dotiereffizienz bei Implantation ist vermutlich auf strahlenschadenbedingte nachfolgende Konfigurationsänderungen eines ursprünglich 4fach koordiniert eingebauten B zurückzuführen. Das ist ein Effekt, der bei den kurzen ^{12}B -Lebensdauern und extrem niedrigen Implantationsdosen der β -NMR nicht zu beobachten ist.

8. Defektmodelle des ^{12}B in $\mu\text{c-Si:H}$ nach Implantation

8.1. Ursachen für das Auftreten der QKK-Verteilungen

8.1.1. Verspannte Kristallite

Die Breite der QKK-Verteilung nimmt von $\sigma=185\text{kHz}$ für die Probe D24, bis $\sigma=65\text{kHz}$ für die Probe D86/700 ab. Ist das Auftreten der EFG durch Verspannungen verursacht, so macht diese Abnahme Sinn, falls die auftretenden Verspannungen mit der Kristallitgröße korrelieren. Für die Probe D24 bestimmt man nach Kap. 4. mittlere Kristallitgrößen von 8nm, für die Probe D86/700 mittlere Kristallitgrößen von 44nm. Da größere Kristallite Verspannungen leichter ausgleichen können, würde die Beobachtung der QKK-Verteilungen damit erklärt werden können.

Die Abb. 5.18. zeigt im Vergleich der QKK-Verteilungen in der Probe D22 und den amorphen Si-Proben, daß die auftretenden QKK denselben Bereich überdecken. Aus der Diskussion der a-Si-Spektren (Kap. 7.4.) folgt, daß die ^{12}B -Kerne im wesentlichen auf 4fach-koordinierten substitutionellen Plätzen nachgewiesen werden, mit einer aus der amorphen Struktur resultierenden starken Verzerrung der ungestört kubischen Si-Umgebung. Die Annahme einer Verspannung als Ursache für das Auftreten der breiten $\mu\text{c-Si:H}$ -Spektren, würde bedeuten, daß ein sehr großer Anteil der Kristallite dazu vergleichbare Verzerrungen aufweisen muß. Das kann aber aus den Raman-Spektren (s. Kap. 4.2.) ausgeschlossen werden. Weiterhin werden in HRTEM-Aufnahmen keine derart verspannten Kristallite beobachtet (s. z.B. in Finger et al., 1994).

Eine Verspannung der Kristallite als Ursache der EFG am ^{12}B -Kernort kann also ausgeschlossen werden.

8.1.2. Einfang an Verunreinigungen

Mittels ERDA wurde ein hoher Verunreinigungsgrad der Proben nachgewiesen (Kap. 4.2.3.). Neben einem sehr hohen H-Gehalt, der als Ursache der EFG aber

wegen der fehlenden Dipol-Dipol-Verbreiterung der DQ-Übergänge, die bei einer B-H-Paarbildung zu beobachten wäre, ausscheidet, findet sich ein O-Gehalt von ca. 1at% und ein C-Gehalt von ca. 0,5 at% in den $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben D22, D24 und in der a-Si:H -Probe D86. (Der C- und O-Gehalt wird in der D22- und D86-Probe nach Ausheizen - und gleichzeitiger Kristallisation der D86 - bei 700°C als unverändert angenommen.) N konnte in den Proben nicht nachgewiesen werden, die Nachweisgrenze liegt allerdings mit ca. 0,2 at% noch sehr hoch.

Nach Kimerling et al. (1989) ist mit e^- -Bestrahlung erzeugtes B_i in c-Si bis ca. 270K stabil, danach bilden sich sowohl B_iO_i -Paare, als auch B_iC_s -Paare. Die B_iO_i -Paare zerfallen wiederum zugunsten weiterer B_iC_s -Paare bei ca. 420K. Diese Temperaturen gelten für Ausheilzeiten von 20min. Aus den β -NMR-Daten ist bekannt, daß das B_i eine Aktivierungsenergie von 0,49eV für die Reorientierung aufweist (Frank, 1994). Die Umrechnung der Übergangstemperatur für $B_i \rightarrow B_iO_i$ und $B_i \rightarrow B_iC_s$ aus dem 20min-Ausheilfenster in die β -Lebensdauer des ^{12}B von 30ms ergibt, daß die Übergänge erst bei ca. 545K von der β -NMR beobachtet werden sollten.

Der Zerfall des B_iO_i bei 420K in 20min korrespondiert damit mit einer Bindungsenergie von ca. 1,34eV. Im β -NMR-Zeitfenster wäre dieser Zerfall folglich bei 590K nachzuweisen. Kimerling et al. beobachten weiterhin eine Verschiebung zu höheren Ausheiltemperaturen mit zunehmendem O-Gehalt (bis 470K bei Zunahme von $[O_i] < 8 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ bis $[O_i] = 1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$), so daß der Zerfall bis zu der höchsten mit der β -NMR gemessenen Temperatur bei 500K nicht auftreten sollte.

Ein O-Gehalt von $1 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ tritt als typischer Wert in nach dem Czochralski-Verfahren gezogenen Si-Proben auf. Bis zu diesem O-Gehalt wurde mit der β -NMR noch keinerlei Wechselwirkung des ^{12}B mit O beobachtet.

In der Probe D22 wird über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 50-500K keine Änderung des Spektrums beobachtet. Die diskutierte Paarbildung sollte in den β -NMR-Spektren durch definierte EFG und damit eindeutige QKK nachweisbar sein. Grundsätzlich ist denkbar, daß sich aufgrund des hohen O- und C-Gehaltes sofort nach der Implantation die stabilen B_iO_i - und B_iC_s -Paare bilden. Die Beobachtung, daß die Spektren von 50-500K keinerlei Änderung aufweisen, wäre dann aufgrund der hohen Zerfallstemperatur plausibel. Allerdings sollten in den Proben D22, D24 und D86/700 aufgrund der vergleichbaren O- und C-Gehalte dann Spektren ähnlicher Breite gemessen werden.

Der in Si interstitiell auftretende Sauerstoff hat nach Bender und Vanhellemont

(1994) bei 700°C einen Diffusionskoeffizienten von $D=1\cdot 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{s}$, so daß das Ausheizen der D22-Probe für 1h auf eine Diffusionslänge von ca. 60nm führt. Daraus sollte ein Einfang des O_i in den Korngrenzen oder die Bildung von Präzipitaten in den Kristalliten resultieren, was wiederum eine Veränderung der β -NMR-Spektren zur Folge hätte, falls Paarbildung in der nicht ausgeheizten Probe für das Auftreten der EFG verantwortlich wäre. Nach Abb. 5.11. wird auch dieses nicht beobachtet. Sollten präparationsbedingt die Verunreinigungen schon in den nicht ausgeheizten Proben als Präzipitate vorliegen, oder in den Korngrenzen angereichert sein, so könnte man bei Einfang des ^{12}B an diesen Verunreinigungen die ^{12}B -Umgebung nicht mehr als kristallinen Bereich bezeichnen. In diesem Fall würde man von einem Einfang direkt in Korngrenzbereichen (vgl. Kap. 8.1.4.) ausgehen.

Nach Ruff (1997) wird in $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben, die in UHV-Reaktoren mittels PECVD hergestellt werden, tiefenabhängig eine starke Zunahme des O-Gehalts mit der Zeit (einige Wochen) nachgewiesen, so daß von einer porösen Struktur der Proben ausgegangen werden muß. Aus den dort beobachteten Größenordnungen kann zumindest geschlossen werden, daß ein relevanter Anteil des O in den mit ERDA untersuchten β -NMR-Proben ebenfalls aus inneren Hohlräumen einer porösen Struktur stammen kann.

Nach diesen Ausführungen kann ein Einfang des ^{12}B an Fremdatomen im Kristalliten ausgeschlossen werden.

8.1.3. Wechselwirkung mit Strahlenschäden

Weißmeyer (1993) hat erstmals gezeigt, daß bei der Implantation von ^{12}B in n-typ c-Si (P-Dotierung: $9\cdot 10^{14}/\text{cm}^3$) bei Temperaturen unterhalb 150K keine ungestörte Larmorlinie der substitutionell eingebauten B-Kerne nachzuweisen ist, sondern diese Linie leicht quadrupolar verbreitert ist. Die dort auftretenden Störungen betragen max. $\Delta\nu=20\text{kHz}$, so daß (wiederum unter dem wahrscheinlichsten Winkel $\theta=90^\circ$) QKK von max. $\pm 55\text{kHz}$ nachzuweisen sind. Diese Werte liegen noch deutlich unterhalb der Halbwertsbreite der QKK-Verteilung in der D86/700-Probe (FWHM $\approx 150\text{kHz}$).

Frank (1994) erklärt das Auftreten dieser Störung durch WW mit aus dem Strahlenschaden generierten Leerstellen V^- , die in der Nähe des ^{12}B -Ortes eingefroren

sind und während der ^{12}B -Lebensdauer bis 150K weitgehend unbeweglich bleiben. Danach wird davon ausgegangen, daß bei allen Temperaturen direkt nach der Implantation 30-35% der ^{12}B -Kerne auf substitutionellen Plätzen zu finden sind. Nimmt man aufgrund des hohen kristallinen Volumenanteils der $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben einen vergleichbaren Anteil substitutioneller ^{12}B -Kerne direkt nach der Implantation an, so würde man auch eine vergleichbare Dynamik des Ausheilens des Strahlenschadens und vergleichbare quadrupolare Störungen erwarten. Nach den in Kap. 5. vorgestellten Messungen findet sich jedoch im Temperaturbereich 50-500K keinerlei Änderung des ^{12}B -Einbauverhaltens bei Implantation in die D22-Probe ($\mu\text{c-Si:H}$, 22nm). Ebenso sollten die auftretenden quadrupolaren Störungen in der D22- und der D86/700-Probe vergleichbare Werte aufweisen, wenn ein in der näheren Nachbarschaft des ^{12}B eingefrorener Strahlenschaden die Ursache der Störung darstellt. Mögliche Strahlenschäden im kristallinen Bereich scheiden somit als maßgebliche Ursache der quadrupolaren Verbreiterung aus.

8.1.4. Einfang in den Korngrenzen

Resultiert die Abnahme der quadrupolaren Störungen aus der Zunahme der Korngröße, bliebe als Erklärung nach Ausschluß einer Verspannung der Kristallite nur ein Einfang der ^{12}B -Kerne in den Korngrenzen direkt nach der Implantation. Je größer die aneinandergrenzenden Kristallite sind, desto einfacher ist es, Misorientierungen durch Relaxation auszugleichen und Korngrenzen mit niedrigerer Energie zu bilden. Dies führt zu einer Facettierung der Korngrenze, bei der die Stufenflächen jeweils Korngrenzentypen mit niedriger Energie sind. (Thibault et al., 1991)

Im Vergleich zu nicht relaxierten Korngrenzen kann man damit für die einzelnen Atome eine geringere Symmetrierniedrigung gegenüber der kubischen kristallinen Umgebung erwarten. Eine Abnahme der mittleren Kristallitgröße würde diese Symmetrierniedrigung daher durch eine Zunahme der quadrupolaren Verschiebung der Resonanzfrequenz gegenüber der bei kubischer Umgebung zu messenden Larmorfrequenz kennzeichnen.

Da bei einer mittleren Kristallitgröße von 22nm (D22) bis 500K keinerlei Änderung des Einbauplatzverhaltens erkennbar ist, müssen die Bindungsenergien der sich dort befindlichen Fallen ca. $\geq 1,1\text{eV}$ betragen.

Die in allen $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben nachgewiesenen breiten quadrupolaren Linienstrukturen haben keine Entsprechung zu aus c-Si bekannten Linien. Da in den Kap. 8.1.1. bis 8.1.3. gestörte ^{12}B -Einbauplätze in kristalliner Umgebung ausgeschlossen werden mußten, bleibt nur die Möglichkeit, daß bei den in den Proben auftretenden Korngrößen und im untersuchten Temperaturbereich die implantierten ^{12}B -Kerne sehr schnell gegen die β -Lebensdauer die kristallinen Bereiche verlassen und die Korngrenzen erreichen, aus denen sie nicht mehr entkommen können.

In den folgenden Kapiteln werden ausgehend von den physikalischen Verhältnissen, die bei der Implantation herrschen, Möglichkeiten diskutiert, die zu dieser Wanderung führen können.

8.2. Ionenimplantation

Die Bestrahlung von Materie mit hochenergetischen Teilchen erzeugt strukturelle Veränderungen im Wirtsgitter. Makroskopisch meßbar ist dieser Strahlenschaden im Falle der Implantation von Fremdatomen in Halbleiter, die dort als Donatoren oder Akzeptoren elektrisch aktiv sein sollen. Die Implantationsschäden erzeugen hochohmige Widerstände in den Bauelementen und nur durch thermische Behandlung kann der Strahlenschaden wieder ausgeheilt werden. Dieser Strahlenschaden kann dabei entlang des gesamten Weges, den das implantierte Atom im Wirtsfestkörper zurücklegt, entstehen, und weiterhin über Sekundäreffekte, ausgelöst durch angestoßene Wirtsatome, in einem mehr oder weniger breiten Bereich um den Implantationspfad herum. Das Fremdatom selber kann dabei in einer relativ ungestörten Umgebung zur Ruhe kommen. Die den Strahlenschaden verursachenden Effekte werden von Ehrhart et al. (1996) ausführlich dargestellt. Die bei technologisch relevanten Implantationsenergien (in Halbleitern: einige keV bis MeV) auftretenden Energieverluste entstehen über elektronische Anregung bei hohen Energien und direkte Kernstöße, die bei niedrigen Energien überwiegen. Der Strahlenschaden resultiert dabei nur aus den strukturellen Veränderungen, die durch nicht spontan ausheilende Versetzungsstöße von Wirtsatomen entstehen.

Es handelt sich um elastische Stöße, so daß der Energieübertrag aus einfacher Stoßkinematik berechnet werden kann. Der maximale Energieübertrag E_{\max} des stoßenden auf ein gestoßenes Teilchen ergibt sich daraus im Falle des ^{12}B auf ein ^{28}Si aus $E_{\max}/E_{\text{B}}=4m_1m_2/(m_1+m_2)^2$ zu $E_{\max}=0,84\cdot E_{\text{B}}$, mit $m_{1,2}$: Masse des stoßenden,

bzw. gestoßenen Teilchens, E_B : Energie des ^{12}B .

Die minimale Energie $E_{d,\min}$, die zur Erzeugung eines stabilen Frenkelpaares durch Versetzungsstoß aufgewendet werden muß, ist dabei erheblich höher als die Energiebarriere, die zur thermischen Bildung von Leerstellen und interstitiellen Wirtsatomen überwunden werden muß. Fahey et al. (1989) geben 12-15eV an, Ehrhart et al. 21eV. Der wahre Wert ist nur schwer zu bestimmen, da er unter anderem in allen Systemen richtungsabhängig ist. Nach Ehrhart et al. erfolgt die Bildung eines Frenkelpaares über eine Ersetzungsstoß-Folge. Das erste angestoßene Atom verdrängt seinen nächsten Nachbarn vom Platz, dieses wiederum den nächsten Nachbarn, und so weiter, bis der letzte gestoßene Kern nicht mehr genügend Energie besitzt, seinerseits einen weiteren Ersetzungsstoß zu machen, und im Zwischengitter liegenbleibt. Diese Stoßfolge kann entlang dicht gepackter Kristallrichtungen leichter propagieren, woraus die Richtungsabhängigkeit folgt. Ein Großteil der auf das erste Atom übertragenen Energie geht während der Stoßfolge in phononische Anregungen der Atome in der Umgebung.

Während diese Art der Stoßfolge in Metallen beobachtet wird, entstehen nach Schilling (1994) im Diamant- und Zinkblendegitter sehr enge Frenkelpaare, da die Stoßsequenz sich nicht sehr gut ausbreiten kann. Ein angestoßenes Atom kann dadurch direkt neben der erzeugten Leerstelle im Zwischengitter zur Ruhe kommen.

Ist die anfänglich übertragene Energie $E \gg E_{d,\min}$ entsteht eine Stoßkaskade, in der viele Frenkelpaare überleben können.

Bei einer ausreichend hohen Energiedichte im geschädigten Volumen bilden sich nach Ehrhart et al. 'heat spikes'. Die Ausbildung der primären Kollisionskaskade dauert ca. die ersten 0,3ps, in dem Zeitraum 0,3-3ps bildet sich der heat spike aus. Die Atome innerhalb der Kaskade werden zu heftigen Schwingungen angeregt, so daß die Temperatur die Schmelztemperatur weit überschreiten kann. Aus diesem quasiflüssigen Kernbereich werden interstitielle Atome emittiert und es breitet sich eine Schockfront aus. Nach 3ps kühlt der flüssige Kern wieder ab und erreicht nach 10ps die Umgebungstemperatur. Die Kristallstruktur muß sich dabei mit ungefähr Schallgeschwindigkeit epitaktisch wieder rekonstruieren. Dieses epitaktische Wachstum mit derart hoher Geschwindigkeit kann nur bei einfachen Kristallstrukturen erreicht werden (fcc- und bcc-Metalle). In Halbleitern findet man nach einem heat spike eine hoch ungeordnete eingefrorene amorphe Phase.

Oberhalb einer Schwellenergie $E > E_{sc}$ des ersten stoßenden Teilchens wird die

Strecke, die das Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt, größer als die mittlere Abmessung individueller Stoßkaskaden, so daß es zur Bildung von getrennten Subkaskaden kommt. Ein heat spike kann sich dann nur ausbilden, wenn sich innerhalb einer Subkaskade genügend Atome befinden, um eine flüssige Phase mit klarer Abgrenzung zur Umgebung auszubilden. Für das leichte Si ist diese Schwellenergie $E_{sc} < 1\text{keV}$. Das spike-Konzept ist daher erst bei Schwerionenbeschuß anwendbar, wenn man eine ausreichend hohe Energiedeposition auf sehr kurzen Strecken erreicht, so daß heat spikes entstehen. Davies (1992) gibt hierzu als kritischen Wert der Energiedichte $\theta_0 = 1\text{-}5\text{eV}$ pro Atom innerhalb eines Kaskadenvolumens an. Für ^{12}B in Si errechnet man aus den dortigen Angaben für Energien $E \leq 1,8\text{keV}$ einen Betrag $\theta_0 = 0,3\text{eV}$.

Das Verhältnis der Energieverluste durch elektronische Anregung und Kernstöße geben Mayer et al. (1970) an. Bei der Implantation von B in Si haben diese Verluste bei B-Energien von 17keV den gleichen Wert von jeweils ca. $86\text{keV}/\mu\text{m}$. Die elektronische Abbremsung geht bis fast 3MeV linear mit der Wurzel der Energie. Die Abbremsung durch Stöße wird bei hohen Energien vernachlässigbar, erreicht jedoch bei ca. 3keV ein Maximum und beträgt dort $dE/dR_N \approx 123\text{keV}/\mu\text{m}$.

Das elektronische Bremsvermögen in $(\text{keV}/\mu\text{m})$ kann danach für das ^{12}B bei den Implantationsenergien, die im $\beta\text{-NMR}$ -Experiment auftreten ($0\text{-}500\text{keV}$) aus $dE/dR_E = 0,2 \cdot 33,1 \cdot (E_0/0,11)^{1/2}$, mit $E_0 =$ momentane Energie des ^{12}B in keV, berechnet werden.

Aus der Summe der elektronischen und Kernstoß-Abbremsung geben Mayer et al. die totale Reichweite eines Ions mit definierter Restenergie an. (Diese Reichweiten sind für amorphe Targets berechnet, in Einkristallen können durch Channeling-Effekte erheblich größere Eindringtiefen erzielt werden, s. Kap. 8.4.) Davon unterschieden wird die projizierte Reichweite in Richtung der ursprünglichen Bewegungsrichtung des Ions. Durch Streuung an Gitteratomen ist die projizierte Reichweite für B in Si bei Energien $\leq 20\text{keV}$ um einen Faktor $\leq 0,57$ geringer als die insgesamt zurückgelegte Strecke. In Tab. 8.1. sind die einzelnen Beiträge der Energieverluste und die daraus resultierenden Reichweiten für Energien von $1\text{-}5\text{keV}$ aufgelistet. Die dort ebenfalls angegebene Zahl der Primär- und Sekundärversetzungsstöße N_d kann nach $N_d = \xi \cdot \nu(E)/2E_d$ berechnet werden, mit $\nu(E) =$ Anteil der Energieverluste durch Kernstöße, $E_d =$ Versetzungsenergie. $\xi = 0,8$ ist ein Vorfaktor der von der Form des Streupotentials abhängt. Für E_d ist hier 15eV gesetzt worden.

Nicht aus jedem Versetzungsstoß resultiert allerdings ein stabiles Frenkelpaar, da die meisten erzeugten Zwischengitteratome und Leerstellen spontan rekombinieren. Nach Ehrhart et al. (1996) kann man die typische Effizienz für die Produktion überlebender Frenkelpaare mit 10-20% abschätzen.

$E_0(^{12}\text{B}) / \text{keV}$	1	2	3	4	5
$dE/dR_E _{E_0} / (\text{eV/nm})$	20	28	35	40	45
$dE/dR_N _{E_0} / (\text{eV/nm})$	108	120	123	120	118
$dE/dR_{\Sigma E+N} / (\text{eV/nm})$	128	148	168	160	163
tot. Reichweite / nm	10	17	22	28	36
proj. Reichweite / nm	6	10	13	16	20
N_d : Versetzungsstöße	21	42	63	84	104

Tab. 8.1: Die Anteile des Energieverlustes durch elektronische Anregung und durch Kernstöße bei der Implantation von ^{12}B in Si für Energien von 1-5keV, und die daraus resultierenden Reichweiten. Bei der Berechnung der Zahl der Versetzungsstöße N_d ist $E_d=15\text{eV}$ angenommen worden.

Bei der Implantation von ^{12}B in $\mu\text{c-Si:H}$ ist nun von Interesse, wieviel Energie und welcher Strahlenschaden in dem Kristalliten deponiert wird, in dem das ^{12}B -Ion letztlich zur Ruhe kommt. Aus den projizierten Reichweiten aus Tab. 8.1. ergibt sich, daß in der $\mu\text{c-Si:H}$ -Probe D22 (mittlerer Kristallitdurchmesser 22nm) im letzten Kristalliten im Mittel ca. 2,5 keV deponiert werden. In der rekristallisierten a-Si:H-Probe D86/700 (mittlerer Kristallitdurchmesser 44nm) ergibt sich der doppelte Wert von ca. 5keV.

8.3. Thermisch erhöhte Zwischengitter-Diffusivität

Die im Kristalliten deponierte Energie wird nur zu einem geringen Anteil in der potentiellen Energie der erzeugten Frenkelpaare gespeichert. Der Großteil geht in phononische Anregungen und führt somit zu einer vorübergehenden Aufheizung des Kaskadenvolumens und der näheren Umgebung.

Die Stärke der Aufheizung und die sich daraus ergebende erhöhte Diffusivität der

bekannten B_i -Diffusion werden im folgenden abgeschätzt. Ist dieser Effekt genügend ausgeprägt, daß die ^{12}B -Kerne über die B_i -Diffusion während ihrer Lebensdauer die Korngrenzen erreichen, wäre die Annahme eines Einfangs des ^{12}B in dort befindlichen Fallen plausibel begründbar.

Für die Abschätzung der Aufheizung wird die spezifische Wärmekapazität von Si nach Kittel (1991) und Landolt, Börnstein (1984) zugrundegelegt. Bei 50K ergibt sich danach ein Wert $c_p=2,1\cdot 10^{-5}\text{eV/Atom}\cdot\text{K}$ mit steilem Anstieg bis ca. 300K zu $c_p=2\cdot 10^{-4}\text{eV/Atom}\cdot\text{K}$ und flacherem Anstieg bei höheren Temperaturen. Bei 1373K findet man $c_p=2,8\cdot 10^{-4}\text{eV/Atom}\cdot\text{K}$.

Die tiefste Temperatur bei der ^{12}B -Kerne in $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben implantiert wurden, betrug $T=50\text{K}$ im Falle der Probe D22 (mittlere Kristallitgröße 22nm). Wie gezeigt, führt eine Erhöhung der Implantationstemperatur nicht zu einer Änderung des gemessenen Spektrums, so daß davon ausgegangen werden muß, daß alle auftretenden Effekte, die die ^{12}B -Kerne in die Korngrenzen treiben, schon bei 50K wirksam sind.

Über die angegebenen spezifischen Wärmekapazitäten $c_p(T)$ ist mit einer Temperaturerhöhung dT der Energiegewinn $\Delta E=\int c_p(T)dT$ verbunden. Eine Temperaturerhöhung von 50 auf 300K entspricht damit einem Energiegewinn von $\Delta E\approx 3,2\cdot 10^{-2}\text{eV}/(\text{Si-Atom})$ im betrachteten Probenvolumen. Bei einer gesamten Energiedeposition von 2,5keV würde diese Temperaturerhöhung also in einem Kristalliten mit Durchmesser $\approx 14\text{nm}$ (entsprechend $7,8\cdot 10^4$ Atome) beobachtet werden, sofern dieser gegen seine Umgebung thermisch isoliert wäre.

Auf die gleiche Weise berechnet man eine Temperaturerhöhung in einem Kristalliten mit Durchmesser 22nm (entsprechend $2,7\cdot 10^5$ Atome). Bei thermischer Isolierung führt die mittlere deponierte Energie von 2,5keV auf einen Energiegewinn $\Delta E\approx 9,2\cdot 10^{-3}\text{eV/Atom}$ und damit auf eine Endtemperatur $T_E=175\text{K}$.

Bei dieser Temperatur sind die B_i -Atome innerhalb ihrer Lebensdauer nicht beweglich.

Nach den Ausführungen über die Effekte der Kaskadenbildung bei der Ionenimplantation (Kap. 8.2.) kann bei der Implantation von B in Si eine Schwellenergie von ca. 1keV angegeben werden, oberhalb derer ein angestoßenes Teilchen die Kaskade verläßt, in der es freigesetzt wurde, und eine entfernte Subkaskade erzeugt. Überträgt man diesen Wert auch auf das ^{12}B , so verläßt das ^{12}B eine angestoßene Kaskade, wenn seine Restenergie über dieser Schwelle liegt. Die Kaskade in der das ^{12}B also letztlich abgestoppt wird, würde demnach nur ca. 1keV

an insgesamt deponierter Energie enthalten. Nach Davies (1992) beträgt die Energiedichte innerhalb einer Subkaskade ca. $\theta_0 \approx 0,3 \text{ eV/Atom}$, so daß die Subkaskade bei Deposition von 1 keV ca. $3,3 \cdot 10^3$ Atome enthält, das entspricht bei einem Kugelvolumen einem Durchmesser von ca. 5 nm . Aus dem angegebenen Energieeintrag berechnet man für dieses Volumen bei einer Anfangstemperatur von 50 K eine Endtemperatur $T_E \approx 1400 \text{ K}$.

Da es nicht zu Spike-Bildung kommt, darf die Temperatur nicht über dem Schmelzpunkt ($T_S = 1690 \text{ K}$) liegen. Die Annahme, daß die Temperatur von 1400 K sich sofort nach Abschluß des Implantationsvorgangs über das Kaskadenvolumen einstellt, ist danach gerechtfertigt.

Unter Annahme sphärischer Kristallite mit 22 nm Durchmesser werden 50% der Kerne innerhalb einer inneren Kugel mit Durchmesser $17,5 \text{ nm}$ zur Ruhe kommen, wenn die Wahrscheinlichkeit, das abgestoppte ^{12}B zu enthalten, für alle Volumenelemente gleich groß ist. Für einen Kern auf der Oberfläche dieser inneren Kugel ist der Abstand zur Korngrenze also $\approx 2,5 \text{ nm}$. Kommt das ^{12}B im Mittelpunkt der (kugelförmig angenommenen) letzten Kaskade zur Ruhe (bei niedrigen Energieüberträgen tritt häufig Rückstreuung des stoßenden Teilchens auf), so würde diese Kaskade daher gerade an die Korngrenze stoßen (vgl. Skizze Abb. 8.1.).

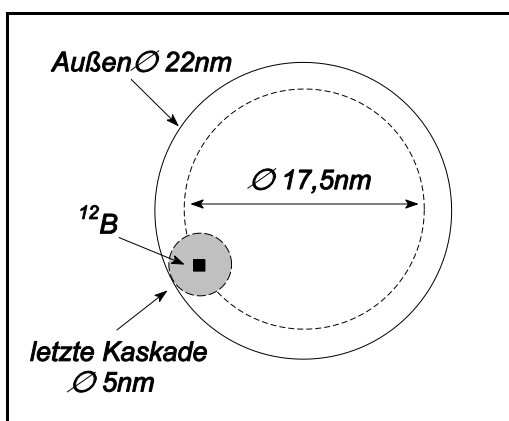


Abb. 8.1.:

Bei einem sphärischen Kristalliten mit 22 nm Durchmesser befindet sich 50% des Kristallitvolumens innerhalb der inneren Kugel mit $17,5 \text{ nm}$ Durchmesser. Die Kaskade eines auf dieser Grenze zur Ruhe gekommenen ^{12}B berührt gerade die Korngrenze.

In einer Random-Walk Bewegung würde ein ^{12}B , das aus dieser Startposition die Korngrenze erreicht, ca. 100 Sprünge für die Strecke von 10 nächste-Nachbar-Abständen benötigen.

Die Messungen der B_i -Diffusionsparameter in kristallinem Si ($9 \cdot 10^{14} / \text{cm}^3$ P-dotiert) ergeben nach Füllgrabe (1998) eine Aktivierungsenergie der Diffusion von

$E_A=0,55\text{eV}$ bei einem Vorfaktor von $\nu_0=2,63\cdot 10^{13}/\text{s}$. Wird zusätzlich die quadrupolare Relaxation durch die Bewegung über die vier in Hinsicht auf die Quadrupol-WW nicht äquivalenten Plätze berücksichtigt, berechnet man eine Aktivierungsenergie $E_A=0,45\text{eV}$ mit Vorfaktor $\nu_0=1,51\cdot 10^{11}/\text{s}$. In diesen Messungen sind die Daten von Frank (1994) noch einmal mit deutlich verbesserter Statistik reproduziert worden, allerdings mit einem Temperaturfehler von $\pm 5\text{K}$, da bei laufender Temperatur gemessen wurde.

Mit diesen Parametern bestimmt man eine B_i -Sprungrate von $\nu=3,6\cdot 10^9/\text{s}$ ($E_A=0,45\text{eV}$), bzw. $\nu=2,7\cdot 10^{11}/\text{s}$ ($E_A=0,55\text{eV}$) mit den jeweiligen Vorfaktoren bei $T=1400\text{K}$. Das bedeutet für den ersten Fall, daß für 100 Sprünge eine Zeit von $t=2,8\cdot 10^4\text{ps}$ benötigt wird, im zweiten Fall $t=380\text{ps}$. Die zuvor von Frank ermittelten Daten ergeben bei $T=1400\text{K}$ Sprungraten, die zwischen diesen beiden Werten liegen.

Um 100 Sprünge bei konstanter Proben temperatur in der β -Lebensdauer zu absolvieren, ist eine Temperatur $T\approx 300\text{K}$ erforderlich. Kühlt das Kaskadenvolumen also nur auf Raumtemperatur ab, bestände prinzipiell für einen Großteil der ^{12}B -Kerne die Möglichkeit die Korngrenze zu erreichen.

Typische Abkühlzeiten, bis die Umgebungstemperatur erreicht wird, geben Ehrhart et al. (1996) mit $t=10\text{ps}$ nach heat-spikes an. Geht die Abkühlung des aufgeheizten Kaskadenvolumens im Falle der B-Implantation in Si mit ähnlicher Geschwindigkeit, so besteht keine Möglichkeit, daß das ^{12}B bei einer Proben temperatur von $T=50\text{K}$ aus der oben betrachteten Startposition die Korngrenze erreichen kann. Selbst bei einer stark verzögerten Abkühlung, bei der sich etwa die Kaskadentemperatur alle 100ps halbiert, könnten höchstens ≈ 25 Sprünge beobachtet werden, bevor die Bewegung des ^{12}B einfriert.

Vergleichbare Werte ergeben sich bei Implantation in die Probe D86/700 (rekristallisiert amorph, mittlere Korndurchmesser 44nm). Bei einem sphärischen Kristalliten befinden sich 50% des Kristallitvolumens innerhalb einer Kugel mit Durchmesser 35nm. Ein Kern auf der Oberfläche dieser inneren Kugel hat somit einen Abstand von 4,5nm zur Korngrenze. Setzt man analog zur Abb. 8.1. eine sphärische Kaskade an, die das ^{12}B im Mittelpunkt enthält, und gerade die Korngrenze berührt, so enthält dieser Volumenbereich mit 9nm Durchmesser ($=1,8\cdot 10^4$ Atome) eine zusätzliche Energiedichte von 0,27eV/Atom, für den Fall, daß die oben abgeschätzte mittlere Energie von 5keV vollständig dort deponiert wird. Die

tiefste Implantationstemperatur betrug 300K, damit ergibt sich mit diesem Energieeintrag eine homogene Temperatur über dieses Volumen von wiederum 1400K. Für einen random-walk sind jetzt bei einer Strecke von ≈ 20 nächste-Nachbar Abständen 400 Sprünge erforderlich, d.h. damit der ^{12}B -Kern die Korngrenze von seiner Startposition erreichen kann, muß die Temperatur mindestens $1,5 \cdot 10^3$ ps aufrechterhalten werden. Aus der oben gegebenen Abschätzung der Abkühlzeiten ist diese Annahme nicht realistisch. Die Sprungraten bei 300K alleine reichen bei den großen Kristalliten nicht aus, um nahezu 100% der Kerne die Möglichkeit zu geben, die Korngrenzen zu erreichen. Weiterhin überschätzt die Annahme, daß 5keV im angegebenen Volumen deponiert werden, vermutlich die realen Verhältnisse. Aus Tab. 8.1. ergeben sich für 5keV- ^{12}B -Kerne projizierte Reichweiten von 20nm, so daß für einen Kern in der angegebenen Startposition das aufgeheizte Volumen in Korngrenznähe sicherlich zu groß geschätzt wurde, da sich vielmehr, wie in Abb. 8.1. angenommen, Subkaskaden mit einem maximalen Durchmesser von 5nm bilden sollten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine beschleunigte Diffusion durch vorübergehende Aufheizung der direkten ^{12}B -Umgebung nicht ausreicht, um die Beobachtung, daß praktisch alle ^{12}B -Kerne bei allen untersuchten Implantationstemperaturen in die Korngrenzen gelangen, zu erklären.

8.4. Gitterführungs-Effekte

Die im vorhergehenden Kapitel dargestellte Theorie der Abbremsung von Ionen in Festkörpern und die daraus resultierenden Reichweiten und Strahlenschäden ist für amorphe Targets abgeleitet worden. In kristallinen Festkörpern gibt es jedoch durch die Kristallachsen und -ebenen Vorzugsrichtungen, auf denen sich ein hochenergetisches Teilchen mit nur geringen Energieverlusten über weite Strecken fortbewegen kann. Entlang niedrig indizierter Richtungen im Diamantgitter (z.B. $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) öffnen sich Kanäle, so daß es bei einer Bewegung innerhalb eines dieser Kanäle zu keinerlei Kernstößen kommt, und die Abbremsung ausschließlich elektronisch erfolgt (Gitterführung). Damit ein Teilchen in einen offenen Kanal eindringen kann und anschließend von den Kristallatomen, die diesen Kanal bilden, geführt wird, darf seine Bewegungsrichtung nur um einen

maximalen Winkel ψ von der Kanalrichtung abweichen. Bei Erhöhung dieser Fehlorientierung wird die Reichweite der Ionen im Kristall drastisch reduziert. Dieser kritische Winkel ergibt sich nach Lindhard (1965) aus der minimalen Annäherung des implantierten Ions an das abstoßende Potential der als Kontinuum angenommenen Atomkette. Dazu werden die Geschwindigkeitskomponenten des Ions senkrecht und parallel zur Kanalrichtung betrachtet. Nach Ryssel und Ruge (1978) ergibt sich daraus für Ionen im üblichen Energiebereich bei Implantation, daß dieser kritische Winkel für einen fest gewählten Kanal über $\psi \propto E^{-1/4}$ von der Anfangsenergie E abhängt. Für B in Si errechnet man danach die in Tab. 8.2. angegebenen kritischen Winkel. Zum Vergleich sind dort auch die Zahlen für die Implantation von 10keV P-Ionen in Si angegeben: für diese kritischen Winkel, zeigen Yu et al. (1991), daß die Überschreitung des Wertes in einer Richtung dazu führt, daß das Ion von einem benachbarten Kanal eingefangen wird. Unterhalb 10keV findet im Falle des P in Si also grundsätzlich Gitterführung statt. Der Vergleich zum Phosphor zeigt, daß Bor bei Energien $\leq 5\text{keV}$ ebenfalls grundsätzlich in offene Kanäle gestreut wird.

Ion	Energie/keV	kritischer Winkel $\psi/^\circ$ in Kanalrichtung		
		$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
Bor	1	8,5	12,5	9,4
"	5	5,7	8,4	6,3
Phosphor	10	5,8	7,5	6,5

Tab. 8.2. Kritische Winkel für Gitterführung für B und P in Si

Bei Experimenten mit hohen Ionendosen (oberhalb $10^{14}/\text{cm}^2$) ist der Gitterführungseffekt zunehmend weniger ausgeprägt, da die vorangegangene Schädigung des Kristallgitters nachfolgenden Ionen die Möglichkeit nimmt, über weite Strecken in einem Kanal geführt zu werden. Im β -NMR-Experiment sind die akkumulierten Dosen, die eine Probe über die Zeitdauer der gesamten Untersuchung maximal erhalten kann $\leq 10^{11}/\text{cm}^2$. Das bedeutet, daß der mittlere Abstand der Ionenpfade beim Auftreffen auf die Probenoberfläche $\geq 300\text{\AA}$ beträgt. Bei einer mittleren Kristallitgröße von 22nm ($\mu\text{c-Si:H}$ -Probe D22) liegt somit nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit vor, daß ein Kristallit durch zwei unabhängige Im-

plantationsvorgänge geschädigt wird, oder, daß der Kristallit, in dem (oder an dessen Korngrenze) das ^{12}B zur Ruhe kommt, bereits vorgeschädigt ist.

Die bei Implantation in kristalline Festkörper zu beobachtenden stark erhöhten Eindringtiefen gegenüber amorphen Proben, spielen bei der Implantation in $\mu\text{-Si:H}$ allerdings keine Rolle. Die hohen Reichweiten können nur erzielt werden, wenn hochenergetische Ionen geführt werden. In $\mu\text{-Si:H}$ findet aber für hochenergetische Ionen nach Verlassen eines Kristalliten mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Streuung an den Gitteratomen des anders orientierten Nachbarkristalliten statt. Der Gitterführungseffekt wird erst dann effizient, wenn das Ion beim Verlassen eines Kristalliten langsam genug ist, daß es im benachbarten Kristalliten sofort wieder auf einen Kanal gezwungen wird. Bei einer Restenergie von $\leq 5\text{keV}$ findet man nach Tab. 8.2. dann einen so ausgeprägten Gitterführungseffekt, daß die totalen und projizierten Reichweiten aus Tab. 8.1. weit überschritten werden können.

Typische Bor-Konzentrationsprofile zeigen bei Implantation in einer Kanalrichtung in einkristallinem Si bei allen Energien einen sehr scharfen Abfall im Bereich der maximalen Reichweite. Seidel und Larson (1992) berichten von einem Rückgang der B-Konzentration um eine Größenordnung über 50nm.

Ein derartiger Abfall über so kurze Strecken läßt vermuten, daß eine leichte Störung auf den letzten nm zu einem abrupten Abstoppen des Ions führen kann. Nimmt man die letzten 50nm als eine typische "Auslaufstrecke" an, so hat man damit eine Strecke der Größenordnung eines Kristallitdurchmessers. Der Übertritt von einem Kristalliten in den nächsten fände danach bei niedrigen Energien genau dann statt, wenn das Ion beim Verlassen des Kristalliten in einen Kanal des Nachbarkristalliten gestreut wird. Liegen die Kristalliten dagegen derart zueinander ausgerichtet, daß das Ion ein Grenzflächenatom stößt, so könnte es dadurch auf der Stelle abgestoppt oder eventuell auch in die Korngrenze selbst gestreut werden.

Die Korngrenzen stellen in diesem Fall Bereiche mit stark erhöhter Kernstoßwahrscheinlichkeit gegenüber den kristallinen Bereichen dar. Befindet sich das Ion erst einmal im Kristalliten, so bewegt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einem Kanal mit stark verminderter Kernstoßwahrscheinlichkeit.

Aus diesem Modell würde sich somit automatisch eine Anreicherung des ^{12}B in den Korngrenzen des $\mu\text{-Si:H}$ ergeben.

8.5. Diskussion ^{12}B in $\mu\text{c-Si:H}$

Aus den in Kap. 5. dargestellten Meßergebnissen, läßt sich eindeutig ableiten, daß keine ^{12}B -Signale in den $\mu\text{c-Si:H}$ β -NMR-Spektren auftreten, die auf ^{12}B in den B_s - bzw. B_i -Konfigurationen schließen lassen, die aus dem c-Si bekannt sind. Die beobachteten quadrupolaren Störungen beweisen das Vorliegen individueller struktureller Störungen der Umgebung jedes ^{12}B . Nach den Ausführungen über die Ursachen für diese strukturellen Störungen folgt aus Kap. 8.1.1. bis 8.1.4., daß auch bei tiefen Temperaturen alle ^{12}B direkt nach der Implantation in den Korngrenzen nachgewiesen werden. Eine alternative Erklärung könnte sich nur ergeben, wenn auch innerhalb der Kristallite große strukturelle Unordnung herrscht, und so ein Einfang des ^{12}B an diesen Defekten resultiert. Da Verunreinigungen und Strahlenschäden als mögliche Ursachen dieser Unordnung ausscheiden, müßten in den Kristalliten z.B. viele Versetzungen aller Art intrinsisch vorliegen. Über einen derartigen Aufbau der Kristallite ist aus der Literatur nichts bekannt, tatsächlich zeigen z.B. HRTEM-Bilder eine hohe kristalline Ordnung der Kristallite (vgl. Kap. 4.4.). Fraglich wäre weiterhin, inwieweit derartige strukturelle Störungen nicht bereits ebenfalls als Korngrenzen interpretiert werden müßten. Aufgrund der vorliegenden Meßergebnisse muß danach von einem Einfang des ^{12}B in den Korngrenzen ausgegangen werden.

Für den Fall, daß die Wahrscheinlichkeit, das abgestoppte ^{12}B zu enthalten, für alle Volumenelemente gleich groß ist, sollte aufgrund des hohen kristallinen Volumenanteils der $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben das ^{12}B bevorzugt innerhalb eines Kristalliten zur Ruhe kommen. Ein anschließender Einfang aller ^{12}B in den Korngrenzen kann nach Kap. 8.3. unter den gegebenen Meßbedingungen nicht mit den aus dem c-Si bekannten B_i -Diffusionsmechanismen erklärt werden.

Die substitutionelle B-Diffusion in Si hat eine sehr hohe Aktivierungsenergie, und tritt daher erst bei hohen Temperaturen auf (Diffusionskoeffizienten nach Landolt-Börnstein, 1984). Dabei ist die Diffusion von B in Si auf interstitielles Si angewiesen (Frank, 1991). Stark erhöhte Diffusivitäten werden hingegen nach Implantation beobachtet. Nach der Implantation von Dotieratomen in Si ist ein Ausheilen des Strahlenschadens erforderlich. Während dieses Ausheilens weisen die Dotieratome eine anomale kurzzeitig erhöhte Diffusion (abhängig von der Ausheiltemperatur über Sekunden bis einige Stunden) auf (Transient enhanced diffusion,

TED), siehe z.B. Cowern et al. (1990). Diese erhöhte Diffusivität resultiert aus der Wechselwirkung mit Überschuß-Punktdefekten (Si-Zwischengitteratome (Si_i) und Leerstellen) aus dem Strahlenschaden. Die interstitiellen Si-Atome werden von substitutionellen B-Atomen eingefangen, und bilden den mobilen B-Komplex. Ein Überschuß an Si_i führt so zu der beobachteten Erhöhung der B-Diffusivität (s. z.B. Stolk et al., 1995). Der mit der β -NMR identifizierbare B_i -Komplex (Kap. 6.) und dessen Diffusion stellen daher vermutlich den mobilen Komplex aus substitutionellem B und Si_i dar, der auch während der normalen Hochtemperatur-B-Diffusion entsteht. Da die TED auf einen Überschuß an Si_i -Partnern zurückzuführen ist, und nicht auf eine veränderte Kinematik, müßte die TED im Zeitfenster der β -NMR bei 200K eingefroren sein, so daß man in den β -NMR-Spektren bei dieser Temperatur den Übergang vom "kristallinen" Implantationsverhalten des ^{12}B zu "mikrokristallinen" Verhalten mit dem Einfang in den Korngrenzen erwarten würde.

Ein Überschuß an Si_i , wie er zu der TED führt, ist zudem unwahrscheinlich, da bereits sehr viele der erzeugten Si_i ihrerseits in den Korngrenzen eingefangen werden sollten. Die räumliche Verteilung von Ionen und Rückstoßatomen bei Implantation in amorphe Proben läßt sich mit dem Monte-Carlo-Simulationsprogramm TRIM ("Transport of Ions in Matter", Ziegler, 1998) darstellen. Bei Implantation von ^{12}B bei 2,5keV (das ist nach Kap. 8.2. die mittlere deponierte Energie in Kristalliten mit 22nm Durchmesser, bei Annahme, daß das ^{12}B im kristallinen Bereich gestoppt wird) erfüllen die Si_i -Rückstoßatome einigermaßen homogen ein Kugelvolumen von 20nm Durchmesser. Dieses Volumen dürfte in kristallinen Proben durch Gitterführungseffekte noch etwas größer sein. Ein Großteil der Si_i erreicht damit unmittelbar in der Implantationskaskade die Korngrenzen, und steht so als Diffusionsvehikel nicht mehr zur Verfügung.

Der in Kap. 8.4. diskutierte Gitterführungseffekt stellt dagegen einen athermischen Mechanismus zur Verfügung, der automatisch eine Anreicherung in Korngrenzbereichen nach sich zieht. Solange die Dosen derart gering wie im β -NMR-Experiment sind, sind Effekte wie Amorphisierung durch Strahlenschaden oder die Amorphisierung kompensierende Ausheileneffekte bei hohen Implantationstemperaturen vernachlässigbar. Die Feststellung, daß 100% der ^{12}B -Kerne in den Korngrenzen nachgewiesen werden, wäre daher mit diesem Modell verträglich.

Prinzipiell ist B-Dotierung von $\mu\text{c-Si:H}$ möglich, wie z.B. die Experimente von Willeke (1992) bei Gasphasendotierung zeigen. Unklar ist in diesem Zusammen-

hang aber, ob die Niveauabstände zu den Bändern für alle B-Akzeptoren den gleichen scharfen Wert aufweisen. Aus dem Vergleich der QKK-Verteilungen, wie sie nach der ^{12}B -Implantation in $\mu\text{c-Si:H}$ und a-Si:H auftreten (s. Abb. 5.18.), könnte man die Vermutung ableiten, daß auch das in den Korngrenzen im $\mu\text{c-Si:H}$ lokalisierte ^{12}B 4fach koordiniert vorliegt, und damit prinzipiell als Akzeptor elektrisch aktiv sein kann. Durch die Gitterverzerrung, die gleichzeitig die QKK verursacht, läge dann vermutlich eine Verteilung von Niveaus vor.

Die Klärung der Frage, inwieweit eine Implantationsdotierung durch B in $\mu\text{c-Si:H}$ möglich ist, und wie sich die Effizienzen und möglicherweise die Akzeptorniveaus von denen bei Gasphasendotierung unterscheiden, muß zukünftigen Experimenten vorbehalten bleiben.

Anhang 1: Die Energieniveaus bei quadrupolarer Störung

Der in Kap. 3. angegebene Hamilton-Operator in EFG-Koordinaten

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar\vec{B}\vec{I} + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (\text{A1.1})$$

wobei der erste Term den ungestörten Zeeman-Fall und der zweite die Quadrupol-WW (H_Q) beschreibt, transformiert sich nach Abragam (1961) für $\eta=0$, d.h. axial-symmetrische Feldgradienten, mit der Definition

$$I_z = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta \quad (\text{A1.2})$$

von den EFG-Koordinaten XYZ in die Magnetfeldkoordinaten xyz, so daß sich ergibt:

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar BI_z + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[\begin{aligned} &\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)(3I_z^2 - I(I+1)) \\ &+ \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta [I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-) I_z] \\ &+ \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \end{aligned} \right] \quad (\text{A1.3})$$

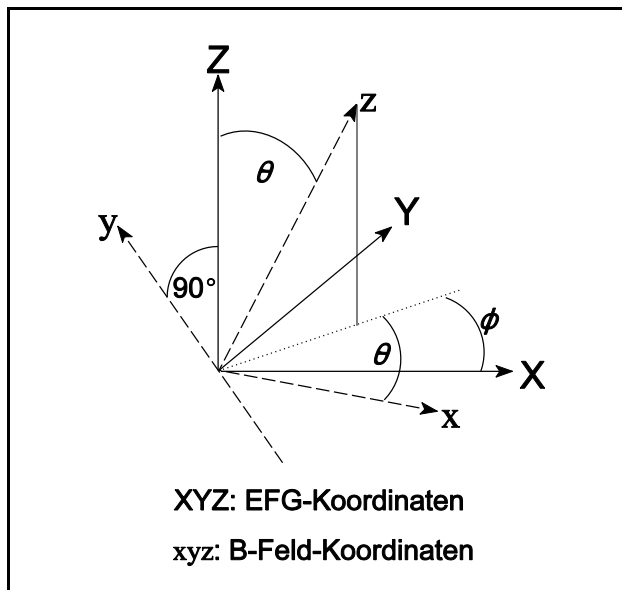


Abb. A.1.1:
Ausrichtung der EFG- und Magnetfeld-Koordinatensysteme für EFG mit $\eta \neq 0$. Die y-Achse des zylindersymmetrischen B-Feldes kann ohne Einschränkung der Allgemeinheit in die XY-Ebene des Feldgradienten gedreht werden.

Für nicht verschwindendes η darf die Magnetfeldachse z nicht wie oben in die XZ-Ebene der EFG-Koordinaten gelegt werden, sondern kann noch aus der XZ-Ebene um den Winkel ϕ herausgedreht sein (vgl. Abb. A.1.1)

Für die Transformation vom EFG-Koordinatensystem ins Magnetfeldsystem ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} I_X &= -I_z \sin\theta \cos\phi + I_y \sin\phi + I_x \cos\theta \cos\phi \\ I_Y &= -I_z \sin\theta \sin\phi + I_y \sin\phi + I_x \cos\theta \sin\phi \\ I_Z &= I_z \cos\theta + I_x \sin\theta \end{aligned} \quad (\text{A1.4})$$

Mit den Operatoren $I_{+/-} = I_x \pm iI_y$ folgt $I_+^2 + I_-^2 = 2(I_x^2 - I_y^2)$. Daraus ergibt sich der letzte Term im Hamiltonian (A1.1) nach der Transformation XYZ \rightarrow xyz zu:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2)_{XYZ} &= \\ \eta \left[I_x^2 \cos^2\theta - I_y^2 + I_z^2 \sin^2\theta - 2 I_x I_z \cos\theta \sin\theta \right] (2 \cos^2\phi - 1) \end{aligned} \quad (\text{A1.5})$$

Mit der erneuten Einführung der Leiteroperatoren $I_{+/-} = I_x \pm iI_y$, diesmal im Magnetfeldsystem, formt sich (A1.5) weiter um zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2)_{XYZ} &= \eta (2 \cos^2\phi - 1)_{xyz} \cdot \\ \left[\frac{1}{4} (I_+ + I_-)^2 \cos^2\theta + \frac{1}{4} (I_+ + I_-)^2 + I_z^2 \sin^2\theta - (I_+ + I_-) I_z \cos\theta \sin\theta \right] \end{aligned} \quad (\text{A1.6})$$

Mit den Identitäten

$$\begin{aligned} (I_+ + I_-)^2 &= I_+^2 + I_-^2 + 2 I (I+1) - 2 I_z^2 \\ (I_+ - I_-)^2 &= I_+^2 + I_-^2 - 2 I (I+1) + 2 I_z^2 \\ (I_+ + I_-) I_z &= \frac{1}{2} \left[I_z (I_+ + I_-) + (I_+ + I_-) I_z \right] \end{aligned} \quad (\text{A1.7})$$

folgt nach kurzer Rechnung

$$\frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2)_{XYZ} = \eta \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2} \sin^2 \theta (3I_z^2 - I(I+1)) \\ - \frac{1}{2} \sin \theta \cos \theta [I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-) I_z] \\ + \frac{1}{4} (\cos^2 \theta + 1) (I_+^2 + I_-^2) \end{array} \right] (\cos 2\phi)_{xyz} \quad (\text{A1.8})$$

so daß sich aus (A1.3) mit der Erweiterung um (A1.8) der Hamiltonian für nicht-verschwindendes η in Magnetfeldkoordinaten xyz ergibt.

Die Quadrupolverschiebung der Energieniveaus in erster Ordnung Störungstheorie berechnet sich nach $E_m^{(1)} = \langle m | H_Q | m \rangle$. Dieser Ausdruck hat nur für die $(3I_z^2 - I(I+1))$ -Terme in (A1.3) und (A1.8) ein nicht verschwindendes Ergebnis, woraus der in Kap. 3. angegebene Ausdruck für die energetische Lage der m -Niveaus über $E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)}$ mit den ungestörten Zeeman-Niveaus $E_m^{(0)}$ folgt:

$$E_m(\theta, \phi) = -g_I \mu_N m B + \frac{3}{8} \frac{e^2 q Q}{I(2I-1)} \left[(3\cos^2 \theta - 1) + \eta \cos 2\phi \sin^2 \theta \right] \left(m^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \quad (\text{A1.9})$$

In zweiter Ordnung Störungstheorie folgt die weitere Verschiebung mit

$$E_m^{(2)} = \sum_{m \neq m'} \frac{|\langle m | H_Q | m' \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_{m'}^{(0)}} \quad (\text{A1.10})$$

Für Kernspin $I=1$ und der Definition $b := \eta \cos 2\phi$ berechnet man daraus

$$E_0^{(2)} = 0$$

$$E_{\pm 1}^{(2)} = \mp \frac{3}{16} \frac{(e^2 q Q)^2}{h \nu_L} \left[\begin{array}{l} \frac{3}{2} (1 - \cos^2 \theta) \cos^2 \theta \left(1 + \frac{b(b-6)}{9} \right) \\ + \frac{3}{8} \left(1 - \cos^2 \theta + \frac{b}{3} (\cos^2 \theta + 1) \right)^2 \end{array} \right] \quad (\text{A1.11})$$

so daß resonante Übergänge immer zu höheren Frequenzen verschoben werden.

Anhang 2: Pulverspektren

Für einen Defekt mit einem wohldefinierten EFG ergibt sich nach Kap. 3. unter Vernachlässigung einer Asymmetrie des Feldgradiententensors (d.h. $\eta = 0$) eine Verschiebung $\Delta \nu$ in erster Ordnung Störungstheorie der Übergangsfrequenz gegen die Larmorfrequenz

$$\Delta \nu = \frac{3}{8} \frac{e^2 q Q}{h} [3 \cos^2 \theta - 1] \quad (\text{A2.1})$$

mit der Quadrupolkopplungskonstanten $e^2 q Q/h$ und dem Winkel θ zwischen äußerem B -Feld und der größten Hauptachse des Feldgradienten. Übergänge zwischen den gleichbesetzten Niveaus $m=0$ und $m=1$ treten nicht auf, und werden hier folglich nicht berücksichtigt.

Im Pulvermittel sind die Winkel θ statistisch verteilt mit der Verteilungsdichte f

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta \quad \text{mit } \theta \in [0, \pi/2] \quad (\text{A2.2})$$

Mit der Funktion $\Delta \nu = \xi(\theta)$ und der entsprechenden Umkehrfunktion $\xi^{-1}(\Delta \nu) = \theta(\Delta \nu)$, also

$$\theta(\Delta \nu) = \arccos \sqrt{\frac{8}{9} \frac{h}{e^2 q Q} \Delta \nu + \frac{1}{3}} \quad (\text{A2.3})$$

ergibt sich die Verteilungsdichte g der $\Delta \nu$ aus

$$g(\Delta \nu) = f(\xi^{-1}(\Delta \nu)) \frac{d\xi^{-1}(\Delta \nu)}{d(\Delta \nu)} \quad (\text{A2.4})$$

Nach Bildung der Ableitung und Einsetzen von (A2.3) in (A2.2) erhält man für den über (A2.1) definierten Bereich der Verschiebung ($\Delta \nu$):

$$g(\Delta\nu) = -\frac{8}{9} \frac{h}{e^2 q Q} \sqrt{\frac{8}{9} \frac{h}{e^2 q Q} \Delta\nu + \frac{1}{3}}^{-1} \quad (\text{A2.5})$$

Diese Verteilungsdichte ist die Linienform, die sich im Pulvermittelspektrum ergibt. In Abb. A2.1. ist als Beispiel das Spektrum aufgetragen, das sich im Pulvermittel für den aus dem c-Si bekannten B_i^+ -Komplex ergäbe. Die QKK beträgt in diesem Fall $e^2 q Q/h = 360\text{kHz}$, so daß unter $\theta = 90^\circ$ eine Verschiebung $\Delta\nu = -135\text{kHz}$ gemessen würde, und unter $\theta = 0^\circ$ eine Verschiebung $\Delta\nu = +270\text{kHz}$.

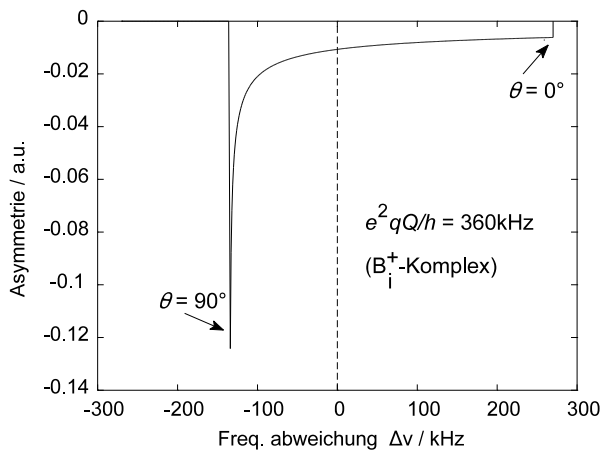


Abb. A2.1.:
Pulverspektrum $g(\Delta\nu)$ des B_i^+ -Defektes mit $e^2 q Q/h = 360\text{kHz}$. Für $\theta = 90^\circ$ hat die Verteilungsdichte eine Polstelle. Die größte Verschiebung ergibt sich für $\theta = 0^\circ$, und unter dem magischen Winkel $\theta = 54,7^\circ$ verschwindet $\Delta\nu$.

Bei der weiteren Berechnung der Spektren wurde immer (wie in Abb. A2.1.) der Asymmetrieparameter $\eta = 0$ gesetzt. Für nicht-verschwindendes η und damit einer gegebenen Variationsmöglichkeit über den Winkel ϕ ergibt sich nach Anhang 1 eine Unschärfe in der Lage der 90° -Peaks, und damit eine zusätzliche Verbreiterung der Spektren.

Liegt nicht ein einzelner wohldefinierter Defekt vor, sondern eine Verteilung von Defekten, so muß noch über diese Defektverteilung gemittelt werden. Mit der Bezeichnung $\nu_q = 3/8 \cdot e^2 q Q/h$ folgt damit das Pulverspektrum $g^*(\Delta\nu)$ einer Verteilung $k(\nu_q)$ von Kopplungskonstanten aus

$$g^*(\Delta\nu) = \int_{\nu_q} g(\Delta\nu) k(\nu_q) d\nu_q = \int_{\nu_q} \frac{1}{3 \nu_q} \sqrt{\frac{1}{3} \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_q} + 1 \right)}^{-1} k(\nu_q) d\nu_q \quad (\text{A2.6})$$

Im Fall des $\mu\text{-Si:H}$ ergibt sich, daß nach Kap. 5.1. als Verteilung $k(\nu_q)$ eine einfache um Null zentrierte Normalverteilung angenommen werden kann, für a-Si:H muß für $k(\nu_q)$ eine Überlagerung von zwei um den gleichen Betrag von Null verschobenen Normalverteilungen angesetzt werden. In Abb. A2.2. ist das Pulverspektrum $g^*(\Delta\nu)$ für eine Gaußverteilung der e^2qQ/h mit $\sigma = 150\text{kHz}$ gezeigt. Die Verteilungen $g^*(\Delta\nu)$, die sich für die Defektverteilungen $k(\nu_q)$ aus (A2.6) ergeben, haben bei $\Delta\nu=0$ Polstellen. Da das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte endlich ist, verschwinden diese Polstellen in einer realen Messung durch die immer wirksame HF-Verbreiterung. Ein einfacher physikalischer Grund hierfür ist weiterhin, das die maximale Linientiefe gerade höchstens die Gesamtpolarisation der ^{12}B -Kerne widerspiegeln kann, so daß grundsätzlich Sättigung der Linientiefe eintreten muß.

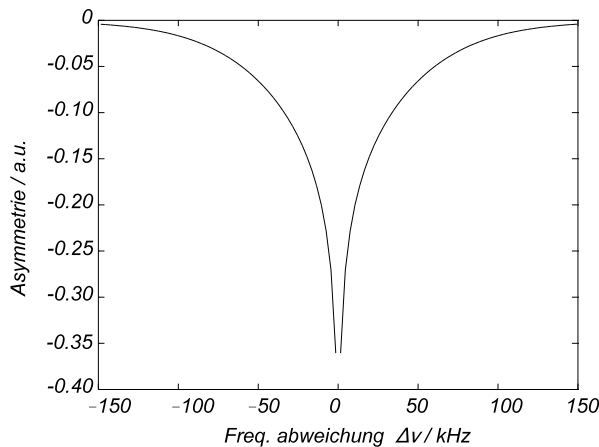


Abb. A2.2.:
Pulverspektrum $g^*(\Delta\nu)$ bei Mittelung über eine QKK-Gaußverteilung mit $\sigma=150\text{kHz}$ (dies entspricht der QKK-Verteilung der D22-Spektren).
Bei der Larmorfrequenz weist die Verteilungsdichte eine Polstelle auf.

Das über die Hochfrequenzspule eingestrahlte linear oszillierende Magnetfeld B_1 kann in zwei rotierende Magnetfelder mit entgegengesetztem Umlaufsinn zerlegt werden. Für die weitere Betrachtung ist dann nur noch die Komponente wesentlich, die den gleichen Umlaufsinn hat wie die Präzession der ^{12}B -Kernspins. Die andere Komponente erfüllt niemals die Resonanzbedingungen und wird vernachlässigt. Die Stärke des effektiven rotierenden Magnetfeldes $B_{1\text{rot}}$ ist danach $B_{1\text{rot}}=1/2\cdot B_1$. Für gesättigte Linientiefen erhält man nach Stöckmann (1989) für einen einzelnen wohldefinierten quadrupolar gestörten Defekt mit Kernspin $I=1$ als Spektrum eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite:

$$\delta\nu = 2\sqrt{2} g_I \mu_N \frac{B_{1\text{rot}}}{h} \quad (\text{A2.7})$$

Bei Larmorlinien sind an der Resonanz Übergänge zwischen allen benachbarten Niveaus beteiligt, so daß sich die Linienbreite um den Faktor $1/\sqrt{2}$ reduziert.

Zur Berechnung der Spektren wird die Verteilungsdichte $g^*(\Delta \nu)$ mit dieser HF-Lorentzkurve gefaltet. Als Breite wurde dabei immer die Breite einer Satellitenlinie nach (A2.7) eingesetzt, da die schmalere Larmorlinie in den Spektren grundsätzlich in den gleichzeitig angeregten Doppelquanten-Übergängen mit enthalten ist, die bei der Berechnung in erster Ordnung nicht berücksichtigt werden, vgl. dazu z.B. Abb. 5.1.b) in Kap. 5.1.1.1.

Strahlt man die HF frequenzmoduliert ein, mit einer Modulationsbreite, die sehr viel größer als die HF-Breite ist, so kann letztere vernachlässigt werden. Bei modulationsverbreiteter Messung wohldefinierter Defekte werden im Experiment gaussförmige Linien nachgewiesen. Die Berechnung der Spektren aus der Verteilungsdichte $g^*(\Delta \nu)$ wird deshalb nur durch Faltung mit einer Gausskurve mit der Modulationsbreite vorgenommen.

Durch die Modulation war die HF-Intensität bei den in den Messungen verwendeten Feldstärken nicht ausreichend, die Doppelquantenübergänge anzuregen, so daß im Spektrum nur die Linien erster Ordnung auftauchen.

Die 0,4:0,3:0,3 – Anfangsbesetzungswahrscheinlichkeit der m -Zustände des ^{12}B erlaubt eine vollständige Depolarisation des Kernspins nur bei larmorresonanten Übergängen. Satellitenlinien können nur zu maximal 50% depolarisiert werden, sofern nicht während der Lebensdauer der Kerne auch die Spiegelfrequenz eingestrahlt wird. Genau dieses ist aber der Fall bei frequenzmodulierter Messung, wenn die Modulationsbreite auch die Spiegelfrequenz abdeckt (s. Abb. A2.3.). Bei der Berechnung der Spektren wurde die in der Abbildung gezeigte Kurve der maximalen Depolarisation durch eine Lorentzkurve (FWHM=15kHz) der Tiefe 0,5 bei einem Offset von ebenfalls 0,5 ersetzt, wodurch in gewissem Maße noch die im Randbereich des Modulationsfensters sichtbare HF-Verbreiterung berücksichtigt wird. Das simulierte Spektrum erhält man dann aus der Multiplikation der modulationsverbreiterten Verteilung der $g^*(\Delta \nu)$ mit dieser Lorentzkurve.

Das Spektrum in Abb. 5.1.a), Kap. 5.1.1.1., zeigt dazu ein Beispiel: im Vergleich zur unmoduliert gemessenen Kurve (Abb. 5.1.b) erscheint das modulierte Spektrum durch die erhöhte Depolarisation um ν_L schmaler (der Doppelquantenübergang wird nicht berücksichtigt).

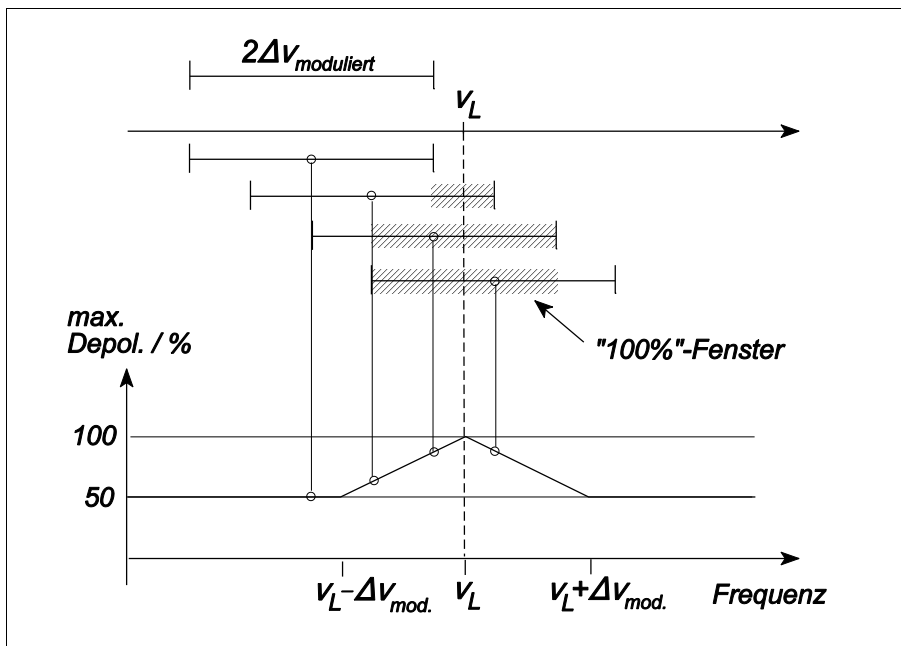


Abb. A2.3.: Maximale Linientiefen bei frequenzmodulierter HF-Einstrahlung. Um die Meßfrequenz wird mit $\pm\Delta v_{mod}$ moduliert. Im schraffierten Bereich des "100%-Fensters" wird durch die Modulation auch die Spiegelfrequenz jedes Satellitenüberganges eingestrahlt, so daß ^{12}B -Kerne, die dort resonant sind, zu 100% depolarisiert werden. Außerhalb dieses Bereiches können Satellitenübergänge zu maximal 50% depolarisieren. Als Konsequenz folgt eine größere Linientiefe im Bereich der Larmorfrequenz.

Anhang 3: Linienformen der Übergänge 2. Ordnung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Berechnungen von Übergängen in 2. Ordnung folgen dem Dichtematrixformalismus nach Stöckmann (1989).

Vertauscht der statische Hamilton-Operator (A1.3) in Anhang 1 mit I_z , d.h. in diesem Fall für $\theta = 0^\circ$, so kann die Zeitabhängigkeit des rotierenden HF-Magnetfeldes beseitigt werden, wenn man in ein um die z-Achse rotierendes Koordinatensystem übergeht, in dem das HF-Feld ortsfest in x-Richtung anliegt. Der Hamilton-Operator läßt sich dann schreiben als

$$\mathcal{H}_R = \hbar \left[(\omega - \omega_0) I_z - \omega_1 I_x + \omega_Q (3I_z^2 - \vec{I}^2) \right] \quad (\text{A3.1})$$

wobei $\omega_0 = g_I \mu_N B_0 / \hbar$ die Larmorfrequenz ist, $\omega_1 = g_I \mu_N B_{\text{rot}} / \hbar$ die Übergangsrate im Resonanzfall, $\omega_Q = e^2 q Q / (\hbar \cdot 4I(2I-1))$ die Quadrupolfrequenz und ω die Frequenz der eingestrahlten HF, also die Rotationsfrequenz des Koordinatensystems. Für den ^{12}B -Kernspin $I=1$ ist (A3.1) als 3×3-Matrix darstellbar:

$$\mathcal{H}_R = \hbar \begin{pmatrix} \omega - \omega_0 + \omega_Q & -\omega_1/\sqrt{2} & 0 \\ -\omega_1/\sqrt{2} & -2\omega_Q & -\omega_1/\sqrt{2} \\ 0 & -\omega_1/\sqrt{2} & \omega_0 - \omega + \omega_Q \end{pmatrix} \quad (\text{A3.2})$$

Die Dichtematrix ρ beschreibt die Besetzungs- und Übergangswahrscheinlichkeiten der Zustände, bzw. zwischen den Zuständen. Die Dichtematrix wird definiert als

$$\rho = (\rho_{ij}) \quad \text{mit} \quad \rho_{ij} = \overline{a_i a_j^*} \quad (\text{A3.3})$$

dabei sind die a_i die Amplituden des i-ten Zustands, d. h. ρ_{ii} ist dessen Besetzungswahrscheinlichkeit.

Befindet sich ein Kern im i-ten Eigenzustand verschwinden folglich alle Komponenten von ρ bis auf $\rho_{ii}=1$. Die Dichtematrix eines Ensembles von Kernen in verschiedenen Eigenzuständen ist dann die gewichtete Summe der individuellen

Dichtematrizen. Im β -NMR-Experiment findet man direkt nach der Implantation die relativen Besetzungszahlen der m -Zustände $-1, 0, 1$ des ^{12}B im Verhältnis $0,4:0,3:0,3$. Daraus folgt mit (A3.3) die Anfangsdichtematrix

$$\rho_0 = \begin{pmatrix} 0,3 & 0 & 0 \\ 0 & 0,3 & 0 \\ 0 & 0 & 0,4 \end{pmatrix} \quad (\text{A3.4})$$

Für beliebige Observable A ist der Erwartungswert aus der Angabe der Dichtematrix unmittelbar zu berechnen:

$$\langle A \rangle = \text{Sp} \{ A \cdot \rho \} \quad (\text{A3.5})$$

Die Beobachtungsgröße im β -NMR-Experiment ist die Polarisation des Ensembles mit dem äußeren Magnetfeld als Quantisierungsachse. Die Observable, die die Meßgröße beschreibt, ist also I_z .

Die nachfolgende Liouville-Gleichung ist die Bewegungsgleichung der Dichtematrix unter dem Einfluß eines Hamilton-Operators \mathcal{H} :

$$\dot{\rho} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}] \quad (\text{A3.6})$$

In der β -NMR interessiert häufig nicht die explizite zeitliche Entwicklung eines Zustandes, sondern nur der über die ^{12}B -Lebensdauer τ gebildete Mittelwert $\bar{\rho}$:

$$\frac{1}{\tau} (\bar{\rho} - \rho_0) = \frac{i}{\hbar} [\bar{\rho}, \mathcal{H}] \quad (\text{A3.7})$$

Mit der Definition des Liouville-Operators L

$$L\bar{\rho} = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{H}, \bar{\rho}] \quad (\text{A3.8})$$

folgt nach Ersetzen der rechten Seite von (A3.7) durch (A3.8) und Auflösen nach $\bar{\rho}$:

$$\bar{\rho} = (i \tau L + \mathbf{1})^{-1} \rho_0 \quad (\text{A3.9})$$

mit der identischen Abbildung $\mathbf{1}$.

Die Gleichung (A3.7) muß für alle Komponenten $\bar{\rho}_{nm}$ der Dichtematrix erfüllt sein. Mit den Komponenten H_{kl} des Hamilton-Operators (A3.2) stellt (A3.7) daher das lineare Gleichungssystem für die Komponenten $\bar{\rho}_{nm}$ dar:

$$\frac{i \hbar}{\tau} (\bar{\rho}_{nm} - \rho_{0nm}) = \sum_k H_{km} \bar{\rho}_{nk} - H_{nk} \bar{\rho}_{km} \quad (\text{A3.10})$$

Für alle nm ist die rechte Seite von (A3.10) durch die 9×9 -Matrix (\tilde{H}_{pq}) und den Vektor $\vec{\rho}$ aus den 9 Komponenten $\bar{\rho}_{nm}$ der Dichtematrix darstellbar:

$$(\tilde{H} \vec{\rho})_{nm} = \sum_k H_{km} \bar{\rho}_{nk} - H_{nk} \bar{\rho}_{km} \quad (\text{A3.11})$$

also ist (A3.7) äquivalent zu

$$\frac{i \hbar}{\tau} (\vec{\rho} - \vec{\rho}_0) = \tilde{H} \vec{\rho} \quad (\text{A3.12})$$

Einsetzen von (A3.8) in (A3.7) liefert für L in der Darstellung als 9×9 -Matrix und $\bar{\rho}$ als Vektor

$$\frac{i}{\tau} (\vec{\rho} - \vec{\rho}_0) = L \vec{\rho} \quad (\text{A3.13})$$

damit folgt aus (A3.12) und (A3.13)

$$\frac{1}{\hbar} \tilde{H} = L \quad (\text{A3.14})$$

Mit der so bestimmten Matrix L und der 9×9 -Einheitsmatrix kann $\bar{\rho}$ jetzt aus (A3.9) berechnet werden.

Für jede Frequenz ω ergibt sich daraus die zeitgemittelte Polarisierung aus (A3.5):

$$\langle I_z \rangle = Sp \{ I_z \cdot \bar{\rho} \} = \bar{\rho}_{11} - \bar{\rho}_{33} \quad (\text{A3.15})$$

Aus dem in Kap. 3. Abb. 3.1. dargestellten Niveauschema ist ersichtlich, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für DQ-Übergänge abhängig von der Verschiebung ΔE des virtuellen Niveaus vom $m=0$ -Niveau sein muß. Ein Kern darf sich aufgrund der Unschärferelation nur für die Zeit $t=\hbar\Delta E$ in diesem Zustand befinden, bevor das zweite Quant absorbiert werden muß.

Die Linienbreiten der DQ für eine Verteilung von Kopplungskonstanten werden in erster Ordnung nur von der daraus resultierenden Verteilung der ΔE bestimmt.

Die Verteilung der QKK geht in der Pulvermittlung über in eine Verteilung von Quadrupolfrequenzen. Diese Verteilung der Quadrupolfrequenzen spiegelt sich direkt wider in den Linienformen der (unmodulierten) Satellitenspektren der ersten Ordnung, s. z.B. Abb. 5.1.b), Kap. 5.1.1.1.

Die Berechnung der Linienform aus (A3.15) ist hergeleitet worden für Feldgradienten, deren größte Hauptachse in Magnetfeldrichtung liegt, d.h. $\theta=0^\circ$. Die auftretenden Winkel $\theta \neq 0^\circ$ können daher berücksichtigt werden, wenn statt einer pulvergemittelten QKK-Verteilung eine modifizierte QKK-Verteilung entsprechend der Verteilung der Quadrupolfrequenzen angenommen wird. Für diese modifizierte QKK-Verteilung gilt dann, daß jeder EFG mit $\theta=0^\circ$ angesetzt werden kann. Die Verteilung der ΔE , die die Linienform bestimmt, ist somit in beiden Fällen identisch.

Für die so gewählte modifizierte QKK-Verteilung ist nun eine Berechnung der DQ-Linien nach (A3.15) erlaubt.

Nach Kap. 3. und Anhang 1 muß noch die Verschiebung der Übergänge in 2. Ordnung berücksichtigt werden. Hierfür muß jetzt die Mittelung über θ betrachtet werden, die die absolute Aufspaltung der $m=\pm 1$ -Niveaus bestimmt. Die Übergangsfrequenzen des DQ für eine feste QKK lassen sich nach

$$\nu_{DQ} = \nu_L + \frac{3}{16} \frac{(e^2 q Q)^2}{h^2 \nu_L} \left[\frac{3}{2} (\cos^2 \theta - \cos^4 \theta) + \frac{3}{8} (1 - \cos^2 \theta)^2 \right] \quad (\text{A3.16})$$

berechnen, wobei wiederum vereinfachend $\eta=0$ gesetzt wurde.

Die Verschiebung ist für alle Winkel θ positiv. Die Bestimmung des Pulvermittels geht analog der in Anhang 2 dargestellten Berechnung der Verteilungsdichte $g(\Delta \nu)$. Mit der Quadrupolfrequenz ω_Q und $\nu_Q = \omega_Q/2\pi$ folgt $\nu_Q = e^2 q Q/4h$. Für Kernspin $I=1$ erhält man daraus für $g(\Delta \nu)$:

$$g(\Delta \nu) = \sum_{n=1}^2 \sqrt{3} \frac{6 \nu_Q^2}{\nu_L} \left[\left(1 - 2 \frac{\Delta \nu \nu_L}{3 \nu_Q^2} \right) \left(1 + 2 (-1)^n \sqrt{1 - 2 \frac{\Delta \nu \nu_L}{3 \nu_Q^2}} \right) \right]^{-1/2} \quad (\text{A3.17})$$

Diese Verteilung weist zwei Polstellen auf, bei $\theta=90^\circ$ und unter dem magischen Winkel $\theta=54,7^\circ$, hier findet man auch die größte Frequenzverschiebung. In Abb. A3.1. ist das Spektrum, das dieser Pulvermittlung für eine QKK=100kHz entspricht, dargestellt.

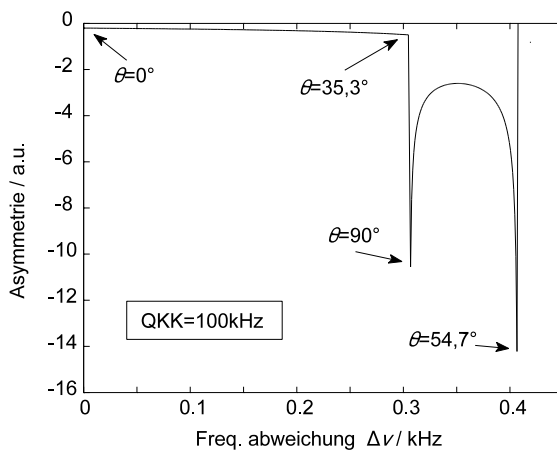


Abb. A3.1.:

Pulvermittel $g(\Delta \nu)$ der DQ-Übergänge für einen Defekt mit QKK=100kHz. Die Kurve wurde gerechnet für ein $\nu_L=2,3$ Mhz, entsprechend einem äußeren B-Feld $B_0 \approx 3$ kG.

Dargestellt ist die rein geometrische Mittelung über θ , d.h. Linienformen aus Übergangswahrscheinlichkeiten sind **nicht** enthalten.

Zur Mittelung dieser Verteilung über eine Verteilung von QKK integriert man analog (A2.6) aus Anhang 2 über die Verteilung $k(\nu_Q)$. In Abb. A3.2. ist als Beispiel das geometrische Pulvermittel (d.h. ohne Wichtung nach Übergangswahr-

scheinlichkeiten und ohne Berücksichtigung von Linienformen), das man für gaussverteilte QKK= e^2qQ/h mit $\sigma=266\text{kHz}$ erhält, dargestellt. Hier ist sehr gut die resultierende Asymmetrie der Verteilung mit einem Pol bei $\Delta\nu=0$ zu erkennen.

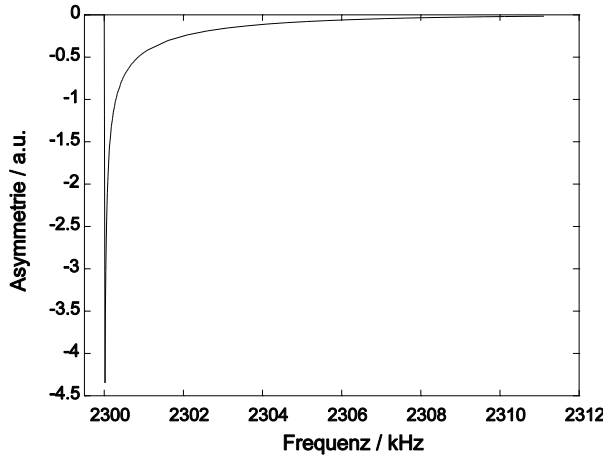


Abb. A3.2.: DQ-Übergänge: Pulvermittel für gaussverteilte QKK mit $\sigma=266\text{kHz}$. Die Kurve wurde gerechnet für ein $\nu_L=2,3\text{MHz}$, entsprechend einem äußeren B-Feld $B_0 \approx 3\text{kG}$. Dargestellt ist die rein geometrische Mittelung über θ , d.h. Linienformen aus Übergangswahrscheinlichkeiten sind wiederum **nicht** enthalten.

Da der Einfluß des Winkels θ auf die Lage des $m=0$ -Niveaus bereits in der modifizierten QKK-Verteilung berücksichtigt wurde, erhält man die vollständige Beschreibung der DQ-Linienform durch Faltung des geometrischen Pulvermittels über θ analog Abb. A3.2. mit der DQ-Linie erster Ordnung, die mittels (A3.15) aus der Dichtematrix $\bar{\rho}$ nach (A3.9) berechnet wurde. Die QKK-Verteilung geht dabei über den Hamilton-Operator (A3.2) in den Liouville-Operator L ein.

Findet man wie im Falle des a-Si:H zusätzlich inhomogene Verbreiterungen, so muß die Kurve nochmals mit einer Gausskurve entsprechender Breite gefaltet werden.

Die Berechnung der $\Delta m=2$ -Übergänge gestaltet sich etwas komplizierter, da hier der Winkel θ einen wesentlichen Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeit hat. Ein $\Delta m=2$ -Übergang wird erst dann erlaubt, wenn die quadrupolar gestörten $m=\pm 1$ -Zustände Beimischungen des $m=0$ -Zustandes enthalten.

Aus den Matrix-Darstellungen der Drehimpuls-Operatoren

$$I_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} ; \vec{I}^2 = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} ; I_+ = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; I_- = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

(A3.18)

findet man für beliebige Winkel θ den Hamilton-Operator der Quadrupol-WW aus (A1.3) Anhang 1:

$$\mathcal{H}_Q = \hbar \omega_Q \begin{pmatrix} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) & \frac{3}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \theta & \frac{3}{2} \sin^2 \theta \\ \frac{3}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \theta & -3 \cos^2 \theta - 1 & -\frac{3}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \theta \\ \frac{3}{2} \sin^2 \theta & -\frac{3}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \theta & \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{pmatrix} \quad (\text{A3.19})$$

Für diesen Hamiltonian ist der am Anfang dieses Anhangs beschriebene Dichtematrixformalismus nicht anwendbar, da der Übergang in ein rotierendes Koordinatensystem nicht erlaubt ist.

Mit dem Hamilton-Operator (A3.19) als Störung bestimmt man aus den Eigenfunktionen $|m\rangle$ im Zeeman-Fall die neuen Eigenfunktionen in 2. Ordnung unter dem Einfluß dieser Störung:

$$|\tilde{m}\rangle = |m\rangle + \sum_{m' \neq m} |m'\rangle \frac{\langle m' | \mathcal{H}_Q | m \rangle}{E_m^0 - E_{m'}^0} \quad (\text{A3.20})$$

Mit $|1\rangle = (1,0,0)$, $|0\rangle = (0,1,0)$ und $|-1\rangle = (0,0,1)$ folgt daraus

$$\begin{aligned} |\tilde{1}\rangle &= |1\rangle - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{\omega_Q}{\omega_0} \sin \theta \cos \theta |0\rangle - \frac{3}{4} \frac{\omega_Q}{\omega_0} \sin^2 \theta |-1\rangle \\ &=: a_1 |1\rangle + a_2 |0\rangle + a_3 |-1\rangle \end{aligned} \quad (\text{A3.21})$$

$$\begin{aligned} |\tilde{-1}\rangle &= \frac{3}{4} \frac{\omega_Q}{\omega_0} \sin^2 \theta |1\rangle - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{\omega_Q}{\omega_0} \sin \theta \cos \theta |0\rangle + |-1\rangle \\ &=: c_1 |1\rangle + c_2 |0\rangle + c_3 |-1\rangle \end{aligned}$$

Die Funktionen in (A3.21) müssen natürlich noch normiert werden.

Bei der Berechnung der $\Delta m=2$ -Linienformen sind jetzt die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Übergänge von $|\tilde{1}\rangle$ nach $|\tilde{-1}\rangle$ ausschlaggebend.

Bei den Übergängen handelt es sich um Ein-Quanten-Übergänge, die die Energiebedingung $E_{(1)} - E_{(-1)} \approx 2\hbar\omega_0$ erfüllen müssen.

Die Übergänge zwischen den Zuständen vermittelt ein Hochfrequenzoperator \mathcal{H}_{hf} . Da Ein-Quanten-Übergänge betrachtet werden sollen, interessieren hier nur die Anteile dieses Operators, die die Operatoren I_+ und I_- enthalten, also kann gesetzt werden:

$$\mathcal{H}_{hf} = H_{12} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A3.22})$$

mit H_{12} als Matrix-Element für Übergänge zwischen den ungestörten Zuständen $|1\rangle$ und $|0\rangle$.

In der Basis der neuen Eigenfunktionen schreibt sich dieser Operator als

$$\tilde{\mathcal{H}}_{mm'} = \langle \tilde{m}' | \mathcal{H}_{hf} | \tilde{m} \rangle \quad (\text{A3.23})$$

Bezeichnen analog zu (A3.21) a_i und c_i die Entwicklungskoeffizienten der normierten neuen Eigenzustände, so folgt, da $a_1 = c_3$, $a_2 = c_2$ und $a_3 = -c_1$ gilt,

$$\langle \tilde{-1} | \mathcal{H}_{hf} | \tilde{1} \rangle = 2 a_1 a_2 H_{12} \quad (\text{A3.24})$$

als Matrix-Element der gesuchten $\Delta m=2$ -Übergänge. Dieses Matrix-Element ist stark von θ abhängig.

(Bei den zuvor betrachteten Doppelquantenübergängen spielen nur die Anteile des Hochfrequenz-Operators, die I_+^2 und I_-^2 enthalten eine Rolle, so daß analog zur vorangegangenen Rechnung der Ausdruck $\langle \tilde{-1} | \mathcal{H}_{hf} | \tilde{1} \rangle = (a_1^2 - a_3^2) H_{13}$ als Übergangsmatrixelement folgt. Dieses Matrixelement hat nur eine sehr schwa-

che Winkelabhängigkeit, deshalb ist die Berechnung der DQ-Linien durch Faltung des geometrischen QKK- und Pulvermittels nach Abb. A3.2. mit der aus der QKK-Verteilung folgenden Linienform der DQ in erster Ordnung ausreichend, und es brauchen keine weitere Einflüsse des Winkels auf die Übergangswahrscheinlichkeiten betrachtet werden.)

Aus den Matrixelementen können die relative Sättigung und die Breite einer Linie bestimmt werden. Für ein Matrixelement ω_x findet man nach Stöckmann (1989) für die relative Sättigung s_{rel} (Linientiefe bei der Resonanzfrequenz):

$$s_{\text{rel}} = \frac{\omega_x^2 \tau^2}{1 + \omega_x^2 \tau^2} \quad (\text{A3.25})$$

und für die Linienbreite FWHM gilt:

$$\text{FWHM} = 2 \sqrt{\frac{1}{\tau_\beta^2} + 4 \omega_x^2} \quad (\text{A3.26})$$

mit der β -Lebensdauer τ_β der ^{12}B -Kerne.

In erster Ordnung findet man als Matrixelement $\hbar\omega_x = H_{12} = -\hbar\omega_1/\sqrt{2}$ (siehe (A3.2)). Daraus errechnet man für $\omega_1 \gg 1/\tau_\beta$ eine $\text{FWHM} = 2\sqrt{2}\omega_1$, dies ist die Linienbreite, die für Satellitenlinien gemessen wird.

Für $\Delta m=2$ -Übergänge ist dann das Matrixelement nach (A3.24) $\omega_x = -2a_1a_2\omega_1/\sqrt{2}$. Dieses θ -abhängige Matrixelement wird nun zur Bestimmung der $\Delta m=2$ -Linienform benutzt.

Die winkelabhängigen Übergangsfrequenzen in 2. Ordnung betragen

$$\nu_{DQ} = 2 \nu_L + \frac{3}{8} \frac{(e^2 q Q)^2}{h^2 \nu_L} \left[\frac{3}{2} (\cos^2 \theta - \cos^4 \theta) + \frac{3}{8} (1 - \cos^2 \theta)^2 \right] \quad (\text{A3.27})$$

Die Verschiebungen bei DQ- und $\Delta m=2$ -Übergängen unterscheiden sich nur im Vorfaktor (vgl. (A3.16)).

Da die Kurven nicht analytisch vorliegen, müssen Summationen über viele Einzelspektren, die numerisch an jeweils festgelegten Punkten $\Delta \nu$ berechnet werden, durchgeführt werden.

Im einzelnen wurden die Rechenschritte so ausgeführt:

- (i) Die gegebene Verteilung $k(\nu_Q)$ wird in adäquate Intervalle zerlegt.
- (ii) In jedem Intervall wird für die feste QKK aus (A3.27) das Pulverspektrum analog zu (A3.17) bestimmt. Mit diesem Pulvermittel ist jedem $\Delta \nu$ eindeutig der (oder die) Winkel θ zugeordnet, der die Verschiebung in 2. Ordnung erzeugt.
- (iii) Aus dem Matrixelement ω_x kann für jeden Winkel θ die relative Sättigung und die Linienbreite bestimmt werden. Die maximale FWHM findet sich unter $\theta \approx 45^\circ$. Für jeden Winkel θ (und damit für jede Verschiebung $\Delta \nu$) wird die relative Linienbreite FWHM_{rel} bezogen auf die Breite unter 45° berechnet.
- (iv) Für jeden Punkt $\Delta \nu$ wird nun die Wahrscheinlichkeitsdichte bestimmt:

$$W(\Delta \nu)_{\nu_Q} = g(\Delta \nu) \cdot s_{\text{rel}} \cdot \text{FWHM}_{\text{rel}} \cdot k(\nu_Q) \quad (\text{A3.28})$$

Die Wichtung nach der relativen Linienbreite erfolgt aus folgendem Grund:

Um aus der Dichte $W(\Delta \nu)$ das HF-verbreiterte Spektrum zu erhalten, wird $W(\Delta \nu)$ mit der Linienbreite bei $\theta = 45^\circ$ durchgefaltet.

Die Fläche einer Lorentzkurve beträgt $F = \text{Tiefe} \cdot \text{FWHM} \cdot \pi/2$. Da die tatsächliche Linienbreite an $\Delta \nu$ ($\theta \neq 45^\circ$) schmaler als die zur Faltung verwendete Linie ist, bleibt das Integral erhalten, wenn in (A3.28) s_{rel} durch $s_{\text{rel}} \cdot \text{FWHM}_{\text{rel}}$ ersetzt wird.

Da die numerische Rechnung feste Schrittweiten der $\Delta \nu$ für alle QKK bedingt, würden sehr schmale Linien im Spektrum durch die Schrittweiten nicht erfaßt. Dieser Fehler wird weitgehend durch die Faltung mit der jeweils breitesten Linie eines individuellen Pulvermittels vermieden.

- (v) Nach diesem Schema wird für alle Intervalle der QKK-Verteilung vorgegangen. Da alle $W(\Delta \nu)_{\nu_Q}$ auf der selben Skala gerechnet werden, ergibt die Summation über alle $W(\Delta \nu)_{\nu_Q}$ die gesuchte Linie.

Wie in Kap. 5. ausgeführt, ergibt eine QKK-Verteilung, die um $QKK=0$ zentriert ist, eine $\Delta m=2$ -Linienform, die von einem sehr scharfen Einsetzen der Resonanz geprägt ist. Bedingt durch den Frequenzgang des HF-Spulenaufbaus konnten die $\Delta m=2$ -Übergänge nicht wie die DQ-Übergänge bei $B_0=3\text{kG}$ gemessen werden, sondern nur bei einem Feld von $B_0=1\text{kG}$. Durch die um den Faktor 3 verringerte Larmorfrequenz und den Vorfaktor $1/2$ gegenüber (A3.16) werden die $\Delta m=2$ -Übergänge nach (A3.27) automatisch um den Faktor 6 breiter gemessen als die DQ-Übergänge. Außerdem bekommen $\Delta m=2$ -Übergänge bei größeren Störungen ω_Q durch die Beimischungen zu den ungestörten Eigenfunktionen nach (A3.21) höhere Übergangswahrscheinlichkeiten, so daß große ω_Q im Spektrum mit sehr viel höherer Intensität erscheinen, ganz im Gegensatz zu den DQ-Spektren.

Anhang 4: Zufallsverteilung des H in a-Si:H

In Kap. 7. sind die Linienverbreiterungen der DQ-Übergänge auf die Dipol-Dipol-WW zwischen den H-Kernen und den ^{12}B -Kernen zurückgeführt worden. Für eine rein zufällige Verteilung des H über die Probe, ohne Berücksichtigung irgendwelcher Strukturen, die zu einer lokalen Anreicherung des H führen können (z.B. Korngrenzbereiche zwischen amorphen Körnern), wird im folgenden gezeigt, wie sich das räumliche Arrangement zwischen einem zur Ruhe gekommenen implantierten ^{12}B und der H-Verteilung ergibt. Dabei wird angenommen, daß der Einbau des ^{12}B die schon vorher vorhandene lokale H-Verteilung nicht verändert.

Die Anzahl der pro Volumenelement vorhandenen H-Atome ist durch eine Poisson-Verteilung gegeben (Krickeberg und Ziezold, 1988). Bei einem 7%igen H-Gehalt liegen $n = 3,5 \cdot 10^{21}$ H-Atome / cm^3 in der Probe vor. Untersucht werden soll ein kugelförmiges Volumenelement mit Radius R . In diesem Volumen $V = 4/3 \pi R^3$ wird nun die Wahrscheinlichkeit W bestimmt, eine vorgegebene Anzahl k H-Atome zu beobachten. W folgt mit dem Parameter $\lambda = nV$ der Poisson-Verteilung aus

$$W(k, \lambda) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} \quad (\text{A4.1})$$

Für die weitere Betrachtung werden als Abstände zwischen den Si-Atomen und zwischen ^{12}B und den Si-Nachbarn die kristallinen Si-NN-Abstände verwendet ($r = 2,35 \text{ \AA}$). Amorphe Gitterverzerrungen werden vorerst nicht berücksichtigt. Die H-Atome werden in enger Bindung zum jeweiligen Si angenommen, und die sich daraus ergebenden ^{12}B -H-Abstände werden vereinfachend den Si-NN-Abständen gleichgesetzt. Auf eine deshalb nötige leichte Korrektur der Ergebnisse wird am Ende eingegangen.

Bei der Bestimmung der lokalen H-Umgebung des ^{12}B wird das ^{12}B in den Mittelpunkt des kugelförmigen Volumenelements gesetzt, und aus (A4.1) die H-Verteilung auf den nächsten Nachbarschalen berechnet.

Der übernächste-Nachbar Abstand im Si beträgt $3,8 \text{ \AA}$. Für ein Volumenelement, das das zentrale ^{12}B und gerade die übernächsten Nachbarn enthalten soll, ergibt sich somit $V = 2,3 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$, und daraus $\lambda = 0,8$. Aus (A4.1) folgt dann für die

Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von k H-Atomen im Volumen die Verteilung:

k	0	1	2	3	4
$W(k, \lambda=0,8)$	0,45	0,36	0,14	0,04	0,01

D.h. 45% der ^{12}B haben kein H in der nächsten oder übernächsten Nachbarschale.

Der Abstand zum drittnächsten Nachbarn, der auf derselben (110)-Ebene liegt, beträgt $5,9\text{\AA}$. Für das Volumenelement mit diesem Abstand als Radius ergibt sich $V=8,6\cdot 10^{-22}\text{ cm}^3$ und daraus $\lambda=3,0$. Insgesamt folgt dann die Wahrscheinlichkeitsverteilung:

k	0	1	2	3	4	5	6	7
$W(k, \lambda=3)$	0,05	0,15	0,22	0,22	0,17	0,1	0,05	0,02

Der Erwartungswert einer Poisson-Verteilung beträgt $E(k)=\lambda$, die Standardabweichung $\sigma=\sqrt{\lambda}$. D.h. man findet in der Umgebung des ^{12}B $3(\pm 1,7)$ H-Atome bis zur dritten Nachbarschale.

Da sich für eine Gleichverteilung von $3,5\cdot 10^{21}$ H-Atomen / cm^3 ein Abstand zwischen den H-Atomen von ca. $6,6\text{\AA}$ ergibt, brauchen keine größeren Volumenelemente als bis zur dritten Nachbarschale betrachtet werden.

Für das weitere ist nun die Verteilung der anwesenden H-Atome auf die unterschiedlichen Nachbarschalen wesentlich. Aus der $W(k, \lambda=0,8)$ -Verteilung folgt, daß 36% des ^{12}B genau ein H in $2,35\text{\AA}$ oder $3,8\text{\AA}$ Entfernung haben, und 14% zwei H-Atome in diesen Entfernungen aufweisen. Der verbleibende geringe Anteil mit höherer Anzahl H-Atomen wird nicht mehr berücksichtigt.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit für die unterschiedlichen Schalen folgt aus einer hypergeometrischen Verteilung (Krickeberg und Ziezold, 1988).

Es wird angenommen, daß entsprechend den vier Nachbarn in der nächsten Nachbarschale und den 12 Nachbarn in der übernächsten Nachbarschale die relative Besetzungswahrscheinlichkeit der Schalen durch H durch die Anzahl der jeweiligen Nachbarn gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit W_m für eine Konfiguration, die sich dann für das Auftreten von genau m H-Atomen in der ersten Nachbarschale

ergibt, berechnet sich nach:

$$W_m = \frac{\binom{M}{m} \binom{L}{l}}{\binom{K}{k}} \quad (\text{A4.2})$$

wobei

- M : rel. Anzahl der H-Plätze der nächsten Nachbarschale
- L : rel. Anzahl der H-Plätze der übernächsten Nachbarschale
- K : Gesamtzahl der H-Plätze
- k : Anzahl der verteilten H-Atome
- m : Anzahl der H-Atome in der nächsten Nachbarschale
- l : Anzahl der H-Atome in der übernächsten Nachbarschale

Es wird daher gesetzt: $M=4$, $L=12$, $K=16$. Für k sind nach der $W(k, \lambda=0,8)$ -Verteilung nur die Werte $k=1;2$ relevant, d.h. daß m und l die Werte $0;1;2$ einnehmen können, und es gilt: $l=k-m$.

Es ergibt sich für $k=1$: $W_{m=0}=0,75$ und $W_{m=1}=0,25$.

Für $k=2$ folgt: $W_{m=0}=0,55$, $W_{m=1}=0,4$ und $W_{m=2}=0,05$.

Aus der $W(k, \lambda=0,8)$ -Verteilung folgt, daß der Fall $k=1$ mit 36%iger Wahrscheinlichkeit auftritt, d.h. die Gesamtwahrscheinlichkeit für den Fall, daß im Volumen bis zur zweiten Nachbarschale genau ein H-Atom in der ersten Nachbarschale beobachtet wird, beträgt $0,25 \cdot 0,36 = 0,09$.

Entsprechend ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten für genau ein H-Atom in der zweiten Nachbarschale zu 0,27, für genau ein H-Atom jeweils in der ersten und zweiten Nachbarschale zu 0,06, für genau zwei H-Atome in der zweiten Nachbarschale zu 0,08 und für genau zwei H-Atome in der ersten Nachbarschale zu 0,007. Die Wahrscheinlichkeit, daß kein H-Atom in einer der ersten beiden Schalen zu finden ist beträgt 0,45.

Mit dem Erwartungswert $E(k)=3$ der $W(k, \lambda=3)$ -Verteilung kann jetzt direkt die zusätzlich in der dritten Nachbarschale vorhandene H-Anzahl geschätzt werden. Man betrachtet dazu die aus $W(k, \lambda=0,8)$ und (A4.2) folgenden Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung der ersten und zweiten Schale, und füllt die dritte Schale mit der zu $E(k)=3$ fehlenden Anzahl der H-Atome auf. Die Standardabweichung $\sigma=\sqrt{3}$ der $W(k, \lambda=3)$ -Verteilung gibt somit die Fluktuation der H-Besetzungszahlen

der dritten Nachbarschale an. Tab. A4.1. faßt die Konfigurationen und die auftretenden Besetzungswahrscheinlichkeiten zusammen:

Konfiguration				
Anz. H-Atome in der				
	1. Nachbar- schale	2. Nachbar- schale	3. Nachbar- schale	Besetz.-Wahrsch.
(i)	0	0	3	0,45
(ii)	0	1	2	0,27
(iii)	1	0	2	0,09
(iv)	0	2	1	0,08
(v)	1	1	1	0,06

Tab. A4.1.: Besetzungswahrscheinlichkeiten der H-Konfigurationen in der ^{12}B -Umgebung

Bei der Berechnung der mittleren Verschiebung der DQ-Frequenz bei Dipol-Dipol-WW wird jetzt nur der nach Gl. (7.1) wahrscheinlichste Einstellwinkel $\theta=90^\circ$ berücksichtigt. Es muß beachtet werden, daß bei Dipol-Dipol-WW des ^{12}B mit mehreren H-Atomen die zwei erlaubten Spinstellungen des H bei der Dipol-Dipol-WW additiv und subtraktiv wirken können. Für die folgende Berechnung ist immer Parallelstellung aller beteiligten H-Spins für die maximale Verschiebung angenommen worden.

Nach (7.1) ergibt sich danach für ein H in $2,35\text{\AA}$ Entfernung zum ^{12}B eine Linienverschiebung von $\Delta\nu=830\text{Hz}$, für ein H in $3,8\text{\AA}$ Entfernung $\Delta\nu=200\text{Hz}$ und für ein H in $5,9\text{\AA}$ Entfernung $\Delta\nu=50\text{Hz}$.

Für die Konfigurationen aus Tab. A4.1. ergeben sich damit die folgenden mittleren Linienverschiebungen:

- (i) $\Delta \nu = 150 \text{ Hz}$
- (ii) $\Delta \nu = 300 \text{ Hz}$
- (iii) $\Delta \nu = 930 \text{ Hz}$
- (iv) $\Delta \nu = 450 \text{ Hz}$
- (v) $\Delta \nu = 1080 \text{ Hz}$

Gewichtet nach den in Tab. A4.1. angegebenen Wahrscheinlichkeiten folgt daraus eine mittlere Verschiebung von ca. 330 Hz. Diese Verschiebung tritt zu positiven und negativen Werten auf, so daß insgesamt eine Verbreiterung um 660 Hz beobachtet wird. Die angenommenen ^{12}B -H-Abstände treffen im Einzelfall natürlich nicht zu, sondern variieren durch die amorphe Struktur und die Tatsache, daß zusätzlich die Si-H-Bindungsabstände berücksichtigt werden müssen. Durch die r^{-3} -Abhängigkeit der Dipol-Dipol-WW vom ^{12}B -H-Abstand werden kürzere Abstände eine stärkere Erhöhung der mittleren Verbreiterung bewirken als größere Abstände eine entsprechende Erniedrigung, so daß die mittlere Verbreiterung von 660 Hz etwas nach oben korrigiert werden muß. Somit erscheint die Aussage gerechtfertigt, daß die in Kap. 5.2.2. beobachtete Verbreiterung der DQ-Übergänge von ca. 1 kHz sehr gut mit einer vollständigen Zufallsverteilung des 7%igen H-Anteils in der D86-Probe zu erklären ist.

Für die D86/550-Probe wird mit Infrarot-Spektroskopie ein Si-H-Anteil von 1,1% bestimmt, das entspricht $n = 5,5 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$. Für ein Kugelvolumen mit $R = 2,35 \text{ \AA}$ ergibt sich für die Poisson-Verteilung damit der Parameter $\lambda = 0,03$. Über $E(k) = \lambda$ folgt daraus direkt, daß nur für ca. 3% der implantierten ^{12}B -Kerne im Bereich der ersten Nachbarschale ein H-Atom lokalisiert ist, das eine Verbreiterung von ca. 830 Hz verursacht.

Für ein Kugelvolumen mit $R = 3,8 \text{ \AA}$ ergibt sich der Parameter $\lambda = 0,13$, so daß abzüglich des obigen 3%igen Anteils für ca. 10% der implantierten ^{12}B -Kerne in der zweiten Nachbarschale ein H-Atom zu finden ist. Deren Signal wäre damit um ca. 400 Hz verbreitert.

Dehnt man den Bereich bis zur dritten Nachbarschale aus ($R = 5,9 \text{ \AA}$), folgt $\lambda = 0,47$. Das bedeutet, daß 53% des ^{12}B Entfernungen von $> 5,9 \text{ \AA}$ zum nächsten H auf-

weisen, und deshalb Verbreiterungen von $<100\text{Hz}$ erfahren.

Insgesamt ist damit die inhomogenen Verbreiterung so gering, daß sie unterhalb der HF-Verbreiterung bliebe. Die Annahme eines zufallsverteilten H-Gehalts von 1,1% kann deshalb nicht als Ursache der beobachteten Linienverbreiterung von ca. 600Hz zutreffen.

Literaturverzeichnis

- ABRAGAM, A., (1961),
The Principles of Nuclear Magnetism, University Press, Oxford
- ACKERMANN, H., HEITJANS, P. AND STÖCKMANN, H.-J., (1983)
in *Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei*, Topics in Current Physics,
Vol 31, ed. Christiansen, J., Springer Berlin
- ANDERSON, P.W., (1958),
Phys. Rev. **109**, 1492
- ASANO, A. AND STUTZMANN, M., (1990),
Phys. Rev. **B42**, 5388
- BENDER, H. AND VANHELLEMONT, J., (1994),
in *Handbook of Semiconductors*, Vol **3B**, Kap. 22, S.1650, Elsevier Science B.V.
- BOYCE, J.B. AND READY, S.E., (1988),
Phys. Rev. **B38**, 11008
- BOYCE, J.B. AND READY, S.E., (1991),
Physica **B170**, 305
- BOYCE, J.B. AND STUTZMANN, M., (1985),
Phys. Rev. Lett. **54**, 562
- CHANG, K.J. AND CHADI, D.J., (1987),
Phys. Rev. Lett. **60**, 1422
- CHASE, L.F. AND IGO, G., (1959),
Phys. Rev., **116**, 170
- CONNOR, D., (1959),
Phys. Rev. Lett., **3**, 429

- COWERN, N.E.B., JANSSEN, K.T.F. AND JOS, H.F.F., (1990),
J. Appl. Phys. **68**, 6191
- CULL, T.S., KERNAN, M.J., CHAN, P.H., FEDDERS, P.A., LEOPOLD, D.J.,
NORBERG, R.E., WICKBOLDT, P. AND PAUL, W., (1997),
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **467**, 123
- D'ANS-LAX, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, (1970);
D'ANS, J. AND LAX, E., Hrsg.: SCHÄFER, K. UND SYNOWIETZ, C.
Band III, S. 269, Springer Berlin, Heidelberg, New York
- DAVIES, J.A., (1992),
MRS Bulletin, **June 1992**, 26
- EHRHART, P., SCHILLING, W. AND ULLMAIER, H., (1996),
Encyclopedia of Applied Physics, **15**, 429
- FAHEY, P.M., GRIFFIN, P.B. AND PLUMMER, J.D., (1989),
Rev. Mod. Phys., **61**, 289
- FEDDERS, P.A. AND DRABOLD, D.A., (1997),
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **467**, 67
- FEIOCK, F.D. AND JOHNSON, W.R., (1969),
Phys. Rev. **187**, 39
- FINGER, F., HAPKE, P., LUYSBERG, M., CARIUS, R., WAGNER, H. AND SCHEIB, M.,
(1994), *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2588
- FISCHER, B., SEELINGER, W., DIEHL, E., ERGEZINGER, K.-H., FRANK, H.-P.,
ITTERMANN, B., MAI, F., WELKER, G., ACKERMANN H. AND STÖCKMANN, H.-J.,
(1992), *Mat. Sci. Forum* **83-87**, 269
- FRANK, H.-P., (1994),
Dissertation, Marburg
- FRANK, W., (1991),
Defect and Diff. Forum, **75**, 121

- FÜLLGRABE, M., (1998),
Diplomarbeit, Marburg
- FUHS, W., (1992),
in *Amorphous and Microcrystallines Semiconductor Devices*,
Vol. 2, ed. KANICKI, J., Artech House, Boston, London
- GREENBAUM, S.G., CARLOS, W.E. AND TAYLOR, P.C. (1982),
Solid State Commun. **43**, 663
- Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed. 1984, S. F213
ed. WEAST, R.C. (Chemical Rubber, Boca Raton, FL)
- HAPKE, P., LUYSEBERG, M., CARIUS, R., TZOLOV, M., FINGER, F. AND WAGNER, H.,
(1996), *Solid State Phen.* **51-52**, 161
- HAPKE, P. (1995),
Dissertation, RWTH Aachen
- HARRIS, R.D., NEWTON, J.L. AND WATKINS, G.D., (1982),
Phys. Rev. Lett. **48**, 1271
- HAYASHI, S. AND HAYAMIZU, K., (1987),
Phys. Rev. **B35**, 4581
- HEPBURN, A.R., MARSHALL, J.M., MAIN, C., POWELL, M.J. AND VAN BERKEL, C.,
(1986), *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2215
- ITTERMANN, B., (1989)
Dissertation, Marburg
- ITTERMANN, B., ACKERMANN, H., DIEHL, E., FISCHER, B., FRANK, H.-P. AND
STÖCKMANN, H.-J., (1993),
Hyperfine Interactions, **79**, 591
- JACKSON, W.B. AND AMER, N.M., (1982),
Phys. Rev. **B25**, 5559

- JACKSON, W.B., (1990),
Phys. Rev. **B41**, 10257
- JOHNSON, N.M., HERRING, C. AND CHADI, D.J., (1986),
Phys. Rev. Lett. **56**, 769
- JOHNSON, N.M., READY, S.E., BOYCE, J.B., DOLAND, C.D., WOLFF, S.H.
AND WALKER, J., (1988),
Appl. Phys. Lett. **53**, 1626
- KALBITZER, S., MÜLLER, G., LECOMBER, P.G. AND SPEAR, W.E., (1980),
Phil. Mag. **B41**, 439
- KANICKI, J., HASAN, E., GRIFFITH, J., TAKAMORI, T. AND TSANG, J.C., (1989),
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **149**, 239
- KAUFMANN, E.N. AND VIANDEN, R.J., (1983),
in *Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei*, Topics in Current Physics,
Vol 31, ed. CHRISTIANSEN, J., Springer Berlin
- KEIL, G., (1996),
Dissertation, Gießen
- KIMERLING, L.C., ASOM, M.T. AND BENTON, J.L., (1989),
Mat. Sci. Forum **38-41**, 141
- KITTEL, C., (1991),
Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien
- KOBLINSKA, R.J. AND SOLIN, S.A., (1973),
Phys. Rev. **B8**, 3799
- KRICKEBERG, K. UND ZIEZOLD, H., (1988),
Stochastische Methoden, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York
- LANDOLT, BÖRNSTEIN, (1984),
Bd. III, 17c, S. 18, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo

- LINDHARD, J., (1965),
Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Medd. **34** No.14
- MADAN, A. AND SHAW, M.P., (1988),
The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors,
Academic Press, San Diego
- MAYER, J.W., ERIKSSON, L. AND DAVIES, J.A., (1970),
Ion Implantation in Semiconductors, Academic Press, New York and London
- MCDONALD, R.E. AND MCNAB, T.K., (1976),
Phys. Rev. **B13**, 39
- MEIER, J., FLÜCKIGER, R., KEPPNER, H. AND SHAH, A., (1994),
Appl. Phys. Lett. **65**, 860
- MEIER, P., (1996),
Diplomarbeit, Marburg
- MELL, H., (1996), *private Mitteilung*
- METZNER, H., SULZER, G., SEELINGER, W., ITTERMANN, B., FRANK, H.-P., FISCHER, B.,
ERGEZINGER, K.-H., DIPPEL, R., DIEHL, E., STÖCKMANN, H.-J.
AND ACKERMANN, H., (1990),
Phys. Rev. **B42**, 11419
- MISHIMA, Y., MIYAZAKI, S., HIROSE, M. AND OSAKA, Y., (1982),
Phil. Mag. **B46**, 1
- MOTT, N.F., (1967),
Adv. Phys. **16**, 49
- MÜLLER, G. AND LECOMBER, P.G., (1981),
Phil. Mag. **B43**, 419
- NICKEL, N., FUHS, W. AND MELL, H., (1990)
Phil. Mag. **B61**, 251

- NORTHCLIFFE, L.C. AND SCHILLING, R.F., (1969),
Nuclear Data Tables **7**
- PFEIFFER, L. AND MADANSKY, L., (1967),
Phys. Rev., **163**, 999
- RAGHAVAN, P., (1989),
Tables of Nuclear Moments,
in *Atomic and Nuclear Data Tables* **42**, no.2
- ROEDERN, B. VON, LEY, L. AND CARDONA, M., (1977),
Phys. Rev. Lett. **39**, 1576
- RÜBEL, H., SCHRÖDER, B. AND GEIGER, J., (1985),
J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 1855
- Ruff, D., (1997), *private Mitteilung*
- RYSSEL, H. UND RUGE, I., (1978),
Ionenimplantation, B.G. Teubner, Stuttgart
- SCHATZ, G. UND WEIDINGER, A., (1992),
Nukleare Festkörperphysik, B.G. Teubner, Stuttgart
- SCHILLING, W., (1994),
J. Nucl. Mat. **216**, 45
- SCHUBERT, M.B., HIERZENBERGER, A. BAUMUNG, V., WANKA, H.N., NISCH, W.,
STELZLE, M. AND ZRENNER, E., (1997),
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **467**, 913
- SEELINGER, W., FISCHER, B., DIEHL, E., ERGEZINGER, K.-H., FRANK, H.-P.,
ITTERMANN, B., MAI, F., WELKER, G., ACKERMANN, A. AND STÖCKMANN, H.-J.,
(1992), *Nucl. Instr. Meth.* **B63**, 173
- SEIDEL, T.E AND LARSON, L.A., (1992),
MRS Bulletin, **June 1992**, 34

- SPEAR, W. AND LECOMBER, P.G., (1975),
Solid State Commun. **17**, 1193
- STAEBLER, D.L. AND WRONSKI, C.R., (1980),
J. Appl. Phys. **51**, 3262
- STOLK, P.A., GOSSMANN, H.-J., EAGLESHAM, D.J., JACOBSON, D.C. AND POATE, J.M.,
(1995), *Appl. Phys. Lett.* **66**, 568
- STÖCKMANN, H.-J., (1991),
Vorlesungsskript *Dichtematrizen und irreduzible Tensoren*, Marburg
- STREET, R.A. AND WINER, K., (1991),
in *Materials Science and Technology*,
Vol. 4, 493, ed. SCHRÖTER, W., VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge
- STREET, R.A., (1982),
Phys. Rev. Lett. **16**, 1187
- STREET, R.A., (1991)
Physica **B170**, 69
- STUTZMANN, M., BEYER, W., TAPFER, L. AND HERRERO, C.P., (1991),
Physica **B170**, 240
- STUTZMANN, M., BIEGELSEN, D.K. AND STREET, R.A., (1987),
Phys. Rev. **B35**, 5666
- SUGIMOTO, K., MATAI, K. AND MATUDA, K., (1968);
J. Phys. Soc. Jpn., **25**, 1258
- TANAKA, M., OCHI, S., MINAMISONO, T., MIZOBUCHI, A. AND SUGIMOTO, K.,
(1976), *Nucl. Phys.*, **A248**, 1
- TARNOW, E., (1991),
Europhys. Lett. **16**, 449

- THIBAUT, J., ROUVIÈRE, J.L. AND BOURRET, A., (1991),
in *Materials Science and Technology*,
Vol. 4, 321, ed. SCHRÖTER, W., VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge
- URBACH, F., (1953),
Phys. Rev. **92**, 1324
- VEPŘEK, S. AND MARECEK, V., (1968),
Solid State Elec. **11**, 683
- VAN DE WALLE, C.G., BAR-YAM, Y. AND PANTELIDES, S.T., (1988),
Phys. Rev. Lett. **60**, 2761
- WATKINS, G.D., (1975),
Phys. Rev. **B12**, 5824
- WEISSENMEYER, S., (1993),
Diplomarbeit, Marburg
- WELKER, G., (1991),
Diplomarbeit, Marburg
- Willeke, G., (1992),
in *Amorphous and Microcrystallines Semiconductor Devices*,
Vol. 2, ed. KANICKI, J., Artech House, Boston, London
- WU, C. S., (1959),
Rev. Mod. Phys., **31**, 783
- WU, C.S., AMPLER, E., HAYWARD, R., HOPPES, D.D. AND HUDSON, R.P., (1957),
Phys. Rev., **105**, 1419
- YU, N., CHU, W., PATNAIK, B., PARIKH, N., CORCORAN, S., KIRSCHBAUM, C. AND
VARAHRAMYAN, K., (1991),
Nucl. Instr. Meth. **B59/60**, 1061
- ZIEGLER, J. F., (1998),
"TRIM 98", Vers. 98.01, IBM-Research, 28-0 Yorktown, NY, 10598 USA

Danksagung

Erst die Arbeit, dann das Vergnügen! Es bereitet mir eine besondere Freude, an dieser Stelle allen jenen meinen Dank aussprechen zu können, die auf vielfältigste Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst seien Herr Prof. Dr. H. Ackermann und Herr Prof. Dr. H.-J. Stöckmann für die Ermöglichung der Promotion und die intensive Betreuung der Arbeit, verbunden mit vielen Anregungen und Diskussionen, genannt.

Großer apparativer Aufwand bedeutet viele Köpfe, Hände und viel Sitzfleisch, die dafür sorgen müssen, daß das Ungetüm beherrschbar bleibt und immer wieder Licht am Ende des Tunnels erscheint. Ohne das Tag und Nacht einsatzbereite β -NMR-Team wäre gar nichts gegangen. Mein Dank geht deshalb an unseren Cheftrainer Bernd Ittermann, dem Physik-Virtuosen, der für alle Probleme Lösungen findet, und in allen Lösungen Probleme; an Kalle Ergezinger, der die "Kanalarbeit" inzwischen zugunsten lohnenderer Tätigkeiten aufgegeben hat; an Klaus Marbach, der auf ewig in den Datennetzen entschwinden ist; an Frank Kroll, den unermüdlchen Streiter wider die apparative Tücke; an Quellenforscher Dirk Peters, in dessen "Periodensystem" der Wasserstoff wohl erst ganz am Ende kommen wird; an den Meister des elastischen Stoßes Philip Meier; an Michael Heemeier, der beim Kampf mit dem Magneten das Chaos kennenlernte; an den "fliegenden" Hamburger Helge Thieß, der jetzt in Grenoble gelandet ist und an Martin Füllgrabe, den Schrecken aller PC-Verkäufer.

Dr. H. Mell hat die Proben hergestellt, die hier untersucht wurden, D. Ruff hat die meisten Charakterisierungsmessungen durchgeführt, hierfür und für die vielen interessanten Diskussionen und wichtigen Hinweise sei beiden besonders gedankt. Weiter danke ich Dr. O. Kruse (Forschungszentrum Rossendorf) für die ERDA-Messungen und M. Poschenrieder (HMI Adlershof, Berlin) für die IR-Spektroskopie.

Für die langjährige gute Zusammenarbeit danke ich dem Strahlencentrum der Justus-Liebig Universität Gießen, insbesondere der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Clausnitzer und hier vor allem G. Keil, der uns eine hervorragende Quelle hinterlassen hat.

Nichts ist möglich ohne das richtige Werkzeug, deshalb mein Dank an dieser Stelle an die elektronische Werkstatt und vor allem an die Mannschaft der feinmechanischen Werkstatt um G. Brössel, die all meinen Sonderwünschen immer wieder gerecht werden konnten.

Das tolle Arbeitsklima, in dem immer wieder neue Motivation gedeihen konnte, haben alle ehemaligen und aktiven Matrixforscher, Chaoten, Solaris und β -NMRler der Arbeitsgruppe produziert, die ich erleben durfte. Sie und alle anderen Marburger, Gießener, Berliner und Genfer Kollegen haben dazu beigetragen, daß mir von meiner Promotionszeit auch neben der Physik viele angenehme Erinnerungen bleiben werden.

Zu guter Letzt bedanke ich mich ganz besonders bei Heike, die ihren Physiker ständig mit Fassung ertragen hat, und in jeder Hinsicht immer wieder für neue Perspektiven gesorgt hat.